

岡 山 大 学
京 都 大 学
筑 波 大 学
九 州 大 学

1 兆分の 1 秒の時間分解能で液晶分子の動画を観測 — 新しい測定・解析手法の確立 —

ディスプレイなど非常に広く産業利用されている液晶分子^{※1}について、これまでの概念を覆す新しい計測・解析手法を用いて、液晶分子に紫外線光を当て分子が動く様子を直接観察することに世界で初めて、岡山大学大学院自然科学研究科（工）の羽田真毅助教、林靖彦教授、京都大学大学院理学研究科の齊藤尚平准教授、筑波大学計算科学研究センターの重田育照教授、九州大学大学院理学研究院の恩田健教授らが成功しました。

これまで、液晶分子の立体構造を決定し、その機能の元となる分子運動を理解することで、より高精度かつ広範囲な液晶材料の開発が可能になると期待されていました。しかし、液晶中の炭素鎖に埋もれた分子骨格の高速な動的挙動を直接的に構造解析する手法は全く存在せず、液晶分子の運動を解析する新しい手法の確立が求められてきました。

本共同研究グループによる、時間分解電子線回折法^{※2}と時間分解赤外分光法^{※3}を組み合わせた液晶分子の構造解析と動的挙動の直接観察は、これまでの概念を覆す新しい計測・解析手法です。また、光照射後 1 ～ 100 ピコ秒（1 ピコ秒は 1 兆分の 1 秒）程度の時間スケールにおいて発現する励起状態芳香族性^{※4}に基づく構造変化を観測し、理論計算でその妥当性を確認したことは、この物質を基にした光機能性分子材料の設計方針に重要な知見を与えるものになります。本研究手法は、光応答性・機能性の液晶分子やソフトマテリアル^{※5}の構造決定を革新する測定・解析手法として応用展開が期待されます。

本研究成果は 10 月 16 日、米国化学会雑誌「*Journal of the American Chemical Society*」誌で公開されました。

< 背 景 >

液晶分子は、液晶ディスプレイなどに代表されるように非常に広く産業利用されており、液晶中の分子は非常に高速で動くことができるため、ディスプレイが非常に速い信号も表示することが可能となります。液晶分子の立体構造を決定し、その機能の元となる分子運動を理解することで、さらに高精度かつ広範囲な液晶材料の開発が行えると期待されます。

液晶分子の構造は一般に、光吸収や電気伝導などの機能に寄与するメソゲンと呼ばれる中心部分とアルキル鎖やポリエチレングリコール鎖などの運動性や柔軟性に寄与する炭素鎖部分に分けることができます。この機能の元となるメソゲンの構造を理解するために X 線回折法が利用されてきました。しかし、液晶中の炭素鎖に埋もれたメソゲンの高速な動

的挙動を直接的に構造解析する手法は全く存在しなかったため、液晶分子の運動を解析する新しい手法の確立が求められてきました。

<業 績>

本共同研究グループは、液晶分子の π 拡張シクロオクタテトラエン誘導体（図1）に紫外線光を当て、液晶分子のメソゲンが動く様子の直接観察に初めて成功しました。得られた構造解析の結果から、光照射後1兆分の1秒程度の時間スケールにおいて、非平面サドル型だった分子骨格が平面型へと動き、分子近傍の液晶構造が変化することが明らかになりました。これは1972年から予測されてきた励起状態芳香族性の発現を、構造解析手法を用いて直接的に裏付ける結果です。

共同研究グループは、岡山大学で開発された時間分解電子線回折装置と九州大学で開発された時間分解赤外分光法を駆使することにより、名古屋大学と京都大学で開発された液晶分子の動的挙動を世界で初めて観測することに成功しました。また、これらの観測結果は、筑波大学で行われたシミュレーション結果と良い一致を見せました。電子線はX線に比べ軽元素に感度がよいため、時間分解電子線回折法は軽元素からなる液晶中の分子の動的挙動を調べる有力な測定手法になりえます。

<見込まれる成果>

時間分解電子線回折法と時間分解赤外分光法を組み合わせた液晶分子の構造解析と動的挙動の直接観察は、これまでの概念を覆す新しい計測・解析手法です。また、光照射後1～100ピコ秒程度の時間スケールにおいて発現する励起状態芳香族性に基づく構造変化が観測されたことは、この物質を基にした光機能性分子材料の設計方針に重要な知見を与えるものになります。本手法は、光応答部分を持つさらに複雑な生体分子やソフトマテリアルなどの分子の構造や動的挙動の解明にも展開されることが期待されます。

<論文情報等>

論文名：Structural Monitoring of the Onset of Excited-State Aromaticity in a Liquid Crystal Phase
「液晶相における励起状態芳香族性の発現過程の構造解析」

掲載誌：Journal of the American Chemical Society doi：10.1021/jacs.7b08021

著者：Masaki Hada*, Shohei Saito*, Sei'ichi Tanaka, Ryuma Sato, Masahiko Yoshimura, Kazuhiro Mouri, Kyohei Matsuo, Shigehiro Yamaguchi, Mitsuo Hara, Yasuhiko Hayashi, Fynn Röhricht, Rainer Herges, Yasuteru Shigeta*, Ken Onda*, R. J. Dwayne Miller

発表論文はこちらからご確認いただけます。

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.7b08021>

本研究はJST 戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）「分子技術と新機能創出」領域、「光の極限制御・積極利用と新分野開拓」領域および「光エネルギーと物質変換」領域、一部分に文部科学省 科学研究費 基盤研究（A）、若手研究（B）、若手研究（A）、新学術領域研究「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」および「ソフトクリスタル 高秩序で柔軟な応答系の学理と光機能」の支援を受けて実施しました。

<語句説明・用語解説>

1) 液晶分子

液体と固体の中間の状態にある物質を液晶と呼び、液晶状態を呈する分子のことを液晶分子という。自然状態では、分子がゆるやかな規則性をもって並んでおり、電圧印可、光照射、機械的刺激によって分子の並び方などが変化する性質を持つ。

2) 時間分解電子線回折法

光照射によって生じる瞬間的な分子の周期構造の変化を直接的に観測することが可能な測定手法。

3) 時間分解赤外分光法

光照射によって生じる瞬間的な分子構造の変化をその分子振動から観測する測定手法。

4) 励起状態芳香族性

ベンゼンなど安定な芳香族化合物の特徴的な物理的・化学的性質を芳香族性と呼ぶ。通常は芳香族性を示さないが、光照射によって芳香族性を示すことを励起状態芳香族性と呼ぶ。

5) ソフトマテリアル

小さな分子がつながった高分子、ゲル、ゴム、コロイド、ミセル、液晶、生体分子、粘土などの柔らかい材料の総称をソフトマテリアルと呼ぶ。



<付記>

本研究は、京都大学大学院理学研究科 齊藤 尚平 准教授、東京工業大学 理学院化学科 田中 誠一 博士、筑波大学計算科学研究センター 佐藤 竜馬 博士、重田 育照 教授、名古屋大学 大学院理学研究科 吉村 柁彦さん、毛利 和弘さん、松尾 恭平 博士(現九州大学)、山口 茂弘 教授、名古屋大学 大学院工学研究科 原 光生 助教、岡山大学 大学院自然科学研究科 林 靖彦 教授、Kiel大学 Roehricht Fynn(ローリヒト フィン)さん、Herges Rainer(ヘルゲス ライナー)教授、九州大学 大学院理学研究院 恩田 健 教授、マックス・プランク研究所 R. J. Dwayne Miller(ドウェイン ミラー)教授と共同で行ったものです。

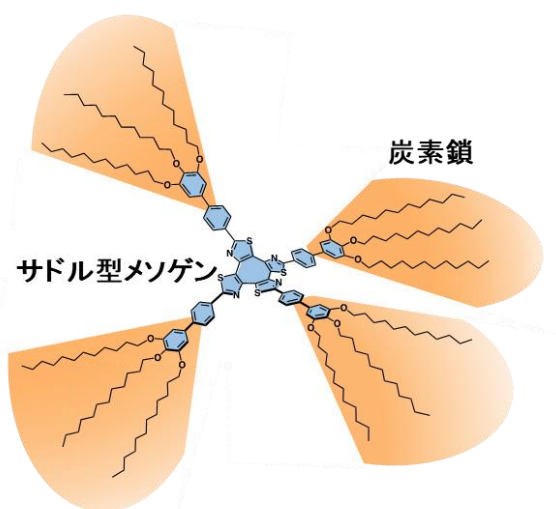


図1 本研究で用いた光応答性液晶分子の構造

基底状態の π 拡張シクロオクタテトラエン分子はサドル型の構造をしています。青色は光を吸収して応答を起こすメソゲンを示しており、オレンジ色は光応答を生じない運動性や柔軟性に寄与する炭素鎖部分を示しています。

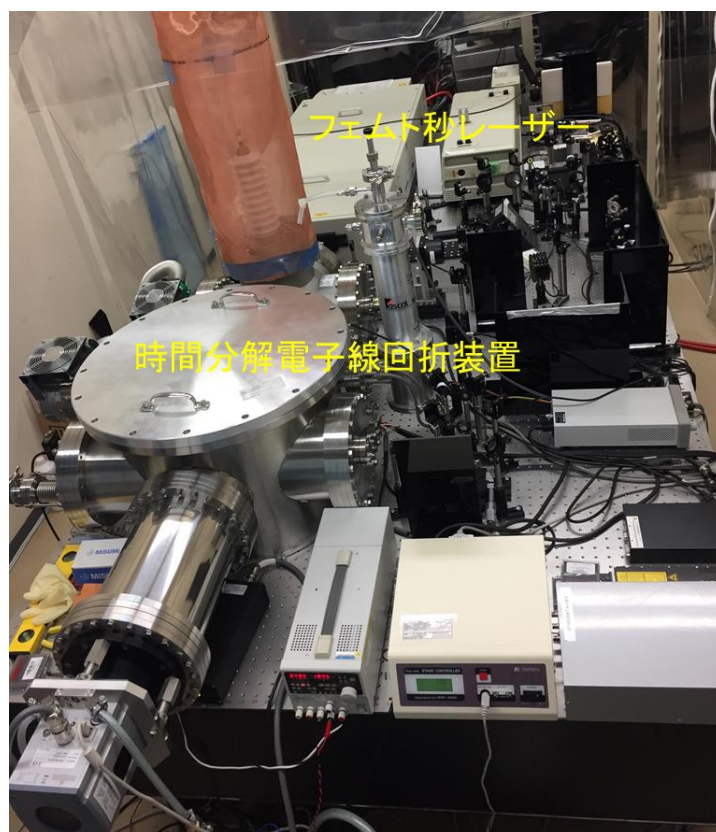


図2 岡山大学で開発した時間分解電子線回折装置

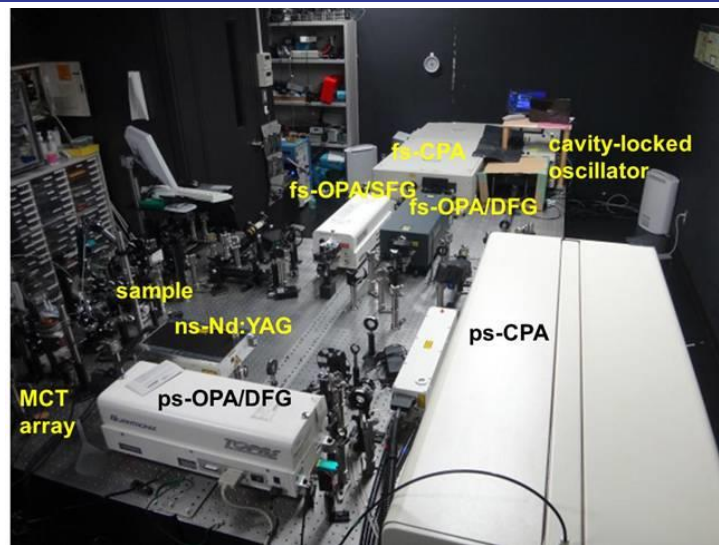


図3 九州大学で開発した時間分解赤外分光装置

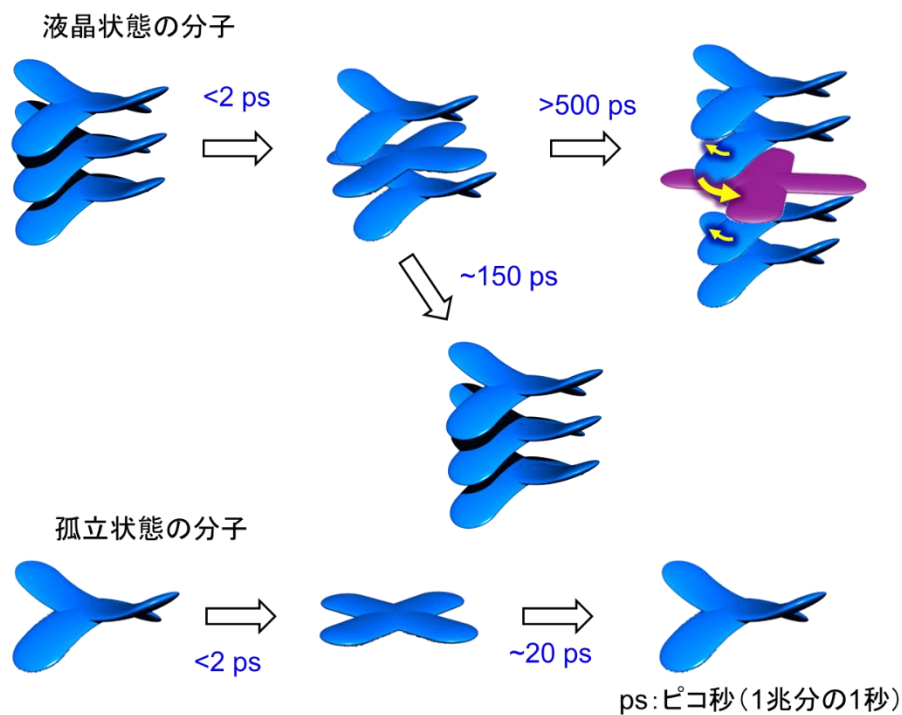


図4 明らかとなった液晶分子の構造変化