

二次元液晶の散逸構造

早稲田大学理工学部 多辺由佳

1. 序：様々な非平衡構造

非平衡構造には様々なものがあるが、それを外場に対する応答に伴う過渡的な構造と散逸構造に分けた場合、過渡的な非平衡構造は、一般的な相分離や相転移、あるいは外場応答の際の中間構造として研究されることが多い。一方定常安定な散逸構造に注目すると、有名なBZ反応の他、最近話題になっているモーター蛋白を始めとする生体構造のほとんどがこれに相当する。特に生体の散逸構造では、対象を構成する各要素の相互作用が強く、それゆえに希薄系の単純なモデルでは説明できない複雑・巧妙な機能を発現することが知られる。このような凝縮系の散逸構造を実験室で実現することは、生体の構造や機能を研究する上で重要な意味を持つ[1]。

我々は、二次元液晶を対象に、異方的な分子間相互作用と外場との結合によって生み出される非平衡ダイナミクスを研究してきた。その代表例として、微弱な光によって劇的な液晶配向の波が発生する現象と、液晶膜を水が透過する時に生じる分子の集団歳差運動について、紹介する。

2. 光で走る配向の波

光異性化で知られるアゾベンゼン誘導体を水面上に展開して図1のような二次元液晶膜を作り、波長と強度を変えて光照射を行ったところ、吸収末端である500~550nmの光照射下で奇妙な現象が生じることがわかった[2]。周囲と異なる配向方向を持ったドメインが出現し、それが一定の速度を持って決まった方向に伝播していくのである。対照実験として同じアゾベンゼン分子数層で構成された自己保持膜についても同様の実験を行ったところ、ドメイン形成は見られるものの、伝播はラングミュア膜でしか観測されなかった。詳細な実験から、分子は重心位置はそのまま方位角をある周期で振り子運動させ、その運動が伝播して波のように見えることがわかった。配向波の速度は励起光強度の平方根にほぼ比例し、その方向は励起光の偏光方向と初期の配向状態で決定されるが、興味深いのは励起光の偏光を90°変えると波の伝播方向が180°変わることである[2]。この現象は、単分子膜液晶の自由エネルギーと反応拡散方程式に基づいた理論計算によってよく説明される[3]。配向波が発生している時の平均のシス体割合はせいぜい1~2%程度であり、液晶的な分子間協調がなければほとんど無視

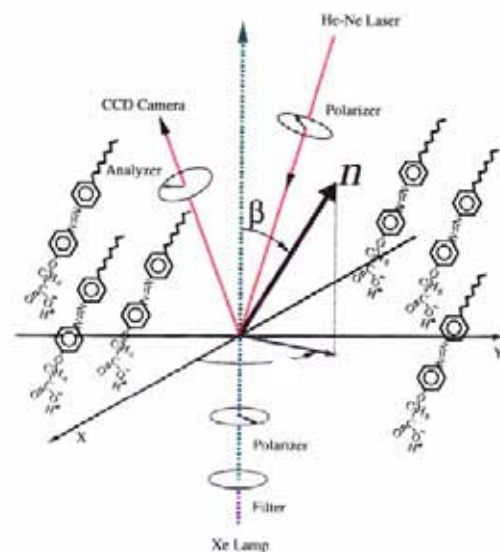


図1. アゾベンゼン液晶膜に直線偏光照射をしながらの構造観察概略図。

できる程度の変化が、凝縮系ならではの分子間相互作用によって、マクロな非平衡ダイナミクスに発展した例である。

3. 水で回るキラル液晶分子

液晶単分子膜をキラル化合物で構成し、膜に垂直に物質移動を与えると、また別のダイナミクスが見られる[4]。

図2に、(R)-OPOB というキラル化合物でできた液晶単分子膜に水移動を与えた時の、膜の構造の時間変化を示す。直径3cmのシャーレに入れた膜の場合、ほぼ容器の中央から反射光強度の振動が始まり、それが周囲へとしだいに伝わっていく。容器の壁では強いアンカリングのために分子は動くことができず、したがって配向の歪が蓄積され、結果として図のような同心円の配向歪場が形成される。偏光顕微鏡の反射強度は分子の平均方位角 ϕ だけを変数として決定されるので、ここで見られる規則正しい反射強度の変化は、方位角が一定の周期で一方向に回転していることを意味している。すなわち、分子は水が透過することにより、集団で一方向に歳差運動をするのである。我々は30種類以上のキラル分子について同様の実験をおこなったところ、すべてについて時計または半時計回りどちらかの一方向歳差運動を観測した。回転速度はキラリティの強さ（具体的にはキラルドーパント量）と水の単位時間当たり移動量によって決まっており、モノトニックな関係がある。また同じ構造の分子でキラリティだけが逆の場合には、同じ条件下で回転の方向だけが逆になる。また30種類のアキラルな分子を使って同じ実験をしたところ、1つもこのような一方向歳差運動を示すものはなかった。このことから、キラリティがプロペラの性能を果たし、水の膜透過が駆動力となって、一方向回転が励起されていると考えられる。分子レベルでの運動と観察される巨視的な運動がどのように結びついているかを解明するのは今後の課題だが、液晶に見られるこのような散逸構造は生物にも通じるものであり、従来の分子合成とは異なるナノマシーンへのアプローチを与える可能性があると考えている。

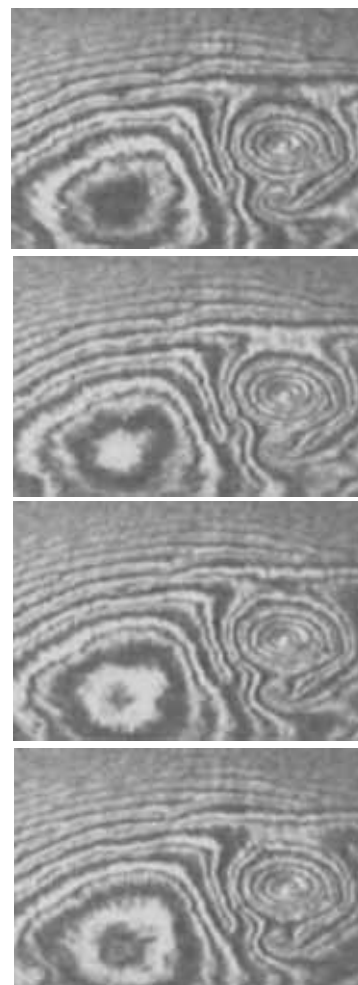


図2. キラル液晶単分子膜を水が透過する時に観察されるダイナミクスのスナップショット。各6秒ごとの写真。大きさは横が500 μm 。

参考文献:

- [1] A.S. Mikhailov & G. Ertl, *Science* **272**, 1596 (1996).
- [2] Y. Tabe, T. Yamamoto & H. Yokoyama, *New J. Phys.* **5**, 65 (2003).
- [3] T. Okuzono, Y. Tabe & H. Yokoyama, *Phys. Rev. E* **69**, 050701(R) (2004).
- [4] Y. Tabe & H. Yokoyama, *Nature Materials* **2**, 806 (2003).