

液晶薄膜における形状と配向場のカップリング

早稲田大学理工学術院 多辺由佳

【序：背景】

単分子膜あるいは分子数層程度の厚みを持つ二次元液晶は、液晶分子の形状の配向場への影響を直接的に調べるのによい系である。このような超薄膜では、複雑な高次構造を持つことができない代わりに、シンプルな分子キラリティとマクロなキラリティの関係の可視化や、実験と計算との比較を、比較的容易にすることができる。

我々は数年前に、キラル液晶単分子膜が、膜を透過する水分子の移動によって一方向歳差運動することを報告した⁽¹⁾。歳差運動の方向が、構成分子のキラリティ反転で反転すること、水分子の透過する方向でも反転すること、さらに歳差の速度が単位時間当たりの水の透過量に比例していることなど、現象としてはクリアな結果が得られているが、この運動の起源については、確かなことが何もわかっていない。つまり、一方向集団回転が起こるきっかけは物質の衝突によるミクロな分子運動の偏りにあるのか、それとも個々の分子回転は直接的な摂動を受けることはなく、マクロな集合体としてのみ回転運動が誘起されるのか、議論がわかれている。本報告では、マクロな液晶としての性質が似ているが、構成する分子の形状が違っているキラル液晶を用いて、その自己保持膜に様々な物質を透過させた際に見られた、配向ダイナミクスの違いを紹介する。この結果が、先の課題に対するヒントを与えるのではないかと考えている。

【実験】

キラル液晶化合物として Clariant Japan Ltd. の FELIX-013 と OPOB を用いた場合を紹介する。これらの化合物のバルクでの性質を述べると、相系列はほぼ同じで室温を含む広い温度領域で SmC*相をとっており、自発分極の極性及び SmC*相の螺旋の向きも同じで、マクロな液晶としてよく似た物性を持っていると言える。これらを直径 1.5mm の穴に張って分子 5~10 層からなる薄い自己保持膜を作り、膜に垂直に、次のような物質を一方向に透過させた。極性の強い順に、水、メタノール、アンモニア、エタノール、アセトン、クロロホルム、後はほぼ極性のないベンゼン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、の合計 11 種である。配向の変化を自作の透過型偏光顕微鏡を用いて観察し、同時に単位時間当たりに膜を透過する物質の流量を、ガスセンサーで測定した。

【結果と考察】

表 1 に、代表的な透過物質に対する、液晶分子の集団歳差運動の方向を示す。2 つの液晶化合物は、相系列、自発分極、マクロな螺旋構造がほぼ同じであるにも関わらず、歳差挙動の物質依存性には明確な違いを見せた。透過物質の極性が弱い時は、どちらの液晶でも歳差の方向に物質依存性は見られない。しかし強い極性を持つ水・アンモニア・メタノールが透過した時、OPOB では非極性分子透過の際と同じ方向に回転したのに対し、FELIX では逆方向に歳差運動をした。この歳差方向の透過物質依存性が、厚み方向に 1 分子しか存在しない単

分子膜でも見られることから、物質透過による偏った回転が、分子レベルで励起されているのではないかと考えた。

このことを裏付けるため、次の様な計算を行った。実験で用いた OPOB 分子 1 個を固定し、分子軸に沿った方向に物質を衝突させた時、液晶 1 分子が受ける長軸周りトルクを求めた。まず、OPOB 分子の(R)体と(S)体に対し、長軸に沿って一方向から水が衝突した時、それぞれが受けたトルクを図 1 に示す。OPOB 液晶分子のキラリティが逆転すると、水の一方からの衝突に対し、大きさがほぼ同じで向きが逆の回転トルクを受けていることがわかる。次に同じ OPOB 分子に対し、水の他にアンモニア、エタノール、アセトンを長軸に沿って同じ割合で流し、分子 1 個が受ける長軸周り回転トルクを計算した。結果を図 2 に示す。OPOB 分子の場合、透過する物質の極性にかかわらず歳差の方向は同じで、透過分子 1 個の衝突に対して液晶分子が受けるトルクが、透過物質の極性が小さいほど大きくなる傾向が、計算からも得られた。これらの実験と計算両方の結果から、液晶単分子膜の物質透過による歳差運動は、分子の形状を反映した分子レベルの運動に、その起源がある可能性が高いと考えている。

Transferred material (M.W.) [dielectric C.]	Precession direction	
	OPOB	FELIX013
Water (18) [81]	CCW	CCW
Methanol (32) [33]	CCW	CCW
Ammonia (17) [25]	CCW	CCW
Ethanol (56) [24]	CCW	CW
Acetone (58) [20]	CCW	CW
Chloroform (119) [4]	CCW	CW
Benzene (78) [2]	CCW	CW

表1：歳差方向は、液晶膜の裏から表物質が流れた時の、表から見た回転方向

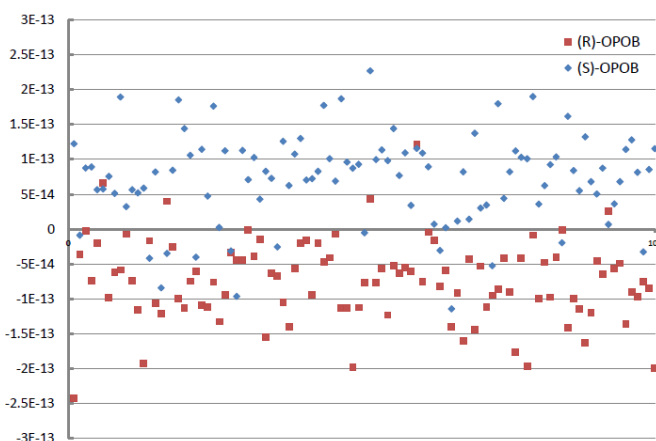


図1：キラル液晶 OPOB の(R)体と(S)体それぞれ分子長軸に沿って水を一方から衝突させた時受ける、長軸周りトルク。

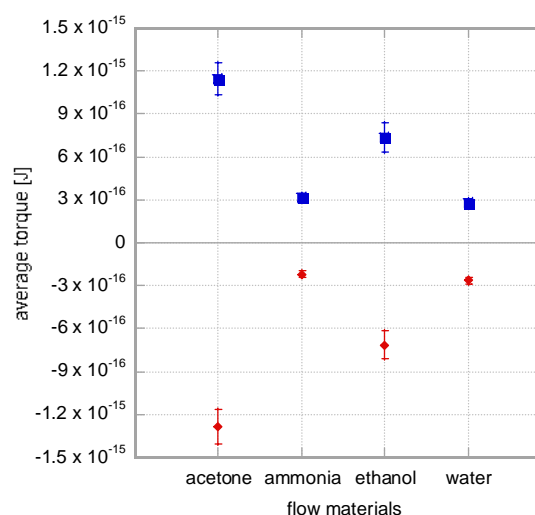


図2：キラル液晶 OPOB の(R)体と(S)体の 1 分子に、分子長軸に沿って水、アンモニア、エタノール、アセトンを一方から衝突させた時液晶分子が受ける、長軸周りトルク。青が(S)、赤が(R)体

【参考文献】

- (1) Y. Tabe and H. Yokoyama, Nature Materials 2, 863 (2003).