

# 二次元液晶における分子ダイナミクスの時空間変換の解明

早稲田大学理工学大学院・教授 多辺由佳

液晶超薄膜に物質流を与えた時に観察される、分子集団歳差運動の起源の解明を目的に、偏光解消蛍光測定および MD 計算を行った。実験においても MD 計算においても、物質流の下でマクロな一方向回転運動が生じている時には、キラル分子は長軸周りにも偏った回転をしていることが明らかになった。しかしその偏りの差は、熱運動による回転の平均速さに比較してせいぜい数パーセントと、非常に小さい。MD 計算の結果では、分子数を 32 個以下にすると長軸周り回転偏りが見られなくなることから、わずかな偏りを安定な運動に変換する液晶の分子間相互作用が、マクロな歳差運動への運動の発展に効果的に働いていることが確認された。

## 1. 偏光解消蛍光測定による分子運動の検出

液晶単分子膜のマクロな集団運動と、構成要素である分子個々の運動との相関を調べるため、偏光解消蛍光測定で分子長軸周りの回転運動を調べた。キラル液晶 FELIX013(クラリアント社)に 1.5%の蛍光物質 NBD コレステロールを入れてグリセロール上に展開、470nm,5mW のピコ秒パルスレーザーでこれを励起し、偏向蛍光強度の時間変化を高速 CCD カメラで追跡した。NBD コレステロールは、コレステロール長軸に対して NBD 基の遷移ダイポールが垂直に向いているので、偏向蛍光強度の変化から、分子の長軸周りの回転運動を知ることができる。図 1 に、マクロな歳差運動が起こっている状態での偏向蛍光測定の結果を示す。初期状態において液晶分子はランダムに配向しており、これを P 方向 (任意に設定可) に偏向した光で励起した。膜からの蛍光の成分のうち、P 方向から+45 度(CW)および-45 度(CCW)に偏向した光に注目すると、励起直後同じ強さであったこれらの偏向光に、1~2ns 秒後にはわずかながら差が生じていることがわかる。この差はマクロな歳差運動をしない時には見られないことから、分子個々の長軸周り回転運動の偏りが、集団歳差運動の起源になっていることを示唆している。ノイズのレベルが高いためはまだ定量的な解析ができていないが、定性的には、分子運動とマクロな集団運動との間に直接的な関連があることが確かめられた。

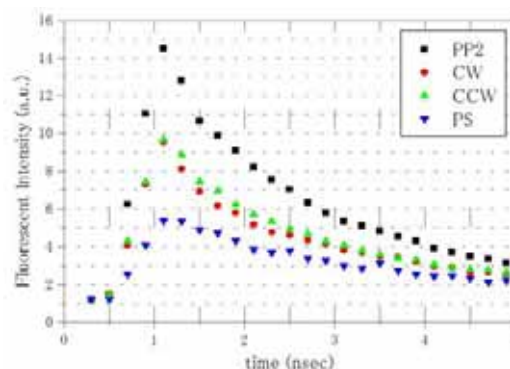


図 1. NBD コレステロールを 1.5% 混入した FELIX013 単分子膜の偏向蛍光強度の時間変化。励起光は P 方向に設定。

## 2. 流れ場中のキラル液晶分子の MD 計算

よりミクロな分子の回転運動を知ることがを目的に、流れ場中に置かれた 1~64 個の OPOB 分子 (R) 体と (S) 体について MD 計算を行った。64 個の分子の 1 端を平面上にゆるく固定し、面垂直方向にアルゴン原子を流した時の、分子長軸周り回転の平均速度について 1ns 間の統計をとった結果を図 2 に示す。平均して、(R)-OPOB 分子は-0.3 deg/ps、(S)-OPOB 分子は+3.1 deg/ps の速度で長軸周り回転を行っている。統計数が十分ではないが、現段階で定性的に確認できたことは、アルゴン流がない時には回転方向に差がないこと、同じ条件でも分子数が 32 個以下では回転偏りが見られないこと、また OPOB と似た構造を持つアキラルな分子では回転に偏りが出ないこと、などである。このことから、ミクロな分子長軸周り回転の偏りは、実験で観察されるマクロな歳差運動のオリジンになっている可能性が、MD 計算からも示唆された。

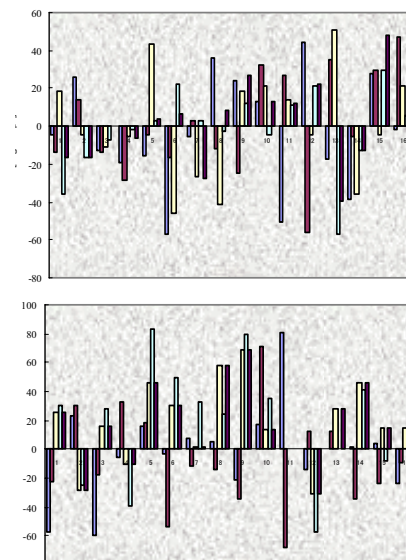


図 2. (R)-OPOB 分子 (左) と (S)-OPOB 分子がそれぞれ 64 個でできた単分子膜にアルゴン流を与えた時の分子長軸周り平均速度の統計。1ns 間での頻度を表す。

### 3. 選択的な物質流によるキラル液晶薄膜の回転制御

古典的な力学モデルで物質流によるキラル分子の集団歳差運動を考える場合、流れを与える物質が何であるかは問題にならない。この仮説を確かめるため、空気中に液晶薄膜を作り、膜の両側を蒸気圧の異なる数種類の気体ではさんで、回転の様子を調べた。その結果、同じキラル液晶薄膜 (厚み 100~200nm) に同じ流量の気体を透過させているにも関わらず、水、メタノール、エタノール、アセトン、クロロホルム、アンモニアでは回転方向にも回転速度にも違いが見られた。物質の流れる方向に対して分子が時計回りに回転するのが、水とメタノール、アンモニアを透過させた場合で、反時計回りの回転が起こるのがエタノール、アセトン、クロロホルムを透過させた場合である。現段階では、回転方向が透過する物質によってこのように決まる理由はわかっていないが、これまで考えてきた単純な力学モデルでは現象を説明するのに十分ではなく、分子構造まで考慮したメカニズムの解析が必要であると考えられる。

#### <参考文献>

- 1) キラル液晶分子モーター、多辺由佳、液晶 10 巻 3 号、p277-283 (2006)
- 2) Yuka Tabe, Tatsuya Tezuka, Yu-ichi Okumura, Hiroshi Yokoyama, Proceedings of 21th International Liquid Crystal Conference, p206 (2006).