

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

早稲田大学理工学術院・教授 多辺由佳

キラル液晶に物質が透過して起きる分子の一方向集団回転運動について、その起源・機構・効率を、実験と分子動力学計算の両方から検討した。また液晶性単分子膜の配向揺らぎと自由に分子が動ける空間的制約との関係を調べた。

1. レーマン効果の起源：分子運動の偏り

キラル液晶薄膜に、膜を貫通する一方向の物質透過を与えると、集団で一方向歳差運動を行なうことが知られ、レーマン回転と呼ばれている。この現象は最近まで、コレステリック相や SmC*相などの持つ3次元的な螺旋構造に起因すると考えられていた。しかし我々は、螺旋構造を持ち得ない単分子膜状態でも同様の集団回転が観察されることから、トルクの起源は各分子の長軸周り回転の偏りにあるのではないかと予測し、これを確かめるために分子動力学計算をおこなった。

計算には富士通の Materials Explorer 6.0 を使い、棒状のキラル液晶分子(OPOB) 1 個の分子長軸に沿って水・アンモニア・メタノール・エタノール分子をそれぞれ流した時、液晶分子が受ける長軸周りトルクを求めた。結果を図1に示す。明らかにキラル液晶分子が受ける長軸周りトルクは時間平均してもゼロにはならず、その正負はキラリティ反転によって逆転している。分子流がない時、また液晶分子がアキラルの場合は、いずれもトルクの時間平均はゼロになることから、キラリティが回転トルクの偏りの原因になっていることが確認された。さらにこのトルクは、キラル液晶分子を平面上に 16 個並べて単分子膜にした場合、1 個が単独で存在する場合に比べて1~2桁大きくなるという計算結果を得た。実験的には、レーマン回転時の、個々の分子の長軸周り回転を精度よく検出するには至っていないが、今回の計算結果により、キラル分子が 1 個単体でも回転偏りの起源となるトルクを感じ、液晶状態になるとその偏りが数桁増幅されることを示すことができた。

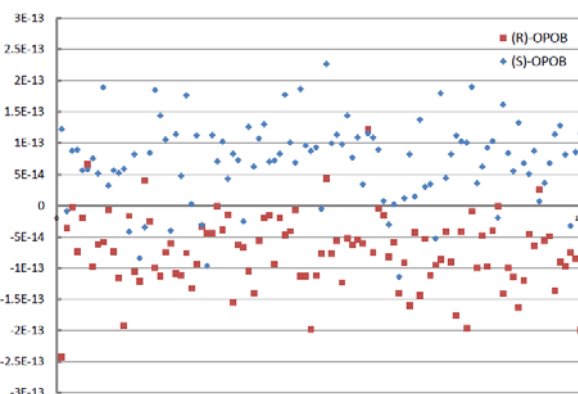


図1. キラル液晶OPOBの(R)体と(S)体にそれぞれ分子長軸に沿って水分子を流した時に液晶分子が受ける長軸周りトルク。

2. レーマン回転を起こす2種類の力

レーマン回転の挙動は液晶の作る螺旋と物質の流れる方向とで決まるとして、これまでマクロなモデルのみが提唱されてきたが、螺旋がなくてもレーマン回転は起きるので、実際に集団回転の方向や効率を決める変数は他にあることになる。我々は、液晶のマクロな性質よ

りもむしろ構成分子のマイクロ構造が、より直接的に回転能を決めるのではないかと予測し、異なる液晶分子と異なる流れ物質の組み合わせで、液晶単分子膜の集団回転の方向・効率を観察した。その結果、同じキラル液晶分子で構成された単分子膜に、大きさや構造の全く異なる分子（水、アンモニア、メタノール、トルエン、ヘプタン）を透過させた場合、集団歳差運動の方向は変わらず、回転効率は（単位時間当たりの透過数が同じ時）ほぼ透過分子の質量に比例した。一方、厚みが2層～10層くらいの自己保持膜では、単分子膜とは異なる結果が得られた。例として **FELIX013**（クラリアントジャパン社製）の自己保持膜に水とトルエンを透過させた時の、歳差運動の速度を図2に示す。トルエン透過に対しては、この範囲で層数が増しても歳差運動の回転効率がほぼ一定なのに対し、水分子が透過すると、膜厚が6～8層あたりで歳差の回転方向が逆転する。膜厚と透過物質を系統的に変えながら液晶の回転挙動をさらに調べると、回転方向は透過分子の極性と液晶の自発分極がどちらも大きい時、厚み増加によって反転することがわかった。このことは、レーマン回転の起源となるトルクに2つの種類があることを意味している。1つは、液晶分子の形状捻れによるトルク、もう一つは、分極シートが捻れて層状に積み重なったところに極性分子が流れてきて発生する静電相互作用によるトルクである。単分子膜や超薄膜の場合は、極性分子が流れても分極シートの効果は無視できるが、自発分極の大きい液晶がある程度以上の厚みの層を作ると、静電気力トルクが大きくなる。2層以上の自己保持膜では、これら2つのトルクのバランスで集団回転の方向が決まると考えられ、特に2つのトルクが逆向きの場合、膜厚により歳差が逆転することになる。わずか数層で2つの力が拮抗することについて、今後定量的な解析が必要と考えられる。

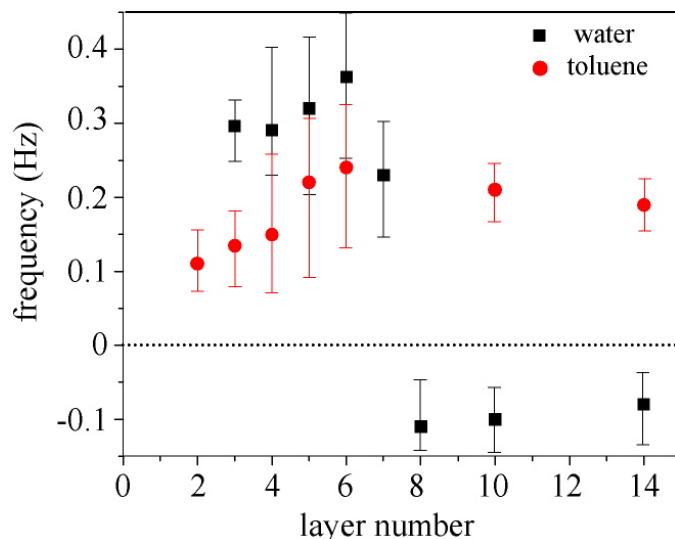


図2. **FELIX013** の自己保持膜に水とトルエンを透過させた時の液晶分子集団歳差運動速度。膜厚が6～8層以上になると、水の透過による歳差運動は方向が変わるが、トルエンでは常に一定。

3. 液晶単分子膜の配向揺らぎの界面効果

水面上に疎水性液晶を展開してできる単分子膜液晶では、水と液晶分子の間に弱い分子間力が働くだけなので、大きな配向揺らぎが観測される。しかし下相水に高分子を溶かし込むと、液晶10000分子に1つの高分子が接する程度の濃度でも、配向揺らぎが極端に抑えられるという結果を得た。二次元液晶の回転拡散は、液晶が自由に動ける空間の制約にきわめて敏感であることは、これまで知られていなかったことであり、理論的にも追求していく価値のある結果である。来年度は、液晶膜に接した高分子の構造を直接調べて、これらの関係を明確にする予定である。