

# 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

ガス透過により誘起されるキラル液晶の分子集団歳差運動について、局所的な液晶分子の運動偏りがマクロな一方向の協調運動に発展するための条件を求めた。また、液晶モーター実現の一步として、液晶の歳差を利用して微粒子を動かしその力を光ピンセットで測定した。

## 【研究 1：局所的な分子の非対称運動とマクロな一方向運動の関係】

二次元液晶を構成する一部の分子が偏った運動をした場合、それが液晶全体の協調的な一方向運動に発展するための条件を求め、以下の実験をおこなった。アキラルな液晶化合物 P6O8(4'-hexyloxy-phenyl-2-(5-octyl) pyrimidine) にキラルドーパント (通称 R811、図 1 に構造を示す) を混合してキラル液晶薄膜を作製し、メタノール蒸気透過時の集団回転挙動の、ドーパント濃度依存性を調べた。本実験の前に、R811 を 1~10wt% 濃度で混合したキラル液晶のコレスティック螺旋ピッチを測定したところ、螺旋ピッチの逆数がドーパント濃度にきれいに比例し、スタティックな構造については、捩じれたキラル分子の割合と液晶全体に誘起される螺旋の捩じれ具合が線形

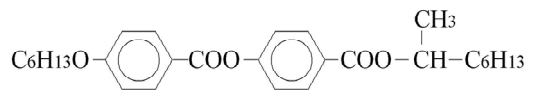


図 1：キラルドーパント R811

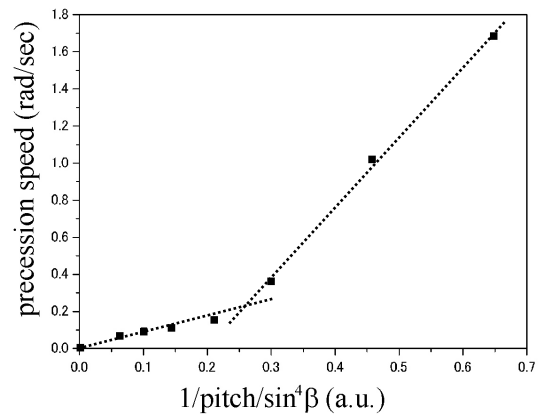


図 2：混合自己保持膜にメタノールを透過させた時の、集団歳差運動の速度の液晶マクロキラリティ依存性

の関係にあることがわかった。これを前提に、ドーパント濃度 1~5wt% の SmC\*5 層膜にメタノールを透過させ、液晶集団歳差の速度を測定した。結果を図 2 に示す。R811 の混合濃度が増すにつれ SmC\*相のティルト角が減少し、5wt%以上では SmC\*相が消失したため、5%を超える濃度では測定できなかった。図 2 の横軸はコレスティック相での螺旋ピッチの逆数 (ドーパント濃度と比例) を回転粘性率  $\gamma$  で割ったものである。現象論によると、集団歳差運動の速度  $d\phi/dt$  と液晶のキラリティの強さ  $c$  との間には  $d\phi/dt \propto \gamma^{-1}cJ$  という関係があるとされる ( $J$  はガス流量)。しかし図 2 の結果は現象論に反し、マクロなキラリティの強さと歳差速度の間に単純な比例関係が成立しないことを示している。ドーパント濃度が 3wt%未満では回転が続かず協調運動に発展しないが、3wt%を超えると急に液晶は連続的な歳差運動を開始し、ガス流が与えられる限り一定速度で回転し続ける。すなわち、安定した一方向歳差運動に必要なドーパント濃度には、閾値が存在するように見える。このような濃度閾値は、静的な構造であるコレスティック相での螺旋には見られないので、動的構造のコヒーレンス長が静的構造におけるそれよりも短いことが示唆される。本実験では、等方的な回転運動をする液晶分子 100 個に対し、3 個以上の割合で非対称な回転運動をする分子が存在しないと、協調的な集団運動には発展しないという結

論を得た。我々はさらに、キラリティ(不斉炭素の存在)が一方向回転を引き起こす必要条件ではなく、不斉炭素を持たない軸不斉ドーパントを数%添加した場合も、液晶全体が物質透過下で一方向歳差運動を示すことを確認した。このことは、液晶の集団歳差運動の起源が、構成分子の捩じれ構造にあることを改めて証拠付ける結果である。

### 【研究 2：液晶の歳差が微粒子に伝える力の測定】

キラル液晶薄膜にガスを透過させた時の一方向歳差運動を利用して、膜上の粒子を動かし、粒子にかかる力の大きさを測定した。前述の P6O8 にキラルドーパント CB15 を混合したサンプルで 12 層の SmC\*液晶薄膜を作製し、膜

上に直径 20 $\mu\text{m}$  の  $\text{ZrO}_2$  粒子を置いて、メタノール蒸気を透過させた時の粒子の動きを、スナップショットで図 3 に示す。粒子は液晶の歳差と

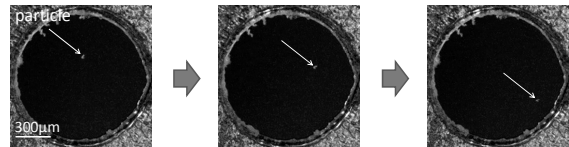


図3：混合自己保持膜(12層)にメタノールを透過させた時の、膜上の微粒子の運動。1秒毎のスナップショット。

同じ方向に、膜の中心周りを回転し、その角速度は液晶の歳差速度とほぼ同じであった。さらに粒子が円運動をしている時に、受けている接線方向の力を光ピンセットを自作して測定した。結果を図 4 に示す。力の大きさは 5~15pN で、ドーパント濃度が 3%以上の領域で濃度にほぼ比例する。これは研究 1 の結果とよく対応しており、液晶の集団歳差運動が 1 : 1 に微粒子に与える力に変換されていることがわかる。力の大きさは 1 個の ATP を使ってモーター蛋白が得る力と同程度で、これが 1 モル程度のメタノール分子が衝突して生じていることを考えると、変換効率は極めて低い。しかし、液晶膜にガスを透過させると、膜の上に置かれた微粒子が一方向に回転するという現象は、液晶膜モーターの実現可能性を示している。今後研究 3 に示す結果もふまえ、効率を上げる工夫をしていく予定である。

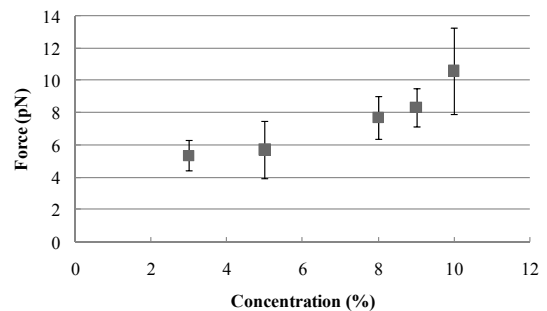


図4：図3に対応して、膜上の微粒子が受ける力のドーパント濃度依存性

### 【研究 3：液晶薄膜のガス透過】

キラル液晶膜の膜内外にガス濃度差を与えた時、単位時間あたりに流れるガスの流量は、ガス分子種に大きく依存する。液晶膜のガス透過の定量的測定法として、我々は液晶バブルの膨張率に注目した実験をおこない、様々なガスの液晶に対する透過係数と拡散定数を正確に求めた。結果を右の表に示す。拡散定数は透過分子の半径の逆数にほぼ比例するが、SE 式から求めた値よりも 1 桁以上大きい。この原因は、液晶分子のサイズが透過分子のサイズより大きいためと考えられる。

8CBのSmA相 層法線方向のガス透過係数

ガス	$J_{\text{max}}$	$\xi_{\text{gas}}$	$D_{\text{gas}}$
$\text{N}_2$	0.93	6.8E-8	3.8E-6
CO	1.12	1.2E-7	4.4E-6
Ar	1.33	2.1E-7	5.9E-7
$\text{O}_2$	1.34	2.1E-7	5.5E-6
$\text{CH}_4$	1.46	2.8E-7	3.0E-6
$\text{C}_2\text{H}_6$	2.15	9.3E-7	1.3E-6
$\text{C}_2\text{H}_4$	2.26	1.1E-6	2.2E-6
$\text{CO}_2$	2.49	1.5E-6	3.9E-6

$\xi_{\text{gas}}$ : [ $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm})$ ]       $D_{\text{gas}}$ : [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]