

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

スメクチック液晶薄膜をガスが透過することによって起きる、液晶分子の集団回転現象について、実験及びシミュレーションを進めた。まず、本現象を駆動する、液晶薄膜に対するガス透過性を詳細に調べ、8種類のガスの液晶膜透過係数の絶対値を簡便な方法で決定した。その上で、透過ガスが膜透過時に失う運動量と液晶の回転効率の関係を調べ、ほぼ線形という結果を得た。このことは、液晶分子の回転が、古典的な衝突モデルである程度記述できることを示している。一方、分子動力学計算では、液晶の回転は分子のキラルプロペラにガス分子が衝突して起きる、というミクロなモデルを支持する結果を得た。

1. スメクチックバブルのガス透過性

キラル液晶薄膜のガス透過による分子集団回転を定量的に解析するためには、その前提となるガスの膜透過性を定量的に知る必要がある。これを調べる手法として、スメクチックバブルの変形を利用したやり方を考案し、液晶薄膜のガス透過係数の絶対値を決定した¹⁾。

実験手法は次の通りである：平板上に置いた半球殻状のバブルの内部を空気、外部を単成分気体にすると、外部気体の窒素に対するガス透過係数の比 ξ に応じて、バブルは一定の大きさまで膨張または収縮する。この時の気体の流入出についての連立偏微分方程式を解くと、初期半径に対する準定常状態のバブルの半径の比 x_{qeq} から、透過係数比が

$$\xi = \frac{(x_{qeq})^3}{y(0) + (1 - y(0))/\xi_{O_2}}$$

という簡単な式で表せる ($y(0)$ は大気中の酸素の割合)。バブル外

部を O_2 , N_2 , CO , Ar , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 で満たした時のバブル膨張半径をそれぞれ測定し、上式に基づきこれらの気体の 8CB スメクチック薄膜に対する透過係数を決定した。さらに、上記気体の液晶に対する溶解係数を計算し、透過係数を溶解係数で割ることによって、液晶薄膜中での気体の拡散係数を求めた。得られた拡散係数はガス分子のサイズにほぼ反比例する一方、その大きさは、マクロ理論から予測される値より 1~2 桁大きく¹⁾、溶媒分子より溶質分子の方が小さい場合の拡散は、従来モデルでは説明できないことがわかった。

2. ガスのキラル薄膜透過による運動量変化と液晶回転効率

キラル液晶を気体が透過する時、マクロな平均をとると透過後の気体の運動量は透過前に比べて減少する。気体の液晶膜透過を気体分子のキラル液晶との衝突と考えれば、キラル分子が得る角速度は、気体が失う角運動量に比例すると予測される。そこでメタノール、エタノール、アセトンの各蒸気の平均速度を測定することにより、膜透過前後の気体の運動量変化とその際の液

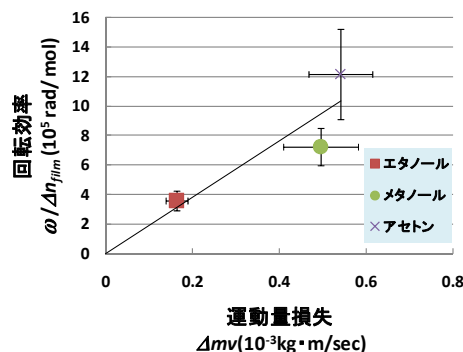


図1：キラル液晶膜透過による気体の運動量変化と液晶の回転効率

晶の回転効率を調べた。結果を図 1 に示す。ほぼ線形の関係が得られていることから、今回用いた化学構造の類似した 3 つの気体に関しては、古典的な衝突で現象が記述できることが確かめられた。

3 . キラル分子プロペラのMD計算

キラル液晶分子系の展開単分子膜における液晶 C
ダイレクタの回転のミクロなメカニズムとして、"キ
ラル液晶分子プロペラ"描像²⁾を念頭に、分子動力学
(MD)シミュレーションによる、その素過程の検討を行
った。

今年度は、実際に実験に用いられた不斉中心 (点不斉)
を有する MHP0BC 分子より分子プロペラのイメージに近い
軸不斉液晶分子における MD シミュレーションを集中的に
行った。MD 計算を行った軸不斉液晶分子は、Solladie³⁾ら
により SmC^{*}および N^{*}相を示す事が報告されている、図 2 に
示すブリッジされたビフェニルを骨格に持つ分子である。
この (R)-体あるいは(S)-体 200 分子から成る単分子膜をバ
ルク SmC^{*}温度 350K にて計算を行った。

次にこの単分子膜をアルゴンガス流中に置き膜透過シ
ミュレーションを行った。図 3 に膜中の 12BBT 液晶分子長
軸周り回転の平均角速度の時間変化を示す。アルゴン原子
に膜法線方向の外力を加えることにより膜透過をさせた
横軸 50-100ns および 150-200ns において、軸不斉分子の
長軸廻り回転に分子捩れ方向 (R, S) と、アルゴン原子の膜
透過方向 (上下) に対応した分子長軸廻り回転方向の偏り
が生じた。

図 4 は、膜透過ガスを上記アルゴンから図中の希ガスに、
加える外力を同じにしつつ変えた場合の透過ガス平均運
動量と膜分子平均角速度の相間を示したものである。運動
量の最も大きなヘリウムガスによる角速度の絶対値が最も小さく、膜透過ガスによるドライブ
された膜分子の回転が、単純に透過ガスの運動量では決まっていなかったことが判る。

以上の様に、今回対象として軸不斉分子系においては、液晶分子モーターの分子レベルの素
過程メカニズムにおいて、"キラル液晶分子プロペラ"描像を支持するシミュレーション結果が
得られた⁴⁾。

< 参考文献 >

- 1) Y. Ishii and Y. Tabe, EPJE 30, 257 (2009).
- 2) Y. Tabe and H. Yokoyama, Nature Mat., 2, 806 (2003).
- 3) Solladie et al., J. Org. Chem., 63, 3895 (1998).
- 4) M. Yoneya, Y. Tabe and H. Yokoyama, submitted.

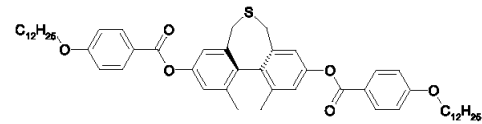


図 2. (R)-12BBT 分子
(Cry 344K SmC^{*} 363K N^{*} 379K Iso)

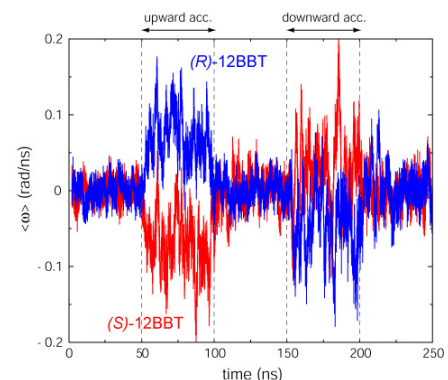


図 3. 膜分子平均角速度の時間変化

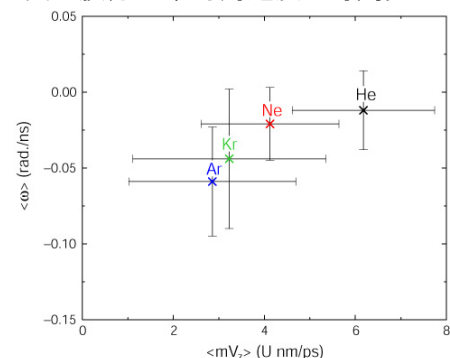


図 4. 透過ガス平均運動量(横軸)と
膜分子平均角速度(縦軸)