

# 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

## 1. 初期の研究目標と実際の研究推進

本研究の初期目標は、二次元液晶を対象に、数ナノメートルサイズの分子のマイクロな運動と、それらが構成する液晶のマクロダイナミクスとの関係を明らかにすることであった。研究対象を、キラル液晶単分子膜及び厚さ数十～数百ナノメートルの自己保持膜とし、これらにポテンシャル勾配を与えた時の個々の分子運動と集団としての運動を、光学実験と分子動力学計算によって追跡することを具体的な計画とした。

5年間の研究で、(1)キラル自己保持膜のガス透過による分子回転(2)スメクチック液晶薄膜でできたバブルのガス透過性と電場誘起ダイナミクス(3)分子動力学計算によるキラル液晶分子のダイナミクス、の大きく分けて3つのテーマに取り組み、分子の運動とマクロな配向のダイナミクスの関係を、完全ではないものの、明らかにした。特に、回転対称性の破れたマクロな運動のオリジンが、個々の分子の自転偏りにあることを示すことができ、当初の課題に対する一つの答えを得た。

## 2. 研究成果

### 2-1. キラル自己保持膜のガス透過による分子回転

鏡面对称性のない系に上下の対称性を破る流れを与えた時に系の一方向回転が生じることは、マクロな理論からすると、自明とも言える。しかしそのナノスケールでのメカニズムは単純ではない。本研究では、物質透過時のキラル液晶超薄膜回転機構を探ることを目的に、まず回転の透過物質依存性を調べた。室温でスメクチック C\*相をとる液晶 FELIX013(AZ Materials 社)でスメクチック C\*薄膜(10~15層)を作製し、水・メタノール・エタノール・アセトン・トルエンを透過させ、液晶回転速度と気体運動量との関係を調べた。結果を図1に示す。水を除く気体では、種類に依らず、透過時に気体分子が失う運動量と液晶が得る角運動量がほぼ比例しており、液晶分子の回転が古典的な衝突モデルで記述できることが示唆される。一方、水分子透過による回転は、他と逆向きとなった。単分子膜では透過分子が水でも同じ方向の歳差が見られることから、歳差方向は膜厚に依存することを予測し、確かめた。結果を図2に示す。トルエン透過による歳差運動の回転が膜厚に依らずほぼ一定なのに対し、水分子が透過すると、厚さ6

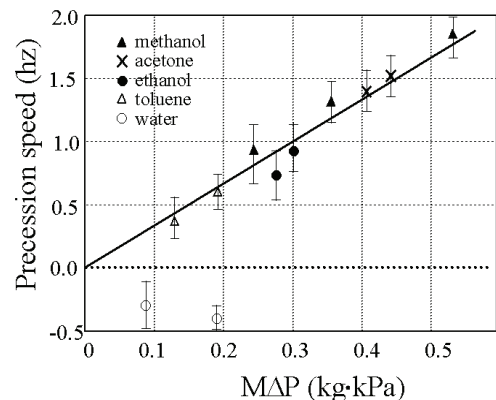


図1：膜透過前後の気体の運動量変化と液晶の集団歳差速度。膜厚は10~15層。

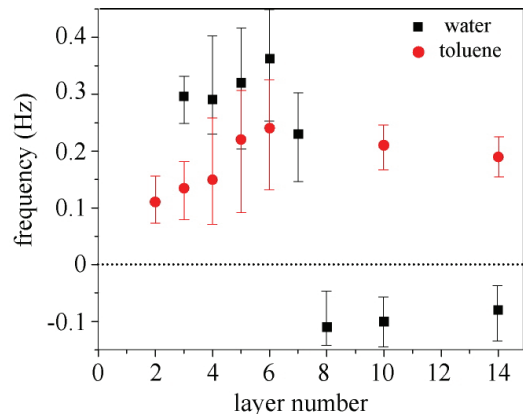


図2. FELIX013 自己保持膜に水とトルエンを透過させた時の歳差速度の膜厚依存性。

～8層で歳差方向が逆転する。膜厚と透過物質を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マイクロなトルク、もう一つは、分極シートが螺旋状に積層して生まれる静電的なマクロトルクである。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が決まり、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は、さらに定量的な解析が必要だが、トルクの拮抗が歳差の反転として観測できるのは、この系の特徴である。

キラル液晶薄膜の物質透過による集団一方向回転は、効率がよければ、応用への可能性が出てくる。回転効率は前述のように透過気体に依存するが、液晶分子のキラリティにも依存する。興味深いことに、全てがキラル分子で構成された膜よりも、キラルドーパントを少量含む膜の方が、回転効率がよい。系統的にキラルドーパントを変えながら液晶分子の回転速度を調べた結果を図3に示す。同じ試料でコレステリック相での螺旋ピッチを測定したところ、低濃度域ではドーパント濃度と螺旋のピッチの逆数が比例することを確認した。対して回転速度はドーパント濃度に非線形に依存しており、ドーパント濃度がある閾値を超えなければ、歳差は起きない。この結果は、動的な相関長が静的なものとは異なっていることを示唆している。

次に、キラル液晶の集団回転を利用して、物体を動かすことを試みた。10～15層のスメクチックC\*自己保持膜に上、直径20 $\mu\text{m}$ のZrO<sub>2</sub>粒子を置き、メタノールを透過させた時の微粒子の運動を観察し、微粒子にかかる力を光ピンセットで測定した。微粒子の運動を図4に示す。液晶分子の流動が、微粒子を同じ方向に動かすため、周囲の液晶と同じ速度で微粒子は運動する。この時の微粒子にかかる力を光ピンセットで測定した結果を図5に示す。液晶が微粒子を動かす力はおおよそ数pNで、透過気体であるメタノール、エタノール、プロパノールの、透過時の運動量にはほぼ比例する。微粒子は液晶に対して滑ることなく動いており、ガス透過は、微粒子を一方向運動させるのに十分な力を発生させることを確かめた。

以上の結果はまとめて参考文献(1)に報告されている。

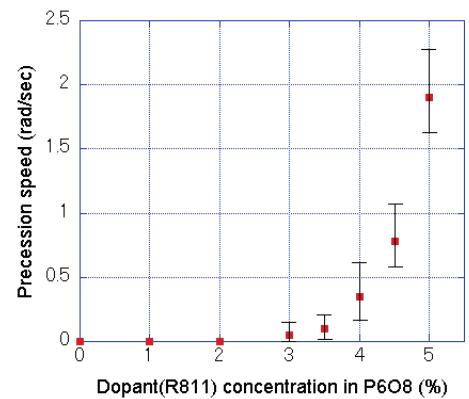


図3:アキラル液晶P6O8にキラルドーパントR-811を混合した自己保持膜にメタノールを透過させた時の歳差速度のドーパント濃度依存性

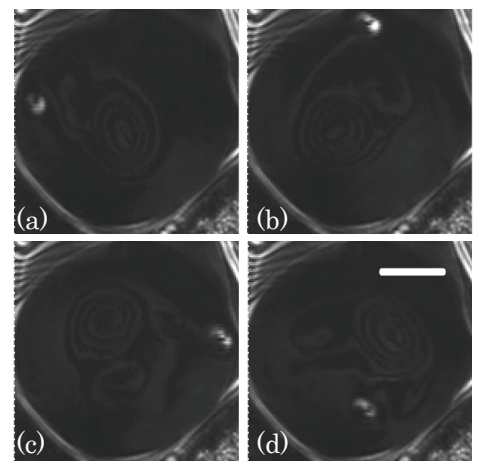


図4:SmC\*自己保持膜(14層)にメタノールが透過した時の膜上ZrO<sub>2</sub>微粒子の動き。5秒ごとのスナップショット。白線は100 $\mu\text{m}$ 。

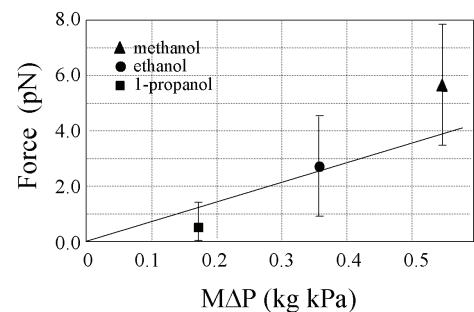


図5:図4に対応する微粒子にかかっている力と透過するガスの運動量との関係。

## 2-2. ポテンシャル勾配下におかれたスメクチックバブルの静的・動的変形

液晶薄膜を実験で用いる場合、気液界面の単分子膜・フィルムに開けられた小さな穴に張る自己保持(平面)膜・シャボン玉のようなバブル、などの形態が考えられる。2-1 では直径 3 ミリ以下の平らな自己保持膜を用いたが、半球殻状のスメクチックバブルを対象とすると、バブルの変形から多くの情報が得られる。まず液晶膜に対するガスの膜透過性を、バブル内外に気体の分圧差を与えた時の変形から、定量的に調べた。実験手法は次の通りである: 基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、外部気体の窒素に対するガス透過係数の比  $\xi$  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(図 6 参照)。この時の気体の流入出についての連立常微分方程式を解き、初期半径に対する準定常状態のバブルの半径の比  $x_{\text{req}}$  から、外部に設定した単成分気体の窒素に対する透過係数比が

$$\xi = \frac{(x_{\text{req}})^3}{y(0) + (1 - y(0))/\xi_{\text{O}_2}}$$

大気中の酸素の割合)ことを導いた。バブル外部を  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  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精度よく求めることに成功した<sup>2)</sup>。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も求めた。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、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を明らかにした。

次に電極上に置かれた半球殻状のスメクチックバブルに DC 電場をかけた場合の挙動を調べた<sup>3)</sup>。一般に液晶は電気伝導度が低い( $\sim 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )ので、DC 電場の下での液晶バブル内では秒スケールで電荷が動く。表面にゆっくりと集まる電荷に働く静電引力によってバブルは徐々に上部電極に引っ張られる一方、表面張力によって元の状態へ戻ろうとする。2 つの力の競合の結果、低電場

下の半球バブルは電場方向に延伸した平衡状態に達するが、閾電圧である  $V_{\text{th}} \approx \sqrt{\frac{96\sigma_0}{27\varepsilon_0} \left(\frac{d}{r_0} - 1\right)^3}$

( $\sigma$ : 表面張力、 $d$ : 電極間距離、 $r_0$ : 初期バブル半径)を超えると発振し、バブル頂点は、上部電極に接触・初期状態への復元を一定周期で繰り返す。静的な変形・発振現象のいずれも、運動方程式

$$\rho_{\text{LC}} \frac{d^2 r_v}{dt^2} + \frac{\nu}{r_0} \frac{dr_v}{dt} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_r^2 - 2\sigma \left( \frac{2}{R_{\text{top}}} - \frac{1}{R_{10}} - \frac{1}{R_{20}} \right)$$

によって記述することができる<sup>2)</sup>。発振現象はインクジェットと同じ原理に基づき、バブルを構成する物質を選択することで、マイクロフレイディクスに応用できると考えられる。

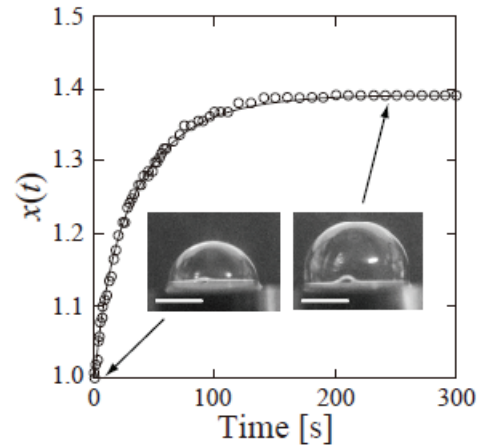


図 6: 外側が酸素、内側が空気 で満たされた 8CB バブルの膨張の様子。縦軸は初期バブル半径に対する各時刻での半径の比。

### 2-3. キラル分子プロペラの分子動力学計算

分子動力学(MD)シミュレーションによる、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の検討を、前年度に引き続き図7に示すブリッジされたビフェニルを骨格に持つ分子系<sup>4)</sup>を対象に行った。

まず、(R)体と(S)体のキラル液晶を1:1で混合したラセミ体による自己保持単分子膜にアルゴンガスを透過させ、膜透過によって系中の(R)体と(S)体キラル液晶分子の分布がどのように変化するかを分子シミュレーションにより調べた。図8に(R)体と(S)体を膜面内にランダムに配置した初期状態からのMD計算での重心分布の時間変化を示す。100ns後においても分布はほぼランダムなままであり、期待したガス透過によるラセミ体の光学分割の兆候は見られなかった。

次に、温度勾配下でのコレステリック液晶のダイレクタ回転現象(レーマン効果<sup>5)</sup>)とのアナロジーを念頭に、上記キラル分子系の自己保持二重膜において、膜間に温度差(10K)をつけて温度制御することによる温度勾配下での計算を試みた。図9に膜中の(R)-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。温度勾配を加えた横軸50-100nsにおいて、軸不斉分子の長軸廻り回転方向の負方向への偏りが生じているのが判る。図10に示す長軸廻り回転の時間積分した回転角度の分布においても、温度勾配の無い期間での分布が0近傍の対称分布となっているのに対して、温度勾配を加えた期間での分布が負方向回転に非対称分布した形となっており、キラル液晶分子の自己保持二重膜が温度勾配下でレーマン効果類似の挙動を示していることを示唆した結果が得られた。

#### <参考文献>

- 1) K. Seki, K. Ueda, Y. Okumura, Y. Tabe, J. Phys. in press.
- 2) Y. Ishii and Y. Tabe, EPJE 30, 257 (2009).
- 3) Y. Ishii, S. Sugisawa, Y. Tabe, MCLC in press.
- 4) M. Yoneya, Y. Tabe and H. Yokoyama, J. Phys. Chem. B, 114, 8320 (2010).
- 5) P. Oswald and A. Dequidt, Liq. Cryst., 36, 1071 (2009).

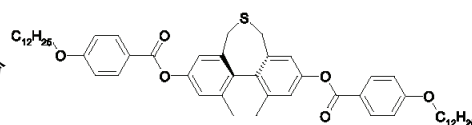


図7. (R)-12BBT分子

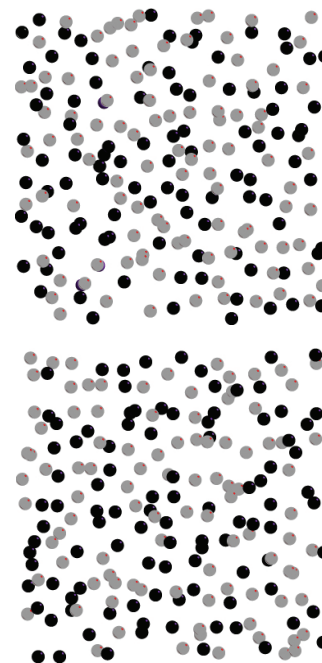


図8. (R)体(青)、(S)体(赤)分布の時間変化(上:t=0ns,下 t=100ns)

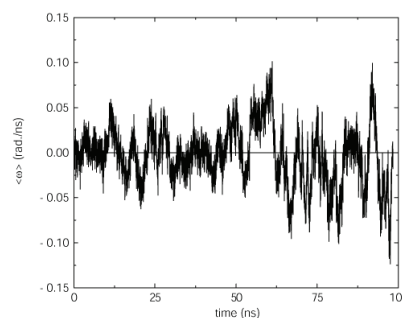


図9. 膜分子平均角速度の時間変化

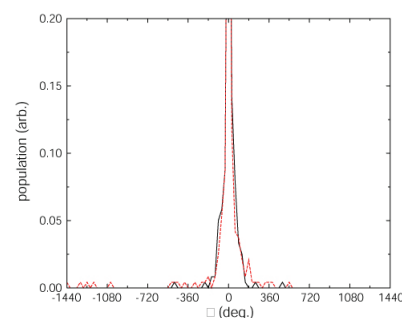


図10. 膜分子平均角速度の時間変化。実線は温度勾配有、点線は無し。