

平成21年 5 月 14 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18068017

研究課題名（和文） 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

研究課題名（英文）Spatiotemporal transformation of single molecular motion into dynamic structures in two-dimensional liquid crystals

研究代表者

多辺 由佳(TABE, Yuka)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50357480

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 生物物理・化学物理

キーワード：高分子・液晶、ソフトマターの物理

## 1. 研究計画の概要

我々は、ソフトマターの代表である液晶、特に、分子とマクロ構造の関係が直接的に顕れる二次元液晶を対象に、個々の分子運動に与えられた摂動がマクロな非平衡構造に発展するメカニズムの解明を目指している。摂動によって生じた非同期の分子運動が位相のそろった集団運動へと変換される過程は、ソフトマターに見られる多くの動的構造の要であり、蛋白に代表される生体分子モーターが動作する上でも重要な役割を果たしていることから、機構解明の意義は大きい。本研究では、キラル液晶薄膜を気体が透過することにより生じる集団分子歳差運動に注目し、マクロ運動と個々の分子運動との相関を、光学実験と MD 計算によって明らかにする。さらに、液晶膜中に置かれた微粒子が、液晶分子の集団回転によって受ける力の測定、またキラル液晶をベシクル埋め込んだ DDS の試作をおこない、凝縮系ソフトマターの動的構造解明と応用に向けた構造制御を目指す。

## 2. 研究の進捗状況

(1) MD 計算による分子のミクロ回転運動解明：キラル液晶膜にマクロな集団分子歳差が生じる条件で、個々の分子が長軸周りに受けるトルクを MD 計算で調べたところ、流れのない時には平均してゼロになるのに対し、気体透過中には有限な値になることがわかった。1つの液晶分子が受けるトルクの高さはほぼ室温の熱揺らぎと同程度で、気体の透過方向及び分子キラリティーの逆転により、トルクの符号が逆になった[論文 2 と 3、発表 4]。一方、蛍光偏光解消法による実験では、有意な回転運動偏りが検出できなかった。こ

れらをわせると、分子の自転の偏りはキラリティーと流れにより生じるが、その大きさは実験の信号検出限界以下であることが示唆された。

(2) 集団運動のトルクの起源：1~10 分子層のキラル液晶薄膜に対し、数種類の気体を透過させると、単分子膜状態では気体の種類によらず同じ方向に歳差運動するのに対し、厚い膜になると、大きな双極子を持つ気体の透過による回転が反転することがわかった。詳細な実験により、液晶分子が受ける回転トルクには2つの起源 ミクロな分子構造の擦れれと、マクロな分局螺旋 があることがわかった[発表 1,2]。

(3) 境界条件によるマクロ運動転移：液晶の自己保持膜では、分子の重心が膜を固定する基板の円周上でアンカーされるので、中心部分で分子が回転すると、同心円状の配向歪が生じる。歪によるトルクと分子の運動による摩擦力とが競合すると、歳差運動と重心運動が入れ替わる場合がある。境界条件、弾性定数、粘性係数はいずれも外場制御可能なので、2つの典型的な運動転移が制御できることを明らかにした[論文準備中]。

(4) 液晶の散逸構造を利用して、微粒子を一方に動かせることを示した。微粒子が受ける数 pN の力を光ピンセットを用いて測定し、この力が膜を透過する気体分子の運動量に比例することを明らかにした。

(5) キラル液晶薄膜をベシクルに埋め込み、マイクロキャピラリを用いて蛍光分子を内部に注入し、液晶の回転によって蛍光分子が外部に透過する現象を観察した[発表 3]。

## 3. 現在までの達成度

やや遅れている。

実験の柱と考えていた蛍光偏光解消実験については、信号が微弱であることとノイズが大きいう問題が解決できなかったため、2年以上を費やしても結果を出すことができなかった。少なくとも測定限界以下の自転偏りしか分子は持っていないことになり、これは予想外のものであった。このロスを現在まだ取り戻せていない。また、ベシクルに液晶ドメインを埋め込む実験も計画のようには順調に進まず、試行錯誤を繰り返して大幅に予定より遅れている。その他、当初の予定とは異なる現象(境界条件による運動モードの転移など)が見つかったため、中間年に計画を修正した。さらに、購入予定だった液晶化合物が製造中止になっており、急遽代替品を探すなど、予想しなかったトラブルがあった。

#### 4. 今後の研究の推進方策

- 1) 大きなテーマである分子の自転の測定は、比較的厚い自己保持膜を使うことで信号増幅をはかっている。また今年度中にこれまでの成果を論文にまとめる。
- 2) 1 分子自転の測定と並ぶ、もう一つの大きな実験計画「オンサガーの関係式がマイクロ系で成り立つか」という課題に、今年度取り組む。
- 3) 光ピンセットによる粒子の力測定の精密化と安定制御をめざし、現在レーザー光を1ビームから2ビームにグレードアップ中である。
- 4) ベシクルの液晶埋め込み実験は、数十ミクロン径のベシクルを安定に作製するため、新たにキャピラリと凍結システムを導入して、試作を始めている。
- 5) 液晶膜の動的構造を駆動するのは、膜中を気体分子が濃度勾配に沿って一方向拡散することなので、そのメカニズムを知ることが重要である。膜中の気体分子拡散を、液晶バブルの変形を用いて測定し、マイクロ拡散モデルを提案・評価する。

#### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計 9 件)

- 1) T. Yamamoto, Y. Tabe, H. Yokoyama; Photochemical transformation of topological defects formed around colloidal droplets dispersed in azobenzene-containing liquid crystals, COLLOIDS AND SURFACES A, vol. 334, p155-159 (2009) 査読有
- 2) M. Yoneya, Y. Tabe, H. Yokoyama; "Molecular dynamics simulation study of gas transport through chiral liquid crystalline monolayer", Ferroelectrics, 365, 297 (2008) 査読有
- 3) G. Watanabe, Y. Tabe; "Tilted and

non-tilted liquid crystalline Langmuir monolayers: analogy to bulk smectic phases", J. Phys. Soc. Jpn., 76, 094602 (2007) 査読有

- 4) T. Yamamoto, H. Yokoyama, Y. Tabe; "Light-induced transformation of defect structures in photochromic liquid-crystal emulsions", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 478, p967-975 (2007) 査読有
- 5) C. Voltz, Y. Maeda, Y. Tabe, H. Yokoyama; "Director-configurational transitions around microbubbles of hydrostatically regulated size in liquid crystals", Phys. Rev. Lett. 97, 227801 (2006) 査読有

##### [学会発表](計 25 件)

- 1) Y. Tabe, "Lehmann rotation in chiral LC thin films: Origin of unidirectional torque", The 4<sup>th</sup> Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals, July 9 (2008), Nara Japan (invited)
- 2) Y. Tabe, "Flow-induced nonlinear dynamics in two-dimensional liquid crystals", The 9<sup>th</sup> European Conference on Liquid Crystals, July 5 (2007), Lisbon Portugal (invited)
- 3) Y. Tabe, T. Tezuka, Y. Okumura, H. Yokoyama, "Chiral LC nanomotor in pseudo-biomembranes driven by proton transfer" The 21<sup>st</sup> International Liquid Crystal Conference, July 4 (2006), Colorado USA (oral)
- 4) Y. Tabe, G. Watanabe, H. Yokoyama, "Molecular rotational motion in chiral LC monolayers", The 21<sup>st</sup> International Liquid Crystal Conference, July 5 (2006), Colorado USA (poster)

##### [図書](計 2 件)

- 1) 多辺由佳, (株)NTS 出版, "超分子サイエンス&テクノロジー" 第3章第2節4「プロペラ分子機械」(2009年) p570-577.
- 2) 多辺由佳, 化学同人編集部出版, "最新分子マシン" 第3章6節「ナノサイズのプロペラ キラル液晶ナノマシン」(2008年) p80-84.

