

機関番号：326899

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） Spatio-temporal transformations of molecular motion 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

研究成果の概要（和文）：液晶は棒状の小さな分子が方向をそろえてできた集合体で、電場や磁場によって分子全体の向きを自由に変えることができる。本研究では、1 個の分子の運動とそれが集合してできた液晶全体の運動に注目し、光学実験と分子動力学計算という 2 つの方法で、両者の関係を定量的に調べた。その結果、薄膜中のキラリ液晶分子に気体分子を衝突させて個々の分子自転方向に偏りを与えると、液晶全体が一方向に回転すること、またその回転の効率は、衝突気体と液晶分子との化学構造、及び衝突気体の運動量で決まること、がわかった。これは、キラリ液晶分子の運動とマクロな配向挙動の対応関係を明確に示すものである。

研究成果の概要（英文）：Liquid crystals (LCs) composed of rod-like small molecules are known to possess an optical anisotropy, the direction of which is generally controlled by electric and magnetic fields. Although the electro-optical properties of LCs are well studied and widely used, the relation between the motion of constituent molecules and the macroscopic dynamics has not been understood yet. In this study, we found that a small rotational bias of each chiral LC molecule induced by a collision of gas molecules gives rise to the coherent collective uni-directional rotation of the entire LC director and that the rotational efficiency depends on the chemical structures of both LC and gas molecules, which linearly increases with the momentum of the colliding gas molecules. The result indicates the one-to-one relation between the microscopic and macroscopic LC motions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	14,400,000	0	14,400,000
2007 年度	15,300,000	0	15,300,000
2008 年度	15,300,000	0	15,300,000
2009 年度	15,300,000	0	15,300,000
2010 年度	14,400,000	0	14,400,000
総計	74,700,000	0	74,700,000

研究分野：ソフトマター物理

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：二次元液晶・非平衡構造・キラリティ・分子モーター

1. 研究開始当初の背景

ソフトマターの代表的な 1 つである液晶は、比較的単純な構造を持つ低分子で構成されるにも係らず、多彩な階層構造を自発的に形成する。これら液晶の静的な自己組織構造が

活発に研究される一方で、構成要素である個々の分子の“運動”とマクロな系全体での“非平衡構造”の関係に着目した研究は、ほとんどなかった。生物の活動からもわかるように、ソフトマターの機能は非平衡状態によ

り効果的に発揮されるものであり、そこでは構成要素の運動をマクロな動的構造にするために、強くかつ柔軟な要素間相互作用が重要な役割を果たしている。ミクロからマクロへの運動変換過程の解明は、分子集合系の非平衡構造の理解に繋がるだけでなく、生命現象の機構解明や高効率分子素子の実現にもヒントを与えるものとなる。このような状況で、液晶の非平衡構造に積極的に注目した定量的な研究が望まれていた。

2. 研究の目的

研究開始時において我々は、分子とマクロ構造の関係がより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液晶の非平衡ダイナミクスに発展する例を見出していたが、分子スケールの運動 (nm, ps) からマクロな非平衡パターン (mm, ms) へ如何に運動が集約されるかについては、わかっていなかった。現実世界においては、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、液晶中に見られる多くの現象の本質を担っていると同時に、モーター蛋白に代表される生体内の散逸構造にも重要な役割を果たしており、その機構が解明されることの意義は大きい。そこで本研究では、バルクの液晶よりも個々の分子運動が直接マクロなダイナミクスに影響しやすい二次元液晶を用いて、光や物質移動で生じる非平衡ダイナミクスにおけるメソスコピック領域での運動変換過程を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

二次元液晶単分子膜中の 1 分子の運動を検出し、マクロな動的構造との直接関係を調べるため、次のような方法をとることとした。

1) 偏光解消法：分子長軸と垂直に遷移双極子を持つ液晶性蛍光物質を液晶単分子膜に混ぜ、偏光励起による偏光蛍光が、分子回転により解消される様子を調べる。集団運動に偏りが出る条件下で、分子の長軸周り回転の偏りを定量的に検出する。

2) 膜を透過する物質とキラル液晶の運動との関係：化学構造の異なる物質を液晶に透過させて液晶分子の回転挙動を調べ、その物質依存性から、物質透過によって液晶に発生する力の起源を探る。またこの時の液晶の感じるトルクの大きさを光ピンセットで測定する。

3) 液晶薄膜に対する気体透過の定量測定

液晶薄膜に対する気体の透過特性を、液晶バブルの変形を通して定量的に明らかにする。またその結果を元に、液晶中の気体分子の拡散挙動を求める。

4) 分子動力学法によるキラル液晶分子の回転挙動の解明

分子 1 個をモデル化して計算し、そこに外場が与えられた時の運動の偏りを定量的に解析する。さらに分子数を増やした時、どの程度の数からコヒーレントな集団運動に発展するのか、そのための外場にはどのような条件が必要か、などを MD シミュレーションで系統的に明らかにする。

4. 研究成果

(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・トルエンの蒸気を透過させ、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、水分子透過による液晶の回転は、他の蒸気の透過時とは逆向きとなった。単分子膜では透過分子の種類によらず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と予測し、実験で確かめた。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 6~8 層で歳差方向が逆転すると、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

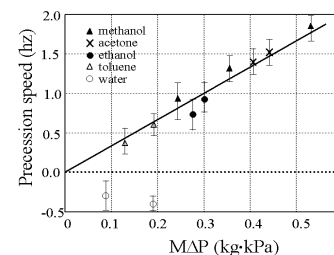


図 1：膜透過前後の気体の運動量変化と液晶の集団歳差速度。膜厚は 10~15 層。

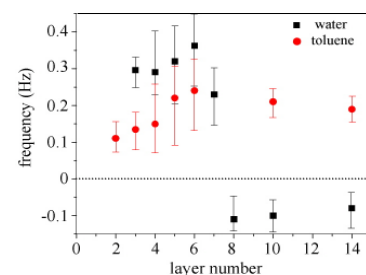


図 2. FELIX013 自己保持膜に水とトルエンを透過させた時の歳差速度の膜厚依存性。

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つのトルクが逆方向の場合、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、両者は非線形な関係を示し、ドーパント濃度がある閾値を超えなければ、歳差は起きないことがわかった。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ことから、キラル液晶薄膜では、動的な相関長が静的なものとは異なっていることが示唆される。

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*自己保持膜の上に、直径20 μm のZrO₂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3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ところ、液晶微粒子を動かす力はおおよそ数pNで、

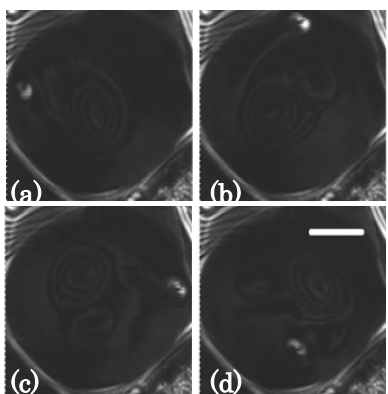


図3:SmC*自己保持膜(14層)にメタノールが透過した時の膜上ZrO₂微粒子の動き。5秒ごとのスナップショット。白線は100 μm 。

透過気体であるメタノール、エタノール、プロパノールの、透過時の運動量にほぼ比例することがわかった。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。

以上の結果は参考文献(1)に報告している。

(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。4-(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 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(図4参照)。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_{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

$$\xi = \frac{(x_{\text{req}})^2}{y(0) + (1 - y(0))/\xi_0}$$

(ここで $y(0)$ は大気中の酸素の割合)という簡単な式で表せることを導いた。バブル外部をO₂, N₂, CO, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆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。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、液晶薄膜中の気体の拡散係数をも求めた。得られた拡

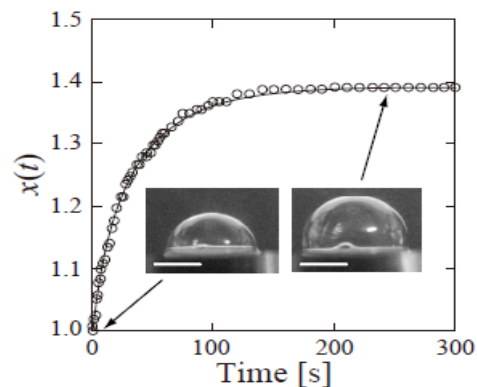


図4. 外側が酸素、内側が空気で満たされた8CBバブルの膨張の様子。縦軸は初期バブル半径に対する各時刻での半径の比。

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。(参考文献(4))

次に電極上に置かれた半球殻状のスメックチックバブルに DC 電場をかけた場合の挙動を調べた。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 電場下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、以下の閾電圧

$$V_{th} \approx \sqrt{\frac{96\sigma r_0}{27\epsilon_0} \left(\frac{d}{r_0} - 1\right)^3} \quad (\sigma: \text{表面張力}, d: \text{電極間距離}, r_0: \text{初期バブル半径})$$

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、共通の運動方程式によって記述することができる。発振現象はインクジェットと同じ原理に基づいており、バブルを構成する物質を選択することで、マイクロfluidクスに活用できると考えられる。

(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5に示すブリッジされたビフェニルを骨格に持つ分子系を対象に行った。

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6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)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

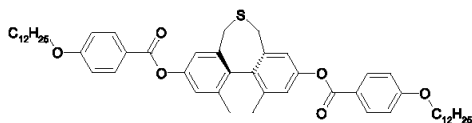


図5. (R)-12BBT分子

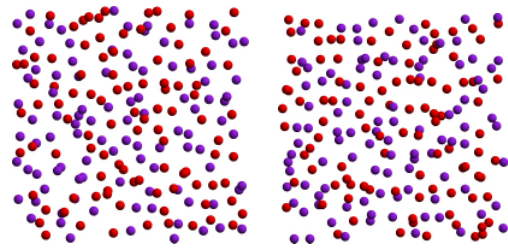


図6. (R)体(青)、(S)体(赤)分布の時間変化(上: t=0ns, 下 t=100ns)

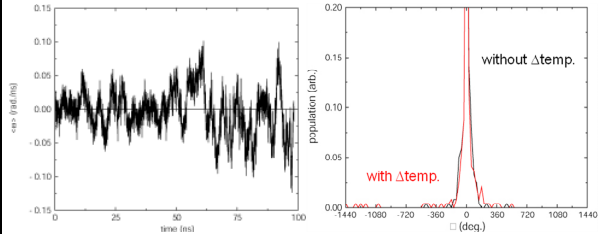


図7(左) & 図8(右) 膜分子平均角速度の時間変化

での計算を試みた。図7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8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(3))。

5. 主な発表論文等

(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15件)

- 1) K. Seki, K. Ueda, Y. Okumura, Y. Tabe, "Non-Equilibrium Dynamics of 2D Liquid Crystals Driven by Transmembrane Gas Flow" J. Phys. (査読有) in press.
- 2) G. Watanabe, J. Saito, N. Kato, Y. Tabe, "Orientational Correlations in Two-dimensional Liquid Crystals Studied by Molecular Dynamics Simulation" J. Chem. Phys. (査読有) Vol. 134, p54513 (2011).
- 3) M. Yoneya, Y. Tabe and H. Yokoyama, "Molecular Dynamics Simulation of Condensed-Phase Chiral Molecular Propellers" J. Phys. Chem B (査読有) Vol. 114, p8320 (2010).
- 4) Y. Ishii and Y. Tabe, "Gas Permeation of LC Films Observed by Smectic Bubble Expansion" EPJE (査読有) Vol. 30, p257 (2009).

- 5) M. Yoneya, Y. Tabe and H. Yokoyama, "Molecular Dynamics Simulation Study of Gas Transport through Chiral Liquid Crystalline Monolayer", *Ferroelectrics* (査読有) Vol. 365, 139 (2008).
- 6) G. Watanabe and Y. Tabe, "Tilted and Non-tilted Liquid Crystalline Langmuir Monolayers: Analogy to Bulk Smectic Phases" *J. Phys. Soc. Jpn* (査読有), Vol. 76, 094602 (2007).
- 7) C. Vöeltz, Y. Maeda, Y. Tabe, and H. Yokoyama, "Director-configurational Transitions around Microbubbles of Hydrostatically Regulated Size in Liquid Crystals" *Phys. Rev. Lett.* (査読有), Vol. 97, 227801 (2006).

その他 8件

[学会発表] (計 22 件)

- 1) Y. Tabe, S. Sugisawa, and Y. Ishii, "Anomalous Deformation of Smectic Liquid Crystal Bubbles under DC Electric Field" The 5th Italian-Japanese Workshop on Liquid Crystals (Jul. 6-9, 2010), Cetraro, Italy.
- 2) M. Yoneya, Y. Tabe, H. Yokoyama, "Molecular Dynamics Simulation of Liquid-crystalline Molecular Rotors with Chiral Propellers" The 23rd International Liquid Crystal Conference (Jul. 11-16, 2010), Krakow, Poland.
- 3) Y. Tabe, "Possible Nanomachine Made of Chiral Liquid Crystals" *Optics & Photonics SPIE* (Aug. 2-6, 2009), San Diego, USA.
- 4) M. Yoneya, "Liquid Crystallinity of the MARTINI Coarse Grained Cholesterol Model and Its Derivatives" *Faraday Discussion 144: Multiscale Modelling of Soft Matter* (Jul. 20-22, 2009), Groningen, The Netherlands.
- 5) Y. Tabe, "Lehmann Rotation in Chiral LC Thin Films: Origin of Unidirectional Torque" The 4th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals (Jul. 7-9, 2008), Nara, Japan.
- 6) Y. Tabe, "Flow-induced Nonlinear Dynamics in Two-dimensional Liquid Crystals" 9th European Conference on Liquid Crystals (Jul. 2-6, 2007), Lisbon, Portugal.

その他 16 件

[図書] (計 2 件)

- 1) 多辺由佳, 株式会社エヌ・ティー・エス, "自己組織化ハンドブック「液晶単分子膜における自己組織化構造」" 2009 年, 第 2 編第一章 p574-577

- 2) 多辺由佳, 化学同人出版 "最新分子マシン「ナノサイズのプロペラ キラル液晶ナノマシン」" 2008 年, 第 3 章 6 節

[その他]

ホームページ等

http://softmatter.jp/gyoseki_a/cat/a03/tabe-y

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

米谷 慎 (YONEYA MAKOTO)
(独) 産業技術総合研究所・ナノシステム
研究部門・グループリーダー
研究者番号: 30443237