

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17739

研究課題名(和文)キラル液晶における熱-力学運動の結合

研究課題名(英文)Coupling of heat and mechanical motion in chiral liquid crystals

研究代表者

吉岡 潤 (Yoshioka, Jun)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員

研究者番号：50708542

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：コレステリック液晶によって形成される微小な球(Ch液晶滴)が液体溶媒中に分散した系において、温度勾配を印加すると回転運動が誘起される。この現象の機構を、実験的に解析した。その結果、Ch液晶滴が温度勾配印加方向と平行な方向にらせん構造を有しているときに効果的に回転が生じること、および温度勾配印加時には滴内部に対流が生じていることが判明した。以上の結果は、上記の回転運動は物質流がCh液晶滴のらせん構造を通り抜けるときに生じるという、プロペラに類似の機構によって起こっている、ということを示唆する。

研究成果の概要(英文)：When temperature gradient is applied to the droplets formed by cholesteric liquid crystals (Ch droplets), a rotational motion is induced. We experimentally analyzed the physical mechanism of this phenomenon. As a result, it was found that the rotation was driven effectively when the Ch droplet has the helical structure along the temperature gradient, and that a convective flow was induced in the droplet when the gradient was applied. These results suggest that the rotational motion is induced when the material flow goes through the helical structure of the Ch droplets, just like a propeller.

研究分野：液晶

キーワード：液晶 非平衡 温度勾配 回転

1. 研究開始当初の背景

液晶は、電場、磁場、温度勾配といった外場に敏感に応答する。中でも電場や磁場に対する液晶の応答性は今までによく解析されており、ネマチック(N)液晶を用いたディスプレイの原理であることから、応用上においても重要な研究となっている。では、もし与える外場として電場や磁場でなく温度勾配を選んだ場合、液晶はどのような応答を示すだろうか。

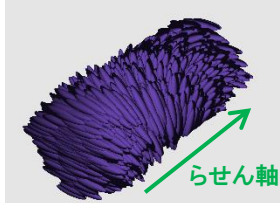


図1:コレステリック液晶 (単一ねじれ構造)

コレステリック(Ch)液晶は、バルク(試料が十分広い領域に広がっていて、界面からの影響を無視できる状態)においては、らせん軸方向に沿って徐々に分子配向方向がねじれていくことで、らせん状の周期構造を有した液晶相である(図1、以下、単一ねじれ構造と呼ぶ)。1900年に液晶の発見者であるLehmannは、このCh液晶に対して温度勾配を与えると、分子配向方向(ダイレクター)が一方向に回転することを見出した[1][2]。この現象は後にLehmann回転と呼ばれることとなったが、彼の発見後約1世紀に渡って誰も再現することができず、これに対する実験解析は完全に頓挫していた。一方、Lehmann回転に対する理論的な解析が1968年にLeslieによってなされている。彼は対称性に関する議論から、Ch液晶においては温度勾配と配向回転の間には直接的な結合(coupling)が存在し得ることを見出した[2][3]。しかし極端な言い方をすると、この理論はあくまでLehmann回転の存在可能性を肯定するだけのものであり、現象の实在を完全に証明する、あるいは現象の具体的な機構を説明するものではない。Lehmann回転に対して、この状況から一歩踏み込んだ理解を得ようとするれば実験的なアプローチが必要不可欠であるが、その実験が再現できない、という状況がさらに数十年続いた。このような状況下で、2008年にフランスのOswaldらによって、Lehmann回転の再現を示唆する現象が報告された。彼らは、Ch液晶によって形成される微小な球(液晶滴)が液体中に分散した系に対して、温度勾配を印加すると滴内の組織が回転するという事を見出した[4]。この現象は2014年に報告者らのグループも再現しており、これによって温度勾配印加によるCh液晶の回転駆動(熱流駆動回転)を、再現性良く実現できる系が確立されたと言って差支えない[5]。Oswaldらによるこの発見は、言わば1世紀に渡って停滞していたLehmann回転の実験解析に対するブレイクスルーであり、この現象を糸口にCh液晶の温度勾配に対する応答に関する研究が進展するであろうと、期待されている。

2. 研究の目的

では、1で述べたCh液晶滴の回転運動は、実際にどのような機構で駆動されているのだろうか。1つの可能性として考えられるのは、Leslieの理論が示すように配向回転が温度勾配印加によって直接誘起されているという、直接的なcouplingが原因という説である。この場合、Ch液晶滴における熱流駆動回転運動を解析することで、Leslieの理論が予言する熱力学運動間のcouplingに関して有意な検証ができるであろうと期待される。

もう1つの可能性として挙げられるのは、温度勾配印加によって回転運動が直接誘起されているのではなく、途中に何らかの過程を挟む間接的なcouplingが原因、という説である。一例を挙げると、例えば温度勾配印加によって系に流動が誘起され、その流動によって回転が駆動される、というプロセスが考えられる。この場合、現象の機構はLeslieの理論の範疇を越えたより複合的なものとなり、液晶-温度勾配間以外の相互作用も考慮に入れる必要が生じて来る。

前述のように、Ch液晶滴の熱駆動回転の機構としては、温度勾配-回転運動の直接的、間接的なcouplingという2つの可能性が考えられるが、そのどちらにせよこれまでにほとんど研究されていない現象である。そもそも、熱に対する液晶の力学応答自体、基礎的でありながら現状非自明かつ未解明の状態にある。そこで本研究では、上記の液晶滴における熱駆動回転運動の機構を解明することを目的とし、さらにそれを通してCh液晶における熱力学運動間のcouplingに関して統一的な知見を得ることを試みた。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するためには、まずどのような構造を有したCh液晶滴においてどのような回転運動が誘起されるのかを観察、整理し、構造と回転運動のモードを対応させなければならない。よって、形状や分子配向場といった液晶滴の構造と、熱流駆動回転運動のダイナミクスの両方を解析する必要がある。液晶滴の形状に関しては(C)共焦点顕微鏡観察を、分子配向場に関しては(B)偏光顕微鏡観察及び(C)共焦点顕微鏡観察を用いて解析した。一方、回転運動の機構を解明するために、(B)温度勾配印加時に偏光顕微鏡観察を行うことで回転運動の特性を解析するとともに、(D)蛍光褪色法を用いて流動場を解析した。以下に、用いた実験手法を列挙する。

(A)試料のセットアップ 全ての実験は、基本的に試料を2枚のガラス基板で挟み込んだ状態(サンドイッチセル)で行った。自作の温度調節器を用いて片側の基板を加熱、もう一方を冷却することで温度勾配(熱流)を印加し、顕微鏡で観察した。なお、具体的に用いた試料については4. 研究成果で個別に示す。

(B)偏光顕微鏡観察 偏光顕微鏡を用いて試料を観察する。これによって得られた画像に

において Ch 液晶内に観察される組織は、主に試料内の分子配向場を反映している。よってこれを解析し、分子配向場に関する知見を得た。また、ある程度配向場に関して予想が立てば、その配向場を偏光顕微鏡で観察した際にどのような組織が観察されるかを、Jones 行列法と呼ばれる光学数値計算によってシミュレートすることが可能である。これによって、想定した配向場の妥当性を検証した。

(C)共焦点反射/蛍光顕微鏡観察 共焦点反射顕微鏡観察により、界面での反射を 3 次元的に観察することで、滴の形状を得た。また、液晶を蛍光顕微鏡で観察した場合、その蛍光強度は分散させた色素の濃度分布のみならず、液晶分子の配向方向に依存する。これに共焦点顕微鏡を組み合わせて用いて、液晶内部の分子配向場を 3 次元的に解析した。

(D)蛍光退色法 溶媒中に分散した蛍光色素は、強い光を照射されると退色し、蛍光強度が減少する。そこで、色素が分散した試料に局所的に強い光を照射すれば、照射領域の色素のみを退色させることができる。退色した色素は時間経過とともに試料全体に拡散していくが、その際系の流動場が 0 でなければ、拡散は流動の影響を受ける。これを定量的に解析することで、流動場を測定した。

4. 研究成果

(1) Ch 液晶滴の内部配向場

最初に、複数の棒状液晶分子(試料名 5CB, No270032)およびキラル添加剤 R811(または S811)を混合した試料を用いて、液体(I 相)と Ch 液晶相の中間の共存状態(I+Ch 相)において、液体中に Ch 液晶滴が分散した系を作製した。その結果、図 2 に示す 4 種類の液晶滴が観察された。ここで、滴の直径($2R$)が Ch 液晶のらせん構造周期(らせんピッチ長 P)より大きいとき($2R > P$)は(a)同心円型および(b)縞状液晶滴が、小さいとき($2R < P$)は(c)ラグビー型および(d)十字型液晶滴が発現した。

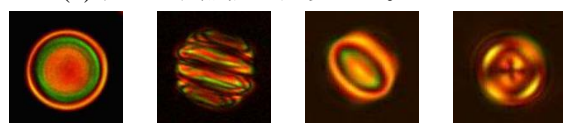


図 2: 4 種の Ch 液晶滴(a)同心円型、(b)縞状、(c)ラグビー型、(d)十字型 ([雑誌論文] [3]より、王立化学会の許可のもと転載)

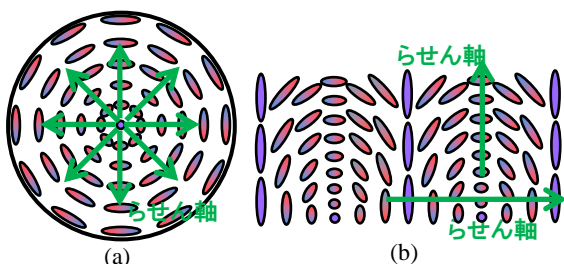


図 3: (a)double twist 構造と(b)表面誘起ねじれ構造 これらの液晶滴の構造を解析したところ、基本構造としては同心円型、および縞状液晶滴は単一ねじれ構造(図 1)を、ラグビー型および

十字型液晶滴はらせん軸が二次元的に放射状に分布する二重ねじれ構造(図 3(a))を有していることが判明した。また、前述の通りこれらの液晶滴は $2R \sim P$ の条件で構造転移を起こすが、これは液晶の配向弾性エネルギーの競合に関する議論から、よく説明されることが分かった。さらに、同心円型および縞状液晶滴は基本構造を単一ねじれとしながらも、それに直交する方向にも配向場がねじれていく、表面誘起ねじれ構造を同時に有していることが判明した(図 3(b))。

(2) 液晶滴内のらせん構造と熱流駆動回転運動の関係

(1)に示した 4 種の液晶滴にして温度勾配を印加したところ、同心円型、縞状、およびラグビー型液晶滴においては回転運動が駆動されたが、十字型においては回転を確認できなかった(図 4)。このとき、各液晶滴の構造と温度勾配印加方向を対応させると、回転する上記 3 種の滴は勾配方向に平行ならせん軸を有するが、回転しない十字型液晶滴においては全てのらせん軸が温度勾配方向と直交することが分かった。これに加えて、回転速度は勾配方向に沿った方向のねじれが強まるにつれて加速していることが判明した。以上の結果は、熱流駆動回転運動が温度勾配方向に平行ならせん構造によって効果的に駆動されている、ということを示唆している。

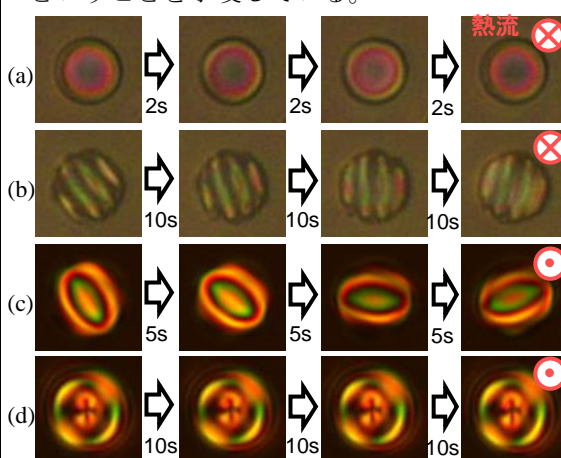


図 4: 4 種の Ch 液晶滴における熱流駆動回転 (a)同心円型、(b)縞状、(c)ラグビー型、(d)十字型 ((a)(b)は参考論文[5]より、王立化学会の許可のもと転載、(c)(d)は [雑誌論文] [2]より転載)

(3) 熱流駆動回転と対流構造

これまでの研究で、I+Ch 共存状態において液体中に分散した Ch 液晶滴には、温度勾配印加によって回転運動が駆動されることが分かった(図 5(a), 6)。その一方で、試料全体が Ch 相に転移した状態で温度勾配を印加しても、回転はほとんど誘起されない。このことより報告者は、I+Ch 共存状態にあることが、回転を駆動する上で重要な条件になっている可能性がある、と考えた。この推測の是非を検証するため、液晶滴の系と同じ共存状態にあるものとして、Ch 液晶中に液滴が分散した系を作

製し温度勾配を印加、回転運動を誘起させることを試みた (図 5(b))。

Ch 液晶中で液滴を作製したところ、液滴内部にさらに液晶滴が形成され、そこに渦巻き状の組織が観察された。これに対して温度勾配印加を印加すると、組織に回転運動が誘起された (図 7)。このとき、回転の挙動を Ch 液晶滴の系におけるそれと比較したところ、2つの系でらせんの巻き方向、および温度勾配印加方向を揃えた条件下で、回転の方向が反転することが判明した (図 6,7)。

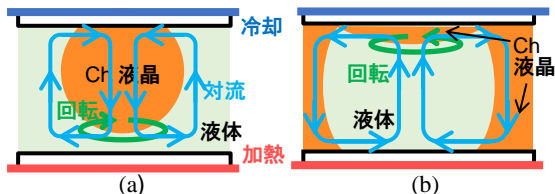


図 5: 系の概略図 (a)液体中の Ch 液晶滴 (b) Ch 液晶中の液滴

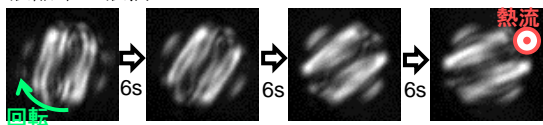


図 6: 液体中に分散した Ch 液晶滴における熱流駆動回転運動 組織が時計回りに回転。

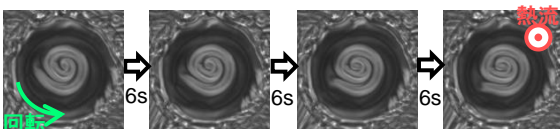


図 7: Ch 液晶中に液滴を分散させた系における熱流駆動回転運動 組織が反時計回りに回転。

上記の回転方向反転の理由を解明するため、系の流動場を蛍光退色法によって解析した。その結果、温度勾配印加時には液滴、液晶滴の両方の系において滴を核とした対流構造が誘起されていること、加えてその流動方向は液滴の場合と液晶滴の場合とで反転することが判明した (図 5(a)(b))。以上の結果は、Ch 液晶滴における熱流駆動回転運動は、温度勾配によって誘起された物質流によって誘起されている、ということを示唆している。

(4) オリゴマー溶媒中に分散した Ch 液晶滴の熱流駆動回転

(3)における結論が正しいとすると、Ch 液晶滴の熱流駆動回転運動においては、温度勾配印加時に滴内部を流れている物質が、回転の挙動に大きく寄与を与えらる。これまでの研究においては、(1)で述べた通り液晶滴は棒状液晶分子の混合系の I+Ch 共存状態において作製されていた。よって、滴内外を構成する物質は両方とも液晶分子であり (図 8(a))、温度勾配印加時に流れている物質も当然全て液晶分子である。ここで報告者は、液晶分子とわずかに混ざり合う (数 10wt.%程度) フッ素鎖系オリゴマー-PF656 を溶媒として、これの中に液晶滴が分散した系を作製した (図 8(b))。これに対して温度勾配を印加した結果、図 9 に示すように(2)(3)で示した系と同様に回転運動が誘起されたが、その回転速度は

これまで報告されてきたものよりも 1-2 桁程度速いことが判明した ([雑誌論文] [1])。このように、液晶滴に溶け込む溶媒側の物質を変えることで回転速度が大きく変化した、という実験事実は、上記の「物質流が熱流駆動回転の原因である」という仮説とよく整合している。加えて、溶媒側を液晶と異なる物質にしたために、温度勾配印加時における液晶滴の安定性が向上した。以上の結果は、適切な試料の選定によって、回転の高速化、高効率化、安定化といった種々の目的に応じて系をより最適化できることを示唆している。

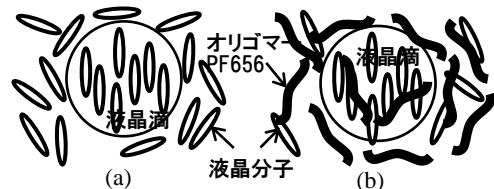


図 8: 系を構成する物質概略図 (a) (1)-(3)の系 (b) (4)の系

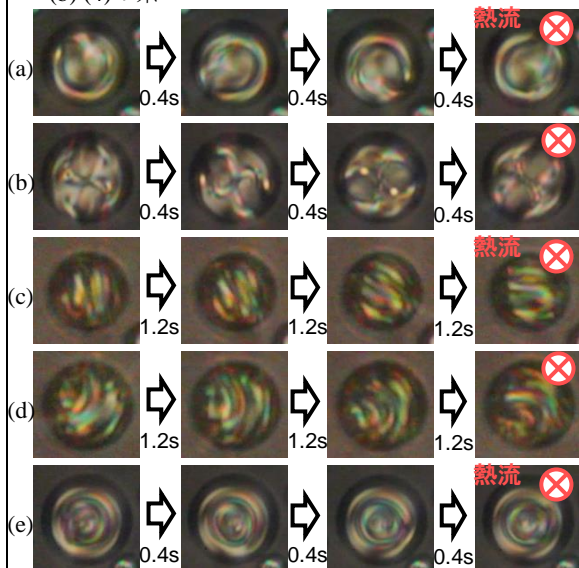


図 9: オリゴマー溶媒中に分散した Ch 液晶滴における熱流駆動回転 (a)U字型、(b)8の字型、(c)-(e)コイル状液 a 晶滴 コイル状はさらに(c)垂直タイプ、(d)傾斜タイプ、(e)平行タイプに分類 ([雑誌論文] [1]より転載)。

さらに、オリゴマー溶媒中に分散した液晶滴においては、これまで報告されて来なかった非平衡現象が新たに観察された。らせんピッチ長が滴直径より十分に短いときは滴内に縞状の組織が発現するが、(図 9(c)-(e)、コイル状液晶滴) このとき印加する熱流に応じて縞模様に変化し、構造間のスイッチングが起こることが分かった。熱流が小さいときは(c)(d)に示す垂直および傾斜タイプが、大きいときは(e)に示す平行タイプが回転を伴いつつ発現した。この液晶滴の構造を解析したところ、基本的には単一ねじれ構造が液晶滴中に埋め込まれた状態にあり、垂直、傾斜、平行タイプにおいてはそれぞれ、らせん軸に対して熱流の方向が直角、傾斜、平行という関係にあることが判明した。このことは、印加した熱流が小さいときはガラス基板との相互作用のため基板に対してらせん軸が垂直な、あるいは傾

斜した状態が好まれるが、熱流が大きくなるにつれてらせん軸が温度勾配と平行になるように構造が組み変わることを意味する。

(5) 総括

本研究最大の成果は、Ch 液晶滴における熱流駆動回転運動が、温度勾配印加によって誘起される物質流によって駆動されているであろう、ということを示したことにある。すなわち、上記回転運動は温度勾配 - 力学運動間の直接的な coupling が原因ではなく、流動を介した間接的な coupling に起因している可能性が高い。また、液晶滴が温度勾配に対して平行ならせん軸を有するときに回転が効果的に駆動されている、という(2)で得られた知見と組み合わせると、物質流がらせん構造をそれと平行に通ることで回転が駆動されている、という結論が得られる。このように、物質流が Ch 液晶のようなキラリティを有した液晶（キラル液晶）を通り抜けることで回転が生じる、という事象は既に液晶単分子膜の系において報告されている[6]。この現象は直感的には、物質流がキラル液晶を透過する際、キラル液晶分子がその鏡映対称性の破れた形状からプロペラのように回転するものとして理解されている。本研究における Ch 液晶滴の回転運動も、大枠としてはこれに類似のものと捉えることができる。すなわち、液晶滴内にプロペラのような構造が埋め込まれていて、それが温度勾配印加によって生じた物質流を受けて回転した、という直感的な描像によって一連の現象を統一的に理解できる。このレベルにおいては、現象の機構がよく説明できており、本研究の目的がよく達成されていると言える。

しかしながら、課題も多い。まず、上記の説明は直感的な解釈であり、科学的な厳密性にやや欠ける。液晶滴内部の何が（ミクロな分子形状か、あるいはらせん状のマクロな配向場か）プロペラに対応していて、それが物質流とどのような相互作用をして回転を生じさせているのか、未だ明確なモデルを立てられていない。また、液晶滴をプロペラと捉えること自体にも、問題が無いとは言えない。プロペラが剛体であるのに対して液晶滴は複雑流体であり、変形や内部流動を考慮に入れたうえで現象を捉える必要がある、と報告者は考えている。本研究課題の最終年度には、これらの効果を取り入れつつ、現象を理論的に解析する試みも行ったが、残念ながら完成には至らなかった。

したがって、Ch 液晶滴の熱流駆動回転運動は、今後も解析を続けるべき研究対象である。その際、(4)で示したようにより高効率、安定に回転を駆動できる系を創製できたことは、研究の展開という観点から大きな意味合いを持つ、と報告者は考える。実際、こうして回転が高速化、安定化した結果、これまでに見られなかった熱流の大きさによる構造間のスイッチングという新規な現象が観察された。こう

いった現象も液晶滴の回転運動と強く相関があると考えられ、その機構を深く理解する上で重要なヒントになるであろうと、期待される。

引用文献

- [1] O. Lehmann, *Ann. Phys.* **2**, 649 (1900).
- [2] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1993) 2nd ed.
- [3] F. M. Leslie, *Proc. R. Soc. Lond. A* **307**, 359 (1968).
- [4] P. Oswald and A. Dequidt, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 217802 (2008).
- [5] J. Yoshioka, F. Ito, Y. Suzuki, H. Takahashi, H. Takizawa and Y. Tabe, *Soft Matter* **10**, 5869 (2014).
- [6] Y. Tabe and H. Yokoyama, *Nat. Mater.* **2**, 806 (2003)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- [1] J. Yoshioka and F. Araoka, “Topology-dependent self-structure mediation and efficient energy conversion in heat-flux driven rotors of cholesteric droplets”, *Nat. Commun.* **9**, 432 (2018) 査読有
- [2] F. Ito, J. Yoshioka and Y. Tabe, “Heat-driven Rotation in Cholesteric Droplets with a Double Twisted Structure”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 114601 (2016) 査読有
- [3] J. Yoshioka, F. Ito and Y. Tabe, “Stability of a double twisted structure in spherical cholesteric droplets”, *Soft Matter* **12**, 2400 (2016) 査読有

〔学会発表〕(計26件)

- [1] 吉岡 潤、荒岡 史人、「コレステリック液晶ピラー中を伝播する電気駆動配向変形波が誘起する回転構造体」第7回ソフトマター研究会(2018)京都大学・北部研究総合棟(京都市)(招待講演)
- [2] Jun Yoshioka and Yuka Tabe, “Heat-driven micro turbines with cholesteric droplets” 3rd Asian Conference on Liquid Crystals, (2017) 台湾、台南(招待講演)
- [3] Jun Yoshioka and Yuka Tabe, “Rotational behavior in cholesteric liquid crystalline droplets under temperature gradient”, EMN meeting on Droplets 2016 (2016) Spain, San Sebastian (招待講演)
- [4] Jun Yoshioka and Yuka Tabe, “Heat-driven rotation in isotropic-cholesteric coexistence system”, EMN meeting on Liquid Crystal 2016 (2016) USA, Orlando (招待講演)

(他22件)

〔図書〕(計0件)

該当なし

〔産業財産権〕

該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉岡 潤 (Jun Yoshioka)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員

研究者番号：50708542

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし

(4)研究協力者

多辺 由佳 (Yuka Tabe), 伊藤 文哉 (Fumiya Ito), 荒岡 史人 (Fumito Araoka)