

多辺由佳研究室

1. キラル気体透過によるアキラル液晶分子の集団回転

1-1. 研究背景

棒状の低分子からなる液晶相の一つに、分子が長軸を一定角度傾けて層状に積み重なった、スメクチックC (SmC) と呼ばれる相がある。厚さを数ナノメートルから数十マイクロメートルまで自在に制御でき、また分子1層という極薄状態でも液晶特有の光学異方性を示すことから、機能性超薄膜として利用されている。このSmC相に少量(数パーセント程度)のカイラルドーパントを加えると、カイラルSmC相、別名SmC*相となる。SmC相とSmC*相との違いは鏡映対称性の有無だけであるが、SmC相が常誘電であるのに対しSmC*相は強誘電性を示し、またC*相では層の法線方向に沿って分子長軸の方位角が螺旋状に振じれるという特徴を持つ。カイラリティの効果はこのような静的構造だけでなく非平衡状態でも見られ、その一つが、SmC*相の層法線方向に物質の流れを与えた時に生じる液晶分子集団歳差運動である。我々はこれまで異なる化合物で構成されるSmC*相に様々な蒸気を透過させ、液晶分子の一方向回転が物質の組み合わせによらない普遍的な現象であることを示した。この交差相関は、質点の弾性衝突のような単純なモデルでは説明できず、現象論が与えられているが、ミクロなメカニズムは未だ解明されていない。本研究では、物質流からトルクへの変換機構を探るヒントとなる実験として、「アキラなSmC相の薄膜にキラな気体を透過させた時に一方向回転は起きるか」という問いに取り組んだ。

1-2. 実験手法

室温近傍の広い温度域でSmC液晶相をとるフェニルピリミジン系混合液晶を用いて、100 nm~1000 nmの厚さの薄膜を作製した。透過させる気体には、リモネン(+)と(-)及び乳酸(L-とD-)を用いた。+と-, LとDはキラリティ反転を意味する。実験に用いた自作の系を図1に示す。液晶化合物を金属薄板にあけた直径1 mmの穴に張り、前述の気体を透過させたときの配向を偏光顕微鏡で観察した。また膜内の流動場を調べるため、トレーサーとして直径10 μ m程度の微粒子を膜に分散させ、その動きを同時に追跡した。

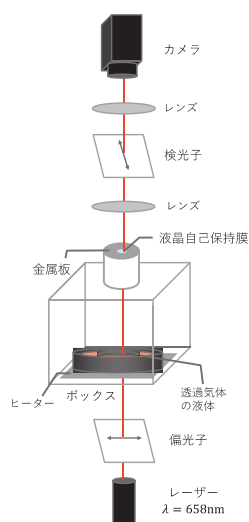


図 1：実験系の概略図

1-3. 実験結果

最初に参照実験として、SmC膜に水蒸気及びエタノール蒸気を透過させ、アキラル液晶－アキラル透過気体の組み合わせでは回転が起きないことを確認した。

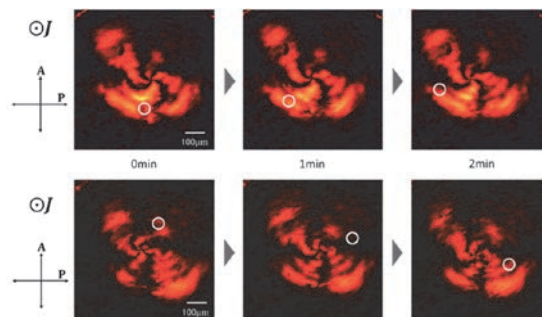


図2: リモネン(-) (上段), L-乳酸(下段)を透過させた時の液晶膜の偏光顕微鏡像(左から1分ごとの時間経過)。膜厚はいずれも148 nm。白丸で囲われているのはトレーサー粒子。

図2にリモネン(-)およびL-乳酸を透過させた時の、SmC膜の偏光顕微鏡像を示す。円形の穴に張られた膜は、金属と接する円周上での配向規制(アンカリング)と配向弾性との競合により、中心に配向欠陥を持つスパイラル配向をとる。この膜にリモネンおよび乳酸を透過させた前後で、配向場の変化はほとんど見られなかった。一方、気体透過中のトレーサー粒子を追跡したところ、図2で確認できるように、リモネン(-)とL-乳酸どちらの場合にも時計回りの流動場が生じていた。ここで観察された一方向回転が、SmC*膜で見られる流れとトルクの交差相関と同様の現象であるとするれば、液晶の配向ベクトル $\mathbf{n}$ にかかるトルクは、以下の式にしたがうと予想される。

$$\tau = v c \times (n \times J) \quad (1)$$

α はSmC相で定義される、配向ベクトルを層面に射影した単位ベクトルで、 J は単位面積・時間あたりの気体の透過量を表すベクトルである。 ν は交差相関係数で、カイラリティ反転によって符号を変える。アキラルな液晶とキラルな透過気体の組み合わせでも(1)式が成立するかを調べるため、気体のカイラリティを反転させて、リモネン(+)およびD-乳酸を同じ膜に透過させた。結果は予想に反し、いずれの気体でもトレーサー粒子の有意な一方向回転は確認されなかった。リモネン(-)とL-乳酸を透過させた時の時計回りの渦流の発生は、100回近い試行において観察され、再現性がある。しかしカイラリティ反転が成立しなかったため、観測された時計回りの渦流が環境要因による熱揺らぎもしくは平衡状態に向かう過渡的な動きである可能性を考え、長時間観測を行った結果を図3に示す。平衡状態をみるため、気体透過開始から1時間経過した時点まで待ち、そこから30分間以上にわたりトレーサー粒子を追跡した結果、一定の角速度での膜中心周りの安定

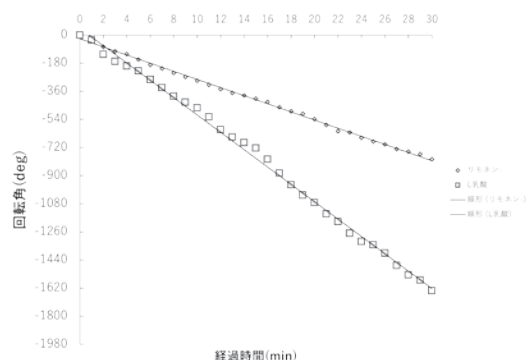


図3：リモネン（-）とL-乳酸透過時のトレーサー粒子の位置（角度）の時間変化

な回転を改めて確認した。現時点で、カイラリティ反転に対して渦流が逆転しない理由は断定できないが、一つの可能性を後述する。図3は回転が動的平衡状態であることだけでなく、リモネン（-）とL-乳酸では透過による回転効率が異なることも示している。透過量と発生する渦流の速さの関係を調べた結果を下表に示す。単位面積・時間で同じモル数の気体が膜を透過した場合、L-乳酸の方がリモネン（-）よりも1桁近く大きなトルクを発生させている。分子量はリモネンが乳酸の1.5倍大きいことから、トルクの発生は単純な運動量変換によるのではなく、液晶分子と気体分子の化学的な相互作用が関与していることが示唆される結果となった。

表1：SmC液晶とリモネン（-）及びL-乳酸との交差相関係数

	リモネン-	L-乳酸
$\nu \left(10^6 \frac{[\text{Pa} \cdot \text{s}]}{[\frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{m}^2}]} \frac{[\frac{\text{rad}}{\text{min}}]}{[\frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{m}^2}]} \right)$	7.03	67.1

1-4. 考察

アキラルなSmC相の膜にキラルな気体を透過させることで一方方向の渦流が生じること自体は、再現性よく確かめられたと考えている。しかしSmC*相の膜にアキラルな気体を透過させた時とは異なり、透過気体のカイラリティを反転させてもトルクは逆転しなかった。この原因として、マイクロ交差相関によるトルクが大きい場合、配向振じれによるマクロキラルリティが回転方向を決める可能性が考えられる。SmC相は分子キラルリティを持たないが、界面アンカリングと配向弾性によって、膜全体として一方方向に振じれた配向場を持つ。先行研究では、振じれた配向を有するネマチック滴に熱流をながすと、熱流を軸として滴の一方方向回転が生じることが報告されている。ただし、アキラル液晶の配向振じれの向きは確率的に決まるものであり、本実験で見られたように常に時計回りのみに回転するという結果は説明できない。分子キラルリティおよび配向場の振じれの他に、この交差相関に関与する因子を探索することが今後の課題である。

2. 熱流によるクロモニック液晶滴の一方方向回転

2-1. 研究背景

気体透過によるキラル液晶の集団回転は20年ほど前に見出されたものであるが、同じ現象論で記述される熱流駆動にコレステリック液晶滴の回転は、1世紀以上前から知られている。これは、等方相と共存するコレステリック液晶に温度勾配を与えると、滴の配向が熱流を軸に一方方向回転するという現象でLehmann効果と呼ばれる。100年以上研究されているにも関わらず、この機構も未だにわかっていない。さらに、共存状態でしか見られないという制約のため、実験が制限されるだけでなく、応用も難しい。そこで我々は、天然色素を水に溶解して得られるクロモニック液晶を水中に分散させ、これに温度勾配を与えて熱流駆動で一方方向回転させりことを本研究で試みた。クロモニック液晶は安価で環境にも優しく、水中に分散した状態なのでソフトモーターとしての応用もしやすいと考えた。

2-2. 実験系

液晶試料として、Cromolyn Disodium Salt Hydrate (CDSH) を10 wt%純水に溶かしたものを用意し、カイラルドーパントとしてL-AlanineおよびD-Alanineをそれぞれ1 wt%加え、カイラル液晶滴を作製した。これを2枚のガラスにはさんで、自作の装置で上下に温度勾配を与えながら、偏光顕微鏡で観察した。

2-3. 実験結果

図4に観察結果の一例を示す（印加している温度勾配は $\sim 1^\circ\text{C}/\text{mm}$ ）。L-Alanineをドーブした滴の配向は時計回りに、D-Alanineをドーブした滴の配向は反時計回りに回転していることがわかる。温度勾配の向きを逆転させると回転も逆になり、Lehmann効果の特徴が確かめられた。（参照実験としてAlanineをドーブしないネマチック滴にも温度勾配をかけ、一方方向回転が起きないことを確認した。）回転が交差相関で駆動されている場合、回転速度が温度勾配（熱透過量）に比例すると予想し、温度勾配を系統的に変化させて回転速度を調べた。しかし同じ条件で測定して

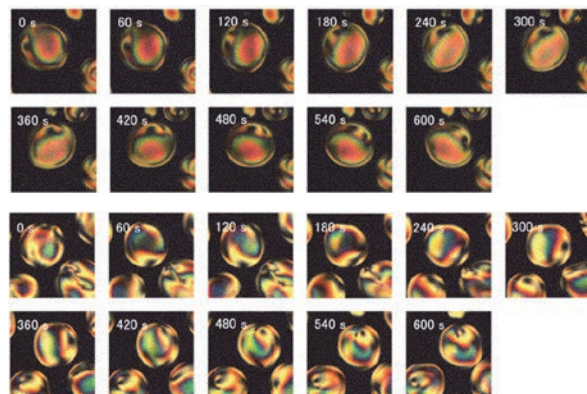


図4：（上）L-AlanineをドーブしたCDSH滴に $1^\circ\text{C}/\text{mm}$ の温度勾配をかけたときの時間変化。（下）同じ条件下のD-Alanineドーブ滴。

いるにもかかわらず回転速度のばらつきが大きく、速度は温度勾配に対して単調増加傾向は示すものの、線形とはいえない結果となった。大きな温度勾配をかけると滴の配向場が不安定になり、テクスチャが不規則に変化して回転速度を決めるのが難しい。今回用いたCDSHクロモニック液晶の配向弾性が小さく、配向を保持できないことが原因と考えられる。ただし、一般的なシアノビフェニル液晶で構成されるコレステリック液晶滴が等方相と共存状

態で熱流駆動回転を示すときに比べ、回転効率が高いことがわかった。この特徴は、応用には有利である。

結論として、本実験で、カイラルなクロモニック液晶滴が熱流駆動で一方向回転すること、カイラリティの反転および熱流方向の反転によって回転は逆転すること、を示した。今後はクロモニック液晶の配向構造を安定化させて定量性を向上させ、水中で機能する温度センサーとしての応用展開を目指す。

講演・発表

Y. Tabe “Chemo-mechanical Coupling of Cholesteric LC Droplets Embedded in Langmuir Monolayers” Gordon Research Conference on Liquid Crystals, New Hampshire (USA), June 25- July 1, 2023 (Invited)
Y. Tabe “Thermo-Mechanical and Chemo-Mechanical Couplings in Chiral Liquid Crystals” The annual meeting of Tiwan Liquid Crystal Society, Tiwan, December 15, 2023 (Invited)
池ノ谷健太郎, 多辺由佳 “Dielectric properties of induced smectic phases by mixing two nematic compounds” 2023年度日本液晶学会討論会, 東京理科大学, 2023年9月7日, 若葉賞受賞