

多辺由佳研究室

カイラルクロモニック液晶を用いたサーモセンサーの開発

1. 研究背景

我々のグループでは、カイラルな液晶に温度勾配を与えた際に誘起される、液晶の一方向回転現象を研究している。Lehmann効果と呼ばれるこの現象は、熱流（軸性ベクトル）がトルク（擬ベクトル）に直接変換される珍しい交差相関であり、熱力変換デバイスとしての液晶の新応用につながる事が期待されている。これまでに我々は、熱流により一方向回転するカイラルネマチック液晶滴の運動の解析とその制御に成功している。2024年度はさらなる応用展開を目指し、材料をサーモトロピック液晶化合物から、環境への負荷が小さいロトロピック系に変更することを試みた。具体的には、まず食品添加物として用いられる天然色素を適切な濃度で水に溶かし、これにアミノ酸の一種であるアラニンをドーパントとして添加し、カイラルクロモニック液晶を作製した。得られた液晶化合物を油中に少量加えて攪拌し、微小滴として分散させた。油中に温度の不均一があれば、局所的な温度勾配に比例した速度でカイラルクロモニック液晶滴が回転することが予想される。その際の回転速度から温度分布を可視化できると考えて、以下の実験を行った。

2. 実験手法

2-1. 試料調整

クロモニック液晶を構成する水溶性色素には、Cromolyn Disodium Salt Hydrate (CDSHと略する)を用いた。CDSHの濃度を調整して水溶液を作製したところ、14 wt%の濃度で、室温付近の広い温度域においてネマチック相が出現した。このネマチック相にカイラリティを付与するため、D-alanineまたはL-alanineを0.5~2 wt%添加した。得られたクロモニックカイラルネマチック液晶をシリコンオイル50 cSt（信越化学）に10 wt%濃度で加えて攪拌し、分散液を100 μm 間隔をあけた2枚のガラス基板間に封入した。2枚のガラス板の表面には、親水性の液晶滴がガラス表面に吸着するのを防ぐため、AGC社のCYTOPをコートした。また流動場を測定する際には、試料に直径2~3ミクロンの微粒子を加えた。

2-2. 実験装置

液晶の組織およびその回転の観察にはBX51（Olympus）を用いた。また試料に温度差を加えるため、温度制御装置を自作した。精度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ である。セル内の液晶滴の三次元分布観察には、Nikon社のC2共焦点顕微鏡を用いた。

3. 実験結果と考察

図1に、24 mK/ μm の温度勾配を試料に与えた時の、液晶滴（D-Alanine添加、直径 $\sim 50 \mu\text{m}$ ）の偏光顕微鏡像の時間発展を示す。この条件下では、滴の組織が反時計回りに回転した。このときの流動場を可視化するため、試料に微粒子を加え、滴表面に吸着した粒子の動きを追跡した。そ

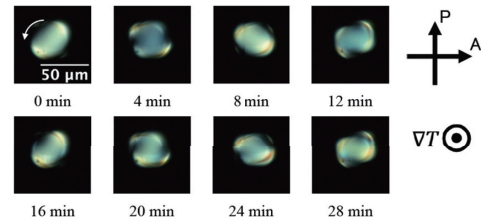


図1：温度勾配（紙面表から裏に熱流が流れる方向）を与えたときのクロモニック液晶滴（D-Alanine添加）の偏光顕微鏡像。およそ16分で半回転。滴内の配向場はほぼ一様。

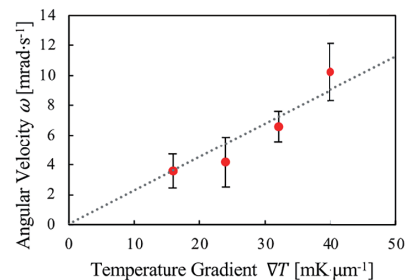


図2：クロモニック液晶滴の回転速度の温度勾配依存性

の結果、滴内の組織が回転する際には、粒子もまた滴中心の周りを組織と同じ方向に同じ角速度で回転することが確かめられた。すなわち、液晶分子は重心位置を変えずに向きを回転させているのではなく、滴全体として剛体回転していると判断できる。次に温度勾配 ∇T を変化させ、直径35~45 μm の滴の回転角速度 ω を追跡した。数十個の滴の平均角速度を調べた結果を図2に示す。図より明らかに、 ω と ∇T は線形関係にある。現象論では、カイラルな液晶に熱流がながれるときに誘起される分子集団回転の角速度 ω は、次式で与えられる。

$$\gamma\omega = \nu n \times (n \times \nabla T) \quad (1)$$

γ は回転粘性係数、 ν は熱と力の結合定数である。アキララな系では ν はゼロであり、カイラルな系では ν の符号がカイラリティ反転で逆転する。図2で、クロモニック液晶でもサーモトロピック液晶と同様に ω と ∇T の線形性が示されており、対称性から導かれた(1)式が、材料を問わずに成り立っている。以上のことから、クロモニック液晶滴を疎水性の液体に分散させて滴の角速度を測定することにより、液体内の温度分布が可視化できることがわかった。天然由来であるクロモニック液晶の材料構成から、本系は生体への応用が可能であり、汎用性の高いサーモセンサーへの展開が期待できる。

電荷移動型二液晶の混合による誘起スメクチック相の静的・動的物性

1. 研究背景

電子吸引性の液晶化合物と電子供与性もしくは中性の液晶化合物を適当な比率で混合すると、両者に電荷移動が生

じて、元の液晶よりも高秩序のスメクチック液晶相が出現する場合がある。我々のグループではこれまで、誘起相と呼ばれるこの混合液晶を対象に、静的な構造と誘電特性を調べてきた。その結果、構造・誘電緩和については、単体からなる同じ高秩序液晶相に比べ、大きな違いはないことがわかった。一方、マクロな粘性（流動性）は、単体の同じ相よりも混合液晶の方が大きいことを示唆する現象がみられていた。そこで2024年度は、混合液晶のマクロな粘性を定量測定することを目的に、誘起ネマチック液晶を対象として、粘性と誘電緩和時間を測定した。

2. 実験手法

ドナーとなる液晶ネマチック化合物にはMBBA, EBBA, 7AB7を、アクセプターとなる液晶化合物には5CB, 8CBを用いて、各組合せで混合液晶を作製した。誘電緩和実験にはLCRメーターを用い、100Hz-1MHzの周波数帯で測定を行った。誘電緩和実験用セルは、表面に垂直配向処理を施した2枚の電極付ガラスを20 μm のスペーサーを挟んで向かい合わせ、ガラス間に液晶試料を注入して作製した。この条件下で液晶は分子長軸をガラス基板に垂直に配向するので、電場印加によって分子短軸周りの回転緩和時間が測定される。一方、マクロな粘性評価には、試料に微粒子を分散させてブラウン運動を観察・解析する粒子追跡法を用いた。

3. 実験結果と考察

図3に、5CB-MBBA混合系の相図を示す。本稿ではドナー（この場合はMBBA）のモル比を ϕ で表す。等方相（Iso相）-ネマチック（N）相の転移点が $\phi=0.6$ で極大となり、この比率で高秩序相のSmB相領域が拡大する。高秩序相の発現が電荷移動によることから、この比率 $\phi=0.6$ で最も移動量が大きくなると予測し、これを見積もるため、準備実験としてIR測定を行った。得られた5CBのシアノ基、MBBAのシッフ塩基それぞれの吸収波数ピークを図4の（a）と（b）に示す。吸収波数はCT量に対して単調に低波数シフトするので、図4から、予想通り5CB-MBBA分子間での電荷移動量が $\phi=0.6$ 付近で最大となることが確認された。

以上の予備的な結果を踏まえて、混合比 $\phi=0.4\sim 0.8$ の

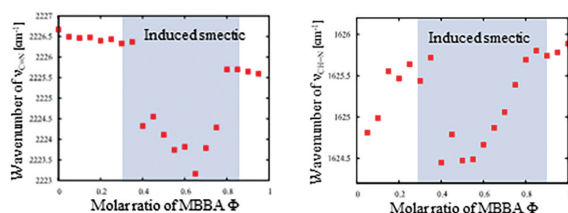


図4：5CB-MBBA混合液晶における
（a）5CBのCN基、（b）MBBAのCH=N基のIR吸収波数

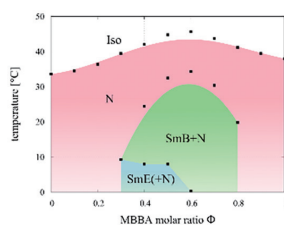


図3：5CB-MBBA相図

試料を用い、誘電緩和測定を行った。結果を図5に示す。ドナーであるMBBAの比率が高くなるほど、緩和時間は単調に遅くなっている。ネマチック-SmB相転移点直下の温度で比較すると、緩和時間は、 $\phi=0.3$ で $\tau=4\times 10^{-6}[\text{s}]$ 、 $\phi=0.8$ で $\tau=3\times 10^{-5}[\text{s}]$ となり、両者に1桁の差があることがわかった。相図およびIR測定から、分子個々の回転運動は分子間の電荷移動量に対して単調に遅くなると予想していたが、緩和時間は電荷移動量が最大となる $\phi=0.6$ 付近では極大をとらず、両者は単調な関係にはないことがわかった。

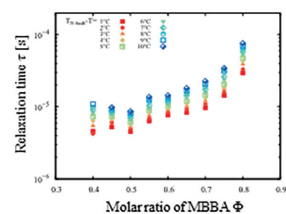


図5：5CB-MBBA誘電緩和時間
温度はN-SmB転移温度からの差。

次にマクロ粘性を測定した結果を図6に示す。試料内に分散させた微粒子のブラウン運動を追跡し、平均二条変位から粘性係数を求めた。比較のため、5CB単体と $\phi=0.2$ で混合した5CB-EBBAネマチック相における粘性係数を、それぞれ赤と青で示している。

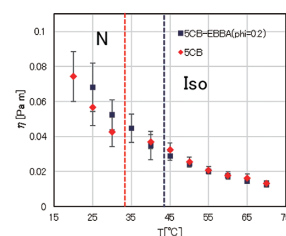


図6：5CBおよび5CB-EBBA（ $\phi=0.2$ ）混合液晶の粘性係数

混合液晶のネマチック相の粘性係数は、単体のネマチック相より1.5倍程度大きくなった。しかしこの差は小さく、試料調整の際に感じるほどの違いはなかった。

2つの粘性測定の結果は、いずれも予め予想していた内容に反するものとなった。これらについて、現時点では以下のように考察している。まず電荷移動量と分子の回転緩和時間が単調関係にはないことについては、緩和時間をより大きく支配する他の要因があると考えられる。その候補は分子パッキングである。5CBとMBBAを比較すると、5CBの方が分子長が長いので、MBBAの比率が増すほどスメクチック相では分子密度が高くなることが確かめられている。密度の増加によって分子回転が阻害され、緩和時間が長くなる効果が電荷移動による集合化よりも大きいことが考えられる。2つ目の結果である、混合液晶でもマクロな粘性係数が単体とほぼ同じ、については、ブラウン運動による解析では全体の流動性の議論には不十分であることが考えられる。混合液晶中にはネットワーク構造が形成されている可能性があり、ネットワークの網目サイズが粒子より大きい場合、ブラウン運動には構造形成が影響しない可能性がある。今後、別の手法で粘性測定を行って、電荷移動混合液晶の動的物性を明らかにしていく予定である。

【参考文献】

- [1] 渡嘉敷 晴, 2024年度修士論文
- [2] 池ノ谷健太郎, 2024年度修士論文

講演・発表

Y. Tabe “Rotation of Chiral LC Droplets Dispersed in Immiscible Solvents under Temperature Gradient” Japan-Italy Liquid Crystal Workshop 2024, Miyazaki (Japan), Sep 4 - 9, 2024 (Invited)
多辺由佳 “線形流が駆動するカイラル液晶の回転” 第75回コロイドおよび界面化学討論会, 仙台, 9月17-19日, 2024年(キーノート講演)
Y. Tabe “Unidirectional Rotation of Cholesteric and Chiral Chromonic LC Droplets under Temperature Gradient” IIS symposium Soft and Liquid Matter Physics (SLMP2025), Tokyo (Japan), March 10 - 13, 2025 (Invited)
渡嘉敷 晴, 新倉 征, 多辺由佳 “油中に分散させたカイラルクロモニク液晶滴の温度勾配下における回転” 富山, 9月11-13日, 2024年(虹彩賞受賞)