

研究課題別研究評価

1. 研究課題名： 二次元液晶性水面上単分子膜の光誘起非平衡ダイナミクス
2. 研究者氏名： 多辺 由佳
3. 研究のねらい

本さきがけ研究 21 に応募する少し前に、我々は、両親媒性アゾベンゼン誘導体が形成する 2 次元液晶性水面上単分子膜（ラングミュア膜）に、時空間的に一様に微弱（ \sim 数 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）な青緑波長域の偏向光を照射すると、アゾベンゼンの光異性化と液晶性とが強く結合して、分子配向の連続波やソリトンが自発的に発生するという非平衡パターン生成現象を見出ししていた。これは、光異性化による分子レベルの摂動が、液晶性を介して時空間スケールを超えてコヒーレントに増幅され、巨視的な配向波・ソリトンに至る劇的な現象であり、光のみを駆動力とした凝縮系の新しい非平衡・非線形現象として注目されていた。しかし現象自体の明瞭さに反し、2 次元液晶そのものは我々が見出した新しい相であり、物性的にも未解明な部分が多く光誘起配向波やソリトン生成のメカニズムはまったく分かっていなかった。凝縮系に特有の階層的な非線形現象過程、更に液晶性の本質にも関わってくる、光誘起配向波の機構解明を研究の主題とした。

4. 研究結果及び自己評価

4-1 研究結果

・完全密閉型超低ドリフトラングミュアトラフの設計と製作

下相水のドリフト・フローを押さえ、完全に膜分子の配向の動きだけを見るために、完全密閉型で偏光顕微鏡を組みこんだトラフを設計し、自身で工作した。組みこんだ 2 台の偏光顕微鏡により、分子配向の方位角分布とティルト角分布を同時に観察できる。水面高さは自動調整で、顕微鏡の焦点等すべて自動合わせにした。このトラフにより、これまでとは各段にドリフトが押さえられ、また毎回微調整をする必要が無く、精度の高い実験ができるようになった。

・二次元液晶における分子配向方位角とティルト角の時空間相関

自作した 2 組の顕微鏡で、まずは静状態で自発的に形成される縞状パターンを観察した。その結果、自発的パターンは分子配向の方位角とティルト角が互いに協調しあって空間変化した結果、安定化されていることが確かめられた。2 つの角度の結合は非線形で、ティルト角変調は方位角に対して 2 倍の周波数を持つことがわかった。その理由は、角度変調は密度変調を伴ない、この密度変調もオーダーパラメータとして 2 つの角度変調にカップルしているためと考えられる (1)。

・光誘起配向波発生条件 - 対称性・次元・外部変数 -

配向波発生時のティルト角・方位角同時観察により、これら 2 つの非線形結合は、静的パターン形成の時とは違って、ダイナミクスに寄与していないことが明らかになった。配向波は、方位角のみの周期的振り子運動で伝搬されて、ティルト角は時空間変化しない。したがって、ティルト角の自由度は配向波の要因の 1 つにはなっていないことが新たに分かった。

次に次元性の寄与を調べるため、同じ 2 次元液晶だが上下ともに空気で挟まれた液晶自己保

持膜 (free standing film) を対象に、同じアゾベンゼン分子を用いて光照射実験を行った結果、自己保持膜では配向波が発生しないことが確認された。すなわち、気水界面という上下の非対称性が、配向波発生に必要なことがわかった。

次に配向波発生時の方向及び速度と、膜の温度・圧力及び励起光の性質との関係を調べた。その結果、以下の事実が確認された。波は励起光が直線偏光でなければ伝播しない。波の方向は励起光の偏光方向と境界条件で決まっている。ただし、偏光を 90 度回転すると波伝播方向は 180 度回転するという非線形な関係が見られる。配向波の速度は、膜の圧力にはほとんど依存しない。波の速度は温度に比例して増加。速度は励起光の強度にも比例して増加する。

波の速度と温度・密度の関係は、配向拡散の温度・密度依存性と類似している。ここから、配向波は液晶膜が元々持っている配向揺らぎのあるモードが、条件がそろったことで顕在化したものと考えられる。

・疎水性分子（両親媒性ではない）が作れる水面上単分子膜

本さきがけ研究 21 の副産物として、安定かつ均一な水面上単分子膜を作るのは教科書に書かれているような両親媒性分子だけではないことを、実験をしている中で見出した。両末端を長鎖アルキルではさまれた疎水性の分子も、バルクで液晶相を持つ場合には、水面上に展開出来ることが分かったのである。この発見により、用いることの出来る分子の種類が大きく増加した。更に、両親媒性分子と違い、液晶オイルの単分子膜は、圧縮により 2D 固体に相転移することはなく、単分子膜から 2 分子膜、3 分子膜と段階的な層成長を見せる（拡張により元に戻ることで完全に可逆的变化）ので、この特徴を利用することでスメクティック液晶の層内・層間の配向相関を直接にかつ定量的に求めることが出来た。

・光誘起層成長

で述べたジアルキルの分子で、骨格にアゾ基を持つものを水面上に展開して液晶性単分子膜を作り、これに光を照射したところ、両親媒性分子の膜で見られた同様の配向波が生ずる前にあたたかもジアルキル分子膜を圧縮した時のような、段階的な層成長が見られた。光照射直後にまず層成長が起こり、それが終了すると同時に配向波が発生する。分子レベルで起こっているのは平均して 2~3% のシス体生成だけだが、それが単にマクロな配向方向を変えるだけでなく、分子の重心そのものを動かす力にも発展することが分かった。

4 - 2 . 自己評価

配向波のメカニズムを階層的に追って解明するという目標には到底及ばなかったという点では、評価は低い。ほぼ当初の計画通りに出来たのは、顕微鏡一体型トラフの設計・製作で、これまでとは格段に実験がし易くなった。しかし、その他の計画では、表面和周波実験と強制レーラーがうまく進まず、また第二次高周波実験は一通り行ったものの、解釈には不明な点が多く、国際会議で発表はしたが論文にするには至っていない。結局、配向波の解明に関する新たな知見としては、それが分子配向方位角の周期的振り子運動で伝搬されること、速度が圧力に非依存、温

度と励起光強度に比例するという、マクロな視点の結果に限られてしまった。しかし、ジアルキルアゾベンゼンが、配向波を生ずる前段階として層成長をすることは、現象として面白い発見だった。平均僅か 2~3%の分子のシス体形成が、全体の 50%以上もの分子の重心位置を大きく変化させてしまうという大きな変換の非線形性は、この現象が配向波と同じ起源で起こっていることを考えると、波のメカニズムを考える重要なヒントになっているように思える。

一方、予期しない方向の研究の発展があり、それについては教科書を書きかえることが出来る新規な結果であると同時に、これまでできなかった液晶の物性を決定することが出来た。すなわち、安定かつ均一な水面上単分子膜を得るためには、両親媒性分子を構成要素としなくてはならないという「常識」が、実は正しくなく、すべての(少なくとも私が確かめた 100 以上の分子については)親水基のない液晶オイルが、安定な液晶性水面上単分子膜を形成することが分かったのである。しかもこの系は、圧縮や伸張により可逆的に単分子膜と多層膜を 1 層ずつ行き来出来るので、これまで不可能と考えられていた二次元から三次元にわたる連続的な液晶の物性評価やスメクティック液晶の層間の配向相関評価が、直接的に可能になる。さきがけ研究 21 の研究計画とはずれているが、私にとって飛躍的に研究対象が広がった成果であり、国際会議で招待講演をした際の周囲の反応からも、低からぬ評価をしてよいのではないかと思っている。

以上の理由で、3 年間のさきがけ研究 21 で私にとって最も大きな成果は、ジアルキルの液晶オイルが自発的に水面上に広がって安定な液晶性単分子膜を形成する現象を見つけたこと、更にこの系を圧力制御して、段階的に層成長を起こしスメクティック液晶の層間の配向相関を定量的に求められたことと言える。これらの成果はまだ論文発表されていないが、現在PRLに論文投稿中であるので、その要旨の日本語訳を代わりに記す。

「水とオイルの間には強い疎水性相互作用が働いて反発しあうので、水の上に安定に広がって水表面を覆う膜を作るには、両親媒性が必要不可欠と考えられてきた。両親媒性の界面活性分子であれば界面張力を下げて水の上に広がり、ラングミュア膜と呼ばれる単分子膜を形成することはよく知られている。しかし我々はここに、疎水性のオイルが、液体でも固体でもなく液晶相にある時に限り、親水基を持たないにも関わらず自発的に水の上に展開されるという新しい結果を得た。展開される分子はそれがバルクでサーモトロピック液晶になりさえすれば種類を選ばず、得られた単分子膜は例外無く二次元液晶相を示す。両親媒性分子のラングミュア膜と異なり、ジアルキル液晶オイルのラングミュア膜は、圧縮により段階的な層成長を見せ、ここから我々はスメクティック C 液晶の層間の配向相関を直接的かつ定量的に求めることが出来た。」

4 - 3 . 今後の展開

配向波に関しては、間に合わなかった和周波発生測定による実験を、2002 年 4 月から共同研究者を得て立ち上げることになっている。また、得られたマクロな結果から現象論的な理論解析はある程度出来ると考えられるので、考察を進めたいと考えている。また、メカニズムが完全には分からなくても、この波を利用してセンサーに応用する研究計画があり、現在そちらも進行中である。

液晶性オイルの layer-by-layer growth に関しては現在さらに論文を執筆中で、今後、常誘電・反強誘電・強誘電液晶の相転移が膜数によってどう出現するか、これまで長く疑問視されてきたこれらの相の分子配向を、今回見つけた系を利用した実験で直接的に明らかにすることを短期計画として考えている。

5. 領域総括の見解：

液晶物性の解明は、液晶表示素子の基礎として多方面からの意欲的取り組みを必要とする重要な研究課題であるが、現状はもっぱら試行錯誤的な開発研究のみが先行している。本研究者は、この分野での基礎研究の重要性に注目して、基礎的観点から独自の発想による研究計画を提案し、その新規性と意欲を評価されて本研究領域の第2期研究者に採択された。

本研究計画の特徴は、第一に精密な偏光顕微鏡観察を可能にする全自動ラングミュア単分子膜作成を独自の設計指針に基づいて自作し、水面上の2次元液晶単分子膜に予想される特徴的なダイナミクスを直接観測できる実験技術を確立すること、第二に光照射下で機能性液晶分子を異性化させることにより特徴的な配向波を励振し、新規な非線型光学機能を発現させたことであった。3年間の研究期間内に、多くの困難を克服して第一の課題が達成され、著名な国際的速報誌の英文論文、国際会議での招待講演などにより国際的に高く評価されている成果が得られた。第二の課題については最終的段階に至っていないが、全体として“さきがけ研究”としての意義を認めうる優れた研究成果と言える。

6. 主な論文等

- 1) Y. Tabe, N. Shen, E. Mazur and H. Yokoyama, “Simultaneous observation of molecular tilt and azimuthal angle distributions in liquid-crystalline Langmuir monolayer”, Phys. Rev. Lett., 82, 759 (1999).
- 2) Y. Tabe and H. Yokoyama, “In-plane polar structure in 2D liquid-crystalline monolayers probed by optical second harmonic generation spectroscopy”, *Proceedings of the 3^d Thoma University International Conference on Statistical Physics*, 133 (2000).
- 3) Y. Tabe, I. Nishiyama and H. Yokoyama, “Langmuir monolayer studies of chiral smectic C phase”, *Proceedings of the 7th International Display Workshop*, 1143 (2000).
- 4) Y. Tabe and H. Yokoyama, “Photoisometrization-induced orientational wave generation in two-dimensional liquid crystals at the air-water interface”, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 358, 125 (2001).
- 5) Y. Tabe and H. Yokoyama, “Near-critical two-dimensional smectic-C to solid-like phase transition in azobenzene-derivative Langmuir monolayers”, *J. Chem. Phys.*, 115, 1041 (2001).
- 6) Y. Tabe, I. Nishiyama and H. Yokoyama, “Extraordinary spreading of hydrophobic liquid crystalline oils on water” submitted to PRL.