

マイクロ相分離構造形成と転移キネティクス

(京大理) 太田 隆夫

【はじめに】

原子や低分子の結晶では、それらがある対称性をもった格子点に配置した周期構造を形成する。このことと対比して、ソフトマターでの秩序構造の著しい特徴は、ある条件のもとでは、分子集団が自発的に膜を形成し、しかも、その（1枚、あるいは、2，3枚の）膜が周期的に空間を埋め尽くすことである。その例を図1に示している。円筒形の膜がある一定の長さで2つに分裂し、周期的ネットワークを形成している。しかも、互いに同等ではあるが、接触しない二つのドメインが整然と配置している。この構造は（ダブル）ジャイロイド構造とよばれている。膜（あるいは界面）によって分けられる二つの空間がそれぞれ無限に連結した領域を形成するときそれを共連結構造という。従来の低分子固体ではみられないこのような周期構造は、ソフトマターでは、水・界面活性剤系、水・油・両親媒性分子系、高分子共重合体、液晶などで普遍的に現れ、その出現機構と構造の諸性質を解明することは基礎科学として重要な研究課題である（1）。

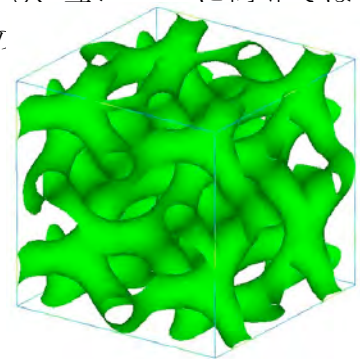


図1 ジャイロイド構造

【理論】

複雑な（高）分子が形成するメソスコピックなスケールの構造に対して原子レベルからの記述は現時点では理論的技術的に困難であり、必然的になんらかの粗視化した方法をとらざるを得ない。上に述べたように、対称性の観点からは本質的に同等であると思われる構造がソフトマターのさまざまな系で現れることに注意しよう。メゾ構造を理解するため多くの試みが行われているが、個々の系の詳細に入りすぎた表現では普遍性がみえなくなることを強調したい。

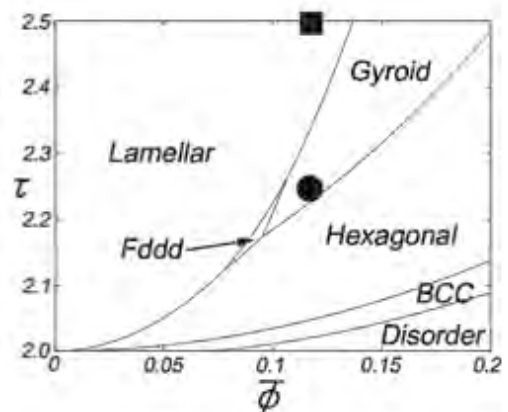
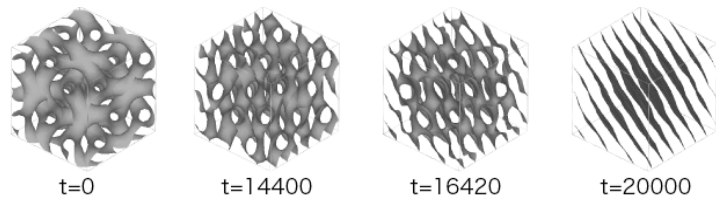


図2 ミクロ相分離構造の相図

相転移のランダウ理論のように、2元高分子共重合体メルトのマイクロ相分離をモノマーの局所濃度差のみの自由エネルギーで定式化することが可能である（2）。思い切った単純化をしているため、細かなところまで忠実に表現されるわけではないが、メゾ構造出現が短距離引力相互作用と長距離斥力相互作用の競合に起因することが明確に表される。さらに、マイクロ相分離構造の周期が強偏斥で重合度の $2/3$ 乗になることを解析的に予言でき、かつ、弱偏斥では図1のジャイロイド構造が熱平衡状態として存在することを示せる、おそらく唯一の理論である。図2の相図（3）は、よりマイクロな記述である自己無撞着場理論でも得られている（4）。 τ はマイクロ相分離温度（ $\tau=2.0$ ）から低温側へのずれを表し、横軸は二つのブロックの鎖長差を表す。

この理論をダイナミクスに拡張して構造間転移を調べることができる。図3はジャイロイド構造からラメラ構造への転移の様子である。



小さな系でしか数値シミュレーションが行えない状況ではあるが、それでも、

図3 ジャイロイド構造からラメラ構造へ

の転移（鎖長差 0.1 で $\tau=2.2$ から $\tau=2.5$ へ変化）

拡張モード展開法によって、転移の中間構造として *Fddd* 構造が出現することを明確に予言した（5）。この結果と整合する実験が最近、長谷川らによって報告されている（6）。

【今後の課題】

実験的に得られている共連結構造はジャイロイド(G)構造 (*Ia3d*) だけではない。たとえば、脂質分子水溶液ではジャイロイド構造の他に、(ダブル) ダイヤモンド(D)構造 (*Pn3m*) と Schwartz のプリミティブ(P)構造 (*Im3m*) が観察されている（7）。さらに、液晶ではこれらから作られるもっと複雑なドメイン構造が示唆され（8）、構造間転移の実験も行われている（9）。一方、理論的研究はここで述べた理論以外に、静的動的自己無撞着場理論（10）、マイクロエマルジョンに対する格子ボルツマンシミュレーション法（11）、2元共重合体メルトの格子モンテカルロ法（12）、共重合体溶液に対するシミュレーテッドアニール法（13）、ブラウニアン動力学法（14）など、さまざまな方法でマイクロ相分離構造の研究が行われているが、著者の知る限り、共連結構造としては、それらすべてでジャイロイド構造しか実現されていない状況である。D 構造や P 構造が安定化するためにはどのような要因が必要であるかを洞察し、適切なモデルを構築してこれら異なる共連結構造のダイナミクスを可能な限り解析的に研究し、また、構造間転移や共存状態の出現機構を解明することが、今後の重要な課題の一つであろう。

なお、本原稿は山田耕太郎、野々村真規子の諸君との共同研究に基づいている。

【参考文献】

- (1) 今井正幸、「ソフトマターの秩序形成」・シュプリンガー・ジャパン、2007年
- (2) T. Ohta and K. Kawasaki, *Macromolecules* 19 (1986) 2621
- (3) K. Yamada, M. Nonomura and T. Ohta, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) L421
- (4) C. A. Tyler and D. C. Morse, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 208302
- (5) K. Yamada, M. Nonomura and T. Ohta, *Macromolecules* 37 (2004) 5762
- (6) M. Takenaka et al, unpublished.
- (7) A. M. Squires et al, *Phys. Rev.* E72 (2005) 011592.
- (8) 沓水祥一、齋藤一弥、*固体物理* 41, (2006) 379
- (9) S. J. Li, Y. Yamashita, and M. Yamazaki, *Biophysical Journal*, 81 (2001) 983.
- (10) T. Honda and T. Kawakatsu, *Macromolecules* 39 (2006) 2340.
- (11) J. Harting et al, *Phil. Trans. R. Soc.* A363 (2005) 1895.
- (12) F. J. Martinez-Veracoechea and F. A. Escobedo, *Macromolecules*, 38 (2005) 8522.
- (13) P. Sun et al, *Phys. Rev.* E72 (2005) 061408.
- (14) C. R. Iacovella et al, *Phys. Rev.* E75 (2007) 040801.