

ナノ微界面のダイナミクスの制御による“過冷却相”

(京大院理) 山本 潤・太田隆夫

【要旨】 本研究では、界面活性剤や不純物など、ソフトマターの階層構造中の微界面に局在化する分子を利用し、ナノ微界面の運動性を局所的に制御することで、巨視的な“相”の安定性を自在に凍結・解凍することを目指す。ここでは、ナノ微界面の運動に起因する2つの過冷却相と、その微視的な内部自由度のダイナミクスの測定から、過冷却相の物理的起源とそのダイナミクスについての研究を報告する。これら2つの過冷却相は、巨視的な“相”構造は凍結されているにも関わらず、微視的な内部自由度(分子)の運動性は失われておらず、分子の併進、回転運動は自由であり、ナノ構造の特徴を活用した外場による応答性の保持や機能性の制御が可能である。

【はじめに】 層状構造、共連結構造、球・棒状構造など、ナノスケールの微界面の空間分布により構築される、ソフトマターの階層的“相”構造は、巨視的には系を構成する分子集団の統計力学的帰結として、熱力学的に安定化されていることは言うまでもない。しかしながら、階層構造内の微界面上では特定の分子が自発的に濃縮され、これらの分子が希薄なバルクとは自ずと動的な性質は異なっており、内部の自由度のダイナミクスは、本質的に空間的にヘテロジニアスである。また、微界面への界面活性分子の局在化によるガラス化や結晶化、あるいは界面活性分子自体に光応答性や電場応答性を付与し、微界面そのもののダイナミクスをバルクとは切り離して個別に積極的に制御・利用することを目指す。

【1. サーモトロピック液晶の2つの共連結構造】 サーモトロピック液晶は、明確なマイクロ相分離構造を持つリオトロピック液晶や高分子共重合体の場合と異なり、分子運動に起因する排除体積相互作用による分子重心の密度波や配向秩序のみを持つ系であるが、マイクロ相分離によるナノ構造と類似の相構造が多数出現しアナロジーが成立することが知られている。ここでは、そのうち液晶分子の配向(カイラルならせん構造)秩序が作る共連結構造として、コレステリックブルー相(ChBP)とスメクティックブルー相(SmBP)を図で示した。両者の違いは、層状構造の有無である。

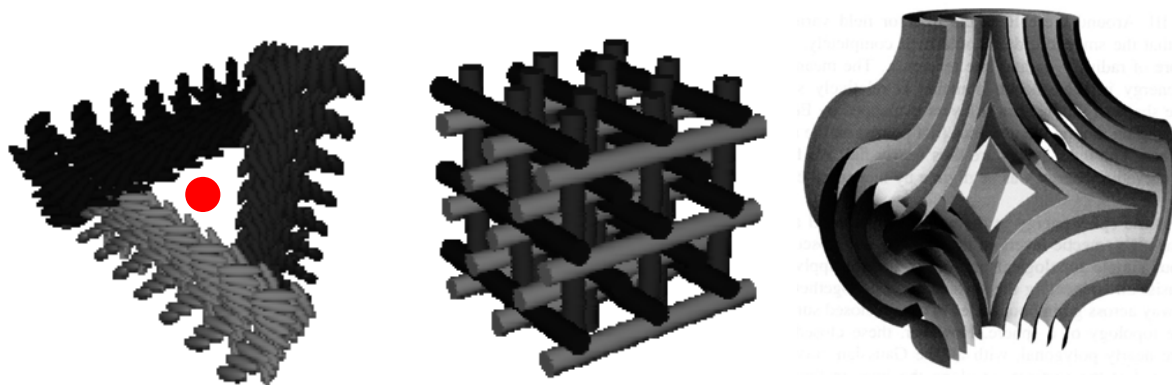


図1 ChBP の2重螺旋と可視光波長の格子を有する格子 SmBP 相の多層共連結構造の格子

【2. 微界面の運動の凍結に起因する巨視的な”過冷却相“】 ChBP 相は純粋な系では通常1℃程度の非常に狭い温度範囲でしか出現しないことが知られていた。しかし九州大の菊池らは5年ほど前に、ChBP 相に光重合性のモノマーを混合し、ChBP 相の温度に保って光重合すると、適当な高分子濃度では100℃を超える領域で過冷却させることに成功し、高分子安定化ブルー相と名づけられた(図2左)。これに対して我々は、多層の共連結構造を持つ SmBP 相でも、適当な不純物(類似の液晶分子)濃度では、自発的に50~60℃ほど過冷却した相が、非常に狭い濃度範囲で現れることを発見した(図2右)。高分子安定化ブルー相では、電場に対して液晶の配向変化が強く起こることが菊池らにより示された。一方われわれも過冷却 SmBP 相において蛍光分子の拡散定数の実測により、これらの2つの過冷却相では、“微視的な分子スケールの運動は凍結していない”ことが明らかにした。また、昇温時に現れる秩序相は各々、コレステリック相、スメクティック相であり結晶相ではない。

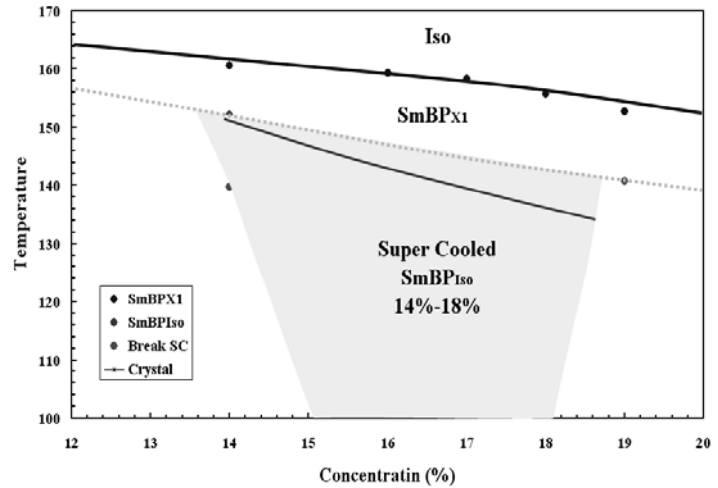
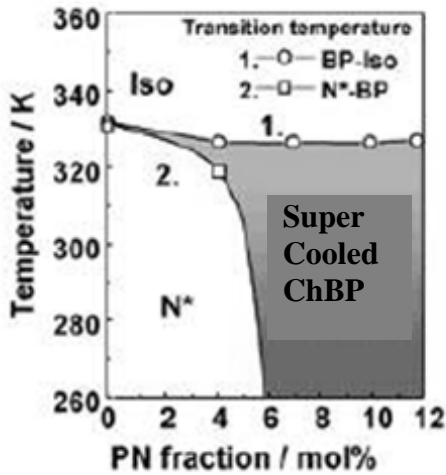


図2 高分子安定化(過冷却)ChBP 相

自発的過冷却 SmBP 相

すなわち、この2つの“相”構造を過冷却させている原因は、ナノ微界面の空間分布を共連結から、層状構造へ変えるためのトポロジカルな組み換え運動の凍結であると結論できる。つまり、微界面の運動を局部的に凍結することで、熱力学的に安定化された巨視的な“相”構造を人為的に過冷却・固定化させることができるのである。ここで、微視的な内部自由度はまったく液体(液晶)状態であり、液体窒素による分子運動の凍結や、一様な高分子化によるガラス化とは異なる非平衡過冷却状態であることは重要である。

【4. 高分子安定化ChBP】 非平衡過冷却状態であるにも関わらず、熱力学的に安定化されたオリジナルの相と同じダイナミクスを示す(図3左)。すなわち、可視光波長程度のらせんの格子を特徴付ける欠陥のトポロジカルな組み換え運動は、バルクの配向揺らぎとは結合しておらず、高分子安定化前(欠陥そのもので自由に組み替えできる)と高分子安定化後(高分子化された剛体的な棒であり、組み換え不可)で、ChBP 相自体のダイナミクスにはなんら変化が現れないことが証明された。

【5. 自発的過冷却SmBP】 他方、SmBPの自己相関関数には2つの特徴的な運動モードが確認できる。高周波のモードは、4の ChBP において観測されたものと同じ配向揺らぎのモードであり、低周波側の緩和モードは ChBP では観測されず、らせんピッチの変化(構造色の変化)に関わる運動モードであると推定される。最も特徴的な点は、2つのモードは過冷却相に入ると融合し始め、ガラス転移点近傍の過冷却状態に似て、べき乗則を満たすように緩和時間が広がってスローイングダウンする(図3右)。他方、昇温過程のス멕ティック相では、X線測定からス멕ティック層構造の周期は可逆に変化することが判明した。すなわち、先に述べたように蛍光分子の拡散定数は通常の SmBP と変わらず、微視的な分子運動や分子集団が作る層状構造などのダイナミクスは全く凍結していないことを示しており、過冷却相で観測される揺らぎのスローイングダウンのメカニズムを現在検討中である。

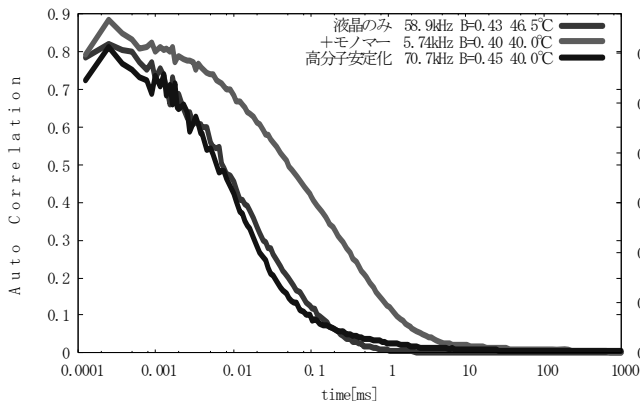
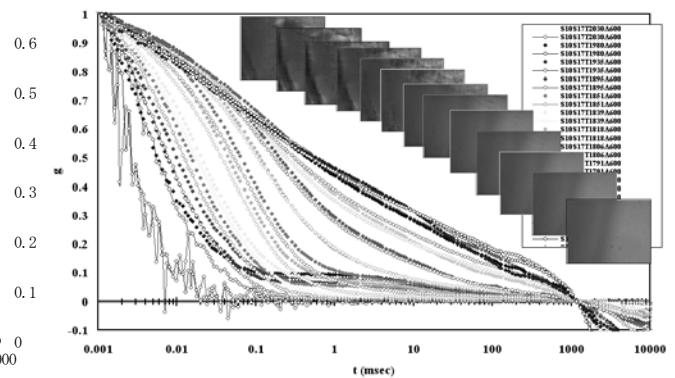


図3 高分子安定化前後の ChBP 相の配向揺らぎ



過冷却 SmBP 相の揺らぎの温度依存性