

ソフトマターにおける構造と輸送の動的結合

京都大学大学院理学研究科・教授 太田 隆夫

ソフトマターは分子が自己集合し、多彩なメソスコピック構造を形成するところに最大の特徴がある。本研究課題では、“構造”と“運動”の動的な結合のメカニズムを、理論・実験の両面から明らかにすることを目的とする。ソフトマターのメソスコピック構造にはジャイロイド構造のようにドメインが共連結につながった構造が存在するのが特徴である。理論的には共連結構造の性質を解明すると同時に、外場による非線形な応答理論を発展させ、計算機シミュレーションにより理論の裏付けを行う。また、メソスコピックスケールでの輸送を基礎づけるために非平衡統計力学を進展させる。また、低分子液晶に高分子やコロイドなどを混合した系では、混合物の存在が液晶秩序を乱すために、高分子濃度と液晶秩序が結合して様々な物理現象が起こる。我々は、液晶秩序度の空間変化を人為的に作成して、不純物分子を移動するための力の“場”を作り、新しいタイプの“分子マニピュレーション”の原理として利用することを思いついた。この方法では、マイクロなナノスケールの分子でも補足可能であり、なだらかな秩序度の勾配を作ることで、遠方の不純物分子を濃縮することも可能な長距離力となる。

1. メソスコピック構造形成とダイナミクス

分子の自己集合によるメソスコピック構造形成の他に、非平衡系の散逸構造としても共連結構造が存在できるかどうかを確認するために、反応拡散方程式の3次元数値シミュレーションを系統的に遂行し、チューリングパターンとしてジャイロイド構造などが安定に存在できることを世界で初めて示した[1]。この研究は、特に、生体系でのメソスコピック共連結構造の理解に貢献すると期待できる。

マイクロ相分離構造としてのジャイロイド構造の動的性質を明らかにするため、周期歪みをかかけたときの粘弾性を理論解析と数値シミュレーションで研究した[2]。弾性が大きい粘性的性質も現れ、マクスウェル粘弾性的であることが明らかとなった。共連結構造のレオロジー理論としてはこれまで行われていない新しい進展である。

マイクロ非平衡系の統計力学として記憶効果のあるランジュバン系の揺らぎの定理の研究、さらに、非平衡系でのベシクルダイナミクスの研究も行った[3]。

2. 液晶秩序の変調を場とした新しい分子マニピレータの原理の発案と検証

低分子液晶に高分子やコロイドなどを混合した系では、混合物の存在が液晶秩序を乱すために、高分子濃度場と液晶秩序度の場が結合して様々な物理現象が起こる。最近、九州大学の菊池らは、液晶ブルー相中に存在する自発的な欠陥に高分子が自然に濃縮されることによって、ブルー相と呼ばれる液晶相が、自発的に安定化される高分子安定化ブルー相を見出した。

菊池らの実験は、混合された不純物分子は近傍の液晶秩序を乱すために、液晶秩序は不純物分子を秩序度の低い領域に局在させることを示していると理解できる。そこで我々は、液晶秩序度の空間変化を人為的に作り出すことで、不純物分子を自在に移動するための力を作り出すことが可能であり、液晶の秩序度の空間勾配という“場”を制御することにより、マイクロな分子の輸送を制御するという意味で、新しいタイプの“分子マニピュレーション”が実現できると考えた。

液晶秩序度の空間変化を自在に作成するため、アゾベンゼン誘導体を混合したネマティック液晶を用いた。空間変調された強い紫外光を当てると、アゾ基のトランス-シス転移が誘起され、光を照射した領域では液晶秩序度が低下することはよく知られている。添加された高分子の濃度変化を蛍光強度の変化として観測するために、適当な蛍光性高分子をモデル混合物として使用した。

アゾベンゼン分子を混合した液晶に、モデル蛍光高分子を混合し2枚のガラス板の間に挟んだ資料を用いた。蛍光顕微鏡の視野の中心に強い紫外光を照射し蛍光強度を測定する。図1a,bに強い紫外光を当てる前と後の蛍光顕微鏡像を示した。ネマティック相における液晶分子の配向方向は矢印で示したようにガラス面に水平に配向である。紫外光を照射した部分(図1の中央部)においてのみ蛍光強度が増大し高分子が濃縮されたことが確認された。一方、アゾベンゼン分子を含まない試料ではこのような蛍光強度の増大は見られず、照射した紫外光と高分子の直接的な相互作用は高分子の濃縮にほとんど寄与していない。

次に、試料の一部に高分子が集まっている状態(図1b)から、紫外光を遮断して蛍光観察すると、長時間経過後には視野全体において蛍光強度はほぼ一定となった。液晶秩序度の空間勾配によって集められていた高分子が、試料全体に自由拡散したことを示しており、この分子マニピュレーションが可逆に操作可能であることが示された。さらに、この拡散過程を紙面に水平な方向(液晶分子の配向に平行)と、垂直な方向で、蛍光強度の時間変化を測定することで、液晶秩序中の異方的な自己拡散定数($D_{\text{para}}=1.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{\text{perp}}=6.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)を直接測定することにも成功した(図2)。

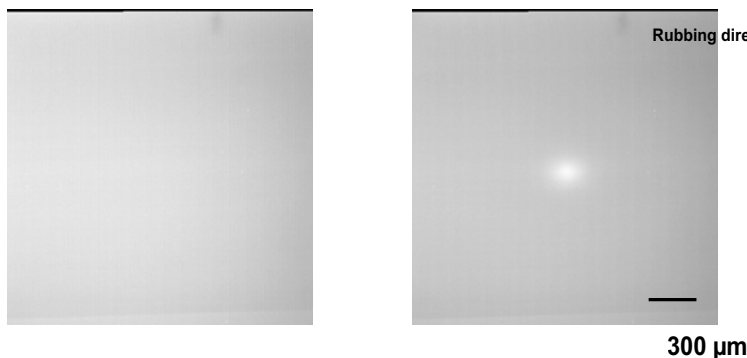


図1 紫外光照射前(a)と照射後(b)の蛍光顕微鏡像。b図中心の輝点が紫外光照射領域で強い蛍光が観測されていることを示す。

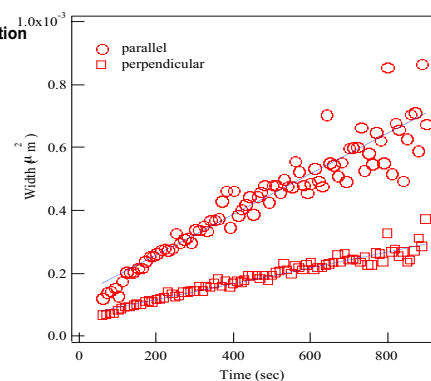


図2 蛍光強度の時間変化から得られた高分子の異方的拡散現象。

参考文献

- [1] H. Shoji, K. Yamada, D. Ueyama and T. Ohta, Phys. Rev. E75, 046212(13) (2007)
- [2] R. Tamate, K. Yamada, J. Vinals, and T. Ohta, J. Phys. Soc. Jpn., (in press)
- [3] M. Kaga and T. Ohta, J. Phys. Soc. Jpn., 76, 094003-094003-7 (2007)