

# 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

## 要旨

本年度は特に、メゾスコピック構造の変形ダイナミクスとその上に局在する運動に着目して研究を進めた。理論的には特異なトポロジー構造をもつジャイロイドの粘弾性理論を発展させた。また、それに関連して、半剛直な高分子鎖の粘弾性についても、実験と比べうる具体的な結果を得た。さらに、メゾスケールでの非平衡揺らぎの統計力学的性質について論じた。実験的には、空間分布のトポロジーに特徴を有する微界面に関して、1) 全フッ素化液晶の超膨潤サーモトロピックスメクチック相の発見。2) 動的微界面凍結誘起 SmA-SmC 相転移の発見。3) 全フッ素化液晶と炭化水素液晶におけるスメクティック・ネマティック中間状態の発見。4) 分子マニピュレーターを用いた液晶秩序と溶質分子の相互作用の直接測定などを成果として得た。

### 1. 半剛直高分子鎖の粘弾性

近年、DNA やタンパク分子などの構造と機能を理解するための1分子マニピュレーション実験が盛んに行われており、理論の進歩が期待されている。これはソフトマターの非平衡ダイナミクス、特に、ナノスケール、メゾスケールの構造のダイナミクスと関係する基本的問題である。我々は解析的アプローチによって剛直性のある高分子鎖の粘弾性理論を進展させた。剛直な高分子鎖は、剛直であることの拘束性が強い非線形性を生み出し、そのため、統計力学は十分満足な形で定式化されていない。我々はドイツの研究グループが最近定式化している方法をベースにして、高分子末端に振動伸張力をかけたときの剛直高分子の複素弾性率をほぼ解析的に計算した。低振動数の極限では、Marko-Siggia の静的理論結果と一致し、高振動数ではこれまで知られていない興味深い新しい振る舞いを予言し、かつ、その結果をスケージングの考えで解釈することに成功した。

### 2. 全フッ素化液晶の超膨潤サーモトロピックスメクチック相の存在と動的微界面凍結誘起 SmA-SmC 相転移の発見

状態を制御してメゾ構造を“凍結・融解”させ、巨視的な相の安定性を自在に操ることを目的としている。本年度はメゾ構造の基礎となる、スメクティック液晶の“層”自体に着目して研究した。サーモトロピック液晶は、分子の直接衝突に起因する排除体積相互作用により、配向相関(ネマティック秩序)が生まれ、さらに面内のエントロピー利得に伴う層状構造(スメクティック秩序)形成が起こる。これに対して、リオトロピック液晶やジブロック共重合体のメゾ構造は、溶媒や高分子の非相溶性に起因したマイクロ相分離により形成される。したがって、マイクロ相分離構造内に局在した分子は、微界面の外の分子と直接衝突できず、排除体積相互作用は意味を持たなくなる。

本研究ではサーモトロピック液晶分子に全フッ素鎖を導入した分子をモデルとした。1) フッ素鎖は炭化水素鎖と非相溶なため、液晶分子のみの純粋な系でも排除体積相互作用とマイクロ相分離に起因する構造形成能が拮抗して液晶相が形成されていると考えられる。2) ここでフッ素油を溶媒として加えることで、スメクティック液晶の層間に“フッ素溶媒層”が挿入され、本来の排除体積相互作用が遮断されると予想される。3) さらに、重合性フッ素油を用いて“溶媒層”を UV 光によりエラストマー化

し、溶媒層の運動性を凍結した場合に誘起される現象を調べた。界面活性剤水溶液におけるラメラ相では、超膨潤状態(膜間距離~可視光波長)が見つかったが、サーモトロピック液晶の膨潤現象の研究例は少なく、特にフッ素の非相溶性を用いた膨潤状態は研究されていない。

全フッ素鎖を有する液晶 BI とフッ素油との混合系の相図を偏光顕微鏡観察によって作製し(図 1)、X 線散乱によって層間隔を測定した(図 2)。ある種のフッ素油の場合、BI と重量比で 2 倍を超える量のフッ素油を加えてもスメクティック相が安定に存在できることを初めて発見した。さらに SmC 相への転移を明確に示すシュリーレン組織が観察され、層間の分子の傾きの相関が維持されていることが明らかとなった(図1の挿入写真)。X 線散乱の結果から、フッ素油を加えた量にほぼ比例して層の膨潤が起こり、層の繰り返し周期は最大で3 倍近い15nm(純粋系は2 分子層で5nm)に達している。

SmC 相の分子の傾きが層間で相関を持つ理由は、排除体積相互作用によると考えられているが、液体の油が層間に厚く局在した膨潤状態でも、分子の傾きが層間で伝搬していることは驚きである。

さらに、光重合性のフッ素油モノマーを溶媒として膨潤状態を実現したのち、UV 光を照射して“溶媒層”を固定化した。この結果、SmA 相で重合を開始すると、SmC 相に光誘起(重合誘起)相転移することを発見した。エラストマー化する前後でX線回折測定をした結果、重合後もナノm厚のフッ素高分子シートが層間に挟まれたままになっていることが示唆されている。また DLS 測定から、液晶分子の層面内の回転(南部—ゴールドストーンモード)の自由度は阻害されていないことも示された。重合後の構造・ダイナミクスはまだ不明な点が多く、超膨潤状態を維持する層間相互作用や、層間での配向相関が保たれるメカニズムを理解すべく実験を行っている。

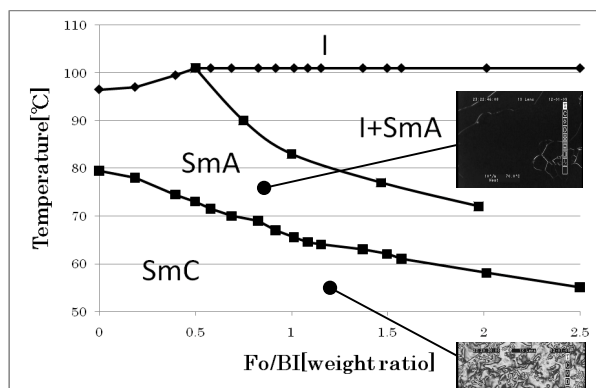


図1. 超膨潤サーモトロピックスメクティック相の相図

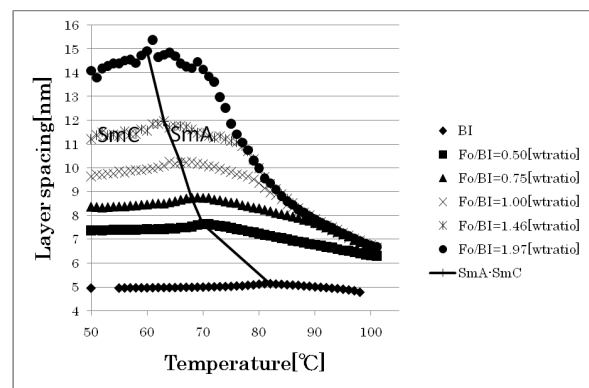


図2. 層間隔の超膨潤現象

### < 参考文献 >

- 1) T. Hiraiwa and T. Ohta, J. Phys. Soc. Jpn., 77 023001 (2008)
- 2) T. Ohta and Takahiro Ohkuma, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 77, 074004-1 - 074004-5 (2008)
- 3) R. Tamate, K. Yamada, J. Vinals, and T. Ohta, J. Phys. Soc. Jpn., 77, 034802-1 - 034802-7 (2008)
- 4) J. Yamamoto and I. Nishiyama, Prog. Theor. Phys. Supple., 175, 114-122 (2008).
- 5) M. Nishihara, Y. Murakami, T. Shinoda, J. Yamamoto and M. Yokoyama, Chem. Letters, 37, 1214-1215 (2008).
- 6) M. Kojima, J. Yamamoto, K. Sadakane, K. Yoshikawa, Chem. Phys. Lett. 457, 130-133 (2008).