

ソフトマターにおける構造と輸送の結合

京都大学大学院理学研究科・教授 太田隆夫

成果概要

本年度は特に、メゾ構造(空間分布のトポロジーに特徴を有する微界面)上に局在する運動に着目して研究を進めた。その中で実験的には、1)2種類の液晶秩序が共存する穴あきラメラネマティック相のナノ構造とダイナミクスを明らかにし、そのナノ構造モデルを提唱した。2)膨潤リオトロピックラメラ相のフォトニック構造と光増強効果を明らかにした。また、3)流動誘起 SA-SC 相転移、4)高分子安定化スメクティックブルー相におけるスローダイナミクスと微界面凍結構造について研究を推進した。

ソフトマターの輸送においては、界面活性剤水溶液中の油ドロプレットや内部で化学反応を起こすベシクルなどが自己推進する現象を念頭において、対称性などの一般的性質に立脚して普遍性のあるモデルを導入した。これはまさに、運動と形態の結合が問題となるアクティブソフトマターというべき新しい研究分野である。解析的・数値的研究で生体細胞の運動と比べうる結果が得られている。

1. 2種類の液晶秩序が共存する穴あきラメラネマティック相のナノ構造とダイナミクス

本研究では、液晶性を示すメソゲンの末端にフッ素鎖を有する両親媒性分子(BI)と、典型的な棒状液晶分子(7CB)を混合することによって、ネマチック液晶秩序中に会合体が分散した系を実現した。その結果、試料の混合比及び温度を調整することで、層状秩序と配向秩序の2つの液晶秩序が、マイクロ相分離により空間に同時に共存する、新しいラメラネマチック(LN)相を発見した。

実験に用いた両親媒性分子である BI は、フッ素鎖-炭化水素鎖の非相溶性から、水-界面活性剤のラメラ相と同様に、単体では2分子膜が積み重なったラメラ(L)相を形成する。一方溶媒である、7CB は単体でネマチック(N)相を示し配向秩序を持つ。7CB と BI を混合した系の濃度-温度を軸とした相図を図1に示す。新たに発見された LN 相は N 相、I+L 共存相の低温側かつ L 相の高温側の温度、濃度領域である。

BI 濃度 25%の LN 相における1次元 X 線散乱強度プロファイルから、LN 相では2つの明確なピークと1つのブロードなハローが観測される(図2)。2つのピークはラメラの層間隔に対応した1次回折と2次回折を、ハローはネマチックの長軸方向の平均分子間距離に対応した散漫散乱であると考えられる。ここで LN 相の偏光顕微鏡観察からマクロな相分離がないこと、および DSC によって明確な相転移ピークが現れることから、LN 相は明らかに熱力学的に安定な1つの相であ

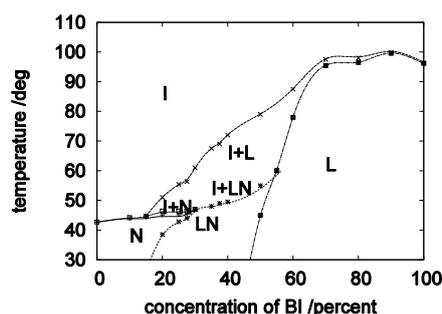


図1 LN 相の相図

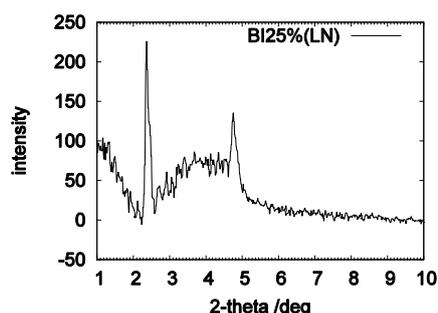


図2 LN 相の X 線散乱関数

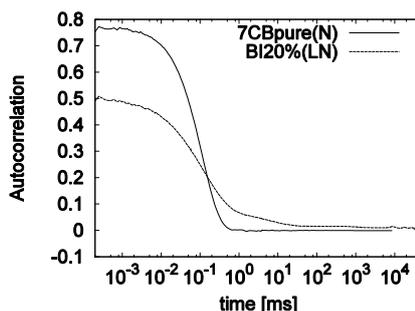
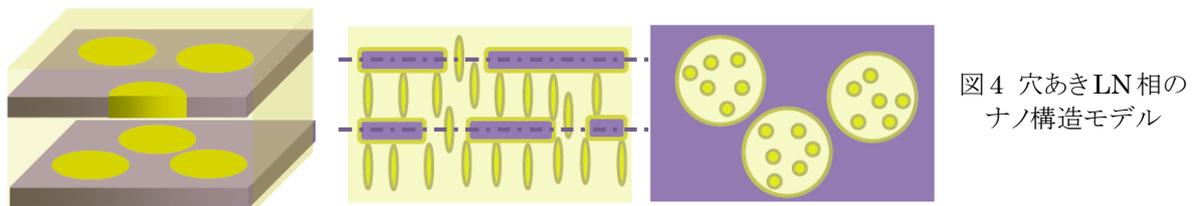


図3 LN 相における動的散乱の自己相関関数

り、2つの液晶秩序、すなわちラメラの層状秩序とネマチックの配向秩序が、マイクロ相分離状態で空間に共存していることが証明される。

一方、図3に純粋な7CBのN相と、BI濃度20%のLN相における、動的散乱強度の時間自己相関関数を示す。LN相(破線)では 10^{-1} ms程度の緩和時間を持った緩和モードが観測され、7CB単体が示す配向揺らぎの緩和モード(実線)とほぼ一致する。つまり、LN相内部には、層状秩序が存在するにも関わらず、ネマチック相と同様な配向揺らぎが存在する。さらに、この緩和モードの分散関係を測定すると、BI濃度20%のLN相では、緩和周波数が波数の2乗に比例する拡散モードの分散関係を、測定波数($7\sim 14\ \mu\text{m}^{-1}$)の全域で満たすことが分かった。つまり、マイクロ相分離構造内に埋めこまれたネマチック秩序は、測定波数領域をカバーする広い空間において、連続的に広がっていることを示唆している。

以上の実験結果から、LN相のナノ構造モデルとして図4に示すような穴あきLNモデルを考案した。さらにそのモデルの妥当性を検証するため蛍光拡散測定を行い、BI分子のLN相ナノ構造中における、並進拡散ダイナミクスに関する知見を得た。



2. ソフトマタードロプレットの自己推進運動

非平衡ソフトマターのこれからの問題の一つに自己推進現象がある。生体細胞の運動やマランゴニ効果による油滴の運動などがその例である。本特定領域研究においても、佐野グループや菅原グループによる実験的研究が行われている。この現象の基本的問題の一つは運動(輸送)と形態(構造)との結合の解明である。生体細胞やアメーバの運動では速度と変形の相関が調べられている。このような状況において、個々の系の詳細に過度に依存しないモデルの導入とその解析は理論的に重要な研究である。

自己推進する油滴のダイナミクスを記述するため、重心速度ベクトル、変形を表す2階と3階のテンソルに対する発展方程式を導入した[1, 2]。変形テンソルはバナナ型液晶の理論を援用した。このモデルは運動による変形の場合と変形が運動を生み出す場合の両方を扱うことができる特徴がある。実際、孤立した1個のドロプレットにおいても、系のパラメータを変化させることによって、直進運動、円運動、ジグザグ運動、カオス運動など多彩なダイナミクスが現れ、そのうちのいくつかは生体細胞の運動と比べうるものである。また、変形方向をそろえるようなグローバルな相互作用をもつ多体系では円運動の同期・非同期転移などが数値シミュレーションで得られた。これらの結果は位相変数による表現で定量的に理解できることを示した。

[1] T. Ohta and T. Ohkuma, Phys. Rev. Lett., **102**, 154101-1-154101-4 (2009)

[2] T. Ohta, T. Ohkuma and K. Shitara, Phys. Rev. E **80**, 056203 (2009)