

# ソフトマターのメソスコピック界面ダイナミクスとその応用

九州大学大学院理学研究院・教授 木村 康之  
東京農工大学大学院生物システム応用科学府・准教授 下村 武史  
京都大学大学院理学研究科・講師 市川 正敏

## 1. 初期の研究目標と実際の研究推進

ソフトマター複合系にはさまざまなスケールでの階層的な構造が存在し、異種のソフトマターが接するメソスコピックスケールの界面が存在する典型的な複雑系である。我々はこのようなソフトマター界面の構造やダイナミクスに焦点をあて、その特徴的な物性研究ならびに応用を視野に入れた新たな材料開発および制御法の開発を目指した。

その結果、現在までに（１）液晶・コロイド複合系の特異な相互作用の解明とそれを用いたコロイド構造体の構造制御[1 - 5]、（２）脂質ジャイアントベシクルの力学物性測定と電場によるその相分離パターン制御[6]、（３）導電性ナノファイバーの構造制御と電気物性制御[7 - 10]、（４）光ピンセットを用いたソフトマターの各種局所制御法の開発[11,12]、（５）２分子膜系[13]および高分子系[14]における空間拘束効果の実験的研究、などを実現した。これらの成果は、生命現象の理解やソフトマターの自己組織化を用いた構造制御や新材料開発のための有用な知見を与えるものと考えている。

## 2. 研究成果

### 2-1. ネマチックコロイドの相互作用と構造形成

水などの液体中に分散したコロイド粒子間にはファンデルワールス力や遮蔽クーロン力が働き、これらのバランスにより分散状態が決定されている。これに対して液晶などの構造流体中では、その内部構造に起因した特徴的な相互作用が働き、コロイド系の安定性に重要な役割を果たす。本研究では、方向秩序を有する液体であるネマチック液晶中に分散したコロイド粒子（ネマチックコロイド）間相互作用を調べた。液晶中では粒子自体が方向欠陥となり、大きな方向に関する弾性歪を誘起するが、この際、粒子近傍に新たな欠陥を誘起して歪を緩和する場合がある。このとき、粒子は粒子一欠陥対の形で存在することになる。

#### 【同じサイズの粒子間に働く粒子間力】

同一サイズの２つの粒子一欠陥対が平行かつ同方向を向く場合（図１のイラスト）、粒子間に働く力  $F$  は図１に示すように、粒子間距離  $R$  が大きい場合には引力でかつ  $R^{-4}$  に比例する。一方、 $R$  が小さい場合、点欠陥が粒子間に存在するため、粒子は互いに接近できず、粒子間力に斥力成分が発生することがわかった。このとき、粒子間力の距離依存性から算出された粒子間引力ポテンシャルは数ミクロンの距離で数万  $k_B T$  であり、通常

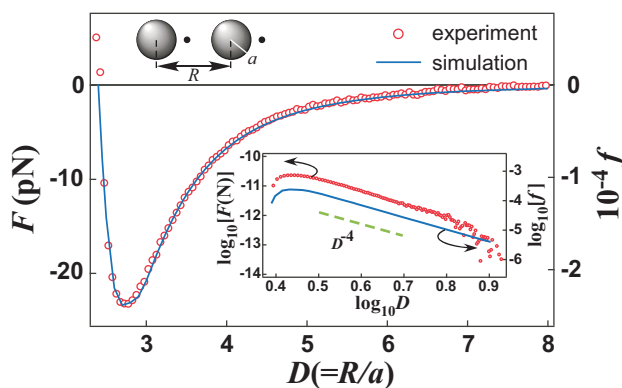


図1. ネマチック液晶中のコロイド粒子間力。

のコロイド粒子間力に比べて桁違いに強いことがわかった。さらに、福田グループ（A02 班）との共同研究により、実験で得られた粒子間力の距離依存性と液晶の弾性理論を用いた理論シミュレーションの結果（図 1 の実線）が広い粒子間距離範囲にわたり極めてよく一致することが明らかになった。

### 【拘束された空間での粒子間力】

セルによる空間的閉じ込めが粒子間力に与える影響を楔形のセル（図 2 の挿入図）を用いて測定した。セル厚  $L$  が減少すると粒子間力は減少し、かつ短距離になることが明らかとなった。このとき、種々の  $L$  で得られた結果をスケールすると単一のマスター曲線に従うことがわかり（図 2 の点）、かつ液晶の弾性理論を用いた理論曲線（図 2 の実線）と極めてよい一致を示した。

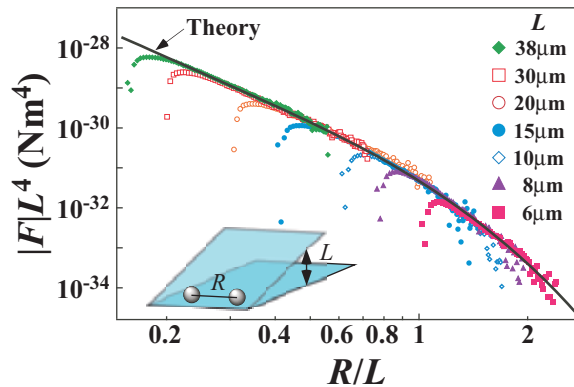


図 2. コロイド粒子間力のセル厚依存性.

### 【異なるサイズの粒子間に働く粒子間力】

通常の液体中と異なり、粒径の異なる粒子間に働く力は、粒子の配置に依存して力の大きさが異なることが見出した（図 3）。この現象を理解するために福田グループ（A02 班）と共同でさまざまな粒径を持つ粒子間での粒子間力のシミュレーションを行い、実測された粒子間力概形の再現に成功した。このような粒径の異なる粒子間に働く特異な粒子間力が液晶中におけるコロイド粒子の高次構造形成に重要な役割を果たしていると考えられる。

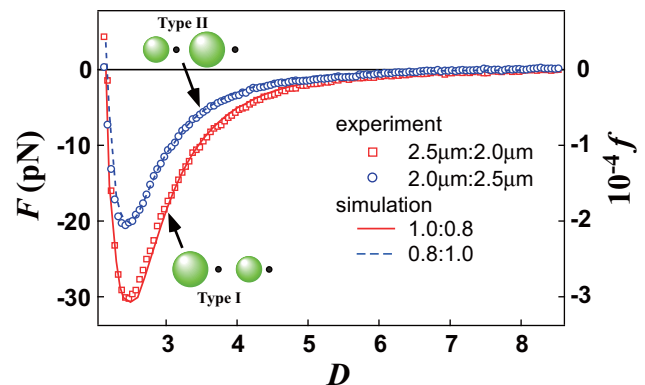


図 3. 異なるサイズの粒子間力.

### 【高分子液滴分散液晶系における構造形成】

等方液体混合系の相分離過程は従来、盛んに研究されているが、異方性流体である液晶と等方流体である高分子液体との混合系に関する相分離、特に液晶中に少量の高分子を添加した系に関する研究は少ない。ネマチック（N）液晶に数%高分子を混合した系では、等方相の低温で安定な N 相が出現し、N 相から混合系を急冷すると高分子液滴が N 液晶中に相分離して析出する。この際、相分離した高分子液滴間には液晶の弾性ひずみを介した異方的な長距離相互作用が働き、さまざまな特異な高次構造を自己組織的に形成する。しかし、液滴間の相互作用の形がそのサイズに依存するため、液滴サイズの変化に伴い相互作用が変化する。このた

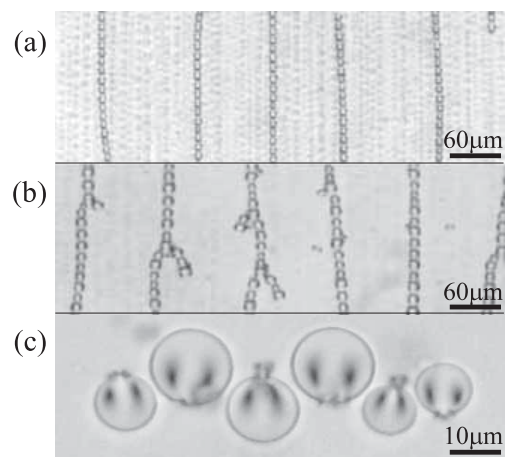


図 4. N 液晶中で高分子液滴が形成する構造.

め、得られる自己組織化パターンは相分離の動力的経路に強く依存することが明らかとなった。本研究では相分離過程を詳細に観察し、出現するさまざまな凝集構造（図4）形成の動力的経路の解明に成功した。

## 2-2. ジャイアントベシクルの物性測定

### 【中性-荷電脂質混合ベシクルの光ピンセットを用いた力学応答測定】

両親媒性分子であるリン脂質は水中で会合し、2分子膜を形成する。リン脂質2分子膜である生体中の細胞膜では、特定の脂質に会合したドメインがシグナル伝達や物質輸送などの機能を示すことが知られている。我々は細胞膜のモデル系として、脂質ベシクルの力学的性質を光ピンセットにより測定した。

測定では中性脂質 DOPC と荷電脂質 DOPG からなる混合脂質ベシクルをその中に閉じ込めた2個のコロイド粒子を光ピンセットで操作することでベシクルを変形させた。

図5には変形の際に粒子にかかる力の距離（一定速度で粒子を移動させているので時間軸は距離軸と等価）依存性を示している。ベシクルは球形、レモン型、管状部分の生成といった形態転移を示し、これに伴いベシクルにかかる力が変化することが明らかとなった（図5）。測定により得られた力曲線から脂質膜の曲げ弾性および表面張力などの力学物性に関する情報を得ることに成功した。

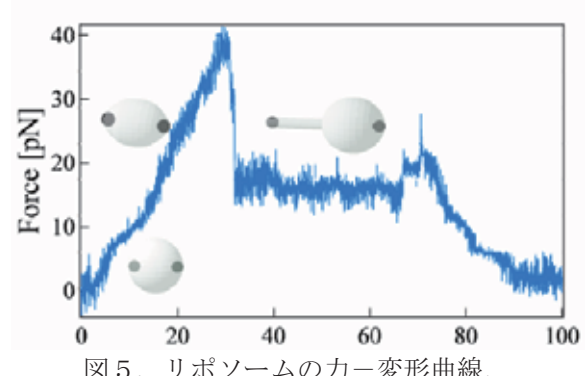


図5. リポソームの力-変形曲線.

### 【多成分ベシクル相分離構造の電場制御】

飽和リン脂質 DOPC と飽和リン脂質 DPPE および無秩序相のみに局在する蛍光色素付きリン脂質 Texas Red DHPE を用いて、2成分巨大ベシクルを調製した。均一1相状態のベ

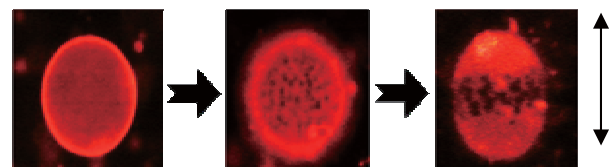


図6. 多成分ベシクルの電場下での相分離挙動.

シクルに周波数 100 Hz の交流電場を印加し、ベシクルを楕円体状に変形させ、変形したベシクルを速やかに2相領域まで冷却することで、膜変形下での相分離ダイナミクスを直接観察した。DPPE が豊富なドメインは相分離が開始した直後は均一に配置するが、時間経過とともに曲率の小さい赤道領域に集結した特異な相分離構造が現れた（図6）。この相分離ダイナミクスの原因を考えるため、周囲の無秩序相より大きな曲げ弾性をもつドメインに着目し、ドメインの配置と曲げ弾性エネルギーの関係を調べた。電場変形したベシクルを回転楕円体と近似し、ドメインの曲げ弾性エネルギーの位置依存性を計算すると、曲率の小さい赤道上でエネルギーは最小となり、最大となる極と比較すると1つのドメイン（面積  $5.3\mu\text{m}^2$ ）あたりエネルギー差は約  $30 k_B T$  となった。この結果よりドメインが膜の位置を変えて曲げ弾性エネルギーを最小化しようとしたためドメインが赤道領域に局在したと考えられる。

## 2-3. 導電性高分子ナノファイバー

導電性高分子 poly(3-alkylthiophene) (P3AT) は適当な溶媒から析出させると、幅が数 10 nm 程度、長さが数  $\mu\text{m}$  程度のウィスカー状ナノファイバーを形成する。析出溶媒を変えると、

その厚さを 2nm（1分子層）から 10nm まで制御することができ、このときの電気伝導の温度依存性を測定し、可変長ホッピングに関する関係式から輸送現象の次元を算出したところ、厚さが薄くなるにつれて、わずかではあるが次元が低くなっている様子を観察することができた。

次に、ウィスカー形成時に分子量 17,500 の P3AT に分子量 87,000 の P3AT を 0.002w% 添加し、ナノファイバーを形成させたところ、T 字分岐が随所に観察された。添加する長い P3HT の量により、分岐構造のトポロジーの制御が可能になると考えられる。また、スターポリマーを加えた場合にも同様の分岐構造が実現した。この分岐構造の電気伝導の温度依存性を測定したところ、ドーピングしたもので次元が大きくなる様子が観測された。

原子間力顕微鏡と X 線回折を用いナノスケールの形態と結晶構造測定と、バルクおよび 1 本レベルでの導電率および FET 測定を行い、P3AT ナノファイバーのキャリアの輸送と構造の相関を調べた。FET としての特性が観察され、キャリア種が p 型であることがわかった。四端子測定により、バルクおよびナノファイバー 1 本レベルでの移動度を算出したところ、ナノファイバー 1 本レベルの移動度の最大値は  $\mu = 6 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  程度となり、バルクに比べ増加した。これはファイバー間でのキャリアの授受が行われないことに起因すると考えられる。

## <参考文献>

- [1] K. Takahashi, M. Ichikawa and Y. Kimura, J. Phys. Condens. Matter **20**, 075106 (2008).
- [2] K. Takahashi, M. Ichikawa and Y. Kimura, Phys. Rev. E **77**, 020703(R) (2008).
- [3] K. Kita, M. Ichikawa and Y. Kimura, Phys. Rev. E **77**, 041702 (2008).
- [4] T. Kishita, K. Takahashi, M. Ichikawa, J. Fukuda and Y. Kimura, Phys. Rev. E **81**, 010701(R) (2010).
- [5] N. Kondo, Y. Iwashita and Y. Kimura, Phys. Rev. E **77**, 020701(R)-1-4 (2010).
- [6] Y. Shitamichi, M. Ichikawa and Y. Kimura, Chem. Phys. Letts. **479**, 274 (2009).
- [7] S. Samitsu, T. Shimomura, S. Heike, T. Hashizume and K. Ito, Macromolecules, **41**, 8000 (2008); **43**, 7891 (2010).
- [8] S. Samitsu, T. Shimomura and K. Ito, Thin Solid Films, **516**, 2478 (2008).
- [9] 下村武史, 機能材料 **30**, 44 (2010).
- [10] 下村武史, 佐光貞樹, 伊藤耕三, 現代化学 **441**, 17 (2007).
- [11] M. Ichikawa, H. Ichikawa, K. Yoshikawa and Y. Kimura, Phys. Rev. Lett. **99**, 148104 (2007).
- [12] M. Ichikawa, K. Kubo, K. Yoshikawa and Y. Kimura, J. Biomed. Opt., **13**, 010503 (2008).
- [13] H. Uemura, M. Ichikawa, and Y. Kimura, Phys. Rev. E **81**, 051801 (2010).
- [14] N. Yamamoto, M. Ichikawa, and Y. Kimura, Phys. Rev. E **82**, 021506 (2010).

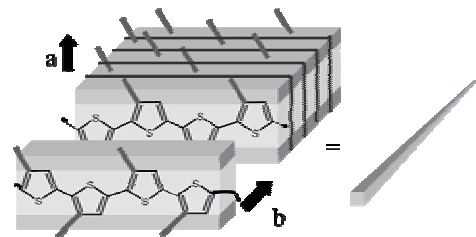


図 7. 導電性高分子のウィスカー構造.

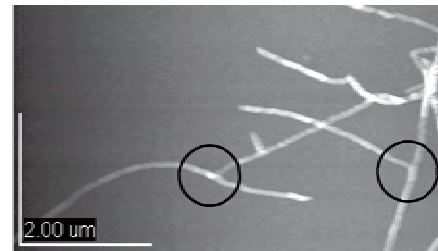


図 8. ウィスカーの T 字分岐の AFM 像.