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

1．初期の研究目標と実際の研究推進

研究目標は以下の通りであった。外場によるメソスコピック構造からの非線形応答、非線形粘弾性理論、メソ構造と不純物粒子との相互作用を調べることにより、新しい構造の探求、階層性をもつダイナミクスの普遍性を解明する。具体的には、光・電磁場などの外場を用いて、特定の内部自由度の“運動”を選択的に励起することによって非平衡状態を実現する。この外場下における時空間応答を、別の時空間プローブを用いて検出し、運動と構造の動的な結合の本質を明らかにする。さらに、外部から選択的な感受率を持つ自由度（コロイド粒子や、光官能性分子）を導入すれば、新たにデザインされたミクロな”運動“をマニュピレータに用いることができる。また、内部自由度の運動性に拘束を与えることで、内部自由度の“運動”と“構造”の動的な結合を調べる。

メソスコピック構造からの非線形応答、非線形粘弾性理論については、非平衡伝搬パターンに対する外力による引き込み、フィードバック効果に対する理論などを進展させた。また、DNAなどを対象として、半剛直高分子鎖の粘弾性理論を作った。さらに、自己推進するソフトマター系のモデル方程式を導入し、内部自由度の構造と運動が結合することに起因する様々な動的形態を明らかにした。

実験的には、ソフトマターの構造がミクロな輸送を駆動するモデルとして、液晶の秩序変数を人為的に空間変調することで、分子を輸送する分子マニピュレータの原理を考案し、試作器を作成して検証した。また、ラメラ層状秩序とネマティック配向秩序の 2 つが、ミクロ相分離構造中に共存する穴あきラメラネマティック(PLN)相を発見し、層面の穴の存在により、ネマティック配向秩序の揺らぎが 3 次元的な広がりを保つことも見いだした。また、SmC 相に流動場を印加すると、予想に反して、より対称性の高い SmA 相への流動誘起相転移が起こることを発見した。

2．研究成果

2－１．非平衡伝搬パターンに対する外力およびフィードバックの効果（太田）

化学反応を伴う 2 成分相分離系では周期構造をもつドメインが空間的に伝搬することが起こる。この系に時空間的に変化する外力をかけたときのダイナミクスは、メゾそこピック構造の制御の観点と塀平衡パターンダイナミクスの基礎研究の両方から重要である。非線形結合振動子に振動数が少し異なる外力をかけたときの同期現象については古くから多くの理論的実験的研究が行われており、その基本的性質は解明されている。特に、位相ダイナミクスによる理論が進展しており、同期・非同期転移はサドル・ノード分岐であることが知られている。しかし、われわれの研究成果として、時空間パターンの同期現象はサドル・ノード分岐だけでは理解できず、ホップ分岐も出現することを

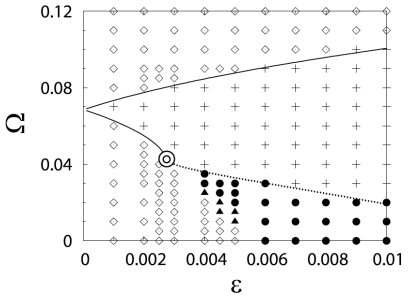

図1：振動数（縦軸）と外力の大きさの空間での相図。クロスは同期、○は非同期、●は振動状態を表す。

数値計算で発見した。また、これに対する理論として 2 種類の位相変数を導入する必要があることも指摘している[1]。このように、時空間同期現象については、ここでは述べなかったがフィードバックの効果も含めて、今後さらに解明しなければならない性質、あるいは、構築しなければならない理論体系が残されている。

2－2．半剛直高分子鎖の粘弾性（太田）

DNA やタンパク質などの構造と機能を解明する目的でAFMなどによる分子一本鎖の伸張変形の実験技術が進んでいる。半剛直高分子は一本鎖と言えども、パーシステント長や線張力の非一様性に起因する遮蔽長などの異なる長さスケールをもつ非線形多自由度系である。そのため、半剛直高分子鎖の信頼できる理論は発展していなかった。私達は、高分子両端に静的な力をかけてある程度伸張している場合に、さらに、微少振幅の振動力をかけたときの粘弾性の理論を作った。複素弾性率が、ほぼ解析的に計算できる。また、振動数が小さい極限や大きな極限の指数的振る舞いを説明するためのスケーリング理論も導入した[2]。

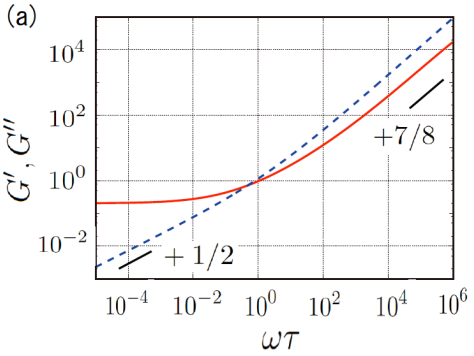

図2：複素弾性率の実部（実線）と虚部（点線）の振動数依存性

2－3．変形する自己推進粒子のダイナミクス（太田）

化学反応して形態を変えたり、あるいは自己推進したり、自己複製する脂質膜小胞は、これからのソフトマターの重要な研究対象になると思われる。私達は変形可能な自己推進粒子の数理モデルを導入し、粒子の堅さをパラメータとして、多彩な運動形態が存在することを明らかにした。特に、空間 3 次元では回転運動の他にヘリカルな運動が安定に存在することを世界で最初に示した[3]。

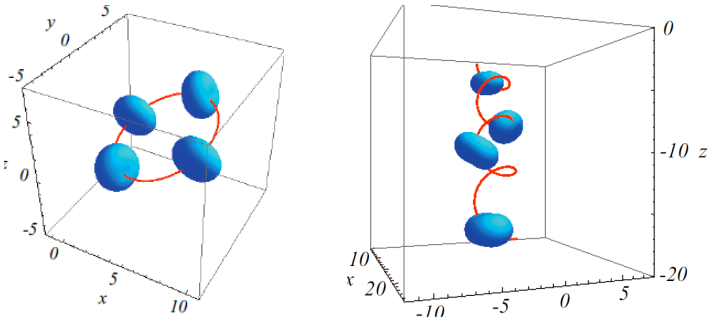

図3：回転運動する場合（左）とヘリカル運動する場合（右）

2－4. 液晶秩序場と不純物濃度場の結合による分子マニピュレータの原理と試作 （山本）

ネマティック液晶中の粒子や高分子などの不純物は液晶の配向秩序と結合し、不純物のサイズが大きい場合は配向歪により生じる長距離力が精力的に研究されている。我々は、不純物のサイズが小さい場合に配向歪みが解消されて、秩序変数 S が不純物濃度 f と直接結合することに着目し、高分子などを集める分子マニピュレータの原理を考案した。アゾ液晶化合物を含むネマティック液晶を用いて、限られた領域のみに UV 光当てると、アゾ化合物にトランスーシス転移が誘起されて照

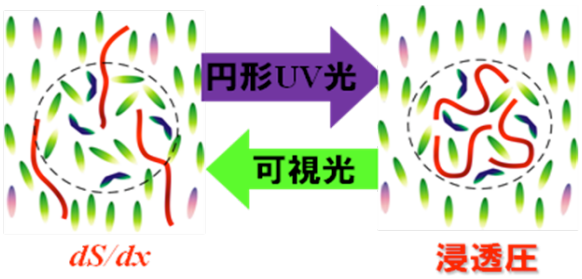

図4　分子マニピュレータの原理

射領域の S が低下する。混合された高分子は、秩序変数の低い領域に溶解した方が、一般にエントロピー的に有利なため集まり、濃度差によって生じた浸透圧は秩序変数Sの差に起因した自由エネルギー差とバランスする。写真は約100mmの領域をUV光で照射して、蛍光高分子をマニピュレートした結果である。可視光を照射すると、秩序変数差が急激に解消され、蛍光高分子は拡散により一様な濃度を回復する。この現象を利用してネマティック中の高分子の異方的な拡散係数を測定した。

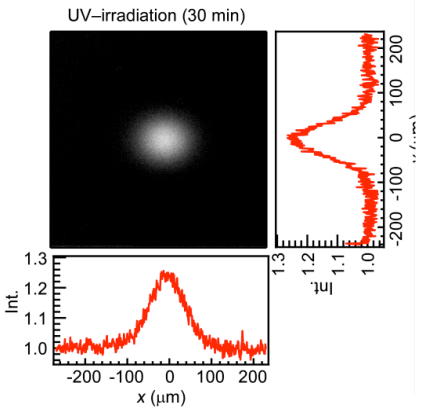

図5　分子マニピュレータにより集められた蛍光高分子とそのプロファイル

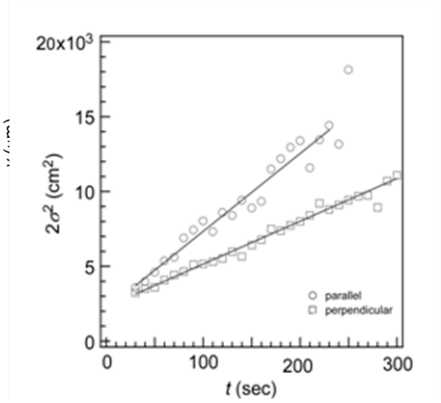

図6　可視光により秩序変数の空間変化を取り除くことで測定されたネマティック液晶中の蛍光高分子の並進拡散係数の異方性

2－5. 穴あきラメラネマティック(PLN)相の発見－2つの液晶秩序が共存するミクロ相分離構造とダイナミクス－（山本）

片側の側鎖を完全フッ素鎖に置換した液晶(BI)と通常の液晶(7CB)の混合系で、穴あきラメラネマティック(PLN)相を初めて発見した。粘弾性測定から、N-PLN 相転移点で、N-L(SA)転移と同様に、2 次相転移として層圧縮弾性率が連続的に出現する。また X 線回折測定からは、PLN 相では層構造が存在するが、同時に N 相由来の散漫なハローも観測され、ラメラ層状秩序とネマティック配向秩序の2つがミクロ相分離構造内に共存していることがわかった。N 相に近い BI 低濃度(20%~25%)の PLN 相では、配向揺らぎの分散関係は純粋な 7CB のそれとほとんど変わらず、7CB リッチな N 相の領域はミクロ相分離構造中で 3 次元的に広がっていることが示唆される。

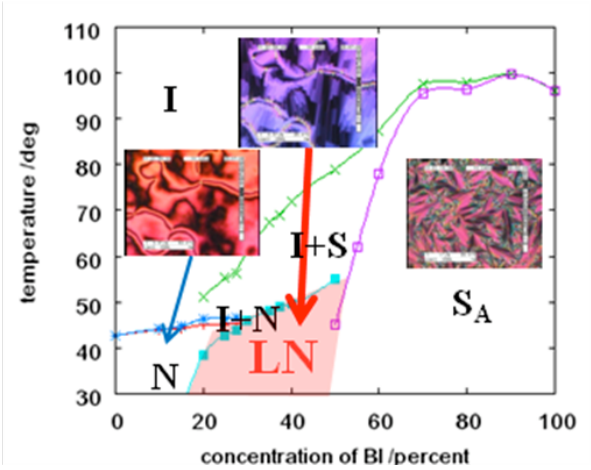

図7　PLN 相近傍の相図と偏光顕微鏡写真

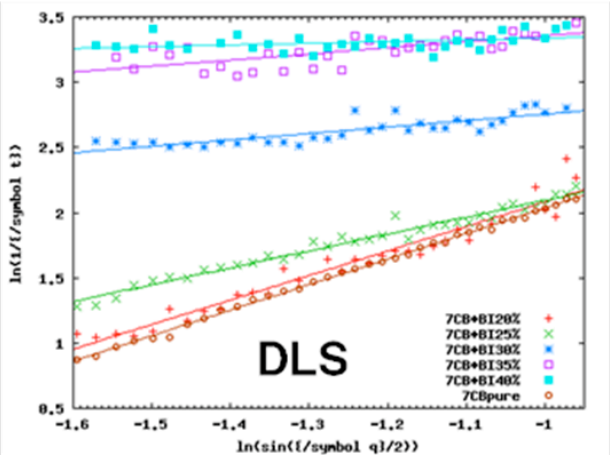

図8　DLS により測定された、PLN 相における分散関係の BI 濃度依存性：低濃度(20%)では、純粋な 7CB と全く変わらない拡散モードとなるが、濃度の増加と共に緩和時間は早くなり、高濃度(~40%) では波数によらない局在的なモードに変化する。

さらに、BI 濃度の増加(40%~45%)とともに穴が閉じられることにより、この空間連結性が損なわれ、揺らぎが層間に閉じ込められ波数依存性を失う。我々は、PLN 相のミクロ相分離構造のモデルとして、BI 分子のフッ素鎖の会合体が層を形成し、層面に開いた穴を貫いて 7CB の N 相が 3 次元的連結するモデルを初めて提唱した。

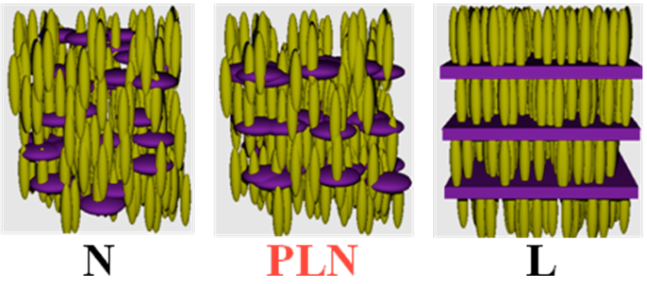

図8　PLN 相/N 相/L 相のミクロ相分離構造モデル

2－6. 流動誘起スメクティックC→A転移（山本）　スメクティック液晶は 1 次元層構造を持つ低次元固体であり、ずり歪みを層に平行に印加した場合通常の粘性流体と同じように容易に流動する。我々は高温で分子が層面に垂直なスメクティック A(SmA)相、低温で分子が傾斜しているスメクティック C(SmC)　相となる、2 次相転移点近傍でずり流動場効果を研究した。低温の SmC 相において、ずり歪をを印加するとSmC 相は容易に流動し、層面を流動場に平行に保ったまま、C ダイレクターも流動方向に揃って一様配向状態となる。しかし、印加ずり歪をさらに増大させると、予想に反して流動誘起 SmC-SmA 転移が誘起され、複屈折による透過光が0となった。横軸をずり速度、縦軸に SmA-SmC　転移温度を描いた「動的相図」に示すことができる。ずり流動によって層面内の対称性が破れられるにもかかわらず、液晶は高い対称性を持つ SmA 相に転移する。

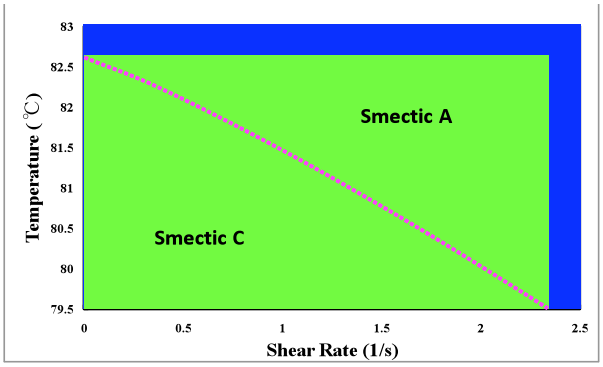

図10　流動誘起 SmA-SmC 相転移の動的相図

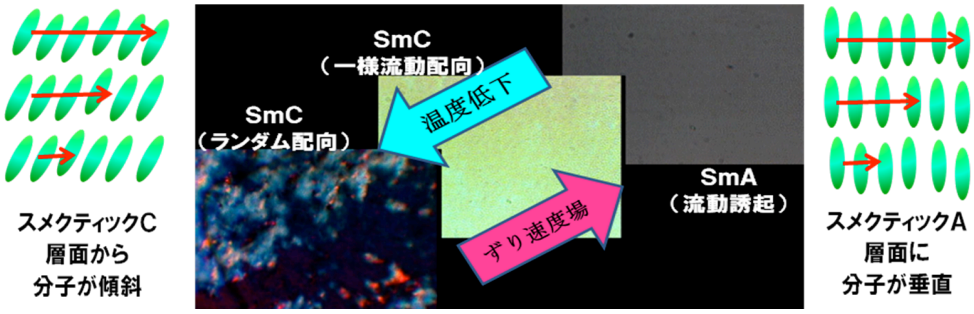

図11　流動場下で撮影された偏光顕微鏡写真 SmC 相は、流動場印加で一様配向し、SmA　相に流動誘起相転移する。

＜参考文献＞

[1] Y. Tonosaki, T. Ohta and V. Zykov, Physica D**239** 1718 (2010).
[2] T. Hiraiwa and T. Ohta, Macromolecules **42**, 7553-7562 (2009).
[3] T. Hiraiwa, K. Shitara and T. Ohta, Soft Matter, in press (2011).
[4] S. Samitsu, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Nature Materials, **9**, 816-820 (2010).

Copyright(c) 2006-2010 ソフトマター物理 All Rights Reserved