

機関番号：14301

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18068011

研究課題名（和文） ソフトマターにおける構造と輸送の動的結合

研究課題名（英文） Dynamic Coupling Between Structure and Transportation in Soft Matter

研究代表者

太田 隆夫 (OHTA Takao)

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50127990

研究成果の概要（和文）：

ソフトマターの多様な分子構造と様々な内部自由度との動的結合により、新しいナノ構造が創られたり、特異な輸送現象が励起されることを、理論・実験の両面から探求した。理論的には、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、配向秩序変数の空間変化による分子マニピュレータの原理を考案し、試作器を作成して蛍光高分子を集めることに成功した。また、穴あきラメラネマティック (PLN) 相や、流動誘起 SmC-SmA 相転移を発見した。

研究成果の概要（英文）：

We have explored, both theoretically and experimentally, formation of novel nano-structure and transport due to the dynamical coupling between the variety of molecular structures and specific internal degrees of freedom. As a theoretical study, we have investigated entrainment of nonlinear dissipative waves under feedback control and external forcing, have developed a viscoelastic theory for a single semi-flexible polymer chain and have clarified dynamical orders of deformable self-propelled particles. Experimental procedure has been achieved for molecular manipulator by utilizing spatial heterogeneity of orientational order in liquid crystal-polymer mixtures. We have discovered perforated lamellar nematic phase and smecticC-smecticA phase transitions under shear flow.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18年度	7,500,000	0	7,500,000
19年度	19,000,000	0	19,000,000
20年度	9,200,000	0	9,200,000
21年度	7,800,000	0	7,800,000
22年度	7,300,000	0	7,300,000
総計	50,800,000	0	50,800,000

研究分野：ソフトマター物理

科研費の分科・細目：物理学 生物物理・化学物理

キーワード：動的結合、マイクロ相分離、アクティブマター、分子マニピュレーター、外場誘起、穴あきラメラ

1. 研究開始当初の背景

現実のソフトマター系には、液晶・高分子・界面活性剤・コロイド・ゲルといった、様々な物質群が含まれている。残念ながら、現在の国内の研究はそれぞれの基盤において、個別に研究が行われているが実情である。しかしながら、これらの物質系の理解には、物理的な“普遍性”と、物質に依存した“多様性”の2つの側面が含まれ、統一的な研究アプローチが必要不可欠である。本特定研究の研究グループには、これら様々な物質群の研究者が多数含まれており、これらの有機的な繋がりにより、2つの側面の両方向から重点的に研究が行われることは重要な意味を持つ。特に、本研究課題は、同一研究機関内で、理論・実験の両面の研究者が、密接にテーマ研究を進めながら、他のグループの研究と連携が取れる点で、極めて有利である。

非平衡ソフトマターの階層構造形成のメカニズムを、基礎物理学的な原理の上に理解することは、長期的には、分子の持つ自己組織化能力を用いて、様々なスケールの巨大な構造を自在に設計することにつながり、さらには、究極のボトムアップ手法のナノテクノロジーとなり得る。その結果、光デバイス、有機・高分子材料、薬品、化粧品、食品などの高機能材料の設計・試作・プロセスといった、産業応用も期待されると同時に、最終的には生体構造、生命現象への理解へと研究が継続されるものと確信している。

海外のソフトマター研究においては、理論・実験、あるいは物理・化学の研究者たちが、拠点間で密接にコンタクトをとり、現象に対する包括的な理解を進歩させる基盤がある。しかしながら、現在国内では様々電気・化学企業がしのぎを削って、高機能な物質開発にあたるなか、学術的には物質領域をクロスオーバーした大きな研究交流がない。その意味でも、本研究課題の持つ意味は極めて大きい。

2. 研究の目的

本研究課題では、内部自由度の運動や輸送によって階層構造を発現する、ソフトマターの非平衡系のモデルを用いて、“運動”と“構造”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。

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マイクロな”運

動“をマニピュ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。特に、階層構造におけるトポロジー変換の運動が凍結される場合は、最下層の自由度の運動を凍結せずとも、新しいタイプのガラス化、ゲル化が起こることが期待される。

3. 研究の方法

外場によるソフトマターの非平衡ダイナミクスの研究を行う。メソスコピック構造からの非線形応答の計算機シミュレーションと理論解析を行い、階層性をもつ系の普遍的な動的性質を明らかにする。メソ構造内と相互作用する粒子の運動と輸送を調べることで、新しい非平衡構造を探求すると同時にその制御に対する知見を得る。

実験的には、外部から自由度の“運動”を独立に制御する方法として、2つの方法を用いる。1つ目は、ある内部自由度が持つ大きな感受率を駆動したり、別の自由度を外から導入することで、内部自由度に、完全に制御された時空間スペクトルを持つ“運動”を与える。2つ目の方法では、モノマーの系に、ダイマー・ポリマーを混合することで、マイクロな自由度の運動性を、分子レベルで“拘束”する。このように、特定の内部自由度の“運動”のみを、選択的に制御し、階層的な非平衡秩序構造に現れる特徴を、別の広帯域の時空間プローブでマルチスケールに観測する。空間軸では、X線、電子顕微鏡、各種光学顕微鏡を、時間軸では、高速分光、動的散乱、粘弾性などを総合的に組み合わせ、マルチスケールの時空間スペクトロスコーピー法を完成する。このような研究から、自由度の運動と階層構造との、“動的結合”の本質を明らかにし、さらには非平衡階層構造を人工的にデザインする基礎を確立する。

4. 研究成果

(1) 非線形散逸伝搬波のダイナミクス (太田)
非平衡系特有の散逸伝搬波は生体内での情報処理などに使われている。このような波の性質を明確にし、制御をすることは重要である。このことを問題意識として、外場とフィードバックを与えたときの引き込み現象の数値シミュレーションを行い、非平衡相図を求め、それに対する拡張位相ダイナミクスを展開した。

(2) 半剛直高分子の粘弾性理論 (太田)
ナノスケールでの生体高分子の構造と運動と関係する研究として半剛直高分子の線形粘弾性挙動を調べ、複素弾性率の解析的表現を世界で初めて導出した。

(3) 変形可能な自己推進粒子のダイナミクス (太田)

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。

(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-シス転移が誘起されて照射領域の 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100 μm 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1 分子マニピュレータの原理

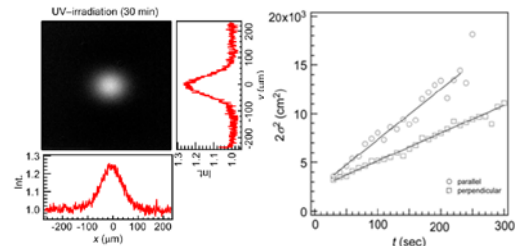


図2 (左) 分子マニピュレータにより集められた蛍光高分子とそのプロファイル

図3 (右) 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

(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マイ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つがマイクロ相分離構造内に共存していることがわかった。

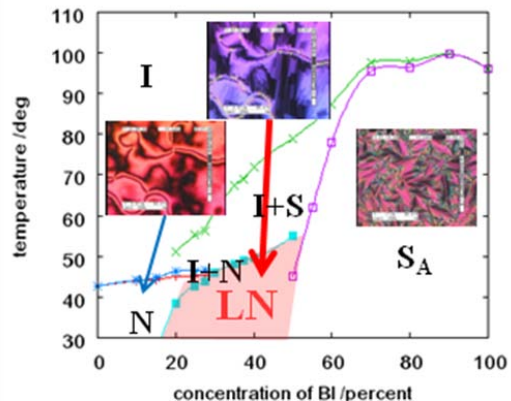


図4 PLN 相近傍の相図と偏光顕微鏡写真

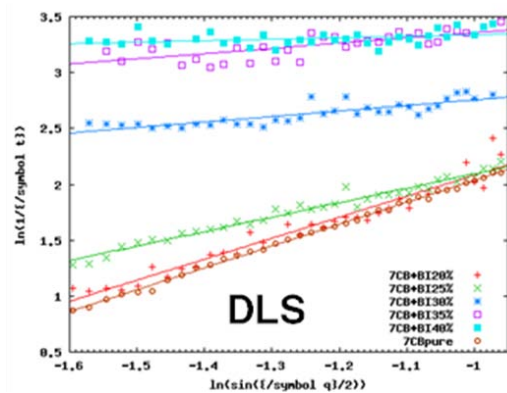


図5 PLN 相における配向揺らぎの分散関係の濃度依存性

特に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 相の領域はマイクロ相分離構造中で 3 次的に広がっていることが示唆される。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 相のマイ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 次的に連結するモデルを初めて提唱した。

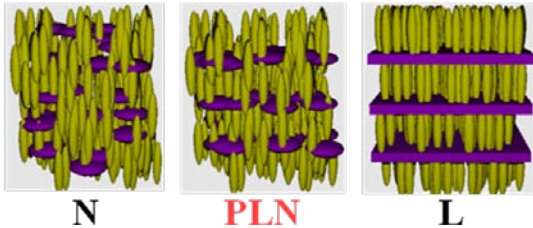


図 6 PLN 相/N 相/L 相のマイクロ相分離構造モデル

(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
図 6.1 流動誘起 SmA-SmC 相転移の動的相図
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」図 6.2 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。

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。

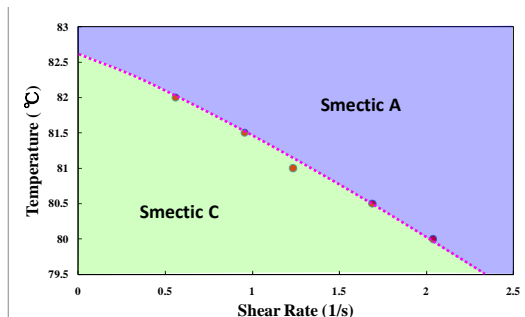


図 7 流動誘起 SmA-SmC 相転移の動的相図

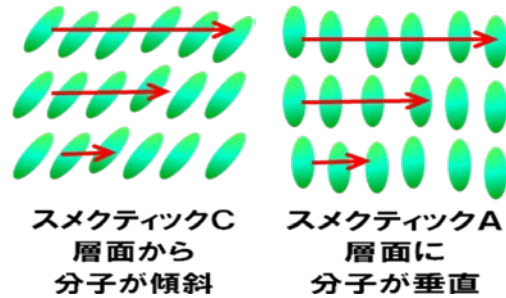
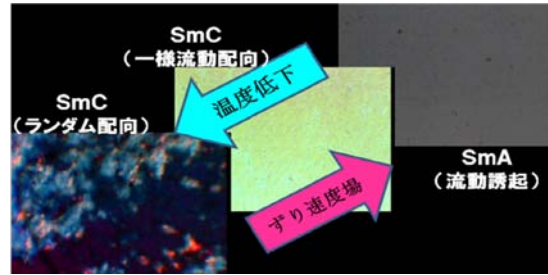


図 8 流動場下で撮影された偏光顕微鏡写真 SmC 相は、流動場印加で一様配向し、SmA 相に流動誘起相転移する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 27 件)

1) Tetsuya Hiraiwa, Kyohei Shitara and Takao Ohta, Dynamics of a Deformable Self-Propelled Particle in Three Dimensions, *Soft matter*, **7**, 3083-3086 (2011).

2) S. Schymura, S. Dölle, J. Yamamoto and J. P. Lagerwall, Filament formation in carbon nanotube-doped lyotropic liquid crystals, *Soft Matter*, **7**, 2663-2667 (2011).

3) A. Nishizawa, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Competition between micro-segregation and anti-parallel alignment of an amphiphilic rod-like liquid crystal, *Liquid Crystal*, in press.

4) N. Ishida, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Amphiphilic Liquid Crystal Exhibits the Smectic A to Smectic C Transition Accompanying no Layer Contraction, *Appl. Phys. Express*, **4**, 021701(1-3) (2011).

5) Y. Takanishi, J. Yamamoto and I. Nishiyama, Remarkable effect of lateral substituent on the molecular ordering of chiral liquid crystal phases: A novel bromo-containing dichiral compound showing SmC* variants,

- J. Matt. Chem. **21**, 4465-4469(2011).
- 6) Y. Tonosaki, T. Ohta and V. Zykov, Physica D, **239** 1718-1723 (2010).
- 7) T. Hiraiwa, T. Ohkuma, T. Ohta, M. Y. Matsuo and M. Sano, Dynamics of a deformable self-propelled domain Europhys. Letters, **91**, 20001-1-20001-6 (2010).
- 8) S. Samitsu, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Molecular Manipulator Driven by Spatial Variation of Liquid Crystalline Order, Nature Materials, **9**, 816 - 820 (2010).
- 9) A. Yoshizawa, A. Nishizawa, K. Takeuchi, Y. Takanishi, and J. Yamamoto, Interlayer Interactions Induced by Amphiphilicities of a Rod-Like Molecule Produce Frustrated Structures in Conventional Calamitic Phases, J. Phys. Chem. B, **114**, 13304-13311(2010),.
- 10) K. Takeuchi, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Amphiphilic taper-shaped oligomer exhibiting a monolayer smectic-A to columnar phase transition. Liquid Crystals, **37**, 507-515(2010).
- 11) T. Hiraiwa and T. Ohta, Macromolecules **42**, 7553-7562 (2009).
- 12) Y. Yamazaki, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Dynamic Heterogeneity of Nanostructure in Hyper-swollen B4 Phase of Achiral Bent-core Molecules Diluted with Rod-like Liquid Crystal. Europhys. Letters, **88**, 56004 (2009).
- 13) S. Samitsu, Y. Takanishi and J. Yamamoto Self-Assembly and One-Dimensional Alignment of a Conducting Polymer Nanofiber in a Nematic Liquid Crystal., Macromolecules, **42**, 4366-4368(2009).
- 14) A. Noji, N. Uehara, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Ferrielectric smectic-C phases stabilized using chiral liquid crystal oligomer. J. Phys. Chem. **113**, 16124-16130(2009).
- 15) A. Yoshizawa, Y. Kogawa, K. Kobayashi, Y. Takanishi and J. Yamamoto, A binaphthyl derivative with a wide temperature range of blue phase. J. Matt. Chem., **19**, 5759-5764(2009).
- 16) Y. Nagashima, F. Ogasawara, J. Yamamoto, Y. Takanishi and A. Yoshizawa, Molecular organization of preorganized S-shaped oligomers in the liquid crystalline phases. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **509**, 233-244(2009).
- 17) T. Narumi, A. Yoshizawa, J. Yamamoto and Y. Takanishi, Synthesis and phase transition behavior of novel liquid crystal tetramer. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **509**, 263-273(2009).
- 18) Y. Takanishi, Y. Ohtsuka, Y. Takahashi and A. Iida, Microbeam Resonant X-ray Scattering from Bromine-substituted Bent-core Liquid Crystals. Phys. Rev. E., **81**, 011701(2010).
- 19) 山本 潤・西山伊佐
液晶秩序と対称性—スメクチックブルー相—
液晶, **13**, 167-174(2009).
- 20) R. Tamate, K. Yamada, J. Vinals, and T. Ohta Structural rheology of microphase separated diblock copolymers J. Phys. Soc. Jpn., **77** 034802 (2008).
- 21) J. Yamamoto and I. Nishiyama Structure and Dynamics of Isotropic Order. Prog. Theor. Phys. Supple, **175**, 114-122(2008).
- 22) M. Kojima, J. Yamamoto, K. Sadakane, K. Yoshikawa, Generation of multiple circular walls on a thin film of nematic liquid crystal by laser scanning. Chem. Phys. Lett., **457**, 130-133(2008).
- 23) M. Nishihara, Y. Murakami, T. Shinoda, J. Yamamoto and M. Yokoyama, Synthesis and Characterization of a Temperature-responsive Amphiphilic Block Copolymer Containing a Liquid Crystalline Unit. Chem. Letters, **37**, 1214-1215(2008).
- 24) A. Yamaguchi, N. Uehara, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Lamellar to lamellar phase transition driven by conformation change of an amphiphilic liquid crystal oligomer Chem. Matter., **19**, 6445-6450(2007).
- 25) 西山伊佐・山本 潤・吉澤 篤、新奇な液晶相—その普遍性と多様性—
液晶, **11**, 274-281(2007).

26) A. Yoshizawa, M. Kurauchi, Y. Kohama, H. Dewa, K. Yamamoto, I. Nishiyama, T. Yamamoto, J. Yamamoto, H. Yokoyama, Synthesis and physical properties of alpha-(4-cyanobiphenyl-4'-yloxy)-omega-[4-(5-alkylpyrimidine-2-yl)phenoxy]alkanes Liquid Crystals, **33**, 611-619(2006).

27) 山本 潤・西山 伊佐・横山 浩、ナノ階層構造化液晶ーフォトリック液晶と等方秩序ー ナノ学会会報, **5**, 13-18(2006).

[学会発表] (計 6件)

主要な発表 (国際会議発表・研究代表者の招待講演のみ)

1) Takao Ohta

“Dynamics of Deformable Self-propelled Particles” Gordon Conference on Oscillations & Dynamic Instabilities In Chemical Systems (Jul. 4-9, 2010), Lucca (Barga), Italy

2) Takao Ohta

“Dynamics of Gyroid Structure in Microphase Separation” Self-Assembly of Block Copolymers: Theoretical Models and Mathematical Challenges (May 23-28, 2010), Banff, Canada

3) Takao Ohta

“External Forcing and Feedback Control of Nonlinear Dissipative Waves” International Workshop on Dissipative Solitons 2009 (Nov. 29- Dec. 3, 2009), Adelaide, Australia

4) Takao Ohta

Fluctuations and response in nonequilibrium steady states International Workshop on Bio-soft Matter 2008 (Jun. 9-10, 2008), Tokyo, Japan

5) Takao Ohta

Structural Rheology of Microphase Separated Diblock Copolymers, Juelich soft matter days 2008 (Nov. 11-14, 2008), Bonn, Germany

6) Takao Ohta

External Forcing and Feedback Control of Nonlinear Dissipative Waves, The 5th International Conference on Nonlinear Science, Dynamics Days Asia Pacific (Sep. 9-12, 2008), Nara, Japan

[図書] (計 1件)

山本 潤 (共著)、エヌ・ティー・エス、トポロジーデザインング、p95-p107, 2009

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計◇件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太田隆夫 (Ohta Takao)

京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 50127990

(2) 研究分担者

山本 潤 (Yamamoto Jun)

京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 10200809

(3) 連携研究者

高西 陽一 (Takanishi Yoichi)

京都大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 80251619