

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18204037

研究課題名（和文） 新しい対称性を示すフォトリック階層構造を“創る・知る・操る”

研究課題名（英文） Design and creation of hierarchical photonic structure with novel symmetry

研究代表者

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

## 研究成果の概要：

ソフトマターの自発的な巨大階層構造を自在に設計し試作するために、構造形成のメカニズムを時間・空間両面からの理解することを目標とし、“創る”・“知る”・“操る”の3つの視点に分けて研究を遂行した。主要な成果としては、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発見、分子マニピュレータの原理の考案と試作、液晶ナノミセルの実現とナノスケールの液晶秩序の検知、自発的な構造色物質を用いた蛍光増強効果、などを成功させた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	20,700,000	6,210,000	26,910,000
2007年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
総計	34,800,000	10,440,000	45,240,000

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：ソフトマター、対称性、分子マニピュレータ、液晶ナノミセル、穴あきラメラ相、構造色、共連結構造、等方秩序

## 1. 研究開始当初の背景

ソフトマターに関する研究は、近年国内外に大きな研究の流れが構築されつつあるが、やわらかな物質が、分子からマクロへ階層的にかつ自己組織的に、複雑な構造を作るメカニズムの基本概念はまだ理解に乏しい。しかしながら、複雑で精巧な生体構造へ研究を進展させ、ボトムアップのナノテクノロジーとして、このような階層構造をデザイン・試作・応用するためには、ソフトマター物理の体系的な理解が必要不可欠である。

## 2. 研究の目的

申請者はこれまで、サーモトロピック・リオトロピック液晶を主として、高分子・エマルジョン・タンパク質・ゲル等々、“ソフトマター”と総称される様々な物質を研究してきたが、これらソフトマターの最大の特徴は、その名のごとく“柔らかさ”である。また、その“柔らかさ”の起源は、1つ1つの分子から、巨視的な構造まで、何段階にも渡るヘテロな内部階層構造を持つことにある。実際、究極のソフトマターと呼ぶべき生体構造中には、多くの階層的な液晶秩序を簡単に発見できる。“液体”状態では構造を維持できず、“固体”状態では生命活動に必要な運動性を確保

できないという理由以上に、生体構造と液晶秩序の関係は、極めて強いものであると容易に想像できる。申請者は、このような視点に立ち、ソフトマターの階層構造構築のメカニズムを、基礎物理学的に理解したいと考え研究を進めてきた。そこで本研究課題では、このようなフォトニクススケールの自発的な階層構造を、自在に“創り”・“知り”・“操る”ため、申請者により初めて発見された“等方性スメクティックブルー相”と、“液晶マイクロエマルジョン”をプロトタイプモデルとして、階層構造形成の物理メカニズムの理解と、人工的デザイン法の基礎を研究する。

### 3. 研究の方法

本研究課題では、自発的な巨大階層構造を自在に設計し試作するために、構造形成のメカニズムを時間・空間両面からの理解することを目標とし、“創る”・“知る”・“操る”の3つの視点に分けて研究を遂行する。

**“創る”** サイズと、性質(球状、異方性など)について、系統的に整理した4つのタイプの不純物(分子・超分子・高分子・粒子)を用いて、モデル的な混合系をデザインする。第1に、ミクロな自由度の抑制に関わる不純物を、自由度の“揺らぎ”にあわせて最適にデザインし、各スケールにおける階層構造を実際に試作する。第2に、液晶場の弾性長距離相互作用について、既に粒子を光ピンセットで捕捉し、粒子間相互作用の実測と、人工的な粒子配列の安定化に成功している。そこで、相互作用の多体性と履歴性に着目して、サイズの異なる2種類の微粒子の混合系など、新たな階層構造の試作に取り組む。

**“知る”** 試作された階層構造自体が持つ、物理的特徴を調べると同時に、階層構造の起源となる長距離相互作用を、広帯域なスケールで包括的に理解しなければならない。このためには、階層構造の時空間構造を、マルチスケールで測定し調べる。そこで空間構造解析法としては、実空間測定として、各種光学顕微鏡に加えて、リアルタイム性に優れたX線回折法の装置を購入し、広い空間スケールをカバーする。一方、マルチスケール時間測定としては、高速なブリュアン散乱法に加えて、光子相関法を用いた動的散乱装置により、階層構造中の様々なモードの揺らぎを広帯域に測定する。さらに、階層構造内の内部自由度の多様な運動モードについて、光励起の応答測定から、その“揺らぎ”の役割を直接明らかにする。

**“操る”** ソフトな階層構造は外場による大きな“チューナビリティ”があることを特徴とする。これは自己組織化により作られる、巨大構造が持つ極めて有用な長所である。そこで、外場を分子マニピレータとして、階層構造を“操る”ための基礎的な実験を行う。また逆に、“階層構造”を用いて分子・超分子を“輸送”する分子マニピレーションの原理を考案し、これを試作する。

## 4. 研究成果

### (1). 液晶秩序の変調を場とした新しい分子マニピレータの原理の発案と検証

低分子液晶に高分子やコロイドなどを混合した系では、混合物の存在が液晶秩序を乱すために、高分子濃度場と液晶秩序度の場が結合して様々な物理現象が起こる。我々は、液晶秩序度の空間変化を人為的に作り出すことで、不純物分子を自在に移動するための力を作り出すことが可能であり、新しいタイプの“分子マニピレーション”の原理として利用することができると考えた。この分子マニピレーションは液晶の秩序度の空間勾配という“場”を制御することにより、ミクロな分子の輸送を制御するという意味で、既存のレーザーピンセットなど、光と物質の直接的な相互作用に基づく方法とは、全く異なる原理に基づいた新しい“分子マニピレーション”である。本方法によれば、十分ミクロなナノスケールの分子でも捕捉可能であり、また十分遠方でも、なだらかな秩序度の空間勾配を作ることで、広い範囲の不純物分子を濃縮することも可能な長距離力となる。

液晶秩序度の空間変化を自在に作成するため、アゾベンゼン誘導体を混合したネマティック液晶を用いた。空間変調された強い紫外光を当てると、アゾ基のトランス-シス転移が誘起され、光を照射した領域では液晶秩序度が低下することは、既知の現象であり既に様々な応用例が存在する。添加された高分子の濃度変化を観測するために、適当な蛍光性高分子をモデル混合物として使用した。これにより高分子濃度の空間変化は、蛍光顕微鏡による蛍光強度観測で測定することができる。

アゾベンゼン分子を混合した液晶に、モデル蛍光高分子を混合し2枚のガラス板の間に挟んだ試料を用いた。測定系は、蛍光顕微鏡の視野の中心に強い紫外光を照射できるように改良してある。図1.1に強い紫外光を当てる前と後の蛍光顕微鏡像を示した。ネマティック相における液晶分子の配向方向は矢印で示したようにガラス面に水平に配向である。紫外光を照射した部分(図1.1右図の中央部)においてのみ蛍光強度が増大し高分子が濃縮されたことが確認された。一方、アゾベンゼン分子を含まない試料ではこのような蛍光強度の増大は見られなかったことから、照射した紫外光と高分子の直接的な相互作用はほとんど寄与していないことが確認できた。

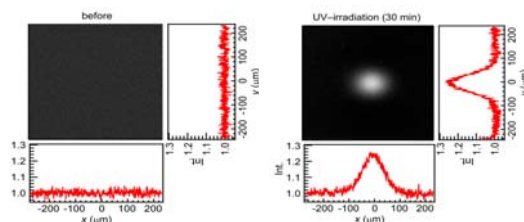


図1.1 新しい分子マニピレータの原理を用いた蛍光高分子の捕捉

次に、試料の一部に高分子が集まっている状態(図1.1右)から、紫外光を遮断して蛍光観察すると、蛍光強度がゆっくりと減少し、長時間経過後には視野全体において蛍光強度はほぼ一定となった。液晶秩序度の空間勾配によって集められていた高分子が、試料全体に自由拡散したことを示しており、この分子マニピュレーションが可逆に操作可能であることが示された。さらに、この拡散過程を紙面に水平な方向(液晶分子の配向に平行)と、垂直な方向で、蛍光強度の時間変化を測定することで、液晶秩序中の異方的な自己拡散定数( $D_{para}=1.6 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{perp}=6.2 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ )を直接測定することに成功した。

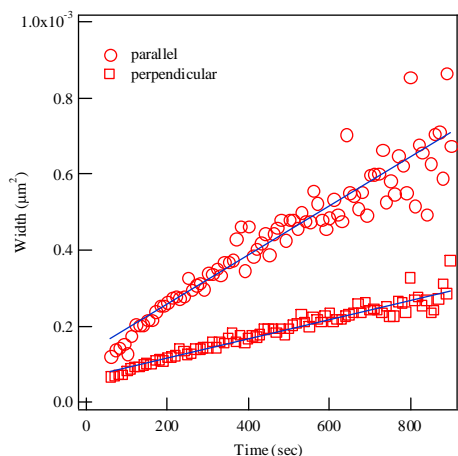


図1.2 蛍光強度の時間変化から観測されるネマティック液晶中の高分子の異方的な拡散現象

## (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

フォトニック結晶は特異な光学特性を示す材料として、トップダウンのナノテクノロジーを用いた微細加工技術を用いて、応用研究が盛んに行われている。一方、ある種の液晶相やソフトマターにおいて、可視光波長の規則的なナノ構造が、自発的に自己組織化されることが知られている。このようなソフトマターのフォトニック構造は、ナノ構造の特徴的長さを外場等により制御できる点で、固体のフォトニック結晶と異なる優れた特徴を持つ。また、フォトニック結晶内で発光した光は、フォトニック構造によって特定の波長域に発光の抑制を受け、禁制波長近傍で発光の増強が起こる非線形光学現象が起こる。本研究では、界面活性剤濃度が非常に希薄で、層間距離が可視光波長程度にまで伸長した超膨潤ラメラ相を用いて、蛍光増強効果が起こることを見いだした。

界面活性剤 Penta ethylene glycol mono n-dodecyl ether ( $C_{12}E_5$ ) の濃度1.63%のラメラ相とミセル相に蛍光色素 Coumarin6を添加し、蛍光スペクトルを測定した。図4.1に、ミセル相に対するラメラ相での相対蛍光強度スペクトルと、ラ

メラ相の反射スペクトルを示す。励起光強度の増加に伴い、相対蛍光強度スペクトルの波長480nm付近にピークが現れる。この発光ピークは、ラメラ相のブラッグ反射ピーク波長の短波長端付近にあることから、ラメラ相が自発形成するフォトニック構造による光増強効果であると結論できる。

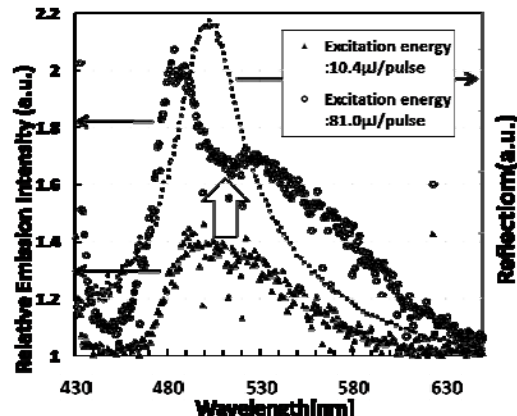


図2.1 超膨潤ラメラ相による蛍光増強

## (3). 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、新しい液晶中間相が発現することを発見した。以下、この中間相をラメラネマチック(LN)相と呼ぶこととする。

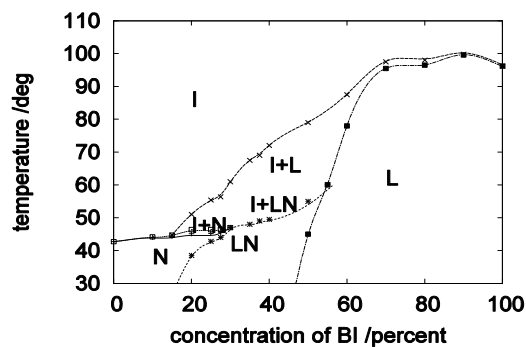


図3.1 LN相の相図

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。Fig3.1に7CBとBIを混合した系の濃度-温度を軸とした相図を示す。新たに発見されたLN相の領域は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 (Fig3.2)。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。

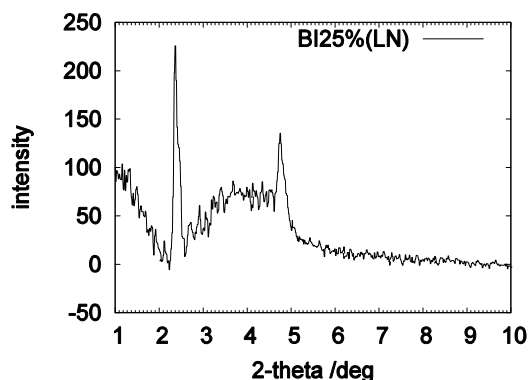


図 3.2 LN 相の X 線散乱関数

一方、Fig3.3 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 ( $7 \sim 14 \mu\text{m}^{-1}$ ) 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、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。

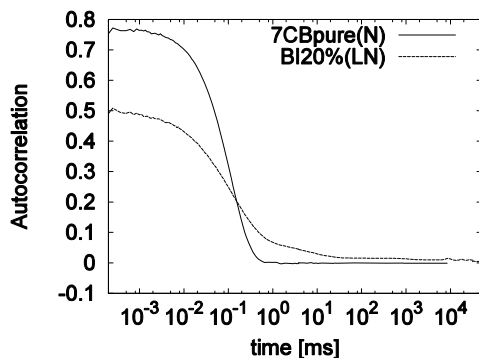


図 3.3 LN 相の動的散乱の自己相関関数

以上の実験結果から、LN 相のナノ構造モデルとして Fig3.4 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。

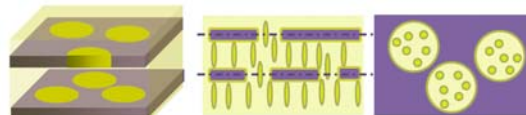


図 3.4 穴あき LN 相のナノ構造モデル

#### (4). DDS 用液晶ナノミセルのデザインと試作

低分子の界面活性剤水溶液中で形成されるセルにおいて、多くの場合その中心部分(コア)の内部は液体である。また、ドラッグデリバリーシステム(DDS)で使われるような両親媒性高分子からなるミセルの場合、コアがガラス化または結晶化することもある。もし、高分子の疎水部が側鎖に液晶メソゲンを持たればコアに液晶状態をもつミセルを作り、ミセルコア内の状態変化を用いて、ナノ液滴の機能性を付与することができる。ミセルコアの状態は外場で制御することが可能で、DDS において効率のよい薬物内包過程や薬物のリリース機能をスイッチングする、分子バルブとしての役割を担うと考えられる。ここでは、側鎖型液晶の両親媒性高分子を用いて、ミセルコアに液晶秩序を持つミセルを試作し、その内部構造とダイナミクスを研究した。

用いた高分子は親水部として poly(ethylene glycol)を持ち、疎水部は 6-[4-(4-pyridyazo)phenoxy]hexyl methacrylate であり、いわゆる側鎖型液晶高分子をなしている。側鎖のメソゲンのピリジル基に酸を水素結合させることで液晶性を発現させることができる。純粋な高分子の物性測定は、水溶性の側鎖である PEG 鎖が溶解している  $50 \sim 60^\circ\text{C}$  以上の温度で測定を行った。偏光顕微鏡観察からは、液体-液晶転移を図のように  $68^\circ\text{C}$  付近で観察できた。また、小角 X 線回折測定からは、PEG 鎖の長さに対応した数 10nm 程度の繰り返し層状構造を持つ、ラメラ相となることがわかった。このラメラ相の層状構造は、上記の液晶-液体転移では消失しないこともわかった。従って、偏光顕微鏡観察で確認された相転移は、ラメラ相からの変化ではなく、確かに液晶高分子側鎖にある液晶メソゲンが作る配向秩序の相転移であることが証明された。さらに、このラメラ相における粘弾性測定を行った結果、PEG 鎖が融解した状態では上記液晶相転移点より高温側、低温側ともにソフトな弾性が測定され、やはりラメラ相の層状構造内で液晶相転移が起こることが確かめられた。

一方、側鎖型液晶高分子をミセル化した

溶液の物性測定を行う前に、液晶側鎖を持たないジブロック高分子を用いて、ミセル溶液を作成し、動的光散乱法で測定を行った。図 4.1 に示すように、偏光散乱光(VV)を用いた通常の測定から、溶液中をブラウン運動するミセルの流体力学的半径を求めることができる。用いた高分子では約 100nm の単分散性の高い高分子ミセルが作成できていることがよく示された。

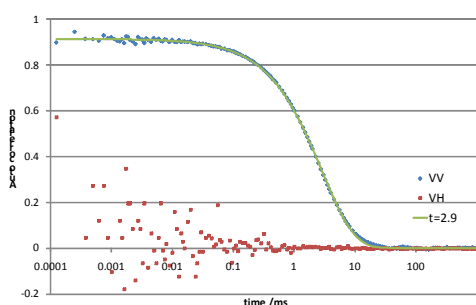


図 4.1 非液晶高分子ナノミセル水溶液の動的散乱スペクトル(VV,VH 散乱)

次に、側鎖にメソゲンを持つ水溶性の PEG 鎖を片側のブロックに持つ、側鎖型液晶ジブロック高分子をミセル化した。この溶液に直線偏光のレーザー光を照射し、散乱光の偏光散乱(VV)と偏光解消散乱(VH)をそれぞれ DLS で測定しダイナミクスを調べた。図 4.2 はこのミセル溶液の相関関数である。図に明白なように、巨視的には等方的なミセル溶液にも関わらず、VH 散乱を示すことがわかった。また VV 散乱では 1 つの緩和モードしかないが、VH 散乱では 2 つの緩和モードが存在し、遅いモードの緩和時間は VV 散乱の緩和モードに近い。さらに、VV 散乱、VH 散乱の波数依存性は、VV 散乱および VH 散乱の遅いモードの緩和時間は端数  $q$  の 2 乗に逆比例するが、VH 散乱の早いモードはほとんど  $q$  に依存しない。つまり VV 散乱、VH 散乱に両方に現れる遅いモードはミセル回転・および並進拡散に由来する運動モードであると理解できる。一方、VH 散乱の早いモードは光の波長より小さな領域に制限された揺らぎであると考えられる。これらのことから、われわれは VH 散乱の早い揺らぎのモードとは、ナノサイズのみセルコア中にある、液晶の配向揺らぎであると結論した。

すなわち、偏光解消成分による動的散乱測定を用いることで、ナノサイズのみセルの中に関閉じ込められた、きわめて微小な領域に存在するナノ液晶秩序の有無を判定することに成功した。

さらに VH 散乱の相関関数の温度依存性から、低温域では 2 つの緩和モードが観測

されるのに対して 45°C より高温では早い緩和モードが消えて遅い緩和モードだけが残ることがわかった。バルク試料の顕微鏡観察により、液晶一等方相転移が確認されることから、早い緩和モードの揺らぎの消滅は、みセルコア中の液晶が、液晶一等方相転移を起こし配向秩序を失ったためと説明できる。

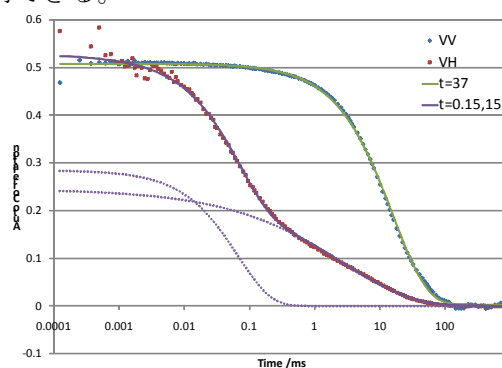


図 4.2 液晶ナノミセル水溶液の動的散乱スペクトル(VV,VH 散乱)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件) 全て査読有

1) 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).

2) 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).

3) 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).

4) A. Yoshizawa, Y. Kogawa, K. Kobayashi, Y. Takanishi and J. Yamamoto A binaphthyl derivative with a wide temperature range of blue phase. *J. Mat. Chem.*, **19**, 5759-5764(2009).

5) 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).

6) 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).

7)K. Takeuchi, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa

Amphiphilic taper-shaped oligomer exhibiting a monolayer smectic-A to columnar phase transition. Liquid Crystals, in press

8)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).

9)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).

10)J. Yamamoto and I. Nishiyama  
Structure and Dynamics of Isotropic Order.

Prog. Theor. Phys. Supple,  
**175**, 114-122(2008).

11)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).

12)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).

13)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).

14)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).

15)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).

16)山本 潤・西山 伊佐・横山 浩、ナノ階層構造化液晶—フォトリソグラフィと等方秩序—

ナノ学会会報, **5**, 13-18(2006).

〔学会発表〕(計 41 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) Jun Yamamoto, Structure and Dynamics of Isotropic Liquid Crystalline Phases - Isotropic Smectic Blue and Sponge Phase-, International Display Workshop, 2008/12/04, Niigata, Japan

2) Jun Yamamoto, Dynamics of Super-cooled state in Cholesteric and Smectic Blue Phases, AsiaDisplay, 2008/10/16, Seoul, Korea.

3) Jun Yamamoto and Isa Nishiyama, Light Induced Structural Color Change and Dynamics of Isotropic Smectic Blue Phase, LC2CAM, 2008/8/7, Boulder, U.S.

4) Jun Yamamoto and Isa Nishiyama, Roles of the Dynamics of Topological Defects in Cholesteric and Smectic Blue Phases, The 4th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals (JILC'08), 2008/7/8, Nara, Japan.

5) Jun Yamamoto and Isa Nishiyama, Structure and Dynamics of Isotropic Order, International Symposium on Non-equilibrium Softmatter, 2008/6/3, Kyoto, Japan.

〔図書〕(計 1 件)

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

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