

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740312

研究課題名(和文) ソフトなナノ秩序構造系に適した新しい原理に基づく分子マニピュレーターの開発

研究課題名(英文) Molecular manipulator driven by spatial variation of molecular order

研究代表者

佐光 貞樹 (SAMITSU SADAKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機センター・研究員

研究者番号：80432350

研究成果の概要(和文)：分子集団が形成する秩序構造と溶質分子の間に作用する、新しい見かけの長距離相互作用の概念を提案した。液晶相のスカラーオーダーパラメータ(秩序度)と溶質分子濃度の結合に着目し、人為的に導入した液晶秩序の空間変化に沿って、分子の輸送を制御する新しい分子マニピュレーションの実証に成功した。この手法を応用し、溶質分子が液晶秩序を乱す場合は斥力相互作用になり、液晶秩序を高める場合は引力になることをモデル分子系で示した。

研究成果の概要(英文)：Previous studies on liquid crystal systems containing impurities such as colloidal particles have focused on the collective long-range interactions among micron-scale impurities, resulting from elastic distortion of the liquid crystalline order. Here, we propose a novel mechanism in which the spatial variation of S generates a 'force' that transports nano-scale solutes mediated by the coupling between S and solute concentration. We have successfully designed a prototype of a molecular manipulator that transports a molecular solute along spatial variations of the scalar order parameter, modulated in a controlled manner by spot illumination of an azobenzene-doped nematic phase by UV light. The manipulator can control the spatial variation of the polymer concentration; therefore it shows promise for use in the design of novel hybrid soft materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：ソフトマター物理学、液晶、アゾベンゼン、オーダーパラメータ、分子マニピュレーション

1. 研究開始当初の背景

ソフトマター複合系は、分子が密に自己集合することで形成することで、1-100nmスケールの自発的ナノ秩序構造を有する刺激応答材料である。ゲスト分子の添加による物質場で容易に変化するそのやわらかな構造・物

性をチューニングするために、添加分子の運動とナノ秩序構造の結合様態を明らかにすることが求められている。本研究では特に、秩序構造を持つ媒体として最もシンプルな液晶相であるネマチック液晶を利用したソフトマター複合系に着目した。低分子液晶に

高分子やコロイドなどを混合した液晶・ソフトマター複合系では、混合物を分散させるための低分子液晶自体が配向秩序を持っているため、液晶相の配向秩序場と混合物の自由度との結合という単純溶媒にはない新しい相互作用が重要な役割を担う。これまでに、液晶相のダイレクタ（配向方向 n ）と混合物の自由度との結合に着目した研究は数多く行われてきた。特に、液晶“配向場”にコロイド粒子を添加した系は、モデル系として実験・理論の両面から詳細な研究が行なわれ、コロイド粒子表面で液晶分子が強くアンカリングされる結果、液晶ダイレクタの歪みを介して粒子間に複雑な角度依存性を持った長距離相互作用が生じることや、この相互作用を駆動力とした1, 2, 3次元配列の自発形成機構が報告されている。液晶・コロイド複合系との対照として、液晶場に添加する物質が分子スケールである場合には、表面の曲率が大きく（すなわち液晶ダイレクタの歪みによる弾性エネルギーが大きく）なりすぎる結果、アンカリング条件は破れ上記の効果はほとんど寄与しない。その一方で、液晶相のスカラーオーダーパラメータ（秩序度 S ）との結合が重要になることを我々は予想したが、そのような結合に着目した研究はほとんど行われていなかった。

2. 研究の目的

(1)【液晶秩序の空間変調を原理とする分子マニピュレーターの実証】

本研究では分子を添加したソフトマター複合系では、以下のような理由で液晶相のスカラーオーダーパラメータ（秩序度 S ）と溶質分子の濃度 ϕ が結合することを予想した。混合された分子は液晶秩序に対して不純物として作用するため、その近傍の液晶秩序を著しく乱す。このため液晶秩序は、不純物分子をできるだけ秩序度の低い領域に局在させようとする力の“場”を生み出すはずである。そのような S と ϕ の結合が実際に存在するならば、液晶秩序度の空間変化を人為的に作り出すことができれば、不純物分子の輸送を制御することが可能になると考え、分子マニピュレーションの新しい原理として提案した。この分子マニピュレーションは、液晶秩序というソフトなナノ秩序構造に空間変化を導入して秩序を持った“場”を制御することにより、分子の輸送を制御する。この点において、レーザーピンセットなどのように、プローブと対象の直接的な相互作用に基づく従来法とは異なる新しい原理に基づく。その結果、これまで用いられてきたレーザーピンセットでは難しかった10nm以下の小さな分子などの捕捉や、媒質と捕捉対象の屈折率が近い凝縮系ソフトマター系への適用が可能となる。分子凝集相が持つ秩序構造を積極的に活

用・制御することで、ソフトマター複合系での添加分子の運動とナノ秩序構造の結合様態を明らかにすること期待できる。

(2)【分子マニピュレーターを用いた液晶秩序と分子の相互作用測定】

上記で新しく開発した分子マニピュレーターは、液晶秩序という背景の“場”を空間変調することにより溶質分子の輸送を制御するという新しいマニピュレーションの原理に基づく。このマニピュレーターの駆動力は次のように予想される。添加した溶質分子が液晶秩序を乱す不純物として作用する場合には、秩序の乱れによる液晶秩序の自由エネルギー損失を最小化するために、不純物を秩序度の低い領域に局在させようとする、分子と液晶秩序間の“見かけの斥力相互作用”が生じる。一方で、溶質分子が液晶秩序を高める場合には、溶質分子を液晶秩序内に取り込む“見かけの引力相互作用”が働く。したがって、外場を用いて人為的に液晶秩序の空間変調を導入することで、この見かけの相互作用を利用して分子を動かす（マニピュレーション）ことが可能になる。この相互作用の起源が、溶質分子と液晶分子の2体分子間相互作用ではなく、分子集団が形成する液晶秩序構造との相互作用（親和性）である点は重要である。なぜなら、このようなナノ秩序構造“場”と分子との相互作用を直接測定する手法は、我々の知る限り今までになかったからである。そこで、この分子マニピュレーターを、液晶秩序“場”と溶質分子との見かけの相互作用を定量化する測定法として応用し、外場（紫外光）で液晶秩序場を変調したときの溶質分子の濃度変化の符号と大小を観測することで、この相互作用（液晶秩序場とゲスト分子の結合様態）を定量化することを試みる。ソフトな秩序構造と分子の相互作用は、均一な秩序構造を変調し、ソフトマターの階層構造を生み出す上で重要な役割を果たす。添加分子の運動とソフトなナノ秩序構造の結合様態を明らかにすることで、ゲスト分子の添加による物質場で容易に変化するそのやわらかな構造・物性を自在にチューニングすることが可能になると期待できる。

3. 研究の方法

このような分子マニピュレーションを実現するためには、(1)外場で液晶秩序を自在に空間変調する励起手法と(2)溶質分子の局所濃度を測定する検出手法が必要になる。ここでは、液晶秩序を空間変調する手法(1)として可逆な光応答性を示すアゾベンゼン分子を利用する。アゾベンゼンを混合したネマチック液晶に紫外光を照射すると、アゾベンゼンが棒状形状から屈曲形状に変化して、近傍の液晶秩序を大きく乱すので、紫外光照射領域

だけで液晶のオーダーパラメータが低下することが期待できる。この組み合わせは、アゾベンゼンの光異性化を用いた液晶の光誘起相転移現象で広く用いられてきた手法であり、液晶秩序を等温的に空間変調することが可能で、熱や対流の影響を極力排除することができる。これまでは相転移現象に着目した研究がほとんどであったが、我々はアゾベンゼンの濃度および照射する紫外光強度を最適化することにより、相転移は生じないがオーダーパラメータのみが変化する条件を見出すことで、アゾベンゼンの光異性化を介して、光を外場として液晶秩序（スカラーオーダーパラメータ）を自由にデザイン・制御することを目指した。検出手法(2)では、溶質分子として蛍光性分子を用いることで、各点での蛍光強度から局所的な溶質分子濃度の見積りを可能にした。蛍光による濃度測定は他の手法に比較して感度が非常に高く、少量のゲスト分子を添加した系でも定量測定ができる利点があり、液晶秩序場を変調したときの単一分子観察への発展も期待できる。上記手法では、アゾベンゼン分子の励起(紫外光)と蛍光ゲスト分子の検出(長波長可視光)で波長域を分割することにより、ポンプ・プローブの両方を光によって同時に制御する実験系を構築した。

アゾベンゼン誘導体を混合した市販のネマチック液晶(E44, Merck)に、蛍光性を有する不純物高分子 PQT をごく少量(0.01wt%程度)だけ添加した。試料は水平配向膜が付いた厚さ $10\mu\text{m}$ のガラスセルに等方液体相温度で導入し、ネマチック相温度(60°C)まで徐令して一様水平配向を得た。分子マニピュレーション測定系は、100W 水銀ランプによる落射照明系を備えたオリンパス偏光顕微鏡(BX51P)にイメージング分光器を組み込んで構築した。アゾベンゼンの光異性化を利用した液晶秩序の変調手法(1)が機能することを確認するため、紫外光照射によって生じる液晶秩序の空間変化を定量測定した。具体的には、スカラーオーダーパラメータ S が液晶の複屈折 n_a に比例している点に着目し、光の干渉現象を利用して複屈折の空間分布を見積もった。1次元画像に対してラインでの分光が可能なイメージング分光器を導入し、各点での干渉スペクトルの波長依存性を測定し、理論式によるフィッティングから各点での複屈折を算出し、オーダーパラメータの空間分布を得た。紫外光照射開始から一定時間経過後(30 min)、可視光を照射することでオーダーパラメータの空間変化を素早く消去し(~10s)、その後蛍光検出手法(2)により、蛍光画像を高感度 CCD カメラで記録して蛍光強度の空間変化を測定した。

4. 研究成果

(1)【液晶秩序の空間変調を原理とする分子マニピュレーターの提案と実証】

クロスニコルに配置した偏光板に対して、リビング方向を 45° 傾けて試料セルを置き偏光顕微鏡で観察すると、水平配向膜付きのガラスセルに導入した試料は位相差による一様な干渉色を呈した。その試料の一部に紫外光を照射すると、紫外光を照射した領域のみ干渉色に変化した。この干渉色の変化は、紫外光照射部で液晶の複屈折が変化したことを意味する。さらに紫外光照射下で液晶の複屈折を測定し、紫外照射により実際に複屈折が減少していることを定量的に測定した。ネマチック液晶のスカラーオーダーパラメータと複屈折が線形関係にあると仮定すると、紫外線照射部のみアゾベンゼンがトランス体からシス体に光異性化したため、液晶のスカラーオーダーパラメータが減少したことを意味する。続いて紫外光を遮断した後蛍光顕微鏡で観察すると、紫外光を照射した部分においてのみ蛍光強度が増大し、この部分に高分子が捕集されたことが確認できた。このような分子マニピュレーションが液晶秩序の空間変化によって駆動されていることを明確に示すために、次の(1-3)の条件下で比較実験を行なった。アゾベンゼンを含まない試料(1)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高分子の濃縮にほとんど寄与していないことを確かめた。また等方相で紫外光照射を行なった場合(2)にも蛍光強度の増大が見られないことから、温度勾配による影響も無視できる程度であることも確認した。実際に微小な熱電対(直径 $\sim 13\mu\text{m}$)を試料セルに導入して、熱電対の周囲に紫外光を照射した場合の温度変化を測定したが、顕著な温度変化は見られなかった。アゾベンゼンがシス体に光異性化しない可視光を照射した場合(3)にも蛍光強度が変化しないことも確認した。さらに、紫外光強度を調節することにより、複屈折変化 δn_a と蛍光強度変化 δA の関係を調べたところ、オーダーパラメータが大きく減少するほど高分子濃度が大きくなるという結果を得た。以上のように、紫外光照射により人為的に導入した液晶秩序度の空間変化に沿って不純物高分子を輸送し、秩序度の低い領域に高分子を捕集することができることを見出し、オーダーパラメータの空間変化と蛍光強度の空間変化を同時に測定し比較することで、「液晶秩序の空間変化が溶質分子の濃度変化を生み出す」という分子マニピュレーションの基本原理を実証した。

試料の一部に高分子が集まっている状態から、紫外光を停止して蛍光観察していると、高分子が集まって蛍光強度が大きくなって

いた部分の蛍光強度はゆっくりと減少していき、最終的には視野全体において蛍光強度はほぼ一定に戻った。液晶秩序度の空間変化に沿って集まっていた高分子が、液晶秩序の空間変調がなくなると速やかに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。この拡散過程から液晶中における高分子の異方的な拡散係数を測定し、液晶ダイレクタと平行方向の拡散係数は垂直方向に比べ約2倍程度大きいという結果を得た。

光を外場として用いると、プローブ光の形状や位置を制御して、任意の形状・位置に可逆的に溶質分子を移動・捕集できる利点もある。そこで実際に、紫外光のマスクパターンを円形から $250\mu\text{m}$ 幅のラインパターン（明暗）に変更して、1次元パターンの紫外光照射を行なった。照射前と照射後の偏光顕微鏡画像をイメージング分光器で各点での透過スペクトルに変換した。紫外光が照射された場所のみで透過スペクトルがシフトし、複屈折の変化が確認できた。試料の各点での複屈折をプロットした結果、 $500\mu\text{m}$ の周期で1次元に空間変調された複屈折、すなわちオーダーパラメータの空間パターンを得ることができた。パターンのエッジがブロードになったが、アゾベンゼンの拡散による影響であると考えている。このとき試料中に分散した高分子の蛍光画像は照射前の一様強度から1次元ラインパターンへと変化し、その断面図から、オーダーパラメータの変化とちょうど位相が反対になった $500\mu\text{m}$ の1次元パターンを形成していることが明らかになった。位相が 180° 反対になっていることは、上記と同じように高分子がオーダーパラメータの低い領域に集まり濃度が増加しているためである。紫外光が当たっていない領域では、オーダーパラメータは紫外光照射前と同じであるにもかかわらず、高分子濃度が照射前よりも減少していることは、オーダーパラメータの絶対値ではなくて、照射領域と非照射領域におけるオーダーパラメータの差が重要であることを示している。

(2)【分子マニピュレーターを用いた液晶秩序と分子の相互作用測定】

分子構造の異なる3種類の高分子 PQT, P3HT, MEH-PPV を用いて上記と同様にマニピュレーションの実験を行なったところ、これらの高分子はいずれも、液晶秩序の低い領域に集まることがわかった。この結果は、使用した高分子がすべて液晶秩序に対する不純物として作用し、液晶秩序からの見かけの斥力相互作用を受けることを示している。高分子鎖の大きな形態エントロピーが影響していることが推測できる。

次に、形状が異なる低分子を溶質分子として用いた同様のマニピュレーション実験を行ない、液晶秩序に対する親和性（相互作用）と分子形状の効果を検討した。テトラフェニルボルフィリン (PhPP) はディスク状の分子形状であり、クォーターチオフェン (QTT) は剛直棒状の分子である。まず、これらの溶質分子をネマチック液晶相 (7OCB) に添加し、添加濃度と等方相-ネマチック相転移温度 T_{NI} の変化を測定した。ディスク状の PhPP は濃度が増加するほど相転移温度が下がる、つまり液晶秩序を乱す不純物として作用するのに対して、棒状分子の QTT は濃度が増加するほど相転移温度が上がる、つまり液晶秩序を安定化することがわかった。実際に、溶質分子の添加濃度を変えながら母液晶の複屈折変化 δn_a を測定したところ、ディスク状 PhPP の濃度が増加するほど δn_a が減少、すなわちオーダーパラメータが減少するのに対して、棒状分子 QTT の濃度が増加するほどオーダーパラメータが増加することも確認した。

続いて、紫外光照射領域の蛍光強度の変化を測定し、蛍光性分子の濃度変化を定量化した。紫外光強度に依存した複屈折変化 δn_a に対して、誘起された溶質分子の蛍光強度変化 δA の関係から、オーダーパラメータが減少した領域で PhPP 濃度は増加したのに対して、QTT 濃度は減少することを見出した。この結果は、PhPP を秩序度の低い領域に局在させようとする、液晶秩序からの見かけの斥力相互作用が働く一方、QTT に対しては液晶秩序内へ取り込もうという見かけの引力相互作用が作用していると解釈できる。分子形状に対する T_{NI} の変化と、分子マニピュレーターを用いた相互作用測定により得られた結果が相関していることから、分子マニピュレーターを応用することで、液晶秩序“場”と溶質分子との相互作用を定量化できることを実験的に示すことに成功した。

さらにネマチック液晶 (E44) を分散媒体として、形状の異なる複数の色素分子を溶質分子として用い、分子形状に対する相互作用の変化を系統的に実験した。紫外光強度を調節することにより、秩序度と蛍光強度の変化の関係を調べたところ、いずれの分子に対しても、複屈折変化 δn_a に対して蛍光強度の変化 δA が直線関係を示した。その傾きを相互作用係数と定義すると、分子の異方性が1から3に変化する間に、相互作用係数の符号が負から正、つまり見かけの相互作用が斥力から引力へと単調に変化することを見出した。この相互作用には、エンタルピー（化学的親和性や分子形状に由来する溶質分子と液晶分子の異方的分子間相互作用）およびエントロピー（液晶秩序のエントロピー、溶質分子の形態エントロピー）を含む全ての自由エネルギーへの寄与が含まれているが、この相関結果

から、上記の分子群に関しては、化学的親和性ではなく、分子形状が相互作用に大きく寄与していることを明らかにできた。

最後に、ディスク状の PhPP および棒状のクマリン6という2種類の異なる形状の溶質分子が混在する複合系での分子マニピュレーションを試みた。それぞれの溶質分子の濃度を独立に測定するため、これまで測定に用いていた蛍光強度の代わりに、イメージング分光器を用いて測定した蛍光スペクトルのピーク強度の変化から各々の溶質分子の濃度変化を見積もった。2種類の色素分子を混合した複合試料の蛍光スペクトルには、510nmにクマリン6に由来するブロードなピークが、660nmにPhPPに由来するピークが現れた。1次元ラインパターンを通して紫外光を30分間照射した後のイメージング分光器の画像には先程の例と同じように複屈折の明確な空間変調が確認できた。先程と同様に分子マニピュレーションを行なったところ、紫外光照射後の1次元蛍光画像をイメージング分光した画像には、クマリン6に由来する510nmピーク領域と、PhPPに由来する660nmのピーク領域に、位相が180°ずれた明暗パターンが現れた。イメージング分光器画像から計算した複屈折のプロファイルとイメージング蛍光分光画像から得られた510nm、660nmの蛍光ピーク強度のプロファイルを比較すると、510nmの蛍光ピーク強度はオーダーパラメータの空間パターンと同位相の周期構造を示しているのに対して、660nmの蛍光ピーク強度はオーダーパラメータのパターンと逆位相の周期構造を示した。この結果は先ほどの場合と同じように、棒状のクマリン6は液晶秩序内へ取り込む見かけの引力相互作用を受けてオーダーパラメータの高い領域に集まるのに対して、ディスク状のPhPPには秩序度の低い領域に局在させようとする、液晶秩序からの見かけの斥力相互作用が働いていると解釈できる。以上のように複数の溶質分子が同時に存在する場合にも溶質分子それぞれをマニピュレーションすることが可能であることが示された。

分子を添加したソフトマター複合系において、液晶相のスカラーオーダーパラメータと溶質分子濃度の結合に着目し、不純物となる溶質分子は液晶秩序場にフラストレーションを与えるため、秩序度の空間変化が不純物分子を出来るだけ秩序の低い領域に局在させようとする力の“場”として作用するという新しい概念を提案した。その予想に基づき、人為的に導入する液晶秩序度の空間変化に沿って、分子の輸送を制御するという新しい分子マニピュレーションの原理を提案した。さらに、アゾベンゼンの光異性化を介した光による分子マニピュレーションシステムを

実際に構築し、スカラーオーダーパラメータを空間変調することにより、高分子が捕集できることを証明した。

さらに、新たに開発した分子マニピュレーションを応用して、溶質分子と液晶秩序の相互作用の定量化を実現した。高分子は液晶秩序に対する不純物として作用するため、オーダーパラメータの低い領域に集まることを見出し、溶質分子が低分子の場合には、分子形状に依存して相互作用の符合が変化し、異方性比の小さなディスク状分子では液晶秩序の低い領域に集まるのに対して、異方性比の大きな剛直棒状では逃げていくことを見出した。すなわち、溶質分子が液晶秩序を乱す場合は液晶秩序と斥力的に相互作用するのに対し、液晶秩序を高める場合は引力的に作用すると解釈できることを示した。

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3件)

- ① S. Samitsu, Y. Takanishi, J. Yamamoto, “Molecular Manipulator Driven by Spatial Variation of Liquid Crystalline Order”, *Nature Materials* 査読有 9, 2010, 816-820
- ② S. Samitsu, T. Shimomura, S. Heike, T. Hashizume, K. Ito, “Field-effect carrier transport in poly(3-alkylthiophene) nanofiber networks and isolated nanofibers”, *Macromolecules* 査読有 43, 2010, 7891-7894.
- ③ S. Samitsu, Y. Takanishi and J. Yamamoto, “Self-Assembly and One-Dimensional Alignment of a Conducting Polymer Nanofiber in a Nematic Liquid Crystal”, *Macromolecules* 査読有 42, 2009, 4366-4368

[学会発表] (計6件)

- ① 佐光貞樹「導電性高分子のナノファイバー構造化と電荷輸送特性」10-2 高分子基礎物性研究会 2011/03/04 東京大学本郷キャンパス山上会館
- ② 佐光貞樹「導電性高分子ナノファイバーの形成と電界効果トランジスタ特性」第25回茨城地区「若手の会」交流会 つくばセミナーハウス、2010/10/27-2010/10/28
- ③ 佐光貞樹、高西陽一、山本潤「液晶秩序の変調に基づく高分子マニピュレーターの開発」第59回高分子討論会 2010/09/15-2010/09/17 北海道大学

- ④ 佐光貞樹「液晶秩序の空間制御を用いた分子マニピュレーターとその応用」 つくばソフトマター研究会 2010 2010/02/22-2010/02/23 独立行政法人産業技術総合研究所
- ⑤ 佐光貞樹「アゾベンゼンの光異性化による液晶秩序の制御と分子マニピュレーションへの応用」 液晶学会合同フォーラム講演会 2009/11/25 立命館大学琵琶湖草津キャンパスエポック立命 21
- ⑥ 佐光貞樹「液晶配向秩序の制御に基づく分子マニピュレータ」第 24 回茨城地区「若手の会」交流会 2009/10/29 つくばセミナーハウス

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/mfo/>

<http://softmatter.scphys.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐光 貞樹 (SAMITSU SADAKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機センター・研究員

研究者番号：80432350

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

高西 陽一 (TAKANISHI YOICHI)

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 准教授

研究者番号：80251619

山本 潤 (YAMAMOTO JUN)

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 教授

研究者番号：10200809