

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21840039

研究課題名(和文) 界面物性の連続制御を用いた液晶低次元系における相転移・揺らぎの物理の解明

研究課題名(英文) Study of phase separation and fluctuation of liquid crystals in low-dimensional systems via the continuous control of interfacial properties

研究代表者

岩下 靖孝 (IWASHITA YASUTAKA)

九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：50552494

研究成果の概要(和文)：

水中における液晶薄膜の相転移や構造変化に関し研究を行った。その結果、分子オーダーの超薄膜において、空気中薄膜では一部の液晶でのみ観察されている、温度上昇により1分子層ずつ薄くなっていく現象を発見し、かつ空気中の研究例との違いも見出した。また境界条件の影響が少ない、ほぼ球状の液晶薄膜系の形成にも成功し、それを用いた相転移ダイナミクスの観察に成功した。

研究成果の概要(英文)：

We studied the phase and structural transition of smectic thin films in water. As a result, in molecular-order ultrathin films, we found their thinning by one molecular layer on the temperature increase, which has been observed in some particular liquid crystals in air, and also found the difference between our films and such films in air. In addition, we succeeded in preparing spherical ultrathin smectic films. In the films the effect of boundary is fairly less than those in the previous square frame. The phase transition dynamics was observed in the spherical films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,160,000	348,000	1,508,000
2010年度	990,000	297,000	1,287,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,150,000	645,000	2,795,000

研究分野：ソフトマター物理

科研費の分科・細目：生物物理・化学物理

キーワード：液晶、表面秩序化、スメクチック相、薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

サーモトロピック液晶のスメクチック相(1次元周期構造、層状)は、空気中において固体枠内に容易にセッケン膜のような自己保持膜を形成する。この系は、低次元(2次元)系の揺らぎや相転移を研究するための理想的な系であると言われており、様々な液晶物質・様々なスメクチック秩序相を用いた研究が行われてきた。それにも関わらず、実際のスメクチック膜(S膜)の挙動(相転移温度・安定性など)を説明する統一的なモデルは未だ存

在しない：S膜は一般にバルクのスメクチック相の融点以上まで存在し、昇温とともに膜が薄くなっていく(thinning transition)。しかし転移温度などの定量的挙動や様々な thinning キネティクスを説明できるものは存在しない。そのため、これらの問題の解明を目指し現在も研究が続いている。

この空気中の液晶薄膜研究における最も大きな問題点の一つは、空気-液晶界面では「界面における分子配向」や「界面張力」といった、低次元系で本質的に重要となる界面物

性を自由に制御することはほぼ不可能である、ということであった。それに対し代表者らは、「界面活性剤により界面物性が自由に制御できる水中の自己保持スメクチック膜」を初めて実現した。水中の液晶薄膜としては、マクロな厚さ(～100 μm)のネマチック相膜(1軸性の3次元流体相)を形成した例があるのみで、水中液晶膜を上述のような低次元系の物理の解明に利用した例は無い。

## 2. 研究の目的

この「水中自己保持スメクチック薄膜」を用いて研究を行うことにより、最終的には液晶2次元系における相転移・揺らぎの物理を解明することを目指す。本研究期間に置いては、最も基本的なスメクチック相であるSA相(分子が層に垂直、図1(a)参照)を用い、SA膜の形成・不安定化機構を実験により解明することを目的とする。

## 3. 研究の方法

・試料：液晶には、代表者らが以前の水中液晶膜形成にも用いた cyanobiphenyl 系液晶 12CB (dodecylcyanobiphenyl, Syntho Chemicals)を用いた。これに界面活性剤 1-oleoylglycerol (mono-olein, Fluka)をモル比 0.05 で混合した。この試料は水との界面において分子が垂直配向すること、及びスメクチック→等方相転移温度から数K高い範囲で、水-等方相界面近傍の数分子層のみがスメクチック秩序を示す表面秩序化が起こることが知られている。

・測定・観察手法：偏光・位相差などの光学顕微鏡法により、相転移の様子を観察した。また平面膜に対しエリプソメトリーを行い、1分子層以下の分解能で膜厚測定を行った。

## 4. 研究成果

### (1)平面膜における相転移と thinning transition

図1のような、一辺が可動で開口の大きさを自由に換えられるテフロン枠を用い、塗布した液晶を引き伸ばすことで平面膜を形成した。図2(a)はスメクチック温度域で形成されたスメクチック膜の反射顕微鏡像である。膜厚は1 μmのオーダーであり、1分子層(～3.5 nm)と比べるとはるかに厚い。

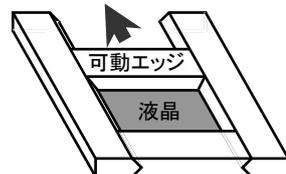


図1：可動エッジ付き膜支持枠

膜形成後、温度を上昇させると、バルクの相転移温度において等方相への相転移を示した。等方相では膜厚が連続的に揺らいでいるため、反射顕微鏡像のコントラストも図2(a)と異なり連続的であった。更に相転移後、0.05K/分などでゆっくり昇温させると、等方

相が枠のメニスカスに吸収され、非常にコントラストの弱い、即ち薄い膜が形成された(図2(b))。系が表面秩序化温度域にあることを考えると、これは表面秩序化により安定化された数分子層のスメクチック超薄膜が形成されたものと考えられる(cf. 図2(c))。

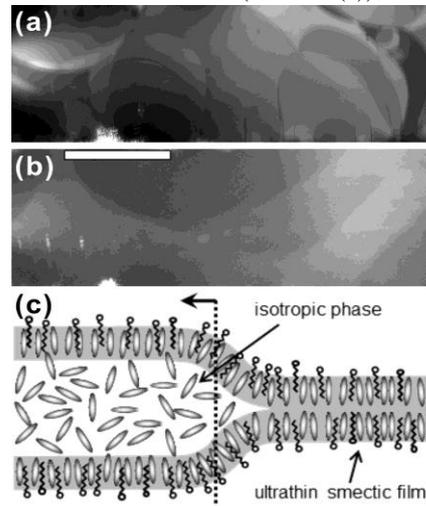


図2：液晶薄膜の反射顕微鏡像と模式図

そこでこの膜厚を調べるため、エリプソメトリーによる測定を行った結果が図3である。 $\Delta$ 、 $\Psi$ のパラメータは膜厚や複屈折性により決まっており、本実験の場合、膜厚の減少に伴い $\Delta$ は増加、 $\Psi$ は減少する。 $\Delta T$ はバルクのスメクチック-等方相転移温度からの温度差であり、2Kの範囲で離散的に膜厚が減少していることが分かる。この離散的な変化量を、用いた系の物性値(屈折率、膜厚)を用いて理論的に計算した値と比較したところ、1ステップの変化量はスメクチック一層が減少した場合のものとは非常によく一致した。すなわち、等方相温度域でスメクチック10分子層程度の超薄膜が形成され、温度上昇と共に1分子層ずつ薄くなっていったことが示された。

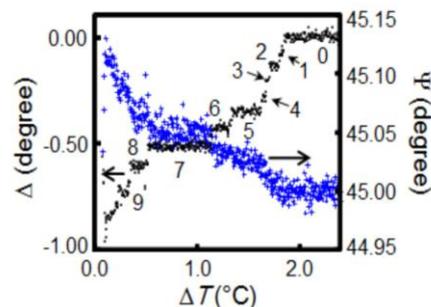


図3：エリプソメトリーによる測定値

このようなプロセスは空気中の膜ではごく一部の液晶でのみ起きることが知られている。以上のように、水中液晶自己保持膜における超薄膜形成過程を直接観察により

解明し、その物理的機構に関し示唆を得るとともに、空気中の自己保持膜との違いを見出すことができた。

## (2) 静電融合による膜安定性評価

膜の安定性を定量的に評価するために、マイクロ流路を用いて静電融合実験を行った。上記の液晶の等方相を満たしたマイクロ流路中で2つの水相をシリンジポンプにより注入し、接触させることで水相の間に液晶膜を形成した(図 4(a))。この時水相と液晶膜の接触角は $\sim 180^\circ$ であった。この状態から2つの水相間に電場を印加し、液晶膜が破れ水相が融合するまで $0.1 \text{ V/s}$ で電圧を増加させた。この時、温度によっては、ある電圧値で水と液晶膜の接触角が $\sim 140^\circ$ に不連続に変化した(図 4(b))。この接触角転移する電圧  $V_t$  と膜が破れる電圧  $V_r$  を、各温度において測定しプロットしたものが図 4(c)である。このように、スメクチック-等方相転移温度から高温になるにつれ、破裂電圧  $V_r$  は減少するが、接触角転移電圧  $V_t$  はほぼ一定値であった。また 1K 以上高温側では接触角転移と同時に膜が破れることが分かった。

この結果は、接触角転移が(1)で観察された超薄膜形成だと考えると説明できる：水相が接触したときは間には等方相の液膜が形成されているため、界面エネルギーは水-等方相界面と等しく、接触角は $180^\circ$ となる。次に液膜から等方相が周囲に排出され、表面スメクチック秩序相による超薄膜が形成される。この時超薄膜は界面に挟まれることにより安定化され、 $180^\circ$ より小さい接触角を持つことになる。また表面スメクチック相の層数はスメクチック-等方相転移温度から離れるにつれ減少するため、破裂電圧は減少する。

本実験により、液晶膜の安定性を定量的に評価し、液膜の安定化における表面秩序化の重要性を明らかにすることが出来た。

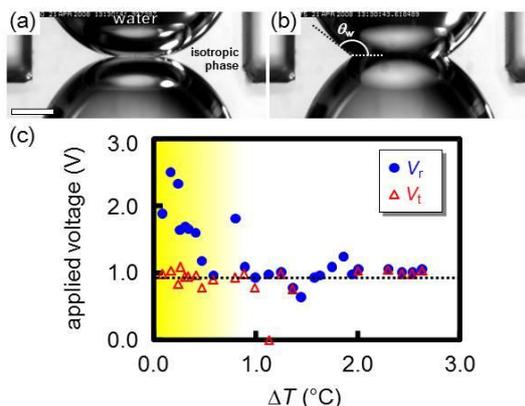


図 4：マイクロ流路を用いた膜形成と静電融合の測定値

## (3) マイクロキャピラリーによる球状膜の作成と相転移

一般に枠などの支持部近傍で液膜の厚さは変化するため、図 1 のような枠内では膜厚の不均一の影響がしばしば無視できない。そこで膜厚がより均一となる球状膜(液胞)を形成し、相転移キネティクスを解明することを試みた。

まず水で満たしたマイクロキャピラリー(外径 $\sim 500\mu\text{m}$ )先端に液晶を塗布する。これを水中に固定し、シリンジポンプによりキャピラリーに水を少しずつ注入することにより、先端に水中液晶液胞(球状膜)を形成する事に成功した。図 5(a)はスメクチック温度域で形成したスメクチック液胞の偏光顕微鏡像である。また(1)と同様に昇温による等方相の液胞形成、その後のスメクチック超薄膜液胞形成も確認された(図 5(b))。超薄膜では膜の複屈折が非常に小さいため、端の膜が垂直になっている部分のみ、複屈折により明るく見えている。

またスメクチック $\leftrightarrow$ 等方相転移におけるドメイン形成・成長の観察にも成功した。図 5(c)は降温により等方相からスメクチックドメインが核形成・成長した様子である。

以上、マイクロキャピラリーによりスメクチック水中液胞の形成に成功し、それが2次元液膜の相転移の観察に有用であることを示した。ただしこれまでの実験では温調セルの大きさが不十分であったため、液胞を十分大きく出来ず、キャピラリー部(図 5(c)右端)のメニスカスがキネティクスにかなり影響してしまっていた。

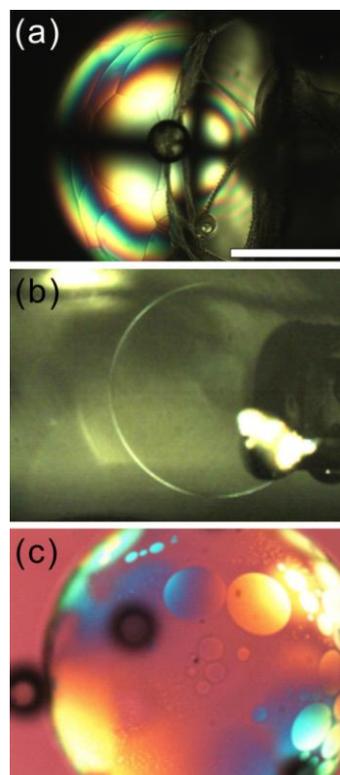


図 5：液晶液胞の顕微鏡像

以上、「水中自己保持サーモトロピック薄膜」という新規な系に対し、実験系や測定手法を工夫することにより、相転移や超薄膜への構造転移、及び膜物性の一端を明らかにすることが出来た。

#### 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1件)

① Y. Iwashita, S. Herminghaus, R. Seemann and C. Bahr, "Smectic membranes in aqueous environment", *Physical Review E* **81**, 051709 (2010)、査読有り

[学会発表] (計6件)

- ① 岩下 靖孝, Stephan Herminghaus, Ralf Seemann, Christian Bahr、木村康之 「水中における自己保持スメクチック薄膜の形成と物性測定」2010年日本液晶学会討論会、九州大学 2010/9/6
- ② Y. Iwashita, S. Herminghaus, R. Seemann, C. Bahr and Y. Kimura, "Free-standing smectic films in aqueous environment", International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter 2010, Nara, Japan, August 18, 2010
- ③ Y. Iwashita, S. Herminghaus, R. Seemann, C. Bahr and Y. Kimura, "Smectic membranes in aqueous environment", International Soft Matter Conference 2010, Granada, Spain, July 7-8, 2010
- ④ 岩下 靖孝, Christian Bahr, Ralf Seemann, Stephan Herminghaus 「水中自己保持スメクチック薄膜の挙動と物性」日本物理学会 第65回年次大会 岡山大学 2010/3/20
- ⑤ 岩下 靖孝, Christian Bahr, Ralf Seemann, Stephan Herminghaus 「水中における自己保持スメクチック超薄膜の形成」第115回日本物理学会九州支部例会 宮崎大学 2009/12/5
- ⑥ 岩下 靖孝, Christian Bahr, Ralf Seemann, Stephan Herminghaus 「水中における自己保持スメクチック超薄膜の安定性」日本物理学会 2009年秋季大会 熊本大学 2009/9/26

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

岩下 靖孝 (IWASHITA YASUTAKA)  
九州大学・大学院理学研究院・助教

研究者番号：50552494

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

木村 康之 (KIMURA YASUYUKI)  
九州大学・大学院理学研究院・教授  
研究者番号：00225070