

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24340099

研究課題名(和文) ナノ界面分子バルブと分子マニピュレータによるマイクロ輸送の制御と駆動

研究課題名(英文) Dynamic coupling between hierarchical structure and dynamics of internal degree of freedom in soft matter

研究代表者

山本 潤 (Yamamoto, Jun)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10200809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円

研究成果の概要(和文)：液晶、高分子、コロイド、界面活性剤、ゲル、生体物質といったソフトマターは、マイクロからマクロに至る様々なスケールに階層的な内部構造を持つことを特徴とする。ソフトマターの本質的な特徴である「やわらかさ」は、内部の自由度のダイナミクスによって特徴づけられており、「階層構造」と「ダイナミクス」は密接に結合し関係している。本研究では、ソフトマターの階層構造とダイナミクスの中の「動的」な結合に着目し、物質の機能性の設計や、原理の理解に本質的に重要な物理を研究する。ソフトマターに内在するナノ界面の動的状態を局所的に制御し、物質内の運動性(機能性)や輸送を駆動する原理を提唱し、いくつかの実現例を提示した。

研究成果の概要(英文)：We have investigate the dynamic coupling between hierarchical structure and dynamics of internal degree of freedoms in soft matter. On the basis of design for the dynamic nature of the nano-interfaces embedded on the hierarchical internal structure, We try to establish the fundamental concept of the sophisticated functions of soft matter. We have introduced slippery interfaces on the homeotropic SmC* liquid crystals in IPS cell by the phase separated liquid droplets. We have found the drastic reduction of the driving voltage keeping the response time is fully fast in comparison with the original material. We have succeeded in controlling the hold and release of dye molecules using liquid crystalline nano-emulsions. We have proposed the novel alignment methods for the nematic liquid crystal cells by using coated by low glass transition polymers without the rubbing.

研究分野：ソフトマター物理、液晶物理、統計物理

キーワード：ソフトマター 液晶 ダイナミクス ナノ界面 階層構造

1. 研究開始当初の背景

液晶、高分子、コロイド、界面活性剤、ゲル、生体物質といったソフトマターは、ミクロからマクロに至る様々なスケールに階層的な内部構造を持つことを特徴とする。メゾスケールの内部構造は、多数の分子の間に働く様々な相互作用を駆動力として形成され、構造解析と生成原理の研究が精力的に行われてきた。一方で、ソフトマターの本質的な特徴である「やわらかさ」は、内部の自由度の運動性(ダイナミクス)によって特徴づけられており、「階層構造」と内部自由度の「ダイナミクスと揺らぎ」は密接に結合し関係している。今日では、生体構造から飛行機の骨組みまで、ソフトマターは幅広く応用されており、その高い機能性こそ、内部の自由度の運動性に起源をもつ。本研究では、上記の「構造とダイナミクス」の結合の中でも、ダイナミクス、揺らぎ、拡散、輸送といった「動的」な結合に着目し、物質の機能性の設計や、原理の理解に本質的に重要な物理を研究する。

2. 研究の目的

本基盤研究では、ソフトマターに内在するナノ界面の動的状態を局所的に制御し、このナノ界面を分子バルブとして界面間の物質輸送を制御する。また、分子マニピュレータの原理を用いて、物質中のナノ界面の分布・構造を人工的に制御し、ミクロな物質輸送を駆動する原理を提唱する。本研究構想で扱うナノ界面は、局所的な相転移により大きな状態変化を起こし、輸送係数の絶対値と異方性に巨大な変化を生み出す。研究期間内の具体的な実現目標は、光伝播を制御するフォトリソグラフィ液晶バルブと、物質の輸送を制御する DDS 液晶ナノバルブであり、それぞれ微小球レーザー、DDS として応用面でも革新的な物質設計概念をもたらす。さらには、100nm~100mm の領域での球形ナノ界面分子バルブのメカニズムの解明により、ナノ物質科学に多彩な発展が期待できる。また、ソフトマター物質に内在する多様なナノ相分離界面を利用して、ナノ界面の動的制御原理を拡張し、ぬれ界面やスメクティック層間界面をモデルとして、分子配向運動制御を研究する。

3. 研究の方法

ソフトマター物質のナノ構造とナノ界面制御による、ミクロな物理量輸送制御の普遍的原理を理解して、その設計理念を構築する。また、この原理を利用して内部自由度の局所的な運動性や拡散性制御や輸送の駆動を研究する。

(1) 強誘電性スメクティック液晶層間溶媒の局所ガラス転移と C ダイレクターの配向運動制御について研究を推進する。強誘電性液晶(スメクティック SC*)相は、10 数年前まで新しい高速ディスプレイの材料として脚光を浴びていた。代表者の最近の研究から

SC*相に高分子安定化過冷却を応用した場合、高分子化誘起の SA-SC*相転移が起こり、基板に垂直配向の状態において C ダイレクター配向を固定したり、制御したりできることを見出した。そこでこの原理を応用して、高速インプレーンスイッチによる、液晶ディスプレイの原理となる高速光バルブを試作し、透過光の電圧依存性や応答速度を観測する。

(2) 完全ぬれ状態における高分子配向膜界面のガラス転移と液晶分子の配向運動制御について研究する。ガラス基板のピング処理とは、液晶ディスプレイに欠くことのできないプロセス技術である。ガラス基板にスピンキャストされた高分子配向膜は、高温でも固体状態がガラス状態を保持している。代表者らは最近、室温から 100 にガラス転移温度を持つ高分子材料と、ガラス基板の完全ぬれ転移を利用して、ガラス 液体転移によるラビングレス液晶配向原理を発明した。これによれば、ラビング処理をせずに、ネマティック液晶の一樣水平配向が実現できる。ラビング処理による多くのデメリットから解放される新しい原理である。

(3) ナノ界面分子バルブによる物質輸送制御(DDS(ドラッグデリバリーシステム)液晶ナノミセル)について、先行研究により実現されている液晶ナノミセルを用いて、アクティブ DDS としての機能のモデル化を試行する。ナノミセル中の狭小空間(d~数 100nm)において液晶状態が実現されることは、すでに偏光解消光動的散乱の実験による、ミセル内部の配向揺らぎの存在から確認できており、ある温度を境にこの揺らぎが消滅することで、ミセル中に液体 液晶が存在する。ナノミセル中に薬物を模倣した蛍光性の高分子を封入し、親水・疎水の環境変化による発光スペクトル変化から、薬物の DDS からの放出をモニターする。プロトタイプの PEG 側鎖型液晶はアゾ基を持っており、UV 照射によるトランス-シス異性化により、液晶ナノミセルのシェル部のガラス転移や、弾性変化を誘起できるはずである。この転移・変化をスイッチとして、ナノ界面の動的状態変化(ガラスの融解など)を駆動し、薬物放出を促させ、刺激応答型 DDS システムをデザインする研究を進める。

4. 研究成果

1. Slippery 界面による強誘電性液晶の低電圧・高速駆動原理の発見 高速応答性を有する強誘電性液晶(SmC*相)は R.B.Meyer らにより分子設計され実現された。さらに N.A.Clark と S.T.Lagerwall は厚みの薄いガラス水平配向セルを用いて双安定状態を実現し、メモリ性のある高速(~数 10³sec)な表示素子としての応用を提唱した。その後 1990 年を中心に応用化の研究が極めて精力的に行われたが、配向制御の難しさ、グレイ階調表示に関する原理的困難さなどから研究は

進まなかった。一方、水平電場によるネマティック液晶表示法(IPS)の実用が進むにつれ、垂直配向の SmC*相に対して水平電場を印加する(Deformed Helix FLC:略 DH-FLC)方法が考案された。この表示法では、電場 0 でせんが保持された状態を黒状態、電場 On で C ダイレクターの偏在による連続的な白状態へのスイッチングを行う。垂直配向ではスメクティック相の層がガラス基板と平行となり、相本来の対称性と容器が良く整合しているため、一様な配向が容易に実現できる。しかし、十分な黒状態を実現する短いピッチ長の試料では、しきい値電場が異常に高くなるため実用に適さない。このように SmC*相は、実用上極めて魅力的な高速性(~数 10 μ sec)を原理的に有しているにもかかわらず、発明から 35 年経った現在でも本格的な応用法の目処が立っていない。我々は昨年度の本討論会で、SmC*液晶に Slippery な界面を積極的に設計して導入する方法を考案し、この Slippery な界面により DH-FLC モードの駆動電圧を、応答速度を保ったまま大きく低減できることを発見した。

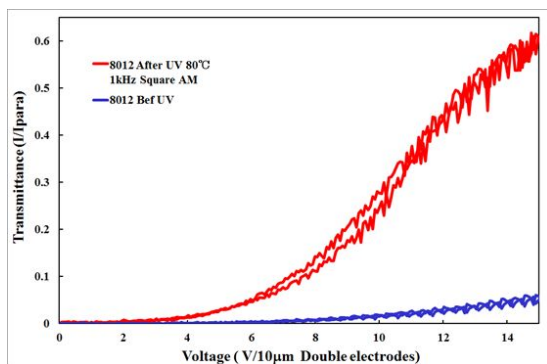


図 1 透過光強度の印加電圧依存性 Slippery 界面の導入前(青)に比べて導入後(赤)では 1 桁程度定電圧での駆動が可能とした。

2. ラビングレスアンカリング 室温近傍で液体 - ガラス転移点を有する高分子を配向膜としてもちい、ラビングなしでネマティック液晶セルを作成した。この系では、面内水平方向への磁場印加によって配向方向が自由に操作できる高分子の液体状態から、配向方向が固定された高分子のガラス状態へと温度によって可逆的に操作できる。ラビングされた同一高分子で作成したセルとアンカリング強度を測定・比較することで、アンカリング力が配向方法に依存せずほぼ独立に決まることが分かった。このことから我々は、高分子表面における配向とアンカリングは本質的に区別して考えるべき概念であると結論した

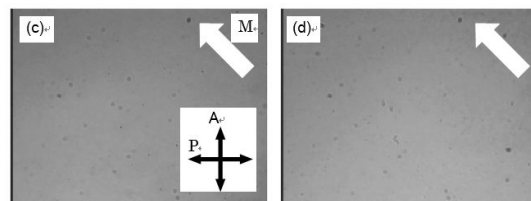


図 1 Slippery な高分子配向膜液体界面(高温で高分子配向膜が融解)上の水平配向ネマティック液晶を磁場により一様に配向させる。その後、温度を低下させて高分子配向膜をガラス化すると強い力でアンカリングされた水平配向ネマティックがラビングレスで実現される。

3. 液晶ナノエマルジョンのコア内相転移と色素分子保持放出

Drug Delivery System (DDS)とは体内の薬物の分布を制御するシステムである。DDSにおいて、保持していた薬物を外場に応答して放出するキャリアーは、外場を与えた患部にのみ選択・集中的に薬剤を投与することを可能にする[1]。我々はこれまでに、界面活性剤となるブロック共重合体と低分子液晶からなる液晶ナノエマルジョンを水中に分散させることに成功している。さらに、液晶ナノエマルジョンが温度変化に応答し、色素分子の保持・放出を制御できることを明らかにした[2]。一方液晶に不純物として高分子を加えた系において、系に与えた配向秩序の空間変位が高分子の輸送を引き起こすことが報告されている[3]。これは、配向秩序と高分子の濃度の結合によって、液晶場が高分子を輸送する力を生み出すということである。液晶ナノエマルジョンと色素の混合系でも同様に、エマルジョンコアの配向秩序と色素分子の濃度が結合している可能性が十分にある。この結合を理解することは、液晶ナノエマルジョンを温度変化に応答して薬剤を放出する DDS キャリアーとして応用するために重要である。そこで今回我々は、エマルジョンコアの混合液晶のネマチック等方相転移と、エマルジョンコア中の色素分子の保持・放出との関係を研究し、その機構について知見を得た。

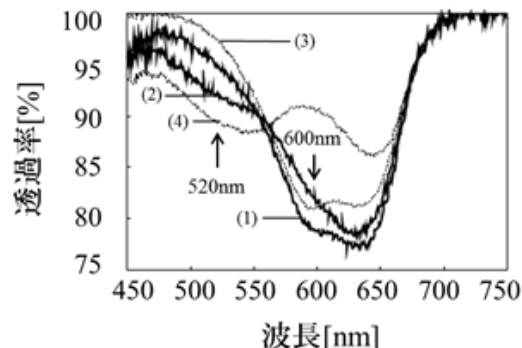


図 3 (1)30°C、(2)60°C における液晶ナノエマルジョン-色素分子水溶液の透過光スペクトル。(3)色素分子水溶液の透過光スペクトル。(4)色素分子のバルク液晶中における透過光

スペクトル。

4. コアシェルコレステリックエマルジョンによる全方位放射微小球レーザー コレステリック液晶(CLC)は、カイラリティに起因するらせん構造を持ち、誘電率がらせん構造に沿って規則的に変化する。らせん周期が可視光波長と同程度の時には、CLCは電磁波の特徴的な伝播媒質となり、1次元フォトニック結晶と類似の性質を示す。そのため、CLCに適切な色素を添加することにより、レーザー発振を起こすことが出来る。一方で、フォトニック結晶と異なり、CLCのらせん構造は界面形状や電場で容易に変形されるため、さまざまな次元のフォトニック構造を自在に設計できる。我々は、水中にCLCのシェルを持つコアシェル構造(CLCシェル)を分散させ、そのフォトニック構造と球対称で等方的な3次元レーザー発振が起こることを発見した。

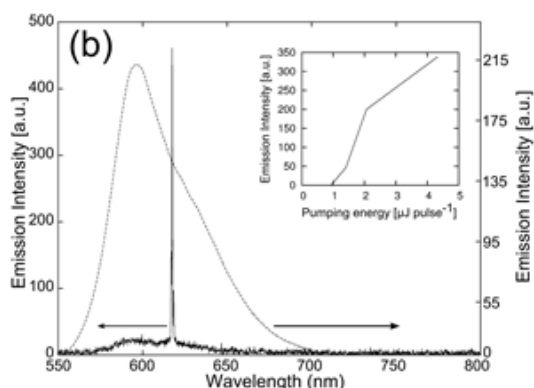


図4 液晶コアシェルエマルジョンのレーザー放射スペクトル。

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15件)

- 1) S. Bono, M. Yokoyama, Y. Takanishi and J. Yamamoto, The effect of the liquid-crystalline order on releasing dye molecules from liquid-crystalline nanoemulsions, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, (2015) in press.
- 2) H. Sasaki, Y. Takanishi, J. Yamamoto, and A. Yoshizawa, Supermolecular Bent Configuration Composed of Achiral Flexible Trimers Exhibiting Chiral Domains with Opposite Handedness, *J. Phys. Chem. B*, **119**, (2015) 4531-4538.
- 3) M. Murase, Y. Takanishi, I. Nishiyama, A. Yoshizawa and J. Yamamoto, Hyper Swollen Perfluorinated Smectic Liquid Crystal by Perfluorinated Oils, *RSC Adv*, **5** (2015) 215-220.
- 4) S. Bono, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Isotropic-to-nematic phase transition of liquid crystals confined in nanoemulsion droplets,

Euro. Phys. Lett., **109**, (2015) 26004(4P).

5) S. Kashima, Y. Takanishi, J. Yamamoto, and A. Yoshizawa, Flexible taper-shaped liquid crystal trimer exhibiting a modulated smectic phase, *Liquid Crystal*, **41**, (2015) 1752-1761.

6) Y. Kimoto, A. Nishizawa, Y. Takanishi, A. Yoshizawa, and J. Yamamoto, Layer modulated smectic-C phase in liquid crystals with a terminal hydroxyl group, *Phys. Rev. E*, **89** (2014) 042503(4P)

7) W. Nishiyama, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Molecular design for a cybotactic nematic phase, *J. Mater. Chem.*, (2014) 3677-3685.

8) Y. Takanishi, H. Yao, T. Fukasawa, K. Ema, Y. Ohtsuka, Y. Takahashi, J. Yamamoto, H. Takezoe and A. Iida, Local Orientational Analysis of Helical Filaments and Nematic Director in a Nanoscale Phase Separation Composed of Rod-Like and Bent-Core Liquid Crystals Using Small- and Wide-Angle X-ray Microbeam Scattering, *J. Phys. Chem. B*, **118**, (2014) 3998-4004.

9) Y. Takanishi, I. Nishiyama and J. Yamamoto, Smectic-C- liquid crystals with six-layer periodicity appearing between the ferroelectric and antiferroelectric chiral smectic phases, *Phys. Rev. E*, **87**, (2013) 050503 (4P).

10) Y. Kimoto, A. Nishizawa, Y. Takanishi, A. Yoshizawa and J. Yamamoto, Anomaly of Pretransitional behavior at the Nematic-Smectic-A Phase Transition of Amphiphilic Liquid Crystals with a Hydrophilic Group, *J. Phys. Chem.*, **117**, (2013) 6290-6293.

11) Y. Uchida, Y. Takanishi, J. Yamamoto, Controlled Fabrication and Photonic Structure of Cholesteric Liquid Crystalline Shells, *Advanced Material*, **25**, (2013) 3234-3237.

12) C. Kobayashi, J. Yamamoto, and Y. Takanishi, Photonic effect in a hyper-swollen lyotropic lamellar phase, *J. Appl. Phys.*, **112**, (2012) 13531(4P).

13) J. Yoshioka, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Dispersion relations of director fluctuations along the direction perpendicular to the helical axis in cholesteric liquid crystals, *Euro. Phys. Letters*, **98**, (2012) 16006(5P).

14) F. Nemoto, I. Nishiyama, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Anchoring and alignment in a liquid crystal cell: self-alignment of homogeneous nematic, *Soft Matter*, **8**, (2012) 11526 - 11530.

15) D. Tsuji, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Chiral Liquid Crystal Trimer Exhibiting an Optically Uniaxial Smectic Phase with a Double-Peak

Polarization, J. Phys. Chem., **116**, (2012) 8678-8687.

[学会発表] 国際会議のみ (計 26 件 内招待講演 6 件)

1) S.Bono, M.Yokoyama, Y.Takanishi and J.Yamamoto, The effect of the layer order on the mobility of liquid crystal molecules in nano-emulsions, The 2nd Asian Conference on Liquid Crystals, 口頭, 2015/01/18, Busan, Korea.

2) Jun Yamamoto, HyeRan Jo, Yoichi Takanishi, Giusy Scalia, Jan Lagerwall, Second order phase transition in hyper swollen lyotropic liquid crystals, Italian-Japanese liquid crystal Conference, 口頭(招待), 2014/07/07, Bologna, Italy.

3) Jun Yamamoto, HyeRan Jo, Yoichi Takanishi, Giusy Scalia, Jan Lagerwall, Unusual second order isotropic to nematic phase transition behaviour in hyper-swollen lyotropic liquid crystal driven by rod-sphere transition of micelles, International Liquid Crystal Conference 2014, 口頭, 2014/07/01, Dublin, Ireland.

4) Kanako Hata, Yoko Ishii, Yoichi Takanishi, Jun Yamamoto, Dynamic Light Scattering Measurement for the Twist Distortion Elasticity under the Reflection Scattering Geometry, International Liquid Crystal Conference 2014, ポスター, 2014/07/02, Dublin, Ireland.

5) S.Bono, M.Yokoyama, Y.Takanishi and J.Yamamoto, The effects of liquid-crystalline order on releasing dye from the core of liquid-crystalline nanoemulsions, International Liquid Crystal Conference 2014, ポスター, 2014年07月1日, Dublin, Ireland.

6) Jun Yamamoto and Isa Nishiyama, Electro-optic response of the homeotropic SmC* attached on the slippery interfaces - Drastic reduction of threshold for the in-plane electric field -, Photonic West 2014 口頭(招待), 2014 02/02, San Francisco, USA.

7) Jun Yamamoto and Isa Nishiyama, Critical Phenomena and Pseudo Second Order Isotropic-Blue Phase Transition Induced in the Mixture of Cholesteric and Smectic Blue Phases, Optics in Liquid Crystal 2013, 口頭, 2013/10/02, Honolulu, USA.

8) Shinji Bono, Yoko Ishii, Masayuki Yokoyama, Yoichi Takanishi and Jun Yamamoto, The isotropic-nematic phase transition behavior of liquid crystals confined in nano-emulsion, International Soft Matter Conference 2013, 口頭, 2013/09/15, Rome, Italy.

9) Jun Yamamoto and Isa Nishiyama, Anomalous Critical Phenomena in the Mixture of Cholesteric and Smectic Blue

Phases, Collaborative conference on 3D and Material Research 口頭(招待), 2013/06/24, Jeju, Korea.

10) Jun Yamamoto, Tetsuo Tsujii, Yoichi Takanishi, and Sadaki Samitsu, Molecular Manipulator Driven by Spatial Variation of Liquid Crystalline Order -Design for the photonic structure by the interference fringe of UV-laser-, Engineering of Chemical Complexity, 口頭, 2013/06/10, Warnemunde, Germany.

11) Shinji Bono, Yoko Ishii, Masayuki Yokoyama, Yoichi Takanishi and Jun Yamamoto, Isotropic-nematic phase transition of liquid crystals confined in nano-emulsions, Engineering of Chemical Complexity, International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference 2012, ポスター, 2013/06/10, Warnemunde, Germany.

12) Jun Yamamoto, Takashi Shinoda, Yoichi Takanishi and Masayuki Yokoyama, Liquid-crystalline nanomicelles for active drug delivery system, Compoloid 2013, 口頭, 2013/05/13, Ljubljana, Slovenia.

13) Jun Yamamoto, Universality of Liquid Crystalline Order in Complex Soft Matter, 1st Asian Liquid Crystal Conference, 口頭(招待), 2012/12/17, Fuji, Japan.

14) Jun Yamamoto and Isa Nishiyama, Shear Induced Smectic C to Smectic A Transition, The 4th International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems, 口頭, 2012/12/06, Sendai, Japan.

15) Jun Yamamoto, Molecular manipulator driven by the spatial variation of scalar order parameter, Japanese - German satellite meeting of ILCC2012 within the core-to-core program 口頭(招待), 2012/09/25, Mainz, Germany.

16) Jun Yamamoto and Isa Nishiyama, Shear Induced Smectic C to Smectic A Transition, International Liquid Crystal Conference 2012, 口頭, 2012/08/20, Mainz, Germany.

17) Daijiro Suzuki, Yoichi Takanishi, Isa Nishiyama and Jun Yamamoto, Anomalous Critical Behavior Near SmA-SmC Phase Transition Originated from Hindered SmC phase of Induced SmA phase, International Liquid Crystal Conference 2012, ポスター, 2012/08/20, Mainz, Germany.

18) Sadaki Samitsu, Tatsuya Takiguchi, Yoichi Takanishi and Jun Yamamoto, Molecular Manipulator Driven by Spatial Variation of Liquid Crystalline Order, International Liquid Crystal Conference 2012, ポスター, 2012/08/20, Mainz, Germany.

19) Jun Yoshioka, Yoichi Takanishi, Jun Yamamoto, Dispersion relation of the director relaxation modes in the direction

perpendicular to helical axes of cholesteric liquid crystals, International Liquid Crystal Conference 2012, ポスター, 2012/08/20, Mainz, Germany.

20) Shinji Bono, Yoko Ishii, Yoichi Takanishi, Masayuki Yokoyama and Jun Yamamoto, Isotropic-nematic phase transition confined in liquid crystalline nano micelles, International Liquid Crystal Conference 2012, ポスター, 2012/08/20, Mainz, Germany.

21) Jun Yamamoto, Structure and dynamics in locally ordered isotropic and cubic phases, 6th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals 口頭(招待), 2012/07/26, Tokyo, Japan.

22) Michihisa Kawamoto, Yoichi Takanishi, Isa Nishiyama and Jun Yamamoto, C-director anchoring in homeotropic SC* phases induced by the intercalated polymer nano-sheets and new in-plane fast switching principle, 6th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals, ポスター, 2012/07/26, Tokyo, Japan.

23) Jun Yoshioka, Yoichi Takanishi, Jun Yamamoto, Periodic helical structure and dispersion relations of orientational relaxation modes in cholesteric liquid crystals, 6th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals, ポスター, 2012/07/26, Tokyo, Japan.

24) Jun Yoshioka, Yoichi Takanishi, Jun Yamamoto and Isa Nishiyama, Novel Perforated Lamellar-Nematic phase with supramolecular aggregation of fluorinated amphiphiles dispersed in a nematic liquid crystal, International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference 2012, ポスター, 2012/05/18, Sendai, Japan.

25) Michihisa Kawamoto, Yoichi Takanishi, Isa Nishiyama and Jun Yamamoto, Helix untangled C-director anchoring in homeotropic SC* phases induced by the intercalated polymer nano-sheets and new ferroelectric in-plane fast switching principle, Frontiers of Soft Matter 2012 ポスター, 2012/05/16, Boulder, USA.

26) Shinji Bono, Yoko Ishii, Yoichi Takanishi, Jun Yamamoto, The effects of the nanometer-scale confinement on the phase transition of liquid crystals, International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference 2012, ポスター, 2012/05/15, Sendai, Japan.

〔図書〕(計2件)

Jun Yamamoto, Springer, 2.3. Static and Dynamic Inhomogeneities in New Hierarchical Liquid Crystal Structures caused by Frustration, "The Liquid crystal Display

Story", 2014, 416

Koji Okano and Jun Yamamoto, Springer, 7.1 Nematodynamics as a unified hydrodynamic theory, "The Liquid crystal Display Story", 2014, 416

〔産業財産権〕
出願状況(計0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0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
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
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

(2)研究分担者
石井 陽子(Ishii Yoko)
京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 80601884