

令和元年6月25日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18754

研究課題名(和文)「動的不均一性」の新奇測定法とトポロジカルガラス状態の解明

研究課題名(英文) Topological Glass State investigated by novel observation methods for dynamic heterogeneity

研究代表者

山本 潤 (Yamamoto, Jun)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：10200809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：現在の光学顕微鏡は、観察試料中の屈折率の静的な不均一性、すなわち密度、濃度、配向などの物理量の時間平均としてのイメージを補足する。しかし、ガラス・ゲル・臨界液体・過冷却液体といった仲間は、光学顕微鏡では内部構造や物性の本質を明らかにすることができない。そこで、研究代表者は物質中の動的な不均一性を顕微鏡像として捉える「揺らぎ顕微鏡」の原理を発案し、試作を行った。その結果、モデル的な試料を用いて動的不均一性のイメージを補足することに成功し、動的不均一性が時間変化する試料では、その動画も撮影することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「揺らぎ顕微鏡」物質中の「動的不均一性」を像として捉えることができる、新しい顕微鏡であり、その原理と試作に成功した本成果の意義は大きい。この顕微鏡により、ガラス・ゲル・臨界液体・過冷却液体といった仲間のように、液体と同じ等方的な対称性を有する様々な物質の動的な構造についての研究が大きく進展する可能性が開けた。

研究成果の概要(英文)：We have invented the principle of “fluctuation microscope” and success to make a proto-type of it. such as gels, , etc. In the highly symmetric soft matters, such as glasses, gels, biological systems etc., only the dynamic spatial heterogeneity in the mesoscopic length scales nevertheless they possess the local structure in the microscopic length scales. Thus, optical microscope cannot analyze the real structures, which is randomized without regularity, dynamically fluctuated or transiently appears and disappears in the space. This new experimental tool should be quite powerful for the investigation of hierarchical or random isotropic soft matters.

研究分野：ソフトマター

キーワード：揺らぎ顕微鏡 動的不均一性 ヘテロジニティ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者は、これまで液晶、高分子、コロイド、生体構造に特有の階層的なナノ構造やその物理的起源について、各種顕微鏡、X線、分光などの構造解析法に加えて、力学物性、電気光学応答、動的散乱、拡散現象観測など、多様な観測手法を駆使して基礎物理学的な研究を行ってきた。また、化学系の研究者と共同して、既存のソフトマターに様々なフラストレーションを加えることで、新しい構造を有する物質を創生したり、その特異な物性を解明する仕事を多数行ってきた。生体構造を頂点にして、高い機能性を有する物質は複数種の分子が複雑に関係して、階層的構造を構築することを特徴とする。特に、このようなヘテロな系では、構造だけでなく、物質内部で運動性が局所的に大きく異なることを特徴とする。このような研究活動に基づき、本研究構想は、独自に考案した原理に基づいて、「運動」の空間分布を像として得る、新しいタイプの顕微鏡の制作と、実際に物質研究への応用を提案した。

2. 研究の目的

相転移や相分離にともなって物質の対称性は低下し、低温側の秩序相では様々な内部構造が現れる。ソフトマターでは液体と固体の様々な中間状態が存在し、物質の多様性に富んでいる。この内部構造とは、濃度・密度・秩序度・歪など、さまざまな熱力学変数の空間変化と関係し、試料中に物理量の空間不均一性を作る。光学顕微鏡は対物レンズと結像レンズにより、空間変化した物理量と結合する屈折率の空間不均一性を実空間で像に変換し、物質の内部構造を観測する有効な手段である。ところが、ソフトマターのうちでも、ガラス・ゲル・臨界液体・過冷却液体といった仲間は、液体と同じ等方的な対称性を有し、密度・濃度・秩序度・歪などの物理量が空間に一樣で不均一性がなく、光学顕微鏡では内部構造や物性の本質を明らかにすることができない。一方、これらの物質では「動的不均一性」と呼ばれる「動的構造」が、本質的な重要な役割を担うことが最近の理論的研究から判明してきた。しかしながら、動的不均一性は静的不均一性とは異なり、顕微鏡のように像として可視化できる原理がない。本研究ではこの測定法の欠落を原理的に補う。

3. 研究の方法

ここで、物理量 A の空間変化を考えると、は空間の平均値、は揺らぎの振幅(複素)(平均値は一樣でも時間的な揺らぎは非一樣の可能性)として、液体・固体(液晶)・ガラスでは、それぞれ、物理量 A の空間分布の静的・動的不均一性が存在すると整理できる。一方、動的散乱法とは散乱光を波数空間で時間軸観測することで、高速・高解像度で様々な内部自由度の運動を観測することができる。申請者は、光学顕微鏡による実空間観察と、ホモダイン動的散乱法の両方を相補的に用いてソフトマター物性を研究してきた。これらの測定法は、下表のように静的・動的空間不均一性の測定法として整理できる。本構想では、新たな「揺らぎ顕微鏡」とその動画を強力な測定法として提唱する。

申請者は通常の顕微鏡の光学系に、ピンホールを挿入し、コーヒーレントなレーザー光で斜め照明することで、全く新しい顕微鏡となることに気がついた。それが本申請の物質中の動的な不均一性を像として得る「揺らぎ顕微鏡」である。揺らぎ顕微鏡では、空間にある内部自由度の揺らぎの緩和時間・強度・位相をスナップショットとして画像化することが可能となる。さらに、ショットを連続的に記録することで動的不均一性の時間変化を動画として計測できると考えた。

4. 研究成果

i)揺らぎ顕微鏡の試作：本研究で試作した揺らぎ顕微鏡を用いて、「揺らぎの空間分布(=動的不均一性)」の可視化を検証するため、巨視的には等方相だが、ミセルのブラウン運動により100msec程度の揺らぎを示す液晶ナノミセル水溶液を用いて2つの実験を行った。この液晶

ナノミセル水溶液を封入した光学セル上に金属膜を蒸着したマスクを重ねた試料を測定した。

さらに、この液晶ナノミセル溶液を純粋な水に滴下した後の様子を、連続像として観察し、液晶ナノミセル水溶液の沈降と拡散による、試料中の揺らぎの空間分布の時間変化を測定した。

ii)揺らぎの空間分布の可視化：マスクを重ねた液晶ナノミセル水溶液を測定した結果を図1に示す。中央は、時間平均散乱光強度の2次元分布像であり、青～緑～赤の順に散乱光強度が強くなる。右側の図は揺らぎの緩和時間の2次元分布像であり、青～緑～赤の順で遅くなる。周辺部のマスクされていない領域では、液晶ナノミセルの並進拡散による揺らぎが、それぞれ強度と緩和時間の2つの物理量の空間像として観測できている。すなわち、マスクを用いて疑似的に作り出された動的不均一性の空間変化を揺らぎ顕微鏡によって可視化することができたといえる。また試作機の空間解像度が約30 μm であると評価した。

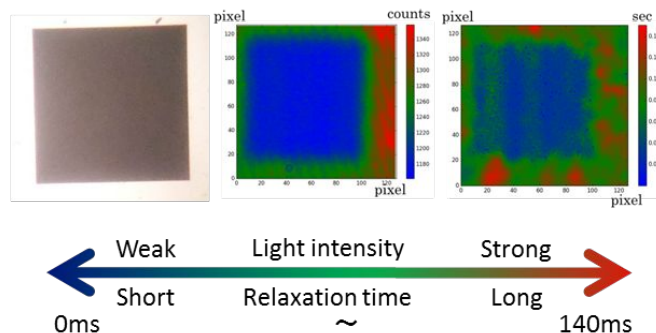


図 1 Left: Real image of a used metal mask. Center: Average scattered light intensity profile. Right: Image of space distribution of the relaxation time observed by the fluctuation microscope.

純粋な水中に液晶ナノミセル溶液を滴下した様子を、滴下後 3 分毎に観測した。ミセル濃度の高い領域では強い散乱光を示すので、左側の時間平均散乱光強度分布から、滴下された液晶ナノミセル液滴が沈降・拡散しながら、時間変化する様子を観測できた。一方、右側の緩和時間には、100msec 程度の揺らぎの空間分布が観測され、この揺らぎは、液晶ナノミセルのブラウン運動に起因する並進拡散モードと一致し、その空間分布と時間変化を測定することにも成功した。

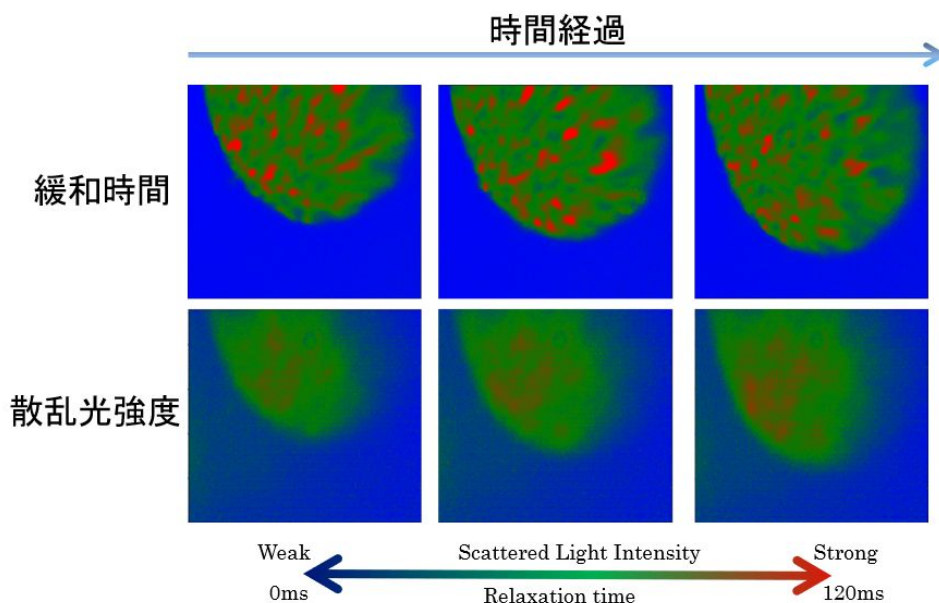


図 2 Upper: Image of space distribution of the relaxation time observed by the fluctuation microscope. Lower: Space map of the intensity of scattering taken by the fluctuation microscope. Time evolution shows left to right under sedimentation process of micelle solution in the water.

最後に、ネマティック液晶中に UV 光重合性のモノマーと少量の重合開始剤を混合し、水平配向処理をしたガラスセルに封入した。蛍光顕微鏡の UV 照明光を、視野絞を最小に絞った状態で UV 光を照射すると、直径 2 mm 程度の領域内だけ光重合性モノマーが重合を開始して、ネマティック液晶がゲル化し、ネマティックダイレクターの配向揺らぎの緩和時間が変化する。この変化は図 3 に示すように、偏光顕微鏡ではほとんど判別できない。一方上記液晶試料を満たしたガラスセルに、UV 光を全面に照射して別途試料を作成し、液晶ゲル状態では、配向揺らぎの緩和時間が 1 桁程度早くなることを確認している。



図3 Polarizing microscope image of nematic phase of 7CB in the homogenous alignment cell. Dotted circle shows the UV cured area by illumination for masked UV light using iris of fluorescent microscope unit.

さて、揺らぎ顕微鏡の観察エリアを制限することにより、カメラのフレームレートを10倍程度に引き上げ、0.1ms程度の緩和時間を観測できるように設定して、液晶ゲル化したエリアを揺らぎ顕微鏡により観察したイメージ(下)を、同じエリアを偏光顕微鏡で観察したイメージ(上)と合わせて図4に示した。ゲル化した領域の緩和時間0.2ms程度を示していた、周囲のゲル化していない領域の緩和時間は数msであることが揺らぎ顕微鏡のイメージに明確に示されている。この3つの結果から、研究代表者は、揺らぎ顕微鏡の原理を提案して、その試作に取りくんだ結果、空間分解能30 μ m、時間分解能0.1ms(10kHz)で、試料中の動的な不均一性をイメージとして捉えることに成功した。

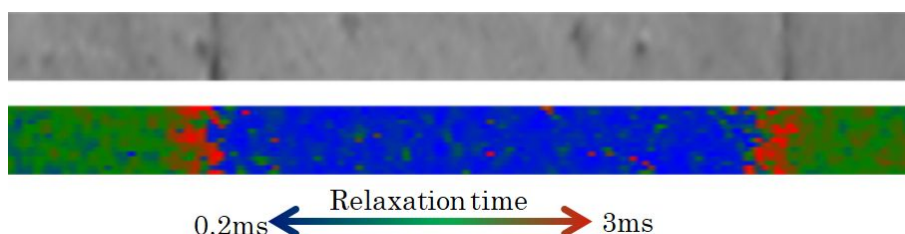


図4 Lower: Image of space distribution of the relaxation time observed by the fluctuation microscope. Upper: Image of the polarizing microscope focused on the same area of lower image of the fluctuation microscope.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)

①Ryuji Oikawa, Haruna Sasaki, Yoichi Takanishi, Masanobu Sagisaka, Jun Yamamoto and Atsushi Yoshizawa, Linear symmetric liquid crystal trimers exhibiting supramolecular chiral architectures, *Soft Matter*, **15**, 2019, 3179-3187.

DOI: 10.1039/c9sm00250b

②Haruna Sasaki, Yoichi Takanishi, Jun Yamamoto, and Atsushi Yoshizawa, Photo-Driven Chirality Switching in a Dark Conglomerate Phase of an Achiral Liquid Crystal Trimer, *ChemistrySelect*, **3**, 2018, 3278-3283,

DOI: 10.1002/slct.201800067

③Kanakano Hata, Yoichi Takanishi, Isa Nishiyama and Jun Yamamoto, Softening of twist elasticity in the swollen smectic C liquid crystal, *Euro. Phys. Lett.*, **120**, 2017, 56001(4P).

DOI: 10.1209/0295-5075/120/56001

④Haruna Sasaki, Yoichi Takanishi, Jun Yamamoto and Atsushi Yoshizawa, Achiral flexible liquid crystal trimers exhibiting gyroid-like surfaces in chiral conglomerate Phases, *Soft Matter*, **13**, 2017, 6521-6528.

DOI: 10.1039/c7sm01499f

⑤Takashi Sasaki, Yoichi Takanishi, Jun Yamamoto and Atsushi Yoshizawa, A frustrated phase driven by competition among layer structures, *Soft Matter*, **13**, 2017, 5194-5203.

DOI: 10.1039/c7sm01090g

⑥Ryoko Shimada, Hitomi Sakai, Jun Yamamoto, Hiroshi Watanabe, Creation of large, periodic temperature gradient via plasmonic heating from mesoscopic planar lattice of metal domains, *Int. J. Therm. Sci.*, **118**, 2017, 247-258.

DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2017.04.022

〔学会発表〕(計 10 件)(国際学会、招待講演のみ)

- ① Jun Yamamoto, Slippery Interfaces, Asia Liquid Crystal Conference (Plenary) (招待講演) (国際学会) 2019.
- ② Jun Yamamoto, Slippery Interfaces, SPIE-Opto (招待講演) (国際学会) 2019.
- ③ Jun Yamamoto and Isa Nishiyama, Slippery Interfaces -Control & evaluation of the anchoring effect for the reduction of driving voltage-, SPIE Photonics +Optics(招待講演) (国際学会) 2018.
- ④ Jun Yamamoto, Takeaki Araki, Waki Sakatsuji, Koki Takamoto and Isa Nishiyama, Slippery Interfaces, 9th Italian-Japanese Workshop on Liquid Crystals (招待講演) (国際学会) 2018.
- ⑤ Jun Yamamoto, Slippery Interfaces, The 3rd CBNU-CREST workshop (招待講演) (国際学会) 2018.
- ⑥ Jun Yamamoto, Yoichi Takanishi, Isa Nishiyama and Kanako Hata, Softening of twist elasticity in hyper swollen SmC* phase, SPIE Photonics 2018 (招待講演) (国際学会) 2018.
- ⑦ Jun Yamamoto, Slippery Interface, ISNME2017 (招待講演) (国際学会), 2017.
- ⑧ Jun Yamamoto, Slippery Interface, Multi Scale Phenomena (招待講演) (国際学会) 2017.
- ⑨ Jun Yamamoto, Nano slippery interfaces in nematic gels -localization & lubrication of director motions-, SPIE 2017 (招待講演) (国際学会) 2017.
- ⑩ Jun Yamamoto, Critical phenomena near continuous isotropic-nematic transition driven by shape transformation of micelles, OLC2017 (招待講演) (国際学会) 2017.

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕
取得状況(計 件)

〔その他〕
ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

(2)研究協力者

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。