

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：34315

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18740

研究課題名(和文) 臨界カシミール効果を用いた動的不均一性の検証

研究課題名(英文) Dynamical heterogeneity and critical Casimir effect

研究代表者

深尾 浩次 (Fukao, Koji)

立命館大学・理工学部・教授

研究者番号：50189908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：当初は高分子ブレンド系中のコロイド粒子に働く臨界カシミール力と動的不均一性の関係の解明が目的であった。しかし、コロイド粒子系での微小力の高精度での測定が困難であることが判明したため、微小力測定の対象を液晶滴へと変更し、以下の研究を行なった。

1) コレステリック液晶滴では異方的な弾性と界面における分子配向の競合により様々な欠陥構造が観測され、その安定性の議論が可能となった。2) 点欠陥を含む液晶滴に温度勾配を印加し、その構造変化を解析した。平衡状態で滴中心にあった点欠陥が移動し静止した。これより、内部配向場のねじれ、回転駆動、構造変化の関係が明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

当初想定した結果には到達していないが、液晶滴に対して得られた結果は、アクティブマターの特徴を理解するために不可欠なものである。アクティブマターは私たちの生活に密接に関わっている物質群を構成し、またこれまでに未解明の非線形・非平衡に関連した基礎的な物理現象をもたらすものとも言える。したがって、本研究のこれまでの結果は、私たちの生活に直接関わる科学に大きく貢献する可能性があり、学術的・社会的に十分な意義を有する。

研究成果の概要(英文)：At the beginning the purpose of this study was to elucidate the correlation between the critical Casimir force applied to colloid particles in the critical concentration of the polymer blends and the dynamical heterogeneity of glass dynamics. However, the research done in the first period of this project clarified the difficulty in detecting the tiny Casimir force applied to colloid particles via laser tweezer. Hence, we have changed our target from colloid particles to liquid crystal droplets and we obtained the following two results: 1) For Cholesteric liquid crystal droplets, the competition between isotropic elasticity and molecular orientation at the interface can induce the various types of defect structure. The stability of the defect structure has been successfully elucidated. 2) From the analysis of structural change under temperature gradient to liquid crystal droplets with point defects, we could observe the twist and rotational motion of the internal director field.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：カシミール力 動的不均一性 液晶滴 欠陥構造 回転運動

様式 C-19, F-19-1, Z-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

高分子をはじめとする多くの物質で観測されるガラス転移は重要な過程であるが、その本質は十分に理解されているとは言えない。特に、ガラス転移と密接に関係したダイナミクスの特徴的な長さスケール、さらには、動的不均一性の起源は実験的に明らかにされてはいない。研究代表者はガラス転移の特性長への実験的なアプローチを行うことを目的として、薄膜状態の高分子のガラス転移および  $\alpha$  過程のダイナミクスを誘電緩和測定により調べてきた。この研究により、ガラス転移温度が薄膜で低下、さらには、 $\alpha$  過程の緩和ダイナミクスが薄膜状態ではバルクとは異なり、速いダイナミクスに変化していることが明らかになった。一方で、2成分系(重水/アセトニトリル系)での動的散乱による研究を通して、臨界点近傍において密度揺らぎの空間相関長の発散を示唆する異常な増大を観測することができた。このデータの解析を通して、臨界カシミール力の存在の可能性を認識した。これら2つの異なる研究での知見をもとにして、臨界カシミール力の検出を通して、動的不均一性に特徴的なガラス転移の空間特性長の観測への挑戦的で、実験的なアプローチである本研究の当初の構想に思い至った。以上が開始当初の研究背景である。

## 2. 研究の目的

ソフトマター物理学の分野において、流体での秩序パラメータの熱揺らぎが量子電磁気学での真空エネルギーの揺らぎに対応することが示されている。その結果、秩序パラメータの熱揺らぎの空間相関長が発散するブレンド系の臨界点近傍などで、量子電磁気学でのカシミール力、すなわち、媒質に固有の揺らぎが拘束された境界に働く有効的な力に対応する、臨界カシミール力が発生することが理論的に示されている。一方、物性物理学において、ガラス転移機構の解明は残された重要な問題の1つであり、Vogel温度で発散的に振舞うガラス転移特性長の存在の実験的検証は最重要課題とされている。この特性長の起源としては、動的不均一性の存在が考えられる。ガラス転移に際して、動的な秩序パラメータの揺らぎの空間相関長が発散するならば、臨界カシミール力に類似の力の発生が期待される。

本研究では、臨界組成の高分子ブレンド系中のコロイド粒子に働く臨界カシミール力の存在をレーザーピンセットを用い、実験的に検証することが当初の目的であった。高分子超薄膜系での物性測定に必要な経験と技術を基礎として、2枚の平行極板間の2成分系でのカシミール力測定技術を確立し、その後単一組成の高分子超薄膜系での臨界カシミール力の存在確認に挑戦することを具体的な目的としていた。しかしながら、研究の進捗に伴い、当初予定していたコロイド粒子系でのレーザーピンセットを用いた微小力測定の十分な精度での実施が難しいことが明らかとなった。その困難を打開するための試みとして、微小力測定の対象を当初のコロイド粒子ではなく、液晶滴を用いることを思い至った。それを踏まえ、まずは液晶滴が示す運動性、構造の特徴を評価することを研究の具体的な目的とし、その知見を踏まえた上で、さらに、ガラス転移に関連して存在することが期待されている動的秩序パラメータのゆらぎの相関長の評価を通して、動的不均一性の直接検証に挑戦するという計画に変更を行った。

## 3. 研究の方法

修正後の研究目的を達成するために行った研究の方法は以下の二つである。遂行するテーマとしては、1) コレステリック液晶滴における渦巻き状転傾 (disclination) と 2) 温度勾配下での液晶滴における構造変化と回転駆動についての研究であり、これらを遂行するために、温度勾配印加が可能な試料セル内に液晶滴を入れ、偏光顕微鏡下での観測を行う。これらの画像を解析

することにより、特徴的な構造パターン、液晶滴の運動の定量的な評価を行った。

#### 4. 研究成果

##### a) コレステリック液晶滴における渦巻き状転傾

ネマチック(N)液晶やコレステリック(Ch)液晶を用いて10-100 $\mu\text{m}$ 程度の大きさの滴(N, Ch 液晶滴)を作製すると、バルクの異方的な弾性と、界面における分子配向規制の競合によって、欠陥を伴った様々な構造が形成されることが知られている。例えば、図1(c)に示すように液体溶媒中で球欠状のN液晶滴を固体基板上に作製し、基板上に水平配向処理を施し、かつ溶媒-液晶滴界面において垂直配向が誘起されるように試料を選択すれば、線状の欠陥構造(転傾)が形成される(図1(a), (b))。ここで我々は、N液晶にキラル添加剤を加えることでCh液晶を作製し、これを用いて上記と同様に球欠状の滴を作製した。

その結果、図2(a)に示すように線欠陥が直線状ではなく、渦巻き状にねじれた状態で形成され、安定化することが判明した。ここで、ねじれの強さは加えたキラル添加剤の濃度とともに単調に増加したこと、加えてねじれの方向は添加剤の掌性によって決定したことから、上記の渦巻き状の欠陥構造はCh液晶に特有のらせん状の分子配向に起因していることが強く示唆された。一方で、図2(a)に示す渦巻き状の構造は常に安定ではなく、特定の条件下では部分的にねじれが解消した異なる構造へと転移することが判明した(図2(b), (c))。実際に温度、液晶滴直径を軸として、安定化する液晶滴の構造に関する相図を作成すると図3が得られ、少なくともこれら2つのパラメータによって構造の安定性が支配されていることが明らかとなった。以上より、滴の直径が大きいとき、図2(a)の渦巻き状の欠陥構造は保たれず、図2(b)や(c)のようにねじれが部分的に解消された構造が安定化すること、加えてこの傾向は、温度低下に伴ってより顕著になることが示された。

(b) 温度勾配下の液晶滴における構造変化と回転駆動 近年、Ch液晶によって形成される球状の滴(Ch液晶滴)が液体溶媒中に分散した系において、温度勾配下を印加することで滴内部の分子配向場が回転する現象が報告された。この回転運動は、実験条件によっては配向場の変形を伴いつつ起こることが観測されているが、こういった回転駆動、および構造変形の機構は未だ明らかになっていない。これを解明すべく、本研究では滴内部に点欠陥を含む液晶滴に対して温度勾配を印加し、液晶滴に生じる構造変化を解析した。配向場にねじれを伴わないネマチック(N)液晶を用いて滴を作製し、温度勾配を印加したところ(図4参照)、平衡状態においては滴中心

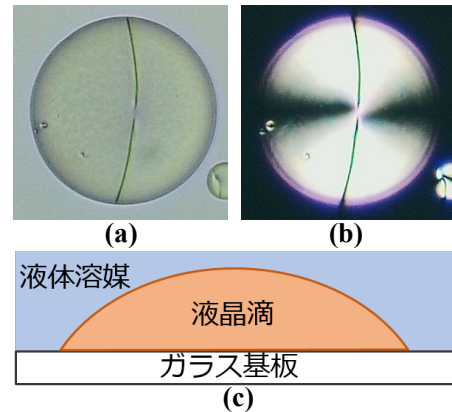


図1: N液晶滴の光学顕微鏡観察結果 (a) 偏光なし (b) クロスニコル (c) 液晶滴の概略図

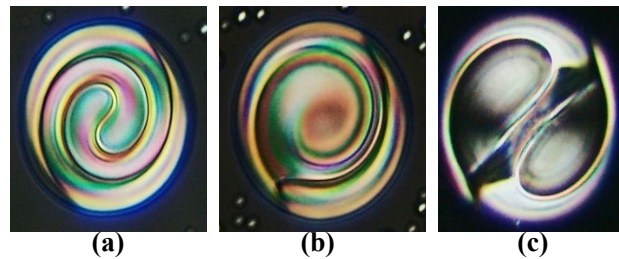


図2: Ch液晶滴の偏光顕微鏡観察結果 (a) Type A (b) Type B (c) Type C 液晶滴

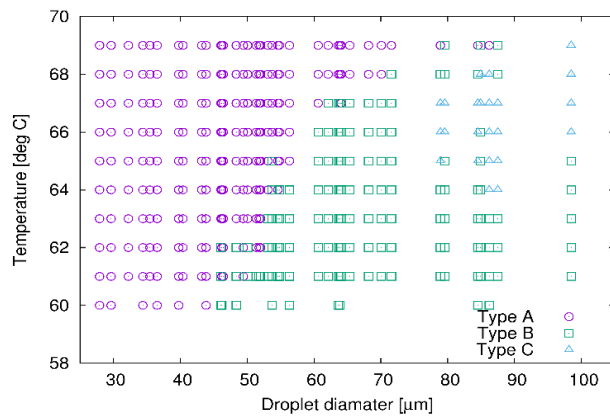


図3:相図

に位置していた点欠陥が、中心から離れた位置に移動し静止した (図5). これより、内部配向場にねじれを伴わないN液晶滴においては、温度勾配印加によって回転は駆動されないものの、構造変化は生じることが分かった. 一方、配向にねじれを伴うCh液晶滴に温度勾配を印加した場合、点欠陥が滴外周付近まで移動した後、回転運動が駆動されることが観測された (図6). ここで、

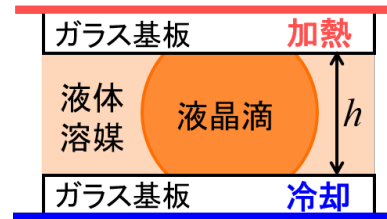


図4: 実験系の概略図

構造変化をより定量的に評価すべく、点欠陥の滴中心位置からの距離  $dx$  を滴半径で規格化し ( $dx/R$ ), 上下基板の温度差  $\Delta T$ , セル厚  $h$ , およびキラル添加剤濃度  $\rho$  依存性を測定した. その結果、どの条件下においても、ある一定の温度差(以後、閾温度差と呼ぶ)以下では変形が生じないこと、かつ閾温度差は  $h$  の減少, あるいは  $\rho$  の増加によって上昇することが判明した. セル厚が減少することで配向場の勾配は上昇すること、キラル添加剤濃度の上昇によって配向場のねじれが強まることを考慮すると、 $h$  の減少と  $\rho$  の増加は両方とも、配向場の変形によって生じる弾性力の実質的な増加に直結する. 以上より、液晶滴において、温度勾配印加に起因する配向場の変形が、弾性力によって阻害されているということが示唆された.

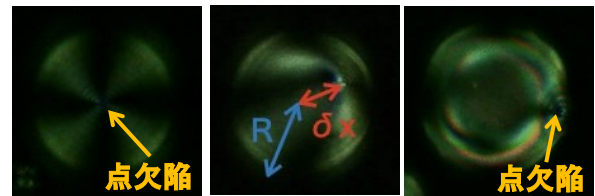


図5: 温度勾配下のN液晶滴における構造変化. (a)上下基板の温度差  $\Delta T=0K$  (b)  $\Delta T=10K$  (c)  $\Delta T=20K$  セル厚  $h=50\mu m$

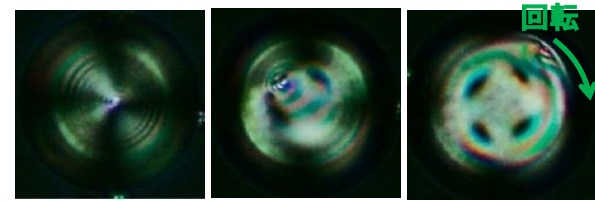


図6: 温度勾配下のCh液晶滴における構造変化 (a)  $\Delta T=0K$  (b)  $\Delta T=14K$  (c)  $\Delta T=28K$  基板間距離  $h=50\mu m$

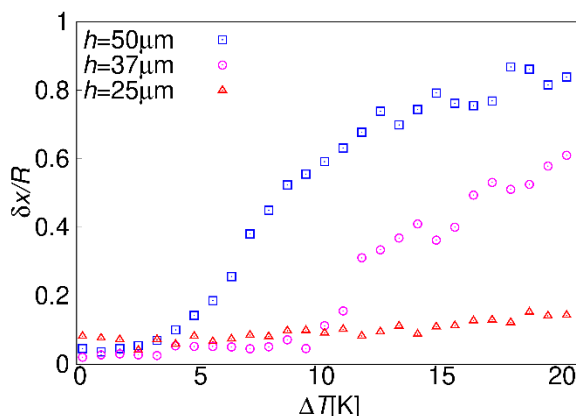


図7:  $dx/R$  のセル厚  $h$  依存性

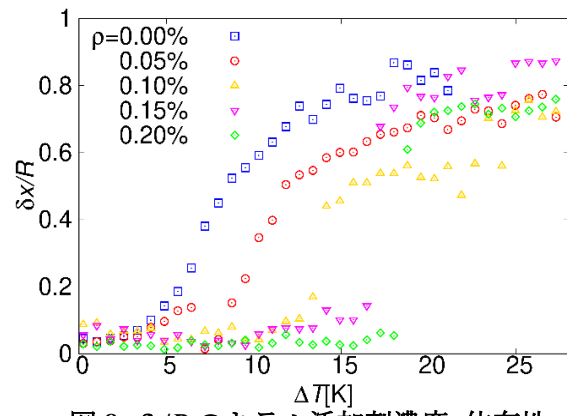


図8:  $dx/R$  のキラル添加剤濃度  $\rho$  依存性

以上の結果に示すように、液晶滴の内部欠陥構造、および、その回転運動について相関があることが明らかになった. これらの知見を基礎として、微小力測定媒体としての液晶滴利用の可能性を探り、さらには、これらを用いたカシミール力を検出、動的不均一性との相関を明らかとする当初の目的達成に向けた研究へと展開を図りたいと考えている. 本研究課題としての研究の遂行は終わるが、何らかの形で本研究の継続は行いたいと考えている. これまでの科学研究費補助金による支援に感謝したい.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Suzuki Yasuhito, Shinagawa Yuya, Kato Eri, Mishima Ryutaro, Fukao Koji, Matsumoto Akikazu	4. 巻 54
2. 論文標題 Polymerization-Induced Vitrification and Kinetic Heterogenization at the Onset of the Trommsdorff Effect	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 3293 ~ 3303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.0c02260	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Koyama Akira, Nicholson David A., Andreev Marat, Rutledge Gregory C., Fukao Koji, Yamamoto Takashi	4. 巻 102
2. 論文標題 Spectroscopic analysis in molecular simulations with discretized Wiener-Khinchin theorem for Fourier-Laplace transformation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 063302 ~ 063302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.102.063302	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshioka Jun, Fukao Koji	4. 巻 89
2. 論文標題 Horizontal Transportation of a Maltese Cross Pattern in Nematic Liquid Crystalline Droplets under a Direct-Current Electric Field	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 094401 ~ 094401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.094401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshioka Jun, Fukao Koji	4. 巻 32
2. 論文標題 Self-excited oscillation of the director field in cholesteric liquid crystalline droplets under a temperature gradient	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 325102 ~ 325102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ab83b1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jun Yoshioka and Koji Fukao	4. 巻 32
2. 論文標題 Self-excited oscillation of the director field in cholesteric liquid crystalline droplets under a temperature gradient	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 325102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/ab83b1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yasuhito Suzuki, Kairi Miyata, Masashi Sato, Nagisa Tsuji, Koji Fukao, Akikazu Matsumoto	4. 巻 196
2. 論文標題 Relaxation behavior of poly(diisopropyl fumarate) including no methylene spacer in the main chain	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 122479
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2020.122479	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Megumi Ooe, Kairi Miyata, Jun Yoshioka, Koji Fukao, Fumiya Nemoto, and Norifumi L. Yamada	4. 巻 151
2. 論文標題 Direct observation of mobility of thin polymer layers via asymmetric interdiffusion using neutron reflectivity measurements	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 244905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5132768	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Chandran, J. Baschnagel, D. Cangialosi, K. Fukao, E. Glynos, L.M.C. Janssen, M. Mueller, M. Muthukumar, U. Steiner, J. Xu, S. Napolitano, G. Reiter	4. 巻 52,
2. 論文標題 Processing Pathways Decide Polymer Properties at the Molecular Level	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 7146-7156
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b01195	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Matsuoka Narumi, Kaneko Kosuke, Kaneko Kimiyoshi, Takikawa Yoshinori, Fukao Koji, Hanasaki Tomonori	4. 巻 48
2. 論文標題 Electrorheological Properties of Dual Frequency Liquid Crystal in Smectic A Phase	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 386 ~ 389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.181023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshioka Jun, Fukao Koji	4. 巻 99
2. 論文標題 Horizontal transportation of a Maltese cross pattern in nematic liquid crystalline droplets under a temperature gradient	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 022702-1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.99.022702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Konishi Takashi, Okamoto Daisuke, Tadokoro Daisuke, Kawahara Yoshitaka, Fukao Koji, Miyamoto Yoshihisa	4. 巻 2
2. 論文標題 Origin of SAXS intensity in the low-q region during the early stage of polymer crystallization from both the melt and glassy state	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 105602-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.2.105602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 宮田 海里, 木村 光輔, 深尾 浩次, 鈴木 祥仁, 松本 章一
2. 発表標題 ポリフマル酸ジイソプロピル系高分子の誘電緩和
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩井 勇樹, 宮田 海里, 深尾 浩次, Sotta Paul, Long Didier R.
2. 発表標題 ポリアミド系共重合体の電極分極過程の観察
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤本 大輔, 宮田 海里, 深尾 浩次
2. 発表標題 ナノ細孔中でのイオン液晶の相転移
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K.Fukao, M.Ooe, T.Hayashi, K.Miyata, J.Yoshioka, F.Nemoto, N.L.Yamada
2. 発表標題 Interdiffusion and glass transition in thin polymer films
3. 学会等名 Princeton center conference: Polymers at the Nanoscale:: Phase transition and dynamics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koji Fukao
2. 発表標題 Asymmetric interfacial dynamics and glass transition in stacked thin polymer fillms
3. 学会等名 10th Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年



〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	吉岡 潤 (Yoshioka Jun)  (50708542)	立命館大学・理工学部・助教  (34315)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------