

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H01869

研究課題名(和文)動的不均一性の普遍性と「準」等方相

研究課題名(英文)Universality in the dynamic heterogeneities and pseudo isotropic phases

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) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：「準」等方相と総称した物質群は、液体と同じ高い対称性を有しながら動的内部構造を持つ物質である。本構想では以下の3つを基礎モデルとする。(1)ガラス・ゲルに代表される物質。(2)代表者が発見した、2つの特異なフラストレート液晶。(3)同様に代表者が最近発見したPhantasmagoric液晶。これらの「準」等方相では、「動的不均一性」に由来する高速な物性と「擬臨界性」に基づいた大きな応答性を併せ持つ。本構想では、最近開発・試作を進めている「揺らぎ顕微鏡」を主力研究機器として、動的不均一性の構造の直接観察と、外場下での動的構造変化の観測をもとに準等方相の優れた高速・高応答性のメカニズムを理解する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

揺らぎ顕微鏡は、現存する光学顕微鏡では捉えられない物理量を可視化する新しいツールである。そこで、粘弾性その場観察装置を活かして、印加力学場による動的階層構造変化との関連性を観察・整理して、基礎科学的な視点からの材料の力学物性の設計・開発に役立てるとともに、最終的には力学物性に相関がある病理検査や医療応用、また製品開発や不良品検査が可能な、汎用顕微鏡としてのポータビリティ・簡易操作を可能とする開発にも研究期間の後半にチャレンジする。

研究成果の概要(英文)：In the glassy or gel state, materials have perfect isotropic symmetry, are transparent, and do not have an internal structure like liquid crystals or crystalline materials. For this reason, it is not possible to investigate their internal structure by ordinary optical microscopic observation. On the other hand, in glass-forming materials, it is known that during the process of cooling from a high-temperature liquid state, some parts of the material become more mobile while others become less mobile. On the other hand, in gels, the polymer network is bound near the cross-linking point, which reduces mobility and makes it difficult for solvent molecules to move. Thus, even if physical quantities such as density, concentration, and orientation are uniform within a material, spatial heterogeneity in mobility may appear, which is called "dynamic heterogeneity."

研究分野：ソフトマター

キーワード：fluctuation Dynamic heterogeneity Quasi isotropic Glass Gel

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

一般に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。そもそも、物質の内部構造とは、濃度・密度・秩序度・歪など、さまざまな物理量の空間不均一性そのものである。一方で、最も対称性の高い球形な対称性を持つ「液体」には内部構造がないため、最新の顕微鏡などを駆使しても、物質の内部構造の情報を得ることは極めて難しい。本研究で対象とする「準」等方相では、液体と同じ等方的な対称性を有し、静的な内部構造を持たない。他方、これらの物質でも、「動的不均一性」と呼ばれる構造が、本質的に重要な役割を担うことが近年の研究から判明してきた。しかし、動的不均一性は顕微鏡のように像として可視化する原理がない。代表者により発明・開発された揺らぎ顕微鏡は、現代物理における測定法の重大な欠落を原理的に補うことができる。揺らぎ顕微鏡は物質内で“何が”（波数  $q$ ）、“どの速度で”（振動数  $\omega$ ）、“どのように”（空間分布）動いているかをつぶさに観察できるのである。

### 2. 研究の目的

「準」等方相と総称した物質群は、液体と同じ高い対称性を有しながら特徴的な動的な内部構造を持つ物質である。本構想では以下の3つを基礎モデルとする。(1)ガラス・ゲルに代表される物質では、近年、内部の「動的不均一性」がその物性や相転移に重要な役割を果たすことがわかってきた。(2)代表者が発見した、2つの特異なフラストレート液晶では、局所的な液晶秩序が自己組織・階層的にランダム化されて、巨視的に等方性を回復する。(3)同様に代表者が最近発見した Phantasmagoric 液晶では、ミセルの形状転移に誘導される2次の I-N 転移を示し、等方相の幅広い温度域で「擬臨界」状態となる。すなわちこれらの「準」等方相では、「動的不均一性」に由来する高速な物性を有し、「擬臨界性」に基づいた安定で大きな応答性を併せ持つ。また、その準等方性から予備的な材料の配向処理を必要とせず、その取り扱いを容易とする。本構想では、代表者がごく最近開発・試作を進めている「揺らぎ顕微鏡」を主力研究機器として、動的不均一性の構造の直接観察と、さらに外場下での動的構造変化の観測をもとに準等方相の優れた高速・高応答性のメカニズムの理解とその改良を研究する。

### 3. 研究の方法

**A①**揺らぎ顕微鏡の空間分解能・時間分解能の向上 動的不均一性のスナップショットからは、各点における緩和周波数・振幅・位相の強度の絶対値だけでなく、「動的」不均一性を示す領域の密度、界面厚、サイズ、形、モルフォロジー、トポロジー（空間接続性）など、さまざまな動的不均一性の空間構造の特徴を解析できる。一方で、実際の準等方性相の観測には、SN、空間分解能、時間分解能の向上が必要である。そのため、回転運動についての情報も得られる偏光超高速高感度カメラを導入して、性能を根本的に向上させる。

**A②**動的不均一性の動画観察の実現 動的不均一性を持つ領域自体の時間変化を「動画」として観測できるように測定系を改良する。動画からは、動的不均一性の空間構造の時間変化、合体・分裂、領域自体の運動、変形、生成、消滅などを観測することができる。膨大な2次元データから動画を再構築するために、高速な演算用PCを2年次に導入する。

**B** ガラス転移・ゾル-ゲル転移の機構と動的不均一性 ガラスやゲルは、準等方性を示す物質群の中でも、その構造形成に動的不均一性が重要な役割を担っている、基礎的な研究対象である。そこで、本構想ではガラス形成物質においては、周囲の分子の運動性の低下により現れる“ケージ”による動的不均一性を、ゾル-ゲル転移では“架橋点”形成に伴うそれを、揺らぎ顕微鏡を用いて実験的に可視化して、その機構を明らかにする。一般の窓ガラスなどケイ素が作るガラスでは、高温、高速のため計測の困難さが予想され、液晶高分子などを手始めにまず研究を進める。温度に依存した動的不均一性の空間構造発展や、パーコレーションによる運動連結性の変化を、揺らぎ顕微鏡により研究する。

**C** 準等方性を有する物質群の高速・高外場応答 **C①**フラストレート液晶の外場応答 外場（電場・磁場・流動場・力学場）印加により、自発的に等方化された液晶秩序が長距離秩序をどのように回復していくか、感受率や応答速度を測定するとともに、揺らぎ顕微鏡で、応答下の動的構造変化を静止画や動画で直接観察し、そのメカニズムを明らかにする。

**C②**Phantasmagoric 液晶の外場応答 特異な I-N 2次転移を示す Phantasmagoric 液晶では、流

動誘起複屈折の強度や動的光散乱の緩和時間が、大きな臨界異常性を示す。また、その臨界領域はミセルの表面電荷密度に依存して特異的に広い温度幅に広がる。代表者は、この現象を濃度転移型液晶特有の「擬臨界性」と呼ぶことにした。本構想では、安定で高い感受率が期待されるこの「擬臨界」領域において、揺らぎ顕微鏡を用いたミセルの球-棒変化に伴う、動的不均一性の直接観察を行い、そのメカニズムを研究する。

#### 4. 研究成果

i) 液晶高分子・ゲル重合時の動的不均一性生成:モデルとなる動的不均一性を内包する液晶複合系の膨潤液晶高分子や液晶ゲルのフィルムを作成するには、重合性の液晶アクリレートや架橋剤となるジアクリレートモノマー液晶中に混合した試料を水平配向セルに封入して一様配向させた後、ごく微量添加された光重合開始剤を UV 光により活性化して重合を開始させる。UV 照射直後から揺らぎ顕微鏡で動画観察を行うと、解析前の記録画像からだけでも、照射時間が経過するとともに、配向揺らぎのダイナミクスが徐々に減速することが直接確認できた (図 1)。さらに、高速取得したフレームから揺らぎ顕微鏡像を計算 (連続する 1000 フレームから各ピクセルのダイナミクスを抽出) し、動画として映像化すると揺らぎの緩和時間が時間とともに減速すること、また各ピクセルでダイナミクスに動的不均一性があることも確認された (図 2)。さらに、全ピクセルを平均した自己相関関数は、重合前は速度の速い単一緩和であるが、重合の進行とともに緩和時間の減速と緩和時間分布の広がりが現れることが明確に示された。

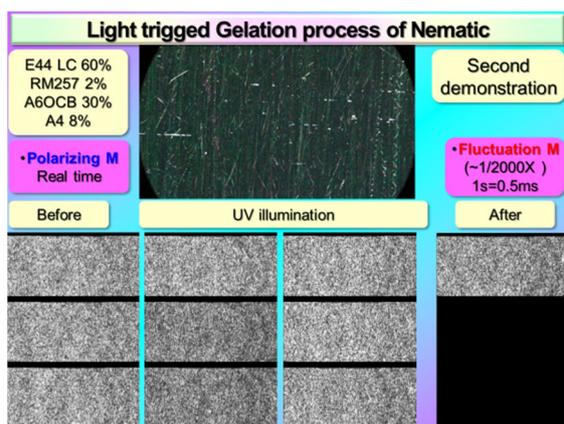


図 1 重合作成した液晶ゲルフィルムと偏光顕微鏡観察写真

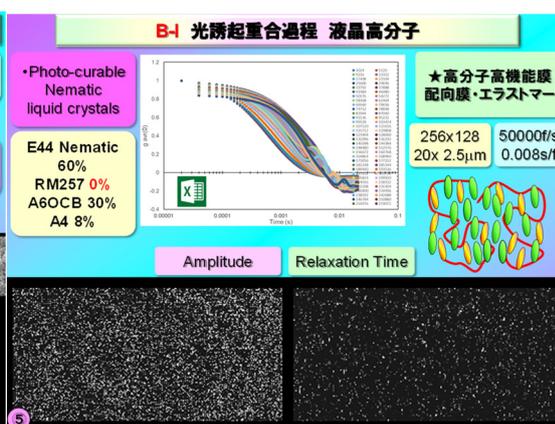


図 2 重合過程の揺らぎ顕微鏡動画観察と全ピクセルの平均自己相関関数

i) パターン照射と光励起人工動的不均一性:アゾ色素を混合したネマティック液晶試料は、短波長の光を照射することで、アゾ色素がトランス - シス光異性化を起こし、みかけの相転移温度が低下することで、I-N 相転移や秩序変数低下が起こることが分かっている。そこで、揺らぎ顕微鏡に液晶プロジェクターを改造した市販のパターン光落射照射装置を取り付け (図 3) た。短波長光をパターン状に照射することによって、照射領域では秩序変数が低下し、フランク弾性率がソフト化されることが予想され、配向揺らぎの緩和時間が減速すると期待できる。そこで、紫色光の文字パターン「Jun」を落射で照射した結果、照射領域において、揺らぎの振幅の増大と配向揺らぎの緩和時間の増大が観測された。この現象は、人工的な「動的不均一性の生成」(粘弾性率の空間分布が発生) と解釈できる (図 4)。

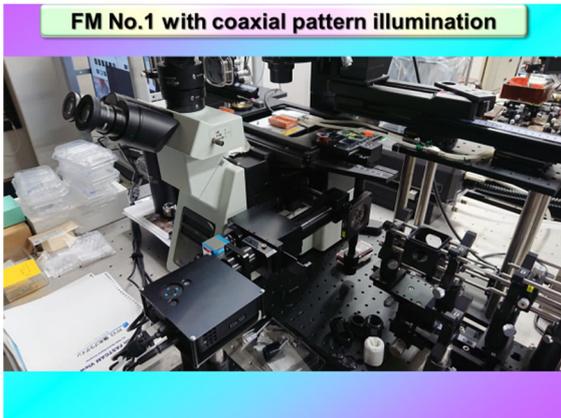


図 3 揺らぎ顕微鏡側方に取り付けられた落射型パターン照射装置

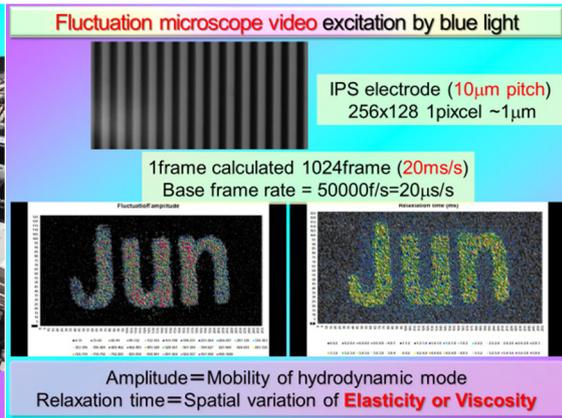


図 4 揺らぎ顕微鏡で観察された動的不均一性（緩和時間と散乱光強度の空間分布）

iii) 弾性率周期変調と液晶ディスプレイ: 液晶ディスプレイでは、ガラス板間に封入された液晶分子に、ガラス板表面の電極から電場を印加し、配向方向を回転させて明暗を制御する。スイッチング制御に際して、ネマティック液晶のダイレクター（配向方向）が、空間的に歪むためによる弾性変形エネルギーが分子回転のダイナミクスを決定し、その弾性率はフランク弾性率と呼ばれている。一方で、アゾ色素分子を混合して光励起することで、このフランク弾性率を光制御できると考えられる。そこで、前述のパターン照射装置を用いて、縞状に周期的に弾性率を変調することで、表示素子の性能改良ができるのではないかと思いつき、周期的な変調とその波数を調整することで、駆動電圧低下と回復応答速度保持のトレードオフを解消して、性能改良可能なことを確認した。現在、揺らぎ顕微鏡を用いて、弾性率の空間変化（動的不均一性）がデザイン通り実現できているかを直接確認しようとしている（図 5,6）。

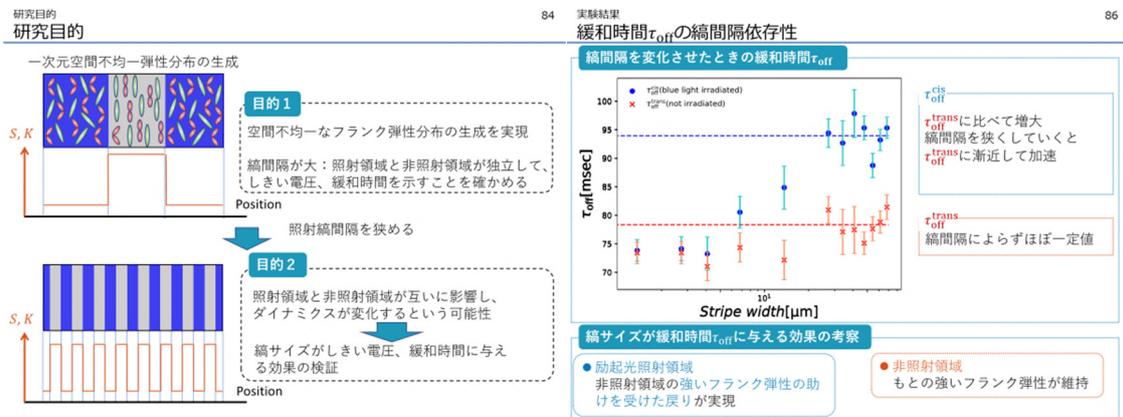


図 5,6 液晶ディスプレイセル中に励起された規則的弾性率変調

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Chiao-Ying Chien and Jun Yamamoto	4. 巻 133
2. 論文標題 Photo-induced recovery of liquid-crystalline order with azobenzene-containing copolymer in nematic liquid crystal	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Euro. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 26001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1209/0295-5075/133/26001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Chiao-Ying Chien and Jun Yamamoto	4. 巻 131
2. 論文標題 Light-driven modulation of scalar order parameter for high spatial resolution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Euro. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 26001
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1209/0295-5075/131/26001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Yoko Ishii, Ye Zhou, Kunyun He, Yoichi Takanishi, Jun Yamamoto, Juan de Pablo and Teresa Lopez-Leon	4. 巻 16
2. 論文標題 Structural transformation in tetravalent nematic shells induced by a magnetic field	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 8169-8178
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D0SM00340A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Makina Saito, Jun Yamamoto, Ryo Masuda, Masayuki Kurokuzu, Yoshitaka Yoda, and Makoto Seto	4. 巻 14
2. 論文標題 Microscopic molecular translational dynamics in cholesteric and cholesteric blue phases	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Hyperfine Interact.	6. 最初と最後の頁 241
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10751-019-1670-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kuang-Wu Lee, Takeaki Araki, Jun Yamamoto	4. 巻 16
2. 論文標題 Dynamic control of an in-plane-switching liquid crystal cell using heterogeneous substrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 348-356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SM01742A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計21件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Jun Yamamoto, Nozomu Takahashi and Giusy Scalia
2. 発表標題 Dynamics of flow-induced birefringence in phantasmagoric liquid crystals
3. 学会等名 SPIE Optics and Photonics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jun Yamamoto
2. 発表標題 Flow induced deformation and orientation of micelles in phantasmagoric nematic liquid crystals near continuous I-N phase transition
3. 学会等名 Optics of Liquid Crystal 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ooka Akinori, Jun Yamamoto
2. 発表標題 Dynamic coupling of gel network and nematic orientation order
3. 学会等名 Optics of Liquid Crystal 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shingo Yoshioka, Jun Yamamoto
2. 発表標題 Dynamic Coupling in Surfactant Lamellae and Colloidal Particle Mixtures
3. 学会等名 Optics of Liquid Crystal 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 潤
2. 発表標題 液晶・光・色
3. 学会等名 OLC2021市民講座 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jun Yamamoto
2. 発表標題 Hydrodynamics of Phantasmagoric Liquid Crystals
3. 学会等名 MRM2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jun Yamamoto
2. 発表標題 Pseudo critical phenomena in phantasmagoric liquid crystals
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉中智弘, 山本 潤
2. 発表標題 光制御slippery界面
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大岡明德、山本 潤
2. 発表標題 ネマチック配向ゆらぎに及ぼすゲルネットワークの効果
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金澤和律、山本 潤
2. 発表標題 シランカップリングPEGが形成するslippery界面
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉岡真吾、柳島大輝、山本 潤
2. 発表標題 コロイド粒子複合ラメラ相におけるブラウン運動と波打ち揺らぎの動的 結合
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川西永起、山本 潤
2. 発表標題 戻り光同時照射による分子マニピュレータの高解像度化
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本 潤
2. 発表標題 階層的時空構造と動的不均一性から紡ぐナノ力学機構の理解と制御
3. 学会等名 第1回ミニナノ力学研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大岡明德、山本 潤
2. 発表標題 ネマティックゲルにおけるストライプの構造と運動性
3. 学会等名 第1回ミニナノ力学研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉岡真吾、山本 潤
2. 発表標題 膜の波うち揺らぎとコロイド粒子のブラウン運動間の動的結合と動的不均一
3. 学会等名 第1回ミニナノ力学研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jun Yamamoto, Hirotsugu Kikuchi, Takeaki Araki, Isa-Nishiyama and Kiyoshi Minoura
2. 発表標題 Slippery Interface -Mechanism and Physical Properties-
3. 学会等名 IDW 20 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡田 知治, 山本 潤
2. 発表標題 リアルタイム分散関係DLS測定法の試作とI-N二次相転移の臨界現象
3. 学会等名 日本液晶学会オンライン講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋 希, 山本 潤
2. 発表標題 アニオン・カチオン混合リオトロピックネマティック液晶における流動誘起複屈折
3. 学会等名 日本液晶学会オンライン講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大岡 明德, 山本 潤
2. 発表標題 揺らぎ顕微鏡の改良
3. 学会等名 日本液晶学会オンライン講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉中 智弘, 山本 潤
2. 発表標題 光制御可能なSlippery界面の作製と磁場によるアンカリング測定
3. 学会等名 日本液晶学会オンライン講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉岡 真吾, 山本 潤
2. 発表標題 コロイド粒子とラメラ相との動的カップリング
3. 学会等名 日本液晶学会オンライン講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 ソフトマター物理学研究室 <a href="https://softmatter.scphys.kyoto-u.ac.jp/">https://softmatter.scphys.kyoto-u.ac.jp/</a>
--

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

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
---------	---------