

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21340119

研究課題名（和文）メソ界面動的制御によるナノ構造とダイナミクスの凍結・解凍

研究課題名（英文）Design for nano-structure and dynamics controlled by meso interfaces.

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

研究成果の概要（和文）：

メソ界面を局所的にかつ動的に制御することにより、熱・統計力学的に協同的に決定される相の構造やダイナミクスを自在に設計・試作する原理を提唱し、その原理の検証とモデル的な系の試作を行った。液晶ナノミセル中の液晶転移による蛍光分子拡散制御、流動による誘起 SmC-SmA 相転移、SmC 液晶分子混合系における異常臨界現象などを発見し、ナノ界面動的制御による分子バルブと相構造制御原理を構築した。

研究成果の概要（英文）：

We have proposed novel concept for the design structure and dynamics of the nano structure of the soft matter produced by the dynamic control of the nano interfaces. We have confirmed that the diffusion of the fluorescent molecules can be controlled by the liquid-liquid crystal transition of the LC nano micelles. We have found that external flow field induces the Smectic-C to Smectic-A transition in spite of the flow field break the symmetry of the space. Finally, the anomalous critical phenomena was found in the 'induced Smectic-A' binary mixture of the smectic-C compounds. These experimental findings are strongly correlated to the principle of the 'dynamic control of the nano interfaces'.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21 年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
22 年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
23 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
総 計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：ソフトマター物理

科研費の分科・細目：物理学 生物物理・化学物理

キーワード：ソフトマター、対称性、流動誘起相転移、臨界現象、分子バルブ、局所ガラス

1. 研究開始当初の背景

申請者は、サーモトロピック・リオトロピック液晶を主として、高分子・エマルジョン・タンパク質・ゲル等々、“ソフトマター”と総称される様々な物質を研究してきたが、これらソフトマターの最大の特徴はその名のごとく“柔らかさ”である。その“柔らかさ”の起源とは、1つ1つの分子から巨視的な構造まで、何段階にもわたる階層構造を持つことにある。ソフトマターや生体系に共通

の特徴は、複数の構成要素を含むヘテロな混合系であることにある。巨視的には完全な相溶系でも、分子レベルでは異種分子が接触するメソ界面を、本質的に排除することができない。この結果さまざまなスケールで空間的偏りが生じ、“メソ界面”が自発的かつ階層的に形成される。ここで申請者は、メソ界面の物理的特徴とは、空間的な構造よりも時間的な運動状態に根源を持ち、構造学的な観点に基づいた既存の研究手法だけでは、その本質の理解はできないと考え

ている。そこで申請者は、たとえ純粋な物質であっても、ミクロな自由度の運動性が一様でない空間をあえて“メソ界面”の仲間に加える必要があると考えた。なぜなら、非相溶性の弱い混合系における相分離界面をミクロに見た場合、そこには単なる濃度分布だけが存在し、分子は界面間を自由に往来し、界面近傍の空間変化はなだらかで一様性が高い。両者を比べて前者を界面と呼ばず、後者だけを界面として扱うことには明らかな矛盾がある。

2. 研究の目的

本研究計画の目的は、メソ界面の動的制御により、“相”および“分散関係”を熱・統計物理の協同現象原理に反して、自在に制御する方法を見出し、それを試作・試行することである。今日高度に微細化・階層化されたナノ構造を究極的に探求し、応用するためには、“メソ界面”をマルチスケールに“動的”に理解することが不可欠である。本研究構想の概念に基づき、ミクロな分子運動とマクロな相との中間に存在する、メソ界面の動的状態を自由に制御すれば、熱・統計力学によりユニークに決定される分子運動と熱平衡状態の相との関係が切断され、微視的分子運動（分散関係）と巨視的相構造の両方を独立・自在に操ることができるはずである。

i 熱平衡状態の“相”を可逆に凍結（メモリ）・解凍（イレース）まず、メソ界面に局在した機能性分子を利用して、その運動性を局所的に制御する方法を確立する。次にモデル的な物質で“相構造”や“ナノ構造”を自在に凍結・解凍する試みを実現する。メソ界面の動的状態制御とは、界面だけを熱の出入りなしに局所的に冷却・過熱していることに対応し、界面以外の空間にある微視的な自由度は影響を受けない。この概念をさらにサーモトロピック液晶、界面活性剤、脂質膜など、多くの材料系に普遍的な方法として拡張する。すなわち、熱平衡相図に関係なく、ミセル相、棒状ミセル相、スポンジ相やラメラ相など任意の温度・濃度で実現できるはずである。

ii メソ界面超分子バルブ（界面間輸送・拡散）と界面内ダイナミクス（ $k-\omega$ 分散関係）制御

一方、メソ界面の動的状態変化は、界面間を通過するミクロな分子拡散運動と密接関係しているため、メソ界面による“輸送特性”制御が可能となるはずである。例えば、薬物デリバリーシステム(DDS)の研究においては、直径20~100 nm の高分子ミセルを抗がん剤キャリアーとして応用する研究が進んでいる。そこで、メソ界面に局在した高分子鎖のガラス転移や、側鎖に導入した液晶分子の液晶相転移を利用して、界面間の拡散現象自体をスイッチング可能なメソ界面ナノミセルを試作する。さらに、光・超音波などの外場を用いて、液体→ガラス転移、固体→液晶→液体転移を誘起し、メソ界面における薬物分子の透過性が変化する機構を探求する。

3. 研究の方法

「メソ界面動的制御によるナノ構造とダイナミクスの凍結・解凍」の研究構想を実行するため、①メソ界面の選定および②その動的制御法の確立をスタートとして、③「メソ界面超分子バルブ」と④「相“の凍結・解凍”について研究する。また、メソ界面の動的状態変化がミクロとマクロのそれぞれの領域に与えるメカニズムを理解するため、⑤メソ界面近傍の内部自由度のダイナミクスを広帯域に測定して研究する。

4. 研究成果

1. 液晶ナノミセルコアの相転移と内包マーカ分子拡散

近年ナノミセルを薬剤のキャリアーとして用いた Drug Delivery System (DDS) が盛んに研究されており、中でも外部から与えた熱による温度変化や超音波などの刺激に応答するミセルをキャリアーとして用いる手法が注目を集めている。特にミセルコアにサーモトロピック液晶性を持たせ、コア部で液晶-等方相転移するような液晶ナノミセルは、液晶と液体状態での秩序、運動性の違いから薬物の保持、放出を温度によりコントロールすることができるのではないかと期待されている。このサーモトロピック液晶ナノミセルのモデル系として側鎖に液晶性メソゲンをもつ両親媒性高分子と低分子液晶、水により構成される OW 型液晶ナノミセル系の研究を行った。この系は水中に両親媒性高分子の親水部を外側、液晶性側鎖メソゲンを内側にして構成されるミセルシェルと、低分子液晶を閉じ込めたミセルコアからなるナノミセルである。このナノミセルを DDS のキャリアーとして実用化するためには、ミセルコアのドラッグホールド性が温度に伴って変化する必要がある。そこで我々はこの系に、水中と液晶中とで吸収スペクトルが変化するようなマーカ分子をこの系に添加して透過光強度の温度依存性を測定することで得られる、マーカ分子の各領域における分布から、と液晶ナノミセルコアの液晶相転移と、色素分子のホールド性の関係についての考察を行った。

両親媒性高分子 (Poly[ethylene oxide-b-6-[4'-cyanobiphenyl-4-yloxy]hexyl methacrylate]) (0.41[wt%]) と低分子液晶 (5CB)(0.47[wt%]) を混合したミセル溶液を作成した。ミセル溶液の一部を別の容器に移し、それに 1.4×10^{-2} [wt%] のマーカ分子 (Nile Blue A perchlorate) 水溶液を 1:1 の割合で混合・攪拌しミセルマーカ分子溶液を作成した。

水の透過光スペクトルで規格化したマーカ分子水溶液の透過光スペクトルを図 1.1 に、作製したミセルマーカ分子溶液の透過光スペクトルを図 1.2 に示す。この結果は、マーカ分子を加えていないミセル溶液の透過光スペクトルで規格化している。図 1.1 と図 1.2 の比較から、

30°Cにおけるミセル-マーカ分子溶液のスペクトルにおける580nmと630nm辺りの透過率の減少はマーカ分子が水中に存在する際の吸収に対応したものであると考えられる。一方、30°Cから温度を上げていくにつれ520nm辺りにマーカ分子水溶液の透過光スペクトルには見られない透過率の減少領域が新たに出現し、その減少率は温度の上昇とともに増大する。

ミセルを含まないマーカ分子水溶液には520nm付近に透過率の減少が存在しないことを考慮すると、この減少はマーカ分子がナミセル中に存在することによる吸収に起因すると思われる。温度の上昇に伴ってこのピークの吸収が増加していることから、高温の方がより多くのマーカ分子がミセルコアに存在することが示唆される。

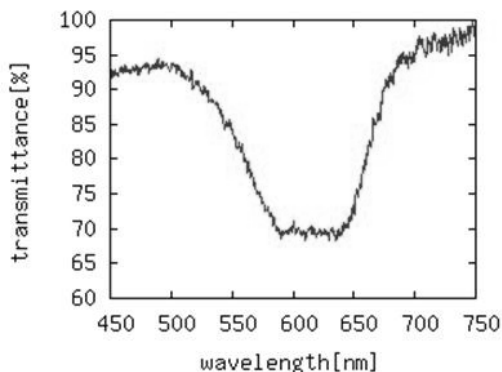


図 1.1 マーカ分子水溶液の透過スペクトル 580nmと630nm 付近に 2 つの吸収のピークが存在する。

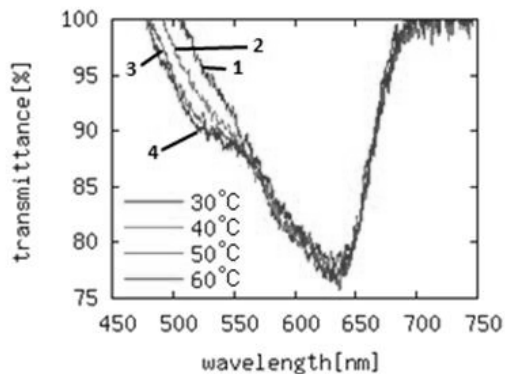


図 1.2 ミセル-マーカ分子溶液の透過スペクトルの温度依存性。1:30°C,2:40°C,3:50°C,4:60°C。

3. 流動誘起 SC-SA 相転移

スメクティック液晶は、層面垂直方向には層圧縮弾性と呼ばれる弾性率を持ち、力学的には弾性的な応答を示す。これに対して、層面平行な方向には完全に液体的であり、ネマティック液晶と同様に流体として振る舞う。このため、2枚のガラス板間に挟み込んだ、一様なホメオトロピック配向のスメクティック相では、系の本質を乱すことなく流動場効果の研究が行える。我々は、スメクティック液晶のレオロジー測定と、流動場下で

の偏光顕微鏡観察、および分光測定による複屈折測定を同時に行える装置を開発した。この装置を用いて、スメクティック相の流動挙動と、SmA相およびSmC相に対するずり場効果を、SmC-SmA相転移点近傍で研究した。

試料はSmC相を示す典型的な化合物10OBPy10、および完全フッ素鎖を有するシアノビフェニル化合物BI、およびSmA相のみを示す8OCBを用いて実験を行った。図 2.1 に、化合物BIの定常ずり流動場下におけるSmC相(SmA-SmC相転移温度を T_{AC} として $T-T_{AC}=-3^{\circ}C$)の偏光顕微鏡写真を示す。写真は左上から右下に向けてずり速度が低下し、右下端ではほとんど流動していない。また、偏光子・検光子の向きは図中に示すように互いに流動に対して45度をなす。流動停止状態では、C-Directorの方向がランダムで、シュリーレン模様を主としたパターンが観察される(図SmC:Weak Shear)が、流動速度の増大とともに、C-directorは流動方向にきれいに配向してパターンは消滅し、一様な干渉色が観察される(図2.1 Aligned SmC)。さらにずり速度を増加させると、複屈折が減少して干渉色に変化する(図 2.1 SmC Strong Shear)。その後、透明度が高く、複屈折がほとんど無い新しい過渡状態(図 2.1 Transition Region)を経て、ずり誘起のSmA相が現れる(図 2.1 Shear induced SmA)。一方スメクティックA相、C相の一般的な理解から、層面から分子長軸が傾いた対称性の低いSmC相では、ずり速度場も同様に層平行方向の空間対称性を破っているため、C-directorがずり場により配向することは容易に予想できる。しかし、空間対称性の高いSmA相がずり速度場により誘起されることは、特に予想に反する意外な結果である。

改良したレオロジー測定装置は、偏光顕微鏡観察と同時に可視分光測定を行うことができる。そこで、複屈折による干渉色を解析することで、リターデーションのずり速度依存性を測定した(図 2.2)。まず、 $T-T_{AC}$ に依存した臨界ずり場以上(図 2.2 の場合 3~4 1/sec)を越える高ずり速度では、透過光はどの波長でも0となり、ずり速度誘起のSmA相の出現を確認した。またずり速度が十分大きい場合、SmC相ではC-directorは流動に沿って配向する。したがって、流動配向状態ではリターデーションの値は、SmC相の層面に対する分子のチルト角、または層間のC-directorの相関についての情報を与える。流動の増加とともにリターデーションは減少し、チルト角の低下またはC-directorの層間での相関低下が起こっていると解釈できる。

図 2.3 に温度を縦軸に、流動場の強さを横軸にとってBIの流動誘起SmC-SmA相転移の動的相図を示した。熱力学変数とは異なり、時間の次元を持つ流動場をパラメータとして、非平衡定常状態としての、SmC-SmA相転移の状態図が描かれることを示した。また、この動的相図からも流動場により安定化されるのは、対称性の

低い SmC 相ではなく、SmA 相であることがはっきりと示されている。

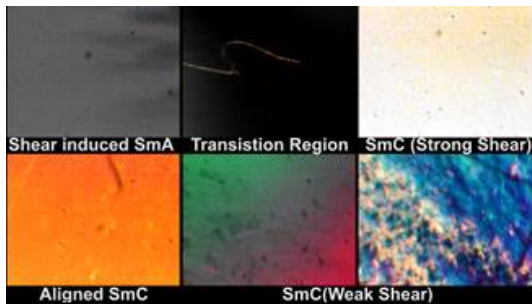


図 2.1 流動誘起 SmC-SmA 相転移点近傍での流動場下偏光顕微鏡写真

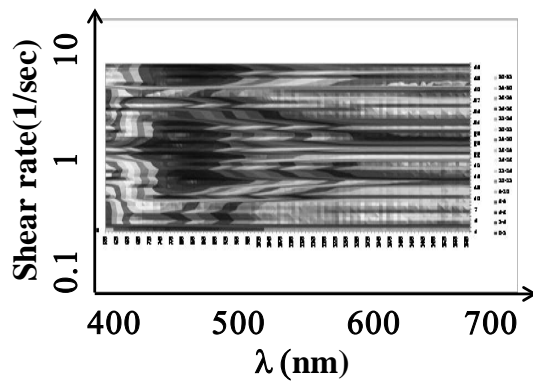


図 2.2 透過スペクトルのずり速度依存性(試料 BI、厚み 120 μm、温度 80°C)

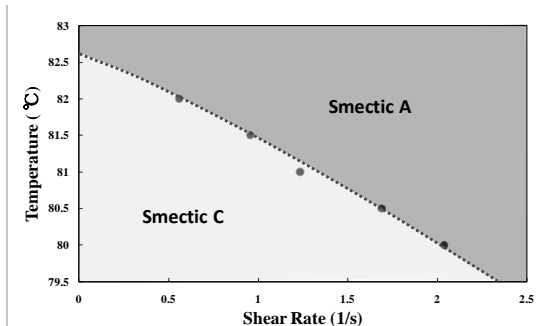


図 2.3 流動誘起 SmC-SmA 相転移の動的相図

3. Hindered SmC 相に誘起される異常臨界現象

スメクティック A(SmA) 相 - スメクティック C(SmC) では、SmC 相の秩序変数である傾き角 θ が、相転移点で 0 から連続的に有限の値に変化する 2 次相転移を示す。このため、傾きに関わる復元力が相転移点で消失し、層の膨張・圧縮変形に関わる層圧縮弾性率 B は相転移点に向かって十分高温の SmA 相から減少し始め、臨界ソフトニングが起こる。一方未知の液晶相の同定には、既知の液晶相との混合による混和性試験が行われる。しかし SmC 相の場合、相手の液晶化合物が SmC 相を示す場合でも、混和により SmC 相が不安定化し SmA 相が誘起される (Induced SmA) 例がいくつか報告されており、

混和性試験が有効でない場合がある。本研究では、混和によって SmC 相が消失し Induced SmA 相が出現する限界濃度に近づくにつれ、臨界ソフトニングを示す温度域が広がっていく点に注目した。すなわち、この異常臨界現象は混合系での SmC 相が「hindered (隠された) SmC」相として内在的に存在していると考えた。そこで以下の 3 種類の典型的な混合系相図と臨界現象の関係を研究した。3 つの混合系とは、(A) 双方ともに SmA 相と SmC 相を有するが、混合により SmC 相が消失し Induced SmA 相が現れる混合系 (P10O10-10B)、(B) 双方とも SmA 相と SmC 相を有し、混合しても SmC 相が保持される混合系 (MHPOBC-10B)、(C) 混合物は SmA 相のみを有する混合系 (9OCB-10B) である。図 3.1~図 3.3 にそれぞれの混合系における、層圧縮弾性率測定による SmA-SmC 相転移点近傍での臨界ソフトニングの混合物濃度依存性、および各相図と見積もられた臨界領域の温度幅 ΔT を挿入図として示した。

P10O10-10B の系(図 3.1)では臨界現象の起こる温度域が広がるのに対し、MHPOBC-10B (図 3.2) と 9OCB-10B(図 3.3) の系ではほとんど広がることはない。つまり P10O10-10B の系でみられる異常臨界現象、臨界温度域が広がる事象は、Induced SmA 相を誘起する混合系に特有の現象と結論した。この現象では、本来 SmC 相を復元すべき「hindered (隠された) SmC 相」が重要な役割を担っていると考えられる。

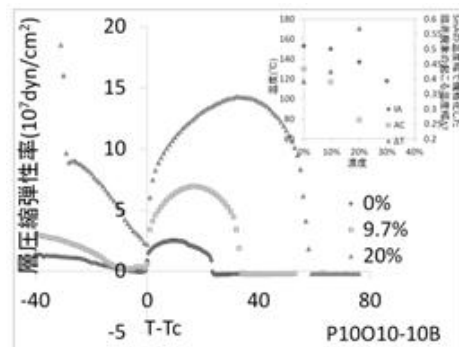


図 3.1 Induced SmA が誘起される混合系 A の SmA-SmC 相転移点近傍の層圧縮弾性率の温度依存性(臨界温度領域の拡大がみられる)

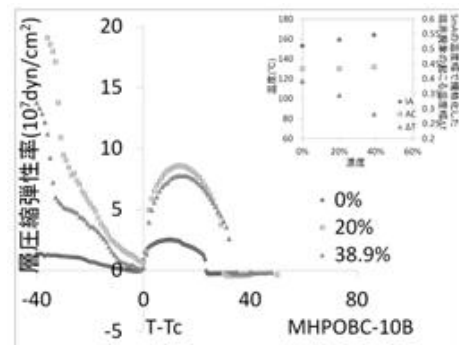


図 3.2 SmC 相が安定に保持される混合系 B

の SmA-SmC 相転移点近傍の層圧縮弾性率の温度依存性(臨界温度領域は変化しない)

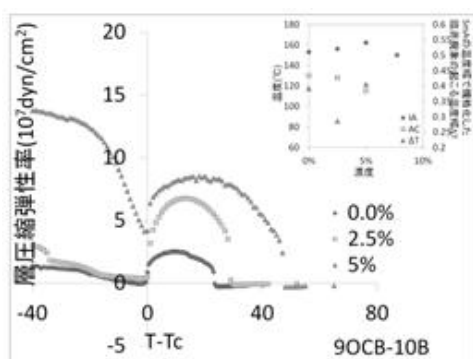


図 3.3 SmA 相のみを持つ化合物と混合系 C の SmA-SmC 相転移点近傍の層圧縮弾性率の温度依存性(臨界温度領域の変化しない)

さらに電傾効果とよばれる、層に平行な電場により誘導される分極ならびに層内分子の傾きを、P10O10-10B の混合系において測定した(図 3.4)。臨界温度領域の広がりや電傾係数の増大と温度依存性の低下がみられる。電傾効果での θ の変化による電気光学応答は、強誘電性 SmC*相でのそれよりも高速なため、液晶表示素子への応用も期待される。

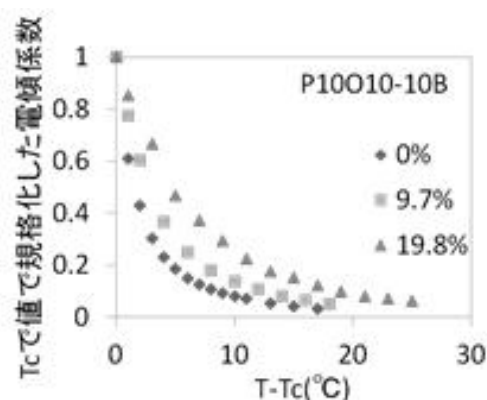


図 3.4 Induced SmA が現れる混合系 A の SmA-SmC 相転移点近傍での電傾係数の温度依存性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 19 件)

1) 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.*, in press.

2) J. Yoshioka, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Dispersion relations of director fluctuations along the direction perpendicular to the helical axis in cholesteric liquid crystals, *Europhys. Lett.*, in press.

3) M. Saito, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, M. Kurokuzu, Y. Yoda, and J. Yamamoto, Small and Large Angle Quasi-Elastic Scattering Experiments by Using Nuclear Resonant Scattering on Typical and Amphiphilic Liquid Crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 023001.

4) K. Shiraishi, R. Endoh, H. Furuhashi, M. Nishihara, R. Suzuki, K. Maruyama, Y. Oda, J. Jo, Y. Tabata, J. Yamamoto, M. Yokoyama, A facile preparation method of a PFC-containing nano-sized emulsion for theranostics of solid tumors, *Int. J. of Pharmaceutics.* **421** (2012) 379-387.

5) I. Nishiyama, Y. Takanishi, J. Yamamoto and H. Yokoyama, On the Emergence of mysterious Liquid Crystal Phases: Chirality and Non-chirality Issues, *Phase Transitions*, (2012)1-15.

6) A. Nishizawa, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Competition between micro-segregation and anti-parallel alignment of an amphiphilic rod-like liquid crystal, *Liquid Crystal* **38**, 793-801(2011).

7) I. Nishiyama, Y. Tabe, J. Yamamoto and H. Yokoyama, Pre-Organization Effect on Chirality, Polarity and Biaxiality in Liquid Crystals: Novel Laterally Connected Mesogens showing Anomalous Properties, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **549**, 174-183(2011).

8) N. Ishida, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Amphiphilic Liquid Crystal Exhibits the Smectic A to Smectic C Transition Accompanying no Layer Contraction, *Appl. Phys. Express*, **4** 021701-3P(2011).

9) Y. Takanishi, J. Yamamoto and I. Nishiyama, Remarkable effect of lateral substituent on the molecular ordering of chiral liquid crystal phases: A novel bromo-containing dichiral compound showing SmC* variants, *J. Mat. Chem.*, **21**, 4465-4469(2011).

10) S. Schymuraa, S. Dölle, J. Yamamoto and J. P. Lagerwall, Filament formation in carbon nanotube-doped lyotropic liquid crystals, *Soft Matter*, **7**, 2663-2667(2011).

11) S. Samitsu, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Molecular Manipulator Driven by Spatial Variation of Liquid Crystalline Order, *Nature Materials*, **9**, 816 - 820 (2010).

12) A. Yoshizawa, A. Nishizawa, K.

Takeuchi, Y. Takanishi, and J. Yamamoto, Interlayer Interactions Induced by Amphiphilicities of a Rod-Like Molecule Produce Frustrated Structures in Conventional Calamitic Phases, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 13304–13311(2010).

13) K. Takeuchi, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Amphiphilic taper-shaped oligomer exhibiting a monolayer smectic-A to columnar phase transition. *Liquid Crystals*, **37**, 507–515(2010).

14) Y. Yamazaki, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Dynamic Heterogeneity of Nanostructure in Hyper-swollen B4 Phase of Achiral Bent-core Molecules Diluted with Rod-like Liquid Crystal. *Europhys. Letters*, **88**, 56004 (2009).

15) S. Samitsu, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Self-Assembly and One-Dimensional Alignment of a Conducting Polymer Nanofiber in a Nematic Liquid Crystal. *Macromolecules*, **42**, 4366–4368(2009).

16) A. Noji, N. Uehara, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Ferrielectric smectic-C phases stabilized using chiral liquid crystal oligomer. *J. Phys. Chem.* **113**, 16124-16130(2009).

17) A. Yoshizawa, Y. Kogawa, K. Kobayashi, Y. Takanishi and J. Yamamoto, A binaphthyl derivative with a wide temperature range of blue phase. *J. Mat. Chem.*, **19**, 5759-5764(2009).

18) Y. Nagashima, F. Ogasawara, J. Yamamoto, Y. Takanishi and A. Yoshizawa Molecular organization of preorganized S-shaped oligomers in the liquid crystalline phases. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **509**, 233-244(2009).

19) T. Narumi, A. Yoshizawa, J. Yamamoto and Y. Takanishi, Synthesis and phase transition behavior of novel liquid crystal tetramer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **509**, 263-273(2009).

[学会発表] (計6件) (招待講演3件)
研究代表者による国際会議の口頭発表のみ

① Sadaki Samitsu, Yoichi Takanishi and Jun Yamamoto, Molecular Manipulator Driven by Spatial Variation of Liquid Crystalline Order The 5th Discussion Meeting on Glass Transition 2012.2.27 東北大学, 仙台 [Invited Talk].

② Sadaki Samitsu, Yoichi Takanishi and Jun Yamamoto, Molecular Manipulator Driven by

Spatial Variation of Liquid Crystalline Order
8th Liquid Matter Conference2011 2011/9/6
Vienna, Austria.

③ Jun Yamamoto and Isa Nishiyama
Universal Fast Fluctuation Mode in Smectic Blue Phases, International Liquid Crystal Conference 2010, 2010.7.15, Krakow, Poland.

④ Jun Yamamoto and Isa Nishiyama
Isotropic Ordering and Fast Fluctuation Mode in Isotropic Smectic Blue Phase, Chirality 2009 2009.07.15, Breckenridge, Colorado, U.S [KEYNOTE LECTURE].

⑤ Jun Yamamoto and Isa Nishiyama, Structure and Dynamics of Isotropic Smectic Blue phase -Spontaneous Photonic Liquid Crystal -, Optics in Liquid Crystal '09 2009.09.29, Erice, Scicilia, Italy.

⑥ Jun Yamamoto, Structure and Dynamics of Cholesteric / Smectic Blue Phases, AM-FPD '09 2009.07.02, Nara, Japan[Invited Lecture].

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: **Hindered SmC** 異常電傾
発明者: 鈴木大二朗根本文也、山本潤、高西陽一、西山伊佐
権利者: 京都大学・DIC 株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2012-017275
出願年月日: 2012年2月
国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

なし

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

高西 陽一(Takanishi Yoichi)
京都大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 80251619