

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654138

研究課題名(和文) 揺らぎ顕微鏡の原理・試作と動的不均一性の観測

研究課題名(英文) Dynamic heterogeneity and Fluctuation Microscope

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) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：ソフトマターでは液体と固体の間に様々な中間状態が存在し、相転移や相分離にともなう物質の対称性は低下して様々な内部構造が現れ、物理量の空間不均一性を作る。しかし、ガラス・ゲル・臨界液体・過冷却液体といった仲間は、液体と同じ等方的な対称性を有し、静的には一様で空間不均一性がなく、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、「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最近の理論的研究から判明してきた。本研究では、全く新しい顕微鏡の原理と試作を提案し、密度など物理量自体の大小の「動的不均一性」を顕微鏡像として捉える画期的な新しい原理を提唱するものである。

研究成果の概要(英文)：Soft matter, such as liquid crystals, phospholipid membranes, surfactants, emulsions, gels, polymers, and colloids, are formed by the hierarchical self-assembly of molecules, and the structures can span over from the micro to macro length scales. For example, biological tissue is one of the hierarchical structures of soft matter that is more sophisticated and complex than others. On the other hand, higher symmetry can be recovered in the gel or glass state in low temperature rather than original liquid crystalline state in higher temperature regions. We have designed and constructed new types of the microscope to get directly the spatio-temporal image of the "dynamic heterogeneity" in the soft matters.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 生物物理・化学物理 ソフトマターの物理

キーワード：ソフトマター 揺らぎ 動的不均一性 階層構造 液晶 ブルー相

1. 研究開始当初の背景

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・秩序場・歪場など、さまざまな熱力学変数の空間変化と関係し、試料中に屈折率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、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、静(時間平均)的には物質内は一様で空間不均一性がなく、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。その意味で、本構想に述べるような新しい実験手法の開発が必要となる。

2. 研究の目的

本研究構想では、背景に述べた「動的不均一性」の空間構造を像として捉える、全く新しい顕微鏡の原理と試作を提案し、モデル的な物質を研究する。本構想は、密度など物理量自体の大小が、静的・過渡的に生じる空間不均一性とは、全く別種の「動的不均一性」を顕微鏡像として捉える画期的な新しい原理を提唱するものである。

3. 研究の方法

本研究構想の動的不均一性を顕微鏡像として捉える「揺らぎ顕微鏡」は、新しい原理に基づいた顕微鏡であり、まず申請者が着想に至った申請者独自の動的光散乱の光学系を、購入予定のマルチピンホールと高速・高感度の CCD カメラを組み込んで改良した。まず、原理の検証と試作機の性能を評価するため、ネマティック液晶セルを短冊状のマスクで覆い、擬似的な「動的不均一性」を持つ試料として観測する。動的不均一性のサイズ、輝度、緩和時間などにより、顕微倍率・散乱角を調整して、観測可能な「動的不均一性」の性質を評価する。

まず、揺らぎ顕微鏡の原理の検証と試作機の製作を行う。動的光散乱法では、試料からの散乱光の時間相関を観測するため、コヒーレンスエリアとよばれる計測条件を満足させるために、レンズとピンホールを最適に配置する必要がある。購入予定の組み込み型顕微鏡を用いて、試料・対物レンズ・ピンホールを正確に配置して固定する。計画している光学系では、2枚のレンズのフーリエ変換の原理を応用した申請者独自の光学系を考案している。この光学系では、レンズによって試料の波数空間像が結像している点にピンホールが置かれており、この脱着のみで動的

系で同時に行える特徴を持つ。本構想では、このピンホールをフォトマスクとして特別に設計されたマルチピンホールに置き換え、レーザーを試料に斜め入射して散乱光を観察することにより、実像の結像面に試料上の異なる位置の散乱光を独立に集光することが可能となる。この散乱光を高感度のフレーム CCD カメラで、一定時間連続に記録し、各点の散乱光の揺らぎの相関関数を高速な PC で 2 次元(x,y)面の各点で計算する。この結果から、空間の動的不均一性を 2 次元空間軸と時間軸の双方において同時刻に解析することが可能となる。

4. 研究成果

純粋な液晶系では、対称性の高い高温の相から降温した場合、配向秩序や層状秩序といった液晶秩序が発生し、系の対称性が低下して空間不均一性が現れる。これと同時に、広がりやねじれなどの配向揺らぎや層の波うち揺らぎといった、新たな自由度の運動モードも出現する。これら運動モードの様態は、揺らぎの波数 q と角周波数  $\omega$  を関係づける分散関係で特徴づけられる。純粋な液晶系の一様配向状態では、マイクロな長さから試料サイズに至る長さまで同一の分散関係を満足し、系は動的に空間一様であるといえる。

一方で、不純物などを内包するフラストレートした液晶階層構造では、マイクロ相分離によって生成した界面や、秩序の競合によって生まれた欠陥の空間構造と、配向や層構造などの秩序変数のダイナミクスが密接な関係を持つ。さらに、不均一構造の起源となるナノ界面によって、運動の空間連続性が切断され、動的にも空間不均一な状態となって現れる。

A. スメクティックブルー相の等方秩序に見られる動的不均一性

強誘電性液晶分子のモノマーとダイマーの混合系では、温度・濃度に依存して 4 つスメクティックブルー相 (SmBPX1、SmBPX2、SmBPX3、SmBP Iso)、ツイストグレインバウンダリー (TGB) 相、カイラルラインネマティック (NL\*) 相、そしてスメクティック A (SA) 相と等方相と、実に 8 つの相が現れる。

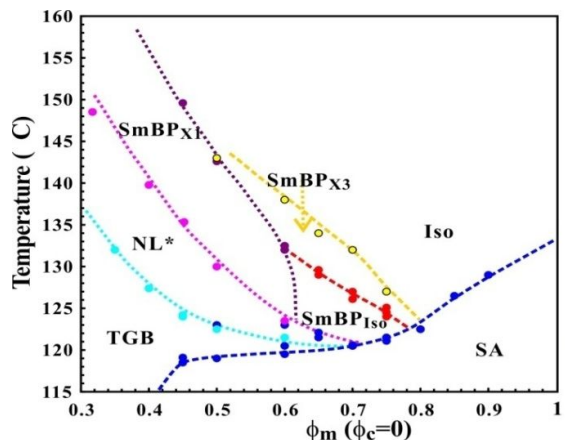


図1 SmBPの相図(ダイマー/モノマー混合比に対する相図)

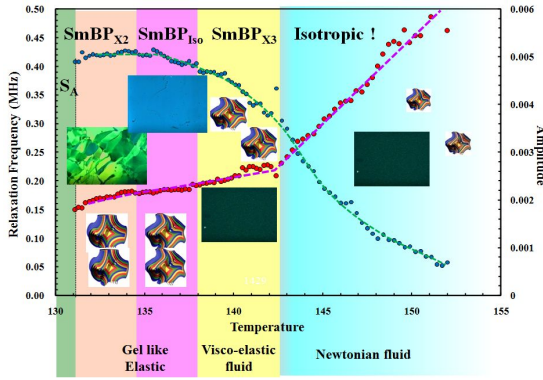


図2 SmBPにおける揺らぎの緩和時間の温度依存性

動的散乱法により可視光波長の揺らぎを測定したところ、全ての SmBP 系列とその高温側の等方相には、高速(数 100kHz~数 MHz)かつ、強度のとても強い揺らぎが普遍的に存在することを発見した。また、以下に述べるような特徴があることも確かめられた。

【1】波数依存性がなく (SmBPX3 だけは弱い波数依存性がある)、高速(数 100kHz~数 MHz)で散乱強度はスメクティック相の層状構造が散乱する揺らぎというより、ネマティック相の配向揺らぎに匹敵するほど大きい。

【2】揺らぎは SmBP 相から 10 も離れた等方相で出現し、その後いくつかの SmBP 系列 (SmBPX1, SmBPX2, SmBPX3 等)の相転移点を通過しても常に存在し、各転移点でも連続的に変化する。

【3】SmBP 相に共通の揺らぎは、等方相-ネマティック相または ChBP 近傍の等方相における、スカラー配向秩序変数の揺らぎに良く似て、波数依存性がない高速な揺らぎが、等方相-SmBP 相転移点の 10 以上高温から現れる。

【4】この緩和周波数の温度依存性は、相転移点に向けて温度差に比例して減少し、この点でもランダウ理論から予測される、スカラー配向秩序変数の揺らぎの転移点近傍での振る舞いと良く一致する。

【5】他方、モノマー濃度が高く、低温側で SmBP 相が現れずに、直接スメクティック A 相に転移する場合でも、SmBP に共通な揺らぎは (3)と全く同等の臨界現象として現れ、スメクティック A 相の出現とともに消失する。この等方相における動的な揺らぎの起源はまだ解明できていないが、過渡的なクラスター構造として動的に生成・消滅をしていると考えている。

#### B. SmBP-ChBP 混合系における相転移点近傍のダイナミクス

A に述べた SmBP に対して、コレステリックブルー相 ChBP が古くから知られている。ここではさらに、1-SmBP3-SmBP<sub>Iso</sub> 相転移を示す液晶混合系 A に加え、1-ChBP 転移を示す液晶

混合物 B を加えた混合系を作成し、その相転移挙動を動的散乱法により研究した。SmBP0%では、1-ChBP 転移において有限の飛びが見られるが、混合物 A の添加により臨界温度と相転移温度の差が小さくなり、1-ChBP 転移の次数が 2 次転移的な振る舞いに近づいていくことを見出した。また ChBP 相における配向揺らぎの緩和時間が、混合物 A の添加により 25%では 1 ケタ近く早くなる。他方、SmBP 100%の 1-SmBP 相転移点近傍の特徴として、揺らぎの緩和時間は、温度にほとんど依存せずブロードに変化する。しかしながら化合物 B を添加すると、その特徴は鈍くなり、緩和周波数の減少とともに、1-N 相転移や 1-Ch 相転移点近傍で見られる秩序変数の揺らぎと、類似の温度依存性を示すようになっていく。これらの変化の起源は、ChBP と SmBP 両相の構造の類似性や、内部の運動モードの相関に起因すると予測されるが、その実態について研究を継続している。

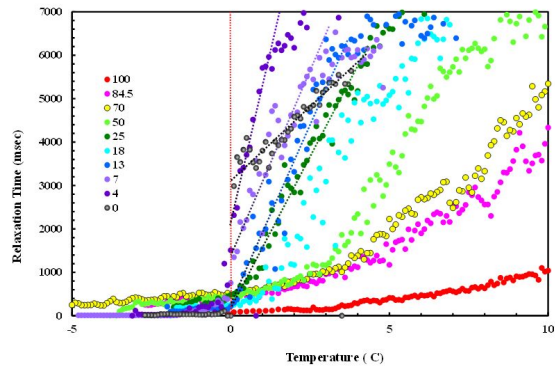


図3 SmBP-ChBP 混合系の緩和時間の温度依存性

#### 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14件)

- 1) 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, in press. 査読あり
- 2) W. Nishiya, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Molecular design for a cybotactic nematic phase, Journal of Material Chemistry, in press. 査読あり
- 3) 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. 査読あり
- 4) Y. Takanishi, S. Noma and J. Yamamoto, Novel Display Mode Using Dielectric Response of Antiferroelectric Liquid Crystals, Appl. Phys.

Exp. **6** (2013) 081701.

5) 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. 査読あり

6) Y. Uchida, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Controlled Fabrication and Photonic Structure of Cholesteric Liquid Crystalline Shells, Adv. Mat., **25** (2013), 3234-3237. 査読あり

7) 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., J. Phys. Chem. B, **117** (2013), 6290-6293. 査読あり

8) 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

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

10) 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. 査読あり

11) 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., **98** (2012) 16006(5P). 査読あり

12) 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. 査読あり

13) 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. 査読あり

14) 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. 査読あり

〔学会発表〕(計 10 件) 国際会議のみ

1) J. Yamamoto, T. Tsujii, Y. Takanishi, and S. 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, Warnemünde Germany, 口頭, 2013 年 6 月 10 日

2) J. Yamamoto, T. Shinoda, Y. Takanishi and M. Yokoyama, Liquid-crystalline nanomicelles for active drug delivery system, Compoloid 2013, Ljubljana Slovenia, 口頭, 2013 年 5 月 15 日

3) J. Yamamoto and I. 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 年 6 月 24 日

4) J. Yamamoto and I. 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, Honolulu, U.S.A., 口頭, 2013 年 10 月 2 日

5) J. Yamamoto and I. 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, Honolulu, U.S.A., 口頭 (招待), 2014 年 2 月 2 日

6) J. Yamamoto, Structure and dynamics in locally ordered isotropic and cubic phases, 6th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals 口頭 (招待), Tokyo, Japan, 2012 年 07 月 25 日

7) J. Yamamoto, Molecular manipulator driven by the spatial variation of scalar order parameter, Japanese - German satellite meeting of ILCC 2012 within the core-to-core program 口頭 (招待), Mainz, Germany, 2012 年 08 月 25 日

8) J. Yamamoto, Universality of Liquid Crystalline Order in Complex Soft Matter, 1st Asian Liquid Crystal Conference 口頭 (招待), Fuji, Japan, 2012 年 12 月 17 日

9) M. Kawamoto, Y. Takanishi, I. 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, ポスター, Frontiers of Soft Matter, Boulder USA, 2012 年 05 月 16 日

10) J. Yamamoto and I. Nishiyama, Shear Induced Smectic C to Smectic A Transition, International Liquid Crystal Conference, 口頭, Mainz, Germany, 2012 年 08 月 22 日

〔図書〕(計 1 件)

山本 潤, フラストレーションによる新しい液晶階層揺らぎの静的・動的不均一性, 「液晶ディスプレイ物語」, 学術振興会第 142 委員会編, エース出版 2013 年, 395 418

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

## 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