

外場下におけるリオトロピック液晶の動的相図

東大生研 山本 潤・田中 肇

1. はじめに

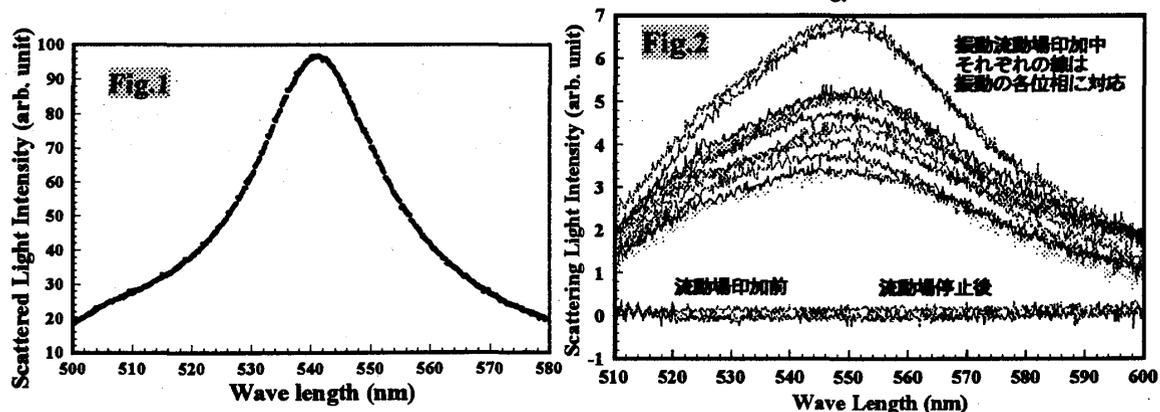
ラメラ相(リオトロピックスメクティック相, L_α 相)及びスポンジ相(L_3 相)は、両親媒性分子水溶液中で2分子膜と
 呼ばれる分子集合体を基本要素として形成される。 L_α 相は2分子膜が層状に積み重なった構造を持ち、 L_3 相は2分子
 膜が相互連結したスポンジの様な構造を持つ。両相は、2分子膜の空間に対する充填の仕方によってのみ区別され、温
 度・濃度に依存して L_α - L_3 相転移を起こす。我々は流動場下光散乱装置を用いて、超臨界状態の L_α 相- L_3 相相転移
 点近傍における流動場効果についての研究を行った。振動流動場下光散乱実験装置を用いて、相転移点近傍の L_3 相に
 流動場を印加すると、 L_3 相から L_α 相への相転移が誘起されることを見出した。また、温度・ずり速度を変数として、
 “動的な相図”を作成した。この結果、流動場のない場合には1次相転移である L_α 相- L_3 相相転移の次数が、あるし
 きい値以上のずり速度では、2次に変化することを発見した。また、流動場の L_α 相- L_3 相相転移に及ぼす物理的機構
 を提唱した¹⁾。

2. 超臨界状態 L_α 相と L_α - L_3 相転移

本研究で用いた系($C_{12}E_5$ (pentaethylenglycol n-dodecylether)水溶液)では濃度により層の繰り返し周期は数
 10 Åから数1000 Åの間で変化させることができる²⁾。希薄状態では、層状構造はsteric repulsionと呼ばれる長
 距離相互作用³⁾で維持される。この相互作用は熱的に励起される膜の波打ち運動が隣合う膜により立体的に障害され
 ことに起因する力である。すなわち、膜が平行に整列する層状の秩序は、実は膜のそのものの熱揺らぎによって安定化
 されているという奇妙な側面を示す。また、超臨界状態の L_α 相では粘弾性的性質は極めて異方的で、層状構造を持っ
 ているにもかかわらず、層面に平行なずりに対してはずり粘性率が1cP程度であり、非常に容易に流動する。流動場
 のない場合、温度上昇または濃度低下により L_α 相は共存相を経て L_3 相に1次転移する。

3. 振動流動場下リアルタイムブラッグ散乱

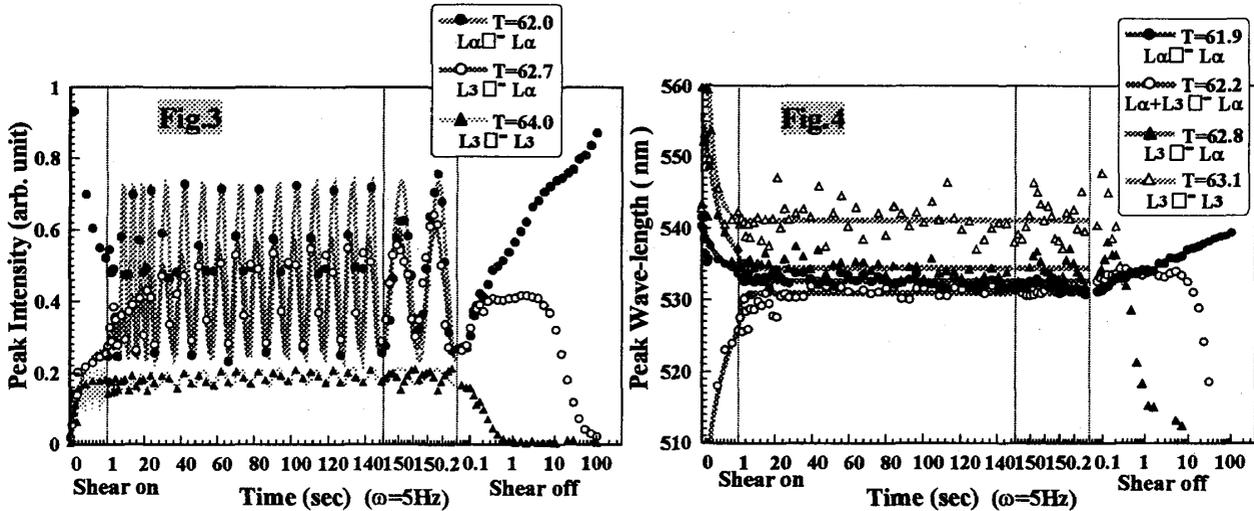
さらに、我々は振動流動場の影響を測定するため、リアルタイムで試料からのブラッグ散乱光を測定するシステムを
 作成した。Xeランプからの白色光をレンズ、ピンホールを通して試料に入射する。試料からの散乱光を分光器を通過
 させ、散乱光のスペクトルが1次元のCCDとトランジェントメモリーを用いて記録される。また、偏芯させた円板
 をパルスモータに取り付け、ピストンが正弦的に往復運動することにより試料セル内に振動流動場を励起している。リ
 アルタイム分光装置の測定用パルスはパルスモータの回転クロックを分周して発生させている。従って散乱光スペクトル
 を振動流動場の位相に同期して記録可能である。図2に流動場がない場合の L_α 相のブラッグピークの測定例を示す。

4. 流動場誘起 L_α 相転移

試料の温度を L_α 相- L_3 相相転移点近傍の L_3 相にして、流動場を印加する。測定結果(図2)に示される様に、振動
 流を印加する前は強度0を示し、ブラッグピークは存在せず系が L_3 相にあることが分かる。振動流を印加し始めてし
 ばらくすると、550 nm付近にピークを持つブラッグ散乱光が観測され、流動場により L_α 相への相転移が誘起された
 ことが明白に示されている。また振動流を停止してしばらくすると、測定される散乱光強度は0となり、流動場の停止
 後有限の緩和時間後に L_α 相は L_3 相に戻り、この流動場誘起が可逆的に起こることがわかる。

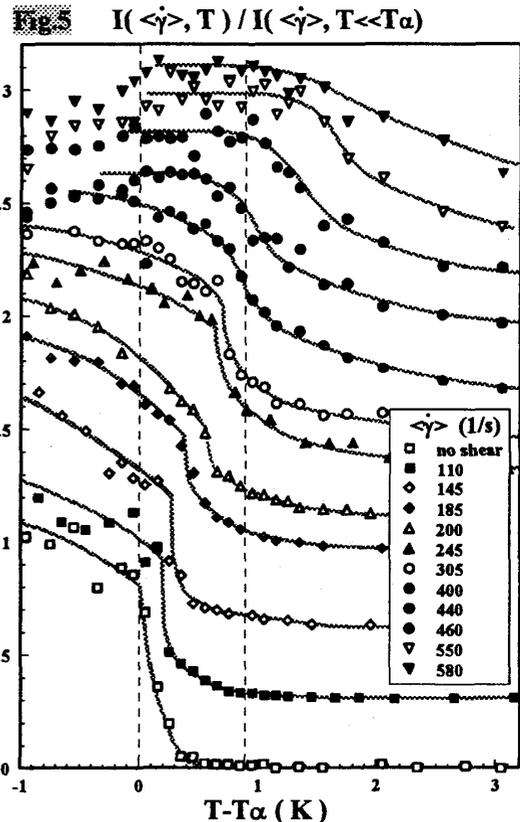
5. 振動流動場印加開始・停止に対する時間応答

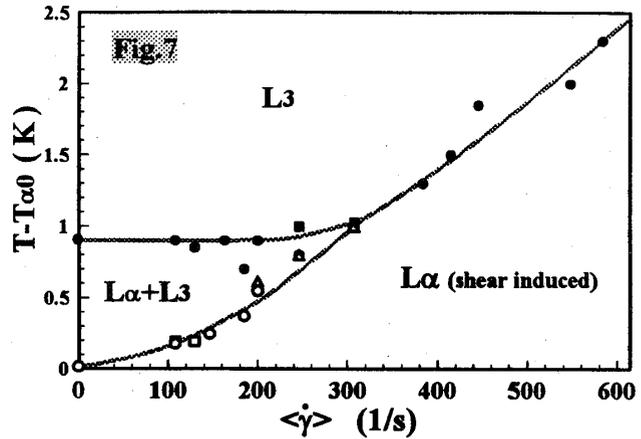
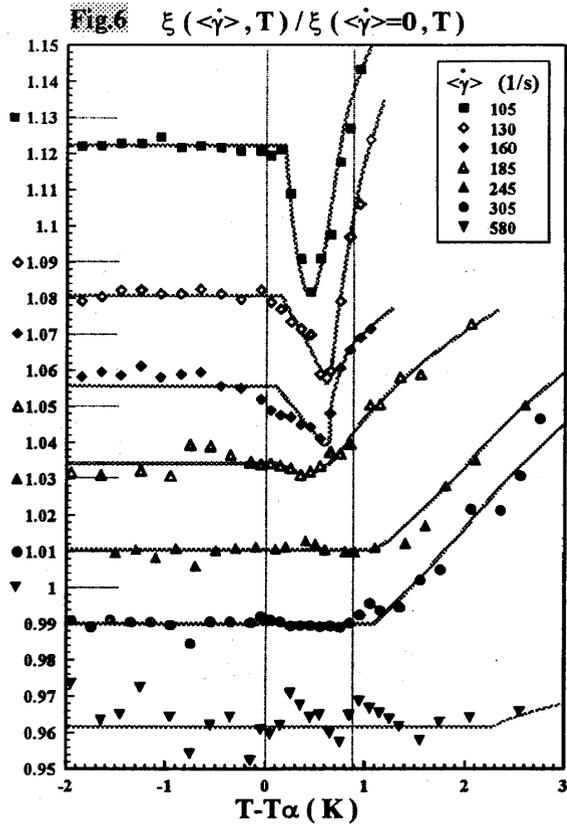
振動流動印加開始後、及び停止後のピーク強度、ピーク波長の時間変化の温度依存性の特徴的な実験結果を図3と図4にそれぞれ示す。流動場下において系が L_α 相を取る場合、ピーク強度には、振動流の周波数に追従して変化する速い成分と、振動に追従できず、1周期の間に受けた流動場のメモリ効果によって平均値が変化する遅い成分が存在する。これに対して、流動場下でも系が L_3 相を保つ場合には、振動に追従する速い成分はほとんど観測されない。我々は、 L_α 相において、膜の波打ち揺らぎ(undulation fluctuation)が流動場とカップルすることにより、層状構造の揺らぎが増大することをすでに見出しており⁴⁾、 L_α 相における速いモードの変化は波打ち揺らぎに起因すると結論される。この事実は L_3 相において速いモードが観測されないことも良く一致する。反対に、ピーク波長に関しては L_α 相、 L_3 相共に振動流の周波数に追従する成分を持たない。この理由は、系の特徴的長さを変える様な変化を起こすには、2分子膜の再構成を行うための時間を必要とするためと考えられる。即ち、遅いモードは流動場によって、2分子膜が弾性変形を起こすことに起因する、系の特徴的長さの調整を行うために必要な時間に対応する。



6. L_α - L_3 相転移点近傍における L_α 相及び L_3 相構造のずり速度・温度依存性

- ①ピーク強度の時間平均(図5) 図から流動場の印加により $L_\alpha \rightarrow L_\alpha + L_3$ 相転移温度は高くなることわかる。また、ずり速度の増加と共にピーク強度は L_α 相では小さくなり、 L_3 相では大きくなる。さらに、流動場の無い場合に見られた、共存領域に起因する相転移点でのピーク強度の不連続性は、ずり速度の増加と共に小さくなり、最終的にはほぼ連続的になる。つまり、ずり流動場の強度の増加と共に共存領域の温度幅が減少し、ついには共存領域が消滅し、相転移の次数が1次から連続へ変化している。
- ②ピーク波長(図6: 振動流動場におお追従しないので時間依存せず一定) $L_\alpha \rightarrow L_\alpha + L_3$ 相転移温度を境に、共存領域で L_α 相の濃度が濃縮されることを反映して、ピーク波長は短波長側にずれる。この2相共存領域におけるピーク波長の谷は、ずり速度の増加と共に浅くなり、あるずり速度以上の流動場下では、相転移温度から連続的にピーク波長が長くなる。このしきい値ずり速度は、ピーク強度の不連続が消滅する値ともほぼ一致し、ピーク強度同様、相転移が流動場により連続的になることを示している。
- ③ピーク強度の振動追従成分の振幅 ピーク強度変化の内、振動流の周波数に追従して変化する成分の振幅は L_3 相側では非常に小さく、高温側から L_α 相に転移すると急激に増大する。この速いモードは、 L_α 相に特徴的な層の波打ち揺らぎと流動場とのカップリングにより起こる。従って、グラフから、共存相と L_3 相の境界温度、または L_α 相- L_3 相の2次転移温度を正確に決定できる。





7. Dynamic phase diagram (動的相図)

以上の温度依存性をまとめると、すり速度場を横軸に取って図7に示した様な「動的相図」を作成できる。すり速度が低い場合は転移点のシフトは起こるが共存相を経て L_α 相から L_3 相へ1次転移する。さらにすり速度を増加すると、共存相の幅は減少し、あるしきい値以上では L_α 相- L_3 相の相転移は連続となる。

8. L_α - L_3 相転移

ここで、流動場により L_α - L_3 相転移が誘起される原因を考えてみよう。このために、まず流動場の無い場合の L_α - L_3 相転移の起源について説明する。 L_α - L_3 相転移はトポロジカルな相転移であり、 L_α 相と L_3 相では2分子膜の空間への充填方法が異なる。すなわち、 L_α 相では2分子膜は秩序正しく整理しているのに対して、 L_3 相では膜はランダムに相互連結し、曲面を多量に含む。従って、 L_α 相と L_3 相では2分子膜のコンフォメーションエントロピーと、膜の曲げ歪みに起因する弾性エネルギーの両者に変化があると考えられる。この様な理由から、 L_α - L_3 相転移の物理的な起源には2つの可能性が考えられる。1つは温度の上昇と共に膜の揺らぎが増強され、エントロピー的な駆動力により L_3 相が形成される場合である。もう1つは、2分子膜に曲げ歪みが導入されることに着目すると、ガウス歪みの弾性エネルギーの寄与が考えられる。2分子膜を形成する表裏の単分子膜が、それぞれ互いに親水基側に反ろうとする場合、ガウス歪みと呼ばれる歪みを作った方が、曲げ弾性エネルギーが低下する。最近の実験・理論の研究からは、後者の寄与を重視する見方が有力であるが、流動場効果に関連して重要なことは、相転移の起源が上記2つのいずれであったとしても、 L_3 相の温度では、相互連結構造を空間に導入した方が、熱力学的な自由エネルギーは減少するという点にある。

9. L_α 相及び L_3 相における流動特性

L_α - L_3 相転移に対する流動場効果を考える上で、もう1つの重要な要素は、両相における流動特性の相違である。 L_3 相は、その構造の3次元的な連続性を反映して、 L_α 相に比較して大きな粘性率を持つ。すなわち、 L_3 相のスポンジ構造中の膜の連結の存在が、流動を妨げるのに対して、 L_α 相の構造下では、単純なすり流れ場を形成し易い。従って、流動場下では、流動性の高い L_α 相のラメラ構造に対して、 L_3 相は流体力学的なエネルギーに関しては、不利となる。

10. 流動誘起 L_α - L_3 相転移

以上の2つの事実から、流動誘起相転移の物理的な原因についての結論が得られる。我々は、流動場が L_α - L_3 相転移に及ぼす最も根本的な効果は、流動場がスポンジ構造の基本要素である、膜の連結構造を引きちぎることにある、と考えた。すなわち、熱力学的な自由エネルギー上の損得から導入された連結構造は、流動場下における流体力学的なエネルギーに関しては逆に不利になる。この流体力学的な不利さを回復するため、流動場はスポンジ構造を引き延ばし、膜の連結構造を引きちぎり、流動性を確保しようとするわけである。

11. 流動場効果の素過程

さて、ここで流動場がスポンジ構造を引きちぎる動的な素過程について考えてみる。2つの相は、同じ2分子膜で構成されているとはいえ、その構造は非常に異なる。従って両者の構造を交換するためには、かなり大きな空間領域で膜の再構成を行う必要がある様に思える。ところが実際には2枚の膜の融合・解離によって比較的簡単に構造の変化が完成するのである。層状構造から相互連結構造への変化は、系の特徴的長さスケールで構造の組み替えを起こせば良く、巨視的な大きなスケールでの協同的な組み替えを必要としない。これは、2分子膜がある物理的な平衡状態において、多数の分子が集まってできた集合体であることに依存している。すなわち、高分子の様に半永久的な化学結合により形成された大きな分子と異なり、会合体は常に離合集散が可能な状態にあり、形・大きさは系の状態に依存して変化できることが、会合体により形成された液晶相の本質的な特徴でもある。

12. 流動場効果の機構

このような流動場効果の機構は、相転移点近傍のピーク波長のずり速度依存性に、定量的によく反映されている。すなわち、 L_3 相において印加しているずり速度を増加して行くと、流体の粘性応力と、スポンジ構造の変形により生じる内部弾性応力の釣り合いを満たす様に、膜の連結構造の数が連続的かつ異方的に減少する。最終的に、空間中のすべての膜の連結構造を消滅させるのに、十分な大きさのずり速度を加えると、系は L_α 相に転移する。この時のずり速度が、流動場誘起相転移の臨界ずり速度 $\gamma_c(T)$ である。この $\gamma_c(T)$ は温度が高い程、 L_3 相が安定化され、スポンジ構造を歪ませるためのバネ定数が増大するため大きくなる。つまり、流体力学的なエネルギー密度が、ずり速度の増加と共に増大し、その温度における、 L_α 相と L_3 相の熱力学的な弾性自由エネルギー差に匹敵するくらい大きくなると、 L_3 相が不安定化され、 L_α 相に相転移すると言える。すなわち、流動場下における相の安定性は、熱力学的に決定される構造の弾性自由エネルギーに加えて、流体力学的に導かれるエネルギーを含めたトータルのエネルギーで決定されると結論される。このような相転移が起こるのは、膜潤系では相を安定化している力が非常に弱いから、 L_3 相と L_α 相の間の自由エネルギーの差が非常に小さいためである。より端的に言えば、流動場下では、流れ難い相を維持しているよりも、変形の弾性エネルギーコストを支払って、流れやすい相へ転移してから流れたほうが得であることを意味している。

13. 流動場による相転移の形態の変化

さらに、相転移の形態が流動場の印加により変化することも説明できる。動的相図の中には、本来2つの起源の L_α - L_3 相転移が存在している。一つは、熱力学的な起源を持つ L_α - L_3 相転移であり、2分子膜の静的な構造に由来する、熱力学的な自由エネルギーにより相の安定性が決定される。この転移は両相の対称性の相違を反映して、本質的に1次転移である。このことは、実験的にも両相の間に明確な2相共存領域が存在することからも証明される。他方、十分大きなずり速度を印加している状態での L_α - L_3 相転移は、流体力学的なエネルギーを含む形で、相の安定性が決定される。この流動場誘起相転移は、前に述べた様に連続転移である。従って、動的相図内に示された、共存相が消滅する臨界ずり速度を γ_{cm} とすると、このずり速度を境界にして、 L_α - L_3 相転移の起源が熱力学的な起源から、流体力学的起源に変化する。このため、 L_α - L_3 相転移の形態も γ_{cm} を境にして1次転移から連続転移へ変わると説明される。

14. 動的相図と静的相図

実験的に得られた“動的相図”が物理的に持つ最も本質的な意味は、流動場下にある系は常に外部からエネルギーの注入を受けている非平衡状態にあることと密接に関連する。“静的相図”は温度、濃度、圧力等の熱力学変数の関数として、系の熱平衡状態を表した状態図であり、これらの熱力学変数の組で定義される自由エネルギーからユニークに決定される。他方、“動的相図”上の定常状態は、これらの熱力学変数に加えて、流動場、液晶の歪み場等、関係する流体力学的変数等の、全ての変数のダイナミクスを決定する運動方程式群の解として与えられる。以上の理由により、“動的相図”は拡散係数、粘性率、熱伝導率といった、系の運動の性質に関する輸送係数にさえ依存する。これらのダイナミックな変数は、熱平衡状態における“静的相図”に関してはなんら意味を持たない。従って、“動的相図”上には、これまでの“静的相図”には現れなかった新しい相が生まれる可能性がある。例えばエネルギー散逸のための秩序構造形成等は、この典型的な例でもある。従って、このような、非平衡系の物理現象を理解することは、基礎的物理学上のみならず、上に述べたように新しい機能性物質、状態を探索する上でも非常に有用であると考えられる。

- 1) J. Yamamoto and H. Tanaka, Phys. Rev. Lett, 77, 4390(1996).
- 2) R. Strey, R. Schomacker, D. Roux, F. Nallet and U. Olsson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86, 2243(1990).
- 3) W. Helfrich, Z. Naturforsch 33A, 305(1978).
- 4) J. Yamamoto and H. Tanaka, Phys. Rev. Lett, 74, 932(1995).