

Langmuir 膜における光誘起進行波のモデル

科技団 ERATO 横山液晶微界面プロジェクト 奥蘭 透¹, 多辺 由佳², 横山 浩²

熱平衡系のソフトマターにおける構造形成に関しては既に多くの研究がなされているが、非平衡開放系のソフトマターにおける動的な構造形成に関する物理学的研究はほとんど行なわれていない。その理由として、研究の対象となり得る制御可能な実験系が少ないということが挙げられる。このような状況において、光照射された Langmuir 膜における動的な非平衡構造の形成 [1, 2] は、非平衡開放系におけるソフトマター研究の格好の研究対象である。本研究では、液晶性の Langmuir 膜における光誘起進行波に対する現象論的モデルを提案し、液晶場の自発的な歪と構成分子の光異性化反応の異方性の両方の効果により誘起される進行波の生成メカニズムを明らかにする。

親水基をもった棒状分子で構成される水面上の単分子膜は、室温で分子軸が水面の法線方向に対して一様に傾いた smectic-C 相を形成する。この系に光を照射すると、光異性化により構成分子は trans および cis という形状の異なる 2 つの状態を遷移する。Trans 体は棒状で、cis 体は方向性をもたない分子である。実験によれば、直線偏向した弱い光の照射により分子配向の波の伝搬が観察される。この波を形成するのはおもに分子軸の方位角であることがわかっている。また、照射する光の偏向方向を 90° 回転させると、波の伝搬方向が反転することも実験で観察されている。これらの実験事実を基に、以下のようにモデルを構成する。

まず、膜面上の位置 $\mathbf{r} = (x, y)$ 、時刻 t における棒状分子の方向秩序を表すベクトル場 $\mathbf{c}(\mathbf{r}, t)$ と、trans 体と cis 体の濃度差で定義されたスカラーの秩序変数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ により、系の自由エネルギーを

$$F = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} \sum_i |\nabla c_i|^2 - \frac{\tau}{2} |\mathbf{c}|^2 + \frac{u}{4} |\mathbf{c}|^4 - \lambda \psi \nabla \cdot \mathbf{c} + \frac{D}{2} |\nabla \psi|^2 + \frac{\chi}{2} \psi^2 \right], \quad (1)$$

と書く [3, 4]。ここで、 τ 、 u 、 D 、 χ は正の定数、和は \mathbf{c} の成分 c_i ($i = x, y$) についてとる。重要なのは定数 λ に比例する 1 階微分を含んだ結合項が現れている点である。この項は系が $\mathbf{c} \rightarrow -\mathbf{c}$ に対する対称性をもたないことを反映しており、濃度場のゆらぎによって自発的に方向秩序の歪を生じ得ることを表している [5]。

系の時間発展は、光異性化による $\text{trans} \rightleftharpoons \text{cis}$ の反応を考慮して、次のような式に従う。

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = -\frac{\delta F}{\delta \mathbf{c}} + \mathbf{f}(\mathbf{c}, \psi), \quad (2)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \psi} + g(\mathbf{c}, \psi), \quad (3)$$

¹E-mail: okuzono@nanolc.jst.go.jp

²産総研 ナノテクノロジー研究部門

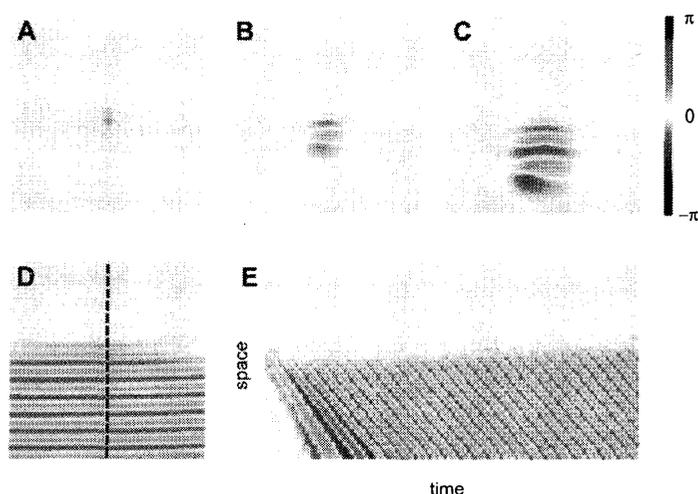


図 1: 方位角 $\phi(\mathbf{r}, t)$ の $t = 10$ (A), 100 (B), 200 (C), 2000 (D) でのスナップショットと図 D の破線位置での時空間パターン (E)。

ここで、 M は正定数、 $\mathbf{f} \equiv -\gamma_2 \mathbf{c}(1 - \psi)/(1 + \psi)$ および $g \equiv -(\gamma_1 + \gamma_2)\psi - (\gamma_1 - \gamma_2)$ は反応項で、 γ_1 と γ_2 はそれぞれ $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ と $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ の反応速度を表す。これらの反応項は Reigada et al.[6] によって用いられたものを単純に拡張したものである。また、波の伝搬が照射する光の偏向方向に強く影響されるという実験事実から、反応速度 γ_1 が次のような異方性をもつと仮定する： $g_1(\hat{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{c})^2$ 。ここで、 g_1 は正定数、 $\hat{\mathbf{E}} \equiv (\cos \theta, \sin \theta)$ は光の偏向方向を表す。

本発表では、上記のモデルによる数値シミュレーションと線形安定性解析の結果を示す。これらはともに実験で得られている結果を定性的によく説明する。図 1 に数値シミュレーションで得られた結果の一例として、方位角 ϕ [$\mathbf{c} = |\mathbf{c}|(\cos \phi, \sin \phi)$ で定義される] の時間発展の様子を示す。一様な状態が不安定化し進行波が出現しているのがわかる。

参考文献

- [1] Y. Tabe and H. Yokoyama, *Langmuir* **11** (1995), 4609.
- [2] Y. Tabe, T. Yamamoto, and H. Yokoyama, *New J. Phys.* (2003) **5** (2003), 65.
- [3] J. V. Selinger, Z.-G. Wang, R. F. Bruinsma, and C. M. Knobler, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993), 1139.
- [4] Y. Tabe, N. Shen, E. Mazur, and H. Yokoyama, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999), 759.
- [5] 実際、 λ の値に依存して、この系は、stripe あるいは square 状の非一様な平衡構造をもつが、以下の議論では一様な平衡構造をとる場合についてのみ考察する。
- [6] R. Reigada, F. Sagués, and A. S. Mikhailov, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002), 038301.