

ラメラ相/コロイド微粒子混合系における2つの揺らぎの競合

東大生研 山本 潤・田中 肇

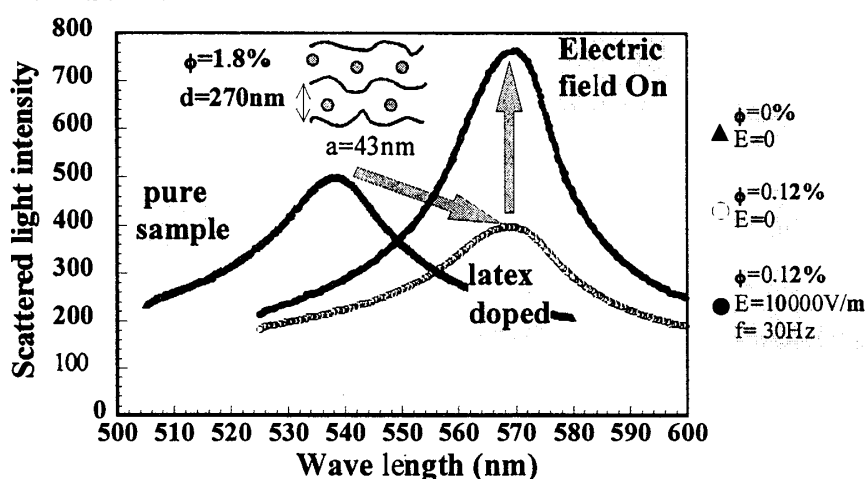
1. はじめに 層のくり返し周期が数1000Åに至る膨潤系のリオトロピックスメクティック相に、この層間距離よりも小さい直径を持つラテックス微粒子を混合すると、ラテックス粒子のブラウン運動と、スメクティック液晶秩序の波打ち揺らぎの間に動的な結合が起こることが予想される。我々は、静的光散乱の実験から、この異なる2つの揺らぎの運動モード間の動的結合により、スメクティック秩序そのものが不安定化されることを見出した。また、さらに外部交流電場を印加し、ラテックス粒子を異方的に強制振動させることにより、逆に液晶秩序は安定化されることを発見した。この2つの効果は、ラテックスの運動が強制起による、等方的なブラウン運動から、電場による異方的な運動に、スイッチするためと解釈される。外部電場の電圧・周波数を変化させ、ラテックス微粒子の運動の振幅・速度をミクロなスケールで独立に制御することができるので、リオトロピックスメクティック液晶中の波打ち揺らぎのミクロな特徴的長さ・時間と関連させて、この動的結合の物理的メカニズムを明らかにする。

2. リオトロピック液晶-ラテックス微粒子混合系

我々は、両親媒性分子水溶液が形成する、リオトロピックスメクティック液晶と同様に、水溶液中でコロイド分散系を形成するラテックス微粒子水溶液の、2つの異なる凝縮系を混合した複合系を用い、起源を異にする2つの秩序・運動モード間の結合により起こる現象についての研究を行った。リオトロピック液晶には、広い濃度範囲でスメクティック液晶を形成するC₁₂E₅水溶液¹⁾を用いた。この系では、両親媒性分子濃度により、数Åから数1000Åの範囲で、連続的に層間距離を変化する。他方、ポリスチレンラテックス粒子としては、数10Åから数10μmまでの、様々な粒径の比較的単分散な粒子が、市販されている。ここでは、大きな表面電荷を持ち安定性に優れた、表面にスルホン酸基を有する粒子を用いた。

3. ラメラ相に対する粒子混入効果と電場効果

交流電場下においてリオトロピックスメクティック液晶の層状構造を測定するため、電場下静的光散乱の測定装置を作製した。ブラッグピークからのブラッグ散乱光を分光器により分光し、1次元のダイオードアレイで検出する。典型的な測定結果を図1に示す。粒子混入によりラメラ相の層状構造を示すブラッグピーク位置は長波長側にシフトし、ピーク強度は減少するこ



とがわかる。また、ラメラ相の層に平行な電場を印加するとともに、ピーク強度が大きく増大することが示されている。すなわち、ラテックス粒子のランダムなブラウン運動が、ラメラ相の層状構造の波打ち揺らぎを強調すること、さらに電場による粒子の平行振動運動が、層状構造の波打ち揺らぎを抑制することが、この実験結果に良く示されている。

4. 電場効果の電圧・周波数依存性

次に、外部交流電場の周波数、電圧をパラメータとして、光散乱による電場下における液晶秩序の測定と、誘電測定によるラテックス粒子の運動について、定量的に測定を行った。交流電場下におけるピーク強度のを、各電圧に対する曲線として図に示す。約200Hz近傍のしきい値周波数 f_c を境にして、低周波でピーク強度が大きく増大する。また、この f_c は印加電圧に依存し、ほぼ周波数に比例して高周波となること

がわかる。さらに電圧3 V以下では、全周波数に渡ってほとんど変化が見られないことも分かる。従ってグラフから、この動的結合には、すなわち電圧が周波数比例して増大するしきい値と、周波数に依存しない電圧のみに依存するしきい値があることがわかる。

5. 液晶秩序の揺らぎの特征的長さ、緩和時間と外部交流電場による粒子の振動振幅・周波数の関係

外部交流電場下におけるラテックス粒子の運動は、最も単純には、表面電荷に対して電場が及ぼす静電気力と、球状の粒子が流体中を運動する場合に生じる摩擦力との釣り合いで決定される。アインシュタイン-ストークスの関係式を使えば、 $QE = 6\pi\eta av$ 。ここで、 Q は1つの粒子の全電荷、 η は溶媒(水)の粘性率、 a はラテックスの半径、 v は粒子の速度である。この簡単な方程式を、交流電場 $E = E_0 \sin(\omega t)$ について解けば、粒子の位置、速度は

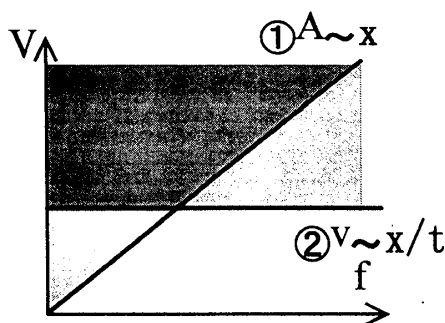
$$x = \frac{QE_0}{i\omega(6\pi\eta a)} \exp(i\omega t)$$

$$v = \frac{QE_0}{6\pi\eta a} \exp(i\omega t)$$

となり、振幅は $\propto E/\omega$ 、速度は $\propto E$ (ω に依存しない) ことがわかる。

逆にリオトロピックスメクティック液晶中のミクロな構造を考えると、層の波打ち揺らぎは、層平行方向に図に示すような特徴的の波長 ξ を持ち、この長さはDegenn-Taupin patch length と呼ばれる。また、波打ち揺らぎは、膜の曲げ弾性率と波打ち運動に関わる粘性係数によって決まる分散関係と、この ξ を用いて決定される緩和時間 τ で揺らいでいる。このことから、波打ち揺らぎとラテックスの振動運動が動的に結合するためには、揺らぎの特征的波長 ξ 及び特徴的の時間 τ と、粒子の振動の振幅 A 及び速度 v との間に、以下の条件が満たされる必要があることがわかる。

$$\begin{aligned} \text{振幅: } A &\geq \xi & \frac{E_0}{\omega} &> \frac{6\pi\eta a}{Q} \xi \\ \text{速度: } v &\geq \xi / \tau & E_0 &\geq \frac{6\pi\eta a}{Q} \frac{\xi}{\tau} \end{aligned}$$



最初の条件は、波打ち揺らぎの1波長分以上粒子が動くこと、2つめは波打ち揺らぎの緩和時間内に1波長の距離を粒子が移動する必要があることを意味し、模式図に示した様な関係を表わす。この条件を、印加している電場の周波数・電圧の条件に変換すると上式の形になる。従って、周波数・電圧のパラメータ空間には図に示す、様に2つの直線で区切られる様な領域が定義できる。すなわち、①振幅の条件は、電圧に比例し、周波数に反比例し、②速度の条件は、電圧のみに比例する。この2つのしきい値は、前述の実験結果に見られるしきい値とよく一致し、動的結合が、上に述べた様な、波打ち揺らぎとラテックスの運動の間のミクロレベルの性質を、よく反映していることを表わしている。

従ってこの動的結合は、波打ち揺らぎを増幅・凍結した結果、層状構造の秩序性に影響を与えるという意味では流動場効果²⁾と類似点をもつが、その物理的メカニズムが波打ち揺らぎの波長程度の、非常にミクロなレベルで起こる点が大きく異なる。逆に言えば、この動的結合を通して巨視的な電場により、リオトロピックスメクティック液晶中の、揺らぎのモードのミクロな構造について、定量的な知見を得ることが可能である。

1) R. Strey, R. Schomacker, D. Roux, F. Nallet and U. Olsson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86, 2243 (1990).

2) J. Yamamoto and H. Tanaka, Phys. Rev. Lett, 74, 932 (1995).