

コレステリックブルー相の電気光学効果

(九大先導研¹, 九大総理工²) 菊池 裕嗣¹, 崔 玗碩², 樋口 博紀¹

【はじめに】

コレステリックブルー相（以下単にブルー相と称する）は従来液晶ディスプレイ材料として用いられてきたネマチック液晶に対して 10 倍以上高速の応答を示し、液晶分子の初期配向を必要としないなどの優位性を有するため次世代液晶ディスプレイ材料として期待されている。しかしながら、ブルー相の物性には未知のことが多く、ブルー相をディスプレイ材料として実用化するためには、その基礎的な物性を詳細に正しく理解する必要がある。そこで、ブルー相の物性を支配するパラメータの 1 つであるらせんピッチを種々変化させたブルー相および高分子安定化ブルー相を調製し、電気光学効果の大きさや応答速度に与える影響について実験的に検討した。

【結果と考察】

ブルー相を形成する母液晶としてフッ素系混合物 JC1041XX(Chisso Corp.) と 4-cyano 4'-pentylbipheny (5CB) を用いた。分子配列にねじれ構造を誘起させるために HTP(Helical Twist Power)が大きい Chiral Dopant, ISO-(60BA)₂ を各々添加し、Chiral Dopant の質量比を変化させてらせんピッチが異なる試料を調製した。厚さ約 12~15 μm の In Plane Switching(IPS)Cell に試料を注入し、試料の相挙動を偏光顕微鏡と分光光度計を用いて確認した。ブルー相の格子定数およびらせんピッチは分光光度計から測定された Bragg 反射の波長から計算した。電気光学特性を評価するために光スイッチング測定装置を使って其々ブルー相の温度の条件で行った。

ブルー相の示す電気光学 Kerr 効果の Kerr 係数とその応答時間は理論的にはブルー相のキラルピッチの 2 乗に比例すると報告されている。しかしながら、今回の測定では Kerr 係数はらせんピッチの約 3 乗に比例することが見出された。応答時間については電場強度によって異なる挙動を示したため、その構造変化の違いによって局所的ダイレクターの再配向とブルー相の格子構造が電場によって変形する電気歪みの 2 つの領域に分けて測定を行った。その結果、局所的ダイレクターの再配向の応答時間はらせんピッチの約 0.5 乗、電気歪みの応答時間はらせんピッチの約 3 乗に比例することが明らかとなった。

【参考文献】

- (1) H. Kikuchi, Structure and Bonding, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Vol. 128, 99-117(2008).
- (2) H. Choi, H. Higuchi and H. Kikuchi, *Soft Matter*, **7**(9), 4252-4256(2011).
- (3) H. Choi, H. Higuchi and H. Kikuchi, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 131905(2011).

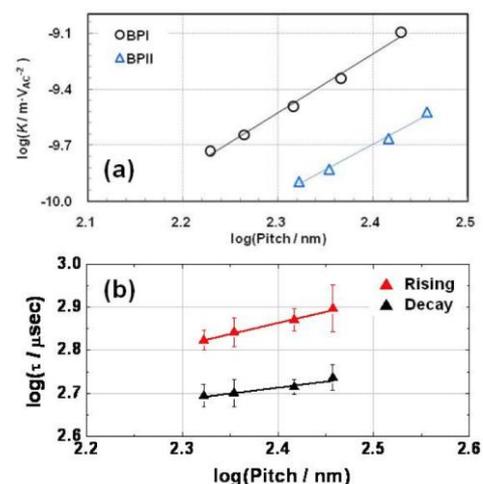


図 1. (a) Kerr 係数とらせんピッチの関係、(b) BPPII の応答速度とらせんピッチの関係

捩れ印加架橋により得たスメクチックエラストマーの分子配列

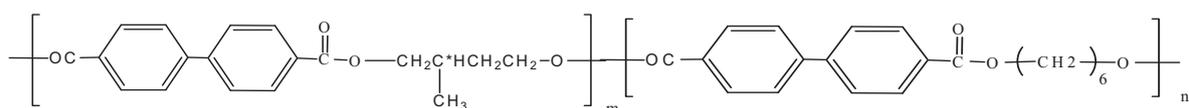
(東京工芸大・工) 平岡 一幸

【はじめに】

液晶エラストマーはポリマーネットワークの力学的性質と液晶の異方性を併せ持つ新しい材料として期待されており、力場により巨視的な配向制御ができるという特徴を持つ。本研究では、局所的に C2 対称性であり螺旋構造を有するキラルスメクチック C (SmC*) 相を持つ液晶エラストマーに注目し、架橋反応時に一軸変形や捩れ変形を加えた試料の分子配列構造について研究した結果を報告する。

【結果と考察】

SmA 相と SmC* 相を呈する液晶ポリエステル(化学構造式を以下に示す)をメソゲン主鎖として用い、重合時に 3 価アルコールを架橋剤として加えることで液晶性のポリマーネットワークを形成した。得られたエラストマーは BB-4*(2Me)/6 エラストマーと記し、未架橋の主鎖型高分子 BB-4*(2Me)/6 ポリマーと区別した。重合時の触媒として titanium tetraisopropoxide を加え、窒素雰囲気下で熔融重合した。反応途中でフィルム化し、加重印加による一軸延伸に加えて、捩れ変形させながら架橋反応を行った。架橋反応後、室温まで徐冷し試料とした。試料は(a)一軸延伸のみを施したもの、(b)右捩れを加えたもの、さらに(c)左捩れを加えたものの 3 種類を作成し、配向状態と分子配列を偏光顕微鏡観察と X 線回折により解析した。尚、未架橋の BB-4*(2Me)/6 ポリマーの SmC* 相においては右螺旋が形成されていることを円 2 色偏光解析(CD)で確認した。



主鎖型高分子 BB-4*(2Me)/6 ポリマー

一軸延伸試料は SmA 配列構造が架橋により固定化するため、SmC* 相の温度領域においても SmA 配列構造が保たれ、メソゲンは層法線方向に配向してままであった。一方、未架橋ポリマーの SmC* 相の螺旋と同方向に捩れ変形を加えたエラストマー試料(右捩れ試料)の場合、メソゲン(Nダイレクター)は一軸延伸の方向に配向しているが、層法線はNダイレクターから 16° 程度傾いた構造が得られ、捩れ変形により傾き構造が誘起されることがわかった。しかしながら、逆方向に捩った試料の場合(左捩れ試料)、Nダイレクターと層法線はほぼ一致し、捩れ変形により傾き構造は誘起されなかった。これらの結果は、キラルスメクチック液晶エラストマーの「傾き」と「捩れ」の間にキラルなカップリング関係があることを示している。

【参考文献】

(1) T. Tashiro, Y. Kondo, K. Hiraoka, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2010, 31, 1948.

環動ゲルにおける力学緩和とスライディング弾性

(東京大学大学院新領域創成科学研究科) 加藤 和明・伊藤 耕三

【はじめに】 ゴム弾性は架橋高分子に最も特徴的な力学特性の一つであり、架橋点が共有結合で固定されているか、非共有結合により解離しうるかには依存せず、絡み合い高分子に至るまで、その弾性率は部分鎖の数密度に正比例する。一方で、高分子鎖に沿ってスライドする架橋点“slip-link”の概念は論議を呼び、弾性率に関する様々な理論モデルやシミュレーションによる予測が行われてきた¹。2001年に初めてこの概念が“環動ゲル”²という形で材料化されたのをきっかけに、様々な実験から既存のネットワークポリマーにはない異常性がいくつか見つかっているものの、環動ゲルがゴム弾性とは異なる弾性を示す実験的な証拠はこれまでなかった。そこで我々は、新奇なポリマー骨格を有する一連の環動ゲルを合成し、その系統的な粘弾性測定の結果をもとに、架橋点での鎖のスライドに起因すると考えられる力学緩和と、環動ゲル特有の弾性であるスライディング弾性について報告する。

【結果と考察】 環動ゲルはポリブタジエン(1,2-付加率 21%)を骨格に有するポリロタキサンを³、DMSO 中で環状分子であるシクロデキストリン(CD)を分子間架橋することによって得、反応停止と洗浄後に DMSO 中で平衡膨潤に達したゲルについて線形圧縮粘弾性測定を行った。その結果、弾性率が二桁程度変化する力学緩和が観測されるとともに、短時間側と長時間側にそれぞれ異なる弾性率を示す平坦領域が観測された。ここで、それぞれの平坦領域をゴム平坦領域と仮定して架橋点間分子量 M_x を求めたところ、短時間側の平坦領域がゴム平坦領域と同定された。したがって、長時間側の平坦域はゴム弾性ではない別の弾性であると考えた。一方、架橋剤濃度の増加とともに緩和時間が短くなっている。緩和時間 τ_s と M_x の関係プロットしたところ、緩和時間が M_x の三乗に比例していることがわかった。三乗の依存性は絡み合い高分子のレプテーションと類似しているが、絡み合いの場合には、緩和時間は M_x ではなく分子量 M の三乗に比例する。環動ゲルは絡み合い高分子とは違って、高分子鎖のマクロな拡散(流動)は起こらないが、架橋点での鎖のスライドにより局所的な部分鎖の拡散は可能であると考えられる。もしこの局所的な拡散が、高分子鎖全体の配向異方性を消すのに十分であれば、緩和時間は M ではなく、むしろ M_x に依存するはずである。 $t=0$ で印加したひずみは鎖の配向異方性を生じさせ、 $t < \tau_s$ ではゴム弾性を示す。 $t \approx \tau_s$ になると鎖の局所的な拡散(=スライド)により鎖の配向異方性が失われていくが、それに伴って未架橋の CD の分布が不均一になる。スライドによって鎖は拡散できても、架橋点間の未架橋 CD の数は変化しないためである。鎖のエントロピーによるゴム弾性がスライドによって緩和するとともに、CD の配置エントロピーによる弾性が発生し、それが長時間側の平坦域の原因と考えている。

【参考文献】

- (1) R. C. Ball, M. Doi, S. F. Edward and M. Warner, *Polymer*, 1981, **22**, 1010. P. G. de Gennes, *Physica A*, 1999, **271**, 231. T. Koga and F. Tanaka, *Eur. Phys. J. E*, 2005, **17**, 225.
- (2) Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 485
- (3) K. Kato, H. Komatsu and K. Ito, *Macromolecules*, 2010, **43**, 8799.

繊維強化プラスチック FRP をモデルにした破壊シミュレーション

(産総研) 青柳 裕子, 森田裕史, (京工織大) 齋藤明子, 田中照久,
(JST-ERATO, 九大, 東北大) 陣内浩

【はじめに】

繊維強化プラスチック (FRP) は、不飽和ポリエステル樹脂で代表されるマトリックスと繊維強化材(フィラー)とを複合化した軽量かつ丈夫な材料として、建築・自動車・医療等、様々な分野で実用されている。最近、X線 μ CT を用いた三次元同視野観察実験(1)によって、一軸伸張下における FRP の破壊過程が詳細に観察された。私達は、実験から観察されたフィラーの表面修飾の有・無による物性の違いに興味を持ち、シンプルな二次元格子モデル(2)(3)を用いた破壊シミュレーションを行った。

【結果と考察】

シミュレーションではひずみを一軸方向に与えていくと、フィラーの端から亀裂が生じ、マトリックスとフィラーの境界面に沿ってボイドが成長する様子が確認された。これは実験結果ともよく一致し、亀裂の先端で生じる応力集中の分布は破壊力学でよく知られるグリフィス理論とも一致している。Figure1 にフィラーが伸張方向に平行な場合のボイドの様子を示した。赤い領域がマトリックスを示し、青い領域がフィラー、白い領域がボイドである。ボイドの形状は円に近い形をしており、ボイドができた分、応力が緩和されている。また、Figure2 は、フィラーが伸張方向に垂直な場合のボイドの様子である。Figure1・Figure2 で示されたボイドの形状は、実験で観察されたボイドの形状を良く再現できていることが確認できた。フィラーの表面に修飾処理を施しマトリックスとの親和性を高めた場合、何も処理しない場合と比べて、ボイドの生成が抑制されるが、一度ボイドができるとその面積が伸張方向に向かって大きく成長ことが確認され、実験と同じ傾向を示すことがわかった。これらの結果から、フィラーの表面修飾の違いによって生じるフィラー・マトリックス界面の振る舞いの違い(ボイドの生成・成長)について物理的に明らかになりつつある。これらの詳細については、当日報告する。

【参考文献】

- (1) H. Saito et al., *Polym. Prepr. Jpn*, 59, No.1, 950, 2010
- (2) Y. Aoyanagi and K. Okumura, *J. Phys. Soc. Jpn*, 78, No.3, pp034402 1- 5, 2009
- (3) Y. Aoyanagi and K. Okumura, *Phys. Rev. E* 79, 066108, 2009

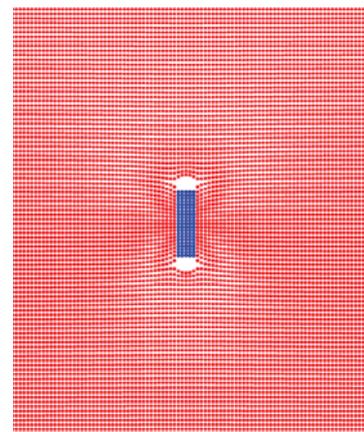


Figure1. The shape of void in elastic composite body, if the filler is located in parallel with extension direction. Blue area shows filler and red area shows elastic body.

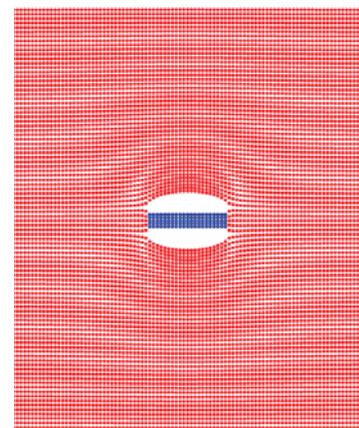


Figure2. The shape of void in elastic composite body, if the filler is located in vertical with extension direction.

薄いセルに閉じ込めたキラル液晶が形成する種々の配向欠陥構造

(産業技術総合研究所) 福田順一

【はじめに】

コレステリックブルー相は、強いキラリティを持った液晶が示す興味深い3次元秩序相の1つであり、2重ねじれとよばれる配向構造と線欠陥が複雑に配置している [1]。コレステリックブルー相に関するこれまでの研究は、ほとんど全てがバルクの性質を対象としているが、液晶を薄いセルなどに閉じ込めた場合、空間的な拘束をもたらす表面のアンカリングにより、バルクとは異なる秩序構造が形成されることが期待される。本研究では、2枚の平行平板によって空間的に拘束されたキラル液晶の配向、および位相欠陥の構造を数値計算によって調べ、これまでの液晶系では理論的にも実験的にも議論されたことがないと見られる秩序構造が生じる可能性を見いだした [2-4]。

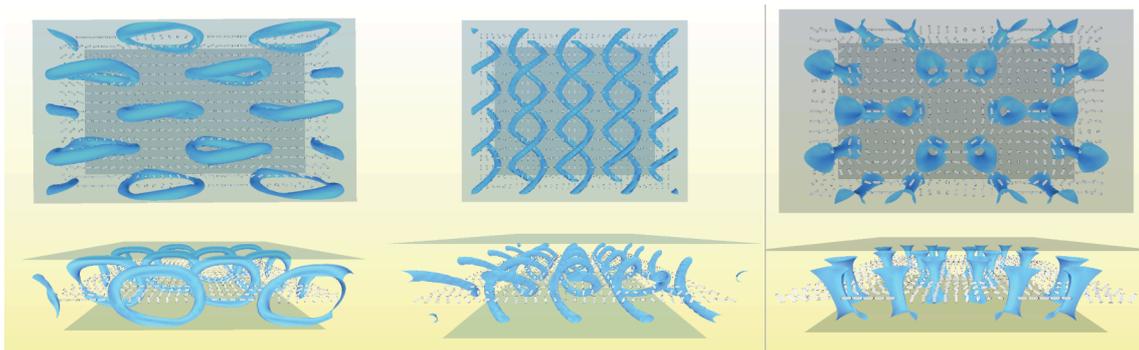
【結果と考察】

液晶の配向秩序を2階のテンソルで記述する Landau-de Gennes 理論に基づいて、液晶の弾性エネルギーと平行平板の表面のアンカリングのエネルギーを最小化する配向秩序、プロファイルを数値的に求めた。温度、系の厚さ、アンカリングの条件を変えることで、様々な欠陥構造が生じる。図にいくつかの欠陥構造の例を示す。表面が平行アンカリングを課し、かつ系の厚さが自然なコレステリックピッチと不整合な場合は、環状の欠陥を形成することでそのフラストレーションを緩和する(図左) [3]。また表面が垂直アンカリングの場合は、系が比較的厚い場合は欠陥の2重らせん(図中)など、薄い場合には6回対称性を持った構造(図右)が生じる。特に後者は、元々素粒子の分野で提唱され、近年凝縮系の分野でその役割が注目を集めている Skyrmion 構造からなる格子と解釈することができる[4]。

ここで示した結果は、バルクの秩序構造と表面アンカリングとの間のフラストレーションの結果として生じると考えられる。本研究は、そのようなフラストレーションがこれまでに知られていない新たな秩序構造をもたらす可能性を明らかにしたと言える。

【参考文献】

- [1] D.C. Wright and N.D. Mermin, Rev. Mod. Phys. **61**, 385 (1989).
- [2] J. Fukuda and S. Žumer, Phys. Rev. Lett. **104**, 017801 (2010); Liq. Cryst. **37**, 875 (2010).
- [3] J. Fukuda and S. Žumer, Phys. Rev. Lett. **106**, 097801 (2011).
- [4] J. Fukuda and S. Žumer, Nature Communication **2**: 246 (2011) DOI: 10.1038/ncomms1250 .



薄膜干渉流動画像法(FIFI)で見る高分子伸張の世界

(山形大院理工) 日出間るり, 古川英光

【はじめに】 生体には薄い液体の層が存在することによって、その機能が発現している例が多数見受けられる。その一例は、関節の骨と骨との間にある関節液である。関節液は、厚さ $50\mu\text{m}$ 程度の薄い液体層でスムーズな関節の動きを可能にしている。ところで、このスムーズな動きは液体層中の成分に由来しており、特に生体高分子の役割が重要だと考えられている。実際、関節液で成分のバランスが崩れ、生体高分子が不足すると、関節痛などの病気の原因になる。ところで、関節液が正常に働いているかを調べるための簡単な検査は、関節液を注射針で採取した後、注射針から関節液を少し垂らし、 3cm 以上液切れしなければ正常であるというものである。実際には、関節液は関節の狭い空間に閉じこめられているが、検査では関節液を取り巻く生体の壁は考慮せず、ただ、注射針から垂らすだけでその機能がわかるというのだ。これにはどのような意味があるのだろうか？

本研究では以上のような背景をふまえ、関節液のような薄い液体層の挙動に高分子が与える影響を解析する。液体層は界面活性剤分子膜に挟まれた液体で模倣し、高分子を添加した際に挙動がどう変化するかを、液体層に起こした乱流を可視化し画像解析により求めた。この方法を我々は薄膜干渉流動画像法 (Film Interference Flow Imaging, FIFI) と名付けた¹。さらに、液体

の内部構造を走査型顕微光散乱 (Scanning Microscopic Light Scattering, SMILS) を用いて解析する²。

【実験】 界面活性剤 (ドデシルベンゼンスルホン酸 SDBS) を $2\text{wt}\%$ 含む溶液を Fig.1 に示した装置に流して、流動する薄い液体層をつくる。その挙動は障害物で作る乱流で変化させる。ここにポリエチレンオキシド

(PEO, $M_w=3.5 \times 10^6$) やヒドロキシプロピルセルロース (HPC, $M_w > 1.0 \times 10^6$) を $0.003\text{wt}\%$ 添加し、乱流を画像データとして取得し、画像解析に使用した (Fig.2)。さらに PEO や HPC のみを含む水溶液と、PEO や HPC および SDBS を含む水溶液の内部構造を SMILS で測定し、PEO や HPC の溶液中での挙動を検討した。

【結果と考察】 Fig.2 に示したように、薄い液体層が作る乱流は PEO や HPC の添加により変化する。特に PEO による変化は著しく、乱流中の渦が崩れていることがわかる。これらの乱流画像を画像解析し、薄い液体層の速度分布に対応する値を求めた。すると、SDBS のみを含む溶液、HPC 添加溶液、PEO 添加溶液の順で分布が狭まった (Fig.3)。SMILS 測定の結果からは、PEO では SDBS の存在が流体力学的半径を大きく変えることがわかった。我々は乱流中での高分子の効果的な伸縮が薄い液体層の挙動に影響を与えると予想している。

【参考文献】 (1) R. Hidema *et al.*, *Experiments in Fluids.*, 49, 725-732 (2010)

(2) 日出間るり, 古川英光, 日刊工業出版プロダクション, 工業材料, 59, 69-73 (2011)

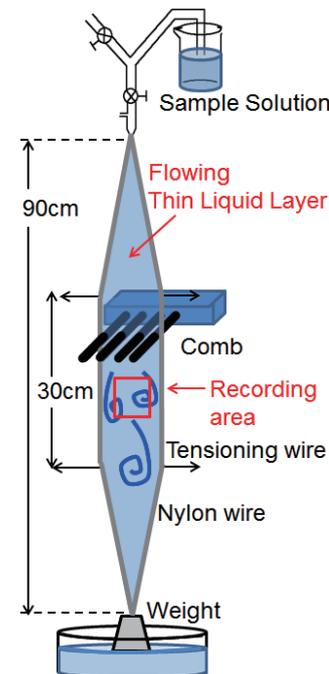


Fig.1 Apparatus of flowing thin liquid layer

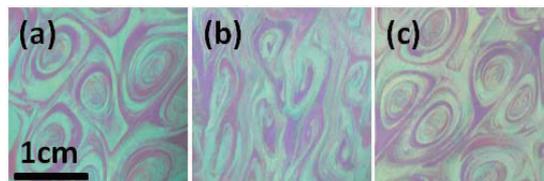


Fig.2 Turbulence of thin liquid layer. The images are taken at (a) $2\text{wt}\%$ SDBS, (b) $0.003\text{wt}\%$ PEO added, (c) $0.003\text{wt}\%$ HPC added solution for a mean velocity around 130 cm/s .

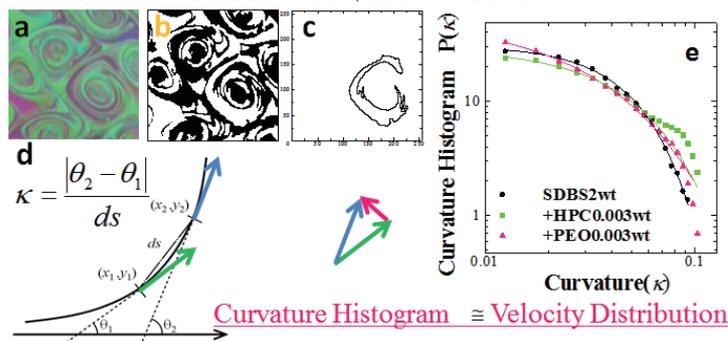


Fig.3 Distributions related to Velocity

和周波発生法に基づく(高分子/異種固体)界面の凝集構造評価

(¹九大院工、²九大院統合新領域、³産総研)藤井義久¹、鶴田博文¹、甲斐直樹²、森田裕史³、田中敬二^{1,2}

【はじめに】近年、高分子科学において表面・界面の構造とダイナミクスが注目を集めている。これまで、高分子表面の構造とダイナミクスに関しては多くの事実が集積され、明らかになりつつある。しかしながら、異種固体界面における高分子の構造とダイナミクスに関してはほとんど検討されていない。本研究では、和周波発生(SFG)分光測定に基づき異種固体界面における分子鎖の凝集状態を検討することを目的とする。SFG 分光測定では、励起光および SFG 光の偏光状態を組み合わせることで、界面における官能基の配向状態を評価できる。

【実験】試料として、数平均分子量が 54.5k の単分散ポリスチレン(PS)を用いた。PS の内部(バルク)のガラス転移温度(T_g^b)は 373 K である。石英プリズム上に溶媒キャスト法により膜を製作し、石英基板で挟み込むことで、(PS/石英)界面を形成した。その後、真空下、24 h、393 K で熱処理を施した。また、石英プリズムおよび石英基板上にスピんキャスト法を用い PS 膜を調製した後、真空下、393 K で加熱し、膜を融着させた。この場合も PS は石英基板で挟まれている。石英界面における PS の局所コンフォメーションを SFG 分光測定に基づき評価した。偏光の組み合わせには *ssp*(SFG 光: *s*、可視光: *s*、赤外光: *p*)を用いた。スピんキャスト法で製作した膜には、さらに 453 K で 3 h 熱処理を施し、局所コンフォメーションの温度依存性についても評価した。

【結果と考察】Figure 1 は溶媒キャスト法およびスピんキャスト法により作製した PS 膜の SFG スペクトルである。3000~3100 cm^{-1} に観測されたフェニル基由来のピークは溶媒キャスト膜では観測されなかったが、スピんキャスト膜では明確に観測された。スピんキャスト膜は製膜過程において面内方向に応力が生じるため、溶媒キャスト膜と比較して、配向しやすい。バルク中に存在する分子鎖は T_g^b 以上である 393 K で 24 h 熱処理を施すと緩和する。しかしながら、界面における T_g は T_g^b より高いため、界面近傍に存在する分子鎖は緩和出来ない。¹⁾以上の理由により、スピんキャスト膜では分子鎖の配向に伴う、フェニル基の配向が観測されたと考えられる。スピんキャスト膜にさらに高温の 423 K で熱処理を施しても、フェニル基の由来のピークは観測された。したがって、最界面における PS の T_g は 423 K より高いと結論でき、分子鎖熱運動性が界面では抑制されることとよく対応した。界面におけるフェニル基の配向状態の詳細については当日議論する。

【参考文献】

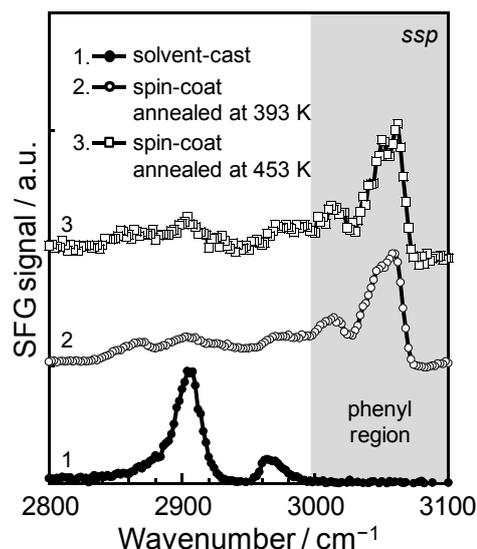
1) K. Tanaka *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 4571 (2009).

Figure 1. SFG spectra for PS films with *ssp* polarization combination prepared by solvent-cast and spin-coating methods, respectively.

単一高分子鎖のコンホメーション評価を実現する超解像光学顕微鏡の開発

(京大先端医工) 青木 裕之

ソフトマターの物性を理解する上で、個々の分子の振る舞いを直接的に実空間で観察することが可能となれば、有力な情報を与えるものと期待される。蛍光ラベル法はバルク内の単一分子観察を行う上で最も有効な手法であり、これまでに蛍光イメージングによる DNA 一分子についての研究が数多く報告されている。しかしながらポリスチレンなどの合成高分子は、そのサイズが 10–100 nm 程度であるため、回折限界によって空間分解能が 200 nm に制限された従来の蛍光顕微鏡で評価することは不可能であった。我々は新規な蛍光観察法を高分子の単一分子計測に適用することで、高分子鎖の振る舞いを直接評価することを目的としている。本発表では近年注目を集めている超解像光学技術による単一高分子鎖のコンホメーション高分解能評価について紹介する。

蛍光イメージングにおいては、観察対象に導入された蛍光分子からの蛍光を検出して顕微鏡観察を行うが、ここですべての蛍光分子を同時に画像素子に結像すると回折限界以下の距離情報は得られない。しかし視野内にただ一つの分子しか観察されなければ、その位置を数 nm の精度で決定できる。そのため観察対象をラベルしている複数の色素分子を一個ずつ逐次観察してゆくことで全分子の位置を高精度で決定し、その情報を元に画像再構築を行うことで高い分解能で光学像を得ることができる。このような顕微鏡法は Photo-Activated Localization Microscopy (PALM) と呼ばれる。図 1 にその測定法の概略を示す。PALM では試料を、蛍光体・非蛍光体の二つの異性体をとることのできるフォトクロミック色素によってラベルする。始めに試料に導入した全ての分子を非蛍光状態とした後、紫外光照射によってその中の一個のみを蛍光状態に活性化し、その蛍光顕微鏡画像 (C) から分子の位置を記録する (D)。観察された分子を非蛍光状態にした後に、再び紫外光を照射して別の分子を蛍光性として観察 (E)、その位置座標を得る (F)。これを全ての分子について繰り返すことで、高分解能の再構築画像を得ることができる (L)。その空間分解能は分子の位置決定精度によって決まるため、回折限界よりも一桁以上高い分解能を得ることができる。

試料としてポリブチルメタクリレート (PBMA) を用い、その側鎖のうち 0.8 % をフォトクロミック色素であるローダミンアミド誘導体によってラベルした ($M_n = 2.2 \times 10^6$)。これを蛍光ラベルしていない PBMA 中に分散して PALM による測定を行った。図 2 に示すように個々の PBMA 鎖が明瞭に観察されており、その空間分解能は 15 nm であった。

超解像光学顕微鏡は高分解能で単一高分子鎖の直接観察を可能にする新たな手法であり、分子レベルにおけるソフトマターの構造とダイナミクスを実験的に研究する上で有力な手段の一つとなるものと考えられる。

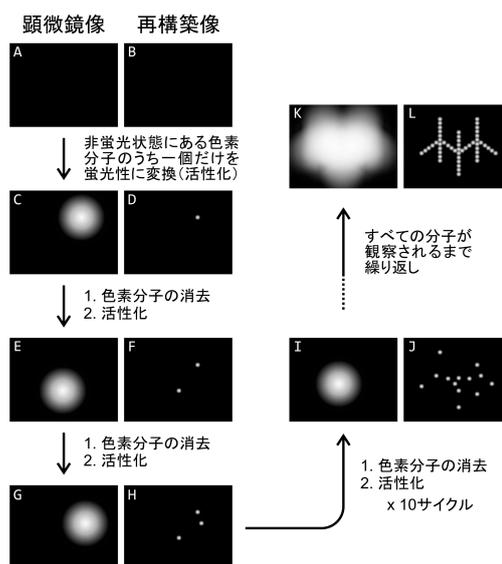


Figure 1. Schematic process of the PALM measurement.

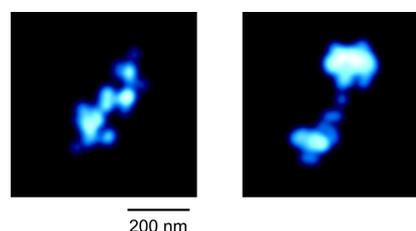


Figure 2. PALM images of single PBMA chains. The resolution of the reconstruction image is 15 nm.

Lamellar Bilayers as Reversible Sacrificial Bonds to Toughen Hydrogel

Md. Anamul Haque^a, Takayuki Kurokawa^b, and Jian Ping Gong^b

^a Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810, Japan

^b Faculty of Advanced Life Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810, Japan

A novel anisotropic hydrogel with a unidirectionally aligned membrane-like lamellar bilayer structure of macroscopic size is synthesized in a one-pot polymerization reaction from a polymerizable surfactant (dodecylglyceryl itaconate:DGI) and acrylamide in presence of a crosslinker. Prior to the polymerization, by applying shear flow to the precursor solution, thousands of lamellar bilayers of self-assembled DGI are aligned in one direction parallel to the substrate surface. Polymerized lamellar bilayers are stacked periodically and entrapped in the polyacrylamide network. This hydrogel shows one-dimensional swelling, strong anisotropy in the elastic modulus, and beautiful structural color. Owing to the softness and large deformability of the gel, the color of the gel can be reversibly tuned by the compressive strain over a wide wavelength range, which might be used as a soft tactile sensor, that is able to detect a complicated force field, and deformation based color display.

The stratified lamellar bilayers not only diffract light to exhibit magnificent structural color, but also serve as a reversible sacrificial bond that dissociate upon deformation and give rise to the excellent mechanical functions such as high toughness, self-recovery, and persisting fatigue resistance. Both the molecular dissociation and lipid-like mobile nature of bilayers dramatically enhance the resistance to crack propagation by suppressing the stress concentration at the crack tip with the formation of extra-ordinary blunting. The unique toughening phenomena might allow deep insight into the toughening mechanism of the hydrogel-like soft materials such as biological soft tissues.

Reference

Md. A. Haque, G. Kamita, T. Kurokawa, K. Tsujii, J. P. Gong, *Advanced Materials*, 22(45), 5110-5114(2010).

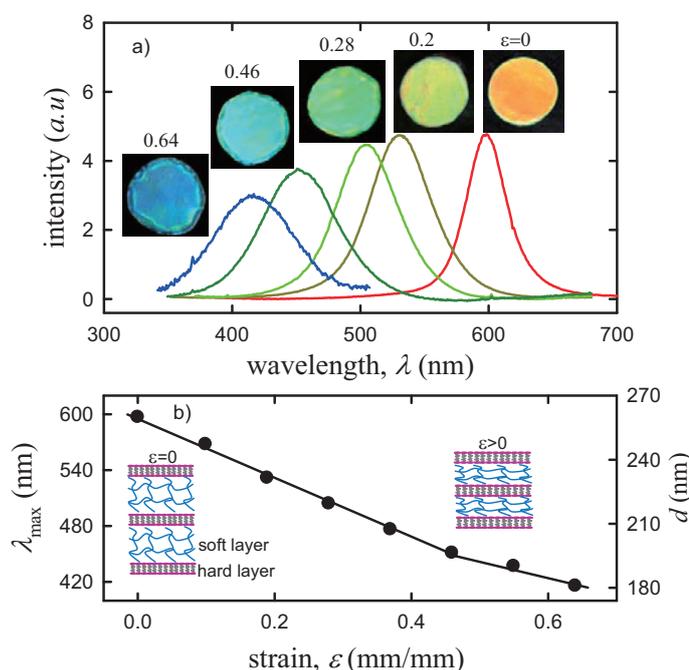


Figure 1. a) Shift of the gel color from red to blue upon gradual increasing of compressive strain (right to left) perpendicular to the lamellar layer and their corresponding reflection spectrum. b) Compressive strain dependence of the wavelength maximum (λ_{\max}) and lamellar distance (d).

大変形した架橋ゴムにおける高次構造形成

(京大化研¹・ニューヨーク州立大²) 登阪雅聡¹・土岐重之²・HSIAO, Benjamin. S²

【はじめに】

架橋した天然ゴムは強度と大きな伸びを併せ持つため、現代文明に不可欠の素材である。しかしながら未だに、大変形時に発揮される強度の起源について、明確な答えは得られていない。一因として、小角X線散乱(SAXS)測定では伸長された試料内の高次構造が蛋白質や酸化亜鉛の散乱により覆い隠され、伸長時の構造解明が困難な事が挙げられる。本研究では、SAXSの経時変化に着目した差分測定により、伸長を加えられた試料中の構造形成過程を検討した[1]。

【実験】

植物由来天然ゴムに含まれる蛋白質等からの散乱を避けるため、化学合成された cis-1,4-polyisoprene を用いた。硫黄、ステアリン酸、酸化亜鉛、加硫促進剤(CBS)を加え、網目鎖密度(ν)の異なる3種類(IR1T, $\nu = 2.31 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$; IR3T, $\nu = 1.76 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$; IR5T, $\nu = 1.49 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$)の架橋体を作製した。厚さ約1mmの試料シートから短冊状の試験片を打ち抜いて実験に用いた。SAXS測定は米国NLSLのX27Cビームラインで行った。卓上型の引張り試験器をビームライン上に設置し、クランプ間距離30mmの試料を100mm/minで変形して所定の伸長比 α で1時間保持し、その間の二次元SAXSパターンを記録した。実験は室温および0℃で行った。

【結果と考察】

伸長比2.5~6.0の範囲で得られたSAXSパターンには、いずれも赤道方向に強度の局在が見られ、繊維軸方向に配向した構造の形成が推察された。更に、ごく僅かな変化を検出するため、伸長停止直後と一定時間経過後のSAXSパターン間で差分を算出した。得られた差分像の例を図1に示す。差分として検出された値はノイズレベルよりは十分に大きいため、実際の構造形成を反映していると考えられる。図1で時間経過と共に大きくなる赤道上の強度は、繊維軸方向に配向した構造が生長している事を示す。同様な挙動は、今回実験した全ての試料に観察された。図2には差分SAXSパターンを円環平均した値 I_{def} を示している。室温でIRが結晶化するのは伸長比4.5以上だが[2]、伸長結晶化の起こらない低伸長の場合も配向構造の生長が顕著に起こっている事が、図2から分かる。この様な生長挙動を示す配向構造の実体については、現在検討中である。

【参考文献】

- [1] M. Tosaka, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* DOI: 10.1002/polb.22290
 [2] M. Tosaka, et al., *Rubber Chem. Technol.* **77**, 711-723 (2004).

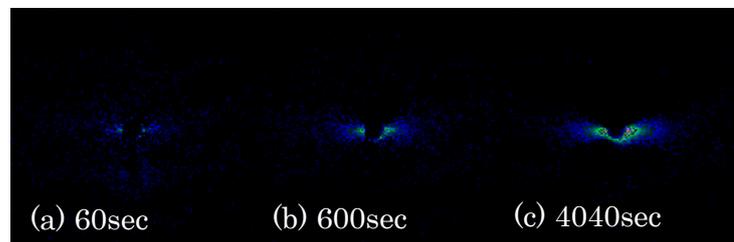


Fig. 1 Differential SAXS images of IR3T stretched to 2.5 times the original length at 0°C.

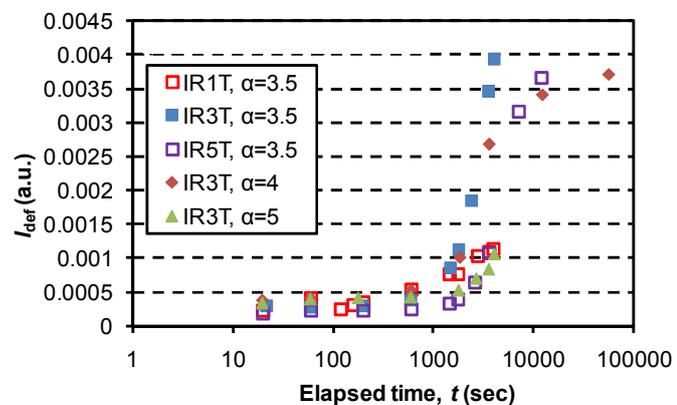


Fig. 2 Circular integration of the differential SAXS patterns, I_{def} , as a function of elapsed time, t at room temperature.

リン脂質部位を有するリオトロピック液晶の合成と外場応答性評価

(東北大 多元研¹・University of Sheffield²) 蟹江 澄志¹, 関口 準二¹, Xiangbing Zeng,²
Goran Ungar,² and 村松 淳司¹

【はじめに】脂質二分子膜は、膜タンパクの保持・イオン輸送・光合成など、機能材料設計の立場から観て実に魅力的な機能を有する。近年、このような脂質二分子膜の機能を活用することにより人工イオンチャンネルの開発、タンパク質固定、生化学的センサーなどを開発する試みが盛んに行われている。こうした試みは、脂質二分子膜に少量の機能性分子を導入することにより達成されており、二分子膜自身が機能性を発現するというより、むしろ二分子膜は単に機能性分子固定用の土台としての役割を担っている。一方、脂質二分子膜の構成成分である両親媒性分子は、ジャイアントベシクルやリポソームなどのソフトマテリアルの形成、セラソームのような有機無機ハイブリッドの構築など、多様な組織構造形成に活用されている。しかしながら、膜自身の機能発現という視点から鑑みると、やはり脂質自身に機能を付与しようという試みは例を見ない。そこで本研究では、サーモトロピック液晶性分子にホスファチジルコリン部位を導入することで、外場によりアクティブな組織構造変化・ダイナミックな応答性を示す人工リン脂質を創製することを目的とした。

【結果と考察】リン脂質部位を有する液晶分子として **L1-L2** を合成した。得られた液晶分子と水を任意の比率で混合し、各サンプルについてリオトロピック液晶性評価および相構造解析を行い、さらに電場応答性を評価した。この際、溶媒揮発によるリオトロピック液晶の組成変化を防ぐため、POM 観察は 2 MPa の高圧条件下にて行った。その結果、**L1a-L2b** のうち **L2a** を除いた全ての液晶分子が、広い温度範囲で水に対してリオトロピックスメクチック液晶性を示した。等方相転移温度は、 $H_2O/L1$ 比および $H_2O/L2b$ 比が増大するにつれ、どちらも徐々に低下する傾向にあることがわかった。 $H_2O/L1a$ は、Fig. 1a に示すように混合比 1.0-1.5 の範囲でレクタングュラーカラムナー (Col_r) 相を形成した。SAXS パターンから電子密度マップを作成し、その構造を精査したところ、**L1a** は楕円体のカラム状組織を形成し、カラム内で二分子膜構造が維持されていることがわかった (Fig. 1b and 1c)。さらに $H_2O/L1a$ は、混合比 2.0 の場合でネマチック (N) 相を示した。これらのリオトロピック N, Col_r, および S_A 相状態において、電場印加による配向制御を試みたところ、いずれの場合も電場応答性を示し、外場によるリオトロピック液晶の配向制御が可能であることが明らかとなった。

【参考文献】

(1) K. Kanie, J. Sekiguchi, X. Zeng, G. Ungar, A. Muramatsu, *Chem. Commun.* 2011, 47, 6885.

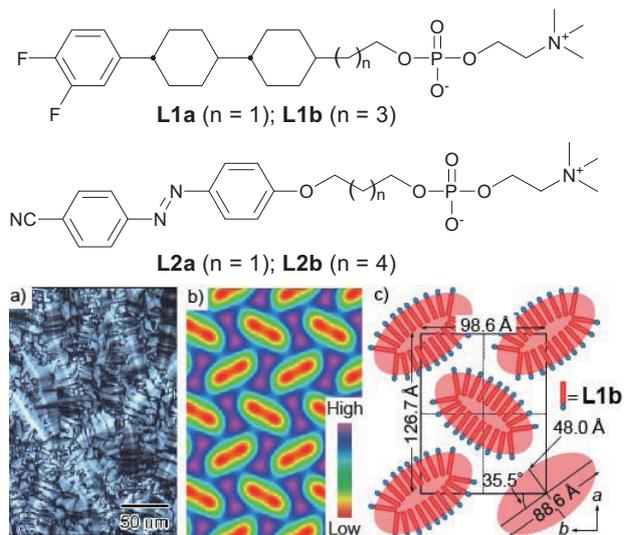


Fig. 1 Col_r/p2gg phase of $H_2O/L1b = 1.5$: a) texture at 40 °C; b) reconstructed electron density map of the Col_r/p2gg phase; c) the best fit model and the schematic arrangement of L1b.

ツイストネマチックエラストマーの形態の選択性と温度依存性

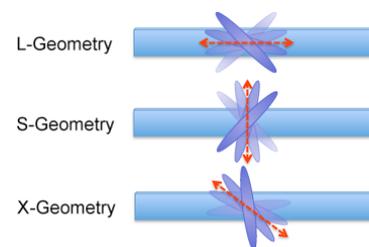
(京大院工) 澤 芳樹、○浦山 健治、瀧川 敏算

(イリノイ大物理) Fangfu Ye

(ケント州立大液晶研) Vianney Gimenez-Pinto, Robin Selinger, Jonathan Selinger

【はじめに】 液晶／ゴムのハイブリッドである液晶エラストマー(Liquid Crystal Elastomers; LCE)は、液晶性とゴム弾性の結合によりマクロな形状(変形)と液晶の分子配向が強く相関するというユニークな特徴をもつ。本研究は、膜の表裏面でダイレクターが連続的に 90° 回転したツイストネマチック配向をもつ LCE(TNE)膜をキラルインプリント法により作製し、リボン状試料の形態に及ぼす温度、幅／膜厚比、ツイスト配向方向の効果について調べ、理論の予測との比較を行った(1)。

【結果と考察】 TNE 膜の中間層の配向方向が長辺(L-geometry)あるいは短辺(S-geometry)と平行になるようにリボン状(長辺約 10 mm、短辺 0.23 もしくは 0.76 mm)に切り出した試料を測定に用いた。また、膜の中間層の配向方向が長辺と短辺のどちらにも平行でないような試料(X-geometry)も測定に用いた。



幅($w = 0.23$ mm)が狭い L-geometry 試料($w/t = 6.5$, t は膜厚)は、中心線周りに振れた有限のガウス曲率をもつ helicoid の形態を示した(Fig. 1 上段)。高温の等方相(367 K)では左巻きの helicoid であったが、ネマチック相では冷却にともない振れが徐々にほどこけて、353K では平坦な形態になった。さらに冷却すると、右巻きの helicoid を形成した(330 K)。一方、幅が広い L-geometry 試料($w/t = 2.2$)は、中心線がらせん状でありガウス曲率がほぼゼロの spiral ribbon の形態を示した(Fig. 1 下段)。spiral ribbon のピッチ長は helicoid の場合と同様に振れ方向の反転を伴う強い温度依存性を示した。また、同等の幅の S-geometry 試料($w/t = 6.3$)のマクロ形態の挙動は L-geometry 試料と同様であるが、振れの向きは逆であった。

X-Geometry の場合は形状異方性によらず spiral ribbon が観察され、helicoid 形成には中間層のダイレクターが長軸もしくは短軸に平行であることが必要であることがわかった。

各形態のピッチ長の温度依存性や理論との比較については当日述べる。

【参考文献】 (1) Sawa, Y., Fangfu, Y., Urayama, K., Takigawa, T., Gomenez-Pinto, V., Selinger, R., and Selinger J., *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 108, 6364 (2011).

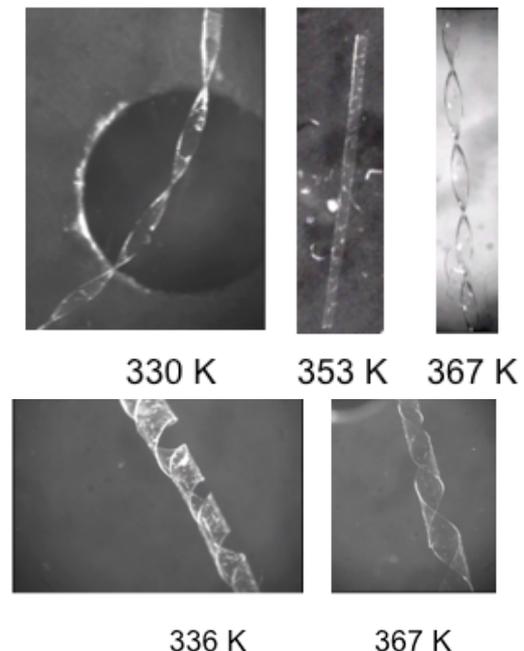


Figure 1. Microphotographs of a narrow (upper) and wide (bottom) TNE ribbons with L-geometry.

空間不均一な易動度を持つポリマーブレンドの相分離シミュレーション

(東亜合成) 飯田優羽、佐々木裕

【はじめに】 高分子ブレンド系の力学、光学応答はその混合状態に大きく影響される。そのため、高分子ブレンド系の混合状態を予測することは重要な課題である。静的な構造は密度汎関数理論により高い精度で予測することができるが、動的な構造は粘弾性相分離[1]など、単純な拡散では説明のつかない現象が報告されている。本研究では、このような動的構造を予測するモデルの一つとして、物質の拡散しやすさを表す易動度が局所的な体積分率に強く依存するモデルを提案する。

【モデル】 本研究では自由エネルギーモデルとして Flory-Huggins-de Gennes モデルを用い、動力学には時間依存 Ginzburg-Landau 方程式[2]を用いた。

$$\frac{\partial \phi_K(r,t)}{\partial t} = \nabla \cdot L_K(r) \left[\phi_K(r,t) \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi_K} \right]$$

ここで、 $L_K(r)$ は位置 r におけるポリマー種 K の易動度である。この易動度が体積分率に強く依存するような現象としてガラス化や絡み合いなどがある。例えばガラス化するような高分子は、ある程度低分子を加えるとガラス化しない(可塑化する)ことが知られている。そこで局所セグメント数 $N(r)$ があるセグメント数閾値 N_c を超えるか否かで、その場所における易動度 $L_K(r)$ を設定することとした。ただし、局所セグメント数は $N(r) \equiv \sum_K \phi_K(r) N_K$ 、セグメント数閾値に達した位置の易動度は $L_K(r) = \gamma L_K^0$ とし、 L_K^0 は閾値に達していないポリマー種 K の易動度、 γ は 1 より小さな定数である。

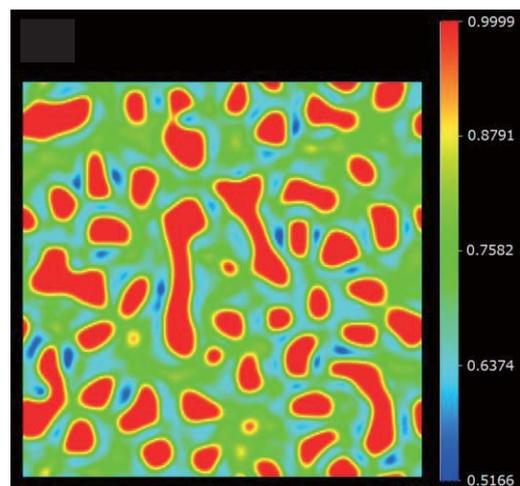
【結果と考察】 A,B,2 成分ポリマーブレンド系に対して上記モデルを適用した。以下に主要なパラメータを示す。

$$\bar{\phi}_A = 0.8, \bar{\phi}_B = 0.2, N_A = 10, N_B = 20, L_A^0 = L_B^0 = 1.0, \\ \chi_{AB} = 1.0, N_c = \sum_K \bar{\phi}_K N_K, \gamma = 1/1024. \text{ 初期状態は、}$$

一様混合状態からわずかにガウスノイズを与えて作成した。通常モデルであれば、少量成分が島を形成するが、このモデルでは粘弾性相分離同様に最初に大量成分が島を形成(図 1)し、十分な時間を経て通常相分離構造へと変化する。当日は、詳細な議論や流体力学効果の影響について発表する予定。

【参考文献】

- (1) Tanaka, H.; Araki, T. *Phys.Rev.Lett.* **1997**, *78*, 4966-4969.
- (2) 太田隆夫: “界面ダイナミクスの数理”, 日本評論社(1997)



【図 1】 本モデルで得られた相分離構造。色は A 成分の体積分率を表す。

高分子系における液体-液体相転移

京大院工 慶大理[‡] ○竹中幹人、千葉文野[‡]、和泉英二、泉竜太

Liquid-Liquid Phase Transition in Polymer melts

○Mikihito Takenaka,[‡]Ayano Chiba, Eiji Izumi, and Ryuta Izumi

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University,

[‡]Faculty of Science and Technology, Keio University

1. はじめに

1950年代より、高分子の溶融体において、液体-転移が存在するという報告¹⁾が成されて以来、その存在について、多くの議論があった。Boyerらは、熱容量、体積熱膨張率、粘度の温度依存性から液体-液体相転移の存在を支持している²⁾。これに対して、この転移はいわゆる相転移と呼べる様なものではなく、動的な性質のゆるやかな変化が起こっているだけであるという事を主張しているグループ³⁾もある。

しかし、近年リン、水、亜リン酸トリフェニルなどにおいて液体状態において異なる状態が存在し、その異なる状態間において相転移が見られる事が報告されている。リンにおいては高温高压 (1050°C, 1.0GPa) において4原子からなるピラミッド構造の液体からポリマー構造の液体へと1次相転移するという事がX線回折によって明らかにされた⁴⁾。また、亜リン酸トリフェニルにおいては液体-液体相転移のダイナミクスが観測され、そのダイナミクスにおいて核生成成長とスピノーダル分解過程が観測されている⁵⁾。そこで、本研究においては、メタクリル酸エステル系ポリマーにおいて、様々な物性の測定から液体-液体相転移が起こる可能性の検討を行い、以前の報告とは異なり、2次相転移的な液体-液体相転移が起こることを示す。

2. 実験

試料としてはポリメタクリル酸プロピル (PPMA) を用いた。重量平均分子量は 1.5×10^5 である。PPMA の液体-液体相転移の挙動を明らかにするために、局所構造の変化を調べるために 50°C~200°C において広角 X 線散乱 (WAXS) 測定を行った。さらに、相転移に伴う臨界現象の有無を確認するため、100°C~170°C における 10nm~100nm オーダーの密度揺らぎの測定を行った。散乱実験は SPring-8 の BL45XU にて行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に PVT 曲線から見積もられた等温圧縮率を温度に対してプロットしたものを示す。ガラス転移温度 $T_g=52^\circ\text{C}$ に加えて $T=140^\circ\text{C}$ 付近に傾きの不連続が観測され、何らかの2次相転移が $T=140^\circ\text{C}$ 付近で起こっている事が示唆される。DSC においても $T=140^\circ\text{C}$ 付近に変曲点が観測され、等温圧縮率と同様な事が示唆された。そこで、高分子鎖の局所的な構造においてこの転移に対して対応した構造の変化が観測されるかを WAXS によって調べた。その結果、低温において観測された3つのピークのうち、 $q=7.5\text{ nm}^{-1}$ 付近のピークが $T=140^\circ\text{C}$ において消失する現象が見られた。これらの結果により $T=140^\circ\text{C}$ 付近において局所的な構造の変化に伴う2次相転移が起こっている事が示され、これはポリメタクリル酸プロピルにおいて液体-液体相転移が起こっている事が明らかになった。

もし、2次相転移が起こっているのであれば、臨界点が存在し、臨界現象が観測されるはずである。そこで、SAXS により、密度揺らぎの長距離相関の温度依存性を測定をすることによって、臨界現象に関して調べた。散乱強度の逆数を波数 q の二乗に対してプロット (OZ プロット) すると、直線領域が観測され、二成分液体の臨界点近傍の濃度揺らぎからの散乱関数を記述する Ornstein-Zernike 型に従う事がわかった。このプロットから、密度揺らぎの相関長 ξ と $q=0$ における散乱強度 $I(0)$ を求めることができる。もしこの臨界現象が平均場理論に従うとすると、 ξ^2 と $I(0)^{-1}$ は温度と直線関係になり臨界温度において 0 になる。Fig.2 に ξ^2 と $I(0)^{-1}$ の温度依存性を示す。 ξ^2 と $I(0)^{-1}$ は温度と直線関係になり、同じ温度において 0 になっているのがわかる。この臨界現象は、液体-液体相転移に伴う臨界現象であると考えられる。

4. 結論

以上の事より、ポリメタクリル酸プロピルにおいては2次相

転移による液体-液体相転移が起こっている事が明らかになった。この転移は側鎖と主鎖における相互作用や側鎖の立体障害が原因となって起こっていると考えられる。そのため、多くの液体-液体相転移を引き起こすものと異なり、比較的穏やかな温度圧力で起こるものと考えられる。

文献

- 1) T.G Fox and P.J. Flory, J.Appl. Phys., 21, 581 (1950).
- 2) R.F Boyer, J.P. Heeschen, and J.K. Gilham, J.Polym.Sci.Polym. Phys. Ed., 19, 13 (1981).
- 3) S.S.N.Murthy, J.Polym.Sci.Polym. Phys. Ed., 31, 475 (1993).
- 4) Y. Katayama, et al., Nature, 403, 170 (2000).
- 5) H. Tanaka, Phys. Rev. E 62, 6968 (2000).

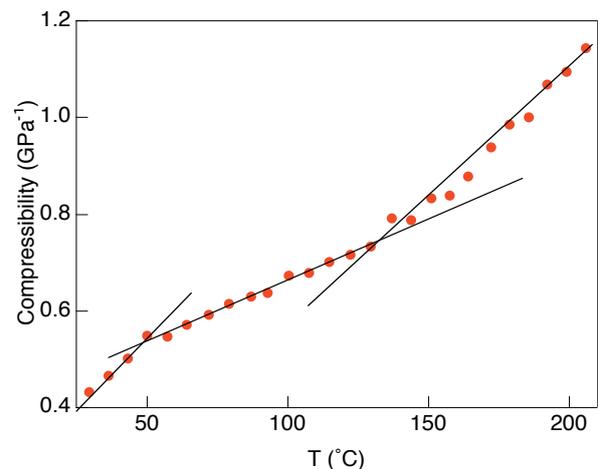


Fig.1 Temperature dependence of compressibility for PPMA.

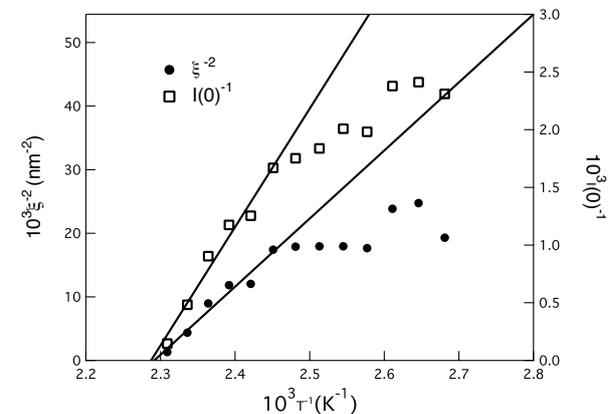


Fig. 2 Temperature dependence of ξ^2 and $I(0)^{-1}$.

Ring Polymers in Melts and Solutions

(九大物理) 坂上貴洋

【はじめに】

線形鎖と環状鎖との大きな差異として、トポロジーに起因する効果がある。環状鎖のトポロジーは鎖の合成の段階で決まってしまう、それは数学的には不変量として表現される。この拘束は、鎖を切断しない限り半永久的につきまとうが、これが最も顕著に表れるのは、濃厚溶液であろう。

自明な結び目のリングを多数、互いに絡み目のないよう溶液中に用意し、そこから溶媒を除去すると、結び目も絡み目もなしの環状鎖濃厚溶液となる。線形鎖の濃厚溶液では、排除体積効果は遮蔽され、鎖は理想的な振る舞い（鎖の空間的サイズを R 、鎖長を N とすると、 $R \sim N^{0.5}$ ）をすることはよく知られている。環状鎖の濃厚溶液でも、排除体積効果は同様に遮蔽されるが、周囲のリングと絡み合うことなく、すべてのリングが $R \sim N^{0.5}$ の理想的振る舞いをすることは有りそうに思えない。ここでは、排除体積効果が遮蔽される結果、トポロジ的な拘束が浮き彫りになると思われる。

1986年に Cates と Deutsch は、非常に簡単な考察に基づいた平均場理論から、濃厚環状鎖溶液では、鎖のサイズは $R \sim N^{0.4}$ とスケールするという仮説を提案した⁽¹⁾。この仮説は、その後のシミュレーションにより支持されてきたが、より最近のシミュレーションでは N が大きな長鎖では、 $R \sim N^{1/3}$ の所謂"compact statistics"の結果が報告されている。近年の高分子合成、分離技術の進歩により、高純度の環状鎖の濃厚溶液の調整が可能となり、実験面からも関心が高まっている。

【結果と考察】

ミクロな分子模型から出発し、トポロジーの効果を厳密に記述するのが究極の目標であろうが、これには多くの困難が伴い容易ではない。ここでは、物理的考察に基づいた現象論的な理論の構築を試みる。ちょうど、高分子濃厚溶液のレオロジーの研究において、管模型やレプテーションのアイデアが絡み合いの効果を表現するのに重要であったのと同じように、トポロジカルな拘束効果をうまく表現する方法を考えたい。そのために、次の点に注目する。

「ある種のトポロジカルな拘束は、実効的な排除体積効果として表現され得る。」

例えば、充分細かいが、互いにすり抜けることは禁止されている二つのリングが接近すると、トポロジーを保存するために反発力が生ずるとするのは、直感的にもわかりやすい。これを濃厚系で表現するために、トポロジー由来の体積分率という量を導入し、理想気体の状態方程式に分子の排除体積の効果を取り入れたのと同じように、van der Waals の理論に組み込んで平均場理論を構築した⁽²⁾。これは、Cates・Deutsch の理論を修正、一般化したものとして見ることができ、環状鎖のサイズスケリングや、その他の空間構造について、現在までに報告されている数値シミュレーションの結果をうまく説明する。

【参考文献】

- (1) M.E. Cates and J.M. Deutsch, *J. Physique* **47**, 2121 (1986).
- (2) T. Sakaue, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 167802 (2011).

過冷却液体に潜む秩序とガラス転移・結晶化

(東京大学生産技術研究所) 田中 肇

【はじめに】

ガラス転移現象そのものは、コロイド・高分子等のソフトマター・金属・半導体・酸化物・有機物等に普遍的に見られる液体状態から非エルゴート状態への転移現象であり、その研究の歴史はきわめて長い。しかし、そのスローダイナミクスの機構、普遍性の起源、ガラス形成能の制御因子等に関しては、未だに満足のいくレベルでは解明されていない。ここでは、ガラス転移を「結晶化に対するフラストレーション」として捉える我々のアプローチ(1-3)について紹介させて頂くとともに、動的なガラス転移現象の背景にある秩序変数について議論する。

【結果と考察】

我々は、ガラス転移において、結晶化が基本的な秩序化であると考えているので、バルク金属ガラス分野等で重要なガラス形成能の制御因子がフラストレーション強度により決定されるという簡単なシナリオを提示してくれる(3)。この問題は、結晶化が「純粋に」運動学的に回避されることを前提とした従来のフラストレーション・モデル、その他のガラス転移のモデルでは容易には扱えないことを強調しておく。

実際、我々の数値シミュレーションにより、エネルギー的、幾何学的フラストレーションの双方の場合に関して、過冷却液体中に実際に結晶的中距離秩序が出現し、過冷却度の増大と共にその特徴的な大きさが理想ガラス温度に向かって臨界発散的に増大することが示された(3-7)。また、このボンド配向秩序は、結晶核形成においても極めて重要な働きをすることが明らかとなった(8)。このことは、従来の結晶化を密度場の並進的秩序化として捉える立場の理論では説明できず、結晶化の理論的記述においてもボンド配向秩序がきわめて重要な役割を演じることを示している(9)。我々は、ガラス転移現象は、並進秩序化が阻害された上でのボンド秩序化へのフラストレーションとして理解できると考えている(9)。

【参考文献】

- (1) H. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L207 (1998); *J. Chem. Phys.* **111**, 3163, 3175 (1999); *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 3371, 3385, 3396 (2005).
- (3) H. Shintani and H. Tanaka, *Nature Phys.* **2**, 200 (2006); *Nature Mater.* **7**, 870 (2008).
- (4) T. Kawasaki, T. Araki, and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 215701 (2007); T. Kawasaki and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 185701 (2009).
- (5) K. Watanabe and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 158002 (2008).
- (6) H. Tanaka, T. Kawasaki, H. Shintani, and K. Watanabe, *Nature Mater.* **9**, 324 (2010).
- (7) K. Watanabe, T. Kawasaki, and H. Tanaka, *Nature Mater.* **10**, 512 (2011).
- (8) T. Kawasaki and H. Tanaka, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **107**, 14036 (2010); *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 232102 (2010); J. Russo and H. Tanaka, to be published. .
- (9) H. Tanaka, *J. Stat. Mech.* **2010**, P12001 (2010); *Euro. Phys. J. E*, to be published.

General View on Solvation in Water and Simple Liquids

(岡山大学大学院自然科学研究科) 甲賀研一郎

Solubility of hydrophobes in water is very low, but the low solubility itself is not particularly special. There are many pairs of fluids that do not mix. What makes the solvation of nonpolar molecules in water interesting is that the solvation is actually energetically favorable but is entropically so unfavorable that the net solvation free energy is large and positive [1]. This is thermodynamically equivalent to that the solubility becomes even lower as the temperature is raised. This temperature dependence of solubility is well known for noble gases and many hydrocarbons in water at low temperatures.

Microscopic mechanisms of the negative solvation enthalpy of the hydrophobic hydration have long been discussed. Several studies, however, have noted that thermodynamic properties of pure water such as the density maximum at 4°C are the key to understand the hydrophobic hydration [2]. This is consistent with earlier observations that the solvation thermodynamic quantities such as the solvation energy, enthalpy, and entropy are strongly dependent on whether pressure is fixed or volume is fixed in the solvation process [3]. We have demonstrated that under a fixed-volume condition, the solvation of Lennard-Jones (LJ) particles in the LJ solvent is of hydrophobic character in a large region of the solute-solvent interaction parameter space [4]. Here, properties of water as a solvent of nonpolar solutes are compared with those of simple liquids. As shown in Fig. 1, variations of the solvation free energy μ^* of an LJ solute particle in the σ^* , ϵ^* plane for the LJ solvent and water are qualitatively similar to each other. However, the solvation diagrams, which show domains of different types of the solvation, are significantly different as illustrated in Fig. 2. It is shown that this difference comes from smallness of the thermal pressure coefficient of water.

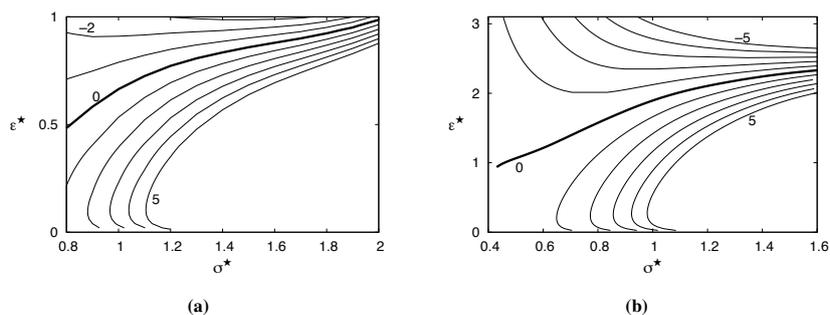


Fig. 1 Contours of μ^* / kT .
(a) LJ solute in LJ solvent,
(b) LJ solute in water
(TIP4P/2005). σ^* , ϵ^* are
dimensionless solute-solvent LJ
size and energy parameters.

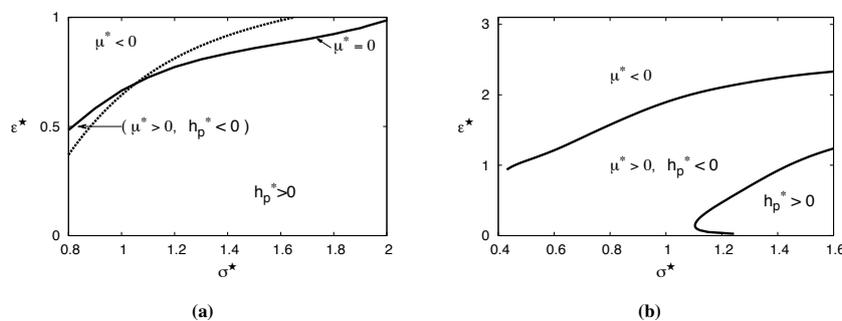


Fig. 2 Solvation diagrams for
LJ solutes in (a) LJ solvent
and (b) water.

- [1] B. Widom, P. Bhimalapuram, and K. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3085 (2003).
- [2] S. Garde, A. E. Garcia, L. R. Pratt and G. Hummer, *Biophys. Chem.*, **78**, 21 (1999).
- [3] N. Matubayasi, L. H. Reed and R. M. Levy, *J. Phys. Chem.*, **98** 10640 (1994).
- [4] M. Ishizaki, H. Tanaka and K. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2328 (2011).

混合溶媒中における荷電コロイド間相互作用

(京大理) 岡本隆一*, 小貫明

【はじめに】

混合溶媒中においては塩濃度、温度、溶媒組成を変化させることにより荷電コロイド間相互作用をコントロール出来る。水-有機溶媒混合溶媒においては、イオン1個あたりの溶媒和自由エネルギーは多くの場合熱エネルギー $k_B T$ を大きく超え、溶媒組成にも大きく依存する。従来の混合溶媒中における荷電コロイド間相互作用の理論的研究においては、溶媒和相互作用が無視されてきたが、我々はこの効果を取り入れたモデルを構築し、コロイド間相互作用を調べた。

【結果】

通常コロイド表面は、溶媒のどちらか一方に対して(もう一方に比べて)親和性を持つため、コロイド周囲は溶媒組成が不均一になる。この不均一性のためにコロイド間には引力が働く。したがって単純化するとコロイド間相互作用は、この引力とクーロン相互作用(斥力)の競合となる。一般にはイオンと溶媒の溶媒和相互作用のために、二つの力を独立なものとして扱うことは出来ない。我々はイオンの選択的溶媒和を考慮した Ginzburg-Landau モデルに基づいて、2個の荷電コロイド間に働く力を調べた。まず線形解析を行ったところ、二つの特徴的長さがあらわれた。これらは、溶媒和相互作用を無視した場合には Debye 長 κ^{-1} および溶媒の相関長 ξ に一致する。 $\kappa\xi$ が大きく(小さく)なると相互作用は引力的(斥力的)になる(正確にはコロイド表面の電荷密度、溶媒親和性にも依存する)。また非線形効果として、水-有機溶媒混合系においてはイオンの溶媒選択性は非常に大きく、少量の親水性塩を加えた場合に溶液の相挙動を大きく変化させる¹。そのような状況下では、塩無しならば一相状態となるような温度、溶媒組成であっても、塩添加によりコロイドまわりで相分離がおり、コロイド間に強い引力が働く(図1左)。一方、カチオンが親水性、アニオンが疎水性であるような塩の場合、力が振動減衰的になりうることも線形理論の結果からわかった(図1右)。

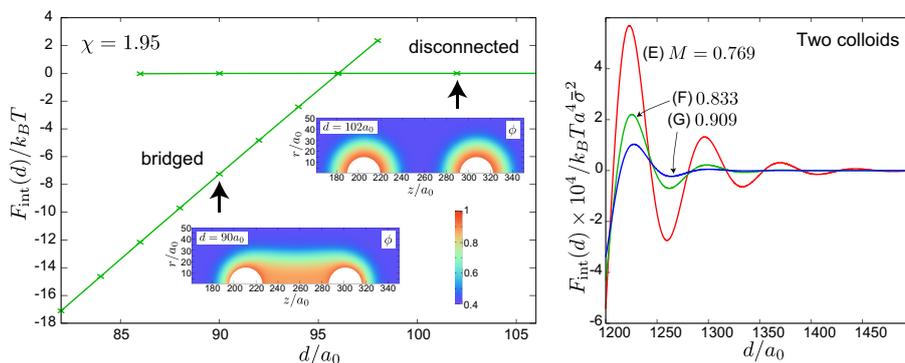


図 1: コロイド間距離 d vs 自由エネルギー F_{int} 。左図: 親水性塩の場合の数値計算。塩の効果により、コロイドが水によって”濡れた”結果、強い引力が働く。右図: カチオンが親水性、アニオンが疎水性の場合の線形解析の結果。力は振動減衰となる。

【参考文献】

- [1] R. Okamoto and A. Onuki, Phys. Rev. E **82**, 051501, (2010).

*Email: okamoto_r@sphys.kyoto-u.ac.jp

ガウス型ポテンシャル液体のガラス転移

(筑波大数理物質科学研究科・物理学専攻) 宮崎 州正、池田昌司

【はじめに】

最近、粒子どうしが重なれるほど弱い斥力を持つ液体、いわゆる柔らかい相互作用系が関心を集めている。その熱力学的・動的振舞いは、通常の強い短距離斥力を持つ液体系に比べて、多彩で豊かな振舞いを示すことが知られている。例えば、固液共存温度が密度の増加とともに減少する現象やリエントラント転移などは、代表的な特徴である。このため柔らかい相互作用系は、ソフトマター物理の観点から興味深い系であるが、同時にガラス転移研究の格好のモデル系でもある。今までのガラスのシミュレーションのモデルはほぼ例外なく、短距離斥力の特徴づけられる「普通」の液体ばかりであった。そのため、それらの系のシミュレーション結果は、定性的にはどれも似通っており、そのことが、ガラス転移理論の **critical** な検証を難しくしていた。柔らかい相互作用系のように、定性的に全く異なるポテンシャル系を調べることは、このような状況を打開する可能性がある。それだけではない。相互作用が柔らかく、かつ密度が高い系では多くの粒子が重なり合っている、即ち長距離相互作用系であると言える。言い換えれば、柔らかい高密度液体は、平均場的な系でもある。我々はその最も単純なモデルである、ガウス関数型の相互作用、ガウスコア模型(GCM)のガラス転移をシミュレーションにより調べた。

【結果と考察】

MDシミュレーションの結果、GCMのガラス的挙動について、いくつか興味深い結果を得た(1,2)。第一点目は、高密度のGCMが単一成分であるにもかかわらず、ガラス化した点である。通常ガラス転移の数値的研究においては、結晶化を阻害する目的で、粒子の大きさに分散性を持たせたり、二成分系を調べるのが常識であった。そのため系の定量的な解析は複雑となっていた。GCMは単純なポテンシャルでかつ単成分系である点で、最もクリーンなガラス模型と言えよう。第二点目は、その動的性質が、今までのモデルガラス系と比べて、モード結合理論の予想と非常によく一致する点である。モード結合理論はガラス転移の一種の平均場理論と呼ばれているから、我々の結果は、GCMが確かに平均場的であることを示している。さらに、平均場的な系では、臨界的な揺らぎ(ガラス転移では動的不均一性と呼ぶ)が抑えられる筈である。我々は、非ガウス因子やストークスアインシュタイン則の破れなどを調べ、通常ガラスモデル系に比べて、動的不均一性ははるかに小さいことを示した。以上の結果は、未だ成立していないガラス転移の平均場描像の確立に向けて、大きなステップとなると思われる。

【参考文献】

- (1) A. Ikeda and K. Miyazaki, Phys. Rev. Lett. 106, 015701 (2011)
- (2) A. Ikeda and K. Miyazaki, arXiv:1105.5776; *J. Chem. Phys.* (in press); arXiv:1104.3426

ヘテロな脂質膜界面におけるナノコロイド挙動

(北陸先端大マテリアル) 濱田勉、森田雅宗、宮川真紀代、Le Thi Minh Phuc、高木昌宏

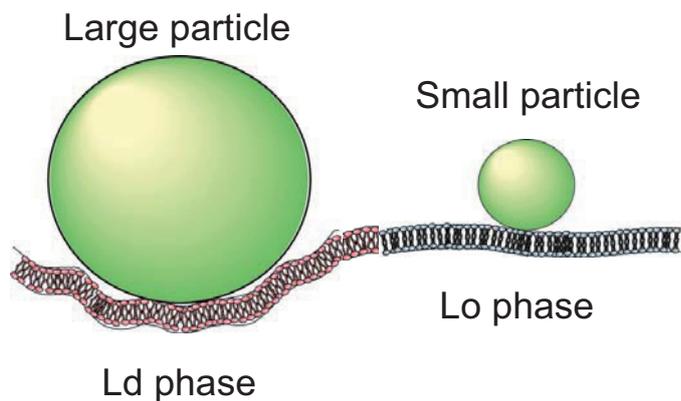
【はじめに】

近年、ナノテクノロジーの発展に伴い、ナノ粒子の産業・医療分野への展開が進められている。しかし、ナノ粒子の生体に対する毒性はよく分かっていない。ナノ粒子が細胞表面に吸着し細胞内部に取り込まれることが報告されており、ナノ粒子と細胞表面(脂質膜)の相互作用メカニズムの解明は重要な課題である。これまでに、DLVO エネルギー的観点から、ナノ粒子の表面加工に関する研究開発が多く行われているが、ソフトマターとしての脂質膜界面の影響に関してはほとんど研究が進んでいない。

脂質多成分系である細胞膜は、相分離によるドメイン構造を形成し、効率的なシグナル伝達を行っている。すなわち、ヘテロな流動性分布を備えた界面構造が、膜の物質認識機能と関わっている。我々は、このヘテロな脂質膜界面と物質・分子との相互作用機構を理解するため、多成分ベシクルを用いた物質の膜局在解析を進めている(1)。今回、相分離膜界面におけるナノ粒子挙動の観察実験を行った。

【結果と考察】

不飽和脂質 DOPC、飽和脂質 DPPC、コレステロールによりベシクルを形成した。脂質の混合比を調節することで、Liquid-order(Lo) / Liquid-disorder(Ld)相分離と Solid-order(So) / Liquid-disorder(Ld)相分離の膜界面を形成した。半径 25~500nm のポリスチレン粒子を加え、相分離ベシクルとの相互作用を光学顕微鏡により観察した。結果、粒子サイズに依存して、膜面上でのコロイド局在が変化することを見いだした。Lo/Ld 相分離膜の場合、小さいサイズのコロイドは Lo 相に、大きいサイズのコロイドは Ld 相に選択的に局在した。So/Ld 相分離膜の場合、コロイドはサイズに依存せず So 相に局在した。コロイドが吸着する際の膜の自由エネルギー変化を考えることで、メカニズムを議論する。



【参考文献】

(1) T. Hamada, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 170-173 (2010).

荷電コロイド結晶沈降過程の粗視化モデルによるシミュレーション

名古屋市立大学 奥藪 透、村井雅子、山本政彰、豊玉彰子、山中淳平

【はじめに】 荷電コロイド粒子は、それらの間に働く強い静電反発力により、溶媒中に安定に分散し、剛体球系に比べて非常に低い粒子密度で結晶化する。分散媒中に pH 勾配 [1] や温度勾配 [2] などを与えることにより結晶化を制御でき、それらを利用して cm オーダーの巨大な単結晶を作ることが可能である。結晶の格子面間隔は 100 nm のオーダーであり、可視光のブラッグ回折により虹彩色を示す。また、コロイド結晶をゲルによって固め [3]、力学的な変形を加えることによって光学特性を変化させることができ、やわらかいフォトニック結晶としての応用が期待されている。

荷電コロイド結晶を重力場中に置くと、鉛直方向に格子歪みが生じる。初期に一様な粒子密度の分布が、重力下で不均一な分布へ時間変化する様子、すなわちコロイド結晶の沈降過程は、分光学的な手法により実験的に観察できる。それによれば、沈降平衡での粒子密度プロファイルの特徴的長さは、剛体球系などの場合に比べて極端に大きい。これは、結晶に限らず荷電コロイドの液体状態においても観察されており [4]、荷電系に特有の現象である。

荷電コロイド粒子間の相互作用は、Yukawa 型のポテンシャル（遮蔽されたクーロンポテンシャル）により良く近似できることが、計算機シミュレーション [5] や密度汎関数理論 [6] によって示されている。我々は、Yukawa ポテンシャルにより相互作用する粒子系の結晶状態における粗視化された連続体モデルを構築し、沈降過程の粒子密度プロファイルの時間発展に関するシミュレーションを行った。

【結果と考察】 図 1 に粒子濃度分布の時間発展に対するシミュレーション結果と実験結果の比較を示す。両者の一致は良好である。特に、塩濃度の高い方でよく一致する。これは、Yukawa 系が塩濃度が高い場合により近似となることと整合している。

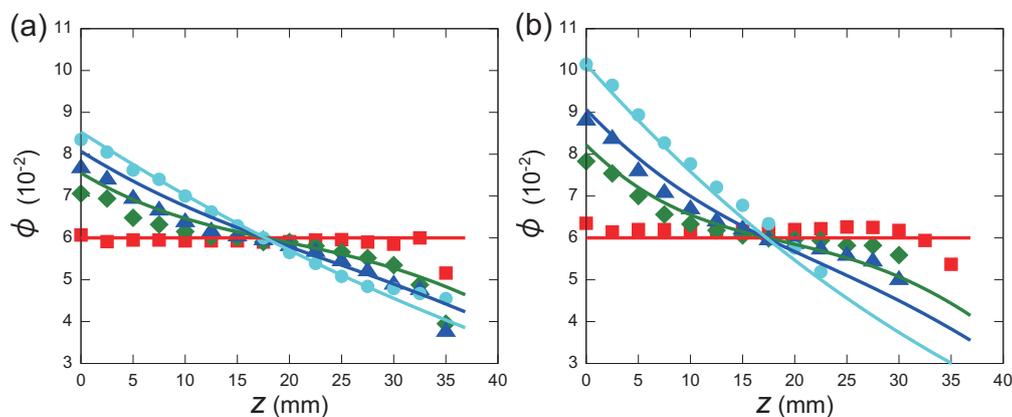


図 1: 塩濃度 $c_s = 10 \mu\text{M}$, Lindemann ratio $\delta_L = 0$ (a) および $c_s = 15 \mu\text{M}$, $\delta_L = 0.15$ (b) に対する粒子の体積分率 $\phi(z, t)$ の時間変化。 z は鉛直方向の座標、 t は時間を表す。シンボルは実験データで $t = 0$ (squares), 2 (diamonds), 4 (triangles), 13 (circles) days に対する分布を表す。実線はそれらに対応するシミュレーションによる結果である。

【参考文献】

- [1] J. Yamanaka et al., J. Am. Chem. Soc. **126**, 7156 (2004).
- [2] A. Toyotama et al., J. Am. Chem. Soc. **129**, 3044 (2007).
- [3] A. Toyotama et al., Langmuir, **25**, 589 (2009).
- [4] M. Raša, A. P. Philipse, Nature **429**, 857 (2004).
- [5] M. Robbins, K. Kremer, and G. S. Grest, J. Chem. Phys. **88**, 3286 (1988).
- [6] R. van Roij, M. Dijkstra, and J.-P. Hansen, Phys. Rev. E **59**, 2010 (1999).

流体力学的同期現象のミニマルモデル

(東北大学大学院理学研究科) 内田 就也

(Oxford 大学 Rudolf Peierls 理論物理学センター) Ramin Golestanian

【はじめに】

大腸菌やゾウリムシのような水中を泳ぐ単細胞生物は、鞭毛のバンドリングや繊毛のメタクロナル波など、運動器官の同期現象を利用して推進を制御している。これらの同期現象は流体力学相互作用によって誘起されると考えられるが、その機構は Taylor の先駆的研究から 60 年が経つ今なお十分には理解されていない [1]。我々はこれらの流体力学的同期現象のミニマルモデルとして、剛体球と駆動力からなるシンプルな回転子モデルのダイナミクスを解析した [2]。

【結果と考察】

粘性流体中で、任意形状の軌道上を任意の周期的駆動力を受けて回転する剛体球の集団について、それらが同期するための必要十分条件を導いた。従来、鞭毛や繊毛が同期するためにはそれらの持つ柔軟性が必須であると考えられてきたが、我々の解析はこの見方を覆し、駆動力の周期的変調がむしろ重要な要素であることを示す。また我々は、2つの回転子の位相差の非線形ダイナミクスを記述する有効ポテンシャルを導出し、位相スリップや位相ロッキングなど、鞭毛系の実験で見られているような動的現象が起きる条件を明らかにした。この回転子の多体系は、一様同期状態、伝播波、乱流的らせん波、フラストレート状態など多様な時空パターンを示し、バクテリアカーペットのようなマイクロ流動デバイスの制御に応用できる可能性がある。また駆動力のランダムな分布は集団的な同期・非同期転移を引き起こすが、これは従来の結合振動子系の平均場理論(蔵本モデル)では説明できないスムーズな転移であり、長距離相互作用系に特有の空間ゆらぎの効果と考えられる [3]。蔵本モデルを拡張した自己無撞着場理論によってゆらぎを扱う試み [4] を紹介すると共に、一般の集団同期現象に見られる長距離相互作用の重要性について論じる。

【参考文献】

- [1] For a review, see: R. Golestanian, J. M. Yeomans & N. Uchida, *Soft Matter* 7, 3074 (2011).
- [2] N. Uchida & R. Golestanian, *PRL* 104, 178103 (2010); *PRL* 106, 058104 (2011).
- [3] N. Uchida & R. Golestanian, *EPL* 89, 50011 (2010).
- [4] N. Uchida, *PRL* 106, 064101 (2011).

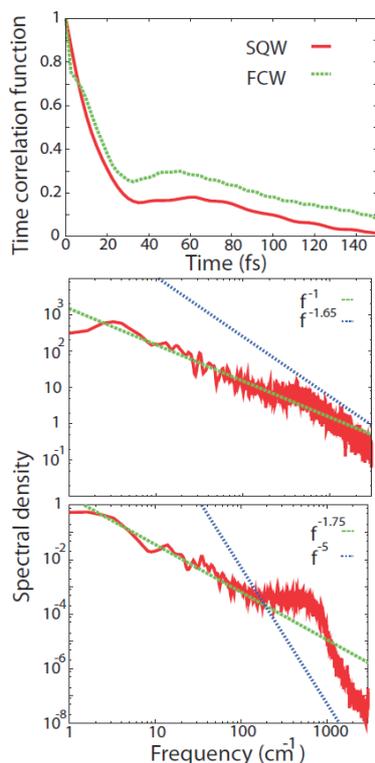
Semiquantum Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water

○金 賢得¹, 安藤 耕司¹

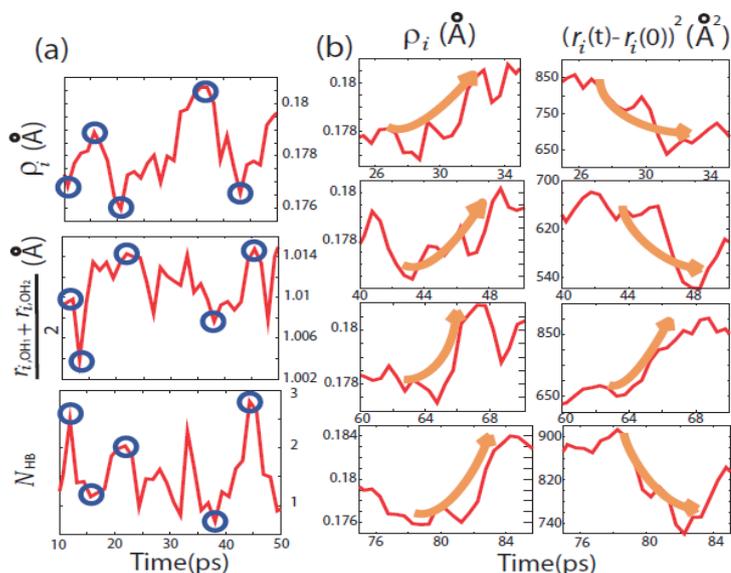
¹京大院理

kim@kuchem.kyoto-u.ac.jp

水素結合系やプロトン移動反応について、プロトンの量子性を適切に考慮しながら現実的な分子シミュレーションを行うには多くの技術的困難が伴う。数値的に正確な量子力学計算では、自由度の数が増すにつれ計算コストが指数関数的に増大し、凝縮系の数値実験は実質的に不可能となる。一方、これまで多くの半量子的数値実験では、精度を上げると理論が複雑になって計算コストも増大し、応用の可能性が狭まっている。我々は、現実的に興味ある化学現象への応用を可能にし、かつ従来の半量子的数値実験の主な結果を再現できる新しい半量子的数値実験法を開発した。本手法は、水中の水素量子波束の拡がりを表す自由度を含めて位相空間を概念的に拡張し、その運動方程式を導出したことで始めて可能となった。[*J. Chem. Phys.*, **131**, 064501 (2009)] これは量子波束の方法を水という凝縮系で実現することに成功した最初の例である。今回開発された手法では、量子波束の効果が他の古典自由度と同じ形式（運動方程式）として組み込まれているため、計算コストが古典の計算コストとあまり変わらず（CPU時間で約19%増程度）、さらに従来の分子力学シミュレーションに適用できた多くのテクニックがほぼそのまま適用可能である。本発表では、水中の水素結合ネットワークの構造や組換えダイナミクスに水素量子効果が与える影響を議論したい。[*J. Chem. Phys.*, **132**, 164507 (2010)]



【左図】 ある水分子の周りの水素結合数 $N_{HB}(t)$ の時間相関関数とそのパワースペクトル。水素の量子効果により水素結合の記憶は急速に消失する。またそのパワースペクトルは完全な $1/f$ の形をしており、古典におけるパワースペクトルと全く異なる。これは量子効果により水素結合がより複雑化しマルチタイムスケール化したことを示している。



【右図 a】 水素量子波束の非局在化は水分子内の OH 長やその周りの水素結合数と強い相関をもっている。【右図 b】 水素結合ネットワークの大きな組換え変動には必ず水素量子波束の非局在化が伴う。

化学で創る人工細胞 —ベシクルの自己生産と DNA の自己複製の連動—

(東京大学・院総合・複雑系生命システム研究センター) 菅原 正

【はじめに】生命の起源を物質の側から探る上で、人工細胞モデルの構築は有効なアプローチであり、近年注目を集めている。細胞の増殖に必要なダイナミクスは、内部の情報物質の増幅と境界の再生産であり、すでに我々は、ジャイアントベシクルの自己複製系を発表している(1, 2)。また最近、脂質二分子膜からなる中空の構造体であるベシクル内で PCR を行うことで、DNA の増幅が起こることがわかった(3)。しかし、ベシクル内部での情報分子 (DNA/RNA) の複製と、ベシクルそのものの自己生産を化学的に連動させることは、未解決の課題であった。

【結果と考察】

リン脂質と膜分子再生産に関与する膜分子からなるハイブリッドな膜組成を用意し、ベシクル内に DNA 重合酵素、鋳型 DNA (1229 bp) を含む PCR 溶液を内封し、2 段階からなる温度昇降プロセスを行ない、ベシクル内で DNA の増殖が起こることを確認した。さらに、PCR 後のベシクルに、膜分子 V の前駆体 V* の溶液を添加し、その後起こるダイナミクスを顕微鏡で追跡したところ、内水相で DNA が増幅したベシクルは、V* 添加直後から複数のベシクルに分裂することを見出した (対照実験あり)。さらに、分裂したベシクルの内水相が強い蛍光を放つことより、増幅した DNA が、娘ベシクルに分配されていることが明らかになった。以上の結果は、ベシクル内で複製したポリアニオンである DNA が、カチオン性膜分子を含むベシクル膜の内表面に局在化することで、外水相から膜に溶けこんだ双頭カチオン性膜分子前駆体と相互作用し、触媒による膜分子への加水分解を促進したことを示唆する。その結果、DNA の局在化した付近からベシクルの肥大・分裂が起こり、分裂したベシクルへの DNA の分配が達成されたと解釈される(3)。これは、Szostak らが提唱した人工細胞モデルが構築されたことを意味している。ベシクル内の欠損物質を補充する分子輸送系を組み込むことで、繰り返し増殖し環境による淘汰を受けうる人工細胞が実現すると期待される(5,6)。

【参考文献】

- (1) K. Takakura, T. Toyota, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 8134, (2003), K. Takakura, T. Sugawara, *Langmuir*, 20, 3832 (2004)
- (2) T. Toyota, K. Takakura, Y. Kageyama, K. Kurihara, N. Maru, K. Ohnuma, K. Kaneko, T. Sugawara, *Langmuir* 24, 3037-3044 (2008), K. Kurihara, K. Takakura, K. Suzuki, T. Toyota, T. Sugawara, et al., *Soft Matter*, 6, 1888 (2010)
- (3) K. Shohda, M. Tamura, Y. Kageyama, K. Suzuki, A. Suyama, T. Sugawara, *Soft Matter*, 7, 3750 (2011)
- (4) K. Kurihara, K. Shohda, M. Tamura, Y. T. Toyota, K. Suzuki, T. Sugawara, et al., submitted for publication
- (5) 菅原 正、鈴木健太郎、分子科学の挑戦-可塑的応答・自律運動・自己生産する超分子システム- *Molecular Science* Vol.14 (2010)
- (6) 菅原 正 化学で挑む生命の起源 *科学* 89(7), pp712-720 (2010) 岩波書店

テラヘルツ分光法による脂質二重膜表面の長距離水和層の観測

(京都大学 物質-細胞統合システム拠点 (iCeMS)) 菱田 真史、田中 耕一郎

【はじめに】

水は生命に不可欠なものであり、生体分子の自己組織化に対しても重要な役割を担っていると考えられる。しかし未だにその重要性の多くはわかっておらず、生体分子表面にどの程度バルクとは異なる水、いわゆる「水和水」、が存在しているのかについてすら十分に解明されていなかった。自己組織化に際する水和水の重要性は生体分子だけでなく、水溶液中のソフトマター全般に関する問題であるが、ソフトマター物理学においてこれまで水は均質な媒体としか扱われてこず、水和水の重要性についてはほとんど無視されてきた。この理由の一つには、これまで水和水を観測する決定的な手法が欠けていたということがある。つまりこれまでの NMR や中性子非弾性散乱では水和水のほんの一部しか観測できておらず、分子表面には水和水はごくわずかしかなないように見え、自己組織化にもそこまで大きく関与はしていないであろう、と思われてきたのである。しかし近年の技術の発展により、テラヘルツ周波数の光を用いた分光により、水和水を詳細に観測できることがわかりつつある。この方法では、溶質によってわずかに影響を受けた水まで含めて水和水として決定できる。特に本研究ではこのテラヘルツ分光法を用いることで、生体膜のモデル系であるリン脂質二重膜の水和状態を詳細に観測し、この脂質二重膜が作るラメラ構造との相関について議論を行った。

【結果と考察】

本実験では、サンプルとしては中性リン脂質 DMPC によって作られるマルチラメラベシクルを用い、水に対する脂質の濃度を変化させることでラメラ構造を変化させ、それによる水和水状態の変化を観測した。水和水状態の観測にはテラヘルツ時間領域分光を全反射配置にて行うことで、サンプルのテラヘルツ領域の複素誘電率を詳細に決定した。この複素誘電率を水和水のモデルを用いて解析することで、脂質一分子に対する水和水の量を決定した (図(b))。さらに X 線小角散乱によって観測されたラメラ構造 (図(a)) との比較を行った結果、この脂質二重膜表面にはこれまでに NMR などから知られていたものの 5 倍もの多くの水和水が存在することが明らかとなった[1]。これは距離にすると表面から 1nm に達するものであり、ラメラ構造中に含まれる水のほとんど (75%以上) が脂質の影響を受けた水であるということになる。ソフトマターの自己組織化に重要な相互作用が働く距離が nm オーダーであることを考えると、そういった相互作用に対して、この長距離水和水状態が何らかの影響を与えているのではないかとということが示唆される。

【参考文献】

[1] M. Hishida, K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 158102, (2011).

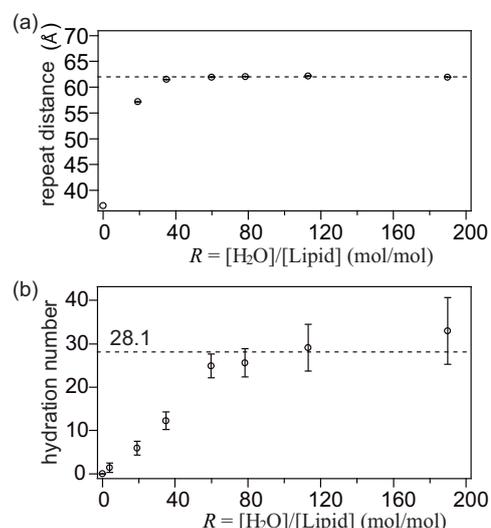


図: 脂質濃度に対するラメラ構造(a)と水和水状態(b)との比較

脂質二成分ベシクルで再現する自己生産系

(お茶の水女子大学) 佐久間 由香, 今井 正幸

【はじめに】

生体膜は脂質や糖鎖、蛋白など様々な分子から成る分子集合体である。生体機能に伴う膜変形を制御しているのは蛋白や糖鎖であり、脂質にはそれらを支える基盤のような役割しかないと考えられてきた。しかし近年では、脂質のみから成るモデル生体膜（ベシクル）を用いて前駆生命体を再現するという試みが成されてきている。前駆生命体には代謝機能と自己生産機能があると考えられている。我々はこれまでに、脂質の自発曲率に着目することでベシクルにおいて膜接着や孔形成といった代謝機能に伴う膜変形の再現に成功した(1,2)。

今回、前駆生命体のもうひとつの機能である自己生産についても脂質のみから成るベシクルを用いて再現ができることがわかってきたので報告する。

【結果と考察】

負の自発曲率を持つ逆コーン形脂質 DLPE(アシル鎖の転移点 $T_m^{DLPE} = 29\text{ }^{\circ}\text{C}$)と自発曲率が零のシリンダー形脂質 DPPC($T_m^{DPPC} = 41\text{ }^{\circ}\text{C}$)から成る二成分ベシクルは、温度制御を加えるとその混合比によって二通りの自己生産を示す。DLPE のモル濃度が 15~25 %のときには、30 °C から 42 °C へ昇温するとベシクルの一部が突出してピーナツ形になり、数分後に完全に二つのベシクルに分裂するバディング型の自己生産を示す。一方で、DLPE 濃度が 30~40 %の場合には35 °Cから42 °Cへ昇温するとベシクルの一部が内側に貫入しストマトサイト形への変形を経て内部に子ベシクルを形成する。このとき、子ベシクルは親ベシクルから完全に切り離される。このため、35 °C に降温すると親ベシクルに開いた孔から子ベシクルが出てくるトランスロケーション型の自己生産が観察される。いずれの自己生産も、温度サイクルを繰り返すことにより自己生産が繰り返される。また、自己生産により生成した子世代ベシクルも親世代と同型の自己生産を示す。このように、自己生産能力は世代を超えて引き継がれることがわかった。

逆コーン形脂質 DLPE の代わりにコーン形脂質やシリンダー形脂質を用いた場合には、ピーナツ形やストマトサイト形への変形は観察されるが、ベシクルが切り離されることはなく自己生産は観察されない。一方で、DLPE の代わりに同じく逆コーン形脂質 DMPE や DPPE を用いた場合には上述のような自己生産が観察された。これらのことから、逆コーン形脂質がベシクルを分断するトポロジー変化において重要な役割を担っていると予想される。以上から、この自己生産は温度サイクルによる DPPC のアシル鎖の秩序-無秩序転移に起因するベシクル膜面積の増減と、DLPE によるトポロジー変化のカップリングによって実現されていると考えられる。

【参考文献】

- (1) Y. Sakuma, M. Imai, M. Yanagisawa and S. Komura, *Eur. Phys. J. E*, **25**, 403 (2008)
- (2) Y. Sakuma, T. Taniguchi and M. Imai, *Biophys. J.*, **99**, 472 (2010)

アクティブソフトマターとしての自走コロイド粒子

(東京大学大学院理学系研究科) 佐野 雅己

【はじめに】

ソフトマターを非平衡条件下に置くと、その柔軟さのゆえに大きな応答や輸送現象を示す。非平衡状態の中でも特に、一様等方な外場という条件の下で、対称性を破った運動や変形を持続的に起こすような物質をアクティブマターあるいはアクティブソフトマターと呼ぶことにしよう。アクティブマターの研究は、非平衡統計力学やソフトマター物理の中から生まれた最近の研究動向の一つにすぎないが、その現代的な意義を明確にすることは重要と考える。ここでは、アクティブマターの非平衡科学における意義について述べた後、その最も簡単な例と考えられる自走コロイド粒子を取り上げ、その運動や相互作用、集団運動、さらには生体運動との関連について説明する。

【研究背景と最近の実験】

アクティブマターの例としては、非平衡効果を利用して自ら動き回る自己駆動粒子や、化学エネルギーを力学的仕事に変えて運動する分子モーター、またそれら構成要素の複合体である細胞運動などが考えられる。物体が粘性や摩擦などの散逸がある中で動き続けるためには、外部からのエネルギー供給が避けられない。保存力による相互作用に起因する散逸を伴わない運動や、散逸が伴う運動でも原因と結果の対称性が同じである運動は、パッシブな運動と呼んでアクティブな運動と区別する。キュリーの原理は、原因の対称性が結果にも表れることを要求するので、一様な外場や反応物質の濃度場などのスカラー量からはベクトル的な運動は生じないはずである。したがって、物体の変形や運動が持続的に起こるとすれば、一様な外場や反応物質濃度場から、対称性を破って特定の運動や変形モードへのエネルギー移動が起こり、かつそれが持続するためには必然的に散逸を伴う。キュリーの原理を破る簡単な方法としては、物体自体の対称性を破るか、膜やフィラメントなどの非等方な境界条件の利用などが考えられる。前者の例として、粒子に非対称性を導入した Janus 粒子がある。また、後者の例としては分子モーターなどがある。また、応答の非線形性を利用して力と流れの対称性を変換することも可能である。そのような例としては、系の不安定性による自発的対称性の破れを用いて、自発運動モードへのエネルギー移動を行う機構が考えられる。ここでは、簡単な例として非対称性を導入した Janus 粒子を考えるが、Janus 粒子の集団を考えると、まず自己集合などの平衡構造によって集団を形成し、さらに不安定性による非平衡構造によって集団運動モードを形成する現象が観察される。このようにアクティブマターを、平衡構造と非平衡構造（散逸構造）の協調現象と捉え、自走運動をゆらぎやモードの選択による対称性の変換と散逸の増大と捉えることで多くのことが見えてくる。

【参考文献】

- (1) Shimoyama, Hayakawa, Sugawara, Mizuguchi, Sano, PRL, 76, 3870-3873 (1996)
- (2) H.R. Jiang, N. Yoshinaga, M. Sano, PRL, 105, 268302 (2010).
- (3) Y. T. Maeda, J. Inose, M.Y. Matsuo, S. Iwaya, M. Sano, PLoS ONE 3 (11), e3734 (2008)
- (4) T. Hiraiwa, M. Y. Matsuo, T. Ohkuma, T. Ohta, and M. Sano, EPL, Vol. 91, 20001 (2010).

高分子を内包した両親媒性分子膜の平衡形状

東北大学物理学専攻 大矢豊大, 川勝年洋
理化学研究所 発生・再生科学総合研究センター 佐藤勝彦

【はじめに】

両親媒性分子膜に高分子を内包させた構造は、生体内におけるエンドサイトーシス等の物質輸送プロセスで見られるだけでなく、工業的にはドラッグデリバリーシステムへの応用が期待されている。近年、中谷らの実験により同様の構造が異方性を持つことが確認された(1)。この原因を探るために高分子を内包したベシクルを数値計算によって再現し、そのコンフォメーションと平衡形状を求めた。

異方性の原因は、高分子のコンフォメーションエントロピーとベシクルの曲げ弾性エネルギーの競合であると考えられる。この観点から、高分子に関しては自己無撞着理論(SCFT)を使い、ベシクルの形状に関してはフェイズフィールド理論(PFT)を用いることにした。SCFTでは経路積分によって高分子のコンフォメーションを定量的に評価することができ、PFTでは連続場によって膜面の柔軟な変形を表現することができる。これらをカップリングさせることにより、高分子のコンフォメーションにあわせて外殻であるベシクルが変形するというソフトなとじこめを実現できると考えられる。

【結果と考察】

図1はプロレイト形状のベシクルとオブレイト形状のベシクルのそれぞれの内部に高分子を内包させ、各種エネルギーの差をとったグラフである。正の値はオブレイト形状が安定であり、負の値はプロレイト形状が安定であることを示している。この図より、内部に閉じ込める高分子鎖が長くなるに従い、また reduced volume(ベシクルの内包体積をその表面積で無次元化した量)が小さくなるに従いプロレイト構造が安定になり、さらにその

主要な寄与は高分子のコンフォメーションエントロピーであることが確認できる。鎖長の増加と reduced volume の減少は膜の内部における高分子の閉じ込めの強さを表すため、高分子の閉じ込めが強くなるほど、ベシクルの形状はプロレイト構造を好むという結果が得られた。このことは、簡単なモデルを用いた解析計算とも定性的に一致する。

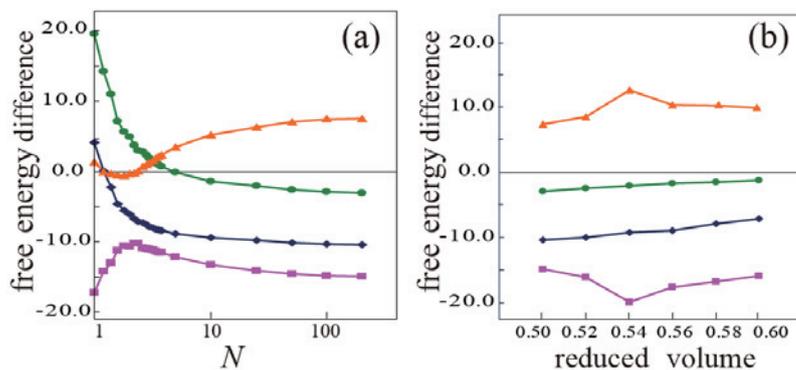


図1 : 各種自由エネルギーの鎖長依存性(a)と reduced volume 依存性(b).
ベシクルの曲げ弾性エネルギー(■), 高分子のコンフォメーションエントロピー(●), 溶媒の並進エントロピー(▲) 全自由エネルギー(◆).

【参考文献】

- (1) K.Nakaya, M.Imai, S.Komura, T.Kawakatsu and N.~Urakami, *Europhys. Lett.*, **71** (2005) 494.
- (2) Y.Oya, K.Sato and T.Kawakatsu, *Europhys. Lett.*, **94** (2011) 68004.

液膜中での円柱状ドメインの拡散係数

(産総研、首都大¹) 関和彦、Sanoop Ramachandran¹、好村滋行¹

【はじめに】

脂質分子で構成されている生体膜は、脂質分子が2次元的に流動することから、2次元粘性流体とみなす事ができる。その流動性は2次元膜の粘性係数により特徴付けられている。生体膜中の拡散係数と膜の粘性係数の理論的な関係が分かっているならば、2次元での拡散係数の計測から生体膜の流動性又は拡散粒子のサイズを求める事ができる。一方、生体膜を孤立した2次元流体とすると拡散係数を理論的に求めることができないことがストークスのパラドックスとして知られている。ストークスのパラドックスは、生体膜の流れはそれを支える水溶液の3次元的な流れを引き起こす効果を考慮することにより回避されることが知られている。[1]水溶液の流れは、水溶液は無限に広がっている場合と基板上的薄い水溶液の層の上に生体膜が支えられている場合で異なりそれぞれの場合について拡散係数が求められている。本研究では、この両極限をつなぐ有限の厚み h の水溶液の層で生体膜が支えられている場合について拡散係数を求めた。

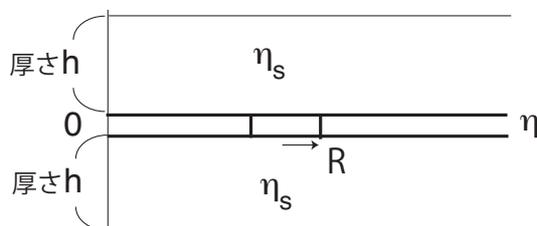
【結果と考察】

図1のように、半径 R の液滴が液膜中にあり、上下を厚み h の水溶液で挟まれている場合の液滴の拡散係数は積分表示で

$$D = k_B T \int_0^{\infty} dk \frac{J_1(kR)^2}{\pi \eta k R^2 [k^2 + \nu k \coth(kh)]} \quad (1)$$

と求められる。ここで、 $\nu^{-1} = \eta / (2\eta_s)$ は膜面内の流体が水溶液に運動量を緩和する特徴的な長さを与えるスクリーニング長である。ただし、 ν^{-1} は $h \rightarrow \infty$ での遮蔽長であり、水溶液が有限の厚み h であるという境界条件を課すと、図1の状況で最も長い遮蔽長は $\kappa^{-1} = \sqrt{h/\nu}$ であることが示される。 ν^{-1} と h がともに R より小さい場合を除き、拡散係数(1)式は、 $h \rightarrow 0$ の極限で(1)式を積分をして得られる関数 $D_0(\kappa a)$ を用いて

$$D = C_1 D_0(\kappa a) \quad (2)$$



と近似できる。ただし、 $C_1 = 2 / (2 + h\nu)$ である。講演では ν^{-1} と h がともに R より小さい場合についても議論する。一般に、(1)式は特性方程式 $\cot(\kappa_j h) = \kappa_j / \nu$ の無限個の根 κ_j を用いて無限

図1 液膜中での半径 R の液滴

和として表すことができる。[2]

【参考文献】

(1) P. G. Saffman, M. Delbrück Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 72, 3111(1975)

(2) K. Seki, S. Ramachandran and S. Komura, arXiv:1105.3784v2