ソフトマターのダイナミクス研究に用いられる中性子非弾性散乱装置 -DNA と AMATERAS-

（原子力機構　J-PARC センター）　高橋　伸明

【はじめに】

茨城県東海村に位置する大強度陽子加速器研究施設（J-PARC）[1]の物質・生命科学実験施設（MLF）は、加速器からのパルス陽子ビーム（3GeV, 25Hz, 333μA）により世界最高強度のミュオン及び中性子ビームを発生させ、これらを用いて、物質科学・生命科学研究を推進させることを目的とした実験施設である。MLF は、4 本のミュオンビームラインと 23 本の中性子ビームライン（以降、中性子 BL と記載する）が設置可能な設計となっている。中性子 BL のうち、現在では14本が運用中或いは中性子ビーム受け入れを完了しており、他方4本が現在建設中である。

各中性子 BL には、陽子ビームのターゲットとなる液体水銀の核破砕反応により発生する高エネルギー中性子を 20K 程度の液体水素減速材で冷却することで得られる散乱・回折実験等に有用な熱・冷中性子束を増幅させたパルス状の中性子ビームが導かれ、目的とするサイエンスにとって最適な設計を施された実験装置が設置されている。ソフトマターの研究において、その階層構造や表面・界面構造を対象とする場合に適した実験装置としては、大観（大強度型中性子小中角散乱装置、BL15）、SOFIA（高性能試料水平型中性子反射率計、BL16）、NOVA（高強度全散乱装置、BL21）が挙げられる。一方、ソフトマターのダイナミクスを対象とする場合に適した実験装置としては、DNA（ダイナミクス解析装置、BL02）[2]や AMATERAS（冷中性子ディスクチョッパー型分光器、BL14）[3]を挙げることが出来る。本発表では、DNA と AMATERAS について、実験装置の特徴や展開されるサイエンスについて紹介する。

【DNA と AMATERAS】

DNA は、有限幅のエネルギー帯を有する中性子ビームを試料に入射させ、試料中の原子・スピンと相互作用した（散乱した）中性子のうち単波長のものだけを Si 結晶アナライザーにより選別・検出することでエネルギー解析し、試料中の原子・スピンの運動状態を測定するタイプの中性子準弾性・非弾性散乱実験装置である。一方、AMATERAS は、入射中性子の方を単色化し、試料中の原子・スピンと相互作用した中性子のエネルギーを解析することで、試料中の原子・スピンの運動状態を測定するタイプの中性子非弾性散乱実験装置である。どちらも、数 meV～数十 meV の冷中性子を用いる実験装置であり、ナノ秒・ナノメートルオーダーの時間・空間スケールにおける運動を捉えるのに適している。DNA の方が、より遅い（或いは、低温の）運動を捉えるのに適しており、しばしばこれらに類似した 2 台の装置を相補的に用いた研究が展開される。[4]

【参考文献】

[1] http://j-parc.jp/

[2] K. Shibata, N. Takahashi, *et al.*：Hamon **20** (2010) 13.

[3] K. Nakajima, S. Ohira-Kawamura, et al.: to be published in JPSJ Suppl.

[4] For example, L. Liu, S.-H. Chen, *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter **18** (2006) S2261.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

大強度パルス中性子小中角散乱装置「大観」の開発とソフトマター

（[A]J-PARC，[B]CROSS，[C]QuBS，[D]京大炉）富永大輝[A]，鈴木淳市[B]，高田慎一[A]，篠原武尚[A]，奥隆之[A]，中谷健[A]，稲村泰弘[A]，鈴谷賢太郎[A]，相澤一也[A]，新井正敏[A]，大友季哉[A]，岩瀬裕希[B]，大石一城[B]，伊藤崇芳[B]，吉良弘[C]，杉山正明[D]

中性子小角散乱法は、物質透過能力、軽元素識別能力、同位体識別能力、磁気解析能力などの他の量子プローブにない中性子の優れた特徴を活かした数 nm から数μm に及ぶスケールの構造解析法である。物質科学、生命科学、材料科学などの幅広い科学分野で、金属、磁性体、超伝導体、ソフトマター、生体高分子などの様々な対象の平均構造や構造揺らぎ、中距離秩序の解析に利用されてきた。近年、ナノ科学の発展や複雑多相系・多成分系、非平衡系などの研究の進展により、中性子小角散乱法にはさらに高い空間分解能や時間分解能での高効率測定という機能が求められるようになってきている。

このような科学的要請および中性子源性能の向上という技術的背景の下、大強度陽子加速器施設（J-PARC）の物質・生命科学実験施設（MLF）でパルス中性子小中角散乱装置「大観」の開発が進められている。一般に、白色パルス中性子ビームを利用するパルス中性子小角散乱法は単色定常中性子ビームを利用する定常中性子小角散乱法と比べて広い q 領域の同時測定の点で有利とされる。これを活かした広い q 領域（約 5×10^{-3}～$10A^{-1}$）の同時測定を高効率かつ高精度に実現する「大観」の開発について、その基本性能を機器構成とともに紹介する。

(1)J-PARC の世界に誇るパルス中性子源性能を活かす。
(2)中性子の全飛行長を約 20m に抑えて、広い波長帯域（約 0.1～8A）の中性子を利用する。
(3)試料形状は入射ビーム方向に薄い平板を標準とする。標準試料サイズを約φ10mm×1mmt とし、装置性能を最適化する。
(4)q 分解能および、その連続性に配慮しながら、広い立体角をカバーするように検出器を設置する。
(5)最先端の中性子偏極技術を導入し、広い波長帯域（約 2～8A）の偏極中性子を同時に利用できるようにする。
(6)最先端の中性子集光技術および中性子検出技術を導入し、発生したパルス中性子を高効率に利用するとともに、全飛行長の制約による小角散乱領域での q 分解能の定価を克服する。

現在、ソフトマターにとって必要と考えられる試料周りの環境、試料準備室の整備など進めている。

【参考文献】

鈴木 淳市；高田 慎一；篠原 武尚他, *波紋* pp. 54～57 日本中性子科学会 2010. 1

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

ポリスチレングラフト膜密度の処理温度・重合度依存性

（島根大医）坂根智也，藤井政俊

【はじめに】

高分子を固体表面にグラフトした高分子薄膜の物性は，グラフト密度にも対応して変化するため，グラフト密度制御は高分子薄膜の作成に欠かせない要素である．グラフト密度を制御する手法として，一般には基板に対するリンカー分子の固定化密度の制御が採用されている．我々は，リンカー分子を用いずに，反応性の末端をもつ高分子鎖と基板を加熱処理により直接結合させる方法を用い，グラフト反応時の温度を変えることでグラフト密度が制御できることを報告した[1]． 本研究では，異なる重合度を持つポリスチレンについて同様の処理を行ない，重合度が修飾密度に与える影響について測定を行った．なお，今回のグラフトには allyl 終端のポリスチレンを用いた． グラフト基板は，水素終端 Si(111)ウエハー（三菱住友シリコン）を用い，この基板に，0.7mM ω-allyl terminated polystyrene（分子量 14,000，30,000，40,000）[2] のクロロホルム溶液を滴下・乾燥させてキャスト膜にした後，20～220℃の所定温度で 2 時間の真空加熱処理を行うことによりグラフト膜を作成した．基板と結合しなかったポリスチレンは，トルエンによるソックスレー洗浄で除去した．

【結果と考察】

重合度 14,000 のグラフトポリスチレン膜について膜厚・屈折率測定より求めた表面修飾密度の処理温度依存性を図 1 に示す（◇：vinyl terminated polystyrene（分子量 19,100）[1]）．vinyl 終端に比べ allyl 終端では処理温度による表面修飾密度の変化率が大きいことが分かる．vinyl 終端では基板とのグラフト反応だけでなく，高分子鎖同士の反応も示唆された．図 2 は allyl 終端における表面修飾密度の分子量依存性である．表面修飾密度は分子量の-0.66 乗に依存する傾向が見られた． グラフト膜の密度は修飾方法により決まり，分子量にはあまり依存しないことから-0.66 乗の依存性が出たものと考えられる．

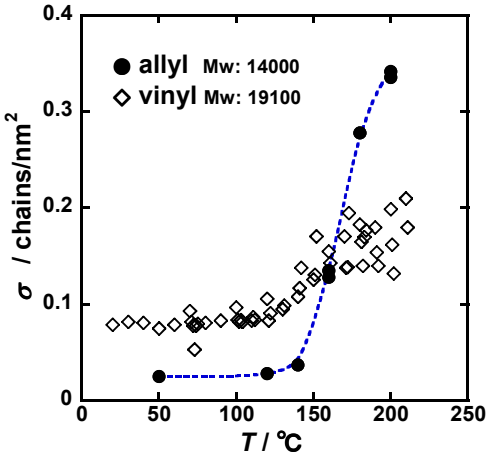


図1 表面修飾密度の処理温度依存性

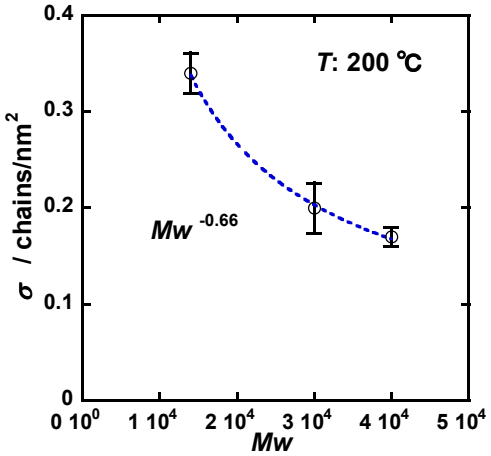


図2 表面修飾密度の分子量依存性

【参考文献】

(1) T. Sakane, M. Fujii, J. Surface Sci. Soc. Jpn., 32, (2011) in press.
(2) A. Takano, T. Furutani, and Y. Isono, Macromolecules, 27, 7914 (1994).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

数値模型で探る環境変動下での砂丘形態

（日本大学理工学部）勝木厚成

【はじめに】地形の多くは粉粒体と流れによって形成されており、その代表的なものに砂丘がある。砂丘は物理的興味だけでなく環境問題にも深く関わっており、例えば、高さ数十mの砂丘が道路や畑、街までも飲み込む砂丘災害がしられている。また、砂丘の模様は砂漠だけでなく海底や火星、金星、土星の衛星タイタンにもみられており、その形態から砂丘周りの砂の量や風の方向などの環境条件を知ることができる。この環境条件を知るためには、様々な砂丘形態の成因や変形過程の事前の豊富な知識は必須である。

【結果と考察】　そこで、本発表では砂丘形態の相図とその時間発展のカタログを作成することを目的とした。使用した数理模型はサルテーションとアバランチを素過程とした格子模型で、計算コストを大幅に削減することができ、複雑な地形形状を容易に計算機上で再現することが可能な模型である。この模型は実験や野外観測で得られた砂丘形態を良く再現することができることが分かっている。ここでは、高さを$h(x,y,t)$としたときの、サルテーション関数を$Ls=a+bh(x,y,t)-ch^2(x,y,t)$［ただし、$a=1, b=1, c=0.01$とする］とした。また、雪崩は安息角を超えた余剰砂は最も急峻な斜面に流れるとことした。

この砂丘模型を使って、風の方向と砂の量を変えたときの相図を作ったところ、三日月型砂丘（風下に角を向けた三日月型の砂丘：風が１方向で砂の量が少ない場合）、横列砂丘（風の方向に対して峰が垂直方向に並ぶ砂丘：風の方向が１方向で砂の量が多い場合）、縦列砂丘（風の合力方向に峰が並ぶ砂丘：風の方向が２方向で砂の量が多い場合）、星形砂丘（星の様に腕が多少伸びた形状をした砂丘：風の方向が３方向以上で砂の量が多い場合）、涙型砂丘（風上が丸く大きく、風下側の角が１本の砂丘：風の方向が２方向で砂の量が少ない場合）、ネットワーク砂丘（星形砂丘がつながった砂丘：風の方向が２方向以上で砂の量が星形砂丘より少ない場合）を再現することに成功した。特にネットワーク砂丘は相図のどこにあるかは諸説があり今回の計算を通してその位置を明らかにすることができた。また、砂の全移動量を各場所、各時刻毎に詳細に調べることによって、横列砂丘と縦列砂丘の形成過程の違いを明らかにした。次に、安定してできた砂丘形態に環境変動を加える事によって、出現しする砂丘形態は、一様な砂場の初期条件から生成される形態とは異なるものが現れることが分かってきた。

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

Mach-Zehnder 干渉計による光反応性ポリマーブレンドの局所緩和挙動

(京工繊大　院工)　○荒尾 洋平・Dan-Thuy Van-Pham・則末 智久・宮田 貴章

【はじめに】

現在、光架橋を用いた微細加工は光記録材料からフォトリソグラフィといった表面加工技術まで多用されている。バルク状の高分子ではセグメントの自由体積分布、いわゆる動的不均性が存在するため、光照射による架橋反応は不均一的に進行する。また、架橋でセグメントの自由体積が減少して試料が収縮することによりひずみが誘発され、材料内の構造や物性に様々な変化をもたらす。本研究では、紫外光照射で引き起こされる光架橋反応によって相溶ポリマーブレンド内に発現したひずみとその緩和に対する影響を検討し、光架橋反応と収縮挙動との相互関係について考察した。

【結果と考察】

試料には光二量化反応できる Anthracene を化学修飾した Polystyrene (PSA)と Poly(vinyl methyl ether) (PVME)のポリマーブレンドを用いた。この系は下限臨界相溶温度(LCST)を有し、室温で相溶状態にある。本研究で用いた試料の組成比は PSA/PVME = 30/70 (w/w)とした。この試料に25℃で波長 365nm の紫外光(強度 5mW/cm^2)を照射することにより、Anthracene の二量化反応を誘起し、架橋反応を引き起こした。このとき試料に誘発されるひずみを Mach-Zehnder 干渉計により *in-situ* 測定し、Figure.1 で架橋反応と比較した。紫外光照射の初期においては、試料に収縮がみられた。しかし、Figure.1(a)のように照射時間 60min 以降は試料形状が回復する挙動が観察された。そして、照射の初期に架橋反応は急速に進行し、Figure.1(b)に示すように試料に発現したひずみと似た挙動を示すことがわかった。これらの結果に基づいて、形状の回復挙動について検討を行うため、異なる照射時間において、動的粘弾性挙動を測定し、tanδの温度依存性を Figure.2 に示す。この結果から、紫外光を照射することにより、低温側にショルダーピークが観察された。また、照射時間が長くなるにつれてそのピークは顕著になることもわかった。このピークは PVME のガラス転移温度(T_g)に近いことから、架橋反応が進行するにつれて試料内の不均一性が増大し、系内の PVME 成分のピークが現れたと考えられる。このことから架橋反応が十分に進行した段階において、観察された試料形状の回復は、PVME 成分の影響を受けていることが示唆された。

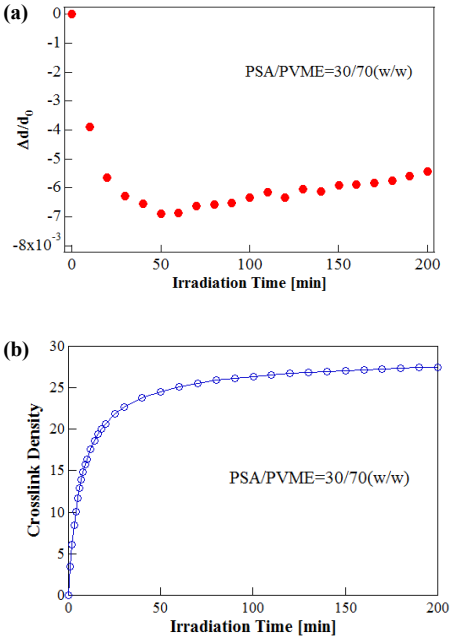


Figure.1 The elastic strain (a) and the cross-link density (b) of PSA/PVME=30/70(w/w) blends obtained by irradiation with 5mW/cm^2 UV lights.

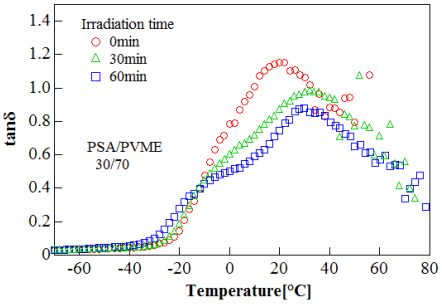


Figure.2 Temperature dependence of tanδ obtained by 1 Hz for PSA/PVME blends (30/70) under various irradiation time.

【参考文献】

(1) Van-Pham D-T, Sorioka K, Norisuye T and Tran-Cong-Miyata Q 2009 Polymer J. 41 260

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

分子量の非対称な高分子界面における短時間緩和挙動

（名大院工）川口大輔、松下裕秀、（京大化研）増渕雄一
（ANSTO）Andrew Nelson, （LANSCE）Jaroslow Majyewski
（三重大院工）鳥飼直也、（高エネ機構）山田悟史

【はじめに】

高分子／高分子界面で起こる相互拡散あるいは緩和現象は、接着現象とも密接に関連しており、分子スケールで理解することは工業的にも科学的にも非常に重要である。中性子反射率測定は数Åの深さ分解能を有しており、高分子の拡散を分子スケールで評価できる優れた測定手法である。しかしながら、分子量の非対称な高分子界面における相互拡散を詳細に調べた研究例はあまりない。本研究では、分子量の非対称な線状ポリスチレン(l-hPS)と線状重水素化ポリスチレン(l-dPS)の二層膜を調製し、その界面における相互拡散を時分割中性子反射率測定によりナノメートルスケールで評価する。

【結果と考察】

試料として、重量平均分子量 M_w が 427k の l-hPS(l-hPS-427k)と 127k の l-dPS(l-dPS-127k)を用いた。l-hPS-427k/l-dPS-127k 二層膜は、スピンコーティング法とフローティング法を組み合わせて調製した。この二層膜の熱処理に伴う相互拡散を時分割中性子反射率(NR)測定により評価した。NR 測定は J-PARC の ARISA-II 反射率計を用い、測定温度 405 K、積算時間 3 min の条件で行った。単純誤差関数モデル、分子運動性が重合度 N の-2 乗に比例する Reptation モデル、N の-1 乗に比例する Rouse モデルに基づく 3 種類の濃度プロファイルを用いて、中性子反射率プロファイルの解析を行い、モデルの妥当性について検討した。

Figure 1(a)~(c)は、l-hPS-427k/l-dPS-127k 二層膜の種々の熱処理時間における中性子反射率プロファイルである。各熱処理時間における反射率の対数値を-1 ずつシフトさせている。各シンボルは実験値、実線は、Figure 1(d)~(f)の散乱長密度(b/V)プロファイルより求めた計算値である。分子運動性の非対称性を考慮した Reptation モデルと Rouse モデルを用いた場合(Figure 2(b), (c))、反射率の実験値と計算値はよく一致した。反射率の計算値と実験値の誤差を表すχ^2 値を比較すると、それら二つのうちでも、Rouse モデルが実験結果を最もよく再現することが明らかとなった。これは、十分に絡み合いが生じているような分子量領域でも、二層膜における相互拡散の初期過程を詳細に観察することで、絡み合いが形成される過程を観察できることを示している。長時間経過した後は、レプテーションモードへの移行が観察されると予想されるが、時間範囲が不十分なため、十分に検討できていない。

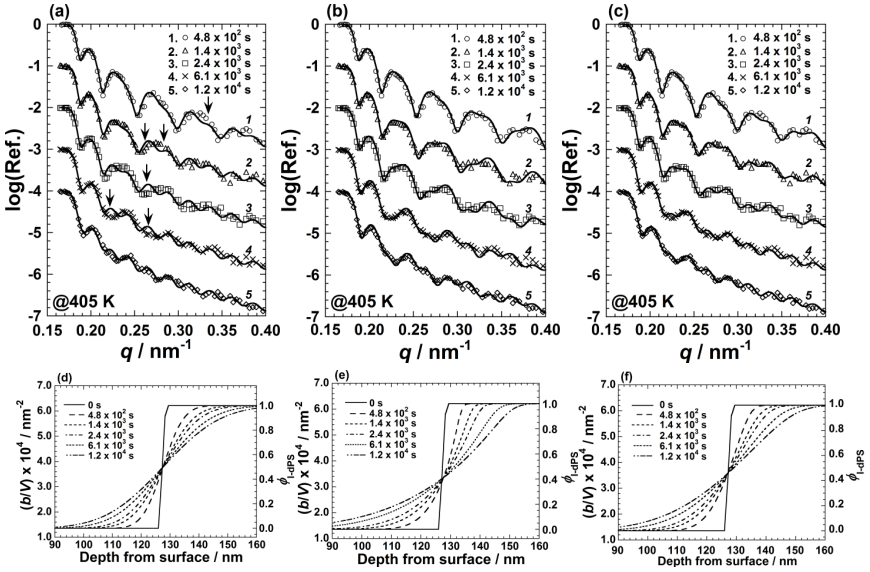


Figure 1. Selected NR profiles (a)~(c) (vertically offset for clarity) and model (b/V) profiles (d)~(f) for l-hPS-427k/l-dPS-127k bilayer film annealed at 405 K. Symbols in NR profiles are experimental reflectivities and solid lines are the calculated ones: (a) The calculated reflectivities are obtained by the model (b/V) profiles shown in (d) by using simple error function, (b) the calculated reflectivities are obtained by the model (b/V) profiles shown in (e) by using reptation model, (c) the calculated reflectivities are obtained by the model (b/V) profiles shown in (f) by using Rouse model.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

PI/PtBS 相溶性ブレンド系の成分ダイナミクス

（京大化学研究所）○川崎洋志、陳全、渡辺宏

【はじめに】

一般に、異なる化学種からなる高分子鎖同士は非相溶である。しかし、温度等の条件を調整することで相溶となる化学種の組み合わせも知られている。このような異種高分子鎖からなる相溶性ブレンド系においては、静的には各高分子鎖が均一に混合しているが、各成分のセグメントの運動性は異なる。このセグメント運動性の差が、相溶性ブレンド系のダイナミクスに大きな影響を及ぼすことが明らかになっている [1]。

相溶性高分子絡み合い系の長時間ダイナミクスを、絡み合いホモポリマー系の長時間ダイナミクスを良く記述する管模型を援用して、記述する試みがある。この試みにおいては、系中の各成分のセグメント運動性の差を考慮すること、および、ブレンド中での絡み合い長さに対して適切な混合則を想定することが必要である。

本研究では、系中でセグメント運動性の差が非常に大きい *cis*-polyisoprene(PI)(ガラス転移温度 $T_{g,bulk}$=−70°C) および poly(*p*-*t*-butylstyrene)(PtBS)($T_{g,bulk}$=150°C) による相溶性ブレンド系に対して動的粘弾性測定および誘電緩和測定を行うことで、セグメント運動性の差が成分の長時間ダイナミクスに及ぼす影響を検討し、また、以前提案されていた絡み合い長さの混合則を検討した。その結果、セグメント運動性の差が系中での局所 Rouse 緩和を律速すること、および、絡み合い長さの混合則としては Kuhn セグメント数分率を重み付けに用いた単純線形結合形のものが実験結果を最もよく再現することがわかった。

【結果と考察】

高分子量 PI（分子量 M_{PI}=12.8k）と PtBS（M_{PtBS}=34.8k）のブレンド（PtBS の重量分率 w_{PtBS} = 50%）に対し、動的粘弾性測定および誘電緩和測定を行った。ここで、PI のみが A 型双極子を持つため、長時間域では PI のみが誘電活性となる。粘弾性測定の結果、高温では G' 平坦部が二段階現れ、短時間側の平坦部では PI の絡み合い緩和が、長時間側の平坦部では PtBS の絡み合い緩和がそれぞれ起こっていることがわかった。高温時に現れる高周波数側平坦部に対して、以前より提案されていた絡み合い長さの混合則を比較したところ、Chen らにより提案された Kuhn セグメント数を重みとして用いた単純線形結合形のもの [2] が実験結果を良く表すことがわかった。

一方、低温では短時間域で PI の絡み合い緩和に対応した平坦部は現れず、Rouse 型（$G' \propto \omega^{1/2}$）の緩和を示すことがわかった。各成分のセグメント摩擦 ζ_s は WLF 型の温度依存性を示す [2] 。このため、低温で $\zeta_{PtBS} >> \zeta_{PI}$ となり、PI に対して PtBS は実効的に停止した障害物として振る舞うと考えられる。この PtBS による PI の運動の律速効果および絡み合い長さの混合則を考慮したモデルで、低温でのブレンドの緩和剛性率を再現できることがわかった。

【参考文献】

[1] Y.Hirose et al., *Macromolecules*, **36**, 3699 (2003)
[2] Q.Chen et al., *Macromolecules*, **41**, 8694 (2008)

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

可逆の光架橋反応を用いたポリマーブレンドの相分離ダイナミクス

(京工繊大 院工)　○川添 圭・木平 智一・則末 智久・宮田 貴章

[はじめに]多成分系高分子混合系において、反応誘起相分離により発現する構造は、相分離と反応の競合により決定される。我々はこれまで、多成分混合系に光反応を導入し、光強度や照射時間を操作することにより相分離を誘発し、モルフォロジーの制御を行ってきた。ここでは可逆の光架橋反応をポリマーブレンドに導入し、架橋反応を異なる二つの波長の照射で架橋・解架橋を引き起こし、相分離の可逆性について検討した。

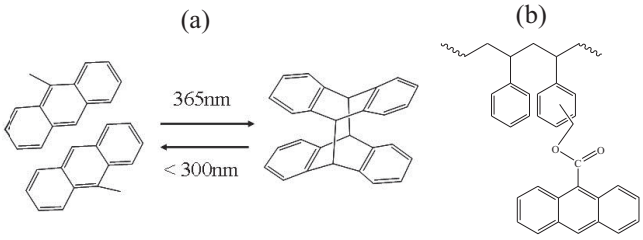


Fig.1 (a) Reversible photodimerization of anthracene.
(b)Chemical structure of anthracene-labeled polystyrene (PSA).

[実験]サンプルには、Fig.1a に示すように光二量化反応により可逆的に駆動できる Anthracene をラベルした Polystyrene (PSA) (Fig.1b)と Poly (vinyl methyl ether) (PVME)のブレンドをモデル系として用いた。試料組成は PSA/PVME = 30/70 (w/w)とし、Hg-Xe ランプ(200W、Moritex 社製)からの 365nm の紫外光を照射することにより Anthracene の二量化反応を誘発させ、相分離を引き起こした。また、297nm の紫外光の照射により解架橋を誘起し、相分離した混合系の相溶化を試みた。この可逆の相分離過程を光散乱で *in-situ* 測定を行った。

[結果と考察]365nm の紫外光で架橋すると、散乱ピークは広角側へ移動してから停止することが分かった(Fig.2a)。また相分離している PSA/PVME ブレンドに 297nm の紫外光を照射すると、PS ネットワークの解架橋が引き起こされ、相溶性が向上することが光散乱の強度の減衰から明らかとなった(Fig.2b)。これより、可逆の光架橋反応を用いることで、相分離過程も可逆的に制御できることが分かった。この結果は、反応系の相分離動力学に対する基礎的な知見を与えるだけでなく、高分子混合系の光リサイクルという実用的な側面にも利用できることを示唆している。さらに、相分離する際に現れた特異的な散乱挙動は、架橋反応に伴う弾性ひずみの影響であると考えられ、当日これについても併せて発表する予定である。

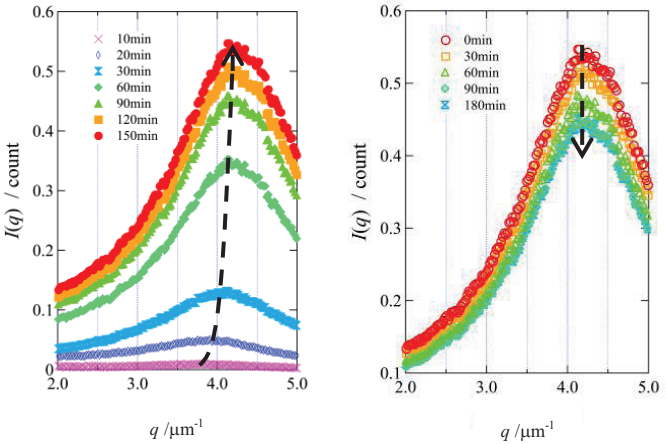


Fig.2 (a) Evolution of the scattering intensity with irradiation time in the forward process promoted by UV light (365nm, 0.3mW/cm^2) at 95°C. (b) the backward process induced by irradiation with UV light (297nm, 0.05mW/cm^2) observed at the same temperature.

[参考文献]

・D.-T. Van-Pham, X.-A. Trinh, H, Nakanishi, Q.Tran-Cong-Miyata Adv. Nat. Sci.: Nanosci.Nanotechnol. (IOP, UK) Vol.1, 013002 (2010)

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

結び目を持つリングポリマーのキャラクタリゼーション

（名古屋大学大学院工学研究科）高野敦志、太田豊、松下裕秀

【はじめに】 リニアポリマーの両末端を連結させてリングポリマーを合成する反応では、非常に長い分子鎖を用いて環化させた場合、あるいは分子鎖が収縮した条件で環化させた場合、確率的に結び目を持つリングポリマーが生成する可能性がある。例えば、図１に示すようなリングポリマーのトポロジー異性体に関する研究は高分子鎖の絡み合いなどの問題と関連しており、理論・シミュレーションによりいくつかの研究があるが、実際に結び目を持つリングポリマーを合成して、その分離や物性評価を試みたという報告例は皆無である。本研究では両末端修飾ポリスチレンを、希薄、貧溶媒中で環化させることで、結び目を持つリングポリマーの合成、分離、ならびに溶液中のコンフォメーションについて調べた結果を報告する。

Fig.1 Trefoil knot

【結果と考察】 両末端に反応性ビニル基を有する Mw＝380k のテレケリックポリスチレンをシクロヘキサン（貧溶媒）中、および THF（良溶媒）中で環化反応させた。環化反応生成物は SEC 分析の結果、いずれも多峰性のピークを示しており、もとのプレポリマーに比べて若干分子量の低い１量体環状高分子と、分子量の高い様々な縮合生成物が生成していることが確認された（図 2）。両環化生成物を比較してみると、貧溶媒中で生成した１量体環状物の方が良溶媒中での１量体環状物に比べてピークが低分子量側へテーリングし、かつ分子量分布がやや広いことがわかった。さらに SEC-MALS 法により、これらの１量体環状物の絶対重量平均分子量を見積もったところ、両者はいずれも１量体線状物（テレケリックポリマー）と同じ分子量を有していることが確認された。さらに、回転半径を比較するとシクロヘキサン中で環化した生成物の回転半径の方が THF 中での生成物のそれに比べて小さいことが分かった。すなわち、重合度が等しいにも関わらず、拡がりの異なるリングポリマーの生成が示され、トポロジーの異なるリングの生成が初めて示された[1]。

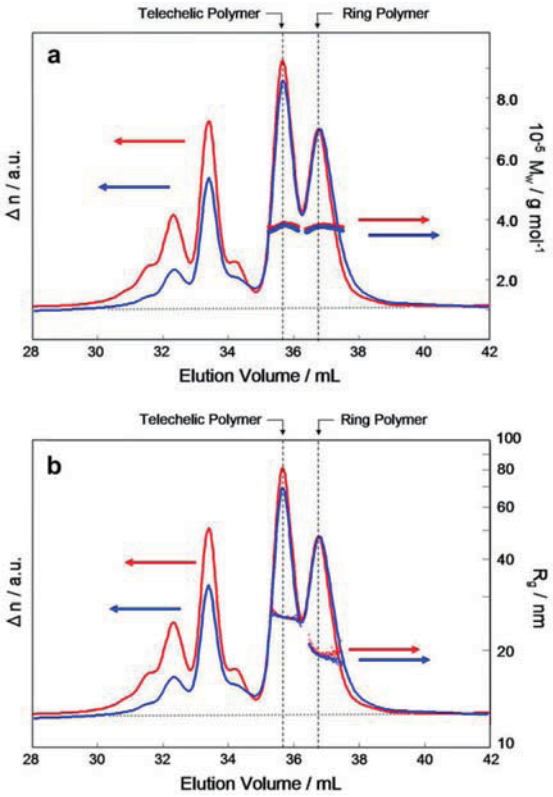


Fig. 2. SEC-MALS chromatograms of cyclization reaction products and (a) absolute molecular weight (Mws) and (b) radii of gyration (Rgs) of linear/ring products in THF (red) and cyclohexane (blue).

さらにこの２つの環化反応生成物を相互作用クロマトグラフィー（IC）により分離し、SEC-MALS-DLS 分析した結果について報告する。

【参考文献】

[1] Y.Ohta et al. *Polymer 50,* 1297 (2009)

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

Tetra-PEG イオンゲルの構造と物性

東大物性研[1]　○浅井華子[1]、藤井健太[1]、柴山充弘[1]
東大院工[2]上木岳士[2]、酒井崇匡[2]、横国大院工[3]　渡邉正義[3]

【はじめに】

イオン液体(IL)は、不揮発性、不燃性、高イオン導電性など、従来の溶媒にはない多くの特異な性質を持つ。中でも IL を溶媒としたゲル(イオンゲル)は高い導電性を示す高分子電解質膜として利用が期待されている。しかし従来のイオンゲルでは十分な力学強度を得るためには高ポリマー濃度で作製しなければならず，結果として導電率の低下を引き起こすことが問題となっていた。そこで本研究では低いポリマー濃度でも非常に高い力学強度を持つ tetra-PEG ゲル網目を用いることによって、力学強度を保持したまま高い導電率をもつ新規なイオンゲルを開発することを目標としている。今回行なったイオンゲルの調製方法を Fig.1 に示す。本発表ではイオン液体として 1-ethyl-3-methyl imidazolium bis(trifluoromethane sulfonyl)amide(EMI^+TFSA^-)を用い Fig.1 中の直接調製法によって作製したイオンゲルの構造と物性について報告する。

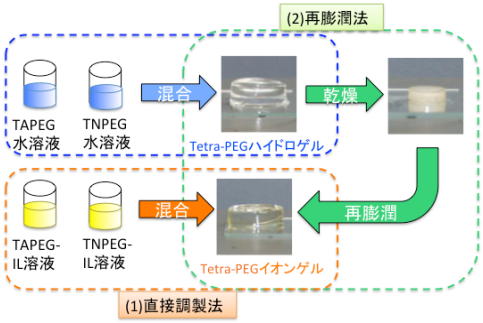


Fig.1 Synthesis methods of Tetra-PEG hydrogel and ion-gel.

【結果と考察】

Fig. 1 に 50mg/mL(3.2wt%)と 100mg/mL (6.4wt%)のポリマー濃度で直接調製法により作製したイオンゲルの導電率とバルクの IL の導電率の温度依存性を示す。このプロットからわかるように，Tetra-PEG イオンゲルはバルクの IL の導電率を保持したままゲルとなることができることがわかった。つまり、得られたイオンゲルは Tetra-PEG ハイドロゲルには及ばないものの充分に強度があり(ポリマー濃度 50mg/mL で圧縮破断ひずみ約 80%、圧縮破断強度約 0.25MPa)、さらに溶媒とする IL と同程度の導電率を持つ新しい機能性ゲルであると言える。

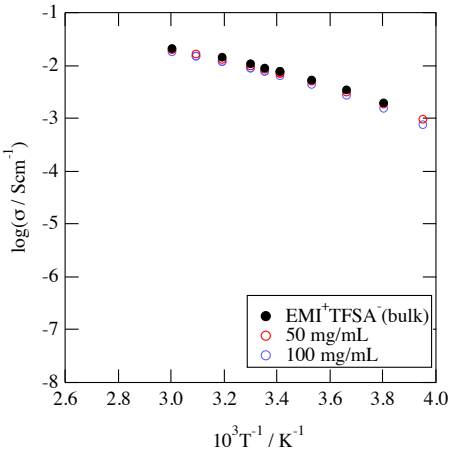


Fig. 1 Temperature dependence of Conductivity of Tetra-PEG ion-gels.

発表当日は、動的光散乱測定によるイオンゲルのゲル化の様子や再膨潤法によって作製したイオンゲルの力学測定の結果についても議論する予定である。

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

定常剪断流動下での時間依存する微小剪断変形に対する応力の線形応答

（京大化研、JST-CREST）畝山多加志

【はじめに】

高分子やコロイドといった長い緩和時間を持つソフトマター系は定常な剪断流動を印加することによって簡単に非平衡定常状態を実現できる。このような定常剪断流下での系の構成要素 (高分子等) の運動はマクロスケールの物性に影響を及ぼすものと考えられる。逆に、マクロスケールの物性を特徴付ける何らかの物理量を測定することで系の構成要素のダイナミクスの情報を得られるだろうと期待される。実際に既に定常剪断流動下の高分子系に対して、微小なプローブ外場 (剪断 [1]、電場 [2]) を印加しそれに対する線形応答を測定することで高分子のダイナミクスを調べるという実験が行われている。

しかしながら、実験的なデータがある程度得られているにも関わらず、データを解析するための理論が未整備であるため、現在に至ってもまだ定量的な議論は不十分なままである。近年、定常剪断流動下のような非平衡定常状態における線形応答理論にある程度の発展があったが、大部分の理論は測定不能あるいは測定が極めて困難な物理量を含む形式となっており実用的用途にはほとんど適用不可能である。ごく最近、ある程度の汎用性を持ち剪断流動下での線形応答解析に用いることができる理論が開発され [3] 高分子系に適用されたが [4]、まだ未解決の問題も多く残されている。本研究では未解決問題の 1 つである定常剪断流動下での剪断変形に対する応力の線形応答について考える。

【結果と考察】

平衡状態においては、剪断変形に対する応力の線形応答は応力の自己相関関数を用いて表現できることが知られている。この形式は系のダイナミクスの詳細に依存しないことが知られている。すなわち、Hamiltonian ダイナミクス、Langevin ダイナミクス (慣性あり、慣性なし) といった異なるダイナミクスについて (少なくとも表面上は) 同一の応答関数の表式を用いることができる。一方、定常剪断流動下での応力の線形応答は一般に応力の自己相関関数のみで表現することができない。慣性なしの Langevin ダイナミクスに対しては応答関数の表式として等価な結果を与える複数のものが存在することが知られているが [3,4]、これらの表式は他のダイナミクス (例えば慣性ありの Langevin ダイナミクス [5]) では成立しない。

本研究では慣性ありの Langevin ダイナミクスに対する応力の応答関数の具体的な表式を新たに求めた。その結果、慣性ありの Langevin ダイナミクスに対しては慣性なしの場合と異なる表式 (慣性なしの場合よりも若干単純な表式) が得られることがわかった。慣性の有無による表式の違いとその物理的な意味について議論する。また、可能であれば Langevin 以外のダイナミクスの場合についても比較や議論を行う。

【参考文献】

(1) 例えば J. Vermant, L. Walker, P. Moldenaers and J. Mewis, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 79, 173 (1998).
(2) 例えば H. Watanabe, Y. Matsumiya and T. Inoue, J. Phys.: Cond. Matt. **15**, S909 (2003); H. Watanabe, Y. Matsumiya and T. Inoue, Macromol. Symp. **228**, 51 (2005).
(3) M. Baiesi, C. Maes and B. Wynants, Phys. Rev. Lett. **103**, 010602 (2009); U. Seifert and T. Speck, Europhys. Lett. **89**, 10007 (2010).
(4) T. Uneyama, K. Horio and H. Watanabe, Phys. Rev. E **83**, 061802 (2011).
(5) M. Baiesi, E. Boksenbojm, C. Maes and B. Wynants, J. Stat. Phys. **139**, 492 (2010).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

Tetra-PEG ゲルのゲル化過程の解析

東大物性研　○西 健吾・藤井　健太・柴山 充弘

東大院工　千々石 雅志・酒井 崇匡・鄭 雄一　広大院理　勝本 之晶・

[緒言]　ゲルとは、高分子を架橋することで形成された三次元のネットワーク構造を有し、その内部に水などの溶媒を含むものである。鄭・酒井研究室で開発された Tetra-PEG ゲルは、四本鎖 PEG の各末端を活性エステル(*N*-Hydroxysuccinimide)化した Tetra-NHS-PEG（以下 TNPEG）と、アミノ化した Tetra-Amine-PEG（以下 TAPEG)を交差架橋させることで作製される。このゲルは高効率な架橋を行うことで、従来のゲルの 1000 倍の強度を持つことがわかっている。本研究では、Tetra-PEG ゲルの形成過程を明らかにすることで、このゲルの驚異的な力学物性を明らかにすることを目的とした。

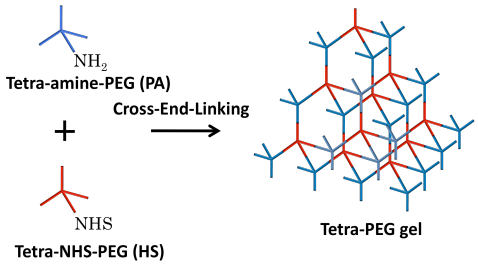


Fig 1. Schematic illustration of preparation of Tetra-PEG gel.

[実験]　分子量 5~40 kg/mol の等量の TAPEG と TNPEG (40~140mg/ml)をそれぞれ pH7 のバッファーに溶解させ、その二つの溶液を混合し、赤外分光法(ATR 法)とレオメーターを用いてゲル化過程における反応率と貯蔵弾性率(*G'*)、損失弾性率(*G"*)を測定した。

[結果と考察]　右にゲル化過程の IR 測定によって求めた、未反応の TNPEG 末端濃度の時間変化を示す。図中では二次反応速度式で fitting をかけている。Fitting 結果が概ね良好であることからゲル化反応は二次反応であることが明らかとなり、さらに最終的な反応率は 90%以上に達することも明らかとなった。また、この反応速度定数のポリマー濃度依存性や分子量依存性を測定したところ、Tetra-PEG ゲルのゲル化過程は高分子の拡散律速反応と見なせることが明らかとなった。

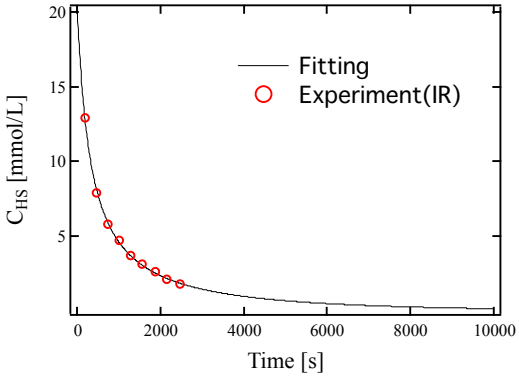


Fig 2. Reaction time dependence of the concentration of the residual HS substituent.

Analysis of gelation process of Tetra-PEG gel

Nishi Kengo[1], Chijiishi Masashi[1], Yukiteru Katsumoto[3], Kenta Fujii[2], Mitsuhiro Shibayama[2], Sakai Takamasa[1], Ung-il Chung[1]

([1]The Institute for Solid State Physics , The University of Tokyo, [2]Department of Bioengineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, and [3]Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University) Tel:03-5841-1876, E-mail: nishi@tetrapod.t.u-tokyo.ac.jp

Key Word: Gelation threshold, Rhological measurement, Diffusion controlled kinetics

Abstract: As a new class of high-strength hydrogel, we designed and fabricated a Tetra-PEG gel by combining two symmetrical tetrahedron-like macromonomers of the same size. Tetra-PEG gel seems to have an extremely homogeneous network structure with very low degree of defects in the network. In this study, the gelation process were investigated by means of the rheological measurement and infrared spectroscopy, in order to elucidate the context of the theory of polymeric reaction.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

溶媒の選択性が強い時の混合溶液中のゲルの膨潤

（京大理）植松　祐輝、荒木　武昭、小貫　明

【はじめに】

混合溶液中（溶媒 I と溶媒 II）のゲルの膨潤を記述する自由エネルギーを構築し、その膨潤相図を調べたところ、[1]と同様な結果を得た。最近の研究でイオンの選択的溶媒和効果は、熱エネルギーに比べ非常に大きいことが分かっている。また、中性物質であっても水素結合により、同様の選択性が存在することが分かっている[2]。このような場合にゲルの膨潤挙動はどのように変わるか、特徴的ふるまいはあるのか調べた。

【結果と考察】

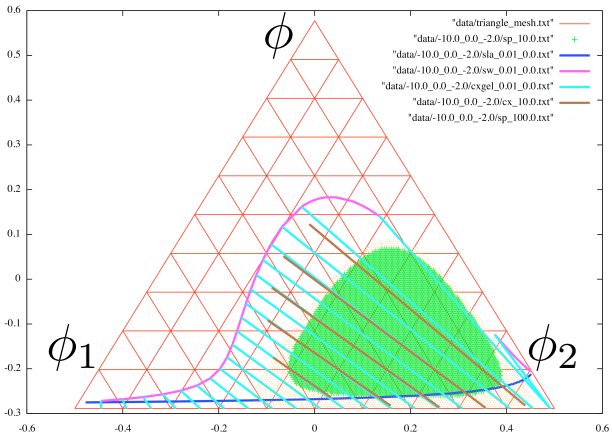
特徴的なふるまいとして、ゲルとの親和性が悪い溶媒 I 中に膨らんだ状態であるときに、より親和性の強い溶媒 II を少量添加するとゲルは添加した微量の溶媒 II を吸収し、溶媒 I を多量に放出して縮むという傾向が見られた。このとき、ゲル内外での溶媒組成は大き違う。

また単成分溶媒で協同的水素結合[3]などを考えれなければ、体積相転移が起きることはないが、混合溶媒中で選択性が強いときには、上記の収縮が一次転移になることもあることを見つけた。

使った自由エネルギーは一様等方な弾性場を仮定した弾性エネルギー(1)と三成分 Flory-Huggins 自由エネルギー(2)である。

$$f_{el}(\phi) = \frac{3}{2}\nu_0\phi^{-2/3} + a\ln\phi \qquad (1)$$

$$f(\phi,\phi_1,\phi_2) = \frac{\phi}{N}\ln\phi + \phi_1\ln\phi_1 + \phi_2\ln\phi_2 + \chi_1\phi\phi_1 + \chi_2\phi\phi_2 + \chi_3\phi_1\phi_2 \qquad (2)$$



$\chi_1 = -10.0$
$\chi_2 = 0.0$
$\chi_3 = -2.0$
$\nu_0 = 0.01$
$a = 0.0$

左図は(χ_1 , χ_2 , χ_3) = (−10.0, 0.0, −3.0), (ν_0 , a) = (0.01, 0.0) の時の溶媒組成 ψ_0を変えた時の膨潤曲線 (水色)とその時の溶媒相の組成(橙)。単成分近似の膨潤曲線(深緑)。また重合度 n = 10 の架橋しない高分子溶液のスピノダル不安定な領域(黄緑)とそこにクエンチさせた時の相分離の二相を結んだ線(青) を重ねて書いた。この時も青の線と橙の線はほぼ平行である。膨潤曲線は $\psi_0 = 0.01$ で一次転移を示した。図では桃色の膨潤曲線が不連続になっている。一方、共存する溶媒相の組成はほぼ同一組成である。

【参考文献】

[1]. T. Iwatsubo et al. Macromolecules 28 6579 (1995).
[2]. F. Tanaka, Prog. Colloid Polym. Sci. 136 1 (2009).
[3]. H. Kojima, F. Tanaka, Macromolecules 43 5103 (2010).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

高分子溶液のゲル化・相分離に対する空間的制限効果の検証

（京大院理）○林　仁志、市川正敏

【はじめに】ゲル化・相分離は高分子、コロイドなどのソフトマターの構造形成において重要な役割を果たしている。また、工業的にも多孔体形成などに応用されるなど、基礎・応用両面から研究が進められている[1]。相分離に関しては、薄膜中の高分子溶液の研究や相分離と濡れが競合する系の研究を通して、空間的な制限がそのダイナミクスなどに大きな影響を与えることが知られている[2]。このとき、相分離にゲル化が伴う、或いは競合する系に対しては空間的制限の効果はより強くでてくるものと予想できる。本研究では、高濃度ポリ N イソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)水溶液をガラス基板によってμメーターサイズで様々な厚さで挟んで、温度変化によってクエンチし、高分子溶液のゲル化を伴う相分離に対する空間的な制限の効果を検証した。

【結果と考察】図１はクエンチ後のそれぞれの厚さの PNIPAM 水溶液を位相差顕微鏡で観察したものである。それぞれの厚さのサンプルにおいて、スピノーダル的に相分離し、その構造が成長していく様子が観察された。その画像を二次元 FFT して、得られた波数分布のピークの波数から構造の特徴的な長さを計算した。その長さを解析し、時間変化をみることで、どの厚さにおいても構造が成長した後、凍結することを確認した。図２に凍結時の特徴的な長さR_pと厚さ d の関係を示した。ある厚さd^*以上では、R_pはほぼ一定となったが、これは高分子溶液がバルク中でゲル化・相分離しているように振舞っていることを示唆している。一方、厚さがd^*以下では、R_pは厚さ d に正比例するという結果が得られた。これは溶液とガラス基板との間の界面の効果が大きく影響していると考えられる。

また構造凍結時だけでなく、構造の成長ダイナミクスにも厚さ依存性が見られた。これについてもゲル化や空間制限の効果が大きく関与していると考えられる。発表ではゲル化による凍結時の構造や、相分離ダイナミクスに対するゲル化と空間的な制限の効果について議論する。

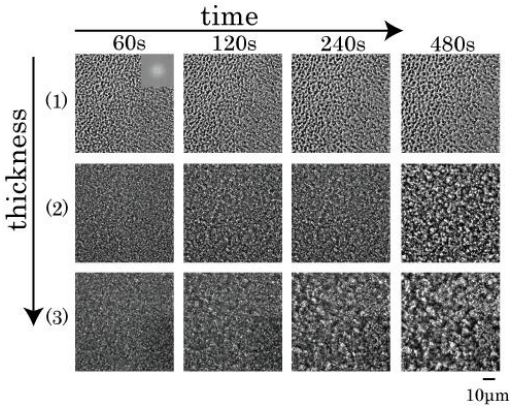


図１:ＰＮＩＰＡＭ水溶液の時間変化の様子

サンプルの厚さ(1)6 μm(2)12 μm (3)18 μm

左上図中の右上端は FFT 図

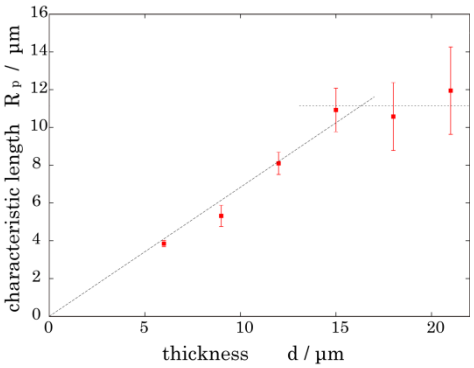


図２：凍結時の特徴的な長さR_pと厚さ d との関係

$d^* \cong 15\ \mu m > d$でR_p~d 、$d^* < d$で$R_p = const$

【参考文献】

[1] T. Higuchi, *JCS -Japan*,**117**,873-877 (2009).

[2] H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*,**70**,2770-2773 (1993).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

フラクタル寒天ゲルにおける濡れダイナミクス

（北大電子研）眞山 博幸
（山形大院理工）千田 茂希、情野 恵莉、野々村美宗

【はじめに】

皮膚や小腸壁など生体でみられる階層性のある凹凸表面は手触りや栄養吸収などの機能に重要な役割を果たしていることはよく知られている。特に小腸壁は柔突起、繊毛、微繊毛、糖鎖の４段階からなる階層構造を有し（フラクタル表面）、これにより実効表面積を 600 倍にまで増大させ、栄養吸収を効率的に高めている。このような実効表面積の非常に大きい糖鎖に覆われた超親水フラクタル表面では Wenzel の式から水滴の平衡接触角がゼロになることは容易に理解されるものの、濡れ広がりのダイナミクスについてはまだよく理解されていない。我々はこの点に注目して実験を行った。

【実験】

実験１：試料はアルキルケテンダイマー(AKD)の超撥水表面のレプリカから 2.2 次元の表面フラクタル次元を有するフラクタル寒天ゲルを作製した。水滴 0.5μl を表面上に置き、その濡れ広がりを超高速カメラで撮影し、接触角の時間変化を調べた。同様の実験は平らな表面をもつ寒天ゲルについても行い、比較検討した。

実験２：同試料を用いて様々な濃度の 1－プロパノール水溶液についても同様に実験を行った。

【結果と考察】

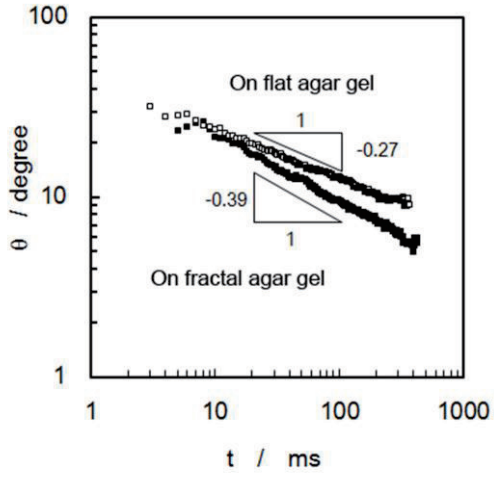


Fig. 1 寒天ゲル上における水滴の接触角の時間変化

Fig. 1 にフラクタル寒天ゲルおよび平らな寒天ゲル表面上における接触角の時間変化$\theta(t)$を示す。平らな寒天ゲル表面では$\boldsymbol{\theta(t) \propto t^{-0.27}}$の挙動が観察され、平らな表面の濡れ広がりで成り立つ Tanner の法則$\boldsymbol{\theta(t) \propto t^{-0.3}}$とよく一致した。しかし、フラクタル寒天上では接触角の減衰が非常に速く$\boldsymbol{\theta(t) \propto t^{-0.39}}$となり、親水性表面での表面構造が水滴の濡れ広がりを促進することが定量的に示された(1)。しかしながら、1-プロパノール水溶液では表面構造の効果が濡れ広がりを抑制し、水滴の濡れ広がりのときとは全く逆の方向に作用することを実験的に見出した (2)。発表ではメカニズムについても議論する。

【参考文献】

(1) Y. Nonomura et al., Langmuir **26**, 16150-16154 (2010).
(2) Y. Nonomura et al., submitted.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

1 本のピラーの濡れ

（北大電子研）眞山　博幸
（山形大院理工）野々村　美宗

【はじめに】

細かい繊毛のある植物、細かい起毛がある衣服、表面の荒れたまな板など材料の親水性・疎水性にかかわらず細かい表面構造を有する表面がきれいに水滴をはじく現象は日常的によくみることができる。このような現象は一般に Cassie-Baxter 状態の濡れとして解釈されている反面、熱力学的な観点での議論は十分に行われていない。我々はこの問題を理解するための第一歩として 1 本の円柱状欠陥（ピラー）の濡れについて理論的結果を得たので発表する(1)。

【結果と考察】

理論：具体的には次のような状況を仮定して自由エネルギー差ΔG の変化を考察した。①まず、ピラー断面中心に水滴を置き、かつ準静的に水滴の体積を増加させてゆき、液滴の接触線（三重線）が断面の縁に到達する過程を考えた。②接触線が断面縁からピン止めを受け（ピン止め効果）、水滴が断面上で接触角の増加とともに気液界面積が増大する現象を考えた。③次に水滴の接触線が断面縁から外れ、ピラー側面に等方的に濡れ広がる過程を考えた。④ΔGは次のように記述される。

$$\boldsymbol{\Delta G = (\gamma_{SL} - \gamma_S)A'_{SL} + \gamma_L(A'_L - A_L)}. \qquad (1)$$

⑤液滴がピラーに侵入している過程は断面の濡れとピラー側面の濡れの和として記述する。以上の条件から Fig. 1 のような結果が得られた。次の点が見出された。①断面上の濡れの熱力学的安定状態から Young の式および Wenzel の式を得た。②ピン止め現象の定量的扱いに成功し、ピン止めエネルギーの定式化を行った。③液滴の侵入過程においてもエネルギー障壁の存在が示唆された。

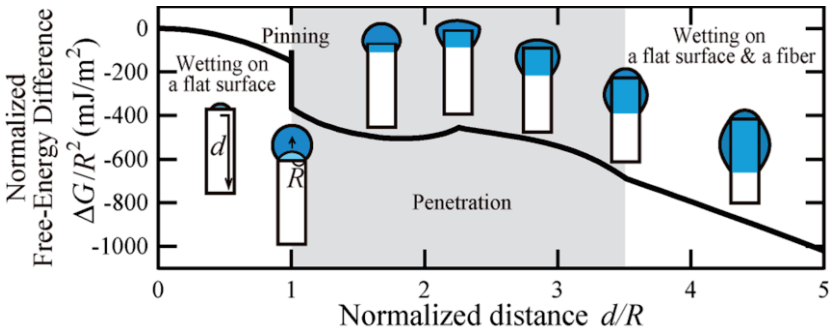


Fig. 1 ピラー1 本の濡れにおける自由エネルギー差ΔG の変化.

【参考文献】

(1) H. Mayama and Y. Nonomura, Langmuir **27**, 3550-3560 (2011).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

彩色状態数による高分子結び目の判別と モンテカルロ法による彩色状態数計算

九州大学理学研究院物理学部門　　中島 千尋、坂上 貴洋

【はじめに】

結び目を 2 次元に射影した図式を作り、図式における各々の“弧”に対して特定のルールを満たすように色を塗り分けるときの塗り分け配位の総数（彩色状態数）は結び目の不変量になっていることが知られる。

我々はこの結び目図式の塗り分け問題を制約充足問題として定式化し、交換モンテカルロ法と熱力学積分を用いて彩色状態数を計算することに成功した。現在、この方法を用いて高分子の結び目を判別することを試みている。

【結果と考察】

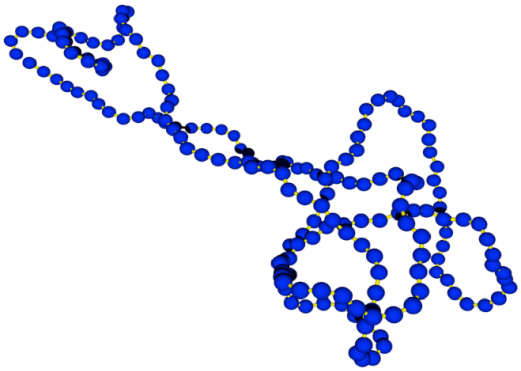


図 1.

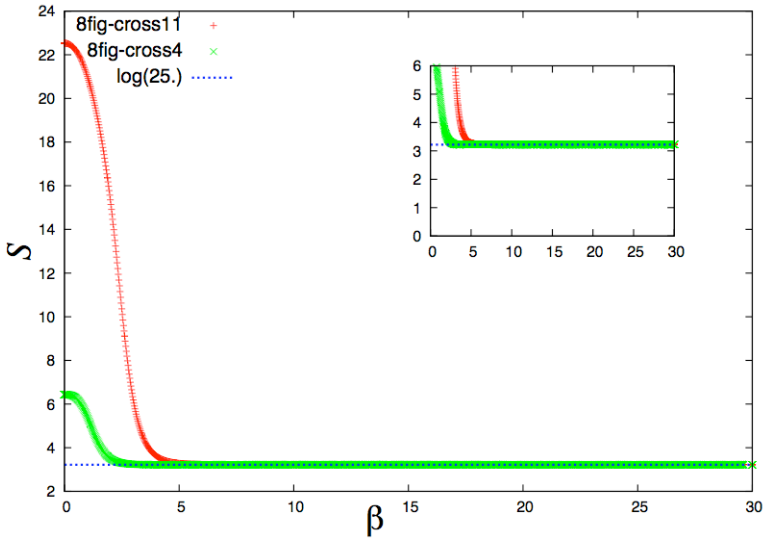


図 2.

図 1 は試験的に彩色状態数の計算を試みた結び目。5 彩色可能なもの（8 の字結び目）で、交点数は 11。また図 2 は、統計力学模型のエントロピーの逆温度依存性（縦軸がエントロピー、横軸が逆温度）である（基底状態エントロピーが塗り分け状態数の対数になることが期待される）。赤線は図 1.の結び目の計算結果であり、緑の線は交点数 4 の同じ結び目についての計算結果である。この結び目の 5 彩色状態数は 25 であることがわかっている。一方図 2 において逆温度が十分大きい領域でのエントロピーの値は log25 を示しており、正しい結果を再現している。

研究会においては、彩色における色の数の決定の仕方、また塗り分けの配位から状態数以上の情報を取り出す試みについても話をする。

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

貧溶媒中における高分子鎖の膨潤・収縮過程の X 線小角散乱測定

（群馬大院工）槇 靖幸、前田佳祐、高橋大八

【はじめに】　希薄溶液中の高分子鎖は、Θ温度以上では広がったランダムコイル状態をとるが、Θ温度より十分低い温度では凝縮したグロビュール状となることが理論的に予測されている（コイル-グロビュール転移）。通常、コイル-グロビュール転移を生じる温度領域では、相分離も同時に起こるため、コイル-グロビュール転移の実験は極めて低濃度の希薄溶液を用いる必要がある。以前の研究で、希薄溶液中のポリメタクリル酸メチル（PMMA）は、条件によっては非常に相分離過程が遅いため、10^{-4} g/cm^3 程度の希薄溶液を用いて、コイル-グロビュール転移を観測できることが報告された [1]。また、静的光散乱を用いた実験により、PMMA の希薄溶液に対し、Θ温度以下で多段階の温度ジャンプを行うと、PMMA の慣性半径の経時変化が、ガラス状物質のメモリー効果と類似の履歴効果を示すことを見出した[2]。本研究では、tert-ブチルアルコール（TBA）＋水(2.5vol%)混合溶媒中の PMMA（分子量 M_w=6.4, 11 x 10^6）希薄溶液（濃度 $c \sim 10^{-4}$ g/cm^3）を用いて、コイル-グロビュール転移における収縮過程とメモリー効果を調べた。静的光散乱・動的光散乱を用いた鎖の慣性半径と流体力学的半径の測定に加え、X 線小角散乱（SAXS）実験を行い、鎖の内部の構造変化について知見を得ることを試みた。

【結果と考察】　静的・動的光散乱の実験では、PMMA 希薄溶液のΘ温度以下へ急冷後に、鎖の収縮する過程を測定することができた。また、Θ温度以下での二段階の温度変化により、ガラス状物質の Kovacs 効果に類似した、特徴的な膨張・収縮過程が観察された。二段階の温度変化に対する PMMA 鎖の挙動についてさらに調べるため、SAXS 測定を行った。SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設（KEK-PF）BL-15A において行った。図 1 にΘ温度と 25.0 ℃へ急冷し 45 分経過後の SAXS および静的光散乱（LS）プロフィールを示す。放射光を利用することにより、希薄溶液（~ 10^{-4} g/cm^3）で SAXS プロフィールを得ることができた。このような散乱プロフィールの解析により PMMA 鎖の内部の構造変化について考察する予定である。

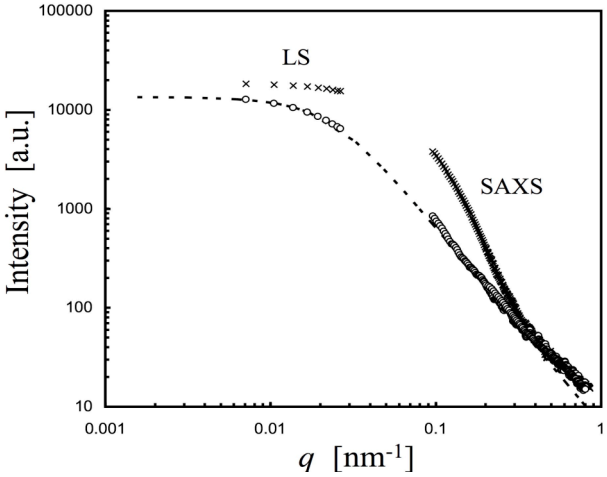


Fig. 1: Scattering profile for the solution of PMMA in TBA + water (2.5vol%) measured by static light scattering (LS) and small-angle X-ray scattering (SAXS). The plots were obtained at the Θ-temperature (circles) and at 45 min after the quench to 25.0 °C (crosses).

【参考文献】

(1) Y. Nakamura et al., Macromolecules **34**, 5992 (2001)
(2) Y. Maki et al., J. Chem. Phys. **121**, 12690 (2004)

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

高分子電解質溶液の相分離におけるパターン形成

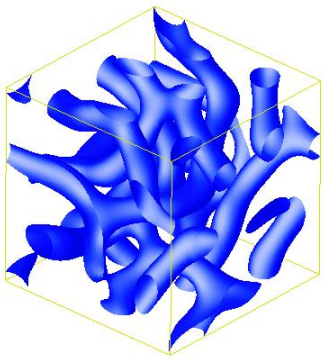
（京大理）高江　恭平、荒木　武昭、小貫　明

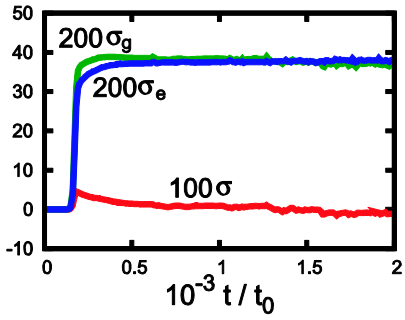
【はじめに】

高分子電解質溶液中では、イオンの解離により、静電相互作用、イオンの選択的溶媒和効果が働き、解離基を持たない中性の高分子溶液とは異なる性質を持つ [1]。特に相分離においては、メソ構造が形成されるが [2]、現実にどのような構造ができるのかまだ完全には解明されていない。そこで、溶液中でどのような構造ができるのかを説明するために、高分子電解質溶液における相分離の過程を、Ginzburg-Landau model [3]で解いた。実験では塩を加える場合も多いが、簡単のためここでは加えていない。また、高分子の粘弾性、流体力学相互作用も簡単のため無視している。

【結果と考察】

モデルを３次元で解いた結果を以下に示す。高分子電解質に特有の現象として、イオンの静電相互作用と選択的溶媒和効果とを取り入れることで、ブロックコポリマーや界面活性剤を加えた系と同様に、メソ構造形成が起こることを示した（下図左）。右図では、界面張力の時間変化を示し、系の界面張力が消失しているために、メソ構造での凍結がみられることが分かる。その他、界面の不安定性についての解析的な結果や、どのようなパターン形成がみられるかについて議論したい。





左図：高分子電解質溶液の相分離において、メソ構造を示す３次元のパターン形成。
右図：界面張力の時間変化。界面の存在による界面エネルギーの増加（緑）と、電場による界面エネルギーの減少（青）とが釣り合い、系の界面張力（赤）が消失し、相分離が止まる。$\sigma = 2\sigma_g - 2\sigma_e$

【参考文献】

(1)　R.H. Colby, Rheologica Acta **49**, 425 (2010).
(2)　J.-L.Barrat and J.-F.Joanny, Adv. Chem. Phys. **94**, 1 (1996).
(3)　A. Onuki and R. Okamoto, J. Phys. Chem. B **113**, 3988 (2009).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

静電力を利用した流体ディスプレイの開発

（山形大学大学院理工学研究科）氏　名 東海林健太，鹿野一郎，香田智則

1. はじめに

多くの反射型電子ペーパーには，マイクロカプセル内に閉じ込めた粒子を電気泳動によって操作する電気泳動方式が採用されている．しかし，この方式は粒子の速度に制限されるため，比較的応答速度が遅く動画再生には向かない(1)．そこで，本研究では着色液体を気液界面に働く静電力によって制御し，高速で色素の可視面積を調節できる新規画素構造ディスプレイを提案する．

2. 実験結果と考察

2.1　製作した新規デバイスの液体移動速度測定

図 1 に製作した新規画素構造デバイスの概略図を示す．電気絶縁性液体は HFE-7100(住友 3M)を使用している．このデバイスを水平に設置して上部流路に電界を印加した時の液体移動速度を測定した．表 1 は電界 3kV/mm を印加した時の液体移動距離と移動時間を表にしたものである．移動距離は，今回試作した長さのオーダである 10mm と今後試作を予定している 500μm と 150μm を示している．最終目標である 150×150μm^2 のデバイスでは 17ms の応答時間が期待でき，電気泳動方式の応答時間 100ms(2)に対して 5 倍以上速い．

2.2　デバイス内に封入する色素液の検討

図 2 にマゼンダの色素微粒子分散液に電界 3kV/mm 印加した時の様子を示す．電極は 2 枚の ITO 電極を対向させ，流路幅 13mm，流路高さ 0.1mm 設けて張り合わせた．電界を与えると，図のように透明な液層と着色微粒子が分散している液層に分離していることがわかる．電界を印加していない状態では，表面張力によって色素分散液が分離することなく流路内に引き込まれた．電界を印加すると透明な液体のみが上昇し，粒子層は動かなかった．これは電圧印加により粒子が分極してその場に留まり，静電力により溶媒のみが上昇したと考えられる．

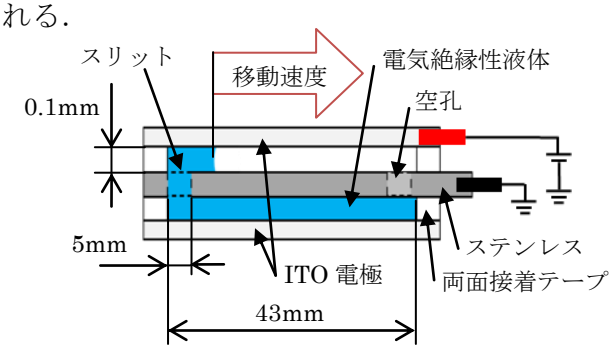


図 1　製作した新規デバイス

表 1　デバイスの応答速度

移動距離〔mm〕	10	0.5	0.15
移動時間〔ms〕	1111	56	17

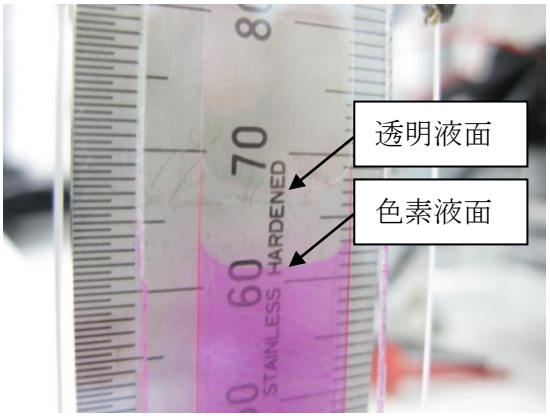


図 2　色素分散液への電界印加の様子

3. 参考文献

(1) R.A.Hayes and B.J.Feenstra, “Video-speed electronic paper based on electrowetting”, Nature, vol 425, (2003), pp.383-385 .
(2) 面谷信, “シリーズ「デジタルプリンタ技術」電子ペーパー”, 東京電機大学出版局, (2008), p.20.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

細胞膜上の混み合いを考慮したシグナル伝達系の理論的考察

広島大学大学院理学研究科 数理分子生命理学専攻
藤井 雅史，粟津 暁紀，西森 拓

【はじめに】

生体内では，多種多様なタンパク質や高分子による酵素反応を行われており，これらの反応が生命活動の維持に大きく関わっている．近年，この生体内での酵素反応に関して，細胞内では分子の排除体積によって分子が混み合い，酵素反応の効率が低下する「Molecular Crowding」と呼ばれる現象が示唆されている[1-3]．そこで本研究では，細胞膜上の典型的な酵素反応である，G タンパクを介したシグナル伝達系について，次のように簡略化した格子ガスモデルの数値シミュレーションによって，細胞膜上の混み合いがシグナルの伝達効率に与える影響を考察する．

【モデル】

G タンパクを介したシグナル伝達系は，次の反応を行うことで，細胞外からの刺激を細胞内に伝達する．

(i) 細胞外から刺激を受けて活性化したレセプターが細胞膜上の G タンパクを活性化する．

(ii) 活性化した G タンパク(のαサブユニット)が細胞膜上の標的タンパクを活性化する．

(iii) 活性化した標的タンパクは細胞膜から解離し，細胞質中にシグナルを伝達する．

モデルでは，G タンパク・レセプター・標的タンパクを模した三種類の粒子が，細胞膜を模した六角格子状の平面上をそれぞれランダムに移動する．また，隣り合う格子にいる他の粒子と上述の反応を行うことで，レセプター → G タンパク → 標的タンパクへのシグナルの伝達を行う．

【結果と考察】

本研究では，上述のモデルの数値シミュレーションによって，

・レセプターが常に活性化している場合

・レセプターがランダムに活性化する場合

について，レセプターの密度[R]・G タンパクの密度[G]・標的タンパクが膜に結合する確率 P_{in} とシグナル伝達効率 J(標的タンパクが活性化して膜から解離する頻度)を調べた．その結果，どちらの場合も，$P_{in}=1$，すなわち，標的タンパクが膜に必ず結合し，系内のタンパク質密度がかなり高いときに，最も J が大きくなることがわかった．また，系内のタンパク質の動径分布を測定したところ，J が最大となるパラメータ付近の領域では，特徴的な構造を自発的に形成していることが分かった．

これらのことから，細胞膜上のタンパク質は，混み合った状況でも反応速度は低下せず，自発的に構造を形成し，シグナルの伝達を増幅していることが示唆される．

【参考文献】

(1) D. S. Goodsell, Trends in Biochemical Sciences **16**, 203-206 (1991)

(2) A. P. Minton, Methods in Enzymology **295**, 127-149, (1998)

(3) R. J. Elis, Current Opinion in Structural Biology **11**, 114-119 (2001)

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

DNA 回文配列に対するレトロウイルスの特異的挿入：反応特異性と DNA 局部構造変化の定量的考察

（京大院理 A、京大医 B）○劉　偉智 A、鶴山　竜昭 B、吉川　研一 A

【はじめに】

レトロウイルスによる宿主染色体への遺伝子組み込み反応（インテグレーション）は、様々な生理学的又は病理学的な過程で重要な役割を果たしている。近年、組み込み反応は癌遺伝子の発現に影響を与える事が明らかになり、最も世間から注目を浴びている。これまで組み込み反応は被感染細胞の DNA の中でランダムに起こるとされていた。しかし鶴山博士（京大医）と我々の最近の研究により、マウス白血病レトロウイルス（MLV）の宿主染色体への組み込み反応が部位特異的に起こる事が、動物実験及び試験管内のモデル実験系を通して見出され、その部位は特徴的な回文配列をとる事を明らかにした(1)。一方、二重螺旋 DNA の塩基の一次配列が回文構造をとる時には、ある溶媒条件下で十字架型の二次構造が生じる事が知られるようになっている(図.1)。本研究では、鶴山博士から提供して頂いた実験データを用い定量的解析を行った。

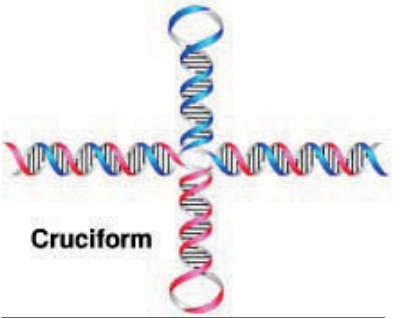


図 1：回文配列から生じる二重螺旋 DNA の十字架構造。

【結果と考察】

我々は、組み込み反応が頻繁に起こる回文配列部位の塩基特異性に注目し、組み込み頻度に基づく組み込み反応の活性化自由エネルギー差を調べた。その結果、各組み込み位置の間の自由エネルギー差が DNA 塩基対の水素結合エネルギーに相当する事を示した(図.2)。これにより、組み込み反応の選択性は基質 DNA の十字架構造の生成と、その構造変化に基づいて制御されるのではないかと推定される。発表では、DNA 局部構造が有する物性によって起こるキネティクスと、生体機能活性との関連に注目し、特異性を持つ生体内反応のメカニズムの新たな見解について議論する。

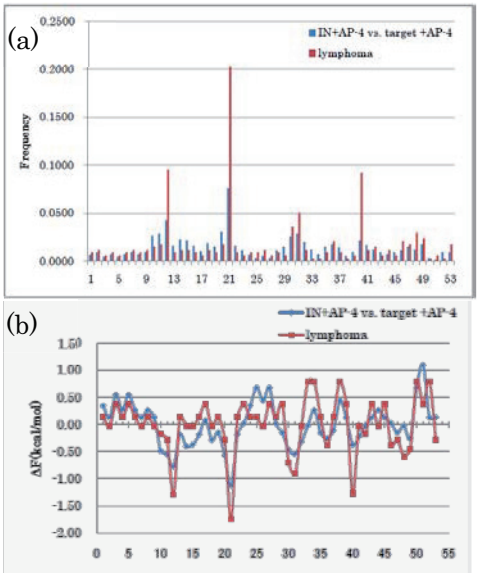


図 2：(a)組み込み頻度及び(b)自由エネルギーの分布。
IN+AP-4 vs. target+AP-4 は試験管内、lymphoma は生体内での実験結果。

【参考文献】

(1) T. Tsuruyama, et al. *PLoS ONE*. **5**, 11 (2010).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

高分子表面の分子鎖熱運動性が細胞接着性に与える影響

（九大院工）下村　信一朗，松野　寿生，田中　敬二

【はじめに】多細胞生物の細胞は、細胞外マトリックス(ECM)への接着を介して周辺環境を感知し、自分の運命を決定する機能を備えている。ECM の構造・物性が、細胞挙動に大きな影響を与えることから、その詳細を理解することは学術的に興味深いのみならず、再生医療に資する人工 ECM の開発にも繋がる。近年、in vitro において、細胞が合成高分子材料の硬さを認識することが報告されており、細胞は、バルク全体として、より硬い足場材料を好むことが分かりつつある[(1)]。一方、ソフトマターである高分子は、その表面とバルクでは分子鎖の凝集状態および熱運動性が著しく異なっている[(2)]。すなわち、ECM と細胞の相互作用を真に理解するためには、バルクのみならず表面近傍における足場材料の物性と関連付けて細胞挙動を議論することが必要である。本研究では、合成高分子であるポリスチレン(PS)に着目し、その表面近傍における分子鎖熱運動性が細胞接着性に与える影響について議論する。

【実験】試料として、種々の分子量の単分散 PS および単分散ポリイソプレン(PI)を用いた。PS 単層膜をスピンキャスト法に基づきガラス基板上に製膜した。PS の膜厚(d_{PS})は約 200 nm とした。また、細胞の PS 膜深さ方向に対する認識を評価するため、PS より柔らかい PI 層を下地とし、PS 膜を積層した PS/PI 二層膜を調製した。PI の膜厚は約 200 nm とし、d_{PS} は任意に制御した。細胞接着評価には、マウス線維芽細胞 L929 を用いた。高分子膜を浸漬したウェル中、310 K (37 ˚C)、5 % CO_2 の環境下で細胞を培養した。細胞播種数は 5.0×10^4 cells/well とし、所定時間後に接着した細胞数および形態を位相差および蛍光顕微鏡観察に基づき評価した。

【結果と考察】PS 膜最表層 10 nm の分子鎖熱運動性は分子量に依存し、室温においては、低分子量 PS でゴム状態、高分子量 PS でガラス状態にある[(2)]。PS 単層膜に対する接着細胞数は、PS の分子量に依存せずほぼ一定であった。すなわち、細胞は最表層 10 nm 領域における分子鎖熱運動性には影響されない。図 1 は、d_{PS} が異なる PS/PI 二層膜に接着した細胞の位相差顕微鏡像である。図 2 は、PS/PI 二層膜および PS 単層膜の d_{PS} に対する接着細胞数である。また、PS/PI 二層膜の表面貯蔵弾性率を併記してある[(3)]。d_{PS} が 25 nm より薄化すると接着細胞数が低下し、さらに細胞伸展率も低下した。PS/PI 二層膜上における細胞挙動は、表面貯蔵弾性率の深さ依存性と強く相関していることが分かった。

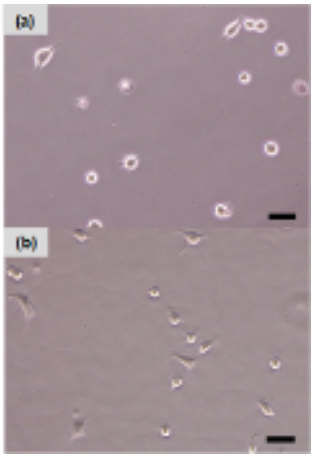


図 1　PS/PI 二層膜に接着した細胞の位相差顕微鏡像。PS 膜厚：(a) 25 nm, (b) 200 nm。スケールバー：50 μm。

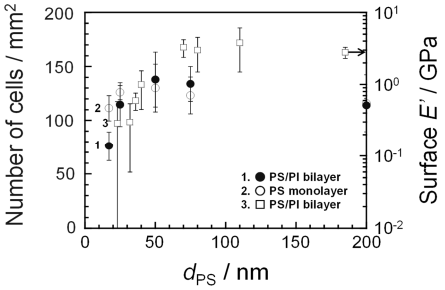


図 2　d_{PS} に対する接着細胞数および表面貯蔵弾性率。

【参考文献】

(1) Discher *et al*., *Science*, **310**, 1139 (2005).
(2) Tanaka *et al*., *Macromolecules*, **33**, 7588 (2000).
(3) Satomi *et al*., *Macromolecules*, **34**, 6420 (2001).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

３次元興奮性反応拡散系での変形を伴う自己推進ドメイン

（京大理）設楽 恭平、（理研 CDB）平岩 徹也、（京大理）太田 隆夫

【はじめに】

興奮性を示す反応拡散系は様々な時空間パターンを形成することが知られている。とりわけ近年注目を集めているのが、局在した等方ドメインの運動である。静止した等方ドメインは興奮性を示す activator-inhibitor 系の反応拡散方程式の解として存在するが、方程式のパラメータを変化させると静止した状態が不安定化し、自発的に並進するようになる。しかし過去の研究はドメインが運動する際の変形の効果を考慮に入れていないものがほとんどであった。

【結果と考察】

変形する自己推進粒子の一般論では、系の対称性のみから導かれた運動方程式がすでに存在し、変形を取り入れることで自己推進粒子が並進以外の運動モードを示すことが明らかになった。2 次元においては並進が不安定化して回転運動を行うようになり(1)、３次元ではその回転運動がさらに不安定化して、螺旋運動を示す(2)。運動方程式の表式は系の詳細に依存しないため、反応拡散方程式から導出されたドメインの運動方程式も同様の表式で与えられると予想される。そこで、局在ドメインが静止状態から並進するようになる分岐点の近傍において、対象とする反応拡散方程式を縮約してドメインの運動方程式を導出した。その際、分岐点近傍であるという条件からドメインの速度が非常に小さいものと仮定し、それに伴う変形も微小なものであるという前提で変形の効果を取り入れた。結果(1,2)と同様の表式をもつドメインの運動方程式を２次元、３次元でそれぞれ導出することができ、反応拡散系という系の詳細は運動方程式の係数に含まれる形になった。そのため係数の取りうる値が制限され、運動時の反応拡散系のドメインには形状の選択性が存在することが明らかになった(3,4)。今回は３次元での研究成果を取り上げる。

【参考文献】

(1) T. Ohta and T. Ohkuma, Phys. Rev. Lett. **102**, 154101 (2009).
(2) T. Hiraiwa, K. Shitara, and T. Ohta, Soft Matter **7**, 3083 (2011).
(3) T. Ohta, T. Ohkuma, and K. Shitara, Phys. Rev. E **80**, 056203 (2009).
(4) K. Shitara, T. Hiraiwa and T. Ohta, Phys. Rev. E **83**, 066208 (2011).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

抗菌性ペプチドのマガイニン２が脂質膜面に誘起するポア形成のメカニズム

高橋 智貴 [1)], Victor Levadny[2)], Marina Belaya[2)], 山崎 昌一 [1) 3)]
[1)]静岡大学大学院理学研究科物理学専攻、[2)]ロシア科学アカデミー
[3)]静岡大学創造科学技術大学院・統合バイオサイエンス部門

【はじめに】

抗菌性ペプチドのマガイニン２（M2）は脂質膜にポア形成を誘起することがバクテリアなどを殺す主因だと考えられている。我々は単一巨大リポソーム(GUV)法を用いて M2 が脂質膜にポア形成を誘起する素過程を明らかにし、ポア形成の速度定数の測定に成功した [1-3)]。本研究では、M2 が誘起するポア形成のメカニズムについて研究した。

【結果と考察】

まず最初に、電気的に中性のジオレオイルホスファチジルコリン(DOPC)と負電荷をもつジオレオイルホスファチジルグリセロール(DOPG)の混合脂質で作製した GUV を用いて脂質膜界面に M2 の吸着したときの GUV の表面積の変化などをマイクロピペット吸引法により調べた。内径 10 μm 程度のマイクロピペットに GUV を吸引により固定し(脂質膜に 0.5 mN/m の張力を与えた)、様々な濃度の M2 と相互作用させた。その結果、M2 の濃度が上昇するにつれて GUV の膜面積は増加した。

次に M2 による GUV 膜中のポア形成の理論を確立するために、GUV の単分子膜の力学的状態に対する M2 の膜面の吸着の効果をモデル化した。このモデルにより M2 の吸着による脂質膜の自由エネルギーと張力の変化を定式化することができた。この理論によるポア形成のシナリオは以下のようである。M2 分子が GUV の外側の単分子膜に吸着し、その表面積を増加させるので、GUV の内側の単分子膜に張力がかかり引き伸ばされる。その結果、内側の単分子膜のゆらぎが増加し密度が低い部分(つまりハーフポア)が生じる。このハーフポアの半径がある臨界値を超えない限りハーフポアはすぐに閉じてしまうが、この臨界値を超えた場合、このハーフポアは2分子膜を貫通するポアへと転移する。ポアが誘起せず GUV 内部の蛍光プローブの漏れが起こっていない GUV の寿命（つまりポア形成の速度定数 k_p の逆数）を初期通過時間の方法論を用いて決定し、M2 の膜界面濃度と k_p の関係を求めた。これらの結果は単一 GUV 法で求めた実験データとよく合っている [2)]。

【参考文献】

(1) M. Yamazaki, *Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes*, 7, 121-142, 2008
(2) Y. Tamba, and M.Yamazaki, *J. Phys. Chem. B*, 113, 4846-4852, 2009.
(3)Y. Tamba, H. Ariyama, V. Levadny, and M.Yamazaki, *J. Phys. Chem. B*, 114, 12018-12026, 2010

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

粉体斜面流における非弾性コラプス：１次元軟体球モデルの剛体球極限

（都城高専）若生潤一、（九大理）北岸宏之、坂上貴洋、中西秀

【はじめに】

粉体のモデルとして、単純でかつその基礎的な特徴の多くを捉えている非弾性剛体球モデルがよく用いられている。このモデルでは、有限時間内に少数球間で無限回の衝突事象が起きる「非弾性コラプス」という特異な現象が生じることが知られている[1]。現実の系では弾性率が有限の為にこのような特異性は生じないが、非弾性コラプスが弾性球系にどのような現象として現れるかは興味深い。

先行研究[2]は、このような観点から２次元粉体斜面流の軟体球モデルの剛体球極限について研究した。高密度で粒子が接触しながら流れている領域（摩擦流）では、３粒子以上が接触している時間が剛体球極限において有限にとどまること、衝突頻度 N が剛体球極限（軟体球の弾性係数 $k \to \infty$ の極限）で k のべき乗（$N \propto k^{0.4}$）で発散することなどが示された。特に後者は剛体球極限において、衝突過程が非弾性コラプスに遷移することを示唆している。

本研究で我々は先行研究における上記の衝突頻度の弾性係数に対するべき依存性と非弾性コラプスとの関係を明らかにすることを目的とし、斜面流の斜面に垂直な方向の運動を切り出した１次元モデル（図１）を考えた。軟体球の運動は鉛直軸上に制限され、重力が鉛直下向きに作用する。軟体球間の相互作用は線形のバネ - ダッシュポットモデルを用いた。斜面を下ることにより獲得される運動エネルギーの効果を、床を一定温度の熱壁とすることにより取り入れている。我々はこの系の剛体球極限における振る舞いを詳細に調べた。

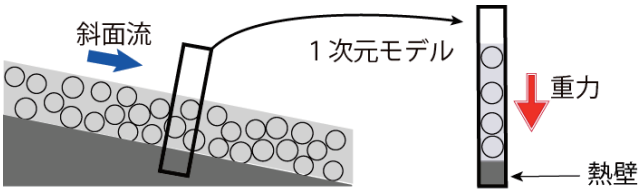


図１：斜面流の一部を切り出した１次元モデル

【結果と考察】

図２に示すように、粒子数 $n = 25$ の系で粒子間衝突における反発係数 e が閾値 $e_C \approx 0.88$ を超えて小さくなると、衝突頻度は剛体球極限（$k \to \infty$）で k のべき乗で発散した[3]。また、$0.88 < e < 0.90$ では対数発散、$e > 0.90$ では定数となることが分かった[3]。$e < 0.90$ で衝突頻度が発散していることより、剛体球系ではこの領域で非弾性コラプスが生じていることが推定される。

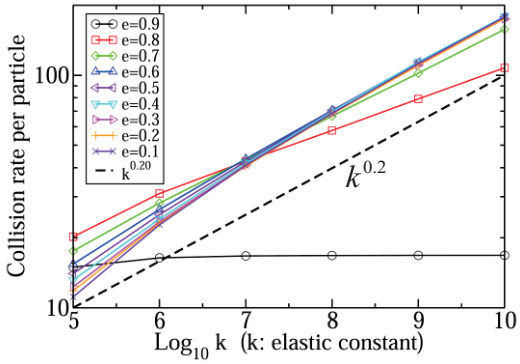


図２：粒子数 25 で反発係数 e を変えたときの衝突頻度と弾性係数 k の関係

この系は粒子数が３の場合、剛体球極限において単純な３体の非弾性コラプスへ遷移する。少数粒子系の振る舞いを詳細に調べることにより、べき依存性と非弾性コラプスの関係を議論する。

【参考文献】

[1] レヴューとして例えば L. P. Kadanoff, Rev. Mod. Phys. **71**, 435 (1999).
[2] N. Mitarai and H. Nakanishi, Phys. Rev. **E 67**, 021301 (2003).
[3] 北岸宏之，2011，修士論文，九州大学大学院理学府物理学専攻.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

変分原理による散逸系の運動方程式の導出

（慶應大理工）深川宏樹　藤谷洋平

【はじめに】

完全流体では変分原理によってオイラー方程式を導出できることが知られており、そのラグランジアン密度は下記のように与えられる[1, 2, 3]。

$$\mathcal{L}(\rho, \boldsymbol{v}, s) \equiv \rho \left\{ \frac{1}{2}\boldsymbol{v}^2 - \epsilon(\rho, s) \right\}$$

ここで、ρは質量密度、v は速度場、 s はエントロピー密度、 ε（ρ, s)は単位質量あたりのエネルギー密度である。完全流体では質量保存則と断熱条件が成立している。未定乗数法を用いてこれらの拘束条件を考慮して、上記のラグランジアン密度の変分問題を解くことにより、オイラー方程式を導出することができる。しかしながら、一般の流体では断熱条件は成立しておらず、系のエントロピーは流体粒子間の摩擦による散逸や熱勾配による熱流によって増大していく。完全流体と同様に未定乗数法を用いてこの拘束条件を上記のラグランジアン密度の変分計算に課しても、粘性流体の運動方程式を導出することはできない。

散逸系では完全流体とは異なる定式化の変分原理が提案されており、オンサーガーの変分原理と呼ばれている[4]。これは、高分子溶液の二流体モデル[4]やニュートン流体[5]などに適用されているが、通常は慣性項の導出ができないなどの問題がある。

【結果と考察】

そこで、我々は完全流体の変分原理の拡張として慣性項も導出できる変分原理を提案した。エントロピー増大則を非ホロノミックな拘束条件とみなし、未定乗数法を使わない拘束条件の下での変分法を議論した。ナビエ・ストークス方程式は、完全流体のときと同じラグランジアン密度を用いて、エントロピー増大則の下での変分問題を解くことによって得られることを示した。また、本発表では同様の方法で高分子溶液の二流体モデルついても議論する予定である。

【参考文献】

(1) A. Bennett, *Lagrangian fluid dynamics* (Cambridge Univ. Press, 2006), p. 32.
(2) T. Kambe, Fluid Dyn. Res. 39 (2007), 98; Fluid Dyn. Res. 40 (2008).
(3) H. Fukagawa and Y. Fujitani Prog. Theor. Phys. 124 (2010) 517.
(4) 土井正男　ソフトマター物理学入門(岩波書店,2010) p.186.
(5) R. Takaki, Fluid Dyn. Res. 39 (2007), 590.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

変形可能な自己推進粒子集団のダイナミクスと統計

（京都大学大学院 理学研究科） 市野悠、太田隆夫

【はじめに】

鳥や魚などの生物群衆が巨視的秩序をもって運動することはよく知られており、自己推進粒子によるモデル化がさかんに行われている。通常は速度ベクトルを基本変数にとるが、さらに２階のテンソルで表現される変形の自由度を導入すると、楕円変形のモードと重心運動が結合した系を一般的に扱うことができる [1]。本研究ではこれを多体系に拡張し、相互の変形に依存した結合定数で短距離斥力相互作用するモデルを数値的に調べた [2]。

【結果と考察】

はじめに変形および速度の向きがバラバラな無秩序状態（秩序パラメータ $\Phi = 0$）を用意し [図 1(a)]、密度を一定にしておくと秩序状態（$\Phi = 1$）が出現する [図 1(c)]。この状態のままゆっくりと系を圧縮し、密度を上げていくと急激な無秩序化がおこる [図 1(d)]。この状態から逆に膨張させていくとある密度まで下がったところで再び秩序化がおこる。転移点の密度は圧縮・膨張の各プロセスで異なる [図 2]。両図とも粒子数 $N = 8192$ の系によるものである。

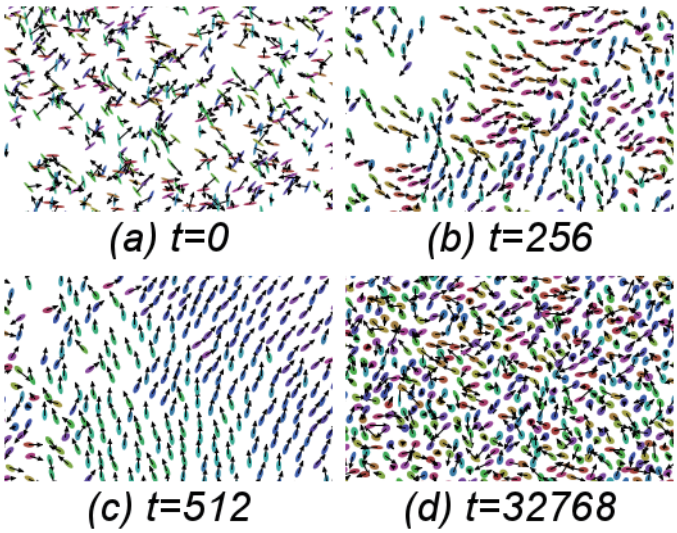


図 1: 各粒子の重心運動および楕円変形のようす。矢印は重心速度の向き。

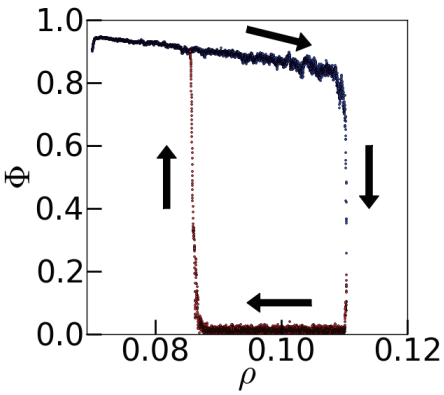


図 2: 矢印に対応する向きで系を圧縮・膨張し、粒子数密度 ρ を変化させた。Φ は秩序パラメータ。

平均場近似によると、この転移のふるまいはサドルノード分岐として定性的に説明できる。また秩序化過程についても、局所的な秩序パラメータで定義された相関長の成長する様子を紹介する。

【参考文献】

[1] T. Ohta and T. Ohkuma: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 154101.

[2] Y. Itino, T. Ohkuma, and T. Ohta: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 033001.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

ミクロ水滴上で荷電脂質が形成するネットワーク・パターンとそのダイナミクス

（京大院理 A、九大院理 B）A○伊藤弘明、B柳澤実穂、A市川正敏

【はじめに】

脂質分子を溶かした油中に水滴を分散させると、水滴表面に脂質単分子膜が自発的に形成される。我々は、このような単分子膜で覆われた水滴を、別の単分子層が並ぶ油水界面を通過させて形成した数十μm の二分子膜小胞が、細胞サイズ空間の特異性を知る上で良いモデル系となることを報告してきた[1,2]。このような研究を進める中で、荷電脂質 DOPS ミセルが、ミクロ水滴表面で特異なネットワーク状パターンを形成することを見出したので報告する。

【結果と考察】

荷電脂質 DOPS ミセルの存在下で、油中ミクロ水滴を共焦点蛍光顕微鏡で観察した。水滴を形成して約 5～10 分後の初期段階では、DOPS に富む紐状パターンが現れ、時間経過とともに紐同士が凝集成長することで、枝分かれしたネットワーク状パターンを形成した。約 30 分後に観察された特徴的なネットワーク状構造を図 1 に示す。

我々は、この液滴表面パターンの時間発展について、定量的な解析を試みた。図 1(b)に示す液滴の断面像を元に、円周座標に沿った蛍光強度を測定した。図 2 にその周期構造についてのパワースペクトルを示す。時間経過とともに空間波数 $k \sim 0.6\ \mu m^{-1}$ のピークが成長していることが見て取れる。これはネットワークの特徴的なサイズ（約 10 μm）に対応している。また、動径方向の蛍光強度の解析から、膜近傍の油相に含まれる DOPS ミセルが水滴表面に吸着することが分かった。ミセル同士はその後、近接引力により凝集するが、長距離静電斥力のため一定程度の長さまで紐状にパターンが成長し、それが個別に成長する中で他の紐と衝突して連結し、最終的にネットワーク構造が生じると結論した。ポスター発表では、ネットワーク状パターン形成のメカニズムについて、より詳細な議論を行う予定である。

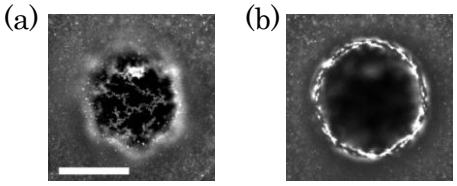


図 1. 油中ミクロ水滴表面に形成されたネットワーク状パターンの(a)表面図、(b)断面図。脂質組成は DOPS/DOPC/Chol = 4:4:2。白は荷電脂質 DOPS に富む領域。スケールバーは 50 μm。

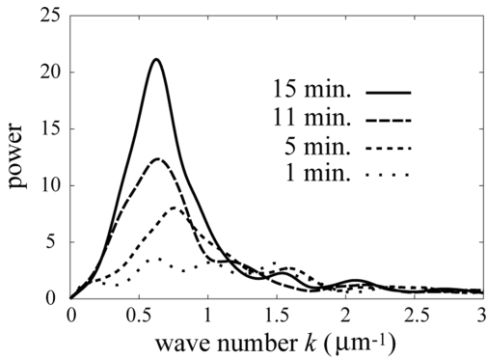


図 2. パワースペクトルの時間発展。時間経過とともに、$k \sim 0.6\ \mu m^{-1}$ のピークが成長する。

【参考文献】

[1] M. Hase, A. Yamada, T. Hamada and K. Yoshikawa, 2006, *Chem. Phys. Lett.*, **426**:441-444.

[2] M. Yanagisawa, M. Iwamoto, A. Kato, K. Yoshikawa and S. Oiki, *J. Am. Chem. Soc.*, In press.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

自発的に生じる表面張力に駆動された液滴の回転運動

(東大理)永井　健、(千葉大理)北畑　裕之、(愛教大)住野　豊、
(京大理)市川　正敏、(京大理)高畠　芙弥、(京大福セ)義永　那津人

【はじめに】

非平衡条件下では生物の運動に見られる様に物体の自発運動が生じる。無生物系においても例えば[1]のように水面上にアルコール液滴を浮かべると、表面張力の対称性が破れ運動する。このような表面張力による物体の並進運動に対してはこれまでにいくつか数理モデルが提唱され、解析されてきた[2]。

運動の自由度を考えると、並進以外に回転運動がある。これまでに中田等によって水面上樟脳粒の自発的な回転運動が報告されている[3]。また理論的にもSquires等によって回転運動する系が提唱されている[4]。これらの系では粒子形状の非対称性により回転運動が生じるため、自発的な対称性の破れに伴った回転ではない。

【結果と考察】

今回表面張力による 2 次元平面内の円形液滴の自発回転運動について考察する(図 1)。今系に外力はかかっていないとすると回転流れ場は生じないので円形液滴は表面張力によって回転運動を起こすことが出来ない。そこで今回有限の大きさの粒が界面に付着した液滴の運動を考察する。この粒から界面活性剤が供給されるとすると回転方向の正負に対して系は対称であるものの、自発的に回転運動を起こすことを示した(図 2)。また、考察した系に対応する実験[5]を行い理論から得られた結果との比較を行った。さらに液滴が多数集まったときのダイナミクスについても議論する予定である。

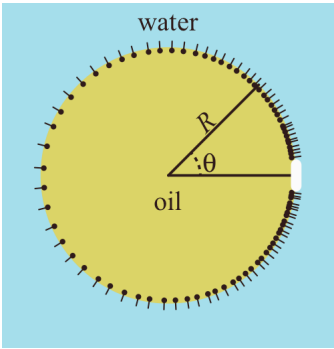


図 1:今回考察する系の模式図。水・油界面に界面上の粒から供給された界面活性剤が分布し、液滴が運動する。

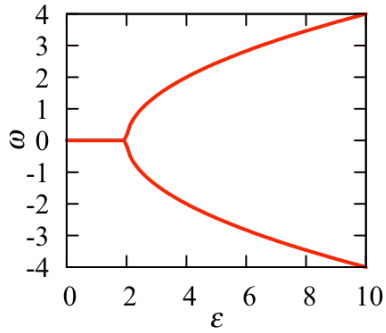


図 2:運動の分岐図。表面張力による流れの強さを強くすると(ε)液滴の回転速度が大きくなる。

【参考文献】

[1] K. Nagai, *et al.*, *Phys. Rev. E* (2005).
[2] M. Nagayama, *et al.*, *Physica D* (2004).
[3] S. Nakata, *et al.*, *Langmuir* (1997).
[4] T. M. Squires and M. Z. Bazant, *J. Fluid Mech.* (2006).
[5] F. Takabatake, *et al.*, *J. Chem. Phys.* (2011).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

高分子ガラスにおける動的不均一性と協同再配置領域の共通の起源

（東大物性研）浅井誠，柴山充弘，(慶大理工)小池康博

【はじめに】

近年，二つ以上の秩序変数を有する液体を急冷すると，局所的な秩序構造がガラス転移温度近傍で発生することが分子動力学計算によって示された.[1] しかも，それらの局所構造を形成する粒子群は極端にダイナミクスが緩慢化しており，動的不均一性との相関が指摘されている．これは，ガラス転移を”結晶化へのフラストレーション”という物理描像としてとらえられることを意味している．一方，**Adam-Gibbs** 理論では，スローダイナミクスの起源として協同再配置領域**(cooperatively rearranging region: CRR)**の存在が予測されている.[2] しかしながら，**CRR** が発生する物理的機構は明らかとなっていない．さらに，二秩序変数理論と **Adam-Gibbs** 理論との関係は明らかとなっていない． 我々は，ガラス転移の最も本質的な機構が，高分子の普遍的性質の中に隠されていると考えた． 高分子の普遍的な特徴とは粘弾性であり，この粘弾性だけを抽出するには，高分子をガウス統計に基づいて粗視化することが有効である． ガウス統計によれば，高分子の弾性を発現させるのは，高分子鎖の配位エントロピーであり，そのエネルギーは温度依存性を有する． しかし，粗視化モノマー間に働くポテンシャルは分子間力型のポテンシャルであり，一般に温度依存性は示さない． つまり，粗視化された時空間スケールにおける高分子系には，本質的に複数の安定配置が存在し，これがフラストレーションを生んでいる可能性がある． そこで，ガラス転移近傍での秩序化の有無を調べるために，配向ボンド秩序関数を新たに定義し，高分子を構成する粗視化モノマー間の任意の二つのボンド秩序を調べた.

【結果と考察】

その結果，ある特定の距離にあるボンドペアには，**0** °付近の成分が多く，その成分はガラス転移温度に近づくと急激に増大した． 動径分布関数に明らかな変化が観測され，そこから秩序構造を決定した． さらに，秩序構造を形成する粒子群**(LOBOs)**の **MSD** は全粒子平均に比べて顕著に小さく，動的不均一性との相関が確認された． さらに，自己速度相関関数から振動成分を計算したところ，全粒子平均では観測された雑音成分が，**LOBOs** においてはほとんど観測されず，ばねポテンシャル由来の振動成分が支配的であることが示された．つまり，**LOBOs** は静的には秩序構造であるとともに，動的には **CRR** である可能性がある.

【参考文献】

(1) Shintani H, Tanaka H (2006) Frustration on the way to crystallization in glass. *Nature Phys* 2:200-206.

(2) Adam G, Gibbs JH (1965) On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass - Forming Liquids. *J Chem Phys* 43:139-146.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

正方格子パターン上へ成長した剛体球系結晶中の欠陥の振舞のモンテカルロシミュレーションによる研究

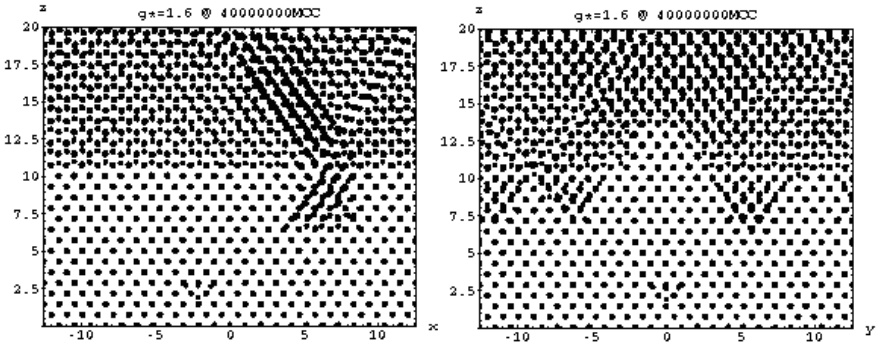
（徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部）森篤史、鈴木良尚、松尾繁樹

【はじめに】重力下でコロイド結晶を成長させると，積層欠陥が低減する(1)。現著者ら(2)は重力下の剛体球系のモンテカルロシミュレーションを行い，系の底部に欠陥の無い結晶が形成され, その上部に欠陥を含んだ結晶が形成されることを観察した. fcc(001)積層の場合には, ショックレーの部分転位のグライドによって積層欠陥が短縮する(3).

fcc(001)積層は，シミュレーションボックスからの応力に誘起されていた．従って，系のサイズを系統的に大きくすることができない．同等な効果を持つ応力は，パターン化基板を用いること（コロイドエピタキシー(4)(5)）により生じさせることができる.

コロイドエピタキシーによる fcc(001)積層の実現は, 現著者の一人によってなされた(6). これらのシミュレーションでは，系が多結晶状態のような準安定状態にトラップされてしまうことを避けるため，重力数 g^* ($\equiv mg\sigma/k_BT$)を段階的に増加させる方法(2)を用いた.

本発表では，最初から大きな g^* の重力を印加したシミュレーションを行い，段階的増加のシミュレーション(6)との比較を行い，検討を加える.



【結果と考察】図には g^*=1.6 を印加した場合の 40×10^6MCC におけるスナップショットを示した。文献(6)と同様に，積層欠陥四面体を示唆する，三角形の形の欠陥が見られる．また，多結晶化も起こっていない．重心の変化を見ると，初期に急激な下降が見られ，すぐにほぼ一定値に血付く. 一定値に落ち着いた後も僅かな重心の下降が見られる. スナップショットを観察すると, 急激な下降の時期には, 上部における真空の領域の形成と底部における結晶化が起きている. 重心の位置がほぼ一定に保たれている時期には，欠陥の運動が見られた.

多結晶化が避けられた理由は，パターン上への結晶核生成とそれについでの上部への核生成が，系内部での均一核生成よりも速やかに起きたためだと予想される．コロイドエピタキシーの優秀さをデモンストレートする結果であった.

【参考文献】

(1) J. Zhu *et al.*, Nature **387** (1997) 883-885.

(2) A. Mori *et al.*, J. Chem. Phys. **124** (2006) 174507-1-174507-10.

(3) A. Mori *et al.*, Molec. Phys. **105** (2007) 1377-1383; errata *ibid* **106**, (2008) 187-187.

(4) A. van Blaaderen *et al.*, Nature 385 (1997) 321-324.

(5) K.-h. Lin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 1770-1773.

(6) A. Mori, J. Cryst. Growth **2011**, 318 (2011) 66-71.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

柔らかい長距離相互作用系のガラス的振る舞い

（筑波大学数理物質科学研究科物理学専攻）　岡崎祥太、池田昌司、宮崎州正

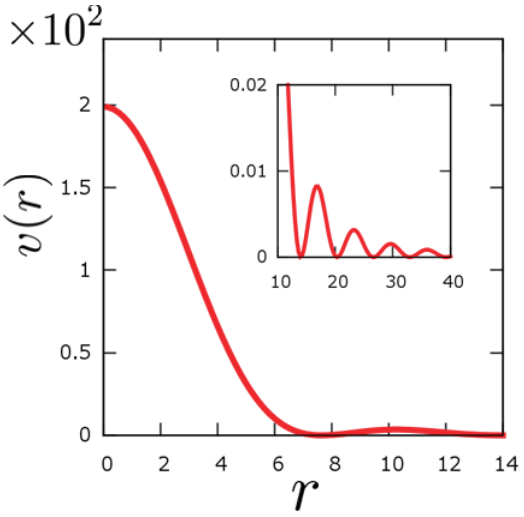
【はじめに】

従来の数値実験によるガラス研究では、剛体球液体やレナードジョーンズ液体といった「硬い」粒子の相互作用系が、議論の中心であった。一方、「柔らかい」相互作用系が、近年ソフトマター研究において注目を集めている。柔らかい相互作用系とは、粒子同士の重なり合いが可能な程に、弱い斥力相互作用を持つ系の事である。柔らかい相互作用は、高分子系やデンドリマーなどのソフトマター系の実効的な相互作用になっている事が知られている[1]。このような系は、その柔らかさに由来するエントロピーと、ポテンシャルエネルギーの競合により豊かな熱力学的安定相を示す。我々は、このような柔らかい相互作用系のガラス転移の挙動に興味を持っている。従来の「硬い」粒子系のモデルとは全く異なる系である為、ガラス研究の新たな切り口となる可能性があるからである。

我々は、k-space overlap 液体[2]の数値実験を行っている。この相互作用は、柔らかい相互作用系の中でも、振動しながら減衰する長距離力を持つ、奇抜なものである（図を参照）。この系は、相互作用の性質から高密度状態での基底状態を簡単に議論する事が出来る。先行研究によると、高密度での基底状態は、ランダムな粒子配置が縮退している。また、相互作用の中に様々な長さスケールがある為に、フラストレーションを内包したモデルとなっている。こうした観点から、k-space overlap 系は、ガラス研究のモデルとして興味深いと考えられる。

【結果と考察】

我々は、k-space overlap 系の幅広い密度領域におけるシミュレーションを行い、系の動力学と静的な構造を調べた。その結果、温度一定の状態で、密度増加に伴い固体が溶けるリエントラント転移や、拡散係数の異常な振る舞いといった柔らかい相互作用系に特有の熱力学的、動力学的な性質が見られる事がわかった。また、低温低密度領域でガラス的な振る舞いを示唆する遅いダイナミクスが観察された。低密度領域でのガラス的な振る舞いは、相互作用が長距離力である事に起因すると予想される。研究は萌芽的な段階であるが、我々は、k-space overlap 系が豊な物理を内包している事を示唆する結果を得ているので、それを報告する。



図：k-space overlap ポテンシャル。挿入図は、ポテンシャルの長距離での振る舞いを示す。

【参考文献】

(1) C. N. Likos　Physics Reports **348,** 267-439 (2001)
(2) R.D.Batten, F.H.Stillinger,S.Torquato Phys. Rev. Lett. **103,** 050602 (2009)

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

サイズ比の大きな 2 成分系における時間スケールの分離

（数理物質科学研究科）黒岩 健、宮崎 州正

【はじめに】

結晶化を阻害しながら液体を融点以下に冷却して得られる過冷却液体は、温度の低下に伴いダイナミクスが急激に遅くなり、ついにはランダムな構造のまま流動しなくなる。これがガラス転移と呼ばれる現象である。ガラス転移は一般の平衡相転移とは全く異なった現象であり、物理現象としての理解を長い間拒んできた。

ガラス転移の平均場理論と呼ばれているモード結合理論(MCT)は、過冷却液体の遅いダイナミクスをよく記述する唯一の第一原理理論である。その一方で実験で得られるガラス転移温度よりも高温でダイナミクスの完全な凍結、すなわち動的転移を予言してしまうという問題も抱えていて、平均場理論と呼ばれるゆえんとなっている。動的転移は、ダイナミクスが熱活性化過程に支配されるようになる転移として解釈されている。しかしながら MCT は多くの問題点を抱えており、平均場理論としての位置づけは未だ完全な確立には至っていない。その問題点の一例として、サイズ比の大きな 2 成分系における時間スケールの分離の問題が挙げられる。

粒径の異なる 2 成分からなる液体を考える。大きい方の粒子と小さい方の粒子のサイズ比が 1 に近い場合は、過冷却液体のダイナミクスは 1 成分の時と本質的に変わらない。しかし大粒子と小粒子のサイズ比が大きくなると小粒子は大粒子よりもはるかに短い時間で緩和するようになるだろう。そのため、大粒子がガラス的に振舞う一方で小粒子が流体的に振舞う相が存在することが期待され、実際に実験でそのような相が見つかっている(1)。一方で 2 成分の MCT の方程式には大粒子と小粒子の時間スケールが陽にあらわれないため、動的転移は大粒子、小粒子に対して同時に起こると考えられる。つまり MCT は大粒子と小粒子の時間スケールは分離しないと予言しているように見える。これが 2 成分の MCT における時間スケールの分離の問題である。

【結果と考察】

我々は上記の予言を確かめるためにサイズ比の大きな 2 成分系の MCT を幅広いパラメタ領域で解析した。その結果、予想通りたしかに動的転移は大粒子と小粒子同時に起こることがわかった。その一方で小粒子の動的転移は一般的な過冷却液体の動的転移と異なり、連続転移に非常に近い不連続転移であることがわかった。この性質により動的転移点付近で大粒子と小粒子のダイナミクスの時間スケールが分離することがわかった。これまで、時間スケールの分離は密度の自己相関関数の MCT を用いて説明されてきた(2)が、我々は協同的な密度相関関数の MCT の範囲内でこれを示すことに成功した。自己相関の MCT は協同相関の情報をインプットとする理論であるため、我々の結果は(2)と比較して、簡潔で曖昧さのない結果になっている。

これには、MCT の唯一のインプットである静的構造因子の情報が関わっていると考えられる。しかし MCT の方程式は複雑なため、静的構造因子のどのような性質が本質的であるか明らかにするのは困難である。また、我々が解析したパラメタ範囲では動的転移は大小同時に起こったが、よりサイズ比を大きくすれば大粒子だけが動的転移を起こす、完全な時間スケールの分離を記述できる可能性がある。しかし、サイズ比を大きくし過ぎるとインプットの静的構造因子を理論的に予言することが難しくなるという問題もある。そこで我々は MCT において波数依存性を無視したモデルを構築し、解析を行い、その結果を報告する。

【参考文献】

(1) A. Imhof, & J. K. G Dhont, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 1662-1665(1995)

(2) Th. Voigtmann, *cond-mat.* 1004:0440(2010)

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

ダイラタント流体の数値シミュレーション

（仙台高専）永弘進一郎、(九大理)中西秀、(NBI)御手洗菜美子

径が数μm ほどにそろった粒子からなる粉体に、適量の水を加えた濃厚なペーストは、大きなずり応力に対しては固体のように振る舞い、小さな外力には流動する。たとえば片栗粉と水の混合物がこの性質を示すことは、家庭の台所で簡単に確かめることができる。ずり速度とともに粘度が大きくなる性質(shear thickening)をもつ流体はダイラタント流体と呼ばれる。最近では、激力に対して極めて短い応答時間で固化する特殊な性質を利用して、ダイラタント流体を内包した防弾チョッキが開発されるなど、工学利用も広がっている。しかし、急激な shear thickening が生じるメカニズムや、そういった性質を呈する流体のダイナミクスを定量的に予測するための一般的な理論は知られていない。

ダイラタント流体の性質は、粒子間の空隙の体積、間隙水の流れの状態や圧力などに依存して決まると予想できるが、これらの量を直接に取り扱い計算を行うのは困難である。中西と御手洗は、ダイラタント流体のミクロな内部状態をひとつのスカラー場 ϕ で表現し、ϕ の時間発展とナビエ・ストークス方程式によって記述される次のようなモデルを提案した[1]：

$$\rho\frac{Dv_i}{Dt}=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(-P\delta_{ij}+\sigma_{ij}\right),\quad \tau\frac{D\phi}{Dt}=-(\phi-\phi_*),\quad \sigma_{ij}=\eta(\phi)\dot{\gamma}_{i,j},\quad \dot{\gamma}_{i,j}=\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j}+\frac{\partial v_j}{\partial x_i}-\frac{2}{3}\delta_{i,j}\frac{\partial v_l}{\partial x_l}\right)$$

ここで、v_i は流速場、P は圧力場、σ は応力場である。ϕ_*は内部状態 ϕ の平衡値で、ϕ は時間 τ で緩和すると仮定した。ϕ_*の値は局所的なストレスによって決まっているとし、高ストレス極限では $\phi_*=1$、低ストレス極限では $\phi_*=0$ とする。$\eta(\phi)$ に対して $\eta(\phi)=\eta_0\exp\{\phi/(1-\phi)\}$ なる関数形を選びずり粘化を表現した。

流れ方向の一様性を仮定した１次元的な単純シア流の性質を調べたところ、応力-ずり速度曲線が不安定分岐点をもち、ずり応力を制御した単純シア流がある条件のもとで不安定化し、振動的、更にカオス的に振る舞う場合もあることが示された。

ダイラタント流体内部の粒子配置は、一般的に均一ではありえない。それ反映して、モデル方程式のシミュレーションにおいても ϕ の値は空間的に揺らいでいるとするのが自然である。２次元の数値シミュレーションにおいて ϕ に揺らぎを取り入れ、単純シア流の２次元シミュレーションを行ったところ、応力-ずり速度曲線における不安定ブランチにおいては、流れ方向の一様性も不安定化し、単純シアの主軸方向に粘化領域が筋状に広がる複雑な空間構造が生じることがわかった（図１）。講演ではさらに、流れの一様性が不安定化する条件について議論する。また、中空ガラスビーズを用いた振動流の簡単なデモ実験についても紹介したい。

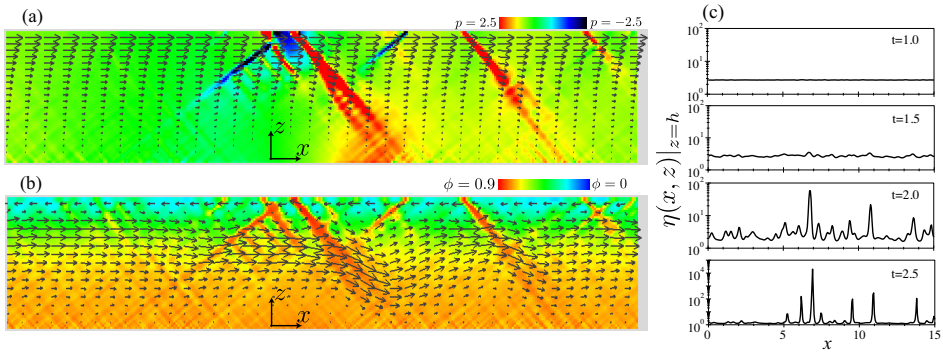


図１．単純シア流れの２次元シミュレーションの様子。下端において壁を固定し、上端の壁を一定応力で紙面の右方向へ動かしている。(a)単純シア流れの圧力場および(b)スカラー場 ϕ。(c)流れの上端(z=h)における粘性の時間発展。

[1] H. Nakanishi and N. Mitarai, J. Phys. Soc. Jpn. **80**,033801(2011)

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

2D Lattice Liquid Models

（京都大工）石本志高、村島隆浩、谷口貴志、山本量一

【はじめに】

２次元的に広がった膜状物質は、ソフトマターや生物物理学といった様々な学問領域で広く研究対象とされてきた。これらの基礎物性を明らかにするため、これまで様々な理論研究がなされてきた。それらは分子動力学的なアプローチであったり、場の理論的なアプローチなどで､例えば穴の開いた二分子二重膜に関して場と数値計算を利用した研究[1]などである。

我々はこれらの基礎研究に対して新たな洞察を与えることを期待し、より単純化した２次元格子液体(2D Lattice Liquid)の確率過程モデルを構成、定式化した。格子上に密に分子様粒子を配列し､そのダイナミクスを確率過程的に与えたものである。単純のため､粘性ゼロ、非圧縮性、流速規格化の条件を課し、解析的な研究を行った。また、計算量が最も少ないと期待できる平坦かつ有限な六方格子上で数値アルゴリズムを与え、数値計算を行った。

【結果と考察】

●解析的結果と考察

格子上に密に配列した粒子の移動はその整合性のため、同一時間ステップ内で移動した粒子の軌跡を図示すると、交差のない一つまたは複数のループとなる。その可能な配位は、ループガスモデルとしても知られる O（N）スピンモデル[2]のそれと一致する。しかしながら、各配位の出現確率が一般に異なるため、観測される量は一般に異なると考えられる。我々は六方格子上で、グラフ理論的な解析も踏まえ、ループガスモデルとの相違を分配関数レベルで明らかにした。また、発生したループが各ステップで消失するモデル（Markovian Model）と消失しないモデル（Flow Model）とを定式化し、その代数アルゴリズムを構成した。

●数値的結果と考察

上記アルゴリズムを、境界がある３つの異なるサイズの有限六方格子上で、100 万回試行し、相関関数等の各数値を算出した。特に、以下の興味深い数値を算出した。

１．各モデルにおけるループのサイズや個数の頻度分布
２．異なる初期条件下での流量の時間変化
３．静止粒子の lifetime、動き出した粒子が制止するまでの lifetime
４．時間アンサンブル平均二乗距離（TAMSD）
５．粒子が動き出してからある格子距離に最初に到達するまでの平均時間

１に関しては、Markovian Model のループサイズ分布がスケーリング則を持つこと、および個数分布が Poisson 分布に従うことを見出した。２－５に関して、おのおの異なる緩和時間を読み取ることができることを見出した。更に、TAMSD は距離によって異なる振る舞いをする（異なる拡散指数をもつ）ことを示した。特に、格子に対して中間サイズとなる領域に比較的フラットな面が現れること、および十分な時間をとればすべての粒子がランダムな点に移動するというある種のエルゴード性を示すことを見出した。６に関しては、二乗距離に類する量が、時間の 1.7～1.9 乗におおよそ比例することを見出した。

これらの結果より、既存のどの解析理論にも乗らない興味深いモデルを構成したと言える。

【参考文献】

(1) Y. Sakuma, T. Taniguchi and M. Imai, Biophys. J. **99**, 472-479 (2010).
(2) I. K. Kostov, Nucl. Phys. **B326**, 583-612 (1989).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

凍結水溶液の溶質混合性を左右する２つの相分離機構：高分子医薬品の製剤開発に向けた検討

国立医薬品食品衛生研究所
伊豆津 健一　四方田 千佳子　奥田 晴宏　川西 徹

【はじめに】近年増加の著しい抗体などタンパク質医薬品の多くは物理･化学的な変化を起こしやすく、注射剤や輸液剤としてそのまま使用可能な溶液状態で数ヶ月以上の安定性確保が難しい場合を中心に、約半数の製品は凍結乾燥製剤として用いられる。これらの製剤で凍結や乾燥ストレスによるタンパク質高次構造変化および保存中の化学変化の抑制を目的に添加される二糖類や水溶性高分子がタンパク質と水素結合やガラス固体への包埋による安定化機構を発揮するには、両者が非晶質の混合状態を維持すること必要となる。本研究では二糖類と高分子をモデルとして、凍結溶液の氷晶成長と昇華時間短縮を目的に行われる高温（アニリング）処理が氷晶間に濃縮された溶質の混合性に与える影響を検討した。

【実験】ショ糖またはトレハロースとポリビニルピロリドン(PVP)、デキストランまたはヒトアルブミンを含む水溶液を凍結し、示差走査熱量計(DSC)を用いて-70℃から昇温走査した。一回目の走査を一定温度で停止･保持し、再冷却後の走査から熱処理の影響を検討した。

【結果・考察】いずれの溶液でも凍結直後の走査では溶質の混合濃縮を示す単一の最大濃縮相ガラス転移(T_g')が組成に応じた温度で観察された。単一の溶質または高分子の濃度比が高い混合溶液では、-5℃３０分の熱処理により T_g'がわずかに高温側へシフトし、凍結濃縮の進行を示唆した。一方で糖類の濃度比が高い凍結溶液では熱処理により T_g'が２つに分かれ、非晶質状態の凍結濃縮相の分離を示した。この変化は高温･長時間の熱処理ほど顕著となり、二糖類とデキストランやタンパク質を含む凍結溶液の転移温度は、熱処理による糖類濃縮相と溶質混合相への分離を示唆した。

観察された現象は、すでに報告したデキストランと PVP など複数の高分子を含む水溶液の凍結濃縮過程で起こる分離･複数濃縮相形成とは機構が異なり、凍結により相溶性の限界を超えながら高粘度の混合状態でいったん非氷晶相に濃縮･保持された異種分子が、T_g'以上での運動性上昇に伴い緩やかに安定な状態に移行したものと考えられた。多くの製剤成分や工程で同様な機構による溶質混合性の変化が想定され、相分離機構の解明が製剤の品質向上に寄与することが期待される。

【参考文献】

K. Izutsu, N. Aoyagi, S. Kojima, *J. Pharm. Sci.* 94: 709-17 (2005)
K. Izutsu, C. Yomota, T, Kawanishi, *J. Pharm. Sci.*, *In printing*

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

準一次元格子モデルにおける相転移

（岡山大学理学部化学科）阿部紀遥，甲賀研一郎

【はじめに】

カーボンナノチューブのようなナノスケールの細管に閉じ込められた液体の固-液相転移は，バルク液体と異なり，急激に凍る場合と，連続的に凍る場合とがある．例として，MCM-41 中の水の場合[1]を示す（図 1：X 線回折ピーク幅の温度変化）．実際にどれほどシャープな相挙動を示すかは液体の物質種や細管の直径に依存する．我々は準一次元液体を格子モデルとして取り扱う．すなわち，系を $m\times\infty$ 個のセルに分割し，各セルを一つの分子が占める（図２）．この m（=1,2,3,…）は細管の直径に相当する．相互作用については，分子の配向に依存する隣接分子間相互作用だけを考える．我々のモデルでは， 系はすべての分子がある一つの特別な配向にあるときに最安定状態となる．固体および液体状態は分子の配向に関して定義される．

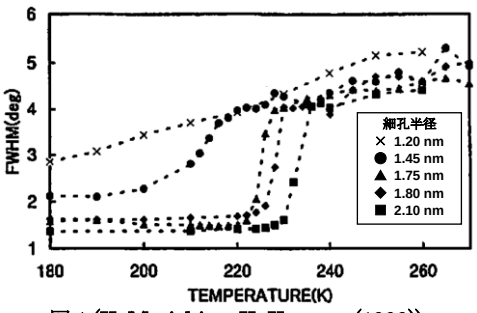


図 1 (K. Morishige, K. Kawano (1999))

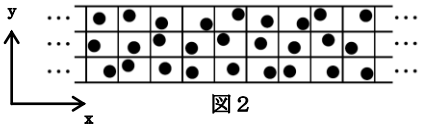


図 2

【結果と考察】

一次元モデル（m=1）の場合は解析的に解けるが[2]，m> 1 の場合はモンテカルロ・シミュレーションによった．結果として秩序パラメータ ρ_1 の温度変化を得た．ρ_1 は特別な配向にある分子の割合のアンサンブル平均である．図 3 では P, Q の値を一定にし，さまざまな m について結果を比較した（P, Q は液体の性質を特徴付けるモデルパラメータ）．m を大きくするほど，つまり細管の直径を大きくするほど，より急激な相変化が見られる．この場合 m =8 では相変化はほとんど不連続に起こる．これに対し，同様な傾向を示すものの，いくら m を大きくしても相挙動が連続的なままであるような P, Q の値もあった．このちがいは，我々のモデルが Ising モデル（強磁性または反強磁性）に対応付けられるという事実によって説明される．図３の無次元温度 T^*はこれに関係して定義される．当日はこうしたモデル自体の理論についても詳しく説明する．また，相互作用エネルギーを図２の x 方向と y 方向で区別した異方性モデルについての結果も紹介する．相互作用に異方性を持たせることで初めて， x 方向と y 方向とで凍りやすさのちがいが見られた．

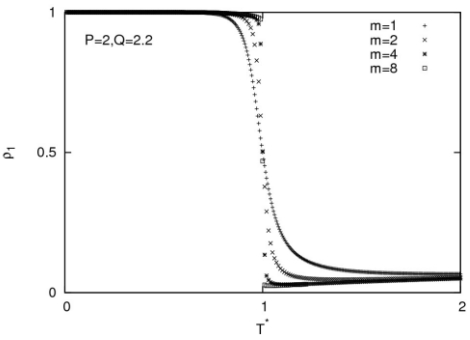


図 3

【参考文献】

(1) K. Morishige, K. Kawano, J. Chem. Phys. **110** 4869.
(2) K. Koga, J. Chem. Phys. **118** 7973-7980.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

熱泳動によるコロイド粒子の秩序形成

お茶の水女子大学　お茶大アカデミック・プロダクション
小田切　健太、工藤　和恵

【はじめに】

温度勾配により駆動される物質の輸送現象は熱泳動現象として知られ、工業的にも利用されている。近年では、レーザー集光によって生じた局所的な温度勾配を用いて、コロイド粒子の凝集を行う実験が報告されている［１］。この様な熱泳動効果による凝集現象について、粒子の駆動メカニズムに関する研究は行われているものの、凝集した粒子がどの様な秩序構造（結晶構造）を形成するかについての研究はあまり行われていない。

そこで本研究では、熱泳動効果によって凝集したコロイド粒子による秩序構造形成について調べるため、分子動力学法による数値シミュレーションを行った。

【結果と考察】

系として、ガラス板に挟まれた溶液内におけるコロイド粒子の擬二次元結晶形成を想定する。ここでは水平面(x-y 平面)は周期境界条件、z 方向は反射境界条件を課し、上面中央部にレーザー集光による熱源があるとして、局所的な温度勾配を設定する。熱泳動効果による粒子の駆動力は、温度勾配に比例すると仮定すれば、温度場をポテンシャルとみなすことが出来る。以上より、コロイド粒子 i についての運動方程式は、以下の様に書ける。

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = -\frac{\partial U_i}{\partial r_i} - \mu \nabla T - \zeta v_i + \xi_i(t).$$

ただし、U_i は i にかかる粒子間ポテンシャルの総和、μ は熱泳動による駆動力の係数、ζv_i は粒子 i にかかる粘性抵抗、$\xi_i(t)$ は熱揺動力とする。

本発表では、上記の運動方程式を用いた数値シミュレーションにおいて、粒子サイズや温度勾配などを変化させることにより、どの様な結晶構造が現れうるのかを紹介する。

【参考文献】

1. H. Jiang, H. Wada, N. Yoshinaga, and M. Sano, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 208301 (2009).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

3 次元 Lennard-Jones 固体における塑性変形

（京大理）川崎猛史，小貫明

【はじめに】 最近我々のグループでは、2 次元の Lennard-Jones 固体（結晶・多結晶・ガラス）を、せん断により塑性変形させ、その際の構造とダイナミクスの関係について、分子動力学法を用いて調べた。その結果、特徴的な局所構造と、変形に伴うダイナミクスとの間には、大いに相関があることが見出された(1)。このことを踏まえ、我々は、より一般的である 3 次元系に拡張した系の振る舞いについて研究を進めた(2)。

【結果と考察】 大きさの異なる 2 種(大小)粒子を混合した 3 次元 Lennard-Jones 粒子系で実現される固体（結晶・多結晶・ガラス）を一軸伸張した際の弾性塑性変形時におけるミクロな構造と粒子のダイナミクスの関係について計算機実験によって詳しく調べた。

本研究ではまず、大小粒子の組成 $c = N_1/(N_1+N_2)$（N_1；大きい粒子の粒子数、N_2；小さい粒子の粒子数）を変えた際、低温・高密度時における固体の性質を調べた。その結果、c =0 及び c =1 においては単結晶、大まかに $0 < c < 0.1$ 及び $0.8 < c < 1.0$ においては多結晶、それ以外の時にはガラス状態を形成することを確認した。 なお、状態の特徴付けは本研究で開発した乱れ変数を用いた。乱れ変数は、球面調和関数から計算される粒子 j のボンド配向秩序変数 $q_{6m}(j)$ の第一近接粒子との勾配として構築した。当変数を用いることにより、構造がどれだけ乱れているかを定量化することができた。

次に、各 c で得られた性質の異なる固体を初期条件とし、温度制御した分子動力学法（*NVT* アンサンブル）用いて、一軸方向に伸張した。

まず結晶や多結晶においては、変形が塑性領域に達すると、応力の多重降伏が観測された。応力の降伏は、一般的に構造変化を示唆するものであるので、上で導入した乱れ変数の粒子平均の時間発展を調べると、多重降伏が起きるところで、確かに乱れ変数の値が大きく変化することを確認した。加えて、変形のダイナミクスと構造の関係を調べるために、結合破断粒子（各粒子の第一近接粒子との相対変移が、ある閾値より大きい粒子）を特徴付けると、応力降伏時に特定の構造をもつ箇所(主に<u>結晶粒中の面心立方格子(fcc) {111} 面をなす積層欠陥</u>や<u>粒界領域</u>)で<u>大規模な（メソスケールの）滑り面</u>を形成していることを見出し、変形箇所の「可視化」に成功した。

一方、ガラス状態を塑性変形させると、結晶や多結晶と同様に応力の多重降伏が観測された。降伏が観測される際のダイナミクスに注目すると、過冷却液体の動的不均一性にも似た、メソスケールの<u>多体的な協同運動</u>（数百粒子程度の集団運動）が観測された。本来、過冷却液体における動的不均一性は、熱的に励起されるものを主に指し、構造緩和時間程度の時間スケールにおいて観測される。一方、本研究で観られた共同運動は、ガラス状態において観られたもので、且つ、変形によって励起されたものである。そのため、観測される時間スケールは、系の構造緩和時間に比べて極めて短いものとなっている。 この様な塑性変形に伴う短時間での大規模な共同運動は、過去の研究などには考慮されておらず(3)、ガラスに関する新たな知見となりうると我々は考えている。

【参考文献】(1) H. Shiba and A. Onuki, Phys. Rev. E 81, 051501 (2010). (2) T. Kawasaki and A Onuki, arXiv:1103.1051. (3) M.L. Falk and J.S. Langer, Phys. Rev. E **57**, 7192 (1998);

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

駆動されたコロイド粒子の集団運動

九大院理　　○柴田就平　佐々百合子　岩下靖孝　木村康之

流体中のコロイド粒子多体系の運動は、一般によく知られておらず、その主要な相互作用である流体力学的相互作用の観点から大変興味深い。我々は、ホログラフィック光ピンセットを用いて、レーザーの波面を伝搬軸のまわりにらせん状にねじることで「光渦」を作成した。これを用いて、多粒子を円環上にトラップし、さらに接線方向に一定の駆動力を与え周回運動させた。同径粒子のみを駆動させた場合は周期的な運動が観察されたが、粒径の異なる粒子を混ぜて駆動させると、系の対称性が破れてただ一つの安定状態へ移行する様子が観察された。本実験では、直径が 3μm と 2.5μm のシリカ粒子の水中での周回運動を観察した。今回、全粒子数 N や大きい粒子数と小さい粒子数の比率、また、その配列を変えて個々の粒子の運動を調べた。

大きい粒子が２個、小さい粒子が２個の場合を例として考えてみる。この場合、図１のように２パターンの配列が考えられる。等間隔な初期位置から運動させると、どちらの配列も粒子は単独では運動せず、クラスターを形成する。このクラスター形成は粒子の初期配列に依存しており、(a)のような場合には、１つの安定なクラスターを形成して運動した。一方、(b)のような場合には、２つの安定なクラスターを形成して運動した。さらに、一度安定なクラスターを形成したら、他の状態には移行しないことが粒子間の角度差のグラフからわかる。粒径による速度の違いや、粒子間相互作用による実効的な粘性抵抗の低減を考えることにより系が取りうる安定状態を定性的に理解することができる。これにより系の運動を系統的に分類することができた。

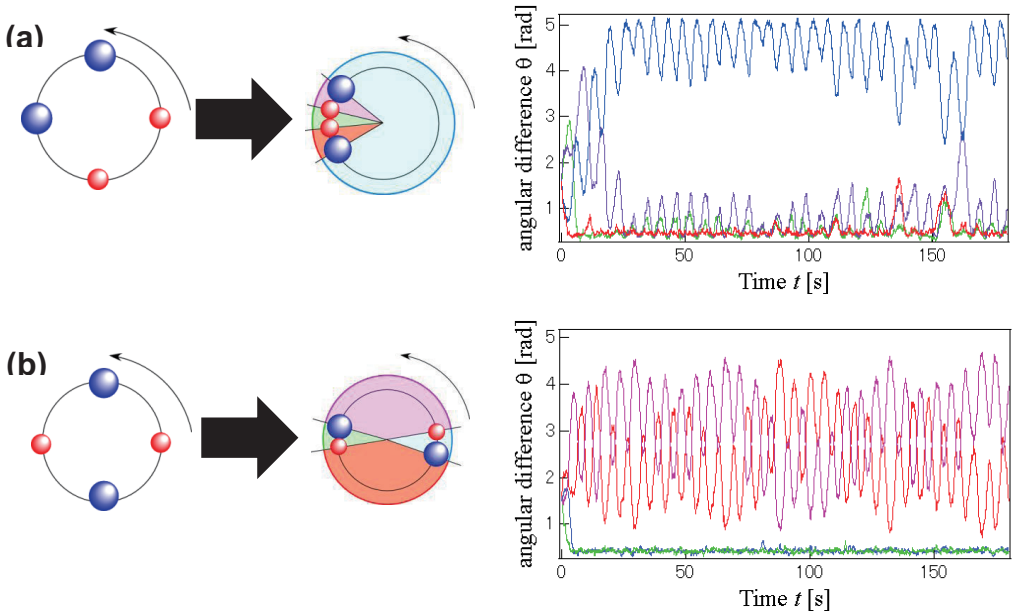


図 1. N＝４におけるクラスター形成とその角度差の時間変化

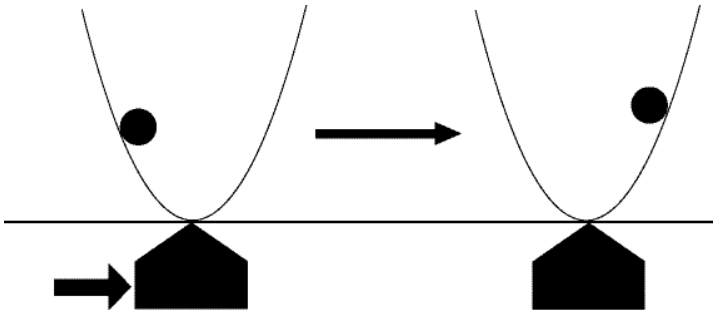
Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

線形フィードバックによるコロイド粒子の運搬に関わる仕事と相互情報量

（慶大理工）鈴木博之　藤谷洋平

【はじめに】

フィードバック制御のもとで拡張された熱力学第二法則では、仕事は観測による相互情報量で下限が決まる。しかしながら、どのような条件の場合に下限に近づくか、その場合に仕事と情報量がどのように変化するかはわからないので、具体的なモデルにて検証を行った。今回は下図のように調和ポテンシャルに閉じ込められたコロイド粒子を決められた時間の中で、一定の距離を輸送することを考える。ポテンシャルを発生させるデバイスに力を加えて制御を行うが、その力はコロイド粒子とデバイスの位置や速度を観測して、より小さい仕事で輸送できるように決定する。ただし、物理量の観測には測定ノイズが加えられるものとする。そして、測定ノイズ、観測の時間間隔や温度などを変化させて仕事と情報量を数値的に計算した。



【結果と考察】

制御の手法としてカルマンフィルタを用いて系の状態を推定し、その状態に対し線形のフィードバック制御を行った。その結果、温度が高いほど少ない仕事で輸送することができ、情報量も多く獲得できことがわかった。また、観測ノイズが小さい場合や観測の時間間隔が短いなど精度の高い観測ほど、小さい仕事で輸送でき相互情報量も上昇した。しかし仕事変化は相互情報量の変化に比べて小さかった。これは線形のフィードバックを用いた標準的な制御では、観測によって獲得した情報量をうまく仕事に変換する事ができないためであると考えられる。

【参考文献】

(1)　H.Suzuki and Y.Fujitani：J.Phys.Soc.Jpn：78 (2009) 074007
(2)　T.Sagawa and M. Ueda：Phys.Rev.Lett. 104(2010) 090602
(3)　Y.Fujitani and H.Suzuki：J.Phys.Soc.Jpn：79 (2010) 104003
(4)　J.M.Horowitz and S. Vaikuntanathan：Phys. Rev.E 82 (2010) 061120

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

円環上を駆動されるコロイド粒子のダイナミクス

（九大院理）○佐々百合子，柴田就平，岩下靖孝，木村康之

【はじめに】

光ピンセットは、様々なポテンシャル下におけるコロイド多体系を作成するのに大変有用であり、これまで、格子上や円環上などに拘束された粒子の多体系が実現されてきた。本研究では、拘束力に加えて局所的な駆動力も粒子に与えることできる系を構築しその運動の様子を観察した。上述の系はホログラフィック光ピンセットにより作成された光渦によって実現した。光渦は軌道角運動量を持った円環状の強度分布を示す光であり、光渦上の粒子は水平な円環上に拘束されその中を周回する。一般に、駆動される粒子系はその多体的な相互作用によりリミットサイクル運動や波の伝搬など多様な運動を示すことが知られており、本研究ではこれらの観点から光渦中の粒子が示す運動について研究を行った。

【結果と考察】

本実験では光渦上の粒子数 N を変えた場合の運動形態の変化を観察した。この結果、等間隔を保った粒子の運動は不安定であり、２粒子のペアで運動する方が安定であることがわかった（図１）。さらにこのペアは１粒子よりも速い速度で運動するため、粒子数が小さい場合はこの速度差によって引き起こされるリミットサイクル運動が観察された。この運動は図１で定義されるような隣接粒子間の角度差$\Delta\theta_N$の時間発展により特徴づけられる（図２）。粒子数が偶数の場合、安定なペアを比較的長い時間保つような運動も新たに観測された。また粒子数が大きい場合には、平均の粒子間距離が小さくなるにつれて、局所的な３つ以上の粒子で構成される準安定クラスタの形成が観察された。

以上に挙げた一連の現象は、運動によって形成された粒子の前後で非対称な流れ場による粒子間相互作用を考えることで理解することができる。また粒子数の増加に伴う、リミットサイクルの描像から動的な結晶構造への変遷を示唆する結果を得ることができた。

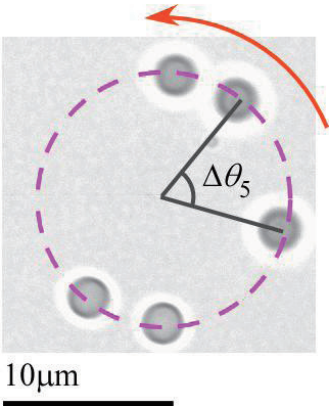


図１．円環上を周回運動する粒子の様子（N＝５の場合）

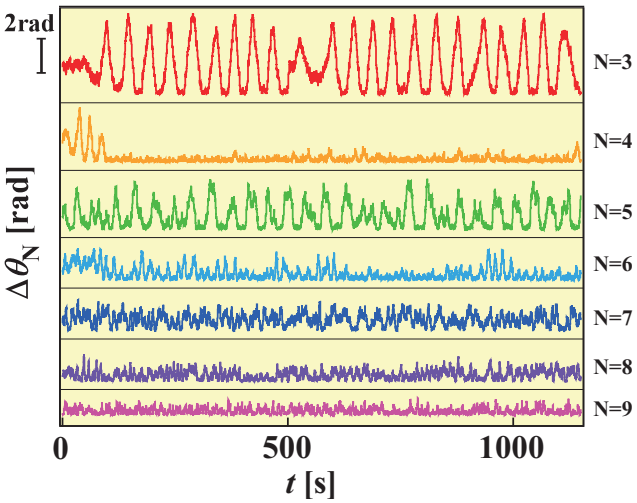


図２．ある隣接２粒子間の角度差の時間発展（各粒子数Nについて）

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

球状ミセルの結晶化過程におけるスロ—ダイナミクス

（お茶の水女子大学）今井正幸・松浦文緒・栗本真渡香・佐久間由香

【はじめに】

ある種の非イオン性界面活性剤は水中で単分散の球状のミセルを形成する。この球状ミセルは疎水基からなるコア部とその周りを取り囲む親水鎖からなるコロナ部からなっている。このミセル溶液の濃度を上げていくとミセルの体積分率 ϕ=0.47 付近で無秩序相から六方最密充填結晶相に転移する。しかし、その結晶相での動的構造因子を動的光散乱法を用いて測定すると、その緩和曲線は無秩序相における緩和曲線と殆ど一致する。すなわち、静的に見るとブラッグピークをもつ結晶相にあるにも拘らず、動的には流体相とほぼ同じと云う、特異な状態である。この研究では、流体相から結晶相に近づいた時にダイナミクスがどのように変化するのかを調べた。

【結果と考察】

転移点近傍のダイナミクスを中性子スピンエコー法の中間散乱関数から求めた短距離の自己拡散係数と、動的光散乱測定から求まる長距離の協同拡散係数から評価した。球状ミセルの自己拡散係数は流体相ではミセル濃度が増大するとともに単調に減少し、その振る舞いは剛体球の自己拡散係数の濃度依存性と大きな違いは見出されなかった。しかし、結晶化転移点でミセルの自己拡散係数は 30%程度増大し、自己拡散係数が殆ど抑制される剛体球の自己拡散係数とは際立った違いをみせた。一方、ミセルの長距離の協同拡散係数は、転移点に向けてスローダウンし、その濃度依存性はベキ乗則 $D_c \propto |\phi - \phi_c|^{0.66}$ に従った。ここで、ϕ_c は結晶化体積分率である。結晶相になると緩和時間が 0.1 sec 程度の ultra-slow mode が現れた。このモードは結晶相に特徴的であり、その緩和時間は結晶構造に依存した。

さらにミセルの結晶相における動的粘弾性測定からは、結晶相であるにも拘らず緩和曲線は粘弾性的なプロファイルを示し、貯蔵弾性率と損失弾性率はω~1(rad/sec)で交差した。すなわち、力学的には流動する結晶相の性質を有している。この球状ミセル結晶相での構造緩和と力学緩和の関係について議論したい。

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

蛋白質毒素ライセニンが誘起する脂質膜中のポア形成：単一 GUV 法による研究

Jahangir Md. ALAM[1*], 嵯峨祐子[2], 高木麗[2], 山崎昌一[1,2]
[1]Integrated Bioscience Section, Graduate School of Science and Technology,
[2]Dept. physics, Fac. Science, Shizuoka University.

【はじめに】

ライセニンはタンパク質毒素であり、スフィンゴミエリン(SM)に特異的に結合して生体膜中にポア（小さい孔）を形成する。このライセニンのポア形成の研究は今まで、赤血球の溶血反応や小さな直径のリポソーム(LUV)からの蛍光プローブの漏れの測定により研究されてきた。最近、我々はペプチドやタンパク質などの外来物質と生体膜の相互作用を研究する新しい方法である単一巨大リポソーム(GUV)法を提案した。この単一 GUV 法では、外来物質と 1 個の GUV の相互作用による GUV の構造や物理量の変化をリアルタイムで測定し、それらの物理量を同じ条件下で多くの“1個の GUV”に対して測定し、それらの統計的な解析をして現象の素過程を明らかにする [1-3)]。抗菌ペプチドの単一 GUV 法での研究では、抗菌ペプチドによる膜中のポア形成の速度定数とポアを介しての蛍光プローブの膜透過係数を求めることができた。本研究では、ライセニンが誘起する脂質膜中のポア形成を単一 GUV 法により研究した。

【結果と考察】

まず蛍光プローブのカルセインの水溶液を内部に含む SM/ジオレオイルホスファチジルコリン(DOPC)(58/42)--GUV とライセニンの相互作用を 37ºC で調べた。カルセインの膜透過は確率過程的に始まり、その後膜透過速度定数は時間とともに増加し、やがて定常的な最大値をとり、その状態が長い時間（300-500 s）続いた。この速度定数から求めた膜透過係数の最大値 P は、膜中の SM 濃度が同じ時はライセニン濃度とともに大きく増大した。さらに、同じライセニン濃度における SM/DOPC/コレステロール(chol)(42/30/28)-GUV の膜透過係数の最大値は SM/DOPC-GUV のそれよりも大きかった。この結果は、ライセニンの膜中でのオリゴマー化の傾向と同じであった。これらの結果からライセニンのポア形成について考察する。

【文献】

(1) M. Yamazaki, *Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes*, 7, 121-142, 2008.
(2) Y. Tamba, and M.Yamazaki, *J. Phys. Chem. B*, 113, 4846-4852, 2009.
(3)Y. Tamba, H. Ariyama, V. Levadny, and M.Yamazaki, *J. Phys. Chem. B*, 114, 12018-12026, 2010.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

脂質膜のバックリングにおける界面張力の異方性

（東大物性研）野口博司

【はじめに】

針金や下敷きを横方向に圧縮するとバックリング（座屈）する。これらの形状はエラスティカと呼ばれ、楕円関数で表される[1]。今回、液晶相の脂質 2 分子膜のバックリングについて研究したので報告する[2]。

【結果と考察】

図1(a)にメッシュレス膜模型[3]のシミュレーションのスナップショットを示す。その形状は固体のシートと同様に解析的に得られる形状とよい一致を示す。しかし、固体のシートと異なり、脂質膜では異方的な界面張力が生じることを、理論とシミュレーションによって明らかにした。図1(b)に示すように膜を圧縮するにつれ、バックリング(x)方向の界面張力は減少するが、垂直(y)方向の界面張力は増加する。特に、Axy/Ns2<0.9では垂直方向の界面張力は正になり、膜はこの方向には縮もうとする。

また、膜がラメラを形成しているとき、圧縮するにつれ、バックリングの位相が揃うことも報告する。

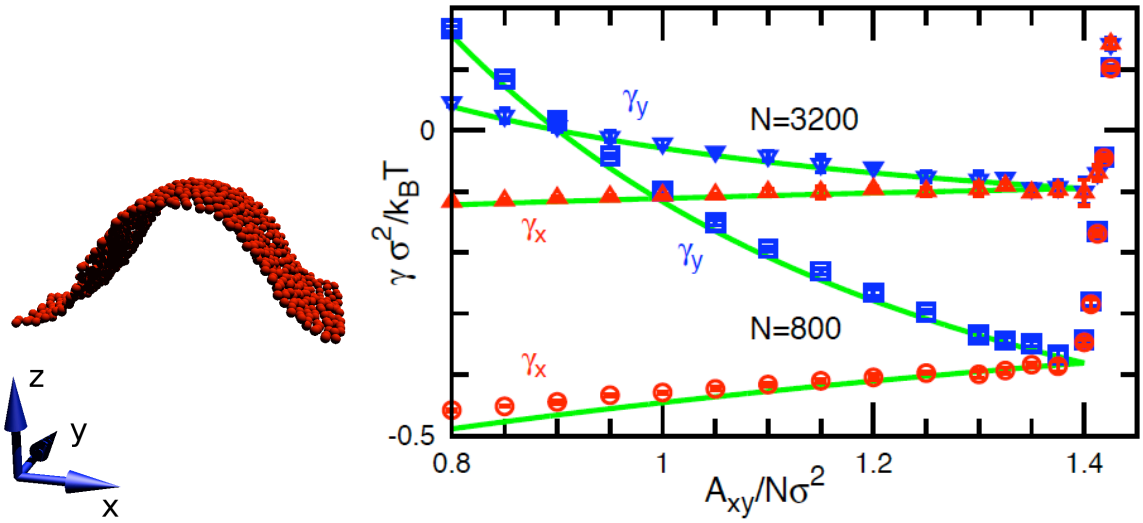


図 1　脂質膜のバックリング。(a) メッシュレス膜模型のシミュレーションのスナップショット。(b)バックリング(x)方向とその垂直(y)方向の界面張力 γ の xy 平面上の面積 A_{xy} 依存性。理論（実線）とシミュレーション（記号）の結果はよい一致を示す。

【参考文献】

(1)　戸田盛和　「楕円関数入門」日本評論社.
(2)　H. Noguchi, Phys. Rev. E　83, 061919 (2011).
(3)　H. Noguchi and G. Gompper , Phys. Rev. E　73, 021903 (2006).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

化学反応場としての脂質二重膜：ピコ秒時間分解けい光分光法による Egg-PC リポソーム膜の粘度の見積もり

（学習院大学・理）野嶋　優妃・岩田耕一

【はじめに】

脂質二重膜で進行する生化学反応は多数ある。数多くの研究を通して、脂質ラフトモデルなどの膜の構造モデルが提唱されている。膜の構造は重要だが、生化学反応の理解にはそれだけでは不十分である。化学反応の速度は、周囲の粘度や極性によって決まる。そのため、生化学反応の理解には化学反応場としての脂質二重膜の性質を知る必要がある。私たちはピコ秒時間分解けい光分光法を用いて、化学反応場を特徴づける性質の一つである粘度の脂質二重膜中での値を見積もった。試料として脂質二重膜の小胞であるリポソームを用いた。脂質には卵黄由来ホスファチジルコリン(Egg-PC)を用いた。Egg-PC リポソームの膜中に *trans*-スチルベンを封入し、そのけい光寿命を測定した。測定したけい光寿命から膜中の粘度を見積もった。

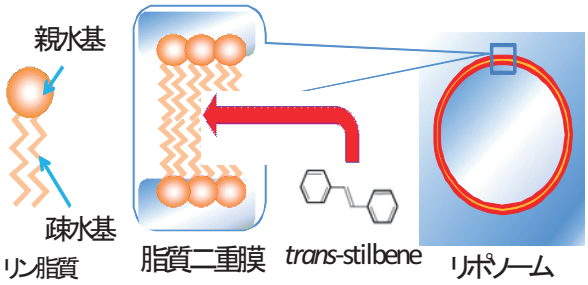


図 1：実験内容の概念図

【結果と考察】

trans-スチルベンのけい光減衰曲線は有機溶媒中では単一指数関数でよく近似される。しかし、リポソーム膜中では二重指数関数でよく近似され、膜中に二種類かそれ以上の異なる環境が存在することが示唆された。けい光寿命は、それぞれの成分について 140 ps と 500 ps だった。けい光寿命 τ_f とスチルベンの *trans*→*cis* 異性化反応速度 k_{iso} の間には次の関係が成り立つ: $k_{iso} = 1/\tau_f - k_r$ (k_r: 放射寿命) この関係より算出した k_{iso} は 6.5 x 10^9 s^{-1} と 1.4 x 10^9 s^{-1} であった。アルカン中で *trans*-スチルベンの k_{iso} と溶媒の粘度の間に成り立つ既知の相関[1]から、リポソーム膜中の粘度を見積もった。その結果、Egg-PC リポソーム膜にはアルカン程度の粘度 (2.7 mPa s)をもつ粘度の小さい環境と、その百倍程度の粘度 (380 mPa s) をもつ粘度の大きい環境の二種類が存在することがわかった。スチルベン分子の回転緩和時間からも、膜中の粘度を見積もった。その結果も、リポソーム膜中において粘度が 50 倍程度異なる二種類の環境が存在することを示唆した。

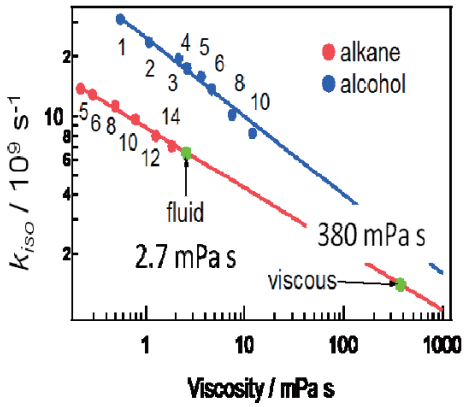


図 2：*trans*-スチルベンの k_{iso} と溶媒の粘度の相関。図中の数字は溶媒の炭素

【参考文献】

(1)　S. H. Courtesy, S. K. Kim, S. Canonica, G. R. Fleming, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1986**, *82*, 2065-2072.

(2)　Y. Nojima, K. Iwata, *Chem. Asian J.*, **2011**, *6*, 1817-1824.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

球対称な分子自己集合系の局所圧力の計算手法開発と生体分子系への適用

（産総研ナノシステム）中村　壮伸，篠田　渉

不均一構造を持つソフト・バイオマテリアルにおいて、界面物性の理解は本質的に重要である。とりわけナノスケールの自己組織化構造では界面エネルギーが全エネルギーに占める割合が高く、また界面の曲率も大きくなる。このような系の特性の評価、計算には巨視的な熱力学・統計力学の理論には限界もあり、しばしば分子動力学(MD)計算による解析が用いられている。また、スケールの問題から、MD の解析から巨視的理論の再構築への取り組みが必要とされている。

我々は平坦な界面の力学的な物性値が圧力分布のモーメントを通じて計算可能であることに着目し、MD による圧力分布の計算手法とその分布から物性値を求める理論の両方を曲がった界面系に拡張した。本研究では，特に球対称な系を取り上げ、その動径方向に沿った圧力分布を MD で計算する方法を開発した。(文献 1) 開発した手法は、AMBER, CHARMM, OPLS などの分子汎用力場に対して使用可能である。本手法を用い、近年開発された粗視化力場(文献 2)によるリン脂質（DMPC）のリポソーム系(図２)の圧力分布を計算した(図１)。平坦な脂質二重膜と異なり、圧力分布には強い非対称性が現れ、また曲率依存性を示した。我々は、さらにリポソームのような曲率をもつ系の圧力分布から弾性率などの物性値を計算する理論も開発した。これにより、従来の研究において、曲率ゼロの界面物性からの類推で評価されていたナノスケールの自己組織化構造の安定性を、曲率を考慮して評価することが可能になった。

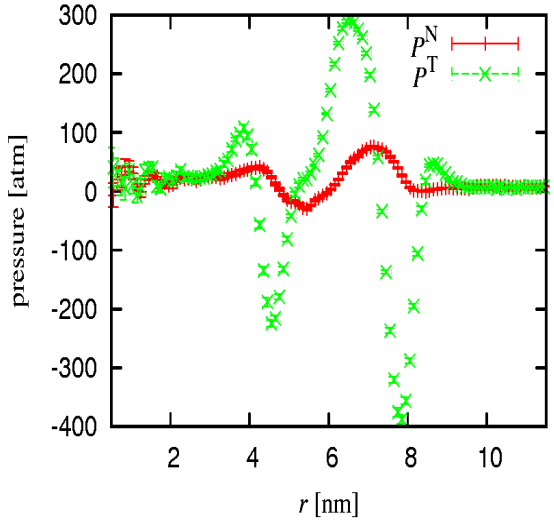


図１　DMPC リポソームの圧力分布
P^N :動径方向成分, P^T :接線方向成分

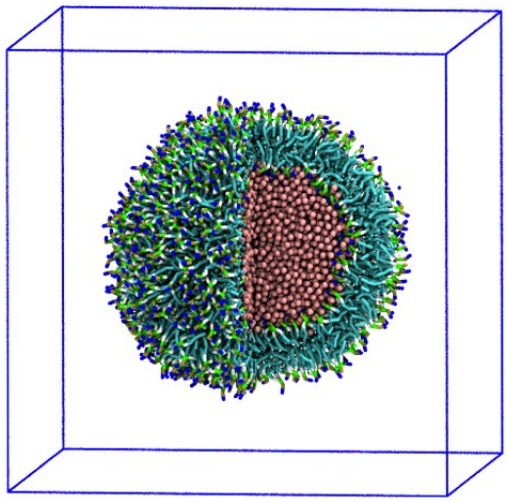


図２　DMPC リポソームの MD のスナップショット(外側の水は省略)

【参考文献】

(1) T. Nakamura, W. Shinoda, and T. Ikeshoji. J. Chem. Phys. Submitted.

(2) W. Shinoda, et.al; J. Phys. Chem. B, 114, 6836, (2010)

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

高圧力下におけるリン脂質ベシクルの変形

（九大院理）向井　貞篤

【はじめに】

圧力は物質の状態を変化させる重要なパラメーターであり、高圧力がソフトマターに与える影響について、基礎科学的興味から、また応用の面から、多くの研究が行われている。主に用いられる観察手法は、NMR、種々の散乱実験、分光、熱的測定であり、顕微鏡での直接観察による研究は、装置上の困難のためか少ない。そこで我々は、高圧力下における細胞スケールのソフトマター研究のため、400 MPa，80 ^{o}C の試料の実時間・実空間観察を可能とする高圧顕微鏡システムを開発した(1)。

本装置を用い、我々はまず細胞膜モデル系として、高圧力下のリン脂質ベシクルに関する研究を開始した。高圧力下におけるリン脂質膜の構造については多くの報告があり、高圧力により 2 分子膜内の疎水鎖構造が相転移することが明らかにされている(2)。一方で、高圧力下におけるベシクルの形状については、調べられていない。そこで我々は、飽和リン脂質のジパルミトイルフォスファチジルコリン（DPPC）、不飽和リン脂質のジオレオイルフォスファチジルコリン (DOPC)を用い、直径 10 μm 以上のジャイアントベシクル（GV）を調製し、50 ^{o}C の一定温度下で圧力を変化させ、位相差観察を行った。観察を通して 1 つの GV の形状変化を追跡した。

【結果と考察】

図 1 に各圧力での DPPC の GV 形状を示す。常圧で球形であった GV は、100 MPa までは形状を保ち、球形のままであった。150 MPa において変形が見られ、200 MPa では、さらに形状が変化した。その後、圧力を下げると、150 MPa までは GV は歪んだ形状をしていたが、100 MPa で球形を回復した。この変形は繰り返し可能である。

DPPC の 2 分子膜は、圧力により疎水鎖の秩序構造が相転移する(2)。形状の変化が観察された圧力は、リップルゲル相−指組み相間の相転移圧力付近である。この相転移を示さない DOPC の GV で同様の実験を行ったところ、形状変化しなかった。以上より、GV 形状の変化は、リップルゲル相−指組み相間の相転移の結果であることが示唆される。指組み相では、2 分子膜を構成する脂質の疎水鎖が相互貫入し、GV の表面積が増大する。GV 表面積の増大はその形状を変化させるため(3)、今回の結果は、リップルゲル相−指組み相転移に伴う、ベシクルの表面積の増大が原因であると考えられる。

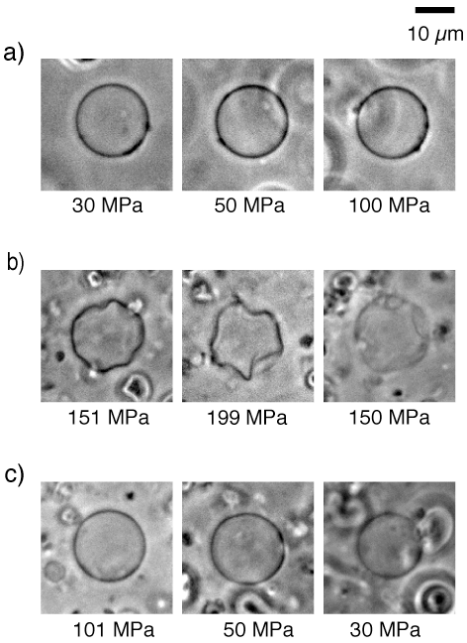


図 1　高圧力下における DPPC ベシクルの変形の様子。a), b) 昇圧過程、c) 減圧過程。全て同じベシクルである。

【参考文献】

(1) 向井貞篤，高圧力の科学と技術，21 (1), 18-23 (2011).
(2) M. Kusabe et. al., *Biophys. Chem.*, **117**, 199 - 206 (2005). L. F. Braganza and D. L. Worcester, *Biochemistry*, **25**, 2591-2596 (1986). H. Seto et. al., *J. Phy. Soc. Jpn.*, **76**, 5, 054602 (2007).
(3) T. Hamada et. al., *ChemBioChem*, **10**, 251-256 (2009).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

揺らぎ運動の直接観察による脂質ナノチューブの動的物性の解明

（京大院理）○山本　暁久、市川　正敏

【はじめに】

細胞の主成分であるリン脂質分子は、水中で自発的に二分子膜構造を形成する。二分子膜は閉じた球殻状の小胞構造を形作るが、その柔らかさのために椀形やチューブ形状等の様々な形状をとることが知られている。本研究では、直径がナノからサブミクロン、長さがマイクロメートルスケールの脂質チューブ構造に着目した。この様な構造は細胞内小胞やミトコンドリア等、生体内にも存在することが知られている。これらのシンプルなモデル系として個々のソフトナノチューブの物性とダイナミクスを明らかにすることは、生体内の構造と機能の関連を理解する足がかりとなる。これまでに、両親媒性分子のナノチューブに関する研究は、主に散乱実験によるアンサンブル量を用いた解析[1]や、電子顕微鏡による静的構造観察[2]によって行われてきた。しかしこれらの方法では、チューブ１本の実時間ダイナミクスにまで踏み込んだ測定は困難であった。そこで本研究では脂質ナノチューブのブラウン運動を解析し、その動的な物理的特徴を明らかにすることを目的に実験を行った。

【結果と考察】

実験では、リン脂質 DOPC からなる脂質ナノチューブを含む水溶液を、ガラス基板間の薄い空間に密封し、蛍光顕微鏡を用いて、擬 2 次元空間に拘束されたブラウン運動を観察した（図１）。脂質チューブのブラウン運動と形状揺らぎから、慣性半径、拡散係数や緩和時間といった物理量を解析した。これらの物理量の関係を考察することで、脂質チューブの低次モードの運動に、直鎖高分子と同様のスケーリング則が成り立っていることを明らかにした。また、形状の揺らぎ運動を解析することで、チューブの持続長 l_p を取得した（図２）。更に、この観察で測定可能な物理量から脂質膜自体の曲げ弾性率を推定するモデルを作ることで、膜の曲げ剛性率 κ が導けることを明らかにした。発表では、解析で得られた物理量をもとに、脂質ナノチューブの動的物性について議論する。

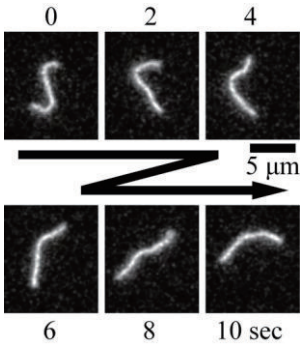


図 1：蛍光顕微鏡で観察した脂質チューブのブラウン運動の様子。

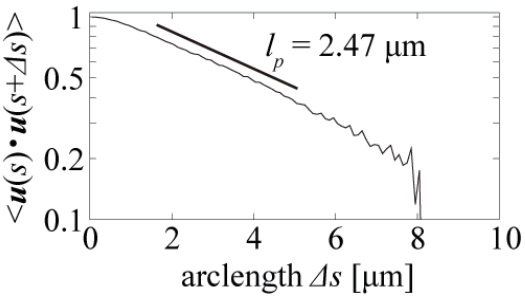


図 2 : 弧長距離が Δs となる 2 点の接線ベクトルによる内積相関。短距離領域における指数減衰の勾配から持続長 l_p を求めた。

【参考文献】

[1] S. C. Sharma et al., *J. Colloid Interface Sci.* **314**, 223-229 (2007).

[2] J. Grumelard et al., *Chem. Commun.* **2004**, 1462-1463 (2004).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

流体膜シミュレーションにおける膜弾性率、自発曲率、膜面ゆらぎ

（東京大学物性研究所）芝　隼人、野口　博司

【はじめに】

生体膜の粗視化分子モデルにおいて、曲げ弾性と自発曲率を計測する複数の方法を検討する。生体膜の実験においては、円柱膜を引っ張ったときの張力から曲げ弾性率を見積もる計測法が伝統的に採用されている。この妥当性を、膜面ゆらぎのスペクトルとの整合性から研究する。膜の自発曲率が有限の場合も、類似の方法での見積もりができる(1)。

【結果と考察】

２種類のメッシュレス膜模型、具体的には (a) 膜の曲げ弾性を再現できるように曲率に対して適切なペナルティを与えるモデル、(b) 粗視化粒子が極性を持つことによって自発曲率を与えることができるようなモデル、の２種を取り上げた。両者とも、ベシクルの自己集合や膜の開裂をはじめ、種々のトポロジー変化を伴う典型的な膜の変形を起こすことができる。

これらを用いて作成した平面膜や円柱状の膜において、膜面ゆらぎのスペクトル測定から膜弾性性質の波数依存性を調べたところ、複数の計算法においてゼロ波数まで見積もられた曲げ弾性の値のデータを外挿した値が一意に一致するため、これを真の値とできることが分かる。また、（生体膜の実験において伝統的に採用されている）円柱膜の引っ張ったときの張力から求められる膜弾性率をこれらと比較すると、良い一致を示すことが確かめられる。一方、円柱の軸長さがその直径に対し十分長いときには、軸方向に起きるゴールドストーンモードにより余剰面積が強く発散することを予言する膜弾性理論による膜面ゆらぎのオーソドックスな摂動計算が存在するが(2)、現実には円柱周りの有限サイズ効果でこの発散が実際には見えない可能性が高いことを示唆する結果を得た。自発曲率を伴う(b)のモデルについては、その自発曲率も円柱膜を引っ張る測定で正確に見積もることが可能である。

【参考文献】

(1) H. Shiba and H. Noguchi, preprint arXiv:1105.3098 (2011).
(2) J.-B. Fournier and P. Galatola, Phys. Rev. Lett. **98**, 018103 (2007).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

アミロイドβペプチドによるベシクル膜挙動

（北陸先端大）森田 雅宗, Mun’delanji Vestergaard, 濵田 勉, 高木 昌宏

【はじめに】

アルツハイマー病の原因物質アミロイドβペプチド(Aβ)にはアミノ酸配列が 40,42 の 2 種類存在し、重合・線維化する。近年、重合度によって Aβ の細胞毒性が異なることが知られている。細胞膜は脂質ラフトなどのドメイン構造を持ち、細胞応答に重要な役割を果たす。Aβとラフト構成脂質の関連性が示唆されているが、Aβが膜形状やドメイン構造へ及ぼす影響は解っていない。我々は、細胞サイズベシクルを用い、Aβによるベシクル膜挙動を解析し、Aβの膜毒性物性を考察した[1],[2]。

【結果と考察】

膜脂質には、不飽和脂質のdioleoyl-phosphatidylcholine(DOPC), 飽和脂質のdipalmitoyl-phosphatidylcholine(DPPC)、コレステロールを用いた。DOPCのみからなる1成分ベシクル、3成分からなる相分離ベシクルを重合した各Aβと混合し、膜挙動を光学顕微鏡で観察した。

1 成分膜において、ベシクルは Aβ との相互作用により揺らぎを生じ、膜表面積の増加を伴う形態変化を起こした(Fig.a)[1]。膜表面積の増加は Aβ が誘導する膜融合によって誘起されることを見出した。また、Aβ-40,42 の重合度に応じ、ベシクルの挙動や応答率が異なった。相分離膜においては、ドメインが内部(Fig.b)および外部(Fig.c)に出芽する変形が見られた。また、ドメインのサイズに応じて、膜挙動に違いがあることを実験から明らかにした。

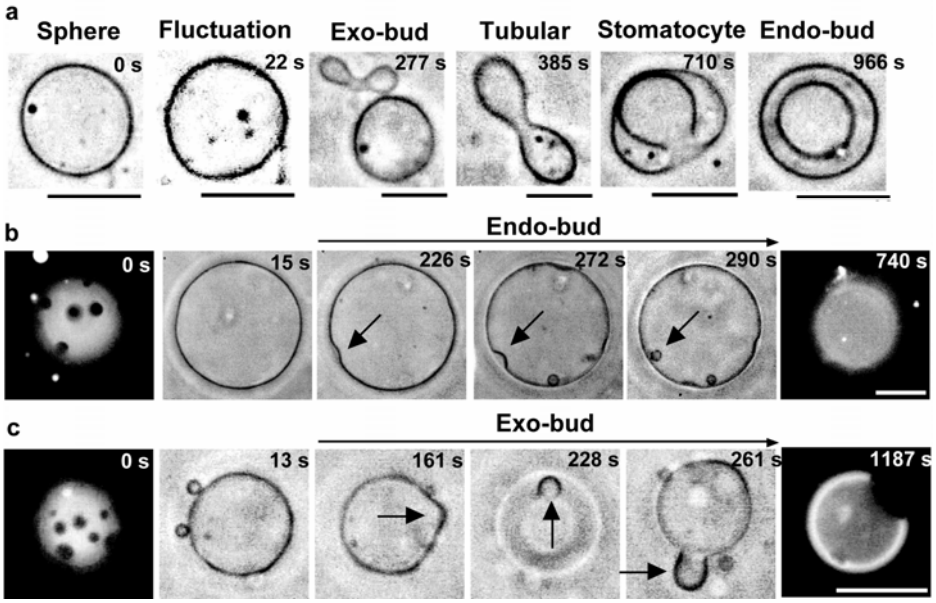


Figure Aβ-induced transformation of homogenous (a) and phase-separated (b,c) vesicles.

【参考文献】

(1) M. Morita et al., (2010), Biophys. Chem. 147, 81-86

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

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

配向構造とミクロ相分離構造を併せ持つコラーゲンゲルの形成機構

（北海道大学）古澤和也、佐藤翔一、増元淳一、長谷部舞、福井彰雅、佐々木直樹

【はじめに】

コラーゲン水溶液をリン酸水溶液中に透析すると、配向構造とミクロ相分離構造を持つコラーゲンゲル（異方性コラーゲンゲル）を調製することができる。異方性コラーゲンゲルは生体組織の階層構造を良く模倣した構造を持っており、新しい細胞足場材料として利用することが可能である。異方性コラーゲンゲルを用いた細胞生物学的研究を系統的に行うためには、異方性コラーゲンゲルの階層構造や物性を制御する必要がある。

異方性ゲルの形成過程では、コラーゲン水溶液の相分離、ゲル化そして等方相から異方相への相転移がカップリングして引き起こされる。異方性コラーゲンゲルの階層構造や物性を制御するためには、それぞれの相転移現象の相互関係を明らかにする必要がある。この目的を達成するために、本研究ではコラーゲン水溶液の異方性ゲル化過程で観察されるそれぞれの相転移現象の動力学を明らかにする。

【結果と考察】

コラーゲン異方性ゲルは次のようにして調製する（**Fig. 1-A**）。**5 mg/ml** のコラーゲン水溶液をシリコンゴムでできたチェンバー中に充填し、その上に透析膜を被せる。次に透析膜の上にガラスリングを置き、ガラスリング中にリン酸水溶液（**pH = 7,** イオン強度**=256 mM**）を注ぐ。リン酸水溶液中のイオンは透析膜を介してコラーゲン水溶液中に拡散する。コラーゲンゲル層はイオンの拡散する方向に向かって成長する。**Fig. 1-B** にゲル層の成長方向に対して垂直な面を、免疫蛍光染色法と共焦点レーザー顕微鏡法で観察した結果が示されている。異方性コラーゲンゲルは、コラーゲン濃度の濃いネットワーク状の濃厚相とコラーゲン濃度の薄い円形状の希薄相から成る事が分かる。この希薄相の成長過程をタイムラプス位相差顕微鏡観察によって追跡した結果が **Fig. 1-C** に示されている。希薄相の大きさ（r_{pore}）は、初期過程ではほとんど変化しないが、後期過程では時間の **1/3** 乗に従って成長する様子が観察された。この結果は、コラーゲン水溶液の異方性ゲル化過程で引き起こされる相分離現象がスピノーダル分解であることを示唆している。

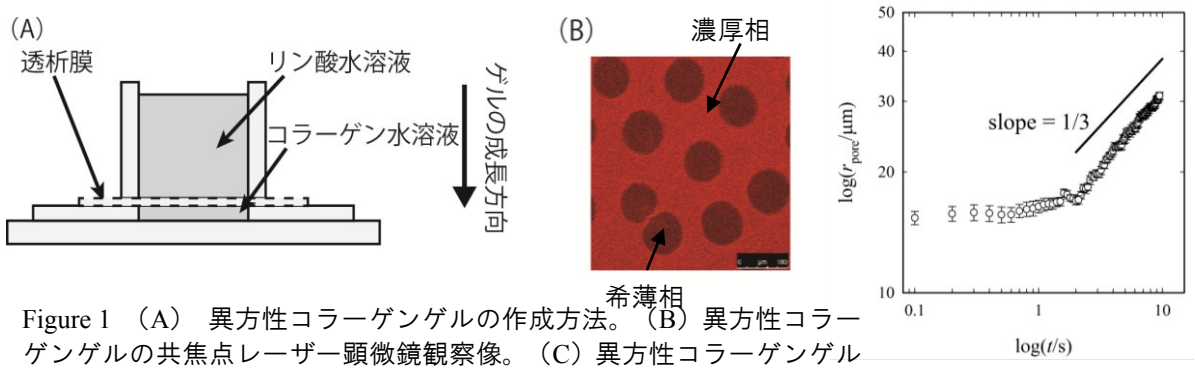


Figure 1 （A） 異方性コラーゲンゲルの作成方法。（B）異方性コラーゲンゲルの共焦点レーザー顕微鏡観察像。（C）異方性コラーゲンゲル形成過程での希薄相の半径の時間変化。

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

低い pH により誘起される生体脂質膜の液晶相からキュービック相への相転移のキネティックス

Mahay Md. Alam[1)], 岡俊彦[2)]、太田昇[3)]、山崎昌一[1) 2)]
[1)] 静岡大学創造科学技術大学院・統合バイオサイエンス部門、
[2)] 静岡大学理学部物理学科、3)高輝度光科学研究センター

【はじめに】

我々は生体膜の液晶（L_α)相と キュービック（Q)相の間の相転移が静電相互作用により起こることを初めて見出し、その後系統的な研究を進めてきた[1)]。最近、中性で L_α相を形成する 20%ジオレオイルホスファチジルセリン（DOPS)と 80%モノオレイン(MO)の混合膜の多重層リポソーム(20%DOPS/80%MO-MLV）の水溶液の pH を下げていくと、最終 pH が 2.9 以下のときに L_α相から Q_{II}^D 相（Q^{224} 相)への相転移が 1 時間以内に起こることを発見した[2)]。静電相互作用の変化による生体膜の L_α相と Q 相の間の相転移のメカニズムを解明するためには、この相転移のキネティックスの測定や相転移の時の中間体などの同定が重要であるが、まだ全くわかっていない。これらの研究のためには上記の DOPS/MO 膜が最適である。本研究では SPring-8 や PF の放射光を用いて、この相転移のキネティックスを時分割X線小角散乱法（TR-SAXS）により研究した[3)]。検出器は、X 線イメージインテンシファイア付 CCD 検出器を用いた。

【結果と考察】

中性の緩衝液中で作成した 20%DOPS/80%MO-MLV の懸濁液と 9 倍量の低い pH の緩衝液を自作の二液混合装置を用いて急速に混合し、その後の膜の構造変化を TR-SAXS により測定した。この装置では、2 本のガスタイトシリンジに入った MLV 懸濁液と低い pH の緩衝液を窒素ガスの圧力を用いて瞬間的に混合して石英製のキャピラリーに押し出し、キャピラリー中で生じた膜の会合体のところへX線を入射する。この装置を用いて、混合して 2 s 後からの測定が可能になった（1 回の測定のX線の露光時間は 2 s)。5%(w/v)のポリエチレングリコール 6000（PEG-6K)存在下で最終 pH が 2.6 から 2.9 の時は、混合後 2-10 秒以内に L_α 相のピークが消失するとともにヘキサゴナル II (H_{II}) 相のピークが成長し、30-90 s 後から Q_{II}^D 相のピークが現れ始め、その後ゆっくりと H_{II} 相から Q_{II}^D 相への相転移が起こり、15-30 分以内で H_{II} 相のピークが消失した。この実験結果から、 低い pH が誘起する DOPS/MO-MLV の L_α 相から Q_{II}^D 相への相転移では、まず L_α 相から急速に H_{II} 相に相転移し、その後ゆっくり Q_{II}^D 相へ相転移することがわかった。さらにこの相転移の後半の過程である H_{II} 相から Q_{II}^D 相への相転移の速度定数 k を特異値分解法により求めた結果、最終 pH が pH2.6 の時は $k = 1.9\times10^{-3}\ s^{-1}$、pH2.7 の時は $k = 2.3\times10^{-3}\ s^{-1}$、となり、pH が高くなるにつれて速度定数 k が大きくなることがわかった。これらの結果は、現時点では以下のように解釈できる。この領域の pH では、自由エネルギーから考えれば Q_{II}^D 相がもっとも安定であるが、L_α相から Q_{II}^D 相への転移の活性化エネルギーが L_α相から H_{II} 相へのそれに比べて大きいために、最初に L_α相から H_{II} 相への相転移が急速に起こり、その後 H_{II} 相から Q_{II}^D 相への相転移がゆっくり起こったと考えられる。

【文献】(1) M. Yamazaki, *Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes*, 9, 163-209, 2009
(2) Y. Okamoto, Shah Md. Masum, H. Miyazawa, M. Yamazaki, *Langmuir*, 24, 3400-3406, 2008
(3) M. M. Alam, T. Oka, N. Ohta, and M. Yamazaki, J. Chem. Phys. 134, 145102 (1-10), 2011

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

キュービック液晶 BABH(*n*)の *Ia3d* 相における分子配列

（筑波大院数理物質 [1]・岐阜大工 [2]）
中澤由莉 [1]・小澤和巳 [1]・山村泰久 [1]・沓水祥一 [2]・齋藤一弥 [1]

【はじめに】

1,2-bis(4'-*n*-alkoxybenzoyl)hydrazine（BABH(*n*), *n* はアルキル鎖の炭素数，図 1）は，キュービック相（Cub 相）を発現するサーモトロピック液晶物質である. BABH(*n*)の Cub 相の対称性は, アルキル鎖長 *n* の増加に伴って *Ia3d* →*Im3m* →*Ia3d* と変化する[1].

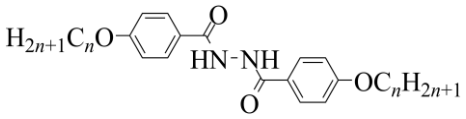
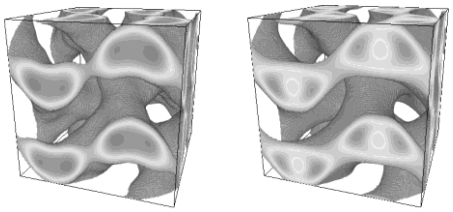


図 1　BABH(*n*)の構造式

これらの Cub 相では分子は激しく熱運動をしている．そのため，X 線回折パターンにはピークが 10 本程度しか観測されず，構造解析は困難であった．我々は，BABH(*n*)の X 線回折パターンに最大エントロピー法（MEM）を適用することにより，*Im3m* 相における基本的な凝集構造を明らかにした[2]．一方，*Ia3d* 相では，アルキル鎖部分がジャイロイドと呼ばれる曲面を形成し, コア部分が 3 分岐のジャングルジムを形成していることが分かっているが[3,4], その詳細な分子配列は明らかではない．本研究では，*Ia3d* 相の X 線回折パターンに最大エントロピー法（MEM）を適用し，得られた電子密度分布図をもとに *Ia3d* 相における詳細な分子配列の解明を試みた.

【結果と考察】

解析には, *Ia3d* 相を発現する *n* = 6, 7, 12, 18, 22 の X 線回折パターンを用いた. 得られた電子密度分布図（図 2）は，密度の高い領域が入り組んだ構造になっており，過去の研究[3, 4]と矛盾しない．体対角線上の電子密度分布を抽出すると, *Im3m* 相をはさんで短鎖長側にある *n* = 6, 7, 12 では高密度領域を通るごとに一つの極大が現れたが，長鎖長側の *n* = 18, 22 では，高密度領域を通るごとに二つに分裂した極大が現れた．BABH(*n*)の 1 分子の電子密度はコアの中心で最も高くなっていることから，極大が一つずつであった短鎖長側ではコアの中心がそろうように並び，極大が分裂していた長鎖長側ではコアがずれて並んでいると考えることができる.



BABH(6)　　BABH(22)

図 2　MEM によって得られた電子密度分布図．平均値以上の領域を図示.

【参考文献】

[1] S. Kutsumizu, H. Mori, M. Fukatami, S. Naito, K. Sakajiri & K. Saito, *Chem. Mater.*, **20**, 3675 (2008).
[2] K. Ozawa, Y. Yamamura, S. Yasuzuka, H. Mori, S. Kutsumizu & K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 12179 (2008).
[3] S. Kutsumizu, K. Morita, S. Yano & S. Nojima, *Liq. Cryst.,* **29**, 1459 (2002).
[4] S. Kutsumizu, H. Mori, M. Fukatami & K. Saito, *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, 279 (2007).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

三元ブロック共重合体ラメラ相のずり誘起構造転移

（長岡技科大）藤井　修治

【はじめに】

ブロック共重合体系リオトロピックラメラ相が示すずり誘起型構造転移にはラメラの配向転移が知られているが、溶媒組成を変化させるとラメラ/オニオン転移も発現する．これまで、これら二つの転移現象は独立の研究課題として扱われてきたが、ラメラ相が流動下で発現する多様な非平衡構造転移を理解するには、それぞれの構造転移がどのような経路を辿り達成されるのか統一的に議論する必要がある．本研究ではその出発点として両親媒性ブロック共重合体のラメラ相を用い、粘度測定、流動小角光散乱測定（Rheo-SALS）、流動複屈折測定を行うことにより動的相図を作成することを目的とした．

【結果と考察】

Pluronic P123/ブタノール/水 三成分系ラメラ相について、ブタノールと水の混合比を変えると、I：混合比 0.320 以下では高ずり速度域においてラメラの *c* 配向から *a* 配向への配向転移（L_α- *c* /L_α-*a*）に起因する複屈折の増大とニュートニアン挙動が、II：0.325 以上ではオニオン相形成（L_α- *c* /Onion）に起因する複屈折の減少とシアシックニング挙動が観察された．さらに高ずり速度域ではオニオン破壊（Onion/L_α-*c*）によるラメラ再形成に起因すると考えられる流動複屈折の増大と、L_α- *c* / L_α-*a* 配向転移に起因するシアシニングからニュートニアン挙動への変化も見られた．粘度挙動の変化について、サーモトロピック SmA 相の配向転移も同様の変化を示すことが知られている．これらの結果を基に動的相図を作成した．図より、ラメラ配向転移はオニオン形成・破壊の臨界ずり速度よりも高ずり速度域で生じることがわかる．このことはラメラ配向転移やオニオン相形成を支配する固有のダイナミクスがそれぞれ異なる時間スケールにあることを示唆する．また Rheo-SALS よりオニオン破壊前にはずり速度の増加と共にオニオンサイズが減少し破壊するのではなく、オニオンサイズはずり速度の関数として極小値を迎えた後に徐々に増大してから破壊されることもわかった．今後、このオニオン形成・破壊のキネティクスを詳細に調べる予定である．

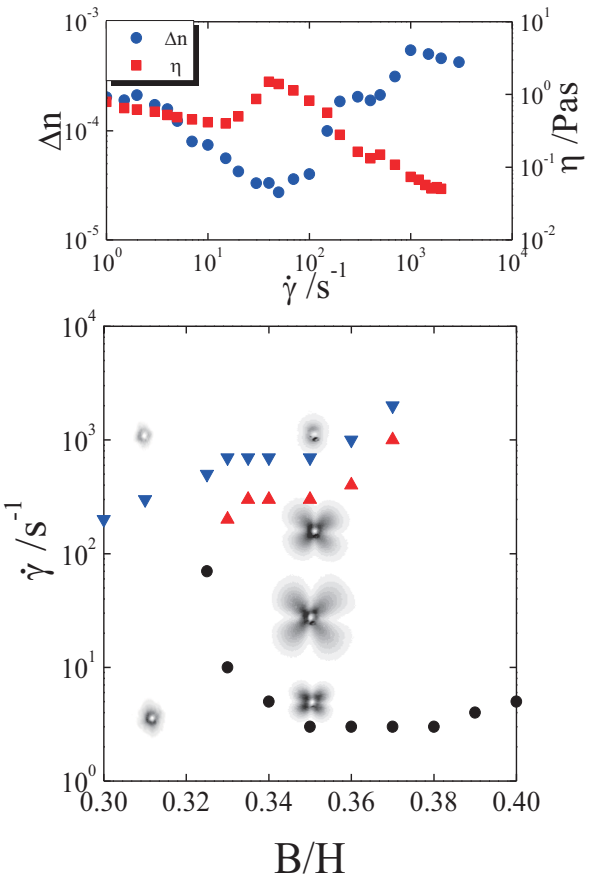


図 1　上図：B/H＝0.35 における複屈折と粘度のずり速度依存性．下図：上図を基に作成したずり誘起構造転移の動的相図と Rheo-SALS パターン．

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

ソフトゲル微粒子の濃厚懸濁液のレオロジー挙動

（京大院工）佐伯卓，浦山健治，瀧川敏算
（信大国際）小林勇志，鈴木大介

【はじめに】

粒径が均一なコロイド粒子が規則的に配列することで形成されるコロイド結晶は，新規な機能性材料として注目されている．近年の研究により，粒径が揃ったソフトなゲル微粒子の懸濁液は，粒子濃度が高くなるとコロイド結晶を形成することが知られている．ソフトゲル微粒子の濃厚懸濁液の粘弾性挙動はほとんど調べられていない．本研究は poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPA)のソフトゲル微粒子の濃厚懸濁液の粘弾性を調べた．

【結果と考察】

実験には，*N*-isopropylacrylamide (NIPA)をモノマー，*N,N'*-methylenebisacrylamide (BIS)を架橋剤とする PNIPA ゲル微粒子を用いた．Table 1 にゲル微粒子の重合時のモノマーと架橋剤のモル比および 25°C，35°C における粒径を示す．粒径は動的光散乱法により測定した．

Table 1 Sample characteristics

Sample	NIPA (mol%)	BIS (mol%)	Diameter (nm)	
			25°C	35°C
N95B5	95	5	567	371

ゲル微粒子が形成するコロイド結晶のレオロジー測定は，応力制御型レオメーター(AR-G2, TAInstruments)を用いて，応力振幅(σ)を変数とした動的粘弾性測定を行った．コロイド結晶は治具中のソフトゲル微粒子の懸濁液を，35°C で 5 分間保った後，20°C/h で 25°C まで徐冷する熱処理で形成させた．

懸濁液中の微粒子の有効体積分率ϕ_{eff}は懸濁液の微粒子濃度 c (g/ml), 懸濁液中の孤立状態の微粒子の比容積 k (ml/g)と$\phi_{\mathrm{eff}} = kc$ の関係にある．k はゲル微粒子の固有粘度[η] (ml/g)と $k = [\eta]/2.5$ のように関係づけられる．用いた試料の[η]の値(17.4ml/g)を用いて，$k = 6.96$ml/g を得た．

Fig. 1 に熱処理を行った懸濁液 (0.13g/ml; ϕ_{eff}= 0.89) に対して，一定周波数でσを増加させて動的粘弾性測定を行った結果を示す．σが十分に小さな領域では，G'はσに対して一定であり，ω依存性もみられなかった．この領域では$G' >> G''$ (tanδ< 0.1)であり，系は固体的な挙動を示した．この領域のG'の値(≈ 2.6×10^3Pa) はこのコロイド結晶のずり弾性率G_cに相当する．σがある値よりも大きくなるとG' は急激に減少し，σが十分に大きな領域では$G' < G''$ となり，構造が壊れて流動する挙動を示した．構造が壊れはじめる応力σ_cは，$\sigma_c \approx 1.5\times10^2$Paと見積もられた．

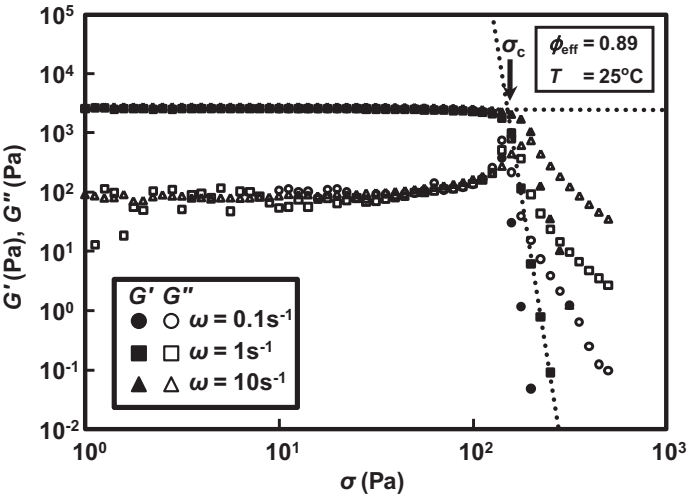


Fig. 1 Stress amplitude dependence of G' and G'' for the colloidal crystals of the soft gel particles.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

固液界面における液体のナノレオロジー計測

（名古屋大学）伊藤伸太郎，福澤健二，張賀東

【はじめに】物体に働く力はサイズの微小化に伴い，摩擦力や粘性力などの表面力が支配的となる．したがってマイクロマシンやナノマシンとよばれる微小機械の実現には，微小領域にはたらく表面力の定量化とそれを制御する表面設計が重要となる．とくに，体内での低侵襲手術を可能にするマイクロ手術ロボットや，細胞単位での薬剤投与を可能にするナノマシン，生体との適合性が重要となる人工臓器など，液体が豊富に存在する環境での応用を想定した場合，固体表面近傍での液体の力学特性の解明が必須となる．著者らは，独自に開発した高感度なせん断力測定法を用い，固体表面近傍での液体はバルク状態とは異なる特有の粘弾性特性を有することを明らかにした．

【結果と考察】固液界面における液体の粘弾性を定量化するために，新規なせん断力測定法を開発した（図 1）．本法はプローブとして先端を球形状に形成した光ファイバーを用いることを特徴とする．光ファイバープローブ先端の球（直径約 200 μm）により，固体基板上の液体をせん断し，先端球にはたらくせん断力，すなわち液体の流動・変形に必要な力は，ファイバーのたわみを測定することにより定量化する．たわみの測定においては，先端球をレンズとして利用する光学的な手法を確立し，0.1 nN オーダのせん断力検出を可能とした．本法を用いて，液体高分子の粘弾性特性の隙間依存性を測定した結果を図 2 に示す．液体をせん断する固体基板と先端球との隙間をナノメートルオーダにまで狭小化すると，隙間の減少に伴って粘性は単調に増加し，数 nm の微小隙間においてバルク状態の数十倍に達した．また，バルク状態では観測されない弾性が隙間 10 nm 以下から発現することを明らかにした[(1)(2)]．これらの結果は，固体表面近傍での液体の力学特性の解析において，バルク状態での物性値や理論をそのまま適用することが困難であることを意味している．

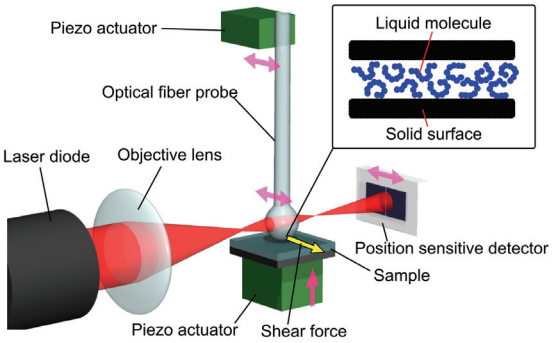


図 1．ナノレオロジー測定法の概略図

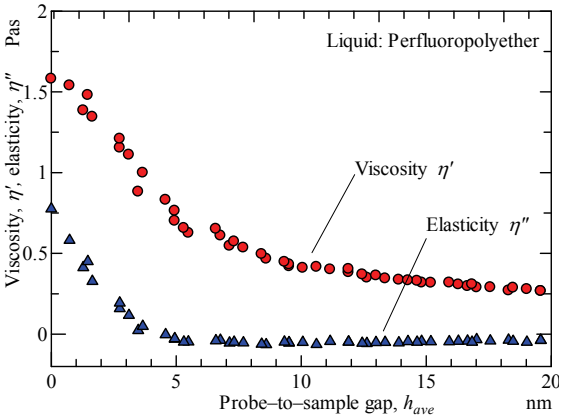


図 2．液体が介在する隙間と粘弾性の関係

【参考文献】

(1) S. Itoh, K. Fukuzawa, Y. Hamamoto, H. Zhang, Y. Mitsuya, *Tribology Letters*, 30 (2008), 177

(2) S. Itoh, K. Fukuzawa, Y. Hamamoto, H. Zhang, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2010) 08LB13

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

定常せん断流下における微粒子のブラウン運動

（北大院工）瀧川佳紀　折原宏

【はじめに】

静止流体中では、微粒子の平均自乗変位は時間 t に比例することは良く知られているが、せん断流下では t^3 に比例する項が加わること（異常拡散）が 1977 年に van de Van らによって理論的に示された[1]。これまでに光散乱法を用いた実験がなされたが、異常拡散は観測されていない [2]。

そこで本研究では、共焦点レーザー顕微鏡とレオメーターが一体となった装置を用い、せん断流下にある微粒子のブラウン運動を実空間で観測することにより、異常拡散の実験的検証を試みた。

【結果と考察】

せん断流下の粒子位置を測定すると、x(せん断流)方向に関して、

$$x(t) = x(0) + \dot{\gamma} z(0) t + x_B(t) \qquad (1)$$

(z は速度勾配方向)となる。ここで x_B はブラウン運動からの寄与を表わし、$\dot{\gamma}$ はせん断速度である。通常の平均自乗変位 $<(x(t)-x(0))^2>$ を計算すると流れによる寄与が圧倒的に大きく、ブラウン運動の情報は得られない。そこで本研究ではせん断流によって生じる異常拡散[1]、

$$< x_B(t)^2 >= 2Dt + 2Dt(\dot{\gamma} t)^2 / 3 \qquad (2)$$

のみを観測するために新たな変位、

$$\tilde{x}(t) \equiv [(x(2t) - x(t)) - (x(t) - x(0))] / \sqrt{2} \qquad (3)$$

を導入した。Langevin 方程式から $<\tilde{x}(t)^2> = <x_B(t)^2>$ を示すことができる。

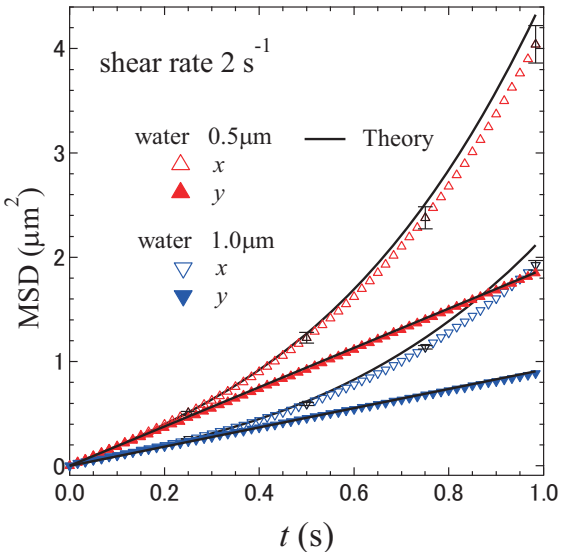


図１、粒径 0.5,1μm のせん断方向(x)及びせん断に垂直な方向(y)における、$\tilde{x}(t), \tilde{y}(t)$ の自乗平均

粒径 0.5,1μm の微粒子を水中に分散させ、x 方向にせん断を印加したときの、$\tilde{x}(t)$ および $\tilde{y}(t)$ の自乗平均のグラフを図１に示す。いずれの粒径においても、y 方向においては時刻 t に比例する通常の拡散であることがわかる。x 方向のグラフでは、短時間領域（図１の $t < 0.2$s あたり）で y 方向と近い値をとるが、それよりも大きくなると式(2)の右辺第２項目の効果が大きくなり y 方向とは明らかな違いを示す。図１に、計算により求めた理論曲線を実線で示した。x 方向の結果ではわずかに小さな値をとっているが、定性的に良い結果を示している。さらに詳しい結果と考察は当日発表する。

【参考文献】

[1] T. G. M. van de Ven, J. Colloid Interface Sci. **62**, 352 (1977).

[2] M. Hoppenbrouwers and W. van de Water, Phys. Fluids **10**, 2128 (1998).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

完全配向剛体円柱系の対相関関数

（山形大院理工）香田智則，西岡昭博，宮田　剣

【はじめに】

液晶の分子モデルには，分子を構成する原子の詳細を記述する全原子モデルから，[1,2] Lennard-Jones ポテンシャルに分子の異方性を考慮した Gay-Berne ポテンシャル，[3] また，分子間の斥力のみを考慮したソフトコアモデルや剛体的斥力分子モデルなどがある．[4,5] こうしたモデルの中で，完全配向の剛体円柱系は，液晶相として，ネマチック相，スメクチック A 相を示す事が知られている．近似計算もシミュレーションも比較的容易であることから，剛体的斥力系でのスメクチック相の存在の検証など，初期のころからモデル系としてよく研究されてきている．本研究では，この系における分子の対相関関数を，近似計算と計算機シミュレーションの両面から研究する．

【結果と考察】

z 軸方向に平行に並んだ長さ L,直径 D の円柱を考える．位置 **r** および，**r**’ に，同時に円柱を見いだす密度を P(**r**,**r**’)とする．分子間力が，ϕ(**r**,**r**’) のとき，密度について最低次の近似を考えると，

$$\ln P(r,r') = -\frac{\phi(r,r')}{k_B T} + \frac{N}{V}\int dr'' b(r,r'')b(r',r'') + \text{const.},$$

が得られる．ただし，k_B はボルツマン定数，T は温度，N, V は，それぞれ，円柱の数，系の体積である．また，Mayer 関数 b は，$b(r,r') = \exp[-\phi(r,r')/(k_B T)] - 1$ で定義される．剛体的斥力相互作用の場合，分子が重なったときに ϕ=∞ (b=-1)，重ならないときに ϕ=0(b=0) であることを考慮し，また，$\lim_{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|\to\infty} P = N(N-1)/V^2$で規格化されていることを考慮すると，P は，

$$f(x) = \begin{cases} \cos^{-1}\left(\frac{x}{2}\right) - \frac{x}{2}\sqrt{1-\left(\frac{x}{2}\right)^2}, & \text{for } 0 \le x < 2, \\ 0 & \text{for } 2 \le x, \end{cases} \qquad h(x) = \begin{cases} 1 - \frac{|x|}{2}, & \text{for } -2 < x < 2, \\ 0 & \text{otherwize}, \end{cases}$$

で定義される f, h を用いて，

$$P(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{N(N-1)}{V^2}\exp\left[-\frac{\phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')}{k_{\mathrm{B}}T} + \frac{16 v_0}{\pi}\frac{N}{V} f\left(\frac{\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2}}{D}\right) h\left(\frac{z-z'}{L}\right)\right]$$

で表すことができる．ただし，r, r’の座標成分を (x,y,z), (x’,y’,z’)とした．また，$v_0=\pi D^2 L/4$ は円柱の体積である．計算機シミュレーションとの比較により，この近似が，体積分率 0.2 程度までは，良い近似であることが確認できる．また，計算機シミュレーションで求めた P の特徴と，上の近似で与えられる P の特徴から，スメクチックの層構造の中においても，カラムナー相に特徴的な，柱状の分子のペアが，出現することが示唆される．

【参考文献】

1) S. J. Picken, W. F. Van Gusteren, P. T. Van Duijnen, W. H. De Jeu: Liq. Cryst. **6**(1989)357.

2) A. V. Komolkin, A. Laaksonen, A. Maliniak: J. Chem. Phys. **101**(1994)4103.

3) J. G. Gay, B. J. Berne: J. Chem. Phys. **74**(1981)3316.

4) K. M. Aoki, F. Yonezawa: Phys. Rev. Lett. **69**(1992)2780.

5) J. A. C. Veerman, D. Frenkel: Phys. Rev. A **45**(1992)5632.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

カラー電子ペーパーの実現に向けてのシミュレーション

（山形大工）○栗本泰幸、（山形大学院理工）香田智則・西岡昭博・宮田剣

【はじめに】

現在電子ペーパーは白黒表示が主流である。電子ペーパーにはいくつか方式があり、その多くはメモリー性・反射型などの特徴を有する。特に電気泳動方式（マイクロカプセル型）の電子ペーパーは他の方式と比較し、薄く軽い利点がある。そのため、タブレット・携帯電話・時計などに広く用いられ始めている。さらに、近年カラー化に向けた研究も活発に行われている。しかし、現状ではカラーフィルタを用いてカラー表示を実現しているので、コントラスト・明度が低いなどの問題点がある。

我々はカラーフィルタの代わりに、粒子そのものに色をつける新しい方式を提案する。そこで以下のようなシミュレーションを行った。具体的には着色された 4 種類の異なったポテンシャルを持つ粒子（Cyan、Magenta、Yellow、White）を制御するシミュレーションを行った。ポテンシャルに差を与えることによってそれぞれの粒子を出し分けた。シミュレーション上でのポテンシャルは、実験での電圧による電場・粒子の帯電などに置き換えられるため、今回の報告では粒子の帯電の比、つまりポテンシャルの比について評価した[1]。

本研究の目的はフルカラー電子ペーパーの実現に向けて、ピクセル内での着色微粒子の制御のための最適な物理的条件を見つけることである。本報告では Cyan、Magenta、Yellow、White の 4 色すべてが現れる条件を、シミュレーションを用いて検証した結果について述べる。

【結果と考察】

Fig.1 に Cyan、Magenta、Yellow、White の 4 色が現れたときのスナップショットを示す。Fig.2 に示すように、本報告ではピクセルの色の評価方法として、それぞれの粒子の平均座標を計算しプロットした。この値が大きいほど粒子が上面に近くなり、より強くその色が我々の目に見える。Fig.2 における(1)～(4)が Fig.1 のスナップショットである。現段階での最適なポテンシャル比は Cyan、Magenta、Yellow、White の順に 1, 1.5, 3.5, 0 となった。(1), (4)は Yellow と White が強く出ているが、(2), (3) では Magenta と Cyan が十分出ているとは言えない。これは粒子の形状・サイズを改良することによって改善できると考えられる。

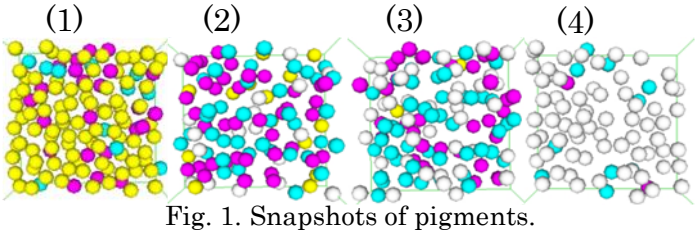


Fig. 1. Snapshots of pigments.

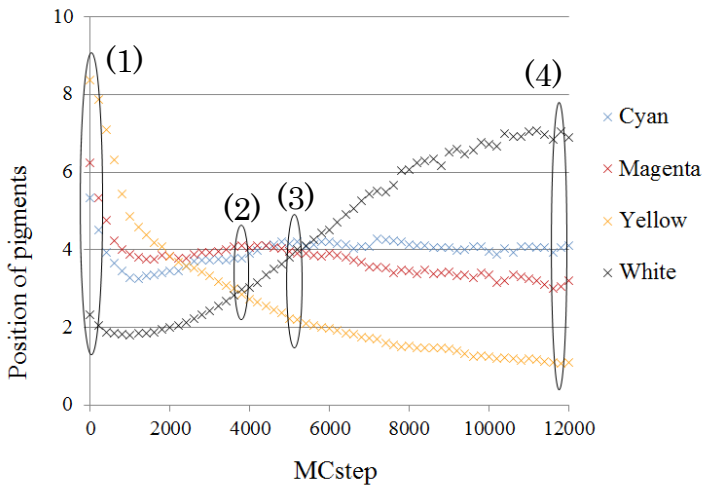


Fig. 2. MCstep vs. Position of pigments.

【参考文献】

(1) Douglas H.Everett, Basic Principes of Colloid Science, *The Royal Society of Chemistry*, 1988.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

液晶コロイドの異方的相互作用

九大院理　○桴海文吾　岩下靖孝　木村康之

【はじめに】

ネマチック液晶中にコロイド粒子を分散すると、粒子周辺には表面アンカリングに起因した液晶配向の歪みが生じる。このとき、系は粒子近傍に対となる新たな点欠陥が生じることで安定化し、粒子－欠陥対を生成する。これを dipole 型粒子－欠陥対と呼ぶ。このような粒子間には、長距離かつ異方的な力がはたらく。

本研究では、dipole 型粒子－欠陥対に働く力を、光ピンセットを利用して直接測定した。また、粒子間力の角度依存性や複数個の粒子からなるクラスター間に働く力についても測定を行った。

【結果と考察】

粒子間力 f の距離依存性は、一方の粒子を固定し、もう一方の粒子を液晶の配向方向と平行な方向から近づけ、固定した粒子が受ける力を測定した。粒子が受ける力は図１のようになり、粒子間距離 R<5μm の範囲では R の－4 乗に比例した。

粒子間力の角度依存性は、図２のように２粒子の重心を結んだ線分と液晶の配向方向の角度が θ になるようにして、粒子を接近させた。その結果、粒子間力はθ=50°を境に引力から斥力になることが確認された。また、図３に見られるように粒子が接近すると、固定された粒子の点欠陥の位置が移動することが確認された。

図４のように、１つの粒子と、クラスター粒子の間に働く力の測定を行った。このとき、１つの粒子が受ける力は、クラスターを構成する各粒子が及ぼす力の重ね合わせで与えられることが確認された。

詳細については当日に議論を行う。

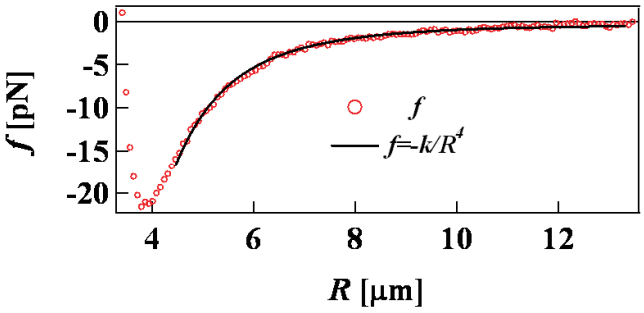


図１．粒子間力fの距離R依存性（θ=0）

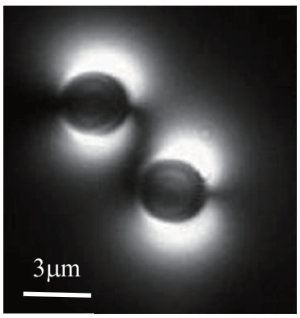


図３．斜め接近の場合の偏光顕微鏡像

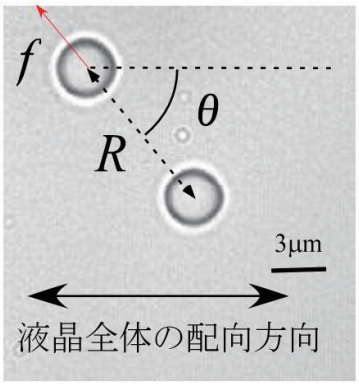


図２．斜め接近の場合の顕微鏡像

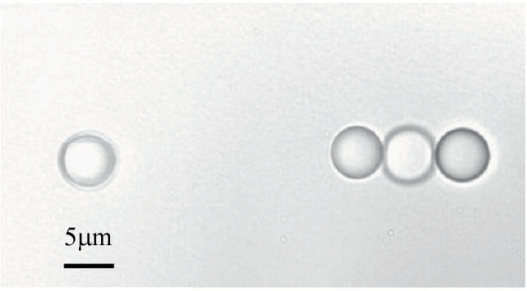


図4. クラスター粒子を接近させた場合の顕微鏡像

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

水滴の変形を考慮したネマチック液晶 - 水滴分散系

京大院理　内田隆之、荒木武昭、小貫明

【はじめに】

ネマチック液晶にコロイドを分散させると、表面アンカリングの効果により、コロイド粒子の周囲の配向場が歪み、特にその程度が強い場合、粒子の周りに安定な欠陥が存在することが知られている。このとき、粒子間には配向場を介して実効的な相互作用が働き、その相互作用によって粒子は直鎖状、格子状に整列した配置をとるようになり、自己組織化構造制御の面からも近年大きな注目を集めている。また、帯電した粒子の周りでは、液晶の誘電異方性により、今まで見られなかった新しいタイプの配向欠陥が出現することが示唆されている。この配向欠陥が、粒子の自己組織化にどのように影響するかは、物理的にも技術的にも大変興味深いことであるが、実験的に粒子の荷電状態を制御することは多くの困難を伴う。そこで我々は、次のような系を考える：液晶 - 水滴分散系に塩を添加した系。例えば疎水性イオンを含む塩を添加した場合、水滴は実効的に帯電し、上記の状況を再現することができる。この方法の利点は、塩を加えるという簡易な操作により、粒子の荷電状態を操作することができ得るということである。さらに、親水性イオンのみからなる塩を添加した場合は、電場により水滴中のイオンが偏在し、双極子的にふるまうことが予測される。我々は、このような系を、水滴の変形を考慮に入れて数値シミュレーションする。

【結果と考察】

滴の変形を考慮していない系に関して、我々は一つの粒子が配向場に対して及ぼす影響を調べた。１．親水性イオンのみからなる塩を添加した系について。Planer な表面アンカリングを課し、誘電異方性を正とした。塩を添加し電場を印加すると、電場により水滴内部の塩が偏在するので、双極子電場が誘起され、これによる長距離的な配向場の歪みが発生する。電場が弱いときは表面アンカリングが支配的であったが、徐々に電場を強くすると、表面の寄与が消え、電場による歪みのみとなった。２．疎水性イオンを含む塩を添加した系について。アンカリングは課さず、誘電異方性は正とした。塩を添加すると、遮蔽は起こるものの、単電荷球の場合と同様の状況を作り出すことができた。これによる配向欠陥は、単電荷球によるものと同様の欠陥である。水滴の荷電状態は塩濃度により制御可能であるので、単電荷球の電荷を変化させたときと同様に、粒子周りの配向欠陥を制御できることが分かった。

以上のことから、少なくとも水滴の変形を考慮に入れない場合、我々の想定した系において、制御可能なパラメータ（塩濃度、外部電場）を用いて、粒子の周りの配向状態を制御することの可能性が示された。まだ途中段階ではあるが、現在水滴の変形を考慮に入れたシミュレーションを行っており、研究会においてはこの研究成果を中心に発表する予定である。

【参考文献】

(1)P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky, D. A. Weitz, Science **275**, 1770 (1997)
(2)K. Tojo, A. Furukawa, T. Araki, A. Onuki, Eur. Phys. J. E **30**, 55 (2009)

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

高分子鎖による油中水滴型ドロップレットの形状変化シミュレーション

（山口大院理工）黒川敬久、浦上直人、山本隆
（お茶大理）坂下あい、今井正幸

【はじめに】

水・油・界面活性剤の 3 成分系で形成される油中水滴型ドロップレットに、水溶性高分子鎖を添加すると、高分子鎖はドロップレット内に閉じ込められる。この時、高分子鎖の添加量を多くすると、ドロップレットの形状が球状から棒状へ変化することが実験[1]により確認されている。今回、高分子鎖によるドロップレットの形状変化のメカニズムを明らかにするため、粗視化モデルを用いた分子動力学シミュレーション[2]を行った結果を報告する。

【シミュレーション方法】

水、油は 1 粒子としてモデル化し、界面活性剤は親水基を 1 粒子、疎水基を 3 粒子用いた。水溶性高分子鎖は 75 粒子の 1 本鎖を使用した。系の粒子数は、油 3700、界面活性剤 300 分子とし、水粒子と高分子鎖の粒子数の総和を 600 に固定し、高分子鎖の本数を変更した。なお、本研究では *NPT* アンサンブルを用い、温度を $T=k_B/\varepsilon_0$、圧力を $P=\varepsilon_0/\sigma^3$ として一定に保った。今回のシミュレーションでは、界面活性剤と高分子鎖の引力相互作用パラメータ(ε_{HC})を変更することで、ドロップレットの形状変化を調べた。

【結果と考察】

界面活性剤親水基と高分子鎖間の引力相互作用が弱い場合($\varepsilon_{HC}=2.6\varepsilon_0$)、図 1(a)に示したように高分子鎖を含むドロップレットとそうでないドロップレットの 2 種類観察された。高分子鎖を持たないドロップレットに比べ、高分子鎖を含むドロップレットのサイズは大きく、ドロップレットサイズにばらつきがあることが分かる。また、ドロップレット内の高分子鎖数の違いによっても、ドロップレットサイズは異なり、多分散性の原因となっている。しかしながら、引力相互作用が弱い場合、添加する高分子鎖数を増やしても、ドロップレットの形状は球状である。一方、引力相互作用が強い場合($\varepsilon_{HC}=2.6\varepsilon_0$)、図 1(b)に示したように、添加する高分子鎖の数を増やすと、ドロップレットの形状は球状から棒状へと変化する。この結果は実験結果[1]と非常に良く一致している。ドロップレットの形状が変化する原因を調べるため、球状ドロップレットと棒状ドロップレットを形成する場合において、界面活性剤と高分子鎖間エネルギーを調べた。その結果、棒状ドロップレットを形成することで、エネルギーが減少することが分かった。このことから、界面活性剤と高分子鎖間エネルギーを減少させるために、2 つの球状ドロップレットが融合し、形状が変化することが分かる。

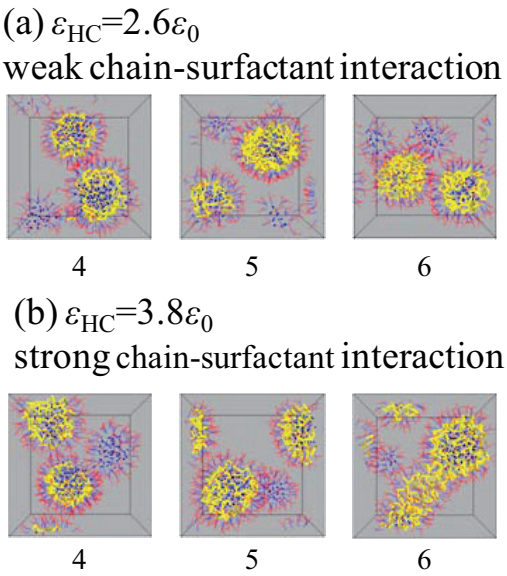


図 1　油中水滴型ドロップレットのスナップショット。(a) 引力相互作用が弱い場合、(b)引力相互作用が強い場合。高分子鎖数は左のスナップショットから順に、それぞれ 4,　5,　6 本である。

【参考文献】

(1) K. Nakaya, *et al*, *Europhys. Lett.*, **71**, 494 (2005)

(2) T. Kurokawa, *et al*, *Soft Matter*, in press (2011)

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

生体膜中の高分子鎖のダイナミクス

（首都大理工[1]，産総研[2]，Forschungszentrum Jülich[3]）
好村滋行[1]，S. Ramachandran[1]，関和彦[2]，G. Gompper[3]

【はじめに】

生体膜中には多くの膜タンパク質が存在しており、細胞間の情報伝達や生体膜の物質組成の制御などにおいて重要な役割を果たしている。生体膜の主な構成成分である脂質二重膜は流動性をもち、その中に埋め込まれた膜タンパク質は拡散によって生体膜中を運動する。Saffman と Delbrück はタンパク質を剛体的な円板とみなし、2次元流体の問題を解くことによって、膜タンパク質の拡散係数のサイズ依存性を求めた[1]。その結果、タンパク質のサイズが小さい極限で、拡散係数は対数的にしか減少しないことが示された。一方、生体膜は孤立した2次元流体系ではなく、周囲には必ず水などの3次元的な溶媒が存在するため、溶媒を通じての流体力学的相互作用を考慮することも重要である。また、タンパク質をモデル化する際には、その高分子性に由来する内部自由度を取り入れる必要がある。我々は2次元流体膜中に閉じ込められた高分子鎖のダイナミクスを解析し、特に周囲の溶媒による流体力学的効果を議論した[3]。具体的には高分子鎖の緩和時間、拡散係数、動的構造因子を計算した。また、自由な膜（F）と壁に挟まれた膜（C）の2つの幾何学的状況を考察した。

【結果と考察】

高分子(ガウス鎖)の慣性半径を$R_g = \sqrt{N}b/2$とすると、F の場合には$\delta = R_g\nu$、C の場合には$\varepsilon = R_g\kappa$がそれぞれ重要な無次元量となる（ν^{-1}とκ^{-1}は共に流体力学的遮蔽長）。まず緩和時間の漸近的振る舞いについて述べる。Rouse モードをpとすると、F の場合$\delta << 1$でp^{-1}、$\delta >> 1$で$p^{-3/2}$に比例することが分かった。一方、C の場合$\varepsilon << 1$でp^{-1}、$\varepsilon >> 1$でp^{-2}のようにスケールする。これは、高分子のサイズ小さい場合には膜の2次元性（p^{-1}）が現れるが、サイズが大きい場合には、周囲の溶媒の流体効果が重要であることを示している。

拡散係数についても、FとCの場合のサイズ依存性を全領域に対して求めた。漸近的な振る舞いとしては、F の場合$\delta << 1$で$\log(1/\delta)$、$\delta >> 1$でδ^{-1}に比例し、C の場合$\varepsilon << 1$で$\log(1/\varepsilon)$、$\varepsilon >> 1$でε^{-2}のような依存性を示す。両者における対数依存性は膜の2次元性を反映しているが、$\delta >> 1$でのδ^{-1}依存性は、3次元流体中の物体の拡散係数と本質的に同等の結果である。

また、動的構造因子を計算したところ、いくつかの条件のもとで、F では指数 2/3、C では指数 1/2 の stretched exponential 型の減衰を示すことがわかった。また、高分子のサイズが十分に大きい場合、減衰率は F でk^3、C でk^4にそれぞれ比例することがわかった。

さらに、高分子の排除体積効果についても議論した。我々の計算結果は、生体膜上の DNA の拡散を調べた実験結果と定性的に一致している。

【参考文献】

[1] P. G. Saffman and M. Delbrück, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA 72*, 3111 (1975).
[2] E. Evans and E. Sackmann, *J. Fluid. Mech.* 194, 553 (1988).
[3] S. Ramachandran, S. Komura, K. Seki, and G. Gompper, *Eur. Phys. J. E* 34, 11046-3 (2011).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

ナノチューブと液晶分子の混合系の相転移

九州工業大学大学院　情報工学研究院　松山明彦

[はじめに]

液晶秩序を持つ液晶分子に他の粒子を混合した液晶複合系は，新しい構造液体として工学的にも基礎物性の観点からも近年注目を集めてきている。液晶場にフラストレーションを与えることによって，液晶相転移，結晶相転移，相分離など様々な相転移が競合することが明らかになってきた。

カーボンナノチューブは，そのユニークな構造や，力学的電気的特徴のため，ナノセンサー，ディスプレィなど，様々な応用分野の新しい材料として期待されている。近年，カーボンナノチューブの分散系においてネマチック液晶相が実験的に報告されている [1]。さらにナノチューブと液晶溶媒分子の混合系で，等方相とネマチック相の２相分離が実験的に報告された [2]。理論的には様々な相分離が起こることを予測している [3,4]。このような長い棒状分子（ナノチューブ）と液晶分子の混合系で起こる様々な相転移現象を理解することは，今後，基礎的かつ応用分野においても重要である。

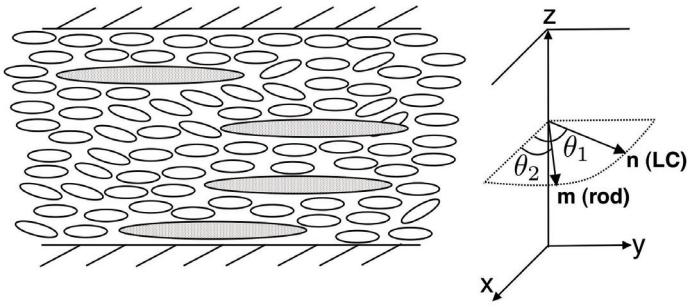


図 1: Twist distortion in mixtures of a liquid crystal and a nanotube.

[結果と考察]

ここでは，図１のような液晶分子に長い棒状分子を混合したときのフレデリクス転移について考える。２成分混合系のフランク弾性自由エネルギーは，各成分の線形和で与えられると仮定して，ツイスト変形を記述する簡単なモデルを紹介する [5]。ナノチューブ濃度の希薄領域で，臨界電場 H_c（あるいは臨界磁場）のナノチューブ濃度 (ϕ_2) 依存性が，ナノチューブのツイスト弾性定数 ($K_{22,2}$) と誘電異方性 (χ_2) の比によって変わることが解った：

$$H_c = \frac{\pi}{d}\sqrt{\frac{K_{22,1}}{\chi_1}}\left[1 + \frac{\gamma}{4}(\frac{d^4}{\pi^2})\frac{\chi_1}{K_{22,1}^2}(\frac{K_{22,2}}{\chi_2} - 1)\phi_2 + \cdots\right]. \tag{1}$$

得られた結果は，実験を定性的に説明することが出来る。詳細はソフトマター研究会で。

[参考文献]

[1]W. Song, I. A. kintoch, and A. H. Windle, Science, 302, 1 (2003).
[2]H. Duran, B. Gazdecki, A. Yamashita, and T. Kyu, Liq. Cryst., 32, 815 (2005).
[3]A. Matsuyama, J. Chem. Phys., 132, 214902 (2010).
[4]A. Matsuyama, Liq. Cryst., 38, 729 (2011).
[5]A. Matsuyama, Liq. Cryst., in press (2011).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

平坦な流体膜における液体領域の抵抗係数

（慶応大理工）藤谷洋平

はじめに

三次元流体に囲まれた流体膜における円形の固体（ディスク）の抵抗係数は、膜蛋白質の拡散係数を計算する目的で研究された[1,2]。一方、生体膜における脂質のうちの一部は、主成分であるリン脂質のなかで、小さな液体領域（ラフト）を作ることが指摘されてきた[3]。これを模した人工膜の実験では、比較的大きな円形領域を作ることに成功している[4]。ここでは、こうした液体領域の抵抗係数を、ストークス近似の範囲で考える。

結果と考察

円形液体領域が速度 U で運動しているとする。遠方では静水とする。動径に関してハンケル変換するが、このときの変数をξとする。抵抗係数を求めるためには、ある関数A(ξ)が求まればよいことがわかる。膜圧場の存在条件から、A(ξ)が満たす積分方程式を求めることができる。この条件からは、定数倍だけの不定性が残る。この不定性は、領域が速度 U で運動していることを使って解消される。

１から、領域外の膜粘性を円形領域の粘性で割った商（膜粘性比）を引いた値をκとする。κ=0 のときの解はわかって、基本的に文献 5 の結果と同じとなる。κの絶対値が小さいときには、近似的に積分方程式が解ける。結果として、抵抗係数の、膜粘性比に対する微分の、κ＝0 での値の表式を得る。この表式は分数の形で、分母分子に積分が残っている。これを数値的に求めると、調べた限りでは、微係数ほぼゼロである。

形式的には、積分方程式の解をκで展開することができて、抵抗係数の表式は、分母分子にκに関する展開級数がある形となる。なお、ディスクは、κ=1 の場合にあたる。

三次元流体における液滴の場合、運動すれば運動の方向への流れが、中心部に生じる。これがもし外部と接触すれば、大きな速度勾配がうまれ、抵抗係数を増やすところだが、実際はそうではなく、界面付近の速度勾配は小さくてすむ。このため、液滴の粘性がさがって流動性が亢進すると、抵抗係数が減る。流体膜の液体領域では、この中心部のカウンターフロウが、まわりの三次元流体と接触する。したがって、領域内の流動性は、抵抗係数を減らす方向ばかりでなく、増やす方向にも働くことになる。両効果が相殺して、上記の微係数がほぼゼロになるのであろう[6]。

参考文献

1） PG Saffman, J Fluid Mech **73** (1976) 593
2） BD Hughes, BA Pailthorpe, LR White, J Fluid Mech **110** (1981) 349.
3） RG Parton & K Simons, Science **269** (1995) 1398
4） SL Veach & SL Keller, Phys Rev Lett **94** (2005) 148101
5） R De Koker, Ph. D. Thesis, Stanford University (1996)
6） Y Fujitani, J Phys Soc Jpn **80** (2011) 074609

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

高分子溶融体のミクロスコピックな状態の移流

（京都大学大学院工学研究科、JST-CREST）村島隆浩、谷口貴志

高分子溶融体はマクロな流動のダイナミクスとミクロな高分子のダイナミクスが複雑に影響を及ぼし合うため、その挙動を予測することはいまだに難しい問題である。一般にマクロな流動現象はマクロな流体（流体の塊）の移動にともなって、ミクロなレベルで流体内部の分子間の相対的な配置関係が変わる。それはミクロな分子運動に起因する。そのようなミクロなレベルのダイナミクスは一般にはマクロな流動に影響を与えないので、マクロな現象を考察する際にはミクロなダイナミクスは通常無視される。しかし、高分子溶融体では、流体を構成する高分子が非常に長いという特徴をもつことから、分子そのものの形態の変化が応力となってマクロな流動現象に影響を及ぼす。さらに分子同士が互いにからみあっているために分子の形態の緩和がその幾何学的な拘束に強く依存している。そのため先述の分子間の相対的な配置関係の変化は幾何学的な拘束に変化をもたらし、しいては分子の形態緩和に影響を及ぼす。したがって、高分子溶融体では高分子のミクロなダイナミクスがマクロに影響を及ぼすのである。ミクロスコピックな高分子のからみあった状態は過去にどのような変形を受けてきたかという履歴に分子間の相関がなくなる時間（ある分子同士のからみあいがほどける時間）程度依存し、その時間はマクロな時間スケールと同程度かそれよりもずっと大きい。したがって、このようなミクロスコピックな状態変化は履歴を持つので、それがマクロスコピックな流動とどのように対応しているのかという素朴な疑問が生じる。我々は高分子溶融体のミクロスコピックなレベルに対しては高分子シミュレーションを、マクロスコピックなレベルに対しては流体シミュレーションを行い、二つの階層のシミュレーションを同時並行で進めていく、マルチスケールシミュレーションを開発した[1-3]。その中では応力テンソルが履歴をもつことから、間接的にミクロスコピックな状態変化の履歴とマクロスコピックな流動との対応関係を調べた。本研究ではミクロスコピックな状態を解析し、マクロスコピックな流動との対応関係について調べる。

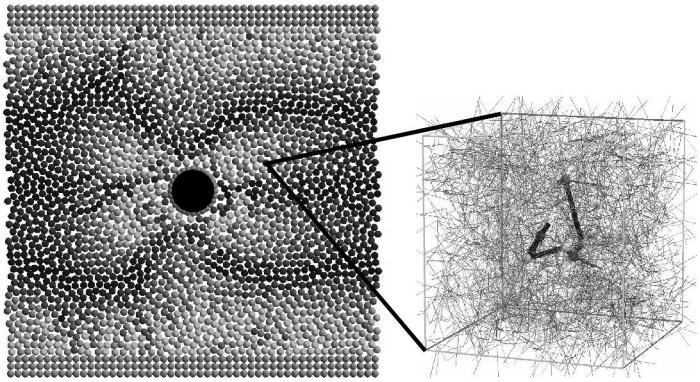


図 1. マクロスコピックな流動（左）と流体要素内の高分子の状態（右）

【参考文献】

(1)T. Murashima, T. Taniguchi; J. Polym. Sci. B **48**, 886 (2010).
(2)T. Murashima, T. Taniguchi; arXiv:1012.2973
(3)T. Murashima, T. Taniguchi, R. Yamamoto, S. Yasuda; arXiv:1101.1211

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

微細孔を通り抜ける高分子鎖のダイナミクス

九州大学理学研究院　齋藤拓也

【はじめに】

DNA 高分子鎖をはじめとする巨大高分子は、それら分子鎖の直径程度(~nm)の小さな穴を通り抜けることが出来る。この現象は Translocation と呼ばれ、核膜により隔てられた細胞膜-細胞質間の物質輸送や、電気穿孔法(electroporation)などを用いた遺伝子導入において本質的に関与した重要な過程であると考えられている。近年、人工的に作製したナノ細孔を生体高分子が通過する様子を一分子レベルで検出することが可能となり、これを契機に translocation のメカニズムは、現在、精力的に研究されている。

これまでに報告されている実験、数値シミュレーションのデータによると、Translocation 時間のスケーリング指数は様々な値が得られている。しかしながら、なぜ異なる指数が得られているのか、それらを統一的に理解できるような枠組みは今のところない。

【結果と考察】

通常、translocation は、穴付近での電位差や、化学ポテンシャル勾配により駆動される能動輸送過程である。この駆動力の帰結として、translocation 過程における非平衡動力学的観点が重要となる。即ち、長い高分子鎖は、即座に鎖全体が応答することができず、まず穴付近のセグメントだけが駆動力により強く引き伸ばされ、過程の初期には、穴付近のごく一部の部分が動き出す。動き出した部分には張力が働くわけだが、時間と共に張力は伝播し、鎖に沿って後ろの部分に伝わっていく。この時、グローバルな鎖の形態変化を伴い、張力の伝播は進行していく[図 1 (b) or (c)]。

駆動力存在下、鎖長が有限の高分子でダイナミクスを解析した結果、鎖の長さ・駆動力の強さに依存して、translocation 時間のスケーリング指数は変化し、それらは 4 つの領域に特徴づけられることがわかった。駆動力がとても弱い場合には、 鎖の形状は平衡状態の形状で近似できる[図 1(a)]。しかしながら、駆動力が強くなると、平衡形状の近似はもはや適用できない[図 1(b) or (c)]。この駆動力が強い状況は、張力の伝播を伴う非平衡形状で記述され、3 つの特徴的な translocation 過程に分類できる。

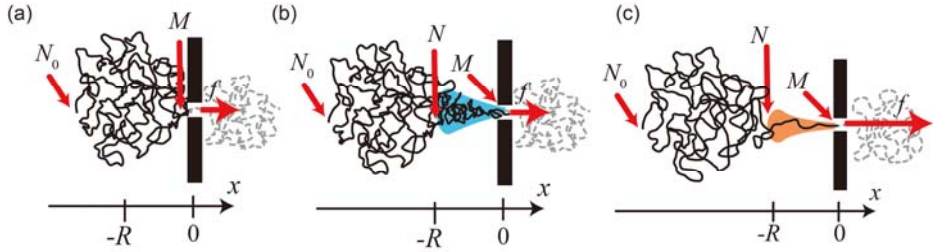


図 1. 駆動力に依存した Translocation の模式図. (a) 非常に駆動力が弱い場合、平衡形状で近似できる。(b) 駆動力がある程度強い場合、鎖の一部だけが応答し引き伸ばされる。(c) 駆動力が非常に強い場合、応答した鎖は非常に引き伸ばされ、ほぼ伸び切りの状態をとる。

【参考文献】(1) T. Sakaue, Phys. Rev. E 76, 021803 (2007); *ibid.*, 81, 041808 (2010).
(2) T. Saito and T, Sakaue, arXiv: 1103.v0620v1 cond-mat.soft 3 Mar 2011.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

疎水性床上での pre-dewetting 転移

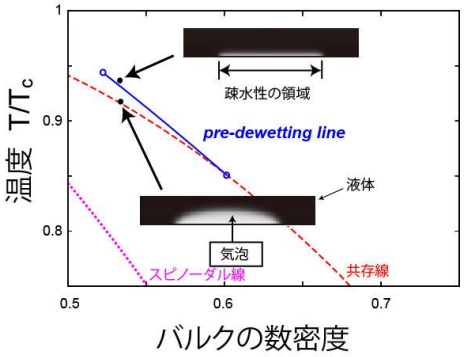
（京大理）　勅使河原　良平　・　小貫　明

【はじめに】

我々は、疎水性の床に van der Waals 流体が接している場合の一次相転移について調べた。疎水性の床と液体が接しているとき、温度とバルクの密度（または圧力）を変化させると、床と液体の間に気体が生成する。この気体の生成（消滅）の相転移は”pre-dewetting transition”といい、一次相転移である。我々は、pre-dewetting 転移の静的な性質について理論的に明らかにした。

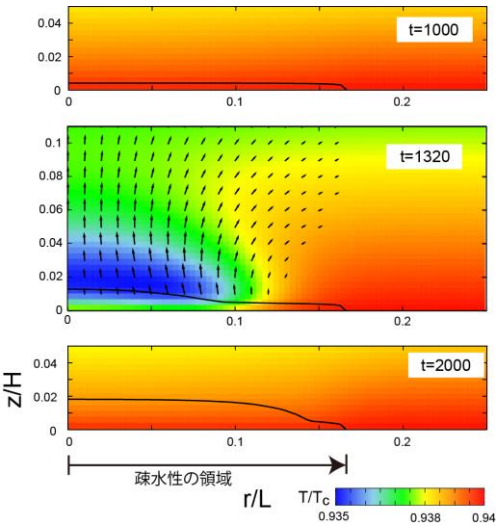
また、pre-dewetting 転移のダイナミクスについても計算機シミュレーションを用いて調べた。軸対称系において、円柱状の容器に液体を封入する。容器の床には円形の疎水性の領域を作っておく。まず、この状態で平衡状態を用意すると、系の状態（温度・圧力・密度）に応じて、疎水性床上に気泡が生成していたり、していなかったりする。次に、天井の温度を上げる（または下げる）。床の温度はそのまま固定しておく。このときに起きる pre-dewetting 転移の様子（密度場・温度場・速度場など）について調べた。

【結果と考察】



上図は、van der Waals 流体の T（温度）-n（バルクの（床から遠く離れた場所での）数密度）相図である。青い線を pre-dewetting line といい、疎水性の領域での疎水性の強さによって決まる。この線を横切って状態が変化すると、pre-dewetting 転移が起きて、気泡が生成（消滅）する。

下図は、軸対称系での計算機シミュレーションの結果である。手法は、dynamic van der Waals モデルを用いた。気液相転移を取り入れた二相流体のダイナミクスを扱うことができ、気液界面は phase-field 法で記述している。気泡が存在しない平衡状態から、天井(z/H=1)の温度を下げた場合についてダイナミクスを調べている。カラーは温度場を、矢印は流体の速度場を、黒い曲線は気液界面を表している。曲線の下側が気相である。時刻 t=0 で天井の温度を下げた。t=1320 で pre-dewetting 転移が起きている。気液転移によって潜熱が奪われ、疎水性床(z/H=0)上の液体部分が冷えている。t=2000 では pre-dewetting 転移は終わり、疎水性床上で気泡が生成している。ほぼ定常状態である。



Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

ヘレショウセル中での液滴とバブルの動力学

（お茶の水女子大学）江里綾子、奥村剛

【はじめに】

薄膜の破裂[1]や滴の動き[2]といった液体の動力学は、100 年以上も前から様々な研究が行われ、また我々にとって非常に身近な問題であるにも関わらず、現在も次々と新しい研究がなされている。その背景として、現象が高速であることや、流体の運動を記述するナビエストークス方程式の複雑さなどにより、物理学的な研究が困難であったことがあげられる。しかし、高速カメラの技術の進歩や、ソフトマター物理学におけるスケーリング解析の手法により、近年研究が大きく発展してきている[3-5]。

【結果と考察】

我々は、液滴や気泡（バブル）の動力学に注目し、実験とスケーリングによる理論を組み合わせることにより研究を進めてきた。具体的には、擬 2 次元セル（ヘレショウセル）作り、その中にバブルや液滴を作り、その動力学を詳細に調べてきた。このような狭い空間での液体の動力学を理解することは、化学、生物学、医学などの少量液体を使った大量自動実験への応用が期待されるマイクロ流体力学[6]や、関連した様々な工業過程においても大変重要である。

今回は、ヘレショウセル中での、液気界面に出来るバブルを取り囲む薄膜の厚み減少[7]、バブルの上昇および液滴の下降[8]、液体薄膜の破裂[9]について報告する。その中でも特にバブル・液滴の上昇・下降において非常に重要となる粘性抵抗について詳細に論じる。これらの実験結果は、シンプルなスケーリングの議論により説明することができる。

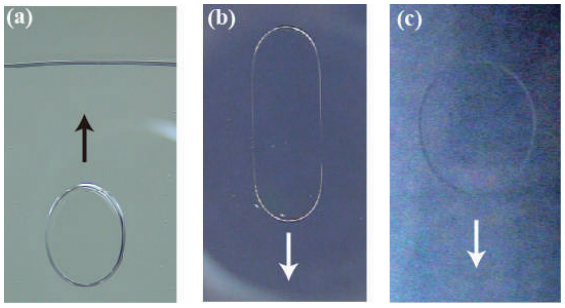


図 1：(a)上昇するバブル。(b)滴の粘性が周りの液体よりも高いとき、(c) 滴の粘性が周りの液体よりも低いときに下降する液滴。

【参考文献】

(1) A. Dupré, *Ann. Chim. Phys.* **11**, 194 (1867).
(2) J. J. Thomson and H. F. Newall, *Proc. R. Soc. Lond.* **39**, 417 (1885).
(3) ドゥジェンヌ、ブロシャール-ヴィアール、ケレ著、奥村剛訳、表面張力の物理学（吉岡書店）
(4) W. D. Ristenpart, J. C. Bird, A. Belmonte, F. Dollar, and H. A. Stone, *Nature* **461**, 377 (2009).
(5) J. C. Bird, R. de Ruiter, L. Courbin, and H. A. Stone, *Nature* **465**, 759 (2010).
(6) T. M. Squires and S. R. Quake, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 977 (2005).
(7) A. Eri and K. Okumura, *Phys. Rev. E* **76**, 060601(R) (2007).
(8) A. Eri and K. Okumura, *Soft Matter* **7**, 5648 (2011).
(9) A. Eri and K. Okumura, *Phys. Rev. E* **82**, 030601(R) (2010).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

擬 2 次元液滴の融合における次元クロスオーバー及びトポロジー転移

（お茶の水女子大学）横田　万里亜、奥村　剛

【はじめに】

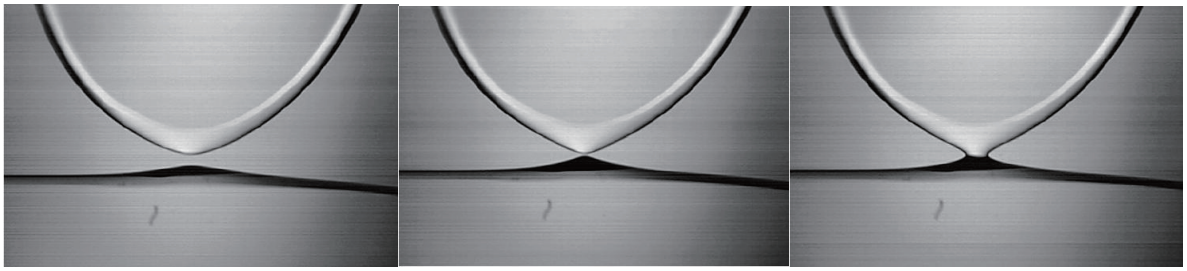
本研究では擬２次元系における液滴の融合現象を扱うが、この現象の３次元系及び純２次元系におけるダイナミクスは、文献[1-3]により理論的にも実験的にも理解されている。具体的には、3 次元系（球形）の液滴の融合の場合、ネック半径 r の成長ダイナミクスは時間 t に対して、$r \sim t$ もしくは $r \sim t^{1/2}$ となることが示されている[1,2]。前者はレイノルズ数 $Re < 1$（粘性領域）の場合で、後者は $Re > 1$（慣性領域）の場合である。また、純粋な 2 次元系（円筒形）の液滴の融合の場合、3 次元系と同じ振る舞いをすることが確認されている[1,3]。

【結果と考察】

本研究の擬 2 次元系では、初期においては $r \sim t$ 、後期においては $r \sim t^{1/4}$ となることを実験的に示すことに成功した[4]。実験に用いたヘレショウセルは、有限の厚み D を持っているため、ネックの半径 r がセルの厚み D よりも小さい範囲では、ネックの形状が３次元的になっていると考えられる。この範囲を“初期”と定義した。つまりこの範囲におけるダイナミクスは文献[1,2]で示されたものと本質的には同じものと言える。一方後期におけるスケーリング法則は、厚み方向 D におけるポアズイユ流の存在を仮定することで導かれる全く新しい法則である。

さらに本研究において、液滴と液槽が融合する前に互いの界面が引き合ってから融合する、という新奇な現象を観測した（下図）。文献[5] において、融合が有限の距離 d_0（200±100 nm）より始まるということが示唆されたが、それに比べると本研究で観測したものは、はるかに遠い距離（0.8 mm 程度）から引き合い始めている。この現象の原因はまだ定量的に示せるまでには至っていないが、おそらく一つには静電気の影響があるのではないかと考えている。また今回、画像解析によって、融合による界面の形状が、self-similarity（自己相似性）となっていることを発見した。さらに、この現象における時間 t に対する半径 r の成長ダイナミクスを解析したところ、ごく初期において非線形部分が現れることを発見した。

今回の発表では、特に多くの未解決部分を残す、この新しい融合現象を引き起こす原因と、ごく初期における非線形部分に関して議論ができたらと考えている。



【参考文献】

(1) J.Eggers, J.R. Lister and H.A. Stone, J. Fluid Mech. **401** 293 (1999).
(2) D.G.A.L.Aarts, H.N.W.Lekkerkerker, H.Guo et al., Phys. Rev. Lett. **95** 164503 (2005).
(3) J.C.Burton and P.Taborek, Phys. Rev. Lett. **98** 224502 (2007).
(4) M.Yokota and K.Okumura, Proc. Nat. Acad. Sci. **108** 6395 (2011).
(5) S.C.Case and S.R.Nagel, Phys. Rev. Lett. **100** 084503 (2008).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

Change of Polymer Depletion near Solvent Permeable Flat Walls by Hydrodynamic Flow

Takashi Taniguchi[1], Tai-Hsi Fan[2], Yuichiro Arai[1], Remco Tuinier[3,4]

[1] Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Japan
[2] Department of Mechanical Engineering, University of Connecticut, USA
[3] DSM Research, ACES, P.O. Box 18, 6160 MD Geleen, The Netherlands
[4] Van t Hoff Laboratory, Debye Institute, Utrecht University, The Netherlands

It has been well-known that the depletion of polymer near a colloidal particle in non-adsorbing polymer solutions plays an important role in determining the phase behavior of colloid dispersions. When the polymer solution flows through a solvent-permeable wall, the concentration profile of polymer segment near the wall will be altered and thus yields spatial and temporal change in the depletion effect. This change in polymer depletion by a hydrodynamic flow is significant especially for investigating dynamics of colloid particles dispersed in non-adsorbing polymer solutions. As far as we know, such dynamical depletion effect on colloidal dispersions is not well-understood. We report theoretical analysis and the governing equations derived for describing the dynamics of polymer concentration (i.e., dynamics of depletion layer) and the hydrodynamic flow based on the two fluid model and polymer self-consistent field theory. We apply the derived set of equations to a simple one-dimensional situation to demonstrate the dynamical change in depletion layer near walls due to the hydrodynamic effect. Namely, we consider dynamics of the concentration profile in a polymer solution in between two solvent-permeable walls. In the system, it is assumed that the solvent flows uniformly through a solvent-permeable wall into a gap region and flows out of the region through the other parallel solvent-permeable wall. We present an analytic solution of time evolution of concentration profile under a weak flow in theta solvent. In addition, we also report numerically obtained results under higher flow rate in both theta and good solvent conditions. As seen from Fig.1, the depletion layers near the two walls become highly asymmetric and polymers are accumulated to the downstream side as increasing the strength of applied flow. In Θ-solvent, the peak height and the position of polymer segment volume fraction are estimated analytically. We will report the details of the dynamic depletion in the poster session.

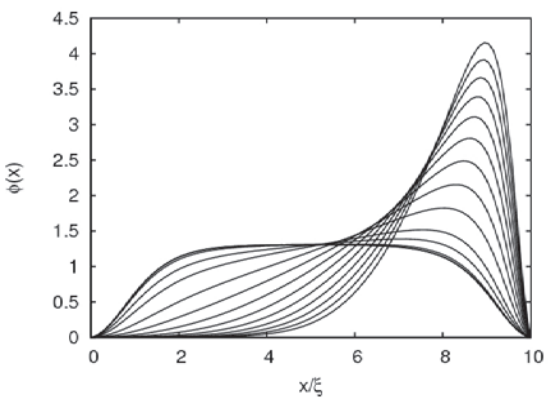


Fig.1 Profile of polymer segment volume fraction in good solvent ($\chi = 0$) as a function of applied flows $\tilde{V}_0$ =0.0, 0.01, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 from left to right

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

イオンを含む二成分流体に対する荷電粒子のぬれ現象

（京都大学　理学研究科）荒木　武昭・小貫　明

【はじめに】

水と油のような非相溶二相混合系に、コロイドなどの微粒子を添加することを考える。微粒子表面に対して、二相のぬれ性がほぼ等しい場合には、粒子は二相界面に捕捉されることが知られている。多数の粒子を添加した場合には、粒子は界面活性剤のように振る舞い、系はメソスケールでは分離しているが、マクロには混ざった状態となり、これは Pickering エマルジョンと呼ばれ、近年、再び大きな注目を集めつつある。

これまで電気的に中性な粒子については多くの研究がなされてきたが、荷電粒子系についてはあまり分かっていないことも多い。一般に、荷電粒子は系全体の静電エネルギーを下げるべく、水のような誘電率の高い液体に取り込まれることが多いが、粒子表面が疎水性官能基で修飾されている場合など、どのようなぬれ性を示すか、自明ではない問題である。

【結果と考察】

我々は、この振る舞いを明らかにすべく、粗視化した Ginzburg-Landau モデルに基づく理論的手法と数値シミュレーションを用いて研究を行った。 その結果、イオンを液体に添加することにより、コロイド粒子のぬれ性を制御できることが分かった。特に疎水性イオンからなる塩を添加することにより、誘電率の違いからくるぬれ性を打ち消すことができる（図 1 参照）。中性粒子ではなく荷電粒子を用いることで、粒子間に働く相互作用も制御できるようになるため、マクロなエマルジョンの物性を大きく変える自由度を与えるものと期待している（図 2 参照）。

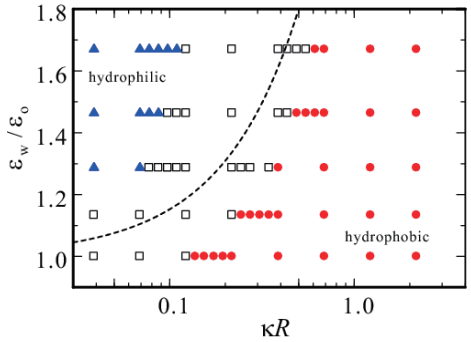


図 1 荷電粒子の水・油界面付近の振る舞い。疎水性の塩を油相に転化した。縦軸は誘電率の比、横軸は Debye 遮蔽パラメータ。青△で、粒子は親水性、赤○で疎水性に振る舞う。

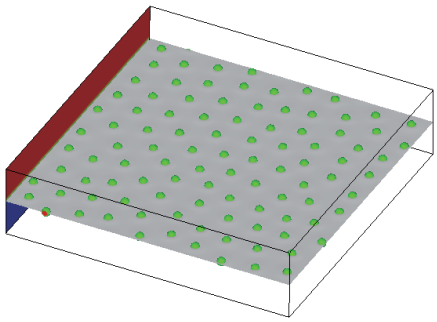


図 2　水・油界面における荷電粒子の分布構造。六方格子結晶秩序がみられる。下層が水相、上層が油相。緑の球は荷電粒子を表している。粒子間斥力により界面張力が実効的に小さくなる。

【参考文献】

(1) S. U. Pickering, J. Chem. Soc. Trans. 91, 2001 (1907).
(2) B.P. Binks, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 7, 21 (2002).
(2) M. Cates and P. Clegg, Soft Matter 4, 2132 (2008).
(3) R. Okamoto and A. Onuki, J. Chem. Phys. 131, 094905 (2009).

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

新規表示モードを見据えた SmC_A^*相の螺旋構造電場応答

（京大院理）高西　陽一、野間　聡、山本　潤

【はじめに】我々は最近螺旋構造を有するキラルスメクチック液晶 相(SmCA*相)を用いた新しい表示モードを提案している。Fig. 1 がキラルスメクチック SmC_A^* 相の構造で、一次元方向（z 軸）に重心位置秩序を持つ層構造を形成する。分子長軸は層法線から傾いており隣接層間で C-director（分子長軸の層への射影）がほぼ反平行の反強誘電性を示す。また系がキラリティーを持つために螺旋構造を有する。この状態は電場 0 においては螺旋軸方向が光軸となり、これを基板に垂直に配向させ偏光子と検光子を直交に配置した状態では光は透過しない。電場基板面内に偏光子の透過容易軸に対して 45° の方向からスメクチック層に平行に印加すると低電場では反強誘電状態を保った誘電応答による複屈折が誘起されて光が透過すると考えられる。本研究ではこの考案した表示モードにおける螺旋構造の電場応答に関して解析した結果を報告する。

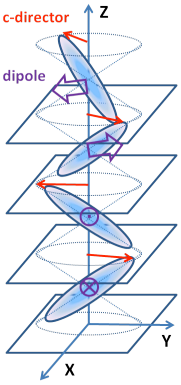


Fig. 1. SmC_A^*相の構造

【結果と考察】Fig. 2 が SmC_A^* 相の複屈折の電場強度依存性である。右隅の図は偏光子と電場の位置関係を表し、複屈折が正の値を示すことから C-director が電場方向を向き、ここまでの電場では反強誘電状態のまま誘電応答していることがわかる。低電場では連続的に増加し、1.3～1.4V/μm で小さなとびが観測され、1.5V/μm 以上で飽和する。更に電場を増加させると強誘電相に相転移するため、複屈折は負となる。文献値を基に、隣接層間で C-director が反平行を向いて螺旋が完全に解けた状態の複屈折を計算すると、0.0175 となる。Fig. 2 から 1.5V/μm 以上では 0.0175～0.02 となっており、よい一致を見せた。以上より電場印加により 1.5~2V/μm 程度で螺旋構造が消失し、表示モードの原理通りに駆動していることがわかった。螺旋構造を有する系では旋光性も存在する。そこで旋光性から印加電場に対する螺旋構造の変化を評価するために、偏光子と電場の方向を平行にした場合の透過率の電場依存性を測定した（Fig.3）。1.2V/μm 程度で旋光性の消失により透過率が急激に減少することから螺旋構造が消失していることがわかり、これは複屈折の不連続が生じる電場にほぼ対応している。すなわち、～1.2V/μm では Fig.4 中央のように螺旋を保持したまま C-director の偏りが生じることで複屈折が誘起され、1.2~1.4V//μm 以上では、螺旋構造が消失していると考えられる。また、透過率の時間応答測定では 1.3V/μm 付近を境にして応答時間 100μsec 程度の速い応答に加えて、100msec 程度の遅い応答も観測されるようになる。

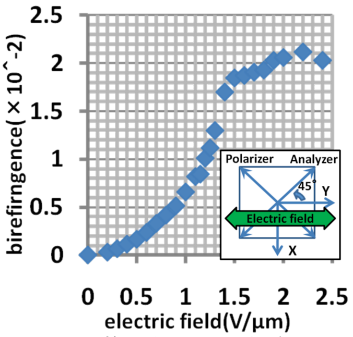


Fig. 2 複屈折の電場依存性 (S-MHPOBC, 97°C)

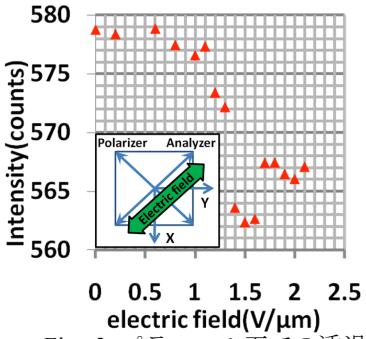


Fig. 3 パラニコル下での透過率の電場依存性 (MHPOBC, 97℃)

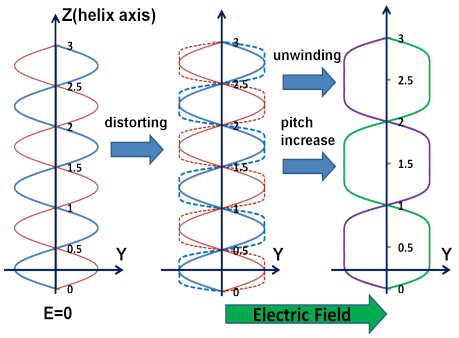


Fig. 4 印加電場によるらせん構造の変化

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

スメクティックC相に対する流動場効果と流動誘起相転移

（京大院理 [1]　DIC[2]）○山本　潤 [1]、西山　伊佐 [2]

【はじめに】 スメクティック液晶は、層面垂直方向には層圧縮弾性と呼ばれる弾性率を持ち、力学的には弾性的な応答を示す。これに対して、層面平行な方向には完全に液体的であり、ネマティック液晶と同様に流体として振る舞う。このため、2 枚のガラス板間に挟み込んだ、一様なホメオトロピック配向のスメクティック相では、系の本質を乱すことなく流動場効果の研究が行える。我々は、スメクティック液晶のレオロジー測定と、流動場下での偏光顕微鏡観察、および分光測定による複屈折測定を同時に行える装置を開発した。この装置を用いて、スメクティック相の流動挙動と、SmA 相および SmC 相に対するずり場効果を、SmC-SmA 相転移点近傍で研究し、これまでの理解とは相反するいくつかの新しい知見を得た。本研究では SmC 相を示す化合物を含む、いくつかの液晶化合物で同様の実験した結果、確認された流動場効果は全ての化合物に共通で普遍的な現象であると結論した。現在、SCA 相を持つ化合物についても実験しており、研究会ではその結果も紹介する。

【流動誘起 SmC-SmA 相転移と流動配向】 試料は SmC 相を示す典型的な典型的な化合物 10OBPy10、および完全フッ素鎖を有するシアノビフェニル化合物 BI、および SmA 相のみを示す 8OCB を用いて実験を行った。図 1 に、化合物 BI の定常ずり流動場下における SmC 相(SmA-SmC 相転移温度を T_{AC} として $T-T_{AC}$=-3℃)の偏光顕微鏡写真を示す。写真は左上から右下に向けてずり速度が低下し、右下端ではほとんど流動していない。また、偏光子・検光子の向きは図中に示すように互いに流動に対して 45 度をなす。流動停止状態では、C-Director の方向がランダムで、シュリーレン模様を主としたパターンが観察される（図 SmC:Weak Shear）が、流動速度の増大とともに、C-director は流動方向にきれいに配向してパターンは消滅し、一様な干渉色が観察される（図 Aligned SmC）。さらにずり速度を増加させると、複屈折が減少して干渉色が変化する（図 SmC Strong Shear）。その後、‘Fog’のような透明度が高く、複屈折がほとんど無い新しい過渡状態（図 Transition Region）を経て、ずり誘起の SmA 相が現れる（図 Shear induced SmA）。一方スメクティック A 相、C 相の一般的な理解から、層面から分子長軸が傾いた対称性の低い SmC 相では、ずり速度場も同様に層平行方向の空間対称性を破っているため、C-director がずり場により配向することは容易に予想できる。しかし、空間対称性の高い SmA 相がずり速度場により誘起されることは、特に予想に反する意外な結果である。

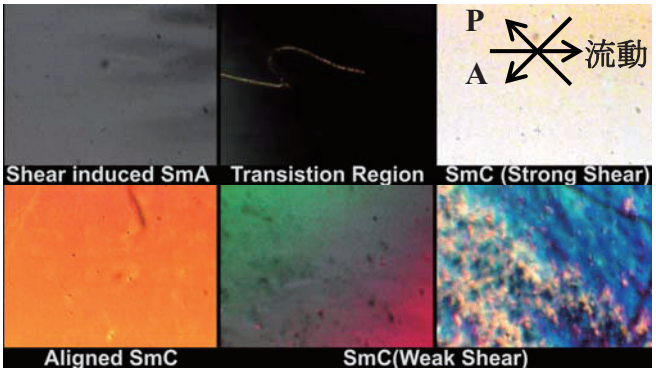


Figure 1: Shear rate dependence of the polarizing microscope photographs in Sm-C phase of BI near the SmA phase transition temperature

【まとめ】 (1)流動によって SmC 相から SmA 相への流動誘起相転移が起こることを発見した。これは、一般的な予測と正反対の結果である。(2)流動により、スメクティック相の層面は流動に平行となり、完全なホメオトロピック配向が実現される。(3)さらに、SmC 相の C ダイレクターも流動方向に良く配向し、一切のシュリーレン欠陥がない、完全に一様配向状態を実現できる。

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.

薄膜に閉じ込められた磁性コロイド鎖の横拡散

(A)東北大学流体研　(B)WPI-AIMR）寺田　弥生(A), 徳山　道夫(B,A)

【はじめに】

コロイド分散系においても、ガラス転移現象が起きることは知られているが、希薄な磁性コロイド一層膜や薄膜に閉じ込められた磁性コロイド鎖の実験で、膜に垂直に印加された磁場を強くすることによって、液体－結晶転移やガラス転移が観測されている。そこで、(a)単分散磁性コロイド[1]、(b)2 成分磁性コロイド、(c)多分散磁性コロイド[2]からなるコロイド一層膜と磁性コロイド鎖について、膜面内の磁性コロイドとコロイド鎖の横拡散について、擬 2 次元のコロイド鎖の拡散モデルを提案し、ブラウン動力学法を用いた計算機実験を行った。

【結果と考察】

単分散系では強磁場下で結晶化が起こり、2 成分系と多分散系では、結晶化が避けられ、より小さな長時間拡散係数を得ることができた。さらに、流動相においては、全ての系において、長時間自己拡散係数D_S^Lが特異点Γ_cでスケールされた無次元化された平均磁気ポテンシャルエネルギーΓに対して、徳山が提案したマスターカーブ[3]

$$D_S^L = \frac{D_c}{1+\epsilon\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_c}\right)^A\left(1-\frac{\Gamma}{\Gamma_c}\right)^{-B}} \quad .$$

で記述できることがわかった。ここで、 (A, B)=(1/2, 1)、$\epsilon = 4.53$ である。図には 2 成分コロイド鎖の例を示す。

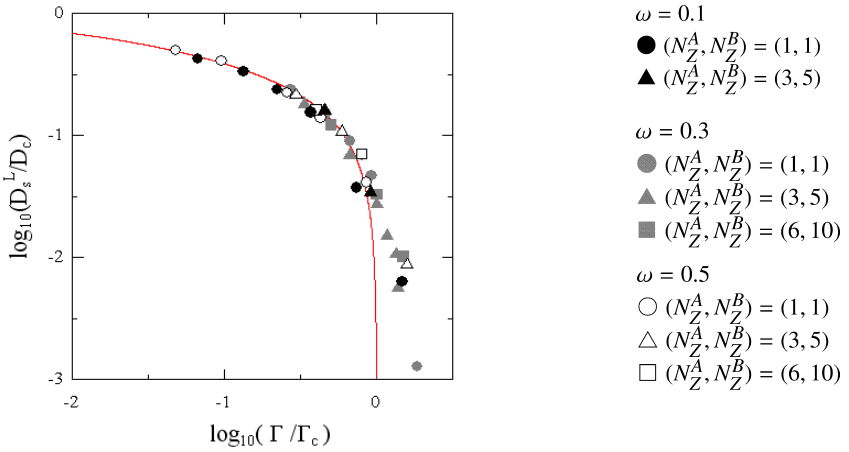


図１　2 成分磁性コロイド鎖の長時間自己拡散係数の平均磁気ポテンシャルエネルギー依存性
ω：大小コロイドの数比。N_Z^A ：1 本のコロイド鎖内の大コロイドの数。N_Z^B ：1 本のコロイド鎖内の大コロイドの数。

【参考文献】

(1)Y. Terada and M. Tokuyama, JPSJ, Vol. 78(2009), 084803.
(2)Y. Terada and M. Tokuyama, JPSJ, Vol. 79(2010), 034802.
(3)M. Tokuyama, Physica A, Vol. 364(2006), 23; Vol. 378(2007) 157.

Copyright(c) ソフトマター研究会 All Rights Reserved.