

## 曲率と自由境界が生み出す弾性シェルの幾何学的な力学構造

(立命館大学理工学部物理科学科) 松本大地、佐野友彦、和田浩史

### 【はじめに】

線や面は、自然界と人工物の造形を担う基本的な構成要素である。細菌のサイズと形を定義する細胞壁や植物の葉は生物の代表例であり、紙、ペットボトル、車のボディ、ドーム状の建築物は人工物の典型例である。平板やシェル（自発曲率を持つ薄板）の力学特性は、応用力学の古典的かつ中心的问题であり、多くの蓄積がある（1）。曲面の幾何学と弾性力学の親密なかかわりが、この分野の中心的なコンセプトである。

薄膜にはひっぱりとまげという二つの変形モードがあるが、板が薄いほどそれらはエネルギー的に大きく隔たっている：まげは起きやすく、ひっぱりには大きなエネルギーコストが伴う。このため、薄膜の形状はなるべく引っ張りを少なくする変形(isometricな変形)を探し求め、その結果、しばしば折り目やとがりを形成する（例：丸めた紙）。薄膜における特異的なパターン形成は物理学のホットトピックであり、近年、多くのことが明らかになった（2）。

幾つかのクラスでは、特異的な局在構造の形成を伴わない、もっと拡散的な変形が現れる。ストローの一端をつまむと、そこから離れるにしたがってストローの径はもとのサイズを回復するが、その持続長はストローの全長、半径、厚みのどれとも異なる固有の長さスケールである（3）。このような研究は、円筒や球面など対称性の高い曲面に限定してよく研究してきた。他方、両端が開放されたシェル状のもの（植物の葉っぱやメジャーなど）はありふれているが、深い理解が進んでいない。

### 【結果と考察】

我々は開いた円筒形のシェルをモデル系として選び、その力学的性質を理論、数値シミュレーション、物理実験を組み合わせて詳しく調べた。具体的には、シェルの一端をピンチし（つまみ）、その回復長に注目して研究を進めてきた。まず、浅い半円筒（平坦に近い曲面）に対して新しいスケーリング則を確立した。さらに、興味深いことに、円筒が深くなると、自由境界に近いところではこのスケーリングが生存し続けるものの、境界から遠く離れたところでは閉じた円筒における回復長と同じスケーリング則をもつ別の長さスケールが出現する。つまり、均一な等方弾性体からなるひとつの物体中に、二つの特徴的長さが共存する。これは曲率と自由境界が生み出すユニークな性質である（4）。大変形に対する曲率の局在化転移、多角形化とその遷移など、他の成果と合わせて報告する。

### 【参考文献】

- (1) C. R. Calladine, *Theory of Shell Structure* (Cambridge Univ. Press, 1983).
- (2) T. A. Witten, Rev. Mod. Phys. **79**, 643 (2007).
- (3) L. Mahadevan, A. Vaziri, and M. Das, Europhys. Lett. **77**, 40003 (2007).
- (4) D. Matsumoto, T. G. Sano, and H. Wada, preprint (2017).

## 高密度分散系における様々なタイプの可逆・不可逆粒子軌道転移

(名古屋大学理学部物理学教室) 川崎猛史, 永澤謙太郎, 宮崎州正

### 【はじめに】

コロイド懸濁液などの粒子の分散系に、振動振幅の大きな周期剪断をかけると、1周期を経ても元の場所に戻って来ない不可逆軌道で粒子は運動する。ところが、振動振幅が小さい場合、定常状態においては1周期を経て、すべての粒子が元の場所に戻ってくる可逆軌道が得られることが報告されている(1)。ここでは、一旦すべての粒子が可逆軌道で運動するようになると、二度と不可逆な軌道には戻らないことから、ここでの可逆軌道はある種の吸収状態であると言える。低体積分率のコロイド分散系においては、振動振幅に対して、ある特徴的な振動振幅を越えると不可逆軌道を取る粒子数が連続的に増大することが報告されている。この様な粒子軌道の可逆・不可逆転移の振舞いは、他の多くの吸収状態転移と類似しており、これらの間の普遍性の有無についても広く議論されている[1]。上記の粒子軌道に関する知見は分散粒子が流動しやすい低体積分率の系で得られた結果であるが、一方、ジャミング転移点よりもはるかに高密度の系では、可逆・不可逆転移が不連続的であることを我々は発見している(2)。したがって、現状においては、低密度と高密度の極端な場合においては、詳しく調べられているが、これらの間の広い密度領域における俯瞰的な理解は不十分である。

### 【結果と考察】

我々は分子動力学法を用い、周期剪断下の二次元コロイド分散系に対して、密度を広く変えながら網羅的に上記の吸収状態転移について調べた。その結果、密度や振動振幅に応じて様々なタイプ（強い不連続型、弱い不連続型、リエントラント型）の可逆・不可逆転移が存在することを見出した。さらに、系の機械的性質（ストレス-ストレイン曲線）を幅広い密度領域において計算したところ、特にジャミング転移点近傍で見られるリエントラント型や弱い不連続型の可逆・不可逆転移がシアジャミング（ジャミング転移点より低密度で見られる降伏現象）と深い関係があることが分かったので、本講演ではそれらの点について詳しく説明する（3）。

### 【参考文献】

- (1) L. Corte, P. M. Chaikin, J. P. Gollub, and D. J. Pine, Nat. Phys. 4, 420 (2008).
- (2) T. Kawasaki and L. Berthier, Phys. Rev. E 94, 022615 (2016).
- (3) K. Nagasawa, K. Miyazaki, and T. Kawasaki (in preparation).

# 二元混合系中の選択的溶媒和効果を持つ塩で構成された電気二重層:局所電荷分離と表面相転移

(1) 京都大学福井謙一記念研究センター、(2) 京都大学理学研究科  
<sup>1</sup> 藤中 俊介、<sup>2</sup> 小貫 明

**【はじめに】** 電気二重層は、電気化学で非常に重要な構造であり、溶媒が一成分の場合には、これまで Poisson-Boltzmann 方程式に基づき、研究されている。しかし、溶媒が混合溶媒の場合にはイオンが、一般には、溶媒の各成分と異なった相互作用をする（選択的溶媒和効果）。この効果が非常に強く現れるのが、Antagonistic salt と呼ばれる  $\text{Na}^+$  のような小さな親水的なイオンと、 $\text{BPh}_4^-$  のような大きな疎水的なイオンから構成される塩の場合である（ $\text{BPh}_4^-$ -イオンは、その大きなサイズに起因して、水素結合のネットワークを変形させる）。これまで、選択的溶媒和効果に起因した様々な現象、水-ニトロベンゼン界面での電荷の局所的な分離(1)や、ミクロ相分離構造(2)が観測されている。本講演では、選択的溶媒和効果を持つ塩で構成された電気二重層の性質を、イオンの排除体積効果も取り込んだ上で議論する。

## 【結果と考察】

帶電した金属板の周りでの電気二重層の構造を考察する。Flory-Huggins 自由エネルギー、イオンの並進エントロピー及び、静電エネルギーの和を最小化することにより、平衡プロファイルを計算した。まず簡単のため、金属板に関して、垂直方向の変位のみ考慮に入れて、1 次元的な計算を行い、表面電荷と、電極の周りでの電位降下の間の関係を求めた。すると、図 1 のように、 $\chi$  パラメータが -1.24 より大きな場合に非単調な関数となり、ある表面電荷の平均値の範囲では、金属板垂直方向にのみ空間変化している状態は、熱力学的に不安定であることを示す。このことは、現実には、図 2 に示すように異なった構造の電気二重層の金属板上での共存が表面相転移を介して起こることを示している。

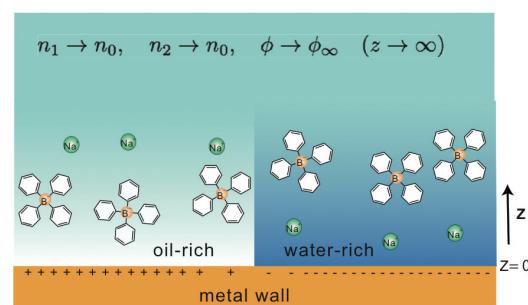
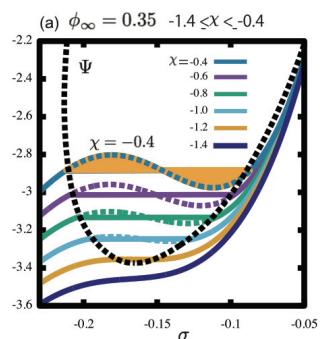


図 1 : 表面電荷の関数としての電極の周りの電位降下。  
 黒点線は共存線を示し、表面電荷の値が、その内側に  
 来た場合に、共存線上の状態が相共存する。

図 2 : 相共存状態の模式図。遠方の組成、イオン  
 濃度は一定に保たれ、金属板の周りに二つの電気  
 二重層が共存している。

## 【参考文献】

- (1) G. Luo et al, Science, 311, 216 (2006).
- (2) K. Sadakane, et al, J.Phys. Soc. Jpn. 76, 113602 (2007).
- (3) S. Yabunaka and A. Onuki, Physical Review letters, (2017).

## Lubricated motion of a rigid sphere in an elastic tube

(PMMH-ESPCI, Paris, FRANCE)

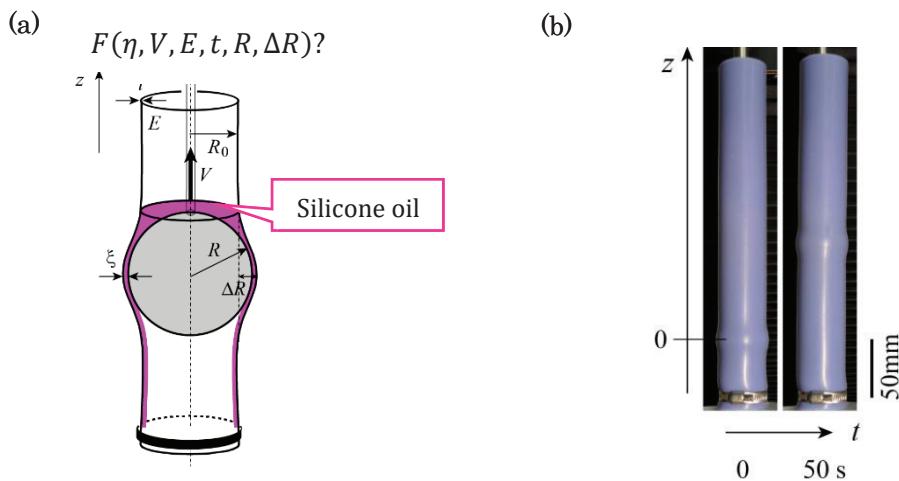
Marie TANI, Thomas CAMBAU, José BICO and Etienne REYSSAT

### 【Introduction】

The motion of large objects through narrow tubes is a common problem in physiology and more generally in the biological world. We address this problem with a model experiment where a rigid sphere is displaced at constant velocity inside a narrower elastic tube. We investigate both the dry sphere/tube contact and the lubrication by a fluid layer.

### 【Results and Discussion】

The friction force in the dry case is well described by the Coulomb law with the pressure generated by the stretched tube. In the lubricated case, the force is generally lower than that in the dry situation. Interestingly, the force increases with  $\eta V$  to the power 1/3, where  $\eta$  is the viscosity of the lubricant and  $V$  is the pulling velocity. The force also depends on the geometry and the mechanical properties of the tube. All our experimental data are well described by a scaling law combining lubrication and elasticity equations. We furthermore measured the thickness of the lubricant film and found that measured values well suit with our prediction.



**Figure:** (a) Large sphere pulled in a narrow lubricated elastomer tube: the pulling force is found proportional to the velocity to the power 1/3, and also depends on the viscosity of the lubricant, the geometry and the mechanical properties of the tube. (b) A series of pictures during a typical experiment (the radius of the sphere  $R = 19.8$  mm and the inner radius of the tube  $R_0 = 17.6$  mm).

## 分散コロイド粒子の基板近傍における層構造化のメカニズムの検討

(京都大学大学院工学研究科) 天野 健一、石原 平、西 直哉、作花 哲夫

### 【はじめに】

コロイド粒子を結晶のように整列させたものをコロイド結晶と呼ぶ。コロイド結晶は次世代の太陽電池や光源として注目されている量子ドットや、光ファイバーや光学材料として注目されているフォトニック結晶の材料となる。コロイド結晶が生成される際、任意の基板またはコロイド結晶自身の表面近傍において、分散コロイド粒子は層構造化している。コロイド分散系には塩や高分子電解質の濃度、コロイド粒子の粒径や表面電位など様々な条件設定が出来るが、どのような時にどのようなメカニズムで層構造化が起きるのか分かれば、上記の材料開発において役立つと考えられる。そこで、本研究では実験（コロイドプローブ原子間力顕微鏡）と理論（液体の統計力学）を組み合わせた我々の新規分析手法<sup>(1,2)</sup>を用いて、基板近傍における分散コロイド粒子の層構造とその形成メカニズムについて研究した。コロイド分散系は分子動力学シミュレーションで研究するには粒径や高分子電解質のサイズがあまりにも大きすぎる。また、粗視化シミュレーションでは経験的なポテンシャルやパラメーターを導入する必要があり、得られた結果の妥当性の判断に難しさがある。このため本研究では実験と理論を組み合せた手法で研究した。

### 【結果と考察】

コロイドプローブ原子間力顕微鏡によって、コロイド分散系中におけるコロイドプローブと基板間のフォースカーブ<sup>(3)</sup>が M. Piech と J. Y. Walz によって測定されている。我々はそのフォースカーブを、コロイドプローブと基板間の二体間フォースとコロイド粒子らによって誘起されたフォースに分割した。そして、我々の分析手法を用いて後者のフォースカーブを基板近傍のコロイド粒子らの数密度分布に変換した。その結果、バルクにおけるコロイド粒子の数密度や体積分率が高いほど基板近傍で層構造化が起きやすい事が分かった。また、コロイド粒子の表面電位（ $\zeta$ 電位）の絶対値が大きいほど、基板近傍における層構造化が顕著になる事が判明した。これは、バルクにおいてコロイド粒子同士が強く反発し合った結果、一部のコロイド粒子が基板近傍に追いやられたためと考えられる。言い換えると、基板近傍で層構造化が強くなると、そこにいるコロイド粒子間の反発も大きくエネルギー的に損失となるが、バルクにおける反発のエネルギー損失を抑えた方が系全体としては安定となるため上記の挙動が得られたと考えられる。分析結果の妥当性の判断のため、純粋な理論計算による検証計算も行ったので、発表ではその結果についても紹介する。

### 【参考文献】

- (1) K. Amano et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (2016) 15534.
- (2) K. Amano et al., *Langmuir* **32** (2016) 11063.
- (3) M. Piech and J. Y. Walz, *J. Colloid Interface Sci.* **253** (2002) 117.

# 混合溶媒中のコロイド分散系のレオロジー

(京都大学理学研究科<sup>1</sup>・ENS-Paris<sup>2</sup>) 荒木 武昭<sup>1</sup>・Armand Barbot<sup>1,2</sup>

## 【はじめに】

コロイド分散系のレオロジーは、粒子濃度、粒子間相互作用、せん断速度などに依存することはよく知られている。濃度が希薄で、また粒子間相互作用が弱ければ、分散系の実効的な粘性率はAINシュタイン則に従うが、濃度が高くなると、相互作用に依存して、ゲル化したりガラス化したりする。濃度が一定であっても、粒子間相互作用を制御することで、コロイドの分散状態、凝集状態が変化し、その結果、系全体のレオロジーも変化する。最もよく用いられている相互作用の制御は、荷電コロイドに対する塩の添加であろう。塩を添加することで、粒子間の静電斥力が遮蔽され、粒子は凝集し、粘性率は上昇する。しかしながら、分散系から脱塩し、静電斥力を強めることは長い時間を要し、実用上、不可逆的な操作である。一方、近年、二成分混合溶媒中のコロイド粒子間に働く実効的な相互作用について、活発な研究がなされてきた。粒子表面に対し、混合溶媒の2種類の親和性が異なっていれば、表面近傍で濃度揺らぎが誘起され、その濃度揺らぎが重なりあうこと、粒子間に実効的な引力が生じ、その強度は組成比や温度によって容易に制御することができる。我々は、この実効的な相互作用がコロイドのレオロジーに大きな影響を及ぼすと考え、流体粒子ダイナミクス法を用い、混合溶媒中のコロイド分散系の流動挙動を調べた。

## 【結果と考察】

図1は、粒子の体積分率13%の懸濁液における粒子の分布のスナップショットである。混合溶媒の組成比は =0.35とし、平衡化させるため、粒子ごとにランダムな力を与えている。図1(a)は、共存曲線から離れた系を示し、図(b)は、の構造を示している。図1(a)では、粒子はよく分散しており、これは粒子間の相互作用が熱揺らぎに対し、弱いためである。一方、図2(b)では、複数の粒子が凝集し、クラスターを形成している。クラスターの中では、粒子表面と親和性の高い成分の組成比が高くなっている、局所的に相分離が誘起されていることがわかる。

次に、系にせん断流動を与え、粘弾性挙動を調べた。系が相分離点に近づくと、実効的な粘性率が大きく増大する。これは、濃度揺らぎに由来する実効的相互作用が強くなると、コロイド粒子がクラスターを形成し、流れにくくなったりことに拠る。また、この状態でせん断速度を増加させると、粘性率が減少することも分かった。粘性の減少が起こる特徴的なせん断速度で、粒子間の周りの濃度場を調べたところ、せん断が小さい場合と比べて大きな違いはなく、粒子間相互作用は等方的なままとみなせることが示された。

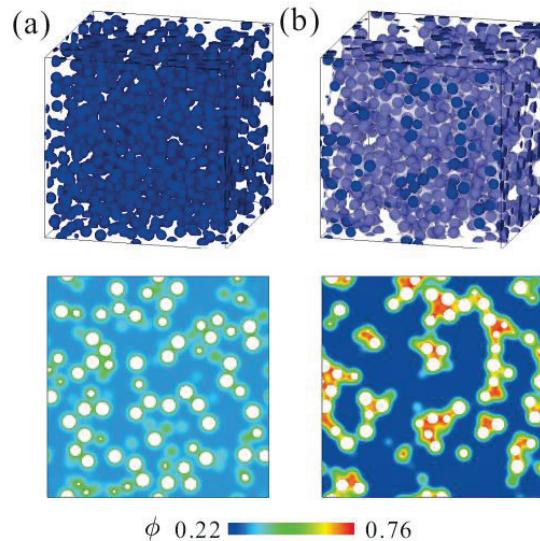


図 1. コロイド分散系のスナップショット。(a)は相分離点から離れた点、(b)は相分離点近傍の状態である。上図は3次元での粒子分布を表し、下図は、断面の濃度分布を表している。コロイドの体積分率は13%。

## 【参考文献】

- (1) A. Barbot and T. Araki, Soft Matter (in press, 2017) DOI: 10.1039/C7SM00861A

# クロマチンループの形成機構の物理

(名古屋大学・物質科学) 山本哲也

## 【はじめに】

真核生物のクロモソームは、TAD(topologically associated domains)と呼ばれる領域を形成している(1)。TAD の内部ではクロマチン同士の相互作用頻度が大きいが、TAD 間の相互作用頻度は小さい。相互作用頻度は、TAD の両端でピークを示すので、TAD はクロマチンのループから形成されていると考えられている(1)。Mirny らの「ループ押し出し理論」は、コヘーションというリング状のたんぱく質が、その内部にクロマチンを通し、押し出すことがループの形成機構であることを予言する(2)。この理論では、コヘーションが分子モータとして働くことを仮定しているが(2)、單一分子計測によると、コヘーションはモータ機能を示さないことが明らかにされている(3)。一方、コヘーションの穴は比較的小さく、一本のクロマチンしか通すことができないので、ループを形成するためには、ダイマーを形成しなければならない(3)。このような実験事実を受け入れるとすると、クロマチンループはどのように形成されるのだろうか？

## 【結果と考察】

コヘーションは、ローダ分子が結合しているクロマチン領域から（クロマチンに）ロードされ、アンローダ分子が結合している領域で解離する。ATP を使ってロードされており、ローディングの過程での詳細釣り合いは破れている。ここで、コヘーションは、ほとんどの場合にはモノマーとしてロードされ、たまにダイマーとしてロードされると仮定しよう。ダイマーは、二つのリングの中のクロマチンセグメントを接近させるので、相互作用頻度はダイマーの存在確率に比例することができる。コヘーションは、モータ機能を持たないので、モノマーは熱拡散によって運動する。ダイマーは、多數のモノマーと相互作用しながら熱運動するが、モノマーとの相互作用は、浸透圧として考慮に入れることができる。モノマーによる浸透圧が比較的小さい場合には、ダイマーは自由拡散によって運動するので、分布関数はローダ付近で最大、アンローダ付近で最小になるような単調関数となる。一方、浸透圧が十分大きい場合には、浸透圧に押されて運動するので、ローダ付近では最小、アンローダ付近では最大になるような単調関数となる。後者の場合は、TAD の端部で相互作用がピークを示す実験事実と一致している。従って、コヘーションは、モータ機能を持たなくても、クロマチンループを「押し出す」ことができる。詳しくは、参考文献(4)を参照してほしい。

## 【参考文献】

- (1) S. S. P. Rao, M. H. Huntley, …, and E. Lieberman Aiden, *Cell*, **159**, 1665 (2014).
- (2) G. Fudenberg, M. Imakaev, … and L. A. Mirny, *Cell Reports*, **15**, 2038 (2016).
- (3) J. Stigler, G. Ö. Camdere, …, and E. C. Greene, *Cell Reports*, **15**, 988 (2016).
- (4) T. Yamamoto and H. Schiessel, submitted to *Phys. Rev. E*.

# アクティブマターの走化性に表れる量子効果

(阪大院基工) ○伴 貴彦・杉山 倫章

## 【はじめに】

等方的な場において自らの能力により環境の化学エネルギーを力学的な仕事に変換し、自己推進を行う物質は“アクティブマター”と呼ばれ、人工ナノボットとして最も有望である。アクティブマターの技術応用が精力的に展開されるためにはアクティブマターが特定領域に自律的に移動し、作業を遂行しうる能力を備える必要がある。外場を印加できないような領域でも要望通りにアクティブマターを移動させるためには、走化性機能を利用する方法が有力である。物質濃度の高い方向に向かう場合を正の走化性と呼び、反対の方向に向かう機能を負の走化性と呼ばれる。化学信号を用いて、アクティブマターの運動方向の制御を試みたところ、ランタニド元素に特有の量子効果である四組効果が非平衡系において発見された。

## 【結果と考察】

用いたアクティブマターは、pH の値に応じて界面活性能力が変化する界面活性剤 di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA) を含むニトロベンゼン液滴であり、pH の増加によってピッチフォーク型の分岐を示す<sup>1,2)</sup>。

pH によって脱プロトン化した DEHPA は、その極性基を水相側に向けてアクティブマターの界面に吸着するため、アクティブマターは負に帶電した分子に覆われており、正の分子のレセプターとして機能する<sup>3)</sup>。ここで、我々はプロメチウムを除くすべてのランタニド元素を用いてアクティブマターの走化性を定量的に評価した。

化学誘導性指標と各希土類元素イオンの関係を図 1 に示す。四種類の連続する希土類元素イオンが組となり、上向きに凸型の関数を示す結果が得られた。これは、電子配置エネルギー変化による量子効果がマクロスケールに表れた現象で“四組効果”と呼ばれる。Gd が最下点となり、関数が折れ曲がる“Gd の折れ曲がり”効果も表れた。非平衡系で“四組効果”が観測されたのはこれが初めてである。平衡系で成立する RSPET 理論<sup>4)</sup>でフィッティングすると、正の走化性が最も高い物質 Dy および Tm が大きく外れる結果となった。

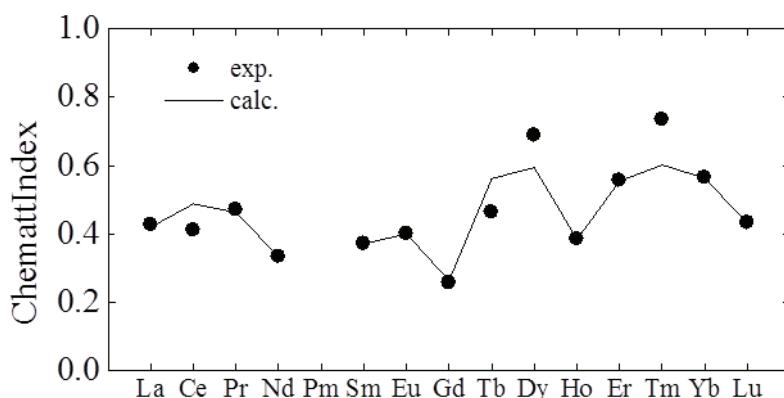


Fig. 1 Relationship between chemoattractive index and lanthanide series. The tetrad effect and Gd break are observed.

## 【参考文献】

- (1) T. Ban et al., *Langmuir* 29(2013)2554-2561.
- (2) T. Ban et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* 86, (2017) 101005.
- (3) T. Ban et al., *Soft Matter* 10(2014)6316–6320.
- (4) I. Kawabe, *Geochem. J.* 26(1992) 309-335.

## Onsager Principle - A Principle Useful in Soft Matter Physics -

**Masao Doi**

Center of Soft Matter Physics and its Applications,  
International Research Center, Beihang University, Beijing, China

In the celebrated paper on the reciprocal relation for the kinetic coefficients in irreversible processes, Onsager extended Rayleigh's principle of the least energy dissipation to general irreversible processes. The principle has been shown to be useful in deriving basic equations which describe non-linear and non-equilibrium phenomena in soft matter[1, 2]. Here I will show that the principle is useful in getting an approximation solutions[3]. Examples are given from our recent researches on negative normal stress of gels[4,5], vapour induce droplet-motion [6], drying of colloidal suspensions[7] and beads-on-string configuration in fiber spinning[8] etc.

### REFERENCES

1. Masao Doi, Soft Matter Physics, Oxford University Press, p1-257 (2013)
2. Masao Doi, Onsager's variational principle in soft matter dynamics, in Non-Equilibrium Soft Matter Physics ed S. Komura and T. Ohta, World Scientific p 1-35 (2012)
3. Masao Doi, Onsager principle as a tool for approximation, Chin. Phys. B Vol. 24, 020505, (2015)
4. Henri C. G. de Cagny, Bart E. Vosb, Mahsa Vahabic, Nicholas A. Kurniawanb, Masao Doi, Gijsje H. Koenderink, Fred C. MacKintosh, and Daniel Bonn, Porosity governs normal stresses in polymer gels Phys. Rev. Lett. 117, 217802 1-5 (2016)
5. Tetsuya Yamamoto, Yuichi Masubuchi, and Masao Doi, Large network swelling and solvent redistribution are necessary for gels to show negative normal stress, ACS Macro Lett. (2017), 6, 512–514
6. Vapour-Induced Motion of Liquid Droplets on an Inert Substrate Xingkun Man, and Masao Doi Phys. Rev. Lett., 119, 044502 1-5 (2017)
7. Jiajia Zhou, Ying Jiang, and Masao Doi, Cross-interaction drives stratification in drying film of binary colloidal mixtures, , Phys. Rev. Lett. 118, 108002 (2017)
8. Jiajia Zhou and Masao Doi, Dynamics of Viscoelastic Filaments Based on Onsager Principle, under review

## 厳密に解ける模型から導かれるゴム材料のタフ化への指針

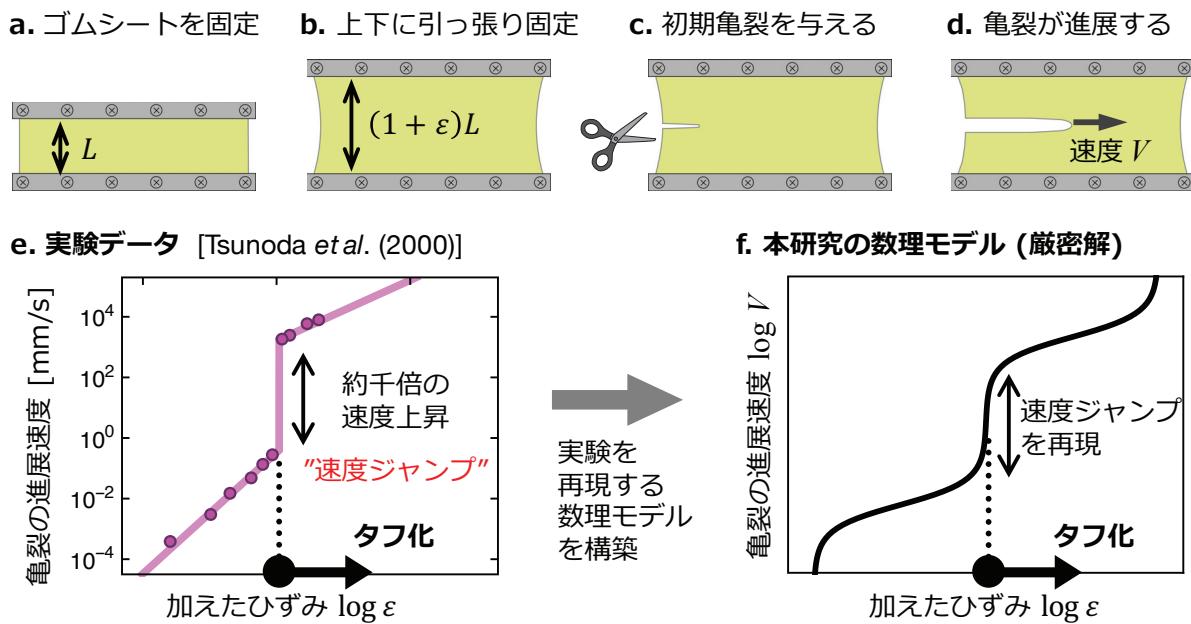
(お茶の水女子大学) ○作道直幸、奥村剛

### 【はじめに】

ゴムシートを用いて、図 a から d のような手順の破壊実験を行う。与えたひずみ  $\varepsilon$  と亀裂進展の定常速度  $V$  との関係を測定すると、図 e のようにひずみ  $\varepsilon$  がある臨界値を越えるときに、その近傍で数百倍から数万倍もの亀裂進展速度の急激な上昇が起こる[1]。この「速度ジャンプ」の臨界値を大きくすることは、ゴム材料のタフ化につながる重要な問題として注目されている。しかし、速度ジャンプの物理的起源は明らかにされておらず、臨界値を大きくする方法は現状では経験則に頼らざるを得ない。

### 【結果と考察】

我々は速度ジャンプが起こる物理的なメカニズムを明らかにするために、速度ジャンプを起こすミニマル模型を構築した[2]。この模型は厳密に解くことができて、結果は図 f のようになる。我々はこの模型にもとづいて、速度ジャンプの起こるメカニズムとゴム材料のタフ化への指針を明らかにした。また、最近、速度ジャンプは、実験条件によっては二段階で起こることが報告された[3]。我々の模型は、ゴムの質量項の効果を取り入れることで、一段階のジャンプだけでなく、二段階のジャンプまで含めて速度ジャンプを包括的に説明できる。



### 【参考文献】

- [1] H. W. Greensmith, J. Polym. Sci. **21**, 175 (1956); A. Kadir and A. G. Thomas, Rubber Chem. Technol. **54**, 15 (1981); K. Tsunoda, et al., J. Mater. Sci. **35**, 5187 (2000).
- [2] N. Sakumichi and K. Okumura, Scientific Reports **7**, 8065 (2017).
- [3] Y. Morishita, K. Tsunoda, and K. Urayama, Polymer **108**, 230 (2017).

# ナノ空間に閉じ込められた潤滑油の力学的挙動

(出光興産株式会社・営業研究所) 田村 和志

## 【はじめに】

地球温暖化対策のため、エネルギー効率の向上を目的として、機械要素の摩擦損失の低減が求められている。例えば自動車の場合、エンジンで発生するエネルギーのうちの 16.5%が摩擦損失として失われているという報告があり<sup>(1)</sup>、これを低減することは重要である。潤滑油を介した固体間の摩擦は、対向する二面が接触あるいは接近した状態に発生する力学的作用が起源となっていると考えられるが、そのメカニズムは未解明である。Bowden や Tabor によって提唱された古典的モデルでは、①真実接触部内における乾燥摩擦、②表面に付着した膜を介した境界摩擦、③接触部外における潤滑油の粘性抵抗の三項の存在が仮定されている。ただし近年、ナノ空間に閉じ込められた液体が、バルクとは異なる特性を示す例が報告されており<sup>(2)</sup>、その粘性抵抗の項すら単純でないことが示唆される。従って、潤滑油のナノ空間における力学的作用を調べ、摩擦との関連を解析する必要がある。

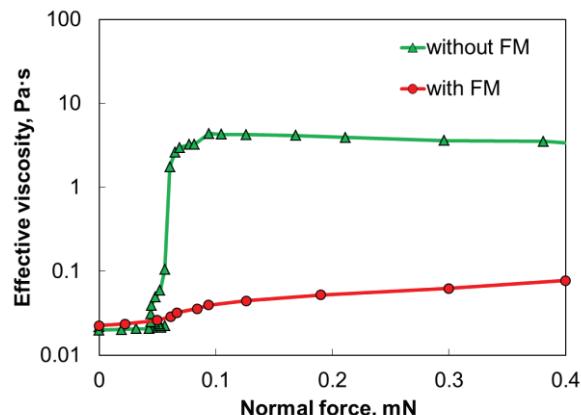
## 【結果と考察】

表面力装置(SFA; Surface force apparatus)に共振ずり測定(RSM; Resonance shear measurement)の機能を組み合わせた SFA-RSM<sup>(2)</sup>を用い、対向する二つの雲母表面間に潤滑油をはさんで接近させ、その時の斥力とすり粘性を解析した。潤滑油に一般的に用いられるパラフィン系鉱物油をはさんだ場合、表面間距離を小さくしていくと、表面間距離 10 nm 程度において斥力が検出され始めた。この斥力は二面の接近とともに急激に増大し、表面間距離は 0 に到達しなかった。この時のすり粘性を評価した結果、斥力発生と同時に粘度が急激に増大していた。このことから、鉱物油には、ナノ空間への閉じ込めにより流動性を失い、固体表面同士の接触を防ぎながら摩擦を増加させる効果があると考えられる。

次に、摩擦低減を目的に潤滑油に添加される摩擦調整剤(FM; Friction modifier)を配合した鉱物油について、同様の解析を行った。用いた FM はオレイル基と水酸基を持つ両親媒性化合物である。FM を配合した場合、斥力が発生しているにも関わらず、粘性の急激な増大が観察されなかった(右図)。このことは、ナノ空間への閉じ込めによる鉱物油の流動性の喪失が FM によって抑制されることを示しており、FM の摩擦低減効果との関連が示唆される。

## 【参考文献】

- (1) K. Holmberg, P. Andersson & A. Erdemir: Global Energy Consumption due to Friction in Passenger Cars, *Tribol. Int.*, 47 (2012) 221.
- (2) H. Sakuma, K. Otsuki & K. Kurihara: Viscosity and Lubricity of Aqueous NaCl Solution Confined between Mica Surfaces Studied by Shear Resonance Measurement, *Phys. Rev. Lett.*, 96 (2006) 046104.



# コレステリック液晶ピラー中を伝播する電気駆動配向変形波によって形成される回転構造体

(理研・創発 C) 吉岡 潤、荒岡 史人

**【はじめに】** 一般に物体が回転するという動作を想定する際、どのような構造が最適であるかを決定するのは容易ではない。このことは、プロペラ、風車、水車、タービンといった我々の身の回りの回転機械が、多様な形状をしていることを考慮すれば想像に難くないであろう。しかしながら、これらの機械は自由度の低い剛体系であり、最適な構造を設計し決定することは現状の物理学によって十分可能である。その一方で、より自由度の高い系において回転運動をする物体（本稿では回転構造体と呼ぶ）を想定すると、問題は格段に複雑になる。その究極例としては、宇宙系における恒星、ガス惑星、銀河、あるいは生物系における ATP 合成酵素やバクテリア鞭毛モーター等が該当する。こういった動的な構造も何らかの最適化によって実現されていると考えられるが、その機構を記述する手法はよく確立されておらず現代物理学の 1 つの課題となっている。本研究において我々は、宇宙、生物系と同様に多自由度系であるソフトマターの一つである液晶系において形成される回転構造体に着目した。具体的には、液体溶媒中においてコレステリック液晶を用いて円柱状のドロップレット(Ch 液晶ピラー)を作製し、これに交流電場を印加することで回転構造体を発現させた(図 1)。

**【結果と考察】** 電場無印加時にはピラー内に Ch 液晶において典型的な指紋状組織が観測された（図 2、静止モード）。これに交流電場を印加したところ、図 2 の状態図が示すように特定の周波数領域において配向変形がピラー内を伝播していく波動が生成された（波状モード）。このとき、波動が放射状に伝播すれば図 1 に示すように 3 回回転対称の渦巻き状の構造が形成され、同時に回転運動が誘起された。ここで形成される構造は、キラリティ、ピラー直径、印加電圧、周波数のいずれにも依存せず、上記の 3 回回転対称のものが常に支配的となった。また、系にイオン性の不純物 TBAB(シグマ・アルドリッヂ社)を添加して同様に状態図を作成したところ、波動が生成される周波数領域が 1 衍程度高くなることが判明した。この違いは試料内に存在する不純物イオンの交流電場に対する応答速度の違いに起因していると考えられ、上記の波動は電場印加によって駆動される不純物の流動によって誘起されている、と捉えることができる。さらに、共焦点顕微鏡観察によって波状モードが誘起されているときのピラー内部の分子配向場を解析したところ、上記の配向変形はピラー中央面に局在し、面内を 2 次元的に伝播していることが判明した。

以上の実験結果を総合し、上記の 3 回回転対称の構造が安定化する機構を、オンサーバーの変分原理[1]を用いて説明することを試みた。詳細は発表で述べる。

**【参考文献】** [1] M. Doi, J. Phys.: Condens. Matter. 23, 284118 (2011)

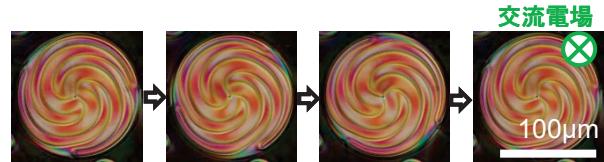


図 1: 交流電場下の Ch 液晶ピラーに形成される回転構造体（時間間隔:1.6 秒、印加電圧:6.0V、周波数:160Hz）

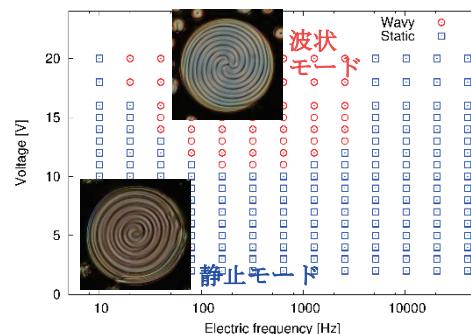


図 2: 交流電場下の Ch 液晶ピラーにおける状態図

## スメクティック相中のミクロな分子運動性とその層秩序変数との関係

(京都大学原子炉実験所) 斎藤 真器名

### 【はじめに】

液晶中では配向に関する長距離秩序と分子運動性が共存し、それが液晶の特徴的な物性・機能の起源となる。液晶のマクロな物性は一般に良く知られているが、液晶中の分子のミクロな構造や運動性についてはいまだ十分な理解はなされていない。例えば、最も基本的な液晶相の一つであるスメクティック A 相中において、液晶分子が層法線に水平・垂直な方向にそれぞれどのような時間スケールで並進運動を行っているか、またその層秩序変数との関係性も不明である。本研究では、発表者らにより開発してきたガンマ線を用いた準弾性散乱法を 8CB に対し用いることにより、スメクティック A 相下における液晶分子の運動をミクロなスケールで直接観測した。具体的には、まず極めて単色のガンマ線(波長~1 Å)により回折測定を行い、それに加えて各運動量移行  $q$  で(準弾性散乱による) ガンマ線のエネルギー幅広がりを調べることで、 $q$  に対応する構造の緩和する時定数を知ることができる。<sup>1,2</sup> スメクティック相の場合、層の周期構造は小角方向への散乱成分、および層内における分子位置の短距離相関は広角への散乱成分に寄与するため、それらの散乱成分においてエネルギー幅広がりを測定することで、層法線に水平・垂直方向の分子の並進運動の時定数をそれぞれ調べることができる。

### 【結果と考察】

スメクティック A 相において層法線に垂直な方向、すなわち層内の分子の並進運動の時定数  $\tau_{\perp}$  は Arrhenius 則に従うような比較的単純な温度依存性を示した。一方層法線方向、すなわち層を跨ぐような分子の並進運動の時定数  $\tau_{\parallel}$  は、ネマティック相から温度を下げると、スメクティック A 相への転移温度から低温側で層秩序の形成に伴うとみられる  $\tau_{\parallel}$  の急激な増大を観測した。 $\tau_{\perp}$  と  $\tau_{\parallel}$  の比  $\delta$  の温度依存性はべき乗則で表すことができ、スメクティック A-ネマティック相転移温度近傍で臨界挙動を示した。

この結果より、層法線方向の分子運動性は層秩序変数に大きく影響を受けていることが示唆された。分子運動性と層秩序度の関係性をさらに詳しく調べるため、小角散乱領域の回折ピークで  $q$  分解能を上げて緩和時間の  $q$  依存性を求めた。この結果、緩和時間の  $q$  依存性は回折強度の  $q$  依存性(つまり静的構造因子)に強く影響を受けていることが分かった。(液体に関する両者の関係性は de Gennes により指摘されている。) 得られた緩和時間の  $q$  依存性と静的構造因子の関係性と、静的構造因子の既知の臨界挙動の結果を用いることで、 $\tau_{\perp}$  と  $\tau_{\parallel}$  の比  $\delta$  の温度依存の振る舞いを定量的に説明することができた。これより、スメクティック A 相において層秩序変数に強く依存したミクロな分子運動の描像を得ることができた。一方、ミクロな分子運動の異方性が局所的な層秩序度を反映することから、ダイナミクス測定によりミクロな観点から層秩序変数を決定できる可能性があるとも考えられる。

### 【参考文献】

- (1) Makina Saito, et. al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 023001 (2012).
- (2) M. Saito, et. al., *Scientific Reports* in press.

## Field-driven Pattern Formation in Nematic Liquid Crystals: Mesoscopic Simulations of Electroconvection

Kuang-Wu Lee

CREST, JST (JPMJCR1424), 京都大学 理学研究科

### Abstract

As an environment of rich pattern formation, electroconvection (EC) of nematic liquid crystals (LCs) is studied via fully nonlinear simulation for the first time. Previously, EC is mostly studied by experiments or by linear/weakly nonlinear hydrodynamic theory, of its instability criteria. While the negative dielectric LCs are used in most EC analytic and experimental investigations, EC with positive dielectric LC is only limited to experiments due to its more complex nonlinear behavior. In this work we take a step beyond the existing weakly nonlinear EC research by using a fully nonlinear particle-based simulation.

To investigate the distinct dynamics of positive and negative dielectric LCs, we modify the molecular potential in the LC stochastic rotational model (LC SRD)<sup>1</sup> to incorporate the dielectric characteristics and the field-particle interaction. As results, different convection patterns known in EC experiments are observed in our simulations, for which those patterns appear orderly as a function of external field strength. The simulated director and flow fields correspond each others well as found in experiments. For the positive dielectric LC, we discovered a net directional flows<sup>2</sup> accompanying the traveling EC rolls. This numerical model and its hydrodynamic analysis could be used for precise flow control in micro-scale, such as nematic colloidal transportation in microfluidics.

### 【結果と考察】

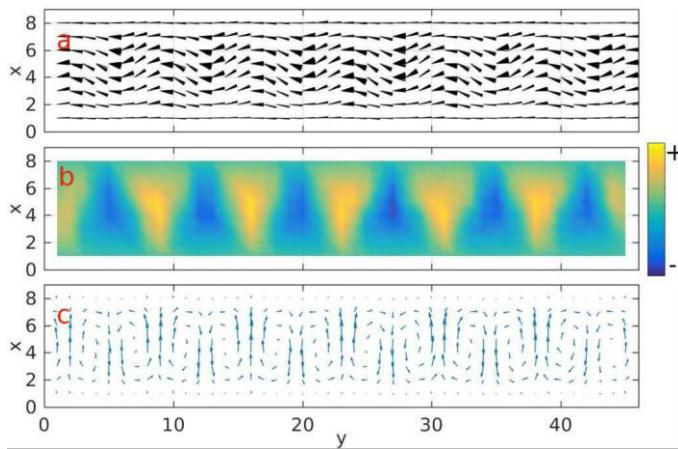


Figure. The typical EC with negative dielectric LCs is shown here. Panel a is the x-y projection of the directors, while panel c is the x-y projection of the flows. The middle panel b shows the bound charges seen in the x-y plane, for which it is calculated according to Poisson's equation for dielectric materials.

### 【参考文献】

- (1) K.-W. Lee and M. G. Mazza, *J. Chem. Phys.*, 2015, 142, 164110.
- (2) K.-W. Lee and Thorsten Poeschel, *RSC Advances*, 2017, 7, 42218

## ニトロキシドラジカル液晶シェル

(大阪大学大学院基礎工学研究科) 内田 幸明・秋田 拓也・西山 売和

### 【はじめに】

金属イオンを含まないにも関わらず常磁性を示す液晶としてニトロキシドラジカル (NR) 液晶が知られている [1]。NR 液晶が磁石に引きつけられることが可能であることが明らかになって以降 [2]、種々の NR 液晶が同様の挙動を示すことが報告されてきた [3]。さらに、疎水性 NR 液体を油相とする Water-in-oil-in-water 二重エマルションを作製すると、磁石によって位置を制御できるほか、NR 液体の抗酸化性により、外部からの過酸化水素の侵入を阻害し、内水相を保護できることが明らかになっている [4]。

我々はこれまでに、種々の NR 液晶の合成と物性に関する研究を行ってきたが、室温域で安定に液晶相を示す NR 液晶は得られていなかった。そこで、分子の配座の安定性に着目して種々の NR 液晶を設計・合成し、室温でキラルネマチック (N\*) 相を示す NR 液晶を見出した。今回は、分子配座に着目した分子設計指針と、N\*LC 相をシェルとする Water-in-oil-in-water 二重エマルション (NRN\*シェル) の作製について報告する。また、作製した NRN\*シェルの、三次元全方位フォトニック構造 [5] を持つ磁性担体としての性質についても報告する。

### 【結果と考察】

NR 部位に隣接するフェニル基のオルト位にフッ素を置換することで融点が低下することがわかった。特に、ラセミ体と比較して光学活性体の融点はフッ素置換によって大幅に減少した。フェニル基と o-フルオロフェニル基を持つ NR 化合物について、DFT 計算によりエネルギーの配座依存性を求めたところ、フェニル基と o-フルオロフェニル基では、安定配座が大きく異なることがわかった。このことから、キラリティと安定配座の非対称性を付与することで、結晶化が阻害されることが融点の低下には効果的であると考えられる。一方で、NR 部位の嵩高さを緩和する配座が安定化して、平面性・棒状性が保たれたことで透明点の低下が抑えられたと考えられる。これは、嵩高い機能性部位をもつ液晶分子の設計指針として、一般化できる可能性が高い。

融点が最も低い NRN\*液晶は流動性を持つものの、粘度が非常に高いため、そのままでマイクロ流体デバイスによるシェルの作製には適さない。そこで、高融点・高粘度の液晶をマイクロカプセル化する手法である ELIXIR 法 [6] を適用したところ、NRN\*シェルの作製に初めて成功した。NRN\*シェルの反射スペクトル測定により、N\*シェルに特有の全方位フォトニック構造 [5] が確認できたほか、NRN\*シェルに磁石を近づけたところ、磁石が作り出す磁場勾配によって、NRN\*シェルが磁石に引き寄せられることがわかった。

### 【参考文献】

- [1] N. Ikuma *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3677 (2004).
- [2] Y. Uchida *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2950 (2008).
- [3] Y. Uchida *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9746 (2010).
- [4] Y. Uchida *et al.*, *J. Mater. Chem. B*, **2**, 4130 (2014).
- [5] Y. Uchida *et al.*, *Adv. Mater.*, **25**, 3234 (2013).
- [6] T. Akita *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 1303 (2017).

# ネマティック液晶中における転傾ループの弾性収縮

(大阪大学大学院 工学研究科) 吉田 浩之、角南 寛太、今村 弘毅  
大内 智弘、尾崎 雅則

## 【はじめに】

ネマティック液晶における配向の特異点はトポロジカルな欠陥であり、バルクの液晶とは異なる振る舞いを示すことから、空間的に局在した機能創成の場として活用できる可能性がある[1]。我々は基板表面に特異点を有する配向容易軸を与えることでサンドイッチ型素子において人工的に転傾を誘起できることを示したが、これまでの研究ではその形状は2枚の基板間を結ぶものに限られていた[2]。本研究では、一様配向基板とパターン配向基板を組み合わせることで素子内部に浮遊するループ状の転傾を誘起した。さらに、パターン配向基板の配向方位軸パターンに依存してループの収縮が起こることを見出し、機構を明らかにした。

## 【結果と考察】

液晶素子を構成する2枚の基板上でダイレクタの配向角度が異なる場合、ダイレクタにはねじれが誘起される。ダイレクタのねじれ角が $\pm\pi/2$ を超える領域ではねじれの向きの反転(リバースツイスト)が生じ、転傾が誘起されるが、本研究ではパターン配向基板と一様配向基板の組み合わせを用い、リバースツイストの発生位置を制御した。図1に環状の転傾線誘起に用いたパターンを示す。一様配向基板の配向方位に対し、パターン配向基板の配向方位はある半径 $r_0$ をもつ円上では一致しているが、そこから $w$ の幅をもって $-\pi/2$ から $+\pi/2$ まで変化する。すなわち、リバースツイストは半径 $r_0$ の円上に生じるように設計されている。

図2(a)に液晶封入後の素子の偏光顕微鏡像を示す。転傾線は黒い線として観察され、その形状はリバースツイストが生じる位置とおおよそ一致した。一方、誘起されたループ状転傾の周囲長は設計よりも短いことが観察された。また、図1において $r_0$ は変えず、 $w$ のみを小さくした場合(図2(b))には、周囲長は設計値により近い値をとった。すなわち、リバースツイストが発生する位置を固定していてもパターン幅に依存した転傾線の収縮が起こることが明らかとなった。転傾線の収縮について理解するために、液晶素子内の自由エネルギーを理論的に解析したところ、転傾線の収縮は実効的なリバースツイスト位置の変化による弾性エネルギーの上昇と転傾線の短縮によるエネルギー減少のつり合いの結果として考えられることが明らかとなった。詳細は当日報告する。

## 【参考文献】

- (1)X. Wang et al., *Nat. Mater.* 15, 106 (2016). (2)H. Yoshida et al., *Nat. Commun.* 6, 7180 (2015).

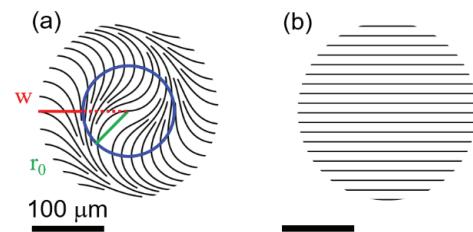


図2: 転傾ループ生成に用いた(a)パターン配向基板および(b)一様配向基板の配向方位の模式図。

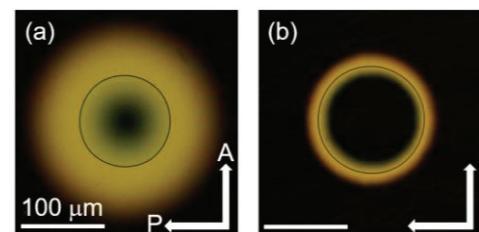


図1: 設計におけるパターン幅 $w$ を(a) 66 μm (b) 33 μmとした場合の素子の偏光顕微鏡像。

# キラル液晶セルの特異な秩序構造とその光学顕微鏡像

(九大院理) 福田順一

(NAS Ukraine) Andriy Nych, Uliana Ognysta

(Univ. of Ljubljana/Jožef Stefan Institute) Slobodan Žumer, Igor Mušević

**【はじめに】** 液晶は、相の対称性に応じた様々な秩序構造や位相欠陥を示すことから、基礎物理学の興味深い研究対象として認知されている。我々はこれまで、強いキラリティを有する液晶からなる薄い平行平板セルが、位相欠陥を含む様々な秩序構造を形成することを、連続体理論に基づく数値計算によって明らかにしてきた[1]（ここでいう「薄い」とは、液晶のキラリティによるねじれのピッチ（数百 nm）と同程度以下であることを指す）。本研究では、そのようなキラル液晶の秩序構造を光学顕微鏡で直接観察した結果と、光学顕微鏡像を数値計算によって求める試みを紹介する[2]。

**【結果と考察】** いま着目している構造の周期は数百 nm 程度なので、幾何光学や Jones matrix 法などの液晶の分野でよく用いられる手法に頼ることはできず、電磁波に関する Maxwell 方程式を数値的に直接解く必要がある。本研究では、セルの平行平板に平行な方向には Bloch の定理に基づく平面波展開を、垂直な方向にはエネルギー保存則を適切に考慮した差分法を用いて離散的な線形連立方程式を構成し、単色平面波がセルに入射した際の光の透過波、反射波の計算を行った。液晶の秩序構造は、配向秩序を 2 階のテンソルの秩序変数  $\chi_{ij}$  で記述する連続体理論に基づいて計算し、液晶の誘電率テンソルは  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{\text{iso}} \delta_{ij} + \varepsilon_a \chi_{ij}$  と書けるとした ( $\delta_{ij}$  は Kronecker のデルタ。 $\varepsilon_{\text{iso}}$  と  $\varepsilon_a$  は液晶の物性で決まる定数)。また、光学顕微鏡においてはレンズによって集光された光が液晶セルに入射するので、入射単色平面波の波数ベクトルの方向を、レンズの開口角によって決まる立体角内の様々な方向にとって計算を行なった。その結果を用いて、反射光の強度分布を焦点面内において計算し、その結果を顕微鏡像とした。

本研究では、セルが非常に薄い場合に生じるヘキサゴナルなスカーミオン格子と、それより少し厚いセルで生じるバルクのコレステリックブルー相の秩序構造を薄くスライスしたような構造について光学顕微鏡像の計算を行い、実験による顕微鏡像の定性的性質をほぼ完全に再現する結果を得た[2]。計算手法、および計算結果の詳細については、講演で紹介する。

この研究は、科研費(JP25400437, JP17H02947)、Slovenian Research Agency (P1-0099, J1-6723, J1-7300), Center of Excellence NAMASTE (Slovenia)、および物質デバイス領域共同研究拠点の支援により行なった。

## 【参考文献】

- (1) J. Fukuda and S. Žumer, Phys. Rev. Lett. **104**, 017801 (2010); Phys. Rev. Lett. **106**, 097801 (2011); Nature Commun. **2**, 246 (2011).
- (2) A. Nych, J. Fukuda, U. Ognysta, S. Žumer and I. Mušević, Nature Phys. DOI:10.1038/nphys4245

# ダイレクター方向に強誘電的巨大分極を示す高流動性液晶

(1 九大先導研, 2 九大院総理工, 3 JNC 石油化学) 西川浩矢<sup>1</sup>, 城下和也<sup>2</sup>, 樋口博紀<sup>1</sup>,  
奥村泰志<sup>1</sup>, 長谷場康宏<sup>3</sup>, 山本真一<sup>3</sup>, 佐郷弘毅<sup>3</sup>, 菊池裕嗣<sup>1</sup>

## 【はじめに】

極性分子からなる等方性液体の誘電率は、一般に、構成分子の双極子モーメントの配向分極に支配される。水、ギ酸あるいはニトロベンゼンは、大きな誘電率を示す極性液体として知られ、36~80程度の誘電率を示す。一方、代表的な液晶であるネマチック液晶は、分子形状異方性に由来して、ダイレクターに対して平行、垂直方向に二つの誘電率をもつ。これら二つの誘電率の差は誘電異方性とよばれ、液晶ディスプレイにおける重要なパラメータの一つとなっている。通常、ネマチック液晶の誘電異方性の絶対値は0~20程度、大きくて100程度である。今回、我々はこれまでの液晶材料の常識を覆す、約10,000の巨大な誘電異方性を発現する高流動性液晶化合物について報告する。種々の物性測定（偏光顕微鏡観察、DSC、XRD、誘電緩和スペクトル測定、分極反転電流測定、第二次高調波法）から本物質はスマートチック相のように長距離の並進秩序を有せず、ダイレクターに平行方向に強誘電的応答を示すことを確認した。さらに、この結果を元に考えられる巨大分極発現メカニズムを提案する。

## 【結果と考察】

1,3-ジオキサン部位を有する含フッ素液晶材料(DIO)に関して、誘電緩和スペクトル測定により、高流動性を伴う液晶温度領域(MP相)において約10,000の異常に大きな誘電異方性が生じることが明らかとなった(図1)。小角および広角X線回折測定の結果、MP相の温度領域において、鋭い回折ピークは観測されず、通常のネマチック相で観測されるような平均分子間距離に起因する散漫なハローが広角側に、2.2nm周期の短距離秩序に起因するブロードなピークが小角側に認められた。しかしながら、偏光顕微鏡観察からは、ネマチック相では通常観察されない不均一な砂状組織あるいは筋状の欠陥を伴うSchlieren組織がMP相において観察された。また、DIOはMP相において $4.4\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$ の大きな分極値を伴う分極反転を示し、さらに強誘電体で得られる台形型のP-Eヒステリシス曲線を示した(図2)。電場無印加時においてはMP相内の分子配向は不均一であったが、分極反転応答を示す電場を印加した状態ではダイレクターが電場方向に平行となる均一な配向状態をとることが分かった。さらに、第二次高調波(SHG)法により、MP相において大きなSH信号を得た。イオン電流の影響を排除した分極反転を評価するためにSHG干渉法を行ったところ、電場印加のもと、MP相で符号の異なるSHG干渉フリンジを得ることができた。以上の結果から、MP相において、一方向に揃った分子分極配列がダイレクターに沿って形成し、巨視的な強誘電性が発現していることが示唆された。巨大分極発現メカニズムに関する詳細は当日発表する。

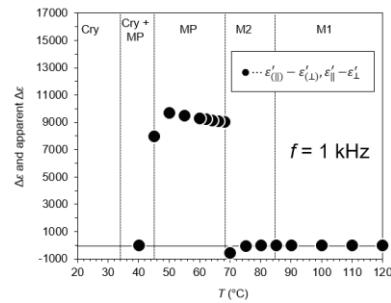


図1:DIO の各温度における誘電異方性 (周波数: 1 kHz)

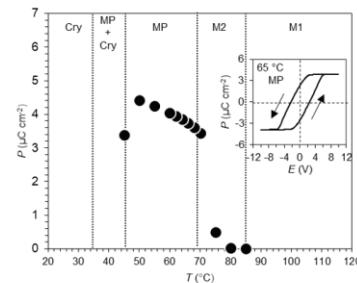


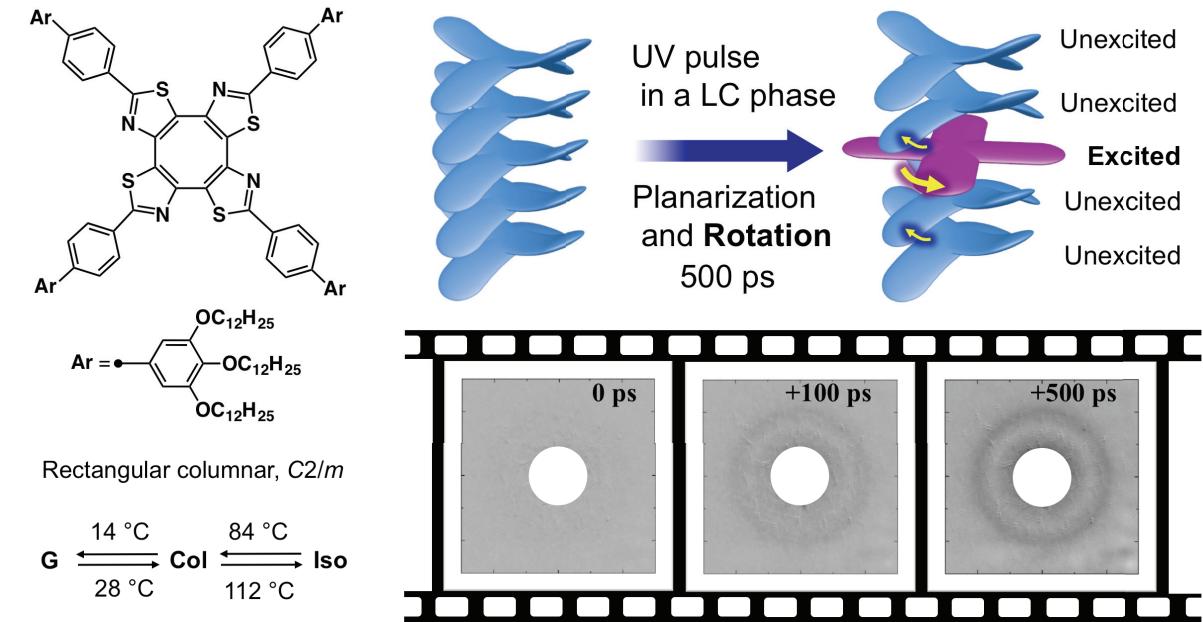
図2:DIO の各温度における分極量と MP 相における P-E 曲線

さらに、第二次高調波(SHG)法により、MP相において大きなSH信号を得た。イオン電流の影響を排除した分極反転を評価するためにSHG干渉法を行ったところ、電場印加のもと、MP相で符号の異なるSHG干渉フリンジを得ることができた。以上の結果から、MP相において、一方向に揃った分子分極配列がダイレクターに沿って形成し、巨視的な強誘電性が発現していることが示唆された。巨大分極発現メカニズムに関する詳細は当日発表する。

## First “molecular movie” of photoresponsive liquid crystals

(京都大学大学院理学研究科 化学専攻) 齊藤尚平

近年、光軟化あるいは光流動化を起こす液晶材料は、「光で剥がせる接着材料」として新しい応用展開が期待されている。我々はこれまでに、独自の光応答分子骨格 FLAP をメソゲンとしたカラムナー液晶 “Light-melt adhesive” を開発し、光融解によって剥離を引き起こす接着材料として報告した<sup>1</sup>。この液晶材料のメソゲンとなっている FLAP 骨格は、基底状態では V 字型をとりカラム状に集積しているが、光励起状態(S<sub>1</sub>)では平面型へとコンフォメーション変化した後に光 2 量化を引き起こすことがわかっている。しかし、液晶中における光応答メソゲンの構造変化を実際のタイムスケールで直接構造観察することはできていなかった。今回我々は、FLAP と同様に光励起状態で平面化を起こすπ-COT をメソゲンにもちいた室温カラムナー液晶を新たに合成し、液晶中における光励起分子のコンフォメーション変化と、それに付随する光励起分子近傍のパッキング構造の変化を直接構造観察することに成功した。これまで、いわゆる “Molecular movie” と呼ばれる超高速の X 線・電子線回折法の構造解析は、その対象が無機固体、有機単結晶、孤立分子に限られていたが、今回我々ははじめて液晶を対象とした直接構造解析に挑戦し、時間分解電子線回折法（岡山大・羽田真毅助教）、時間分解 IR 分光法（九大・恩田健教授）、分子動力学シミュレーション（筑波大・重田育照教授）を相補的に用いることでこれを達成することができた。



## 【参考文献】

- (1) S. Saito\*, et al. *Nature Commun.* **2016**, *7*, 12094.
- (2) M. Hada\*, S. Saito\*, Y. Shigeta\*, K. Onda\*, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *in revision*.

## 格子パターン励起位相差顕微鏡による液晶の相転移領域伝搬の直接計測

(中大理工) 片山 建二

### 【はじめに】

液晶はディスプレイとしての用途がよく知られるが、柔らかくしなやかなに変形する細胞膜も液晶状態の代表的な例である。また、高濃度にすると DNA やたんぱく質も液晶状態を示す。液晶の特徴としては、その集団的な配向性が着目されがちだが、その集団的配向性を維持しつつ、柔らかくフレキシビリティーが高いことがその特性を際立たせている。このように分子間相互作用がミリメートルオーダーにも及ぶ上に柔軟性をあわせもつ材料は他にはない。この特性が生体膜のような柔軟でかつ長距離の相互作用を維持した膜を可能にしている。我々は、このような長距離に及ぶ分子間の相互作用がどのように伝搬するのかについて研究してきた。その際、光応答を誘起できる液晶に縞状に光を照射して相を一時的に乱すことによってその回復の様子を光の回折を用いて測定し、変化が 100m/s のオーダーで配向方向のみの変化を伴い伝搬することを発表した。<sup>1)</sup> 今回、そのような相の変化を直接イメージングできる顕微鏡を開発し、相変化の伝搬過程を観測したので報告する。

### 【結果と考察】

方法としては、既報<sup>1,2)</sup>の過渡格子(TG)法を改良し、縞状のパルス UV 光を試料に照射して、液晶の配向乱れを縞状に誘起した。照明光を照射して、位相差画像が得られる光学配置を作成し、時間分解能最大 10 us で画像取得できるシステムを開発した。今回試料に

は  
N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline  
(MBBA)を液晶セル内に Planer 配向させたものを用いた。液晶セルの温度を 30°C に設定した。Figure に典型的な位相差イメージ画像を示す。Figure に示すとおり、縞状に屈折率の変化が誘起され、徐々に空間的な広がりや狭まりを伴いながら緩和する様子をとらえることに成功した。励起光の強度の変化や設定温度の違いにより、顕著な非線形応答やショック波が観測されており、液晶の光学非線形性の起因になっている現象ではないかと考えられる。発表では、観測される現象とその物理的起因について考察する。

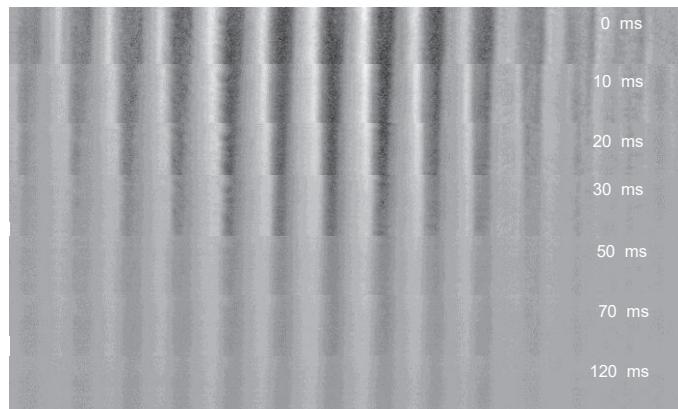


Figure Lattice-pattern pump phase image sequences of MBBA after a UV pulse irradiation.

### 【参考文献】

- (1) T. Sato and K. Katayama, Sci. Rep. 7, 44801 (2017).
- (2) T. Sato, K. Katayama, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 644, 44 (2017).

# 拘束系のシクロヘキサンにおける液体液体転移の発見

辰巳 創一<sup>1</sup>, 上原 拓<sup>2</sup>, 野田 泰斗<sup>3</sup>, Zach Evenson<sup>4</sup>, 小國 正晴<sup>2</sup>  
 (京工織<sup>1</sup>, 東工大<sup>2</sup>, 京大<sup>3</sup>, ミュンヘン工科大<sup>4</sup>)

## 【はじめに】

20 年以上前に三島らによって高圧下の氷において発見されたアモルファス - アモルファス転移は、液液転移が存在することを示唆し、これに刺激を受けて数多くの研究がなされてきた。従来の研究では分子間相互作用の強い系に限定して研究が進められているが、我々が断熱型熱量計を通じて熱容量のピークとして発見した拘束系のシクロヘキサンにおける新規な転移現象は、こうした液液転移が、相互作用の弱い系においても発見することを示す結果であると考えられ、非常に示唆的である(1).シクロヘキサンのような単純で分子間相互作用の弱い分子においてどのように転移が発現するのかについて詳細に調べることは液液転移と言う現象そのもの全般において普遍的に重要なものであると考えられ、我々はこの立場から、熱容量測定、中性子準弾性散乱、粉末回折実験、NMR 測定を通じて迫ってきた。本公演ではこのようにして得られた多岐にわたる知見について紹介し、議論したい。

## 【結果と考察】

細孔内に封入したシクロヘキサンの熱容量測定と、緩和測定の結果を図に示した。この図からも明らかのように、154 K で 1 次転移を示し、この転移に伴う緩和挙動の変化も中性子準弾性散乱と、NMR 測定により観察されている。その一方で、この転移に伴う構造変化が極めてわずかであることも別の実験により見出されており、また転移に伴う転移エンタルピーも極めてわずかであることがわかっている。また細孔径に対する転移挙動の依存性と熱測定により観察されたガラス転移から、この転移が液体液体転移であることもわかった。講演では先行研究と比較しながら詳細な議論を行う。

## 【参考文献】

- (1) 辰巳 創一, 上原 拓, 小國 正晴, “細孔中に閉じ込めたシクロヘキサンの新規な相転移とそれに伴う構造変化”, 热測定, 42, 2015

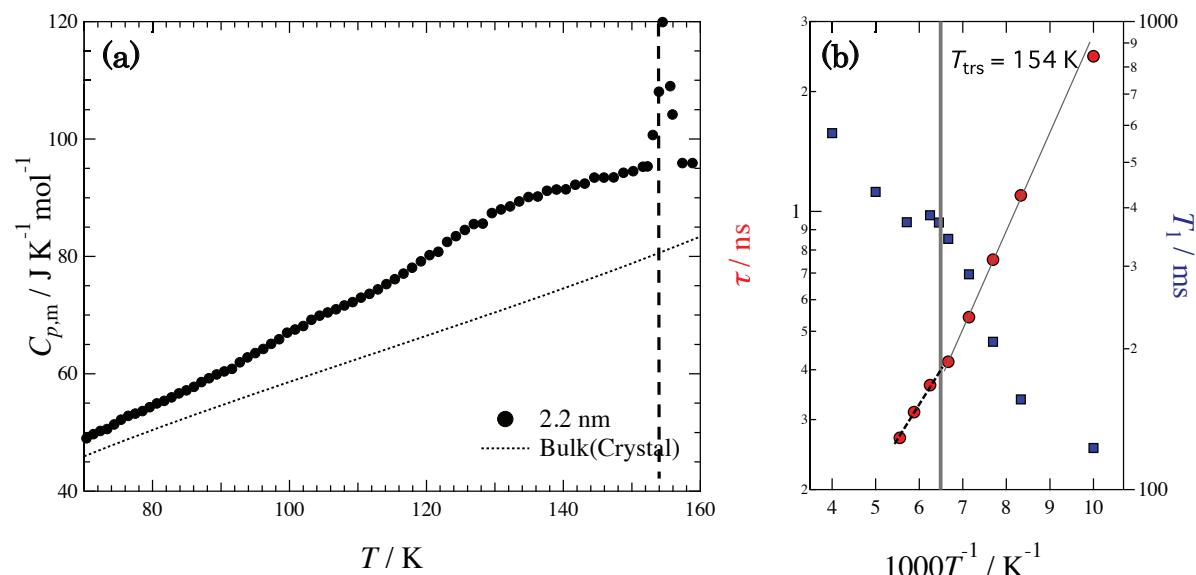


図 1; (a) 細孔内に封入されたシクロヘキサンの熱容量。154 K で 1 次転移を示す。 (b) 中性子準弾性散乱 (左) と NMR 測定 (右) により求めた回転緩和挙動。154 K を境に運動性が変化している。

## Some new aspects of three-sphere swimmers

(Tokyo Metropolitan University) Shigeyuki Komura

First, we discuss the locomotion of a three-sphere microswimmer [1] in a viscoelastic medium and propose a new type of active microrheology [2]. We derive a relation that connects the average swimming velocity and the frequency-dependent viscosity of the surrounding medium. In this relation, the viscous contribution can exist only when the time-reversal symmetry is broken, whereas the elastic contribution is present only when the structural symmetry of the swimmer is broken. Purcell's scallop theorem breaks down for a three-sphere swimmer in a viscoelastic medium.

Next, we discuss the dynamics of a generalized three-sphere microswimmer in which the spheres are connected by two elastic springs [3]. The natural length of each spring is assumed to undergo a prescribed cyclic change. We analytically obtain the average swimming velocity as a function of the frequency of cyclic change in the natural length. In the low-frequency region, the swimming velocity increases with frequency, and its expression reduces to that of the original three-sphere model by Najafi and Golestanian. Conversely, in the high-frequency region, the average velocity decreases with increasing frequency. Such behavior originates from the intrinsic spring relaxation dynamics of an elastic swimmer moving in a viscous fluid.

Finally, we discuss the directional motion of an elastic three-sphere micromachine in which the spheres are in equilibrium with independent heat baths having different temperatures (see Fig.1) [4]. Even in the absence of prescribed motion of the springs, such a micromachine can gain a net motion due purely to thermal fluctuations. A relation connecting the average velocity and the temperatures of the spheres is analytically obtained. This velocity can also be expressed in terms of average heat flows in the steady state. Our model suggests a new mechanism for locomotion of micromachines in nonequilibrium biological systems.

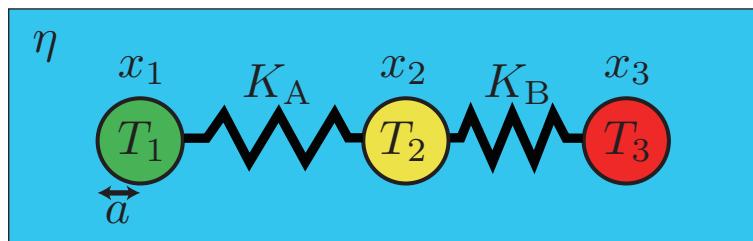


Fig.1: Thermally driven elastic three-sphere micromachine in a viscous fluid.

### References

- [1] A. Najafi and R. Golestanian, Phys. Rev. E **69**, 062901 (2004).
- [2] K. Yasuda, R. Okamoto, and S. Komura, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 043801 (4pp) (2017).
- [3] K. Yasuda, Y. Hosaka, M. Kuroda, R. Okamoto, and S. Komura, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 093801 (2017).
- [4] Y. Hosaka, K. Yasuda, I. Sou, R. Okamoto, S. Komura, to be published in JPSJ.

## Microswimmer 分散系に見られる集団運動特性の理解 -直接数値計算によるアプローチ-

大山 優弘<sup>1</sup>, John Jairo Molina<sup>2</sup>, 山本量一<sup>2,3</sup>

(<sup>1</sup>産業技術総合研究所 MathAM-OIL, <sup>2</sup>京都大学化学工学専攻,  
<sup>3</sup>東京大学生産技術研究所)

### 【はじめに】

系内の local なエネルギーを力学的な仕事に変換して自発的に運動を始める系を総称して Active Matter と呼ぶ。Active Matter 系では、構成要素単体の運動からは予測が困難な非自明な集団運動が観察されることが知られている。Active Matter の代表例としては、我々人間も含むすべての生物を挙げることができるが、上記要件を満たせば、非生物もその範疇に含まれる。微生物や Active Janus 粒子など、粘性流体中で泳動するような Microswimmer の場合、複雑な生物学的機構とは関係なく、純粹に物理的な起源のみから非自明な集団運動が観察され得ることがわかっている。本研究では、一般的な Microswimmer の数値モデル (Squirmer model<sup>[1]</sup>) を用いて、こうした集団運動の物理的な起源・特性について直接数値計算を用いて調べた。Squirmer model では Microswimmer は剛体球で表現される。剛体球表面に境界条件として流れ場を設定することで、流体との相互作用による駆動力が記述できる。モデル中のパラメータの調整により、swimmer の泳動機構の違いも表現可能である。他の多くの Active Matter 系と同様に Squirmer 分散系でも一部のパラメータ領域（泳動機構）に対しては粒子の泳動方向が揃う方向秩序の形成が観察される。本発表では、Squirmer 分散系で観察される方向秩序の形成メカニズムについて報告する。

### 【結果と考察】

Squirmer 分散系における方向秩序は、Vicsek Model でみられるそれとは異なり、低濃度でも観察される。このことから、Squirmer 分散系では二体衝突のみから方向秩序が形成され得る可能性が示唆される。そこで、本研究では、二体衝突の影響のみを考慮した平均場モデル（二体衝突モデル（Binary Collision Model）：BCM）の構築を行った<sup>[2]</sup>。BCM から予測されるバルクでの方向秩序の値と実際のバルクでの数値計算結果を比較すると、概ね定量的に良好な一致が見られ、期待どおり Squirmer 分散系では基本的に二体衝突のみから方向秩序が形成されることが確認できた。しかし、特定の泳動機構（中プラーと呼ぶ）では BCM の予測値がバルク計算結果と大きく外れてしまう。中プラーはクラスター形成傾向を示すことが知られている。本結果は、Squirmer 分散系にみられる方向秩序の形成メカニズムが泳動機構ごとに異なることを示す。特に、中プラーではクラスタリングに起因する多体相互作用等が重要であることを示唆する。

### 【参考文献】

- (1) M. J. Lighthill, Commun. Pure Appl. Math., **5**, 109 (1952)
- (2) NO, J. J. Molina, and R. Yamamoto, arXiv:1606.03839 (2016)

# 微生物の行動に対する力学的アプローチ：壁面付近における纖毛虫遊泳

(京大理) 大村 拓也、西上 幸範、市川 正敏、  
(東北大工) 真鍋 準一、石川 拓司

## 【はじめに】

遊泳微生物の一種である纖毛虫は水界生態系において欠かせない役割を持つ。環境変化の激しい自然界において、纖毛虫は外部流れによる影響が少なく、栄養分が堆積しやすい固液界面付近に多く分布する。では、水中を自由に遊泳し続けている纖毛虫はどのようなメカニズムで固液界面付近に集まっているであろうか。そのようなマイクロスケールの遊泳運動の問題に対して、流体力学を用いたアプローチする手法が近年盛んになってきている。マイクロスケールの遊泳体（マイクロスイマー）の代表的な流体モデル、Squirmer model には、マイクロスイマー周りに形成される流れ場から分類した pusher、puller、neutral swimmer と呼ばれる3つの遊泳パターンがある。pusher、puller に属する微生物遊泳に関しては、実験・理論ともに研究が進んでいる（1,2）。一方で、纖毛虫遊泳は neutral swimmer に属するが、流体力学的な観点での実験的研究が少ない。さらに数値計算では、neutral swimmer は壁面から離れる方向に運動し、壁面付近に集まるという実際の微生物が示す性質と定性的に矛盾する点も見られる（3）。我々は、定量実験と流体数値計算の両方を比較することで、壁面付近における纖毛虫遊泳の力学的なメカニズムの解明を試みた。

## 【結果と考察】

実験にはモデル生物である纖毛虫 *Tetrahymena pyriformis* を用いた。この単細胞生物は扁長楕円体に近いシンプルな形状を取っており、流れ場のタイプは明確な neutral swimmer であることから流体モデルで遊泳運動を再現するのが比較的妥当であると言える。細胞が壁面に衝突する瞬間を顕微鏡で観測したところ、*T. pyriformis* はある角度を保ったまま壁面上をスライドすることを発見した（図1(a)）。さらに詳細な実験から纖毛打の特質を見出し、この纖毛打の性質を流体モデルに組み込んで数値計算を行ったところ、楕円体のモデルスイマーで実験結果をよく再現した（図1(b)）。本結果から、纖毛虫の壁面付近の運動は、纖毛打の性質を組み込めば力学的に説明可能であり、効率良く壁面上を動き回るために纖毛中が備えている仕組みが明らかになった。

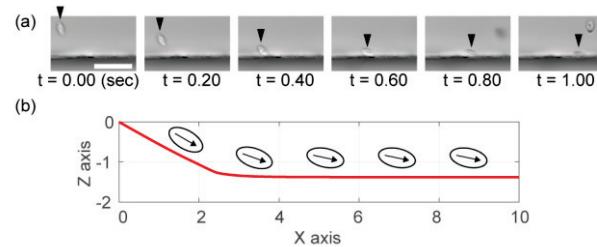


図1 (a)壁面上をスライドする纖毛虫。(b)壁面と衝突したモデルスイマーの軌跡と向き。

## 【参考文献】

- (1) Kantsler, V., Dunkel, J., Polin, M. & Goldstein, R. E. *PNAS* **110**, 1187–1192 (2013).
- (2) Ishimoto, K. & Gaffney, E. A. *J. Theor. Biol.* **360**, 187–199 (2014).
- (3) Li, G. J. & Ardekani, A. M. *Phys. Rev. E* **90**, 1–12 (2014).

## ポワズイユ流れ中のアクティブソフトマターのダイナミクス

(京都大学 福井謙一記念研究センター) 多羅間充輔

### 【はじめに】

自分自身の内部で化学エネルギーなどを力学的な力に変換し、対称性を破ることで自律的に運動するものをアクティブマターと呼ぶ。たとえば生物系で見られる多くの運動はその例であり、微生物から生体細胞やマクロな生物個体まで様々なものが含まれる。また人工物質の系でも、たとえば水面に置かれた樟脑粒や油やアルコールの液滴などは、界面エネルギーの不均一性により自律的に運動することが知られている。またヤヌスコロイド粒子も表面での化学反応などにより自発運動を示すことがある。

外界からの影響を受けるときのアクティブマターは、自発的な運動と受動的な運動とが拮抗することで、興味深いダイナミクスを示す。そのような外界からの刺激には化学的なものと力学的なものがある。特に、流体中あるいは流体の表面を泳動する粒子に対して、周囲の流体の影響は無視できない。

アクティブマターの流れの中での運動を理論的に研究するとき、しばしば、線形剪断流<sup>(1)</sup>やポワズイユ流、円形流れ<sup>(2)</sup>などの特徴的な流れを仮定する。本研究では、ポワズイユ流れの中でのアクティブマターの運動を考える。

### 【結果と考察】

粒子が硬く変形しない場合は、これまでに運動の解析が行われてきた。特に円形や橢円型の粒子の場合、流れの中心線の周りを振動しながら運動するswinging motionと、粒子の回転を伴って運動するtumbling motionとが存在することが報告された<sup>(3)</sup>。

我々は、自己推進する液滴などのように、粒子の形が変形する場合について理論的に解析を行った。最低次の形の変形モードである橢円型の変形を考慮し、周囲の流れ場の影響下でのアクティブソフトマターの運動を記述するモデル<sup>(4)</sup>を用いた。対称性から変形の長軸の方向に進む傾向のある「痩せた」粒子と短軸に沿って運動する「太った」粒子とが考えられる。粒子が硬い場合にも「痩せた」粒子と「太った」粒子とが考えられるが、この場合には運動に質的な違いは見られなかった。一方で、粒子が柔らかく変形の自由度があるとき、これら二つの粒子は質的に異なるダイナミクスを示すことを発見した<sup>(5)</sup>。

### 【参考文献】

- (1) M. Tarama, A.M. Menzel, B. ten Hagen, R. Wittkowski, T. Ohta, and H. Löwen, J. Chem. Phys. **139**, 104906 (2013).
- (2) M. Tarama, A.M. Menzel, and H. Löwen, Phys. Rev. E **90**, 032907 (2014).
- (3) A. Zöttl and H. Stark, Phys. Rev. Lett. **108**, 218104 (2012); Eur. Phys. J. E **36**, 4 (2013).
- (4) M. Tarama, J. Phys. Soc. Jpn., **86**, 101011 (2017).
- (5) M. Tarama, Phys. Rev. E **96**, 022602 (2017).

# 溶媒中フラーレンナノ粒子が示す流体力学的挙動の分子シミュレーションによる解析

(阪大基礎工) 金 鋼、水田 圭亮、石井 良樹、松林 伸幸

## 【はじめに】

溶媒中におけるナノスケールフラーレン粒子の輸送特性を調べるために分子動力学(MD)シミュレーションによる解析をおこなった。本研究では、実地応用で用いられる極性流体である水などの複雑な溶媒を用いるのではなく、基礎的な問題設定としてアルゴン流体を溶媒として選んだ。一般に、溶質と溶媒とで時空間スケールが異なる系に対して全原子モデルを用いたMDシミュレーションの計算コストは非常に高くなる。特に、サイズの大きい溶質分子のマイクロ秒で得られる輸送係数をフェムト秒のスケールから調べなければならない。一方で、溶質と溶媒の大きさが違うことを積極的に汲みとり溶質分子に焦点を当てれば、ブラウン運動に対するランジュバン方程式と流体力学を組み合わせた理論体系が適用できると期待される。ただし溶質は溶媒の100~1000倍の大きさであることが求められるが、本研究が対象とするフラーレンはアルゴン分子の高々数倍の大きさでしかない。したがって、ランジュバン方程式におけるマルコフ過程近似と流体力学的なストークス抵抗式  $F=6\pi\eta av$  の成立が自明でなくなる。

## 【結果と考察】

本研究で対象とするナノフラーレンは、まさに分子スケールと流体力学スケールの狭間にある系であり、両スケールがどのように橋渡しされるのかを調べるにあたって興味深い系である。そこで  $C_{20}$  から  $C_{540}$  までサイズの異なる6種類のフラーレンを溶質としてMDシミュレーションをおこなった。これにより溶質サイズが変わることによる分子スケールにおけるランジュバン方程式と流体力学の妥当性を検証することができる。解析する上で参考となるのは、ストークス抵抗式を非定常流れ場に対して拡張した Basset–Boussinesq–Oseen 式である。これにより速度相関関数は記憶効果によりマルコフ的でなく流体力学由来のロングタイムテールを示すことが期待されるが、本研究ではフラーレン分子の速度相関関数を直接数値計算することによりこれを検証した。また、フラーレン分子の平均2乗変位から得られる拡散係数より、流体スケールで繰り込まれた流体力学半径を見積もった。これをフラーレン重心からみたアルゴンの動径分布関数と比較し、さらに流体力学半径から決まる運動量が拡散する時間スケールの分子論的な特徴付けを試みたので、その結果について報告したい。