

### 3成分直鎖型ブロック共重合体の自己秩序化における表面効果について

(JST ERATO 高原プロジェクト&九州大学先導研) 陣内 浩司

#### 【はじめに】

ブロック共重合体の自己秩序化構造は、ナノテクノロジーのボトムアッププロセスにおいて非常に重要であり、同時に、高分子統計力学の本質的現象の一つでもある。1980年代には最も単純な2成分ブロック共重合体の相挙動が明らかにされ、その後、スター型・ブラシ型などの興味深い形態を持つ分子、また、3種類以上の構成成分からなる多成分ブロック共重合体が重合されるようになり、現在は、これらの相挙動・相分離構造に興味の中心が移ってきてている。さらに、これらのブロック共重合体が形成するナノ構造に金属ナノ粒子を含有させ特異な機能の発現を狙った研究も盛んになってきた[1]。これらの機能性を狙った応用研究においては、ブロック共重合体のミクロ相分離構造の配向制御が注目されている。シリンダー状ミクロ相分離構造の基板に対する垂直配向・平行配向の制御がその端的な例であろう[2]。本研究では、3成分直鎖状ブロック共重合体の形成する“らせん構造”的配向制御を試みたので、その結果を報告する。

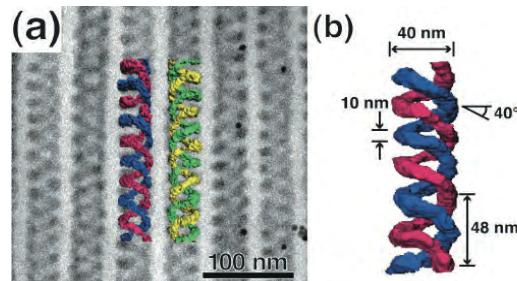
#### 【結果と考察】

図1に示すのは、電子線トモグラフィー法により観察した3成分ブロック共重合体の形成する“2重らせんシリンダー構造”的観察結果[3]である。この3次元構造は、Poly(styrene-block-butadiene-block-methylmethacrylate) (SBM) トリブロック共重合体の自己秩序化過程において得られた。M成分よりもマトリクスにS成分からなるシリンダーが六方格子状に存在し、ミドル成分であるB成分がSシリンダーの周りに2重らせんドメインとなり存在するという興味深い3次元ナノ構造である。

上記のSBMブロック共重合体を用いて厚さ約1μmの膜を作製してみた。成膜時に高分子をスピンドルキャストした後、飽和溶媒蒸気にさらし(溶媒アニール)、その後、溶媒の蒸発速度を精密に制御することで、垂直配向状態や基板に水平な配向状態(水平配向)を(再現よく)実現することが分かった[4]。講演では、垂直配向した2重らせん構造の形成原理や出現した構造の特徴について論じる。

#### 【参考文献】

- (1) Zhao Y., et al., *Nature Materials*, **8**, 979 (2009).
- (2) Naito, K. et al., *IEEE Transactions on Magnetics*, **38**, 1949 (2002).
- (3) Jinnai, H. et al., *Soft Matter*, **5**, 2042 (2009).
- (4) Hong, S. et al., *Polym. J.*, **44**, 567 (2012).



**Figure 1.** (a) TEM micrographs of SBM triblock terpolymer. OsO<sub>4</sub>-stained PB microdomains appear in black. The PS cylinders with the PB helical microdomains are hexagonally packed in the PMMA matrix. 3D structures of the double-helical structures are shown on the top of the TEM image in (a). Left- and right-handed double-helical structures are found and are shown by blue-red and green-yellow helices, respectively.

## ナノ界面のイオン流動シミュレーション

(豊田中研・京大触媒電池) 鶩津仁志, 金城友之, 吉田広顕

### 【はじめに】

マイクロ・ナノスケールの固液界面における高効率のエネルギー輸送・変換のため、長距離クーロン力が活用される事例は多い。生体系では、関節における超低摩擦や、生体分子モーターにおけるエネルギー変換は、高分子電解質溶液において実現する。人工系では、二次電池の効率を高めるために電解液へのコロイド粒子の添加が考案されたり、電解質溶液を用いたナノフュイディクスによるエネルギー輸送現象が注目されている。これらの系の特徴は、界面におけるイオンの流動性が重要であることと、サブミクロンスケールの広大な空間におけるイオン分布の粗密が大きいため、通常の分子シミュレーションの枠組みで扱いにくいことである。たとえば、典型的な高分子電解質であるDNAの周囲には対イオンが高濃度で凝縮し、その周囲を散漫なイオン雰囲気が取り囲み、さらに外側にバルク塩が存在し、それぞれの領域におけるイオンの動的役割が異なる<sup>(1)</sup>。広大なイオン環境のダイナミクスを扱いつつ、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Li}^+$  との違いといった対イオンの個性を議論できるシミュレーション手法の開発が望まれる。筆者らは、分子～メソスケールにおけるシミュレータの作成に着手した。

### 【結果と考察】

手始めとして、超低摩擦を発現する高分子電解質ブラシを題材に、屈曲性高分子鎖のグラフト系のシミュレーション手法を作成した。高分子鎖は結合および結合角を加味した単純なモデルを、長距離クーロン力の粗視化手法として、PPPC(Particle–Particle, Particle Cell)法を周期境界系に拡張したものを用い、Monte Carlo Brownian Dynamics 法<sup>1</sup>により計算した。添加塩による高分子鎖の凝集(膜厚の減少)という実験の傾向が少なくとも定性的に再現された。つぎに、溶媒の効果を取り入れるために以下の取り組みを行った。

まず、高分子や対・副イオンの溶媒効果を適切にあらわすための溶媒モデルを作った。ブラウンあるいは DPD (散逸粒子動力学)<sup>2</sup> 粒子において極性溶媒の分子集団の誘起双極子能率を再現するため、分極を振動子としてあらわしたところ、外部電場への応答や緩和過程を正しく再現した。この手法により、溶媒和などに起因する誘電率の不均一性を取り込める。

つぎに、溶媒の流れを適切に考慮するために、粒子の運動をランジュバン動力学で扱い、溶媒の流れを LBM (格子ボルツマン法)<sup>3</sup> で扱う手法を作成した。本手法では、ブラウン粒子をストークス源から力を受ける点として表現するため、膨大な数のイオンの運動を扱うことが可能となった。

以上は基本的にイオンを粒子的に扱う計算手法であるが、さらに、大きいスケールでの系の特性評価のために、イオンの分布、溶媒の流れ、外部電場とをカップルさせる連続体の計算手法を作成した。イオンの分布は通常はボルツマン分布を仮定するが、非平衡過程や、バルク状態を定義できないナノチャネル系において不適切である。このため、Nernst–Planck 方程式を直接解析し、ナノチャネルにおける電気浸透流のダイナミクスを再現することができた。

### 【参考文献】

- (1) Washizu, H.; Kikuchi K., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(6), 2855.
- (2) Kinjo, T.; Hyodo, S., *Phys. Rev. E* **2007**, *75*, 051109.
- (3) Yoshida, H.; Nagaoka, M., *J. Comput. Phys.* **2010**, *229*, 7774.

## 半導体ナノシート液晶の外場による構造制御

(九工大院工<sup>1</sup>, 東農工大院BASE<sup>2</sup>) 毛利 恵美子<sup>1</sup>, 南野 佳宏<sup>2</sup>, 中戸 晃之<sup>1</sup>

**【はじめに】** 無機層状結晶には、層間に溶媒等を取り込んで膨潤し、層が剥離して厚さ約1 nmのシート状ナノ粒子（ナノシート）を生成するものがある。無機ナノシートのコロイド分散体は、ナノシート濃度が高いとシートが自発的に配向して液晶を形成する。一方、液晶は外場により容易に配向する。我々は、層状ニオブ酸塩から生じるナノシート液晶の電場配向について検討し、ナノシートはシート表面と電場とが平行に配向することを明らかにした[1]。この性質を利用し、電場とさらに別の外場を用いることで、電場で配向したナノシートがさらに集合した高次構造の形成が期待できる。本研究では、電場に加えて重力を利用し、半導体ナノシート液晶の高次構造の形成を検討した。

**【結果と考察】** まず、外場印加前のナノシート液晶の構造について検討した。偏光顕微鏡像（Fig. 1a）には、複屈折性のスポットが比較的疎に見られる。しかし蛍光顕微鏡像（Fig. 1d、グレースケール化してある）からは、ナノシートが視野全体に存在していることがわかる。これらより、ナノシートは多くが基板と平行に存在し（偏光顕微鏡の暗部）、一部が基板と垂直に存在している（偏光顕微鏡の明部）ことがわかる。一方、蛍光顕微鏡像の発色の濃淡から、200 μm程度の幅をもつドメインが集合していることが読み取れる。ドメインの境界線は、偏光顕微鏡像複屈折部の外周や部内の欠陥線と一致している。これらより、複屈折部は液晶の転傾に対応し、転傾線に沿ってシートの垂直配向が起きていると結論される。

ナノシート液晶に電場と重力を印加すると、これらの相対的な印加方向の違いにより、異なる組織構造を形成した。偏光顕微鏡観察像には、電場印加方向によって共通して複屈折を示す領域の増加が見られた(Fig. 1b, c)。これはシート表面と電場とが平行に配向し、基板に垂直に配向したナノシートが増加したことを意味する。電場と重力が平行な場合は、電場により配向したナノシートの組織が格子状に配列したテクスチャが形成され（Fig. 1b）、電場と重力が垂直な場合は、電場により配向したナノシートの組織が重力によって配列して縞状のテクスチャが形成された（Fig. 1c）。

以上のように、電場と重力を利用することで、電場で集合したナノシートをさらに配列させた高次構造を形成させることができた。

**【参考文献】** Nakato, T.; Nakamura, K.; Shimada, Y.; Shido, Y.; Houryu, T.; Iimura, Y.; Miyata, H. *J. Phys. Chem. C*. 2011, 115, 8934-8939.

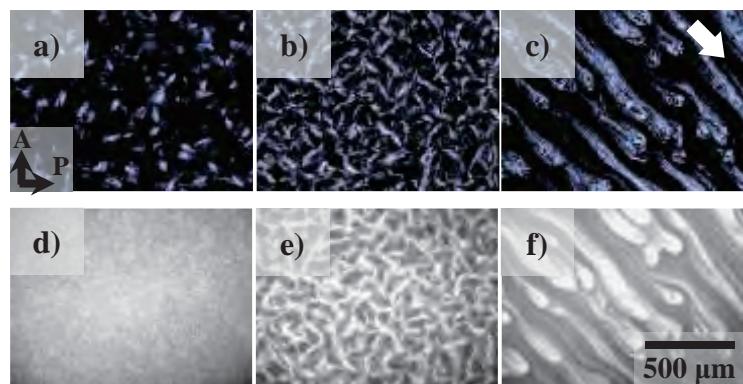


Fig. 1 (a-c) Polarized and (d-f) grayscaled fluorescence optical microscope images of semiconductor nanosheet liquid crystals before (a, d) and after (b-c, e-f) the application of electric field ( $E$ ) in gravity ( $g$ ). (b, e)  $E \parallel g$ , (c, f)  $E \perp g$ ,  $[niobate] = 5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

## 温度勾配で駆動されるコロイドのエントロピー効果によるパターン形成

(産総研ナノシステム研究部門) 関 和彦

**【はじめに】** 最近、コロイドは熱勾配下で温度の高い方から低い方へ熱泳動するにも関わらず、ポリマー溶液中では温度の高い方へ集まる現象が観測されている。(1)さらに別の条件では、コロイドは温度の高いスポットの周辺に集まることも観測されている。(2)

**【結果と考察】** これらの実験にはレーザーが用いられており、局所的に温度勾配が作られ、温度やコロイドおよびポリマー濃度がマイクロメートルスケールで測定されている。実験の精度が高いため、定性的な理解にとどまらず、温度勾配や濃度およびサイズ等の実験条件を変えた結果を統一的に捉えた理論を構築できるのではないかと期待される。さらに、ポリマーの濃度勾配によりコロイドが駆動される拡散泳動には様々な要因が考えられるが、定量的な実験により主要因についての理解も深まるであろう。

我々は拡散泳動の原因としてポリマーとコロイドの排除体積によるエントロピーの効果に着目した。エントロピーの効果により平衡状態ではコロイドは一様に分布するが、熱勾配下では上記の実験で観測される様なパターンを形成することを示す。この理論をさらに発展させ、高分子の混合エントロピーを用いることにより、得られたパターンを高分子コロイドの大きさと高分子濃度についての相図としてまとめた。(3)

講演ではこれらの結果と実験結果について比較し議論する予定である。

### 【参考文献】

- (1) H. R. Jiang, H. Wada, N. Yoshinaga and M. Sano, Phys. Rev. Lett., 2009, 102, 208301.
- (2) Y. T. Maeda, A. Buguin and A. Libchaber, Phys. Rev. Lett., 2011, 107, 038301.
- (3) K. Odagiri, K. Seki and K. Kudo Soft Matter, 2012, 8 (25), 2775 – 2781.

## コロイドエピタキシーにおける重力テンパリングによる欠陥の低減化のモンテカルロシミュレーション

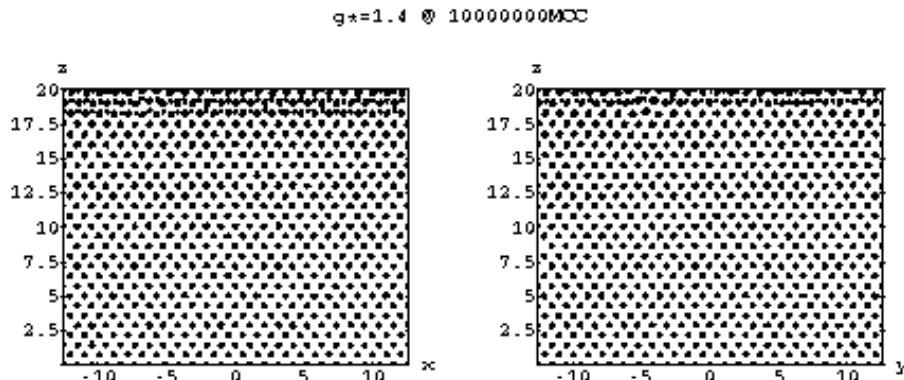
(<sup>A</sup>徳島大院ソシオテクノ、<sup>B</sup>富山大院工) 森篤史<sup>A</sup>、鈴木良尚<sup>A</sup>、松尾繁樹<sup>A</sup>、伊藤研策<sup>B</sup>

### 【はじめに】

アルダー転移の発見は、1957年まで遡る<sup>(1,2)</sup>。コロイド結晶がアルダー転移の実験的実現として注目された時期もあるが、現在では、フォトニック結晶としてのコロイド結晶の研究が盛んである。コロイド結晶をフォトニック結晶として用いる場合、欠陥の低減が課題である。1997年のバイオニア的な研究<sup>(3,4)</sup>を受け、我々は重力下の剛体球結晶中の欠陥の低減についてモンテカルロシミュレーション<sup>(5-9)</sup>を実施して来た。文献(9)では、一旦大きな重力で結晶を大きく成長させた後に、モドレートな重力に戻して“熱処理”を行う「重力テンパリング」の可能性を指摘した。今回は、この論文の結果の一部を示すとともに、重力テンパリングのシミュレーションのプレリミナリーな結果を発表する。

### 【結果と考察】

文献(7)では、重力数  $g^*=mgs/k_B T$  を段階的に制御する方法で、正方格子基板上に剛体球結晶を成長させた。文献(8)では、



最初から一定の重力数の重力を印加した。文献(9)では、特に  $g^*=1.4$  と  $1.6$  の場合に注目し、 $g^*=1.6$ においては、結晶中に欠陥が存在するが、 $g^*=1.4$ においては、ほぼ無欠陥の結晶が得られることを指摘した（図）。これは、重力テンパリングによって完全結晶が得られる可能性を示している。実際に  $g^*=1.6$  から一時的に  $g^*=1.4$  に戻して欠陥を低減させるシミュレーションについては、当日報告する予定である。他の  $g^*$  制御についても実行予定である。

### 【参考文献】

- (1) W. W. Wood and J. D. Jacobson, *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 1207.
- (2) B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 1208.
- (3) J. Zhu *et al.*, *Nature* **387** (1997) 883.
- (4) A. van Blaaderen *et al.*, *Nature* **385** (1997) 321.
- (5) A. Mori *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 174507.
- (6) A. Mori *et al.*, *Mol. Phys.* **106** (2007) 187.
- (7) A. Mori, *J. Cryst. Growth* **318** (2011) 66.
- (8) A. Mori *et al.*, *World. J. Eng.* **9** (2012) 37.
- (9) A. Mori *et al.*, *Chem. Lett.* **41** (2012), in press; <http://arxiv.org/abs/1207.0857>.

## 孤立した二次元コロイド凝集体の融解

(九大院理・物理) ○田中小百合, 岩下靖孝, 木村康之

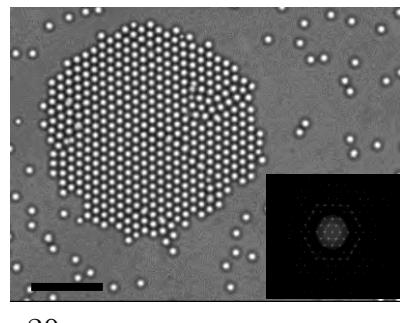
### 【はじめに】

固体から液体への相転移現象である融解現象は身近な現象であるにも関わらず、その原子スケールでのダイナミックスは十分に解明されていない。このために、従来、原子系のモデルとして、個々の粒子を直接観測できるコロイド粒子を用いた研究が行われてきた。

特に二次元結晶の融解では、固体と液体の中間状態として方向秩序を持つ Hexatic 相の出現が理論的に予測されている。しかし、このような特徴的な融解過程は、粒子濃度が一様な平衡状態の系について主に研究されており、有限サイズの孤立結晶に関する研究はほとんど行われていない。

### 【結果と考察】

本研究では、強く集光したレーザー光により発生させた局所温度勾配を用いて二次元コロイド凝集体を作成し、レーザーを切った後の、融解過程を光学顕微鏡下で観察した。得られた画像（図 1）から、粒子の局所面積密度  $\phi$  や局所配向秩序変数  $|\psi_6|$  を求め、その時間・空間的変化に関する情報を得た。 $\phi$  および  $|\psi_6|$  の二次元のヒストグラムを各々図 2、図 3 に示す。 $\phi$  の分布は明確なピークを示し、その位置が時間とともに連続的に減少していくことが分かった。一方、 $|\psi_6|$  の分布は、配向秩序が高い値から低い値へ、共存状態を経て変化し、その後は変化しないことが分かった。



20μm

図 1 : 生成されたコロイド結晶とそのフーリエ変換像。

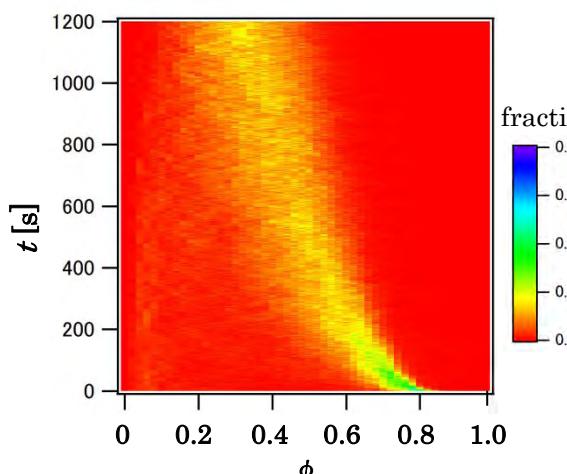


図 2 : 局所面積密度の 2D ヒストグラム

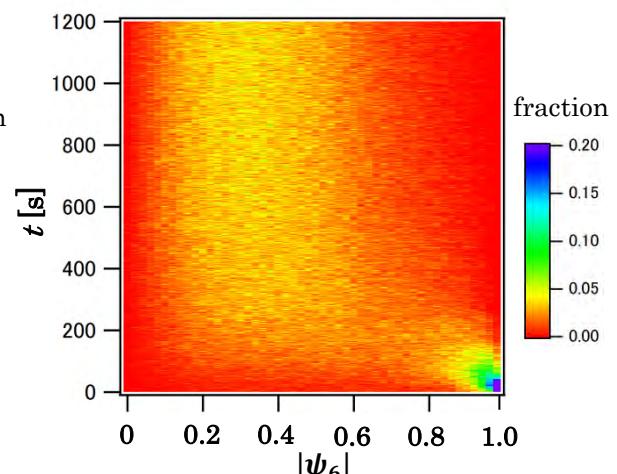


図 3 : 局所配向秩序変数の 2D ヒストグラム

### 【参考文献】

- (1) J.M.Kosterlitz and D.J.Thouless, J. Phys. C6, 1181 (1973).
- (2) D.R.Nelson and B.I.Halperin, Phys. Rev. B, 19, 2457 (1979).
- (3) A.P.Young, Phys. Rev. B, 19, 1855 (1979).

## シャペロニンに対する蛋白質の挿入ダイナミクス

(九大院理) 原諒平 (神戸大理学研究科) 天野健一  
(京都大エネルギー理工学研究所) 木下正弘 (九大院理) 吉森明

### 【はじめに】

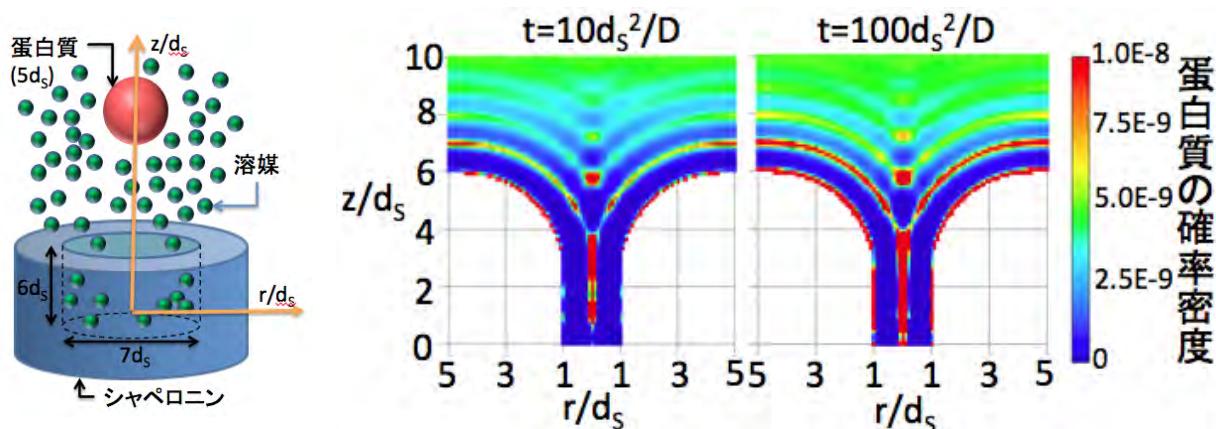
シャペロニンはカゴのような構造をしており、このカゴにフォールディングしていない蛋白質が入ることで蛋白質のフォールディングを助ける機能を持つ。蛋白質がシャペロニンのカゴの中に入るメカニズムは長い間、未解決であった。天野、木下はこのメカニズムを蛋白質がシャペロニンのカゴの外にあるよりもカゴの中にある方が溶媒のエントロピーが大きいことで説明した(1)。本研究ではこのエントロピーの違いを考慮した蛋白質のダイナミクスを計算する理論の確立を目的とする。特に、蛋白質がシャペロニンの底と接触しているときエントロピー最大となるが、実験(2)では蛋白質がシャペロニンの中央にあり、この違いをダイナミクスで解決する。

### 【方法】

溶媒のエントロピー効果の影響に着目するために蛋白質、溶媒を剛体球、シャペロニンをシリンドー状の剛体とモデル化した(下の左図)。積分方程式理論で溶媒のエントロピー効果による平均力ポテンシャルを計算し、このポテンシャルを用いてフォッカープランク方程式で蛋白質の確率密度分布の時間変化を計算した。

### 【結果と考察】

蛋白質の確率密度分布の時間変化から、蛋白質がシャペロニンの中に入る様子を明らかにした。蛋白質は一度実験で見つかっている位置（シャペロニンの中央）にトラップされる。その後( $t > 90 d_s^2/D$ )、シャペロニンの底に到達することが分かった。ここで  $t$  は時間、 $D$  は拡散係数、 $d_s$  は溶媒の直径である。実験で見つかっている位置にいる時間内でシャペロニンは作用していると解釈できる。また、 $t < 50000 d_s^2/D$  のときシャペロニンの内側から蛋白質が流入することを明らかにした。



### 【参考文献】

- (1) K.Amano et al., *Chemical Physics Letters*, **488**, 1-6 (2010).  
(2) R.Kanno et al., *Structure* 17,287-293, February 13, 2009.

## コレステリック-穴あきラメラネマチック中間領域に発現する新規な液晶相

(京大院理、DIC 株式会社 A) 吉岡 潤、高西陽一、山本 潤、西山伊佐 A

### 【はじめに】

我々は以前、フッ化炭素鎖-炭化水素鎖の非相溶性を媒介する両親媒性液晶分子 BI がネマチック(N)液晶中に分散した系において、リオトロピック・ラメラ層状秩序とサーモトロピック・ネマチック配向秩序が空間に同時に共存する穴あきラメラネマチック(PLN)相が発現することを発見した。今回、我々は上記の系における N 液晶をコレステリック(Ch)液晶に差し替え BI が Ch 液晶中に分散した系を構成し、その物性を解析した。その結果、Ch 相と PLN 相の中間の濃度、温度領域において系の物性が大きく変化することを見出し、新規な液晶相が発現している可能性を強く示唆する結果を得た。

### 【結果と考察】

図 1 に偏光顕微鏡観察により作製した Ch 液晶- BI 混合系の濃度- 温度相図を示す。BI の濃度が高いとき(35~50%)系は PLN 相を示し、反対に濃度が低いとき(0~30%)系は Ch 相を示す。この Ch 相の高濃度側においてらせん軸がガラス基板に対して平行に配向した状態で観察を行ったところ、我々は昇温、降温の両過程において組織が大きく変化することを見出し、相図上の Ch-PLN 中間領域において新規な液晶相が発現している可能性が示唆された(図 1 斜線部)。以後、この領域に発現する液晶相を Ch2 相と呼び Ch 相と区別することとする。一方、らせん軸を基板に垂直に配向させた場合、Ch-Ch2 転移において有意な組織変化は観測されなかった。

Ch 相はそのらせん構造から一種の擬似的な層構造を有していると見なすことができ、それに起因した有限の層圧縮弾性率  $B$  を有する。図 2 に Ch-Ch2 転移における  $B$  の測定結果を示す。Ch 相において  $B$  は  $10^3\text{--}10^4\text{N/m}^2$  程度の値を示すが、Ch2 相に転移すると  $10^5\text{--}10^6\text{N/m}^2$  程度と 2 衡程度増加することが分かる。このことは、Ch2 相が Ch 相に比べてより弾性的性質の強い層状構造を有していることを端的に示している。

さらに混合系の並進拡散係数及び粘性率測定を行うと、どちらの測定においても Ch-Ch2 転移において有意な変化が観測され、Ch 相と Ch2 相が明らかに異なる液晶相であることが強く示唆された。現在は得られた実験結果をもとに Ch2 相の構造モデルを構築すべく研究中である。詳細は発表で述べる。

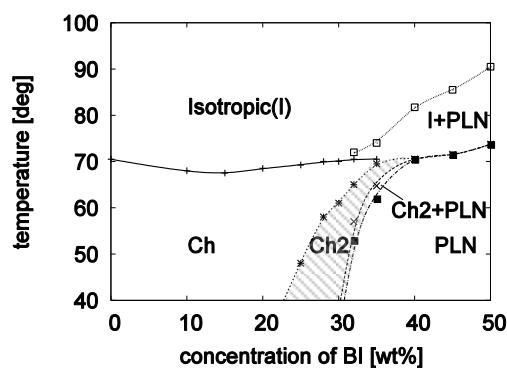


図 1：混合系の濃度- 温度相図

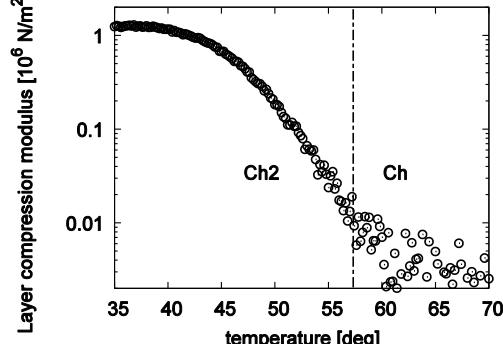


図 2：層圧縮弾性率測定結果 (BI30%)

## プラトー境界におけるエマルジョンの挙動

(東京電機大学理工<sup>1</sup> パリ11大学<sup>2</sup>)  
吉武 裕美子<sup>1</sup>, A.Salonen<sup>2</sup>, S.Heitkam<sup>2</sup>, D.Langevin<sup>2</sup>

### 【はじめに】

生クリームやムースのように、エマルジョンで作成したフォームの寿命は、界面活性剤のみで作成したフォームに較べ非常に長い。これはプラトー境界においてエマルジョンの粒子が液体の排水を抑えるためだと考えられている<sup>(1)</sup>。エマルジョンの粒子一つに着目すると、この粒子は周囲の液体との密度差により上向き、または下向きに移動しようとする(クリーミング現象)が、液体の排水による下向きの力も受ける。さらにプラトー境界が細くなると、エマルジョンの粒子は境界壁面の影響により動きが遅くなり、最終的には境界に詰まることが予想される<sup>(2)</sup>。エマルジョンフォームの安定性を明らかにするために、本研究ではプラトー境界がエマルジョンのクリーミング速度に及ぼす影響に着目する。プラトー境界のモデルとして毛細管を用い、この内部におけるポリスチレン粒子の挙動を観察した。

### 【結果と考察】

毛細管の内系Dと粒子のサイズdの比を徐々に小さくしていくと、比が十分に大きい時( $D/d \gg 100$ )には、エマルジョンのクリーミング速度はバルクとほぼ同様であるが、 $D/d \sim 20$ 程度ではバルクよりも速くなり、さらに  $D/d < 10$ では急激に遅くなる様子が観察された。バルクよりも速くなるという特異な現象は、Boycott効果<sup>(3)</sup>によるものではなく、管内における小さな対流によるものであることが、毛管を傾けた場合におけるクリーミング速度を調べた結果より明らかとなった。これらは、エマルジョンフォームが、界面活性剤によるフォームとは異なる。フォーム上部からではなくフォーム中央部より崩壊が始まる 것을説明する結果である。

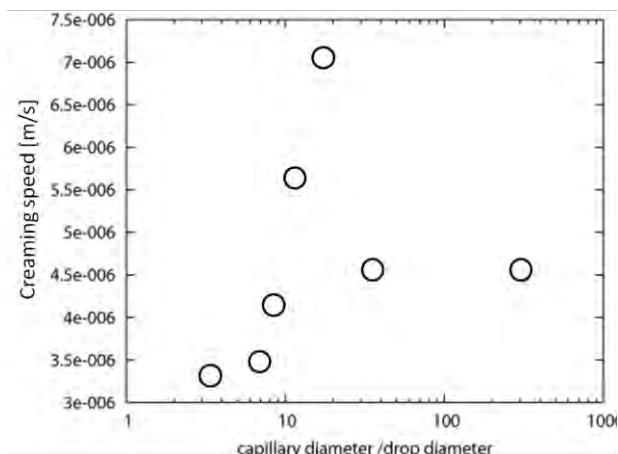


Fig.1 Creaming speed of polystyrene particles in water.

### 【参考文献】

- (1) D. Langevin, Chem. Phys. Chem., 9, 510 (2008).
- (2) K.Koczo, L.A.Lobo, D.T.Wasan, J. Colloid Interface Sci., 150, 492 (1992).
- (3) B.Kapoor and A.Acrivos, J. Fluid Mechanics, 290, 39 (1995).

## 相分離したゲルの輸送物性

九大院理 山下泰弘 柳澤実穂 鶴田昌之

### 【はじめに】

アガロース水溶液は高温から冷却し、ゲルを形成した後にスピノダル分解が生ずる。このように、相分離したゲルではゲルの力学物性に大きな変化が現れることが期待される。本研究では、特に、液体がゲル中を透過する際に生ずる「溶媒と高分子網目との摩擦」にスピノダル分解が及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

厚さが  $L$  のゲルの一端を覆う水に圧力  $P$  を印加することにより、水はゲルの高分子網目中を透過してゆく。このとき、水の流速  $v$  は以下のように表すことができる (Darcy's Law)

$$v = \frac{P}{fL}$$

ここで、 $f$  が溶媒と高分子網目との摩擦係数である。従って、基本的には、ゲル中を流れる水の流速を測定することにより、摩擦係数を決定することができる。このような方法を用いて、種々の条件下で調整したアガロースゲルについて、溶媒と高分子網目との摩擦を測定した。

### 【結果と考察】

実験の結果、相分離したアガロースゲルの摩擦係数は、均一なポリアクリルアミドゲルの摩擦係数より 3 衡程度小さくなることがわかった。

また力学物性の測定と並行して、アガロースゲルについて微小角光散乱の測定を行った。スピノダル分解したアガロースゲルからの光散乱には、スピノダルリングと呼ばれる典型的な散乱パターンが観測される。このような散乱パターンから、ゲル中に凍結されたゆらぎの特徴的な波長を見積もることができる。こうして見積もったゆらぎの特徴的な波長とゲルの摩擦係数の関係について議論をする。

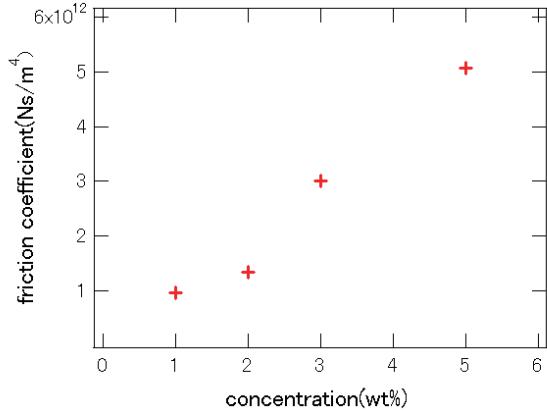


図 1 : 30°C にクエンチしたゲルの摩擦係数の濃度依存性.

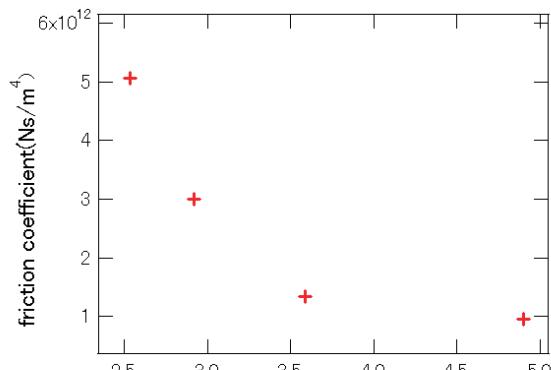


図 2 : 30°C クエンチゲルの摩擦係数とゆらぎの波長との関係.

### 【参考文献】

- (1) Y. Doi and M. Tokita, Langmuir, 21, 9240 (2005).

## 多孔質中に閉じ込めたネマチック液晶のトポロジカル欠陥と非線形流動

(京都大学 理学研究科) 荒木 武昭

**【はじめに】** ネマチック液晶と並行な2枚のカバーガラスで挟むと、アンカリング効果と弾性効果により、欠陥を持たない均一な配向状態を実現することができる。ここで磁場などの外場を印加すると配向場は歪められるが、その外場を除くと弾性による緩和により元の配向状態を復元することができる。それでは、多孔質のような複雑な形状を持つ空間に閉じ込めたり、液晶にコロイド粒子を添加したりするとどのようになるであろうか？アンカリング効果が十分強ければ、配向場は一様に揃うことができず、それを補償するようトポロジカル欠陥が安定に存在するようになる。動的性質に着目すると、ネマチック液晶を多孔質に封入した系において、単純なセルに封入した場合に見られる弾性力による早い緩和とは別に、遅い緩和とそれに由来するメモリー効果が見られることが知られている[1]。我々はこれまで、Lebwohl-Lasher ポテンシャルを用いたモンテカルロシミュレーションによって、こうした振る舞いを調べ、この遅い緩和が熱的に誘起された配向欠陥の組み換えによるものであることを示した。また、規則的な構造を持つ多孔質を用いることで配向欠陥の構造も規則的に配置することができることも示した[2]。本研究は、多孔質中に閉じ込めたネマチック液晶の欠陥構造と、多孔質中での液晶の流動性がどのように関係づけられるかを Landau-de Gennes モデルを組み合わせた格子ボルツマン法[3]によって調べることを目的としている。

**【結果と考察】** 図1は、立方対称の対称性を持つ多孔質にネマチック液晶を流した場合の配向欠陥のパターンである。ここでは多孔質によってトポロジカルに拘束されたものとそうでないものの二種類の欠陥が存在することが分かっている[2]。この系に力学的な外場により液晶相を流してみると、流れが小さい場合には、欠陥は分子の回転運動によって流れに逆らい、自由エネルギー的に安定な元の位置を保持することが示された。流れが大きくなると、トポロジカルに拘束されていない欠陥が動き出すようになる。さらに流れを強くすると、拘束された欠陥も組み換えながら運動するようになった。これらの変化は系の流れやすさに大きく影響することが分かった。また、図1(a)の欠陥構造は3方向に縮退した、多重安定状態であり、電場などの外場により制御できることは分かっていたが、流れ場によっても制御できることが分かった。

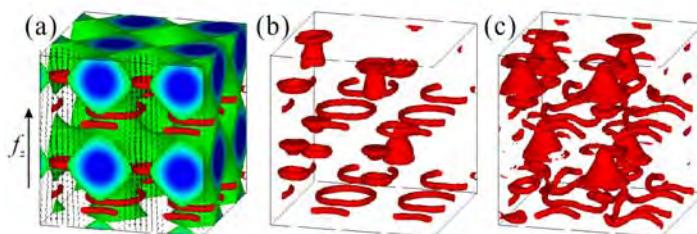


図1 立方対称の対称性を持つ多孔質中にネマチック液晶を流した時の配向欠陥の様子。(a), (b), (c)の順に流れを強くしていく。赤い線が配向欠陥で、緑青の物体は多孔質を表している。

### 【参考文献】

- (1) G. P. Crawford and S. Žumer, Liquid Crystals in Complex Geometries Formed by Polymer and Porous Networks (Taylor and Francis, London 1996).
- (2) T. Araki *et al.*, Nature Materials 10, 303 (2011).
- (3) C. M. Care *et al.*, Phys. Rev. E 67, 061703 (2003).

## 共焦点顕微鏡による液晶ブルー相の格子観察

(九州大学先導物質化学研究所, 九州大学総合理工学府)  
奥村 泰志・芦峰隆宏・齊藤綾一・樋口博紀・菊池 裕嗣

### 【はじめに】

ブルー相は、ネマチック相に高濃度のキラル剤を添加して発現する液晶相であり、等方相とキラルネマチック相の間の狭い温度範囲で発現する。二重ねじれシリンダーと欠陥線からなる特徴的な周期的三次元構造を有していると考えられており、体心立方格子のブルー相 I, 単純立方格子のブルー相 II, 等方性のブルー相 III の三種類が知られている。

我々はブルー相中で高分子の重合によりブルー相 I を安定化して発現温度範囲を拡大に成功し、次世代液晶テレビなどへ向けた応用研究が進んでいる。この高分子安定化ブルー相(PSBP)の格子は共焦点レーザースキャナ顕微鏡による高倍率の測定で直接観察出来る<sup>1</sup>。しかし、高倍率観察は油浸レンズが必要なため温度制御が難しく、安定化されていないブルー相の格子構造は、未だ観察されていない。本研究で我々は油浸の対物レンズとサンプルステージの温度を同期させ、等方相からブルー相II、ブルー相Iが形成される過程を観察した。そして、ブルー相の電場応答性などの動画観察を可能にした。

### 【結果と考察】

ネマチック液晶として4-Cyano-4'-pentyl biphenyl (5CB)-JC-1041XX混合液晶、キラル剤としてISOを用いブルー相を調製し、観察波長488nmで共焦点顕微鏡により観察した。

等方相から温度を下げるとき、多角形の組織が生成し、回転および並進拡散しながら成長し、融合してプレートレット状組織を形成した。更に温度が低下すると、プレートレットが一斉に明るい組織に転移した(Figure 1)。順にブルー相II、ブルー相Iが発現したと考えられる。これはブルー相IIの格子を初めて顕微鏡により非破壊で直接観察したものである。

セル面に平行な電場を印加出来るIPSセル(電極間距離10μm)中の電場応答挙動を観察し、画像の二次元FFT解析を行った。格子の(111)面がセル面と一致する6回回転対称性のシングルドメイン領域に、矩形波の電圧を上昇しながら電場のON/OFFを繰り返し印加したところ、黒い点がプレートレット境界より生じて高速で運動することを見出した。そして高倍率観察により、この黒い点がブルー相I格子の欠陥であることを確認した。また、格子の周期が電場方向に僅かに伸び(80Vで約5%)、印加電圧が100Vで等方相のように散乱光が観察されなくなることを見出した。この時、電場をOFFにすると、ブルー相は4回回転対称性のパターンを形成した。電場印加後のブルー相のプレートレットの中には動かなくなった欠陥が残る場合がある。共焦点顕微鏡による3次元観察したところ、セルを上下に貫く転位欠陥線の構造が明らかになった。

### 【参考文献】

- (1) K. Higashiguchi, K. Yasui and H. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130 (20), pp 6326-6327.

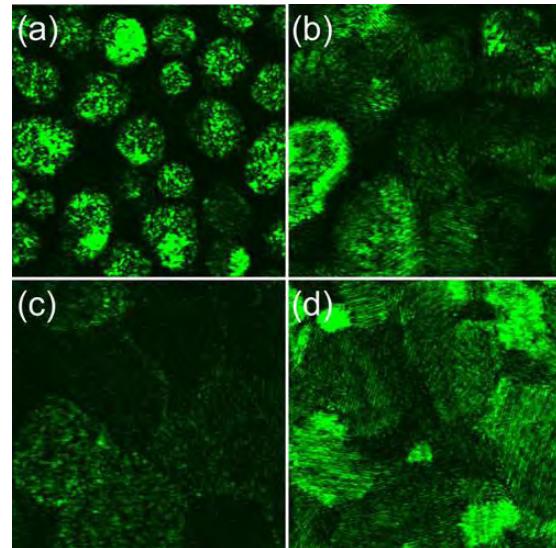


Figure 1. Images from a movie of transitions from isotropic phase to BPI via BP II.

## 電気液晶対流系において乱流揺動の記憶効果が生み出す二重構造

(九州大学工学研究院) 鳴海 孝之

**【はじめに】** 負の誘電率異方性を持つ垂直配向ネマチック液晶系では、印可する交流電圧強度  $V$  が閾値  $V_c$  を超えると電気液晶対流が生じる。このとき、 $V_c$  を越える前に生じていた長波長モード（南部-Goldstone モード）と対流モードとの非線形カップリングによりソフトモード乱流と呼ばれる時空カオスが超臨界的に生じる [1]。透過光強度の波数成分  $u_k(t)$  により定義されるモード時間相関関数の観測および解析を通じて非線形物理の理解を目指す。

**【結果と考察】** モード時間相関関数の結果を図 1 に示す。長時間領域では指数関数緩和だが、短時間領域では時間反転対称性を持つことが示された。これは非線形性による時間反転対称性の破れを表しており、巨視的領域での二重構造が表れている。この二重構造の起源について考察する。

ソフトモード乱流発生点近傍では、南部-Goldstone モードの長距離相互作用の影響により液晶対流の向きが揃っている領域（パッチ）が系を埋めつくしている [2]。対流方向の画一性は弾道的なダイナミクスを誘発し、記憶効果の発現が予想される。記憶効果を定量的に調べるために、非線形射影演算子法 [3] により記憶関数を含む運動方程式を解析的に導出し、実験結果を用いて非熱雑音に関わる記憶関数を数値的に求めた。その結果、ソフトモード乱流における非熱雑音は、極めて短い相関時間をもつ雑音と非線形性による乱流揺動とに分離できることが分かった。図 2 に乱流揺動に関わる記憶関数の結果を示す。乱流揺動による記憶効果は非零の相関時間と強度を示している。この記憶関数から定義される時間スケールが時間反転対称性の有無を分ける特徴的時間である。

以上の結果から、ソフトモード乱流ではパッチ構造が記憶効果を誘発し、その結果として緩和の巨視的二重構造を生み出しているという物理描像が明らかになった。

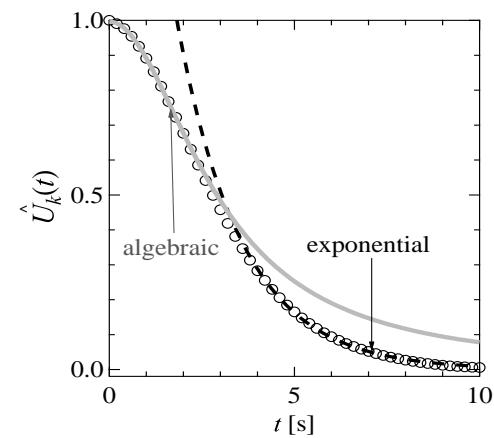


図 1：モード時間相関関数

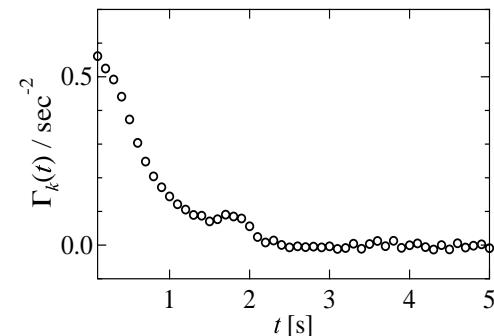


図 2：乱流揺動の記憶関数

### 【参考文献】

- [1] S. Kai, K. Hayashi, and Y. Hidaka: J. Phys. Chem. **100** (1996) 19007.
- [2] Y. Hidaka, K. Tamura, and S. Kai: Prog. Theor. Phys. Suppl. **161** (2006) 1.
- [3] H. Mori and H. Fujisaka: Prog. Theor. Phys. **49** (1973) 764; Phys. Rev. E **63** (2001) 026302.

## 異方性を有する粒子からなる結晶の相転移と配向ガラス形成

(京大理) 高江恭平、小貫明

### 【はじめに】

KCNなどの非対称な粒子による結晶には、低温で、粒子の配向に関する相転移により、立方晶から非立方晶へと構造相転移を示す物質がある。更に、 $(KCN)_x(KBr)_{1-x}$ などの混晶において、粒子の配向が乱れた状態で凍結した orientation glass の存在が、比熱、音波、誘電緩和測定から知られている[1]。Ti-Ni 合金においても、混合比を変えることで、ひずみがガラス状に凍結する (strain glass) ことが発見されており、外力に対する巨大応答として、形状記憶効果、超弾性を示すことが知られている[2]。これらの、ナノスケールでの不均一性と、外場に対する巨大応答は、他にもリラクサーラやソフトマターなどにおいて顕著に見出されるものであるが、現象論は多くあるものの、微視的な観点からの計算が望まれる。そこで我々は、粒子の角度に依存した相互作用を考えることで、上記の性質を示す分子動力学のモデルを提案し、数値計算により、構造相転移及びガラス的挙動の解析を行った[3]。

### 【結果と考察】

まず、単分散系における構造相転移と力学応答について調べた。粒子としては近似的な橍円体を考え、粒子間の斥力を粒子の向きに依存するとした。計算結果を図 1 に示す。上図において、色は粒子の向きを表し、温度変化による秩序 - 無秩序転移が観測された。粒子が異方的であるために、下左図に示すように、結晶構造が低温においては二等辺三角形(3 次元では菱面体晶)になる。また下右図に示すように、低温の秩序相において、一軸伸張の外力をかけると大きなひずみを生ずる。除負荷後ひずみは大きいままであるが、温度を上げると、粒子配向が無秩序化するために歪みは無くなる(形状記憶効果)。

次に、不純物として、異方性のない球を混入した際の配向秩序のガラス化について調べた。不純物粒子の大きさによっては結晶秩序も消失するが、ここでは大きさはほとんど等しく、結晶秩序は保たれている系を調べた。結果を図 2 に示す。左図は定量化した配向秩序を表し、不純物濃度を上げると秩序が消失することが分かる。このとき、粒子配向と格子ひずみの結合により、巨視的なひずみもなくなるという、orientation-strain ガラスを形成することを発見した。右図では低温での力学応答を示す。図 1 と同種の形状記憶効果を見出すことができる。

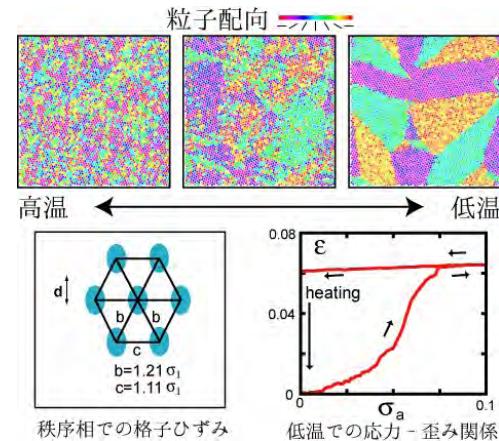


図 1. 粒子配向の相転移(上図)に伴う格子の自発ひずみ(下左図)と応力( $\sigma_a$ ) - 歪み( $\epsilon$ )関係(下右図)。

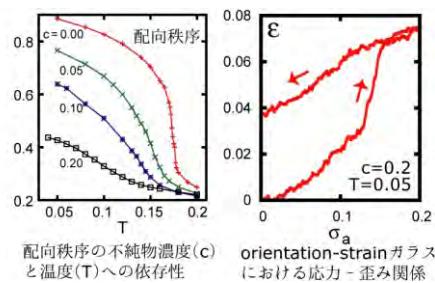


図 2. 不純物混入による秩序の消失(左図)と力学応答(右図)。

### 【参考文献】

- (1) U. T. Höchli, K. Knorr, and A. Loidl, Adv. Phys. **39**, 405 (1990).
- (2) S. Sarkar, X. Ren, and K. Otsuka, Phys. Rev. Lett. **95**, 205702 (2005);  
Y. Wang, X. Ren, and K. Otsuka, Phys. Rev. Lett. **97**, 225703 (2006).
- (3) K. Takae and A. Onuki, arXiv: 1203.2425.

## 多分散 LJ 流体の気体-液体-結晶・ガラス相転移

(東北大 流体研) 寺田弥生

(ボストン大 化学科) T. Keyes, J. Kim (東北大 WPI-AIMR) 徳山道夫

### 【はじめに】

液体相から結晶相への相転移を生じる单一粒子からなる系において、粒子サイズの粒度分布を大きくすることによって、液体状態からガラス状態への遷移が起きることが知られているが、多分散度の影響が相転移にどのように影響を与えるのかはいまだ明らかになっていないところが多い。そこで、レナードジョーンズ (LJ) 流体において、分散度の変化が、気体-液体相転移と液体-結晶相転移、および、液体-ガラス相転移へどのように影響を与えるかを、一次相転移近傍の不安定なエネルギー状態にアクセス可能な一般化されたレプリカ交換法(1)を用いたシミュレーションによって議論する。

### 【結果と考察】

図1は分散度  $s$  を0%から20%まで変化させた場合のエンタルピーの温度依存性である。分散度  $s$  が小さい場合は、高温側から、気体プランチ、気体-液体相転移に対応するS字カーブ、液体プランチ、液体-結晶相転移に対応S字カーブと結晶プランチが見られる。高温の気体プランチでは、分散度の影響はほとんど見られないが、分散度が大きくなるにつれ、低温側で液体プランチから結晶プランチへのS字カーブが消失し、ガラスプランチへのスムーズな遷移に変化している。粒度分布が異なる影響は特に低温で大きいことがわかる。エンタルピーの温度変化より、図2に多分散 LJ 流体の相図を示す。

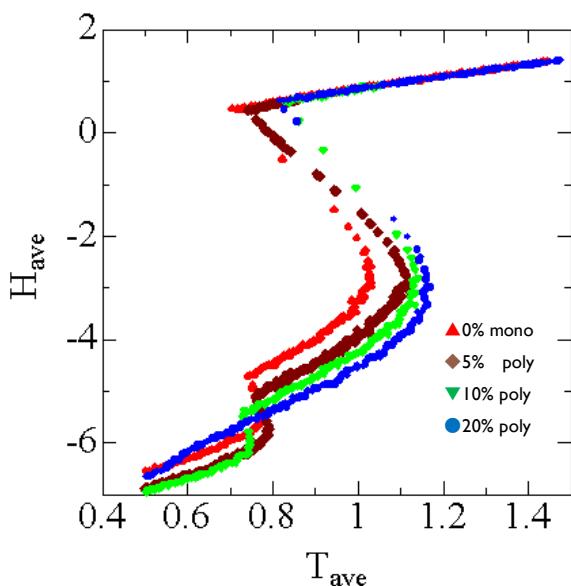


図1：エンタルピーの温度依存性。

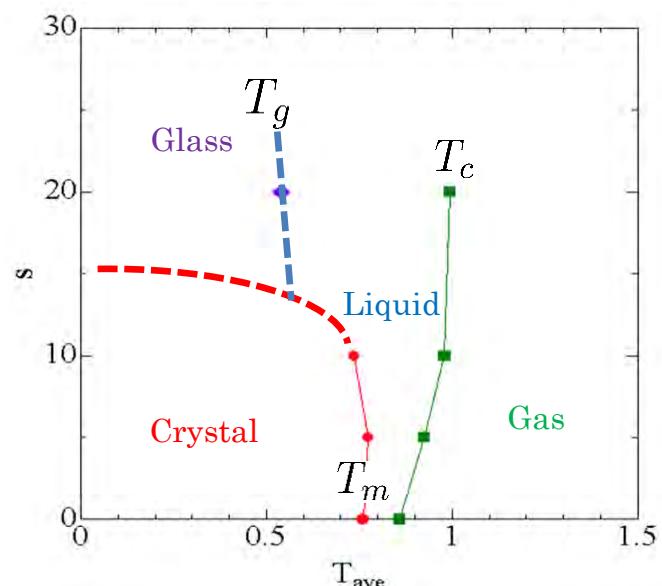


図2：多分散 LJ 流体の相図

### 【参考文献】

- (1) J. Kim, T. Keyes, and J. E. Straub, JCP vol.132, 224107 (2010).

## ガラス転移における動的不均一性の時空間構造: 多点・多時間相関関数による解析

(分子研<sup>1</sup>, 筑波大数理物質<sup>2</sup>, CEA/Saclay<sup>3</sup>, コロンビア大<sup>4</sup>)  
金 鋼<sup>1</sup>, 斎藤 真司<sup>1</sup>, 宮崎 州正<sup>2</sup>, G. Biroli<sup>3</sup>, D. R. Reichman<sup>4</sup>

### 【はじめに】

ガラス転移に伴って不均一で協同的な運動が分子スケールを超えた領域で存在することが数多く報告されている。この「動的不均一性」と呼ばれる協同運動とそれを特徴づける相関長の増大は気液相転移の臨界現象との類推から、ガラス転移点近傍における緩和時間の発散を決める重要な概念であるという認識が高まり、動的不均一性の時空間構造を定量化することが緊急の課題となっている。液体から過冷却状態、ガラスにかけてどのように動的性質が変化するのかは統計力学理論に立脚した液体論を出発点としてアプローチされることが多いが、そこで主に用いられる密度場の2点相関関数は不均一に発生する協同運動を平均化してしまうので、2次より高次の多点相関関数を解析しなければならない。そこで密度場の2点相関関数の分散によって4点相関関数を導入し、それを分子動力学シミュレーションで得られる軌道解析に用いることで、動的不均一性の相関長を決定する試みが精力的になされている。

### 【結果と考察】

最近、私たちは動的不均一性の空間スケールだけでなく時間スケールの構造を解析するための多点相関関数について独自のフォーマリズムを構築するなど考察を深めている。本講演では、最近の2つの研究について報告したい。

(a) 上述のように動的不均一性を解析するために4点相関関数をモニターする手法が提案されている。しかしこれまでのところ時間については1変数しか対象となっておらず、多点相関を考慮する利点がまったく放棄されてきたことを指摘したい。これまで液体や生体分子系といった凝縮相ダイナミクスの分野では2次元赤外分光法などから得られる非線形応答としての多点・多時間相関関数が非常に有効であることが広く知られ、2点相関関数では特定できなかった運動モード間の相関を探るのに大きな利点がある。そこで本研究では非線形分光法のフォーマリズムを参照することによって、これまでガラス転移研究コミュニティで解析された4点相関関数では捉えることのできない、特に動的不均一性の寿命など時間スケール構造を特定するために、時刻点について複数の相関を持つ多時間相関関数による解析をおこなった[1]。

(b) 最近、理論サイドから大きな進展があり、ガラス転移に対するモード結合理論(MCT)を3点相関関数まで拡張して、動的不均一性の相関長を理論的に捉えることに成功している[2]。そこでは、3点相関関数を得るために密度場の空間変調が系に印加された外場中の2点相関の応答を調べる手法を提案しており、現在その理論枠組は非一様モード結合理論(IMCT)とよばれている。IMCTが取り扱う3点相関関数とこれまでシミュレーションで用いられてきた4点相関関数は多点相関に関する情報を扱っているが、しかしそれらの由来は全く異なっていることから相関長について同じ情報を提出できるのかは全く自明ではない。本研究では、IMCTの理論予測をシミュレーションによって直接検証することを目的とし、非平衡分子動力学(NEMD)シミュレーションからIMCTと全く同じプロトコルにしたがって3点相関関数の数値計算をおこなった。NEMDの3点相関関数から決められる相関長とさらに4点相関関数からも相関長を決定し、IMCTによる解析結果と比較する[3]。

### 【参考文献】

- (1) K. Kim and S. Saito, Phys. Rev. E **79**, 060501 (2009); J. Chem. Phys. **133**, 044511 (2010).
- (2) G. Biroli, et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 195701 (2006).
- (3) K. Kim, et al., in preparation.

## 粒子法による巨大植物細胞内の原形質流動に関する研究 ～速度プロファイルに与える弾性と液胞サイズの影響～

(佐世保高専・電気電子) 三橋 和彦

### 【はじめに】

細胞内の原形質は水の数倍の粘度と若干の弾性を持つことが報告されている。しかしそれらの物理的性質が巨大細胞の原形質流動の形成とどのような関係にあるかは今もって良く理解されていない。本研究では、過去の Kuroda<sup>(1)</sup>の研究において測定された原形質流動の速度プロファイルを MPS 法(Koshizuka, Tokyo Univ.)によって得られたプロファイルと比較する。シミュレーションでは原形質の物理モデルとして単純粘性液体と粘弹性液体を適用した。計算空間は細胞内を模した正方形形状の二次元領域を設定し、界面に一定距離以内に近づいた「流体粒子」にモータータンパク質の滑り運動を模した駆動力を与えた。

### 【結果と考察】

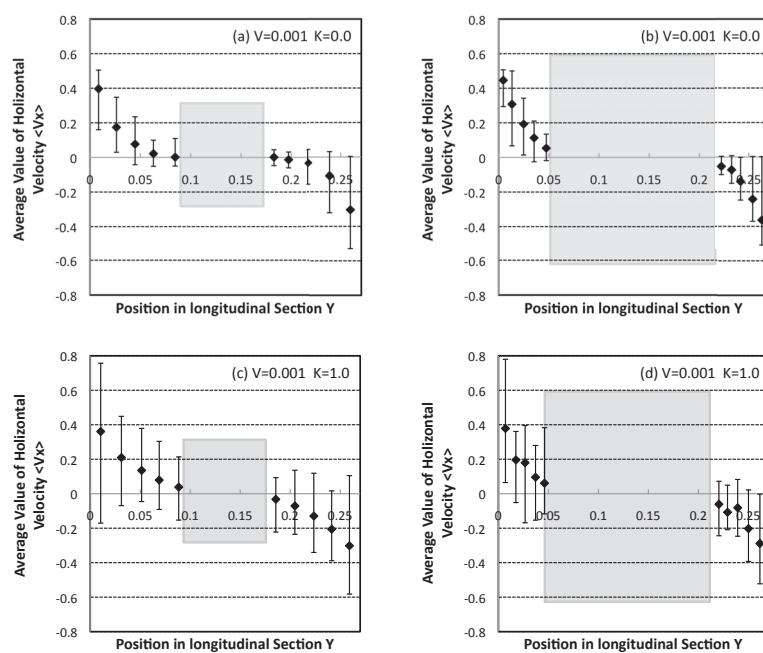


図 1 中心軸沿いの平均速度プロファイル

びると((d)K=1.0)速度勾配が抑えられるような傾向が見られた。報告会ではその原因について議論する。

図 1 に「細胞」の中心に液胞(グレーで色づけされた部分)おいたとき、中心線沿いの平均速度のプロファイルを示す。液胞が小さい場合(図 1(a)(c))は、液胞がない場合に見られた<sup>(2)</sup>ように、粘性液体((a)K=0)の場合にはシグモイド様の、弾性を帯びると((c)K=1.0)直線様のプロファイルが得られた。一方、液胞が大きくなると(図 1(b)(d))、粘性液体((b)K=0)の場合は(a)と同様なシグモイドの幅が相似的に狭まったが、弾性を帶

### 【参考文献】

- (1) Kuroda, K., Cytoplasmic Streaming in Plant Cells, International Review of Cytology, Vol.121,pp267-307, Academic Press (1990).
- (2) Mitsuhashi, K., Fujinaga, R., and Nakagawa, R. , Effect of Boundary Configuration on Pressure Instability in Cytoplasmic Streaming of Giant Plant Cells, Abstract of The 8th Liquid Matter Conference, (2011).

## 酸化還元型キラル分子によるリオトロピック液晶相のらせん構造制御

(九大先導研<sup>1</sup>・九大院総理工<sup>2</sup>・北大院理<sup>3</sup>)  
○樋口博紀<sup>1</sup>・堀之内智弘<sup>2</sup>・石垣侑祐<sup>3</sup>・鈴木孝紀<sup>3</sup>・菊池裕嗣<sup>1</sup>

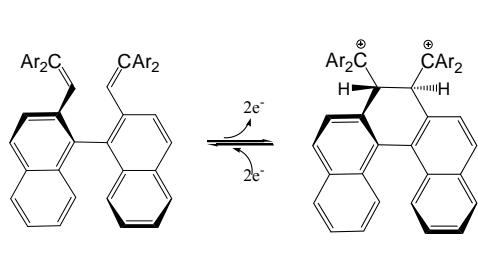
## 【はじめに】

リオトロピック液晶は親水性と疎水性を有する両親媒性分子を水などの溶媒に任意の割合で溶解させたときに発現する多成分系の液晶相であり、生体系において形成されている組織の多くはリオトロピック液晶構造を有している。また、サーモトロピック液晶にはない濃度という自由度が存在するため、次元の異なった秩序構造の違いによりキュービック相、ラメラ相、ネマチック(N)相など多くの相を形成することが知られており、多種多様な相を制御することは非常に興味深い。そこで本研究では分子内の酸化還元反応に対して開環体と閉環体を可逆的に形成し、ビナフチル骨格の二面角を大きく変えることの出来るキラル分子に注目した(Figure 1)<sup>1</sup>。このキラル分子を N 液晶中に導入したキラルネマチック(N\*)液晶において開環、閉環反応を行うことでらせんのピッチや向きが制御できることが期待される。このような背景のもとリオトロピックキラル液晶相の電気化学特性について検討を行った。

## 【結果と考察】

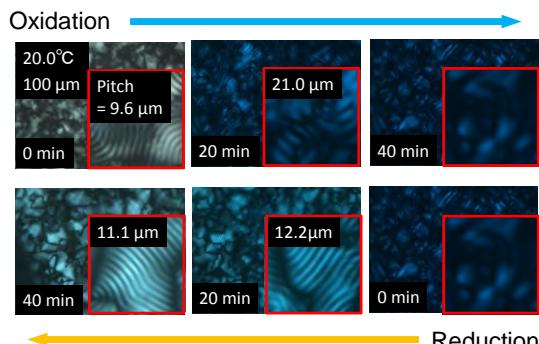
リオトロピック液晶分子には Potassium Laurate (KL)、Sodium Decyl Sulfate (SDS)、1-Decanol (DeOH)、溶媒には超純水(H<sub>2</sub>O)を使用し N 相(KL/DeOH/H<sub>2</sub>O = 4/1/11 または SDS/DeOH/H<sub>2</sub>O = 4/1/6)を発現させた。さらに酸化還元活性を有するキラル分子 **1a** を N 相中に導入することで N\*相を発現させリオトロピック N\*相の電気化学特性を評価した。

SDS-N\*相中において酸化還元反応を行いながら偏光顕微鏡観察を行った(Figure 2)。1a の酸化反応前はらせんピッチに対応した指紋状組織の間隔が 9.57 μm であったが、酸化反応が進むにつれて次第に長くなり、最終的にらせん構造が消滅した。続いて還元反応を行うことでらせん構造は再形成され、ピッチは還元反応が進むにつれて短くなった。KL-N\*相の系でも同じ様子が観察された。これは酸化還元反応によりビナフチル骨格の二面角が大きく変化し、それに伴い液晶に及ぼすねじり力が変化したためだと考えられる。以上の結果より、電気化学反応を用いてリオトロピック N\*相のらせん構造の可逆的な制御が可能となった。



$$\text{Ar} = p\text{-[CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_4\text{]}_n\text{NC}_6\text{H}_4$$

**Figure 1.** Chemical structure of redox active chiral molecules



**Figure 2.** Redox behavior of SDS-N\* phase.

### 【参考文献】

- (1) H. Higuchi, E. Ohta, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Suzuki, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6605.

## pH 応答型自走液滴の不安定性

(阪大院基工)○(正)伴 貴彦\*・中田 大樹・(正)高木 洋平・(正)岡野 泰則

### 【はじめに】

界面不安定性を化学的に誘起することにより、Marangoni 対流を液滴界面に沿って発生させることができれば、液滴内部に循環流が発生し、液滴を自発的に運動させることができる。さらに Marangoni 効果に化学反応を伴わせると、環境応答性機能を液滴に与えることができる。最近の我々の研究により、緩衝溶液中に DEHPA を含んだ油滴を生成すると、油滴が自発的に運動することが分かった<sup>1)</sup>。その運動は基板の種類に依存せずかつ環境媒体の pH の値に応答して運動の有無が制御できる。本研究では、液滴運動に及ぼす環境中の pH の影響を詳細に調べ、実験から得られた物性値を用いて、不安定性の発生条件の検証を行った。

### 【結果と考察】

DEHPA を 0.1M 含んだニトロベンゼン溶液と水の液液系における界面張力は、pH が 4 を超えると、20 mN/m から 3 mN/m に急激に減少し、その後一定値に落ち着く(Fig. 1)。これは pH の増加に伴い、DEHPA の脱プロトン化が進行し、界面活性が向上するからである。

1 μL の液滴をリン酸塩緩衝液 (pH7.41) 中に生成したときの様子を Fig. 2 に示す。油滴は不規則に運動し、運動中、油滴から絶えず物質が噴出していることが分かった。これは、脱プロトン化した DEHPA が濃縮した物質と考えられ、屈折率の違いにより、視認できる。運動中油滴は球形を保ち、カメラの分解能の範囲において油滴の変形などは観測されなかつた。同様の運動はホウ酸塩 (pH9.18) および炭酸塩 (pH10.01) 緩衝液中でも観測されたが、シウ酸塩 (pH1.68)、フタル酸塩 (pH4.01) 緩衝液中では油滴は全く動かなかつた。注意すべきことは、運動が発生した緩衝溶液と同じ pH を持つ NaOH 溶液中で油滴を生成しても、自発的な運動は全く観測されなかつた点である。Marangoni 応力 ( $\text{grad } \gamma = M \text{ grad } \Gamma$ , ここで  $\gamma$  は界面張力,  $\Gamma$  は界面濃度,  $M = |\text{d}\gamma/\text{d}\Gamma|$  は系の Marangoni 係数) によって液滴内外に軸対称な流れ場が発生すると仮定し、また界面活性物質の界面濃度のダイナミクスを、脱着過程を考慮に入れた移流拡散方程式によって表わされると仮定すると、不安定性の発生条件は次式となる<sup>2)</sup>。

$$\Gamma_0 M > \frac{3}{2} k R \eta. \quad (1)$$

ここで  $\Gamma_0$  は界面活性剤の平衡界面濃度,  $k$  は脱着速度定数,  $R$  は油滴の半径,  $\eta$  は油滴内外の粘性に関する因子を表す。Marangoni 効果による界面活性剤の供給量が、脱着による消費量を上回ると、静止した状態が不安定になり、最終的に液滴は動き出す。各緩衝液において、理論の検証を行うと、フタル酸塩以外はすべて判定条件を満足していた。

### 【参考文献】

- (1) T. Ban, C&I Commun, 2012, 37, 25
- (2) S. Thutupalli, New J. Phys., 2011, 13, 073021.

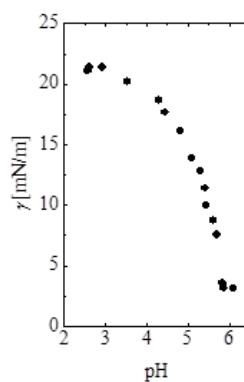


Fig. 1 Effect of pH on equilibrium interfacial tension in the nitrobenzene containing 0.1M DEHPA/water

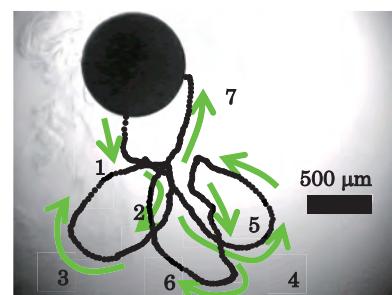


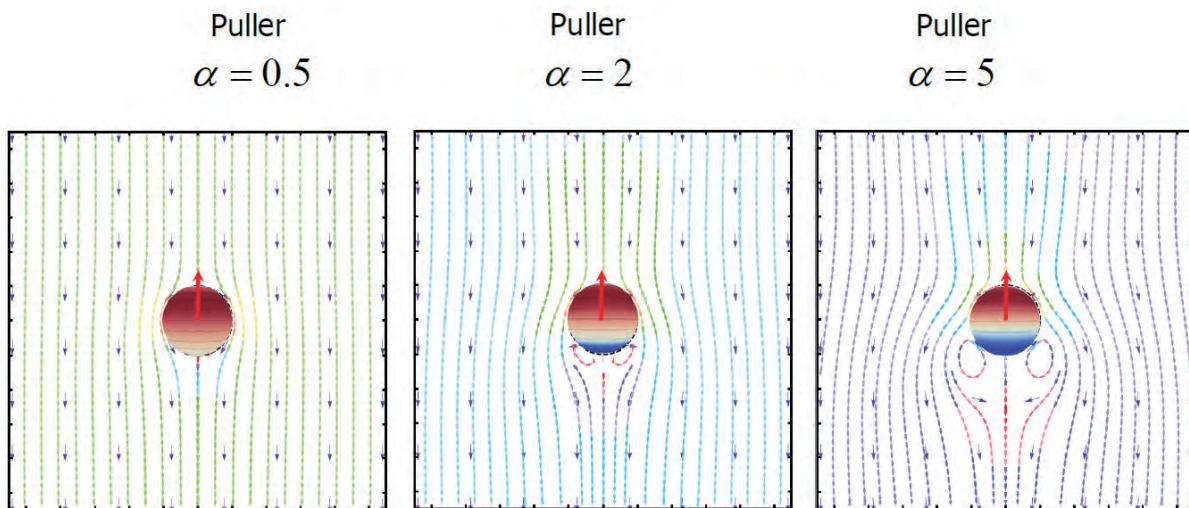
Fig. 2 Typical behavior of droplet containing DEHPA. Time passes with increasing the number in the figure.

## Simulations of self-propelled particles with fully resolved hydrodynamics

(Kyoto University) John Molina and Ryoichi Yamamoto

**[Introduction]** The smooth profile method (SPM) method [1,2] developed for the direct numerical simulation (DNS) of colloidal dispersions has been successfully used to study various dynamical problems of particle dispersions, such as diffusion, sedimentation, rheology, and electrophoresis. We present a new extension that allows for the description of self-propelled particles, which move due to the generation of a slip velocity at the particle/fluid interface. The "squirmer" model used for the self-propelled particles, originally introduced by Blake[3], has been widely adopted to study the collective behavior of microorganisms [4,5], but so far numerical studies have provided only a limited description of the hydrodynamics (two-body interactions, zero Reynolds number, simple solvent, etc.).

**[Results & Discussions]** The new method presented here allows one to fully resolve both the hydrodynamic interactions among the self-propelled particles as well as the hydrodynamics of the host fluid [6]. Preliminary results calculated for a single swimmer shown below clearly support the validity of the present method. Dynamical properties of many swimmer dispersions will be presented.



**Fig. 1** Computed stream lines around a single puller, neutral, and pusher swimmer.

### [References]

- [1] Y. Nakayama, K. Kim and RY, EPJE, 26, 361-368 (2008)
- [2] KAPSEL website, <http://www-tph.cheme.kyoto-u.ac.jp/kapsel/>
- [3] J.R. Blake, JFM, 46, 199-208 (1971)
- [4] T. Ishikawa and T.J. Pedley, JFM, 588, 437-462 (2007)
- [5] T. Ishikawa and T.J. Pedley, JFM, 588, 399-435 (2007)
- [6] J. Molina, Y. Nakayama, and RY, preprint.

## 力生成する細胞（骨格）が示す非平衡揺らぎの統計分布

(九州大学 理学研究院) 水野 大介

### 【はじめに】

細胞内部は、熱的な揺らぎよりもはるかに大きな非熱的な揺動力が絶えず生成して散逸しているために、典型的な非平衡状態にある。ここで、非熱的な揺動力とは、例えばモーターたんぱく質が ATP を加水分解して得たエネルギーを利用して生み出す非平衡力のことを指す。平衡媒質の熱揺らぎを解析する従来のマイクロレオロジーでは、揺動散逸定理を用いて揺らぎの 2 次のモーメント（パワースペクトルや平均 2 乗変位）から周囲媒質の力学特性が求められてきた。これは熱平衡状態にある均質な連続体中におかれた球状粒子に加わる揺動力はガウス分布に従うことが期待されるために、分布の形状まで議論する必要がなかったことも一因であると考えられる。

### 【結果と考察】

これまで我々は、細胞（骨格）内部において生じている非平衡揺らぎに関する限り、従来のマイクロレオロジー法と同様に揺らぎの 2 次モーメントを求め、その値が揺動散逸定理を破っている度合いを系の非平衡の程度として定義して使用してきた[1-3]。例えばプローブ粒子に直接エネルギーが注入される单一粒子非平衡系の場合（例えば光トラップやプローブ粒子に付着したモーターたんぱく質によりプローブ粒子が駆動される場合）には、非熱的な揺らぎの 2 次のモーメントから直接注入されたエネルギーのスペクトルを求める方法論が発見されている[4]。しかしながら、細胞（骨格）中の非熱的揺らぎは、媒質中の各所で自発的に生じた駆動が連続弾性体中を伝搬してプローブ粒子に伝えられているために、このことを考慮した理論モデルを構築する必要がある。また平衡状態とは異なり、非平衡状態における揺らぎの駆動力はガウス分布することを期待する理由もないために（事実モーターたんぱく質による力生成は最も単純な 1 分子系では指数分布をする）、揺らぎの分布形状を解析することで系の非平衡動力学に関するより詳細な情報が得られる可能性がある[5]。

細胞（骨格）中における非平衡揺動力は大雑把に距離の 2 乗の逆数に比例して系を駆動する。これは重力と同様の距離依存性のために、細胞骨格中における非平衡揺らぎと、宇宙空間における重力の揺らぎ（分布）との間にはアナロジーが成立する。そのため我々は細胞（骨格）内で観測される非熱的な揺らぎは、1) 力生成体の大数性、および 2) プローブ粒子の有限サイズ効果のために truncate されたレビ分布として理解できると考えている。当日はこの考え方について、1) 揺らぎの 2 次のモーメントを利用した通常のマイクロレオロジー解析、および、2) より高次のモーメントを含めた分布の形状全体の解析結果を紹介し、細胞（骨格）中で生じている非平衡な動力学を解釈したい。

### 【参考文献】

- [1] D. Mizuno *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 168102 (2009).
- [2] D. Mizuno *et al.*, Macromolecules **41**, 7194 (2008).
- [3] D. Mizuno *et al.*, Science **315**, 370 (2007).
- [4] T. Harada, and S. Sasa, Phys. Rev. Lett. **95**, 130602 (2005).
- [5] T. Toyota *et al.*, Soft Matter **7**, 3234 (2011).

## 基板上で自発運動する棒状タンパクの示す渦格子生成

(愛知教育大学) 住野 豊

### 【はじめに】

動物の群れ、人込み、自動車の渋滞あるいは細胞の集合体など、自ら動きまわる能動的な要素の集合体は様々なスケールで我々の身近に存在している。このような能動的な要素は駆動に至る内部状態が存在することから、集団の振る舞いは個々の系に応じて変化するとも考えられるが、群れ運動の様子など一見するとある種の普遍的振る舞いが期待される。そこで自ら動き回る能動的な要素の集合体を統一的に理解しようとする試みが盛んである。なかでも単純な数理モデルの一つが Vicsek モデル<sup>(1)</sup>である。このモデルは、密度による集団運動の不連続な転移など様々な興味深い示唆も得られている<sup>(2)</sup>。一方これらの理論の進展に対比し、実験での検証は立ち遅れている。このような背景の下、我々は基板上に吸着した分子モーターであるダイニンにより駆動される、微小管の集団挙動を観察した<sup>(3)</sup>。

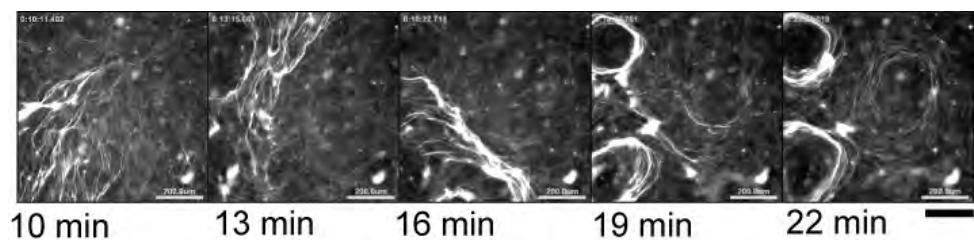
### 【結果と考察】

このような系で微小管多量を用い実験を行うと図に示すように時間とともに渦を形成した。更にこの渦は基板上を全て覆いつくしており格子を形成していた。この結果は、以前に報告されている理論的予測や、Schaller らの報告とも大きく異なるものである。

この集団挙動を理解するためまず微小管間の相互作用を観察した。すると微小管は衝突時に排除体積の効果により運動の向きが平行か反平行に揃うことが見出された。更に单一の微小管の運動特性解析すると、微小管の軌跡は曲率に長時間の相関をもつことが見出された。これら実験結果より見出された特性を取り入れたモデルが以下の式であらわされる：

$$\frac{d\mathbf{x}_i}{dt} = \bar{v}(\mathbf{e}_x \cos \theta_i + \mathbf{e}_y \sin \theta_i), \quad \frac{d\theta_i}{dt} = \omega_i + \frac{\alpha}{n_i(t)} \sum_{j \sim i} \sin(2(\theta_j - \theta_i)), \quad \frac{d\omega_i}{dt} = -\frac{1}{\tau}(\omega_i - \bar{\omega}) + \xi(t).$$

このモデルを用い、実験で測定した実験系の値から得られるパラメータを用いて数値計算を行うと渦格子の生成が再現された。また相関時間  $\tau$  が大きい時、密度上昇に伴いは無秩序状態から、渦格子状態への転移が生じることが見出された。以上の結果は、局所的で単純な衝突相互作用であっても、運動方向の揃いの有限時間相関により結晶のような周期構造を生み出す点で興味深い。また、方程式の上では有色ノイズ  $\omega$  は時間的に緩和する粒子の内部状態を考えることもできる。これは、より一般的な系、つまり動物集団や人間集団の集団運動を考える上で内部状態の取り扱いの一手法としても興味深いと考えられる。



### 【参考文献】

- (1) T. Vicsek, et al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1226-1229 (1995).
- (2) G. Grégoire and H. Chaté ,*Phys. Rev. Lett.* **92**, 025702 (2004).
- (3) Y. Sumino, K. H. Nagai, et al. , *Nature* **483**, 448-452 (2012).

## モデル細胞における膜上二相分離と内包溶液の水性二相分離

(九大院理) 柳澤 実穂

### 【はじめに】

細胞は、主に脂質からなる膜で覆われたメゾスケール空間を多量の生体高分子で満たしている。この構成分子は多様であり、各々の機能に適した空間配置となるように時空間制御されている。こうした制御機構を理解する上で、近年「相分離」が着目されている。例えば、細胞膜上では脂質ラフトと呼ばれるナノドメインが形成され、また細胞内においても特定分子を分配・分泌する際にドメイン小胞が現れる。こうした細胞サイズにおける生体高分子の時空間パターンとその制御機構を解明するために、脂質のみからなるシンプルなモデル細胞に糖脂質モデルや生体ゲルを添加し、そこで現れるパターン形成について解析した[1-3]。

### 【結果と考察】

はじめに、細胞膜に形成されるナノサイズの脂質ラフトドメインに着目する。ゾル-ゲル転移点が異なるリン脂質にコレステロールを混合したモデル細胞膜では、温度低下に伴う液-液相分離が起こる。この系は、相分離界面に働く線張力の寄与が最も支配的であるため、界面最小となる1つの大きなドメインが最安定構造であり、ラフトのようなミクロドメインは形成されない[1]。そこで我々は、ラフトに局在する糖鎖脂質モデルとして、親水性高分子（ポリエチレングリコール；PEG）が結合した脂質を添加する実験を行った。その結果、PEG 脂質の濃度がある閾値を超えると、PEG 間の立体斥力が支配的となり、1つの大きなドメインからラフトのような小さなミクロドメインへと不連続転移することを見出した[2]。この結果から、細胞のラフト形成においても糖鎖脂質の局在が重要な役割を果たすことを示した。

つぎに、高粘性流体を含む細胞モデルとして、PEG-ゼラチン水溶液をモデル細胞に内包する実験を行った。この高分子混合系は、温度低下に伴って PEG 相とゼラチン相への液-液相分離と、ゼラチンのゲル化という2つの転移現象を示す[3]。相分離点とゲル化点の大小関係は組成に依存するが、今回はゲル化点よりも相分離点が上となる条件で実験を行った。相分離後期過程では、小さなゼラチンのドメインが互いに衝突合体して成長する。一般に、衝突合体によるドメインのサイズ成長則は時間の  $1/3$  乗に従うことが知られている。我々の系においても、直径が  $100\mu\text{m}$  以上の大きなモデル細胞では  $1/3$  の幕乗則に従うことがわかった。しかし、空間サイズが  $50\mu\text{m}$  以下になると、幕が1程度まで大きくなる現象が観測された。また、温度をゲル化点以下にすると、ゼラチン相がゲル化することでドメインのサイズ成長はトラップされる。この時、膜界面に PEG 相が局在する時には正の曲率を、ゲル化したゼラチン相が局在する時にはほぼゼロの曲率をとるように膜変形し、さらにそれらの曲率は細胞サイズにも依存することが分かってきた。これらの結果についても報告したい。

### 【参考文献】

- [1] M. Yanagisawa, et al., 2007 *Biophys. J.*, 92:115.
- [2] M. Yanagisawa, et al., 2012, *Soft matter*, 8:488.
- [3] T. Nezu and H. Maeda, 1991, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 64:1618.

## 紐状分子の非平衡ダイナミクス：張力伝播と大変形

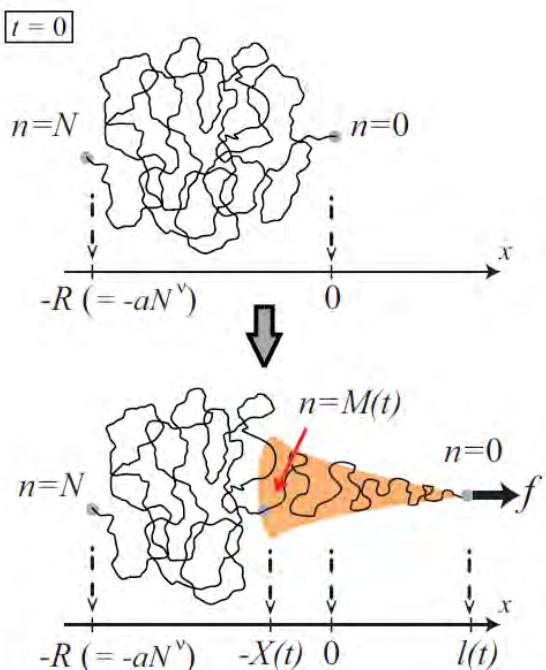
(九大・物理) 坂上 貴洋

### 【はじめに】

溶液中にあるランダムコイル状の高分子鎖の一端を掴み、一定の力で引っ張り始めると何がおこるであろうか？力が弱い時は単純で、鎖はあまり変形することなく、Stokes の摩擦則に従い、一定の速度で動く。しかし、長い高分子鎖に於いては、この線形応答領域は非常に狭く、典型的な場合には、サブピコニュートンの力で既に破綻する。本発表では、強い力で引っ張った場合に見られる非線形・非平衡ダイナミクスについて、特に、鎖に沿っての張力の伝播とそれに伴う大変形という視点から議論を行う。

### 【結果と考察】

右図に、状況の概略図を示す。強い力で引っ張り始めると、鎖全体は一度に応答できずに、初期には、駆動点近傍のみが局所的に応答する。この応答領域（右図で影のついた部分）は、鎖に沿っての張力の伝播を通じて、順次後方に広がっていき、それに伴い鎖は大きく変形しながら伸張していく。この過渡的過程を記述する動的スケーリング則を基軸に、その物理的な理解と、いくつかの現象への応用を試みる。また、これまでに得られている結果の中で、まだ十分な理解が出来ていない点について、問題提起をしたい。



### 【参考文献】

- (1) T. Sakaue, Phys. Rev. E, vol. 76, 021803 (2007).
- (2) T. Sakaue, Phys. Rev. E, vol. 81, 041808 (2010).
- (3) T. Saito and T. Sakaue, Eur. Phys. J. E, vol. 34, 135 (2011).
- (4) T. Saito and T. Sakaue, Phys. Rev. E, vol. 85, 061803 (2012).
- (5) T. Sakaue, T. Saito and H. Wada, Phys. Rev. E, vol. 86, 011804 (2012).
- (6) 坂上貴洋、齋藤拓也、日本物理学会誌 掲載予定 (2012年10月号: 最近の研究から)