

柔らかいポテンシャルにおける多彩な結晶相

(筑波大学 数理物質科学科物理学専攻) 池田 晴國, 宮崎州正

【はじめに】

分子や原子もしくは高分子等が相互作用する多粒子系が集って秩序立った構造を形成する現象は自己組織化と呼ばれる。最も単純な例としては結晶化が、やや複雑な例としてはブロック共重合高分子の相転移やDNAの螺旋構造の形成等、物理や化学生物学の垣根を越えて現象は多岐に渡る。

あるポテンシャルで相互作用する系がどのように自己組織化するのかという問題は理論、応用上極めて重要であり活発に研究がなされて来た。そのような中で斥力が有限で粒子同士の重なりを許す「柔らかい相互作用系」が近年注目を集めている。

これらのポテンシャルは等方的かつ斥力のみの単純な関数であるにもかかわらず特異な熱力学的相図と、多様な結晶相を示すことが知られている。中でも特徴的な現象として、結晶相から液体相へのリエントラント転移と結晶相におけるクラスター相の出現がある。リエントラント転移とは温度を固定し密度を増加させていくと一度結晶化した後に再度融解する現象である。一方でクラスター相とは結晶の密度を増加させていった際に、格子定数は変化せずに一つの結晶位置に複数の粒子が重なってしまう現象である。これらは従来の固い短距離相互作用型のポテンシャルでは見られないものであり、柔らかいポテンシャルの特異性を示す一例となっている。

Likos等は平均場的な解析によってポテンシャルのフーリエ変換が正であれば高密度で液体となるリエントラント転移を起し、負の領域があればリエントラント転移は起きずクラスター相が出現することを予想した(1)。この判定条件は平均場に基づくものであり、当然現実にはより複雑な振る舞いを示すことが予想される。

【結果と考察】

我々は柔らかいポテンシャルに表れる多彩な結晶相を調べる為にまたLikos達の判定条件を現実の系で検証する為に一般化されたHertzianポテンシャル(2)と呼ばれる模型を用いて数値実験を行った。このポテンシャルは多彩な結晶相を示すことが知られている。またポテンシャルに含まれるパラメーターを変えることによってポテンシャルのフーリエ変換が正の値を取るものから負の値を取るものへと系統的に変化させることが出来る。

数値実験の結果、高密度では確かにLikos等の予想が正しいことが分かった。しかし低密度での相図はリエントラント転移と結晶化を繰り返す複雑なものとなった。また、数値実験の結果、以前に知られていたよりもはるかに多様な結晶相が表われることが明らかになった。

【参考文献】

- (1) C.N. Likos et al, *Physical Review E*, 63, 031206(2001)
- (2) W.L. Miller et al, *Soft Matter* 7, 16, 7552–7559(2010)

異種欠陥を伴うネマチックコロイドの粒子間相互作用

(九大院理) 井崎 邦義、桴海 文吾、岩下 靖孝、木村 康之

【はじめに】

ミクロンサイズの粒子をネマチック液晶中に分散すると、粒子が液晶の配向秩序を乱すために、粒子近傍に配向欠陥が誘起され、その結果として粒子間に液晶の弾性歪みを介した長距離かつ異方的な力が働く。この際、生成する欠陥の形態は、粒子表面での液晶分子の配向方向に依存する。垂直配向の場合は、dipole (D) 型粒子(図 1(a)) や Saturn ring (S) 型粒子(図 1(b)) を形成し、水平配向の場合は planar quadrupole (P) 型粒子(図 1(c)) を形成する。さらに、粒子間力も欠陥形態に依存すると考えられ、理論的、実験的研究が進んでいる。[1,2]

【結果と考察】

本研究では、D,S,P 型粒子間に働く力を様々な組み合わせで測定した。測定には 2 ビーム光ピンセットを用いた。その結果、図 2 に示すような配置では、いずれの粒子間力 F も遠距離では引力、近距離では斥力的成分が現れることがわかった。また、遠距離では静電アナロジーが成り立ち、D-D 型粒子間に働く力は粒子間距離 R に対して R^{-4} に、D-P,D-S 型粒子間の場合は R^{-5} に、S-P 型粒子間の場合は R^{-6} に比例し、D 型粒子は液晶中で双極子として、S,P 型粒子は四重極子として振る舞うことが確認された。また、それぞれの粒子間力から S 型および P 型粒子の四重極子モーメント Q_s, Q_p を求め、理論値と比較した。

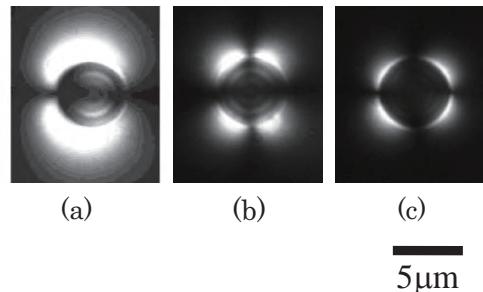


図 1. 液晶中のコロイド粒子の偏光顕微鏡像。

- (a)dipole 型粒子.
- (b)saturn ring 型粒子.
- (c)planar quadrupole 型粒子.

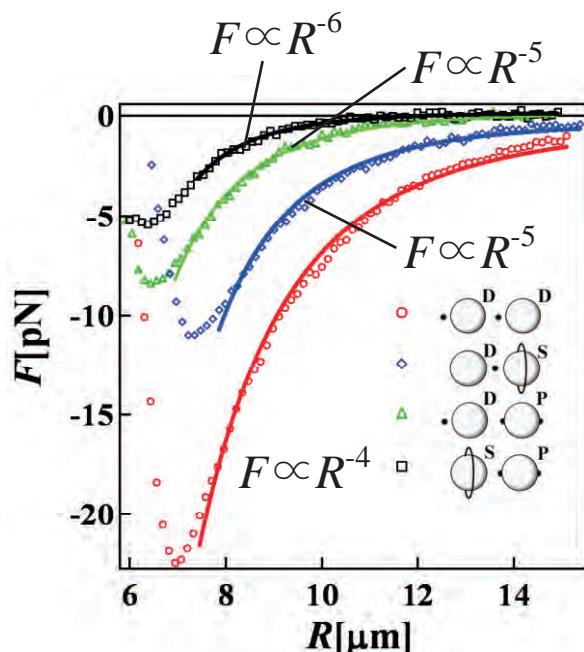


図 2. 粒子間力 F の粒子間距離 R 依存性。実線は R のべき関数による最適あてはめ曲線を表わす。

【参考文献】

- [1] V. M. Pergamenshchik, V. A. Uzunova, Cond. Matter Phys. **13**, 33602 (2010).
- [2] T. Kishita, N. Kondo, K. Takahashi, M. Ichikawa, J.-I. Fukuda, and Y. Kimura, Phys. Rev. E **84**, 021704 (2011).

ヤヌス粒子の 2 次元分散系における凝集構造

(九大院理) 岩下靖孝、木村康之

【はじめに】

通常の等方的なコロイド粒子の凝集に関しては、これまでに様々な研究がなされ、その機構が解明されている。例えばパーコレーション転移、相互作用の距離と液体・結晶相の関係、近距離引力・長距離斥力相互作用による紐状凝集構造などが挙げられる。一方で粒子自体が異方性を持つ系では、近年様々な興味深い現象が報告されているが(cf. [1])、その物理に関する研究例はまだ少ない。そこで我々は最も単純な異方性コロイド粒子であるヤヌス粒子の凝集現象に関し研究を行った。

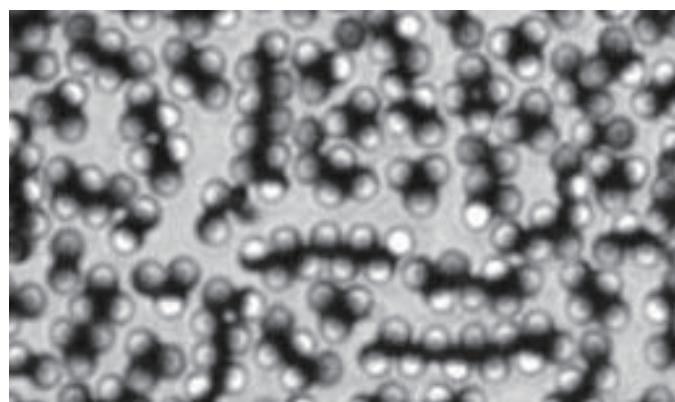
ヤヌス粒子とは、1つのコロイド粒子が物性の異なる2つの部分からなるものである。その凝集構造に関しては、電場による直鎖構造の形成、自己組織化によるカゴメ格子の形成[1]など幾つかの成果が報告されている。今回我々は特にヤヌス粒子の2次元凝集キネティクスに関する実験を行った。その結果、試料内で粒子の異方的な相互作用を可逆的に制御し、分散・凝集過程を直接観察することに成功した。

【結果と考察】

分散媒として、水 - 2,6-Lutidine 臨界溶液を用いた。この溶液は室温付近で LCST 型の相分離を示し、低温側から臨界点近傍に昇温することで同種粒子間に臨界カシミア力と呼ばれる引力を誘起できる。ヤヌス粒子としては、シリカ粒子の一部に金属(主に金)を蒸着し、金属面をイオン性チオールで保護したもの用いた。この粒子の金属面間には強い van der Waals 引力が働くが、一方で表面のチオールによる静電斥力も働く。図は室温においてこの相互作用により形成されたクラスターの例である。臨界点近傍では臨界カシミア効果により引力が増大し、クラスターの成長や構造の変化が観察された。特に粒径が小さい場合、ヤヌス構造を反映した特有の分散・凝集転移が現れた。

【参考文献】

- [1] Q. Chen et al., *Langmuir*, 28, 12226 (2012)



図：ヤヌス粒子の凝集構造。金面(黒い方)同士に引力が働いている。粒径 3.0 μm。

ゲルの体積相転移における強い選択性のある添加物の効果

京大理 植松祐輝、荒木武昭

Effects of strongly selective additive on volume phase transition in gels

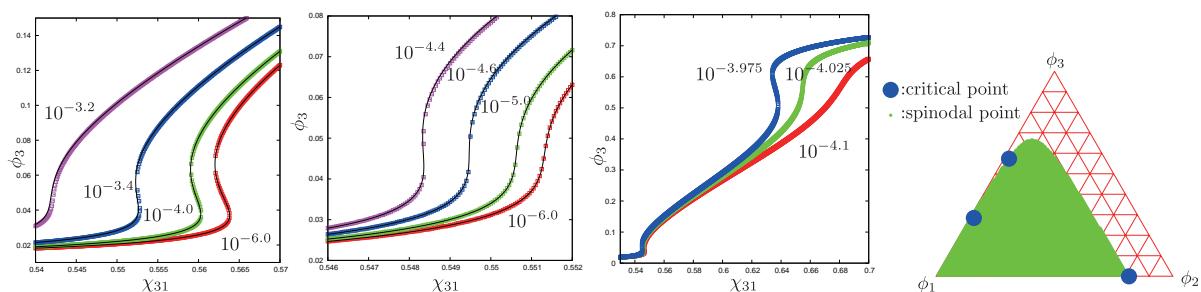
Department of physics, Kyoto University

Yuki Uematsu, Takeaki Araki

いくつかの先行研究にある混合溶媒中のゲルの膨潤[1]を「添加物」という視点から眺めたい。単一溶媒中のゲルの膨潤は温度のような外的条件を変えることで体積相転移を起こす場合と起こさない場合がある。このような系に添加物を加えた時に転移点近傍の膨潤挙動がどのように変化するかを数値的に調べた。一方、混合溶媒中のゲルの膨潤は平均場理論により調べられているが、このモデルを希薄極限、臨界点近傍に限ることで、解析的に解けるモデルを考案し、上の数値計算の結果を説明することが出来た。

また、転移点より遠くでは数値計算によって、二段階転移が起こりうることを発見した。これは3成分系特有の不安定性[2]によるものであることが示唆される。このメカニズムで起こるゲルの体積相転移は実験的にも全く、言及している研究はない。

使用しているパラメーター等、若干議論の余地は残されているが、この理論で説明できそうな実験も多くあり、特に新しい体積相転移のメカニズムについては面白いと考えている。



左から反ゲル、親ゲルの添加物を入れたときの膨潤曲線の変化。親ゲル添加物のときの二段階転移の現れと、そのときの3成分三角相図。

[1] V. Vasilevskaya, et al. Polym. Sci. U.S.S.R. **31**, 784 (1989)

[2] R. Scott, J. Chem. Phys. **17**, 268 (1949).

塩添加した液晶 - 水滴分散系の配向場の電場・塩濃度依存性

(京大院理) 内田隆之、荒木武昭、小貫明

【はじめに】

最近、ネマチック液晶中に分散したコロイドの自己組織化現象に注目が集まっている。液晶配向場はコロイドの表面アンカリング効果により歪められ、その程度が大きいと周囲に位相欠陥が生じ、それによる引力相互作用により、様々な自己組織化構造をとりうる(1)。また、電荷をもった粒子をネマチック液晶中に分散させることで、表面効果とは異なる、長距離的な相互作用による新しいアンカリング効果が生じる(2)。これは、コロイド周囲のアンカリングを、ひいては自己組織化構造を電気的に制御できる可能性を示すが、コロイド表面の電気的性質を化学的手法により制御することは容易でない。そこで我々は、コロイド周囲の配向場を制御するために、次の系を提案する：「塩を添加した、ネマチック液晶 - 水滴分散系」。系は平板コンデンサに挟まれており、液晶は極板垂直に一様配向しているとしよう。親水性の塩を添加して系に電場を印加する。我々はこのときの平衡状態を、Landau-de Gennes の自由エネルギーによる Euler-Lagrange 方程式、及び Poisson-Boltzmann 方程式を数値的に解くことにより求め、水滴周囲の配向場プロファイルを求める。水滴の界面張力が大きく、水滴の変形は起こらないとした。また、水滴内でのイオンの緩和は十分早いとした。また、円筒座標系 (ρ, φ, z) におけるテンソルオーダーパラメータ \mathbf{Q} を用いる。

【結果と考察】

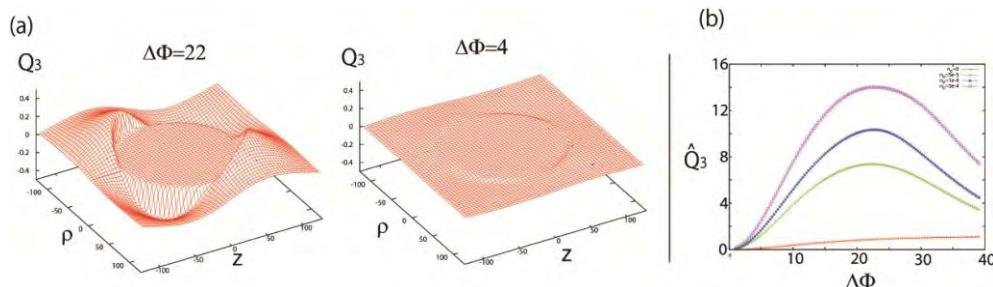


図 1 (a)電場を印加したときの、 $Q_3(\propto n_p n_z)$ のプロファイル。(b) $\hat{Q}_3 = \sum_{z=\rho} Q_3$ の、電場依存性。

まず、水滴表面でのアンカリングがない場合を考える。このとき、水滴周囲の液晶は z 方向に一様配向している。親水性塩を添加し、電場を印加する。外場下においては、水滴内のイオンの分布が非一様になり、その結果として電気双極子が引き起こされる。この双極子は長距離的に弱いホメオトロピックアンカリングを誘起させる。図 1(a)は電場を印加したときの一様配向からのずれを表す。塩の濃度または電場の大きさが増加すると、水滴周囲の配向場はより大きく歪められる。また図 1(b)において、歪みの大きさは印加電場の大きさについて最大値を持っている。これは、電場が大きくなるとイオン極板付近に局在し、電場を遮蔽するためである。当日は、水滴表面でのアンカリングも考慮した結果を発表する予定である。

【参考文献】

- (1)H. Stark, Phys. Rep. 351, 387-474 (2001)
- (2)K. Tojo, A. Furukawa, T. Araki, A. Onuki, Eur. Phys. J. E 30, 55-64 (2009)

高分子鎖によって誘起される油中水滴型ドロップレットの形状変化

(山口大院理工) 高木彬生、浦上直人、山本隆
(東北大院理) 今井正幸

【はじめに】

水・油・界面活性剤の3成分系において形成される油中水滴型ドロップレットに、水溶性高分子鎖を加えると、高分子鎖はドロップレット内部に入る。その結果、ドロップレットの形状が球状から棒状に変化することが実験的に観察されている(1)。これまで、我々は、分子動力学シミュレーションを行うことで、ドロップレットの形状変化メカニズムを調べ、界面活性剤と高分子鎖間の相互作用が重要であることを明らかにしてきた(2)。今回の研究では、より実験結果を詳細に再現するように粒子間相互作用パラメータを変更し、高分子鎖数の増加によるドロップレットの形状変化を調べた。

【シミュレーション方法】

水・油・界面活性剤の3成分系において、水、油を1粒子とし、界面活性剤は親水基を1粒子、疎水基を3粒子としてモデル化した。高分子鎖は親水性粒子のみ10モノマーの1本鎖とした。油は3700粒子、界面活性剤は300分子(1200粒子)とした。水、高分子鎖については、合計粒子数を600と一定に保ち、高分子鎖の本数を変化させた。これまでには、界面活性剤と高分子鎖間の引力相互作用のみを変更してきたが、今回は、水と高分子鎖間の引力相互作用も変更し、温度一定、圧力一定の条件でシミュレーションを行った。

【結果と考察】

高分子鎖数が少ない5本の場合は、Fig. 1 (a)に示したように、複数の球状ドロップレットを形成した。高分子鎖数を増やすと、球状と棒状のドロップレットが形成された(Fig. 1 (b))。高分子鎖数を30まで増やすと、ドロップレット数は減少し、棒状ドロップレットが長く伸びた紐状のドロップ(Fig. 1 (c))が観察された。さらに、45まで高分子鎖数を増やすと、紐状ドロップレットが融合した枝分かれ構造(Fig. 1 (d))も確認することができた。この構造は、実験で観察されているネットワーク構造に近いと言える。以上の結果から、高分子鎖数の増加にともない、球状、棒状、紐状、枝分かれ構造(ネットワーク構造)へと変化する結果を得た。今回のシミュレーションでは、水と高分子鎖間の相互作用を変更にともない、これまで得られなかった紐状や枝分かれ構造を得ることができ、より実験結果に近い状態を再現できたと言える。

【参考文献】

- (1) K. Nakaya, *et al.*, *Europhys. Lett.* 2005, 71, 494-500.
- (2) T. Kurokawa, *et al.*, *Soft matter*, 2011, 7, 7504-7510.

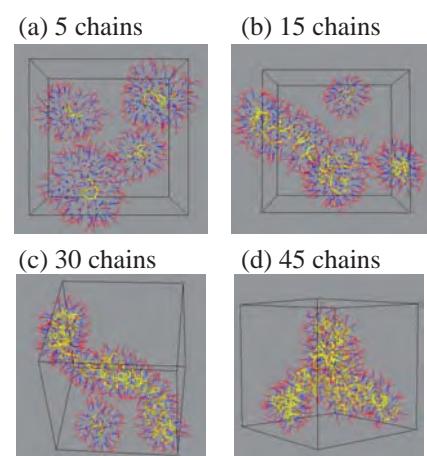


Fig. 1 高分子鎖数の変化によるドロップレットの形状変化。高分子鎖数は、それぞれ(a) 5 本、(b) 15 本、(c) 30 本、(d) 45 本。

液晶エラストマーの伸長による組織変化と配向記憶

(京大院工) 檜垣温子、○浦山健治、瀧川敏算

【はじめに】液晶エラストマー(LCE)は、ゴム弾性と液晶性のカップリングにより、マクロな変形と分子配向が強く相関するというユニークな特徴をもつソフトマテリアルである。ランダム配向のポリドメインネマチックエラストマー(PNE)を伸長すると、伸長方向に巨視的なダイレクターをもつモノドメイン状態に転移するポリドメイン-モノドメイン(PM)転移が起こることが知られている。我々は、等方(I)相で架橋したネマチック(N)相に冷却して得られるPNE(I-PNE)と、ポリドメインのN相で架橋して得られるPNE(N-PNE)のPM転移過程の応力-ひずみ挙動が大きく異なることを実験的に明らかにした¹⁾。観察結果は、内田による理論的予測²⁾と定性的に一致していた。本研究は、PM転移過程の組織変化に着目し、液晶配向の記憶効果が転移挙動に及ぼす影響について調べた³⁾。

【実験】側鎖型PNEは、液晶性モノアクリレートモノマーとジアクリレート架橋剤の混合物の光開始ラジカル重合により作製した。液晶モノマーがN相を示す温度(45°C)およびI相(90°C)を示す温度で光重合を行い、それぞれN-PNEとI-PNE試料を得た。伸長は60°C(N相)で行い、各ひずみ(ϵ)の平衡状態で、組織の観察、赤外二色測定および張力測定を行った。

【結果と考察】液晶の配向オーダーパラメータ(S)は、I-PNEでは約5kPaの一定応力で急激に増加しモノドメイン状態に達するのに対し、N-PNEでは応力とともに徐々に増加する挙動が観察された。伸長前のI-PNEはサブマイクロスケールで均一なポリドメイン構造であるのに対し、N-PNEのポリドメイン構造は架橋前とほぼ同じシュリーレン組織を示した。十分大きなひずみでは両試料の外観は透明になり S がほぼ一定値となったが、偏光顕微鏡観察ではI-PNEでは均一なモノドメイン組織がみられるのに対し、N-PNEでは $\epsilon=1$ まで伸長しても伸長前のシュリーレン組織の影響がみられた。また、N-PNEを $\epsilon=1$ まで伸長後ひずみを解放すると、伸長前と細部までほぼ同じ組織が観察され、初期の液晶配向が完全に記憶されていることがわかった。N相での架橋による強い配向記憶はダイレクターの外力に対する回転を阻害し、I相で架橋されたNEのダイレクターは外力に対して容易に回転することがわかった。

(1) Urayama, Kohmon, Kojima, Takigawa, *Macromolecules*, **2009**, 42, 4084. (2) Uchida, *PRE*, **2000**, 62, 5119. (3) Higaki, Urayama, Takigawa, *Macromol. Chem. Phys.*, DOI: 10.1002/macp.201200239.

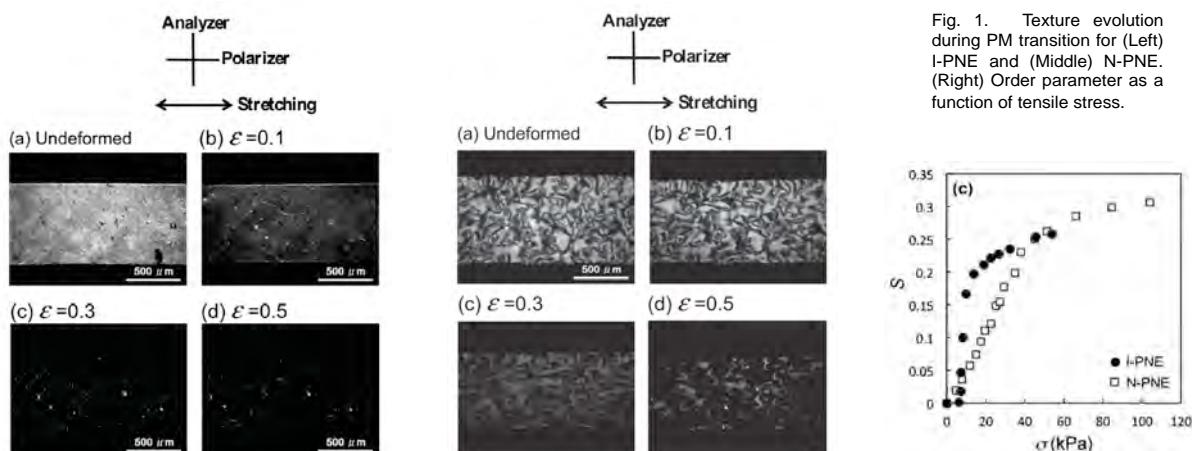


Fig. 1. Texture evolution during PM transition for (Left) I-PNE and (Middle) N-PNE. (Right) Order parameter as a function of tensile stress.

脱タンパク質化天然ゴム表面における細胞接着挙動

(九大院工¹・長岡技科大工²) ○大田敏之¹・松野寿生¹・河原成元²・田中敬二¹

【はじめに】天然ゴム(NR)はポリイソプレン(PI)を主成分とする天然資源由来の高分子材料であり、タイヤや免震装置等の工業製品を始め、幅広く応用されている。NRに非ゴム成分として含まれる脂質やタンパク質は、NRの三次元構造形成に寄与し、優れた機械特性を発現させる。その一方、一部のタンパク質はアレルゲンであり、NRの医用分野における利用を制限する原因ともなっている。近年、NR中のタンパク質の高効率除去法が確立されたことから、NRの医用材料としての応用の促進が期待できる。NRを医用材料として用いる場合、NR表面の構造・物性が生体組織に与える影響を理解することは必要不可欠である。本研究では、NR膜のミクロ構造および物性と細胞接着挙動の相関の解明を目的とし、ゴム膜表面における細胞接着性を評価した。

【実験方法】試料として、タンパク質含有量の異なる3種類のNR(タンパク質含有量の多い順にHANR: high ammonia natural rubber、UDPNR: urea-treated deproteinized natural rubber、PFNR: protein free natural rubber)および合成PIを用いた。各ゴム膜は、トルエン溶液からスピンドル法に基づきガラス基板上に製膜し、室温で24時間真空乾燥した。ゴム膜を足場材料として用い、マウス線維芽細胞L929を310K(37°C)、5%CO₂環境下で培養した。各膜における細胞播種数を5.0×10⁴cells/wellとし、細胞接着性を蛍光顕微鏡観察に基づき評価した。

【結果と考察】Fig. 1は、HANR膜およびPI膜の接着細胞の蛍光顕微鏡像である。蛍光顕微鏡像において、緑色は生細胞を、赤色は死細胞を示す。各膜の膜厚(*d*)は約40 nmである。全ての膜において多くの接着細胞が生存していた。

Fig. 2は、各膜に接着した生細胞および死細胞数である。生細胞数は、膜厚が約60 nmより薄化すると顕著に増加した。またNR膜における生細胞数は、PI膜と比べ増加した。さらに細胞伸展率を評価したところ、タンパク質含有量の少ないNRにおいて伸展した細胞の割合が高く、即ち、良好な細胞接着性が示された。以上の結果から、細胞接着挙動はゴム膜中の非ゴム成分および膜厚に依存し変化することが明らかとなった。ゴム膜のミクロ構造が細胞接着性に与える影響については、当日報告する。

【参考文献】

- (1) S. Kawahara, W. Klinklai, H. Kuroda, and Y. Isono, *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 181-184 (2004).
- (2) O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, and S. Kawahara, *Colloid Polym. Sci.*, **290**, 331-338 (2012).

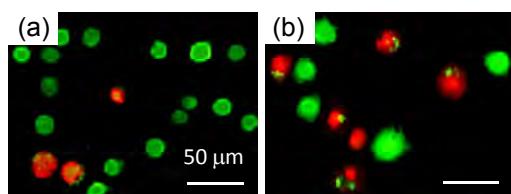


Fig. 1 Fluorescence images of L929 cells adhered on (a) HANR and (b) PI film, respectively.

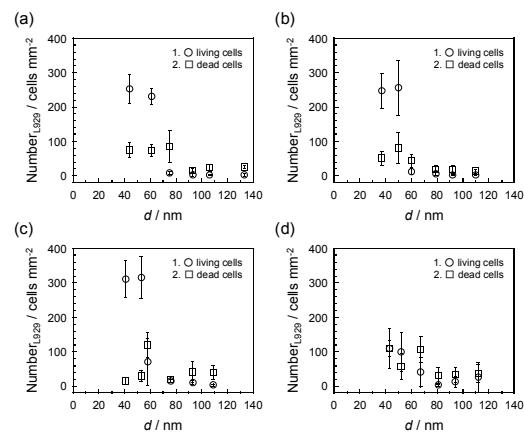


Fig. 2 The number of cells adhered on (a) HANR, (b) UDPNR, (c) PFNR and (d) PI films, respectively. Open circles and squares correspond to the living and dead cells, respectively. The x-axis represents the film thickness.

高分子溶液のゲル化に伴う自発的なパターン形成

(¹九大院理、²佐賀大理工、³広大数理)

岡村香奈¹、柳澤実穂¹、成田貴行²、大西勇³、鶴田昌之¹

【はじめに】

海藻由来の多糖類である κ -カラギーナンは陰イオン性高分子であり、高濃度の金属イオンの添加により、二重らせん構造を架橋点とする強いゲルを形成する。また、これらのゲル化イオン濃度を変化させることによりゲルの強度や等方性、ゲル化温度などをコントロールできることが知られており、特にゲル形成イオンの濃度を増加させた場合では液晶ゲルが形成される。これまでに、 κ -カラギーナン水溶液を毛細管内に閉じ込め、末端からカリウムイオンを一次元的に拡散・反応させると、ゲル中に液晶相と等方相が周期的に生じ、その周期性の解析からリーゼガング現象の一種に分類されることが明らかとなっている[1]。この系では、低分子イオンが κ -カラギーナン溶液中に自由拡散することにより周期的パターンが形成されるため、電場の有無や高分子溶液の粘性がパターン形成に大きな影響を与えることが予想される。そこで我々は、印加電場と高分子溶液の濃度がパターン形成に及ぼす効果について研究を行った。

【結果と考察】

キャピラリ内に閉じ込めた κ -カラギーナン溶液が電場下でゲル化する際に示すパターンを撮影した偏光顕微鏡下画像と、その偏光強度の空間分布 $I(x)$ を図 1 に示す。この偏光強度解析から、得られたパターンは以下を満たすことが明らかとなった。

$$\Delta x_n = p x_n + \text{const.}$$

$$w_n = \alpha x_n + \text{const.}$$

ここで x_n は拡散端から n 番目の縞までの距離、 Δx_n は n 番目の縞と $n+1$ 番目の縞の間の間隔、 w_n は n 番目の縞の幅をそれぞれ示す。これらは低分子系のリーゼガング現象の空間則、バンド幅則と一致する。また、比例係数 p 、 α の印加電場依存性や高分子溶液濃度依存性についても明らかとなったので報告する。

【参考文献】

- [1] T. Narita and M. Tokita : *Langmuir*, 2006, **22**, 349

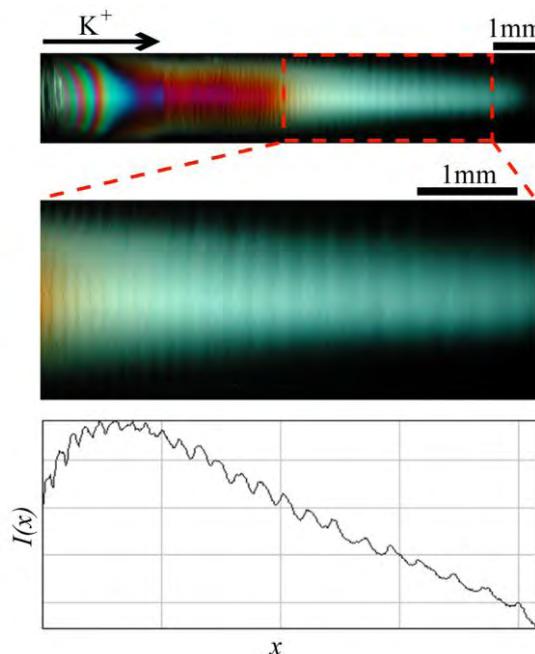


図 1. κ -カラギーナン溶液 (1.0wt%) 中に電場勾配 2.4V/cm を印加し、カリウムイオンを拡散させて得られたパターンの偏光顕微鏡下画像と偏光強度 $I(x)$ の空間分布。

塩基拡散による荷電コロイド結晶歪みのモデル化

名古屋市立大学 奥園 透、豊玉彰子、谷地知大、山中淳平

【はじめに】 荷電コロイドは、電荷、塩濃度、コロイド粒子の体積分率を変化させることにより、結晶化を制御できる(1)。また、pH勾配下(2)あるいは温度勾配下(3)で、一方向に結晶化が進行し、巨大な単結晶を作ることができる。しかし、一方向の塩基拡散によって生じるpH勾配下において得られたコロイド結晶では、拡散方向に沿って長距離におよぶ、結晶格子サイズ(あるいは粒子の体積分率)の不均一が生じる。これらの現象を理解することは、学問的興味のみならず、コロイド結晶の応用的観点からも重要であるが、まだその物理的メカニズムは明らかになっていない。

【結果と考察】 塩基拡散による一方向結晶成長は、拡散物質が弱塩基の場合に起こる。この場合、塩基のコロイド粒子表面での吸着反応により電荷数が変化し、粒子間の静電反発力が大きくなり結晶化する。また、全体が均一な結晶を形成している試料に塩基を一方向拡散させると、結晶が歪むことから、結晶化プロセス自体が結晶歪みに関与している可能性は小さい。

以上を考慮して、粒子密度、イオン濃度、塩基濃度を場の変数として、結晶歪みのプロセスを記述する反応拡散型のモデルを構築した。そのモデル方程式に基づいた数値シミュレーションを行った結果について報告する。シミュレーションの結果は、実験結果と一部異なる部分がある。これを説明するため、コロイド粒子の拡散泳動効果について検討する。

【参考文献】

- (1) J. Yamanaka, et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 5806 (1998).
- (2) J. Yamanaka et al., J. Am. Chem. Soc. **126**, 7156 (2004).
- (3) A. Toyotama et al., J. Am. Chem. Soc. **129**, 3044 (2007).

新規フッ素系キラル剤により誘起されたキラル液晶相の特性評価

(九大総理工¹、九大先導研²) 柿坂康太¹、樋口博紀²、奥村泰志²、菊池裕嗣²

【はじめに】

分子構造にフッ素原子を導入したフッ素系ネマチック液晶は、低粘性であるため高速駆動が可能であり、さらに高い誘電異方性を有しながらも極性不純物を取り込みにくいことから液晶ディスプレイ材料の主流になっている。フッ素原子を液晶分子に導入することで上記のような特性が得られることから、液晶中にねじりを誘起する際に用いられるキラル剤にフッ素を導入することで応答速度の向上、極性不純物による電圧保持率低下の抑制、さらにはフッ素系液晶への高い相溶性が期待される。そこで本研究では、大きなねじり力 (HTP) を有する誘導体が報告されているビナフチル構造を主骨格とした新規含フッ素ビナフチル系キラル剤を含む種々のビナフチル系キラル剤 (Figure 1) を合成し、置換基や分子構造の違いがキラル剤としての特性にどのような影響を与えるかについて検討を行った。

【結果と考察】

合成したキラル剤を任意の割合で母液晶であるフッ素系ネマチック液晶JC-1041XX (JNC Co. Ltd.) に添加し、偏光顕微鏡および紫外可視分光光度計を用いて、各キラル剤のHTPの温度依存性や相溶性、ブルー相の発現温度範囲を調査した。また、比較のために比較的高いHTPを有することで知られるキラル剤ISO-(6OBA)₂を用いて同様の実験を行った。

各キラル剤のHTPの温度依存性をFigure 2に示す。HTPの温度依存性の指標は、温度が1°C変化したときのHTPの変化の度合いを表す。縮環型ビナフチル系キラル剤のHTPの絶対値は大きく、その温度依存性も小さかった。これは縮環部位を有するため分子構造が剛直になったからだと考えられる。Figure 3に縮環部位の炭素数とHTPの関係を示す。炭素鎖が長くなるにつれてHTPは減少した。一般的にビナフチル誘導体において二つのナフタレン環の二面角が90°の際に最もHTPが小さくなることが報告されており、この場合にもその傾向が見られていると考えられる。また、母液晶に対する各キラル剤の相溶性を調べたところ、フッ素を有するビナフチル系キラル剤が最も高い溶解性を示した。さらに、Close-Fを用いて発現させたブルー相はISO-(6OBA)₂を用いた系に比べて温度範囲が約2倍に拡大した。

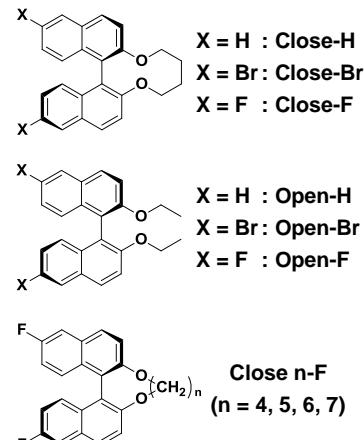


Figure 1. 種々のビナフチル系キラル剤の分子構造

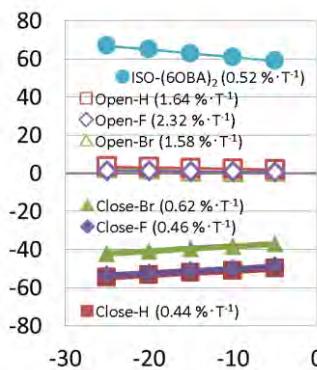


Figure 2. 合成したキラル剤のHTPの温度依存性(括弧内は温度依存性の指標)

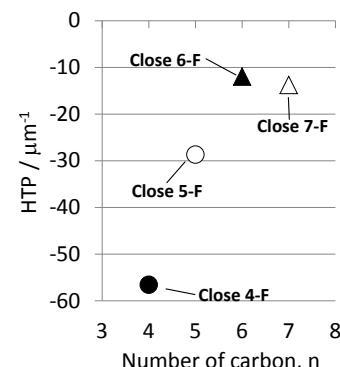


Figure 3. 縮環部位の炭素数とHTPの関係

コレステリック液晶電気対流パターンの形成過程

(九大院理)

○勝田康平, 石橋優作, 岩下靖孝, 木村康之

【はじめに】

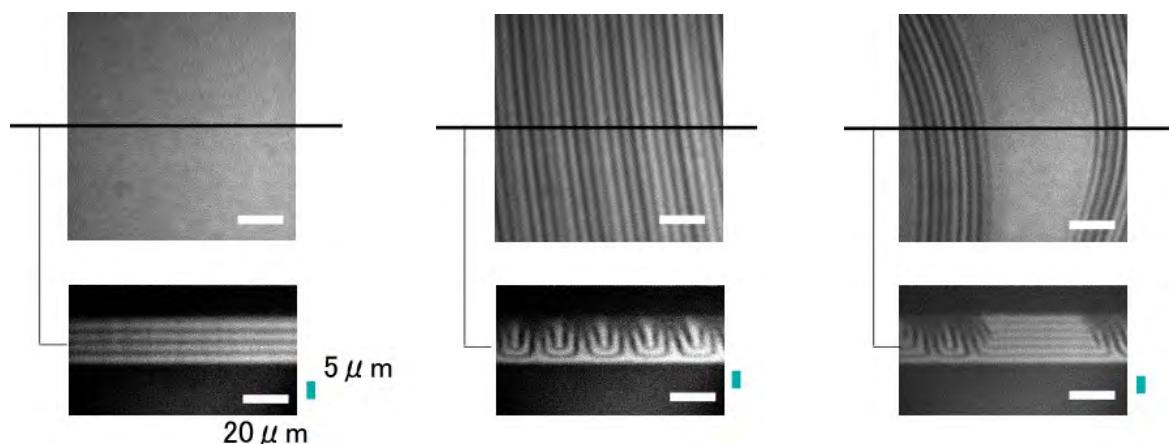
負の誘電異方性を有するネマチック液晶に閾値以上の電圧を印加すると対流が発生し、それによって液晶の配向状態が変化することで、さまざまなパターンが現れることはよく知られている。一方、コレステリック液晶においても特徴的な電気対流パターンが観測される。我々は、印加電圧を変化させたときにコレステリック液晶が示す電気対流パターンの三次元構造変化を、蛍光共焦点偏光顕微鏡(FCPM)法を用いて観察した。

【実験】

試料として負の誘電異方性を持つネマチック液晶にキラル物質、蛍光色素、界面活性剤を添加したものを用いた。FCPM法は試料に偏光したレーザー光を照射して、試料の三次元構造を蛍光共焦点観察するものである。蛍光色素として液晶分子と平行に配向するものを用いることで、蛍光強度の変化から液晶分子の配向状態に関する情報を得ることができる。

【結果と考察】

コレステリック液晶では分子配向がらせん構造を示すために、半ピッチごとに蛍光強度の強い部分が現れ、図(a)下段のようにストライプが観測される。印加電圧を増加させるとこの縞は不安定化し、正弦波状の縞から矩形波状の縞へと変化していく(図(b))。その後、ストライプが倒れることで再び図(a)と同様の安定な構造が出現するが、層の数は増加する(図(c))。さらに電圧を上げるとこのサイクルを数回繰り返し、最終的には乱流状態へと到達することが分かった。以上のような三次元構造変化の直接観察により文献(2)で提案されたモデルを確認することができた。

(a) 0V_{rms}(b) 4.44V_{rms}(c) 4.83V_{rms}

図：FCPMによる電気対流パターンの三次元像。

下段は上段(x-y図)における直線部での断面像(x-z図)

【参考文献】

- (1) I. I. Smalyukh, S. V. Shiyanovskii, O. D. Lavrentovich: Chem. Phys. Lett., **336**, 88 (2001).
- (2) T. Kohno, H. Miike and Y. Ebina: J. Phys. Soc. Jpn., **44**, 1678 (1978).

ラチエット効果による磁性粒子の交番磁場下での一方向並進運動

(¹九大総理工、²九大先導研) 河津信次¹、奥村泰志²、樋口博紀²、菊池裕嗣²

【はじめに】 溶媒に分散した微粒子は熱ゆらぎにより不規則なブラウン運動をする。しかし粒子に揺動が与えられ、粒子の置かれたポテンシャルに非対称性が内在していれば、揺動が散逸する過程で非対称拡散運動が引き起こされる可能性がある。本研究では、マグネタイト粒子の水分散液を注入したガラスセルへの交番磁場の印加によって生じるマグネタイト粒子の回転振動を一方向並進運動に変換し、これを観察・解析することとする。

【実験】 マグネタイト粒子はゲルーゼル法により平均粒径 200 nm のものを合成し、水への分散性を高めるため、オレイン酸二分子膜で表面修飾した。ガラスセルに非対称性を与えるため、ラビング処理を施したポリイミド配向膜上にステアリン酸ナトリウムを吸着させた一軸配向性単分子膜を用いた。マグネタイト水分散液に臨界ミセル濃度のステアリン酸ナトリウムを加え、二枚のガラスからなりギャップが 13 μm の評価用セル内側表面のポリイミド配向膜上にステアリン酸の吸着单分子膜を形成させ、磁性粒子との相互作用が非対称になる系の作成を試みた。マグネタイト粒子の運動は共焦点レーザー顕微鏡による動画から解析した。

【結果と考察】 磁場印加なし、またはセル面へ垂直な 0.7 mT の静磁場を印加した場合では、拡散速度は遅く、1 分間での拡散距離は約 5 μm 未満と動画上ではほとんど動かなかつたが、セル面へ垂直な 60 Hz · 0.7 mT の交番磁場を印加すると、約 36~132 μm/min の一方向への運動が確認された(図 1 a)。さらに並進運動の向きはラビング方向と関係なく、粒子によって向きが異なることを見出した。そしてポリイミド配向膜にラビング処理を施していない、対称なサンプルに交番磁場を印加した場合も、粒子が一方へ運動する非対称な並進運動を確認した(図 1 b)。

この粒子を高倍率で観察すると、磁性粒子が長さ 6 μm 程度の棒状凝集体を形成しており、その長軸方向はセルを回転しても常に凝集体固有の特定な方向を向くことから、地磁気による配向と考えられる。そして、この棒状凝集体が交番磁場に追随する回転振動を観察した。

推進力が生じるメカニズムの解明は今後課題だが、磁性粒子の棒状凝集体が地磁気により配向し、交番磁場により凝集体が回転振動してガラスセル上の高分子界面に衝突する際に機械的に非対称に反発して推進力を得ていると考えている。

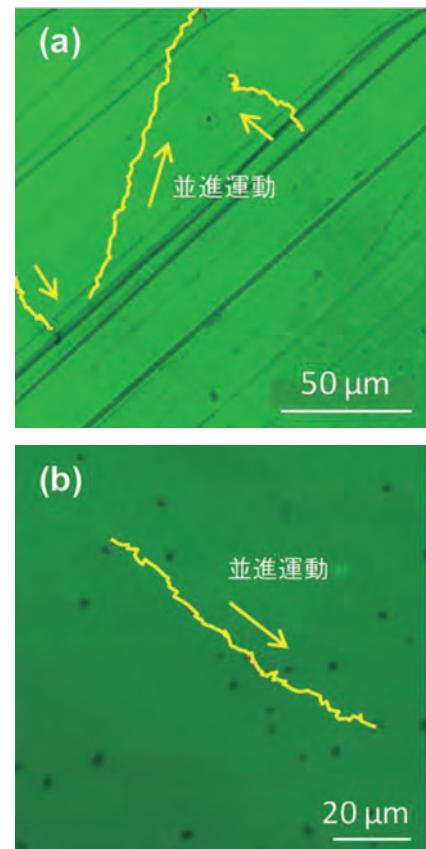


図 1 共焦点レーザー顕微鏡による磁性粒子の並進運動の軌跡。セルのポリイミド膜の(a)ラビングあり(b)ラビングなし

2成分液体一微粒子混合系のダイナミクスシミュレーション

(京大院工) ○河村 信哉, 谷口 貴志

【はじめに】

混じり合わない二種の液体の混合物中において、微粒子はその表面物性により系に様々な影響を与える。例えば濡れ性の影響で二相界面にある微粒子は界面活性剤の役割を担い、エマルジョンを安定させる効果がある。このような粒子には球形粒子のみならず棒状の粒子も多く用いられる。液体二相系における微粒子の影響を取り扱う研究は、材料品質を向上させる観点から工学的に有用であるが、微粒子の表面物性・配向と、系の流動・形態との相関については未だに解明されていない部分が多い。そこで、本研究では2成分液体一微粒子混合系のダイナミクスシミュレーションを行い、その動的な振る舞いを考察した。

【シミュレーション手法】

固・液混合系のシミュレーションは一般に困難であり、種々の数値計算手法が開発されているが、本研究では粒子分散系の計算手法の一つである SPM (Smoothed Profile Method)^[1] を用いた。この手法では、流体場を非圧縮性流体の Navier-Stokes 方程式、濃度場を移流拡散方程式、粒子の位置と速度を Newton 方程式及び Euler 方程式を用いて求める。微粒子は球形とし、計算は2次元空間において行った。

【結果と考察】

粒子表面の濡れ性が周囲の相分離構造及びそのダイナミクスに及ぼす影響を調べるために、計算領域中央に1つの微粒子が固定されている条件での2成分液体の相分離シミュレーションを行った。シミュレーションにおける濃度分布のスナップショットを Figs. 1,2 に示す。ここで、Fig. 1 と Fig. 2 では微粒子の濡れ性が異なっている。Fig. 1 では微粒子周りにどちらの成分も同じように存在しているが、Fig. 2 では濡れ性の高い成分が微粒子を取り囲み、周囲にリング状の濃度分布が生じている。

発表ではさらに、複数の微粒子を扱う場合や微粒子を動かした場合のシミュレーションについても述べる。

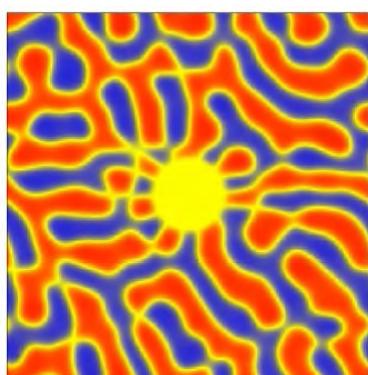
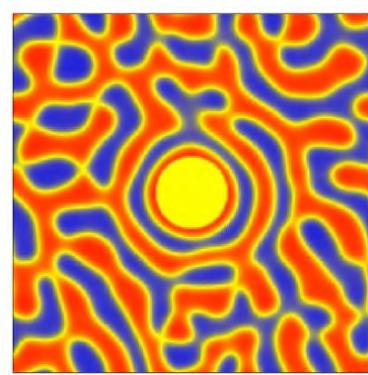


Fig. 1 濃度分布スナップショット A
(微粒子の2成分に対する濡れ性が同じ場合) Fig. 2 濃度分布スナップショット B
(微粒子と片方の成分との濡れ性が高い場合)



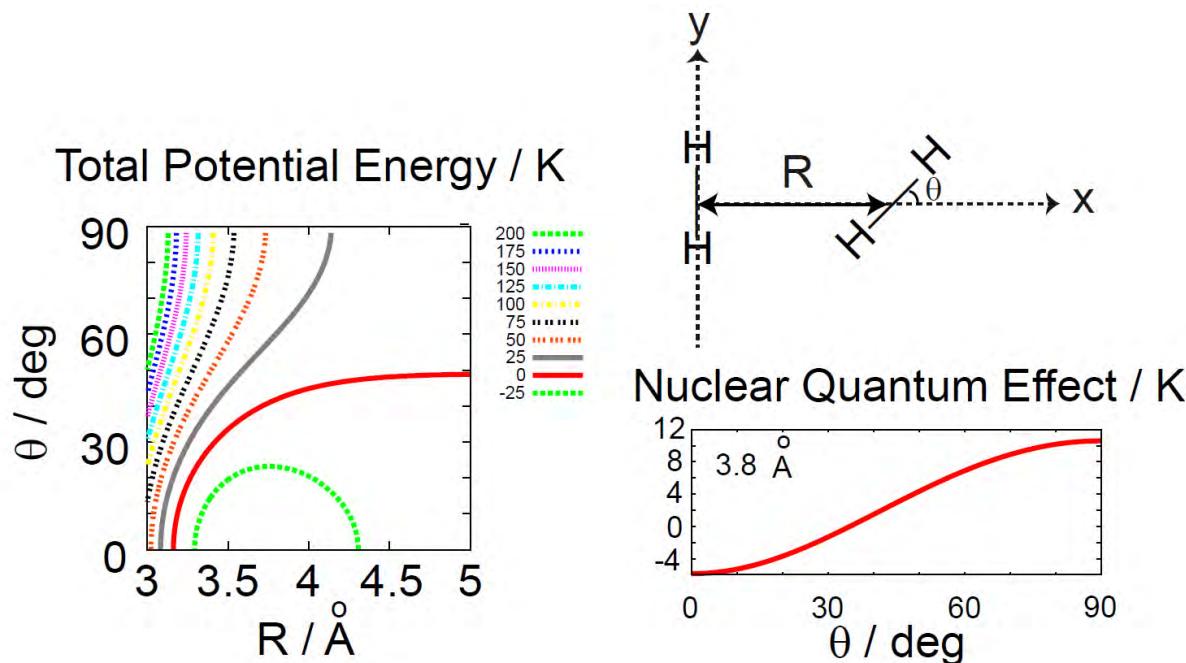
- [1] Y. Nakayama, K. Kim, and R. Yamamoto, *Eur. Phys. J E* **26**, 361-368 (2008).

モデルポテンシャルを必要としない凝縮水素系の分子動力学数値実験法開発に向けて

(京大院理) 金賢得

昨年の第一回ソフトマター研究会では、核の量子効果を wave packet (WP)として取り入れた新しい半量子的分子動力学法について、発表を行った。これは核 WP の分子動力学法を水という凝縮系で実現する事に成功した最初の例であり、核 WP の自由度が他の古典自由度と同様の運動方程式の形として組み込まれているため、計算コストが抑えられ、かつ従来の分子動力学法で使用してきた多くのテクニックをほぼそのまま適用する事ができる。(1,2,3)

我々はさらに、核だけでなく電子も WP 化する事で、より普遍性の高い分子動力学法を開発している。この手法により、Lennard-Jones ポテンシャルなどモデル相互作用ポテンシャルの導入が不要になり、またポテンシャル上の核波束の量子性を非摂動的に取り入れることが可能となる。我々は最近、この新しい分子動力学法開発に必要不可欠な拡張ポテンシャルを導出することに成功した。今回、核と電子を同時に WP 化して取り扱う事で初めて考慮する事が可能となった non-Born-Oppenheimer の効果も含めて、本発表で報告する。(4)



電子も核も同時に WP 化することで導出した拡張ポテンシャル（左図）とその configuration（右上図）。右下図は拡張ポテンシャルの R=3.8 Å 断面における核の量子効果。

【参考文献】

- (1) K. Hyeon-Deuk and K. Ando, J. Chem. Phys. Vol. 131 (2009) 164507
- (2) K. Hyeon-Deuk and K. Ando, J. Chem. Phys. Vol. 132 (2010) 064501
- (3) J. Ono, K. Hyeon-Deuk and K. Ando, Int. J. Quant. Chem. (2012) DOI: 10.1002/qua.24146
- (4) K. Hyeon-Deuk and K. Ando, Chem. Phys. Lett. Vol. 532 (2012) 124

円環上を運動する粒子系が示すリズム運動

(九大院理) 佐々百合子、柴田就平、○木村康之

【はじめに】 近年、微生物をはじめとしてミクロスケールの粒子系が水などの粘性媒質中で示す特徴的な運動がアクティブマターの典型例として注目され、実験的・理論的研究が盛んに行われている。このような低レイノルズ数領域における微粒子の運動は、ストークス近似を用いた流体力学により理解することができる。本研究では、水中に分散したミクロンサイズの粒子に一定の軌道角運動量を与えることによって、同一円周上を運動させる系を光ピンセットにより実現し、流体力学的に強く相互作用した粒子系の示す集団運動を実験的に調べた[1]。

【実験】 実験では、レーザー光の波面を空間光変調素子により位相変調することで、顕微鏡の焦点面上に光渦を形成し、これを用いて粒子に軌道角運動量を与えた[2,3]。本研究では、円周上に粒子をトラップし、かつ一定の軌道角運動量を与えることができる“リング光渦”を用いて実験を行った。直径 $3\mu\text{m}$ のシリカ粒子を円周上で等間隔に配置し、この状態から半径 $10\mu\text{m}$ の軌道上を角速度 1rad/s で周回運動させた。

【結果と考察】 得られた実験結果の例として、
3粒子 ($N=3$) の場合の結果を右図に示す。円周
上の光による駆動力の揺らぎのために、等間隔の
粒子配置は不安定となり、図(a)のように粒子ペ
アが形成される(A)。この粒子ペアの角速度は
単独粒子の角速度より大きいため、単独粒子に追
いつく(B)。この後、ペアの組み換えを起こし、
前方の2粒子が離れる(C)、というリズム運動
を粒子系が示すことがわかった。このとき、図(b)
に示すように隣接粒子間角度は時間的に振動し、
図(c)に示すように、その周波数スペクトルには
明確なピークが現れる。さらに、 N が奇数の場合
にはこのような振動モードのみが現れ、 N が偶数
の場合にはペアの組み換えが起こらない非振動
モードも出現することがわかった[1]。

本研究ではさらに、Oseen 近似を用いた流体相
互作用を考慮した多粒子系の運動方程式の数値
シミュレーションおよび線形安定性による振動
周波数解析を行い、得られた実験結果と比較した。

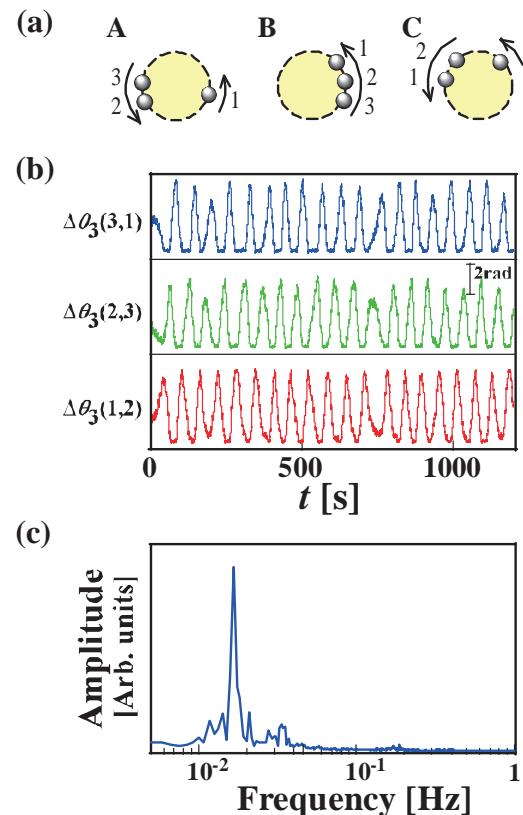


図. 光渦で駆動された3粒子系の運動。

【参考文献】

- (1) Y. Sassa, S. Shibata, Y. Iwashita and Y. Kimura, Phys. Rev. E **85**, 061402 (2012).
- (2) Y. Roichman and D. G. Grier, Phys. Rev. E **75**, 020401(R) (2007).
- (3) J.E. Curtis and D.G. Grier, Phys. Rev. Lett., **90**, 133901 (2003).

電気的応力が液晶電気対流下の粘性に及ぼす効果

大分大学大学院工学研究科, 北海道大学大学院工学研究科
九鬼 広之, 長屋 智之, 折原 宏

【はじめに】

誘電異方性 $\Delta \epsilon$ が負のネマチック液晶は、ある値以上の電圧を加えると電気対流が生じる。p-methoxybenzilidene-p'-n-butyylaniline(MBBA)に、低周波交流電圧を印加して粘度 η を測定したところ、電圧の増加と共に η は増加し、その後減少することが分かった。このとき、高電圧での粘性値がミーソビッツの粘性係数の最小値より低くなることが観測された。Erickson-Leslie の理論に基づいて解析したところ、剪断によって高電圧下の DSM 乱流に異方性が生じ、電場に起因した負の応力が働いたと考えられた。この考察によると、 $\Delta \epsilon$ が負から正になると、高電圧での粘性減少はなくなると予測される。そこで、これを検証する実験を行った。

【結果と考察】

実験に用いた液晶は、MBBA に臭化ブチルプロマイドを約 6.25×10^{-4} wt% 加えたものに $\Delta \epsilon$ が正の液晶 4'-Ethoxybenzylidene-4-cyanoaniline (EBCA) を 0.0 から 2.5 wt% を加え、 $\Delta \epsilon$ を表 1 のように調整したものである。電圧を 0V から 170V まで変化させ、粘性を測定していった結果、図 1 のように、 $\Delta \epsilon$ が正になる EBCA 2.0 wt% 以上の試料では粘性の減少が観測されなかった。このことから、予測した通り、 $\Delta \epsilon$ が負の場合、電場に起因した負の電気的応力が働いていると考えられる。

EBCA 濃度 wt%	誘電異方性 $\Delta \epsilon$
0	-0.41
0.5	-0.30
1	-0.19
1.5	-0.074
1.7	-0.029
1.9	0.016
2	0.038
2.5	0.15

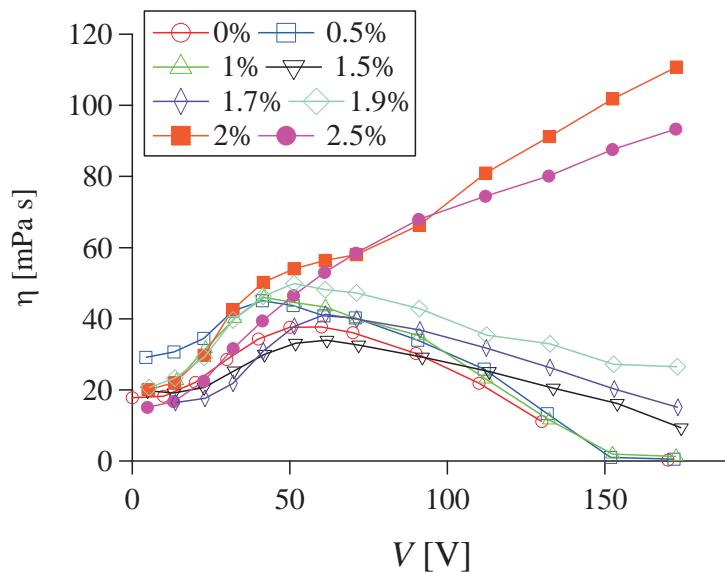


表 1 EBCA 濃度依存性

【参考文献】

- (1) Mol. Cryst. Lip. Cryst., 1985, Vol. 128, pp. 75-87

図 1 誘電異方性を変化させたときの電圧_粘度変化

溶質分子周りに見られる水の速い緩和成分

(九大理 A、京大化研 B、東北大工 C)

○久保田陽二 A、吉森明 A、松林伸幸 B、鈴木誠 C、秋山良 A

【はじめに】

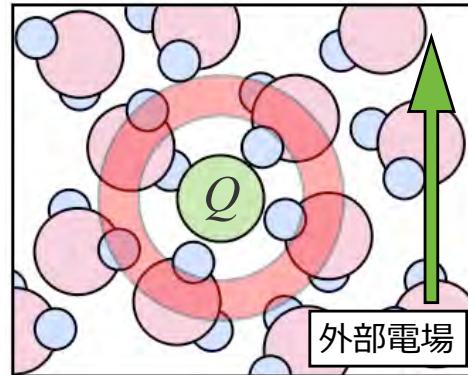
アクチンなどのタンパク質や電解質の水溶液でのマイクロ波を用いた誘電緩和スペクトルの測定において、速い緩和成分をもつ水（ハイパーモバイルウォーター）が溶質付近に存在する事が知られている。ATP エネルギー変換において水が重要な役割を担っている事がわかってきており。速い緩和成分については、例えば筋肉繊維が動く際の分子モーターの動作に関して議論が行なわれている。しかしながらハイパーモバイルウォーターの実体に関する理解は進んでいない。実験データの解析結果としてハイパーモバイルウォーターがイオンの近傍に存在すると報告されている。従来の分子動力学シミュレーションによる解析では、系全体の誘電的な性質が調べられておりイオン近傍の局所的な情報を拾い出している。一方でイオン近傍の局所的な性質の解析として同一水分子の運動緩和を調べる試みがなされているが速い緩和の成分を見出すことには成功していない。

ハイパーモバイルウォーターはアルカリハライド水溶液における実験でも存在が確認されている。その実体を解明するために分子動力学シミュレーションを行ない、单一イオン周りの水の動的な性質を調べた。実験では摂動的な外部電場に対する応答を測定している為、イオン周りの水の局所的な誘電挙動を調べる必要がある。そこで揺動散逸定理に基づいて分子動力学シミュレーションで計算すべき物理量を定式化し、局所的な誘電応答に相当する量を求めた。

【結果と考察】

常温常圧の条件下で分子動力学シミュレーションを用いてイオン周りの水の動的な性質を調べた。その結果、イオン周りの第1及び第2水和殻辺りの水はバルクの水と比べて早い緩和成分を持っている事がわかった。緩和の時定数を調べた所、実験による測定値ともよく一致していた。今回の研究により、(1)同一水分子の緩和運動ではイオン近傍に遅い運動が見られる、(2)粒子間の協調的な運動を調べる事で早い緩和成分が見られる、という事がわかった。即ちハイパーモバイルウォーターを理解する上では誘電緩和のクロスターを含めた解析を進める事が重要である。そこでクロスターを幾つかに分割しそれぞれの成分が誘電緩和に対してどのような寄与をしているかを調べた。

また、単にリアリスティックなモデルに対する計算をするだけではなく、遅い緩和成分と早い緩和成分が見られる事を理解するために単純化したモデル分子系を用いた解析も行なっている。



図：外部電場に対する誘電応答を計算した。イオン周りの特定の領域を切り出して解析した。

粘弾性体に挟まれた脂質二重膜における異常拡散

(首都大理工) 好村滋行

(Univ. Libre de Bruxelles) S. Ramachandran

(産総研) 関和彦

粘性的な二次元の脂質二重膜が、粘弾性体の溶媒に挟まれている状況で、脂質二重膜におけるダイナミクスと応答を考察する[1]。このような状況は、アクチンネットワークから成る細胞骨格の存在など、多くの真核細胞で見られる。最初に、周波数に依存する一般化された膜の易動度テンソルを導出する。次に図1のように、粘弾性体が2枚の壁に挟まれている状況に注目する。溶媒が粘弾性的であることにより、脂質二重膜に埋め込まれた物体（円盤）は異常拡散を示すことがわかった。それにより、円盤の平均自乗変位と溶媒の周波数異存の弾性率を結びつける有用な関係式が得られた。

さらに、膜に埋め込まれた二粒子の相関拡散についても議論する予定である。

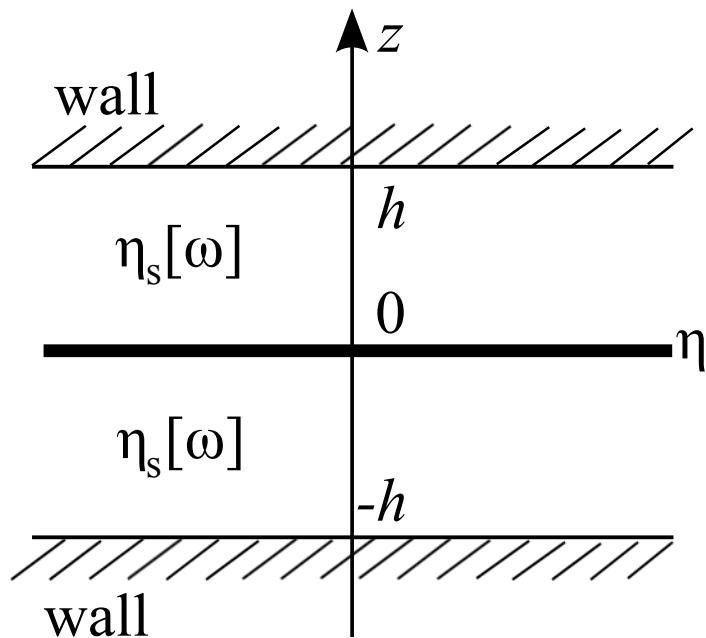


図1: Schematic picture showing a planar viscous membrane at $z = 0$ with 2D constant viscosity η . It is sandwiched by a viscoelastic solvent of 3D frequency-dependent viscosity $\eta_s[\omega]$.

【参考文献】

- [1] S. Komura, S. Ramachandran, and K. Seki, EPL 97, 68007 (2012).

単一リポソーム融合分裂操作系の構築

(大阪大学大学院 情報科学研究科) 塩見 秀明

【はじめに】

微小区間における化学反応制御を目的として、様々なマイクロリアクターについて研究が行われている。その中でも、細胞サイズのリポソームを用いたマイクロリアクターは、細胞を模擬した系として極めて重要である。しかし、リポソームでは、内封する化学種や濃度は初期の作製時に決まってしまい、溶液を外部から足す・分割するといった操作で化学反応を制御することは難しい。そこで、リポソームの融合と分裂をカップリングすることにより、反応場の体積を保存したまま繰り返し溶液を混合することができる、より高度な化学反応の制御が可能なリポソームマイクロリアクターの構築を行った。

先行研究で、直流電流により融合したリポソームが、封入した巨大分子の排除体積効果により自発的に変形し、バディングする実験結果が報告された[1]。これを応用し、光ピンセットによる選択的融合と、自発分裂を制御することにより、体積を保存したまま繰り返し使用できるリポソーム内化学反応場の構築を目指した。(図 1)

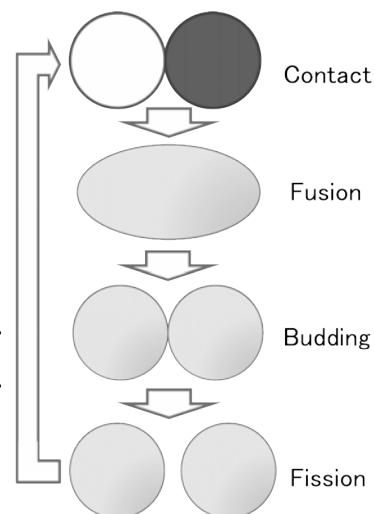


図 1 融合・分裂するリポソームマイクロリアクターの模式

【結果と考察】

任意のリポソーム 2 つを光ピンセットにより選択し、電流印可部で接触させる。直流電流により、目的のリポソームを選択的に融合させた。この方法で内部に β -galactosidase と CM-FDG を封入したリポソームを融合させたところ、リポソーム内部で酵素反応が進行した(Contact and Fusion)。その後、内部に封入した巨大分子 PEG の排除体積効果により、融合後リポソームは自発的にバディングした(Budding)。次に、バディングしたリポソームに他のリポソームを融合することで、バディングが繰り返し起こることを確認した。バディングしたリポソームは完全に分離せず、チューブによって繋がっていることが分かった。浸透圧によりバディングさせたリポソームの温度を下げることで、バディングしたリポソームは分離した(Fission)。以上の実験により、図 1 のサイクルの各部分が実現可能なことが分かった。

【参考文献】

- (1) H.Terasawa, et al. PNAS, 109(16), 5942-5947 (2012)

流体力学的に結合した光駆動コロイド粒子の集団運動

(九大院理) ○柴田就平、岩下靖孝、木村康之

【はじめに】 流体中に分散している粒子は、粒子間に流体力学的相互作用が働くために、複雑な挙動を示す。例えば、同一円周上で駆動力を受けて複数の粒子が周回運動する系では、粒子集団のリズム運動が報告されている。^[1,2] 本研究では、粒子サイズの不均一がこのリズム運動に与える影響を調べた。

【実験】 レーザー光の位相を任意に変調可能にする空間光変調器を用いることにより、多粒子の同時操作が可能なホログラフィック光ピンセットを構築した。これにより円環上に複数の粒子を捕捉し、接線方向に駆動力を与え、周回運動させる系を作成した。今回の実験では直径が $3\mu\text{m}$ と $2.5\mu\text{m}$ の 2 種類の粒子を用い、粒子を等間隔に配置した状態を初期状態として周回運動をさせた。

【結果と考察】 例として全粒子数が 6 の場合の結果を以下で議論する。直径 $3\mu\text{m}$ の粒子のみからなる系では、それぞれの粒子が隣接した粒子とペアを作り運動する非振動モード(図 1 (a))とそれ以外の運動をする振動モード(図 2 (b))の 2 種類のモードが観測された。この 2 つのモードは系の不均一性や熱ゆらぎのために非周期的にスイッチングしている(図 1)。一方で、6 個のうち 1 個を直径が $2.5\mu\text{m}$ の粒子に変えた場合(図 2 (a))、非振動モードのみが選択され、スイッチングは起きなかった(図 2)。このように粒径の異なるものを混入すると振動モードが抑制され、クラスターのみからなる運動を安定化することがわかった。さらに流体陸学相互作用を考慮した運動方程式により、理論的にもこれらの経緯が説明できることがわかった。

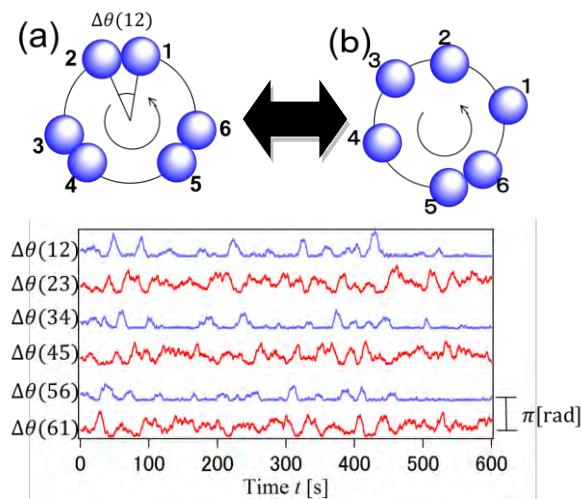


図 1 . 同径粒子のみからなる系の運動

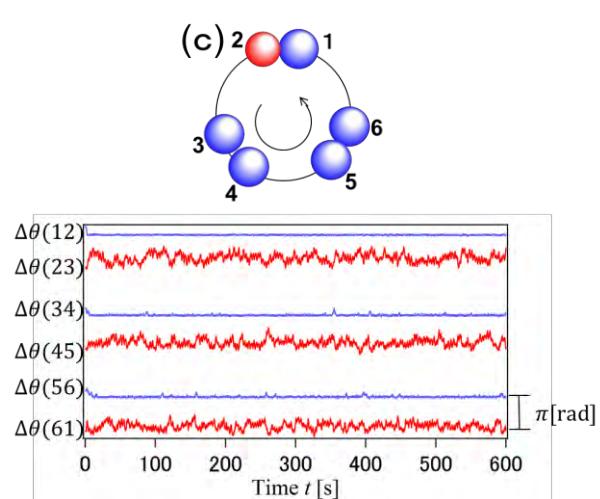


図 2 . 小さい粒子を混入した系の運動

【参考文献】

- (1) Y. Roichman and D. G. Grier, Phys. Rev. E 75, 020401(R) (2007)
- (2) Y. Saasa and S. Shibata, Y. Iwashita and Y. Kimura, Phys. Rev. E 85, 061402 (2012)

粒子間相互作用に極小を 2 つ持つ系における固液相転移の研究

(九大院理) 末松安由美 吉森明 才木将史 松井淳
(東京電機大理工) 小田垣孝

【はじめに】

蛋白質やコロイド系の相転移現象には枯渇効果が重要であることが知られている。枯渇効果による相互作用ポテンシャルは、多成分系であるために複数の極小をもつ。この複数の極小が相転移現象に影響を与えると考えられるが、その詳細についてはまだ明らかになっていない。

本研究では、複数の極小を含む相互作用が相転移に及ぼす影響を知る為に Lennard-Jones-Gauss(LJG)系を採用した。LJG 系は二つの極小をもった 2 粒子間ポテンシャルで相互作用する粒子からなり、2 つ目の極小の位置(r_G)と深さ(ϵ)を変えると様々な相が得られる。1 成分単純系であるが、ガラスを形成することで近年注目されている。この 3 次元 LJG 系に対し、以下に示す理論を適用して広いパラメータ一領域での結晶と液体の安定相を決定する。

【手法】

粒子のコアにあたるポテンシャルエネルギーの斥力部分を非摂動項、それ以外の部分を摂動項として、熱力学的摂動論を用いる。LJG ポテンシャルの一つ目の極小でポテンシャルを 2 つに分け、引力を含む部分を摂動項とした。粒子のコアにあたる斥力部分は剛体球で近似し、その自由エネルギーの計算には密度汎関数法を適用した。このようにして得られたヘルムホルツの自由エネルギーを液相と固相のそれぞれに対してプロットし、共通接線を引くとその接点から固-液の共存密度を求めることができる。ここで、結晶構造は fcc を仮定する。

【結果と考察】

図 1 は、圧力 $P \sigma^3 / \epsilon_0 = 0$ (σ と ϵ_0 は 1 つ目の極小の位置と深さを表す)において決定した 3 次元 LJG 系の相図を示す。この圧力では、 $r_G/\sigma = 1.0, 1.45 < r_G/\sigma$ で二つ目の極小の深さ ϵ が大きくなると fcc 結晶が安定であった。また、 $1.05 < r_G/\sigma < 1.4$ では、 $\epsilon/\epsilon_0 < 1$ では結晶化しなかった。

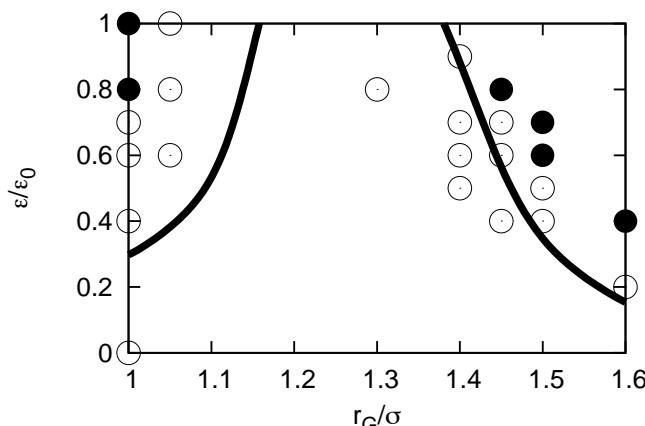


図 1 $P = \sigma^3 / \epsilon_0 = 0$ での LJG 系の相図。理論計算による fcc が安定な点を ●、液相が安定な点を ○ で表す。また実線は分子動力学シミュレーションによる融点を示す。

スメクチックバブルの電場誘起非平衡ダイナミクス

(早大院先進理工) 杉澤 進也 多辺 由佳

【はじめに】

高電場下における流体の変形現象は電気流体力学(EHD)効果として知られ、インクジェット技術に応用されるなど盛んに研究が行われている。その1つとして我々はこれまで、スメクチック液晶で作られた半球殻状の自己保持膜(スメクチックバブル)を対象にその直流電場による変形挙動を調べてきた。本報告では、バブル自体のマクロな変形現象とは別に、厚さの異なる2層のバブル膜の界面でゆらぎが成長してできる動的パターンを観察した結果を報告する。この現象は、バブル膜表面という理想的な2次元系における流体不安定性として解析できる。

【結果と考察】

サンプルには、室温下で安定してSmA相をとる8CB (4-n-octy-4'-cyanobiphenyl)で作成した半径2.0~5.5mmのバブルを用いた。それぞれのバブルは、上部の薄い半球殻膜を下部の厚い液晶膜が支える2層構造を持ち、均一な厚みの上層に対し、下層は上部との接触面に向かうにつれ急激に薄くなる、メニスカス構造を持つ。上層の膜の厚さは200~2000nmであった。半球バブルを平行に向かい合わせた2枚のステンレス電極板の間に設置し、極板間に直流電圧を印加した時のバブルの様子を高速カメラで観察した。

バブルの変化の有無には、バブルの厚みや形状に依存する閾値が存在した。閾値より高い電場を印可すると、印加直後に上下膜の境界部分が揺らぎ、揺らいだ領域で厚い紐状のドメインが下層から引き抜かれる。紐状ドメインは上部のバブル膜表面に沿って頂点方向に向けて成長し、図1に示すような特徴的な紐状パターンとして観測された。ここで、紐の本数に着目すると、電場が小さい範囲では単調に増加するが、大きくなるとある値に飽和する様子が観察された。

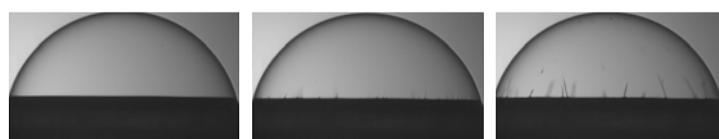


図1. 動的パターン出現の様子。左図から右図にかけて時間の経過を表す。

$$(r_0, h, E) = (2.13\text{mm}, 450\text{nm}, 2.0 \times 10^5 \text{V/m})$$

敷居電場は、2層の境界に電場印加により電荷が蓄積されることを考慮してナビエストークス方程式を書き下す事により、バブルの形状(半径、2層の高さ)およびバブル膜の厚さの関数として導入する事が出来た。また、紐の本数に関しては、紐の発展により境界付近に蓄えられた電荷がバブル膜上に運ばれる事を考慮し、成長する境界波の波数を導入する事により求めた。敷居電場、紐の本数のいずれの解析においても理論モデルは実験結果と良く一致しており、バブル膜の厚さに対して単調に減少する関数として記述する事が出来た。この結果から、今回観察された動的パターンの挙動は、バブル膜の厚さを制御する事により決定されると結論づける事が出来た。詳しい解析の結果は当日に報告したい。

6層周期相構造をもつフェリ誘電キラルスマクチック相

(京大院理,DIC,東工大,KEK-PF) 高西陽一,西山伊佐,大塚洋子,山本潤,飯田厚夫

【はじめに】

キラル液晶の強誘電相と反強誘電相の間にはその拮抗によりいくつかの副次相と呼ばれる相が出現することは、反強誘電相の発見当時から知られており、長年その相転移に関する議論がなされている。誘電測定や光学的な測定から、構造は隣接層間の傾き (clinicity) による一種の超格子構造が推定され、近年のX線共鳴散乱測定[1]により少なくとも3層周期構造と4層周期構造に関しては、その構造の詳細が決定的となった。一方でそれ以外の副次相に関しては、X線共鳴散乱測定における対象原子が限定されていることなどもあり、まだ未解決な部分が多い。そこで我々はこうした3層、4層周期構造以外の超格子構造をもつ副次相のX線共鳴散乱測定による構造決定を目的として、側方置換基に共鳴散乱の対象原子である臭素を有する新規なキラルスマクチック液晶を合成し[2]、今回別のキラルスマクチック液晶との混合系で6層周期相構造を示す副次相を発見したので報告する。

【結果と考察】

今回用いた液晶は含臭素ジキラル液晶 1(S,S)とキラル液晶 2(S,S)の 9:1 混合物である。この混合系に関して偏光顕微鏡観察、誘電率測定、共鳴 X 線散乱測定を行った。変調周波数 1kHz での誘電率の温度依存性を図 1 に示す。偏光顕微鏡観察との対応から 110°C 以下は反強誘電 SmCA*、123~130°C 付近は強誘電 SmC*相であると考えられ、その間に少なくとも 3 つの副次相の存在が見受けられる。誘電率の大きさから 110~113°C は 3 層構造のフェリ誘電相、113~120°C は 4 層構造のもう一つの反強誘電相であると推測でき、実際に共鳴 X 線散乱測定でもそれぞれ $1 \pm 1/3$ 次、 $1 \pm 1/4$ 次の散乱ピークが観測されている(図 2(a),(b))。問題の副次相は 120~123°C の領域で、この温度では $1 \pm 1/6$ 次の散乱ピークが観測され、6 層周期構造を持つことがわかる。副次相は周期構造内の隣接層間分子の傾き方向が同じ (synclinic,F) か逆 (anticlinic,A) かの割合 $qT = [F]/[F]+[A]$ によって表現することが多く、3 層構造は $qT=1/3$ 、4 層構造は $qT=1/2$ であり、今回発見した 6 層構造は $qT=2/3$ であると考えるのが妥当である。これまで SmC* 相と SmCA* 相の間に出現する副次相は、3 層構造と 4 層構造のみが認知され、それ以上の周期構造の存在は、2,3 のグループの光学測定と、理論的な予測[3]がある程度でほとんど認知されなかった。しかしこの結果は、他にも副次相が確かに存在することを実証したことになり、今後の強誘電・反強誘電性相拮抗による逐次相転移に関する研究展開に大きく波及するものと考えている。

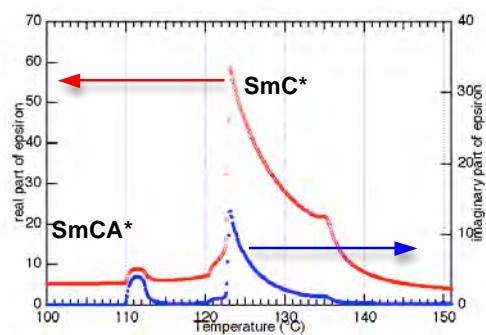


Fig.1: 1kHz での誘電率の温度依存性

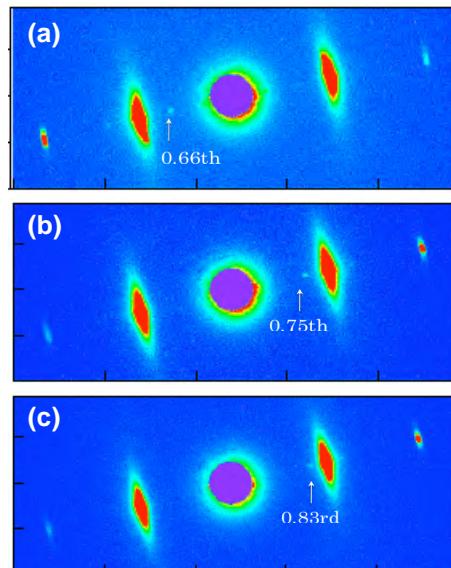


Fig.2: 各副次相での 2 次元共鳴 X 線散乱。
(a) 112°C(SmCA*(qT=1/3)), (b) 117°C(SmCA*(qT=1/2)), (c) 122°C(SmCA*(qT=2/3))

【参考文献】

- [1] P. Mach et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1015 (1998).
- [2] Y. Takanishi et al., J. Mater. Chem. **21**, 4465 (2011).
- [3] A. Emelyanenko & M. Osipov, Phys. Rev. E **68**, 051703 (2003).

圧縮性流体中の二粒子接近

(京大工) ○辰巳 恵, 山本量一

【はじめに】

粉体の空気輸送や流動床は各種工業で用いられる重要な工程であり、そこで扱われる固気二相流の性質には、分散固体微粒子の運動が大きく影響している。粒子間には流体を介した動的な相互作用が顕著に働くので、その理解が不可欠である。単純な状況として、流体中を二粒子が接近する過程を想定すると、その間隙を埋める流体には大きな圧力が発生し、粒子は大きな抵抗力を受ける。特に、粒子が近接している場合には流体潤滑理論による議論が為され、非圧縮性流体を想定したこの理論からは、粒子に加わる抵抗力の大きさは二粒子間隙の長さに反比例することが導かれ、二粒子は接近途中で静止すると結論付けられる。

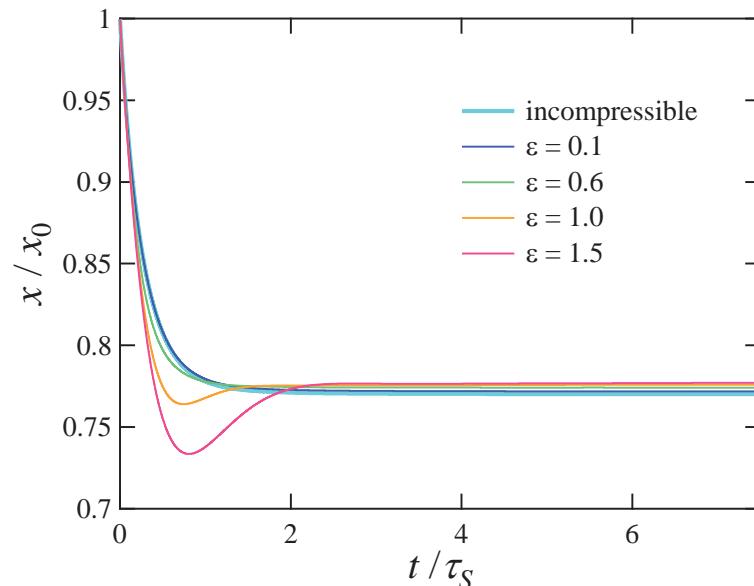
ところで、二粒子接近過程におけるその間隙を埋める流体の著しい圧力上昇は、流体として気体を想定する場合、実際には密度増加を引き起こすと期待される。その影響を調べることが本研究の目的であり、そのためには、Smoothed Profile 法（詳細は参考文献を参照）による直接数値シミュレーションを、流体の圧縮性を考慮して行った。

【結果と考察】

初期条件として二粒子を間隙長さ x_0 だけ空けて配置し、両者が同軸上を接近する向きに大きさ V_0 の相対速度を与えた。得られた二粒子間隙長さの時間変化を図に示す。

非圧縮性流体中では、流体潤滑理論の予測と同様に、二粒子は接近途中でやがて静止してしまう。それに対し、圧縮性流体中では、圧縮性パラメータ ε を増加していくと、二粒子接近後の反跳が起こるようになる。

圧縮性の考慮による上記のような挙動変化について、詳細な解析の結果を報告する予定である。



図：二粒子間隙長さの時間変化。 $\tau_S = x_0/V_0$, $\varepsilon = v/c$.

v : 動粘性係数, c : 音速。

【参考文献】

- (1) R. Tatsumi and R. Yamamoto, Phys. Rev. E **85**, 066704 (2012).
- (2) Y. Nakayama and R. Yamamoto, Phys. Rev. E **71**, 036707 (2005).

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

Takashi Taniguchi¹, Yuichiro Arai¹, Tai-Hsi Fan², 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

In a polymer solution near an interface the polymer segments are either attracted or repelled by that interface [1]. In the latter case there exists a depletion zone near the interface. In this zone the polymer segment concentration is smaller than the bulk value because of the less possible number of configurations of the polymer chains. The non-adsorbing wall forbids a certain amount of paths of the polymer chain. For ideal polymer chains near a hard wall the depletion thickness is close to the polymer's radius of gyration. This result holds generally for a dilute polymer solution, whereas in a semi-dilute polymer solution the depletion thickness is determined by the correlation length. The previous investigations of polymer depletion at an interface primarily focus on the equilibrium case. The equilibrium depletion thickness suffices to describe the attraction between colloidal particles when the depletion layers overlap. It is of fundamental and practical interest to understand the change of the depletion layer under a fluid flow effect. A convective depletion model was first established by Odijk for describing a thin depletion boundary layer in front of a fast moving sphere. However, a complete picture of the fully coupled convective depletion effect under various conditions is not yet available.

Here we propose a theoretical framework to investigate dynamic depletion effects by combining two models: (i) the two-fluid model, with the chemical potential obtained under the ground state approximation (GSA) of the self-consistent field theory (SCFT) for polymeric systems and (ii) the two-fluid model along with the dynamical version (DSCFT) of SCFT. [2] To demonstrate how the combined formalism works well, here we study the influence of flow on the polymer segment density profile in a narrow or wide slit. This is an interesting problem since for a narrow slit an analytic expression is only available for describing the equilibrium segment density profile. It is unclear that to what extent a flow field modifies the depletion layers. For a weak flow and a narrow slit, an analytic expression is derived to describe the steady state polymer concentration profiles in a Θ -solvent. In both Θ - and good-solvents, we compute the time evolution of the concentration profiles for various flow rates characterized by the Peclet number. The model reveals the interplay of depletion, solvent condition, slit width, and the relative strength of the fluid flow.

(1) H. N. W. Lekkerkerker and R. Tuinier, *Colloids and the Depletion Interaction*, (Springer, Heidelberg 2011).

(2) To be appeared in EPJ-E, <http://arxiv.org/abs/1202.1583>

マイクロビーズ修飾多孔質高分子膜を用いた電気浸透流ポンプの開発

(九大院総理工¹・九大先導研²) ○谷口学¹・奥村泰志²・樋口博紀²・菊池裕嗣²

【はじめに】

従来の機械式マイクロポンプに比べて電気浸透流ポンプは小型化やコスト低減において優れているが、送液時に溶媒の電気分解により溶液のpH変化を伴うという問題点がある。本研究では電気分解が生じない交流電圧を多孔質材料に印加した際に生じる溶液の交流の電気浸透流を一方向に整流することで、溶液を一方向へ送液する電気浸透流ポンプの開発を目的とする。整流機構は孔が円形で孔径が均一な多孔質高分子膜であるトラックエッチド膜(TE膜)の片面のみに高分子量の高分子をスペーサーとしてナノビーズを修飾し逆止弁として機能させ、修飾面からの流れを制限することを試みる(Figure 1)。

【結果と考察】

液体の背圧をゼロに保ちながら流量を測定する装置を考案・作製し、TE膜による直流電気浸透流の観察及び測定を行った。測定試料として、膜厚20μm、孔径80nm及び400nmのTE膜を用い、既存の多孔質材料であるSiO₂多孔質材料の特性と比較した。作製した測定装置によって、過去に報告例のなかったTE膜による直流電気浸透流の観察に成功した。電気浸透流の流量の印加電圧依存性をFigure 2に示す。全ての多孔質材料において流量が電圧に比例する傾向が確認され、また、空孔率(単位体積当たりの細孔の体積)が等しいにも関わらず、孔径400nmより80nmのTE膜において流量が大きく減少した。理論的には、背圧が無いときに流量は有効な流路断面積に依存するが、デバイ長が同じ場合、空孔率が同じでも孔径の減少により有効でない流路が増大するために有効な流路断面積が減少したためと考えられる¹⁾。また、孔径400nmのTE膜はSiO₂多孔質材料と比較すると同程度の流量であり、TE膜は電気浸透流ポンプ材料として十分な性能を持つことを見出した。

また、共焦点レーザー顕微鏡(A1, Nikon)を用いてTE膜に修飾したビーズの密度や分布、運動を観察し、ビーズ修飾条件の最適化を行った。Figure 3はTE膜へ高分子スペーサーによりマイクロビーズを高密度に修飾したTE膜の断面を水中で観察したものである。発表では、TE膜に修飾したマイクロビーズに電場を印加した際の挙動についても報告する。

【参考文献】

- (1) S. Yao, J. G. Santiago, J. Colloid Interface Sci. 268, 133 (2003).

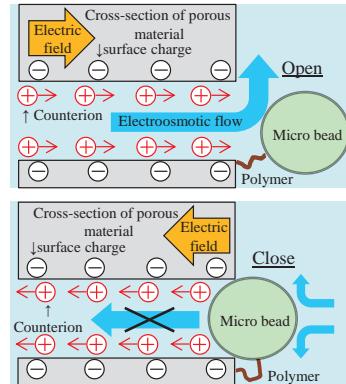


Figure 1. Permeation mechanism of alternating electroosmotic flow by use of microbeads check valve.

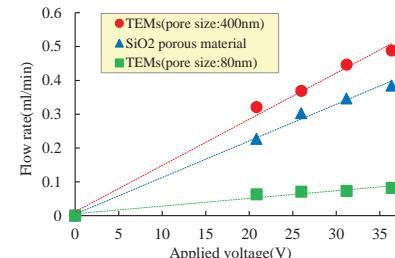


Figure 2. Applied voltage dependence of electroosmotic flow rates of porous materials.

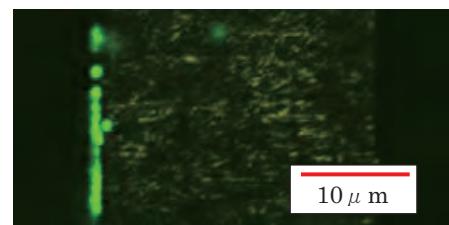


Figure 3. Cross-sectional image of microbeads (green) modified track etched membrane (yellow) observed by confocal laser microscope.

水—2,6ルチジン混合溶液におけるコロイドの二次元凝集ダイナミクス

(九大院理) 玉井達哉、岩下靖孝、木村康之

【はじめに】

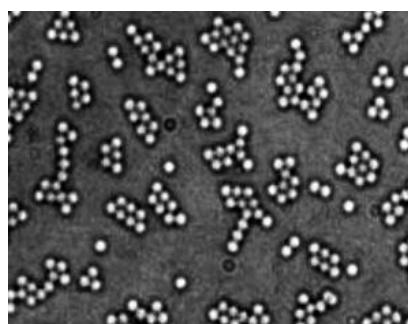
二相混合溶液にコロイド粒子を分散させた系において、溶液が一相状態から二相状態に相分離する近傍の温度では、粒子表面と溶液の相互作用が変化し、粒子間相互作用も変化することが知られている。その相互作用は二相混合溶液の組成によって決まり、特に臨界組成においては臨界カシミア力と呼ばれ、近年注目されている。^[1] 通常、コロイドの凝集の起源であるファンデルワールス力による凝集は、熱揺動に対して不可逆的な凝集である。しかし、上記の臨界カシミア力による相互作用は、強さが相分離温度との温度差に依存するので、これを利用することにより凝集、分散を可逆的に制御でき、コロイドの凝集の研究に非常に有用である。よって我々は二次元系におけるコロイドの凝集ダイナミクスの解明を目的とし、主に臨界組成におけるコロイドの凝集過程を観察した。我々は二相混合溶液として、同様の実験によく用いられている水—2, 6ルチジンの混合溶液を用いた。水—2, 6ルチジンの臨界組成溶液にシリカ粒子を分散させ、厚さ 200 μm の平らなガラスキャピラリーに封入しセルを作成した。セルを低温から液—液相分離温度近傍まで上昇させ、コロイドの凝集の様子を観察した。この際、コロイドの面積密度 ϕ 、液—液相分離温度との温度差 ΔT などに対する依存性を調べた。

【結果と考察】

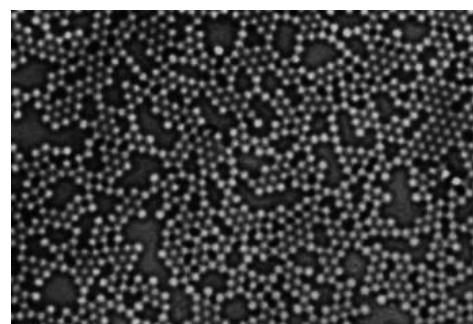
$\Delta T = 0.02$ °C程度まで温度を上昇させると、引力が強くなり粒子の凝集が顕著にみられた。この時、 ϕ が小さいときは粒子は孤立したクラスターを形成し、 ϕ が大きいときは、粒子がネットワーク状に繋がりパーコレートした(下図)。このダイナミクスの違いは ϕ に大きく依存し、 ΔT にはあまり影響されないことがわかった。この他に、 $\Delta T=0.2$, $\phi=0.20$ のとき粒子の凝集・分散の臨界的な挙動が見られた。

【参考文献】

- [1] C. Hertlein et al. *Nature* **451**, p.171 (2007)



孤立クラスターを形成した粒子
粒径 2 μm $\phi=0.196$ $\Delta T=0.05$



パーコレートした粒子
粒径 2 μm $\phi=0.597$ $\Delta T=0.1$

自由エネルギー局面再構成による脂質ベシクル変形ダイナミクスの解析

(JST/大阪大学) 津田 宗一郎

【はじめに】

多彩なダイナミクスをもつ脂質ベシクルの変形に関する研究では、顕微鏡観察によってある特定のベシクルの時間的変化を追う手法が一般的である。本研究では、それに相補的に成り得る解析手法として、ベシクル形状の統計的データから（実質的）自由エネルギー局面(Free Energy Landscape, FEL)を再構成することで、変形ダイナミクスの解析を行う手法の開発を試みた。

【結果と考察】

W/O エマルジョン法により作製したユニラメラ（一枚膜）脂質ベシクルを初期集団として用い、これを様々な浸透圧条件に置くことで得られるベシクルの形態を共焦点顕微鏡によって撮影した。各条件につき 16000 個の断面図画像を取得し、個々の形状について Elongation, Dispersion, Distortion, Eccentricity, Solidity, Roundness Factor という 6 つの指標で各ベシクルの形態を定量化した。この多次元情報を、主成分分析によって 1 次元または 2 次元空間へ圧縮し、その自由エネルギー局面を $F = -\log(P(s))$ として求めた ($P(s)$ は主成分の確率分布)。その結果、各浸透圧条件に依存して安定なベシクルの形態が異なることが観察された。ベシクルの理論モデルである Area-to-Difference Elasticity モデル (ADE モデル、参考文献 1) と比較したところ、観察された安定な形態と理論的に予想される形態が一致することがわかった。

また、自発的に変化するベシクルの時間的変化を FEL 上にプロットしたところ（図 1）、ベシクルの FEL 上のある領域での滞在時間と FEL の地形が相関する様子が見られた。これは FEL が実際にベシクルの変形ダイナミクスを反映していることを示唆しているものと考えられる。

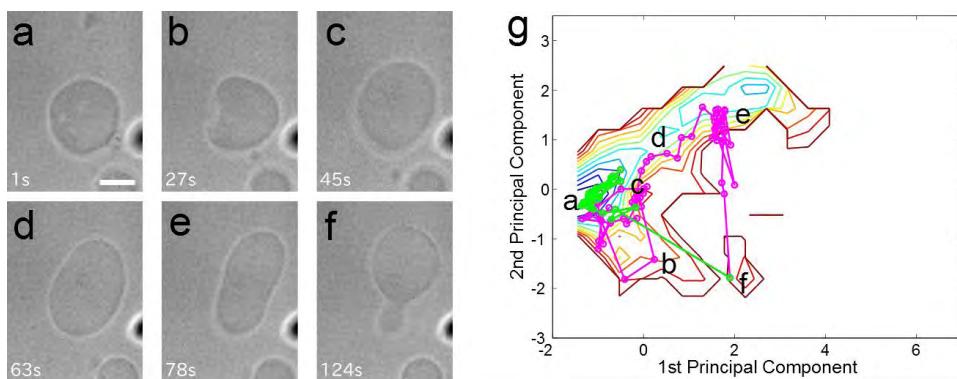


図 1 : (a-f) 自発的に変化する脂質ベシクル。赤血球様のベシクル(a)が円盤型(c)へと変化し、さらに橢円体形(e)へと変形した後、非対称なバディング(f)により娘ベシクルを形成する。(g) 再構成された FEL 上にプロットされた自発的ベシクル変形のトラジェクトリー。図上のアルファベットは左側のベシクル(a-f)の FEL における位置を表す。動画（参考文献 2）も参照のこと。

【参考文献】

- (1) Miao, L. et al., (1994) *Physical Review E*, 49(6), p.5389–5407.
- (2) www.youtube.com/watch?v=z-lslpE_3lY

トポロジー効果を考慮した平均場理論による 環状・線形高分子混合溶液の相分離

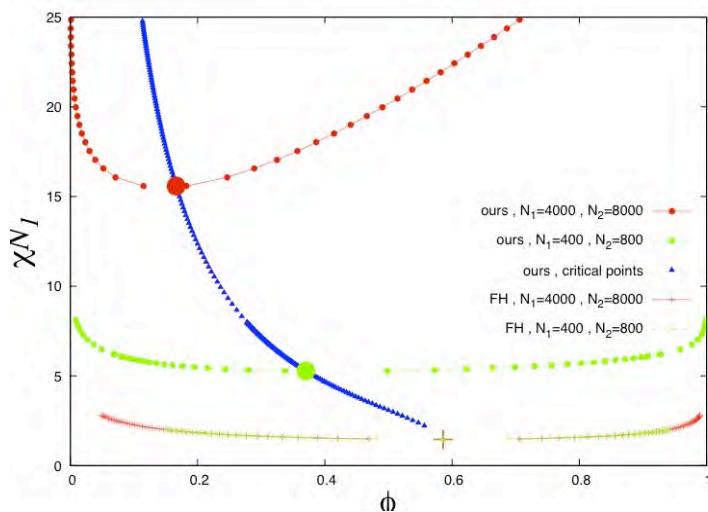
(九州大学 理学研究院) 中島 千尋, 坂上 貴洋

【はじめに】

環状高分子溶液の濃度の高精度調整は実験技術上も現実的なものになりつつある[1]。高分子溶液の熱物性やレオロジー的な性質は、高分子鎖のトポロジーの影響を受けて非自明に決まるほか、わずかな濃度の変化で定量的に非常に大きく振る舞いが変化することが知られる。

我々は、高分子鎖のトポロジーの効果を考慮した平均場理論[2,3]を用いて環状・線形高分子混合溶液の相分離の様子を調べ、体積分率と χ パラメータに関して相図を得た。これを用いてトポロジー制限の効果等について議論する。

【結果と考察】



分子量比率一定のもとでの環状・線形高分子混合溶液の相境界 (N_1 、 N_2 はそれぞれ環状、線形高分子の分子量。 $N_1:N_2=1:2$)。横軸 ϕ は環状高分子の体積分率、縦軸は χ パラメータを環状高分子の分子量 N_1 でスケールしたもの。

十字は線形鎖同士の混合溶液のプロット。線形鎖同士の場合、 $\phi \cdot \chi N_1$ プロットでは分子量そのものには非依存に相境界が重なる。しかし環状・線形混合溶液では、環状鎖のトポロジー効果のために、分子量比が一定でも分子量そのものに依存して相境界が変化する。特に分子量が大きくなるに伴い、環状鎖特有の性質が顕著になる。また、臨界点の位置にも特有の振る舞いが見られる。

【参考文献】

- (1) A. Takano et. al., Polymer, vol.50, 1300-1303 (2009).
- (2) T. Sakaue, Phys. Rev. Lett., vol.106, 167802 (2011).
- (3) T. Sakaue, Phys. Rev. E., vol.85, 021806 (2012).

拡散係数における枯渇効果

(九大院理) 中村 有花、吉森 明、秋山 良

【はじめに】

大きさの異なる粒子(小粒子と中粒子)からなる2成分溶媒中に大きな溶質粒子を溶かすと、小粒子が枯渇剤として働き中粒子と溶質が引き合う。そのため溶質表面での中粒子の密度はバルクよりも高くなる。溶媒粒子の密度が高いと溶質は動きづらくなるだろう。本研究では枯渇効果が溶質の拡散係数に及ぼす影響に着目する。実験などではよく、拡散係数の計算に流体力学の Stokes-Einstein (SE) 則 $D = k_B T / 8\pi\eta aR$ が用いられる。係数 a は境界条件によって決まる定数で、多くの場合、溶質表面で溶媒速度の接線成分がゼロになる Stick 条件 ($a = 3/4$)、または速度を失わずに滑る Slip 条件 ($a = 1/2$) が用いられる。SE 則によると境界条件を仮定すれば、拡散係数は溶質の半径 R と溶媒の粘性 η から簡単に評価できるが、溶質表面での高い溶媒密度の効果は含まれない。

【理論】

密度分布を考慮した拡散係数の計算方法を摂動展開を用いて開発した。溶媒粒子の大きさが溶質よりも充分小さいとし、その比 ϵ を用いて微視的な理論を展開する。その結果、流体力学の式と溶媒の密度分布で決まる境界条件が得られた。境界条件は2成分溶媒の密度分布を表す動径分布関数 $g_1(r)$, $g_2(r)$ から計算できる。得られた境界条件のもと流体力学の式を解くと SE 則中の係数 a が以下のように求まる。

$$a = \frac{3}{4} \left(\frac{2 + \epsilon\alpha - \epsilon\beta}{3 + \epsilon\alpha - (\epsilon\beta)^2} \right)$$

α , β は動径分布関数 $g_1(r)$, $g_2(r)$ によって決まる定数である。密度分布がないとき ($g_1(r) = g_2(r) = 1$)、Slip 条件となるように仮定している。

【結果】

大きな溶質と2成分溶媒(小粒子と中粒子)とともに剛体球としたときの係数 a を、開発した方法を用いて計算した(Fig.1)。中粒子を添加していくと a は Slip 条件を離れ、Stick 条件に近づく。また、中粒子の半径比を大きくすると、中粒子を少量添加しただけ急激に Stick 条件に近づくことが分かった。

中粒子の溶質表面での密度は、中粒子の添加量が多くなるにつれ非常に高くなる。例えば中粒子の半径比が2のとき、モル分率0.029で表面の密度はバルクの50倍になる。中粒子の半径比を大きくすると密度はさらに高くなる。枯渇効果によって溶質表面での中粒子の密度が高くなると、溶質表面で中粒子が動きづらくなり Stick 条件に近づいたと考えられる。

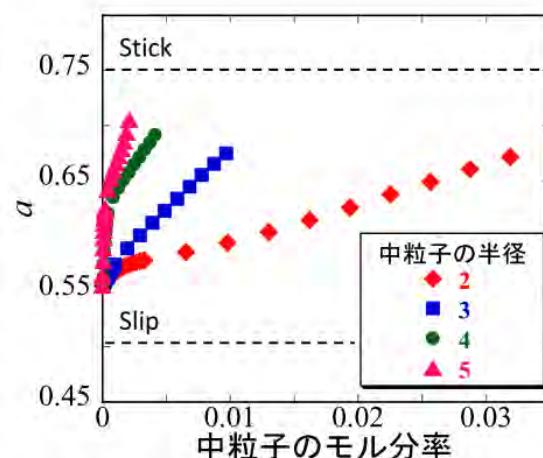


図 1. 理論を用いて計算した係数 a 。中粒子の添加しモル分率を変化させた。粒子の大きさは溶質:小粒子:中粒子=50:1:2~5

モデル細胞内における相分離とミクロゲルのパターン形成

(九大院理) 濁川慎平 鶴田昌之 柳澤実穂

【はじめに】

細胞は、脂質膜で覆われたメソスケールの空間内に、多量かつ多様な生体高分子からなる粘性流体を閉じ込めている。これらの成分は細胞の機能発現に適した空間配置となるように時空間制御されている。しかし、その制御機構は未だに解明されていない。そこで本研究ではその制御機構を理解するための第一歩として、脂質膜に覆われたミクロ油中水滴を細胞モデルとして用い、内部に水性二相分離を示すポリエチレングリコール(PEG)とゼラチンの混合水溶液を包含し、温度変化に伴う相分離パターンの変化に及ぼす細胞サイズの影響を明らかにした。

【結果と考察】

PEG-ゼラチン-水系は、温度低下に伴って(PEG相とゼラチン相への)液-液2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。相分離点 T_p とゲル化点 T_m 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($T_p > T_m$)となる条件で実験を行った。相分離後期過程では、小さなゼラチンの液滴が互いに衝突合体して成長する。図1にその液滴の平均直径サイズ d を時間 t に対してプロットした。この結果から、液滴の成長は幂乗則($d \sim t^a$)で表されることがわかる。図2に、幂の値を細胞サイズ D に対してプロットした。この結果は、液滴の成長速度が細胞サイズに依存していることを示している。一般に、衝突合体による液滴の成長則は時間の $1/3$ 乗に従うことが知られている(2)。我々の系においても、細胞サイズ D が $100\mu\text{m}$ 以上では $1/3$ の幂乗則に従うことがわかる。しかし、 $50\mu\text{m}$ 以下になると、幂が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、膜界面近傍に存在する相に対応した膜の変形や、温度履歴に伴う相分離パターンの変化などが観察された。これらの結果についても報告する。

【参考文献】

- (1) T. Nezu and H. Maeda. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1991, **64**:1618.
- (2) K. Binder and D. Stauffer, *Adv. Phys.*, 1976, **25**:343.

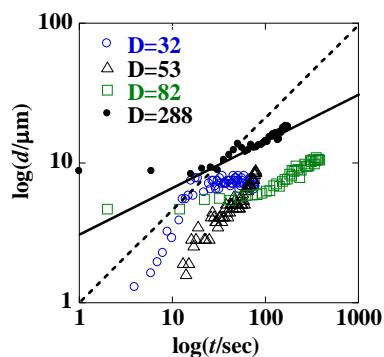


図1：直径 D の細胞内で相分離させた際のゼラチン液滴の直径 d の時間発展

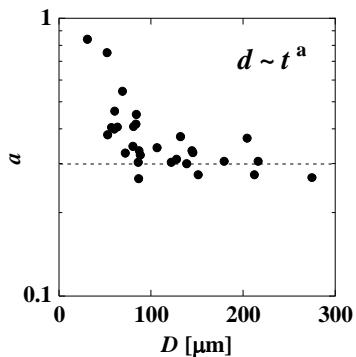


図2：細胞サイズ D と成長則の幂 a の関係

アントラセン光応答性部位を有するキラル剤の特性評価と キラル液晶相の光誘起相転移挙動

(九大院総理工¹・九大先導研²) ○西川浩矢¹・樋口博紀²・奥村泰志²・菊池裕嗣²

【はじめに】可視光波長オーダーの三次元周期構造を有するブルー相(BP)は、キラルネマチック(N*)相と等方相の極狭い温度範囲で発現し、その特性からフォトニクスデバイスへの応用が期待される。これまでに、アゾベンゼン部分を有するビナフチル誘導体において光異性化に伴う構造変化を利用して負のキラリティーをもつN*相と同じキラリティーをもつBP Iの可逆的な光相転移の制御に成功している。興味深いことに、閉環・開環型ビナフチル誘導体が誘起するキラリティーは互いに異なることが明らかになった。そこで本研究では、閉環・開環体の特異的な立体構造によって誘起される液晶分子配列のねじれ方向の違いに着目し、光二量化と光単量化が起こるアントラセンをビナフチル骨格に導入し、光刺激によって分子内で可逆的に閉環・開環することで、キラル剤のコンフォメーション変化によって誘起されるキラリティーがどのように変化するか検討を行った。

【結果と考察】脱気 THF 溶液中における**1a**および**1b**のアントラセン部位における光二量化過程において、365 nm の紫外光を照射することにより二量化を確認した。一方で、254 nm の紫外光を照射した場合、いずれのキラル剤においても単量化は確認されなかった。これは254 nm 付近に存在するアントラセン二量体由来の吸収帯とビナフチル部分の吸収帯との重複が单量化反応を阻害していると考えられる。また、**1a**および**1b**をフッ素系ネマチック混合液晶(JC-1041XX, JNC)に添加した場合のキラル剤のねじり力は、初期状態では**1a**よりも**1b**の方がやや大きなねじり力をもつことが分かった。さらに、10 wt% **1a**および**1b**/JC-1041XX の偏光顕微鏡観察において双方とも初期状態で BP I 相が発現した(Fig. 2)。いずれも紫外光照射によってアントラセン部分の光二量化が進行することで N* 相へ転移し、最終的に N* 相と液晶相から析出したキラル剤が混在する不均一な状態になった。これはアントラセン部位の光二量化反応に伴うキラル剤の立体構造変化によってキラル剤の液晶への溶解性が低下し、キラル剤が結晶として系外に排除されることによって液晶のキラリティーが低下したためと考えられる。

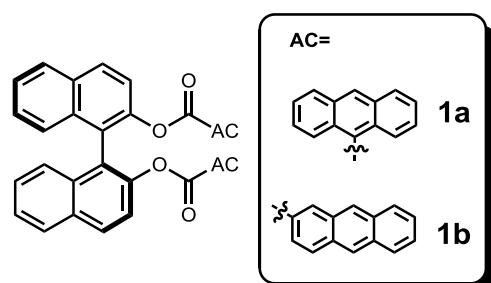


Fig. 1 Chemical structure of chiral dopants with anthracene moieties.

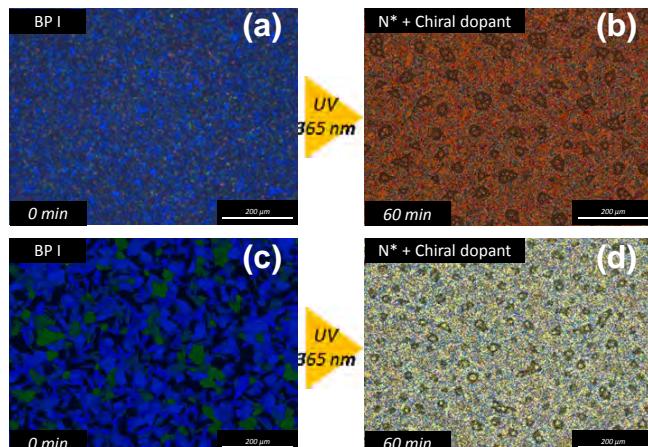


Fig. 2 Polarizing optical microscope images before (left) and after (right) UV irradiation at 365 nm (60 min). (a), (b): 10 wt% **1a**/JC-1041XX; (c), (d): 10 wt% **1b**/JC-1041XX.

水－油－両親媒性ヤヌス粒子混合系における 凝集構造の体積分率依存性

(九大院理) 野口 朋寛, 岩下 靖孝, 木村 康之

【はじめに】

球状両親媒性ヤヌス粒子(AJP)は、球状粒子表面が親水部と疎水部の2つに分かれた最も単純な異方性微粒子の1つである。AJPは一般的な界面活性分子に比べ非常に高い界面活性を持ち、コロイド界面活性粒子としてその振る舞いや凝集構造形成[1]などに関する研究が盛んに行われている。しかしこれまでの非相溶液体(水－油)－AJP混合系における構造形成の研究は、巨視的な系を用いたものがほとんどであった。そこで我々は1粒子レベルの微視的な観察を通してAJPの凝集構造形成の詳細を解明することを試みた。

【実験方法】

本実験では、粒径数μmの球状シリカ粒子の半球面に数10nmの厚さで金属薄膜を蒸着し、金属面のチオール化により両親媒性を付与しAJPを作成した。水－油－AJP混合系において、AJPの凝集構造がその体積分率にどのように依存するのかを調べるために、以下の手順で実験を行った：まず作成した粒子を非極性液体(*n*-Dodecane)中に分散させた。その後、非相溶な極性液体(水)を微量ずつ添加し、その度に超音波等で攪拌した後、粒子の凝集状態を光学顕微鏡で観察した。

【結果と考察】

水－*n*-Dodecane－AJPの体積分率を変化させたところ、それに伴う凝集構造の変化が見られた。水の体積分率が比較的小さいときには小クラスター(Fig.1(a))と棒状クラスター(Fig.1(b))が形成された。これらのクラスターはAJPがそれぞれの親水部(無色)を内側、疎水部(黒色)を外側に向けた構造をしている。このことから、微量の水がAJPの親水部を濡らし、親水部間にキャピラリーブリッジを形成し、凝集力を生み出していると考えられる。さらに水の体積分率を増やしていくと、水を内包した球状エマルション(Fig.1(c))へと構造が劇的に変化した。また、それぞれの水の体積分率において球状エマルションの平均半径を画像解析により求めたところ、半径と水の総体積との間には比例関係(Fig.2)が見られた。これはほぼ全てのAJPが液－液界面に吸着し構造形成に関与したことを意味し、このことからAJPは水－油混合系において理想的な界面活性剤挙動を示していることが分かった。

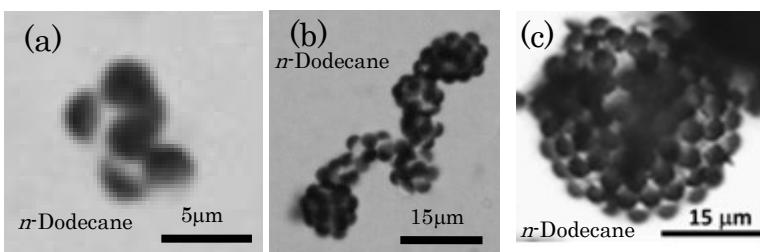


Fig.1 AJPの凝集構造: (a)小クラスター
(b)棒状クラスター (c)球状エマルション

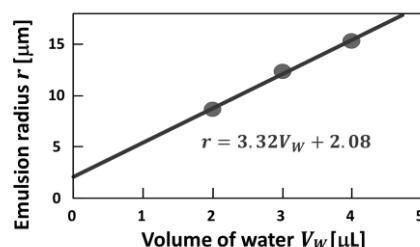


Fig.2 球状エマルション半径と
水の添加量の関係

【参考文献】

- [1] e.g., S. Jiang *et al.*, *Adv. Mater.*, **22**, p.1060 (2010)

ピコ秒時間分解けい光分光法を用いた化学反応場としてのリポソーム 脂質二重膜の評価

(学習院大・理) 野嶋優妃・岩田耕一

【はじめに】膜たんぱく質を介して多くの生化学反応は進行する。膜たんぱく質は脂質二重膜に囲まれているので、脂質二重膜を生化学反応の場と考えることができる。本研究では化学反応場を特徴づける性質の一つである、粘度を調べることで、化学反応場としての脂質二重膜を評価した。*trans*-スチルベンのけい光寿命を測定するとスチルベン周辺の粘度を推定することができる。われわれは、リポソーム脂質二重膜中に*trans*-スチルベンを封入し、そのけい光寿命から膜中の粘度を見積もった。¹⁾ 脂質の炭化水素鎖を変化させたときと、膜の温度を変化させたときの膜中の粘度の変化について議論する。

【結果と考察】 *trans*-スチルベンの *trans*→*cis* 異性化反応速度定数 k_{iso} と *trans*-スチルベンのけい光寿命 τ の間には次の関係が成り立つ: $k_{iso} = 1 / \tau - k_r$ (k_r : 放射寿命)。また、 k_{iso} とアルカン中の粘度の間には相関がある。²⁾ リポソーム膜中における *trans*-スチルベンのけい光減衰曲線は二重指数関数でよく近似され、膜中に二種類以上の環境が存在することが示唆された。得られたけい光寿命から k_{iso} を算出し、既知の相関を用いてリポソーム脂質二重膜中の粘度を見積もった。その結果、脂質の炭化水素鎖によらず脂質二重膜中に粘度が数十倍異なる二種類の環境が存在することが推測された。脂質二重膜は温度によって液晶相とゲル相の二つの相を示す。炭化水素鎖長が 14 である DMPC から調整したリポソーム水溶液の温度を 51°C から 11°C に変化させ、けい光寿命を測定した。けい光寿命から見積もられた膜中の粘度は DMPC 脂質二重膜の相転移温度である 24°C 付近で大きく增加了。*trans*-スチルベンのけい光寿命は粘度と相関があるので、けい光減衰曲線の速い成分と遅い成分の強度比から膜中の粘度が大きい環境と小さい環境の存在比を見積もることができる。液晶相の膜では粘度の小さい環境が多く存在し、相転移温度以下のゲル相では粘度の大きい環境が増加することが示唆された。

【参考文献】

- (1) Y. Nojima, K. Iwata, *Chem. Asian J.*, **2011**, 6, 1817 – 1824.
- (2) S. H. Courteny, S. K. Kim, S. Canonica, G. R. Fleming, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1986**, 82, 2065 – 2072.

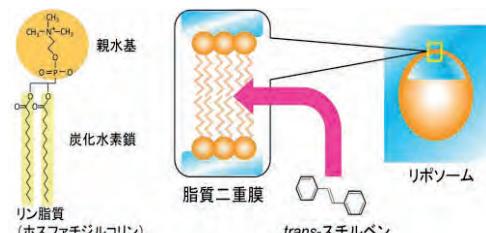


図 1：実験内容の概略

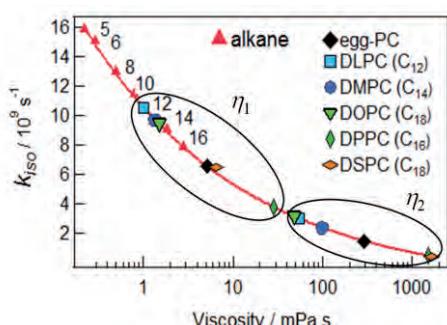


図 2: アルカン中における *trans*-スチルベンの k_{iso} と粘度の相関。²⁾ けい光寿命から見積もられた膜中の粘度が図中に示されている。

コレステリックブルー相液晶セルの電場応答のシミュレーション

(産総研ナノシステム) 福田順一

【はじめに】

コレステリックブルー相は、強いキラリティを有する液晶が示す複雑な3次元配向秩序構造であり、配向秩序がなす線欠陥と、「2重ねじれ」と呼ばれる配向構造が入り組んで形成している。これまで我々は、コレステリックブルー相をバルクで示す液晶を薄い平行平板セルに閉じ込めると、バルクとは異なる様々な秩序構造を示すことを新たに見いだしてきた[1]。本研究では、バルクのコレステリックブルー相の構造が比較的保たれている、より厚いセルにおいて、電場を印加する、あるいは印加した電場をオフにすると配向／欠陥構造がどのように応答するかを、連続体理論に基づく数値計算により調べた[2]。コレステリックブルー相液晶セルの電場応答は、欠陥を含む液晶の電場応答として基礎物理の問題として興味深いのみならず、近年盛んにその可能性が模索されている、コレステリックブルー相を用いた液晶ディスプレイの動作原理の理解に必須となる。

【結果と考察】

我々の数値計算は、液晶の配向秩序を2階のテンソル J_{ij} によって記述する Landau-de Gennes 理論に基づいている。系の自由エネルギー F は、温度による相転移を表すバルクの項、空間微分を含む弾性エネルギーの項、電場による Maxwell のエネルギー、およびセル表面におけるアンカリングの項からなる。秩序変数の運動方程式は、回転緩和のみを取り入れたものであり、簡単のために流体力学的效果は取り入れていない。静電ポテンシャル ϕ のプロファイルは、誘電率テンソル ϵ_{ij} が J_{ij} に比例すると仮定した上で、Maxwell 方程式 ($\delta F / \delta \phi = 0$ と等価である) を解くことによって求める。

電極をそれぞれの平行平板に配置し、液晶中ではほぼ一様な電場が生じる場合、電場の強さと誘電率の異方性 ϵ_a の正負に依存して、コレステリックブルー相中の線欠陥が様々なダイナミクスを示すことがわかった。また強い電場の場合は、 $\epsilon_a > 0$ の場合は一様配向が、 $\epsilon_a < 0$ の場合はらせん軸が平行平板に垂直なねじれ配向が最終的な配向のプロファイルになる（線欠陥は消滅する）が、そこから電場をオフにした場合、どちらの場合とも複雑な動的過程を経て欠陥が復活し、絡み合った線欠陥がセルを埋め尽くすことがわかった（もとのバルクのコレステリックブルー相の欠陥構造とは全く異なったものである）。

さらに、櫛形電極（細い電極が一定の間隔で並び、異なる電圧が交互にかかっている）の存在を想定した計算も行なった。この場合は、電場の強さ、方向が著しく不均一になっている。上述の平行平板間のほぼ一様な電場のケースも含め、詳細な結果は講演にて紹介する。

【参考文献】

- [1] J. Fukuda and S. Žumer, Phys. Rev. Lett. **104**, 017801 (2010); Liq. Cryst. **37**, 875 (2010); Phys. Rev. Lett. **106**, 097801 (2011); Nature Commun. **2**, 246 (2011).
- [2] J. Fukuda and S. Žumer, Proc. SPIE **8279**, 82790V (2012); J. Fukuda, Proc. SPIE (to be published).

ネマチック相 - 等方相転移に対する 3 次元的な閉じ込めの効果

(京大理, 慶應医大医^A) 坊野慎治, 石井陽子, 横山昌幸^A, 高西陽一, 山本潤

【はじめに】

これまでに、シリカガラスで作られた 2 次元的なチャネル状構造⁽¹⁾や、共連結状のポーラスガラスやエアロゾル中⁽²⁾といった、ナノメートルスケールの領域に液晶が閉じ込められると、その相転移挙動がバルク状態とは異なるものになることが報告されている。しかし、これらの構造は 2 次元的な空間拘束に留まり、少なくとも 1 次元的な方向には液晶状態が連続的につながっている。一方我々は、親水性の高分子(PEG)と側鎖型の液晶高分子のブロック共重合体から成る直径数 100nm の液晶ナノミセルを水中に分散させることを実現している⁽³⁾。今回は、低分子液晶を加えた 3 成分系で液晶ナノミセル(エマルション)を作成した。さらに、低分子液晶の界面活性剤に対する濃度比を変えることで、ミセルサイズ、つまり低分子液晶を閉じめる領域の大きさを制御することに成功した。この系は、低分子液晶が液晶ナノミセルのコア部に 3 次元的に閉じ込められているとみなすことができるので、濃度比を変えることで、液晶ナノミセルコア内の低分子液晶の等方相 - ネマチック相転移に対する、3 次元的な閉じ込め効果のサイズ依存性を光散乱により研究した。

【結果と考察】

図 1 に規格化された時間平均偏光解消(VH)散乱光強度の温度依存性を、2 種類のサイズの液晶ナノミセル溶液について示す。VH 散乱光強度の時間平均は、液晶ナノミセルコア中の液晶の配向秩序を反映しているとみなせる。ミセル半径が大きい(約 480nm)場合、VH 散乱光強度は、昇温に伴ってバルクにおける 7CB のネマチック相 - 等方相転移温度 T_{IN} (42°C)付近で、バルクにおける 7CB と同様に 1 次転移的に減少する。一方、ミセル半径が小さい(約 150nm)場合、VH 散乱光強度は、 T_{IN} よりも高い温度においても有限に保たれ、連続的(2 次転移的)に減少する。ミセルサイズの減少に伴い、相転移の挙動がバルク中と同じ弱い 1 次転移的な挙動から、バルクとは異なる 2 次転移的な相転移挙動に変化することから、この相転移挙動の変化は 3 次元的な、閉じ込め効果(サイズ効果や界面効果)によるものであると示唆される。

【参考文献】

- (1)A. V. Kityk, et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 187801 (2008)
- (2)T. Bellini et al., Phys. Rev. Lett. **69**, 788 (1992)
- (3)M. Nishihara, et al., Chem. Lett. **37**, 1214 (2008)

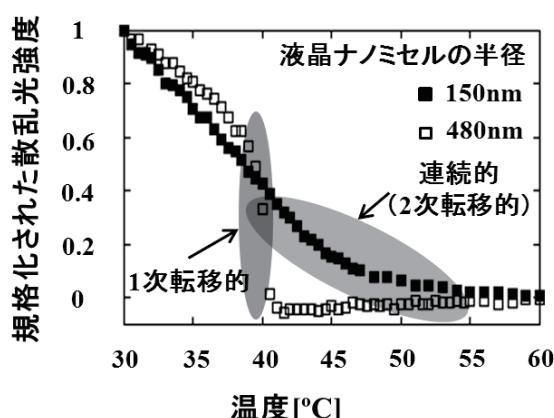


図 1. 時間平均偏光解消(VH)散乱光強度の温度依存性：相転移挙動は、液晶を閉じめる領域が広い場合は 1 次転移的な挙動で、領域が狭い場合はサイズ効果や界面効果の影響を受けて連続的(2 次転移的)な挙動になる。

ナノ粒子分散液のゲル化過程における動的粘弾性と光散乱挙動

(群馬大院工) 横 靖幸、後藤辰彦、土橋敏明
 (住友大阪セメント株式会社) 若林淳美

【はじめに】 金属酸化物などのナノ粒子の分散液において、分散質間の分子間力などの相互作用を制御することにより、ゲル状態となることがあることが知られているが、ゲル化過程を詳しく調べた研究は少ない。最近我々は、透明導電膜などの材料として用いられるアンチモンドープ酸化スズ (ATO) ナノ粒子の水分散液が、数%という低い体積分率でゲル状態となることを見いだした。ATO ナノ粒子のゲルはチキソトロピ一性を示し、超音波処理により強く攪拌すると低粘度の液体となり、これをしばらく静置すると再び弾性的なゲルとなる。本研究では、アンチモンを 0.5% ドープした ATO ナノ粒子の水分散液（体積分率 $\phi = 0.03$ ）について、超音波処理後のゲル化過程を動的粘弾性および静的・動的光散乱測定により調べた。

【結果と考察】 超音波分散直後の ATO ナノ粒子水分散液の複素粘性率 η^* は 5 mPa s 程度であった。Fig. 1 に、超音波処理後のエイジング時間 t に対する動的粘弾性スペクトルの変化を示す。Fig. 1 より、 $t = 31$ min では $G' < G''$ 、 $t \sim 50$ min で $G' \sim G''$ 、 $t = 546$ min では $G' > G''$ であり、弾性的な挙動がより支配的となるゲル化時間は約 50 min と考えられる。Fig. 2 に散乱角度 $\theta = 173^\circ$ における散乱光強度の経時変化を示す。ゲル化時間である $t = 50$ min までは、散乱光強度はほぼ一定であるが、 $t = 50$ min 以降散乱光強度の大きな揺らぎが観察された。このような揺らぎは化学ゲルのゲル化過程においても報告されており⁽¹⁾、構造の不均一性によるものであると考えられている。光散乱データの詳しい解析については、当日報告する予定である。

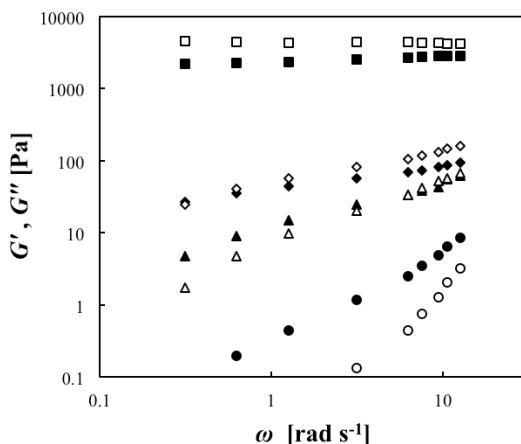


Fig. 1: G' (open symbols) and G'' (filled symbols) of the suspension of ATO nanoparticles obtained at 31 (circles), 46 (triangles), 54 (diamonds) and 546 (squares) min after the sonication.

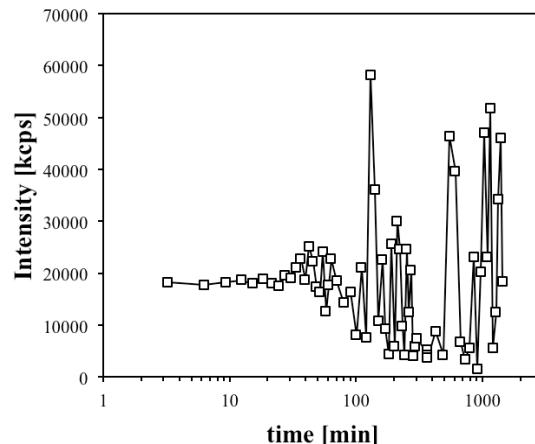


Fig. 2: Scattered light intensity at $\theta = 173^\circ$ for the ATO nanoparticle suspension plotted against the time after the sonication.

【参考文献】

- (1) T. Norisuye, M. Inoue, M. Shibayama, R. Tamaki, Y. Chujo, *Macromolecules* **33**, 900 (2000).

フロントラッキング法による2次元の液滴分散系シミュレーション

(関西大学) 牧野真人、関眞佐子

【はじめに】

食品や血液は、液滴や血球が分散した多成分流体である。そのような多成分流体のレオロジーを予測するシミュレータは有用であり、我々は血液のレオロジーを評価するシミュレータを開発中である。本発表では、血液のシミュレーションの準備として、フロントラッキング法による2次元の液滴分散系のシミュレーションを行った。フロントラッキング法は、液滴の表面をラグラジアンメッシュで表現し、流体場はオイレリアンメッシュで記述する。その2種類のメッシュ間で、液滴に働く力を流体の体積力に、流体の速度場から液滴表面の速度を算出して時間発展させる。

【結果と考察】

周期境界条件を用い図1のように、平衡時の液滴の半径が $a_0, a_1 (a_0 > a_1)$ と異なる液滴分散系のせん断流動下においてシミュレーションを行った。液滴は合一、分裂のようなトポロジー変化はしない。液滴の全面積分率は一定($\phi = 58\%$)で、みかけの粘度 η_r を評価し、小さい液滴の面積比($\psi = N_1 a_1^2 / (N_0 a_0^2 + N_1 a_1^2)$)の関数としてプロットした(図2)。 N_0, N_1 はそれぞれの液滴の数である。粘度 η_r/η_s は ψ について単調に増加しているようであり、このパラメータの範囲では液滴の粘度は、それぞれの单分散の液滴分散系の粘度の調和平均で表されそうである。

当日はポワズイユ流れについても議論する予定である。

なお、3次元系のシミュレータの開発については、第60回レオロジー討論会で報告予定である。

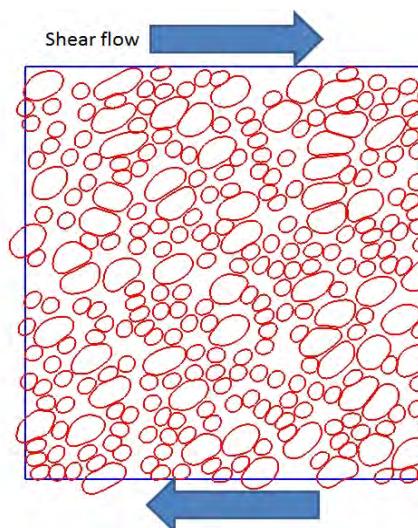


図 1. せん断における液滴分散系のスナップショット。
 $\phi = 0.5, a_1/a_0 = 0.5$

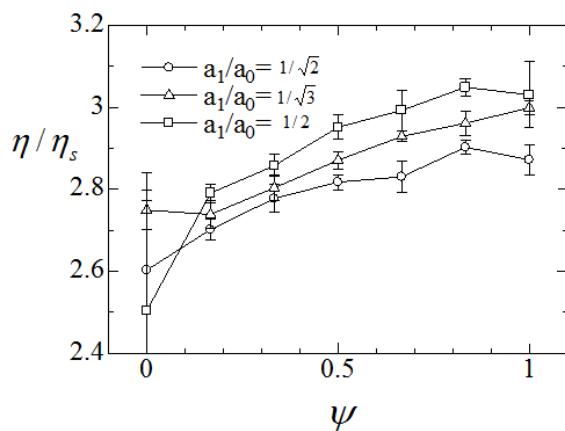


図 2. 小さい液滴の液滴総面積比 ψ に対するみかけの粘度 η/η_s ここで η_s は、溶媒の粘度である。

側鎖型液晶高分子の新規なネマチック相

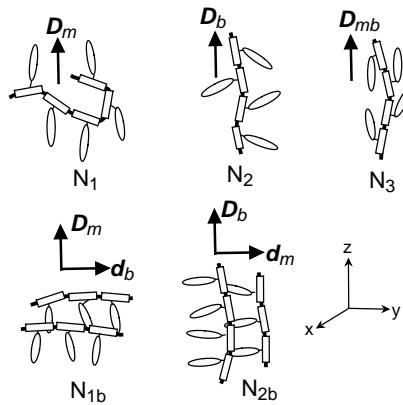
(九州工業大学・情報工学部) 松山明彦

【はじめに】

側鎖と主鎖に液晶性を有する側鎖型液晶高分子の新しいネマチック相について理論的に調べる。ここでは、側鎖と主鎖の配向秩序パラメーターを定義することで、新規な一軸性と二軸性のネマチック相を議論する。棒状分子間の排除体積と引力相互作用を考慮に入れることで、棒状分子の長さの効果を議論する。

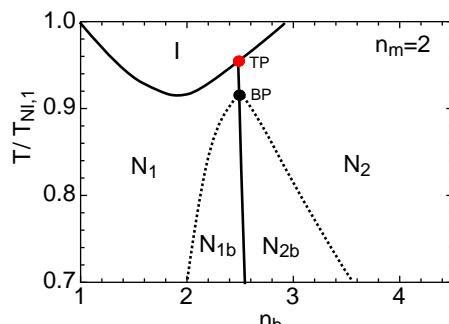
右図は新規な一軸性ネマチック相(N_1, N_2, N_3)と二軸ネマチック相 (N_{1b}, N_{2b}) を示す。側鎖のメソゲンの配向秩序パラメーター S_m と主鎖の配向秩序 S_b の正負によってこれらの相を定義することができる。ネマチック相 N_1 は $S_m > 0, S_b < 0$ で定義される一軸ネマチック相である。ここでは、側鎖のメソゲンが作るダイレクター(D_m)に垂直の面内で主鎖の高分子がランダムに分布している。この主鎖の高分子鎖が、ダイレクター(D_m)に垂直な方向(d_b)に配向すると二軸ネマチック相(N_{1b})が現れる。

一軸と二軸ネマチック相の配向秩序パラメーターを考慮に入れた自由エネルギーを構築し、新規なネマチック相について議論する。このようなネマチック相は、棒状分子と液晶分子の混合系や^{(1),(2)}、液晶エラストマー⁽³⁾において理論的に予測されている。



【結果と考察】

計算結果の一例を示す。右図は側鎖のメソゲンの長さが $n_m=2$ のときの、温度(T)と主鎖の長さ(n_b)の相図を示す。実線は一次相転移曲線、点線は二次相転移曲線を示す。高温側は等方相(I)を示し、一軸ネマチック相 N_1 と N_2 相の低温側に二軸ネマチック相が現れる。側鎖と主鎖の長さが同じぐらいの液晶高分子で低温側に二軸ネマチック相(N_{1b})が現れる。棒状分子が長くなるにつれて、排除体積効果で N_3 相が安定となる。棒状分子の長さによってさまざまなネマチック相が現れることがわかった。



【参考文献】

- (1) A. Matsuyama, J. Chem. Phys. 132, 214902 (2010).
- (2) A. Matsuyama, Liq. Cryst. 38, 729 (2011).
- (3) A. Matsuyama, Phys. Rev. E 85, 011707 (2012).

市販のこんにゃくを使った電池の研究

(^A徳島大院ソシオテクノ、^B徳島大地域創生センター、^C徳島大工、^D徳島大院先端、
^E徳島大院ソシオアーツアンドサイエンス) 森篤史^{AB}、川原啓貴^C、新潟一宇^D、
 浮田浩行^{AB}、三輪昌史^{AB}、上野勝利^{AB}、寺田賢治^{AB}、吉田敦也^{BE}

【はじめに】

こんにゃくは、電解質を含んだゲルである。従って、イオン化傾向の異なる金属で挟めば、電池として機能する。図1は、トタン板と銅板で挟んで作製した「こんにゃく電池」でLEDを駆動した写真である。この様に、「こんにゃく電池」は機能する訳であるが、本研究ではその基本特性を調査する。



図1 「こんにゃく電池」で点灯させた LED

【結果と考察】

異なるメーカの二種類のこんにゃく（サンプル A、B とする）を広さ 5cm×5cm、厚さ 2cm に切り出し、トタン板と銅板で挟んで「こんにゃく電池」を作製した。定電圧電源とそれに直列な内部抵抗からなる等価回路のパラメータの決定するために、様々な抵抗を繋いで電圧 (V) と電流 (I) の関係を様々な経過時間において調べた。図2は、 V - I 関係の測定結果の一例である。右上にフィッティングの結果を示した。

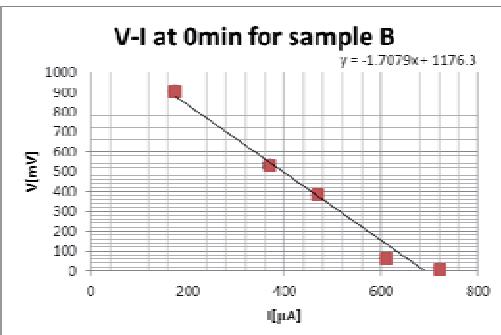


図2 V - I 関係の測定結果

定電圧電源の電圧 (v_0) と内部抵抗 (r_0) の値の経時変化を図3と図4に示した。何れのサンプルも r_0 は約1分後に最大になり、その後減少している。サンプルAについては、 v_0 も同様な振舞を示したが、サンプルBについては明確にはわからなかつた（1分以前に最大があるかも知れない）。 v_0 の減少は、金属イオンの電極付近への停滞のためだと想像できるが、最大が出現することに関してすぐにはわからない。サンプルBの方が v_0 も r_0 も大きな値を示した。これは、ゲル網目の構造と関係していると予想できるが、調査の最中である。

【結果と考察】

研究の一部を実施するために、徳島大学工学部創成学習開発センターの設備を使用した。

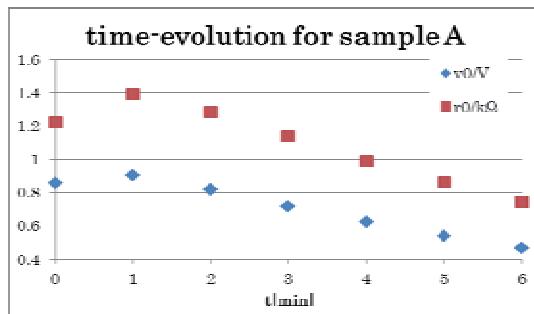


図3 v_0 と r_0 の経時変化(サンプル A)

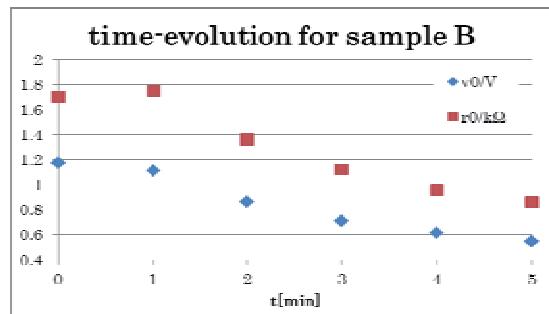


図4 v_0 と r_0 の経時変化(サンプル B)

ゲル固定化コロイド結晶を用いたフォトニックバンド／プラズモンハイブリッド効果による強力な電場増強効果を示すナノ構造の作製

(^A徳島大院ソシオテクノ、^B徳島大院先端、^C徳島大工、^D名市大院薬、^ENIMS)
 森篤史^A、東伸悟^B、大久保佳祐^C、鈴木良尚^A、豊玉彰子^D、山中淳平^D、澤田勉^E、
 橋本修一^A、原口雅宣^A

【はじめに】

金属ナノ粒子に光を照射すると、プラズモン共鳴により電場増強効果が見られる。近年、コロイド結晶上に蛍光色素でコートした金属ナノ粒子を付着させる構造により、フォトニックバンドとプラズモン共鳴のハイブリッド効果により、より強力な電場増強効果が得られる報告があった⁽¹⁾。この構造では、コロイド結晶は、シリカによって固定されているため、予めコロイド結晶の格子定数をプラズモン共鳴波長とフォトニックバンドが一致する様に調整して置かなければならない。本研究では、フォトニックバンドが外力によってチューナブル⁽²⁾な、ゲル固定化コロイド結晶を用いて、プラズモン共鳴波長とフォトニックバンドの一致をより精密にし、更に強力な電場増強効果が得られるような構造の作製を目指した。

【結果と考察】

文献(3)に従って、モノマーとして N-(Hydroxy methyl)-acrylamide、開始剤として 2, 2'-Azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamide]、架橋剤として N,N'-Methylenbisacrylamide を用いて、ポリスチレンコロイド結晶のゲル固定化を行なった。ポリスチレンは、ソープフリー乳化重合法により合成したのを用いた。ゲル固定化コロイド結晶を金ナノ粒子分散液に浸漬し、金ナノ粒子を付着させる。この様にして作製したサンプルについて、反射率を測定し、浸漬時間の違いによる差異を調査した。

図1に反射率の測定結果を示す。コロイド結晶のみのものと1時間浸漬したものについては、フォトニックバンドと思われるピークが見られる。22時間浸漬したものは、反射率の増加が見られたが、ハイブリッド効果については、考察の最中である。フォトニックバンドのチューニングについては、当日報告する。

【参考文献】

- (1) C.-a. Tao, W. Zhu, O. An, H. Yang, C. Lin, F. Yang, J. Phys. Chem. C **115** (2011) 20053.
- (2) Y. Iwayama, J. Yamanaka, Y. Takiguchi, M. Takasaka, K. Ito, T. Shimohara, T. Sawada, M. Yonese, Langmuir **19** (2003) 977.
- (3) A. Toyotama, T. Kanai, T. Sawada, J. Yamanaka, K. Kitamura, Langmuir **21** (2005) 10268.

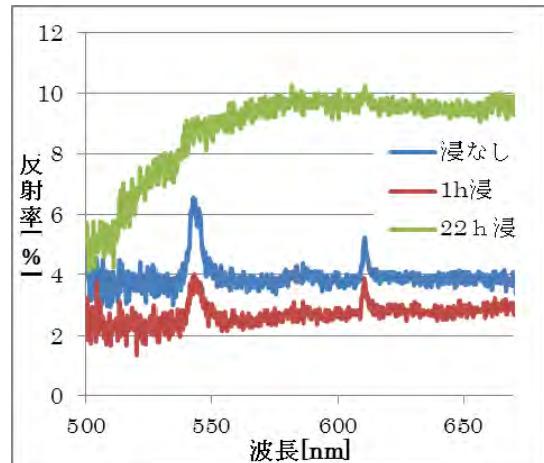


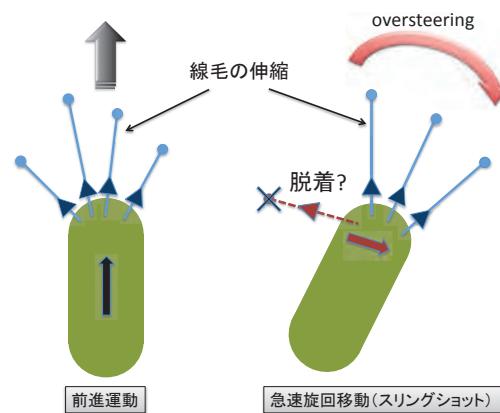
図1 反射率の測定結果. 真ん中のは金ナノ粒子の付着なし, 下のは金ナノ粒子分散液に1時間浸漬, 上のは22時間浸漬.

Twitching 運動を行うバクテリアの Stokes 動力学による解析

(東京薬科大学 生命科学部) 氏名 森河良太, 宮川毅, 高須昌子

【背景】

大腸菌や枯草菌などの多くのバクテリアは、鞭毛をスクリューのように回転させることで、液体や軟らかい培地を移動することが知られている[1]。そして鞭毛の回転方向を切り替えることで、運動における前進と方向転換を制御している。鞭毛の他にも、これらのバクテリアの表面にはIV型線毛 (Type IV pili; 略称 TFP) と呼ばれる、タンパク質が重合して構成された纖維が多数伸びていることが知られている。特に緑膿菌や淋菌などのバクテリアは、固い表面を移動する際、TFPの先端を固体表面に吸着させた後、それを伸縮させることによって移動することが知られている。この移動はtwitching(攀縮)運動と呼ばれ、前進と旋回を頻繁に切り替えることが実験観察によって知られている。最近、旋回運動の速度が前進運動の約20倍であることが緑膿菌において示されている[2]。この旋回運動はスリングショットと呼ばれ、強く張った何本かのTFPが急に緩むことにより、あたかも急カーブにおいて車がハンドルを取られるように、バクテリアが急旋回すると考えられている(図1)。また高度好熱菌のような極限環境に生息するバクテリアにおいても、IV型線毛を用いた運動が示唆されている[3]。このようにtwitching運動は、固体表面上で移動するバクテリアが種の違いを越えて行う、力学的原理に基づく運動であると考えられる。よってソフトマター環境、例えばバイオフィルムなどにおける微生物の運動の一般法則を知る上でも、twitching運動の理論的解析は有意義であると考えられる。



(図1) Twitching 運動における前進と旋回運動。

F.Jinらが提案したモデルより[2]。

【モデルとシミュレーション】

我々はTFPを用いてtwitching運動を行うバクテリア一個体の運動を調べるために、2次元粘性流体内で運動を行う棒状バクテリアのストークス動力学モデルを構築した。この一個体モデルを用いて、TFPの本数や接地点を変化させつつ、個体移動のシミュレーションを行い、バクテリアにおけるスリングショット移動のメカニズムに関する解析を行った。発表ではシミュレーションの解析結果を実験結果と対比しつつ説明する予定である。微生物の運動研究におけるソフトマター環境の役割についてご示唆頂ければ幸いである。

【参考文献】

- [1] H. C. Berg, *E. coli in Motion*, Springer-Verlag New York, (2003).
- [2] F.Jin et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **108** (2011) 12617.
- [3] M.Tamakoshi et al., Bacteriophage, **1** (2011) 152.

ゼラチン・ポリエチレングリコール・水三成分系の相挙動

(九大院理、京大院工¹⁾ 山下祐太朗、柳澤実穂、向井貞篤¹、安中雅彦、鶴田昌之

【はじめに】

一般に、高分子の相挙動は溶媒に応じて変化する。コラーゲンを変性させて得られる水溶性高分子であるゼラチンも、溶媒を変化させることによって相状態が変化することが知られている。例えば、ゼラチン水溶液に、メタノール[1]やポリエチレングリコール(PEG)[2,3]、デキストラン[4]などの親水性物質を加えると、温度やpHの変化によって相分離が生じる。また、デキストランを加えた系では、枯渢相互作用により相分離が誘起されることが示唆されているが[4]、PEGを添加した系での相分離挙動はよく分かっていない点が多い。このゼラチン・PEG・水系は、高温では均一な溶液状態である。しかし、温度を降下することによりゼラチン相とPEG相への二相分離が生じる。そして、ゼラチンのゾル・ゲル転移温度以下では、ゲル化が起こる[2]。本研究では、相分離温度とゼラチングルの融点に対するPEGの分子量と濃度の影響について研究を行ったので報告する。

【結果と考察】

はじめに、所定の濃度のPEG水溶液を調整し、その後ゼラチンを加えて約60℃で融解して3成分系溶液を調整した。その後、調製した溶液の暈点、 T_p を溶液の徐冷過程で測定した。温度降下後、溶液がゲルを形成した場合には、形成したゲルの融解温度、 T_m を、温度を上昇する過程で測定した。これらの測定をPEGの濃度や分子量を変えて系統的に行った。図1に典型的な結果を示した。図から明らかなように、溶液の暈点は添加したPEGの濃度が増加するに伴って高くなることが分かった。また、PEGを加えた系で形成したゲルの融解温度は、ゼラチン・水系で形成したゲルの融解温度よりも高いことがわかった。

この原因として、相分離によるゼラチンの濃縮が考えられる。このようなゼラチン溶液に対するPEG添加の影響について報告する。

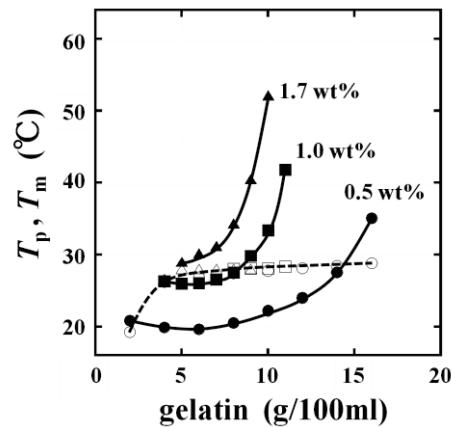


図1：PEG20000・ゼラチン・水系の暈点（実線）とゼラチングルの融解温度（破線）。PEG濃度は、(▲)1.7wt%、(■)1.0wt%、(●)0.5wt%である。

【参考文献】

- [1] T. Tanaka, G. Swislow, and I. Ohmine, 1979, *Phys. Rev. Lett.*, 42:1556.
- [2] T. Nezu and H. Maeda, 1991, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64:1618.
- [3] H. Jizomoto, 1984, *J. Pharm. Sci.*, 73:879.
- [4] M. Edelman. et al., 2001, *Biomacromolecules*, 2: 1148.

膨潤 SmC*液晶相の局所重合による C ダイレクターアンカリングと 電場応答ダイナミクス

(京大院理¹, DIC²) ○山本 潤¹・川本道久¹・高西陽一¹・西山伊佐²

【はじめに】 強誘電性液晶を光重合性のモノマーで膨潤させた後、垂直配向において水平電場印加下で光重合すると、電場を切断後もらせんが消失した状態で C ダイレクターを一様配向状態でアンカリングされることを見出した。さらにこの配向制御状態においても、ある閾値以上の反転電場を加えることにより、C ダイレクターは自発分極と電場の相互作用により、高速(<1 msec)に反転回転運動することも確かめられた。この運動を用いることにより、高速な光バルブを実現できる。

【SmC*相の膨潤状態局所重合と C-ダイレクターアンカリング】 我々は以前、液晶中に混合した炭化水素溶媒がスマクティック相では、層間に局在し層を膨潤させることを見出した。本報告では、この膨潤現象を利用して光重合性モノマーをスマクティック層間に局在させ、電場印加状態で層間を局所的に高分子化することにより、強誘電性液晶の C-director の配向制御を実現し、その電場応答のダイナミクスについて研究した。垂直配向処理を施した 2 枚のガラス板の間に封入する。ガラス板の片側には、櫛場電極付ガラス(ITO 電極間、電極幅共に 10 μm)を用いて水平方向の電場を印加できるようにしてある。SmC*相はらせん構造を持つため、ホメオトロピック配向では光学的に擬似等方状態となる。光重合性のアクリレートの混合物と、重合開始剤を混合した試料を用い、DC 電圧を印加しながら C ダイレクターの一様配向状態において、UV 光照射により光重合を行った。重合後は、図 1(下)に示すように電場を切断しても透過光は 0 にならない。ガラス基板界面を用いた通常のアンカリングでは、らせんの巻き戻しを抑制できないはずであり、本研究で実現された C-director の一様配向は、図 1(上)の模式図に示すように、層間で局所的に重合された高分子ナノシートが、C ダイレクターをアンカリングしている。

【SmC*相の局所重合状態の電場応答ダイナミクス】 局所重合状態における電場 On/Off に対する 300Hz の矩形波に対する、電気光学応答ダイナミクスの測定結果を図 2 に示す。±5V/10 μm 程度の電場で応答波形は飽和し、前項の電場応答性による解析と一致する。応答速度は、印加電場の大きさに依存するが、±5V/10 μm 程度で約 500 msec (30°C) と十分高速である。この応答速度は、混合したアクリレートモノマーの濃度や、温度にも強く依存して変化するため、さらなる高速化も十分可能であると考えている。

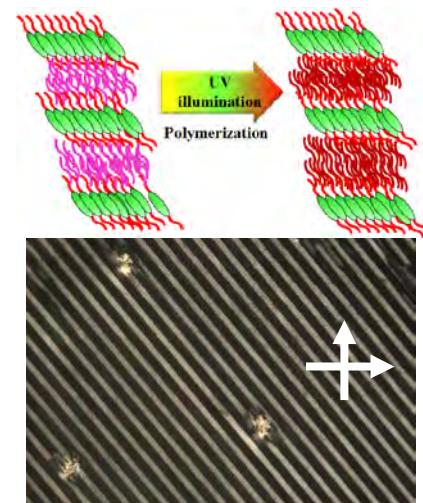


Figure 1: Schematic representation of heterogeneous polymerization of swollen SmC* phase and polarizing microscope photograph.

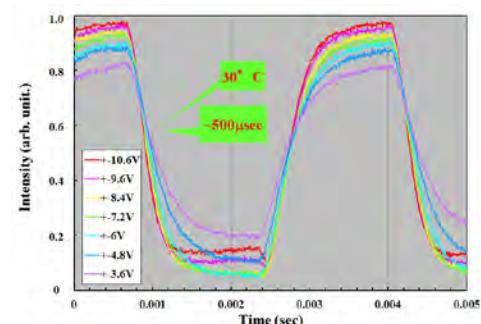


Figure 2: Dynamics of Electro-optic switching of heterogeneously polymerized swollen SmC* phase (30°C) against high frequency square wave (300Hz).

モデル細胞間での吸着力の脂質依存性

九州大学理学府 吉田貴亮 鶴田昌之 柳澤実穂

【はじめに】

脂質膜で覆われた細胞サイズの油中水滴（エマルション）は、内包した物質と膜との相互作用を解析する上で有効なモデル細胞系として用いられている（1, 2）。我々は、これらを互いに接着させ、1枚の二分子膜で仕切られた会合体を細胞組織モデルとして用いるために、膜間の吸着力の脂質依存性を調べた。一般にこの吸着力 F は Young-Dupre 方程式 $F=2\gamma(1-\cos\theta)$ で定式化されており、図1に定義する接触角 θ 、水/油界面の界面張力 γ を独立に求めることで計算することができる（3）。我々は、不飽和脂質 DOPE(dioleoylphosphatidylethanolamine)、DOPC(dioleoylphosphatidylcholine)と飽和脂質 DMPC(dimyristoylphosphatidylcholine)の3種類の脂質を用いて、 θ と γ の脂質依存性を調べた。また、糖鎖モデルとして、親水性高分子である PEG(polyethyleneglycol)を付加された DOPE を添加した系における F の変化についても解析を行った。

【結果と考察】

初めに、吸着力の脂質依存性について解析を行った。各脂質の接触角 θ の大小関係は DMPC < DOPE ~ DOPC となった。この結果は、室温（20°C）において DMPC の疎水基が結晶状態で DOPC、DOPE の疎水基が液体状態であることに由来していて、 θ の大きさは疎水基の構造が支配的であることを示唆している。実際に温度変化により DMPC を液体状態へ転移させると、接触角が大きくなり水滴同士が融合する様子も観察された。また、界面張力 γ は DOPC < DMPC < DOPE となった。これは、脂質の親水基と疎水基の大きさのバランスが関係しており、DOPE は、DMPC や DOPC と比べて小さな親水基を持ち安定した膜を形成できないことを表している。得られた θ 、 γ の値から吸着力 F の大小関係は DMPC < DOPC < DOPE となることを見出した。次に、糖鎖モデルとして PEG-PE を添加すると、吸着力 F は PEG 分子量によって変化する結果がえられた。このように、吸着力 F を制御できる可能性が示唆されたので、それについて報告したい。

【参考文献】

- (1) A. Kato, et al., 2012 Sci. Rep., 2:283.
- (2) M. Yanagisawa, et al., 2011 J. Am. Chem. Soc., 133:11774.
- (3) P. Poulin et al., 1997 Phys. Rev. Lett., 79:3290.

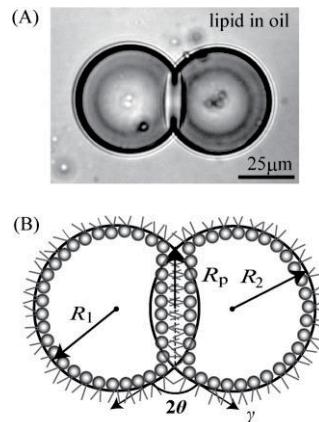


図1：(A) ミネラルオイル中で吸着した DOPE ドロッププレットと (B) その模式図