

## ヤヌス粒子の自己組織化

(九大院理) 岩下靖孝、木村康之

### 【はじめに】

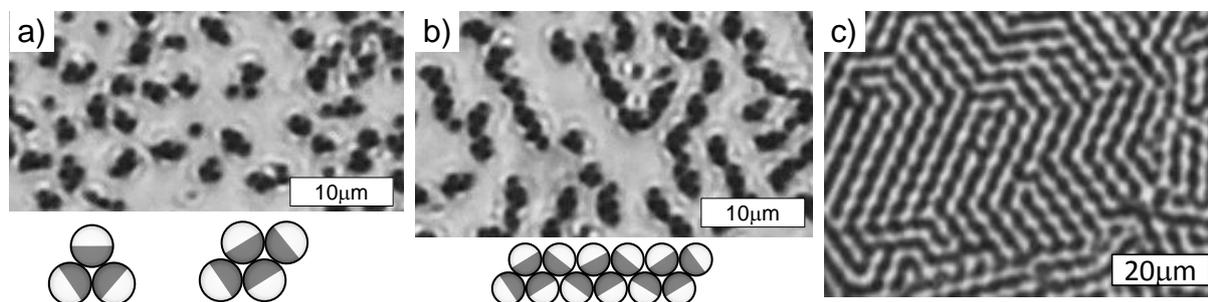
「パッチ粒子」と呼ばれるコロイド粒子は表面に物性の異なる領域(パッチ)を持ち、相互作用が異方的になる[1]。そのため分散系においてパッチ構造に応じた多様な構造を自己組織的に形成すると予想されており、実際に等方的なコロイド粒子にはない新規な結晶構造が形成された[2]。また生体高分子を含む多様な異方的粒子分散系の基礎的な性質、特に相挙動などを解明するためのモデル系としても研究されている[3]。

しかしパッチ粒子分散系の相挙動に関しては、理論・シミュレーションによる研究が盛んに行われている一方で、実験による研究例はほとんど無い。その主な原因は、実験で異方的な相互作用を制御することの困難さにある。そこで我々は室温付近で液-液相分離する溶液を分散媒に選び、その臨界点近傍で誘起される粒子間相互作用を利用した。粒子としては、最も単純なパッチ粒子である「ヤヌス粒子」(半球パッチを持つ粒子)を用いた。上記相互作用は粒子の表面物性に依存するため、ヤヌス粒子間の相互作用は異方的となり、かつ相互作用は臨界点に近づくほど強くなるため、温度により可逆的かつ連続的に制御できる。

### 【結果と考察】

分散媒として水 - 2,6-Lutidine 臨界溶液を用いた。ヤヌス粒子は、粒径 1.5 $\mu\text{m}$  のシリカ粒子の半球面を金薄膜で被覆し、金面をイオン性チオールで保護したものである。溶媒中に沈殿したヤヌス粒子の 2 次元分散系を顕微鏡観察し、臨界点に近づくにつれ分散状態がどのように変化するか調べた。その結果、始めは分散していた粒子が 4 粒子からなる tetramer などの小さなクラスターを形成し (図(a))、さらに臨界点に近づくにつれ tetramer が凝集し一次元的なクラスターを形成する「階層構造」が現れることが分かった (図(b))。これらの結果をシミュレーションとも比較し、形成機構を解明した。

また六方格子におけるパターン形成についても興味深い方向秩序を発見した(図(c))。以上の研究により、ヤヌス粒子、あるいはパッチ粒子系特有の構造形成機構の一端を解明した。



図(a)(b) ヤヌス粒子の凝集構造。黒い方が金面。(c) 六方格子中のストライプパターン。

### 【参考文献】

- [1] F. Sciortino and E. Zaccarelli, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, **15**, 246 (2011); E. Bianchi, R. Blaak, and C. N. Likos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 6397 (2011)
- [2] Q. Chen, S. C. Bae, and S. Granick, *Nature*, **469**, 381 (2011)
- [3] S. C. Weber and C. P. Brangwynne, *Cell*, **149**, 1188 (2012); P. Li *et al.*, *Nature*, **483**, 336 (2012)

球状錯体超分子  $M_{12}L_{24}$  の自発形成シミュレーション(1 産総研, 2 東北大, 3 東大) ○米谷慎<sup>1</sup>, 山口智彦<sup>1</sup>, 佐藤宗太<sup>2</sup>, 藤田誠<sup>3</sup>

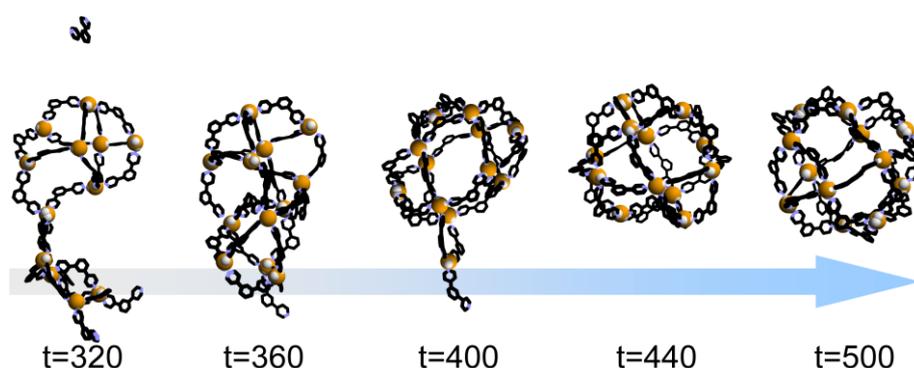
## 【はじめに】

近年、金属イオンと単純なリガンド分子から、100 成分に迫る球状錯体超分子の自発形成が報告され、生体系における高度な自己組織化の理解の足がかりとして期待されている。本研究では、分子シミュレーションを用いて、配位子・金属錯体系における自発形成過程の解明を目指しており、最も単純な球状錯体として知られる、Pd(II) と三座リガンドから極性溶媒中で自己集合形成される  $M_6L_8$  錯体系に適用した結果を報告している<sup>1)</sup>。今回は、より構成要素数の大きな、二座リガンド分子による  $M_{12}L_{24}$  錯体系<sup>2)</sup>に適用した結果を報告する。

## 【結果と考察】

リガンド分子モデルは、AMBER 力場による united-atom モデルを用い、電荷分布は B3LYP/6-31G(d) レベルによる RESP 電荷を用いた。Pd(II) とリガンド分子間の配位結合は Cationic Dummy Atom Method<sup>3)</sup>を用いてモデル化した。この方法では、配位結合を、その立体対称性 (Pd(II) の場合は平面四配位) に対応して配置した dummy atom 上に分配した点電荷によるクーロン相互作用でモデル化する。配位結合による錯体自発形成プロセスを加速するための手法として、Langevin Dynamics (LD) 計算、generalized reaction field、effective ポテンシャルの 3 つを組み合わせた粗視化溶媒モデルを用いた。generalized reaction field における遠距離比誘電率は DMSO を想定して 47.0 とした。effective ポテンシャルとしては、Lennard-Jones (LJ) 型を truncated and shifted して soft repulsive とした、Weeks-Chandler-Andersen (WCA) 型ポテンシャルを用いた。LD 計算は、上記の WCA ポテンシャルで Lennard-Jones ルーチンを書き変えた汎用プログラム GROMACS-4.0.7 を用いて行った。

上記のモデルを用い、Pd(II) を 48 分子、二座リガンド分子を 96 分子 ( $M_{12}L_{24}$  4 超分子分) ランダムに配置した構造を初期構造として LD 計算を設定温度 343K (70°C) で行ったところ、下図の様に球状錯体  $M_{12}L_{24}$  の自発形成が確認できた。形成過程を Pd(II) の配位数の変化から解析すると、実験的に示唆されている<sup>4)</sup>、自己集合、構造進化(下図)、構造捕捉の、3つのステージから成ることが示された。



## 【参考文献】

- (1) M. Yoneya, T. Yamaguchi, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 14401 (2012).
- (2) M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 5739 (2004).
- (3) Y. Pang, *J. of Mol. Modeling*, 3, 196 (1999).
- (4) S. Sato, Y. Ishido, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6064 (2009).

## マイクロリンクの溝に閉じ込められた液晶における欠陥構造

(産総研ナノシステム) 大園拓哉、福田順一

### 【はじめに】

本研究で用いるネマチック液晶の内部配向構造は特に、フランク弾性エネルギーを最小化することが知られている。ここで配向分布は、液晶が有しているバルクの弾性定数と、境界条件（幾何構造+界面アンカリング）に強く影響される。本研究では、自己組織化マイクロリンク<sup>[1]</sup>という微細凹凸構造を用いて、これまでに無い特殊な境界条件を実現し、その結果発現する興味深い内部配向構造とそれに伴った欠陥構造について調査する。

### 【結果と考察】

本研究で用いるネマチック液晶の内部配向構造は特に、フランク弾性エネルギーを最小化することが知られている。ここで配向分布は、液晶が有しているバルクの弾性定数と、境界条件（幾何構造+界面アンカリング）に強く影響される。本研究では、自己組織化マイクロリンク<sup>[1]</sup>という微細凹凸構造を用いて、これまでに無い特殊な境界条件を実現し、その結果発現する興味深い内部配向構造とそれに伴った欠陥構造について調査する。

ネマチックの場合、 $+1/2$ の欠陥線がジグザク状に周期的に折れ曲がる[Figure 1]。さらにこの各直線要素では、下部の容易軸方向からの配向方向の僅かな回転が確認され、これはツイスト変形に起因する。そのツイスト変形では右巻きと左巻きが交互に出現している。補足的実験と理論的

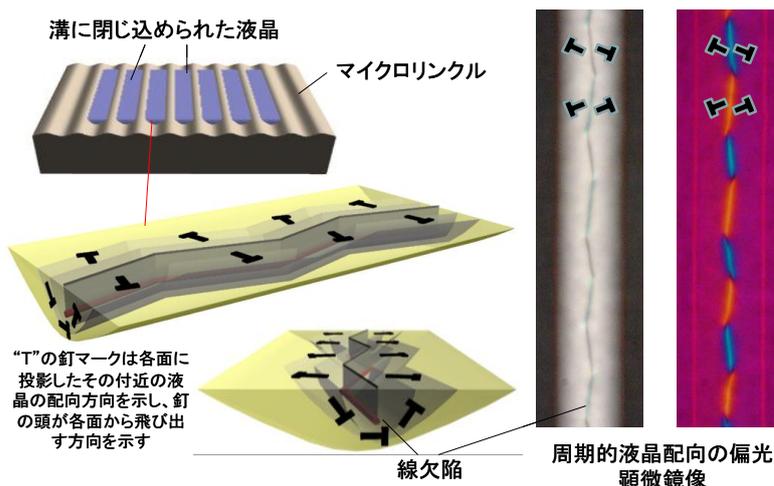


Figure 1. ネマチック液晶に誘起されるジグザグ欠陥の概略

考察により、この構造形成には液晶弾性異方性が重要であることが説明できる<sup>[2]</sup>。スメクチック A の場合、フォーカルコニックドメインが溝の左右に互い違いに並ぶ複雑な構造が確認された<sup>[3]</sup>。

これらのように、マイクロリンクという特殊な境界条件を用いることで、液晶配向における自発的な周期構造の発生する例を発見した。これらの欠陥構造は、コロイド配列などへの応用が考えられ、その動的性質<sup>[4]</sup>や制御<sup>[5]</sup>を含め、現在検討中である。

### 【参考文献】

- [1] Ohzono, et al. *Soft Matter*, 5, 4585, 2009. [2] Ohzono, Fukuda, *Nature Commun.* 3, 701, 2012. [3] Ohzono, Takenaka, Fukuda, *Soft Matter*, 8, 2395, 2012. [4] Ohzono, , Fukuda, *Soft Matter*, 8, 11552, 2012. [5] Ohzono, Fukuda, Suzuki, Yamaguchi, *Phys. Rev. E*, 86, 030701(R), 2012.

## レーザー照射が引き起こす液滴運動のモード分岐

(京大院理 A、同志社大生命医 B)

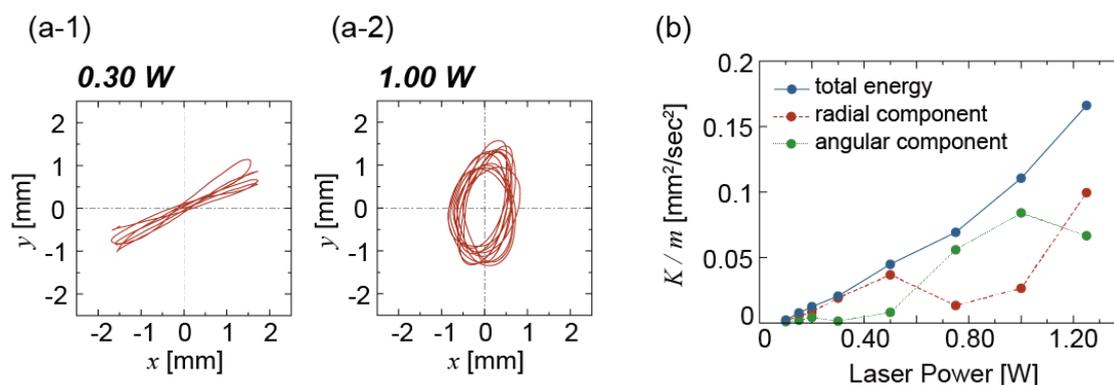
高島 英弥<sup>A</sup>、吉川 研一<sup>B</sup>、市川 正敏<sup>A</sup>

### 【はじめに】

化学的あるいは熱的な非平衡状態において、マランゴニ効果と呼ばれる界面の不安定化現象に起因して物体の自己推進運動が引き起こされることが知られている。これらの自己推進運動は、等方的な条件ではアクティブブラウン運動と呼ばれるような不規則な運動を示すが、外部境界条件や運動物体の形状に異方性を導入すると、その非対称性に応じた規則運動を取り出すことができる[1, 2]。さらに、最近の研究により、与えられた非対称性だけでなく自発的な対称性の破れにも伴って運動モード間の分岐が起こることが明らかになりつつある[3]。本研究では液滴の自己推進運動において、上記のような自発的な対称性の破れが生じる実験系を見出し、そのメカニズムを調べた。

### 【結果と考察】

液体基板の上に浮かべた液滴にレーザー光を照射して局所的に加熱することで、液滴周囲に温度勾配を構築することができる。この時、熱マランゴニ対流によってレーザー焦点を中心とする液滴の振動運動が誘起された。さらに、レーザー出力を変化させると、直線的な往復運動から回転運動に転化する様子が観測された。この運動モード分岐は、温度勾配が十分に大きくなり液滴に働く駆動力が大きくなった際に、運動の左右対称性が自発的に破れることで生じることが分かった。また、マランゴニ対流に起因する駆動力の時間遅れを考慮に入れた力学モデルにより、実験結果を定性的に再現することができたので、報告する。



図：(a) 液滴重心の軌跡。油滴の運動は直線的な往復運動から回転運動へと転化する。油滴の体積は 20 $\mu$ l。 (b) レーザー出力に対する並進運動エネルギーの変化。ある領域では角度成分が動径成分よりも大きくなり、回転運動が支配的になっている。

### 【参考文献】

- [1] Y. Sumino *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 068301 (2005).
- [2] S. Nakata *et al.*, *Langmuir* **13**, 4454-4458 (1997).
- [3] F. Takabatake *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 114704 (2011).

## Force acting on a moving colloidal particle in a polymer solution

Takashi Taniguchi, Yu-ichi Arai, Remco Tuinier; and Tai-Hsi Fan  
Kyoto Univ., DSM ChemTech, Utrecht Univ., and Univ. of Connecticut

**Introduction:** Colloid and polymeric systems has been used in various industrial products, e.g., paints, cosmetics, displays and so forth. In a colloid and polymer dispersion system, it has been well-known that a depletion zone of polymer segment in the vicinity of the surface of a colloidal particle is formed, which yields an attractive interaction among colloidal particles. So far, the equilibrium properties such as the strength of the attractive interaction as a function of distance and phase diagrams of colloid-polymer mixtures has been intensively studied. On the other hand, there are a limited number of studies on the dynamic properties of such systems. Therefore, here we focus on the flow behavior and the change of polymer concentration profile around a moving colloidal particle with a constant velocity. The aim of the present work is to clarify the effect of polymer concentration distortion by the flow on the frictional force acting on the particle.

**Results and Discussions:** When a single colloidal particle is moving with a constant velocity in a dilute polymer solution, the flow can change the depletion layer and therefore the frictional force acting on the particle and the flow patterns are tightly related each other. We investigated the change of polymer depletion distribution around a particle moving with a constant velocity to a quiescent polymer solution at bulk and the resultant frictional force acting on it. To understand the effect of the spatially dependent viscosity on the frictional force, firstly we investigate the constant viscosity case. I found that the spherically formed depletion in quiescent state is distorted by the effect of hydrodynamic effect. In front of the moving particle, polymer concentration becomes higher than that at bulk. In the rear of it, on the other hand, the depletion is enhanced and becomes wider by the flow effect. The frictional force along the particle moving direction is contributed from two forces, viscous force  $F_v$  and osmotic force  $F_\pi$ . One of the control parameters of the present system is the Peclet number  $Pe$ . As  $Pe$  becomes larger,  $F_v$  dominates, while the osmotic one becomes small. At a very high  $Pe$ ,  $F_\pi$  still gives a finite contribution, but  $F_v$  becomes very large ( $\propto Pe$ ). We also investigated the case that the viscosity of polymer solution depends on the local concentration of polymer and therefore varies spatially. We found that the flow behavior around the colloidal particle is quite different from the case where the viscosity is spatially constant. To understand the effect of spatially dependent viscosity on the frictional force, we compare our numerical results with the results obtained by two layer model [1] proposed by Fan et al. As a result, it is found that  $F_v$  under taking into account the distortion of concentration profile around the particle is larger than the two layer model and the case without any change of volume fraction profile from the equilibrium state. It is found that the origin of the larger frictional force in the case of the distorted concentration profile by flow comes from a larger shear deformation in the vicinity of the colloidal surface (i.e., the *apparent slippage effect* [2]).

[1] T. H. Fan et al., *Phys. Rev. E*, **75**, 011803 (2003).

[2] Remco Tuinier and Takashi Taniguchi, *J. Phys: Cond. Matt.*, **17**, L9 (2005).

## 高分子潤滑のマルチスケールシミュレーション

(兵庫県大・シミュレーション) 安田 修悟  
(京大・工) 山本 量一

### 【はじめに】

複雑液体の非線形レオロジー特性を計算機シミュレーションによって調べる場合には、通常、非平衡分子動力学法 (Non-Equilibrium Molecular Dynamics, NEMD) が用いられる。この方法では、流体のバルクの状態を模擬した微小な MD セル (境界壁は周期境界条件が用いられる) において一様一定な速度勾配  $\dot{\gamma}$  と温度分布  $T$  をもった理想的な環境における分子集団の運動状態を再現し、そこでの応力  $\sigma_{xy}$  を計算することで応力と流動・温度の関係  $\sigma_{xy} = \sigma_{xy}(\dot{\gamma}, T)$  を明らかにする。物質の本質的な物性を明らかにする上では有効な手法であり、様々な速度勾配、温度、密度などを用いた多数のパラメータに対して NEMD を実行することで対象とする物質の構成方程式の基礎となるデータベースを作成することも可能である。しかし、複雑液体を材料流体とする多くのシステムでは、その流動状態や温度分布は境界条件とも結合し局所的に大きく変化するため、単純なシステムにおいてもシステム全体の挙動が材料固有の物性によって予測されるそれとは大きくかけ離れることがしばしば起こる。このような問題を解決するためには、境界条件も含めたシステム全体での熱流動を適切な分子モデルを基に解析することができるシミュレーション手法の開発が必要とされている。

一つの解決策としては、システム全体を分子レベルで構成してその振舞いをフル MD シミュレーションによって解析する方法が考えられる。この方法は原理的には可能であるが、MD シミュレーションは一般に計算量が膨大であるため、実際の製品・機器の時空間スケールでのフル MD シミュレーションは現実的には不可能である。そこで期待されるのが、マクロな挙動を計算する計算流体力学法 (Computational Fluid Dynamics, CFD) と物質固有の物性を求めることができるミクロな MD シミュレーションをうまく相補的に接続することで適切な分子モデルを基にマクロな熱流動までを計算することができるマルチスケールシミュレーション法の開発である。

本研究では、著者らがこれまでに開発した運動量輸送に対するマルチスケール法を拡張し、巨視的なエネルギー輸送をカップリングした高分子液体の熱流動を計算することができるマルチスケール法を開発する。そして、その手法を用いて、高分子液体の熱流体潤滑問題を解析し、レオロジー特性と内部構造と粘性発熱による温度上昇の関係を詳細に調べる。

### 【結果】

これまでのところ以下の3点が主な結果として明らかになった。

- (1) 高分子液体の発熱は、平板の速度が小さい場合にはあまり平板の速度には影響を受けないが、平板の速度がある閾値をこえると急激に温度上昇が起こる。
- (2) また、温度上昇と同時に粘性の低下 (シア・シニング) や高分子鎖の形態変化や運動状態の変化も起こる。
- (3) 平板速度が大きい場合、高分子液体の温度、応力、高分子鎖の形態変化は複雑な挙動を示すにもかかわらず、そのような非線形領域においても線形の応力光学則が良く満たされる。

### 【参考文献】

- (1) S. Yasuda and R. Yamamoto, Phys. Fluids 20, 113101 (2008).
- (2) S. Yasuda and R. Yamamoto, PRE 81, 036308 (2010).
- (3) T. Murashima, S. Yasuda, T. Taniguchi, and R. Yamamoto, JPSJ 82, 012001 (2013).

## シア下での水和水粘弾性応答の分子層分解計測

(関西医大物理学教室) 影島 賢巳

### 【はじめに】

親水性表面での水和水については、その生命科学上などの重要性とも相まって、理論・実験の両面から精力的に研究が行われている。局所的な物性であるゆえに実験的研究には困難がつきまとったが、動的計測に適した原子間力顕微鏡(AFM)で新たな可能性が開かれつつある。しかし、却って解釈困難な実験報告も相次ぎ、事態はむしろ混迷の度を深めている。注目すべき報告として、水和層のガラス状態の可能性を指摘した理論研究[1]や、AFMを用いた shear thinning の実験的計測[2]などがある。ただし、文献2では、分子層ごとに分解した形での計測はなされていない。そこで、シア応力を加えた水和水の粘弾性を、AFMで層分解して計測し、物性解明の糸口を見出すことを目指す。

### 【結果と考察】

純水中のマイカ基板を置き、図1のように、磁石つきのAFM力センサーに一定振幅のトルクを与えて、SiN製の探針を基板に平行に30kHzで振動させ、水和水にシアを加えながら基板に接近させた。探針の振動振幅は約0.1nm程度と見積もられる。力センサーの振動をロックイン検出して、図2のように層ごとに分解された形で粘弾性が計測された。探針—基板間のギャップ中にあると推定される水層の数をグラフ中に記入してある。1層だけの水を挟んだギャップの間隔が通常の間隔より狭いが、2層目に加わった際のギャップ増加はむしろ大きいことなどが読み取れるが、計測ノイズなどの影響もあるのでまだ検証が必要である。粘弾性データの解釈についても当日触れる予定である。

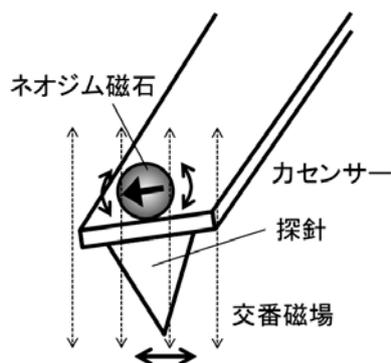


図1 測定の様式図

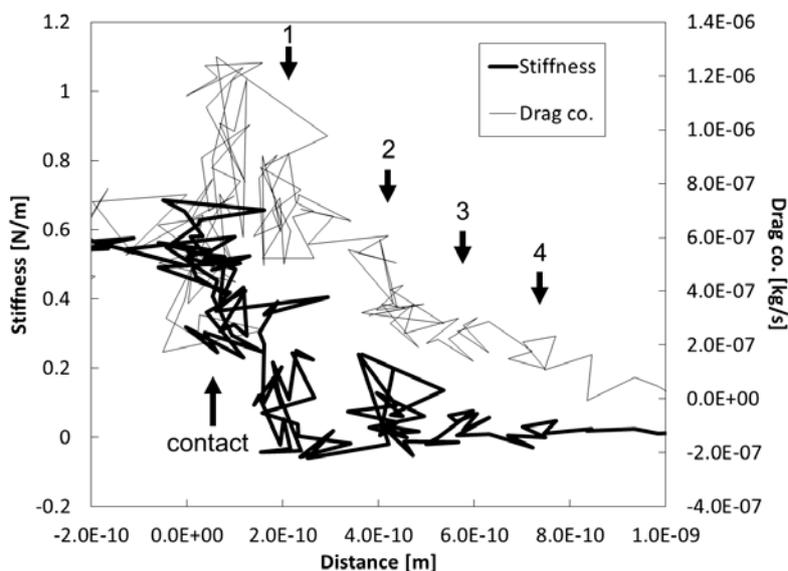


図2 マイカ上の水和水で計測したシア粘弾性の距離依存性

### 【参考文献】

- (1) P. Gallo, M. Rovere, and E. Spohr, J. Chem. Phys. 113 (2000) 11324.
- (2) T.-D. Li and E. Riedo, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 106102.

## 相溶高分子ブレンドにおける絡み合い：PPA による解析

(山形大院理工) 滝本淳一、Sathish K. Sukumaran

### 【はじめに】

高分子液体のダイナミクス・レオロジーが分子鎖間の絡み合いに支配されていることは広く認識されており、管模型とその拡張は多くの成功を収めてきた。しかし、絡み合いや管に関してはその存在が最初から仮定されており、そもそも絡み合いとはどういうものかについては、実は良く理解されていなかった。これに対し近年 PPA (Primitive Path Analysis) と呼ばれる手法が開発され<sup>1)</sup>、分子動力学シミュレーションによって得られた分子配置から分子鎖間の絡み合いを抽出・可視化し、定量的に調べることが可能になった。その結果、たとえば剛直な(特性比の大きい)高分子ほど絡み合い易く、管が細いことなども明らかになっている。そこで本研究では、剛直な高分子と柔軟な高分子の相溶ブレンドのシミュレーションによって得られた配置に PPA を適用して、ブレンド中での分子鎖の絡み合いを議論する。

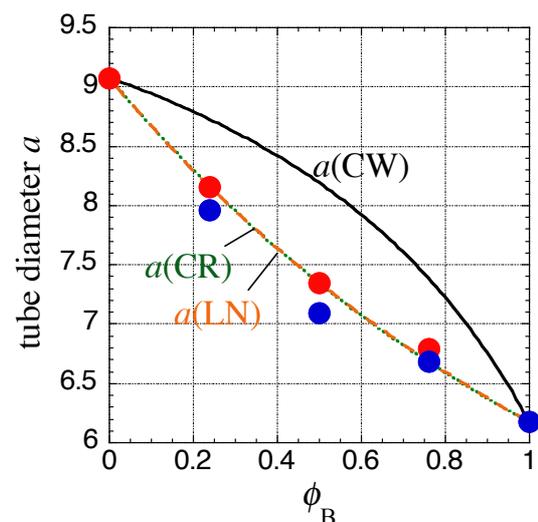
### 【結果と考察】

シミュレーションには、よく知られた Kremer-Grest のビース・スプリングモデルに角度ポテンシャル  $U(\theta) = k(\cos\theta - \cos\theta_0)^2$  を加えたものを用いる。ここで  $\theta$  は結合の外角で、最安定な外角  $\theta_0 = 90^\circ$  (柔軟鎖:A) および  $0^\circ$  (剛直鎖:B) の 2 種類を用い、 $k$  は  $2k_B T$  に固定する。重合度は A,B 共に  $N=200$  とし、剛直鎖の分率  $\phi_B$  を変化させた 5 種類のブレンド(鎖数合計 50 本)を用い、十分熱平衡化して得られた分子配置から PPA により絡み合い点間重合度  $N_e$ 、管直径と  $a$  を求める(PPA には M. Kröger による Z-code<sup>2)</sup> を用いた)。

まず、ブレンド中での各成分鎖の末端間距離の 2 乗平均を調べると、それぞれの単一成分系に於ける値とほとんど変化していないことがわかった。つまり、排除体積効果の遮蔽はブレンド中でも単一成分系中と同じである。次に各成分の  $N_e$  と  $a$  を求めると、図に示すように、ブレンド中では 2 つの成分の管直径  $a$  がほぼ等しくなっていることがわかった。また、図中の LN および CR は、それぞれ Lin-Noolandi および Colby-Rubinstein の単一成分系に対する仮説をブレンドに拡張して  $a$  を予想した結果であり(両者はほとんど同じ)、シミュレーション結果と良く一致する。一方 CW は Chen-Watanabe らによる実験から提案されたブレンド則<sup>3)</sup>である。我々の結果との不一致の原因は検討中であるが、実験では 2 成分のモノマーの大きさが大きく異なる(シミュレーションでは同一)ことなどが考えられる。

### 【参考文献】

- (1) R. Everaers, S. K. Sukumaran, *et al.*, *Science*, **303**, 823 (2004)
- (2) M. Köger, *Comput. Phys. Comm.*, **168**, 209 (2005)
- (3) H. Watanabe *et al.* *Macromolecules*, **44**, 1570 (2011)



## 多様な高分子の混み合い効果が細胞内粘性へ及ぼす影響

九大院理<sup>A</sup>, 東北大院工<sup>B</sup>

西澤賢治<sup>A</sup>, 藤原慶<sup>B</sup>, 柳澤実穂<sup>A</sup>, 水野大介<sup>A</sup>

### 【はじめに】

細胞内の力学的性質は、従来アクチン等の細胞骨格によって決定されると考えられてきた。一方で細胞内は、様々なタンパク質等からなる高濃度の高分子溶液で満たされており、近年これら高分子の混み合いも細胞内の力学特性へ強く影響することが示唆されてきた。そこで本研究では、単成分の高分子溶液と多成分高分子からなる3種類の細胞抽出液を用い、高分子濃度を変化させながら光褪色後蛍光回復法 (FRAP) とマイクロレオロジー計測を行い、高分子濃度と粘性率の相関を評価した。さらに、生細胞内において同様の測定を行い、上記のモデル細胞質系と比較することで高分子の混み合い効果が細胞内粘性へ及ぼす影響へ迫る。

### 【結果と考察】

単成分高分子溶液として球状タンパク質である BSA 溶液を、多成分高分子溶液として3種類の細胞抽出液 (原核細胞の抽出液、真核細胞であるカエル卵と HeLa 細胞の抽出液) を用い、高分子の質量濃度 ( $c$ ) を変化させながら粘性測定を行った。その結果を図1に示す。全ての試料において、高分子濃度増加に伴う粘性率の上昇が観察された。また、その濃度依存性はガラス転移点近傍の振る舞いを表す経験的式: Vogel-Fulcher-Tamman 式に従った (1)。そのフィッティングから粘性が発散する高分子濃度 ( $c'$ ) を見積もると、単一系 (BSA) では乱雑最密充填時の濃度と一致した。多成分系で粘性率が発散する濃度は細胞種によらず一定となり、またその濃度は単成分系の約半分であった。さらに生細胞内の粘性率は、多成分系から推定される粘性率よりも低い値を示した。以上から、多成分高分子溶液では高分子の形状や大きさ、表面電荷などの不均一性によって粘性が高くなること、細胞内では例えば力生成などによって粘性が低く抑えられていること、が示されたので報告したい。

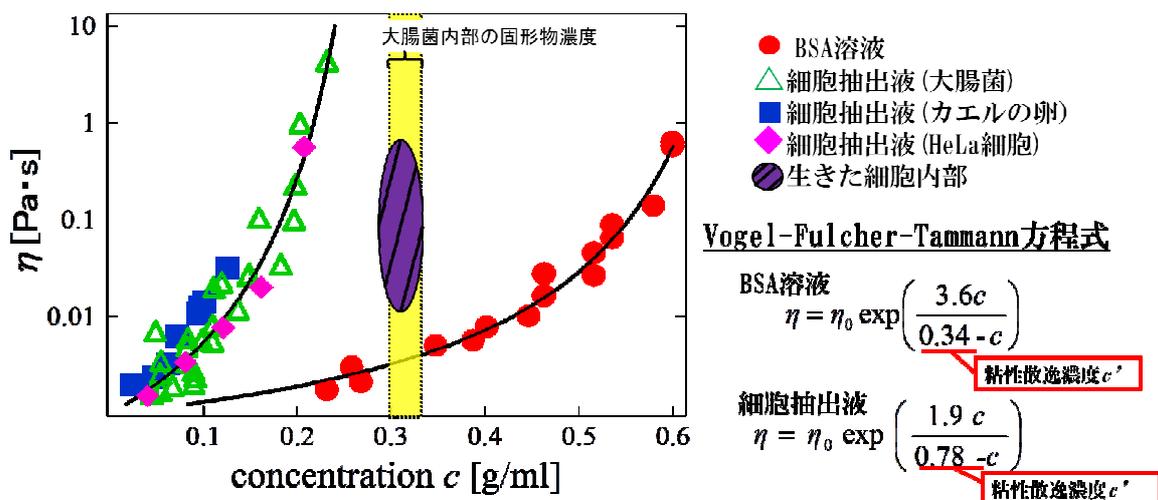


図1: 粘性率  $\eta$  の高分子質量濃度  $c$  への依存性

### 【参考文献】

(1) J. Mattson, et al., Nature, 462: 83 (2009).

## ベシクルの自己生産の三次元画像解析

(東北大学理学研究科) 神保 岳大、佐久間 由香、今井 正幸  
(山口大学物理・情報科学科) 浦上 直人  
(Jozef Stefan Inst., Univ. of Ljubljana) Primoz Zihlerl

### 【はじめに】

生体膜のモデルであるベシクルは、顕微鏡下での実験や膜弾性理論によってその物理的性質を広く研究されてきている。特に、ベシクルが余剰面積を得ることによってみせる自己生産過程は、生命にとって必須の機能を単純な分子の集合体で実現できるという点で注目を浴びてきた[1]。また、脂質二重膜の三次元的な形状変化を実験から定量的に測定することはこれまで困難であったが、最近になって高速共焦点レーザー顕微鏡を用いて得られたベシクルの三次元画像を解析することで、そのダイナミクスを定量化することが可能になった[2]。ベシクルの自己生産過程がどのような形状変化を経るのかを知ることは、自己生産の理解のために必要不可欠である。今回我々は三次元画像解析の手法を DPPC と DLPE の二成分系からなる自己生産ベシクル[1]に用いることで、自己生産過程の定量化に成功し、それを理論的に説明することを試みた。

### 【結果と考察】

DPPC と DLPE からなる二成分ベシクルは温度コントロールによる相転移で余剰面積を与えられ、自己生産過程が実現される[1]。この過程を共焦点レーザー顕微鏡によって三次元解析することで、reduced volume ( $v$ ) と reduced area difference ( $\Delta a$ ) がどのような軌跡を描いて変化するのかを明らかにすることが出来た。実験によって得られた ( $v$ ,  $\Delta a$ ) の軌跡は Area Difference Elasticity (ADE) モデルから計算されるエネルギー最小の形状とよく一致し、異なる形状へ遷移する際には ADE モデルに特徴的な階段状の軌跡を描いていることが明らかになった。これらの実験結果から、観察された変形過程においてベシクルは、形状から測定される  $\Delta a$  とは異なる最適な膜面積差  $\Delta a_0$  を温度変化とともに増加させている事が示された。また、( $v$ ,  $\Delta a_0$ ) の値とベシクルの形状を対応させる相図から、実験で観察される形状の転移点における  $\Delta a_0$  の値を求め、ベシクルの変形過程における  $\Delta a_0$  の初期条件と  $\Delta a_0$  の増加を見積もり、自己生産が行われる変形過程とそうでない変形過程を比較することで、自己生産過程を実現するのに必要な  $\Delta a_0$  の初期条件と  $\Delta a_0$  の増加を明らかにした。これらの結果を実験に用いた脂質の幾何学的な形状を基にして議論し、自己生産に必要な構造パラメーターを抽出する。

### 【参考文献】

- (1) A. Sakashita, N. Urakami, P. Zihlerl and M. Imai: *Soft Matter* **8** (2012) 8569.
- (2) Y. Sakuma and M. Imai: *Phys. Rev. Lett.* **107** (2011) 198101.

## 脂質膜上の分子流動性とリン酸化分子反応ネットワーク

(独) 物質・材料研究機構 貝塚芳久

### 【はじめに】

脂質膜上の分子自己組織化は、異なる分子流動性を持つ複数種の相を形成することが広く知られる。これら各相の分子構造が生命機能に果たす役割を明らかにするためには、それぞれの構造で起こる分子の反応についても考える必要がある。本研究では、分子リン酸化を行う酵素タンパク分子が脂質二重膜上で流動性の異なる分子クラスター構造内で異なる反応を行う、とするモデルを実験的に示すことを目的とする。

### 【結果と考察】

脂質二重膜上で異なる分子流動性を持つリン酸化酵素分子の反応を蛍光顕微鏡によりイメージング・計測した。この酵素分子はアミノ酸チロシン基をリン酸化するが、「分子間反応」と「分子内反応」を起こす。実験結果は、分子流動性の低い固相・ゲル相に近い状況の酵素分子は「分子内反応」を起こし、分子流動性の高い相の酵素分子では「分子間反応」が優位であることを示した。この酵素分子のリン酸化作用は分子間反応が本来優位である（リン酸化速度が速い、分子三次元構造による熱力学的要因）が、分子流動性が下がれば分子内反応も起こる、として説明できる。この結果と関連する研究結果を含めて、以下のように考察している：

(1) 細胞膜で酵素分子の拡散が制限されるクラスターが形成されるが、その内部でも我々が人工的なシステムで観察したものと同様のリン酸化反応が起こっていることがわかった。

(2) 「分子内反応」と「分子間反応」により、酵素分子の活性が変化することが、生化学的解析により明らかにされている。他の「脱リン酸化酵素」による酵素分子の脱リン酸化は、酵素分子の活性を上げる効果があるとする実験結果を得たが、酵素の反応速度論による計算で実験結果を再現した。

(3) この実験・計算結果は、即ち「脱リン酸化酵素」を系に含めても、リン酸化酵素の活性が上がることで、系全体のリン酸化が上昇する、ことを示すが、これは遺伝学的な結果と一致している。本研究では、この現象を生化学的に初めて示すことができた。

## リン脂質ベシクルの化学駆動

(東北大・院理・物理) 兒玉 篤治、佐久間 由香、今井 正幸、川勝 年洋

### 【はじめに】

近年、化学的に非対称な環境に置かれた油滴やコロイド粒子の自己駆動現象が相次いで報告され注目されている。そのような状況の中、我々はリン脂質の一つである 1,2-dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine(DOPC)より調製したジャイアントベシクルが特定のイオン種を含む溶液のマイクロインジェクションによりその chemical source に向かって集まる chemophoresis 現象を示すことを見出した。また、ベシクルがある程度の余剰面積を有する場合、ベシクルの移動とカップルして劇的に変形する様子も観察された。今回、我々は特に水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液をインジェクションした場合について、このベシクルの移動、変形に注目して実験、解析を行った。

### 【結果と考察】

NaOH 水溶液をベシクル溶液にインジェクションするとベシクルは次第に速度を増しながらほぼ直線的にマイクロピペット先端に向かって移動した。NaOH 水溶液の濃度が 10 mM、直径 10  $\mu\text{m}$  程度のベシクルについてその速度を求めたところ、数  $\mu\text{m/s}$  から数十  $\mu\text{m/s}$  であり、特にマイクロピペット近傍では 100  $\mu\text{m/s}$  近くに達するものもあった。我々は実験から得られたベシクルの速度プロファイルとインジェクションを考慮した拡散方程式から求めた OH<sup>-</sup>イオンの濃度プロファイルを比較した結果、相関があると判断し、ベシクルの界面エネルギーが系の OH<sup>-</sup>イオン濃度に依存し、その界面エネルギーが小さくなる方向にベシクルは移動するというモデルを立てて検証を行った。その結果、実験で得られたベシクルの速度とモデルから得られたベシクルの速度は比較的良く一致することが分かった。このモデルではベシクルの先端に大きな力が働くことが示唆されるが、このような状況ではベシクルからチューブが引き出されることが期待される(1)。我々はある程度大きな余剰面積をもつベシクルに対して NaOH 水溶液インジェクションしたところ、チューブ形成とマイクロピペット近傍でそのチューブが伸びる様子が観察され、実際にベシクル先端に大きな力がかかっていることが示唆された。また、ベシクルがマイクロピペットから比較的離れている場所では Prolate 型のベシクルなどが数秒のうちにパーリングを示すような様子も観察された。このような状況ではベシクルの周りの OH<sup>-</sup>の濃度勾配は小さいため、ベシクル先端にかかる力も小さいと考えられる。この場合、ベシクル膜の外葉のみがインジェクション溶液に曝されて膜外葉の面積が増加する。その結果、膜の内側と外側の面積差が増加することでベシクルのパーリングが誘起されたと考えた。発表では NaOH 溶液以外の結果についても触れる。

### 【参考文献】

(1) Derényi, I.; Jülicher F.; Prost J. *Phys. Rev. Lett.* 2002, **88**, 238101.

# 球状ベシクルに内包されたベシクルの形状決定機構 の解明

お茶大院理<sup>A</sup>, 東大物性研<sup>B</sup>, 東北大理<sup>C</sup>  
坂下あい<sup>A, B</sup>, , 今井正幸<sup>C</sup>, 野口博司<sup>B</sup>

近年生体膜研究はより複雑な系へと展開されている中、我々はミトコンドリアに注目した。ミトコンドリアはほぼ全ての細胞に含まれる細胞小器官であり、外膜と内膜の二重の生体膜から成る。主な機能は生体活動に必要なエネルギーの生産で、内膜に特殊な陥入構造をとることで生産効率を高めている。

従来この陥入構造はタンパク質によって制御されているものと考えられてきたが、我々は外膜の存在こそが形状決定の鍵を握っていると考える。

そこで本研究では、球状ベシクルに他のベシクルが内包されているマルチラメラベシクルの変形過程を実験的に撮影し、それを元にシミュレーションを用いて形状決定機構の解明を目指した。我々が用いた手法は動的三角格子モデル[1]であり、現在実験と最も良く一致する ADE model [2,3]の効果を取り入れている。

その結果、類似研究[4]に報告されている二重の stomatocyte 状の陥入構造に加えて、新たにミトコンドリアで見られるようなひだ状の構造や、細胞分裂の初期に見られる胚のような区画構造の再現に成功した。また実験結果を元に再現したシミュレーション結果は、ADE model をベースに独自に開発した理論モデルとも非常に良い一致を示したため、合わせて報告する。

## 文献

- [1] H. Noguchi and G. Gompper, *Phys. Rev. E* **72**, 011901 (2005).
- [2] S. Svetina and B. Žekš, *Eur. Biophys. J* **17**, 101 (1989).
- [3] A. Sakashita, N. Urakami, P. Ziherl, and M. Imai, *Soft Matter* **8**, 8569 (2012).
- [4] O. Kahraman, N. Stoop, M. M. Müller, *Nes J. Phys.* **14** 095021 (2012).

## 直流電場に誘起されるマイクロサイズ液滴の周期運動

(京大院理, 東工大総理工 A, 同志社大生命医 B)

栗村朋, 瀧ノ上正浩 A, 吉川研一 B, 市川正敏

### 【はじめに】

ナノ～マイクロメートル程度のスケールにおいては粘性が支配的であり、熱ゆらぎの効果も大きい。それ故、マクロな機械を単にサイズダウンしたものは散逸が大きくエネルギー効率が悪い実用に適さない。一方で、細菌の回転べん毛モーターなどはこの様なスケールでもゆらぎに抗して自律的な周期運動をしている。このようなスケールにおいて効率的に駆動する機械をつくるためには、従来の動作原理からまったく異なる運動機構で構成する必要があるだろう。

最近、我々により sub-mm スケールにおいて油相中に界面活性剤で安定化した水滴が DC 電圧下で周期運動することが報告されている(1)(2)。今回この系をサイズダウンすることにより、低電圧で動作させ、その運動機構を解明した。

### 【結果と考察】

Fig. 1 のようにマイクロメートルスケールの水滴を油中に作成し、直流電場の中での振る舞いを、スケール依存性に特に着目して調べた。電極間距離  $L$  を固定して電圧を上昇させると、静止していた液滴は動き始め、電極間を往復運動する。このとき、静止状態から往復運動に移る閾値電圧が、電極間距離  $L$  の  $3/2$  乗に比例することが明らかになった。往復運動の数理モデルを考案し、実験と対比しながら理論的な考察を行い、リミットサイクルへのホップ分岐で実験を説明出来る事が分かった。さらに、電圧にノイズを加えた場合に、振動状態の拡大と安定化が起こることがわかった。(3)

以上のように、ノイズに強く、利用も出来るこの液滴運動の性質は、マイクロメータスケールの物体を利用した駆動機械の新しい動作原理として有望であることがわかった。この系を更にサイズダウンして、その性質を明らかにする事が、今後の課題である。

### 【参考文献】

- (1) Hase, *et al.*, *Phys. Rev. E.* **74**, 046301(2006).
- (2) Takinoue, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 104105 (2010).
- (3) Kurimura, *et al.* *Phys. Rev. E.* **88**, 042918 (2013).

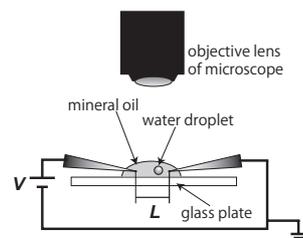


Fig. 1 Schematic representation of the

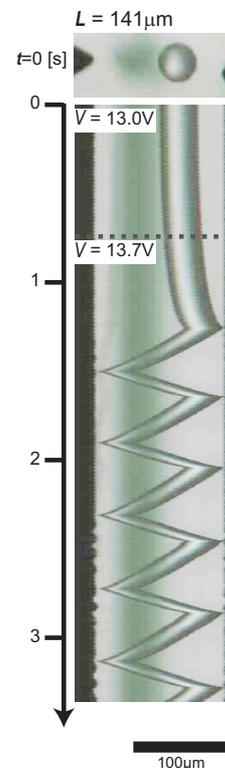


Fig.2 Spatio-temporal diagram

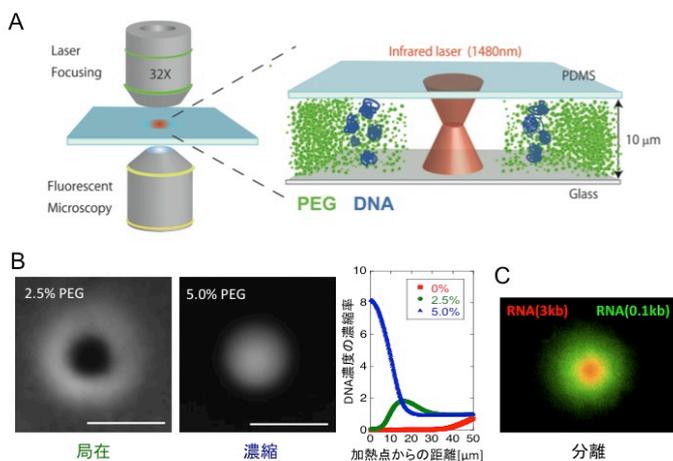
## 温度勾配下での巨大紐状分子の輸送と秩序形成

(京大白眉センター、科学技術振興機構さきがけ) 前多 裕介

【はじめに】 温度勾配の下で分子が高温側から低温側へと輸送される現象を Soret 効果 (Ludwig-Soret effect) という。Soret 効果は古くから知られているが、近年になって荷電コロイドや荷電高分子を用いた実験と理論の両面から精力的に研究が進められている(1)。本講演では、PEG 高分子溶液中における DNA のソーレ効果を中心に、輸送のメカニズム、パターン形成、分子操作技術への展開について述べる。

### 【結果と考察】

ポリエチレングリコール(PEG)高分子ポリマーを体積分率 1~5%で添加した溶液中の DNA の Soret 効果を解析した。1480 nm 赤外線レーザーを集光し、最大温度差 5℃、典型的な温度勾配  $\nabla T = 2.5 \text{ K}/\mu\text{m}$  の温度分布  $T(r)$  を形成し、蛍光色素でラベルされた DNA の濃度分布を蛍光顕微鏡で計測した (図 A)。定常的な温度勾配の下で DNA は低温側に輸送され、 $c(r) = c_0 \exp[-S_T(T(r) - T_0)]$  に従う濃度分布を形成する。ここで PEG も同様に Soret 効果で輸送され濃度勾配をうみだすため、DNA は Soret 効果のみならず PEG 濃度勾配に起因する拡散泳動という効果を受ける(2)。2つの輸送が拮抗し、溶液中の PEG 濃度が上昇するにつれて、DNA はリング局在(2%~4%)または高温側へ濃縮される(4%~5%)こと (図 B)、大きさの異なる分子をふるい分けることを見いだした (図 C)。DNA の熱泳動と拡散泳動を考慮すると、定常状態の濃度分布は  $c(r) = c_0 \exp[-S_T(T(r) - T_0) + (c_0^{PEG} - c^{PEG}(r))V]$  と表すことができ、実験で見られた振る舞いを説明することが出来る (3, 4)。



また、高分子溶液中のソーレ効果は、対象物の電磁気学的な性質によらずに生体高分子や細胞などを捕捉する特性をもつ。これまでに赤外線レーザーをスキャンングすることで、2次元面上で DNA、タンパク質、細菌などを様々なパターンへと捕捉・制御すること、時間的にも変調させることに成功している(5)。講演の最後に本技術について紹介すると共に、ソフトマターのソーレ効果について多角的な議論を行いたい。

図. 高分子溶液中のソーレ効果

A. 実験の模式図, B. DNA のリング局在と濃縮, C. RNA を Soret 効果で分離

### 【参考文献】

- (1) D Braun and A Libchaber. Phys. Rev. Lett. **89**, 188103 (2002)
- (2) HR Jiang, H Wada, N Yoshinaga, M Sano. Phys. Rev. Lett. **102**, 208301 (2009)
- (3) YT Maeda, A Buguin, A Libchaber. Phys. Rev. Lett. **107**, 038301 (2011)
- (4) YT Maeda, T Tlustý, A Libchaber. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **109**, 17972 (2012)
- (5) YT Maeda. Applied Physics Letters, **in press** (2013)

# 濃度勾配のある高分子溶液中で熱泳動により駆動されるコロイドの輸送

(産総研、ナノシステム研究部門) 関 和彦

【はじめに】最近、熱勾配下で温度の高い方から低い方へ熱泳動するコロイドが、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、コロイドは温度の最も高いスポットではなくその周辺にリング状に集まることも観測されている。[2]これらの実験で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。[1-3]実験結果は、高分子濃度とコロイドのサイズを軸とした2次元の相図として整理されており、コロイドの濃度分布のパターンを統一的に示している。本講演では、輸送方程式を導出し、得られた方程式がリング形成を含めたコロイドの空間分布を再現することを示す。さらに、相図の理論的な解析から、熱泳動の強さの指標である Soret 係数のコロイドサイズ依存性についての知見が得られることを示す。

【結果と考察】熱泳動により駆動されるコロイドに対する高分子の濃度勾配の効果として、排除体積相互作用を考慮した。コロイドと濃度勾配を伴って分布している粒子との排除体積相互作用の効果を理論的に考慮するために、コロイドと高分子のサイズが同じであると仮定した格子モデルを用いてコロイドに対する輸送方程式の導出を行なった。その結果コロイドの定常流  $J$  は、コロイドの濃度  $c(r,t)$  と高分子の濃度  $p(r,t)$  を用いて以下の式で表すことができた、

$$J = [D\{1-p(r)\}\{\nabla c(r) + c(r)S_T^c \nabla T(r)\} + c(r)\nabla p(r)]。 \quad (1)$$

ここで、 $D$  はコロイドの拡散係数、 $S_T^c$  は Soret 係数を表す。この式は、高分子による排除体積相互作用のために、コロイドの拡散係数は因子  $1-p(r)$  減少し高分子の濃度勾配  $\nabla p(r)$  によるドリフトが引き起こされることを示している。実験で得られているコロイドの空間分布は、リング状の空間分布も含めてこの式から得ることができる。さらに、コロイドのサイズと高分子のサイズが異なっている場合に拡張するために、(1)式をエントロピーと化学ポテンシャルを用いた輸送方程式から再導出した。この方法を用いて、コロイドのサイズと高分子のサイズが異なる場合の定常流の拡張式を導出し、その結果を相図に表し実験結果と比較する事により、Soret 係数のコロイドサイズ依存性についての考察を行なった。

## 【参考文献】

- (1) H. R. Jiang, H. Wada, N. Yoshinaga and M. Sano, Phys. Rev. Lett. 102, 208301 (2009).
- (2) Y. T. Maeda, A. Buguin and A. Libchaber, Phys. Rev. Lett. 107, 038301, (2011).
- (3) Y. T. Maeda, T. Tlusty, and A. Libchaber, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 109, 17972 (2012).
- (4) K. Odagiri, K. Seki and K. Kudo, Soft Matter, 8, 2775 (2012).

# 高分子溶液の温度勾配下における濃度勾配形成現象（Ludwig-Soret effect）の測定と解析

（東海大理）喜多 理王

## 【はじめに】

混合流体に外場として安定な温度勾配を与えると、温度勾配をドライビングフォースとする成分の拡散が生じ安定な濃度勾配が形成される。これはルードヴィッヒ・ソレー効果とも呼ばれ、2成分系では成分1の流束 $J_1$ は、濃度勾配 $\nabla c_1$ と温度勾配 $\nabla T$ を用いて現象論的方程式  $J_1 = -D\nabla c_1 - c_1 D_T \nabla T$  によって記述される[1]。高分子やコロイドなどソフトマターのルードヴィッヒ・ソレー効果は、測定手法の進歩とともに現象を特徴づける輸送係数が得られるようになってきたが、複雑な分子間相互作用を有する水溶性高分子やミセル系などでは測定が難しいことが多く、また結果の解釈が困難な場合もある。本報告ではPNIPAMやPEOまた生体高分子において得られたルードヴィッヒ・ソレー効果の最近の研究成果を説明する。

## 【結果と考察】

温度勾配による単一の粒子の輸送速度  $v_1$  は、熱（物質）拡散係数  $D_T$  を用いて  $v_1 = -D_T \nabla T$  であるが、高分子鎖の  $v_1$  の直接計測は難しい。そこで高分子溶液では濃度勾配の大きさを計測することが多い。また濃度勾配の形成過程の解析から自己拡散係数  $D$  が得られる。定常状態ではみかけ上流束が消失し ( $J_1=0$ )、 $D_T$  と  $D$  の比が  $D_T/D = -(1/c_1)(dc_1/dT)$  となり、またソレー係数  $S_T$  が  $S_T \equiv D_T/D$  と定義される。したがって  $S_T$  と  $D$  の測定結果から  $D_T$  が得られる。気体分子運動論的解釈では、成分の運動量や運動エネルギーから、重い成分が温度勾配の低温側へ偏ることが導かれる。溶液では成分の質量やサイズに加えて、分子間相互作用やエネルギーの散逸に関与する粘性率などが濃度勾配の大きさと向きに決定的な役割を果たすことが分かってきた。最近では電荷や流体力学的相互作用などの種々の効果が調べられている。我々はPNIPAMやPEO溶液また界面活性剤や多糖類において、レーザー干渉計（TDFRS法[2]）を用いた測定により  $S_T$ ,  $D_T$ ,  $D$  の濃度、温度、分子量依存性などを調べてきた[3-5]。その結果、(1) PNIPAM水溶液の $\Theta$ 温度近傍における濃度勾配の亢進現象、(2) オリゴ糖や多糖類が水溶液中で温度勾配の高温側へ偏るといった異常な（負の）ルードヴィッヒ・ソレー効果、(3) 尿素など分極の大きな分子を溶液に加えたときの水構造の変化とそれに対応した濃度勾配形成方向の反転現象、(4) 合成高分子とは異なる分子量依存性など、水素結合が関与していると考えられるソフトマテリアルに特有なさまざまな現象が見出されてきた。発表ではこれらの中から興味深い結果を報告する。

## 【参考文献】

- (1) S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics*. (Dover, New York, 1984).
- (2) W. Koehler and R. Schaefer, *New Developments in Polymer Analytics II*; vol 151, 1-59 (Springer: Berlin, 2000).
- (3) B. J. de Gans, R. Kita, S. Wiegand and J. Luettmer-Strathmann, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 245501 (2003).
- (4) R. Kita and S. Wiegand, *Macromolecules* **38**, 4554 (2005).
- (5) Y. Kishikawa, H. Shinohara, K. Maeda, Y. Nakamura, S. Wiegand and R. Kita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 10147 (2012).

## 温度勾配下での荷電コロイドの結晶化

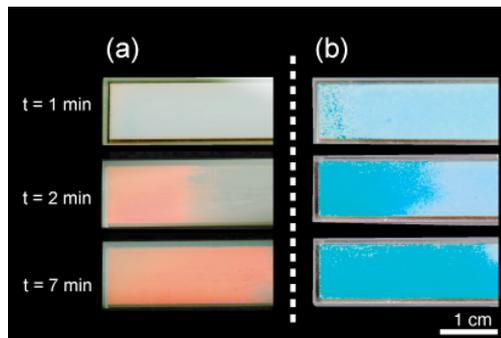
名古屋市立大学大学院 薬学研究科 山中淳平, 豊玉彰子, 奥菌透

### 【はじめに】

表面に電荷を持つ「荷電コロイド粒子」は、粒子間の静電相互作用が十分大きいとき、液体媒体中で規則正しく配列して「結晶」構造を形成する。コロイド系には、(1)構成単位である一粒子を、光学顕微鏡によりその場・実時間観察できること、(2)粒子間相互作用の大きさが広範囲に調節できること、(3)特性時間が長いため、動的過程の観察が容易であるなどの利点があり、相転移のモデル系として注目を集めてきた。また近年では、光学材料などへの応用も盛んである。原子・分子系の単結晶育成（ブリッジマン法など）では、温度勾配下での一方向凝固が用いられる。一方、荷電コロイドの結晶化の駆動力である静電相互作用の大きさは、主に粒子の体積分率  $\phi$ 、粒子の電荷数  $Z$ 、媒体の塩濃度  $C$  などで決まり、温度  $T$  は弱い変数である。しかし  $C$ 、 $\phi$ 、 $Z$  のいずれか温度依存性を利用すれば、温度により結晶化を制御できる<sup>1</sup>。本講演では  $Z$  の温度依存性を利用した荷電コロイド系の温度誘起結晶化および温度勾配下での一方向結晶成長<sup>2,3</sup>を報告する。

### 【結果と考察】

シリカ (SiO<sub>2</sub>) 微粒子の電荷数は高 pH ほど大きい。また、弱塩基であるピリジン Py の解離度は高温ほど大きい。したがって Py を添加したシリカコロイドでは、昇温により  $Z$  が増加し、適切な条件では結晶化する（熱運動の寄与を静電相互作用の増加が上回る）。Fig. 1 に一方向結晶成長の例を示す<sup>3</sup>。試料を石英セル (0.1×1×4.5cm) に入れ、左端をヒーターブロックに接触させて温度勾配を与えている (a:  $\phi=0.035$ , [Py] = 35  $\mu$ M, b:  $\phi=0.05$ , [Py] = 27.5  $\mu$ M. ヒーター温度=60°C)。結晶成長曲線は熱伝導により説明できた。荷電コロイドのゾーンメルト、不純物排除などについても報告する。



**Fig.1** Unidirectional crystallization of colloidal silica +Py dispersions under temperature gradients.

### 【文献】

- 1) J. Yamanaka, T. Koga, H. Yoshida, N. Ise, T. Hashimoto, *Slow Dynamics in Complex Systems*; Tokuyama, M. and Oppenheim, I. eds., Woodbury, New York (1998), p. 144.
- 2) A. Toyotama, J. Yamanaka, M. Yonese, T. Sawada, F. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **129**(2007) 3044.
- 3) A. Toyotama, J. Yamanaka, M. Shinohara, S. Onda, T. Sawada, M. Yonese, F. Uchida, *Langmuir*, **25** (2009) 589.

## 温度勾配下における二分子膜ラメラ相のダイナミクス

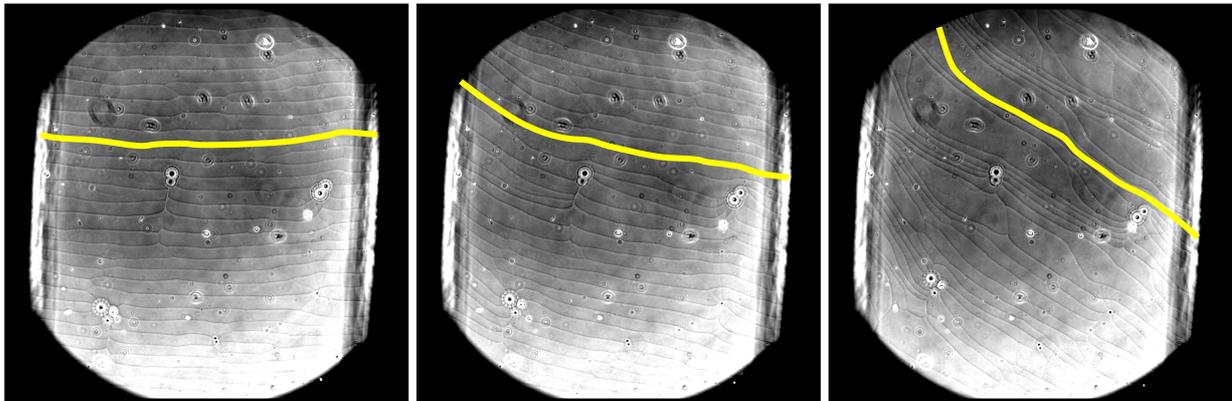
(首都大学東京) 栗田 玲  
(東京大学生産技術研究所) 田中 肇

### 【はじめに】

非イオン界面活性剤・水系における二分子膜は、お互いにぶつかり合うことによって安定化している。そのため、ラメラ相のエネルギーは温度に敏感である。この二分子膜に温度勾配を与えると、大きなエネルギー勾配が形成される。そのエネルギー勾配に対して、どのような挙動を示すかを実験的に調べた。

### 【結果と考察】

ラメラ相のエネルギーを最適化するためには、膜間距離を変更する必要があるが、壁にホメオトロピックに配向したラメラ相は膜という幾何学的な拘束を受けているため、簡単には膜間距離を変更することができない。そのため、膜が折れ曲がっている線欠陥を移動させることによって、膜の枚数の空間分布を変化させていることを見つけた。さらに、線欠陥の向きと温度勾配に相関を調べるため、くさび形セルを用いた。くさび形セルを用いることにより、一方向の線欠陥だけを選択的に形成することが可能である。その結果、線欠陥と温度勾配に特異的な関係を見つけることに成功した。これらの結果について、くわしく発表する。



図：左側が35度、右側が25度の温度勾配を与えたときの線欠陥の移動。温度勾配を与えてからの時間は、左図から0分、330分、600分。

## 光で設計した共連続構造の傾斜を有するポリマーブレンドに関する研究

京工織大・院工 宮田 貴章

自然界は熱力学的な開放系であり、常に平衡から遠く離れているか、非平衡のまま凍結される場合が多い。そのため、自然界で見られている構造がほとんどの場合、不均一性を示している。具体的に言えば、傾斜構造や階層構造のような空間的分布を有し、これらの特異的な構造から均一系に見られない機能が発現すると考えられる。高分子、液晶やミセルなどのソフトマターの立場から考え、上述した外界の不均一的な刺激に対する高分子系の応答性を明らかにし、これにより新たな機能を示す高分子材料の設計を目的とする。私たちは以前から非反応系の相分離に対する温度勾配の影響[1]や反応系ポリマーブレンドの相分離に及ぼす光強度の勾配の役割について検討してきた[2]。熱分解を避けるために、光強度の勾配を制御パラメータとして用いてきた。ここで、光強度の勾配で誘起した相分離過程と、生成したモルフォロジーについて紹介する。さらに、傾斜構造の応用として非対称性の表面を有する高分子の有効利用についても述べる。

### 実験方法と結果

本研究の基本的なアイデアは高分子の重合反応を光で誘起し、光強度を変化させることにより、高分子/モノマーの混合物は相溶（一相）領域から二相領域に突入させ、相分離を誘起する。その際、弱い光の強度で相分離を引き起こすと、混合系が浅くクエンチされ、準安定領域に突入し、核生成・成長が起こる。一方、強い光で相分離を引き起こす場合、混合系は深くクエンチされ、スピノーダル分解が起こり、重合の収率（高分子の生成量）によって、相分離が途中で停止され、共連続構造が得られる[2]。従って、光強度と Lambert-Beer 則を組み合わせると、照射光強度の勾配に沿って、クエンチ深さの傾斜を変化させることができ、スピノーダル構造や生成した核や droplets の特性長に空間的な傾斜が形成される。さらに、Z 方向に沿って光を試料に入照射させる場合、光の進行方向に共連続構造や droplet 構造の傾斜が形成される[3]。光強度を変えることによりこの構造の空間傾斜を変化させることができる。さらに、Z 方向の傾斜が無視でき、XY 平面内のみの傾斜構造を作製するために、当研究室で開発したコンピューター支援照射 (Computer-Assisted Irradiation, CAI 法) 法[4]を利用することにより、Z 方向の光強度の傾斜を無視できるくらい小さく、XY 平面内に光強度の傾斜を高くする条件下で相分離を引き起こすと XY 平面内のみモルフォロジーの傾斜を発現させることができた。その一例を図 2 に示す。すなわち、このようにして、二方向 (Y と Z) の傾斜共連続構造を有する高分子を設計できた。

このように CAI 法を重合誘起相分離と使い合わせると、ミクロン域において予めプログラムした任意の傾斜構造が設計できるだけでなく、室温で実験を行なわれるので、温度勾配を利用した場合と比べて、高温側の熱分解などの問題を避けることができた。現在、CAI 法で設計した様々な相分離構造を有効に利用するため、空間的傾斜や異方性の共連続構造を有する高分子の表面的特性やナノフィルターの選択分散の特性について実験的に検討している。詳細は当日に発表する。

**References.** [1] J. Okinaka, Q. Tran-Cong *Physica D* 84, 23-30 (1995); [2] H. Nishioka et al. *Macromolecules* 33, 4301 (2000); [2] N. Kimura et al. *Soft Matter* 9, 8428 (2013); [3] H. Nakanishi et al. *Soft Matter* 2, 149 (2006); [4] Ishino et al. *Macromol. Rapid Commun.*, 27, 758 (2006).

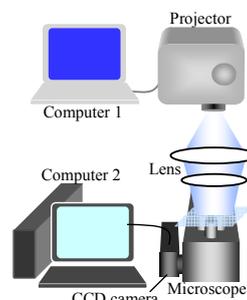


Fig.1 Computer-assisted irradiation(CAI) apparatus

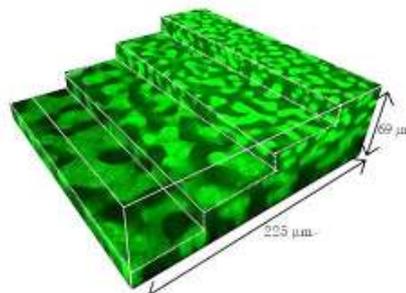


Fig. 2. PEA/PMMA mixture with bi-directionally graded co-continuous morphology.

## 拘束や温度勾配がある系の **multiplicative** なブラウン運動

(筑波大学物理・名古屋大学理学研究科) 黒岩健 宮崎州正<sup>○</sup>

本講演では、manifold 中に拘束された系や、温度勾配などの非平衡条件下におかれた系のブラウン運動に対するランジュバン方程式について議論を行う。

ランジュバン方程式は、揺らぎがある系のダイナミクスを記述するための代表的な手法であり、あらゆる科学の分野で広く使われている。ランジュバン方程式は、物理量の時間発展を、遅い変数で駆動される部分とランダム力の和として表すだけの単純なものであるが、その導出は必ずしも自明ではない。微視的な運動方程式から粗視化による導出や、現象論的な推論により書き下すなどの方法があるが、いずれにしても遅い部分とランダム力をどのように分離するかは自明ではない。特にランダム力自身が遅い変数にも依存する場合（これを **multiplicative** ノイズと呼ぶ）には、確率過程における積分の定義にもかかわる数学的な解釈も絡み合っており、さらに難しい問題となる。この問題は、代表的な確率積分名にちなんで、Ito-Stratonovich ジレンマと呼ばれている。

この **multiplicative** ノイズをもつ系は、ソフトマターの世界に満ち溢れている。たとえば高分子鎖中のモノマーや膜中のたんぱく質のブラウン運動は、運動に制約があるという点で拘束条件付きのブラウン運動であるが、これはノイズに強い変数依存性を課することになるため **multiplicative** となる。また、温度勾配や濃度勾配がある系などはノイズが場所に依存するから当然 **multiplicative** である。いずれも単純な例題であり多くの研究が報告されているが、それらを記述するための「正しい」ランジュバン方程式の導出についての議論は収束していない。

本公演では我々は、拘束条件や非平衡条件下における「正しい」ランジュバン方程式を導出する手法について報告すると同時に、その適用限界や問題点について皆さんから意見をいただきたい。

### 【参考文献】

(1) T. Kuroiwa, K. Miyazaki, arXiv:1309.4189,

## 温度勾配下のコレステリック液晶滴における配向／重心回転

(早大理工) 吉岡 潤、鈴木 雄仁、伊藤 文哉、多辺 由佳

**【はじめに】** コレステリック(Ch)液晶に対して温度勾配を印加すると配向方向が一方向に回転する現象は **Lehmann 回転** と呼ばれており、その機構は **Leslie** の理論によって現象論的に説明されている[1]。しかしながら実際に **Lehmann 回転** を観測した実験の再現性は極めて低く、未だ十分な実験的検証がなされているとは言えない。近年、この **Lehmann 回転** の存在を示唆するものとして、等方(I)相 - Ch 相共存領域(I+Ch)において系に温度勾配を印加することによって、等方液体媒質中に分散している Ch 液晶が形成する液滴 (Ch 液晶滴) 上の縞状組織が回転する現象が報告された[2]。しかしながらこの現象の実態に関しては未だ不明な点が多く、実際に **Leslie** の理論を用いてその回転運動の機構を説明できるかどうか判別がつかない。本研究では上記の回転運動の機構を解明するため、偏光顕微鏡観察および蛍光褪色回復法による流動場測定によって、回転運動のダイナミクスを解析した。

**【結果と考察】** 本研究では、Ch 液晶試料としてネマチック液晶混合物 (5CB-No270032 混合系、LCC 社) にカイラル添加剤 **R811** を 0.5~2.0wt.%程度添加したものを用いた。試料の相系列は **R811** の濃度にあまり依存せず、**I-58°C-I+Ch-54°C-Ch** である。上記の試料を用いて、I 相からの降温によって I-Ch 共存領域において Ch 液晶滴を作成したところ、図 1 に示すように縞状、同心円状の組織を有した 2 種類の液晶滴が発現し (縞型、同心円型液晶滴)、温度勾配を印加することでどちらの液晶滴においても回転運動が観測された。上記の 2 つの液晶滴における回転運動の特性を解析するために、我々は系のカイラリティの変調に伴う回転速度の変化を解析した。図 2 に印加した温度勾配  $\nabla T$  から回転運動 (角速度  $\omega$ ) への変換効率  $\omega/\nabla T$  (回転効率) のカイラリティ依存性を示す。同心円型液晶滴においては、**Lehmann 回転** と同様に、系における **R811** の濃度が増加しカイラリティが強まるにつれて回転効率が増加する。一方、縞型液晶滴においてはカイラリティが強まるにつれて回転効率が減少していく **Lehmann 回転** とは正反対の挙動が観測された。さらに、蛍光褪色回復法を用いて系の流動場を解析したところ、縞型液晶滴においては縞状組織の回転に伴った回転流が発生していることが判明した。以上の結果より、我々は同心円型液晶滴における回転運動は **Lehmann 回転** と同様の配向回転、縞型液晶滴における回転運動は **Lehmann 回転** では説明できない液晶滴自体の回転である、と結論付けた。詳細は発表で述べる。

**【参考文献】** (1) S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals", Cambridge University Press 2<sup>nd</sup> edition (1992) (2) P. Oswald and A. Dequidt, Phys. Rev. Lett. 100, 217802 (2008)

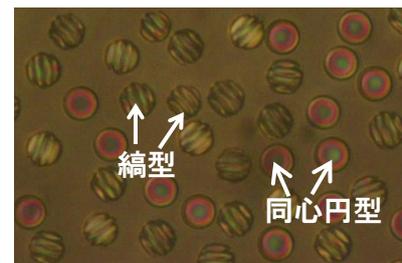


図 1 : Ch 液晶滴の偏光顕微鏡像

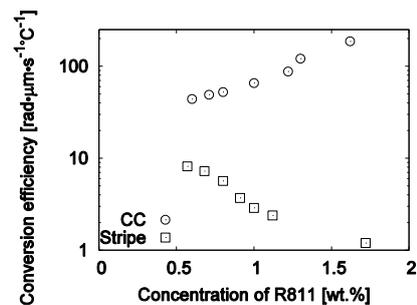


図 2 : 回転効率のカイラリティ依存性 (○印: 同心円型液晶滴) (□印: 縞型液晶滴)

## 薄いキラル液晶セルが示す秩序構造の光学的性質

(産総研ナノシステム) 福田順一  
(リュブリャナ大学) Slobodan Žumer

### 【はじめに】

薄い平行平板セルに強いキラリティを有する液晶を閉じ込めると、様々な特異な秩序構造を示すことを、我々は連続体理論に基づく数値計算によって明らかにしてきた[1]. 本研究では、それらの秩序構造がどのような光学的性質を示すか、より具体的には、垂直な単色入射光がどのような強度分布で反射されるかを、平面波展開に基づく数値計算によって調べた[2].

### 【結果と考察】

図に示しているのは、特異な秩序構造の一例である、液晶配向の線欠陥の2重らせん構造と、そこに垂直に無偏光の単色光が入射した際の反射光の強度プロファイルの計算例である. 反射光の強度プロファイルは入射光の波長に依存するが、ここで示したケースにおいては、欠陥の2重らせんのらせん軸方向の強度変調は急激に減衰し、セルから離れたところでは強度プロファイルがほぼ1次元的なものになっていることがわかる.

他の構造に関する計算結果については、講演で紹介する. これらの構造の格子定数は可視光の波長程度 (数百 nm) であり、それらの実空間観察は決して容易ではないが、スロベニアの実験グループが実験を既に試み始めており、これらの計算結果がそのような実験検証を促進し、実験結果に対する理論的基盤を与えることを期待している.

本研究は Slovenian Research Agency, COE “NAMASTE” (Slovenia), および科研費基盤 C (25400437) の支援を受けている.

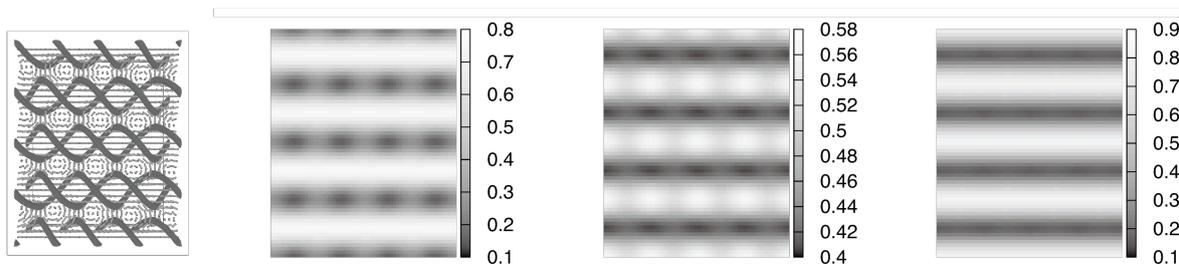


図: 左は薄い液晶セル中の秩序構造の一例である2重らせん配向欠陥(黒). 右はそれぞれ、液晶セルの光が入射した側の面から0, 1, 3だけ離れた面内における反射光の強度プロファイル. ここで、長さはねじれ配向のピッチが $4\pi$ になるように規格化している. セルの厚さは12, 入射光の波長は8.84である.

### 【参考文献】

- [1] J. Fukuda and S. Žumer, Phys. Rev. Lett. **104**, 017801 (2010); *ibid.* **106**, 097801 (2011); Nature Commun. **2**, 246 (2011).
- [2] J. Fukuda and S. Žumer, submitted to Mol. Cryst. Liq. Cryst.

## 疎水性相互作用の温度依存性について

(岡山大学自然科学研究科) 甲賀 研一郎

疎水性相互作用を定量化し、その温度依存性を明らかにするため、浸透第2ビリアル係数を2体相関関数積分から精度よく計算する方法を提案し、この方法によって評価した水溶液中のメタン分子間に働く有効相互作用の温度依存性について報告する<sup>(1)</sup>。また、浸透第2ビリアル係数と疎水性相互作用の強さを測る別の量との関係を議論する。疎水効果はある種の水溶液における下部臨界点の存在に関係し、生体高分子の安定性およびそれらの集合体形成に対し重要な役割を果たすとされている。特に、疎水性物質の溶解度が温度とともに低下することまたは疎水性相互作用が温度とともに強まることから、タンパク質の変性や集合体形成が説明される場合が少なくない。しかし、疎水性部位間あるいは炭化水素・希ガスなどの典型的疎水性分子間に働く疎水性相互作用を実験的に定量化することは容易ではない。このような観点から、最も単純な疎水性分子であるメタンを例に、疎水性相互作用の温度依存性を明らかにすることを試みた。

浸透第2ビリアル係数  $B$  は、無限希釈極限における溶質間の2体相関関数  $h(r)$  または平均力ポテンシャル  $w(r)$  から

$$B = -\frac{1}{2} \int h(r) d\tau = -\frac{1}{2} \int \left[ e^{-w(r)/kT} - 1 \right] d\tau$$

によって与えられる。ただし、 $d\tau$  は微小体積要素、積分は全空間にわたる。気体の第2ビリアル係数と同様に、 $B < 0$  であれば引力が、 $B > 0$  であれば斥力が支配的である。今回提案する方法の概要は、第一に、メタン水溶液の分子動力学シミュレーションから  $h(r)$  をある有限距離  $r_c$  まで高精度でもとめ、上の積分への  $r_c$  までの寄与を計算し、第二に、 $r > r_c$  の範囲では単純液体について成立する漸近式

$$h(r) = \frac{1}{r} A e^{-r/\xi} \cos(kr - \theta)$$

を用いて残りの長距離の寄与を計算する、というものである。

この方法により、メタンの浸透第2ビリアル係数  $B$  を1気圧のもと温度 238 K から 373 K の範囲において高精度で計算することができた。その結果、低温においては  $B > 0$  であり、温度上昇とともに単調減少し、高温では大きな負の値をとることが明らかになった。この温度依存性は気体メタンの第2ビリアル係数と対照をなすが、その大きさは同じオーダーであることがわかった。

### 【参考文献】

- (1) K. Koga, Osmotic Second Virial Coefficient of Methane in Water. *J. Phys. Chem. B*, **117**, 12619 (2013).

## ミセル水溶液における内部構造変化の複屈折測定

(長岡技科大) 伊藤 雅利, 吉武 裕美子, 高橋 勉

## 【はじめに】

ひも状のミセルを形成する界面活性剤水溶液は、低いせん断速度では単一緩和 Maxwell モデルで近似される線形挙動を示すが、臨界せん断速度以上において溶液内部のミセル構造が変化し非線形な挙動を呈するようになる。この現象は一般に SIS (Shear-Induced Structure) と呼ばれている。特に、CTAB/NaSal 水溶液では、流動初期に粘度が定常値の 100 倍程度まで増加するせん断粘ちよう化現象 (Shear-hardening) や、流路内でせん断速度が不連続になるシアバンド形成 (Shear-banding) が報告されており、近年、精力的に研究が成されている<sup>(1),(2)</sup>。本研究では、回転型レオメータに設置した同心二重円筒型流路で、CTAB/NaSal 水溶液に一定せん断速度の流動を与えた場合における内部構造変化をクロスニコル観察法により観察した。流路内の観察と溶液のせん断応力挙動とを比較することで内部構造の変化が流動特性に及ぼす影響を検討する。

## 【結果と考察】

本溶液にせん断速度  $\dot{\gamma} = 5\text{s}^{-1}$  を与えた際の応力測定結果を Fig.1 左図に示す。ひずみ量に応じて、①shear-thickening 域、②shear-thinning 域、③応力平衡域へと遷移していく様子がわかる。その際の流路隙間 2.0mm における複屈折分布の観察画像を Fig.1(a)~(f)に示す。各ひずみ量での複屈折(位相差)が色相として現れている。また画像の下部が一定速度で回転する内円筒壁面である。

流動開始とともに画像の色相が複屈折の強い色へと変化していくが、ひずみ量が 10 を超えると急激に複屈折が弱くなる。Fig.1(c)から、この複屈折の低下は高い配向度の内部構造が空間的に崩壊することに起因していると考えることができ、これは急激な応力低下の挙動とも一致している。その後、Fig.1(d)のように流路内の複屈折分布は非常に不安定かつ不均一な様相を示し、応力もゆるやかに減少していく。さらに、ひずみが大きくなるにつれて、高い配向度の領域が回転壁面側へと移動していくことから、Fig.1(e)(f)に示されるようにシアバンドを形成することで応力が平衡状態へと落ち着くと考えられる。

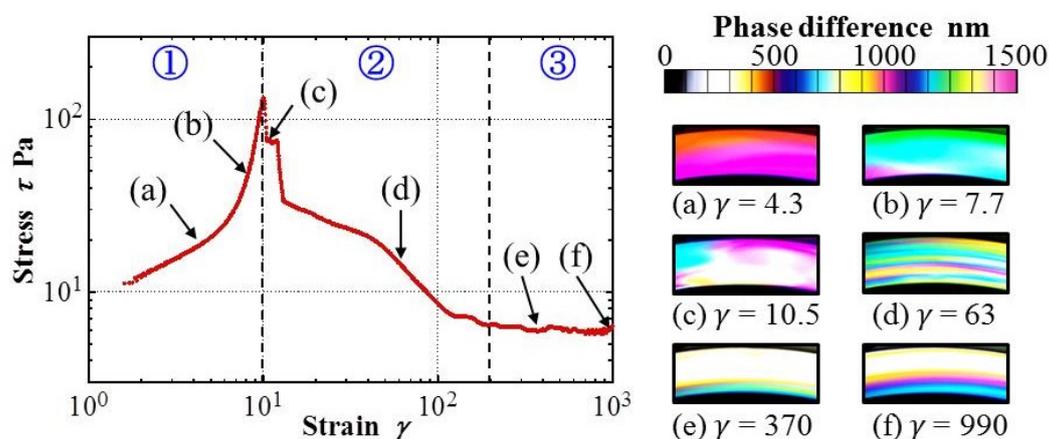


Fig.1 Stress behavior and visualized birefringence images in CTAB/NaSal solution.

## 【参考文献】

- 1) Fardin M.A., Lerouge S., *The European Physical Journal E*, **35**, 9, 91 (2012).
- 2) Bueno V.L., Kohlbrecher J., Fischer P., *Rheologica Acta*, **52**, 4, pp.297-312 (2013).

## 高分子網目における結合率と弾性率の関係性

(東大物性研) 西 健吾、野口 博司、柴山 充弘 (東大院工) 酒井 崇匡

### 【はじめに】

パーコレーション理論はゲル形成過程における網目構造のモデルとして用いられ、ここから予測されるゲル化過程に関する種々の物性値が現実とよく一致することが知られている。しかしながら、この理論では網目構造を解析的に扱う手段がないため、種々の物性の絶対値を求めることができず、コンピューターによる計算が欠点であった。そこで本研究では格子上のランダムな網目における弾性率を近似的に算出する一般的な手続きを示す。

### 【結果と考察】

格子において格子点間をランダムに結合率  $p$  で結合させていくことを考える。正方格子の例を図 1 に示す。この結合率が低い場合系を覆う無限大クラスターは存在しない(図 1(a))が、結合率が高くなると無限大クラスターが出現し(図 1(b))、最後には全ての格子点間が結合する(図 1(d))。このような一連の過程をボンドパーコレーションと呼び、ゲル化過程における網目構造のモデルとして用いられる。本発表では、この網目の弾性率を求めるために、Kirkpatrick<sup>1</sup>やFeng<sup>2</sup>、Sahimi<sup>3</sup>らの伝導網に関する議論を高分子網目へと適用する。その詳細については当日発表にて行う。

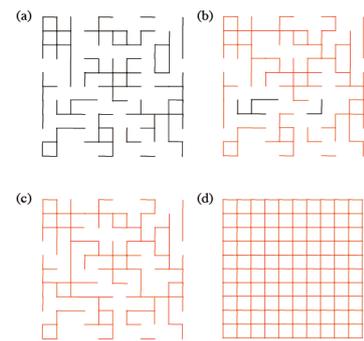


図 1. 各結合率における正方格子

### 【シミュレーション方法】

今回は結合確率  $p$  で格子点間を WLC(Worm-Like-Chain) で結んだ三角格子と立方格子を作成した。格子状に WLC を並べた初期網目では力の分布が偏っている。そこで全体のエネルギーが小さくなるように、網目の構造を最もエネルギー的に安定な状態へと構造最適化させた(図 2)。変形に際しても歪みに伴って安定状態が変化するので構造最適化を行いながら変形を進めた。

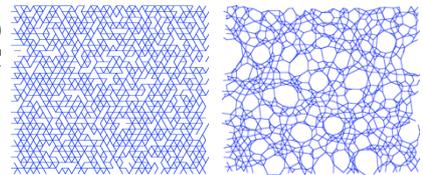


図 2 三角格子の構造最適化。左が最適化前、右が最適化後。

### 【結果と考察】

図 3 にダイヤモンド格子のシミュレーション結果と本理論の結果を示す。図 3 より全結合率領域において本理論とシミュレーション結果が一致していることがわかる。また inset にゲル化点付近の弾性率の挙動を図示したが、本理論では  $G \sim |p - p_c|^{1.58}$ 、シミュレーションでは  $G \sim |p - p_c|^{1.6}$  で振る舞っており、これは de Gennes らが予想している  $G \sim |p - p_c|^{1.7-1.9}$  に十分近い。ここからシミュレーションと本理論が妥当であることがわかる。また本理論は 2D の正方格子に対しても全く同様に適用できることが確認できているが、その詳細については当日の発表にて言及する。

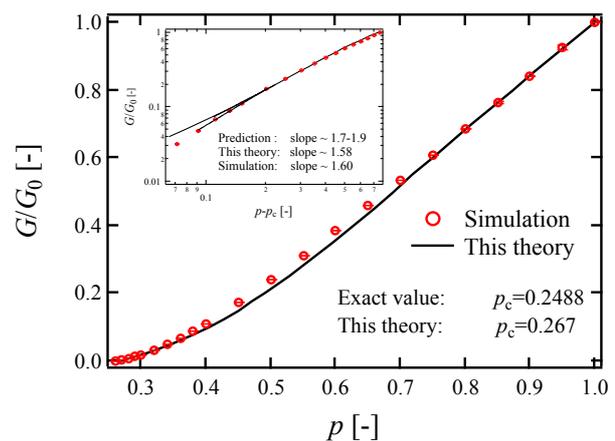


図 3 立方格子の初期弾性率

### 【参考文献】

- (1) Kirkpatrick, S., Rev. Mod. Phys., 1973, 45, (4), 574-588.
- (2) Feng, S.; Thorpe, M. F.; Garboczi, E., Phys. Rev. B, 1985, 31, (1), 276-280.
- (3) Sahimi, M.; Hughes, B. D.; Scriven, L. E.; Davis, H. T., Phys. Rev. B, 1983, 28, (1), 307-311.

## 均一な第一網目構造を持つ超高強度 DN ゲルの一軸伸長変形挙動解析

(北大院生命科学<sup>1</sup>, 北大院先端生命<sup>2</sup>, 東大院工<sup>3</sup>)松田昂大<sup>1</sup>, 中島祐<sup>2</sup>, 黒川孝幸<sup>2</sup>, 野々山貴行<sup>2</sup>, 酒井崇匡<sup>3</sup>, 鄭雄一<sup>3</sup>, グン剣萍<sup>2</sup>

## 【はじめに】

DN ゲルは、大きく膨潤した第一網目鎖と延性の大きい第二網目鎖からなる相互侵入網目構造を持つ極めて強靱なハイドロゲルで、一軸引張変形において降伏挙動やヒステリシスを示す。強靱化の原因であるエネルギー散逸は第一網目構造の内部破壊に起因するが、従来の DN ゲルの第一網目は極めて不均一で、内部破壊過程を評価することは困難であった。

そこで筆者らは、第一網目に均一な Tetra-PEG ゲル網目を用いて DN ゲルを作成した。Tetra-PEG ゲルは膨潤度が小さく DN ゲルの第一網目に適さないため、ゲル内部に合成した直鎖電解質高分子による浸透圧効果を利用する分子ステント法を用いて Tetra-PEG ゲルを膨潤させた。この内部に第二網目を合成することで、均一な第一網目構造を持ち強靱で降伏挙動を示す DN ゲルを作成した(St-Tetra-PEG DN ゲル)<sup>1)</sup>。この DN ゲルの変形挙動や内部破壊過程を一軸引張試験によって評価した。

## 【結果と考察】

Figure 1 に、St-Tetra-PEG DN ゲルの応力-変形率曲線を示す。分子ステントに用いた AMPS のモノマー濃度  $C_{St}$  が大きいほど Tetra-PEG ゲルの膨潤率  $\alpha$ [mm/mm] は大きく、 $C_{St}=0.35$  M 以上では従来の DN ゲルと同様に降伏挙動を示した。この降伏点と膨潤率の関係を調べたところ、降伏応力  $\sigma_y$  と降伏変形率  $\lambda_y$  はそれぞれ  $1/\alpha^2$ ,  $1/\alpha$  に比例した。前者は降伏応力が引張方向に垂直方向の高分子鎖の面密度に比例することを示す。また後者は、膨潤前から降伏までの引張方向の高分子鎖の伸長率が膨潤度によらず一定であることを示す。この伸長率は 11 で、調製条件より期待される高分子鎖の両末端間距離と伸び切り鎖長の比 7.1 に近い値を示した。これは、降伏点までに第一網目の高分子鎖が十分に伸びていることを示唆する結果である。

サイクル引張試験では、従来の DN ゲルと同様にヒステリシス挙動を示したが、降伏前において従来の DN ゲルに比べ初期弾性率の低下やヒステリシスが共に小さかった。これにより、第一網目の均一性が高いほど内部破壊が少ないことが示唆された。当日はこれら降伏応力や降伏変形率、ヒステリシスエネルギーなどの物理的意味を定量的に議論する。

## 【参考文献】

(1) T.Nakajma, Y. Fukuda, T. Kurokawa, T. Sakai, U.I. Chung, J. P. Gong, ACS macro lett., 2013, 2, 518

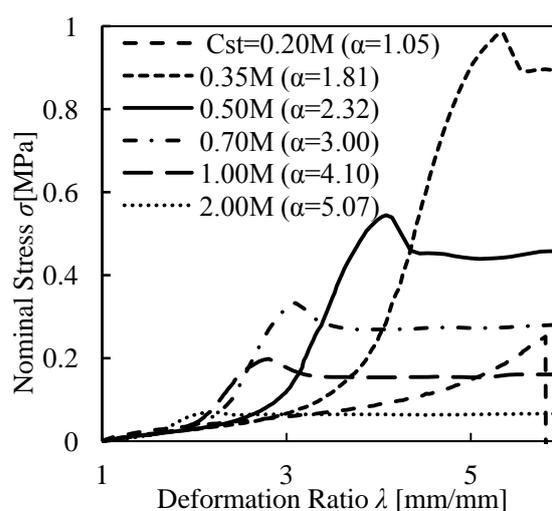


Figure 1 The uniaxial tensile stress -deformation ratio curves of the St-Tetra-PEG/PAAm DN gels for various stent monomer concentration  $C_{St}$ .

## ソフトな分子とハードな量子ドットのナノ複合体が実現する 超効率的電子移動

(京大院理) 金賢得

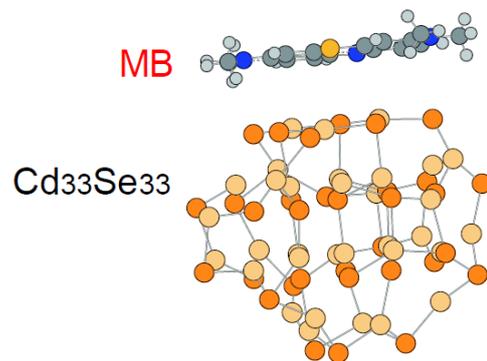
### 【はじめに】

光励起によって半導体量子ドット内部に生成したキャリア（電子または正孔）の非平衡ダイナミクスはその興味深い物理的・化学的特性から大きな注目をあびている。その一方で、量子ドット内部に生成したキャリアをどのように効率的に量子ドット外部に取り出すかは、ほとんど手つかずの未解決問題であり、そこにまた多くの新たな非平衡現象が存在する可能性がある。

我々は、量子ドット単体だけでなく、ハードマターである量子ドットにソフトマターである蛍光色素を修飾したソフトーハードマター複合ナノ構造体において、光励起後の量子ドットから蛍光分子への電子移動を実時間で第一原理的に数値実験できる新しい手法を開発した。この手法によって、量子ドット内部の Auger 相互作用（電子-正孔の強い相互作用）を考慮した蛍光分子へ電子移動を実時間で追うことが可能となった。

### 【結果と考察】

我々は、開発した手法を用いて、右図のようなハードマターである CdSe 量子ドットにソフトマターであるメチレンブルー分子が付着した「ソフトーハードマター複合体」において量子ドットからメチレンブルーへの電子移動を調べた。



計算の結果、マーカス理論における電子移動速度の反転（減少）領域が存在しない新しいタイプの超効率的電子移動が発生することを発見した。

また、量子ドット中に電子とともに生成した正孔が電子移動に伴った余剰エネルギーを受け取り励起することを数値実験的に実証した。我々は、このような電子移動に伴う電子と正孔のエネルギー授受は、量子ドット内に閉じ込められた電子と正孔の強い Auger 相互作用によって発生すると結論付けた。

この電子移動速度に減少領域のない電子移動は、従来のマーカス理論に従わない新しいタイプの電子移動という意味で物理的に重要であるとともに、ナノ素子界面・表面における効率的な電子移動を目指す実用面からも価値ある結果である。

### 【参考文献】

- (1) Haiming Zhu, Ye Yang, Kim Hyeon-Deuk, Marco Califano, Nianhui Song, Youwei Wang, Wengqing Zhang, Oleg V. Prezhdo, Tianquan Lian, *Nano Letters, in press (2014)*.
- (2) Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo, *submitted*.

## ガラス転移における平均場シナリオの理論的検証

(筑波大数理, 名古屋大理 A) 池田 晴國, 宮崎 州正 A

### 【はじめに】

結晶化の機会を逃したまま融点以下まで冷却された液体を過冷却液体と呼ぶ。過冷却液体をさらに冷却していくと緩和時間が劇的に増大し、ついには観測時間を越えてしまう。この現象はガラス転移と呼ばれ、分子性液体だけではなく金属液体や高分子溶液等、多くの物質を急冷した際に見られる普遍的な現象である[1]。ガラス自体は金属について我々に身近な物質であるにも関わらず、ガラス転移の微視的起源は未だ明らかにされていない。

ガラス転移は通常の相転移とは異なった現象である。結晶化や強磁性転移等の、熱力学的相転移における緩和時間は、静的な相関長と共に増大して行く。この為、多数の粒子が強制的に動くことが遅い緩和を引き起こす原因であると信じられている。これに対してガラス転移では、分子の配置は液体同様乱雑なままに、緩和時間だけが増大して行く。ガラス転移の背後には如何なる機構が隠されているのだろうか？

我々はガラス転移の背後に隠れた熱力学的機構があるという立場に立って研究を進めている。この立場に立った際に参考になるのはスピングラスの平均場モデルである。スピングラスでは過冷却液体と同様に配位が乱れたまま動力学が遅くなる。そして、少なくとも平均場近似のレベルでは遅い緩和とそれを引き起こす熱力学的機構の関係が完全に明らかにされている。

ガラス転移がある種のスピングラスモデルが示す転移と同等のユニバーサルクラスに属するという仮定のもとに、ガラス転移の平均場シナリオが提唱された[2]。このシナリオでは過冷却液体の温度を減少させていくと、動的転移点と呼ばれる温度で自由エネルギーに指数関数的な量の極小が表われ初めることを主張する。極小の数が指数関数的なので、全ての極小を足し合わせれば一つの極小にある状態よりもエントロピーが高い状態を作ることが出来る。この為熱力学的には全ての極小について重ね合わせた乱雑な状態がより安定となる。一方で、動力学はこの極小の影響を受け、極小の間を熱活性化過程によって遷移していくことによって遅い緩和が実現されると考えられる。

上のシナリオは、運動論と液体論という独立に発展して来た二つの理論が、ガラス転移の研究においては互いに整合する可能性を示唆するという点で興味深い。ガラス転移の研究を通して二つの理論の利点を相互に参照し、より精度の高い汎用的な理論を構築できることが期待されるからである。

### 【結果と考察】

上で説明したシナリオは、ある種のスピングラスの平均場モデルにおいては厳密に成立している。しかし当然ながら、同じシナリオが実際のガラス転移において成立する保証は無い。そこでこれを理論的に検証することが本研究の目的である。

我々は、自由エネルギーに多数の極小が表われ初める温度と、動力学が遅くなり初める温度を場の理論を用いた摂動計算によって算出した[3]。その結果、近似の最低次の範囲では、二つの結果が整合していることが明らかになった。この結果はガラス転移における平均場描像の成立を示唆する強力な状況証拠になると考えられる。

### 【参考文献】

- [1] P. G. Debenedetti, et al, Nature materials, **410**, 259(2001)
- [2] T. R. Kirkpatrick, et al, Phys.Rev.A, **40**, 1045(1989)
- [3] G. F. Mazenko, Phys.Rev.E **83**, 041125(2011)

## 弱電解質拡散場中の高分子電解質ドメインのダイナミクス

名古屋市立大学 奥蘭 透、豊玉彰子、山中淳平

**【はじめに】** 電解質濃度の勾配がある系におけるコロイド粒子の運動については、既に多くの研究があるが、それらのほとんどは強電解質の系が仮定されている。また、貧溶媒系の高分子電解質のダイナミクスに関する研究も多くはない。このような電解質の系は複雑であり、古くから研究されているにもかかわらず、理論的にも、実験的にも不明な点が多い。

本研究では、弱電解質の濃度勾配下における高分子電解質の相分離ドメインのダイナミクスを記述するモデルを構築し、数値シミュレーションを行う。モデルは、高分子濃度、電解質濃度、および正、負のイオン濃度に関する時間発展方程式によって構成される。自由エネルギーには、フローリー・ハギンス型の自由エネルギー密度に加え、高分子と電解質の相互作用を取り入れる。これは、小貫ら (1,2) によって提案されている自由エネルギーとほぼ等価である。ただし、弱電解質の効果は時間発展方程式の反応項として取り入れる。さらに、静電相互作用および流体力学的相互作用も考慮する。

**【結果と考察】** 相分離ドメインが存在するような状況において、電解質のリザーバーに接触した系を設定し、2次元の系で数値シミュレーションを行った結果、電解質の一方向拡散に伴う相分離ドメインの移動が認められた。移動の方向は、相分離ダイナミクスによる拡散的な効果と流体力学的な効果の両方が関与しており、それらの効果のバランスによって決まっていることがわかった。

### 【参考文献】

- (1) A. Onuki and R. Okamoto, J. Phys. Chem. B **113**, 3988 (2009).
- (2) T. Araki and A. Onuki, J. Phys. Condens. Matter **21**, 424116 (2009).

## クーロン系ソフトマターシミュレータによる電気浸透流の解析

(豊田中研・京大触媒電池) 吉田広顕, 金城友之, 鷲津仁志

### 【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。電気浸透流 (EO) ポンプは代表的な応用例の一つであり、表面に電荷を有するマイクロチャネルを電解質溶液で満たすと固液界面に電気二重層が生じ、電場の印可によりイオンを動かすと同時に溶媒を引きずり流動を生じさせるという機構である。昨年、谷口らにより提案された EO ポンプ<sup>(1)</sup>は、ナノビーズ修飾したポリカーボネートのトラックエッチド (TE) 膜に交流電場を印加するというソフトマテリアルの特色を活かしたデバイスであり、複雑な MEMS 的仕事を必要とせず、直流高圧電場による水の電気分解を抑えられる、このような EO 現象の解析のためには、サブミクロン孔径のチャネルにおける電解質溶液の電場下における流動を扱わなければならない。また、カルボン酸基により負に帯電していると思われるポリカーボネート表面の状態予測や、界面すべりなどの分子レベルでの流動性の議論のためには、分子〜メソスケールにおけるシミュレーション手法の開発が必要である。本報告では、筆者らによるマルチスケールシミュレータによる EO ポンプの解析事例を紹介する。

### 【シミュレーション】

まず、イオン輸送、溶媒の流れ、外部電場を記述する方程式が互いに連成した連続体モデルを解析するための計算手法を作成した<sup>(2)</sup>。通常、イオン分布に Boltzmann 分布を仮定した簡略化したモデル方程式が用いられるが、非平衡過程や、バルク状態を定義できないマイクロあるいはナノチャネル系においてはこの仮定が適切でないケースがある。本研究では、イオン輸送過程を Nernst-Planck 方程式に基づいて直接数値解析し、マイクロチャネル内の電気浸透流を再現した (図 1)。

さらに、分子レベルにおいて電気二重層の生成およびイオンによる溶媒の引きずり効果を解析するため、Brown 粒子を Langevin 動力学により扱い、溶媒の流れを格子 Boltzmann 法により解析する手法を提案した<sup>(3)</sup>。さらに、イオン周囲の溶媒和を散逸粒子動力学で記述する手法<sup>(4)</sup> など、各スケールにおける解析手法を提案している。

### 【参考文献】

- (1) 谷口学, 奥村泰志, 樋口博紀, 菊池裕嗣, ソフトマター研究会予稿集, 2012, P-27.
- (2) Yoshida, H.; Kinjo, T.; Washizu, H., in Proc. 3rd Euro. Conf. Microfluidics, 231 (2012).
- (3) Yoshida, H.; Kinjo, T.; Washizu, H., in Proc. 3rd Intl. Conf. Mol. Sim. (2013).
- (4) Kinjo, T.; Yoshida, H.; Washizu, H., J. Phys. Soc. Jpn. suppl. (in print).

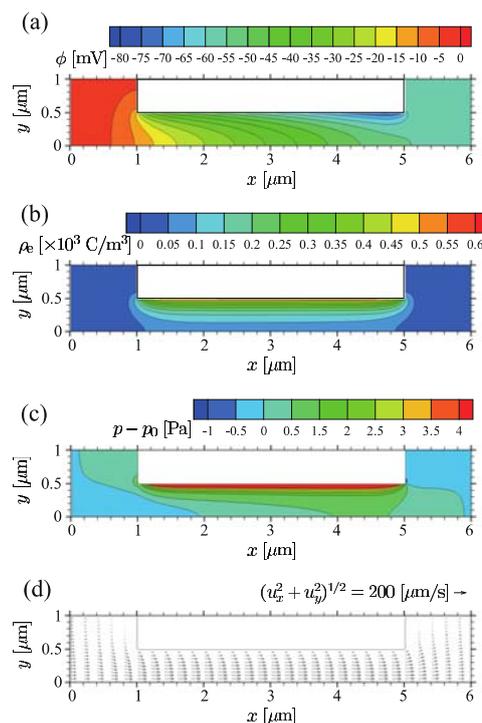


図 1 イオン流動シミュレータによる電気浸透流の解析例(a)静電ポテンシャル (b) 正味の電荷(c)圧力(d) 流れ場. 壁面での表面電荷密度一定、左右に外部電位差を付与.

## 細胞膜陥入構造“カベオラ”の力学

(理化学研究所) 立川 正志

### 【はじめに】

カベオラは特定の細胞の細胞膜に多数存在する 100nm 程度の陥入構造で, Caveolin1 タンパク質により裏打ちされていること, ラフトと同様な脂質組成を持つこと, 多数のレセプターが集積していること等知られているが, カベオラそのものの機能的意義はこれまで明らかにされてこなかった. 近年, 低浸透圧下においてカベオラが解消(平坦化)することが発見され, この効果が細胞膜面積ひいては細胞体積を一時的に増加させる役割, つまり細胞膜のバッファの役割を果たすという説が提出された(1). その後, 末次志郎准教授(東大)らの実験により, 低浸透圧下では解消するカベオラも存在する一方, 無視できない数のカベオラがエンドサイトーシスにより細胞内に取り込まれることが見出された.

### 【結果と考察】

本研究では, この同じ刺激に対して, なぜカベオラは2種類の全く相反する応答を示すかを考えるために, 低浸透圧刺激 onset でカベオラにかかる力を Time dependent Ginzburg Landau 方程式を用いて計算した. その結果, カベオラに収縮力がかかるか拡張力がかかるかはカベオラの形態(陥入構造の深さと断面半径の比)に依存することを見出した. このことは, カベオラの刺激応答の2値性は, その形態に依存して決まる力が生み出していることを示唆している. 実際, さらなる実験結果から, 低浸透圧下で収縮したカベオラと拡張され広がったカベオラが観察されており, この力の2値性の存在を裏付けている.

また, Gompper の方法を用いたポリゴン膜シミュレーション(2)に, 膜を曲げる作用を持つ足場タンパク質を導入してカベオラ様陥入構造を再現し, 浸透圧変化に対する形態変化の応答を数値的に調べた. 結果, 集積している足場タンパク質の量に依存して応答が異なり, 量が少ない場合は浸透圧低下とともに構造が解消するが, 多い場合は陥入構造のくびれが進行し, 小胞形成へと進む事が見出された. 陥入構造の深さは足場タンパク質の量と正の相関を示すため, この結果は上の計算とも整合している.

これまで, カベオラの理論モデルは脂質組成に注目したドメインモデルのみが議論されており(3), 低浸透圧に対してはカベオラ解消のみが示されていたが, 本研究で, 足場タンパク質による形態形成に注目することにより, カベオラの多面的な形態変化を記述することに成功した.

### 【参考文献】

- (1) B. Sinha, et al., Cell 144, 402 (2011).
- (2) G. Gompper and D.M. Kroll, J. Phys. Condens. Matter 9, 8795 (1997).
- (3) P. Sens and M. S. Turner, Phys. Rev. E, 031918 (2006).

## アクティブソフトマターの剪断流中でのダイナミクス

(<sup>1</sup>京都大理、<sup>2</sup>Düsseldorf Universität、<sup>3</sup>東京大物性研、<sup>4</sup>東京大理、  
<sup>5</sup>University of Edinburgh、<sup>6</sup>お茶大ソフトマターセンター)  
多羅間充輔<sup>1234</sup>, A.M. Menzel<sup>21</sup>, B. ten Hagen<sup>2</sup>,  
R. Wittkowski<sup>5</sup>, 太田隆夫<sup>146</sup>, H. Löwen<sup>2</sup>

### 【はじめに】

近年、アクティブマターとよばれる自発的に運動する粒子の運動が盛んに研究されている。その例はソフトマターの中に数多くみられ、細胞や微生物などの生物から、自発運動する液滴やヤヌス粒子と呼ばれるコロイドなどの非生物まで多岐に渡る。それらの静的な環境下でのダイナミクスについては、これまでも理論研究が進められてきており、自発的な並進運動と変形との相互作用により円運動が自発的に起こるなど1粒子であっても非常に興味深い。しかし現実には多くの場合、これらの粒子は化学走性や光走性、重力などの外場のある環境下で運動している。とくに重要な問題の一つにマイクロチューブ中の *Couette* 流や *Poiseuille* 流などの流れの中での運動がある。そのような流れの中でのダイナミクスは、自発運動する剛体粒子に対してはすでに研究されてきたが、変形を伴う柔らかいアクティブマターについては、われわれが知る限りいまままで調べられてこなかった。われわれは、流れの中のアクティブソフトマターのダイナミクスを理論的に理解するため、その運動を記述するモデルを考案し、その解析を行った。

### 【結果と考察】

アクティブソフトマターの例は多岐に渡り、その運動機構なども様々であるため、出来る限り系の詳細には依らない一般的な理解を試みた。そのため変数をベクトルおよびテンソルで表現し、対称性の議論のみから意味のある運動方程式を導出した。自発的な並進運動のほかに、粒子の自発的な回転運動も考慮した。線形剪断流を一つの例として、異なる自発速度および剪断の強さに対して方程式を数値的に解くことにより、様々な運動を得た。

### 【参考文献】

(1) M. Tarama, A.M. Menzel, B. ten Hagen, R. Wittkowski, T. Ohta, and H. Löwen, J. Chem. Phys. 139, 104906 (2013).

# 対称的な性質を持つ壁の間に挟まれた 2 元混合系の相分離：バルク臨界点付近の Capillary transition

(京都大学理学研究科) 藪中 俊介、岡本 隆一、小貫 明

【はじめに】狭い空間に閉じ込められた流体の相挙動は、様々な系において調べられていて、その相挙動は、壁の形状、壁と分子の間の相互作用に大きく影響される事が分かっている。実際、壁と分子の相互作用により、多くの場合、気液系の液相や、二元混合系のうちの一成分が壁に選択的に吸着される。粒子溜めと平衡を保った状況では、壁に挟まれた流体では、外部の粒子溜めの化学ポテンシャルを変化させる（粒子溜めの中の壁の好まない成分の組成を増やす）事で、壁の好まない成分が壁の間に侵入する Capillary transition という一次相転移が起こる事が知られている。本研究では、Capillary transition 線付近での臨界流体の相分離を研究した。

【結果と考察】本研究では、臨界揺らぎによる繰り込みの効果を岡本、小貫によって最近提案された Local Functional theory を用いて取り込んで計算を行った。まず、平均組成を固定した上で 1 次元での平衡解を計算し、平均組成と化学ポテンシャルの関係を見ると、Capillary transition の臨界温度  $T_c^{ca}$  以下では Van der Waals loop が現れた。次に三次元計算で、Van der Waals loop の傾きが負である、スピノダル線の内側の領域に系を温度クエンチした。すると、初期には、壁に垂直な方向（横方向）に関して系はほぼ均一であるが、ある程度時間が経つと、横方向の揺らぎに関して、初期状態が不安定化し、相分離が起こり、壁の好まない成分の扁平なドメインが壁で挟まれた領域の中央に現れた。さらに、この相分離が流体効果によって加速されている事も確認した。

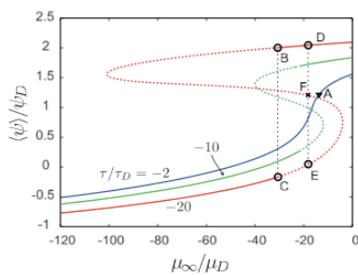


図 1：1 次元解から得られた、化学ポテンシャルと縦方向の組成の平均の関係。点線部分は、横方向の揺らぎに対し不安定である

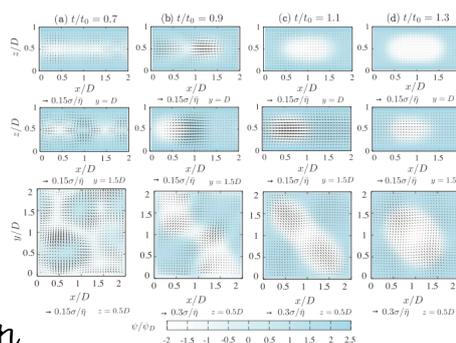


図 2：壁に挟まれた空間での相分離過程。色は組成場を表し、矢印が流れ場の大きさを示す。

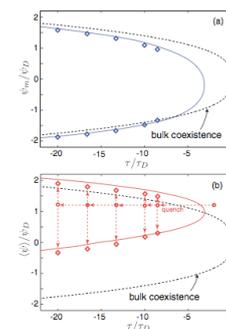


図 3：相分離状態の各ドメインでの、中央における組成、及び縦方向の平均の組成。一次元の平衡解から計算された共存線（赤、青の実線）の上に乗っている。

## 【参考文献】

- (1) R. Okamoto and A. Onuki, J. Chem. Phys. 136, 114704 (2012)
- (2) S. Yabunaka, R. Okamoto, and A. Onuki, Phys. Rev. E 87 032405 (2013).