

ゲルのエントロピー弾性と負のエネルギー弾性の支配因子

(東京大学 工学系研究科) 作道直幸、大友元奎、酒井崇匡 (山口大学) 藤井健太

【はじめに】 ゴムやゲルは、鎖状高分子の永続的な三次元ネットワーク構造からなるソフトマターである。大量の溶媒を含むものをゲル、含まないものをゴムという。ゴムの弾性は、それらを構成する高分子鎖のエントロピー弾性 G_S から生じており、その網目構造のトポロジーに強く依存する。ゴムの弾性の理論的、実験的研究が多数あるが、溶媒をほとんど含まない濃厚な高分子系であるために、網目構造のトポロジーに加えて、評価・制御が困難な鎖の絡み合いのトポロジーが弾性に寄与し、理論の妥当性の実験的な検証は困難であった。

一方、溶媒で希釈されたゲルは鎖の絡み合いの影響を受けにくいいため、ゲルを用いて網目のトポロジーとゴム状弾性の関係が明らかになると期待されていた。しかし、均一な網目構造を持つ PEG ハイドロゲルの弾性率を測定し、その実験結果へ古典ゴム弾性理論を適用すると、矛盾することが明らかになった[1]。その原因は、溶媒から生じる内部エネルギー変化由来の「負のエネルギー弾性 G_E 」に由来することが実験的に明らかとなった [1-4]。負のエネルギー弾性は、全原子分子動力学 (MD) シミュレーションでもその存在が確認された [5]。

【結果と考察】 本研究では、負のエネルギー弾性の存在を前提に、「溶媒のみが異なるゲル」と「網目トポロジーのみが異なるゲル」における弾性率の比較を行い、網目トポロジーがエントロピー弾性とエネルギー弾性のそれぞれに与える影響を調査した。溶媒のみが異なるゲルとして、主鎖は四分岐の網目構造を持つ PEG からなり、溶媒が水およびイオン液体の PEG ハイドロゲルと PEG イオンゲルを比較した。また、網目トポロジーのみが異なるゲルとして、四分岐 [2] および三分岐 [6] の網目構造を持つハイドロゲルを比較した。結果として、ゲルの弾性率 G に占める負のエネルギー弾性の割合 G_E/G は、溶媒の種類、網目の分岐点間分子量、高分子濃度で決まり、網目のトポロジーには依らないことを発見した。また、ゲルのエントロピー弾性 G_S は溶媒種に依存せず、網目構造のみで決まる。

今回の結果は、高分子網目の部分鎖一本あたりのエントロピー弾性とエネルギー弾性を算出し、それに網目構造の情報を掛けることでゲル弾性の分子論的モデルを構築可能であることを示唆している。実際、一本の鎖の格子モデルにおいても、負のエネルギー弾性は発生する [7]。我々の研究は、ゴムやゲルの弾性に対する新たな理解をもたらすだけでなく、これらの材料の理論的モデルの構築に対する新たな道筋を提供する。また、今回用いた PEG イオンゲルと PEG ハイドロゲルは、共通の浸透圧の法則 [8] を持つという予備的な結果を得た。浸透圧と弾性を組み合わせるとゲルの自由エネルギーが決まることから、ゲルの平衡熱力学の完成は近いと考えられる。

【参考文献】

- [1] N. Sakumichi, Y. Yoshikawa, and T. Sakai, *Polymer J.* **53**, 1293 (2021).
- [2] Y. Yoshikawa, N. Sakumichi, U. Chung, and T. Sakai, *Phys. Rev. X* **11**, 011045 (2021).
- [3] T. Fujiyabu, T. Sakai, N. Sakumichi, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 237801 (2021).
- [4] 吉川祐紀、作道直幸、酒井崇匡、雑誌「化学」、株式会社化学同人 (2021年7月号).
- [5] K. Hagita, S. Nagahara, T. Murashima, T. Sakai, N. Sakumichi, *Macromolecules* **56**, 8095 (2023).
- [6] T. Fujiyabu, N. Sakumichi, T. Sakai, *et al.*, *Science Advances* **8**, eabk0010 (2023).
- [7] N. C. Shirai and N. Sakumichi, *Phys. Rev. Lett.* **130**, 148101 (2023).
- [8] T. Yasuda, N. Sakumichi, U. Chung, and T. Sakai, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 267801 (2020).

高分子ゲルにおける浸透圧の普遍法則

(東大院工) 安田傑, 作道直幸, 酒井崇匡

【はじめに】

溶液と純溶媒を半透膜で隔てると、浸透圧に駆動されて純溶媒側から溶液側へ溶媒が浸透する。分子の体積と分子間力を無視した理想溶液の浸透圧は、溶質のモル濃度と絶対温度に正比例し、van 't Hoff 則に従うことが知られている。しかし、実在の溶液では、溶質分子の排除体積濃度の増加に応じて、浸透圧は一般に van 't Hoff 則よりも大きくなる。特に、良溶媒の直鎖高分子溶液においては、準希薄の濃度領域で、浸透圧は高分子濃度の $3\nu/(3\nu-1) \approx 2.31$ 乗のスケーリング則に漸近することが知られている(1)。ここで、準希薄領域は、高分子鎖の排除体積が互いに重なり合うが、鎖自身の体積は無視できる濃度領域であり、 $\nu \approx 0.588$ は、自己排除ランダムウォークの臨界指数である(2)。

本研究では、高分子網目が大量の溶媒を含んだ柔らかい固体である、高分子ゲルの浸透圧の支配法則を調査した。高分子ゲルは固体であるが、高分子網目が溶媒に溶けている状態であるため、高分子ゲルを溶媒に浸漬させると、高分子ゲルは浸透圧に駆動されて溶媒を吸収して膨潤する。また、高分子ゲルは固体であるために、浸透圧 Π に対して弾性の寄与 Π_{el} が存在し、高分子と溶媒の混合の寄与 Π_{mix} を用いて、 $\Pi = \Pi_{mix} + \Pi_{el}$ と表されることが知られている(3)。本研究では、高分子ゲルの Π_{mix} が、直鎖高分子溶液と同様の準希薄領域のスケーリング則に普遍的に支配されることを明らかにした(4)。

【結果と考察】

網目構造が均一で制御可能な高分子ゲル(5)を用いて、網目の構造パラメータ（架橋点間分子量・高分子濃度・網目結合率・分岐数）を系統的に制御し、各状態（調製状態・膨潤状態・平衡膨潤状態）の浸透圧 Π を測定した。動的粘弾性測定で得られた各ゲルの弾性率を用いて弾性の寄与 Π_{el} を評価し、 Π から Π_{el} を差し引くことで $\Pi_{mix} = \Pi - \Pi_{el}$ を評価した。得られた Π_{mix} は、全ての条件で高分子濃度の $3\nu/(3\nu-1) \approx 2.31$ 乗のべきを示し（図 1）、準希薄スケーリング則に支配されることが明らかになった。

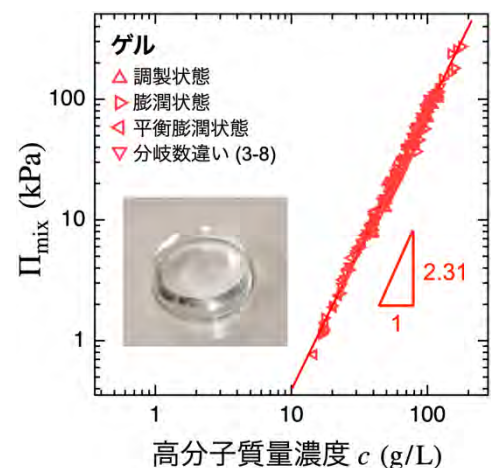


図 1. 高分子ゲルの Π_{mix} を支配する普遍的なスケーリング則

【参考文献】

- (1) J. Des Cloizeaux, J. Phys. (Paris) **36**, 281 (1975); I. Noda *et al.*, Macromolecules **14**, 668 (1981).
- (2) A. Pelissetto and E. Vicari, Phys. Rep. **368**, 549 (2002).
- (3) P. J. Flory, J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942); M. Huggins, J. Phys. Chem. **46**, 151 (1942).
- (4) T. Yasuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **125**, 267801 (2020); N. Sakumichi *et al.*, arXiv:2210.15275.
- (5) T. Sakai *et al.*, Macromolecules **41**, 5379 (2008).

希薄領域の高分子溶液のゲル化条件

(東大総合文化) 高羽悠樹

(東大工) Jinyan Si、石川昇平、安田傑、作道直幸、酒井崇匡

【はじめに】

高分子溶液において、高分子を架橋させていくと、系全体に広がる巨大なクラスターを形成することで、流動的なゾルから固体的なゲルへと変化するゲル化が生じる。重なり濃度 c^* より十分濃度の高い濃厚領域でのゲル化が起こる臨界点は濃度に依存せず架橋の度合いで決まり、樹木近似を用いたボンドパーコレーションの理論で説明できる (1)。一方、希薄領域でのゲル化臨界点は、顕著な高分子濃度依存性を持ち、従来のパーコレーションの理論では説明できない (1)。そのため、希薄領域におけるゲル化臨界点の濃度依存性の詳細や起源はいまだ明らかにされていない。最近、希薄領域において作成したゲルにおいて、ゲル・ゲル相分離 (2) という特異な現象が起こり、組織再生を促す足場材料として機能することが発見されており、希薄領域のゲル化臨界を求めることは医工学的にも価値がある。

本研究では、希薄領域を含めたゲル化臨界点について、実験的・理論的に調査した。実験は、相互連結性の末端官能基を持つ 2 種類の多分岐星型ポリエチレングリコール (PEG) の水溶液を用いて、ゲル化臨界点の PEG の分岐数 f および濃度 c への依存性を調べた。また、2 種類の PEG の混合比 r を変えることで、末端反応率をコントロールした。ゲル化臨界点は、動的光散乱 (DLS) を用いて試料のエルゴード性を確認することで求めた。次に、定性的に実験結果を説明する簡単なパーコレーションのモデルを考えた。

【結果と考察】

2 種類の PEG の混合比 r と重なり濃度 c^* で規格化された高分子濃度 c/c^* の二つのパラメータを変えて、ゲル化条件を調べたところ、図 1(b) のような放物的なゲル化臨界の曲線が得られた。

最も末端反応率の高い等量混合

($r = 1/2$) であっても、ある臨界

的な濃度を下回るとゲル化は生じなかった。大域的なゲル化条件は PEG の分岐数 f に依存するが、臨界的な濃度は f にほとんど依存しない。我々は、クラスター形成に寄与しない冗長な結合を取り入れた新規のパーコレーションのモデルを構築し、実験で観察された希薄領域でのゲル化臨界点を定性的に説明した。(図 1(a)赤線)。この結果は、希薄な領域で生じる冗長な結合が、希薄領域でのゲル化臨界の濃度依存性に影響することを示唆している。

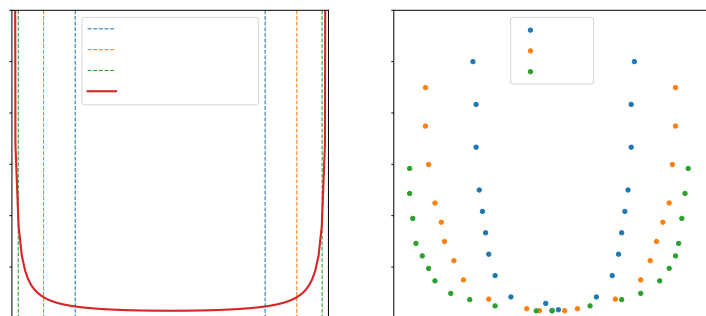


図 1 (a)我々のモデルが示すゲル化臨界(b)PEG のゲル化臨界

【参考文献】

- (1) T. Sakai *et al.*, *Polymer Journal* **48**, 629 (2016).
- (2) S. Ishikawa *et al.*, *Nature Materials* (2023) *online published*.

Slippery DLCA model の枝分かれ構造について

(京大理) 平田光一、荒木武昭

【はじめに】

コロイドゲルのシミュレーションモデルとして最も古くからあり、かつシンプルなもの Diffusion-Limited Aggregation (DLCA) model である[1]。初期条件として一様にばらまいた粒子を用意し、それをブラウン運動させる。粒子同士が接するとそれらは Rigid なボンドを形成しクラスターは剛体としてブラウン運動する。そのような凝集を繰り返して得られる粒子のネットワーク構造が DLCA-gel である。このモデルの特徴的な点は bond が rigid でありクラスターが変形できないことであり、そのため DLCA-gel とみなせるものはファンデルワールス力で強力に凝集する系や極めて短距離の引力範囲を持つ枯渇ゲル[2]などに限られる。

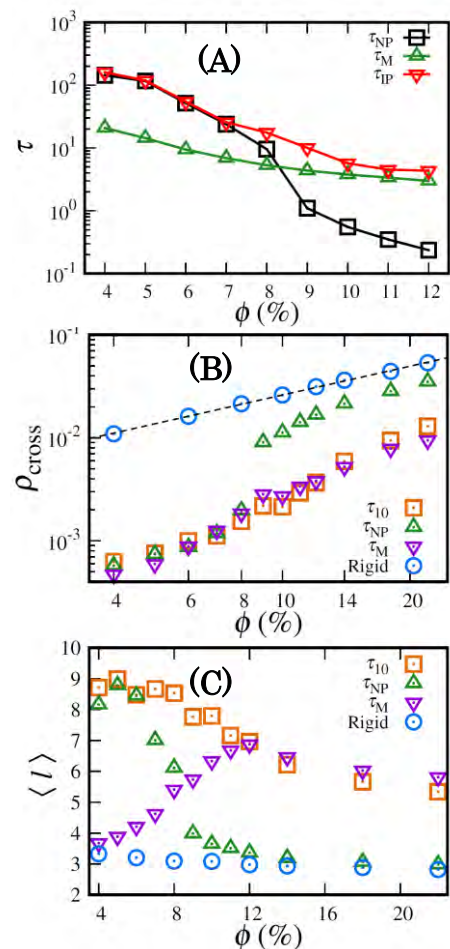
Micro-emulsion の凝集[3]や比較的長距離な引力の範囲を持つ枯渇ゲルにおいては粒子が接触した後も相対的な運動が許される。DLCA において bond が rigid ではなく粒子間距離のみを拘束するように変更したモデルを slippery DLCA model [4] という。Slippery DLCA には、DLCA-gel にはない局所的に密な string-like な構造が枝分かれしている様子が見られる。近年ネットワークトポロジーに注目したコロイドゲルの研究が増えてきている[5]一方で、そのような枝分かれの様子を定量的に解析した例はない。我々は、slippery DLCA model の枝分かれ構造を定量的に評価した結果について報告する。

【結果と考察】

まず、粒子の体積分率に依存した slippery DLCA の凝集ダイナミクスを図(A)に示す。パーコレーションが起こる時刻 (τ_{NP})とマクスウェル基準(粒子当たりのボンドの数=6)を満たす時刻(τ_M)、および 6 本のボンドを持った粒子がパーコレートする時刻(τ_{IP})を示している。凝集の特徴的時間を表す τ_{NP} と変形の特徴的時間を表す τ_M が体積分率 8% のところで逆転していることが分かる。図(B)には、 τ_{NP} , τ_M とクラスターの数 が 10 になった時刻 τ_{10} での slippery DLCA model における cross-linking part の数密度を示す。Cross-linking part とは、枝分かれの分岐部分を指す。Rigid のラベルは通常の DLCA-gel の結果である。図(C)には Chain part (string 状の構造) の長さを示す。分岐点の数はクラスターの変形によって決定され、Chain part の長さは凝集と変形の双方の影響を受けていることが分かる。今回は、これらの形成ダイナミクスについて深掘りしたい。

【参考文献】

[1] P. Meakin, Phys. Rev. Lett. 51, 1119 (1983). [2] A. D. Dinsmore et al., Phys. Rev. Lett. 96, 185502 (2006). [3] J. N. Wilking et al., Phys. Rev. Lett. 96, 015501 (2006). [4] S. Babu, J. C. Gimel, and T. Nicolai, Eur. Phys. J. E 27, 297 (2008). [5] M. Bantawa et al., Nat. Phys. 19, 1178 (2023).



泡沫の塗り広げにおけるパターン変化のメカニズム

(都立大物理) 遠藤雅也, 谷茉莉, 栗田玲

【はじめに】

少量の液体中に多数の気泡が詰まった状態のことを泡沫と呼ぶ[1]。泡沫は流体のみで構成されているが、その系は複雑であり、弾性や油や微粒子などの吸収性、遮蔽性など多様な機能性を有している。これらの機能性を活かして、泡沫は食料品や化粧品、洗剤、消火剤など日常の様々な場面で用いられている。その中でもボディソープや洗顔フォームなどの泡沫は塗り広げるようにして使われることが多い。しかしながら、物質表面を移動する泡沫[2]や、管の中を流れる泡沫[3]などのレオロジー研究はいくつか存在するものの、塗り広げのような大変形を伴う泡沫のレオロジーについて調べた研究はほとんど存在せず、未解明な部分が多いのが現状である。そこで我々は、泡沫を板によって物質表面に塗り広げたときの振る舞いを観察し、塗り広げられる泡沫の力学的特性の変化、パターン変化のメカニズムの解明を目指した。このようなレオロジー特性の解明は、泡沫の効率的な利用、新たな機能性の発見につながる重要な課題である

【結果と考察】

これまでの研究において我々は、親水性の低い基板の上に泡沫を塗り広げるとき、塗り広げる速度に応じた 3 種類の挙動が存在することを明らかにした(図 1)。今回我々は、塗り広げる板と基板との間隔、塗り広げる板の厚み、基板の親水性、使用する界面活性剤の種類が泡沫の挙動に及ぼす影響について調べ、パターン 1 とパターン 2 の境界を理論的に説明することに成功した[4]。一方、パターン 2 とパターン 3 の境界を明らかにするため、透明な壁面に側面を接触させた泡沫を塗り広げ、高速度カメラを用いて泡沫断面の構造変化を観察した(図 2)。パターン 2 とパターン 3 において、気泡間の滑りや再配置を可視化し、その挙動を調べた。本講演では、これらの結果と考察について発表する。

【参考文献】

- [1] I. Cantat, *et al.* 著, 奥村 剛監訳, 「ムースの物理学 - 構造とダイナミクス」吉岡書店, 2016.
- [2] M. Marchand, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **124**, 118003 (2020).
- [3] A. I. Koponen, *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, 119282 (2023).
- [4] M. Endo, M. Tani and R. Kurita, *JCS*, **650**, 1612-1618 (2023).

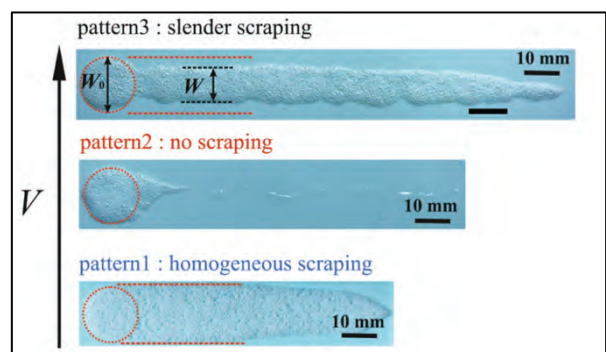


図 1 塗り広げられた泡沫の様子。 V は塗り広げ速度、 W_0 は初期幅、 W は塗り広げ後の幅を表している。

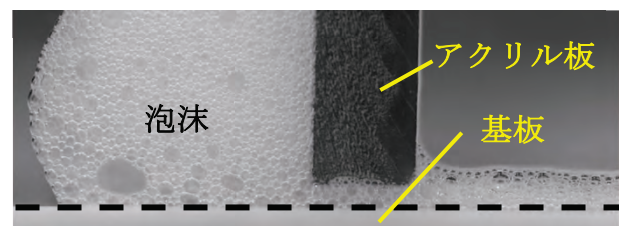


図 2 塗り広げられる泡沫の内部の様子

Soft Porous Crystal の化学とその応用

(京都大学高等研究院 物質-細胞統合システム拠点) 北川 進

金属-有機骨格体 (Metal-organic Framework (MOF) や多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer (PCP) は、分子やイオンの貯蔵、運搬、分離を可能にする固有の空隙を有している。中でも、フレキシブル MOF またはソフト多孔性結晶 (SPC) と呼ばれる第 3 世代 MOF¹⁻³ は、物理的・化学的刺激に反応して結晶から結晶へと構造変化を示す。この特徴は、他の多孔性材料とは一線を画し、生体酵素の induced-fit 機構やヘモグロビンの協同現象を彷彿とさせる。従来材料のゼオライトなどの I 型等温線を示す剛直な材料とは対照的に、柔軟な SPC はシグモイド等温線を持ち、より高い使用可能容量(Usable capacity)とゲスト種の選択的、効率的な認識機能を持つ⁴。柔軟性は、単位配位子と金属イオンの結合能力や柔軟性だけでなく、細孔内のゲスト分子による骨格全体の変形など、他の要因にも依存する。配位子を修飾して骨格や細孔の動的性質を微調整する戦略は、その特性を調べるために開発されてきたが、主に SPC の動的現象の発見と理解に焦点が当てられてきた。この傾向は現在、実用化に向けて吸着特性を制御する方向にシフトしている。本講演では、SPC の化学の歴史的背景、特徴、さらなる第 4 世代 MOF の展望、特に設計と合成、動的構造解析、柔軟性と機能、メカニズムの理論的取り扱いと解釈、そして応用について述べる⁵⁻⁷。

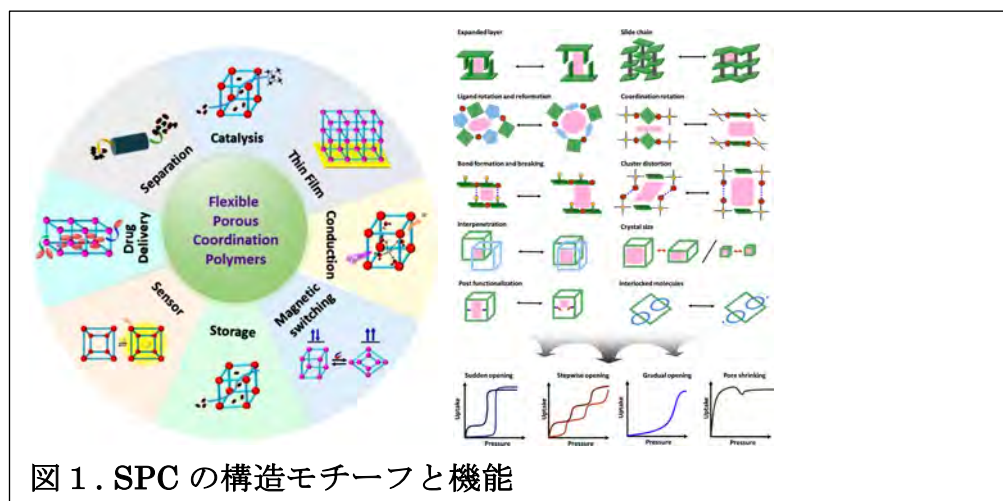


図 1. SPC の構造モチーフと機能

【参考文献】

- (1) S.Horike and S.Kitagawa, *Nature Chemistry*, 2009,1,695. Soft Porous Crystal
- (2) S.Krause, N. Hosono, and S.Kitagawa, *Angew.Chem. Int.Ed.*, 2020, 59, 15325-
- (3) N.Behera, J.Duan, W.Jin, S.Kitagawa, *EnergyChem.*, 2021,3,100067.
- (4) M.Bonneau, S.Kitagawa, et al., *Nature Chemistry*, 2022, 14,816.
- (5) S.Kitagawa, *Acc.Chem.Res.*, 2017,50,514. Commentary for 4th generation
- (6) G.Chen, S.Kitagawa, et al., *Nature*, 2022, 289,294.
- (7) S.Horike and S.Kitagawa, *Nature Materials*, 2022,21,983. Focus Comment

多孔性配位高分子における超格子吸着の機構

(東京大学生産技術研究所) 光元亨汰、高江恭平

【はじめに】

多孔性配位高分子(PCP)または金属有機構造体(MOF)と呼ばれる物質は、ガス貯蔵・分離等の機能を持つ多孔性材料として注目されている。柔らかな結晶構造が特徴であり、中には、ゲスト分子を吸着することで大きな変形を示す物質も存在する(1)。近年、いくつかのハニカム格子 PCP においてゲスト分子の超格子形成が実験的に報告されている(2)。しかし、この超格子形成と格子の弾性変形の関係は理論的に理解されていない。我々は、粗視化格子模型を構築し(3,4)、数値計算を行うことで、弾性を媒介した有効ゲスト間相互作用が超格子構造を安定化させること示す結果を得た(4)。

【結果と考察】

我々のハニカム格子模型では、柔らかな格子骨格とゲスト分子の吸着による局所的な膨張と硬化を取り入れた。柔らかな格子骨格は、最近接/次近接格子点間をバネポテンシャルで結合することで表現している。ゲスト粒子は各 6 角形に一つのみ吸着可能で、粒子を吸着すると、6 角形の弾性定数と自然長が変化する。

この模型に対するモンテカルロシミュレーションを行った結果、次近接間の弾性相互作用が十分大きい場合に、超格子構造が形成されることが分かった(図 2)。脱着状態から均一に吸着した状態へ遷移する途中過程において、超格子状態は現れる。

我々は、ゲスト粒子の相対的な配置と弾性エネルギーの関係を詳細に調べることによって、次近接間の相互作用が強い場合には、図 2 のような構造が最適な配置となることを示した。すなわち、弾性を媒介した有効ゲスト間相互作用によって、超格子状態が安定化されていることが分かった。

【参考文献】

- (1) S. Horike, S. Shimomura, and S. Kitagawa, *Nature Chem.* **1**, 695-704 (2009).
- (2) H. S. Cho, et al., *Nature* **527**, 503-507 (2015).
- (3) K. Mitsumoto and K. Takae, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **120**, e2302561120 (2023).
- (4) K. Mitsumoto and K. Takae, arXiv:2308.04651

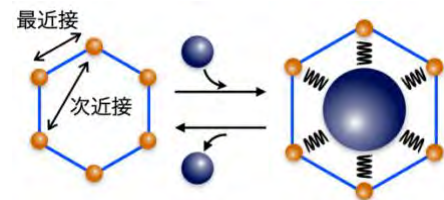


図 1: 模型の概念図。

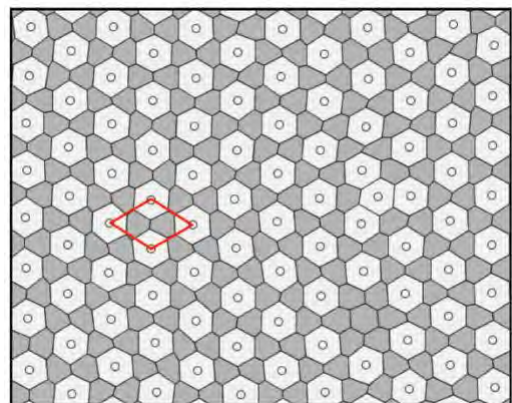


図 2: 観測された超格子構造。赤の枠線は超格子のユニットセルを示す。

深層学習による自由エネルギー地形の反応座標探索と説明可能な AI による分子画像の説明

(阪大基礎工¹, 分子研², 九大先導研³)

金 鋼¹, 岡田 一志¹, 菊辻 卓真¹, 岡崎 圭一², 森 俊文³, 松林 伸幸¹

【はじめに】ソフトマターの分子動力学(MD)計算において、安定状態を特定することは最重要課題である。そのため平均力ポテンシャル(potential of mean force; PMF)が計算され、そこで原子位置に関する高次元の配置座標から集団変数 q に関する確率分布関数 $P(q)$ をサンプリングし、その対数を取ることで自由エネルギー地形を獲得する。この PMF において安定状態が鞍点

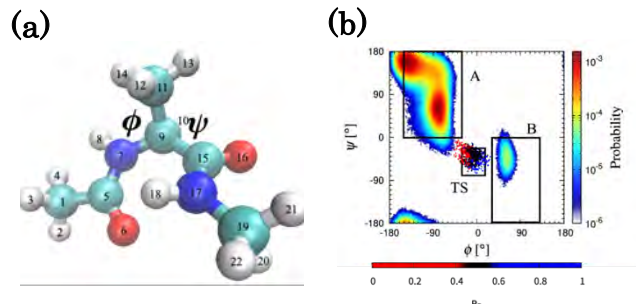


Fig 1. (a) Alanine dipeptide and number of each atom. (b) PMF using two dihedral angles (ϕ , ψ). Committor p_B is widely distributed and the separatrix is not clear.

により区別され、さらに実際の遷移経路が鞍点を通過するとき、集団変数 q は遷移状態(TS)を特徴付ける反応座標といえる。本研究では、アラニンジペプチドの立体配座が変化する異性化過程に着目し、その自由エネルギー地形の反応座標を深層学習により獲得することを目指した(Fig. 1(a))。真空中ではエネルギー的に安定な2状態である β -シート構造(状態A)と左巻き α -ヘリックス構造(状態B)が存在することが知られ、TSを特徴付ける変数として二面角(ϕ , ψ)が重要視されてきた。ここで二面角は物理的直観により反応座標として機能するものと選択されてきたが、それが適切かどうかは自明ではないことに注意が必要である(Fig. 1(b))。先行研究では MD 計算と機械学習を用いた二面角の系統だった探索方法が提案されている[1, 2]。さらに二面角だけでなく原子間距離も候補となりえることを考慮すれば、異性化過程の4つの原子によって定義される二面角より精緻な記述が期待できる。そこで原子間距離を入力変数、遷移状態理論に基づいたコミッターと呼ばれる確率 p_B を出力変数とした深層学習をおこない、さらに遷移状態のデータセットに対して局所説明モデルを与える説明可能なAI(XAI)を導入することにより、どの原子間距離が反応座標に寄与するかを明らかにする。

【結果と考察】まず遷移経路サンプリングにより状態Aに辿り着く前に状態Bに遷移する確率としてコミッター p_B を定量化した。つまり $p_B = 0.5$ が TS に相当する。化学結合を除いた原子間距離を入力変数、 p_B を出力変数として、シグモイド関数に回帰する深層学習により反応座標 q を獲得した。一方で、 q は入力変数の多重な非線形変換により生成されたことから、深層学習に説明モデルを与えることのできる XAI の手法である LIME を適用した。その結果、最も寄与の大きい入力変数として原子6-10間の距離 r_{6-10} が得られた。このことは r_{6-10} が異性化に伴う活性化過程を決める主要な役割を果たしていることを示唆する。

【参考文献】

- (1) Y. Mori, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **153**, 054115 (2020).
- (2) T. Kikutsuji, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **156**, 154108 (2022).

器官形成の一方向性を決める上皮組織の力学

金沢大学ナノ生命科学研究所 奥田 寛

【はじめに】

器官形成は、組織の変形が繰り返して引き起こされる力学的な過程であり、各変形は一方向に進行する。しかし、この器官形成を決める力学的な因子は、未だ不明である。そこで我々は、多細胞の3次元動態を1細胞分解能で予測する独自の計算手法や3次元組織の力学特性を定量化する独自の計測手法を開発し、上皮組織の形態形成における力学過程を定量的に解析してきた。

【結果と考察】

本研究では、マウス胚性幹細胞から誘導した網膜オルガノイドの形態形成に着目した。まず、三次元バーテックスモデルを用いた計算機シミュレーションを行った。その結果、網膜オルガノイドの形成過程では、上皮組織の機械的な応答が重要な役割を果たすことが明らかになった。さらに、この網膜オルガノイドと MDCK (Madin-Darby canine kidney) 細胞の上皮シストを用いて上皮組織の材料試験を行った。その結果、シストは短期的な変形に対しては弾性的に応答するが、長期的な変形に対しては塑性的に応答することがわかった。

興味深いことに、上皮組織の応答は変形の時間に対して非線形に依存した。すなわち、上皮の力学的応答は、ある時間の閾値を介して弾性的な応答から塑性的な応答へ遷移した。ライブイメージングと阻害剤アッセイによって、この遷移はいくつかの制御分子のもとでアクチン重合によって引き起こされることが明らかになった。

以上の結果は、細胞が組織に与えられた変形を感知して、その機械的な塑性を適応的・能動的に制御していることを示唆している。この組織の塑性に着目した解析は、形態形成の根底にある力学を理解するための新たなアプローチとなるだろう。本講演では、このような上皮組織の機械的な塑性に基づいて、自己組織的な形態形成の一方向性を決める多細胞の力学について議論する。

【参考文献】

- (1) Okuda, et al, "Polarized interfacial tension induces collective migration of cells, as a cluster, in a 3D tissue," *Biophysical Journal* 121 (10): 1856-1867 (2022)
- (2) Okuda, et al, "Strain-triggered mechanical feedback in self-organizing optic cup morphogenesis," *Science Advances* 4(11): eaau1354 (2018)
- (2) Okuda, et al, "Vertex dynamics simulations of viscosity-dependent deformation during tissue morphogenesis," *Biomechanics and Modeling in Mechanobiology* 14(2), 413-425 (2015)

粗視化モデルによる結晶性高分子の構造変化と力学挙動

(名古屋大学大学院工学研究科) 畝山多加志

【はじめに】

結晶性高分子は原子スケール (0.1~1nm 程度) では結晶格子を形成するが、より大きなスケール (10nm 程度) では結晶と非晶が層状に堆積した結晶ラメラ構造を形成する。さらに大きなスケール (1 μ m 程度) では結晶ラメラ構造が放射状に成長することで球晶と呼ばれる構造が形成される。結晶性高分子の一軸延伸試験を行うと、ひずみがある程度大きくなると降伏し、その後に試験片が不均一に伸びるネック延伸挙動を示す。このような挙動は階層構造、特に結晶ラメラ程度のスケールの構造の破損や再配列に起因すると考えられている[1]。

シミュレーションを用いて構造変化と力学挙動の両方を調べることができれば、結晶性高分子の力学物性の発現機構をよりよく理解できるものと期待できる。ところが、結晶性高分子のシミュレーションは容易ではない。全原子分子動力学モデルでは結晶ラメラのような大きく動きの遅い構造の変化をとらえることはできない。大きなスケールのみを取り扱う粗視化モデルが有効なはずだが、現在までに結晶性高分子の粗視化分子モデルはほぼ開発されていない。そこで、本研究では過渡ポテンシャルモデル[2]を応用して結晶性高分子の粗視化モデルを構築し、構造変化と力学挙動を調べる。

【結果と考察】

結晶ラメラ層の厚さ程度の構造を単位構造 (粗視化粒子) とした粗視化を行う。粗視化粒子として結晶を表すものと非晶を表すものの 2 種類を用意し、結晶粒子は層状に並べた上で伸びや曲げに対する弾性ポテンシャルを導入する。さらに、結晶層の間に非晶粒子を詰め、すべての粒子を線形バネでつなげる。構造の破損を再現するため、結晶粒子に対する弾性ポテンシャルを過渡ポテンシャルとみなす。すなわち、環境の変化に応じてポテンシャルの関数形自体が時間変化するものとする。本研究では弾性エネルギーがある程度以上に上がった場合にポテンシャルをゼロにする (結合を破壊して消す)。

この粗視化モデルは比較的単純だが、結晶性高分子の一軸延伸下での力学挙動 (降伏、ネック延伸) を非常によく再現できる。しかも、一軸延伸下での結晶ラメラ程度の大きさのスケールの構造変化を力学挙動と同時に調べることができる。例えば、降伏すると結晶層が壊れてある程度の大きさに分かれること、分かれた構造が数層程度連動して再配置することが確認できる。これはラメラクラスタモデル[1]の予測と定性的に一致する。さらに、延伸方向や延伸速度による違いを調べることもできる。例えば、結晶層が延伸方向と垂直な場合は座屈を生じたのちに局所的な破損が起こること、平行な場合は面の一部に応力が集中してやはり局所的な破損が起こることを観測できる。マクロに測定される力学挙動はこれらのさまざまな方向に対する破損と再配置の効果を平均したものと解釈できる。

【参考文献】

[1] K. Nitta and M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci. B* **42**, 107-126 (2003).

[2] T. Uneyama, *Phys. Rev. E* **101**, 032106 (2020); *ibid* **105**, 044117 (2022).

重力で沈んだ液体の熱流による浮上

(茨城大理¹、京大理²) 吉田 旭¹、中川 尚子¹、佐々 真一²

【はじめに】

気液共存系における気液の空間的配置について考える。平衡系では、熱力学によって気液の体積比は決まるが、系の空間反転対称性から空間的な配置は一意に決まらない。ここに重力のような一様外力がかかれば、反転対称性が破れるため気液の配置は一意に定まる。例えば、鉛直下方向に重力がかかっているならば、密度の大きい液体が下側に現れる。一方、系に非平衡性を与えることによって対称性を破ることができる。例えば、系に温度差をつけて熱流を流すことで反転対称性が破れる。この場合、低温側に液体が現れる様子が観測され、熱伝導によって液体を低温側へ寄せるような何らかの「力」が加わっていることを示唆する。では、重力と温度差を同時に、かつ逆向きにかけると気液の配置はようになるだろうか。これを分子動力学計算で調べた。

【結果と考察】

系の両端に熱浴をつけ、二つの熱浴の間に温度差をつけたところ、液体が重力に抗って浮き上がり、液体が高温の気体と低温の気体に挟まれるような気液配置が現れることを発見した。これは、熱伝導による「力」が、高密度の液体にかかる重力に匹敵する状況があり得ることを意味する。

液体の位置が、重力の強さと熱浴温度差にどう依存するかを調べるため、次の無次元量を導入する。

$$\chi \equiv \frac{k_B \Delta T}{mgL_x}$$

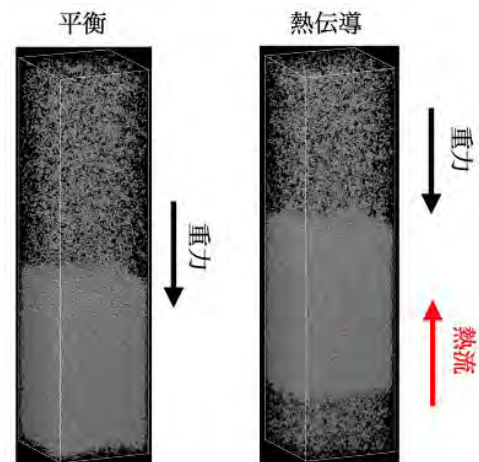
k_B は Boltzmann 定数、 ΔT は熱浴温度差、 m は粒子の質量、 g は重力加速度、 L_x は容器の高さである。

液体の位置を特徴づける量として系全体の重心位置 X を採用し、 X/L_x が χ にどのように依存するかを調べた。その結果、様々な ΔT と g の組み合わせのもとで、 X/L_x が χ についてある普遍曲線に乗ることがわかった。つまり、重心位置はスケーリング関数 $f(\chi)$ を用いて

$$X = L_x f(\chi)$$

と書ける。よって、重心位置は χ に関して強い普遍性を持っている。

液体が重力に逆らって浮き上がる様子は目を引くが、他方で気体領域に着目すると、低温側の気体中で核生成が繰り返される様子が確認された。これは、低温気体が通常の気体ではないことを示唆する。系の局所的な熱力学量を計算し、局所熱力学状態を平衡状態と比較した結果、低温気体は過冷却状態にあることがわかった。重力下熱伝導系での気液の配置と局所的な準安定状態は密接に結びつく可能性がある。



【参考文献】

(1) A. Yoshida, N. Nakagawa, S.-i. Sasa, arXiv:2310.05817

微小スケールの熱測定・イメージングによるソフトマテリアルの熱的境界と相転移の考察

(東京工業大学物質理工学院) 森川 淳子

【はじめに】

熱に関する様々な課題の解決において、熱の根源的な理解と、高度に制御するためのさらなる基盤技術の創出が求められている。平衡状態における高精度熱容量測定と、温度勾配下の熱の流れを利用した熱分析による比熱容量測定は熱測定の根幹をなすが、熱の流れを物性として表す場合の測定方法論；熱拡散率・熱浸透率測定方法に関する開発が本講演の主題である。温度波法、熱イメージング法による、熱伝導特性測定における温度変調法や接触・非接触法の位置付けや考え方を明確にし、動的過程の異方性熱伝導の起源や、相転移における熱物性の変化とマイクロ・ナノスケールの構造との相関を論じる。

【結果と考察】

微弱な温度変調を刺激(熱)として与え、その応答を解析する温度波熱分析法は、1次相転移や化学反応による吸発熱下での熱物性値測定が可能であり、高分子の熱伝導異方性やガラス転移・融解・結晶化、液晶の相転移、脂質分子の結晶多形等の検出に適用されている。例として液晶の配向による熱拡散率、熱浸透率、熱伝導率(テンソル量)異方性は、体積熱容量には現れないことを可視・UV 照射下の同時測定によって明らかにした。(図 1)¹ センサーの種類・サイズ的设计により、マイクロ・ナノスケール測定も可能であることを、分子性単結晶の熱拡散率異方性測定により実証している。²⁻⁴

一方、非接触輻射センサーとして赤外線 CCD (赤外線カメラ)を用いた2次元熱測定では、潜熱発現と熱拡散の定量的な同時イメージング手法を開発した。(図 2)量子型センサーに加えて、入手が容易なマイクロボロメータ型非冷却素子による顕微熱分析測定法は、フォトサーマル法などの外部刺激法と組み合わせることで、物性測定の定量化・高速化が可能であり、インフォマティクスの基盤技術としても貢献している。

このように、動的な過程の熱伝導現象を、温度波法、熱イメージング法により測定することで、ナノスケールの構造と熱伝導の関係の定量的な理解⁵や、実用的な熱制御材料の開発⁶への応用が可能となった。さらにフォノン分散による熱伝導の異方性の起源について、フォノンスペクトルの実測定から検討を進めている。⁷

【参考文献】

- (1) M. Ryu, et al., *Appl. Phys. Lett.* **107**, 221901(2015), (2) S. Ranjan, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 42, 23027–23036. (2023), (3) R. Takehara, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 40, 22115–22121 (2023), (4) Y. Murakami, et al., *Mater. Horiz.* **10**, 4922 (2023), (5) M. Uehara, et al., *J. Chem. Phys.* **43**, 1667-1679(2015), (6) Y. Cang, et al., *Nature Comm.* **13**, 5248 (2022), (7)M. Ryu, et al., *J. Phys. Chem. C* **123**, 17148-17154 (2019).

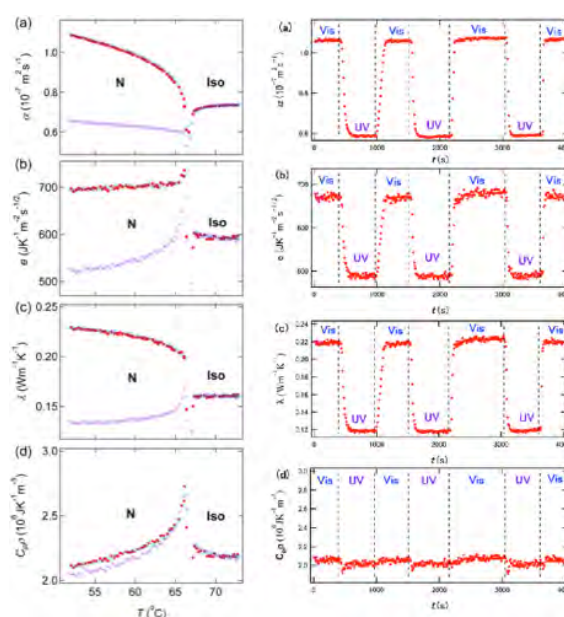


Fig.1 Photo-controllable thermal properties, α : thermal diffusivity, e : thermal effusivity, λ : thermal conductivity, and $C_{p,v}$: heat capacity per unit volume with azo-dendrimer 0.02wt%.¹

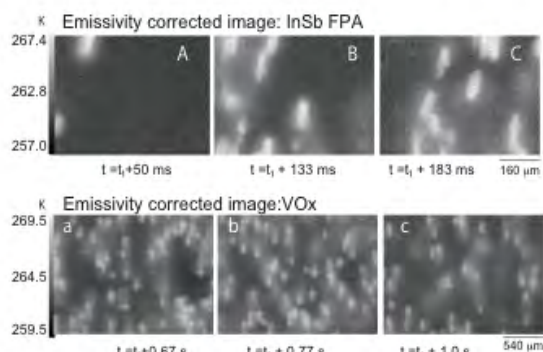


Fig.2 Sequence of the emissivity corrected image of freezing onion-skin cells at minus temperatures under a cooling scan.

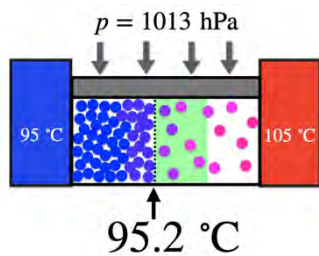
大域熱力学：非平衡相共存の粗視化による定量的予測

(茨城大理) 中川 尚子

局所平衡仮説に則る流体力学はさまざまな非平衡現象を再現し、広い応用範囲を持つ。一方で、平衡熱力学は局所的詳細に立ち入らず、示量性（一様性）という理想化を課して系全体を記述する。重力下で生じる圧力勾配や浮力は、たとえ熱平衡現象でも非一様性に起因するため、平衡熱力学ではなく局所熱力学(流体力学)で説明される。たかだか重力がかかるだけでも局所熱力学が必要不可欠なのだから、いわんや熱伝導状態においてをや・・・というのは自然な発想である。

しかし、ここで少し立ち止まり、非平衡系全体をバルクとして扱う現象論は本当にあり得ないのかを再考したい。重力の場合を振り返ってみると、平衡統計力学は重力の有無の区別なく系全体を記述し、大域的な熱力学量は自ずと定義されている。平衡熱力学でも系全体を大域的に記述できるのだが、方法論を追求する必要がなかっただけかもしれない。熱伝導のような非平衡現象とミクロをつなぐ統計力学があると信じるならば、非平衡状態での大域量が単純な熱力学構造を持っていないと始まらないということもある。

そこで、非平衡定常系に熱力学構造の存在を期待し、平衡熱力学の枠組みを自然に拡張したのが大域熱力学 (Global Thermodynamics) である[1-3]。局所熱力学に立脚して系全体を特徴付ける大域的な熱力学量を導入し、定常状態の釣り合いは大域的な熱力学バランスで決定されると考える。すると、弱い熱流下では下表のような一連の熱力学構造が帰結された。重要なことは、大域熱力学は系全体を粗視化した熱力学構造を扱うにもかかわらず、非一様な定常状態の定量的予測が可能なことである。たとえば1気圧の水の相共存状態では下左図の予想が得られ、相界面付近に広く準安定状態が安定化される。この予想は局所熱力学による予想と異なり、奇異な印象を受けるかもしれない。しかし、あるミクロモデルを採用した大規模な数値実験では、熱伝導下の相共存状態が局所平衡よりも大域熱力学予想で説明されると実証された[4]。本講演では、大域温度、エントロピーや自由エネルギーの非平衡拡張と相加性の破れなども含めて、現状の大域熱力学が導いている内容について概観的に説明する。



	Variational function	Thermodynamic relation
Constant enthalpy (H, p, N, ϕ)	$\mathcal{S} = \int_V s(\mathbf{r}) dV + \phi\psi$	$dS = \frac{dH}{\tilde{T}} - \frac{V}{\tilde{T}} dp - \frac{\tilde{\mu}}{\tilde{T}} dN + \Psi d\phi$
Constant pressure (\tilde{T}, p, N, ϕ)	$\mathcal{G} = \int_V \mu(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dV$	$dG = -S d\tilde{T} + V dp + \tilde{\mu} dN - \tilde{T} \Psi d\phi$
Constant volume (\tilde{T}, V, N, ϕ)	$\mathcal{F} = \int_V f(\mathbf{r}) dV$	$dF = -S d\tilde{T} - p dV + \tilde{\mu} dN - \tilde{T} \Psi d\phi$

【参考文献】

- (1) N. Nakagawa, S.-i. Sasa, Phys. Rev. Lett. 119, 260602 (2017)
- (2) N. Nakagawa, S.-i. Sasa, J. Stat. Phys. 177, 825–888 (2019)
- (3) N. Nakagawa, S.-i. Sasa, Phys. Rev. Res. 4, 033155 (2022)
- (4) M. Kobayashi, N. Nakagawa, S.-i. Sasa, Phys. Rev. Lett. 130, 247102 (2023)

1 次元外力駆動粒子系における相共存と大域熱力学

(京大理) 佐々真一 (茨城大理) 中川尚子

【はじめに】 熱力学の体系を非平衡状態に拡張する一つの枠組み「大域熱力学」は、質的に新しい予言をしつつ、整然とした理論形式として整備されてきた [1-3]。特に、熱伝導相共存系において、線形応答領域でも界面の温度が平衡系の共存温度からずれて準安定状態が安定化することが予言された。これは、これまでの既存の枠組みでは議論されておらず、大域熱力学に固有な主張である。最近、ハミルトンポッツモデルを用いた数値計算により、この主張が定量的に検証され、高い精度で大域熱力学の予言どおりの現象が生じることが報告された [4]。

しかしながら、微視的な力学モデルでこの現象を実現するには、非常に大きなサイズの数値計算が必要であり、誰もが簡単に現象を確認できる状況ではない。また、メソスケールで定義されたゆらぐ連続場のダイナミクスを有効記述としてもちいる場合には、界面の厚みが連続場のカットオフよりも小さくなるため、付加的な現象論的仮定を導入せざるを得ない[5]。そこで、大域熱力学効果を簡単に調べることができる力学モデルを提案したい。

【結果と考察】 具体的には、1次元空間上で N 個の質点が相互作用する過減衰ランジュバン方程式を考える。このとき、隣接粒子間のつりあい距離が双安定になっていて、かつ、隣接する粒子対のつりあい距離が等しいほどエネルギーが低い状況を設定する。このモデルに対して、平衡統計力学と無関係に、力のバランスを定式化することが可能であり、与えられた粒子配置に対して「応力」が定義される。平衡条件下においては、この応力の期待値は、統計力学公式による圧力と一致する。また、弱ノイズ極限において相共存が観測され、このときの圧力は、マクスウェル規則で決定される。

さて、ここで周期境界条件を課し、原点付近の小さな領域にいる粒子に外力を加える。このとき、原点近くに圧力差が誘起されるため、バルクでは空間的に非一様な応力が生じる。その結果、個々の粒子は流れるが、粒子密度場や応力場は定常になり、相共存定常状態が実現する。まず、この定常状態において、平衡における準安定状態が安定化していることを数値的に確認することができる。さらに、この系に対して、大域熱力学の形式をあてはめることにより、熱力学量が計算できる。直接数値計算の結果と大域熱力学による結果はよく一致しているようである。

【参考文献】

- (1) N. Nakagawa and S.-i. Sasa, Phys. Rev. Lett., **119**, 260602 (2017)
- (2) N. Nakagawa and S.-i. Sasa, J. Stat. Phys., **177**, 825-888 (2019)
- (3) N. Nakagawa and S.-i. Sasa, Phys. Rev. Res., **4**, 033155 (2022)
- (4) S.-i. Sasa, N. Nakagawa, M. Itami, and Y. Nakayama, Phys. Rev. E. **103**, 062129 (2021).
- (5) M. Kobayashi, N. Nakagawa and S.-i. Sasa, Phys. Rev. Lett., **130**, 247102 (2023)

せん断速度場における高分子流体の熱伝導係数に関する分子動力学解析

(兵庫県立大学情報科学研究科) 小田 浩太郎、安田 修悟

【はじめに】

高分子流体の製造プロセスの最適化には熱的なレオロジーの解明が重要である。Brule(1)は高分子のネットワーク理論に基づき、高分子流体では熱伝導係数と応力間に線形関係(stress-thermal rule)が成立すると提案した。この関係からせん断速度場における高分子流体ではせん断流れ垂直方向の熱伝導係数が減少すると予測される。しかしながら、せん断速度場のような非平衡系の熱伝導係数の理論的解析は困難であり、シミュレーションによる先行研究はあまり無い。そこで本研究では非平衡分子動力学法の手法である RNEMD 法(2,3)を応用し、せん断速度場における高分子流体の熱伝導係数の振る舞いを調べた。

【結果と考察】

高分子流体のモデルとして Kremer-Grest モデルを採用し 1 分子鎖あたりの粒子数 $N_b=30,50,100,200$ に対し調べた。長い分子鎖モデル($N_b=100,200$)のみせん断速度場垂直方向の熱伝導係数が減少する結果が得られ、これは実験結果(4)と定性的に一致した。しかしながら、短い分子鎖モデル($N_b=30,50$)では減少しなかった。更に、応力と分子配向テンソルを計算し、応力光学則と併せて熱伝導係数と分子配向の間に線形関係が成立するか調べた。図 1 に示すように、前者は分子鎖の長さによらず成立するが、後者は長い分子鎖にもみ成立する結果が得られ、長い分子鎖モデルのみ stress-thermal rule の成立することが分かった。この結果からは、からみあいの有無が stress-thermal rule の成立に影響すると推測される。

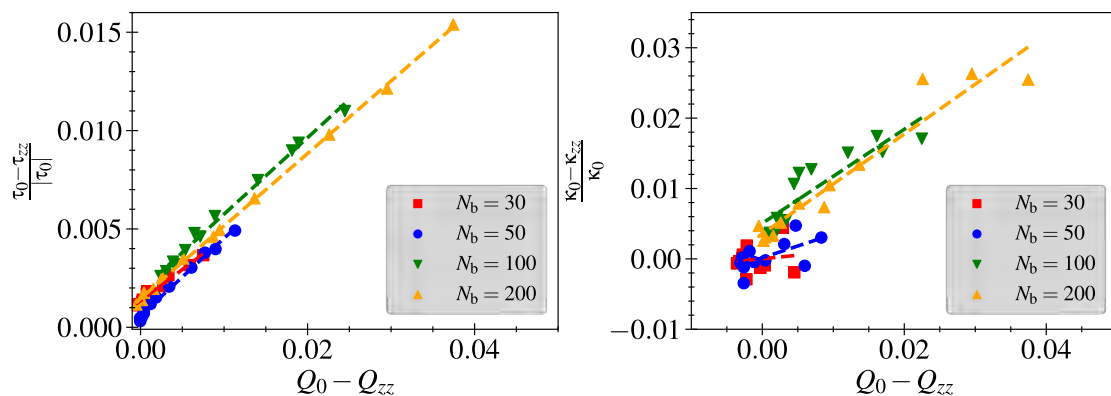


図 1 分子配向テンソル Q と応力 τ の関係(左図)と分子配向と熱伝導係数 κ の関係(右図)。下付き文字 $_{zz}$ が付くものは流れがある系、下付き文字 $_0$ が付くものは流れが無い系で取得した。

【参考文献】

- (1) B. H. A. Van Den Brule, *Rheologica Acta* **28**, 257 (1989)
- (2) F. Müller-Plathe, *Physical Review E* **59**, 4894 (1999)
- (3) F. Müller-Plathe, *The Journal of chemical physics* **106**, 6082 (1997)
- (4) D. C. Venerus, et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 098301 (2004).

交流電場下のキラル液晶における配向・対流周期構造の伝播

(立命館大理工) 吉岡 潤、深尾 浩次
(理研・創発 C) 荒岡 史人

【はじめに】 一般に、負の誘電率異方性と正の導電率異方性を有するネマチック液晶に電場を印加すると、配向場の変形をとともなう周期的な対流ロールが発現することが知られている(電気対流)[1]。一方、コレステリック(Ch)液晶は配向場の自発的なねじれ

に起因した周期構造を有するが、これの電気対流下の挙動は複雑であり、生じる非平衡現象の機構に関して未だ十分な理解がなされていない[2,3]。本研究では、誘電率および導電率異方性が正の Ch 液晶を用いて円柱状の液滴を作製し、これに交流電場を印加した。その結果、特定の周波数帯において Ch 液晶の周期構造が空間を伝播する現象が観測された(図1)。

【結果と考察】 Ch 液晶は、混合液晶試料である E8(Merck 社)にキラル添加剤の S811(Merck 社)を 0.5~2wt.%程度添加することで作製した。この試料を液体溶媒の PF656(Omnova 社)に分散させ、垂直配向処理を施したサンドイッチセルに挿入することで円柱状の滴を作製した。これを偏光顕微鏡を用いて観察したところ、Ch 液晶において典型的に見られる、周期的な指紋状組織が発現した。ここで、セルの基板に垂直な方向に数 10~1000Hz 程度の正弦波交流電場を印加すると、図1に示すように指紋状組織が一方向に伝播する現象が観測された。

この伝播現象の機構を解明すべく、試料に蛍光色素を分散させ、蛍光退色法によって滴内部の流動場を解析した[3]。共焦点顕微鏡を用いて基板付近における流速分布を測定したところ、図2に示すように空間的に非一様で、かつ非定常な流動場が発現していることが判明した。測定結果をさらに詳細に解析したところ、流動場は空間、および時間に関して周期的に変調しており、その波数および角振動数は配向場に関するそれとほぼ一致する

ことが判明した。この結果は、配向場の構造周期に一致した対流ロールが形成され、配向場と一体となって空間を伝播する、という描像を示唆している。詳細は発表で述べる。

【参考文献】 [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, U.K., 1993) 2nd ed. [2] O. A. Skaldin, O. S. Tarasov, Yu. I. Timirov and E. R. Basyrova, *J. Exp. Theor. Phys.* **126**, 255 (2018) [3] J. Yoshioka and K. Fukao, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 094401 (2020)

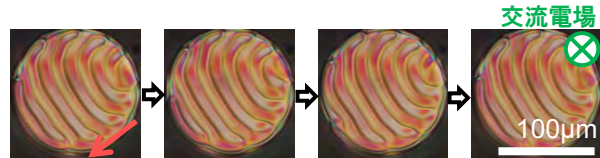


図1: 交流電場下の Ch 液晶滴における配向場の伝播現象。(赤矢印:伝播方向、時間間隔:1.6秒、キラル添加剤濃度:1wt.%、印加電圧:6.0V、周波数:160Hz)

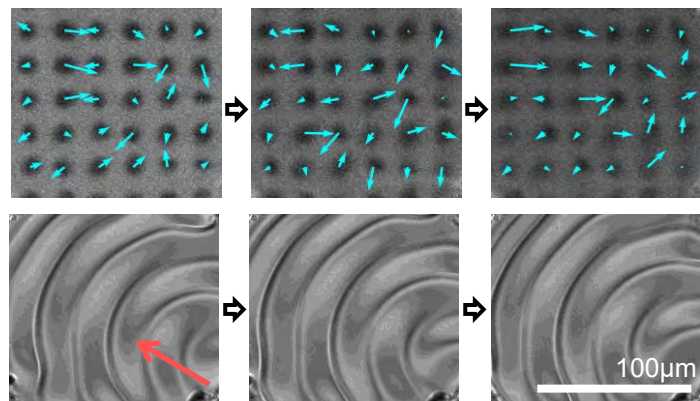


図2: 流動場、配向場の時間変化。上段が蛍光顕微鏡像に流動分布を重ねたもの、下段が偏光顕微鏡像を示す。(赤矢印:伝播方向、時間間隔:3秒、キラル添加剤濃度:0.5wt.%、印加電圧:8.0V、周波数:100Hz)

新しいアルゴリズムを用いた X 線回折によるキラルキュービック液晶の凝集構造の解明

(¹静岡大、²筑波大、³岐阜大) 岡俊彦¹、山村泰久²、杳水祥一³、齋藤一弥²

【はじめに】

最近、発表者の一人は、電子密度における共連続液晶相の特徴を利用した結晶学的位相復元アルゴリズムを報告した(1,2)。われわれはこの方法を、硬い棒状コアの両端に軟らかいアルキル鎖がつながる構造を持つ BABH(14) (1,2-bis(4'-14-alkoxybenzoyl)hydrazine) 分子によって形成されるキラルなキュービック相の粉末 X 線回折データ(3)に適用した。その結果、これまでに提案されていたモデルとは大きく異なる空間群 $I2_13$ の凝集構造が明らかになった(4)。

【結果と考察】

かつては空間群が $Im\bar{3}m$ と考えられていた BABH(14) が形成するキュービック相は、のちに構造が中心対称性を持たないキラルであることが判明した。また結晶のラウエクラスが $m\bar{3}$ となり、粉末 X 線回折では一部の等価でない回折強度が完全に重なる。このため我々は実空間像と逆空間像を反復計算するアルゴリズム(2)を用いて、位相復元を行った。この結果、図 1 の空間群 $I2_13$ の構造が得られた。電子密度の高いコア凝集領域は三分岐からなる二つのネットワーク構造を形成し、ネット・トポロジーでは **noh** と呼ばれる二つのキラルネットワークを持っていることが明らかとなった。二つの **noh** ネットは互いに織り込まれて存在しているが、同じキラリティーを持つためキラルキュービック相全体でもキラルとなっていた。この構造は、アルキル鎖の長さが異なる BABH(12) や BABH(20) などによって観察されるジャイロイド相 (空間群 $Ia\bar{3}d$) に明らかに類似している。しかし、ジャイロイド相ではトポロジーが **srs** となるネットが二つ存在するが、一方は他方の鏡像である。このため一つの **srs** ネットはキラルであるが、二つの **srs** が織り込まれるジャイロイド相ではアキラルとなっている。またジャイロイド相では 3 分岐が連結して 10 員環構造のみを作るのに対し、キラルキュービック相では、10 員環に加え 6 員環構造も見られた。

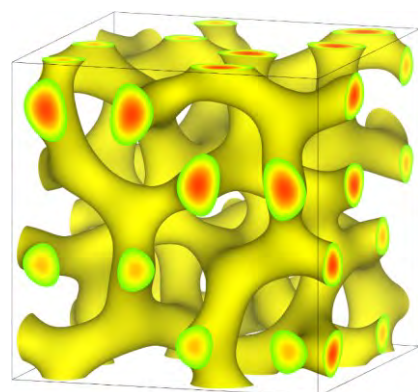


図 1. BABH(14) が形成するキラルキュービック相の電子密度図。電子密度の高い領域のみを表示している。

【参考文献】

- (1) Oka, Acta Cryst., A78, 430 (2022).
- (2) Oka, Acta Cryst., A79, 51 (2023).
- (3) Ozawa et al., J. Phys. Chem. B, 112 (39), 12179–12181 (2008).
- (4) Oka, Yamamura, Kutsumizu & Saito, Soft Matter, 19, 1194 (2023).

強誘電性ネマティック液晶における 界面極性アンカリングエネルギーの評価法

長岡技術科学大学 阿部朔之介, 木村宗弘, 柴田陽生, 赤羽正志

【はじめに】

強誘電性ネマティック液晶 (Ferroelectric nematic liquid crystal, FNLC) は, ダイレクタ \mathbf{n} について \mathbf{n} と $-\mathbf{n}$ は等価ではない性質等から, 通常のネマティック液晶とは異なる極性分子配向を示す. これは分子構造の非対称性から生じていると考察されている⁽¹⁾. 加えて, FNLC は分子の自発分極と, 基板表面との相互作用により, バルク内で多様な極性配向構造を形成すると報告されている. これらは, 偏光顕微鏡を用いて観察される色の変化や配向ツイスト角の測定から考察が導き出されている^(2,3). しかし, 界面アンカリングエネルギーも考慮に入れた上での液晶の極性分子配向を説明する理論モデルは確立されていない.

上述の課題を包括的に克服するため, 我々は FNLC が示す極性配向を説明できる新たな理論モデルを提案する. 提案理論の妥当性を示すと共に, 繰り込み型透過エリプソメトリー法⁽⁴⁾を駆使し, 界面アンカリングエネルギーの影響を定量的に評価することに成功したので議論する.

【結果と考察】

我々は, 従来までに報告されている実験結果⁽⁵⁾を踏まえ, FNLC の界面配向において極性アンカリングエネルギーが支配的であるという仮説を立てた. この仮説を基に, サンドイッチ型セルにおける新しい分子配向モデルを提案し, 界面からバルクに至る FNLC の極性分子配向構造を解析的に示した (Fig.1(a)). このモデルの妥当性を示す目的で, ブリュースター角反射法⁽⁶⁾による評価を行った. Fig.1(b)の測定結果は, Fig.1(a)に見られるように, 異なるセルギャップを有する FNLC セル間で, 基板界面の FNLC 分子のダイレクタが異なる事を示している. Fig.1(a)と Fig.1(b)の両者の整合性から, 界面極性アンカリングエネルギーが極性分子配向を決める支配因子であることが示唆される. そこで, 界面極性アンカリングエネルギーの定量的評価を試みた. アンチパラレル配向セルにおける分子配向のトルクバランス方程式を解くことにより, 配向容易軸と液晶分子の長軸との偏角 φ_i を実験的に求められることを用い, 界面規格化アンカリングエネルギー W_n を算出した. ここで W_n は, 界面極性アンカリングエネルギーをセルギャップと弾性定数によって無次元化した量であり, 物理的な本質を明確にする値である. 繰り込み型透過エリプソメトリー法を用いて偏角 φ_i を見積り, W_n との関係性を Fig.1(c)に示した. 本研究において, 界面規格化アンカリングエネルギーは, 10^2 オーダーであることを明確にした.

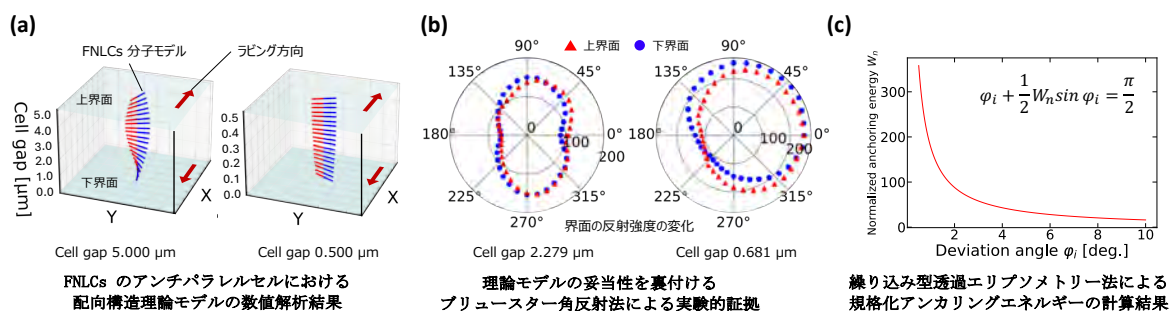


Fig.1 極性配向特性の理論数値解析結果と実験的証拠

【参考文献】

- (1) Xi Chen, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 117, 14021–14031 (2020). (2) Xi Chen, et al. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 118 (22) e2104092118 (2021). (3) Jeong-Seon Yu, et al. Soft Matter, 13, 2289–2456 (2023). (4) Norihiko Tanaka, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 44, 587 (2005). (5) Caimi, F. et al. Soft Matter 17, 8130–8139 (2021). (6) Satoshi Okutani, et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 329(1), 269–281 (1999).

エクソソームの臓器連関からみえる疾患生物学とバイオマーカーの解析

(東京大学先端科学技術研究センター) 星野歩子

【はじめに】エクソソームはがん細胞を含めた全ての細胞から産生される小胞である。オリジンとなる細胞に由来したタンパク質、核酸、脂質などの様々な細胞情報を含み、我々の体内を循環している。採血などで得られるエクソソームに含まれる総合的な情報は、体内状態を反映し、数多くの疾患のバイオマーカーとして期待されている。さらに、ヒトの血漿 1 ミリリットルから何百億から何兆ものエクソソームを回収することができることや、安定性が高いこともエクソソーム研究の活性化に繋がっている。

【結果と考察】

我々はこれまでに、400 以上のがん及び非がんサンプルを含む細胞株、切除組織、血漿、骨髄液、リンパ液等の様々なヒト由来のエクソソームのプロテオミクス解析を行った。この解析から、血漿由来エクソソームによりがん患者と健常者を、それぞれのエクソソームに含まれるタンパク質により高精度で同定できることを報告してきた。更に、血漿由来エクソソーム含有タンパク質により、乳がん、肺がん、膵臓がん、大腸がん、中皮腫の患者をがん種別にも分類できることを確認した。

次に、我々はがん細胞由来エクソソームがバイオマーカーとしてだけでなくがん進展にも寄与する機能分子であることを肺、肝臓、脳転移に関して証明してきた。興味深いことに、臓器特異性を有するがん細胞(肺、肝臓、脳)に由来するエクソソームは、ウイルスと同じくらいのサイズ(30-150nm)であるにも関わらず、肺や肝臓だけでなく脳関門を通り抜け脳内にも取り込まれることが分かった。さらに、エクソソームを臓器別に分布させる機構には、エクソソームの膜上に”郵便番号”の様な役割をする分子パターン(肺・肝臓はインテグリン、脳はCEMIP)があることを示した。”郵便番号”を利用して未来転移先へ分布したがん細胞由来エクソソームは臓器内の特定の間質細胞に優先的に取り込まれ、それぞれにおいて、転移前に転移しやすい場の構築に寄与することを見出しその機構を解明してきた。本講演では最後に、我々が現在行っているがん以外の疾患において、エクソソームを用いたバイオマーカーの可能性およびエクソソームを介した臓器連関が病態の発症や進行機序に関わる可能性についても少し触れる。

【参考文献】

- (1) Hoshino A, *et al.*, *Nature*, 527, 7578, 329-35 (2015)
- (2) Rodrigues G, Hoshino A, *et al.*, *Nature Cell Biology*, 21, 11, 1403-1412 (2019)
- (3) Hoshino A, *et al.*, *Cell*, 182, 4, 1044-1061 (2020)

コンデンシンによって形成される長寿命 DNA ループのダイナミクス

(北海道大学・化学反応創成研究拠点) 山本 哲也

【はじめに】

細胞分裂に入ると、二対の姉妹染色体を二つの娘細胞に均等に分配するため、DNA は分裂期染色体と呼ばれるロッド状の凝集構造を形成する。最近の研究では、コンデンシンの示すループ押し出し活性 (DNA を一方向に押し出すモータ活性) が、分裂期染色体形成の主要な機構として注目されている。再構成系の実験によって、コンデンシン、トポイソメラーゼ II、ヒストンシャペロンが分裂期染色体を形成するために十分な因子であることが明らかになってきた。我々は、これらのタンパク質因子の活性に関して相図を描くことによって、分裂期染色体の形成機構を明らかにする研究を行ってきた (1,2)。

トポイソメラーゼ II とヒストンシャペロンがない条件では、DNA はヌクレオソームを形成せず、絡み合ったままの状態になっている。この条件では、DNA は、絡み合った DNA のネットワークによって構成されるコアと、コンデンシンによって形成された DNA ループによって構成されるシェルからなるコア-シェル構造を形成する (3)。しかし、この構造は安定ではなく、シェルの DNA ループは、不安定になってコアに際分配されるダイナミクスを示す。この DNA ループのダイナミクスは、シェルのループ間相互作用によって発生する張力とコアの DNA の絡み合いによって発生する張力によって支配されていると考えられる。DNA に張力が加わっている場合について、コンデンシンが形成する DNA ループの時間発展方程式を導くため、DNA ループが形成される時間スケールと寿命を決定する機構を理論とシミュレーションを組み合わせて明らかにする研究を行っている。

【結果と考察】

まず、張力がない場合について解析を行った。最初のコンデンシンが DNA にロードされた後、そのコンデンシンがアンロードされてループが消滅する場合 (短寿命ループ) と、アンロードされる前の他のコンデンシンがその DNA ループにロードされ、長寿命なループができる場合がある。平均 n 個のコンデンシンが長寿命ループにあるとき、その n 個のコンデンシンの最大寿命が長寿命ループの大きさとその形成にかかる時間スケールを決定することが明らかとなった。ループの寿命は、そのループにあるコンデンシンの数が 1 になる確率によって決定するが、ループの長さのゆらぎがその確率に大きく寄与することが明らかとなった。張力の寄与に関しては、これまでのところ、渋滞を無視した解析まで完了しているが、最新の結果を研究会で議論したいと考えている。

【参考文献】

- (1) T. Yamamoto & H. Schiessel, *Biophys. J.*, **121**, 2742-2750 (2022).
- (2) T. Yamamoto, K. Kinoshita, & T. Hirano, *Biophys. J.*, **122**, 3869-3881 (2023)
- (3) K. Shintomi & H. Hirano, *Nat. Comms.*, **12**, 2917 (2021).

流動が誘起する多成分脂質ベシクルの非平衡パターン

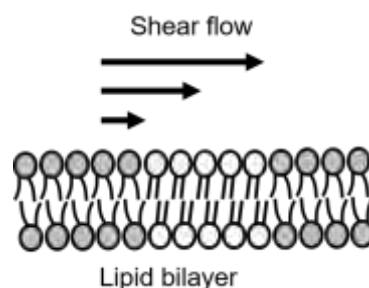
(北陸先端大マテリアル) 濱田勉、水野志野
(千葉大理) 北畑裕之

【はじめに】

細胞の基本構造は、脂質分子が自己集合した袋状の膜（ベシクル）から成る。脂質膜は相転移や相分離などのソフトマターの挙動を示し、その秩序形成・変形ダイナミクスは生命機能と密に関連している。脂質膜の刺激応答ダイナミクスのメカニズム解明は、様々な細胞応答機能の理解や制御、さらに人工細胞や分子ロボットの設計へと繋がることが期待される。我々は、細胞サイズの多成分脂質ベシクルをモデル系として、膜の刺激応答ダイナミクスの体系化を進めてきた[1-4]。近年、細胞の力学応答（ずり流動や伸展張力など）に関する研究（メカノバイオロジー）が発展し、脂質膜を介した力学的刺激応答の仕組みについて注目が集まっている。しかし、関連する様々な細胞内分子の同定は進んでいるものの、脂質膜の界面ダイナミクスに関する物理化学的な詳細はあまり分かっていない。本研究では、ずり流動場に対する、多成分脂質ベシクルの応答ダイナミクスを調べた[1]。

【結果と考察】

実験は、マイクロ流路中にベシクルを固定し、シリンジポンプにより周囲の流れ場を変化させた。多成分脂質系は、飽和脂質/不飽和脂質/コレステロールの混合系とし、秩序相と無秩序相に相分離を示す組成に調整した。流れ場は、静脈および動脈血管の内皮細胞が受けるシアストレスに近い強度に設定した。光学顕微鏡による観察の結果、流動により相分離ドメインがベシクル膜面上を運動する様子が観察された。膜中のコレステロール量を変化させると、ドメインの運動様式が変化することが分かった。また、流速を変化させると、運動するドメインが局在し、ストライプ状の動的パターンへと転移することを見出した[1]。相分離境界の界面張力とずりによるストレスの競合により、このような動的パターンが形成されたと考えられる。さらに、流動場中でのドメイン成長の観察や、数値計算による実験結果の再現など検討を行った。



【参考文献】

- (1) T. Hamada et al., *Soft Matter*, 18, 9069-9075 (2022).
- (2) N. Wongsirojkul, et al., *Langmuir*, 36, 2937-2945 (2020).
- (3) Y. Suzuki, et al., *Langmuir*, 33, 2671-2676 (2017).
- (4) N. Shimokawa, et al., *Life*, 13, 1105 (2023).

液滴中に導入された磁気ラベル粒子の選択操作

(1 立命館大 総研、2 立命館大 理工) 坊野 慎治¹、小西 聡^{1,2}

【はじめに】

デジタルマイクロフレイディクスにおいて、流体内の対象物操作技術が注目されている。特に液滴内に導入した対象物を反重力方向に操作することができれば、操作を3次元的なものに発展させることができると期待されている(1)。今回我々は、磁気ラベル細胞組織に見立てた粒子を液滴中に導入し、磁場を利用した反重力操作を行った。特に磁気ラベル粒子の密度や磁化率に注目し、磁気駆動力に応じた選択的な粒子輸送を実現する。

【結果と考察】

図1に実験系を示す。左の液滴に、非磁性粒子(CP, $\chi=0$)、低磁気ラベル粒子(LMP, $\chi=0.018$)及び高磁気ラベル粒子(HMP, $\chi=0.053$)を導入した。そして左の液滴と対向するように上部に液滴を配置し、選択輸送を行う。はじめに下基板を上昇させ液滴を融合させた。この融合液滴の上部から高磁気駆動力 $f_{BH}=70 \mu\text{N mm}^{-3}$ を印加すると、HMP 及び LHP が上昇し、一方で CP は静止したままであった。 f_{BH} を印加しながら、下基板を下げると、融合液滴は2つの液滴に分離し、上側液滴には HMP と LMP が、下側液滴には CP がそれぞれ含まれる。磁場を切断し、下側基板上の中央液滴と上側基板上の液滴を融合させると、HMP と LMP は沈降した。低磁気駆動力 $f_{BL}=10 \mu\text{N mm}^{-3}$ を印加すると、HMP のみが上方へ輸送された。 f_{BL} を印加しながら融合液滴を分離すると、HMP と LMP が上下の液滴へ分離する。磁気駆動力へ切断し、上部液滴と右液滴を融合させると、HMP が下側へ輸送される。選択輸送過程後に下側基板を観察すると、CP, LHP, 及び HMP がそれぞれ左、中央、及び右の液滴に分別されていることが確認された。我々は、磁気駆動力、浮力及び粘性抵抗に注目した理論モデルを構築し、磁気ラベル粒子の輸送挙動を定量的に説明することに成功した(2)。これらの成果は生化学実験のハイスループット化に貢献すると期待される。

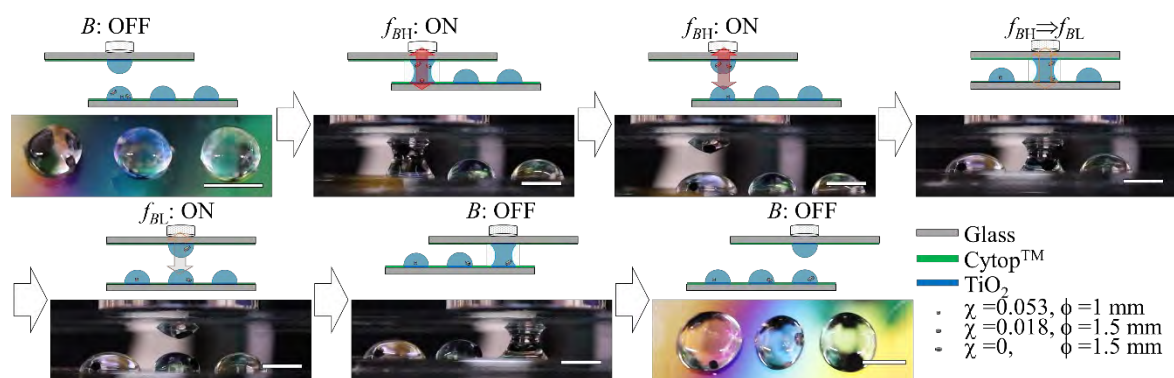


図1 液滴内に導入した粒子の選択操作。磁場(f_{BH} 及び f_{BL})を印加して磁化率の異なる3種類の粒子を選択的に操作した。

【参考文献】

- (1) S. Bono, R. Takahashi, and S. Konishi, *Physical Review Applied*, **16**, 054044 (2023)
- (2) S. Bono and S. Konishi, *Scientific Reports*, **13**, 9428 (2023)

局所平均化による流体とコロイド運動の結合数値計算モデル

Wenzhou Institute, UCAS 瀬戸亮平

【はじめに】 微粒子が液体に分散したコロイド懸濁液の流動は、粒子の運動と液体の流れの両方で決まる。これまでのコロイド懸濁液の研究の歴史を見ると、当初は流体力学にフォーカスした研究が主流であり、最近になって粒子間相互作用、特に接触力に注目した研究が進められてきた。液体の流れと固体粒子の運動の両方の自由度が相互に影響し合う系であるが、一方に注目して研究する場合に、他方は過度に単純化される傾向があった。この発表では、両方の本質を含んだ新しい数値計算モデルを紹介する。この数値計算は、一種の“CFD-DEM”と呼ばれるものであるが、流体の流れについて近似的に扱うことによって、計算コストの低い方法になっている。

【結果と考察】

粒子の運動方程式と流体の運動方程式を導出するために、懸濁液全体の応力テンソルを与えて、運動量バランス方程式を考える。この時、懸濁液を1つの流動体と見做し、局所領域で平均化した体積分率場や速度場を導入する(1,2)。流体の粗視化により、粒子サイズに制限されない速度場の離散化が可能になる。この全体の運動量バランス方程式から、粒子相と流体相のそれぞれが従う運動方程式に分けることで、2つの運動方程式の関係性とつながりが明確になる。ここで、粒子が十分に小さく、粒子の周りの流れを特徴づけるレイノルズ数をゼロとみなせる場合に限定する。粒子の運動については、慣性を無視した極限で、接触摩擦力や Lubrication を考慮した Discrete Element Method を用いる。この計算で粒子と流体の運動量の交換を決定し、局所平均化した速度場を扱うための流体方程式の体積力として反映させる。流体方程式を解く際に、懸濁液全体としての非圧縮性を課すことで、圧力場を決定する。この時、圧力勾配は、流体だけでなく、粒子に働く力を与えることに注意する。この定式化は、数値計算の近似的な手法の1つを提供するだけでなく、懸濁液系の理解の助けになる。つまり、懸濁液の応力が、粒子の個別の運動に関わるメカニカルな部分と、流動体の変形に応答する粘性的な部分の2つから構成されているという見方を提供する。従来の粒子の寄与と流体の粘性的な寄与という単純な分け方はあまり意味がないことを示唆する。

【参考文献】

- (1) R. Jackson. Locally averaged equations of motion for a mixture of identical spherical particles and a newtonian fluid. *Chem. Eng. Sci.*, 52(15):2457-2469, 1997.
- (2) P. R. Nott, E. Guazzelli, and O. Pouliquen. The suspension balance model revisited. *Physics of Fluids*, 23(4):043304, 04 2011.

ジャミング転移密度近傍における非線形粘弾性応答

(名大理) 別所秀将, 川崎猛史, 宮崎州正

【はじめに】

熱運動が無視できる程大きなサイズの粒子を充填させると、系はジャミング転移密度 φ_J において剛性を獲得する。特にジャミング転移密度近傍では、様々な力学変数の臨界スケーリングが観測される。例えば系に振幅 γ , 周波数 ω の周期剪断を与える。振幅のみが大きな場合、応力が $\gamma^{1/2}$ に比例する非線形応答を示す[1]。これはソフトニングと呼ばれる。また、周波数のみが大きな場合、弾性率が $\omega^{1/2}$ に比例する粘弾性応答を示す[2]。これら 2 つの場合に対し、振幅と周波数が共に大きな場合における力学変数のスケーリングは不明である。本研究の目的は振幅と周波数が共に大きな場合における力学変数の臨界スケーリングを解明し、ジャミング転移密度近傍における非線形応答と粘弾性応答を統一的に理解することである。

【結果と考察】

本研究ではジャミング転移密度近傍にある系に対し、様々な振幅 γ と周波数 ω の周期剪断を与える分子動力学計算を行った。まず、周波数 ω を固定し、様々なジャミング転移密度からの距離 $\delta\varphi = \varphi - \varphi_J$ に対する弾性率の振幅 γ 依存性を測定した。振幅 γ を増加させると、弾性率が一定である弾性、弾性率が減衰するソフトニングが順に観測された。そしてソフトニング領域における挙動は、ジャミング転移密度からの距離 $\delta\varphi$ に依存し、弾性率は $(\gamma/\delta\varphi)^{-1/2}$ に比例した(①)。次に、ジャミング転移密度からの距離 $\delta\varphi$ を固定し、様々な周波数 ω に対する弾性率の振幅 γ 依存性を測定した。振幅 γ を増加させると、この場合も同様に弾性率、ソフトニングが順に観測された。そしてソフトニング領域における挙動は、周波数 ω に依存し、弾性率は $(\gamma/\omega)^{-1/2}$ に比例した(②)。以上の①・②から、振幅と周波数が共に大きな場合における力学変数のスケーリングは、非線形応答と粘弾性応答のそれぞれのスケーリングの積で表すことができるという非自明な関係を明らかにした。従って、ジャミング転移密度近傍における非線形応答と粘弾性応答はそれぞれ独立であると考えられる。以上の点に関し、現在粒子変位の測定から解析を進めている。

【参考文献】

- [1] M. Otsuki and H. Hayakawa, Phys. Rev. E **90**, 042202 (2014).
- [2] B. P. Tighe, Phys. Rev. Lett. **107**, 158303 (2011).

Deep neural networks reveal spatial correlation between structures and dynamics in supercooled liquids

(東大総文¹, 豊田中研², 名大理³)

Min Liu¹, Norihiro Oyama², Takeshi Kawasaki³, Hideyuki Mizuno¹

As the temperature is lowered, supercooled liquids show a tiny variation in structures while a drastic slowdown in dynamics. Remarkably, the dynamics also become heterogeneous. This contrast has engaged many scientists to characterize amorphous structures and reveal their spatial correlation with heterogeneous dynamics. So far, several structural indicators have been proposed depending on each specific system^[1,2]. However, it is still demanded to seek a universal method for all amorphous systems. To tackle this issue, we focus on deep neural networks.

In the present work, we performed molecular dynamics simulations on the modified Kob-Andersen model in two dimensions. We constructed a convolutional neural network (CNN) by inputting abundant liquid configurations at $T_L = 0.8$ and glass configurations at $T_G = 0.05$, which can be distinguished by this CNN^[3]. Then we study the temperature regime between $T_L = 0.8$ and glass transition point $T_G^* = 0.37$, and measure the spatial distribution of the Gradient-weighted Class Activation Mapping (Grad CAM) scores Γ_G at each T . A larger (smaller) Γ_G indicates more solid-like (liquid-like) structures.

The spatial distribution of $1-\Gamma_G$ on the left panels of Fig. 1 exhibits obvious structural heterogeneities at three temperatures. The right panels display the distribution of dynamical propensity U , and large (small) U indicates the mobile (immobile) part. We can observe that the liquid-like (solid-like) part correlates with the mobile (immobile) part. This result demonstrates that our method works well to characterize the structure in supercooled liquids.

Also, the clear correlation between $1-\Gamma_G$ and Voronoi volume Υ in the middle panels indicates that CNN picks up Voronoi volume for the present Kob-Andersen model. We would emphasize that CNN can automatically pick up the appropriate structure indicator depending on the system. Thus, our approach could be a universal structural analysis method for any glassy system, which should be further validated in the future.

[References]

- (1) Hirata A, Kang LJ, Fujita T, Klumov B, et al. *Science* 341:376-9 (2013).
- (2) Tong H, Tanaka H. *Nat. Commun.* 10:5596 (2019).
- (3) Oyama N, Koyama S and Kawasaki T. *Front. Phys.* 10:1007861 (2023).

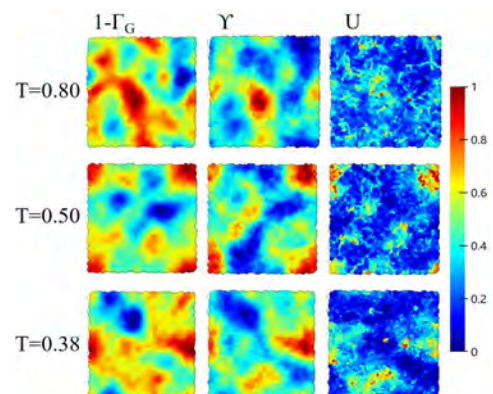


Fig. 1 Spatial distribution of Grad-CAM scores $1-\Gamma_G$, Voronoi volume Υ and dynamical propensity U . All quantities are normalized to $[0,1]$.

Granular Rheology Affected by Fluid Phase

(UTokyo) Chengrui Chang, (UTokyo) Tetsuo Yamaguchi

[Introduction]

Systems consisting of solid particles and a fluid phase are common in nature, such as debris flows, landslides, faults, river deltas, and partially molten magmas. In these settings, the interstitial fluid can either partially or completely immerse particles and largely affect the dynamical behavior of particles^{1,2)}. In this study, we conducted rheological measurements for a two-phase granular system in a double-cylinder geometry³⁾.

[Results and Discussion]

We used spherical glass beads as the solid phase and silicone oil as the fluid phase and varied the volume fraction of silicone oil from 0 to 50%. The torque (i.e., shear stress) was measured at a constant rotation rate and shear zone thickness was captured from the bottom using time-lapsed images. Consequently, we found an abnormal volume fraction dependence on the rheological behavior. As shown in Figure 1a, the average shear stress exhibits two maxima at small and intermediate volume fractions of silicone oil. Similarly, the stress drop during stick-slip shows two maxima at small and intermediate volume fractions of silicone oil. We infer that this volume fraction dependence is related to the aggregation structure (Figure 1b) and shear localization behavior.

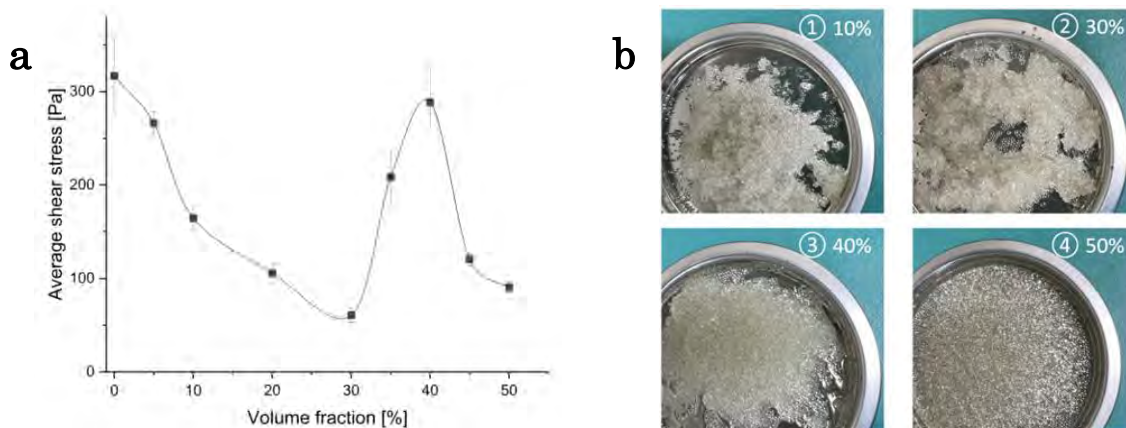


Figure 1. (a) Average torque against the volume fraction of silicone oil.

(b) Aggregation of particles with different volume fraction of silicone oil.

[References]

- (1) Higashi, N, Sumita, I (2009). *J. Geophys. Res: Solid Earth*. **114**(B4).
- (2) Ladd, CR, Reber, JE (2020). *J. Geophys. Res: Solid Earth*. **125**(8).
- (3) Chang, C, Ohno, K, Yamaguchi, T, in preparation.

Jamming of compressible granular materials

(東京大学 理学部物理学科) Poincloux Samuel, Takeuchi Kazumasa

[Introduction]

Highly compressible media such as porous soils (1) and snow (2) can undergo sudden and catastrophic flowing instabilities under shear. To investigate the potential role of large compressibility in the development of instabilities, we explore experimentally the mechanical response of an assembly of ring-shaped grains. The rings can rearrange like grains in the sand, but also sustain massive elastic compression like a typical sponge. This assembly of rings then plays the role of a model hybrid material, at the border between porous and granular media.

[Results and Discussion]

We impose multiple oscillatory shear cycles to a 2D assembly of compressible rings and record their position and shape, together with the global shear and compressive forces. While the irreversible displacement between each cycle (Fig. 1a) indicates an effective flow of the material, we must distinguish the intrinsic, or shape, deformation of the rings (Fig. 1b) and the structural deformation of the assembly (Fig. 1c).

Varying systematically the shear amplitude and density of the assembly, we highlight a progressive transition between two distinct phases: a “fluid” one, characterized by a high loss/storage modulus ratio and important irreversible displacements, and a “solid” one with a low loss/storage modulus ratio and close to none irreversible displacements. We show that the fluid phase consists of a binary mixture of crystalized and melted regions, while the solid one is a jammed amorphous phase. The transition then distinguishes a shift in how shear is accommodated by the assembly: via structural deformation in the fluid phase, and shape deformations in the solid one.

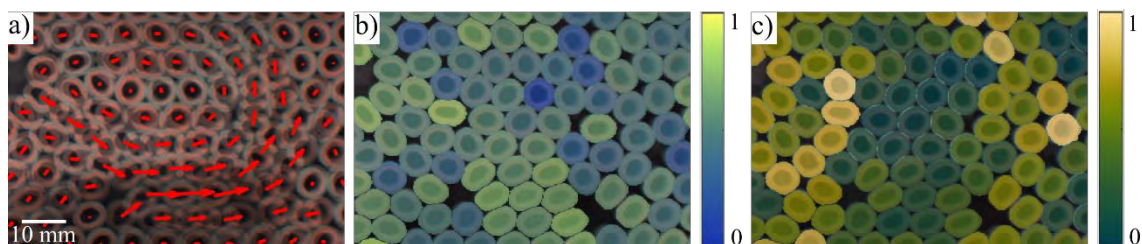


Figure 1: Irreversible displacement of the rings after one shear cycle. Intrinsic (b, eccentricity) and structural (c, hexagonal order) deformation of the rings. The rings are colored by their deformation values, ranging from 0 (not deformed) to 1.

[References]

- (1) Shahin, Ghassan, et al. *Int. J. Rock Mech. Min.* 121 (2019): 104039.
- (2) Barraclough, Thomas W., et al. *Nat. Phys.* 13 (2017): 272-275.

Concentration-driven phase transition and self-assembly in drying blood droplets

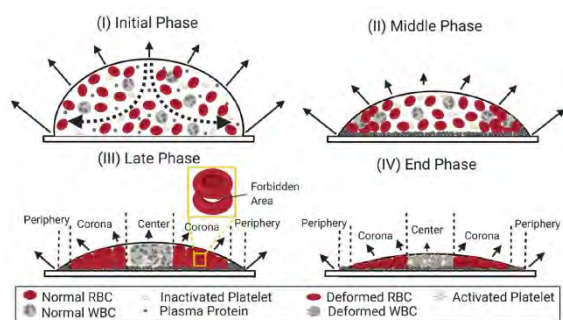
Anusuya Pal
The University of Tokyo

[Introduction]

When a colloidal droplet is deposited on the solid substrate, it gets pinned to the substrate. As the drying progresses, the liquid starts leaving the system, initiating different convective flows. For instance, the dominating outward capillary flow in the droplet promotes the transport of constituent colloidal particles near the droplet's periphery, leading to the famous “coffee-ring” effect [1]. Another flow, often called Marangoni flow, is caused due to surface tension or temperature gradients. The competition between these flows is typically observed in these bio-relevant drying droplets [1]. In addition, bio-colloidal systems exhibit a variety of structural and functional complexity owing to their ability to interact amongst different components into self-assembled structures. Despite these significant fundamental insights on understanding pattern formation, it is not clear how the alteration of compositions in the human blood is related to the morphological drying patterns, which are intended to be inspected in our study.

[Results and Discussion]

This study presents experimental confirmations that reveal an interesting sharp phase transition during the drying process and in the dried droplet as a function of the initial concentrations ranging from 100% (whole blood) to 12.5% (diluted concentrations). This diluted blood has a ~10% reduction in its components (such as RBCs, WBCs, and platelets). An



additional complementary contact angle measurement exhibits a monotonic decrease with a peak as a function of drying. This peak is related to a change in visco-elasticity that decreases with dilution and disappears at the dilution concentration for the observed phase transition equivalent to 62% (v/v). This unique

behavior is commensurate with the optical image statistics and morphological analysis, and it is driven by the decrease in the interactions between various components within this bio-colloid. Finally, the physical interpretation of different phases during the drying process is established for the whole blood (see Figure) and the different diluted blood samples. Therefore, this study provides us with a clue to the formation of complex hierarchical structures in a multi-component droplet driven via evaporative drying [2].

[References]

- (1) Pal A, et al. Drying of bio-colloidal sessile droplets: Advances, applications, and perspectives. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 314, 102870.
- (2) Pal A, et al. Concentration-driven phase transition and self-assembly in drying droplets of diluting whole blood. *Scientific Reports*, 2020, 10(1), pp.1-12.

重心保存ダイナミクスに従う 1 次元粒子系の結晶転移とその臨界性

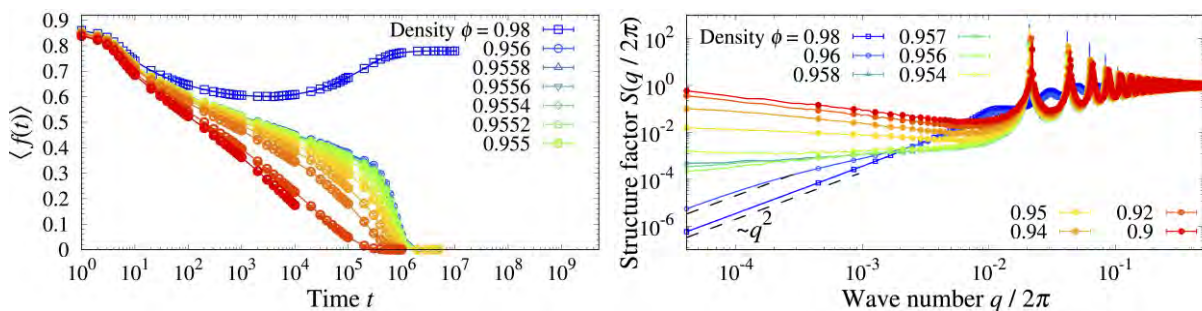
(北里大学 理学部物理学科) 西川 宜彦

【はじめに】

近年、アクティブマターなどの非熱的な揺らぎに駆動される系の定常状態の研究が盛んに行なわれ、**hyperuniformity** などの特徴的な性質を持つことが明らかにされている。また最近文献[1]によって、重心を保存する単純なダイナミクスに従う 2 次元粒子模型に長距離結晶秩序が現れることが数値的に示されるなど、熱平衡状態では存在し得ない特異な状態の性質とその起源が注目されている[2]。文献[1]によると、2 次元の結晶相転移は 2+1 次元 **directed percolation (DP)** 普遍性に属し、結晶相では **hyperuniformity** を持つ。一方この重心保存ダイナミクスは詳細つりあいを満たさず、初期粒子状態に応じた定常状態を持ち、臨界点付近でも異なる振る舞いを示す。そこで我々は同じダイナミクスに従う 1 次元粒子模型を数値シミュレーションによって初期配置を変えて調べ、その緩和ダイナミクスを詳しく調べた。

【結果と考察】

まず完全にランダムな配置から定常状態へと緩和した場合のダイナミクスについて、粒子の密度を変化させて調べた。この重心を保存するダイナミクスでは、他の粒子と重なりがある場合のみ粒子位置が変化するため、重なりがある粒子の割合を **activity $f(t)$** として調べ、 $f(t)$ が十分小さな値に到達する時間を緩和時間として調べた。その結果、粒子数が無限大の極限ではある有限密度で緩和時間が発散して高密度側では $f(t)$ が有限に留まり (下図左)、さらに構造因子に **hyperuniformity** が現れて長距離の結晶秩序が現れることがわかった (下図右)。一方、[1]と同様に高密度での結晶状態を初期状態として緩和した場合も同様にある密度での収束時間の発散が見られたが、前者と後者の場合では異なる指数によって臨界発散が説明できることがわかった。講演では相図や結晶秩序についても詳しく議論する。この講演は池田 晴國氏 (学習院大学) との共同研究に基づく。



【参考文献】

- [1] L. Galliano, M. E. Cates, and L. Berthier, Phys. Rev. Lett. **131**, 047101 (2023)
- [2] H. Ikeda, arXiv:2309.03155

非平衡系における Hyperuniformity と長距離秩序の理論的研究

(学習院大学 物理) 氏名 池田 晴國

【はじめに】

近年、非平衡統計物理学の様々な分野で、Hyperuniformity と呼ばれる現象が注目を集めている[1]。Hyperuniformity とは、系の密度の大域的なゆらぎが、中心極限定理から予言されるよりも、遥かに小さくなる現象を意味する。Hyperuniformity は、キラルなアクティブマターや、ジャミング転移点近傍の粉体、可逆・不可逆転移点近傍のコロイド系、重心が保存される非平衡粒子系等、様々な非平衡系で報告されている。

これまで、非平衡系の Hyperuniformity は、主に実験や数値シミュレーションによって研究されてきた。一方で、Hyperuniformity の理論的理解は、未だ発展途上である。特に、どのような条件のもとで、Hyperuniformity が表れるのかについての一般的・普遍的な条件といったものは、ほとんど知られていない。研究が困難である理由の1つは、平衡系とは異なり、非平衡系では、多体系を扱う為の強力な手法である統計力学を使用することができないという点にある。このような困難な問題を解決する為の手段の1つは、強磁性相転移におけるイジング模型のような、現象の本質を抽出し解析的な取り扱いが容易なミニマル模型を考えることである。

【結果と考察】

本研究では、最も簡単な多体系である、線形バネにつながれた一次元の質点系を用いて、非平衡系における Hyperuniformity の研究を行う[2]。まず、既に Hyperuniformity が表れることが報告されている、キラルなアクティブマターや、重心が保存する非平衡系の場合には、これらに対応するバネ模型で、確かに Hyperuniformity が再現できることを示す[1]。また、Tjhung と Berthier 等によって、細胞の流動化を説明するために導入された、大きさが時間変化する粒子系でも、解析の結果、Hyperuniformity が表れることが明らかになった[3]。これらの3つの系で表れる Hyperuniformity は、駆動力そのものが持っている時空間的な Hyperuniformity という共通の要因によって引き起こされることを議論する。

ところで、Mermin-Wagner の定理によると、一次元の平衡系では結晶秩序が表れず、従って、どんな低温・高密度でも粒子は流体のように拡散してしまう[4]。一方で、Hyperuniformity が表れる非平衡系では、拡散が抑制されて、その結果、一次元であっても長距離の結晶秩序が表れる[2]。講演では、このような低次元系における長距離秩序が発現するための詳しい条件についても議論を行う。

【参考文献】

- (1) S. Torquato, Physics Reports, **745**, 1-195 (2018)
- (2) H. Ikeda, arXiv:2309.03155
- (3) E. Tjhung and L. Berthier, Phys. Rev. E **96**, 050601(R) (2017)
- (4) N. D. Mermin and H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).

二次元カイラルアクティブ結晶における長距離並進秩序

(名古屋大学) 黒田裕太, 川崎猛史, 宮崎州正

【はじめに】

二次元以下の短距離相互作用する平衡系では、有限温度で連続対称性の破れに伴う長距離秩序は存在し得ない。例えば、平衡系の二次元結晶は有限温度で長距離並進秩序をもつことが許されない。この事実は Hohenberg–Mermin–Wagner (HMW) 定理として知られている。しかし、非平衡状態におかれた系は HMW 定理の範疇ではなく、長距離秩序が二次元以下でも出現してもよい。例えば、アクティブマターの代表的モデルである Vicsek モデルは、二次元において長距離の配向秩序を示す[1]。他にも、近年ではアクティブマターではない、いくつかの二次元非平衡系で長距離秩序が報告されている（例えば[2]など）。

最近、Hyperuniformity と呼ばれる密度揺らぎの抑制現象を示す単純な非平衡モデルにおいて、長距離並進秩序を示す二次元非平衡結晶が報告された[3]。我々はこの研究に触発され、異なる Hyperuniformity を示す非平衡系として、カイラルアクティブマターの固体状態を研究している。カイラルアクティブマターとは、構成要素が二次元平面での回転運動のように、鏡映対称性を破った運動を行うアクティブマターのクラスの一つである。カイラルアクティブマターで生じる Hyperuniformity は、流体的な状態においては、既に数値的、実験的観測および理論的な定性的理解もなされている[4]。本研究では、二次元カイラルアクティブ結晶における長距離並進秩序および Hyperuniformity の存在、そしてそれらの間の関係を問う。

【結果】

我々は二次元カイラルアクティブ粒子の最も単純なモデルを用いて数値シミュレーションを行った。その結果、カイラルアクティブ結晶では、二次元系であっても長距離並進秩序が出現することが示された。さらに、流体状態と同一の指数で特徴付けられる Hyperuniformity も確認された。また、理論的な理解を目指し、二次元カイラルアクティブ結晶に対する線形弾性理論を展開する。この解析により、理論的にも結晶秩序が安定して存在できることが分かり、さらに数値計算の結果との定量的な一致を得た。

【参考文献】

- [1] T. Vicsek *et al.*, Phys. Rev. Lett **75**, 1226 (1995)
- [2] H. Nakano *et al.*, Phys. Rev. Lett **126**, 160604 (2021)
- [3] L. Galliano *et al.*, Phys. Rev. Lett **131**, 047101 (2023)
- [4] Y. Kuroda and K. Miyazaki, arXiv:2305.06298 (J. Stat. Mech., in press)

自己駆動する油滴の生命的なふるまい

(東大総合文化) 足立吏玖、小島大樹、池上高志

【はじめに】

非生命から生命への移行を考えるうえで、両者に共通して観察される自律的な運動のメカニズムの理解は不可欠である(1)。したがって「生命そのもの」であるための条件を議論するには、これら2つのシステムの運動について、その共通点ならびに相違点を定量的に比較することが重要である。それらは従来、ソフトアクティブマターの研究として独立に行われることが多かった。そこで本研究では、非生命システムの例として自己駆動する油滴を、生命システムの例としてテトラヒメナの運動を取りあげ、実験的観察をはじめ、運動データの解析、数理モデルによる記述を通して両者の違いから生命らしいふるまいとは何かを議論する。

【結果と考察】

実験では、サリチル酸エチル(ES)とパラフィンの混合液からなる油滴の体積と構成比を変えながら、陰イオン性界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム(SDS)水溶液に滴下する実験(2)を行い、その運動を観察した。一方の真核単細胞生物のテトラヒメナは、2次元の微小培養装置に閉じ込め、実体顕微鏡で観察した。得られた運動の軌跡から、

1. 油滴は、その体積に応じてらせん状やカオス、往復運動などの特徴的な運動パターンを示したのに対して、テトラヒメナは培地全体をランダムに動き回る様子が観察された。
2. 運動の時系列のエネルギー分布によれば、油滴は主に一定の運動エネルギーのまわりでゆらぎ、Gauss 分布に近い一方で、テトラヒメナは個体ごとに Maxwell-Boltzmann 分布からずれたような特徴的な分布関数が得られた。
3. 非線形時系列解析として埋め込み次元ならびに

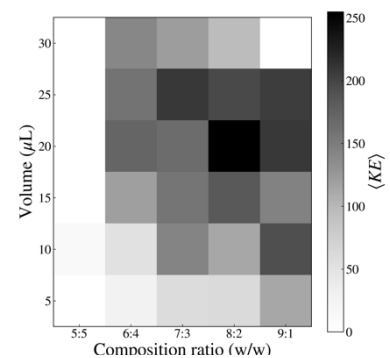


図1 油滴の運動エネルギーの相図

Lyapunov spectrum の推定から、ともに散逸が強くはたらく系でありながら、油滴とテトラヒメナでそれぞれの運動におけるゆらぎの起源が異なることが示唆された。化学反応によって維持される表面張力場の影響を強く受ける油滴では、カオス的な性質が部分的に認められたが、テトラヒメナではノイズ(あるいは高次元カオス)の影響が支配的であった。さらに、Langevin 方程式によるシミュレーションでは、油滴の運動は比較的良好に再現できたのに対して、テトラヒメナの示す運動エネルギーのずれや高次元性の面で表現力の限界があった。このように、内部状態の自由度に応じて現れる運動の複雑性が、生命らしいふるまいを生み出すうえで本質的といえるだろうか。当日は、こうした生命システムの確率的なふるまいと、決定論的な性質の止揚についても議論したい。

【参考文献】

- (1) Martin M. Hanczyc, et al: Fatty Acid Chemistry at the Oil-Water Interface: Self-Propelled Oil Droplets. *J. Am. Chem. Soc.* 129(30): 9386-9391, 2007
- (2) Tanaka, Shinpei, Yoshimi Sogabe, and Satoshi Nakata. "Spontaneous change in trajectory patterns of a self-propelled oil droplet at the air-surfactant solution interface." *Physical Review E* 91.3 (2015): 032406.

赤血球モデルの非平衡膜揺らぎに関するスペクトル解析

(慶大理工) 山本 哲也、渡辺 宙志

【はじめに】

赤血球膜は自発的に揺らぐが、それは分子の熱運動のほか、イオンポンプによる能動輸送など、非平衡な作用にも起因することが知られている。揺動散逸定理の破れを初めとして、赤血球膜の非平衡な揺らぎを観測する手法はこれまでも提案されてきた¹。一方、赤血球が平衡状態にあるとき、赤血球膜を支配するポテンシャルの情報が膜揺らぎのフーリエスペクトルに含まれることを、我々は既に確認している²。そこで本研究では、イオンポンプを含む赤血球膜を数値的にモデル化し、非平衡揺らぎのスペクトルから赤血球の性質を調査する。

【結果と考察】

本研究のシミュレーションでは、振動外場 $F_{\text{ext}}(t)$ とアクティブ力 $F_{\text{act}}(t)$ の二種類の力を赤血球膜に印加した。振動外場は膜を伸縮させるような力 $F_{\text{ext}}(t) = A_{\text{ext}} \cos(2\pi ft)$ で、膜の右半分 ($x \geq 0$) には $F_{\text{ext}}(t)$ 、左半分 ($x < 0$) には $-F_{\text{ext}}(t)$ の力を掛けることで膜を伸縮させる。一方、 $F_{\text{act}}(t)$ はイオンポンプの働きをポアソン過程として働く力と見なしてモデル化したもので、イオンポンプが稼働しているときのみ、大きさが一定の力が膜の法線方向に作用する。これら二種類の力が作用した状態で、 x 軸方向の慣性半径 R_x を周波数空間で測定した。

図1に慣性半径 R_x のフーリエスペクトルを示す。図1(a)では振動数 $f = 1$ Hz の振動外場を印加しており、膜の粒子数 N を変えて測定している。いずれの場合でもエネルギーは高周波側へと散逸しているが、 $R_x = 0.3$ nm の実線との交点で測定したときの散逸上限は、粒子数 N が大きくなるにつれ低周波側にシフトしている。モデルの粒子数は実際の赤血球膜のアクチンノードの個数に対応しているため、スペクトルからアクチンノードの個数を推定できると考えられる。一方、図1(b)では、アクティブ力がある場合のスペクトルを平衡状態のスペクトルと比較している。アクティブ力が働いている場合は低周波側でプラトーが見られ、その後エネルギーが高周波側へ散逸する。アクティブ力はポアソン過程として働くため、イオンポンプが動作する間隔の期待値をスペクトルから逆推定できると考えられる。

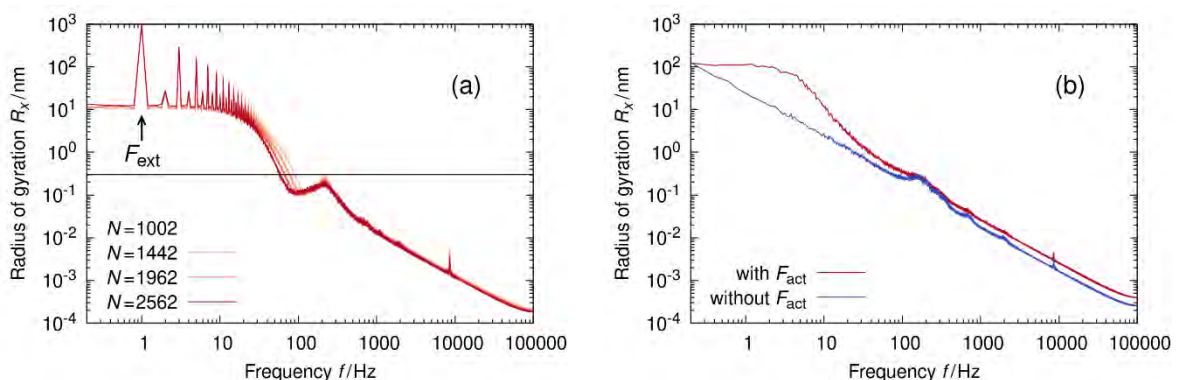


図1: x 軸方向の慣性半径 R_x のフーリエスペクトル。(a) 赤血球膜を伸縮させる 1 Hz の振動外場 F_{ext} を x 軸方向に印加した場合。膜粒子数 N によってエネルギーの散逸上限が変わる。(b) アクティブ力 F_{act} が膜粒子に作用している場合。低周波側でプラトーが見られる。

【参考文献】

- (1) H. Turlier *et al.*, *Nat. Phys.* **12**, 513-519 (2016).
- (2) T. Yamamoto and H. Watanabe, arXiv:2307.14029 [cond-mat.soft] (2023).

電場下のアクティブネマティック液晶の流動特性と欠陥ダイナミクス

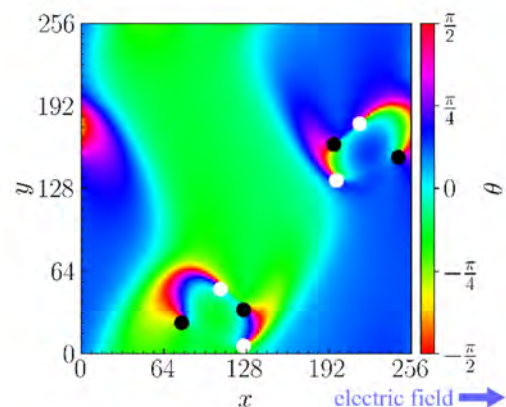
(東北大学大学院理学研究科) 木下 豊、内田 就也

【はじめに】

アクティブネマティック液晶は、微小管-キネシン懸濁液のように構成要素がネマティック秩序を持ち、分子の長軸方向に流れ場を作り出す物質として注目を集めている。この流動場を作り出すストレス（アクティブストレス）により系は流体力学的に不安定となり、バルク系においてはアクティブ乱流を示す。これを制御する方法として基板との摩擦や、容器への閉じ込めなどが提案されている。例を挙げると、摩擦系においてはレーニング状態、欠陥格子などのより対称性の低い状態が実現される。一方、電場印加による液晶配向の制御の可能性も見出されている。例えば、微小管は電場の印加により電場と平行な方向に配向するという実験結果が報告されている。また、電場下における3次元アクティブネマティック液晶の数値計算により、強い電場を印加することでアクティブ乱流は一様配向状態に転移することも報告されている。そこで、本研究では電場下における2次元アクティブネマティック液晶の数値計算を行い、転移に至るまでの詳細な空間パターンを解析した。

【結果と考察】

本研究では、アクティブネマティック液晶の流動特性と欠陥ダイナミクスに焦点を当て、空間パターンを特徴づけた[1]。数値計算の結果、電場強度を大きくすることでアクティブ乱流、レーニング状態、一様配向状態の順に3つの状態が出現することを示した。流れの強さと異方性はレーニング状態において最大となることが分かった。また、配向分布を計算したところ、レーニング状態においてはディレクターの空間パターンは正弦波でよく近似できることが分かった。アクティブ乱流とレーニング状態の中間状態においては2つの状態間のサイクルが発生する(図)。これはレーンのバックリング不安定性のためにレーンがアクティブ乱流状態に遷移するためと考えられる。この遷移に伴って、レーン内部で2個の欠陥ペアが同時に生成し組み替えて消滅する。これらの結果は、電場下におけるレーニング状態が摩擦系におけるそれと質的に異なることを示している。



図：レーニング状態がアクティブ乱流へ遷移した際の配向場。 θ ：電場とディレクターのなす角、黒丸(白丸)： $+1/2$ ($-1/2$) 欠陥。

に伴って、レーン内部で2個の欠陥ペアが同時に生成し組み替えて消滅する。これらの結果は、電場下におけるレーニング状態が摩擦系におけるそれと質的に異なることを示している。

【参考文献】

[1] Y. Kinoshita and N. Uchida, *Phys. Rev. E* **108**, 014605 (2023)

共存する DNA のコイル・グロビュール転移による自走液滴の運動制御

(筑波大¹, 東大²) 古木智大^{1,2}, 作田浩輝², 田淵辰悟², 嶋本大祐², 柳澤実穂²

【はじめに】

マランゴニ対流を利用した自走型液滴（以下、マランゴニ液滴）は、細胞の動きを模倣した小型ロボットとして注目されてきた。一般的なマランゴニ液滴は水中油滴型であり、液滴表面を覆う界面活性剤の局所的な濃度差を反映した界面張力差によって重心運動する。ごく最近、液相相分離する高分子混合溶液であるポリエチレングリコール (PEG)・デキストラン (DEX)・水系を用いて、水中液滴型のマランゴニ液滴が報告された[1]。我々は、この2相共存溶液に DNA を添加すると DNA は DEX 相に取り込まれることから[2]、DEX に富むマランゴニ液滴の運動を共存する DNA の構造転移により制御できると考えた。

【結果と考察】

本研究では、DEX 相がマイナー相となる PEG-DEX 水溶液を、細長いチャンバー内に流し入れた後、PEG 濃度の空間勾配を設けることで、マランゴニ対流により自走する DEX 液滴を作成した。コイル状態の DNA を取り込んだ液滴に対して Mg^{2+} を添加し DNA をグロビュール状態へ転移させることで、DEX 液滴の運動速度を2倍程度速くなることを見出した(図1)。これは、DNA が広がった状態から凝集した状態へ転移することで、DEX 液滴内の動粘度が低下することから説明できる。また、広がったコイル DNA がシェア・バンディングによって液滴運動の中心軸から排除される一方(図1, 上)、凝集したグロビュール DNA はマランゴニ対流に沿って動く DEX 液滴の後方へ運ばれて凝集した(図1, 下)。特に後者では、ほぼ接触しているように見える液滴同士が、融合せずに整列して運動する様子が見られた。運動方向に対する非対称な DNA 分布が、液滴運動をプラー型へ転移させることで、DEX 液滴間に対流を介した引力が働いたと考えられる。また近年、DNA を含む DEX 液滴表面は負に帯電することが報告された。それゆえ、これら引力と斥力のバランスによって液滴の整列が生じた可能性がある。発表では、この分子輸送を伴うマランゴニ液滴の運動について詳しく発表したい。

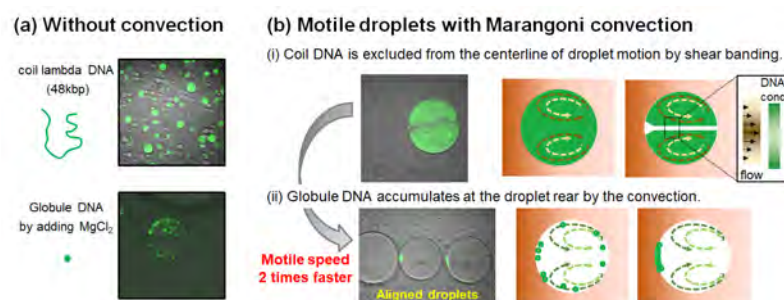


図 1. DNA の状態に依存した自走液滴の運動

【参考文献】

- (1) Zhang, et al., 2021, Nature Commun., 12: 1673
- (2) Nakatani, et al., 2018, ChemBioChem, 19: 1370
- (3) Furuki, et al., arXiv:2306.07494
- (4) Shono, et al., 2023, Chem. Lett., 52:794