

環状鎖/線状鎖混合系の二軸伸長流動シミュレーション

(東北大学理学研究科) 村島 隆浩

分子動力学シミュレーションによる大変形の伸長計算は長年困難であった。近年、この困難は一様伸長流動法(Uniform Extensional Flow (UEF) Method) の開発により克服され、大伸長変形のシミュレーションが可能になっている[1]。図 1 に一軸伸長流動下の線状鎖の定常状態の例を示す。最近我々は、この方法を用いて環状鎖/線状鎖混合系の二軸伸長流動を調べたところ、面白い現象を発見した[2,3]ので報告する。

一つ目の話は環状鎖/線状鎖混合系の二軸伸長流動下におけるストレスオーバーシュートの発見である[2]。二軸伸長流動下でのストレスオーバーシュートの報告は我々の研究が初である。二軸伸長流動下では、環状鎖は押し広げられ、環状鎖に貫通する線状鎖が環から抜ける際に、環を内側から押し広げる力を失い応力が低下するために、ストレスオーバーシュートが引き起こされることがわかった。

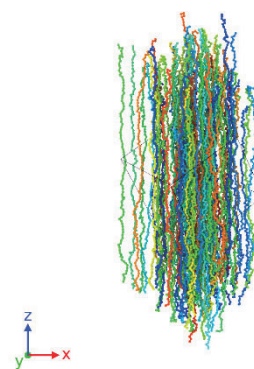


図 1. 一軸伸長流動下の線状鎖の定常状態 [1].

二つ目の話は多環状鎖/線状鎖混合系の二軸伸長流動下におけるシャープなストレスオーバーシュートの発見である[3]。多環状鎖/線状鎖の場合のストレスオーバーシュートは、先の単環状鎖/線状鎖混合系のストレスオーバーシュートとは異なるメカニズムで生じていることがわかった。多環状鎖/線状鎖混合系の二軸伸長流動下における定常状態を調べたところ、多環状鎖中の複数ある環のうち、一つの環だけが開いて他の環は閉じる状態が存在することを発見した。対称な多環と非対称な多環を比較したところ、対称な多環の場合に顕著なオーバーシュートを示すこともわかった。

【参考文献】

- [1] T. Murashima, K. Hagita, T. Kawakatsu, *Nihon Reoroji Gakkaishi* (2018) **46**, 207;
<https://github.com/t-murash/LAMMPS-UEFEX>
- [2] T. Murashima, K. Hagita, T. Kawakatsu, *Macromolecules* (2021) **54**, 7210.
- [3] T. Murashima, K. Hagita, T. Kawakatsu, *Macromolecules* (2022) in press;
arXiv.2208.00166

格子ポリマー模型による「負のエネルギー弾性」の起源の解明

(東京大学 工学系研究科) 作道 直幸、(三重大大学) 白井 伸宙

【はじめに】 高分子ゲルは、鎖状高分子の三次元網目構造が大量の溶媒を含んで膨潤したソフトマターであり、ゴム状弾性を示す。最近、高分子ゲルの弾性率について「負のエネルギー弾性」が発見された [1-4]。ゲルやゴムに外力を加えて変形すると高分子鎖が引き延ばされ、復元力（エントロピー弾性）が生じるが、ゲルの場合は復元力と反対向きの力（エネルギー弾性）も生じ、大幅に柔らかくなるという発見である。この発見は、ゴム状物質の弾性率は主にエントロピー弾性で決まるという長年の定説を覆すものである。しかし、負のエネルギー弾性のミクロな起源は明らかにされていない。

【結果と考察】 本研究 [5] では、ゲルの高分子網目の部分鎖を、溶媒中の高分子一本鎖とみなし、その理論モデルとして、立方格子上的 n ステップの相互作用付きの自己回避ウォークを考える。 $n=20$ までの厳密数え上げと、特殊な場合における任意の n に対する解析解に基づいて、負のエネルギー弾性の発生は、高分子・溶媒相互作用に由来することを示す。このモデルは、高分子ゲル実験で観測された負のエネルギー弾性の温度依存性を定性的に再現する（下図）。このように、高分子ゲルにおける負のエネルギー弾性の特性は、高分子一本鎖のシンプルな理論モデルである程度説明できることが明らかとなった。

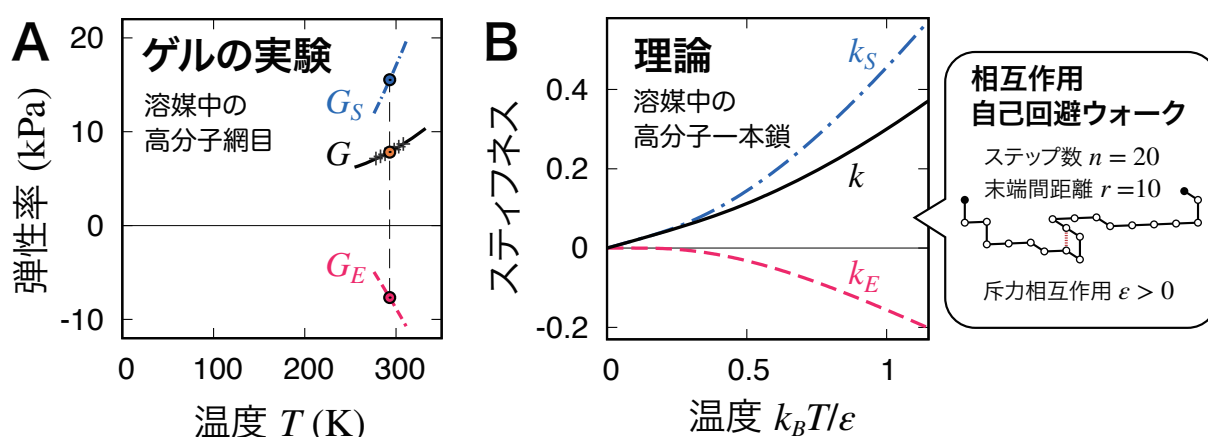


図 高分子ゲルの実験結果 [1,3]と高分子一本鎖の格子モデルによる理論結果 [5]。

A) 四分岐ポリエチレングリコール (PEG) ハイドロゲルのせん断弾性率 G の温度依存性。黒実線は実験データの二次関数によるフィットである。エネルギー成分 G_U (ピンクの破線) とエントロピー成分 G_S (青の点線) の温度依存性は、フィットした二次関数から求めた。
B) 相互作用自己回避ウォークにおけるスティフネス (バネ定数) k とそのエネルギー成分 (k_U) とエントロピー成分 (k_S) の温度依存性。

【参考文献】

- [1] Y. Yoshikawa, N. Sakumichi, U. Chung, and T. Sakai, Phys. Rev. X **11**, 011045 (2021).
- [2] N. Sakumichi, Y. Yoshikawa, and T. Sakai, Polymer J. **53**, 1293 (2021).
- [3] T. Fujiyabu, T. Sakai, R. Kudo, Y. Yoshikawa, T. Katashima, U. Chung, and N. Sakumichi, 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] N. C. Shirai and N. Sakumichi, *submitted*. arXiv: 2202.12483

動的な非対称性を有する非絡み合い高分子ブレンドにおける相分離挙動

(京都大学化学研究所 1、中国科学院 2) 佐藤健¹、松宮由美¹、渡辺宏^{1,2}

【はじめに】

高分子材料としてよく用いられる高分子ブレンドは、多くの条件で相分離構造を形成することが知られている。そのため、高分子材料を設計する観点から、高分子ブレンドにおける相構造を制御することが重要となる。しかしながら、相分離のダイナミクスは、高分子鎖の運動を支配する鎖の摩擦係数の経時変化と深く関係しており、分子量の小さい非絡み合い高分子鎖同士のブレンドについてすらその理解は不十分である。

本研究では、鎖の大規模運動が誘電緩和測定で検出できるポリイソプレン (Polyisoprene; PI) と、鎖の大規模運動がレオロジー測定で検出できるポリスチレン誘導体 (Poly(4-ethylstyrene); PC2St) の非絡み合い高分子ブレンドを対象とした。この組み合わせは、上限臨界溶液温度を示すことが先行研究で明らかにされている⁽¹⁾。このブレンドに対して、高温の均一混合状態におけるブレンド中の各成分の緩和時間を測定し、その結果を相分離温度以下に外挿することで、相分離挙動を予測することを目指した。

【結果と考察】

ともに分子量分布が非常に狭く、絡み合いの臨界分子量よりも小さい分子量の PI および PC2St を、種々の重量分率 w_{PI} で混合し、測定用サンプルを調製した。種々のサンプルに対して、相分離温度よりも十分高温で誘電緩和測定およびレオロジー測定を行い、均一混合状態における高分子鎖あたりの摩擦係数を得た (図 1 にシンボルで示す)。実験データは、図 1 に点線で示す Williams-Landel-Ferry の式で良好にフィットできることが分かった。

以上の結果を、相分離温度以下の温度 T^* ($= 50^\circ\text{C}$) に外挿することで、 T^* におけるブレンド中の各構成成分の摩擦係数 $\zeta(T^*)$ を得た。 $\zeta(T^*)$ の実験結果と、2 成分系の相互拡散を記述する式⁽²⁾によって、相分離過程における易動度 Λ を求め、秩序変数 ψ ($= \phi_{PC2St} - \phi_{PI}$; ϕ は体積分率) の関数としてプロットしたものを図 2 に示す。図 2 から、 ψ の増加とともに Λ が減少することを定量化できた。講演では、この結果を用いた相分離挙動の予測についても議論する。

【参考文献】

- (1) S. Matsushima *et al.*, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **55**, 1791 (2017).
- (2) F. Brochard *et al.*, *Macromolecules*, **16**, 1638 (1983).

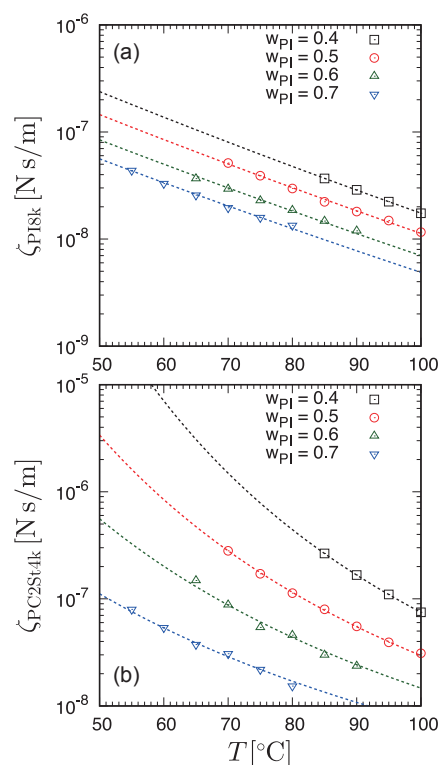


図 1：摩擦係数の温度依存性

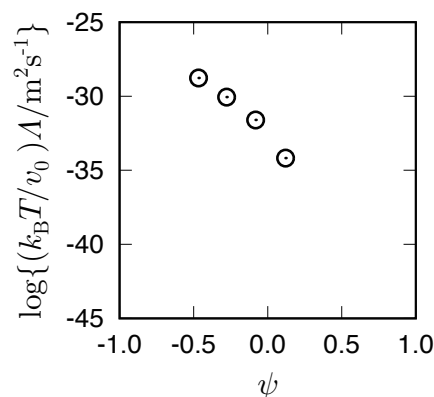


図 2：易動度の秩序変数依存性

動的架橋エラストマーの粗視化分子動力学計算

(産総研) 保田 侑亮・森田 裕史

【はじめに】

可逆な架橋によって高分子鎖同士が架橋された構造を持つ動的架橋エラストマーは、強靱性と自己修復性を両立することで注目を集めている。一方、実験的に結合・解離ダイナミクスを観測することが難しく、そのため動的架橋エラストマーの強靱性、自己修復性発現の分子メカニズムは明らかになっていない。そこで本研究では、動的架橋エラストマーの力学物性を再現する粗視化モデルを新たに構築し、伸長下における分子ダイナミクスを観測すると同時に架橋ポテンシャルの形状が動的架橋エラストマーの物性に与える影響を系統的に調べた。

【結果と考察】

今回、古典的なばねビーズモデル[1]に会合・解離条件を導入することで動的架橋エラストマーの粗視化モデルを作成した。高分子鎖は 200 ビーズにより構成し、そのうち各 20 ビーズをランダムに選択して反応性ビーズとして定義した。このような高分子鎖を系中に 100 本用意し、形態緩和計算ののち、反応条件を導入して平衡計算、一軸伸長圧縮試験を行った。反応条件としては、距離 1.0σ 以内に近づいた反応性ビーズ間に確率 1.0 で結合を生成し、同時に架橋部の結合エネルギーが破断エネルギー ΔU_d を超えた際に解離する設定とした。結合ポテンシャルの形状を変えるため、ばね定数 K を調整した。

平衡緩和計算より、動的架橋点の会合定数 K_a と結合寿命は破断ポテンシャル ΔU_d とばね定数 K に依存することが明らかになった。次に、伸長比 $\lambda=1-4$ の範囲で伸長圧縮試験を行ったところ、図 2 に示すように伸長下で応力降伏ののち、実験的にも観測されるヒステリシス[2]がみられた。また、構造解析により応力降伏が結合破断と同期していることが明らかになった。以上より、このヒステリシスは結合破断によるエネルギー開放に起因することが明らかになった。加えて、破断した動的架橋点は伸長下において別の動的架橋点と架橋を形成し、網目全体の破壊を防ぐことが明らかになった。

続いて、圧縮後の系に対して高温熱緩和計算、伸長に伴う応力伸長比曲線を取得したところ、熱緩和なしでは圧縮カーブを追従するのに対し、熱緩和後の系は応力が完全に回復することが明らかになった(図 2)。これらの結果から、今回動的架橋エラストマーの力学物性、自己修復性を定性的に再現する粗視化モデルを新たに構築することに成功した。当日は力学物性・ダイナミクスのポテンシャル形状依存性に関しても議論する。

【参考文献】(1) K, Kremer, G. S. Grest; J. Chem. Phys., **92** (1990) 5057. (2) Kim, C. et al., Macromolecules **53** (2020) 4121-4125. (3) Yoshida, S. et al., Adv. Funct. Mater. **27** (2017), 1701670

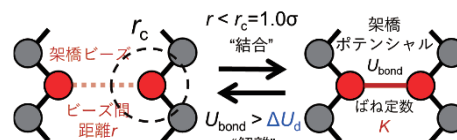


Fig. 1. 今回作製した動的架橋エラストマーの粗視化モデル

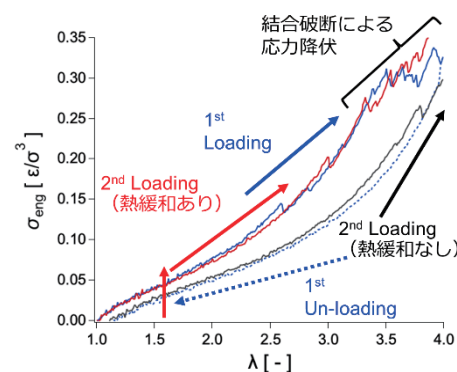


図 2. 伸長圧縮変形計算により得られた応力伸長比曲線(青実線・点線)と、その後熱緩和あり(赤線)・なし(黒線)の条件下の二回目伸長に伴う応力伸長比曲線 ($K = 100 \text{ } \epsilon / \sigma^2$, $\Delta U_d = 20 \epsilon$)

ソフトマターの超音速すべり摩擦

(東大院農学生命) 山口 哲生

【はじめに】

すべり摩擦は、二つの物体が互いに接触し、すべることによって生じる力学現象である。これまで、クーロン-アモントン則がよく成り立つことが知られていたが、最近、それが破れる結果がさまざまな系で報告されている。とくに、摩擦係数のすべり速度依存性は、ダイナミクスを左右する重要な特性であるため、近年を集めている。

しかしながら、摩擦実験で設定されるすべり速度は小さく、大きな速度域での研究はほとんど行われていない。とくに、慣性の効果が現れる超音速領域（より正確にはすべり速度が物体の S 波速度を超える領域）において、我々が知る限り知見は全く得られていなかった。

そこで本研究では、超音速領域におけるすべり摩擦現象の理解を目的として、すべり摩擦実験を行った。その際、超音速条件を実現することが大前提となる。そのため、弾性波速度が極めて小さなソフトマターである、シリコンゲルを用いることにした。また、弾性接触理論を拡張することにより摩擦現象を記述する理論を開発し、実験との比較を行った (1)。

【結果と考察】

図 1 に、摩擦実験装置の概略図を示した。摩擦させる二物体のうちの片方であるゲル (S 波速度 $V_S = 15.2\text{m/s}$) からなる円柱を一定の外周速度 ($V = 0.1 - 19.1\text{m/s}$) で回転させ、もう片方の物体であるアルミ半円柱と摩擦接触させた。そのときの摩擦係数をロードセルで計測するとともに、側面から高速度カメラを用いて変形挙動を観察した。

図 2 に、摩擦係数の速度依存性に関する実験結果を示した。すべり速度が弾性波速度を超えると摩擦係数が急激に増大し、最終的にゲルが破壊することが分かった。また、ゲルの変形状態を可視化したところ、亜音速領域 ($V < V_S$) から超音速領域 ($V > V_S$) に移行するときに、質的に変化する様子が観察された。

本研究では、さらに、一定すべり速度の定常状態における集中力と変形との関係である Green 関数を求めることで、

圧力分布や表面変位分布の解析解を得た。その結果、Green 関数の形が弾性波速度において遷移することに伴い、圧力分布や表面変位分布も弾性波速度を超える際に転移的に振る舞うことが分かった。

この解析結果は、実験とよく整合している。

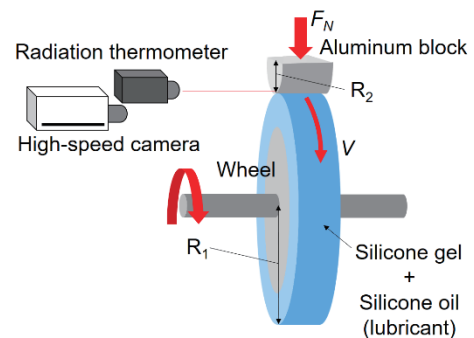


図 1：摩擦実験装置の概略図。

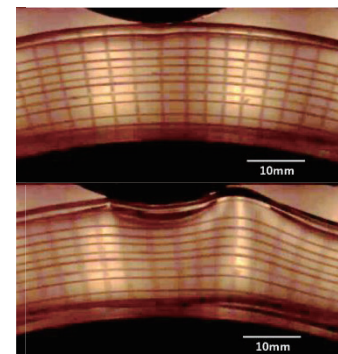
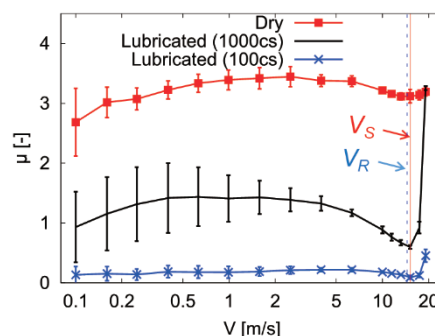


図 2：（左）摩擦係数のすべり速度依存性、（右）亜音速領域（上）および超音速領域（下）におけるゲルの変形の様子。

【参考文献】

(1) T. Yashiki, T. Morita, Y. Sawae, T. Yamaguchi, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 238001 (2020).

壁に吹き付けられた泡沫からの液体ピンチオフ

(都立大物理) 谷 茉莉

【はじめに】

液体中に多数の気泡が押し込められた状態を泡沫 (foam) と呼ぶ(1, 2). 例えば, 生クリームやカップチーノなどの食品, シェービングフォームや石鹸・洗剤などの日用品, さらには消火用の泡まで, 我々は日常生活の中で様々な泡沫を利用している. 生物の中にもまた, 泡沫状に卵を産むものや, 泡沫の中で生活するものがある. このように泡沫は我々に身近であり, また, 構成要素は流体のみであるにも関わらず, 物理的には非常に複雑な系となっている. 近年の研究成果により, 泡沫の液体分率に強く依存し, 液体分率の高い wet な泡沫は液体的に振る舞うのに対し, 液体分率の低い dry な泡沫は弾性的な挙動を見せることがわかっている(1-3). しかし, 泡沫の流動や外力に対する変形などの泡沫のマクロな挙動に対しては, その物理的性質の起源の多くが解明されていないのが現状である.

我々は, 重力下における泡沫のマクロな挙動に興味を持ち, 特に, 壁に吹き付けられた泡沫がどのように振る舞うかに着目して研究を行った(4). 吹き付けられた泡沫が壁に留まるか否かや, 泡沫が溶液を保持できるか否かは, 洗浄効果の観点からも興味深い. しかし, この現象には溶液の粘性や液体分率, 気泡サイズ, 泡沫サイズ, 界面活性剤の種類など様々な要素が関係している可能性があり, 現象を特徴付ける物理量やその物理的メカニズムは明らかになっていなかった.

【結果と考察】

我々は, 少量の泡沫を気泡が一層になるようにセルに閉じ込め, 泡沫の滴の重力下での振る舞いを調べた. セルの厚みや液体分率, 泡沫滴の面積, 実効重力を変化させた実験により, 泡沫滴が一体のまま下降する場合に加え, 泡沫滴から液滴がちぎれて糸を引きながら下降する場合があることがわかった. 我々はこれら2つのモードの状態図を作成し, さらに, その境界が液滴のピンチオフの条件式(5)を拡張した式で説明できることを明らかにした. また, 我々がもともと興味があった系, すなわち, 鉛直壁に泡沫滴を接触させた系においても, 2つのモードの境界を同様の条件式で説明できることがわかった(4).

本講演では, 泡沫の物理的な特性と最近の研究背景を概観したのちに, 研究成果(4)について発表する予定である.

【参考文献】

- (1) D. Weaire and S. Hutzler 著, 大塚正久・佐藤英一・北園幸一共訳, 「泡の物理」, 内田老鶴圃, 2004.
- (2) I. Cantat, S. Cohen-Addad, F. Elias *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.
- (3) Y. Furuta, N. Oikawa and R. Kurita, *Sci. Rep.* **6**, 37506 (2016).
- (4) M. Tani and R. Kurita, *Soft Matter* **18** (2022), 2277.
- (5) T. Tate Esq., The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **27**, 176 (1864).

ダブルエマルションの柔らかさが Migration 挙動に与える影響

(神戸大学大学院工学研究科) 日出間るり, 佐々木翔吾, 鈴木洋

【はじめに】

粒子を円管に流すと、粒子に、円管壁面からの浮力と、円管内の速度分布に由来する円管中央から壁面に押し戻そうとする力がかかる。そして、粒子は、これらの力が釣りあった平衡位置に到達する。この平衡位置は、半径 R [m]の円管の場合は $0.6R$ 程度になることが知られている⁽¹⁾。粒子が流動中に流動場で平衡位置に達する現象 (Migration) は、化学プロセスにおける粒子の精製分離、細胞診断などに応用が可能であるため、近年、さかんに研究されており、円管、矩形管、マイクロ流路中での粒子の挙動が調べられている。しかしながら、ポリスチレン粒子など堅い粒子の Migration 挙動を、流動場のレイノルズ数 (Re [-]) が比較的小さい条件で調べた研究が主であり、柔らかい粒子の Migration 挙動を粒子の弾性率を考慮して、高い Re の範囲で系統的に調べた研究は少ない。柔らかい粒子は、流動中に変形することがあり、これが Migration 挙動に影響しうる。そこで本研究は、柔らかい粒子のモデルとして、二重構造のエマルションであるダブルエマルション (DE) を用い、DE の円管中での Migration 挙動を調べる。DE の弾性率は、DE の粒子径制御により変化させることができる。また流動場の Re を変化させ、DE の変形が Migration 挙動に与える影響を調べる。

【結果と考察】

マイクロ流体デバイスを用いて、粒径が 78.1 , 85.5 , $95.5\mu\text{m}$ の DE をそれぞれ生成した⁽²⁾。DE の弾性率は、伸長流動場を生成可能な十字型マイクロ流路を用いて測定した。DE を直径 1mm の円管に流し、円管中で安定する位置を調べ、ヒストグラムとして定量化した。円管の入口からの距離、円管内の Re を変化させた場合に、ヒストグラムが変化する様子を調べた。さらに、ポリスチレン粒子も流し、粒子の堅さ、柔らかさが Migration 挙動に与える影響を調べた。Migration 挙動を観察すると、円管の入口から円管内への距離が長くなるほど、粒子位置のヒストグラムはシャープになり、粒子が平衡位置に達していることが確認された。また、粒径が $78.1\mu\text{m}$ の DE のヒストグラムから粒子の平衡位置を調べると、 Re を $100\sim 1000$ と変化させたとき、 $Re\sim 400$ までは $0.8R$ 付近にあった平衡位置が、しだいに $0.6R$ 付近に遷移した。粒径が $85.5\mu\text{m}$ や $95.5\mu\text{m}$ の DE では、平衡位置が遷移する Re はより小さい方にシフトした。流動中の粒子に起因する揺らぎが平衡位置を変化させるという先行研究⁽¹⁾からの示唆があることから、粒径が大きく変形しやすい DE では、粒子に起因する揺らぎが大きくなって比較的小さい Re で遷移が生じたのではないかと予想される。これを検討するため、ポリスチレン粒子の場合について調べると、平衡位置はほぼ変わらなかったが、平衡位置の遷移が見られる Re がより高い方にシフトしていた。様々な DE やポリスチレン粒子を比較することで、粒子の堅さ柔らかさが粒子の揺らぎに影響を与え、Migration 挙動を変化させることが示唆された。本研究の一部は JST 創発的研究支援事業 JPMJFR2030 の支援を受けたものである。

【参考文献】

- (1) Nakayama, S. et al., *J. Fluid Mech.*, 871, 952 (2019).
- (2) Hidema, R. et al., *AIP Advances*, 11, 065219 (2021).

回転する弾性リボンの変形と圧縮による形態転移

(九大院理) 榎 航平, 萩原 宙, 前多 裕介

【はじめに】

弾性体の変形はその幾何学的形状によるところが大きく、形状によって変形や運動に違いがあることが知られている。特に、リボン状の弾性体に関する研究は近年急速な発展を遂げており、リボン状の弾性体は、生き物の羽やひれ、衣服のベルトなど、身の回りに多く存在している。これまでに我々は、回転により弾性リボンが変形するシンプルな系（弾性バブル, 図 1(a)) を用いて、リボンの長さや幅によって弾性バブルの曲げ状態（図 1(a)) やねじれ状態（図 1(b)) といわれる形態が現れることを見出している。一方で、回転するリボンが力学的拘束にさらされたときもまた、弾性体に特有の形状転移を示すと考えられる。そこで本研究では、この弾性バブルの形態変化の外力依存性に注目し、回転する弾性バブルを回転軸方向に圧縮した際に起こる形態変化について調べた。

【結果と考察】

回転するリボンの下端を鉛直方向に速度 v で押し上げ、弾性バブルを圧縮する装置を構築し、上端と下端の長さ L を系統的に変化させる実験系を構築した(図 1(a))。回転速度を上げるにつれ、リボンは角度 θ だけねじれを発生した。このねじれはある角速度を超えて圧縮すると極端に大きくなり、曲げ状態からねじれ状態に転移した(side view, 図 1(b); top view, 図 1(c))。また、上端付近まで圧縮したのちに圧縮をやめると、曲げ状態においてはねじれ角 θ は小さくなり、圧縮前と同じ程度まで戻った。一方でねじれ状態においてはねじれ角 θ は大きいままであり、ねじれ状態から曲げ状態への転移は見られなかった(図 1(d))。この結果はねじれによる形態変化の不可逆性を示すものであり、本発表ではその力学的メカニズムを考察する。

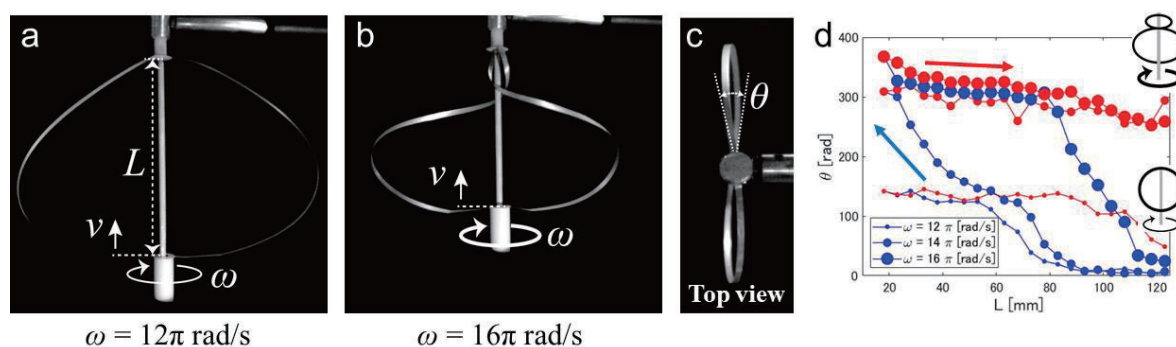


図 1. 角速度 ω で回転する弾性バブルの(a)曲げ状態と(b)ねじれ状態。(c)弾性バブルを上から見たときのリボン上端と下端のねじれ角 θ 。(d)回転軸の長さ L の変化に対するねじれ角 θ 。青線が圧縮過程、赤線が圧縮の後の伸長過程を示している。

【参考文献】

- (1) 萩原宙, 回転に伴う弾性リボンの変形とダイナミクス (修士論文)
- (2) T. G. Sano, H. Wada, Twist-induced Snapping in a Bent Elastic Rod and Ribbon, *Phys. Rev. Lett.*, **122** 114301

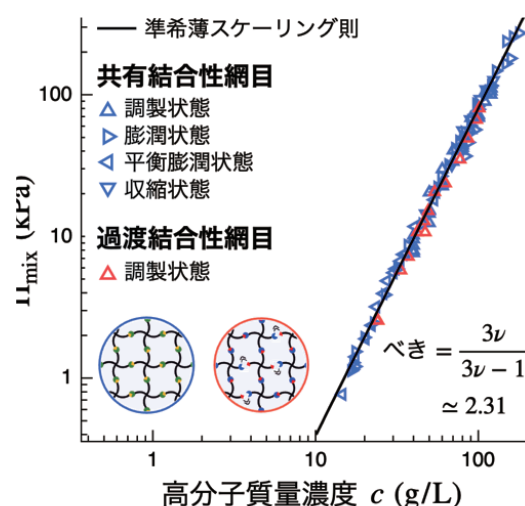
ゲルとスライムにおける浸透圧の普遍法則

(東大院工) 安田 傑、作道 直幸、片島 拓弥、酒井 崇匡

【はじめに】 本研究では「高分子ゲルとスライムにおける浸透圧の支配法則は何か」という問題に取り組んだ。高分子ゲルとスライムとは、それぞれ共有結合性および過渡結合性の高分子網目が大量の溶媒を含んで膨潤したソフトマターである。

浸透圧は、物質の種類によらない束一的性質の一種である。希薄な溶液では、浸透圧はモル濃度と絶対温度に正比例し、van 't Hoff 則としてよく知られている。しかし、理想気体の状態方程式と同様に、van 't Hoff 則は理想溶液に対してのみ厳密である。一般に、現実の溶液では濃度の増加に伴い、溶質の個性を反映した van 't Hoff 則からのずれが現れる。ところが、良溶媒中の直鎖高分子溶液では、高分子鎖が非常に長いことに起因し、希薄から準希薄の濃度領域で、浸透圧が高分子鎖と溶媒のミクロな詳細に依存しない普遍的なスケーリング関数に従うことが知られている[1]。ここで、準希薄とは、高分子鎖の集団が相互に重なり合うが、鎖自身の体積は無視できる濃度である。特に、準希薄の直鎖高分子溶液の浸透圧は「準希薄スケーリング則」と呼ばれる高分子濃度の $3\nu/(3\nu-1) \approx 2.31$ 乗のべき則に従う。ここで、 $\nu \approx 0.588$ は自己排除ランダムウォークの臨界指数である[2]。

【結果と考察】 均一で制御可能な網目構造を持つ高分子ゲルおよびスライムの網目構造パラメータ（分子量・高分子濃度・結合率）を系統的に制御し、各状態（調製・膨潤・収縮状態）における浸透圧を測定した。得られた浸透圧から弾性の寄与を差し引いた結果を Π_{mix} とし、 Π_{mix} の高分子濃度依存性をプロットした結果を図 1 に示す。この結果から、準希薄スケーリング則が共有結合性および過渡結合性の高分子網目の Π_{mix} を支配する普遍法則であることが明らかになった[3]。更に、準希薄スケーリング則の Π_{mix} と弾性の寄与のつり合いから、共有結合性網目の平衡膨潤を定量的に予測可能であり、従来の Flory-Huggins 理論[4]および de Gennes の c^* 定理[5]による予測よりも優れることを実証した。



【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] T. Yasuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **125**, 267801 (2020); N. Sakumichi, T. Yasuda, and T. Sakai, *submitted* [to appear at arXiv]; T. Yasuda *et al.*, *to be submitted*.
- [4] P. J. Flory, J. Chem. Phys. **10**, 51 (1942); M. Huggins, J. Phys. Chem. **46**, 151 (1942).
- [5] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979).

高分子ゲル弾性における網目トポロジーと負のエネルギー弾性

(東大工) 大友 元奎、作道 直幸、片島 拓弥、酒井 崇匡 (山口大理) 藤井 健太

【はじめに】 ゴムや高分子ゲルは、三次元状の高分子網目構造からなり、柔らかくよく伸びるという特徴を有する (ゴム状弾性)。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。これまでに、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及び制御が困難な鎖の絡み合いのトポロジーも弾性に寄与し、理論の妥当性を実験的に検証することは困難であった。一方、溶媒で希釈された高分子網目である高分子ゲルは、鎖の絡み合いの影響を受けにくいいため、高分子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、高分子ゲルの線形弾性に古典ゴム弾性理論を素朴に適用すると、実験結果に矛盾した解釈を与えることが報告された [1]。その原因は、最近発見された高分子ゲルの弾性 (ゲル弾性) に特有の、溶媒由来の「負のエネルギー弾性 G_E 」に由来することが明らかとなった [2,3]。

本研究では、負のエネルギー弾性の存在を前提として、「網目トポロジーのみが異なる高分子ゲル」と「溶媒のみが異なる高分子ゲル」におけるゲル弾性の比較を行うことで、ゲル弾性の支配法則を明らかにした。

【結果と考察】 (i) 網目構造パラメータ (架橋点間分子量・高分子濃度・結合率) を系統的に制御した三分岐ハイドロゲルと (ii) 網目構造パラメータ (高分子濃度・結合率) を系統的に変調した四分岐イオンゲルを作製した。得られた試料に対して、動的粘弾性測定による平衡剪断弾性率の温度依存性の評価を行い、先行研究 [2] で用いた四分岐ハイドロゲルの結果と比較した。その結果、ゲル弾性は以下の式 (1) で記述できることが明らかになった。

$$G = G_S + G_E \approx 2.4 \zeta(\text{topology}) n k_B (T - T_E) \quad (1)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数であり、 ζn は Bethe 近似で計算された弾性的有効な部分鎖数密度と架橋点密度の差である。 n はプリカーサーの数密度であり、 ζ は網目のトポロジーのみで決まる。エントロピー弾性の実験値 G_S はファントムネットワークモデルの理論値 $G_{ph} = \zeta(\text{topology}) n k_B T$ の 2.4 倍という結果が得られ、エントロピー弾性は溶媒の種類に依存せず、網目トポロジーのみで決まることが明らかになった (図 1)。発表では、溶媒 (水およびイオン液体) の違いと負のエネルギー弾性の関係について議論し、高分子ゲル弾性の支配法則 [式 (1)] を検討する。

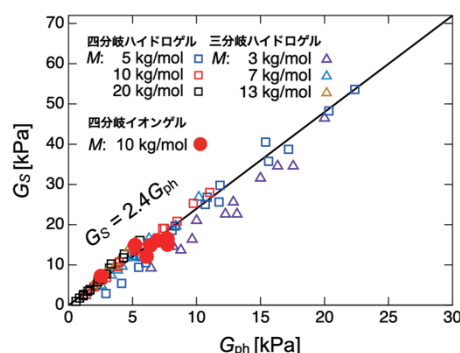


図 1 G_S と G_{ph} の関係

【参考文献】

- [1] N. Sakumichi, Y. Yoshikawa, and T. Sakai, *Polymer J.* **53**, 1293 (2021).
- [2] Y. Yoshikawa, *et al.*, *Phys. Rev. X* **11**, 011045 (2021).
- [3] T. Fujiyabu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 237801 (2021).

イオンガラスの Johari-Goldstein 緩和に関する数値シミュレーション

(京都大学理学研究科) 荒木 武昭

(東北大学理学研究科) 齋藤 真器名

【はじめに】

Johari-Goldstein 緩和は過冷却液体やガラスで起こる副緩和の 1 つであり、より遅い構造緩和 (α 緩和) の前駆現象でガラス転移に本質的な緩和と考えられている。ガラス転移温度以下でのわずかな緩和や衝撃強度などに関係すると考えられているが、実験、数値シミュレーションとも観測が難しく、その物理的機構はあまり理解されていない。齋藤らは、分子レベルの空間スケールで数 100nsec のダイナミクスを観測できるガンマ線準弾性散乱装置を開発し、様々なガラス形成物質に関する Johari-Goldstein 緩和の振る舞いを調べてきた。様々な実験や分子動力学シミュレーションでよく調べられてきたイオンガラス $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)_{1.4}$ に着目すると、(1) 中間散乱関数からとめた JG 緩和は stretched exponential 関数で記述され、その指数が 0.43 程度であること、(2) ガラス転移点以下での力学的な緩和が波数 $2.9 \text{ \AA}^{-1}$ における Johari-Goldstein 緩和に起因すること、(3) ガラス転移点近傍で Johari-Goldstein 緩和の緩和時間の波数依存性が $q^{-3.6}$ に比例すること、が分かった。本研究では、その実験結果を再現し物理的機構の理解を深めるべく、全原子分子動力学シミュレーションを行った。

【結果と考察】

図 1 はガラス転移温度 (333K) よりわずかに低温 330K における系のスナップショットである。12 マイクロ秒までの数値計算を行い、中間散乱関数や応力緩和等を解析したところ、上記(1)~(3)の振る舞いを再現することができた。詳細に解析したところ、ガラス転移温度以下でも、数Å以上ジャンプ運動するイオンが存在することが分かった。そうしたイオンが支える応力は、ジャンプ運動していないものと比べ大きく緩和している。ジャンプ運動していない粒子は動かないわけではなく、JG 緩和の時間(約 $6 \mu\text{s}$)で 1Å 程度の変位の協同運動を示すことも分かった。協同運動するイオンはクラスターを形成し、そのクラスターのサイズは JG 緩和時間で、程まで成長する。さらなる解析により、こうしたジャンプ運動しないイオン群の運動はジャンプ運動したイオンによって引き起こされるものと考えられる。発表では実験結果とともに数値計算で得られたより詳細な結果について考察を行う。

※この研究は JST CREST (JPMJCR2095)の支援のもと行ないました。

【参考文献】

- (1) G. P. Johari and M. Goldstein, J. Chem. Phys. **53**, 2327 (1970).
- (2) M. Saito, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 1157705 (2012); Phys. Rev. E **105**, L012605 (2022).

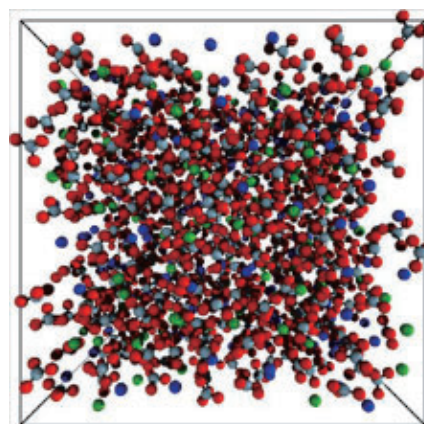


Fig. 1 イオンガラス CKN の 330K におけるスナップショット。赤粒子は O 原子、灰は N、青は K、緑は Ca を表す。

ガラスの断続的な脱ガラス化とその回避

(京都大学理学研究科物理学・宇宙物理学専攻) 柳島 大輝

【はじめに】 ガラスとは液体のような乱雑な構造をもつ固体である。非平衡系であるため時間が経つにつれ徐々に内部構造が変化していくことが知られている。これを「エイジング」という。ガラス形成能が低い系では局所的に結晶化も起こり（脱硝、脱ガラス化）、均一かつ乱雑な構造が失われ構造的特性が変化することが知られている。透明性や溶解性が失われることもあり、メカニズム解明が急務とされている。本研究ではブラウン動力学法シミュレーションを用いて（１）急冷した準剛体球系ガラスの断続的結晶化現象の引き金となる局所構造や物理メカニズムの検証（２）（１）の知見を活かした脱ガラス化に耐性がある超安定ガラス系の構築と（３）この特殊なガラス相を結晶の層に隣接させたときの結晶化挙動の検証を行った。

【結果と考察】 体積分率の高い系では「雪崩」のような断続的粒子運動を経て結晶が成長していくことが知られていたが[1]、その引き金となる因子は不明であった。各イベントでの構造変化を精査することにより「雪崩」の引き金となる *initiator* 粒子は結晶的秩序が低く局所密度が低い領域から発現することが分かった[2]。更に力鎖構造が断続的挙動を生み出していることも明らかになった。

Initiator が局所的に低密度な領域から発現することを踏まえ、人為的に密度不均一性を取り除くアルゴリズムを構築して安定性に優れたガラス相の形成も試みた。ボロノイ分割と各粒子の直径の微細な調整により密度場が均一な *uniform glass* を作成することに成功した[3]。本来は同じ粒径分布・温度・圧力ではエイジングが見られるが、*uniform glass* では脱ガラス化がまったく見えなかった。力鎖構造を検証したところ、各粒子の力鎖ネットワークとの繋がりが非常に均一になっており、構造の脆弱性となりうる構造が排除された「機械的均一性」という新しい概念による優れた安定性が確認できた。

ではこの *uniform glass* を結晶層に隣接させるとどうなるか。これは物理蒸着で作成した膜の表面からの脱ガラス化等に似ていると思われる。結晶の熱力学的安定性とガラス相の機械的安定性が作用して、境界に構造的不均一性が局在する特殊な状況が発生した。これにより[2]で検証したものととは起源が異なる「雪崩」の励起が見られた。新しい非古典結晶化経路として更なる検証が必要である。

【参考文献】

- [1] E. Sanz *et al.*, 2014, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **111**, 75-80
- [2] T. Yanagishima, J. Russo, H. Tanaka, 2017, *Nat. Commun.*, **8**, 15954
- [3] T. Yanagishima, J. Russo, H. Tanaka, 2021, *Phys. Rev. Lett.*, **127**, 215501

Hyperuniformity near jamming transition over a wide range of bidispersity

(Nagoya University) Duc Dam T.

The jammed particles system is known to be hyperuniform, characterized by an anomalous long-range suppression of fluctuations with the structure factor $S(q) \sim q^\alpha$ where α is a positive hyperuniform exponent. For jamming systems, the value of α has been univocally believed to be equal to 1 irrespective of dimensions. However, a recent study casts doubt on this dimensionally independent characteristics and claims that $\alpha \approx 0.7$ for two-dimensional jamming systems, a value that is noticeably smaller than 1 [1].

The goal of our study is twofold. Firstly, by generalizing the framework recently introduced for three-dimensional monodisperse jammed systems [2], we aim to evaluate the exponent α for two-dimensional systems with unprecedented precisions and to confirm the conclusion made by Matsuyama et al. [1]. Secondly, we evaluate the exponent α as the measure of degree of disordered hyperuniformity in the generated jammed configurations of two-dimensional equimolar binary mixture with a wide range of size disparity, spanning a wide range of ordering.

In their work, Rissone et al. introduced the jammed packings' representation with respect to contact points [2]. Despite its success in probing the large-scale fluctuations, their method is applicable only to monodisperse systems. We generalize their theory of contact-based representation for binary systems in two dimensions with fictive particles of well-tuned diameter locating at the contact points. As a result, the structure factor measured in the new representation exhibits hyperuniformity with $S(q) \sim q^{0.7}$ up to much larger length scale. More importantly, while we observe $\alpha \approx 0.7$ only over an intermediate range of size ratio in the original representation, α robustly stays constant around this value for all size ratio, except the singular point of monodisperse system, in the contact-based representation. Thus, not only our results conclusive affirm that α is rather close to $2/3$ than to 1 for two-dimensional disordered jamming, consistent with the description within mean-field theory, we also show that at the densities close enough to the jamming transition criticality density, hyperuniform would prevail over an extremely wide range of size ratio, excluding only the monodisperse system as a singular point.

【参考文献】

- [1] Matsuyama, Hiromichi, et al. "Geometrical properties of mechanically annealed systems near the jamming transition." *The European Physical Journal E* 44.11 (2021): 1-11.
- [2] Rissone, Paolo, Eric I. Corwin, and Giorgio Parisi. "Long-range anomalous decay of the correlation in jammed packings." *Physical Review Letters* 127.3 (2021): 038001.

ジャミング転移点近傍における非線形粘弾性の統一的理解

(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ほどの比較的大きなサイズの粒子を充填させると、ジャミング転移点 ϕ_J において系は剛性を獲得する。このような系に周波数 ω で駆動される周期的な剪断歪みを繰り返し与える。剪断歪みの振幅 γ_0 が小さい場合、 ϕ_J 近傍において、系の弾性率 G が $\omega^{0.5}$ に比例する、冪的な周波数応答が見られることが平均場理論で予測されている(1,2)。一方、周波数 ω が小さい場合、 ϕ_J 近傍において、振幅 γ_0 がある大きさ γ_s 以上になると、弾性率 G が $\gamma_0^{-0.5}$ に比例する非線形な振る舞いを示す(3)。これはソフトニングと呼ばれる。冪的な周波数応答とソフトニングはどちらも ϕ_J 近傍で見られ、冪指数が 0.5 になるという共通点がある。しかし、両者は独立で研究がなされることが多く、統一的な理解は得られていない。本研究の目的は ϕ_J 近傍における周波数応答と歪みの大きさに対する応答を統一的に理解することである。

【結果と考察】

本研究では熱運動のない多粒子系に対し、振幅 γ_0 、周波数 ω によって駆動される周期的な剪断歪み $\gamma(t)$ を繰り返し与える数値計算を行った。まず、 γ_0 を系統的に変化させ、系の弾性率 G の周波数 ω 依存性を測定した。今回の数値計算の結果、 γ_0 が非常に小さい場合には、 G が $G \propto \omega^{0.4}$ で振る舞うことを発見した(図 1(a))。これは先行研究(1)とは異なる結果である。一方、この冪指数 0.4 は粒子間結合のランダムな破断を考慮した先行研究(2)で観測されている。ゆえに、本研究の結果は、平均場理論(1)では考慮されていない、剪断歪みを与えることで生じる局所的な粒子間結合破断を反映したものであると推察する。また、 γ_0 がある振幅 γ^* より大きくなると、 G の ω に対する冪指数は 0.4 から増加することを見出した(図 1(a))。さらに、 γ^* がソフトニングのオンセットである γ_s と同程度であることを明らかにした。従って、 ω に対する冪指数の変化がソフトニングによって引き起こされると考えられる。次に、 ω を系統的に変化させ、 G の振幅 γ_0 依存性を測定した。 $\gamma_0 > \gamma_s$ では、 G が γ_0 の冪乗で減衰するソフトニングの振る舞いが見られたが、その冪指数は ω の増加に伴い、 -0.5 から増加することを見出した(図 1(b))。従って、ソフトニングの冪指数が周波数に依存することがわかる。以上より、冪的な周波数応答とソフトニングには密接な関係があると考えられる。

本講演では、 ϕ_J 近傍における剪断歪みの周波数・大きさに対する応答の詳細について議論する予定である。

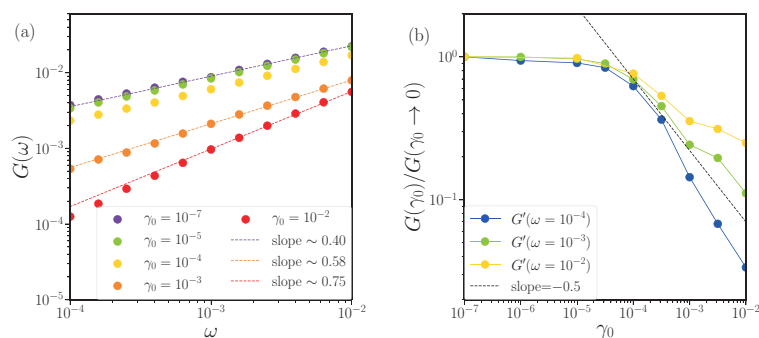


図 1 (a) 振幅 γ_0 を系統的に変化させた場合における弾性率 G の周波数 ω 依存性。 (b) 周波数 ω を系統的に変化させた場合における弾性率 G の振幅 γ_0 依存性。

【参考文献】

- (1) B. P. Tighe, Phys. Rev. Lett. **107**, 158303 (2011).
- (2) M. G. Yucht, et al., Soft Matter **9**, 7000 (2013).
- (3) M. Otsuki and H. Hayakawa, Phys. Rev. E **90**, 042202 (2014).

ジャミング系のマイクロレオロジーの理論的検討

(東京大学総合文化研究科) 原雄介, 水野英如, 池田昌司

【はじめに】

マイクロレオロジーは、コロイド分散系やエマルジョンなどのソフトマターの力学特性を計測する技術の一つである。この技術では、測定対象に挿入したプローブ粒子に局所的な外力を加えた際の応答変位から、動的弾性率を測定する。巨視的な変形を与えるマクロレオロジーによる測定が適用できない環境でも、力学特性の評価が可能という点でマイクロレオロジーは有用である。

エマルジョンに代表される粒子の混み合い系 (ジャミング系) の力学特性の評価という観点では、これまで主として伝統的なマクロレオロジーが検討されており [1]、理論的にも臨界点近傍でのスケーリング則などの理解が進んでいる [2]。一方で近年、細胞内などの特異なジャミング系において、マイクロレオロジーが適用され始めている。

しかし、マイクロレオロジーとマクロレオロジーが同じ結果を与えるかは、十分研究されていないのが現状である。特に、近年の理論的な研究により、ジャミング系では、巨視的な構成則がミクロスケールでは有効性を失うことが明らかになっている [3]。このことから、両者の関係は極めて非自明であると考えた。そこで本研究では、ジャミング系における異なるレオロジー測定の関係性を、理論・数値的に研究した。

【結果と考察】

まず、線形応答理論に基づいてマイクロレオロジーによる動的弾性率を定式化した。この定式化を、標準的なジャミング系のモデルである調和粒子系に適用し、様々な圧力における動的弾性率を求めた。その結果、マイクロレオロジーの動的弾性率は、マクロレオロジーの動的弾性率と同じスケーリング則によく従うことを見出した。そして、このスケーリング則がジャミング系の特異的な緩和モードの存在により説明できることも発見した。発表では、この結果が巨視的な構成則のミクロスケールでの破れとどのように整合するかについても議論する。

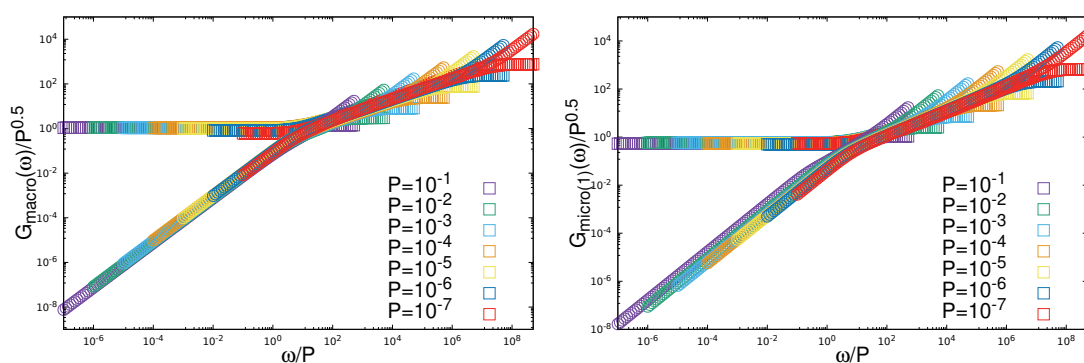


図 1: 圧力によりリスケーリングしたジャミング系の貯蔵弾性率と損失弾性率。マクロレオロジーによる結果 (左) とマイクロレオロジーによる結果 (右) は酷似している。

【参考文献】

- (1) A. J. Liu *et al.*, Physical Review Letters **76** 3017 (1996)
- (2) B. P. Tighe, Physical Review Letters **107** 158303 (2011)
- (3) E. Lerner *et al.*, Soft matter **10** 5085 (2014)

せん断変形下における多分散粒子のダイナミクス

(東大総合文化・先進* 東大理・生物普遍性**) 嶋本 大祐* 柳澤実穂*,**

【はじめに】

不規則に充填された粒子の集団的なふるまいは盛んに研究されてきた。その結果、ジャミング・ガラス転移をはじめ様々な興味深い現象が見出され、分子から岩石まで幅広いスケールの現象の理解が進んだ。過去の研究の多くは、粒子径が単分散あるいは二分散の粒子についてなされてきた。しかし、細胞内の分子や破壊により生じる岩石片など、自然界にみられる粒子は幅広いサイズ分散をもつ。

そこで粒子径が極端に多分散な系のモデルとして、べき分布 $N(r) \propto r^{-2.3}$ の球状粒子を考える。べき分布の粒子は凝集・破壊現象や臨界現象という物理的な過程の結果として生じるだけでなく、特徴的長さスケールが曖昧であること、完全に隙間のない充填を構成可能であること (1) など、多分散性を強く反映した特徴を持つことがわかってきた (2)。本研究では、粒子径がべき分布の系にせん断変形をかけた際の変位や力学応答を調べている。ここでは、周期的せん断下で 1 周期ごとにスナップショットを撮影して粒子の位置を追跡したときの数値的な結果について述べる。

【結果と考察】

平均二乗変位の時間に関するべき乗則 $\langle \Delta r^2 \rangle \propto Dt^\alpha$ (図 1) の解析から、粒子が長時間にわたり遅い異常拡散を示すことが見出された (図 1)。その微視的な描像を、単分散系において知られている α 緩和に対応するクロスオーバー (3) との比較にもとづいてケージ効果の観点から論じる。

さらに、とくに高密度系においてはポテンシャルの形状に依存して粒子径が不均一に分布する偏析が見られる。その起源を、高分子・コロイド混合系における枯渇効果とのアナロジーから論じたい。余裕があれば、このようなダイナミクスと力学特性との関係についても述べたい。

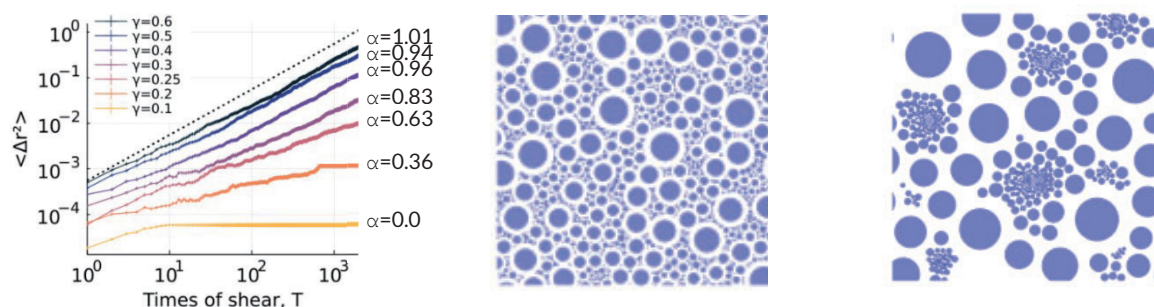


図 1 多分散粒子の平均二乗変位。 図 2 低密度で充填された粒子。 図 3 偏析した粒子。

【参考文献】

- (1) 例えば S. S. Manna and H. J. Herrmann. *J. Phys. A: Math. Gen.* **24**.9 (1991).
- (2) D. Shimamoto and M. Yanagisawa. *preprint arXiv:2205.08111* (2022).
- (3) Marty, G., and Olivier Dauchot. *Phys. Rev. Lett.* **94**.1 (2005).

カイラルアクティブ流体における Hyperuniformity と特異密度相関

(名古屋大学) 黒田裕太, 松山洋道, 川崎猛史, 宮崎州正

【はじめに】

近年、アクティブマターと総称される非平衡系の研究が活発に行われている。特に、アクティブマターの流体的な状態は、アクティブ流体と呼ばれている。非平衡流体の特徴的な性質の一つに、長波長の揺らぎが増大するというものがある。例えば温度勾配下の流体では、長波長の密度揺らぎが増大することは古くから知られている[1]。このことは、平衡流体の揺らぎが臨界点を除いて短距離であることとは対照的である。アクティブ流体でも同様に長波長の揺らぎが発達することがある。アクティブ流体の文脈では粒子数揺らぎで議論することが多く、巨大粒子数揺らぎ(Giant Number Fluctuation: GNF)と呼ばれている[2]。

一方で、いくつかの非平衡系では、粒子配置の無秩序さにも関わらず、長波長の密度揺らぎが異常に抑制されるという、GNF とは全く逆の振る舞いを示すことがある。この現象は Hyperuniformity と呼ばれており、振動剪断歪下のコロイド分散系やジャミング系などで多くの報告がある[3]。数年前に、アクティブ流体においても、構成要素がカイラルな運動を行う二次元カイラルアクティブ流体では、Hyperuniformity が生じることが数値シミュレーションにより報告された[4]。その後、この系における Hyperuniformity の実験的な実現もなされた[5]。しかし、微視的な視点からの理論的な理解が欠けているのが現状である。

【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微視的モデルから出発し、一様な流体状態で有効な揺らぐ流体方程式を構成することで、実際に一様相において Hyperuniformity が生じることを理論的に導くことに成功した。さらに、得られた理論的な表式と数値シミュレーションとの比較も行い、いくつかのパラメータでは定量的にも概ね一致することを確認した。本発表では、まずこの結果について報告する。また、三次元のカイラルアクティブ流体の解析も行ったところ、系の異方性を反映した特異的な密度相関が生じることを発見したので、この理論的な解析および数値シミュレーションによる実証結果も紹介する予定である。

【参考文献】

- [1] J. R. Dorfman *et al.*, Annual Review of Physical Chemistry **45**, 213 (1994)
- [2] S. Ramaswamy *et al.*, Europhysics Letters **62**, 196 (2003)
- [3] S. Torquato, Physics Reports **745**, 1 (2018)
- [4] Q.-L. Lei *et al.*, Science Advances **5**, eaau7423 (2019)
- [5] B. Zhang and A. Snezhko, Phys. Rev. Lett. **128**, 218002 (2002)

アクティブブラウン粒子の最頻経路

(京都大学数理解析研究所) 安田 健人

【はじめに】

鳥・魚・微生物等の個体・集団運動はアクティブマターとして統計力学に調べられてきた。多くの研究において、アクティブマターをマクロな相挙動や統計量で特徴づける試みがなされてきた。しかし、確率的な系では統計量で理解できる典型的な挙動だけでなく、偶然起こるレアイベントも重要となる。このレアイベントの理解のために、我々は1つの自由アクティブブラウン粒子(ABP)が二点間を移動する遷移を考え、その過程を解析した。

【結果と考察】

二次元空間中の ABP は位置 $x(t), y(t)$ と向き $\theta(t)$ で記述され、そのダイナミクスは推進速度と並進及び回転拡散係数を持つランジュバン方程式で与えられる。ABP の遷移は初期状態 x_i, y_i, θ_i と最終状態 x_f, y_f, θ_f および遷移時間 t_f によって定義される。このとき、遷移確率は条件付き確率 $P(x_f, y_f, \theta_f, t_f | x_i, y_i, \theta_i)$ によって与えられるが、この確率が非常に小さいレアイベントに対しても以下の解析が可能である。さて、ランジュバン方程式に対してパス確率分布 $P_p[x(t), y(t), \theta(t)]$ はオンサーガーマクラップ(OM)積分 $O[x(t), y(t), \theta(t)]$ で $\ln P_p \sim -O$ のように記述されるため、その変分原理から二状態間の最頻経路を求めることができる。我々は OM 積分の変分 $\delta O = 0$ から最頻経路 $x(t), y(t), \theta(t)$ が満たすべき極値条件を導き、それが振子の運動方程式と数学的に対応し、楕円積分で書かれる形式解を持つことを示した。形式解のうち、初期および最終状態を満たす最頻経路の候補が複数存在し、境界値問題の非一意性および局所最大(小)の存在が示された。これらの複数の解の OM 積分を直接評価することで(大域的な)最頻経路を求めることができる。特に前方遷移において具体的に最頻経路を求めると、経路の形状は遷移時間の増加に伴って直線、U 字そしてループ形へと非自明に変化することがわかった(図 1)。これらの経路形状は振子の振動によって特徴づけることができ、 x_f と t_f で張られる相図にまとめることができる。また元のランジュバン方程式のランダムな数値計算によっても相図と対応した経路形状が得られる。

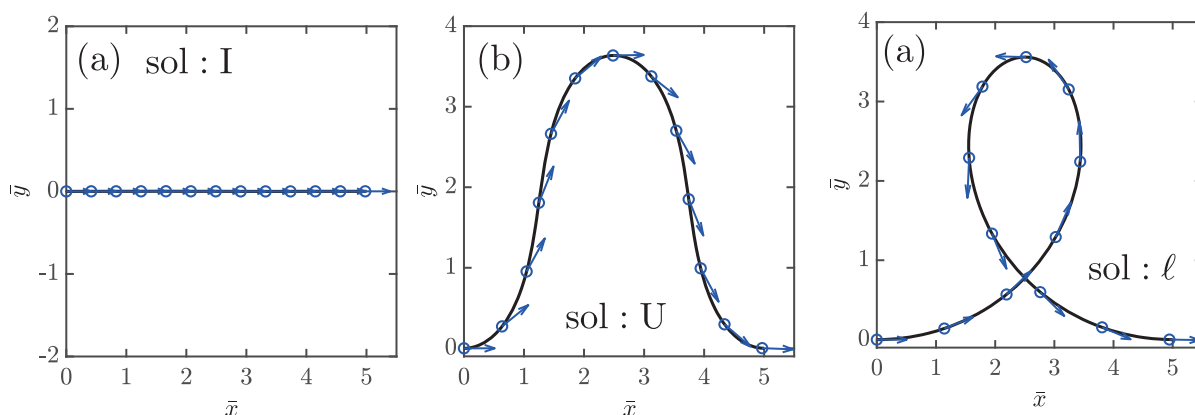


図 1 最頻経路の例

【参考文献】

- (1) K. Yasuda and K. Ishimoto, arXiv:2206.08115 (2022).

粘弾性流体中を泳動するモデル微生物の直接数値計算

(京大工) 小林 巧弥, John J. Molina, 山本 量一

【はじめに】

近年、泳動する微生物に対する研究は、様々な分野で活発に行われ、最も単純な純粘性流体である Newton 流体中を泳動する微生物に対する理解は進んできた。しかし、細菌などの微生物は、非 Newton 特性を示す生体内の複雑流体中を泳動することが多く、Newton 流体中とは異なる挙動を示すことが知られている。例えば、大腸菌は Newton 流体中では直進せず、曲がりくねった軌跡を描くのに対し、複雑流体中では容易に直進し、速く泳動するというような予想外の結果が報告されている^[1]。このような Newton 流体中と複雑流体中でマイクロスイマーの泳動が異なる原因については、未解明である。

【結果と考察】

本研究では、マイクロスイマーのモデルとして Squirmer モデル^[2]を用いて、複雑流体の代表例である粘弾性流体中でのマイクロスイマーの泳動について直接数値計算を用いて調べた。Squirmer の泳動速度は、Newton 流体中では回転双極子の有無に関わらず一定であるのに対し、粘弾性流体中では回転双極子の大きさとともに上昇する。この粘弾性流体中でのみ生じる非自明な泳動速度の上昇のメカニズムを解明するため、固定した Squirmer にかかる力を評価した。その結果、高分子応力の対角成分由来の力が回転双極子の大きさとともに増加していることが確認できた。高分子応力の対角成分由来の力が回転双極子に依存する理由は、回転双極子により、Squirmer の上下にリング状の法線応力差 (図 1(a)) が生じ、Squirmer に沿って流体が押し上げ (下げ) られる Weissenberg 効果 (図 1(b)) が生じているためであることを明らかにした。

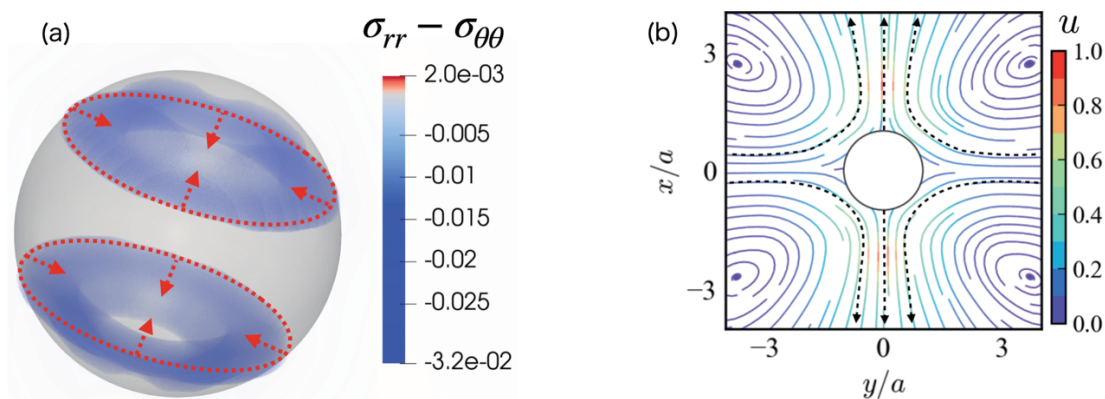


図 1 (a) 回転双極子により生じた法線応力差および中心向きにかかる力。
(b) 流体が Squirmer に沿って押し上げ (下げ) られる Weissenberg 効果。

【参考文献】

- (1) A. E. Patteson *et al.*, *Scientific Reports*, **5**, 15761 (2015)
- (2) M. J. Lighthill, *Commun. Pure Appl. Math.*, **5**, 109 (1952)

筋芽細胞集団が示す位相欠陥と収縮性流れの幾何学的制御

(¹九州大学・理, ²アールト大学・応用物理) 家永 竜¹, 別府 航早², 前多 裕介¹

【はじめに】

筋芽細胞は、多細胞生物の筋形成に重要な幹細胞であるとともに、集団運動により秩序だった配向パターンを形成するアクティブマターである。我々はアクティブマター集団を特定の領域内に封入することで、境界の幾何学的パラメータがアクティブマターの集団運動を制御する幾何学的ルールを明らかにしている[1]。本研究では形態形成や細胞分化を示す幹細胞（筋芽細胞 C2C12）に幾何学的制御の手法を拡張することで、細胞集団の配向パターン形成と組織形成ダイナミクスの基本原理の解明を目的に実験を行った。

【結果と考察】

C2C12 細胞をタイムラプス撮影し、その明視野画像から求めた細胞の配向と速度場の解析を行った。2次元平面基盤上を動く C2C12 細胞が位相欠陥と呼ばれる特徴的な配向パターンを形成し、位相欠陥の周辺では速度場の発散が配向秩序に対応した規則性を示すことを見出した（図1）。次に、位相欠陥に誘起される速度場の構造を明らかにするため、細胞集団の運動を境界形状が定まった領域に制限する微細加工手法を新たに開発した（図2）。円の半径 R と中心間距離 Δ で規定される2つの円を重ね合わせた領域を設計し C2C12 細胞の集団運動を解析したところ、時間とともに負の速度発散で特徴づけられる内向きの速度場が形成され、幾何学的条件 Δ/R によらず円の中心を結ぶ方向に細胞が配向することが分かった。各円の中心付近には $+1/2$ 位相欠陥が局在しており、位相欠陥の配置と負の速度発散は2次元平面基盤上の結果とも一致する（図3）。これらの結果は、幾何学的制御により配置された $+1/2$ 位相欠陥ペアが安定した収縮性流れを誘導することを示している。発表では位相欠陥の幾何学的制御とダイナミクスに注目した定量的解析も示し、筋芽細胞における位相欠陥に駆動される高次形態形成や細胞内ダイナミクスとの関係について議論する。

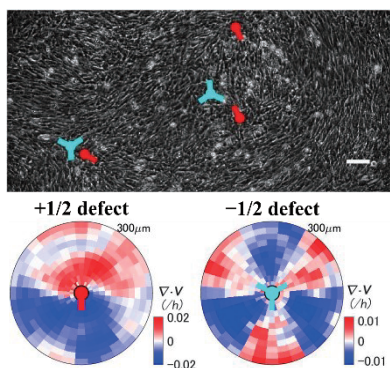


図1：位相欠陥の位置とその周辺における速度発散の平均

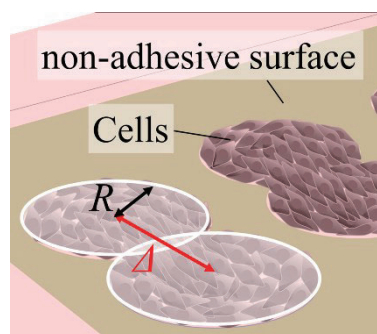


図2：境界外部の細胞接着を阻害することで細胞組織の形状を制御する

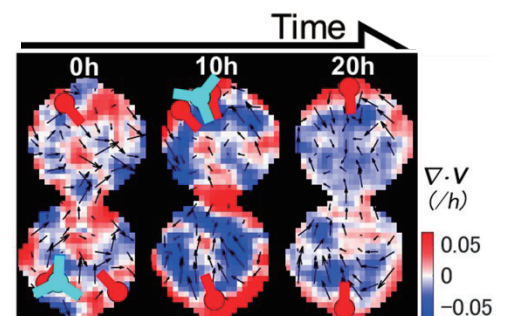


図3：境界内で向かい合わせに形成される $+1/2$ 位相欠陥と速度発散の時間発展

【参考文献】

[1] K. Beppu, Z. Izri, T. Sato, Y. Yamanishi, Y. Sumino, Y.T. Maeda, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **118**, e2107461118 (2021)

生体分子モーターキネシンのエネルギー論とゆらぎによる加速現象

(山口大医、JST さきがけ) 有賀 隆行

【はじめに】

細胞内で小胞を輸送する生体分子モーターであるキネシン (kinesin 1) は、環境の熱揺らぎを利用することで、効率良く一方向性の運動を生み出していると古くから提唱されていた。その運動メカニズムについては1分子観察・操作技術の進歩により詳細に調べられ、現在では環境の熱ゆらぎを利用する運動様式が受け入れられつつある。しかし、生体分子モーターの運動は本質的にミクロな非平衡系であり、その確率的なふるまいのため、そのエネルギー効率についてはあまり調べられていなかった。

【結果と考察】

私たちは、原田佐々等式と呼ばれる非平衡系で成り立つ理論を活用することで、キネシンのエネルギー論を詳細に調べた[1]。1分子のキネシンに任意の外力を与えられる光ピンセット装置を開発し、キネシンの速度ゆらぎと応答（微小な外力を加えた際の速度変化）を測定することで、その両者の差から散逸を定量した。さらに数理モデルを用いたシミュレーションと理論解析を通じて、キネシンは入力された化学的自由エネルギーの多くを荷物の輸送には利用せずに、分子内部で散逸していることを明らかにした。この結果は、キネシンが予想外にも非効率的であることを示唆している。

一方、私たちは、生きた細胞内に埋め込んだプローブ粒子のゆらぎと応答を測定したところ、細胞内では従来知られていた熱ゆらぎ（ブラウン運動）だけでなく、細胞自身がエネルギーを消費することで「非熱的なゆらぎ」を積極的に生み出していることを定量的に明らかにした[2]。これらの結果から、何億年もかけて細胞内での荷物輸送に進化してきたキネシンは、おそらくこれまで行ってきた *in vitro* の実験条件とは異なり、非熱的にゆらぐ細胞内環境に最適化されているだろうと仮説を立てた。

細胞内で見られる非熱的なゆらぎがキネシンの運動に与える影響を調べるため、そのゆらぎを模した外力の変動を人工的に創り出し、1分子のキネシンに加えながら運動を計測した[3]。その結果、外力のゆらぎによって（特に高負荷下で）キネシンが加速する現象を見出した。この加速現象は数理モデルでも再現でき、さらにそのモデルの背景にある理論の普遍性から、このような加速現象が一般の生体分子機械でも起こりうることを示唆された。

本研究会では、キネシンの非平衡エネルギー論と非熱的なゆらぎの効果に関する私たちの最近の成果を紹介しつつ、生体分子が細胞内のアクティブにゆらぐ環境にどのように適応しているかを議論したい。

【参考文献】

- [1] Ariga et al. *Phys. Rev. Lett.* **121**, 218101 (2018)
- [2] Nishizawa et al. *Sci. Adv.* **3**, e1700318 (2017)
- [3] Ariga et al. *Phys. Rev. Lett.*, **127**, 178101 (2021)

濃厚バクテリア懸濁液の非平衡レオロジー

杉野裕次郎¹、江端宏之¹、曾和義幸²、水野大介¹

1. 九大院理, 2. 法政大生命科

【はじめに】

nm~ μm の大きさを持つコロイド粒子は、充填率の上昇と共に粘性率や緩和時間が発散し、液体からガラス状態に転移する。一方で、個々のコロイドに非平衡駆動力が加わった場合、緩和時間が減少することが近年理論やシミュレーションによって予測されている [1]。そこで本研究では、非平衡駆動力が制御された濃厚コロイド懸濁液を確立し、揺らぎとレオロジーを計測することで、アクティブな力がレオロジー特性に与える影響を実験的に明らかにすることが目的である。

直進運動するバクテリアをアクティブなモデルコロイドとして本研究で用いた。また、運動性を遺伝的に失活させたバクテリア懸濁液とレオロジーの比較を行うことで非平衡駆動力の影響を調べた。さらに濃厚バクテリア懸濁液を、新たに構築した物質供給を行う透析デバイスに封入することで数時間に及ぶ駆動力の持続に成功した。これらバクテリア懸濁液についてマイクロレオロジー計測を行い、揺らぎや複素ずり弾性率、ストークス粘性率を求めた。

【結果と考察】

最密充填に対する試料密度 $\phi/\phi_{\text{pellet}} \sim 0.72$ における複素ずり弾性率を図1に示す。1 Hz 以下の貯蔵弾性率がアクティブな力駆動によって減少し、周波数 0.5 乗の冪則が観測された。他にも顕微鏡画像解析などを基に、非平衡駆動力が混み合い系のレオロジーに与える影響について議論する。

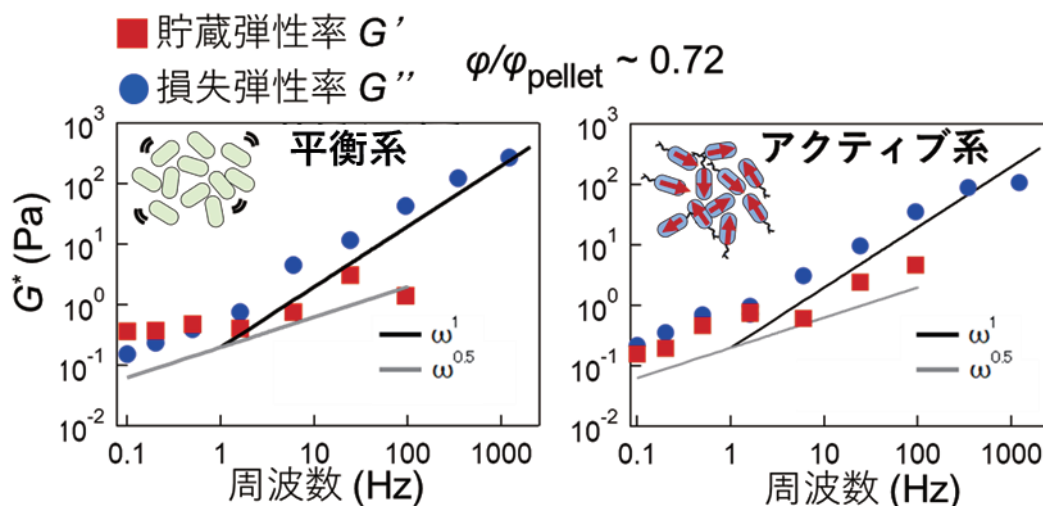


図1：濃厚バクテリア懸濁液の複素ずり弾性率。試料密度 $\phi/\phi_{\text{pellet}} \sim 0.72$ における平衡試料を左側に、直進運動するバクテリア試料の結果を右側に示す。

【参考文献】

[1] L. Berthier, J. Kurchan, Nature Physics, 9 310-314 (2013).

代謝依存・細胞骨格非依存の細胞質レオロジー特性

(九大理) 江端宏之、水野大介

【はじめに】

生細胞の細胞質基質には高濃度にタンパク質が詰まっており、代謝活動を抑制したバクテリアの細胞質は動的不均一性などガラス様の振る舞いを示すことが知られている(1)。また、代謝活動を行わない細胞抽出液は生体たんぱく質濃度付近で粘性が発散的にふるまいガラス化するが、生細胞の細胞質は同じタンパク質濃度でも流動的であることが示されている(2)。これらは、モーターたんぱく質や酵素などによるアクティブな力生成が細胞質基質の流動化を駆動していることを示唆している。これまで、生細胞の細胞質レオロジーの測定では、主に細胞骨格が張り巡らされた状態の細胞質について粘弾性測定が行われてきている。そのため、骨格を除いた細胞質基質のレオロジー特性は明らかになっていない。ガラス状態にある細胞質基質の流動化機構を解明するためには、細胞骨格の発達を阻害した細胞における細胞質の流動特性を明らかにする必要がある。

【結果と考察】

我々は細胞骨格の発達が抑制された低弾性率ゲル上の球状細胞、薬剤を用いて細胞骨格を阻害した細胞、遺伝子操作により一部の骨格が発現しない細胞を用いて、HeLa 細胞内のマイクロレオロジー測定を行った。その結果、柔らかいゲル上の細胞、アクチン骨格を阻害した細胞、中間径フィラメント（ビメンチン）を発現しない細胞全てにおいて、通常の細胞と粘弾性がほぼ変わらないことが分かった（図 1）。この時、全ての条件で、ジャミング転移点近傍の濃厚粒子系において特有の貯蔵弾性率・損失弾性率の周波数の依存性（ $G', G'' \propto \omega^{0.5}$ ）が得られた。一方で、薬剤により ATP が枯渇し代謝活動が停止した細胞では低周波において G' が有意に上昇し弾性的になることが分かった（図 1）。したがって、HeLa 細胞の細胞質の線形粘弾性は細胞骨格にはほぼ依存しない一方、代謝活動に大きく影響を受けることが分かった。一方で、定常せん断粘度はビメンチンを発現しない細胞で小さくなることが分かり、非線形領域では細胞骨格が細胞質の流動性に影響していることが示唆されている。

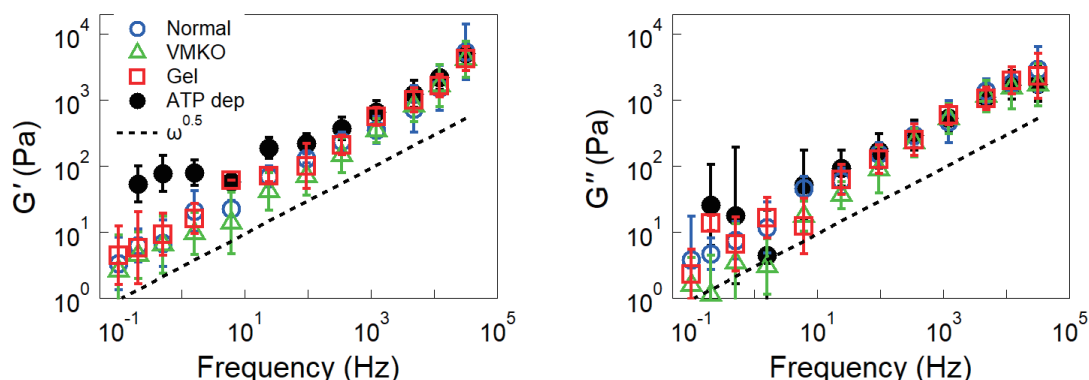


図 1：通常細胞と細胞骨格の発達を抑制した細胞における貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の周波数依存性。Normal（青○）：通常 HeLa 細胞。VMKO（緑△）：ビメンチン欠損 HeLa 細胞。Gel（赤□）：柔らかいゲル状の球状 HeLa 細胞。ATP dep（黒●）：代謝を抑制した HeLa 細胞。

【参考文献】

- (1) B. R. Parry, et al., *Cell* **156**, 183-94 (2014)
- (2) K. Nishizawa et al., *Sci. Rep.* **7**, 1 (2017).

アクチン細胞骨格のミクロ相分離と構造転移

(九州大学) 多羅間 充輔

細胞の力生成を担う重要な要素の一つに、アクチン細胞骨格がある。アクチン細胞骨格はアクチン繊維と、アクチン繊維に結合してその上を能動的に運動するミオシンモーター、さらにアクチン繊維間を架橋する α アクチニンをはじめとする架橋分子などさまざまな分子の複合体である。これらの分子がナノメートルスケールの長さスケールであるのに対して、細胞は典型的には数十マイクロメートルスケール程度の大きさをもつ。これらの間の大きなスケールのギャップを埋めるために、アクチン細胞骨格が形成する細胞スケールの高次構造が大きな役割を担っていると考えられている。しかし、アクチン細胞骨格がこれらの高次構造をどのように自己組織化するのかは多くの場合解明されていない。この構造の自己組織化原理の解明し、ミクロな細胞骨格分子の情報とマクロな細胞の運動との関係をつなぐために、アクチン細胞骨格の粗視化モデルを用いた理論研究を進めている(1)。

ショウジョウバエ胚の気管形成過程では、気管を巻くようにアクチン骨格のストライプ構造が形成されることが知られている。共同研究者の実験で、ストライプ構造が形成される前にアクチン骨格のクラスター構造が現れることが発見された。我々は、これらのアクチン骨格構造がどのように自己組織化されるのか、またクラスターからストライプへの構造転移がどのように引き起こされるのかを理解するために、アクチン細胞骨格の阻止か分子動力学モデルを用いた研究をおこなった。その結果、アクチン繊維に十分な量の α アクチニンが作用することでクラスター構造が形成され、そこにミオシンモーターと力学的異方性が加わることでストライプ構造に転移することを明らかにした。また、シミュレーションで見つかったこれらの構造が実験で観測された構造を定量的に再現することを確認した。興味深いことに、力学的異方性がない場合にはラビリンス構造が現れることが見つかった。同様の構造は DAAM 変異体のショウジョウバエ胚で報告されている。講演では、本研究の主に理論パートを紹介する。

本研究の生物実験は、共同研究者の関根清薫博士(東北大学)と林茂生博士(理研 BDR)が行った。

【参考文献】

(1) M. Tarama, et al., to be published in Phys Rev Res.

ソフトマターに伝わる力を蛍光 Force Probe で可視化・定量する

(京都大学大学院理学研究科化学専攻) 齊藤 尚平

【はじめに：見たい力は何ニュートン？】

光／磁気ピンセットやAFMは、孤立1分子鎖にかかるpN（ピコニュートン）からnN（ナノニュートン）の力の直接解析によく用いられるが、複雑な構造をもつ高分子など、ソフトマター内部に伝わる力を分析するのは難しい（右図）。そこで、凝集環境でも分子鎖にかかる力を直接分析する手法として分子 Force Probe が利用できる。面白いことに、興味の対象となる力の範囲は学術分野によって異なる。メカノバイオロジー分野では主に数 pN~数十

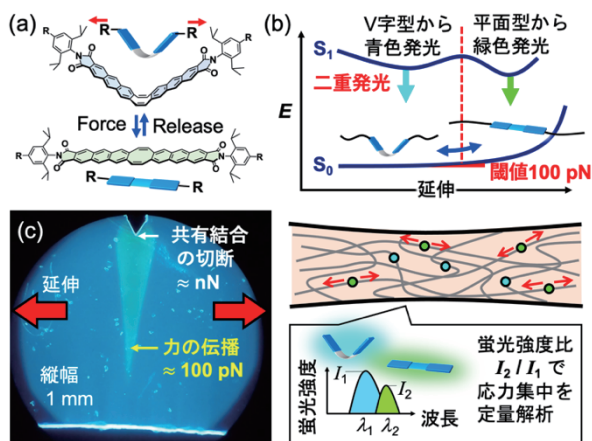
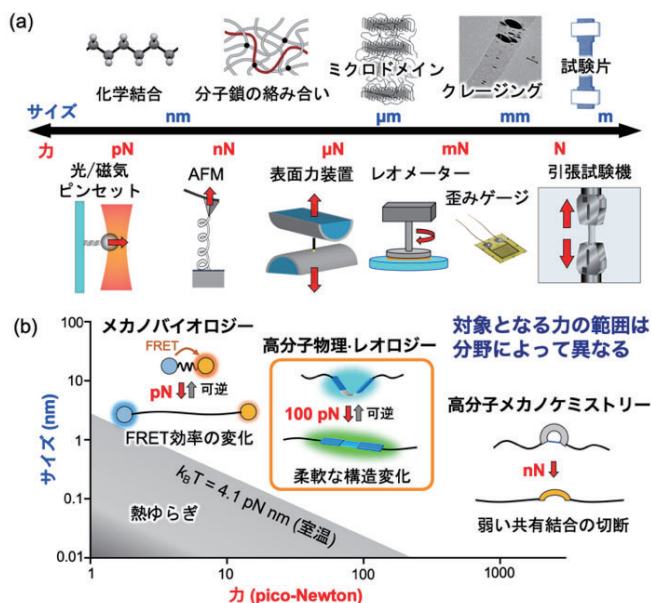
pNの力を研究対象とし、これは室温の $k_B T$ （4.1 pN nm）に比する微弱な力である¹⁾。検出には、2つの色素をリンカーで繋いだFRET型の蛍光 Force Probe を使うことが多い。他方、高分子メカノケミストリー分野では共有結合の切断を伴ってシグナルを発するMechanophore と呼ばれる分子シリーズが数多く報告されており、応答する力の範囲は主に200 pN~数 nNである²⁾。

【独自の蛍光 Force Probe で解明する 100 pN のソフトマター力学】

一般に高分子などのソフトマターが変形して特定の分子鎖に無理な力がかかると、ついには化学結合が切れてしまい、材料の破壊が進む。しかし、そうなる前のタイミングでは、およそ100 pNの力が分子鎖にかかってピンと張られる。我々は、この領域の力に可逆応答する蛍光 Force Probe (FLAP) を新たに開発した³⁾。FLAPは、亀裂などの破壊が起こる前に、絡まった分子鎖の中でどのくらいの比率の鎖がピンと張られているかを知る上で最適である。直近では、高分子だけでなくゲルにも適用可能なFLAP Force Probeを開発している⁴⁾。今後、広くソフトマターを対象とした100 pNの力の科学を開拓していく。

【参考文献】

- 1) K. Salaita, et al. *Acc. Chem. Res.* 50, 2915 (2017).
- 2) C. Creton, R. P. Sijbesma, et al. *Chem. Soc. Rev.* 50, 4100 (2021).
- 3) H. Yabu, S. Saito et al. *Nature Commun.* 13, 303 (2022).
- 4) T. Yamakado, S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* 144, 2804 (2022).



イオン伝導パスを有する電気駆動液晶アクチュエータ

(物質・材料研究機構、北海道大学総合化学院) 吉尾 正史

【はじめに】

イオン伝導性高分子や誘電エラストマーに代表される電場応答性高分子は、ソフトロボットのための人工筋肉や柔らかなヒューマン・インターフェースデバイス等への応用が期待されている。近年、我々は、イオン伝導パスを有する電気駆動液晶アクチュエータの開発を進めている(1-3)。ナノスケールの相分離構造を利用した効率的なイオン伝導と高弾性秩序構造を組み合わせ、ソフト高分子アクチュエータの高速大変形と高出力化を達成することが目標である。本発表では、特に、三次元的なイオン伝導パスを形成する液晶高分子の設計とアクチュエータ機能について報告する。

【結果と考察】

カラムナー液晶相の発現を目的として、楔形イオン性分子 (**M-ILC**: メチルイミダゾリウム基、**V-ILC**: ビニルイミダゾリウム基) を合成した(図1)。光重合性基として、ジエン基およびビニル基を導入した。これらのイオン性分子とイオン液体 (**[EMIM][BF₄]**) との混合物を調製した。例えば、**M-ILC** と **V-ILC** の当モル混合体とイオン液体のモル比 4:1 の混合物は、 $-40\sim 62\text{ }^{\circ}\text{C}$ でヘキサゴナルカラムナー液晶相を発現した。カラム構造は、剪断応力によって一軸配向することがわかった。楕円金電極間で配向させたカラムナー液晶に対して、交流インピーダンス法により異方的なイオン伝導性を評価した。イオン伝導度は、カラムの配向方向に依存しないことがわかった。この結果より、イオン基が外側、疎水性アルキル鎖が内側に配置されたナノ相分離カラムナー液晶構造を形成していると示唆された(図1下段中央)。液晶状態で紫外線照射することで、カラムナー構造が固定化されたフレキシブルな高分子フィルムが得られた。透過型電子顕微鏡

によってヘキサゴナル構造が観察された。このフィルムは、室温で $3\times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ のイオン伝導度を示した。一方、加熱して液体状態としたサンプルに紫外線照射して得た非晶性フィルムは、 10^{-7} S cm^{-1} の低い伝導性を示した。液晶固定化フィルムを二枚のポリチオフェン系導電性高分子フィルム電極で挟んだアクチュエータ素子をアームとするピンセット型ロボットを作製し、アルミニウム 20 mg の持ち上げを実証した。

0.2–2.0 V の電圧でメモリ機能を有する段階的な出力調節が可能であった(図1下段右)。

【参考文献】

- (1) C.-H. Wu, W. Meng, M. Yoshio, *ACS Mater. Lett.*, 4, 153–158 (2022).
- (2) S. Cao, J. Aimi, M. Yoshio, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, 43701–43710 (2022).
- (3) K. Iakoubovskii, M. Yoshio, *ACS Mater. Au*, DOI: 10.1021/acsmaterialsau.2c00053 (2022).

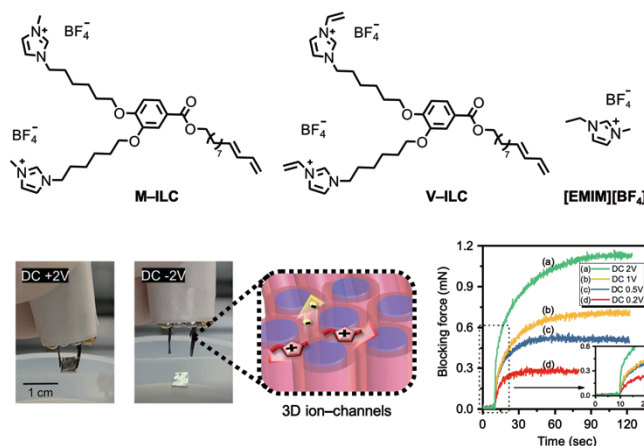


図1. 三次元イオン伝導パスを有するカラムナー液晶高分子アクチュエータの構築

配向回転とトポロジー変化を伴う、キラル液晶滴の構造形成

(立命館大理工) 吉岡 潤、深尾 浩次

【はじめに】 受精卵の卵割・分化、あるいは昆虫の完全変態等に見られるように、生物は様々なサイズスケールの秩序・無秩序化の過程を経て形態を形成する。形態形成は高度に制御された現象であり、高い再現性で巨視的な構造を構築するものである。このような秩序・無秩序化を伴う階層的な構造形成現象を、液体が液晶に転移する過程において見出すことが出来ないだろうか。本研究では、コレステリック(Ch)液晶を用いて円柱状の滴を作製し、試料が液体(I相)から液晶に転移する際の構造形成過程を、偏光顕微鏡を用いて観察した。

【結果と考察】 試料を十分に高温に保ち、I相に転移させ(図 1(a))、温度勾配を与えた。その後、勾配を一定に保ちつつ徐冷を施した。降温によって試料の低温側から Ch 相に転移し、I 相と Ch 相の共存状態(I+Ch)になるが、その際中心に点欠陥が存在することを示唆する十字状の組織が発現した((b))。この点欠陥はやがて滴中心を離れ円運動を始めるが、さらに低温になると再び滴中央に戻り運動は停止する((c),(d))。この後、降温によって最終的に I 相の領域全てが Ch 相に転移し、(f)に示す組織を伴った Ch 液晶滴が得られた。この状態から(k)に見られる組織が発現するまで加熱し、その後冷却すると(o)に見られる(f)とは異なった組織が Ch 相において形成され、昇降温操作によって異なる構造が得られることが示された。

上記の構造変化の機構を理解するために、偏光子を介さずに光学顕微鏡観察を行ったところ、(b)から(c)に至る間で前述の点欠陥に加えて二重の輪状の線欠陥が形成されていることが判明した。さらに(j)から(k)に至るときに、この線欠陥が二重から一重の輪に組み換わった後、点欠陥が輪の内側に移動する現象が観察された。この欠陥構造のトポロジー変化が、最終的に Ch 液晶滴において形成される構造の違い((f)(o))を生じさせる主因であると考えられる。

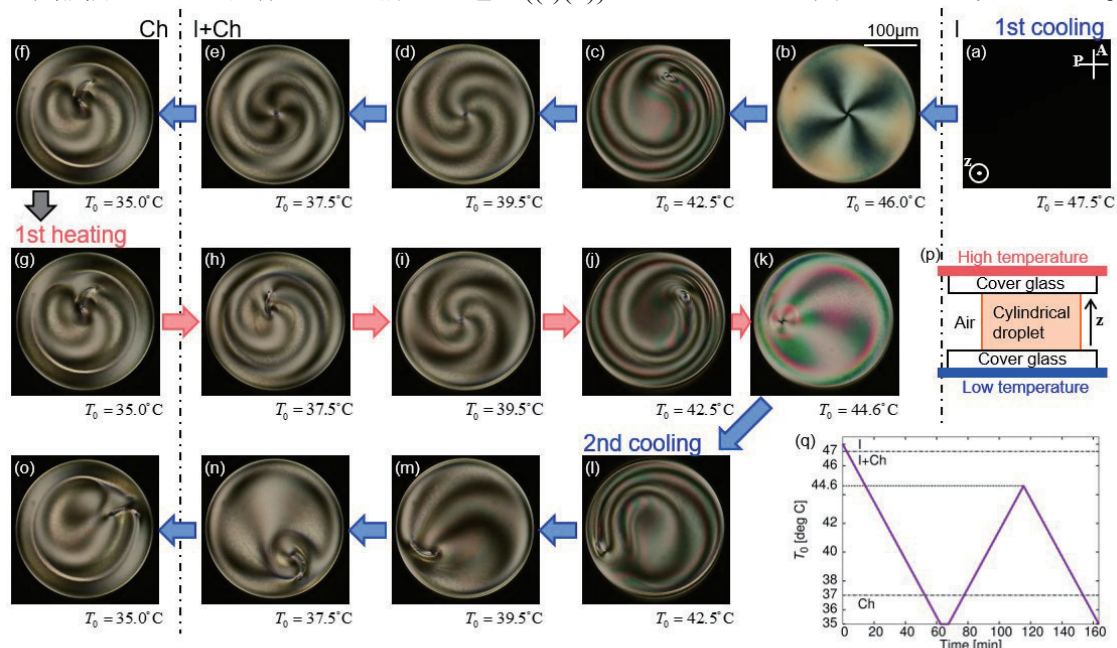


図 1: Ch 液晶滴の構造形成。上下基板の印加温度差 $\Delta T=10\text{K}$ 、昇降温速度: 0.2K/min 、(a)-(u): 各温度における偏光顕微鏡像、(v): 実験系の概略図、(w): 昇降温チャート (滴内部の平均温度 T_0 の時間変化)

カイラルソフトクリスタルのトポロジカル相転移

(東大生研) 高江恭平

【はじめに】

ソフトマターを、物質群としてではなく、機能として捉えなおすならば、内部自由度と物体の変形・流動が結合した状態であると定義することができる。弾性を有する材料として液晶エラストマーを例にとると、内部自由度とは液晶秩序（配向秩序）であり、液晶配向を外場により制御することで物体の変形を引き起こすことが可能である[1]。このように考えると、マルテンサイト[2]、誘電体[3,4]、高エントロピー合金[5]、金属有機構造体[6]、などといった結晶材料も、内部自由度と変形とが結合しているソフトマター、すなわちソフトクリスタルとして捉えなおすことができる。本講演では特に、内部自由度として、分子形状の異方性とカイラリティとが、弾性と結合している結晶の分子モデルを取り上げる。このような分子を薄膜に閉じ込めたとき、液晶では半スカーミオンという特異な構造が生ずることが知られており[7]、結晶で同様の構造が生ずる可能性、および弾性場が果たす役割について考察する。

【結果と考察】

分子の形状異方性およびカイラリティに起因した分子間ツイスト相互作用をとりこんだ分子のモデルを構築し、2次元に閉じ込めた系での分子動力学シミュレーションにより、分子間ツイスト相互作用の強さが構造形成に及ぼす役割を調べた[8]。ツイストが弱いときは、すべての分子の向きがそろった一様相が実現するが、ツイストを強くしていくと、分子配向が一方方向にねじれるヘリカル相を経由し、分子配向が渦状にねじれた半スカーミオン相へと転移していくことが明らかになった（図を参照）。この相転移は、分子配向の変化を伴うものであるため、相転移により物体が変形し、弾性場が発生すること、またその結果として、応力印加により、これらの相を制御できることを明らかにした。また半スカーミオンの合体・分裂に起因する非拡散的な構造緩和[9]について議論する。

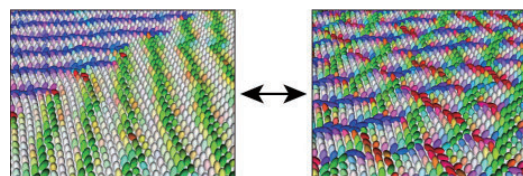


図:カイラリティによるヘリカル相(左)と半スカーミオン相(右)との制御。

【謝辞】

本研究は科研費 No. JP17H06375, JP20H05619 の支援を受けて実施した。

【参考文献】

- [1] M. Warner and E. M. Terentjev, *Liquid Crystal Elastomers* (Oxford, 2003)
- [2] K. Takae and A. Onuki, Phys. Rev. E **89**, 022308 (2014).
- [3] K. Takae and A. Onuki, J. Phys.: Condens. Matter **29**, 165401 (2017).
- [4] K. Takae and H. Tanaka, Proc. Natl. Acad. Sci. **115**, 9917 (2018).
- [5] Y. Mizuguchi et al., arXiv:2209.01905.
- [6] K. Mitsumoto and K. Takae, in preparation.
- [7] J.-i. Fukuda and S. Žumer, Nature Commun. **2**, 246 (2011).
- [8] K. Takae and T. Kawasaki, Proc. Natl. Acad. Sci. **119**, e2118492119 (2022).
- [9] K. Takae and K. Mitsumoto, in preparation.

階層構造を持つ粉体の衝突応答

(阪大理, 名大環境) 桂木 洋光, 大久保文暁

【はじめに】

粉体は通常「摩擦や非弾性衝突といった散逸相互作用」を持つ固体粒子群として定義され、構成粒子の破碎や塑性変形などの効果についてはこれまでほとんど研究されてこなかった。しかし、近年の解析により、小惑星表面構成粒状物質は高い空隙率を持つことが明らかにされており(1)、そのような天然の粉体状物質の挙動を理解するためには、階層構造を持つ高空隙率粉体の破碎や塑性変形等についての基礎物性を明らかにする必要がある。

そこで、我々は小さなガラスビーズ(直径約 $5\ \mu\text{m}$)を用いて直径 $1\ \text{mm}$ 程度の高空隙率凝集粒子を作成し、更にその凝集粒子を集めて構成する粉体(階層粉体)を用いた実験的研究を行ってきた。例えば、階層粉体を用いた微小重力衝突実験による粉体クラスターの膨張ダイナミクス(2)や1軸圧縮試験による階層粉体層圧縮力の振動現象(3)などについての基礎的実験を行ってきた。加えて、最近我々は階層粉体をターゲットとした固体弾衝突抵抗力計測実験を行った(4)。階層粉体の作る衝突抵抗力の推定は、小惑星表面への隕石衝突や探査機器のタッチダウンなどの状況を正しく理解するために必要不可欠な要素となる。

【結果と考察】

階層粉体で構成したターゲット表面に固体弾を自由落下衝突させ、衝突貫入の様子を高速度カメラで取得した。得られたデータより、固体弾が受ける衝突抵抗力の速度、侵入深さ依存性を求めた。解析の結果、通常の(剛体的粒子群により構成される)粉体における衝突抵抗力モデル(5)と同様の表式を用いることで、階層粉体ターゲットの作る衝突抵抗力を説明できることが分かった。この衝突抵抗力モデルは、速度の二乗に比例する慣性抵抗力と侵入深さに比例する貫入抵抗の和として表現される。このうち、前者の慣性抵抗力は通常粉体と階層粉体の場合でほぼ同じ法則に従うことが分かった。一方、後者の貫入抵抗については、階層粉体による抵抗力が通常粉体のそれに比べて著しく大きくなることが明らかになった。通常粉体における貫入抵抗の起源は摩擦抵抗と考えられている。一方、階層粉体における貫入抵抗は主に階層粉体粒子を破壊するためのエネルギー散逸により支配されていることが、本実験結果の詳しい解析で明らかになった。この違いが両者での貫入抵抗力値の大きな違いを生んでおり、粒子破壊に大きなエネルギーを消費するために、階層粉体ターゲットでは固体弾の侵入深さが通常粉体に比べて浅くなることも分かった。発表ではスケーリング等の定量的詳細について紹介する。

【参考文献】

- (1) T. Yada et al., Nat. Astron. **6**, 214(2021).
- (2) H. Katsuragi and J. Blum, Phys. Rev. Lett. **121**, 208001 (2018).
- (3) F. Pacheco Vazquez, T. Omura, and H. Katsuragi, Phys. Rev. Research **3**, 013190 (2021).
- (4) F. Okubo and H. Katsuragi, Astron. Astrophys. **664**, A147 (2022).
- (5) H. Katsuragi and D.J. Durian, Nat. Phys. **3**, 420 (2007); Phys. Rev. E **87**, 052208 (2013).

シリコンオイルコーティングされた粉体の特異的物性

(東京都立大学 物理) 谷 茉莉, 藤尾 穂香, *栗田 玲

【はじめに】

粉体とは、砂や小麦粉など肉眼で見える巨視的な粒子の集団のことである。身の回りには、化粧品や医薬品、食品など液体を含んだ粉体が多く存在している。液体を含む粉体は、粒子間に液架橋を形成し凝集力が発生する点で、乾燥粉体とは力学的特性が大きく変化することが知られている(1, 2)。しかし、液体を含んだ粉体の力学的特性の研究は乾燥した粉体に比べてあまり進められていない。その原因として、粉体に水分を含ませる方法では、重力や蒸発の影響を受けることにより、水分を均一に分布させることが容易でないことなどが考えられる。

最近では、市販のシリコンオイルコーティングされた子供用玩具(図 1(a))が作られている。我々は、このシリコンオイルコーティングされた砂に着目をした。シリコンオイルコーティングされた砂を顕微鏡で観察すると、粒子を引き離す際にシリコンオイルによる糸が見られた(図 1(b))。また、コーティングされた砂とコーティングされていない砂を引き離して観察すると、前者のような強く安定した糸は見られなかった(図 1(c))。また、コーティングされた砂とコーティングされていない砂を十分に混ぜ合わせても、コーティングはコーティングされていない砂には移らないことが確認された。このような相互作用を持つ砂によって形成される粉体の物性について、まだ研究報告がほとんどないため、このシリコンオイルコーティングされた粉体の物性について実験的に調べることにした。

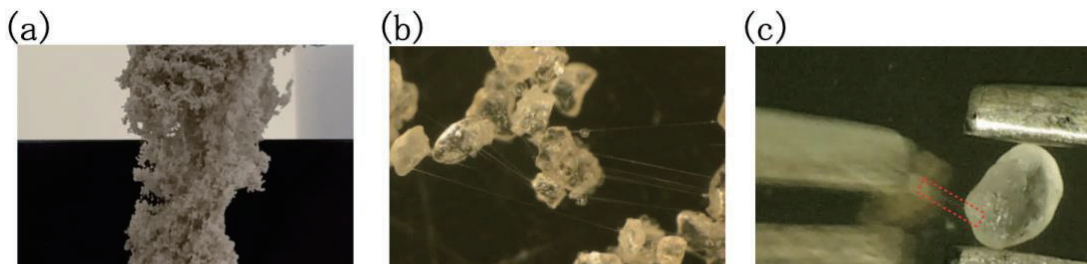


図 1 : (a) コーティングされた砂の写真。(b) コーティングされた砂を引き離したときの顕微鏡写真。(c) コーティングされた砂とコーティングされていない砂を引き離したときの顕微鏡写真。

【結果と考察】

コーティングされた砂とされていない砂の混合比を変えて、充填率や安息角、ヤング率を調べたところ、コーティングされた砂の割合が約 0.2 と約 0.5 において物性値の転移が見られた。また、混合系は特徴的な緩和時間をもつ系であることがわかった。コーティングされた砂同士による結合によるマクロスコピックな状態が重要であり、ゲルとの類似性があることが示唆された(3)。講演では、結果を詳細に示すとともに、そのメカニズムについての考察を発表する。

【参考文献】

- (1) N. Mitarai and F. Nori, *Advances in Physics* **55**, 1 (2006).
- (2) M. Scheel, R. Seemann, M. Brinkmann et al., *Nature Materials* **7**, 189 (2008).
- (3) M. Tani, H. Fujio, and R. Kurita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 033801 (2021).

ジアステレオメリックな分子間相互作用によって制御された 強誘電性ネマチック系における極性クラスター介在型相転移

(¹理研・創発、²北里大) 西川 浩矢¹・佐野 航季¹
・栗原 三郎²・渡辺 豪²・荒岡 史人¹

【はじめに】典型的なネマチック液晶は、その $D_{\infty h}$ 対称性の要請から非極性相としてふるまう。対称性の低下によって $C_{\infty v}$ 対称性が許容になれば極性秩序を有する強誘電性ネマチック (N_F) 液晶が実現する。近年、 N_F 相の発見[1,2]とともにそれが大きな強誘電特性と高流動性を兼ね備えた状態であることが解明されて以来、非常に多くの関心が持たれている。しかしながら、 N_F 相を経由する相転移制御や、室温を含んだ広温度範囲において安定に N_F 相を発現させる手法は確立されておらず大きな課題となっている。今回、我々は DIO のジアステレオマーに着目した *trans/cis*DIO 混合液晶系における N_F 相転移制御と極性クラスター形成との相関について報告する。

【結果と考察】Fig. 1 に *trans/cis*DIO (1/2)混合物 (Fig.1a) の偏光顕微像を示す (Fig.1b)。2 の添加濃度が増大する方向、すなわちジアステレオマー比 $dr=100/0 \rightarrow 70/30 \rightarrow 60/40$ の順に冷却過程にて $IL \rightarrow N \rightarrow M$ (中間相) $\rightarrow N_F$ 相、 $IL \rightarrow N \rightarrow N_F$ 、 $IL \rightarrow N_F$ 相の 3 種類の N_F 経路相系列が観測された。このことから 2 の介入が 1/2 系の示す相系列に影響を与えていると想定される。この影響を詳しく評価するために、1/2 系の磁場印加中における 2 次元 X 線回折測定を行った。 N_F 相温度領域では小角側にダンベル状の回折像 (p_1) が現れ、赤道方向にはそれに対するブロードな高次のピーク (p_2) が出現した (Fig. 1c)。この特徴的なピークは以下の 3 点の事象を考慮すると、1/2 系の N_F 相には極性秩序を有する SmC サイボタクチッククラスターが介在していると考えられる。

- (i) N 相内に介在する SmC サイボタクチッククラスターが示すダンベル状回折像[3]
- (ii) サイボタクチッククラスターの相関長に起因するブロードな高次のピーク[4]
- (iii) N_F 相の $\langle P_1 \rangle$ の極性秩序に起因する高次ピーク[5]

広角 X 線回折の $\phi = 80^\circ$ の範囲で Francescangeli らの解析法[3]を用いてクラスター異方性を解析したところ、低温側に向かって $dr < 65/35$ の範囲ではクラスターは横方向 (ディレクター法線方向) に顕著に発達し、 $dr \geq 65/35$ の範囲では縦方向に優勢的に成長した。クラスター成長異方性と相転移系列が変化するそれぞれの dr しきい値は一致しており、1/2 系ではクラスター成長異方性が相系列に大きな影響を与えていることが明らかになった。さらなる詳細については当日報告する。

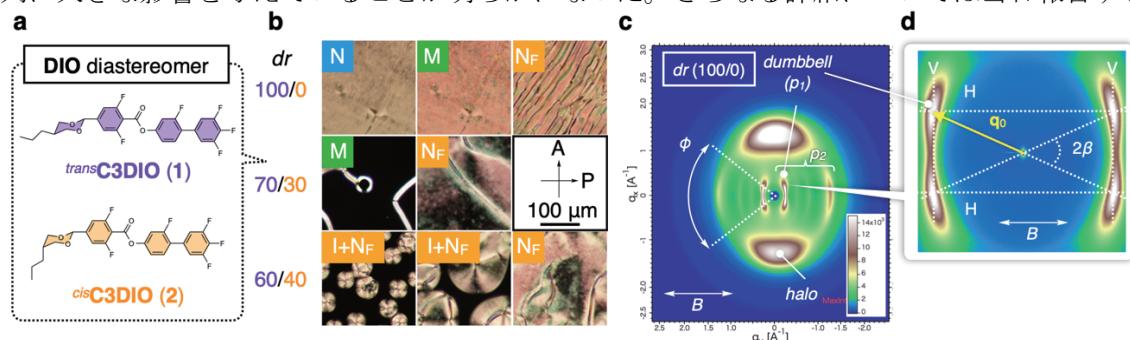


Fig. 1 (a) Chemical structures of *trans*-C3DIO (1) and *cis*-C3DIO (2). (b) Polarized optical microscope images of 1/2 system with different diastereomeric ratio ($dr = 100/0$, $70/30$ and $60/40$). Wide- (c) and small-angle (d) X-ray diffraction profile (B: magnetic field).

【参考文献】 [1] H. Nishikawa et al., *Adv. Mater.*, **29**, 1702354 (2017); [2] R. Mandle et al., *Chem. Eur. J.* **23**, 14554 (2017); [3] O. Francescangeli et al., *PRE*, **55**, 481487 (1997); [4] Vita, F. et al. *Soft Matter*, **12**, 2309 (2016); [5] R. Mandle et al., *Nat. Commun.* **12**, 4962 (2021).

液晶におけるトポロジカル線欠陥再結合のスケーリングと対称性

(東大物理) 図司陽平、竹内一将

【はじめに】 液晶は、分子の向きを互いにそろえる配向秩序を持ち、配向が整合しない領域がトポロジカル欠陥として現れる。このような秩序形成に伴うトポロジカル欠陥は、超流動ヘリウム中の量子渦や宇宙論における宇宙ひもなど広い分野に見られ、普遍的な性質があることが期待されている。さらに近年では、細長い細胞・微生物等の集団運動といった生物系においてもその重要性が明らかになりつつある。液晶は、光学観測に向き、外場への応答性も高いことから、トポロジカル欠陥のダイナミクスを研究する格好の材料である。

しかしながら、液晶トポロジカル欠陥の 3 次元ダイナミクスについては、これまで直接観測する手法がなく、3 次元配向場を測定できる従来手法を用いても欠陥位置の特定は容易ではなかった。そこで我々は、大園らによって報告された蛍光色素の欠陥への集積[1]をダイナミクス観測に応用し、電圧印加による乱流状態で生じた欠陥が次第に消えていく緩和過程で、トポロジカル欠陥の 3 次元ダイナミクスの共焦点顕微鏡観測を行った。

【結果と考察】 液晶におけるトポロジカル線欠陥の 3 次元ダイナミクス観測に成功した(図 1)。再結合と呼ばれる 2 本の線欠陥が繋ぎ替わる現象や、ループ状欠陥の縮小・消滅といったトポロジカル欠陥に特有のダイナミクスを観測できたことから、観測されたひも状の構造がトポロジカル欠陥であると確かめられる。さらに我々は、ほぼ同一面内で起こるタイプの再結合に着目して解析を行い、時刻を t 、再結合時刻を t_0 として、2 本の線欠陥が近づくときの欠陥間距離が $\sqrt{t_0 - t}$ に比例することを明らかにした。これは 2 次元点欠陥同士が近づく際に知られているのと同様のスケーリングであるが、曲がった線欠陥同士でもロバストにみられることが分かった。また、2 次元点欠陥同士は非対称に近づくことが知られており、3 次元においても 2 本の線欠陥それぞれの運動を調べたところ、周囲の欠陥の影響を除くような適切な座標系で解析することで、3 次元欠陥は対称に近づくことが見出された。2 次元でみられた非対称性が 3 次元で消える仕組みについて、トポロジーとエネルギーを組み合わせた観点から議論した。この対称性の回復メカニズムは、液晶に限らず成り立つと考えられる[2]。

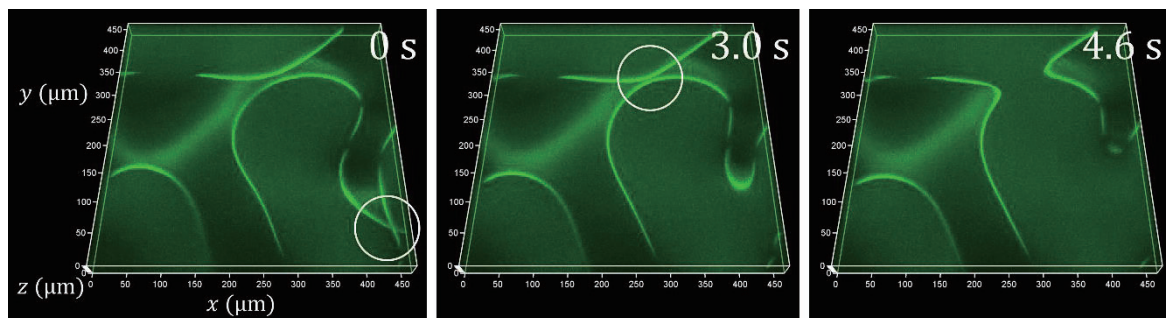


図 1 共焦点顕微鏡による、液晶乱流緩和過程におけるトポロジカル欠陥 3 次元画像。欠陥は再結合しながら（白丸）、縮んでいく。

【参考文献】

- [1] T. Ohzono et al., Sci. Rep. 6, 36477 (2016) [\[Link\]](#)
- [2] Y. Zushi and K. A. Takeuchi, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 119, e2207349119 (2022) [\[Link\]](#)

熱-力学交差相関によって駆動されるカイラル液晶滴の剛体回転

(^a 早大院先進理工, ^b 材研, ^c 学振) 西山活^{a,b,c}, 多辺由佳^{a,b}

【はじめに】

一軸異方性を有するネマチック相に不斉炭素を有するカイラル分子を混ぜると、自発的に配向方向が一方向にねじれたらせん構造が形成され、コレステリック相が発現する。カイラリティーは、配向のねじれという静的構造だけでなく、動的な性質にも大きな影響を与えることが知られている。その顕著な例が **Lehmann 効果** と呼ばれる現象である。1900 年に **Lehmann** は、カイラル液晶滴に熱流を印加するとテクスチャーが一方向に回転することを発見した。¹ この現象は熱流とトルクの交差相関によって駆動されると解釈されている。

滴の回転は偏光顕微鏡像におけるテクスチャーの変化として観察されるが、具体的な分子の回転運動は長い間明らかにされていなかった。考えられる分子の回転運動として、「配向回転」と「剛体回転」の独立な二つが考えられる。配向回転では、分子は重心位置を動かさずに向きのみを回転させ、流動は伴わない。剛体回転では、分子が相対的な配向構造を保ったまま滴の回転中心軸周りを公転し、回転に伴う流動が生じる。本研究では、液晶試料に粒子を添加することで回転に伴う流動を可視化し、**Lehmann 効果** によって駆動される滴の回転が配向回転と剛体回転のどちらなのかを明らかにした。^{2,3}

【結果と考察】

ホストネマチック液晶に少量のカイラルドーパントを添加することでコレステリック液晶試料を調

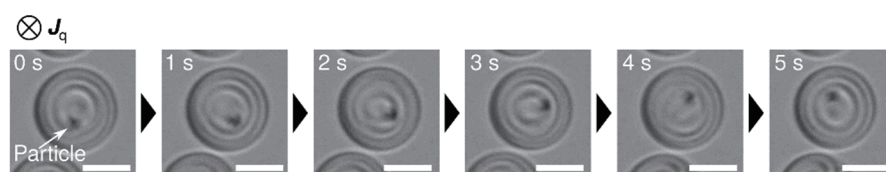


図 1: 液晶滴と粒子の偏光顕微鏡像。 J_q は熱流，スケールバーは $10\ \mu\text{m}$ を表す。温度勾配の大きさは、 $13.7\ \text{mK}\ \mu\text{m}^{-1}$ である。

製し、流動を可視化するために平均直径 $1\ \mu\text{m}$ の粒子を加えた。この液晶試料を、PMMA をスピコートしたガラスで作製した平行平板ガラスセルに封入し、自作の温度制御装置でそれぞれの基板の温度を独立に制御することで温度勾配を印加した。

図 1 に等方相と共存するコレステリック液晶滴の偏光顕微鏡像の連続写真を示す。ダイレクターが有するらせん構造のらせん軸は紙面に垂直であり、熱流はらせん軸と平行である。熱流を印加すると、**Lehmann 効果** によってダイレクターにトルクが生じ、液晶滴の同心円状のテクスチャーは滴中心から外側へ広がるように、一定速度で定常的に変化した。このとき、滴表面に付着した粒子が滴中心軸周りを公転した。これは、回転に伴う流動の存在を示しており、滴の剛体回転を示唆する。滴のテクスチャーの時間変化から算出した滴の回転速度と、滴に付着した粒子の公転速度が一致したことから、配向回転が全く生じておらず、純粋な剛体回転であることが示された。Ch-Iso 界面におけるアンカリングの強さと配向弾性定数の比から求めた外挿長は滴径よりも十分小さく、配向弾性定数と **Lehmann** によるトルクの比から求めた相関長は滴径と同程度以上となった。したがって、剛体回転が駆動される理由は、Ch-Iso 界面におけるアンカリングと滴内の配向弾性にあると考えられる。

- (1) O. Lehmann, *Annalen der Physik* **307**, 649–705 (1900).
- (2) K. Nishiyama, S. Bono, Y. Maruyama, and Y. Tabe, *Journal of the Physical Society of Japan* **88**, 063601 (2019).
- (3) K. Nishiyama, S. Bono, and Y. Tabe, *Soft Matter* **17**, 10818–10828 (2021).

脂質膜との弱い相互作用の解析ならびに制御に関する研究

(大阪大学大学院基礎工学研究科) 岡本 行広

【はじめに】

細胞膜と外来物質との相互作用の解析は、医薬品やドラッグデリバリーキャリアーの設計ならびにウイルスや異種細胞との相互作用のメカニズム解明において重要である。さらに、脂質膜自体を用いてセンサーや吸着剤などの分離材料として利用する場合、脂質膜とターゲット分子との弱い相互作用を人為的に制御可能な方法論が必須である。そこで、本発表では、細胞膜のモデル材料として脂質膜(リポソームや脂質平面膜)との相互作用解析法ならびに脂質膜との相互作用の制御方法に関して、我々の研究から得られた一連の結果を基に報告する。

【結果と考察】

相互作用に影響する膜特性として、表面電荷、膜流動性、膜極性(水和度)、脂質分子のパッキング、ベシクルの場合はサイズといった物性が候補として挙げられる¹⁾。そこで、これらの膜特性に焦点をあてて、以下のモデルに関して、膜特性の解析と相互作用に関して研究を実施した。

[1] 相互作用の定量評価²⁾: 医薬品を含有するリポソームを作製する場合に、医薬品の分配係数(膜/バルク水溶液)の評価は重要である。超遠心や精密ろ過などにより未吸着量を算出し、分配係数を算出することは可能であるが、器具への吸着などにより正確に評価できない場合がある。一方、紫外可視スペクトル(UV-vis)の二次微分法は、分離操作が不要で分配係数を評価可能であった。それゆえ、UV-visの二次微分スペクトルの活用は、リポソームとの相互作用解析において有用であると考えられる。

[2] 医薬品の活性評価: 医薬品を脂質膜に含有後、医薬品と標的分子との相互作用の理解は重要である。今回紹介する事例では、上記の膜特性の解析結果、医薬品の配向位置および脂質分子のパッキングの変化により、医薬品の活性が影響されることを明らかにした。

[3] 相分離膜におけるキラル認識能の創発^{3,4)}: 今回紹介する事例では、光架橋性脂質を用いて、人工的にナノドメインを形成させたリポソームを用いて医薬品との相互作用を解析した。その結果、ナノドメインの形成によりキラル認識能の誘起が可能であった。そして、医薬品の吸着量とキラル認識能はトレードオフの関係であることを明らかにした。脂質膜自体は、膜タンパク質などの機能性分子の足場として印象が強いが、脂質膜自体でも分子認識に関与しており、ラフトにおいても、脂質ドメインの重要性を示唆する結果である。

[4] 脂質平面膜の解析⁵⁾: 脂質平面膜はセンサーや分離材料としての利用が期待されているが、特にナノドメインを有する脂質膜の解析は非常に難しいケースがある。そこで、SPMのtopo像と位相差像の併用、ならびに蛍光プローブの二波長同時イメージングにより相分離平面膜の解析が可能であったので紹介する。

【参考文献】

- (1)分析化学, **2019**, 68, 663, (2) *J. Biosci. Bioeng.*, **2021**, 132, 49, (3) *J. Phys. Chem. B* **2016**, 120, 2790, (4) *Biomacromolecules*, **2017**, 18, 1180, (5) *Membranes* **2022**, 12(8), 770

マランゴニ対流による表面張力の自発振動と脂質膜の弾性運動

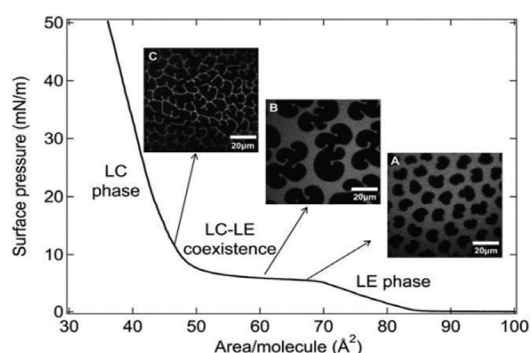
(近畿大理工) 矢野陽子, 中尾怜, 高橋祐都

【はじめに】

液体に表面張力の勾配が生じると、表面張力の低いところから高いところに向かって対流が発生する。この対流をマランゴニ対流という。水面にリン脂質の単分子膜を形成した状態でマランゴニ対流を発生させると、表面張力が自発的に振動する現象が見られることがある。これまで我々は、X線反射率法をもちいて単分子膜の構造を分子レベルで観測することによって、表面張力の自発振動は、マランゴニ対流の生成消滅にともなう単分子膜の周期的な圧縮／展開によって生じることを明らかにした(1)。このような脂質膜の弾性運動に関する研究は、細胞膜の運動の理解につながると思われる。そこで本研究では、脂質膜の相構造と表面張力の自発振動の関係について議論する。

【結果と考察】

図1は1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC) の Π -A曲線である。分子専



有面積の減少にともなって、気体相(G)、液体膨張相(LE)、液体凝縮相(LC)と変化する。図2はマランゴニ対流発生条件においてDPPCを段階的に展開した時の表面張力の時間変化である。DPPCの展開量が少ないときは自発振動は起こらなかったが、DPPCの表面圧が $5\text{mN/m} < \Pi < 25\text{mN/m}$ の範囲で観測された。当日は、自発振動の様子と相構造を関連付けて議論する。

図1 DPPCの Π -A曲線と膜構造(2)

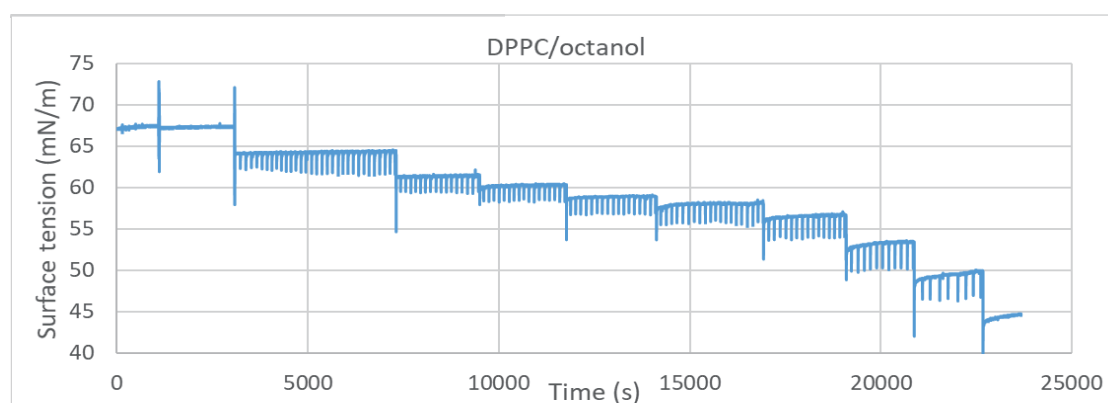


図2 表面張力の自発振動

【参考文献】

- (1) Yohko F. Yano, *et al*, J. Phys. Chem. Lett., **11**, 6330 (2020)
- (2) KyuHan Kim, *et al*, Soft Matter, **7**, 7782 (2011)

臨界二成分系における臨界カシミール効果と粘性異常の短距離域での計測

(大阪電通大基礎理工学科) 影島 賢巳

【はじめに】

臨界二成分系中の臨界カシミール効果 [1]の研究は、光ピンセットを応用した相互作用ポテンシャルの直接測定が報告され大きく進展した[2]。しかし、最も興味深い、相関長 ξ 以下の距離でのデータは欠けている。臨界二成分系の粘性の臨界点付近での異常については、1960年代にモード結合理論による Kawasaki の研究[3]などがあり、巨視的なシア粘性や拡散特性などの計測も報告されているが、やはり近距離域で局所性のある実験結果は十分ではない。

【結果と考察】

本研究では、臨界カシミール効果による力と臨界付近での粘性異常を一種の複素量と考え、近距離領域での測定が可能な原子間力顕微鏡(AFM)による複素力学応答計測を行っている。これまでに、親水性のガラスコロイド球と雲母(マイカ)表面間で、強い温度依存性を持つ特異的な力と粘性の挙動を観測したが、予想に反して斥力の増加を意味するものと見られ、析出したカリウムイオンと協調した結果ではないかと考えた。そこで、より疎水的なガラス状カーボンコロイド球に変更して計測を行った。2,6-ジメチルピリジン(ルチジン)と水の混合物中で、コロイド球を貼付したAFMカンチレバーを基板垂直方向に変調し、複素応答を計測した。力勾配および粘性抵抗係数の距離依存性のプロファイルを図1に示す。 T_c 近くでの屈折率の揺らぎによる擾乱を考えると、力勾配には温度による有意な差異は見られないと考えられる。いっぽう、粘性抵抗係数のプロファイルには、 T_c への接近に伴って30%程度の増大が見られる。これは、報告されているバルクの粘性率の弱い発散[3]であると考えられる。現在、コロイド探針の変調方向を変えてシア粘性の計測を行う計画であるため、その進捗等についても報告する。

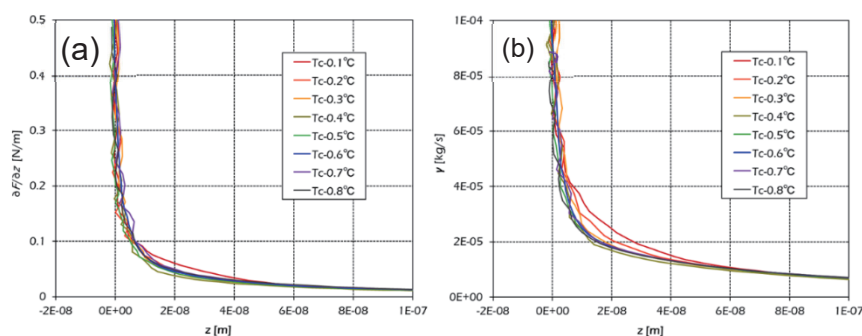


図1
2,6-ジメチルピリジンと水の混合物中で計測したガラス状カーボン球とマイカ表面間の力勾配(a)と粘性抵抗係数(b)の距離依存性。

【参考文献】

- (1) M. E. Fisher and P. G. de Gennes; C. R. Acad. Sc. Paris B 287 (1978) 207.
- (2) C. Hertlein, L. Helden, A. Gambassi, S. Dietrich and C. Bechinger; Nature 451 (2008) 172.
- (3) K. Kawasaki; Ann. Phys. (N. Y.) 61 (1970) 1.
- (4) J. C. Clunie and J. K. Baird; Phys. Chem. Liq. 37 (1999) 357.

金属有機構造体におけるゲスト吸脱着転移の統計力学

(東京大学生産技術研究所) 光元亨汰、高江恭平

【はじめに】

金属イオンに有機分子が配位結合して構成される多孔性結晶は、金属有機構造体(MOF)または多孔性配位高分子(PCP)と呼ばれる(1)。従来の多孔性結晶と比較して極端に柔らかいことが特徴であり、非常に大きなヒステリシスを伴う吸脱着相転移等の特徴的な協力現象がみられる。ガス貯蔵・分離や不均一触媒など、工学的な応用開発が盛んに行われている一方で、MOFに関する理論研究は少ない。我々は、MOF系の協力現象を記述できるミニマルモデルを構築し、数値シミュレーションによって、普遍的な機構を解明することを目的としている。

【結果と考察】

我々は、MOF系における吸脱着相転移が、ゲスト吸着によって生じる弾性不均一性に支配されていることを見出した。

ゲスト粒子とホストマトリックスの相互作用によって細孔の大きさや硬さが変化することを取り入れた、非常にシンプルなモデルを構築した(図1)。このモデルにおける弾性不均一性とは、ゲスト吸着によって生じる格子のミスマッチと剛性の差を指す。モンテカルロシミュレーションを行った結果、このモデルはヒステリシスを伴う吸脱着相転移を再現することがわかった。弾性不均一性を大きくすれば、ヒステリシスは大きくなる。また、Wang-Landau法による自由エネルギーランドスケープの解析から、ヒステリシスループの終端はスピノーダル点と一致することがわかった。これは、準安定状態から平衡状態への遷移が非常に起こりにくいことを意味している。さらに、加熱・冷却過程において生じる準安定状態のゲスト粒子配置およびホストの弾性エネルギーを詳細に解析した結果、弾性不均一性によって生じるゲスト間の有効相互作用が、ヒステリシスの頑健性に重要な寄与をしていることがわかった。

MOFの弾性不均一性に注目した研究はこれまで存在しない。我々の発見は、材料設計における重要な指針となり得ると期待している。

【参考文献】

(1) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, Nat. Chem. 1, 695-704 (2009).

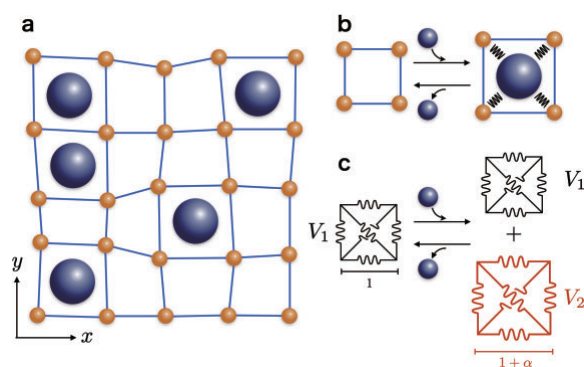


図1 a 二次元正方格子 MOF の概念図。b ゲスト・ホスト相互作用による細孔の変形。c モデルとしての記述。ゲスト吸着した場合には、ホストが元々持つバネポテンシャル V_1 に加え、バネ定数 k 倍、自然長 $(1+\alpha)$ 倍のバネポテンシャル V_2 が生じる。 (k, α) という二つのパラメータによって弾性不均一性の大きさが決まる。

Physics Informed Machine Learning for (Inverse) Optimal Control

(¹京都大学大学院工学研究科, ²東京大学生産技術研究所, ³University of Warwick)

¹John J. Molina, ²Simon K. Schnyder, ³Matthew S. Turner, ¹山本量一

【はじめに】 Optimal control in general, and game theory in particular, has played a crucial role in our understanding of multi-agent dynamical systems. Applications can be found in the study of predator-prey ecological problems, cancer treatments, and metabolic pathways. If given the utility (action) to be extremized, the optimal solution can be *easily* found by solving the corresponding Euler-Lagrange equations (with the appropriate boundary conditions). However, the inverse problem, that of determining a hidden utility function from observed (optimal) behavior is a much more difficult inference problem, with no general solution. In this work, we present a Physics-Informed Neural Network (PINN) that encodes (1) the Euler-Lagrange equations and (2) the game-theoretic constraints, which allows us to learn the hidden utility in an unsupervised fashion.

【結果と考察】 Recent work on PINN has shown how to include the laws of physics as inductive biases in the loss function of a neural network (NN), resulting in improved learning. Not only do PINN require significantly less training data than naive (physics ignoring) neural networks, but they also better respect the underlying symmetry and conservation laws. In this work, we build upon Hamiltonian and Lagrangian neural networks (1,2), to construct a Nash neural network (N³) capable of learning the hidden utility of differential game with a Nash equilibrium. We apply this method to training data generated from a synthetic model for optimal social distancing in the face of a pandemic (3), and successfully recover the original utility of the selfish agents (4). Crucially, we impose no restrictions on the form of the utility, as it is encoded using a deep neural network that self-consistently evaluates itself on the optimal control (i.e., the physical laws are built into the network structure itself).

We acknowledge support by the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), KAKENHI Grant No. 20K03786 and 22H04841.

【参考文献】

- (1) S. Greydanus, M. Dzamba, J. Yosinski, arXiv:1906.01563 (2019)
- (2) M. Cranmer, S. Greydanus, S. Hoyer, et al., arXiv:2003.04630 (2020)
- (3) S. K. Schnyder, J. J. Molina, R. Yamamoto, M. S. Turner, arXiv:2205.00684 (2022)
- (4) J. J. Molina, S. K. Schnyder, M. S. Turner, R. Yamamoto, arXiv:2203.13432 (2022)