

生物運動系にみる動的自己組織化：収縮・振動・回転

(早稲田大学・理工学術院・物理学科) 石渡 信一

【はじめに】

生物運動系には様々な運動様式が存在する。筋収縮系は収縮と振動、細胞分裂を担う紡錘体は分裂、植物細胞は流動、そして非筋細胞の細胞質には回転流動が見られる。これらの運動は、通常 ATP (アデノシン 3 リン酸) の加水分解に伴う化学エネルギーを使う能動的なものであり、動的な自己組織化の現れである。本講演では、筋収縮系にみられる自発的振動収縮 (SPOC) 現象と、それを説明するモデルについて、そして、人工細胞系 (油中液滴やリポソーム) に封入した細胞骨格・分子モーター系の動態について紹介する。

【結果と考察】

1) SPOC とは：現象とモデル

横紋筋 (骨格筋、心筋) 収縮系は、 Ca^{2+} 濃度が $1 \mu\text{M}$ 以上か以下かで収縮と弛緩の 2 状態が制御されると言われる。ところが、 Ca^{2+} 濃度を $1 \mu\text{M}$ 付近に固定すると、自発的な振動が始まる。これは、 Ca^{2+} 濃度に限らず、ADP 濃度や無機リン酸 (Pi) 濃度を調整し、収縮と弛緩の中間活性化条件に設定すると普遍的に発生する動的状態である。とくに心筋収縮系は、骨格筋収縮系と比べて圧倒的にこの SPOC 状態を取りやすい。では、この振動特性は心拍の基盤として機能してはいないだろうか。面白いことに、ラット、ウサギ、イヌ、ブタ、ウシなどの異なる心拍をもつ動物から取り出した心筋収縮系の SPOC 周期が、動物の静止心拍とほぼ線形の相関を持つことが分かっている[1]。我々はこの現象を説明するモデルを構築した。横紋筋の単位構造であるサルコメア (筋節) の長さ振動 (素早い伸長相と、ゆっくりとした短縮相からなる鋸波形) を説明しうる“単位モデル” [2]、続いてこれを直列に連結し筋原線維に見られる様々な SPOC 波を説明しうる“連結モデル”である[3]。

2) ミクロ空間中での細胞骨格・分子モーターの動態

油中で形成した $5\text{-}10 \mu\text{m}$ の球形液滴の中に、精製アクチンフィラメントを加え、適当な条件にすると、液滴の赤道面にアクチン束ができた。そこにミオシン分子の一部である HMM と ATP を加えておくと、アクチン束が収縮環のように収縮することも見出された[4]。Xenopus (アフリカツメガエル) 卵抽出液を封入すると、非筋細胞に見られる流動パターンが再現された (未発表)。様々な細胞運動様式は、比較的単純な物理で理解できるかもしれない。

【参考文献】

- (1) Ishiwata, S., Shimamoto, Y. and Fukuda, N. “Contractile system of muscle as an auto-oscillator.” *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **105**, 187-198 (2011).
- (2) Sato, K., Kuramoto, Y., Ohtaki, M., Shimamoto, Y. and Ishiwata, S. “Locally and globally coupled oscillators in muscle.” *Phys. Rev. Lett.* **111**, 108104 (2013).
- (3) Sato, K., Ohtaki, M., Shimamoto, Y. and Ishiwata, S. “A theory on auto-oscillation and contraction in striated muscle.” *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **105**, 199-207 (2011).
- (4) Miyazaki, M. et al. “In vitro self-assembly and contraction of actomyosin rings inside a cell-sized droplet.” 日本生物物理学会第 52 回年会 (札幌) (2014.9.25) など. (論文改訂中、及び準備中)

細胞膜への合成分子の導入による化学-力学的な細胞接着の制御

(物質・材料研究機構) 貝塚 芳久

【はじめに】

細胞生物学の古典的な課題として、また表面化学の応用課題として、細胞接着は幅広く研究されている。一方、生命工学応用の観点からは、接着の構造・ダイナミクスを自在に制御できる可溶性分子の開発が有用である。そこで本研究では、非接着性の細胞の膜に合成分子を導入することで、膜間の相互作用・接着を誘導するシステムを開発する。そして合成分子による接着の構造やダイナミクス・細胞の応答について、物理的な解析を試みる。その結果をフィードバックする事で新たな合成分子の設計指針を得ることが出来ると期待される。

【結果と考察】

可溶性分子（液化したゼラチン）にコレステリル基を結合した半合成の人工接着分子を開発した。各分子に結合した複数のコレステロール基により近接する脂質二重膜を接合させる、というシンプルな分子設計に基づく。まず、この分子は水溶液中でコレステロール依存的に細胞膜へ結合することを確認し、結合の様子を定量化した。そしてこの合成分子が結合した細胞は、細胞膜上に掲示されるフリーのコレステロールの量に応じて脂質二重膜との接着速度・頻度が増すことから、合成分子による人工的な膜間の接着を誘導できることがわかった。

この合成分子による細胞接着に関わるパラメータについて解析するため、合成分子の結合と同程度の結合定数を持つ接着タンパク分子との比較、また細胞内のアクチン構造・重合による細胞接着の構造・ダイナミクスの制御機構について検討を行った。その結果、この合成分子は細胞膜の粘性には影響を与えないが、弾性に影響を与え、アクチン重合による細胞接着後の伸展を阻害する事がわかった。このような阻害は非天然の細胞膜性分子であり、本来細胞膜に存在しないゼラチン部位の導入によるためと考えられる。本研究の解析から、細胞膜接合部位（この場合、コレステロール）とバックボーン部位（この場合、ゼラチン）について改変することで、様々なタイプの構造やダイナミクスの細胞接着を誘導できる人工的な接着分子を開発出来る事が示唆された。

親水性表面間のサブナノメートル厚さの水の非ニュートンのシア特性

(関西医科大学物理学教室) 影島 賢巳

【はじめに】

微小空間内の水の物性については種々の議論があり、また物理学だけではなく界面化学、生命科学、地質学などの分野においても重要な問題とみなされているが、分野によって取り扱う概念が異なることもあり、決して統一的な見解には至っていない。界面の親水/疎水性も重要な要素のひとつであるが、特に親水性表面での水和水や逆ミセル中の水は、室温でもガラス状態にあるという興味深い報告もある。ここでは、原子間力顕微鏡(AFM)を用いたシア応答計測を行い、親水性表面の間に閉じ込められた水の分子層 1 層および 2 層について、顕著なシア・シンニング現象を観測した結果¹について報告する。

【結果と考察】

実験は熱振動限界までノイズを低減させた自作の AFM 装置を用いて行った。ネオジム磁石球を貼付した窒化シリコン製の探針一体型力センサーを、交番磁場でねじれ振動させて試料にシアを及ぼした。純水中でサブナノメートルの振幅、3-30kHz の範囲の周波数で探針を振動させながらマイカ基板に接近させ、シアに対する粘弾性応答と表面垂直方向の静的力を計測すると、探針とマイカ基板が接触する直前に、水分子のサイズの周期で振動的に粘弾性が変化し、また基板垂直方向の斥力は典型的には 1 nN の程度まで上昇するのが観測された。単層および 2 層の水について粘弾性から算出した緩和時間 τ はひずみ速度 $\dot{\gamma}$ に対して図 1 のように $\dot{\gamma}^{-1}$ の依存性を示し、2 層の方がわずかに緩和時間の短い傾向がある。 $\dot{\gamma}$ の小さい領域で予測されるニュートン流体的挙動が測定範囲では観測されない。この事実より、シアによらない熱的緩和時間は、約 0.2 ms より長いことが示唆された。

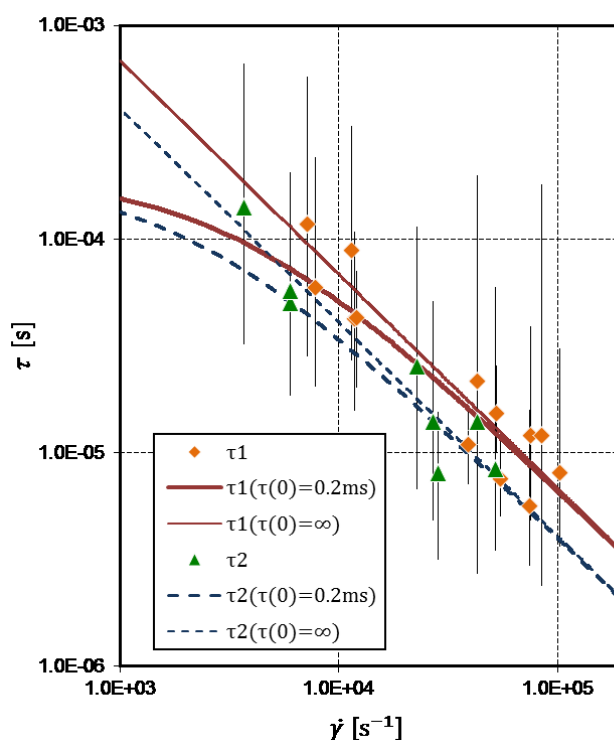


図 1
水の緩和時間 (単層(τ_1)及び 2 層(τ_2)) とひずみ速度 $\dot{\gamma}$ の関係。熱的緩和時間 $\tau(0)$ を ∞ および 0.2 ms としたフィッティング結果も両データ群について記す。

【参考文献】

(1) M. Kageshima, Europhys. Lett. **107** (2014) 66001.

コーヒーカップの中の嵐：熱水上に浮かぶ微小水滴とそのダイナミクス

中西 秀（九大理）、梅木 崇浩、市川 正敏（京大理）

斜めからさす朝日の下で熱いコーヒーを淹れると、ゆらゆら上がる湯気の下でのコーヒーの液面に、張り付いたかのような白い膜に気づくことがある。時折りその膜に割れ目が走るように幅1～2mmの幅のスリットが開き、しばらくするとスリットの奇妙なパタンが膜の中に現れる。この現象は、古くは寺田寅彦の有名なエッセイ「茶碗の湯」にも記述があり、多くの人の好奇心をそそってきたに違いないが、それが何なのか詳しく調べられた記録はない。我々は図1のような実験系を構成し、高速ビデオカメラを用いてこの現象を観察した。その結果、1) 膜状に見えるものは10 μm 程度の水滴が水面から数十 μm 程度浮遊しているものからなっている、2) 割れ目が入るように見えるのは微小水滴の集団消滅現象であることが分かった。

微小水滴について、ビデオ画像から、空中で凝集生成したものが落下して水面直上に浮遊していること、水面上に数分程度滞留したのち時々個別に消滅することなどが観察された。微小水滴の数密度や大きさは温度が下がると小さくなるが、60 $^{\circ}\text{C}$ 程度の低温領域でも観察される。更に、密に分布している領域では三角格子状に配置しているので、水滴は同符号に帯電しているようだ。微小水滴の存在自体は液体の性質にはあまりよらず、例えば水に界面活性剤を加えても目立った変化はない。

集団消滅の過程を高速ビデオ画像により捉えることができた。それより、集団消滅波は一つの液滴の消滅が引き起こす攪乱が引き金になっておこること、消滅は波面状に伝播しその伝播速度は1～2 m/s であること、などが観察された。この伝播速度は、波長が0.1～1mmの水の表面張力波の伝播速度と同程度である。このことから、消滅した水滴の表面エネルギーが水面に表面張力波を引き起こし、それに飲み込まれるために水滴が集団消滅すると考えて、エネルギーの供給と粘性による散逸の収支から波の振幅を見積もったところ、浮遊している水滴をのみこむのに十分な波高を維持することができることが分かった。

【参考文献】

- (1) 寺田寅彦、1922年、「茶碗の湯」. 寺田寅彦全集第2巻収録（1997年、岩波書店）
- (2) Umeki, Ohata, Nakanishi, and Ichikawa, in preparation (2014).

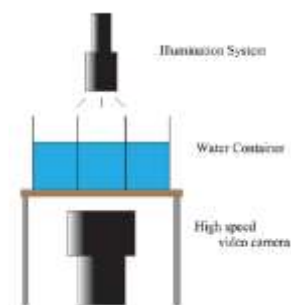


図1 実験系



図2 熱水上の微小水滴

吹雪のランダムフライトモデルによる飛雪粒子の輸送特性

(名古屋大学大学院 環境学研究科) ○新屋啓文、西村浩一

【はじめに】

風による粒子輸送は粒子-流体間相互作用により生じる基本的現象であるが、その全容は依然として完全に解き明かされていない。一般的に、上記現象は、4つの物理素過程（風による粒子の取り込み、粒子の運動、スプラッシュ、風速の変化）を介して、発生及び発達する。近年、吹雪や砂嵐などの野外観測や風洞実験は、測定機器の精度向上に伴って、個々の粒子情報を正確に捉えつつある⁽¹⁾。一方、従来の理論モデルとして、地表面近傍の跳躍層を対象とした運動力学理論と、それより上方の浮遊層における乱流拡散理論が構築されてきた。

しかしながら、粒子の運動を明確に区別することは難しく、加えて、跳躍層の粒子輸送は浮遊層への重要な粒子供給源となる。そこで、本研究では、粒子の跳躍と浮遊運動を記述した吹雪のランダムフライトモデル⁽²⁾を用いて、跳躍層近傍の粒子輸送特性について調べた。

【結果と考察】

モデルの数値計算は一定の粗度 (10^5m) を有する平坦な雪面上で行われ、雪面は数値計算を通して変化しないと仮定する (図 1(a))。また、粒子に関する水平方向の境界条件は周期境界条件であり、一方、風速に関する底面と上面の境界条件は、それぞれ粗度以下で風速 0 と一定の摩擦速度として設定される。そして、初期の風速は対数則で与えられる。

上記設定で計算された全質量流束の時系列データ (図 1(b)) に基づき、我々は粒子の輸送形態を(i)発達段階($t \leq 1\text{s}$)、(ii)緩和過程($t \leq 10^3\text{s}$)、(iii)定常状態($10^3\text{s} < t$)の3段階に分類した。そして、各段階における粒子輸送は、以下の特徴を示した。

- (i) 発達段階；粒子数の急激な増加は、スプラッシュの連鎖過程により生じた。
- (ii) 緩和過程；跳躍層の形成が風速を緩やかに弱ませ、その結果が全質量流束に反映された。
- (iii) 定常状態；摩擦速度の明瞭な転移が跳躍層に現れた (図 1(c))。さらに、0.5mm 未満の摩擦速度は、初期状態にかかわらず、ほぼ一定値を示した。一方で、上層の摩擦速度は、上面境界で与えられた摩擦速度を正確に反映した。

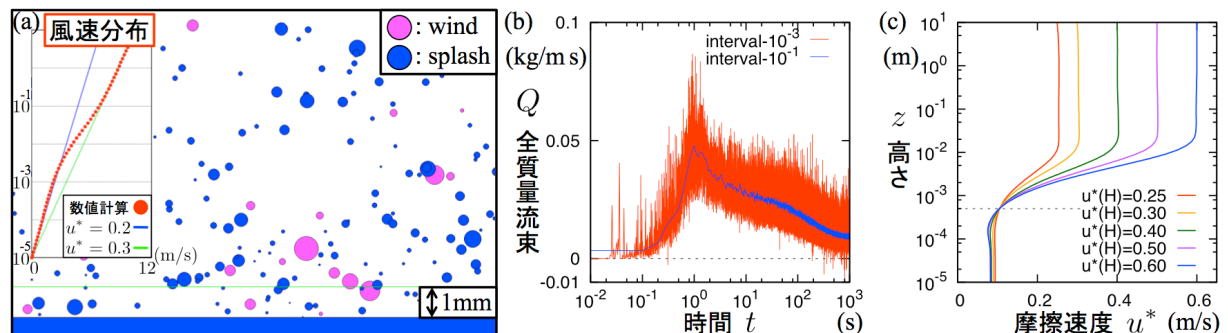


図 1: 上面境界の摩擦速度(0.3m/s)での数値結果:(a) $t=0.5\text{s}$ における輸送形態、(b) 全質量流束の時系列データ。(c) $t=10^3\text{s}$ における摩擦速度の鉛直分布 (点線 0.5mm)

【参考文献】

- (1) K. Nishimura et al., *J. Geophys. Res. Atmos.*, **119**, 9901 (2014).
- (2) M. Nemoto, and K. Nishimura, *J. Geophys. Res.*, **109**, D18206 (2004).

揺らぐ拡散係数を持つランジュバン方程式

(慶大理工¹、金沢大理工²、鳴教大教育³) 秋元琢磨¹、畝山多加志²、宮口智成³

【はじめに】近年、細胞内における生体分子の拡散において、平均2乗変位 (MSD) が劣線形に増大する“遅い拡散”が1分子測定実験により頻繁に観測され、注目が集まっている。1分子測定では、1分子の軌道の時系列から MSD の長時間平均 (TAMSD) が計算されるが、MSD は劣線形に増大するだけでなく、分子毎にその一般化拡散係数が1、2桁異なってくるのがわかってきた。このような拡散係数の大きな揺らぎの理論はまだできていない。我々は、拡散係数の揺らぎに注目し、からみあい高分子のモデルにおいて TAMSD の揺らぎの観測時間依存性 (相対揺らぎ) をシミュレーションにより解析した[1]。その結果、相対揺らぎがプラトーから通常減衰 (-0.5乗で減衰) へ遷移するクロスオーバー現象を発見し、さらに、からみあい高分子の最長緩和時間とこのクロスオーバー時間が比例関係にあることを発見した。本研究では、このクロスオーバー時間と最長緩和時間の関係を理論的に明らかにするため、拡散係数が時間的に (ランダムに) 揺らぐランジュバン方程式[2]を考え、上で述べた関係を理論的に示す。このランジュバン方程式は、からみあい高分子の可解モデルであるレプテーションモデルにおける高分子の重心の運動と密接な関係がある。

【結果と考察】

本研究で扱うランジュバン方程式は、 $dr(t)/dt = \sqrt{2D(t)}w(t)$ である。ここで、 $r(t)$ は位置、 $w(t)$ はホワイトガウシアンノイズであり、拡散係数 $D(t)$ はそれとは独立な確率過程とする。レプテーションモデルでは、拡散係数は末端間ベクトルと関係する。主な結果として、TAMSD の相対標準偏差 $\Sigma^2(t; \Delta) \equiv \sqrt{\langle [\delta^2(\Delta; t) - \langle \delta^2(\Delta; t) \rangle]^2 \rangle} / \langle \delta^2(\Delta; t) \rangle$ は、観測時間が短い領域ではプラトー、長い領域では通常の減衰を示すことを紹介する：

$$\Sigma^2(t; \Delta) \approx \begin{cases} \psi_1(0) & (t \ll \tau), \\ \frac{2}{t} \int_0^\infty ds \psi_1(s) & (t \gg \tau). \end{cases}$$

ここで、 $\psi_1(s)$ は拡散係数の相関関数であり、 τ は $\psi_1(s)$ の緩和時間である。この結果をレプテーションモデルへ適用すると、クロスオーバー時間と緩和時間が比例関係にあることを示すことができる。これは、[1]で得られた結果をよく説明している。また、過冷却液体の動的不均一性を説明する簡単なモデルである2状態モデル (遅いモードと速いモードを時間的に遷移するモデル) へ応用することにより、TAMSD の揺らぎから拡散係数の緩和時間を知ることができることも報告する。

【参考文献】

- (1) T. Uneyama, T. Akimoto, and T. Miyaguchi, J. Chem. Phys. **137**, 114903 (2011).
- (2) T. Uneyama, T. Miyaguchi, and T. Akimoto, arXiv:1411.5165 (2014).

反対電荷をもったコロイド粒子のクラスター形成

名古屋市立大学 増田竜大、小田井香奈、奥蘭 透、豊玉彰子、山中淳平

【はじめに】近年、コロイド粒子系におけるクラスター（有限個粒子の自己集合体）の形成あるいは凝集に関する研究が盛んに行われている。その主な理由は、コロイド粒子間の相互作用を制御する実験技術の向上により様々なタイプのクラスターを作ることが可能になったこと、またそのことにより機能性物質の創製を目指したコロイド粒子による（クラスターを分子と見立てた）「分子設計」に対する化学的興味によるものである。物理学的な観点からは、例えば、ゲル化やガラス化のような多数の粒子あるいはクラスターからなる系の示すマクロな物性の変化や、自己推進する（アクティブな）粒子の集団運動およびそれによって形成されるダイナミックなクラスターに関する研究が活発に行われている。

クラスターの構造に関するこれまでの研究では、1成分の粒子系に関するものが多く、ヘテロな系あるいは多成分の粒子系での系統的な研究はほとんど行われていない。そこで本研究では、正と負の2種類の電荷をもつ2成分荷電コロイドにおけるクラスターをターゲットとし、簡単なYukawa型の2体間ポテンシャルをもつ粒子系のブラウンアンダイナミクスによる数値シミュレーションを行い、クラスターの構造およびダイナミクスに関する考察を行う。この系では、例えば負電荷を持った粒子の周りに正電荷を持った粒子が過剰に会合する傾向があり、全体として正電荷を持ったクラスターが形成される。そのため、系全体として安定なクラスターを含む「クラスター相」が実現されると考えられる。

【結果と考察】今回は、粒子の体積分率 ϕ が小さく（ $\phi \sim 10^{-3}$ ）かつ負電荷をもつ粒子（以下マイナス粒子）数と正電荷をもつ粒子（以下プラス粒子）数の比が小さな条件下でシミュレーションを行った。おもなパラメータはマイナス粒子とプラス粒子の粒径比 R および電荷数比 Q である（今回は R, Q ともに整数の場合に限定した）。これらのパラメータに対し、定常状態でのマイナス粒子の周りに会合するプラス粒子数 n を調べた。

その結果、 Q が小さな領域では、 R にかかわらず、ほぼ $n = Q + 1$ の関係が成り立っていることがわかった。このことは、中性のクラスター（ $n = Q$ ）は安定ではなく、プラス粒子によってクラスターに双極子が誘起され、それによる引力が生じ、 $n = Q + 1$ で安定化されることを示唆している。

Q が大きくなると幾何学的な制約により、プラス粒子の多重層が形成される。 $R = 1$ の場合には、1層の最大会合数は $n = 12$ であり、正20面体構造をとる。2層目は正12面体構造、3層目は正20面体構造をとることが多いがマイナス粒子との距離が大きくなるため、揺らぎが大きくなる。しかしながら、このような規則構造の形成は、応用上有益な知見であると思われる。

アゾベンゼン液晶部位を有する人工リン脂質：リオトロピック液晶相・ジャイアントベシクルの光可逆的自己組織構造制御

(東北大多元研,¹ 熊本大院自然科学,² 京都大院理³) ○蟹江澄志,¹ 笹出夏紀,¹ 村松淳司,¹ 栗原清二,² 高西陽一³

【はじめに】 脂質二分子膜は、膜タンパク保持・イオン輸送・光合成など、実に魅力的な機能の宝庫である。しかしながらこれらは、膜自身の機能というよりむしろ膜タンパク等の機能である。これに対し我々は、リン脂質二分子膜自身への機能性の導入に着目し、サーモトロピック液晶にリン脂質部位を導入することで、光・電場・温度などの外部刺激に対してアクティブな組織構造変化・高速応答性を示す人工リン脂質、すなわち“アクティブメンブレン”を創製してきた。その結果、電場に対して高速応答するリオトロピック液晶性リン脂質をはじめて見出した¹⁾。そこで本研究では、リン脂質部位を有する光応答性有機液晶を合成し、そのリオトロピック液晶性を評価し、光照射前後でのリオトロピック液晶の外場応答性・ナノ組織構造解析を行った。

【結果と考察】 合成した光応答性リン脂質 **1** および **2** の分子構造を Figure 1 に示す。得られた **1** と水との重量比 1:1 混合物について、偏光顕微鏡観察および小角 X 線散乱によりリオトロピック液晶性を評価した結果、40 °C から 45 °C の温度範囲で Smectic C (Sc) 相、45 °C から 130 °C の温度範囲で Smectic A (SA) 相を示した。その層間距離はそれぞれ 36 および 41 Å であった。SA 相を示す 50 °C の状態において波長 365 nm の UV 光照射前後の液晶相変化について偏光顕微鏡観察を行った結果を Figure 2 に示す。UV を照射すると即座に光学的等方相へ相転移した。

次いで UV 光を OFF とすると、即座に Columnar (Col) 相に特徴的なファンテクスチャーが観察された。次いで、UV 光 OFF の状態を維持すると、次第に Col 相から光学的等方相へと転移した後、元の SA 相を形成した。この挙動は、可視光照射により促進された。ここで観察された相転移挙動を、SPring-8 マイクロビーム放射光小角散乱測定により評価した。その結果、UV 光を OFF とした際に即座に現れる液晶相は Hexagonal Columnar 相であった。さらに、**1** および **2** を用いて、紫外光および可視光照射により可逆的に消失-形成するベシクルの調製を試みた。ベシクルの調製は、**1** に対する **2** のモル混合率 ($R_{2/1}$) が 0, 20, 40, 50, 60, 80, 100 となるようにして 2.0 mM のベシクル溶液を調製した。その結果、 $R_{2/1} = 20-50$ の範囲でジャイアントベシクルの形成が観察された。Figure 3a に、 $R_{2/1} = 40$ で得られたベシクルの顕微鏡写真を示す。このベシクルに波長 365 nm の紫外光を照射すると、Figure 3b に示すように即座にベシクルが完全に消失した。発表では、ジャイアントベシクルの生成機構に関する考察および光応答性評価結果について報告する予定である。

【参考文献】

(1) K. Kanie, J. Sekiguchi, X. Zeng, G. Ungar, A. Muramatsu, *Chem. Commun.*, **47**, 6885-6887 (2011).

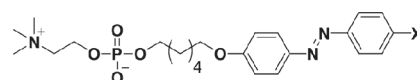


Figure 1. Chemical structure of **1** and **2**.
1: X = CN; 2: X = OMe

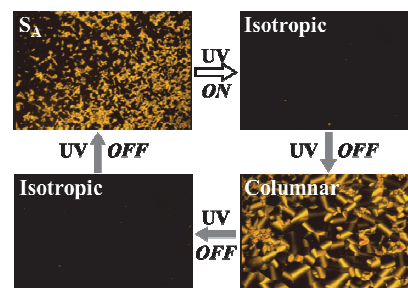


Figure 2. UV-irradiated isothermal LC phase transition behavior of 1/H₂O = 1/1 (wt/wt) at 50 °C.

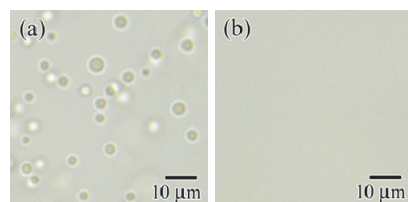


Figure 3. Optical micrographs of photoresponsive vesicles. $R_{2/1} = 40$. (a) Before and (b) After UV irradiation.

スメクチック液晶ナノエマルジョンコア中の層秩序

(京大院理^A, JST CREST^B) 坊野 慎治^A, 高西 陽一^A, 山本 潤^{A,B}

【はじめに】

我々はこれまでに、ネマチック(N)液晶と両親媒性高分子がそれぞれエマルジョンコア、シェルを成す N 液晶ナノエマルジョン(N-LCNE)を水中に分散させることに成功している(1)。今回我々は、バルクにおいてスメクチック A(SmA)相を発現する液晶である 8CB(SmA-33.5°C-N)をコアに導入した。SmA 相において液晶分子は層構造を有する。つまり層法線方向には並進秩序が存在し固体的であるが、層面内には液体的である(2)。SmA 相をコアに導入することで、層秩序を反映した固体的な性質をコアに付与できるのではないかと考えた。そこで今回我々は、SmA-LCNE 中の層秩序を研究するために、放射光を用いた X 線散乱実験により研究した。

【結果と考察】

30°C 及び 36°C における X 線回折強度の波数依存性を図 1 a)に示す。バルクにおける 8CB の SmA-N 相転移温度($T_{\text{SmA-N}}^b \sim 33.5^\circ\text{C}$)以下の温度では回折ピークが存在するが、 $T_{\text{SmA-N}}^b$ 以上の温度では回折ピークが消失する。この結果から $T_{\text{SmA-N}}^b$ 以下の温度では層構造が存在するが、 $T_{\text{SmA-N}}^b$ 以上の温度では層構造が存在しないことが示唆される。さらに様々なサイズの SmA-LCNE について同様の実験を行い、得られた回折ピークについてローレンツ関数を用いてフィッティングし相関長を見積もった。得られた相関長のエマルジョンサイズ依存性を図 1 b)に示す。エマルジョンサイズの減少に伴い相関長が短くなる

ことがわかる。この結果は層構造の相関長がエマルジョンサイズ程度に抑制されていることを示しており、層構造がエマルジョン中に存在することを示唆する結果である。

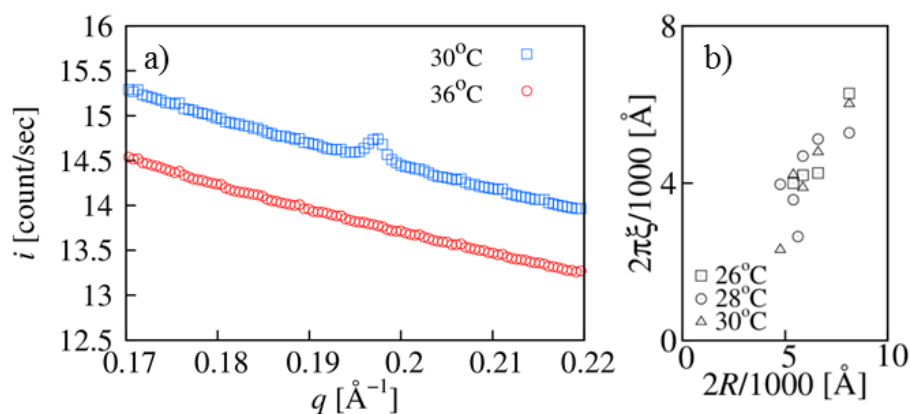


図 1 a) 30°C 及び 36°C における X 線回折強度の波数依存性。b) 相関長のエマルジョンサイズ依存性。

【参考文献】

- (1) 坊野慎治 ほか, 日本液晶学会討論会 PA57(2011)
- (2) Y. Kimoto *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **117**, 6290 (2013)

本研究の一部は、JSPS 特別研究員奨励費 13J01166、日本学術振興会先端研究拠点事業-国際戦略型-(ソフトマターと情報に関する非平衡のダイナミクス)、の助成を受けた。本実験の一部は、大型放射光施設 SPring8 フロンティアソフトマター開発産学連合ビームライン(7205A)にて行った。

量子分子動力学法を用いた凝縮系水素のダイナミクスと構造解析

(京大院理、JST さきがけ) 金賢得

【はじめに】

水素は最もシンプルな分子種にもかかわらず、その核量子性が凝縮相における構造や熱力学特性を支配し、その理解を阻んできた。

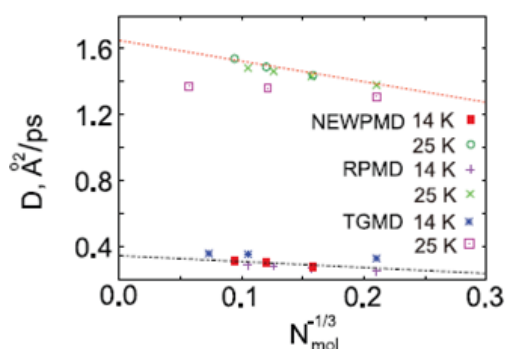
これまで発表者は、Wave Packet (WP) 描像を分子動力学法に組み込むことで、核の伸縮やゼロ点エネルギーといった核量子効果を取り入れた半量子分子動力学法を開発し、液体水における核量子効果を議論してきた。(1) しかし、この半量子分子動力学法も含め、これまで凝縮相において核の量子効果を考慮した分子動力学法は、すべてあらかじめ与えられたモデル相互作用ポテンシャル上で核量子性を取り入れている。

発表者は最近、核だけでなく電子も同時に WP 化する事で、より普遍性の高い量子分子動力学法を開発した。(2) この手法は、核 WP と電子 WP からパラ水素分子の二量体についての拡張相互作用ポテンシャルを陽に導出することで可能となった WP に基づく量子分子動力学法と呼べる新手法である。実際、この新手法は以下のアドバンテージを持つ。

- [1] 分子内・分子間の相互作用に関して、モデル相互作用ポテンシャルや経験的パラメータの導入が不要である。
- [2] 拡張相互作用ポテンシャルを通して核量子性を非摂動的に取り入れている。
- [3] 水素核一つ一つの実時間ダイナミクスをその分子内自由度 (H-H 振動・核の局在化/非局在化) も含めて実時間で追える。
- [4] 非平衡状態下のダイナミクスや構造を追える。
- [5] 非対称・非球形の水素分子を扱っており、分子配向や libration ダイナミクスを記述できる。
- [6] 気相から固相、そして準安定状態まで幅広い系に適用可能である。

【結果と考察】

本手法により、凝縮水素系をその微視的な水素分子構造・ダイナミクスも含めて追究することが可能となった。本発表ではその様子を可視化したムービーもお見せしたい。また開発した量子分子動力学法が、液体水素の動径分布関数・拡散係数・粘性係数を異なる温度で再現できることを示し、準安定状態へのチャレンジに言及したい。



図：パラ水素の拡散係数。システムサイズ依存性が他の半量子分子動力学法と同様、分子数 N_{mol} の $1/3$ に反比例する。このシステムサイズ依存性は、古典分子動力学法では出現せず、核量子効果のひとつと認識されている。システムサイズを外挿して得られる拡散係数、および直線の傾きから見積もられる粘性率は実験値に近い。

【参考文献】

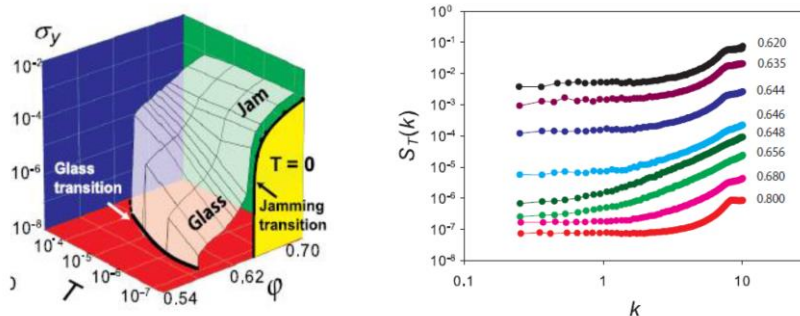
- (1) J. Chem. Phys. 131 (2009) 064501; J. Chem. Phys. 132 (2010) 164507.
- (2) J. Chem. Phys.(Communication) 140 (2014) 171101; Chem. Phys. Lett. 532 (2012) 124; Phys. Rev. B 90 (2014) 165132.

ガラス転移とジャミング転移の統一的研究：力学物性とレオロジー

(京大福井センター) 池田 昌司

【はじめに】コロイド分散系・エマルション・泡・粉体など、我々の身の回りには「たくさんの粒子からなる系」が無数にある。これらの粒子系はすべからず、低密度では容易に流動するが、高密度では乱雑な配置のまま流動できなくなってしまう。コロイド分散系などの粒子が熱運動する系では、この転移はガラス転移と呼ばれる。一方、粉体などの非熱的な系では、この転移はジャミング転移と呼ばれる。本講演ではこれらの転移に関する最近の研究成果について述べる。まず、この二つの転移を统一的に研究し両者の関係を明確にすることを旨とした研究について述べる(1,2)。その後、これらのランダムな固体の示す異常な力学物性に関する研究について述べる(3,4)。

【結果と考察】ランジュバン方程式に従う $v(r) = (1-r/a)^2$ で相互作用する粒子系を考える。この系は有限温度ではガラス転移を起こすコロイド分散系のモデルになる一方、温度ゼロではジャミング転移を起こす泡のモデルになる。本研究ではまず、このモデルのレオロジーを様々な温度でシミュレーションにより測定し、その相図を決定した(図左)。その結果、ガラス転移による固体とジャミング転移による固体が明確に区別できること、そしてその間にクロスオーバーがあり、降伏応力が鋭く変化することがわかった。次にこのクロスオーバーを特徴付けるために、この系の振動物性・力学物性を調べた。具体的には、ガラス相やジャミング相における熱振動のシミュレーションを行い、粒子の変位の空間相関を測定した。図右に横変位の相関関数を示す。この関数は剛性率の有限波数への拡張とも考えられ、 $k \rightarrow 0$ での値がバルクの剛性率の逆数に対応する。まず $k \rightarrow 0$ での振舞いから、剛性率がクロスオーバー近傍で鋭く変化することがわかる。これは降伏応力の鋭い変化に対応している。さらに有限波数に注目すると、剛性率がバルクの値に収束する特徴的な波数 k^* が定義でき、 k^* がクロスオーバー近傍で消失することがわかる。講演ではこれらの結果の意味について、詳しく議論する。



図：(左) シミュレーションで得たガラス転移とジャミング転移の統一相図。白い部分が固体相を表す。(右) ガラス-ジャミングクロスオーバー近傍の固体における横変位の相関関数。

【参考文献】

- (1) A. Ikeda, L. Berthier, P. Sollich, Phys. Rev. Lett. 109, 018301 (2012).
- (2) A. Ikeda, L. Berthier, P. Sollich, Soft Matter 9, 7669 (2013).
- (3) A. Ikeda, L. Berthier, G. Biroli, J. Chem. Phys. 138, 12A507 (2013).
- (4) A. Ikeda, L. Berthier, to be submitted.

T=0 soft sphere の緩和過程における粒子の「絡まり」

(東大地震研) 波多野 恭弘

数ある「ソフトマター」の例として構造ガラスと粉体が挙げられるが、両者には「ランダム配置粒子系」「非自明な遅い自由度の存在」という共通した特徴があり、これらの類似性をほぼ同一性として大胆に提案したのが Liu & Nagel の有名な論文(1)であった。この問題は粒子のランダムパッキングとガラスの熱力学という二つの古典的問題に新しい見方を提供し、それゆえ統計力学分野（とくにスピングラス）の研究者をも巻き込みつつ膨大な論文が日々量産されている。それらの包括的レビューは他の方々に任せるとして(2)、本講演での主題としたいのはダイナミクス、とくに「遅い自由度の起源」である。

Lennard-Jonesium などの引力系および（剛性を持つ）jammed 系では、「遅い自由度」の一つの現れは多数のソフトモードである(3)。しかし、ガラスなどにおける遅い動力学は粒子構造の緩和・組み替えという大変形に関わるもので、釣り合いの周りで線形化されたゼロモードがどのようにして大変形ダイナミクスへつながるのか、必ずしも自明ではない。また、unjammed 系においてはそもそも釣り合いが存在しないので、線形化されたゼロモード自体が定義されない。しかし、unjammed 側でも jammed 側でもよく似た遅いダイナミクスが観察されるのである。これはどのように理解したらよいのだろうか？

ここでは、短距離斥力で相互作用する粒子（soft sphere）系の T=0 での緩和過程を考え、遅い構造緩和が空間的に局在化した「粒子の絡まり」を通じて実現されることを見る。これら「粒子の絡まり」は、外から揺すった粉体系で見られる動的不均一性とよく似ており、それらがジャミング点へ向けて成長する「臨界指数」も同一であることを示す。これら「粒子の絡まり」とソフトモードの関係を議論し、ジャミング系の遅い緩和への寄与について考える。

本講演の一部は、Twente 大学の齊藤国靖氏との共同研究に基づいている。

【参考文献】

- (1) A. J. Liu and S. R. Nagel, Nature 396, 21 (1998).
- (2) M. van Hecke, J. Phys. Cond. Matt. 22, 033101 (2010); G. Parisi and F. Zamponi, Rev. Mod. Phys. 82, 789 (2010).
- (3) M. Wyart, L. Silbert, S. Nagel, and T. Witten, Physical Review E 72, 051306 (2005).

フラジリティを系統的に制御できる過冷却液体モデルの提案

(筑波大数理物質) 尾澤 岬 (新潟大理) ○金 鋼 (名大理) 宮崎 州正

ガラス転移点近傍で粘性係数や緩和時間など動力学が急激に増加するが、その背後にある普遍性を探索するため Angell はあらゆるガラス形成液体の物質について粘性係数の温度依存性を調べた。特にガラス転移温度で規格化した温度を用いており、これは現在 Angell plot として広く知られるようになっている。これによりガラスを形成する物質の化学組成による違いが大きく分けて 2 種類に分類されることが明らかになった。ひとつはアレニウスの式にしたがう物質で、例えば分子間のネットワークがしっかりと保持されたシリカガラス (SiO_2) などである。もう一方で、*o*-terphenyl のようなファンデルワールス力など相互作用が等方的な分子性液体では特に低温でアレニウス挙動に従わず超アレニウス挙動を示すことがわかっている。このようなガラスの物質による動力学の温度依存性の違いを整理するために、ガラスの「フラジリティ」という概念が提案されている。幅広い温度領域でアレニウス挙動を示すシリカガラスではフラジリティが大きくこれを **strong** 液体と分類し、一方で特にガラス転移点近傍で超アレニウス挙動を示す分子性液体などではフラジリティが小さくこれを **fragile** 液体と分類する。

ガラス転移に対してコンピュータシミュレーションは重要な位置を占めている。MD, MC いずれにしてもシミュレーションをおこなうには何らかのモデル化をしなければいけない。例えば、**strong** 液体であるシリカガラスを対象とすれば第一原理計算に基づいた BKS ポテンシャルが用いれば良い。一方で、**fragile** 液体に対しては典型的に Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルを用いられることが多い。それぞれ独立に研究がおこなわれ知見が集積されているが、そもそもガラス転移の普遍性を追究するための概念であるフラジリティの決定因子を未だ見極められていないのが現状である。

本研究では、これまでの研究とは異なるアプローチでフラジリティを理解することを目指している。特に、フラジリティを系統的に変化させることのできるシミュレーションモデルの提案をおこなっている。そこで、近年提案されたシリカガラスを模した 2 成分系を出発点としている [1]。そこでは異種成分間 (Si-O 間) に強い引力がはたらき、これにより 4 面体ネットワーク構造を形成し **strong** 液体の振る舞いを示すが、本研究ではこの引力部分を調整することによりフラジリティを変化させ、**fragile** 液体の振る舞いを示すモデルになることを示している [2]。つまり、異方的なネットワーク液体から等方的な分子性液体まで橋渡しできるシミュレーションモデルのモデルの提案をしている。これによりフラジリティの起源を明らかにする端緒を開くことができたと考えている。講演では、シミュレーション結果の詳細を提示し、今後の展望について議論したい。

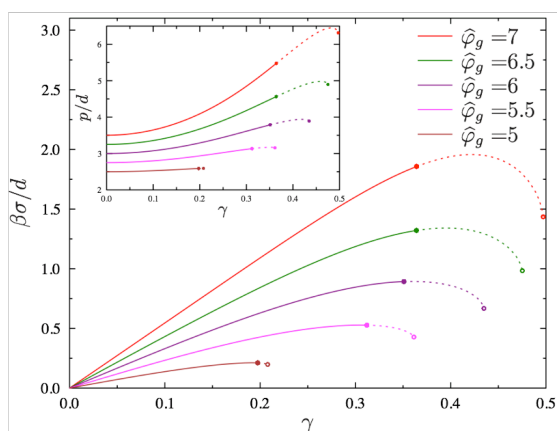
【参考文献】

- (1) D. Coslovich, D. and G. Pastore, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 285107 (2009).
- (2) M. Ozawa, K. Kim, and K. Miyazaki, in preparation.

剛体球ガラスの力学特性：高次元極限でのレプリカ理論 (大阪大学 サイバーメディアセンター) 吉野 元

【はじめに】剛体球系は、ガラス転移・ジャミングを起こす最も単純な系であり、これらの現象を研究する上で重要な系である。液体状態から圧縮によって密度を上げてゆくと、ガラス転移によってアモルファスに固化する。これをさらに圧縮してゆくと粒子の動きが完全に止まったジャミング状態が得られる。最近、高次元極限における剛体球系ガラスのレプリカ理論が急速に展開している[1]。我々はこれを用いて、この系の歪みに対する準静的応答を理論的に解析した。特に(1)ガラス転移、ジャミングにおける剛性率の振る舞い[2]、(2)ガラス準安定状態の圧縮・シアに対する準静的応答[3]を解析した。

【結果と考察】高次元極限では有限のシア歪みのもとでも剛体球ガラスの自由エネルギーについての厳密な表式が得られることがわかった[2]。これを用いて、ガラス転移、ジャミングにおける剛性率の特異的な振る舞いを明らかにすることが出来た。すなわち、(a)動的ガラス転移点において、剛性率は不連続な飛びと $1/2$ 乗の特異性が現れる。これはモード結合理論の予測と一致している。また(b)ジャミング転移点近傍の高密度領域では、連続的なレプリカ対称性の破れ(RSB)を反映して、剛性率は圧力に対して非自明な冪乗則を示すこと、ある種の階層構造を示すことが明らかになった。



さらに Franz-Parisi ポテンシャルの方法(state-following method)を用いて、動的ガラス転移密度以上で得られるガラス準安定状態の圧縮・シアのもとでの準静的応答を解析した。その結果、左図のようにシア歪みに対する線形応答から非線形応答へのクロスオーバー、降伏過程を捉えることができた。挿図に示すように、圧力がシアによって高くなる dilatancy 効果も

捕らえられている[3]。また図に示すように、ガラス化した時点での密度が高いほど、剛性率、降伏応力ともに高くなり、安定したガラスが実現していることがわかる。(なお、点線部分では 1RSB 解が不安定化している。シアのもとで個々の準安定状態自体において連続 RSB が起きていると推測される。)

【参考文献】

- (1) P. Charbonneau, J. Kurchan, G. Parisi, P. Urbani, F. Zamponi, Nature Communications 5, 3725 (2014).
- (2) Hajime Yoshino and Francesco Zamponi, Phys. Rev. E 90, 022302 (2014).
- (3) Corrado Rainone, Pierfrancesco Urbani, Hajime Yoshino, Francesco Zamponi, arXiv:1411.0826.

構造ガラスにおける動的相関長の大規模 MD 計算による精密定量化

(¹東京大学物性研究所、²モンペリエ第二大、³新潟大理)

芝 隼人¹、川崎 猛史²、金 鋼³

【はじめに】

構造ガラスの大規模協調運動が動的臨界ゆらぎを示す、という「動的不均一性」の概念が提出されてから 20 年近くになるが、その由来については現在まで分かっていない部分が多い。我々は、2次元系の協調振動由来の動的不均一性についての報告を以前行った。しかし3次元系については、長波長振動が存在する余地のある系のサイズにおいてどうなるかを確かめる数値実験は、これまで行われていない。我々は最大百万、あるいは千万粒子数を伴う構造ガラスにおける不均一性の動的相関長や緩和時間を見積もった。

【結果と考察】

異なるサイズ比からなる2成分粒子系、具体的には Kob-Andersen 模型や 12 乗斥力模型の大規模計算を行った。最大粒子数は 1024 万粒子数、主な計算は 128 万粒子数で行った。これにより得られた軌道を解析し、動的不均一性と長時間緩和にかかわる時空間スケールの評価を行った。

まず、時間スケールに関する解析として、密度場の時空揺らぎを解析するために導入された4点相関関数に加えて、協調再配置のイベントの分布を取り出すことのできる結合破断関数を評価した。これらによって評価される緩和時間は(2次元系同様)3次元系でも一意ではないことが明確に示された。一方で、空間スケールを表す相関長は、時空間関数に対して定義される構造因子を通じて評価した。低波数極限でこの構造因子がゼロ波数極限の収束値に達するほど巨大な系を用いているため、我々の計算はこれまでにないレベルで正確である。その結果、3次元系ではそれぞれのモデルについて両者同様の相関長となることが分かった。大規模振動が協調再配置による動的不均一性を凌駕している2次元系とは振る舞いが顕著に異なっており、動的な不均一分布は3次元系では一意に定まることを示唆する。

その上で、調和相互作用系なども含めた複数のモデルの典型的時空間スケールを、大規模系を用いて評価した。それぞれの共通点、相違点、また4体相関関数のカットオフなどを任意パラメータとしたときの時空不均一性の評価の変化、などについても発表予定である。

【参考文献】

- (1) H. Shiba, T. Kawasaki, and A. Onuki: Phys. Rev. E **86**, 041504 (2012)
- (2) H. Shiba, T. Kawasaki, and K. Kim: in preparation

非晶質における中距離秩序の記述

(東北大学 WPI-AIMR) 中村壮伸

【はじめに】

結晶固体にくらべ原子構造による非晶質固体の記述は十分であるとは言えない。なぜならば結晶性固体に見出されるような長距離秩序が非晶質固体の構造には見つかっていないからである。そのため非晶質構造の研究は詳細な局所構造の解析に基づいて進められてきた。局所構造のうち短距離秩序 (SRO: short range order) と呼ばれる最近接原子で作られる構造に関しては理解が進んでいる。しかしながら SRO だけでは非晶質構造を十分に記述できないことも知られており、実際、非晶質固体では中距離秩序 (MRO: medium range order) と呼ばれる構造が存在することが多くの実験やシミュレーションの研究で示唆されている。具体的には、共有結合性材料の場合は構造因子の最初の鋭い回折ピーク (FSDP: first sharp diffraction peak) が、金属結合性材料の場合には動径分布関数の第二ピークの分裂が、それぞれ SRO よりも大きな長さスケールのなんらかの構造の存在を示唆している。しかしながら MRO の幾何学的な実体、および、それがもたらす物性への影響などはまだ明らかではない。これは明らかに MRO を構成する多体の原子配置を記述する汎用的・系統的手法が欠如していることに由来する。そのため多体の原子配置を記述する新たな数学的な言語が待望されている [1-2]。

我々はパーシステントホモロジー [3] という、21 世紀に入って誕生した数学の手法を用いて、非晶質構造の記述を試みる。パーシステントホモロジーでは任意の数の多体の原子配置を対象とし、ホモロジーで定義される穴を 2 つの長さの分布関数として系統的に記述できる。それゆえ、MRO の汎用的な記述手段となりうる。

【結果と考察】

我々は、アモルファスシリカを例に、パーシステントホモロジーの可視化であるパーシステンダイアグラム (PD: persistence diagram) を得た。その結果、PD において特徴的な曲線を発見した。この曲線を含む PD のみから FSDP を再構成することができることから PD が MRO を適切に記述していることを確認した。さらに、曲線が多体の原子配置の中に含まれる幾何学的な拘束を意味し、同時に拘束条件下の形状のゆらぎを意味しているということを確認した。この曲線はひずみ変形で不変に保たれ、弾性応答などの力学物性と関係しているということもわかった。これらの結果は PD が単に形を分類するための汎用的な道具であるというだけでなく、動径分布関数のように物性を計算する道具としても役立つ可能性があることを示唆している。 [4]

【参考文献】

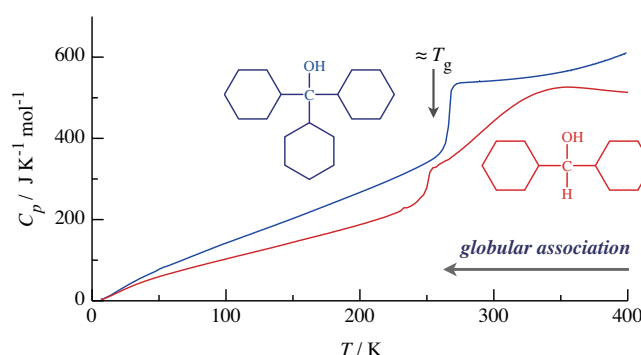
- (1) S. R. Elliott. "Physics of Amorphous Material" Longman; 2nd edition (June 4, 1990).
- (2) 金森 順次郎, 川村清, 米沢富美子, 寺倉清之, “固体・構造と物性(現代物理学叢書)” 岩波書店 (March 15, 2001)
- (3) H. Edelsbrunner and J. Harer. "Computational Topology: An Introduction" (Amer. Math. Soc., 2010).
- (4) T. Nakamura et.al, “Description of Medium-Range Order in Amorphous Structures by Persistent Homology” in preparation

ガラスの物性「異常」と局所構造

(筑波大学・数理物質系) 齋藤一弥

【はじめに】 ガラス状態の代表は紛れもなく液体が結晶化することなく固まったガラスであり、その構造緩和時間の温度依存性の大小による特性づけが広く行われている。この温度依存性の大小については、理想ガラス転移の存在を想定する考え方が広範に存在する一方で、温度に依存した構造形成は認めつつ理想ガラス転移の存在を想定しない立場もある[1]。他方、巨視的な観察では(そうした液体の)ガラス転移と類似の挙動をする物質が数多く存在する。これらでは、なにがしかの構造緩和の緩和時間がガラス転移温度において日常生活の特徴的時間(10分程度)になる。これを広義のガラス転移と呼べば、ガラス転移を起こす物質は液晶や結晶にまで拡大される[2]。実際、自由度の分離が明確な場合には複数の構造・運動自由度についてそれぞれガラス転移を起こす物質も存在する。しかし、典型的ガラスに特徴的な低温の物性異常などが広義のガラス物質においても観察されることもあるものの、そうで無い場合もある[3]。これは(ガラス物性に本質的に関わる)構造の乱れ具合が、ガラスの「異常さ」と関係していることを示唆している。したがって、液体中の局所構造が規定できるガラス形成物質を探索し、その物性を比較することには意味があるように思える。

【結果と考察】 アルコール類の液体はガラス化が容易なことが多いが、これは水素結合により比較的堅固な局所構造が形成されていることと関係している。このため、ガラス転移に関わる物性異常を詳細に解析しようとするに構造情報の不足が問題になる。一方、同じアルコール類でもOH基の近傍に嵩高い置換基をもつ分子では、水素結合による構造形成に制約が生じるため解析が容易になる。そのような系としてここではシクロヘキシル基(C₆H₁₁-)を2個および3個もつDCHMとTCHMを取り上げる[4]。DCHMは水素結合により4量体、TCHMは2量体しか形成できず、いずれも会合体はほぼ球形である。熱容量を測定すると図の様に明瞭にガラス転移が観測される。ガラス転移異常の熱容量の解析により、DCHMではほとんどの分子が4量体を形成してしまっているのに対し、TCHMでは2量体への会合に伴う熱容量が最大(つまり局所構造の形成が最大)のあたりでガラス転移を起こしていることが結論できる。ところが、誘電測定と粘弾性測定により緩和時間の温度依存性を測定したところ、VFT式に対するあてはめにおいてTCHMでは物理的に正常なパラメータが得られたのに対し、構造形成の影響がはるかに小さいはずのDCHMでは異常なパラメータとなった[5]。こうした結果が、構造変化の小ささに関係しているかどうかを確認するため、DCHM誘導体の合成、物性検討を計画している。



もつ分子では、水素結合による構造形成に制約が生じるため解析が容易になる。そのような系としてここではシクロヘキシル基(C₆H₁₁-)を2個および3個もつDCHMとTCHMを取り上げる[4]。DCHMは水素結合により4量体、TCHMは2量体しか形成できず、いずれも会合体はほぼ球形である。熱容量を測定すると図の様に明瞭にガラス転移が観測される。ガラス転移異常の熱容量の解析により、DCHMではほとんどの分子が4量体を形成してしまっているのに対し、TCHMでは2量体への会合に伴う熱容量が最大(つまり局所構造の形成が最大)のあたりでガラス転移を起こしていることが結論できる。ところが、誘電測定と粘弾性測定により緩和時間の温度依存性を測定したところ、VFT式に対するあてはめにおいてTCHMでは物理的に正常なパラメータが得られたのに対し、構造形成の影響がはるかに小さいはずのDCHMでは異常なパラメータとなった[5]。こうした結果が、構造変化の小ささに関係しているかどうかを確認するため、DCHM誘導体の合成、物性検討を計画している。

【参考文献】 [1] たとえば 小國正晴, 熱測定, **36**, 2 (2009). [2] H. Suga & S. Seki, *J. Non-Cryst. Solids*, **16**, 171 (1974). [3] K. Saito, *et al.*, *Solid. State Commun.*, **118**, 611 (2001). [4] Y. Yamamura, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 3938 (2012). [5] M. Maeda, *et al.*, in preparation.

3成分ブロック共重合体2様ブレンドからの新規タイリング構造

(名古屋大学工学研究科) 松下 裕秀

【はじめに】非相溶性高分子から構成されるブロック共重合体は、バルク状態で自己組織化し、ナノメートルオーダーの周期構造を形成する。特に、シリンダー構造では、多様なタイリングパターンを示す。一的にシリンダー構造は、熱力学的な優位性から六方充填を採る。この既成概念を越えて新しいタイリングパターン構造を構築させるには分子設計上の工夫が必要である。ここでは、ABC トリブロック共重合体の両端鎖 A と C のみに大きな鎖長差を持たせた2種のポリマーのブレンドから新規タイリングパターンの構築を目指した。

【実験】高真空下リビングアニオン重合法により、ポリイソプレン(I)、ポリスチレン(S)、ポリ(2-ビニルピリジン)(P)を構成成分とする2種類のISP トリブロック共重合体(ISP-I; $M_n=122k$, $\phi_I:\phi_S:\phi_P=0.06:0.62:0.32$, ISP-II; $M_n=124k$, $\phi_I:\phi_S:\phi_P=0.39:0.56:0.05$)を合成した。2種の分子では中央鎖 S の分子量がほぼ同じで、両端ブロックに大きな鎖長差がある。これらを 60/40, 48/52, 40/60 の比でブレンドして、溶媒キャストから構造観察用フィルムを作製した。凝集構造は、TEM と小角 X 線散乱により解析した。

【結果と考察】 Figure 1 に3種のブレンドの TEM 像を示す。これらはシリンダーの断面である。I と P がおよそ対称組成 ($\phi_I/\phi_P=0.97$) をもつ 60/40 (Figure 1a) は、正方形断面をもち、交互に正方充填したシリンダー構造である。¹ I と P の組成を非対称 ($\phi_I/\phi_P=1.38$) にすると (Figure 1b, 48/52)、I/S, S/P 両界面のバランスが変化し、P (灰色) の周りに I (黒) が 5 配位した構造へ、さらに、より非対称 ($\phi_I/\phi_P=1.75$) な 40/60 では (Figure 1c)、5 配位を保ったまま異なる充填様式に変わった。これ

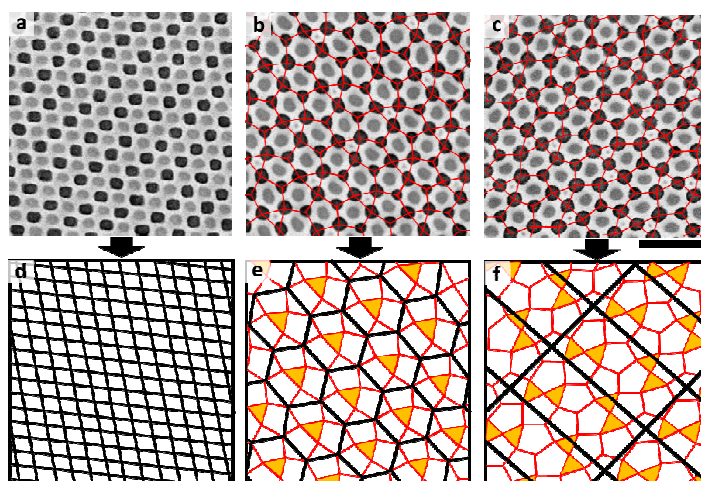


Figure 1. TEM images of the samples with various blending ratio; (a) 60/40, (b) 48/52 and (c) 40/60. Black, white and gray domains represent I, S and P, respectively. Scale bar expresses 100 nm. (d), (e) and (f) show unit lattices (black lines).

らの I ドメインの中心を結ぶと、三角形と五角形から成る新規タイリング構造になる。さらに、Figure 1d, e, f に単位格子を示す。ブレンド比の変化と共に a) ~40 nm, b) ~120nm, c) ~250nm と大幅に変化している。このうち特に、c) の長方形単位格子は、この組成近傍に 10 回対称準周期構造が存在する可能性を示唆している。12 回対称の構造はいくつか知られているが、² 10 回対称についてはまだソフトマターの実験報告例はない。

【参考文献】

- (1) Y. Asai, A. Takano, Y. Matsushita et al. *ACS Macro Letters*, 3, 166-169(2014).
- (2) K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano, Y. Matsushita *Phys. Rev. Lett.*, 98, 195502 (2007).

濃度勾配下における自己駆動型ベシクルの運動性と膜透過性の関係

(阪大院基工) 伴 貴彦*・福山隆

[はじめに]

互いに混じり合う 2 溶液を平衡から遠く離れた条件で接触させると、混合領域の広い範囲にわたって濃度勾配が発生し、界面エネルギーが生じる。この界面エネルギーは、不混和溶液の **sharp** な界面で見られるような界面張力と同じ役割を果たし、この混合領域に過渡的な界面張力を発生させる。この過渡的に発生した界面張力によって、混合領域内に対流が発生する。この現象は **Korteweg** 効果と呼ばれ、過渡的なものであり、駆動力として非常に弱く、他の界面不安定現象によって容易にかき消されてしまうため、実験的な困難が生じるが、我々は界面エネルギーが不混和溶液に比べて著しく低く、粘性が非常に高い性質を持つ、水性二相系を用いることにより、**Korteweg** 効果に基づく流体现象の観測に成功した[1]。この現象を利用し、自己駆動するベシクルの作製に成功した。ベシクルを駆動するためには分子膜を通じた物質移動が必要不可欠であるが、水性二相系の構成分子である **PEG** や **Dextran** はこの膜を容易には通過できない。本研究ではこのベシクルの運動性と分子膜の透過性について実験的に調べた。

[結果と考察]

典型的なベシクルの運動軌跡とその平均二乗変位を示す (**Figure. 1**)。同一条件下においても様々なダイナミクスを示し、大別すると、直進型、不規則運動および往復運動を示すことがわかった。また膜透過性を測定すると、ベシクルの運動性が発生する領域で大きく透過性が増すことがわかった。この関連性について詳しく報告する。

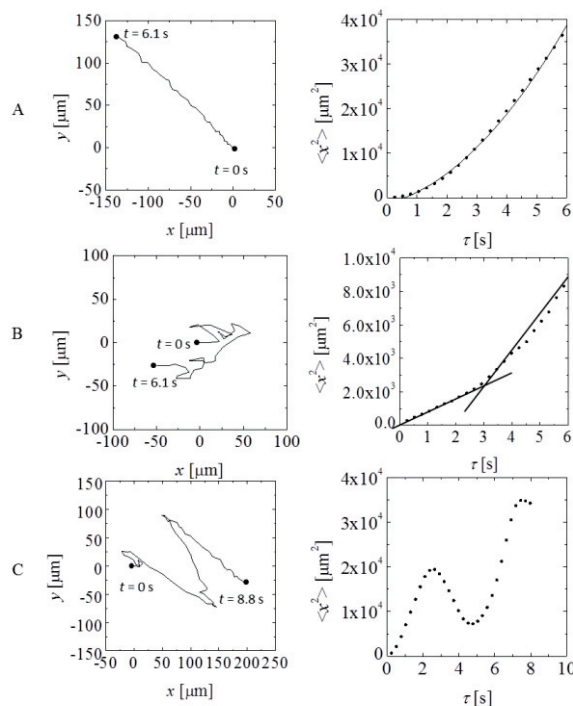


Figure 1. Trajectory and the corresponding mean square displacement of different time-dependent motions. Vesicles encapsulating 20% w/w DEX were formed in 20% w/w PEG solution. (A) Ballistic motion. $\langle x^2 \rangle$ can be fitted by a quadratic curve, at^2 . Vesicle velocity is calculated from \sqrt{a} . (B) Random motion. $\langle x^2 \rangle$ can be fitted by a linear relation, Dt . (C) Zigzag motion. $\langle x^2 \rangle$ shows an oscillation manner.

【参考文献】

1. T. Ban, *Soft Matter* 2012, 8, 3908-3916.

コレステリック液晶滴における熱流駆動回転運動と表面誘起ねじれ構造

(早大理工) 吉岡 潤、伊藤 文哉、多辺 由佳

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

【結果と考察】 本研究では、Ch 液晶試料としてネマチック液晶混合物 (5CB-No270032 混合系、LCC 社) にカイラル添加剤 R811 を 0.5~2.0wt.%程度添加したものをを用いた。試料の相系列は R811 の濃度にあまり依存せず、I-58°C-I+Ch-54°C-Ch である。上記の試料を用いて、I 相からの降温によって I-Ch 共存領域において Ch 液晶滴を作成したところ、図 1 に示すように縞状、同心円状の組織を有した 2 種類の液晶滴が発現し (縞型、同心円型液晶滴)、熱流を印加することでどちらの液晶滴においても回転運動が観測された。

しかしながらこれらの回転運動は、系のカイラリティが強まるにつれて同心円型液晶滴においては回転の角速度が増加する一方、縞型液晶滴においては角速度が減速する、という正反対の挙動を示す。さらに我々は流動場測定によって同心円型液晶滴においては配向回転が、縞型液晶滴においては液晶滴自体の剛体回転が誘起されていることを見出した。

これらの熱流駆動回転運動の起源を解明するために、共焦点顕微鏡観察によって縞型液晶滴の構造を詳細に解析した。その結果、これらの液晶滴にはコレステリック液晶が本来有するらせん構造に加えて、I-Ch 界面によって誘起される表面誘起ねじれ構造が存在することが判明し (図 2)、さらにこの表面におけるねじれはカイラリティが強まるにつれて弱まっていくことが分かった。このことから我々は、縞型液晶滴において生じている剛体回転は、この表面誘起ねじれ構造と熱流の結合に起因していると結論づけた。詳細は発表で述べる。

【参考文献】 [1] S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals", Cambridge University Press 2nd edition (1992)
[2] J. Yoshioka, F. Ito, Y. Suzuki, H. Takahashi, H. Takizawa and Y. Tabe, *Soft Matter*, **10**, 5869 (2014)

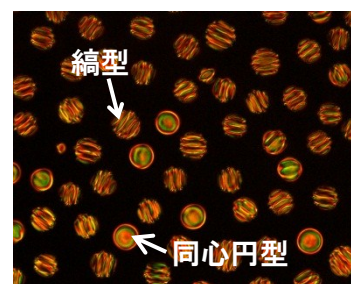


図 1 : Ch 液晶滴の偏光顕微鏡像

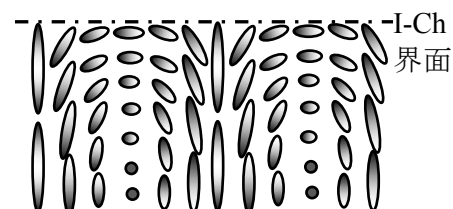


図 2 : 縞型液晶滴における表面誘起ねじれ構造

温度勾配下での、液晶、気液相転移、溶解の変分原理による定式化

(九州大学 I2cner) ○深川宏樹 辻健

【はじめに】

一般に複雑な系では流体の運動方程式を求めることが難しい。温度勾配を考慮しない場合は、自由エネルギーを使ったオンサーガーの変分原理によって、運動方程式を導出できる【1】。しかしながら、この理論では一様な温度場を想定しており、温度勾配を考慮するのは難しい。温度勾配の効果は、液晶、気液相転移、溶解を理解するのに重要である。本研究では、温度勾配のある系に適用できる変分原理を提案し、これらの複雑流体の運動方程式を得た【2】。

【結果と考察】

提案した変分原理により、以下の運動方程式を得た。

液晶： 液晶の配向子の角運動量 ω は次式に従う。

$$\omega_i = -\frac{1}{\xi} \{ \partial_j (\rho \pi_{ij}) - \rho l_i - \eta \partial_i T \}$$

ここで、 ξ は摩擦係数、 ρ は質量密度、 π と l は内部エネルギーから導出されるポテンシャル力、 η はレーマン効果を表す係数である。 π と l より内部エネルギーが鏡映対称性を破り、温度依存性があると、レーマン効果とは異なる温度勾配による回転が生じることがわかった。

気液相転移： 気液相転移を伴う流体のエントロピーの式は次式で与えられる。

$$\rho D_t s = \frac{1}{T} (\Theta - \nabla \cdot \mathbf{J}_q) - \nabla \cdot \mathbf{J}_s$$

ここで s は比エントロピー、 D_t はラグランジュ微分、 T は温度、 Θ は散逸関数、 \mathbf{J}_q は熱流、 \mathbf{J}_s は潜熱による液相から気相へのエントロピー流速を表す。エントロピー流速は

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial \nabla \rho} D_t \rho$$

とかける。気液界面における表面エネルギー E がエントロピー流速を決めることがわかった。

溶解： 溶質と溶媒で構成される二成分流体の溶質の拡散流速 \mathbf{j} は次式で与えられる。

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{\xi} \nabla \mu^* - \frac{\eta}{\xi} \nabla T$$

ここで η はソレー効果を表す係数である。一般化された化学エネルギー μ^* は、

$$\mu^* \equiv \mu + \frac{1}{\rho} \frac{\partial E}{\partial \psi} - \frac{T}{\rho} \partial_k \left(\frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial \partial_k \psi} \right)$$

となる。ここで μ は bulk の化学ポテンシャル、 ψ は溶質の質量分率、 E は溶質と溶媒間の界面エネルギーである。上式の右辺第三項より、ソレー効果とは異なる温度勾配による拡散が生じることがわかった。

【参考文献】

- (1) 土井 正男 ソフトマター物理学入門 8章 岩波書店
- (2) Hiroki Fukagawa, Chun Liu, and Takeshi Tsuji. A variational formulation for dissipative fluids in inhomogeneous temperature. arXiv:1411.6760, 2014.

シアシックニングサスペンションの S 字型レオロジー曲線

(OIST) 瀬戸 亮平

【はじめに】

サスペンションは流動できる体積分率 ϕ に最大値があり、そこで粘性率が発散し流れなくなる。これはジャミング転移とみなせる。剛体球のジャミング転移は、粒子間に働く摩擦力があるかないかで変わる。我々の数値計算を用いた研究は、このようなよく知られた事実が、シアシックニング（ずり粘稠化）という現象の背景にあることを示した(1, 2)。

しかし、実験データの中にまだはっきりと説明できない問題が残っている。体積分率の大きいサスペンションは、剪断速度に対して粘性率が不連続に変化する不連続シアシックニングとなる。これを応力制御のレオメーターを用いて測定すると S 字型のレオロジー曲線（剪断速度 vs 粘性率）が描かれると期待されるが、実際に報告されているデータは、直線的、つまり剪断速度が一定のまま粘性率が増加するものが多いようである。実験データは重要ではあるが、レオメーターの測定には境界に起因する現象のためにバルク流動特性が隠れてしまうことも起こりうる。そこでまずは応力制御の数値計算で S 字型レオロジー曲線を再現してから考えようということになった。

【結果と考察】

我々の数値計算モデルは、ゼロレイノルズ数極限の粘性流体を介して相互作用しあう微粒子多体系のダイナミクスを求める Stokesian Dynamics の枠組みに、粉粒体的な摩擦接触力モデルを付け足したものだだったので、剪断速度制御のレオメーターを模したシミュレーションであった。このような慣性ゼロで力の釣り合いが時間発展を決定するという系の性質のために、その応力制御版を、壁の導入やフィードバックアルゴリズムとは異なる、直接的な方法によって実装できることがわかった。このシミュレーションを用いて S 字型レオロジー曲線を描く定常状態を得ることができた。剪断流の時間平均は一様で、シアーバンド等の不様な流動は見られなかった。さらに体積分率を大きくすると、剪断応力が小さければ流動するが、大きければ剪断速度がゼロになるという Shear Jamming も再現することができた。我々が数値計算で得た結果は、サスペンションの真のバルク流動特性だろうか。まだ十分な結論には至っていないが議論したい。

【参考文献】

- (1) R. Seto, R. Mari, J. F. Morris, and M. M. Denn. Discontinuous shear thickening of frictional hard-sphere suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 111:218301, 2013.
- (2) R. Mari, R. Seto, J. F. Morris, and M. M. Denn. Shear thickening, frictionless and frictional rheologies in non-brownian suspensions. *J. Rheol.*, 58(6):1693–1724, 2014.
- (3) R. Mari, R. Seto, J. F. Morris, and M. M. Denn. The non-monotonic flow curves of shear thickening suspensions. in preparation, 2015.

高強度自己復元性ゲルの力学モデル

(ESPCI ParisTech, CNRS, UPMC) ○眞弓皓一、成田哲治、Costantino Creton
(コロラド大学) Rong Long
(コーネル大学) Chung-Yuen Hui

【はじめに】

高分子ゲルを高強度化する上で有効な分子設計として、共有結合などの強い結合と水素結合などの弱い結合を架橋点として導入する手法が提唱されている [1]。弱い可逆な架橋点はゲルが変形した際に解離し、その時のエネルギー散逸によってゲルのマクロな破壊を防ぐことができる。また、変形したゲルから外力を取り除いてしばらくすると、強い結合に由来するネットワークの弾性によって、ゲルは元の形状まで復元し、可逆架橋点も再結合して元の状態まで戻る。このような自己復元性高強度ゲルの物性は、可逆架橋点の解離・再結合のダイナミクスによって支配されている。

我々は、このような自己復元性高強度ゲルのモデル系として、ポリビニルアルコール (PVA) を共有結合とホウ酸イオンによる物理結合で同時架橋した Dual Crosslink (DC) ゲル (図 1) を開発し [2]、その力学特性を調べてきた [2,3,4]。発表では、DC ゲルの線形粘弾性、ヒステリシスループを含む大変形挙動、さらには破壊挙動を理解する上での物理モデルについて説明する。

【結果と考察】

DC ゲルの損失弾性率 G'' は明確なピークを示すことから、DC ゲルはその粘弾性緩和を特徴づける緩和時間を有していることが分かる。DC ゲルの緩和挙動と印可された歪みの関係を調べるために、引っ張り試験機を用いて応力緩和測定、一定速度での伸長試験を行った。その結果、DC ゲルの力学緩和は加えられた歪み量に寄らないことが分かった。このことから、DC ゲルの緩和挙動は、歪みに依存しない特徴時間 (結合の解離時間 τ_d および再結合時間 τ_r) に

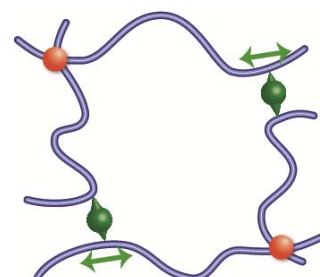


図 1. DC ゲルの模式図

よって記述できると考えられる。そこで我々は、可逆架橋点の解離・再結合ダイナミクスを考慮したモデル関数を構築し、応力緩和測定・一定速度での伸長試験の結果をフィッティングすることで可逆架橋点の解離時間および再結合時間を定量的に決定した。また、この特徴時間を用いて、サイクル試験を含む様々な歪み履歴下における応力伸長曲線を精度よく再現できるが分かった。当日は、DC ゲルの破壊挙動についても議論する。

【参考文献】

- (1) Sun, T.L.; Kurokawa, T.; Kuroda, S.; Ihsan, A.B.; Akasaki, I.; Sato, K.; Haque, M.A.; Nakajima, T.; Gong, J.P. *Nature Materials*, 2013, 12: 932-937.
- (2) Narita, T.; Mayumi, K.; Ducouret, G.; Hebraud, P. *Macromolecules* (2013), 46, 4174.
- (3) Mayumi, K.; Marcellan, A.; Ducouret, G.; Creton, C.; Narita, T. *ACS Macro Letters* (2013) 2, 1065.
- (4) Long, R.; Mayumi, K.; Creton, C.; Narita, T.; Hui, C. Y. *Macromolecules*, (2014), 47, 7243.

ラメラの構造転移が誘起する油水界面の bleb 型自発運動

(東京理科大学) 住野 豊

【はじめに】

イオン性の界面活性剤と長鎖のアルコール(または脂肪酸)を混合すると、ラメラ構造を有する会合体(α ゲル)が生成することが知られている。長鎖のアルコール(または脂肪酸)単独では水に不要であり、油に容易に溶解する性質を持つことから、イオン性の界面活性剤を含む水相とアルコール(または脂肪酸)を含む油相をそれぞれ

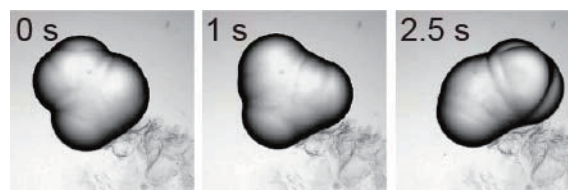


図1：油滴の自発運動 (スケール: 0.5 mm)

用意することができる。このような水相と油相を接触させると界面近傍において、会合体が定常的に生成する系を構築できる。この系において、界面近傍における会合体の生成に伴い、油水界面が継続的に球状の変形を伸展・収縮することが見出された図1⁽¹⁾。

細胞は、本系は、生物の運動のある種のモデル系となる可能性を秘めており興味深い実験対象であるが、本系の運動機構は依然として解明されていない。そこで、小角中性子散乱(SANS)測定を用いて、界面運動その場での会合体構造を観察することで、界面運動の機構に迫った。

【結果と考察】

実験系としては、水相として重水に塩化ステアリルトリメチルアンモニウム(STAC)を油相としてテトラデカンにパルミチン酸をそれぞれ混合したものを用いた。この際、油相のパルミチン酸濃度は 20 mmol/L で固定し、STAC の濃度として、20 mmol/L(C_L)と 50 mmol/L(C_H)としたものを用いた。

測定としては、SANS 測定を C_L と C_H に対して界面直上での時分割測定、および C_L に対して空間スキャンを行った。

ここでは C_L の空間スキャン測定の結果に関して示す(図2)。油水界面近傍では膜間距離 80 nm 程度のラメラ構造と 40 nm 程度のラメラ構造に起因する信号が観察されていたのに対して、油水界面からビームスポットが外れると 40 nm 程度のラメラ構造に起因する信号のみ観察された。これは、会合体が油水界面で生成し、徐々に界面から押し出されることを考慮すると、油水界面上では 80 nm 程度の膜間距離を持つラメラ相 L_A が生成し、直後に 40 nm 程度のラメラ相 L_B へ転移していることが示唆される。本発表ではその他の測定結果の詳細と、ラメラ相の転移と界面運動の関係に関して議論する。

【参考文献】

- (1) Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, K. Yoshikawa, K. *Soft Matter*, 2011, 7, 3204-3212.; Y. Sumino, H. Kitahata, Y. Shinohara, N. L. Yamada, H. Seto, H. *Langmuir*, 2012, 28, 3378-3384.
- (2) Y. Sumino, N. L. Yamada, M. Nagao, T. Honda, H. Kitahata, H. Seto in preparation

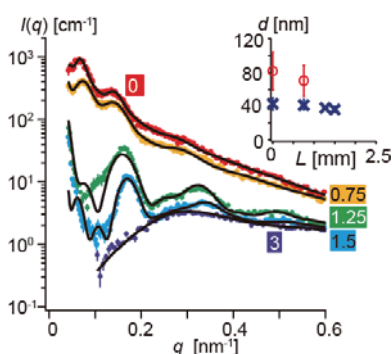


図2：SANS 空間スキャン測定の結果
数字は界面からの距離、inset は推定されるラメラ構造の膜間距離

粉体ソフトマター物性による惑星地形研究

(名古屋大学大学院環境学研究科) 桂木洋光

【はじめに】

太陽系固体天体の表面はレゴリスと呼ばれる砂層で覆われていることが多い。これらの天体表面は常に隕石の爆撃下にさらされており、更に地球のように表面に大気や水、氷等が存在する場合はその影響も受ける。そのため、固体惑星表面は独特の進化を遂げ多様で個性的な地形を生成し続けている。それらの地形の形成過程を解明することは、惑星表面の進化史をひもとくために必須の知見であると同時に、ソフトマター（特に粉体）の基礎物理を深めるためにも好適な例題である。特に衝突によるクレーター形成や、衝突起因の振動による表面流動やコンパクション（圧密）などの効果は両者の接点となる現象と言える。本講演では、粉体をはじめとしたソフトマターの物理と地球惑星科学現象の両方に関係する研究事例について我々の取り組みを中心に紹介する。

【クレーター地形】

固体惑星表面で最も普遍的に見られる地形はクレーターである。クレーターと言えば一般にはお椀型の窪地形が想像されるが、実は他にも様々な形状のものがある。しかし、クレーター形状の多様性を生み出す物理的要因についてはこれまでほとんど解明されてきていない。近年、粉体を用いた簡単な衝突実験で様々なクレーター形状を再現する試みが行われている。例えば液滴の粉体層への衝突や泥団子の粉体層への衝突により、様々なクレーター形状が実験的に作られている。それらの研究により、比較的単純なソフトマター物理（粉体衝突）実験と複雑なクレーター形状の関係が徐々に明らかにされつつある(1)

【表面流動・コンパクション】

また、小規模な固体天体においては、重力が弱くなるため、地球のような大きな固体惑星では想像出来ないような独特の地形進化も起こり得る。例えば、小惑星のような小天体は、隕石衝突により天体全体が激しく揺すられ粉体対流のような現象が間欠的に起こっている可能性も示唆されている。一方、衝突起因の振動が弱い場合は、対流にまでは至らずむしろコンパクション（圧密）を起こす場合もあると考えられる。コンパクションの過程は「地盤の締め固め」とも関連し、地形進化や土木工学上の問題を議論する上で重要な要素となる。微小重力環境下でのコンパクションはジャミングやクロッキングの物理とも深く関係しており、惑星科学、ソフトマター物理の両方にとって魅力的な課題と言える。

【まとめ】

これらの惑星表面地形に関係する粉体諸現象の研究のために我々が現在取り組んでいる実験とその結果を中心に最近の成果についてレビューし、粉体とソフトマター、地球惑星科学との関連について講演では議論する。

【参考文献】

(1) H. Katsuragi, *Soft Impact Mechanics and Cratering*, Springer, to be published.

キャパシタに封入された水の構造とダイナミクス

(東大生研¹, 京大理²) 高江恭平¹, 小貫明²

【はじめに】

水は我々の生活で最も身近な凝縮系であるが、非常に高い誘電率を有するという点に着目する。則ち、長距離力である静電相互作用が重要な役割を果たし、また外部電場に対して巨大で集団的な応答を示す。このように、各粒子が電荷や双極子を有する系をキャパシタに封入し、電場下の構造やダイナミクスを調べるために、我々は最近、Ewald法を拡張し鏡像相互作用を取り入れた粒子シミュレーションの方法を構築した[1]。ここでは点電荷あるいは点双極子を有する粒子系の場合について解析したが、水分子は電荷分布が非対称であるために、電場に対して非対称な応答を示すはずである。そこで今回、電極表面付近や電場下の水の構造・ダイナミクスを調べるために、上記の方法を適用して、古典分子動力学シミュレーションを行った[2]。ここで注意したいこととして、通常系に印加される外部電場は外部パラメータとして導入されるが、電極に電位差を印加するという、本来あるべき操作により電場を加えた際に、系の電場がどのように決まるか、という問題は全く非自明である。そのため、平均電場（見かけの外部電場）、バルクのマクロ電場、分子にかかる局所電場の対応、また電極の表面電荷に由来する電場の不均一性について詳しく考察する。

【結果と考察】

まず、電場下の定常状態について考察し、鏡像相互作用のために、キャパシタ表面付近では非対称な分極秩序が発生することを発見した。この分極秩序のために、系内部の電場とキャパシタの電位差に由来する平均電場は大きく異なる。このとき各分子に働く局所電場を計算し、古典公式(Lorentz field)とよく一致して分布していることを示した。また電極表面上に分布する電荷の不均一性が、系の内部にどのような影響を及ぼすかを考察し、表面電荷の不均一性に由来する不均一な電場はバルクに向かって指数関数で減衰することを見出した。次に、ある時刻で瞬間的にキャパシタの電位差を反転させ、系の電場応答を計算した。その結果、電気双極子の応答は水素結合が切れた瞬間に急速に起こること、また集団的に応答することを発見した。この傾向は常温でも見られるが、過冷却状態で顕著である。電解質水溶液におけるイオンの運動・電場応答についても併せて報告する。モデルや手法の特殊性に由来する、現実の系との違いについても議論する。

【参考文献】

- [1] K. Takae and A. Onuki, J. Chem. Phys. **139**, 124108 (2013).
- [2] K. Takae and A. Onuki, arXiv:1410.7146.

濃縮されたゲル微粒子懸濁液のレオロジー

京工繊大院工 浦谷昭太, ○浦山健治
京大院工 ソウシン, 佐伯 卓, 瀧川敏算
信大繊維 村井将紀, 鈴木大介

溶媒で膨潤したソフトゲル微粒子の懸濁液は、微粒子同士の接触時に変形、貫入、脱膨潤などが起こるために、最密充填に相当する微粒子濃度（ジャミング転移濃度）以上に濃縮することができる。このようなソフト微粒子の濃厚懸濁液（ペーストとも呼ばれる）は小さな応力に対しては弾性体のようにするが、応力がある大きさ以上になると流動する降伏挙動を示す。このようなペーストの粘弾性は、化粧品、食品、塗料などの工業製品で応用されている。特に、固体的性質と液体的性質を持ち合わせる塑性体としての挙動は実用上極めて有用である。しかし、ゲル微粒子ペーストの降伏応力や降伏ひずみの物理的な起源は明らかになっていないように見える。本研究は、poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPA), および poly(N-isopropylmethacrylamide) (PNMIPA)のゲル微粒子ペーストの降伏挙動を、微粒子の濃度、架橋密度、粒径および粒径分布を変数として系統的に調べた。[1] その結果、ジャミング転移濃度のしきい値よりもかなり濃縮されたゲル微粒子ペーストの降伏ひずみは、架橋密度、粒径、粒径分布によらずほぼ一定であり、ゲルを構成するポリマー種にのみ依存するという極めて単純な特徴が見いだされた（図1右）。これらのゲル微粒子は粒径分布は狭く、ペースト状態では結晶のような規則構造を形成している（図1左）。粒径が大きく異なる2種のゲル微粒子を混合すると不規則な構造（ガラス状）になったが、降伏ひずみに有為な変化はみられなかった。この結果は、硬質微粒子懸濁液では、結晶およびガラス状態で降伏ひずみが異なるという報告[2]とは対照的である。本研究の結果より、ソフトゲル微粒子ペーストの降伏ひずみは粘着や摩擦などの近距離相互作用に支配されていることが示唆される。

また、PNIPA, PNMIPA のゲル微粒子は低温で膨潤状態、高温で収縮状態を示す感温性微粒子であり、その懸濁液は温度を変えると微粒子の体積分率が大きく変化する。特に、体積相転移温度以上の収縮相ではゲル微粒子の体積は大きく減少しているが、ゲル微粒子間には強い疎水性相互作用が働くため、懸濁液は収縮相特有の高次構造を形成するといわれている。PNMIPA ゲル微粒子の濃厚懸濁液のレオロジー的性質の温度依存性の実験結果についても紹介したい。

[1] Urayama, Saeki, Cong, Uratani, Murai, Suzuki, *Soft Matter*, **10**, 9486 (2014).

[2] Koumakis, Schofield, Petekidis, *Soft Matter*, **4**, 2008 (2008).

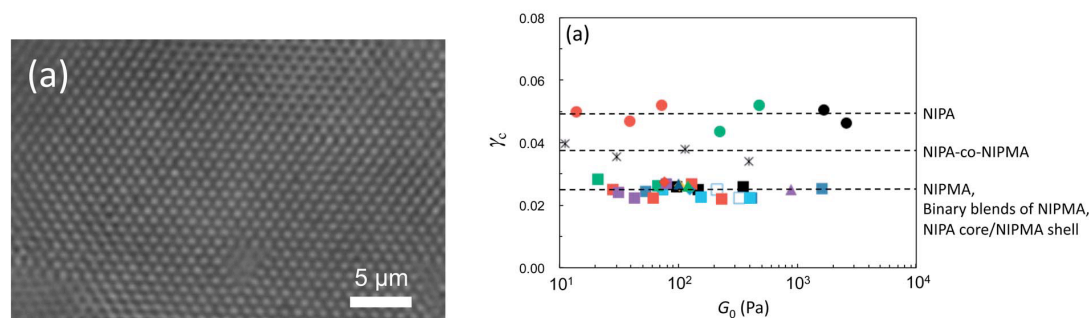


Fig. 1 (Left) Microphotograph of a dense paste of monodisperse microgel. (Right) Yield strain as a function of equilibrium modulus for the dense pastes of the microgels with various concentrations, cross-link densities, diameters.[1]