

誘起スメクチック液晶バブルの示す異常膜破壊ダイナミクス

(早大院先進理工) 杉澤進也・小林健介・多辺由佳

【はじめに】

極性、非極性である液晶分子の混合系において、単体では発現しない高い秩序を持ったスメクチック (Sm) 液晶相が発現する。この相は「誘起スメクチック相」として知られ、中程度の濃度範囲で、Herringbone 構造を持つ SmE 相が発現するという特徴を持つ[1]。これまで構造モデルの議論が殆ど行われていなかったが、最近我々は X 線回折、IR 測定を中心とした構造解析を行い、誘起双極子を形成する事で新たな dipole 相互作用が生じ、1:1 のモノマー分子ペアが、SmE 相の基本構造を形成している事を明らかにした。この様な結晶秩序を形成する性質を持った混合液晶の系において、比較的濃度の範囲で発現する SmA 相であっても、膜が固体的に割れる興味深い膜破壊ダイナミクスが生じる事を発見した。本発表では、膜をバブル状に作成して実験した結果について報告する。

【結果と考察】

典型的な観察結果を Fig.1 に示す。細い針で穴を開けた破壊の開始直後、膜表面に複数のドメインが形成され、時間とともに互いに連結してひび割れ組織へと発展する。その後ひび割れて覆われたバブルは全体として萎む様にしてつぶれていく。観察されたパターンは、固体のガラス等で典型的に見られる crack pattern と類似しており、単成分系の SmA 相で見られる液体的破壊とは大きく異なる[3]。今回観察された固体的破壊を、液体的破壊と区別して「異常破壊」と呼ぶ事にする。異常破壊が生じる条件には温度、非極性分子の質量濃度に関する閾があり、ある温度以下、濃度以上になる事で急に発現する。また破壊にかかる時間は、濃度の増加、濃度の減少に対して単調に増加するが、濃度が 12 wt%以上になるとその依存性は失われ、バブルのサイズのみで決まる値に飽和する事が分かった。さらに 100-1000 nm の範囲においては、膜厚依存性は見られなかった。

この様な顕著な違いにも関わらず、破壊挙動の入れ替わりに関する 1 次相転移は観察されなかった。SmE 相への連続性を考慮すると、マクロには SmA 相であっても、SmE 相の基本となる herringbone 秩序を局所安定秩序としてローカルには形成される事が予想される。濃度の増加に対する表面張力の増加、及び層間隔秩序の減少はその形成を示唆しており、異常破壊の発現に大きな影響を与えていると考えている。

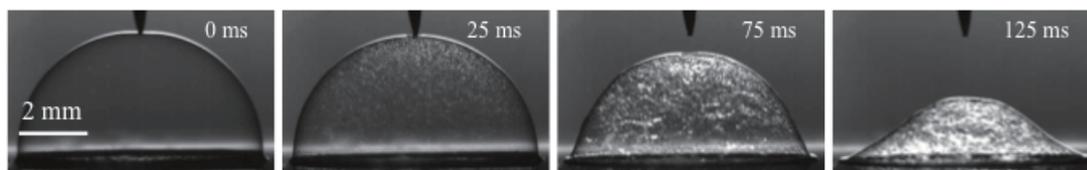


Fig. 1 高速カメラで撮影した異常破壊の観察結果。非極性分子の質量比は 12 wt%、温度は 25.7 °C。

【参考文献】

- (1) J.W.Park, et al, J. Am. Chem. Soc, 97, 4398, 1975.
- (2) S. Sugisawa, et al, ready for submission.
- (3) F. Muller, et al, PRE, 75, 065302(R), 2007.

紐状ミセル溶液のマルチスケールシミュレーション — 非一様流動場中のネットワーク構造 —

(東北大学大学院理学研究科) 村島 隆浩

(産業技術総合研究所) 戸田 昌利

(東北大学大学院理学研究科) 川勝 年洋

【はじめに】

界面活性剤など両親媒性分子は水中で会合し、臨界ミセル濃度以上で安定なミセルを形成する。さらにある適当なイオン濃度下ではミセル同士が会合し紐状のミセルを形成する。この紐状ミセルが形成する複雑なネットワーク構造は溶液に粘弾性を与え、溶液の流動挙動の予測を困難にしている。流動挙動を予測するためには局所的な変形（の履歴）に対する応力を各流体要素点で予測する構成方程式が必要であるが、一般に導出することは難しい。一方、分子の力学的な運動に基づいた分子動力学法や、早い時間スケールの運動を熱揺動と散逸として繰り込んだ粗視化分子動力学法により、構成方程式の予測や実験との比較が行われており、実験事実とのよい一致が見られている。そこで、分子動力学法や粗視化分子動力学法を構成方程式として用いることで、（計算規模を度外視すれば）比較的容易に紐状ミセル溶液の流動挙動を予測することが可能である。我々は高分子流体のマルチスケールシミュレーション法[1, 2]と同様に、流体力学に基づいた連続体方程式（マクロスケール）と、紐状ミセルの融合・分裂を考慮した粗視化分子動力学法（ミクロスケール）を連成させて解くマルチスケールシミュレーション[3]を実施し、紐状ミセル溶液の流動挙動と非一様な流動場中のネットワーク構造について解析した。

紐状ミセルの粗視化モデルは戸田・川勝によって開発された粒子・連続場ハイブリッドモデル[4]を用いる。特徴として、球状ミセルを粒子一つ、紐状ミセルを複数の粒子をシリンダーでつないだものとして扱うことで、界面活性剤が球状ミセルを形成する時間・空間を粗視化し、大幅な高速化が図られている。ミセルの融合・分裂はMDシミュレーション等でもとに取り扱うことは非常に困難である。本モデルでは粒子とそれをつなぐシリンダーの界面形状・面積から求まる界面エネルギーに基づいた動的モンテカルロ法により決定する。

【結果と考察】

2枚の平行な平板間を圧力勾配により駆動する紐状ミセル溶液を考察する。紐状ミセル溶液は速い変形を与えられるとネットワーク構造が変形し、変形が大きいとミセルが分裂する。ネットワークを形成する分岐点の数の割合はあるせん断速度以上になると顕著に変化する。このネットワーク構造の変化に応じて流動場も影響を受け、流路壁近傍と流路中央部では速度勾配の傾きが不連続になる帯状構造が現れる。

【参考文献】

- (1) T. Murashima, T. Taniguchi, EPL, **96**, 18002, (2011)
- (2) T. Murashima et al, J. Phys. Soc. Jpn., **82**, 012001, (2013)
- (3) T. Murashima et al, AIP Conf. Proc., **1518**, 436, (2013)
- (4) M. Toda, T. Kawakatsu, AIP Conf. Proc., **1518**, 419, (2013)

ブラウン動力学による高分子電解質の帯電壁への吸着

(京大理) 植松 祐輝

【はじめに】

コロイドやキャピラリーの表面に高分子電解質を吸着させ、界面物性をコントロールすることは工学的に重要な技術である。我々は、準希薄溶液を記述できる平均場モデルを用いて、電気浸透流の逆転現象を理論的に説明した(1)。これは高分子電解質による帯電逆転現象と、高分子吸着による粘性増加の両方が寄与するとされる。

本研究では、高分子濃度が非常に希薄な系を考え、ブラウン動力学シミュレーションをした。系は帯電した壁に、粗視化した高分子鎖、カチオン、アニオンで構成される。まずは静力学について、帯電逆転が起きることを示す。外場を掛けたときの流動についても触れたい。

【結果と考察】

はじめに、流体力学相互作用を考慮せずに、高分子鎖とイオンのブラウン動力学方程式を解いた。図1は、スナップショットであり、図2は高分子と各イオンの濃度プロファイルを図示したものである。また、電荷密度分布から求められる、静電ポテンシャルも実践で示した。これは単調なデバイ緩和ではなく、途中でピークを持つ緩和となり、帯電逆転していることがわかる。

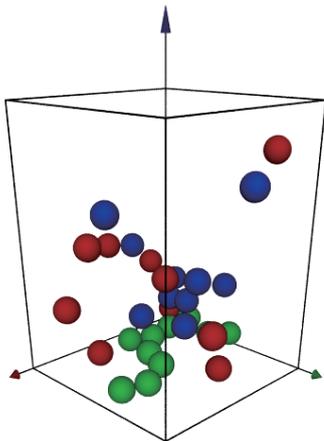


図1：平衡状態にある系のスナップショット。下側が帯電壁で上側は帯電していない壁。緑が高分子、赤がカチオン、青がアニオンに対応している。

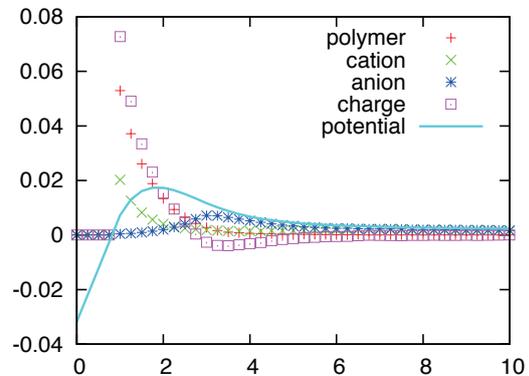


図2：高分子、カチオン、アニオンの濃度プロファイルと、電荷密度、静電ポテンシャルのプロファイル。横軸が壁からの距離である。帯電逆転していることがわかる。

【参考文献】

(1) Yuki Uematsu and Takeaki Araki, J. Chem. Phys. 139, 094901 (2013).

粉体層への物体押し込みに伴う発生イベントの時間相関

名大理^A, 九大総理工^B
辻大輔^A, 松山和広^B, 桂木洋光^A

【はじめに】

粉体に関わる物理現象の統計則は地震や雪崩現象などの統計則と類似性を示すことが多い。例えば、先行研究(1)では、ガラスビーズを積層させた容器内にステンレス球を低速で押し込み、その際に生じる粒子の再配列やすべり運動の性質が超音波放射 (AE) によって調べられた (図 1)。その結果、発生する AE イベントの規模分布がべき乗則に従うことが明らかになった。べき乗則に従う規模分布は地震活動におけるグーテンベルグ・リヒター (GR) 則に類似しているが、そのべき指数は実験の条件によって変動するため、この実験系における粉体挙動の理解のためには、更なる解析が必要である。

その一環として、我々は各イベントの発生時間に注目した。図 2 は実際に取得された AE 信号のデータの一部である。データより、パースト的 AE イベントが多数発生していることが分かる。各 AE イベントは減衰振動を示し、その減衰時間は典型的なイベント間隔に比べて十分短いため、各 AE イベントは分離可能である。本研究では分離された AE イベント間の時間間隔とイベントの規模密度の関係を解析した。解析手法としては、天然の地震現象に対して本震後の余震の発生過程の時間相関の有無を調べるために開発されたもの(2)を使用した。

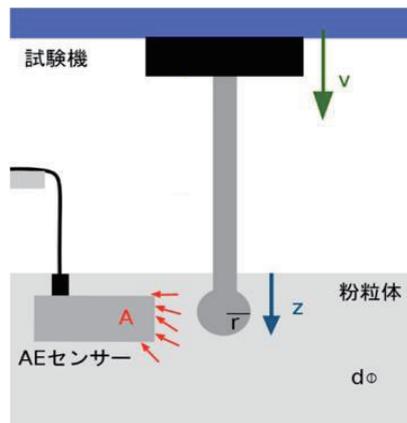


図 1

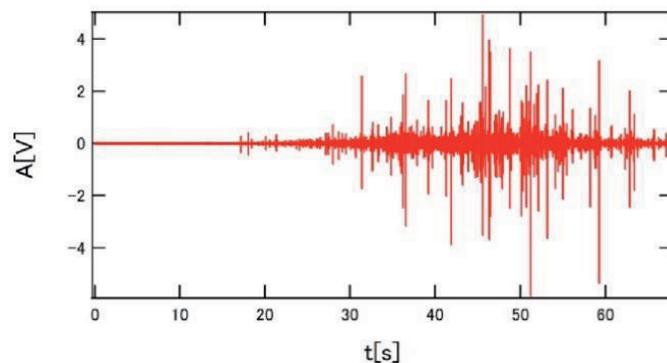


図 2

【結果と考察】

天然の地震活動では余震の発生過程が非マルコフ的であることが明らかにされている(2)が、我々の実験では粉体の挙動は、条件に依存して様々な性質を示すことが明らかになった。具体的には、粉体粒子とステンレス球の粒径比と、せん断速度をパラメータに設定することで、系の挙動を区別する相図を得ることができた。発表では、その詳細と自然現象との比較も踏まえ、多角的な議論を行う。

【参考文献】

- (1) K. Matsuyama and H. Katsuragi, *Nonlin. Processes Geophys.*, **21**, 1 (2014)
- (2) S. Abe and N. Suzuki, *Acta Geophysica*, **60**, 547 (2012)

球状領域における double twist 構造の安定性

(早大理工) 吉岡 潤、伊藤 文哉、多辺 由佳

【はじめに】 カイラリティを有した液晶相であるコレステリック(Ch)液晶相は、バルクにおいては twist 変形による 1 軸のらせん構造(Single helix)を示す。しかしながら、この Ch 液晶を狭い球状領域に閉じ込めた場合、配向場は上記の Single helix だけでなく多様な状態をとり得ることが報告されている[1]。本研究において我々は、Ch 液晶が形成する球状の液滴 (Ch 液晶滴) において二重ねじれ構造(double twist)が発現することを発見し、その安定性に関して実験、理論の両面から解析を行った。

【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 0.1~2.0wt.%程度添加したものを用いた。試料の相系列は R811 の濃度にあまり依存せず、等方相(I)-58°C-I+Ch-54°C-Ch である。この試料の I-Ch 共存領域において液晶滴を作製したところ、配向場は Single helix あるいは Double twist 構造のどちらかを示すことが分かった。また、液晶滴のサイズおよび R811 の濃度を変化させつつ観察を行ったところ、図 1 に示すようにバルクにおけるらせんピッチ長 $2\pi/q_0$ (実線) と液晶滴直径 $2R$ が一致するとき ($2q_0R \sim 2\pi$) に Double twist-Single helix 転移が起こることが判明した。

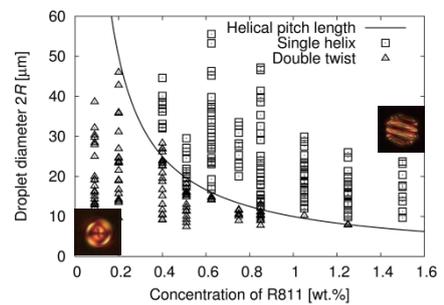


図 1 : Ch 液晶滴の安定性に関する相図

Double twist 構造は、フランク弾性自由エネルギーにおける saddle-splay 変形の項によって安定化することが、理論的に示されている[2]。これをもとに、弾性自由エネルギー密度を q_0 に関して 4 次項まで展開し、球状領域で積分したところ以下の表式を得た。

$$F \sim \frac{4\pi R^3}{3} \left[\left(\frac{K_2}{2} - 2K_2\alpha + (K_2 - K_{24})\alpha^2 \right) q_0^2 + \frac{4K_2\alpha^3 + (-4(K_2 - K_{24}) + 3K_3)\alpha^4}{15} q_0^4 R^2 \right] \quad (1)$$

ここで、 K_2, K_3, K_{24} は twist, bend, saddle-splay 弾性定数、 $\alpha = q/q_0$ で、 q は double twist 構造におけるピッチ波数である。(1)式を α について最小化することで q が得られるが、これは $2q_0R$ の値に応じて変化する。実際に、実験から求められる α を上式で fit したところ、図 2 に示すように実験結果はよく説明されることが分かった。また、(1)式及び図 2 の fitting 結果より Double twist-Single helix 転移が生じる条件を計算した結果、 $2q_0R \sim 6.6 \sim 2\pi$ が得られ、図 1 の実験結果とよく一致することが判明した。詳細は発表で述べる。

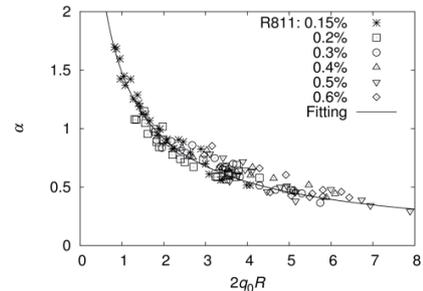


図 2 : Double twist 構造におけるピッチ波数の $2q_0R$ 依存性

【参考文献】 [1] D. Seč, T. Porenta, M. Ravnik, and S. Žumer, *Soft Matter*, 2012, **8**, 11982 [2] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* second edition, Clarendon Press Oxford (1993)

ブラウン運動からみた赤血球間の相互作用

首都大物理 田原 大輝、及川 典子、栗田 玲

【はじめに】

人間の血液の40%を占める赤血球は、両面中央が凹んだ円盤状という特異な形をしており、非常に変形能力に優れている。そのレオロジーを研究することは、物理的な意義だけでなく、臨床的な意義も大きい。

ここでは赤血球の凝集（連銭を含む）のメカニズムの解明を目的とした研究について述べる。

赤血球の連銭、凝集とは複数の赤血球がお互いに引っ付き集合体を作る現象であり、連銭はコインが積み重なったような一次元的な集合体、凝集は無秩序に集まった三次元的な集合体を指す。どちらの現象も血漿中に含まれる Fibrinogen や Immunoglobulin といった高分子が凝集因子となっており、該当する高分子が病などにより増加することによって凝集が生じる。

赤血球凝集のメカニズムについては高分子による枯渇効果（1）と架橋（2）の二つの説が挙げられているが、現在も議論が続いている。（3）

今回の実験では、よく行われている shear stress などによる流れが存在する状態での凝集観察に対し、流れの無い静止状態における赤血球のブラウン運動を観察するという新しい見方から、どちらの説が有力か特定することに成功した。

【結果と考察】

生理食塩水で薄め、凝集因子である高分子を混入させた赤血球溶液をセルに封入し、赤血球ひとつひとつのブラウン運動を顕微鏡観察したところ、高分子の種類によって移動値に大きな差が生じた。

ブラウン運動を抑制する相互作用としては赤血球-ガラス面における Van der Waals force および枯渇効果による引力が考えられるため、これらの赤血球の移動値を測定することにより、凝集において枯渇効果と架橋のどちらが要因となっているのか特定することに成功した。

【参考文献】

(1) ソフトマターにおける液晶の基本概念 松山 明彦
(<http://iona.bio.kyutech.ac.jp/~aki/pdf/ekisy0607.pdf>)

(2) 赤血球凝集機構および抑制に関する基礎的研究 前田 信治

(3) 日本バイオレオロジー学会誌 第27巻 第1号 P11~13 外山 吉治
(http://biorheology.jp/img/action/e-last-br_27_1.pdf)

二成分脂質二重膜の緩和ダイナミクス

(首都大理工) 好村滋行、兼森優一、岡本隆一
(パリ第7大学) Jean-Baptiste Fournier

【はじめに】

生体膜は脂質や膜タンパク質などで構成されている。通常、水中で脂質分子は図1のように疎水基同士が向き合うようにして二重膜を構成する。生体膜を構成する脂質には複数の種類があり、さらに膜タンパク質などが二重膜に埋め込まれて存在する。すなわち、生体膜は本質的に多成分系である。また膜は曲げ弾性を持ち、これと種々の成分とのカップリングにより、生体膜は複雑な挙動を示す。特に動的な振る舞いに関しては、膜の周囲にある流体とのカップリングも重要である。

【結果と考察】

我々は二種類の脂質からなる二重膜を「曲げ弾性をもった二成分流体」としてモデル化し、その動的挙動を調べた。膜外部の流体力学方程式と膜自身の流体力学方程式を連立させて解くことにより、膜の運動の緩和率を導出した。我々のモデルは Seifert と Langer が提唱した一成分二重膜の流体モデルを拡張したものである [1]。膜は曲げ弾性を持つとし、膜間では摩擦が生じると考える。また図1のように、膜の曲げによって脂質密度が平均の値からずれること（脂質密度と膜の曲げのカップリング）も考慮する。加えて我々は、二成分系に拡張するにあたり、膜内や膜間での脂質の相互作用の効果を導入する。これらの効果は膜のみならず、周囲の流体をも介して伝播する。さらに、[1]の拡張として、表面張力や濃度勾配の影響も考慮する。計算の結果、二成分脂質二重膜に対して三つの緩和率を得た。それによると、曲げと圧縮のモードに加えて、二種の脂質の相互拡散に対応する緩和モードが含まれ、さらにこれら三つのモードが相互に結合することにより、緩和率の複雑な波数依存性が見られることがわかった。我々はその中でも、特に相分離点（不安定点）近傍での遅いダイナミクスに着目して議論する予定である。



図1：二成分脂質二重膜の概念図。曲げ変形によって上下の膜の間に密度差が生じる。

【参考文献】

[1] U. Seifert and S. A. Langer, *Europhys. Lett.* 23, (1993) 71.

粉体対流による小惑星表面更新のタイムスケールの推定

(名古屋大学大学院 環境学研究科) 山田智哉 安藤滉祐 諸田智克 桂木洋光

【はじめに】

粉体対流は粉体層に鉛直振動を加えることにより比較的容易に発生させることができる (e.g. (1)). 近年, 惑星科学の分野で, 天体衝突起源の振動による小惑星表面の砂礫粒子の移動・サイズ分離現象を説明する機構の一つとして粉体対流が注目されている(2). 小惑星スケールの粉体対流速度を調べることは, この仮説を検証し, 小惑星表面の砂礫移動のタイムスケールを見積もる際に必要となる. しかし, 小惑星のような微小重力環境下において粉体対流による表面更新がどのようなタイムスケールで起こるのかという点に関しては, 定量的議論がこれまで十分になされて来なかった.

【結果と考察】

この問題を解決するために, 我々は定常な鉛直振動を加えたガラスビーズ層の粉体対流速度のスケーリング則を実験的に求めた. その結果, 粉体対流の速度はほぼ重力加速度に比例することが分かった(3). この実験結果より, 粉体対流は微小重力環境下においても (その速度は小さくなるが) 発生し得るということが示唆された.

本研究では, 実験で求められた粉体対流速度のスケーリング則に加えて, メインベルト小惑星 (MBA) における天体衝突頻度モデル(4)と天体衝突によって励起される地震のモデル(5)を組み合わせ, 小惑星上で生じた粉体対流による表面更新のタイムスケール T [Myr] を小惑星直径 D_a [m] の関数として求めた.

求めた T の表式に適切な物性値 (先行研究(1,2)で推定されたエネルギーの変換効率: $\eta=10^{-4}$, 衝突励起地震の Q 値: $Q=2000$ 等) を代入することで小惑星表面が対流によって一回更新するために必要なタイムスケールを求めた (図 1). このタイムスケールは MBA の寿命推定値より二桁短い. すなわち, 本研究により, 対流による小惑星の表面更新がその寿命内に十分に可能であることが明らかになったと言える.

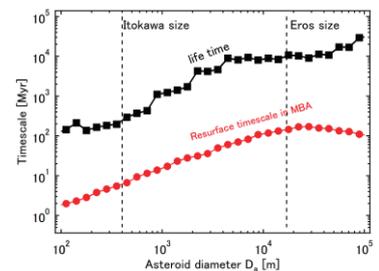


図 1 MBA における表面更新のタイムスケール (赤) と MBA の推定寿命 (黒)

【参考文献】

- (1) A. Garcimartín *et al.*, Physical Review E **65**, 031303 (2002).
- (2) H. Miyamoto *et al.*, Science **316**, 1011 (2007).
- (3) T. M. Yamada and H. Katsuragi, Planetary and Space Science **100**, Page 79-86 (2014).
- (4) D. P. O'Brien and R. Greenberg, Icarus **178**, 179-212 (2005).
- (5) J. E. Richardson Jr. *et al.*, Icarus **179**, 325-349 (2005).

電気二重層の微分容量: イオンの有限サイズと有効イオン分極の効果

(九州大学 大学院工学研究院 化学工学部門) 名嘉山 祥也
(Tel Aviv University) David Andelman

溶媒和によるイオンの有限サイズと有効分極の組合せの効果のもとで、電気二重層の性質を調べる。高い表面電位においては帯電表面近傍における対イオンの飽和が起こるが、2つの効果どちらも独立にその要因となりうる。イオン濃度 n に依存する任意の誘電率 $\varepsilon(n)$ について、Grahame の式の一般化および微分静電容量を解析的に導いた。このとき用いる仮定は、共イオンが表面から完全に排除された状況である。任意の $\varepsilon(n)$ について飽和对イオン濃度を予測した。そして、イオン種ごとに、有限サイズとイオン分極のどちらが支配的かを判断する基準を導いた。

塩濃度が比較的低い場合、表面電位の関数としての微分容量は正負電位それぞれピークを示す。これは camel-shape と呼ばれている。これら2つのピークは対イオン飽和に応じて生じており、それぞれが有限サイズとイオン分極のいずれかの飽和に関係している。これら2つのピークおよび飽和は表面近傍の対イオンに依存するため、正負の表面電位では原因となる対イオンがそれぞれ異なる。したがって、camel-shape 微分容量は一般に非対称となることが予測される。

高い塩濃度において、微分容量は camel-shape から1つのピーク (bell-shape) に転換することを示し、その転換点を調べた。

最後に、いくつかの非線型な $\varepsilon(n)$ について、高いイオン濃度における非線型 $\varepsilon(n)$ の効果を考察した。イオン分極による誘電飽和は、線型 $\varepsilon(n)$ の場合より高いイオン濃度にシフトすることを見出した。

Acknowledgments

The numerical calculations have been partly carried out using the computer facilities at the Research Institute for Information Technology, Kyushu University. Y.N. would like to acknowledge support from the JSPS Institutional Program for Young Researcher Overseas Visits and the hospitality of Tel Aviv University where this project was initiated. This work has been supported by Grants-in-Aid for Scientific Research (JSPS KAKENHI) under Grant No. 26400433, the Israel Science Foundation (ISF) under Grant No. 438/12, and the U.S.-Israel Binational Science Foundation (BSF) under Grant No. 2012/060.

Reference

- [1] Y. Nakayama, and D. Andelman, arXiv preprint arXiv:1411.2092, (2014).

ソフトな粒子の結晶化とガラス形成におけるスローダイナミクス

(東北大理) 原田朋佳 今井正幸 (お茶大理) 野村由美

【はじめに】

我々は、ソフトな球状粒子が結晶化過程において、剛体球には見られない特徴的なスローダイナミクスを示すことを報告してきた[1]。例えば、結晶化しても粒子はケージを抜けて隣のサイトに比較的容易にホッピングし、回折的には結晶格子を組んでいるにもかかわらず、粘弾性的な振舞を示すソフトクリスタルが形成される。これは、粒子をとりまくソフトなポテンシャルが粒子の重なりを許す、剛体球とは異なった新しい自由度が生まれる為であると考えられる。この様なソフトな性質は、剛体球が示す特徴的なダイナミクスであるガラス形成においても大きな影響を与える事が予想される。剛体球のガラス化は粒子サイズに多分散性を持たせることにより実現されるが、両親媒性分子がつくるミセルからなるソフトな球状粒子の場合は、ミセルに少数の高分子鎖をグラフトして幾何学的に結晶化を妨げることによりガラスを形成させる。本研究では、ソフトな粒子のガラス化におけるスローダイナミクスを動的光散乱測定により追跡した結果について報告する。

【実験】

サンプルは、非イオン性界面活性剤 $C_{12}E_8$ の球状ミセルに両親媒性3元ブロック共重合体(Pluronic)の L62 (PEO₉-PPO₃₀-PEO₉) をミセル一個あたり 0.3 本(モル分率 0.5%)と 2 本(3.0%)を加えたものを使用した。このミセルのダイナミクスを動的光散乱装置(ALV-5000/6000)により 16°C で測定した。

【結果と考察】

図1に $C_{12}E_8$ の球状ミセルに L62 を添加した時の 16°C の相挙動を示す。高分子をグラフトしていないミセルはミセル濃度が増加するとともに無秩序-HCP-BCC-シリンダー相へと転移する。高分子のグラフト量が1%以下では、結晶化はおこすが、BCC相の代わりにA15相が現れる。グラフト量が1%を越すと試料は結晶化せずに堅くなった。ここでは、剛体球の場合からの類推でこれをガラス化と考えた。動的構造因子をみると、L62 を0.5%加えた場合は、 $C_{12}E_8$ 濃度の増加に伴い遅い緩和(ケージ間のホッピング)が成長し、結晶化と同時に非常に遅い緩和

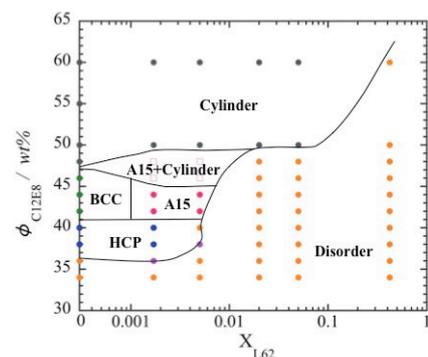


図1 $C_{12}E_8$ +L62 系 16°C の相図

(結晶サイト間のホッピング)が現れるが、早い緩和(ケージ内の運動)は殆ど変化しない。この振舞は $C_{12}E_8$ 単体の場合と基本的には同様である。一方、L62 を3%加えた場合は、遅い緩和が $C_{12}E_8$ 濃度の増加に伴い成長し、連続的にミセルの運動が凍結していく。この動的構造因子から得られる拡散係数の濃度依存性から、そのダイナミクスについて検討する。

【参考文献】

[1] M. Imai, M. Kurimoto, F. Matsuura, Y. Sakuma and T. Kawakatsu, *Soft Matter*, 2012, **8**, 9892.

多細胞モデルの形態変化

(東北大理) 河野 拓馬・佐久間由香・今井正幸

【はじめに】

多数の細胞が接着した構造体（組織）は腸柔突起・原腸胚形成にみられる様な特徴的な形態を持つ事が知られている。これらの形態に対しては個々の細胞の持つ膜の弾性エネルギーと細胞間の接着エネルギーを最小化するモデルで普遍的に理解する理論が提案されている[1]。しかしながら、この理論を生物の組織形態と比較してその形成機構を議論する事は、実際の細胞が様々な蛋白質や骨格組織を含んでいる為、簡単にはいかない。そこで、単純な脂質ベシクルの凝集体を用いて組織形態のモデル系を構築する事が、両者を繋ぐ上で重要になる。本研究は、脂質ベシクルを用いて膜の弾性エネルギーと接着エネルギーのバランスがもたらす多細胞系の形態変化モデルを構築する事を目的とする。まずは、この理論の枠組みの基礎をなす2つのベシクル間の接着力を変化させる事により誘起される接着面の平面 - S 字転移を単純なベシクル系で再現する事を目指す。

実験には DMPC 単成分ベシクルを用いた。このベシクルとコロイド（直径 3 μm ）の混合懸濁液を用意し、その枯渇相互作用によってベシクルの接着力を制御した。2つの球状ベシクル接着させた状態で試料の温度を上昇させ、DMPC の熱膨張を利用してベシクルの余剰面積を増大させ、その時の接着したベシクルの形態変化を観察した。

【結果と考察】

枯渇相互作用により接着した2つの球状ベシクルの温度を上げた時の変化の様子を図1（コロイド濃度 2.5 mg/ml）に示す。最初球状ベシクル(a)が温度の上昇により生じた余剰面積を利用して平らな接着面をもつ半球状の形態を示した(b)。余剰面積の増加に伴いベシクルは oblate 状に変形し、平らな面で接着した鏡餅状の形態を示した(c)。さらに余剰面積が増加すると、prolate 状に転移し、円筒の側面で接着する形状を示した(d)。一方、コロイド濃度を 5.0 mg/ml に増加させ接着力を増加させると接着面は変形し、例えば oblate ベシクルでは図2に示す様な S 字状の接着面を示し、理論の予言と定性的に一致した。これらの実験結果をもとに定量的な解析を進め、多細胞系の形態の決定機構について議論する。

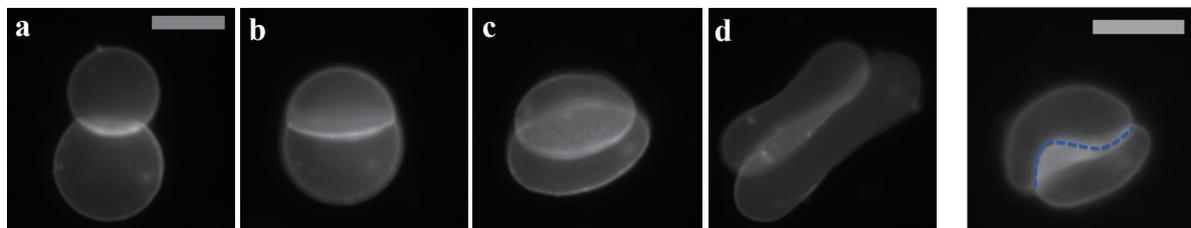


図1 コロイド濃度が 2.5 mg/ml の時の接着しているベシクルの形態転移。
(図1、2共 scale bar = 20 μm)

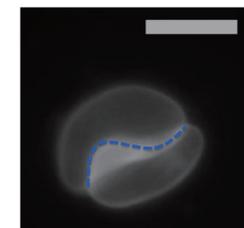


図2 コロイド濃度が 5.0 mg/ml で観察された S 字の接着面をもつベシクル。

【参考文献】

[1] P. Zihlerl and S. Svetina: PNAS 104, 761 (2007).

高次元剛体球のガラス・ジャミング転移における相関長

(名大理学¹・京大福井センター²) 氏名 池田晴國¹・池田昌司²

【はじめに】

ガラス転移やジャミング転移とは、粒子の配置が乱雑なまま運動が凍結する現象である(1)。ガラス転移点近傍での遅い緩和や、ジャミング転移点近傍で見られる臨界的な振舞いは、これらの現象がある種の相転移として理解できる可能性を示唆している。

相転移を理解する為の第一歩は、その現象の平均場理論を作ることである。最近ヨーロッパの研究グループによって高次元剛体球の厳密な解析が行なわれ、ガラス転移やジャミング転移の平均場理論が構築された(2)。特にジャミング転移においては、平均場理論で計算された臨界指数と数値実験の一致は極めて良い。一方で、ガラス転移の場合には、平均場モデルが予想する転移は有限次元では観測されず平均場モデルのアーティファクトであることが分かっている。

相転移をさらに深く理解する為には、平均だけでは無く空間的な揺らぎを考慮する必要がある。転移点に向かって増大してく相関長を捉え、ゆらぎによる平均場への補正の大小を評価することによって、何故ジャミング転移は平均場理論で良く記述され、ガラス転移はそうではないかを明らかにできると期待される。我々は、この目標を達成する為に、平均場モデルを一次的に結合することで、擬似的に空間構造を導入したモデルを構築し、その解析を行なった。

【結果と考察】

ここでは、1RSBと呼ばれる近似解を用いて解析を行なった結果を紹介する。ガラス転移では、粒子の運動が急激に遅くなり始めるMCT転移点と、最終的に運動が凍結する理想ガラス転移点と呼ばれる二つの転移点が存在することが知られている(1)。我々のモデルを解析した結果、二つの転移点に向けてそれぞれ指数 $1/4$ と 1 で増大していく二つの相関長があることが明らかになった。前者については、MCTと呼ばれる運動論から知られている結果と整合する。ジャミング転移の場合にも解析を行ない、指数 $1/4$ と 1 で増大していく二つの相関長が存在することが明らかになった。

【参考文献】

- (1) P. Debenedetti *et al.*, Nature 410, 6825 (2001)
- (2) P. Charbonneau *et al.*, Nature Communications 5, 3725 (2014)

リチウムイオン電解液における構造緩和と粘度の温度依存性の比較

(名大院工) 山口 毅、(福岡大理) 吉田亨次、山口敏男、(電中研) 関 志朗、
(NIST、メリーランド大) Antonio Faraone、(NIST、インディアナ大) 長尾道弘

【はじめに】

過冷却液体においては一般に、拡散係数と粘度の反比例関係である Stokes-Einstein 則は成立せず、粘度の温度依存性が拡散係数のものよりも大きくなることが知られている。その原因として、分子シミュレーションや理論からは、粘度を決定する応力テンソルの緩和が粒子密度の自己相関関数である中間散乱関数の緩和より遅くなることが指摘されているが、その実験的検証は我々の知る限りではなされていない。本研究では、代表的な過冷却液体である Propylene Carbonate (PC) および PC にリチウム塩 LiClO_4 を溶解させた電解液について、中性子スピンエコー法により中間散乱関数を測定し、その緩和時間の温度依存性と粘度の温度依存性の比較を試みた。

【実験】

中性子スピンエコー測定は NIST Neutron Research Center の NSE 分光器 NGA-NSE を用いて行った。試料には重水素化溶媒(PC- d_6)を用い、干渉性散乱から集団的ダイナミクスを測定した。測定波数は、静的構造因子の主ピークに対応する 14 nm^{-1} である。中間散乱関数を KWW 式で近似して平均緩和時間を算出した。粘度は純溶媒(PC- h_6)に関しては文献値^{1,2}を用い、リチウム塩/PC- h_6 溶液については Stabinger 粘度計で測定した。

【結果と考察】

図 1 に中間散乱関数の平均緩和時間 $\langle\tau\rangle$ と粘度の温度依存性を示す。 $\langle\tau\rangle < 0.1 \text{ ns}$ の低粘度領域では両者はほぼ等しい温度依存性を示しているが、それより高粘度域では $\langle\tau\rangle$ の温度依存性が大きくなっている。粘度 η は応力テンソルの緩和時間と概ね比例することから、Fig. 1 の結果は構造緩和が高粘度域で粘弾性緩和より遅くなるという、理論・シミュレーションの予測とは逆の傾向を示している。当日の発表では、イオン伝導度の温度依存性および粘弾性緩和スペクトルの測定結果も合わせて議論したい。

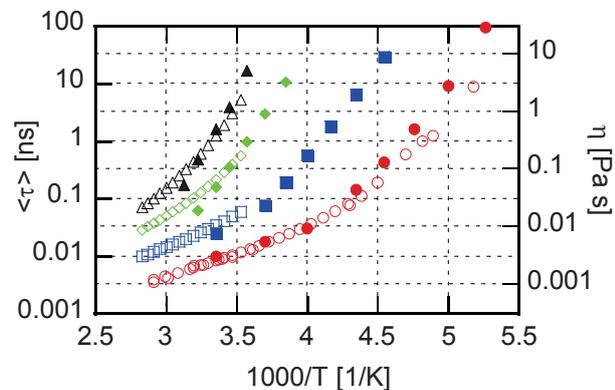


Fig. 1 Temperature dependence of shear viscosity (open) and structural relaxation time (filled) of $\text{LiClO}_4 / \text{PC}$ solutions. The concentrations of the salt are 0 (red circles), 1 (blue squares), 2 (green diamonds) and 3 (black triangles), respectively.

【参考文献】

- (1) J. Barthel, H.-J. Cores, P. Carlier, F. Feuerlein, M. Utz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**, 436-443 (1983)
- (2) A. Bondeau and J. Huck, J. Phys. **46**, 1717-1730 (1985)

NaCl の結晶化に対するコロイドの影響

首都大物理 森永 恒希
田原 大輝
及川 典子
栗田 玲

【はじめに】

今までのコロイド分散系の結晶化の研究は、コロイド結晶に焦点を当てていた。その一方で、コロイド分散の異なる溶質の結晶化に対するコロイド粒子の影響はそれほど調べられていない。

今回我々はコロイド分散に NaCl を混合した溶液を乾燥させることにより、NaCl の結晶を析出させ、結晶成長に変化がみられるかを観測した。

【結果と考察】

今回の実験ではコロイド溶液と NaCl の混合溶液として赤血球を濃度 0.9% の食塩水中に分散させたものを用いた。

上の混合溶液を $20\mu\text{L}$ とり、カバーガラス上にたらし、乾燥及び蒸発過程中的 NaCl 結晶の析出及び成長を観測した。

赤血球コロイド溶液中の NaCl の結晶化は何もコロイドが無いときに形成される NaCl の結晶形である長方形とは大きく異なる樹枝状結晶を形成する。

この結果について考察を行い発表する。

ゼラチン水溶液の熱対流

首都大物理 小林 和也、及川 典子、栗田 玲

【はじめに】

水平な 2 枚の平行平板間に流体を満たし下方を均一に加熱すると、平板間の温度差が小さい場合は、熱伝導によって熱が上方に輸送されるが、温度差があるしきい値を超えると密度変化による浮力が粘性に打ち勝つことによってマクロな流れ（対流）が生じる。このようなことから粘性は熱対流現象において大きな影響を与えることがわかる。

これまでに多くの熱対流に関する研究が行われているが、その研究対象は主に水やシリコンオイルのような温度変化に伴う粘性の変化が小さい系であり、また数値計算においても粘性を一定とした流体に対する研究が多く行われている。しかし、粘性が強く温度依存するような系における実験的研究はあまり行われていない。そこで本研究では物理ゲルを用いて、系の粘性の温度依存性が大きい熱対流における熱輸送現象について実験的に調べた。またその結果を水の熱対流と比較した。

【実験に関して】

実験用セルはガラスを用いて作成した（ $d:8\text{mm}, W:2.4\text{mm}, L:56\text{mm}$ ）。対流の可視化には粒子画像流速測定法（PIV : Particle Image Velocimetry）を用いた。PIV 法は可視化したい流れの中に流体と密度が同程度のトレーサー粒子を添加し、トレーサー粒子を追跡することによって流体の速度場を求めるという方法である。

物理ゲルを用いた対流の特徴的な流れをより詳しく解析するために、温度分布の可視化も行った。本実験では温感液晶を用いて可視化を行った。温感液晶はコレステリック液晶を尿素樹脂膜でマイクロカプセル化したもので、温度域によって異なる波長の光が散乱される。さらにこれは流体と密度が同程度であり、試料中の流れにはほとんど影響を及ぼさない。実験では温感液晶をサンプルに均一に分散させ、スリット光を照射した際の散乱光を観測することで温度分布の可視化を行った。

本発表では、上記の実験から調べた物理ゲルの熱対流における流れの特徴について報告する。

温度勾配下における二分子膜の相転移

首都大物理 三井駿、及川典子、栗田玲

【はじめに】

界面活性剤は親水基と疎水基の両方をもっており、両親媒性分子とも呼ばれ、水との混合系において疎水基を水に接触させないようにミセル(L_1)や二分子膜、ベシクルなど様々な自己会合体を形成する。界面活性剤は、この自己会合体を単位構造とし大きな高次構造を作り、よりマクロな構造をもつ。特に二分子膜においては膜が層状に積み重なった構造をもつラメラ相(L_α)、双連結的に膜がつながっているスポンジ相(L_3)のような高次構造を形成する。ラメラ相、スポンジ相は二分子膜の単位構造を保ったまま、温度によりその高次構造のみを変化させるトポロジカルな転移をする。

今回は非イオン性の界面活性剤 $C_{10}E_3$ と水の混合系を用い実験をおこなった。 $C_{10}E_3$ は低濃度において 25°C から 45°C の範囲で低い温度から順に L_α 相、 $L_\alpha + L_3$ 相、 L_3 相、 $L_3 + L_1$ 相、 L_1 相と転移していく。

【結果と考察】

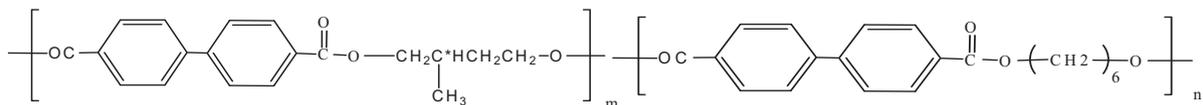
界面活性剤 $C_{10}E_3$ と水の混合系をカバーガラスに封入し、2枚のガラスヒーターを用い低温側をラメラ相、高温側をスポンジ相の一相領域を示す温度に設定し、二枚のガラスヒーターの間を温度勾配領域とし、顕微鏡で観察した。この結果ラメラ-スポンジの界面が温度勾配領域ではなく、スポンジ相を示すはずの高温側に存在していた。このことから温度勾配下ではラメラ相が本来はスポンジ相であるはずの温度で存在しているという結果を得た。

主鎖型液晶エラストマーの変形挙動と配向秩序パラメータ

(東京工芸大・工) ○平岡 一幸、住友 昌平

【はじめに】Bibenzoate をメソゲン基とする主鎖型液晶高分子の BB- n (n はスパーサー部分の炭素数) は、ある温度範囲でスメクチック相をとることが知られている。本研究では BB- n 型の主鎖型液晶高分子を応力印加架橋することにより配向した主鎖型液晶エラストマーを作成し、液晶相-等方相間の相転移を伴う昇降温における可逆的・自発的変形挙動を検討した。

【結果と考察】試料の化学構造式を以下に示す。ポリマーネットワークを形成するため、重合時に架橋剤として 3 価アルコール(1,2,6-hexanetriol)を加え液晶エラストマーを得た。得られたエラストマーは BB-4*(2Me)/6 エラストマーと記し、主鎖型液晶高分子 BB-4*(2Me)/6 ポリマーと区別した。DSC より BB-4*(2Me)/6 ポリマーの相系列は[g-(38°C)-Smectic phase(s)-(219°C)-Iso]、BB-4*(2Me)/6 エラストマーの相系列は[g-(50°C)-Smectic phase(s)-(206°C)-Iso]であることを確認した。



窒素雰囲気下で熔融重合により予備架橋を行い反応完了前に試料を取出しフィルム状とした後、液晶相-等方相転移近傍(205°C)において一軸応力印加下で架橋を行った。応力印加架橋時に 8.5 倍程度延伸することで 0.74 程度の配向秩序を持つ配向液晶エラストマーが得られた。図 1 に配向液晶エラストマーの X 線回折像を示す。広角側の赤道面にメソゲンのブロードな散乱が、小角側の子午線方向にスメクチック層による弱い鋭い反射が確認できる。メソゲンの散乱が層法線方向にあることから SmA 構造を含有したサイボタクティック液晶と考えられる。メソゲンの散乱プロファイルから求めた配向秩序度は 0.74 程度であった。

図 2 に昇降温における自発的変形挙動を示す。等方相における延伸方向の試料長 L_0 を基準として、様々な温度における試料長 L との比から歪 λ を求めた ($\lambda = L/L_0$)。一回目の昇温過程では、室温からスメクチック相の温度領域において温度上昇に伴い試料が徐々に縮み、スメクチック-等方相転移において急激に収縮して 1/7.5 程度の試料長となった。一回目の降温過程では等方相-スメクチック相転移において急激に伸長し、その後も降温に伴い試料長が徐々に増加し、室温では等方相に比べ 5.5 倍程度の試料長に達した。二回目の昇降温過程では、一回目の降温過程とほぼ同じ道筋をたどった。

【参考文献】 K. Hiraoka, T. Tashiro, M. Tokita, J. Watanabe, *Liq. Cryst.*, **2009**, 36, 115-122.



Fig. 1 X-ray pattern of oriented l-c elastomer.

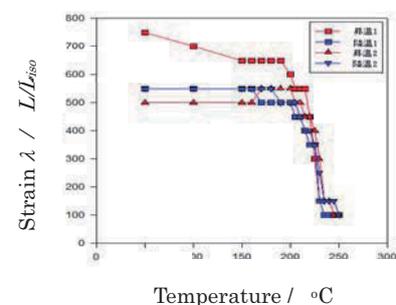


Fig. 2 Deformation behavior of the l-c elastomer.

高分子ブレンド結晶における不均一核形成ダイナミクス

首都大物理 関口 俊一、及川 典子、栗田 玲

【はじめに】

高分子の溶融体からの結晶化においては、長さのある高分子が規則的に配列するために、互いに絡んでしまった状態を一旦解きほぐす必要がある。しかし、そのような理想的な結晶状態は非常に高い活性化エントロピー障壁のためにほとんど実現されない。絡み合った高分子が結晶化するときには高分子は絡んでいない部分のみで配列し、部分的に結晶化することになる。すると結晶と非晶の二相をとるが、非晶部分は結晶の規則的配列からはじき出され、その結果、結晶と非晶の層状相構造(ラメラ)をとるようになる。

高分子結晶は成長過程でラメラが分岐を繰り返し、球晶を形成する。高分子の種類によってはこのラメラが周期的なねじれを生じ、同心円状の消光リングが観察されるものがある。PCL/PVB ブレンド系は消光リングが観察される系である。今までこの消光リングの PVB 濃度依存性や分子量依存性が調査されているが、周期が揃う理由やねじれそのものの原因は詳しく解明されていない。

【結果と考察】

PCL/PVB ブレンド系を不均一核形成させ消光リングを観察したところ、均一核形成による結晶と異なるねじれ模様が出ることを発見した。球晶を成長させていくと、この模様は“目”のような形になる(1)。“目”の部分は成長過程が異なるために形成されるとされている。

今回我々は“目”の模様が形成されるための条件を調査した。また、“目”の模様の成長ダイナミクスを観察した。

【参考文献】

(1)Left-or Right-Handed Lamellar Twists in Poly[(*R*)-3-hydroxyvalerate]Banded Spherulite: Dependence on Growth Axis

Hai-Mu Ye, Jun Xu, Bao-Hua Guo, and Tadahisa Iwata
Macromolecules, 2009, 42 (3), 694-701

タッピングによって起きる粉体層中の応力鎖の強化

(名大環境) 飯川 直樹, 桂木 洋光 (OIST) バンディ・マヘッシュ

【はじめに】

一様重力下で積層された粉体層に振動を加えると層中の粒子が締め固まることがある。これは粉体層のジャミングの結果と捉えることができ、地盤工学においてはこの締め固めにより地盤が強化されると考えられている。この締め固め現象を理解するために様々な実験がこれまでに行われてきた[1,2]。締め固め現象は通常、粉粒体の充填率の変化によりその程度が調べられる。しかし、締め固めによって粉体層の内部応力が変化する様子についてはこれまで実験的には調べられていない。通常の粉体層においては、内部の応力分布は応力鎖と呼ばれる構造によって特徴づけられる。応力鎖構造は粉体層の離散性に由来するものであるから、連続体では応力鎖構造が見られることはない。しかし、通常の3次元の粉体層では応力鎖構造を可視化・解析することは困難である。

【結果と考察】

本研究では応力鎖構造を可視化するために光弾性円盤を積層した2次元の粉体層に様々なタッピングを加えて締め固めを起こした(図1)。その後、タッピングによって引き起こされた締め固め時の応力鎖構造と光弾性円盤の配置を画像として取得した。そして、実験時に取得したデータを解析することで締め固め前後の充填率や各粒子に加わる力の大きさなどを求めた。この解析結果から充填率と応力鎖構造、タッピングの強度に相関があることが分かった。発表では実験時に取得した画像を解析することで得られたデータを元に、粉体層にタッピングを加えた際に起きる締め固めについての定量的な議論を行う。

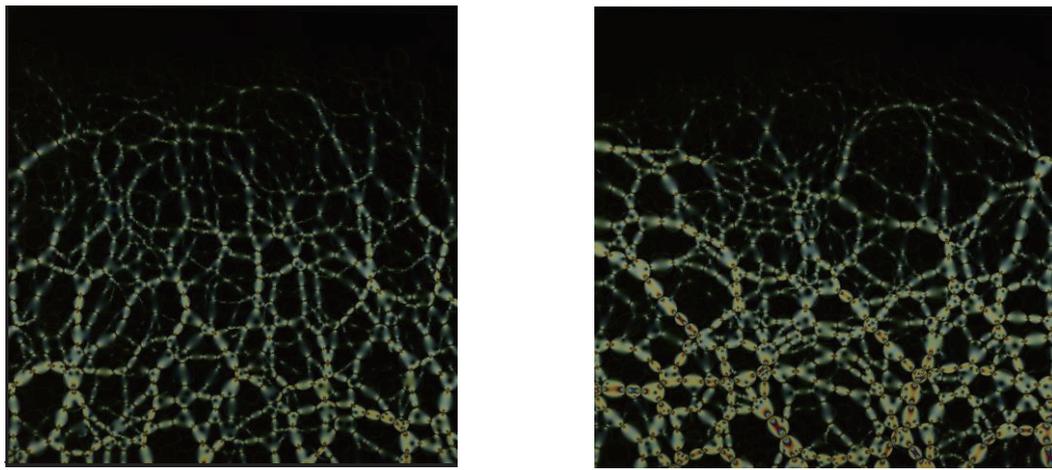


図1. (左) 締め固めが起きる前の応力鎖構造.

(右) 締め固めが起きた後の応力鎖構造.

【参考文献】

- (1) P. Philippe and D. Bideau, *Europhys. Lett.* **60**, 677, (2002)
- (2) G. Lumay and N. Vandewalle, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 028002, (2005)

障害物周りでの粉粒体の流れ場と出口における閉塞現象

名古屋大学大学院環境学研究科 遠藤圭太, 桂木洋光

【はじめに】

流動状態にある粉粒体は、ボトルネックとなる出口があるとアーチ構造を形成して閉塞を起こすことがある。出口幅が粉粒体直径の約 6 倍以上になると閉塞現象が生じないことが経験的に知られているが、その流量は様々なパラメータに依存して変化することが知られている。例えば、流れの中に障害物があると閉塞の発生率が減少することがある(1)。そのため、障害物による粉粒体流の流れ場への影響を解明することで、粉粒体の閉塞（クロッキング又はジャミング）現象の理解を深めることができると考えられる。また、このような現象の理解は、群衆の避難行動のような人々の流れをコントロールする建築物の構造設計などへも応用されることが期待される。

本研究では、2次元セルの下部中央に小さな出口を設け、粉粒体の重力による出口流を作る。このとき、セル内に円盤状の障害物を配置し、粉粒体の流れ場や出口付近でのアーチ構造形成の様子を観察することを目的とする。出口の大きさと障害物の位置をパラメータとして、流れ場や流量がそれらのパラメータにどのように依存するかを実験的に調べる。

【結果と考察】

図 1 (a)に、実際に高速度カメラで取得した障害物がある場合の粉粒体流のスナップショットを示す。図 1 (b)は、得られた動画データから PTV (Particle Tracking Velocimetry) 法により求められた粉粒体流の流れ場のスナップショットを示す。図 1 (b)より、粉粒体流が空間的に非一様（非対称）であることが分かる。発表では、流量や障害物にかかる抵抗力などの物理量と流れ場の関係等について議論する。

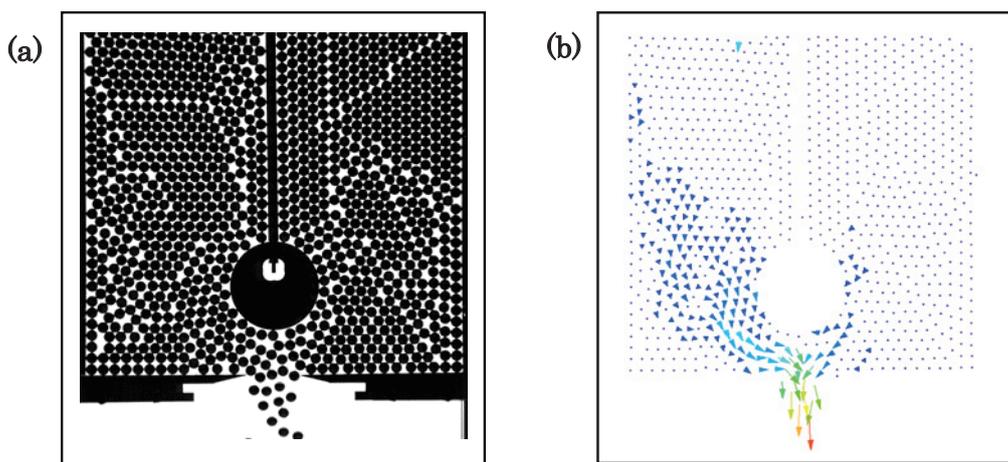


図 1 : (a) 高速度カメラによる粉粒体流のスナップショット. (b) PTV 法により求められた粉粒体流の流れ場の例

【参考文献】

- (1) I. Zuriguel *et al.*, *Physical Review Letters* **107**, 278001 (2011)

ガラス転移における構造とフラジリティの関係： レプリカ理論によるアプローチ

○ 柘井基典*, 佐藤啓文**, 池田昌司***

(京大院工*, 京都大学 触媒・電池元素戦略ユニット**, 京大福井センター***)

【緒言】

液体を冷却していくと過冷却状態を経てガラス転移を起こし、非晶質状態であるガラスになる。ガラス転移点近傍では液体の粘度 η が急激に上昇することが知られている。ガラス転移点 T_g 近傍における粘度 η の温度 T 依存性は大きく分けると2種類存在する。一方は $\log \eta$ の $1/T$ 依存性が直線で表現できる strong glass で、もう一方は $\log \eta$ が鋭く上昇する fragile glass である。粘度上昇における温度依存性の違いはフラジリティと呼ばれる。

実験的には strong glass は四面体構造をとることが多いなど、ガラスの微視的構造とフラジリティは因果関係があるとされている。しかしその理論的な裏付けは未だに明瞭でない。[1] これはガラスにおける未解決問題の1つである。そこで本研究では微視的ハミルトニアンから出発し、微視的構造とフラジリティの関係を理論的に調べる。

【方法】

統計力学理論を液体へ適用した方法として液体論が知られおり、その1つが HNC 方程式である。しかし、この液体論では温度を下げた場合でも物質が相転移することなく、ガラス転移を取り扱えない。

そこで本研究では、レプリカ理論を適用してガラス転移を調べる。レプリカ理論とはオリジナル系と同じ準安定状態に存在するコピー系「レプリカ」を加えた仮想的な系を考える理論であり、ガラス転移点近傍でのふるまいを取り扱える。[2] レプリカ理論では同じ準安定状態に存在させるためにレプリカ間に束縛ポテンシャル $w(\mathbf{x}_i^a, \mathbf{x}_i^b) = \frac{1}{4\alpha} \sum_i^N \sum_{a,b}^m (\mathbf{x}_i^a - \mathbf{x}_i^b)^2$ を与える。(a はレプリカのインデックスである。) ここで、 \mathbf{x}_i^a は系 a ($a = 1, \dots, m$) に存在する粒子 i ($i = 1, \dots, N$) の位置である。(N は粒子数) このとき、逆温度 β での d 次元上の体積 V 内で粒子間相互作用 $v(\mathbf{x}_i^a, \mathbf{x}_j^a)$ とレプリカ間相互作用 $w(\mathbf{x}_i^a, \mathbf{x}_i^b)$ をうける単一成分系の分配関数は (2) 式で与えられる。

$$Z_m = \frac{1}{N!} \int \prod_{i=1}^N \prod_{a=1}^m (d^d \mathbf{x}_i^a) \exp\left(-\beta \sum_{i<j;a} v(\mathbf{x}_i^a - \mathbf{x}_j^a) - \frac{1}{4\alpha} \sum_{i,a,b} (\mathbf{x}_i^a - \mathbf{x}_i^b)^2\right) \quad (1)$$

レプリカを含めて m 個の系が全て同じ準安定状態にあるとすると、(1) 式の分配関数は (2) 式のように表せる。(2) 式における f は、1つの準安定状態における位相空間を位相点 f がすべて走破したときに規定される自由エネルギーである。 $\log Z_m$ を適切に m で微分することで配置エントロピーが求められる。

$$Z_m = \int_{f_{\min}}^{f_{\max}} df e^{-N[m\beta f - S_c(f, T)]} \quad (2)$$

【モデル】

Kob らによる KALJ ポテンシャルなどは fragile glass を形成する。これに対して Coslovich らによる NTW ポテンシャルは、strong glass である SiO_2 の微視的な構造を再現できることが MD 実験から分かっている。[3] 本研究では、微視的構造の異なるガラスを形成させるこれらのポテンシャルに対してそれぞれレプリカ理論を適用し、ガラス転移でのふるまいを考察する。

【結果】

Fig. 1 は NTW ポテンシャルと KALJ ポテンシャルの配置エントロピー算出結果である。(横軸は粒子1の引力パラメータで規格化した有効温度 $T^* = T/\epsilon_{11}$ である。) レプリカ理論を適用した結果、NTW ポテンシャルは KALJ ポテンシャルと定性的にすら異なるふるまいをすることが明らかになった。

当日はこれらの結果を詳しく議論する。

【参考文献】

[1] Berthier, L.; Biroli, G. *Rev. Mod. Phys.*, **2011**, *83*, 587. [2] Mezard, M.; Parisi, G. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 1076. [3] Coslovich, D.; Pastore, G. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2009**, *21*, 285107.

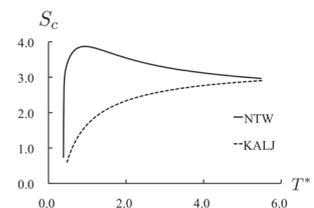


Fig.1 Configuration Entropy plot for two potentials

リン脂質二重膜に対するアルカンの添加効果：膜の硬化と破裂

(筑波大数物) 菱田真史、遠藤麻未、柳澤隆大、中澤暦、山村泰久、齋藤一弥

【はじめに】

リン脂質二重膜によって構成されている生体膜中には、コレステロールをはじめとする様々な有機分子が含まれている。これらの有機分子の存在によって膜の物性は様々に変化するが、どのようなメカニズムで有機分子の添加効果が表れるのか、その一般的な理解にはいまだ至っていない。本研究では膜内に添加する有機分子として直鎖のアルカンを用い、膜の物性にどのような変化が表れるのか、またそのメカニズムを研究した。

【結果と考察】

アルカンを添加するとリン脂質二重膜が示すゲル液晶相転移の転移温度が、アルカンの鎖長が長くなるにつれて上昇し、その上昇率はリン脂質の頭部構造に依存した。モデルを用いた解析の結果、頭部構造に依る上昇率の違いの支配的要因は、アルカンの添加により系のエンタルピー変化であることが分かった。X線回折の実験結果ではアルカン添加による変化が主にゲル相において顕著に表れ、アルカンを添加すると脂質膜のパッキングが密になった。相転移温度の変化の仕方と同様の頭部構造依存性がみられたことから、ゲル相における脂質の秩序化が相転移挙動を支配していることが明らかになった。さらにこの秩序化によって通常の実験の条件下では発現しないとされてきた結晶（サブゲル）相が容易に発現した[1]。これまで主にコレステロールを用いて行われてきた研究では、膜内の添加物は、ゲル相において脂質を無秩序化し、液晶相で秩序化するとされてきた。しかし、アルカン添加の場合は全く反対の結果となった。

そこで次に、アルカンを添加したリン脂質ジャイアントベシクルを作成し、その形態を観察した。液晶相において形成したベシクルを冷却しゲル相へと転移させると、ベシクルの破裂が観察された（図1）。小さいベシクルほど破裂の確率が大きかったので、この破裂は弾性的なストレスによっておこるものと考えられる。また、多成分系のジャイアントベシクルにアルカンを添加した場合にも、膜が明らかに硬化した形態が観察された。

アルカンの添加によっておこるゲル相における脂質分子の秩序化が、膜の微視的構造からマクロな形態、さらに熱挙動にまで大きく関わっていることが明らかになった。



図1：アルカンを添加したリン脂質ジャイアントベシクルの破裂の様子

【参考文献】

[1] Asami Endo, Mafumi Hishida, Koyomi Nakazawa, Yasuhisa Yamamura, and Kazuya Saito, *submitted*.

2成分 Biroli-Mézard 模型の重なり分布関数

東大総合文化 西川宜彦, 福島孝治

【はじめに】

p 体相互作用をする全結合スピングラスなど, あるクラスの平均場模型では温度 $T = T_K$ で1段階レプリカ対称性の破れを伴うスピングラス転移を起こすことが知られている. それと同時に, スピングラス秩序変数であるレプリカ間の重なり q の分布関数 $P(q)$ が単一のピークから不連続に二つのピークを持つようになり, さらに比熱に有限のジャンプが現れる. これらのスピングラス模型は, 自己相関関数における二段階での緩和や有限温度での緩和時間の発散など, 実験的にガラス転移をおこす系で知られている動的な性質と類似することが指摘されている [1].

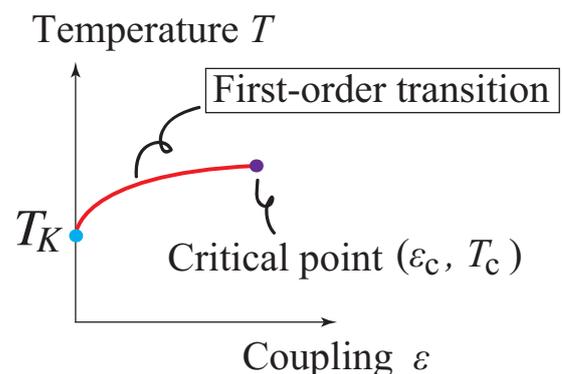
このような転移を起こす系に対してレプリカ間の重なり q に共役な外場 ϵ を加えた場合に ϵ と温度 T の相図上で, レプリカ間の重なりが小さい値からある正の値へ不連続に変化する一次相転移線 (ϵ_f, T_f) とその臨界点 (ϵ_c, T_c) が存在し, $\epsilon \rightarrow +0$ では $T \rightarrow T_K$ となることが知られている (下図)[2].

最近, ランダムネスを含まない3次元空間中の連続自由度を持つ模型に対してこの外場を導入した場合に, レプリカ間の重なりが上記のスピングラス模型と同様にふるまうことが報告されている [3]. しかし [3] では, ある ϵ の領域で一次相転移が起きることを示したのみであり, これだけでは $\epsilon \rightarrow 0$ でレプリカ対称性が破れるか否かを判断することはできず, 従って $\epsilon \simeq 0$ でのレプリカ間の重なりを直接調べる必要がある.

本発表では3次元立方格子上の有限温度に拡張された Biroli-Mézard(BM) 模型 [4,5] を, 2種類の粒子を混合することで結晶化を阻害した系を扱う. BM 模型は, 周囲の頂点の粒子数とその粒子の持つパラメータ l によってエネルギーが決まる格子模型で, ベーテ格子では1段階レプリカ対称性の破れを伴うガラス転移を起こす. ここでは上記の外場 ϵ の下で, 特に $\epsilon \simeq 0$ でのレプリカ間の重なり分布関数について調べた.

【結果】

文献 [3] と同様に, 2成分 BM 模型でも $\epsilon > 0$ のある領域では低温でレプリカ間の重なりが正の値へ不連続に飛ぶような一次相転移が見られた. また非常に大きい値の ϵ では全温度で相転移は存在しなかった. 従って臨界点が存在すると思われる. これらについては平均場模型で知られている振る舞い [2] と定性的に一致していると思われる. ところが $\epsilon \simeq 0$ で一次相転移線 (ϵ_f, T_f) は $(0, 0)$ へ向かい, 平均場模型で見られたような有限温度での相転移は存在しなかった.



【参考文献】

- [1] L. Berthier and G. Biroli, Rev. Mod. Phys. **83**, 587 (2011).
- [2] S. Franz and G. Parisi, Physica A **261** 317 (1998).
- [3] L. Berthier, Phys. Rev. E **88** 022313 (2013).
- [4] G. Biroli and M. Mézard, Phys. Rev. Lett. **88** 025501 (2002).
- [5] L. Foini, G. Semerjian and F. Zamponi, Phys. Rev. B **83** 094513 (2011).

3次元ポッツグラス模型における1段階レプリカ対称性の破れと動的異常

東京大学大学院 総合文化研究科 広域科学専攻 相関基礎科学系 高橋昂、福島孝治

【はじめに】

スピングラス理論とは、ランダムな相互作用を持つ系の性質を記述するための理論である。スピングラス理論の理解は主として平均場模型における解析のなかで進展し、そこではレプリカ対称性の破れが重要な役割を果たす概念である。レプリカ対称性の破れ方はいくつかあるが、我々はそのうちの1段階レプリカ対称性の破れ (1-RSB) を示すスピングラス模型に注目してきた。平均場理論によれば、このクラスの模型はスピングラス転移温度 T_K で潜熱を伴わずに不連続にスピングラス秩序相に相転移する。また、静的転移点 T_K とは独立にエルゴード性を失う動的転移温度 $T_d (> T_K)$ を定義することができ、その動的点移転近傍のダイナミクスが構造ガラスの性質と酷似していることが知られている。このことから、クエンチされたランダムネスを含むこのクラスのスピングラス模型がそれを含まない構造ガラスの問題と深い関連を持つ可能性が指摘された [1]。それ以来、1-RSB を示すスピングラス模型の平均場理論が精力的に研究され、平均場理論の範囲では深く理解されるに至っている [2]。

しかしながら、平均場理論を越えて有限次元模型の性質を理解することは困難を極め、これまでのところ有限次元系の性質に対する統一的な理解は得られていない。とりわけ、平均場極限で1-RSBを示すスピングラス模型の有限次元版の性質に関する知見は乏しく、1-RSBに伴う理論的予想が有限次元系に対してどれだけ有効であるかは未知数である。

【結果と考察】

上に述べたスピングラス理論の有限次元系における現状を踏まえ、我々は平均場理論における1-RSBの予想の有限次元系に対する有効性を検証することを目的として、3次元ポッツグラスの数値検証を行った。ポッツグラス模型は平均場極限で1-RSBを示すことが分かっている。

我々の平衡シミュレーションの結果は、この模型が有限温度で潜熱を伴わずに不連続にスピングラス相へと転移し、相内では1-RSBが実現していることを示唆するものであった [3]。これは、この系の少なくとも静的な特性が平均場理論と整合的であることを意味している。

さらに我々は最近の非平衡シミュレーションで、動的感受率 χ_4 の計算を行った。その結果は、この系においては動的な意味で協調しているスピン数と静的な意味で協調しているスピン数が同じ温度で同時に発散するが、その発散の仕方が異なることを示すものであった。この事実はこの模型では平均場理論と異なり、動的転移点と静的転移点が一致することを意味している。また、この分離は構造ガラス系においても観測されているものであり [4]、1-RSBを示すスピングラス模型と構造ガラス系が有限次元においても関連することを伺わせるものである。

ポスターでは我々のシミュレーションの結果を紹介し、その内容について議論したい。

【参考文献】

- [1] T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, and P. G. Wolynes, *Phys. Rev. A* **40**, 1045(1989).
- [2] K. Binder, and W. Kob, *Glassy Materials and Disordered Solids* (World Scientific, Singapore, 2011).
- [3] T. Takahashi, and K. Hukushima, preprint (arXiv:1408.1495).
- [4] P. Charbonneau, and G. Tarjus, *Phys. Rev. E* **87**, 042305(2013).

ソフトマターシミュレーションの 3D プリンタによる可視化、可触化

山形大学 牧野 真人

【はじめに】

最近では 10 万円を切る安価な 3D プリンタが発売されている。また、3D プリンタが利用できるスペースが街中に整備されつつある⁽¹⁾。誰でも、気軽に 3D プリンタが使える環境になってきている。そこで、3 次元データで結果が得られるソフトマターシミュレーションを 3D プリンタで出力し、可視化、可触化を行うことの意義を考える。

【結果と考察】

シミュレーションプラットフォーム OCTA⁽²⁾はソフトマターの 3 次元シミュレーションを行うことができる。特に OCTA に含まれるエンジンの一つの「SUSHI」は高分子のマイクロ相分離構造を計算することができる⁽³⁾。たとえば、ダブルジャイロイド構造、fddd 構造など、専門家でないとは分りにくい構造である。このような構造を印刷し、さまざまな角度から眺めることで、理解が進む(図 1)。さらには、この形を印刷し、圧縮する、食べるなどの研究も検討中である。

Surface Evolver⁽⁴⁾は、さまざまな束縛条件のもとで、表面エネルギーを最小化させ、最適な形状を算出するシミュレーターである。濡れやすい面と濡れにくい面が競合する形などを印刷した例をあげる(図 2)。さまざまな形を 3D プリンタで印刷して確かめることは教育的で理解を深めることが出来る。

当日は、他の出力結果に関しても、説明する。

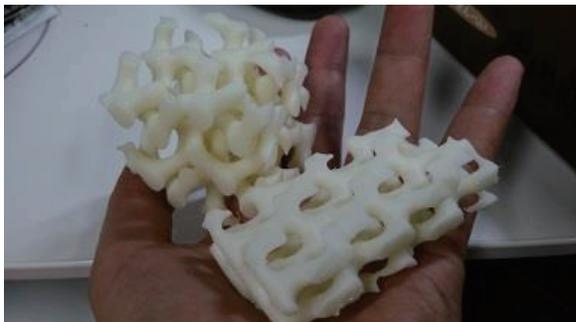


図 1. ジブロックポリマーのマイクロ相分離構造の印刷。

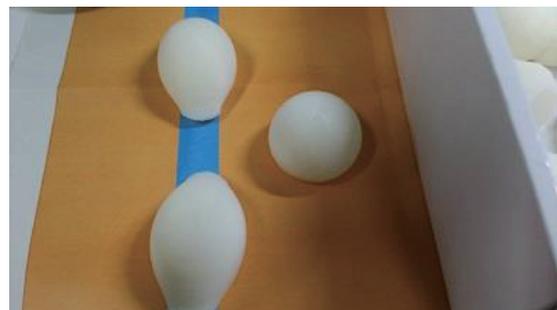


図 2. 基板上的液滴の形状の印刷。オレンジ色が疎水性基板、水色が親水性の基板を表す。

【参考文献】

- (1) たとえば、駅ファブ <https://www.facebook.com/ekifab>, <http://ekifab.com/>
- (2) OCTA ホームページ <http://octa.jp/>
- (3) 公益社団法人 新化学技術推進協会 編:『高分子材料シミュレーション-OCTA 活用事例集-』(化学工業日報社, 2014)
- (4) Surface Evolver ホームページ <http://www.susqu.edu/brakke/evolver/evolver.html>

MPC ポリマーコーティング表面のナノレオロジー計測

(名古屋大学) 伊藤伸太郎, 今井一輝, 福澤健二, 張賀東

【はじめに】

生体適合性材料として開発された MPC (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) ポリマーを付与した表面は, 高い潤滑性を示すことが報告されている⁽¹⁾. これは親水性の MPC ポリマーが水で膨潤してハイドロゲルになるためと考えられている. ゲル表面は一般に低摩擦であることが知られており, その潤滑機構は水和潤滑と呼ばれる⁽²⁾. しかし, 水和潤滑のメカニズムは未だ十分に解明されておらず, 工学的に応用可能な技術としては確立されていない. メカニズム解明が困難な要因として, ゲル表面では力学特性がバルク状態のそれと異なること, さらに高分子鎖が界面からの距離に依存した密度分布を持つことが挙げられる. そこで本研究では, 水で膨潤した MPC ポリマー表面の粘弾性の解明を目的とした. 粘弾性の計測には著者らが独自に開発したせん断力計測法(ファイバーウォブリング法)を用いた.

【結果と考察】

ファイバーウォブリング法の概要を Fig. 1 に示す. 本法は先端を先鋭化した光ファイバー(長さ約 2 mm, ファイバー直径約 100 μm , 先端曲率半径 8 μm)をプローブとして用いる. ピエゾアクチュエータでプローブを加振し, 先端で試料表面をせん断する. その時のファイバーのたわみを光学的に測定することによってせん断力を定量化する. せん断力の検出感度は 0.1 nN オーダを達成している. また, 試料とプローブ先端との距離はピエゾステージにより 0.1 nm のオーダで調整が可能である⁽³⁾. 実験試料として, シリコン基板に塗布した MPC ポリマー薄膜を用いた. 乾燥状態における膜厚は約 40 nm であった. これに純水を滴下してその表面の粘弾性を計測した. 粘弾性の計測では, プローブを正弦的に加振(振幅 70 nm, 周波数 1 kHz)しながら試料表面に接近させ, 先端での振幅 A と位相遅れ δ をロックインアンプにより測定した. フォークトモデルを仮定し, 測定した A と δ から試料の減衰係数 c (Ns/m) とばね定数 k (N/m) を同定した. c と k をプローブ先端と基板表面の隙間に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す. 隙間約 140 nm 以下から, c と k はともに急増した. これは水で膨潤した MPC ポリマーの力学特性を反映したものであり, 隙間の狭小化に伴う粘性や弾性の増加を意味している. 乾燥状態における膜厚は約 40 nm であったため, 水和状態では 3 倍以上の膜厚に膨潤したことがわかる. また c と k の増加は連続的であった. これは MPC の高分子鎖の分布を反映したものであり, 高分子の濃度が基板に接近するに従い単調に増加したことを意味している.

【参考文献】

- (1) T. Moro et al., Nature materials, 3-11 (2004) 829.
- (2) 笹田直, トライボロジスト, 52-8(2007) 573.
- (3) S. Itoh et al., Tribology Letters, 30 (2008) 177.

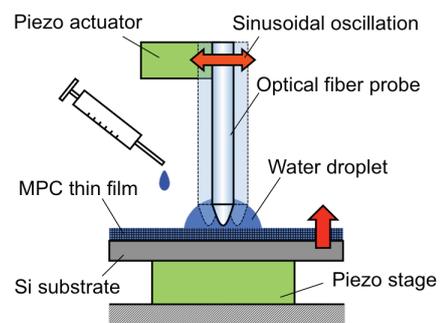


Fig. 1 Schematic of viscoelastic measurement.

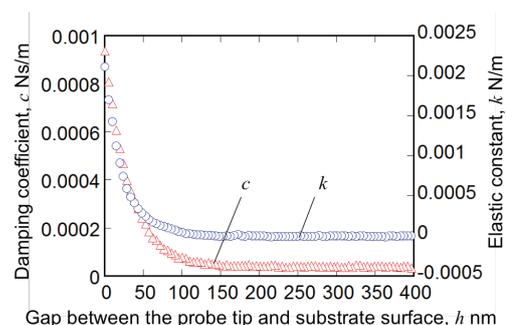


Fig. 2 Experimental results of damping coefficient and spring and spring constant of MPC surface.

ベシクルの形状変化メカニズムの解析

(山口大院理工¹・東北大院理²) 浦上直人¹・大藤義之¹・今井正幸²・山本隆¹

【はじめに】水溶液中では、多様な形状のベシクルが観察される。そして、浸透圧の影響によりベシクル内から水が浸み出し、ベシクルの形状が球状から棒状や円盤状に変化し、さらに、棒状から洋ナシ型やチューブ状、円盤状からヒトデ型やストマトサイト型に形状変化することが実験的に観察されている(1)。これらの多様なベシクルの形状を説明するために、ADEモデル(2)が提案されている。ADEモデルでは、ベシクルの表面積と体積で決まる余剰面積と2分子膜の外側と内側を構成する脂質分子数による面積差の2つのパラメータを用い、多様なベシクルの形状が出現することを説明している。しかしながら、実験では2分子膜内外の脂質分子数を評価することは難しく、実験と理論の比較が十分行われていないのが現状である。そこで、我々は、散逸粒子動力学(DPD)シミュレーションにより、ベシクルの形状変化を再現し、実験・理論に対して、シミュレーション結果を比較し、ベシクルの形状変化のメカニズムを明らかにすることを目的とする。

【シミュレーション方法】シミュレーションモデルは、脂質分子を親水性1粒子、疎水性3粒子とし、水分子は親水性の1粒子として扱った。脂質は10,000分子の計40,000粒子、水は100,000粒子でシミュレーションを行った。ADEモデルと比較するために、ベシクル内の水粒子数 N_w 、および2分子膜の外側と内側の脂質分子数差 ΔN を変化させた。

【結果と考察】まず、球状ベシクルからベシクル内の水粒子数 N_w を減らし、形状変化を調べた。2分子膜内外の脂質分子数差 ΔN が大きい場合は、球状から棒状、チューブ状へ形状変化した。一方、 ΔN が小さい場合は、球状から円盤状、ストマトサイト型へ変化した。次に、ストマトサイト型から2分子膜の内側から外側へ脂質分子をフリップフロップさせ、 ΔN を大きくした結果、ベシクルは円盤状、棒状、チューブ状へと変化した。また逆に、2分子膜の外側から内側へ脂質分子をフリップフロップさせ ΔN を小さくした場合、チューブ状から棒状、円盤状、ストマトサイト型への形状変化が観察された。シミュレーションで得られたベシクルの形状から v と $m_0/4\pi$ を計算し、ADEモデルと比較したところ、Fig. 1に示したようにベシクルの形状が良く一致することが分かった。尚、当日はベシクルの形状変化の詳細を発表する予定である。

【参考文献】

- (1) H. Hotani, *J. Mol. Biol.*, **178**, 113 (1984); M. Yanagisawa, M. Imai, and T. Taniguchi, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 148102 (2008)
- (2) U. Seifert, *Adv. Phys.*, **46**, 13 (1997).

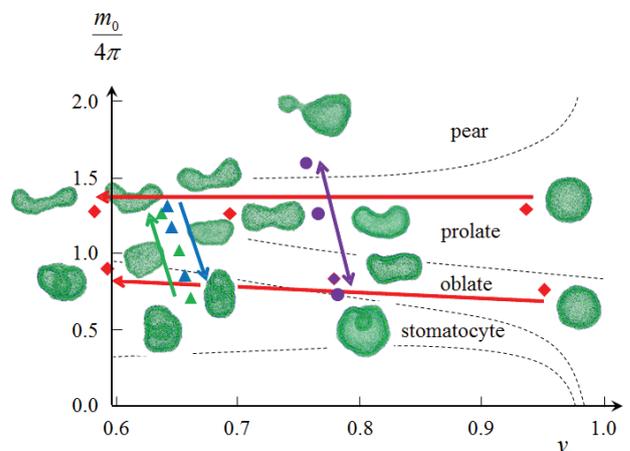


Fig. 1 シミュレーションで得られたベシクルの形状と ADE モデルとの比較

リン脂質ベシクルの化学駆動とそれに伴う変形と破裂

(東北大・院理・物理) 兒玉 篤治、佐久間 由香、今井 正幸、川勝 年洋
(パリ第7大学) Nicolas Puff、Miglena I. Angelova

【はじめに】

近年、化学的に非対称な環境に置かれた油滴やコロイド粒子の自己駆動現象が相次いで報告されている。我々はリン脂質の一種である DOPC よりベシクルを調製し、そこに様々な水溶液のマイクロインジェクションを行った。その結果、特定のイオン種を含む水溶液中で、ベシクルがマイクロピペット先端に向かって泳動する現象が観察された。また、ベシクルが十分な余剰面積をもつ場合には、ベシクルの変形も併せて観察された。今回、我々は特に水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液をインジェクションした場合に注目し、ベシクルの挙動について観察、解析を行った。また、酸性リン脂質を含むベシクルについても同様の観察を行った。

【結果と考察】

まず、DOPC ベシクルに対し NaOH 水溶液のインジェクションを行った。すると、ベシクルはマイクロピペット先端に向かって速度を増しながら直線的に移動した。その速度は数 $\mu\text{m/s}$ から数十 $\mu\text{m/s}$ であり、特にマイクロピペット近傍では 100 $\mu\text{m/s}$ 近くに達するものもあった。我々は、ベシクルの界面エネルギーは OH⁻イオンの濃度に依存したリン脂質分子の解離状態の変化によって変化し(1)、ベシクルはその界面エネルギーを低下させる方向に移動するというモデルを立てて検証を行った。その結果、観察されたベシクルの速度とモデルから求めたベシクルの速度は比較的良く一致した。このモデルでは、ベシクルの先端に大きな力が働くが、そのような状況下ではベシクルにチューブが形成されることが期待される。そこで、ある程度大きな余剰面積をもつベシクルに対し NaOH 水溶液のインジェクションを行ったところ、チューブ形成からパーリングに至る過程が観察され、実際にベシクル先端に大きな力がかかっていることが示唆された。また、特にベシクルとマイクロピペットの距離が遠い場合、泳動が起きないにも関わらずベシクルが可逆的な変形を示す様子も観察された。例えば、prolate 型のベシクルの場合、インジェクション開始によりベシクルがパーリングを示し、インジェクションを停止すると初期の prolate 型に戻った。この場合、ベシクル周りの OH⁻濃度の非対称性は小さいため、ベシクル先端にかかる力は小さく変形の駆動力になり得ず、我々はベシクル膜の外膜のみにイオンが作用し、外膜と内膜の面積差が大きくなることでベシクルが変形したと考えた。

次に、我々は酸性リン脂質である DOPG、DOPA、DOPS それぞれと DOPC を混合して二成分系のベシクルを調製し、NaOH 水溶液のインジェクションを行った。その結果、全てのベシクルで強い泳動が観察され、特に DOPG、DOPA を含むベシクルに関しては特徴的な破裂も観察された。発表ではベシクルの泳動を中心に、それとカップルして起きるベシクルの変形、破裂のメカニズムについて議論を行う。

【参考文献】

(1) Petelska, A. D.; Figaszewski, Z. A. *Biophys. J.* 2000, 78, 812-817.

水の気液転移における泡の発生

首都大物理 平井 祥太 及川典子 栗田玲

【はじめに】

溶液中において、ナノスケールの小さなバブル(ナノバブル)が長時間安定に存在することが知られている。しかし、そのサイズの小ささゆえの大きなラプラス圧に抗して、長時間安定に存在しつづけられる物理的メカニズムは未だに良くわかっていない。

近年、疎水性の強い混入物を加えることによって、ナノバブルが熱平衡状態として安定に存在しうることが理論的に見いだされた。

今回この理論的な話にもとづいて、混入物がほとんどない純水を沸騰させ、発生した泡が純水中で安定して存在しうるか、簡易的な実験を行った。

【結果と考察】

三角フラスコに入れた純水を沸騰させ、水蒸気を純水中に放出する。この水蒸気は本来ならば、純水で冷やされ、すぐに水に戻るはずである。しかし実際は気泡が形成された。この気泡は長時間経過すると再び水に溶けていくことが観察されたため、準安定状態であると考えられる。

これについて今回、考察を行う。

【参考文献】

- (1)岡本隆一、小貫明との Private Discussion
- (2)

DN ゲルの摩擦挙動

山形大学工学部 ○亀山 敏貴 牧野真人

【はじめに】

摩擦抵抗の構成として物体の沈み込みによる掘り起し抵抗と、物体間に起こるせん断抵抗により構成されている。金属の場合沈み込み量がとても小さく掘り起し抵抗を無視することができ、せん断抵抗のみで考えられる。しかしゲルは沈み込み量が大きいいため掘り起しによる抵抗を無視することはできない。そこで私は沈み込み量を減らすことにより摩擦抵抗が減るのではないかと仮説をたて、その摩擦メカニズムの解明を目標に実験を進める。ここでは DN ゲルを圧縮し表面を硬くすることで沈み込み量を減らすという方法をとる。

【結果と考察】

図 1 に測定結果を示す。圧縮量を圧縮応力に換算し縦軸にとり、また横軸は摺動速度である。グラフから読み取れるように圧縮応力が高くなるほど摩擦係数の減少が見て取れる。これは圧縮した際にゲル表面のみかけのヤング率が変化し沈み込みに影響したと考えられる。また圧縮した際にゲルの表面が均一化され掘り起しによる抵抗が減少したと考えられる。しかし高速時、データのばらつきが大きく単純に比例しないことが分かる。これはゲル自体の表面の振動に起因したと考える。今後、圧縮した際の DN ゲルの表面を AFM を用いて表面観察し、どのような変化がみられるか検証していき、また実際の沈み込み量を測定し理論値との比較をしていきたい。本研究が進むことにより DN ゲルの摩擦調整法を確立し新たな機械要素の開発を期待している。

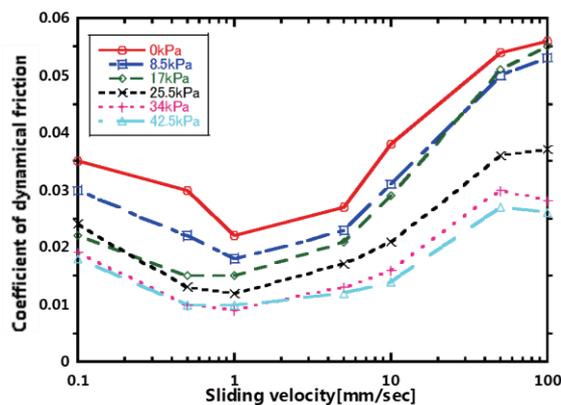


図 1 測定結果

【参考文献】

- (1) J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, and Y. Osada, "Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength", *Advanced Materials*, Vol.15, No.14 (2003), pp. 1155-1158
- (2) J. P. Gong, "Friction and lubrication of hydrogels-its richness and complexity", *Soft matter*, Vol.2, (2006), pp. 544-522.

脂質膜が誘起する吸着粒子の時空間ダイナミクス

(北陸先端大マテリアル) 執行 航希、太田 有紀、水野 志野、永井 健、濱田 勉

【はじめに】

生体膜の膜面上における物質移動は、膜のエンドサイトーシスやエキソサイトーシスの膜変形の制御につながるため生命活動において非常に重要な現象である。本研究では、膜面上における物質凝集を支配する物理法則を明らかにするため、生体膜系を単純化した人工細胞を用いた膜-コロイド複合系をデザインした¹⁾。膜への物質の凝集(吸着)はファンデルワールス力と電気二重層力の和で表現した DLVO 理論で一般的に理解することができるが、この理論にはソフトマターである吸着界面の熱的揺らぎは考慮されていない。そこで本研究では、膜の熱的揺らぎが、膜に吸着している物質挙動に与える影響を明らかにする。

【結果と考察】

ジオレオイルホスファチジルコリン(DOPC)単成分脂質膜を用いて、直径数十 μm 程度のリポソームと直径500nm及び1 μm のポリスチレン粒子を混合した膜-コロイド粒子複合系を作成した。ステージの温度を20 $^{\circ}\text{C}$ から70 $^{\circ}\text{C}$ の区間で任意に変化させ、膜の揺らぎを増大させた。

Fig.1に温度上昇に伴う、膜面吸着コロイドの凝集状態の変化(a)と、コロイド間距離 d の頻度分布(b)を示す。温度上昇に伴い、粒子間距離が狭まっていることが両図から理解できる。これは、吸着コロイドに膜のエントロピー起因の引力が誘起されたと考えられる。発表では、コロイドの凝集に関して膜の典型的な揺らぎデータを基に議論する。

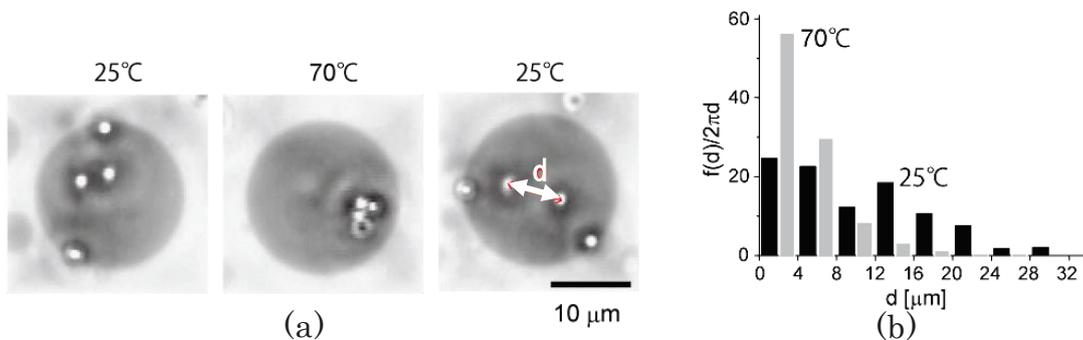


Fig.1 各温度に対するリポソーム上コロイド粒子の顕微鏡像(a)、および粒子間距離 d の頻度分布(b)。

REF

1) T. Hamada, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 13990-13996 (2012).

液晶のジグザグ欠陥を用いた掌性天秤

(産総研ナノシステム) 大園拓哉, 山本貴広, ○福田順一

【はじめに】我々はこれまでの研究で、サイン波状の凹凸を有するマイクロリンクル[1]にネマチック液晶を閉じ込めると、マイクロリンクル表面のアンカリングと、ねじれ配向が他の配向変形に比べて Frank の弾性エネルギーを小さくすることの結果として、ジグザグ状の配向欠陥が生じることを明らかにした[2]。本研究では、そのジグザグ状の欠陥にキラリティを有する気体を吹き付けると、ジグザグの「ジグ」の部分と「ザグ」の部分の長さ (図 1 の L と R) の対称性が失われることを示す[3]。キラルな気体に対するジグザグ欠陥の応答は、キラリティを検知するための一種の天秤 (掌性天秤) として用いることができる。

【結果と考察】ジグザグ状の欠陥においては、右巻きと左巻きのねじれ変形が交互に生じており、それらの異なるセンスのねじれ変形は、キラルな気体の溶け込みに対して異なる応答を示す。その結果として、欠陥の「ジグ」と「ザグ」の部分の対称性が失われる。図 1 に、ジグザグ状の欠陥の実際の応答の様子を示す。この欠陥の応答は非常に鋭敏で、キラルな成分の濃度が数 ppm でも、ジグザグの非対称性は生じる。またこの応答は数秒程度と速く、キラルでない気体を吹き付けると対称性を取り戻すという可逆性も有している。さらに通常のキラルセンサーと違い、気体の特定の分子構造にこの応答は依存していないので、幅広い種類のキラル分子に対して応答する。ジグザグ欠陥の応答を観測するために必要なものは、マイクロリンクル、ネマチック液晶、および偏光顕微鏡だけであり、セットアップも非常に単純である。それゆえ本研究で提案する「掌性天秤」は、簡便かつ汎用性の高いキラルセンサーとして有用である。

【参考文献】

- [1] T. Ohzono et al., *Soft Matter* **5**, 4585 (2009).
- [2] T. Ohzono and J. Fukuda, *Nature Commun.* **3**, 701 (2012).
- [3] T. Ohzono, T. Yamamoto and J. Fukuda, *Nature Commun.* **5**, 3735 (2014).

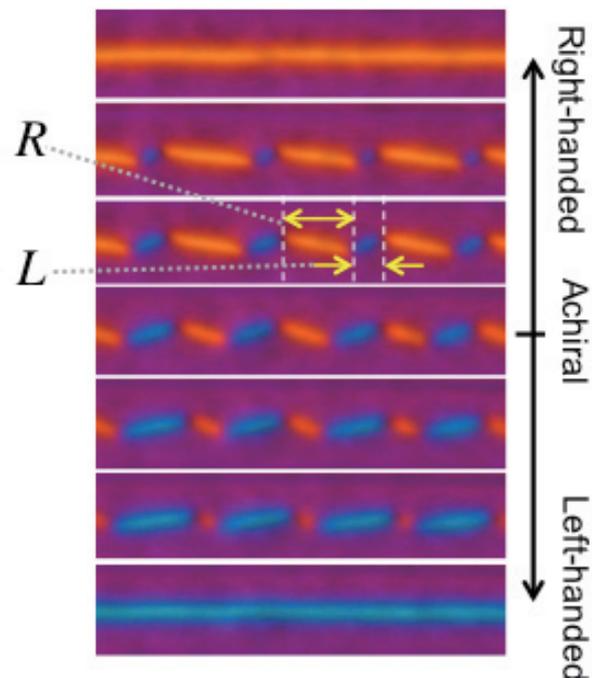


図 1: キラルな気体に対するジグザグ欠陥の応答. Achiral とあるのが初期の対称 ($L=R$) な構造. それより上は (+)- β -ピネン, 下は (-)- β -ピネンに対する応答を示す.

細胞モデル膜小胞内における相分離系のシステム挙動

(所属機関部局) 北陸先端大マテリアル, 東北大多元研^A
石井健郎, 河崎俊一^A, 村岡貴博^A, 金原数^A, 永井健, 濱田勉

【発表要旨】

細胞は、生物の最も基本的な構成単位であり、様々な機能を持つ自律的なマイクロシステムである。例えば、内部での分子反応による変形機能や、周囲の化学物質・光・温度等の勾配に対する自発運動機能を備える。我々のグループは、複雑な細胞の機能システムを人工的に創り出し、構築された分子システム的设计原理を明らかにすることを目的としている。これまでの研究で、実際の細胞膜と同様の脂質2分子膜からなる人工細胞膜(ジャイアントベシクル)を作製し、浸透圧変化によるベシクル変形や、光応答性物質の導入によるベシクル開閉のコントロールを可能とした(1)。しかし、高次機能を備えた人工的な細胞システムを創り出すには、膜の作製や制御に留まらず、実際の細胞と同様に小胞内部に分子反応系を導入する必要がある。

そこで、本研究では、人工膜小胞内に分子反応系として相分離系を導入した細胞モデルを構築することを目標とした。分子反応系として、温度変化により凝集体を形成する PEG 化合物 MeOPh₂EO₁₂(MeO-PEG)を用いた。この化合物は、顕微鏡観察実験に適した温度で相分離する分子システムとして、我々がデザインした分子である(2)。MeO-PEG 水溶液を位相差顕微鏡で観察すると、ある温度以上でマイクロドメインの発生が確認された。これは、水と MeO-PEG が相分離を起こして多数のマイクロ相分離ドメインを形成することに起因する。

我々は先ず、この MeO-PEG システムを細胞サイズの油中水滴(W/O エマルション)に内封した。油中水滴はベシクルの前駆体であり、油相から水相に水滴を移行することで、ベシクルが形成される(3)。水滴内に発生した MeO-PEG 相分離ドメインの形状は球形であり、温度上昇に伴いドメインが徐々に大きくなることが観察された。また、水滴内の中心部で形成されたドメインは、枯渇相互作用によって膜界面へと移動した。この系の相分離構造は、液-液相分離であると考えられる。近年、実際の細胞内でも液-液相分離の存在が報告されており(4)、このような相分離系を細胞モデルに導入し解析することは細胞システム的设计原理を理解するうえで不可欠である。発表では、細胞モデル膜小胞内への相分離系の導入と、小胞内で形成された相分離ドメインのシステム挙動について報告する。

【参考文献】

- (1) T. Hamada & K. Yoshikawa, *Materials*, Vol 5, 2292-2305 (2012).
- (2) S. Kawasaki, T. Muraoka, H. Obara, T. Ishii, T. Hamada, K. Kinbara, *Chemistry – An Asian Journal* Vol 9, 2778–2788 (2014).
- (3) H. Ito, T. Yamanaka, S. Kato, T. Hamada, M. Takagi, M. Ichikawa & K. Yoshikawa, *Soft Matter*, Vol 9, 9539-9547 (2013).
- (4) A. A. Hyman & K. Simons, *Science*, Vol 337, 1047-1049 (2012).

高分子を内包するベシクルの細管中の流動： オンサーガーの散逸関数による解析

(東北大学理学研究科) 大矢豊大, 川勝年洋

(東北大学工学研究科) 岡部朋永

【はじめに】

ベシクル内部の水相部分に高分子を閉じ込めた構造は、生体内部における代謝過程で現れるだけでなく、ドラッグデリバリーシステムの最も簡単なモデルとしても重要であるため、実験・理論の両方の立場から近年研究が盛んに行われてきている。本研究では、ドラッグデリバリーシステムを対象として、高分子を内包したベシクルが毛細管中を流れる様子をシミュレーションによって再現し、オンサーガーの散逸関数による定量的な解析からベシクルの流動特性の起源を明らかにすることを目的としている。

我々は、これまでに、ベシクルを表現するための Phase-field 理論(PFT)とベシクル内部の高分子を記述する自己無撞着場理論(SCFT)をカップリングさせる手法を開発し、自由エネルギーをベースとした解析によって高分子を内包したベシクルのスタティックな安定形状を求めた(1,2)。それに対して、流動場中におけるベシクルのダイナミックな安定状態は、オンサーガーの散逸関数による解析から求めることができると考えられる(3,4)。その解析を可能とするために、本研究ではオンサーガーの原理に立脚したベシクルの運動方程式を PFT によって表現した(4)。さらに、Navier-stokes 方程式で記述される流動場を PFT 及び SCFT とカップリングさせることにより、毛細管中における高分子を内包したベシクルのダイナミックな挙動を再現した。

【結果と考察】

ベシクル内部の高分子は、その排除体積による力学的な力をベシクル表面に与えるが、それに加えてベシクル内部の流体の粘性を増加させる。この粘性の増加により、流動場を媒介とした高分子とベシクルとの相互作用が発生する。我々は、ベシクル内部の高分子の濃度を増加させるにつれ、ベシクルの重心位置が毛細管の中心部分に局在していくことを数値計算によって示した。高分子濃度の増加はベシクル内部の流体の粘性を増加させるため、内部流動場の粘性散逸関数を小さくするような挙動をベシクルに強いる。ベシクル内部の流動場の粘性散逸は、内部流動場の回転運動によって生じるが、この運動を小さくするためにベシクルの重心が毛細管の中心に近づくのである。

【参考文献】

- (1) Y. Oya, K. Sato and T. Kawakatsu, *EPL*, **94**, 68004 (2011).
- (2) Y. Oya and T. Kawakatsu, *EPL*, **111**, 28003 (2014).
- (3) M. Doi, *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, 284118 (2011).
- (4) Y. Oya and T. Kawakatsu, *arXiv*, 1406.6184(2014)

偏光イメージング法によるひも状ミセル水溶液の流動誘起構造解析

(阪大院理) ○大場矢登, 井上正志

【はじめに】

ひも状ミセルを形成する cetyltrimethylammonium bromide/sodium salicylate (CTAB/NaSal)水溶液は、高 NaSal 濃度の条件下では、単一の緩和時間で記述できる線形粘弾性を示す。一方、高速流動下においては空間分布を持つ流動誘起構造が生じることが知られている。通常の粘弾性測定では、系全体の平均としての情報しか得られないため、構造変化の詳細を明らかにするには、イメージング法が有効である。これまでに同心円筒型流路において定常的なシアーバンドが生じることなどが報告されている。しかし、より広く利用されている円錐円板型流路においては、半径方向の隙間の変化、流動が回転方向に依存するなどの問題のため、系全体の流動状態の詳細な観測は未だなされていない。

変形によって生じる配向を起源とする応力と複屈折には、応力光学則として知られる比例関係が成立する。ゆえに複屈折分布の測定は応力分布の測定に対応した情報を与える。本研究では 2 次元の各位置における偏光情報を取得できる偏光イメージングカメラを用い、Fig. 1 に示す装置を作成し、ガラス製円錐円板型流路内における流動を複屈折分布と応力の同時測定を行った。

【結果と考察】

Fig. 2 に CTAB(0.03M)/NaSal(0.045M)水溶液の一定せん断速度試験（ずり速度 20 s^{-1} ）における、ある瞬間の複屈折分布と、粘度の時間変化を示す（高複屈折部を白色で示している）。複屈折分布は同心円構造をもち、時間と共に高複屈折部が生成、消滅を繰り返す散逸構造を示した。粘度も同様に時間とともに変化し、その増減は治具全体の複屈折の平均値に非常によく対応していた。当日はこの関係をより定量的に議論できるように、複屈折分布の情報を用い、粘度へのフィッティングを試みた結果について報告する。

【参考文献】

- (1) M. -A. Fardin and S. Lerouge, Eur. Phys. J. E 2012, 35: 91.
- (2) Carlos R. Lopez-Barron, A. Kate Gurnon, Aaron P. R. Eberle, Lionel Porcar, and Norman J. Wagner, Phys. Rev. E 2014, 89, 042301.

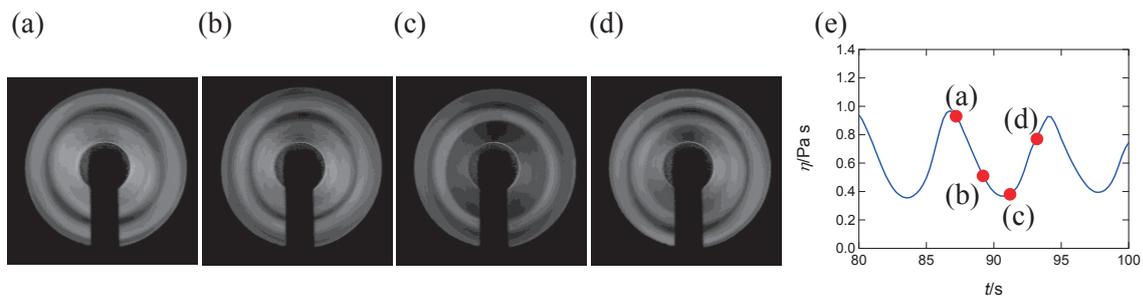


Fig. 1 Rheo-optical apparatus using polarization imaging camera and rheometer.

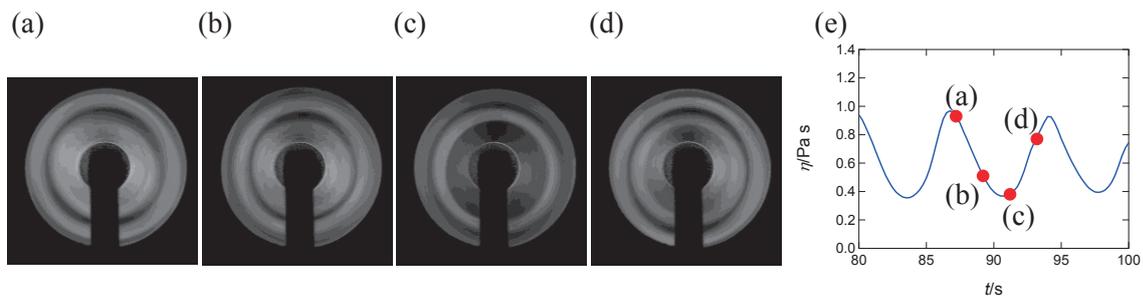


Fig. 2 (a), (b), (c), (d) show birefringent distribution images. (e) shows time dependence of viscosity. Red markers represent when the images were taken respectively.

荷電コロイド粒子のクラスター形成

(名古屋市立大学) 中村友紀、岡地真奈美、豊玉彰子、奥菌透、山中淳平

【はじめに】コロイド粒子の会合体形成の研究が近年活発である[1, 2]。本研究では、正・負電荷をもつポリスチレン (PS(+))およびPS(-)) 粒子、負電荷を持つシリカ粒子と、正・負のイオン性界面活性剤の組み合わせにより、界面活性剤添加による会合・解離の制御を検討した。特に、PS(-)粒子、シリカ粒子、カチオン性界面活性剤から成る系について、界面活性剤吸着量変化と会合頻度の関係性を検討した。

【実験】PS(+))粒子(直径 $d = 250 \text{ nm}$, 420 nm)はモノマーとして 2-vinylpyridine、開始剤に 2,2'-azobis(2-methylpropion-amidine)hydrochloride、PS(-)粒子($d = 380 \text{ nm}$)はモノマーに sodium *p*-styrenesulfonate を用い、開始剤に potassium peroxydisulfate を用いた。PS(-)粒子($d = 600 \text{ nm}$)は Thermo Scientific 社より、シリカ粒子($d = 500 \text{ nm}$, 1000 nm)は日本触媒社より購入した。カチオン性およびアニオン性界面活性剤として cetylpyridinium chloride (CPC)および sodium hexadecyl sulfate (SHS)を用いた。光学顕微鏡(ECLIPSE Ti ; Nikon 社)およびハイスピードカメラ(FASTCAM viewer, photoron 社)を用いて観察した。

【結果と考察】Fig. 1 にカチオン性界面活性剤(CPC)濃度 C_{surf} に対する、様々な二粒子混合系の会合・凝集状態を示す。粒子および界面活性剤が同符号のとき、 C_{surf} によらず会合は生じなかった。粒子二種類が異符号のとき、 $C_{\text{surf}} = 0 \mu\text{M}$ で会合していた粒子が界面活性剤濃度増加につれて未会合状態となった。二種類の粒子が同符号で界面活性剤が異符号のとき、 C_{surf} の増加に伴って、未会合 → 会合 → 未会合状態と変化した。

シリカ粒子、PS(-)、および CPC から成る系について、 C_{surf} に対するゼータ電位変化・吸着量変化・会合数・未会合粒子頻度を比較した。吸着量が十分多いとき、PS (-) 粒子の表面電荷は正に反転し、負電荷のシリカ粒子と会合することが明らかになった。以上のように、界面活性剤の吸着により会合状態を制御できることが明らかになった。

【参考文献】

- (1) S. Y. Lee, L. Gradon, S. Janeczko, F. Iskandar, K. Okuyama, *ACS Nano*, **4** (8), 4717–4724 (2010)
- (2) Yufeng Wang, Yu Wang, D. R. Breed, V. N. Manoharan, L. Feng, A. D. Hollingsworth, M. Weck, D. J. Pine, *Nature* **491**, 51–55 (2012).

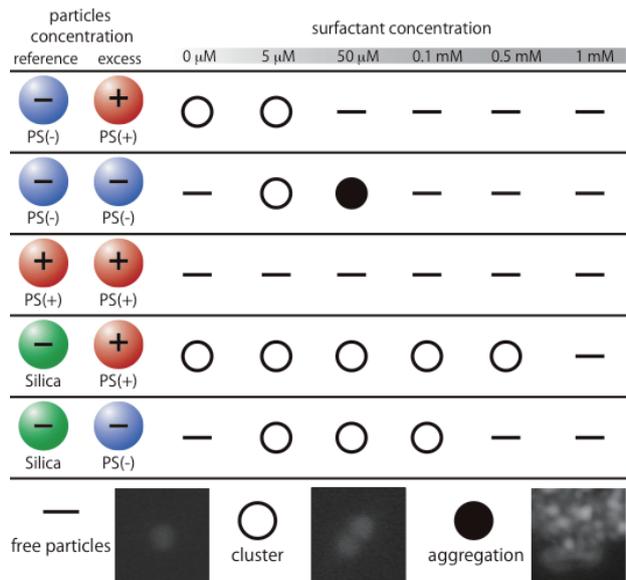


Fig. 1 Observed clustering behavior of PS(-), PS(+)) and silica in the presence of cetylpyridinium chloride. ●, aggregation; ○, cluster; —, free particles.

金属パッチ粒子による金属表面の被覆条件の探索

(九大院理) 野口 朋寛、岩下 靖孝、木村 康之

【はじめに】

コロイド粒子の分散状態を保つことは、コロイド系の様々な応用において重要な課題である。コロイド粒子の不可逆凝集は主にファンデルワールス(vdW)引力が起源であり、その力は溶媒との誘電率の差が大きいほど強い。よって導電体である金属粒子は、非常に強い vdW 引力により容易に凝集してしまう。そこで我々は、溶媒に対し分散安定な固定誘電体で金属粒子を被覆することにより、金属粒子を分散安定化することを考えた。具体的には、誘電体粒子の一部を金属薄膜で覆ったパッチ粒子を作製し、金属面同士を選択的に凝集させる(図(a))。このとき、パッチ粒子同士は凝集しないことが望ましい。

【結果と考察】

これまでに我々は Au-シリカパッチ粒子(図(b))とそれよりかなり大きな Au 面を持つ粒子(大粒子)を作製し、2次元分散系において凝集挙動や形成される凝集構造の観察を行った。その結果、パッチ粒子と大粒子間の凝集挙動が塩濃度に依存することが分かった。また、パッチ粒子の Au 薄膜の膜厚や薄膜の表面物性を制御することにより、塩濃度がある程度高い場合でもパッチ粒子間の凝集を起きにくくすることができた。これらの結果を受け条件を整えることにより、パッチ粒子の Au 面と大粒子の Au 面が凝集する「凝集面を選択性」や、パッチ粒子間あまり凝集せずパッチ粒子-大粒子間は凝集しやすい「凝集粒子の選択性」をある程度実現し、大粒子をパッチ粒子が被覆した凝集構造を形成することに成功した。加えて、大粒子の表面の物性をある程度変えても凝集挙動に大きな影響を与えないことも分かった。

そこで今回は3次元分散系での被覆挙動を調べた。パッチ粒子と大粒子を分散させたのち、沈殿しない程度の穏やかな攪拌を長時間かけ、形成された凝集体の観察を行った。2次元分散系の結果に基づき、塩濃度などの条件を調整することにより、密な被覆が実現されることが分かった(図(c))。

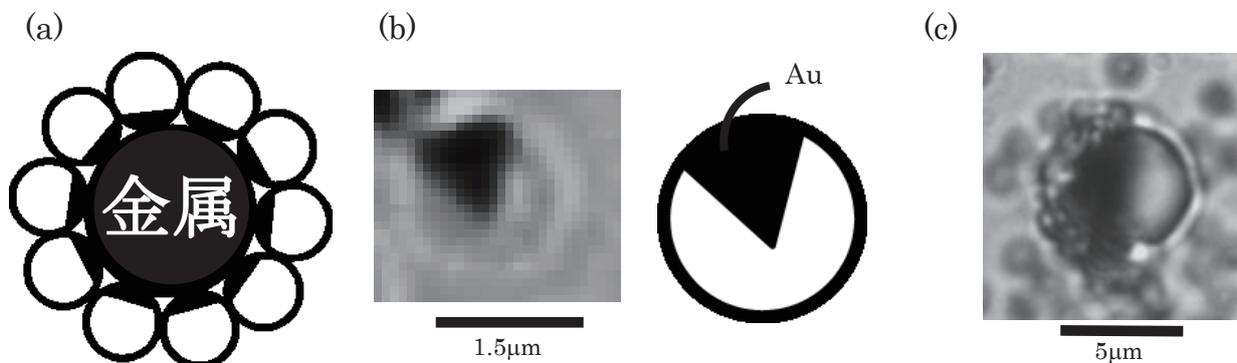


図 (a)ヤヌス粒子で被覆された金属粒子 (b)Au-シリカヤヌス粒子
(c) 3次元分散系において密に被覆された大粒子

三次元画像解析による二成分ベシクル自己生産機構の研究

(東北大院理) 神保 岳大、佐久間 由香、今井 正幸
 (山口大物理・情報科学) 浦上 直人
 (Jozef Stefan Inst., Univ. of Ljubljana) Primoz Ziherl

【はじめに】

リン脂質の二重膜で構成されるベシクルは生体膜のモデル膜として、膜弾性理論を用いてその物理的性質が広く研究されてきている。ベシクルは浸透圧や温度の変化によって形状を変形させることが知られており、その中でも生命機能に密接に関係する変形として、一つの球状ベシクルが二つの球状ベシクルへと分裂を繰り返す自己生産過程があり、その機構を解明することは、生命の起源において物質から生命がどのように構成されていったのかを探求する上でも重要である[1]。シリンダー型脂質である DPPC と逆コーン型脂質である DLPE で構成される二成分ベシクルは、適切な温度変化を繰り返すことで容易に自己生産的な分裂を繰り返すことが知られており[2]、このベシクルの動的な形状変化を三次元で観察し、ベシクルの形状を定量化する三次元画像解析手法[3]を用いることで、自己生産過程における形状変化を明らかにし、膜弾性理論に基づき、その機構について検討した。

【結果と考察】

DPPC と DLPE の二成分ベシクルを用い、三つの異なるベシクル、その内一つのベシクルについては四世代に渡り、計六つの自己生産過程の形状変化の三次元解析を行った。これらの解析によって得られた面積、体積、曲率の変化を用いて、ベシクルの形状を決定する重要なパラメータである換算体積 v と面積差 Δa を計算すると、 $v - \Delta a$ ダイアグラム上に共通した階段状の特徴的な軌跡を得た。これは ADE model において導入される最適な面積差 Δa_0 の変化で説明ができ、ADE model が今回の実験結果を説明するために妥当であることを示す結果となった。そこで、ADE model に基づいた形状の相図上に観察された形状変化を表すと、今回観察された自己生産過程はベシクルの大きさや世代に依らず、一つのマスターカーブで説明できるものであることが明らかになった。このマスターカーブは単純な幾何学モデルから計算することができ、ベシクルの半径、世代に依らない形状変化を実現するためには、ベシクルの二分子膜上でシリンダー型脂質と逆コーン型脂質の再分配が行われることを示唆している。この再分配は、ベシクルが冷却され表面積が減少したときに起こる孔形成の際に行われると考えられ、この時、ベシクルの半径 R に応じて、自発曲率 C_0 を $C_0=2/R$ という最適な値に安定化するために異なる形状を持つ二つの脂質が内外膜で交換されていると考えられる。

【参考文献】

- [1] J. W. Szostak, D. P. Bartel and P. L. Luisi: Nature 409 (6818) (2001) 387.
- [2] Y. Sakuma and M. Imai: Phys. Rev. Lett. 107 (2011) 198101.
- [3] A. Sakashita, N. Urakami, P. Ziherl and M. Imai: Soft Matter 8 (2012) 8569.

氷点付近における車軸藻原形質の滑り運動の速度分布

(佐世保高専) ○三橋和彦、稲光萌、中川誠士、森勇気

細胞内のソフトマター＝原形質が能動的に巡回する原形質流動は、植物細胞内で広く観察される。氷点付近においてさえ死滅しない植物も多いことから、原形質流動も氷結しない限り停止しないと考えられる。ただ一般的に低温ではタンパク質の活性は低下するため、氷点付近では原形質の滑り運動と粘弾性等が拮抗することが予想される。そうした運動を詳細に分析すれば、モータータンパク質群がどのように原形質を駆動し流動形成に至る過程を物理的に解明できる可能性がある。特に、ミオシンが原形質を介して協同的に振る舞うことによって細胞スケールの流動を形成しているとすれば、確率的な分子機械がソフトマターを駆動する典型的な物理モデルとなり得る点で非常に興味深い。

本研究では水生植物である車軸藻の一種フラスコモ *Nitella* の原形質流動を氷点付近で観測する装置を製作し、動画像処理によって多数の顆粒の運動を計測した。試料チャンバーを冷却するため、顕微鏡ステージ上に自作の金属製冷却ブロックを設置し冷却液を循環させた結果、 $4^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で細胞を観察することに成功した。一方 *Nitella* の場合、ほぼ無色透明な原形質内に二種類の似通った粒径を持つ球状顆粒が多数浮遊しており、それらの運動を解析すれば原形質の滑り運動を間接的に調べることが可能である。本研究では、粒径が近いグループ毎に仕分け、原形質の滑り運動にどのような多様性があるか調べると共に、それらの統計的特徴について手掛かりを得るため 10^3 オーダーの軌跡群から速度分布を得た(図 1 参照)。

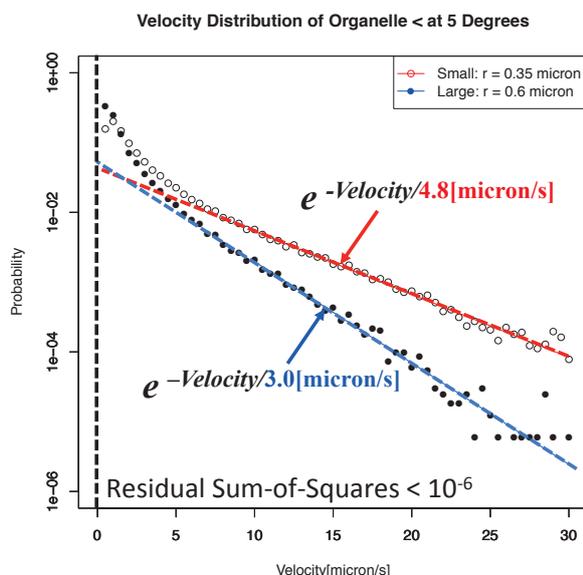


図 1 大きさの異なる原形質顆粒の速度分布

議論したい。

その結果、速度分布は粒径に依らず約 $5\text{-}30\mu\text{m/s}$ の広い範囲で単一指数関数で良く近似される(図 1 中、点線は近似曲線を示す)と共に、粒径の異なる群毎に滑り速度が違うことが分かった。これは流動限界近傍において異径の顆粒群が異なる運動様式を持ちながら、その機構の本質に質的差異がない事を示唆している。さらに速度の単一指数関数であることから、速度と粒径の関係、例えばストークス粘性等、が速度分布と強く結びついている可能性がある。

発表では低温で観測された軌跡群等についても多数のデータを示しながら