

荷電コロイドを用いた Wigner 結晶の融解挙動

東大生研 田中研 ○ 荒井 俊人, 田中 肇

【はじめに】

DNA やタンパク質、細胞表面といったように、ソフトマターの中には電荷をもった物質が数多く存在する。このような物質のほとんどは、周囲のイオンによりそのクーロン相互作用が遮蔽され、様々な構造をとる。この遮蔽された相互作用は DLVO ポテンシャルでよく記述されてきたが、多体ではこの重ね合わせは単純には成り立たないことが知られている。

このような多体の荷電粒子の秩序構造形成・崩壊過程は近年盛んに研究されるようになってきた。例えば、電子系ではクーロン斥力による秩序構造(Wigner 結晶)が BCC 構造を取ることが散乱で確認され[1]、ポリスチレン粒子についても散乱実験などで構造が特徴づけられてきた[2]。しかし、このような散乱実験からは動径分布関数などの大域的な構造しかわからず、その3次元的な構造がどのようにつくられ、崩壊するのかといった知見は得難い。

そこで、本研究ではコロイドと溶媒の屈折率をあわせたコロイド分散媒を用いて、その共焦点顕微鏡観察を行うことで、3次元的な構造形成過程・崩壊過程の観察を行うこと、特にその局所構造がどのように変化していくか実験的に知見を得ることを目的とした。

【結果】

局所構造を特徴づける量として従来はボンド配向秩序関数(BOO)が主に用いられてきた[3]。しかし、BOO は粒子間距離が離れている液体状態や Wigner 結晶のような格子間隔が体積分率に応じて変化するような場合には適切なパラメータではないことが知られている。

そこで本研究では、ボロノイ分割をもちいて最近接粒子を定義し、各ボンド間のボロノイ面の面積で BOO を規格化することで、非平衡状態でも局所構造変化の特徴づけをおこなえるように BOO を改良した(Fig. 1)。その結果、Wigner 結晶の融解過程を3次元的に観察・特徴づけることに成功した(Fig. 2)。

本発表では、以上の結晶構造の融解過程の特徴に加え、電場下での秩序形成やコロイドの濡れ性の影響による構造形成についても紹介する。

【参考文献】

- [1] T. Kakiuchi et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 066402 (2007).
- [2] İ. İnanç Tarhan et al., *Phys. Rev. Lett.* **76** 315 (1995).
- [3] L. Mathieu et al., *Nat. Commun.* **3** 974 (2012), J. Russo et al., *Sci. Rep.* **2** 505 (2012)等.

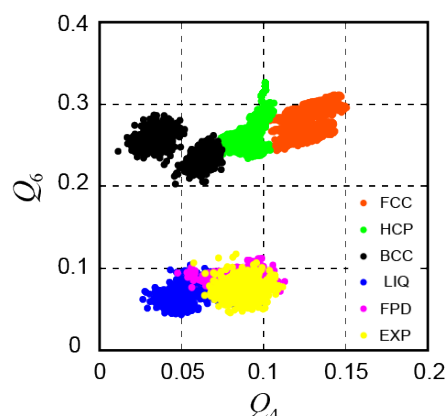


Fig. 1 Bond orientational order

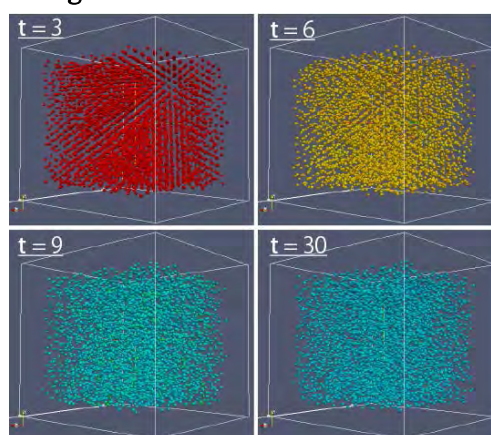


Fig. 2 3-dimensional melting dynamics (colored by Q_4)

非相溶系高分子ブレンド溶液から形成するメソスケール規則構造

(首都大院 都市環境) ○張 竣赫・井上 剛志・吉田 博久、(横浜ゴム) 川添 真幸

【はじめに】メソスケールは、ボトムアップとトップダウンにより得られる規則構造の境界領域に相当し、ブロック共重合体のマイクロ相分離などの手法では達成が困難なスケールである。我々は、非相溶系のニトリルブタジエンゴム(NBR)とスチレンブタジエンゴム(SBR)ブレンドのトルエン溶液中から溶媒キャストで得られた薄膜試料は、メソスケールオーダーの球状ドメインが二次元ヘキサゴナルに規則配列する相分離構造を形成することを見出した¹。本研究では、非相溶系 NBR/SBR ブレンドが形成するメソスケール規則構造の形成メカニズムについて AFM と GISAXS によって検討した。

【実験】試料には、SBR (日本ゼオン Nipol 1502、スチレン含有量 23.5 %) と NBR (日本ゼオン Nipol 1042、アクリロニトリル含有量 33.5 %) を用いた。SBR 組成 ($\phi_{SBR} = 0.5, 0.7$) の NBR/SBR トルエン溶液(高分子濃度 3 wt%)を作成し、室温で3日間静置して液/液相分離させ、相分離した上層 ($U\phi_{SBR} = 0.97, 0.95$) からシリコン基板の上にキャストして薄膜を得た。斜入射小角散乱(GISAXS)は Rigaku 社製 Nano-viewer を用い、X 線波長 0.154 nm で測定した。NBR/SBR ブレンドの原子間力顕微鏡(AFM)観察は日立ハイテクノロジー社製 E-sweep を用い、カンチレバー弾性率 43 N/m、走査範囲 20 μm 、測定周波数 386 kHz で行った。

【結果と考察】 Fig.1 に NBR/SBR ブレンド ($U\phi_{SBR} = 0.97, 0.95$) の薄膜表面の AFM 位相像と高さ像、3D 像を示す。AFM 位相像で位相が大きい黒い相(NBR rich 相)が堅い球状のドメインを形成し、柔らかい白い相である SBR rich 相がマトリクスを形成する。NBR と SBR は極性が異なり、共通溶媒であるトルエン溶媒に対する溶解性とブレンド組成によって NBR が球状のドメインを形成する。AFM 高さ像のラインプロファイルからドメイン間距離とドメインサイズ、高低差を求めた。異なる測定場所の AFM 画像から求めた球状ドメインの直径は 3.5 ($U\phi_{SBR} = 0.97$) と 1.7 μm ($U\phi_{SBR} = 0.95$)、ドメイン間距離は 6.5 ($U\phi_{SBR} = 0.97$) と 3.4 μm ($U\phi_{SBR} = 0.95$)、球状ドメイン高さは 62 ($U\phi_{SBR} = 0.97$) と 45 nm ($U\phi_{SBR} = 0.95$) であった。その結果、SBR の組成に対して高さとは良好な直線関係を示し、球状ドメインの高さ/直径の比は約 0.02 で、球状ドメインは扁平である。AFM 位相像の 2 次元フーリエ変換パターンは高度に秩序したヘキサゴナルの配置を示す。規則的に配列した球状は薄膜表面(フィルム/空気界面)に存在していた。また、AFM 位相像のヒストグラム解析から 4 つの相(NBR 相, NBR rich 相, SBR rich 相, SBR 相)に分離ができ、球は主に NBR から形成されており、球状ドメインは柔らかいコアと硬いシェルから構成されていた。

NBR/SBR ブレンド薄膜の GISAXS 測定結果、Si 基板に対して out-of-plane 方向の $q = 2.4 \text{ nm}^{-1}$ に NBR 秩序構造由来の散乱ピークが観察される。トルエン溶液からキャストした NBR は溶液中で分子鎖が再組織化され、アクリロニトリル成分が秩序構造を形成する。AFM 位相像で球状ドメインは主に NBR 成分で構成されるので、NBR/SBR ブレンドが形成するメソスケールの規則構造の球状ドメインはナノスケールの NBR 積層構造の凝集によって形成されていることが示唆される。

【参考文献】

(1)¹張 竣赫, 井上剛志, 吉田博久, 川添真幸, Polym. Prep. Jpn, Vol.62, 755 (2013)

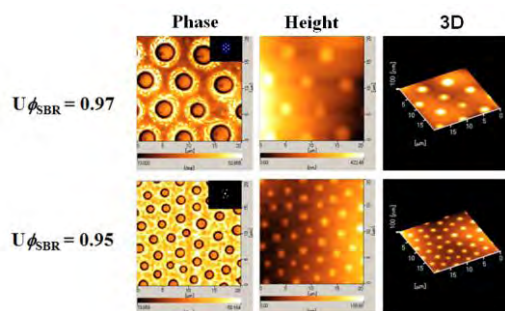


Fig.1 AFM images of phase (left), height (center) and 3D height (right) for NBR/SBR blends with 0.97 (upper) and 0.95 (lower) of $U\phi_{SBR}$ prepared by solvent casting from toluene solution.

ナノエマルジョンコアからの色素分子放出に対する液晶相転移の効果

(京大院理, 慈恵医大医^A) 坊野 慎治, 横山 昌幸^A, 高西 陽一, 山本 潤

【はじめに】

我々はこれまでに、界面活性剤と低分子液晶がそれぞれエマルジョンシエル、コアを成す液晶ナノエマルジョン(LCNE)を水中に分散させることに成功している。さらにこの LCNE 溶液に色素分子を加えた系で、系全体の温度を下げるとコア中に保持されていた色素分子が水中へ放出されることを明らかにした⁽¹⁾。我々は、この色素分子の保持・放出がコアの液晶相転移によって駆動されると予測しているが、液晶秩序と温度が同時に変化しているため、液晶相転移の効果のみを評価することができない。液晶相転移の効果をも明らかにするためには、液晶秩序と温度を独立に変化させる必要がある。そこで今回我々は、2成分混合液晶をコア中に導入し、混合液晶の混合比を新しい自由度として LCNE の液晶相転移温度を調整した。さらに透過光スペクトル解析により、コア中に保持されている色素分子の濃度を求め、LCNE コアからの色素分子放出に対する液晶相転移の効果について考察を行った。

【結果と考察】

混合液晶(7CB(N-42°C-Iso)+5CB(N-35°C-Iso))の質量混合比 $\phi = w_{7CB} / (w_{7CB} + w_{5CB})$ を 0.58 に調整した LCNE-色素分子水溶液の透過光スペクトルを Fig.1 a)に示す。液晶バルク中の色素分子の透過光スペクトルには、水中のものには見られない 520nm 付近の吸収が存在する。LCNE でも T_{IN}^{NE} より高い温度(60°C)における透過光スペクトルには 520nm に吸収がみられる。一方 T_{IN}^{NE} より低い温度(30°C)の透過光スペクトルにはこの吸収は見られない。このことから、温度の降下に伴って色素分子が LCNE 外へ放出されたことが示唆される。透過光スペクトルの温度依存性より見積もった色素分子が水中に放出される温度(T_r)の ϕ 依存性を、バルク(T_{IN}^{bulk})及びナノエマルジョン(T_{IN}^{NE})中における液晶相転移温度とともに Fig.1 b)に示す。 T_r と液晶相転移温度は ϕ の増加に伴ってともに線形に依存して上昇し、強い相関があることがわかる。この結果から、コア中の液晶の相転移が色素分子の放出において重要な役割を担っていることが示唆される。

【参考文献】

- (1) 坊野慎治 ほか, 日本液晶学会討論会 PA57 (2011)

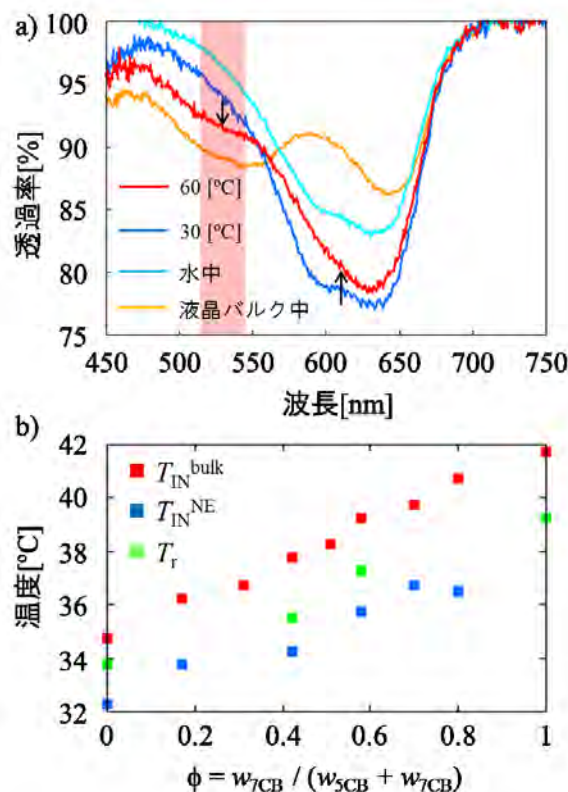


Fig.1 a) LCNE-色素分子水溶液の 60°C 及び 30°C における透過光スペクトル。参照試料として水中及び液晶バルク中における色素分子の透過光スペクトルを示した。b) 混合液晶のバルクにおける相転移温度 T_{IN}^{bulk} 及びナノエマルジョン中における相転移温度 T_{IN}^{NE} 、色素分子の放出温度 T_r の質量混合比 ϕ 依存性。

微細加工表面への浸透現象

(お茶大物理、KAST¹、東大生研²) 谷 茉莉、奥村 剛、川野 竜司¹、竹内 昌治^{1, 2}

【はじめに】

液体の濡れ性（親水性・撥水性）および液体による浸透現象は、我々に非常に身近で古くからよく知られている現象である。また近年の技術進歩により、産業的、応用的観点からも注目が集まっている。例えば、DNA 解読に用いられるマイクロ流体チップ、半導体から燃料輸送といった様々な場面において、液体の濡れ性および微小流体の制御は、非常に重要な問題である。

浸透現象に対しては、微細円柱を均一に配列したテクスチャー基板への浸透において、毛管上昇とよく似たスケーリング則 ($z \sim t^{1/2}$) が成り立つことが知られている[1,2]。さらに、テクスチャー表面上の微細円柱のエッジ形状等を変えることにより、これとは異なるべき乗則 ($z \sim t^{1/3}$) が現れることが最近確認された[3]。以上を踏まえ、我々は浸透現象において流路形状が与える効果を明解にすることを目指し、1次元の開毛管 (open capillary) を用いた浸透実験および理論的研究を行った。

【結果と考察】

サブメートルオーダーの角型 open capillary (開毛管) に対し、よく知られた毛管上昇と同様の方法で実験を行った。液体は徐々に速度を緩めながら上昇し (Fig.1)、ある高さで停止した。この静力学 (最終高さ) は理論式と非常に高い精度で一致し、 $h = 2\gamma / \rho gw$ (h , γ , ρ , w は順に最終高さ、液体の表面張力、液体密度、capillary の流路幅) である。また動力学に対して、初期、後期ともに理論予測とよく一致する結果を得た。

さらに我々は、ある高さで停止する部分 (“バルク” と呼ぶ) より先端に、上昇し続ける部分 (“先行薄膜” と呼んでおく) を確認した。ポスターでは、“バルク” の静力学、動力学に加え、“先行薄膜” の動力学についても報告する。

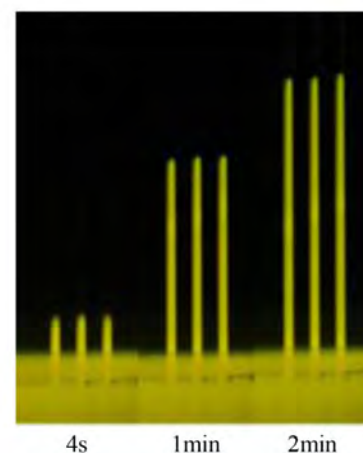


Fig.1:各経過時間 (4s, 1min, 2min) でのスナップショット。

【参考文献】

- (1) Chieko Ishino, Mathilde Reyssat, Etienne Reyssat, Ko Okumura and David Quéré, *Europhys. Lett.*, **79**, 56005(2007)
- (2) Minako Hamamoto-Kurosaki and Ko Okumura, *European Physical Journal E* **30**, 283 (2009)
- (3) Noriko Obara and Ko Okumura, *Phys. Rev. E Rapid Commun.*, **86**, 020601 (2012)

脂質膜の長距離水和層における水の熱的状態

(筑波大学数理物質系) 菱田 真史、山村 泰久、齋藤 一弥

【はじめに】 生体分子やソフトマターの自己組織化に際し、周囲の水が何らかの役割を持つのか、それともただの均質な媒質なのかについては未だによく分かっていない。この問題にアプローチするために、我々はこれまで、X線小角散乱やテラヘルツ分光法を用いて生体膜の基本構造であるリン脂質二重膜表面での水和状態を調べてきた。その結果、膜表面では1 nm という長距離に渡ってバルクとは異なる水が存在していることが明らかになり¹、またその長距離水和状態の変化と膜の形態変化が密接に関わっていることが明らかになってきた^{2,3}。

では、なぜ周囲の水の状態が構造形成に影響を与えるのか。これを理解するには、この長距離に渡って存在している水の水の様々な物性を明らかにすることが大切である。本研究ではなかでも熱的物性を明らかにすることを目指している。これまで脂質膜表面の水の水の熱的な研究は水の融解エンタルピーの測定や水蒸気の吸着を利用した水和のエンタルピー測定などが行われてきた。しかしこれらはどれも長距離の水和状態を考慮したものではなく、膜表面のごく近傍に存在し、強く膜に吸着した水（いわゆる不凍水）に注目したものであった。そこで本研究では不凍水の外側にまで長距離に渡って存在している水の水の熱的な状態を調べるために、DSCを用いてリン脂質水溶液中での水の凍結・融解挙動を調べることにした。

【結果と考察】

図1に示すのはリン脂質水溶液中の水の凍結・融解における転移エンタルピーの脂質濃度依存性である。昇温・冷却速度を1 °C/minで行ったところ、過冷却して溶液中の水が凍結するのはいずれも-16 °C前後となった。水と氷は比熱の差が大きいので、過冷却すると融解と凍結の転移エンタルピーは大きく差が出る（純水0 °C : 334 J/g、-16 °C : 300 J/g）。また図を見ると、水に対して脂質の量が増えるに従って融解・凍結共に転移エンタルピーが小さくなっていることが分かる。融解エンタルピーにおいてはこれ

までに求められてきた不凍水を考慮しても（図中の点線）ここまでの減少は説明ができず、この減少は長距離に渡る水の水の転移エンタルピーがバルク水の転移エンタルピーよりも小さいことから来ると考えられる。さらに興味深いのは凍結と融解の転移エンタルピーの差が脂質濃度の増加に伴い小さくなっていることである。このことから水の水の比熱がバルク水よりも小さいことが示唆され、さらに、膜の間に凍った氷が普通の氷ではないという可能性も示唆された。本発表では脂質分子の化学種依存性についても議論する。

【参考文献】

- (1) M. Hishida, K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **106** (2011) 158102.
- (2) M. Hishida, K. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24** (2012) 284113.
- (3) M. Hishida, K. Tanaka, Y. Yamamura, K. Saito, *submitted*.

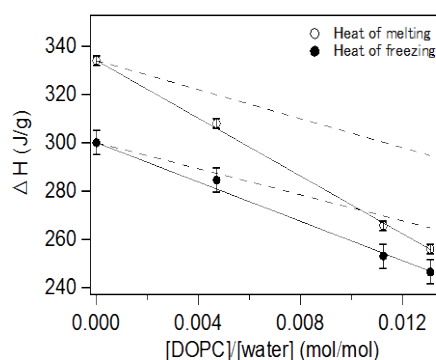


図1: リン脂質 DOPC 溶液中の水 1 g の転移エンタルピーの脂質濃度依存性。点線は不凍水のみを考慮した場合。

ネマチックコロイド間相互作用の測定法の比較とその応用

(九大院理) 井崎邦義、岩下靖孝、木村康之

【はじめに】

コロイド粒子をネマチック液晶中に分散すると、粒子が液晶の配向秩序を乱すために、粒子近傍に配向欠陥が誘起され、粒子間に液晶の弾性歪みを介した長距離かつ異方的な力が働く。この粒子間力を測定するために、free-release (FR) 法や2ビームトラップ (OT) 法など様々な方法が用いられてきたが、異なる測定法での測定結果の比較は行われていない。[1,2]

【結果と考察】

本研究では、2粒子間に働く力を従来のFR法、OT法で測定するとともに、流体からの影響を小さくするため、レーザートラップを用いたFR (FR-OT)法によっても測定した(図1)。また、流体からの影響を受けるFR法、FR-OT法については、Oseen近似を用いて流体力学的相互作用を考慮して測定結果を補正した。その結果、補正後の粒子間力と流体からの影響を受けないOT法により得られた粒子間力とが良く一致することがわかった(図2)。また、FR-OT法を用いることで、OT法では測定が困難な粒子-粒子クラスター間相互作用を測定することに成功した。粒子間力の最大値はクラスターの粒子数 N の増加に伴い増大するが、ある程度クラスターサイズが大きくなると一定値に収束することが分かった(図3)。

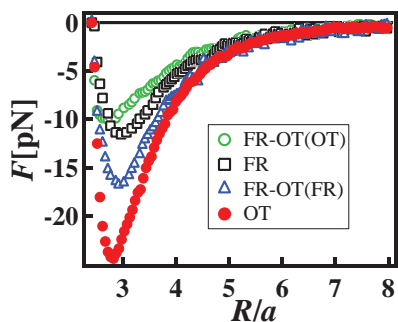


図1. 粒子間力 F の粒子間距離 R/a 依存性(補正前)。

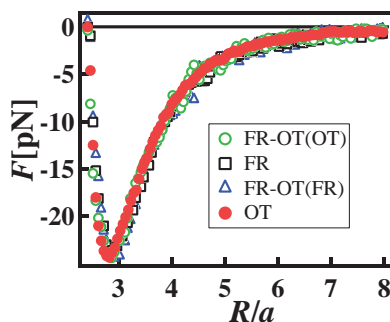


図2. 粒子間力 F の粒子間距離 R/a 依存性(補正後)。

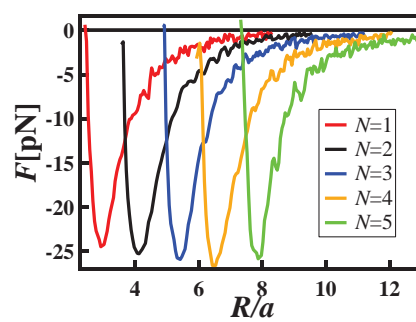


図3. 粒子-粒子クラスター間力 F の粒子間距離 R/a 依存性。

【参考文献】

- [1] M. Skarabot, M. Ravnik, S. Zumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babic, N. Osterman, and I. Musevic, Phys. Rev. E **76**, 051406 (2007).
- [2] T. Kishita, N. Kondo, K. Takahashi, M. Ichikawa, J.-I. Fukuda, and Y. Kimura, Phys. Rev. E **84**, 021704 (2011).

凍結溶液における濃縮相の相分離と製剤における結晶化制御

(国立医薬品食品衛生研究所) 伊豆津 健一

【はじめに】

医療において生体高分子や脂質集合体は、タンパク質（バイオ）医薬品や DDS（薬物送達）機能を持つリポソームとして、活用が増加している。その約半数は物理的・化学的安定性を確保し、流通や保存を可能とするため用時溶解型の凍結乾燥製剤として用いられている。凍結乾燥による水の除去は、化学反応による劣化を抑制する一方で、低温や濃縮、乾燥ストレスは高次・超分子構造に影響を与え、有効性や安全性の低下原因となる。

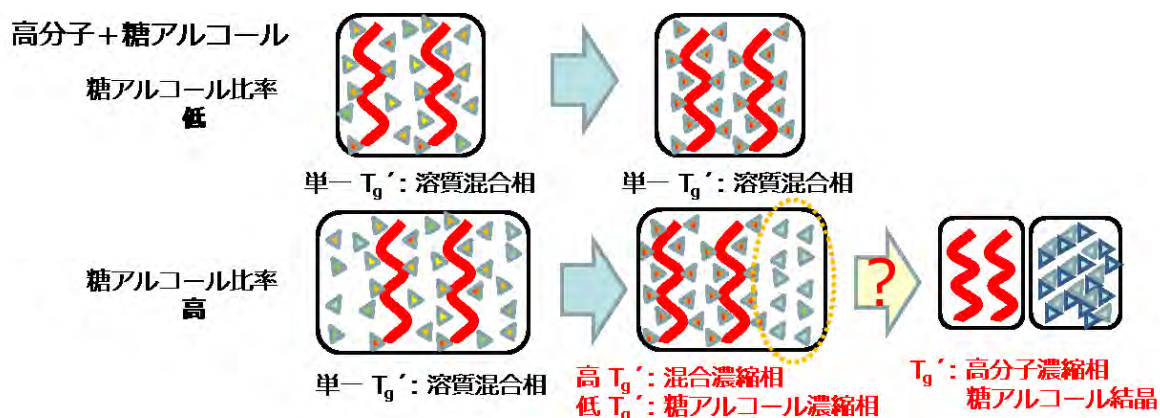
凍結乾燥の第一段階となる水溶液の凍結では、主薬や添加剤など溶質が氷晶間へ高度に濃縮される。製剤の組成によっては、この濃縮相が不均一化し、品質に影響を与える (1,2)。本研究では、凍結溶液中で結晶化する D-マンニトールや *myo*-イノシトールと、水溶性高分子(デキストラン)を含む水溶液をモデルとして、凍結濃縮相における混合性が溶質の結晶化に与える影響を検討した。

【結果と考察】

示差走査熱量計(DSC)を用いた測定において、*myo*-イノシトールに比べ D-マンニトールが凍結溶液中での高い結晶化傾向を示した。糖アルコールとデキストランを各種の濃度比で含む凍結溶液のうち、デキストランの濃度比が高い凍結溶液は、溶質の混合状態での共存を示す、単一の最大濃縮相ガラス転移温度(T_g')を長時間にわたり保持した。

デキストランに対して高い濃度比の *myo*-イノシトールを含む溶液は、凍結直後の走査で両溶質の混合状態を示す単独の T_g' を示したのに対し、 -5°C での熱処理（アニーリング）を 3～10 分程度行うと熱転移が二段階となり、イノシトール濃縮相と混合濃縮相の共存が示唆された。熱処理を延長すると、単独の T_g' がデキストランのみを含む凍結溶液と同温度に観察された。この変化は大部分の *myo*-イノシトールの結晶化を示唆した。一方で D-マンニトールを高い濃度比で含む溶液は、短時間の熱処理から結晶化を示した。上記の水溶液を凍結乾燥すると、凍結溶液の結晶化挙動に対応した固体が得られた。

デキストランに対し一定濃度比までの糖アルコールは、混合状態の濃縮相を保持するのに対し、それ以上では高温での分子運動性上昇が、糖アルコール単独相の形成と結晶化を起すと考えられた。製剤の結晶性制御に向けた混合性情報の活用が期待される。

(1) *J. Pharm. Sci.* **94**: 709-717 (2005)(2) *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **85**, 177-183 (2013)

ツイスト弾性測定用の反射型動的光散乱測定

(京大院理) ○畑加奈子・石井陽子・高西陽一・山本潤

【はじめに】

近年、コレステリック液晶相やブルー相は、液晶ディスプレイの新しい表示原理や、レーザー・非線形光学の基礎材料として注目されている。自発的ならせん構造を有するこれらの材料では、ツイスト弾性定数と呼ばれる物質定数が重要な意味を持つ。らせん軸をガラス基板に垂直に配置した一様配向状態で、ツイスト弾性定数を測定するためには、散乱ベクトルをガラス基板に垂直となる光学配置で測定を行う必要がある。しかしながら、2枚の平板ガラスを用いた液晶セルで測定を行うと、ガラス基板面からの直接反射の影響のため、測定することは原理的に不可能であった。本研究では、光散乱光学系を改良して、反射型の光学配置での測定を可能とすることを目的とした。今回はこの測定方法が有効であることを確かめるために、ネマチック液晶を用いて試作した動的光散乱装置の評価を行った。

【結果と考察】

図1に用いたセルの概略図を示した。半円シリンダーと厚いガラス板を組み合わせたセルを用いることにより、半円シリンダー表面での直接反射が散乱光と同じ光軸に入ることを防ぐことが可能であると考えた。しかしながら、セル厚約100 μm における散乱光の実像写真(図2)からは、依然二つの散乱光が確認できる。これらは液晶薄膜からの散乱光(A)と、液晶を透過した後の、液晶-ガラス界面からの直接反射が入射光となり散乱した光(B)であると考えられる。今回は、有限サイズのディテクターを用いて、散乱光Aのみを測定するように改良した実験結果について議論する。

図3に $\theta=50\sim 100^\circ$ における測定結果から得た規格化した自己相関関数およびそのフィッティング結果を示した。ここで θ は光学系の軸とレーザーのなす角度である。今回の測定では、セル作製時に液晶の配向方向を指定する操作を行わなかったため、運動が単一緩和ではなく、緩和時間が一意的に決まらない。しかし、一般的にネマチック液晶の緩和時間は変形モードによって大きな差がみられないので、フィッティング関数は緩和時間に分散がある場合を考慮し $f(x)=\exp(-(t/\tau)^\beta)$ を用いた。 $\theta=50\sim 100^\circ$ の測定では $\beta=0.7\sim 0.8$ の値を示した。また、図4に緩和時間 τ の散乱ベクトル q 依存性を示した。一般的なネマチック液晶が満たすべき分散関係 $\tau \propto 1/q^2$ をみたしていることから測定結果は妥当なものであり、この散乱ベクトルの範囲において、反射型の光学配置での測定が可能であると考えられる。今後はこの測定装置を用いてコレステリック液晶やSmC*のツイスト弾性を測定する予定である。



図1 試料セルの概略図

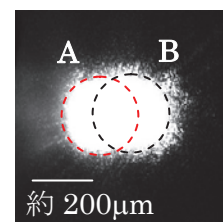


図2 散乱光の実像写真

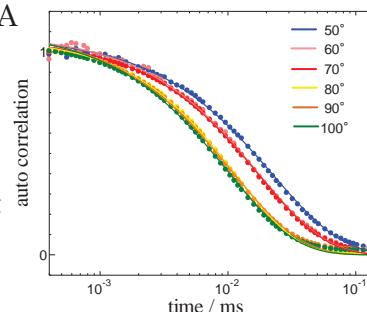


図3 自己相関関数の分散曲線(5CB)

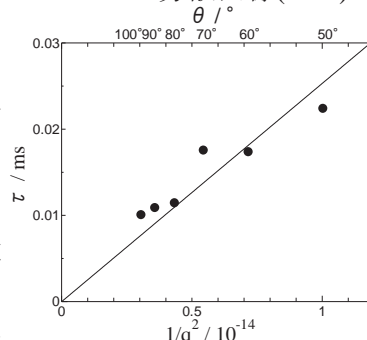


図4 緩和時間の散乱ベクトル依存性

熱泳動による DNA 凝集における分子構造変化の影響

明治大学 MIMS 小田切 健太

【はじめに】

近年、レーザー集光によって生じた温度勾配を用いて、高分子(PEG)溶液中でのコロイド粒子や DNA の凝集を行う実験がいくつか報告されている [1, 2, 3]。水溶液中では熱泳動によりコロイドは低温部に移動するにもかかわらず、PEG 溶液中では PEG の熱泳動によって形成された PEG の濃度勾配によるエントロピー効果で、コロイドは高温部へと移動し凝集する。凝集状態への転移は、溶液中の PEG 濃度が上昇することで起こり、コロイドのサイズ (DNA の鎖長) によって転移する PEG P E G濃度が変化する。

【結果と考察】

この様な実験結果を説明するため、我々は PEG およびコロイドの排除体積によるエントロピー効果を採り入れた温度勾配存在下でのコロイド粒子の分布についてのモデルを導出した [4]。このモデルを用いて、コロイドの熱泳動効果と排除体積によるエントロピー効果が競合することで、高分子濃度に依存してコロイド分布が変化するを示し、さらにコロイド分布のコロイドサイズ (慣性半径) 依存性を議論した。

しかし最近の実験で、DNA など大きな鎖状分子を用いた場合には PEG 濃度に依存して DNA の構造が変化 (コイル-グロブユール転移) することで、実効的なサイズが変化的ことが報告されている [3]。実効的なサイズが変化すれば、熱泳動効果とエントロピー効果は共に変化的ため、DNA の分布には構造変化の影響が現れうる。実際、構造が変化しないコロイド (ビーズ) と DNA の分布についての相図を比べると、PEG 濃度が高い領域で明らかな違いが生じる。

そこで本発表では、我々が既に導出したモデルを拡張し、構造が変化する鎖状高分子 (DNA) の熱泳動現象を記述するモデルについて紹介する。鎖状高分子は、コイル状態と凝縮状態の二状態のみをとるとし、溶液中の PEG (小さな高分子) 濃度に応じて存在比が変化する。発表では、構造変化を考慮することで、鎖状高分子の分布についての相図が構造変化しない場合と比べてどの様に変化するかについて議論する。

【参考文献】

- (1) H. R. Jiang, H. Wada, N. Yoshinaga and M. Sano, Phys. Rev. Lett. 102, 208301 (2009).
- (2) Y. T. Maeda, A. Buguin and A. Libchaber, Phys. Rev. Lett., 107, 038301 (2011).
- (3) Y. T. Maeda, T. Tlusty and A. Libchaber, PNAS, 109, 17972-17977 (2012).
- (4) K. Odagiri, K. Seki and K. Kudo, Soft Matter, 8, 2775-2781 (2012).

液晶電気対流に駆動されたコロイド粒子系の挙動

(九大院理) 高橋 健太郎、岩下 康孝、木村 康之

【はじめに】

近年、非平衡系物理の分野で非熱的に駆動されたコロイド粒子の挙動が注目されている。本研究ではその典型例として、液晶電気対流中で駆動されたコロイド粒子の運動を調べた。

負の誘電率異方性を持つネマチック液晶に交流電圧を印加すると、対流が発生することが知られている（電気対流）。対流発生の閾値電圧 V_C をこえると図(a)に示すような対流ロールが平行に並んだパターンが初めに現れる。本研究ではロールパターンおよびロールに欠陥が現れる低電圧での対流に $10\mu\text{m}$ のコロイド粒子を分散しその運動を観察した。

【結果と考察】

図(b)に対流に駆動されたコロイド粒子の軌跡の例を示す。観察された運動としてはロール軸に対して垂直な方向に振動、ロール軸に沿った並進運動、ロール間を飛び移る運動（ホッピング）がみられた。制御パラメータとして $\varepsilon = (V - V_C)/V_C$ （印加電圧 V 、閾値電圧 V_C ）を導入し、観察された様々な運動の ε 依存性を調べた。例として、図(c)にロール軸に対して垂直な方向の振動の周波数、図(d)にロール軸に垂直な方向の拡散係数 D の ε 依存性を示す。

コロイド粒子の拡散は対流による振動とホッピングおよびロール構造の動的ゆらぎによって引き起こされ、図(d)の結果は定性的にそれらの激しさが ε に依存して大きくなるためであると考えられる。当日は運動の特徴的な ε の依存性も報告する予定である。

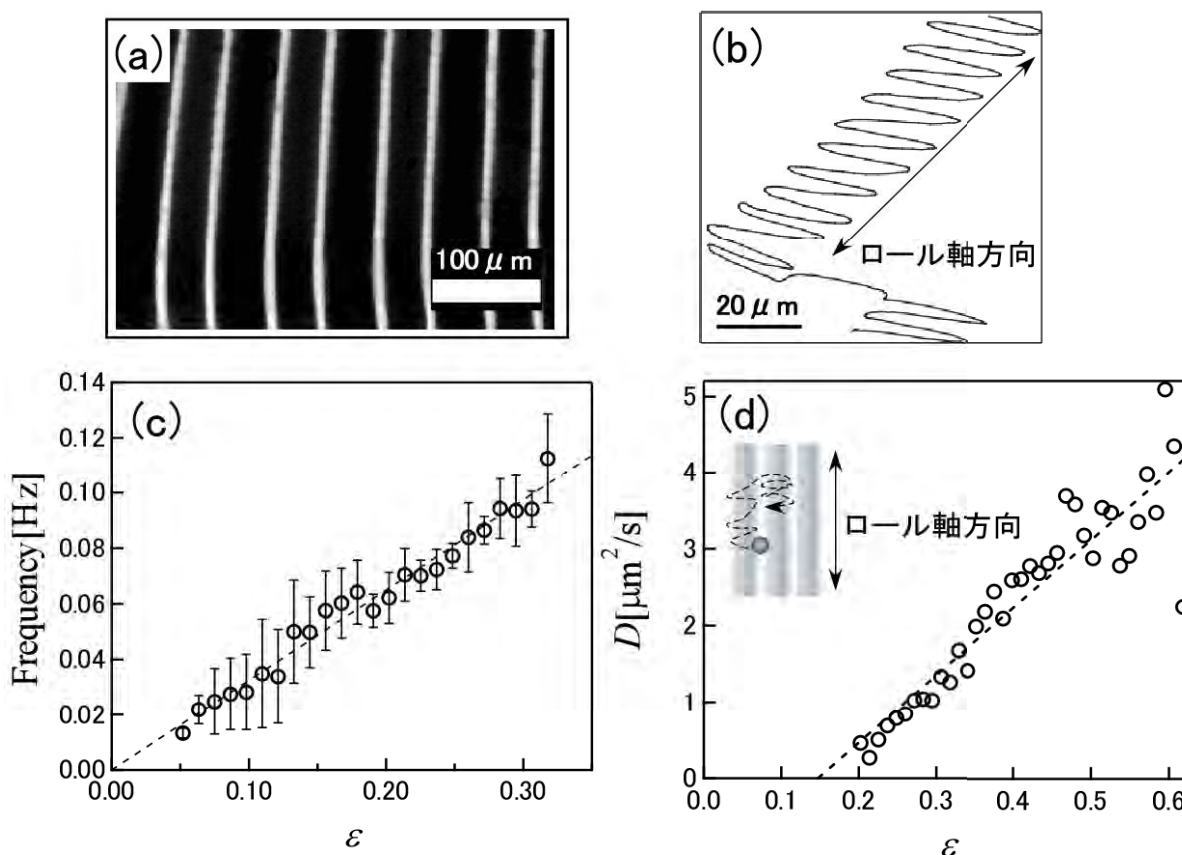


図 (a)ロールパターンの偏光顕微鏡写真 (b)対流に駆動されたコロイド粒子の軌跡
(c)振動数の ε 依存性 (d)ロール軸に垂直な方向の D の ε 依存性

高分子が分散したコレステリック液晶相の理論

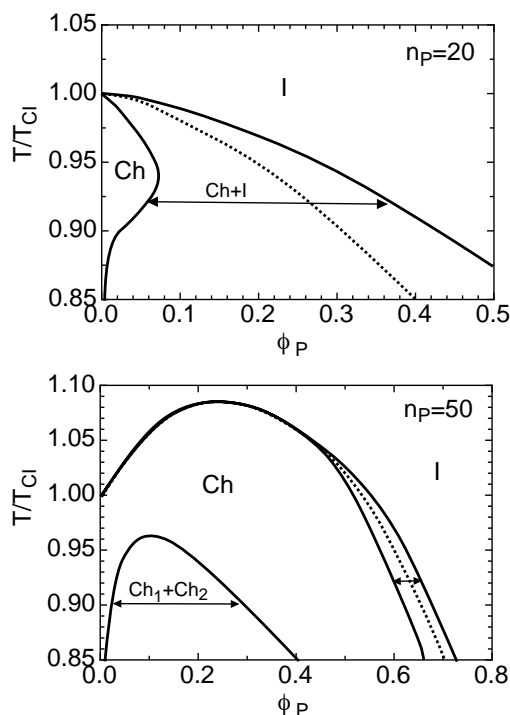
(九州工業大学大学院 情報工学研究院) 松山明彦

【はじめに】

高分子と液晶分子の混合系におけるコレステリック相の平均場理論を紹介する。ここでは、(1) コレステリック液晶分子と高分子の混合系、(2) ネマチック液晶分子とキラルドーパントの混合系について議論する。Goossenes[1]や Lin-Liu ら[2]による、コレステリック相の分子間ポテンシャルを基礎として、高分子と液晶分子間のキラルカップリング効果を考慮に入れる[3]。液晶分子と高分子の配向秩序パラメーターが、ピッチや弾性定数に関係することが示されている。さらに高分子安定化コレステリック相について、温度-濃度に依存した相図の計算を行なった。また、ヘリカルツイスティングパワーの分子論的導出も行なった。

【結果と考察】

右図は、高分子のセグメント数が $n_p=20$ と 50 の場合の、コレステリック液晶分子と高分子の混合系の相図の計算結果である。縦軸は温度、横軸が高分子の体積分率 (ϕ_P) を示す。実線が共存曲線、点線が等方相 (I)-コレステリック相 (Ch) の相転移曲線を示す。 $n_p=20$ ではコレステリック相-等方相の二相分離領域 (Ch+I) が存在し、低濃度側で安定な一相のコレステリック相 (Ch) が現れる。高分子と液晶分子間に強いキラルカップリングが存在する場合、高分子の分子量が増加するにつれて、下の図のように、一相の安定なコレステリック相 (Ch) が高温側まで拡張されることがわかる。



また、液晶分子と高分子の配向秩序パラメーター S_L と S_p を用いて、コレステリックピッチ (p) の波数 ($Q=2\pi d_0/p$) は、

$$Q \simeq Q_0 \left[1 + 2(\epsilon_x - \epsilon_n) \frac{S_p}{S_L} \phi_P + \dots \right]$$

で与えられる。ここで、 ϵ_x は液晶分子と高分子間のキラルカップリングの強さ、 ϵ_n は液晶分子と高分子間のネマチック相互作用 (マイヤー・ザウペ相互作用パラメータ) を示す。濃度の一次の係数の正負によって Q の値が変化する。いくつかの実験を定性的に説明することができる。

【参考文献】

- (1) W. J. A. Goossens, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 12, 237 (1971).
- (2) Y. R. Lin-Liu, et.al., Phys. Rev. A, 15, 2550 (1977).
- (3) A. Matsuyama, J. Chem. Phys., 139, 174906 (2013).

球と楕円からなるコロイド系の構造

九大院理 氏名 松元大吾、岩下靖孝、木村康之

【はじめに】

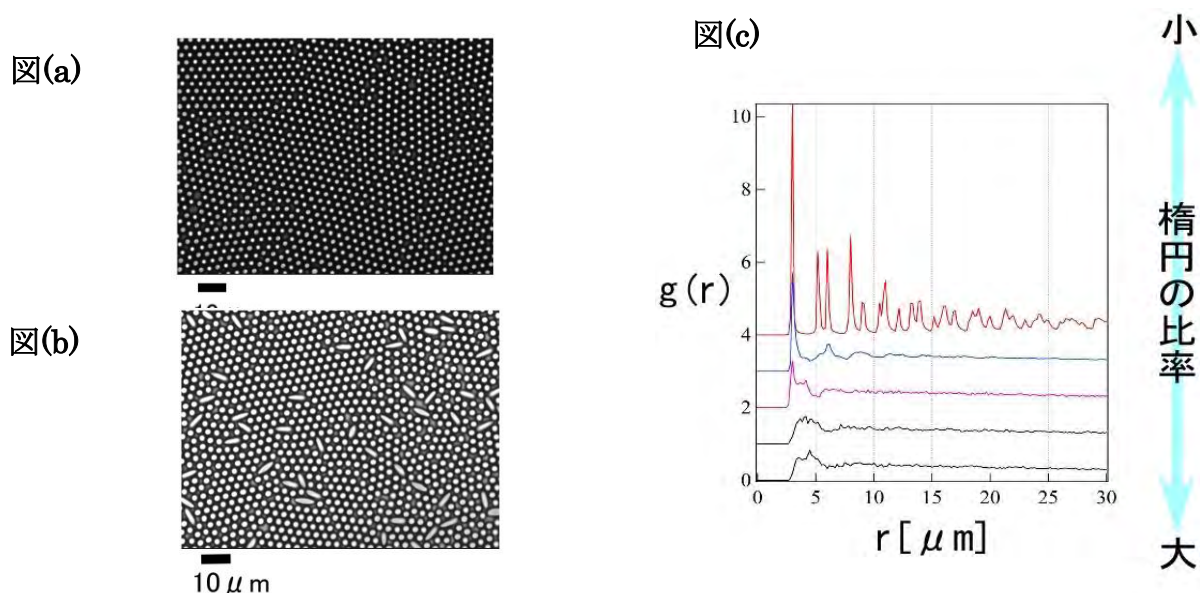
従来のコロイド分散系の研究は主に球状粒子を用いて行われてきたが、近年、異方性粒子で構成されるコロイド系の研究が盛んに行われている。異方性粒子の作る構造は等方的な粒子の場合と異なり、単成分のガラスを形成するなどの興味深い物性を示すことが報告されている。[1]

【実験】

球状粒子は粒子数密度を大きくすると図(a)のような6回対称秩序をもった結晶を形成することが知られているが、球状粒子と楕円粒子の混合系では高密度での両者のパッキングが異なるためどのような構造が形成されるか興味深い。本実験では直径 $4\mu\text{m}$ の球状ポリスチレン粒子を熱変形させて軸比が2の楕円形粒子を作成し(長軸長 $6\mu\text{m}$ 、短軸長 $3\mu\text{m}$) [2], 球状ポリスチレン粒子($3\mu\text{m}$)の中に混入して図(b)のような2次元密充填構造を作成した。また球と楕円形粒子の比率を変化させ構造を解析した。

【結果と考察】

楕円の比率を変えた際の充填秩序の変化を調べるために、動径分布関数 $g(r)$ を計算した(図c)。楕円形粒子の占める割合が小さいときは6回対称秩序の特徴的なピークが見られるのに対し、楕円形粒子の割合を大きくするにつれて6回対称秩序と異なる緩やかなピークが現れた。またダイナミクスを調べるため自己中間散乱関数や配向相関関数などを計算しその変化を調べた。詳細は当日発表する。



図(a)球状粒子の高密度状態 (b)球と楕円混合系の高密度状態
(c) $g(r)$ の楕円比率依存性

【参考文献】

- [1] Z.Zheng,F.Wang,andY.Han,Phys.Rev.Lett.**107**, 065702 (2011)
[2] C.C.Ho,A.Keller,J.A.Odell,R.H.Ottewill,ColloidPolym.Sci.**271**,469 (1993)

重力下における流体力学あれこれ

(山形大学大学院 理工学研究科) 牧野 真人

【はじめに】

重力加速度 g の場において、“おおよそ” g の方向に、物体は移動する。たとえば希薄系で、媒質の粘度 η 、質量 m 、半径 a の球形状の粒子においては、ストークス速度 $u_0 = mg / (6\pi\eta a)$ で沈降する。ただし、粒子の相互作用や形状などを考慮にいとこの結果は異なってくる。ここでは、(a)円管内の球状粒子の沈降、(b)プロペラ状の粒子の沈降、(c)塩水振動子に関連したシミュレーションに関して議論する。

【結果と考察】

(a) 直径 D を持つ円管内における直径 d を持つ球状粒子の沈降に関して、体積分率が同じでも、比 D/d の関数として沈降速度が単調に変化しない現象が知られている⁽¹⁾。ここでは、格子ボルツマン法および埋め込み境界法を用いたシミュレーションで円管内の粒子の運動を調べた。今回のシミュレーションでは、 $D/d=10$ で沈降速度が速くなり、それよりも小さい、あるいは大きい値では、沈降速度が遅くなることを議論する(図 1,2)。(b) 落ち葉は、重力で、回転を伴って落ちていく。レイノルズ数がゼロの場合、重力が常に一定であるという曲面と並進と回転を表すカップリングから決まる曲面の交線が回転の姿勢を決定する^(2,3)。これは、物体の自由回転(オイラーのコマ)と類似した現象である。プロペラ状の粒子などを用いて、粒子が沈降する際の粒子の姿勢について議論する。(c) 密度の低い流体の上方に高い流体があれば、高い流体が下方に重力により移動する。この際、特定の容器形状において、振動現象がみられる。この現象は、塩水を使って実験が行われるため、塩水振動子と呼ばれることがある。ここでは、OpenFOAM に付属する有限体積法および VOF 法を用いた multiphaseInterFoam を使い 2 次元シミュレーションし(図 3)、議論する。

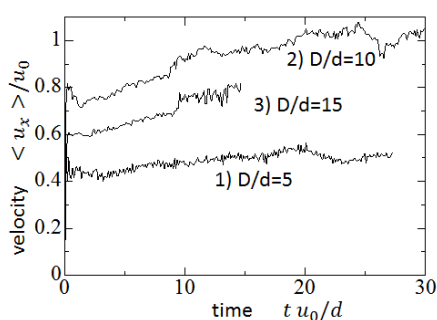


図 1. 時間に対する沈降速度

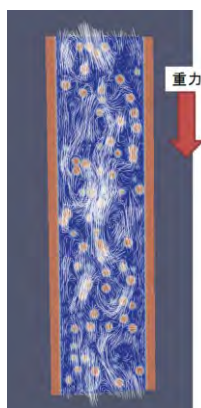


図 2. $D/d=10$ の断面の流れ

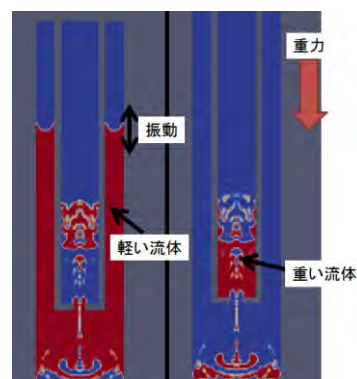


図 3. 塩水振動子

【参考文献】

- (1) S. Heitkam, Y. Yoshitake, F. Toquet, D. Langevin and A. Salone, Phys. Rev. Lett. **110**,178302 (2013)
- (2) M. Doi and M. Makino, Phys. Fluids **17**, 043601 (2005)
- (3) M. Makino and M. Doi, J. Phys. Soc. Jpn, **72**, 2699 (2003)

高分子の流動中の状態の楕円体表示

(東北大学大学院理学研究科) 村島 隆浩

【はじめに】

高分子は非常に多数の原子が一次元的に共有結合してできる巨大な分子である。高分子は平衡状態では等方的な広がりを持った球体とみなすことができる。流動中など非平衡状態では高分子はひずみ、高分子の広がりには楕円体（三軸不等楕円体）状に分布する。楕円体状に分布した高分子は熱ゆらぎにより球状の分布に戻ろうとする。高分子の分布の平衡状態（球状）と非平衡状態（楕円体）の差が高分子流体の弾性の起源である。本研究では流動中の高分子の分布について考察する。

【方法】

高分子の広がりには慣性テンソルにより求めることができる。慣性テンソルの固有値と固有ベクトルが楕円体の主軸の長さや向きを表す。似たような量として配向テンソルの固有値と固有ベクトルから求まる屈折率楕円体があるが、こちらの固有値は配向度（分子の揃い具合）を表しており高分子の広がりや向きを表してはいない。慣性テンソルを求めるには分子鎖に沿った経路積分の計算が必要であることと、独立な6つの成分を計算する必要があるため煩雑である。そこで慣性テンソルを求める代わりに簡易的に高分子の広がりや向きを求める方法を提案する。高分子の弾性は分子の分布の平衡状態からの差に起因しており、応力テンソルに反映される。応力テンソルの固有値は配向テンソル同様、分子の配向度（と伸び）を表しており分子の広がりや向きを直接表す量ではないが、固有ベクトルは楕円体の主軸方向に一致する。そこで応力テンソルの各固有ベクトルを軸とした座標系において、軸方向の慣性半径を計算することにより楕円体の主軸の長さや向きを求めることができる。この方法では求める量が主軸方向に限定されるために慣性テンソルを直接求める場合の半分の計算で済む。

【結果と考察】

系に存在する高分子の重心を一致させて重ねて表示することにより、高分子の広がりや分布を知ることができる。平衡状態では球状に分布し、せん断流動下や一軸伸長流動下では楕円体状に分布する。上記の方法を用いて求めた楕円体は、平衡状態では球状であり非平衡状態では高分子の分布に対応した楕円体形状になっていることがわかる。

今回提案した方法は流体粒子法に応用することが可能である。流体粒子法では各流体要素点が等方的なために一軸伸長変形に対する弾性変形をうまく記述することができないが、流体要素点を楕円体で表すことによりそのような困難も解消される。近年我々が開発したマルチスケールシミュレーション法(1,2)に応用することで、今まで困難であった高分子流体の複雑な流動挙動を再現することが可能になるだろう。

【参考文献】

- (1) T. Murashima, T. Taniguchi, EPL, **96**, 18002 (2011).
- (2) T. Murashima, S. Yasuda, T. Taniguchi, R. Yamamoto, J. Phys. Soc. Jpn., **82**, 012001 (2013).

ナノチャネル内の電気二重層におけるイオンの分極の役割

九州大学 大学院工学研究院 化学工学部門

名嘉山 祥也

電解質溶液では、帯電表面と反対符号を持つ対イオンが静電的に引き寄せられて表面電荷を遮蔽する。対イオンの層は熱ゆらぎによって拡散し、この拡散層は電気二重層の一部をなす。電気二重層の理解は、表面間相互作用やナノ・マイクロ流路の流体力学の基盤の1つであり、コロイド科学、電気化学などをはじめ多くの分野での重要性のため多くの研究がなされてきた。特に Gouy–Chapman–Stern 理論は、表面電位の低い状況に限っては、さまざまな実験状況をほぼ定量的に説明することに成功している。一方、スーパーキャパシタやナノ流体工学デバイスなどは、熱エネルギーよりはるかに大きな表面電位が用いられる。そのような状況における電気二重層については十分に解明されていない。実際に、高い表面電位においては Gouy–Chapman–Stern 理論の予測と実験結果は大きく異なっている。これは Gouy–Chapman–Stern 理論では考慮されていない効果が、高い表面電位において重要になることを示唆している。

本稿では、イオンによる分極とイオンの有限サイズ効果が、高い表面電位における電気二重層に与える影響を議論する。水溶液の誘電率は塩濃度によって変化することが知られている。[1] これはイオンと水の相互作用によるものと考えられる。イオン濃度による水溶液中の誘電率の変調は、イオンに対し誘電泳動力を生じ、したがって電気二重層の形成に影響を与える。表面近傍でこの効果を考えると、誘電泳動力は表面と対イオンの実効的な斥力となる。これは表面と対イオンの静電引力と競合する効果となり、電気二重層は Gouy–Chapman–Stern 理論で予測されるものとは定性的に異なってくる。ナノチャネル内における電気二重層形成について、イオンごとに異なる分極の効果を検討する。この問題は、高分子電解質膜やナノ流体工学における輸送について重要となるものである。

参考文献

- [1] D. Ben-Yaakov, D. Andelman, and R. Podgornik, *J. Chem. Phys.* **134**, 074705 (2011).

水-油混合系における両親媒性ヤヌス粒子が形成する凝集構造

(九大院理) 野口朋寛, 岩下靖孝, 木村康之

【はじめに】

球状両親媒性ヤヌス粒子(AJP)は、球状粒子表面が親水部と疎水部の2つに分かれた最も単純な異方性微粒子の1つである。AJPは一般的な界面活性分子に比べ非常に高い界面活性を持ち、コロイド界面活性粒子としてその振る舞いや凝集構造形成[1]などに関して盛んに研究がおこなわれている。しかしこれまでの非相溶液体(水-油)-AJP混合系における構造形成の研究は、巨視的な系を用いたものがほとんどであった。そこで我々は1粒子レベルの微視的な観察を通してAJPの凝集構造形成の詳細を解明することを試みた。

【実験方法】

本実験では、粒径 $3\mu\text{m}$ の球状シリカ粒子の半球面に数 10nm の厚さで金属薄膜を蒸着し、金属面のチオール化により両親媒性を付与しAJPを作製した。水-油-AJP混合系において、AJPの凝集構造がその体積分率にどのように依存するのかを調べるため、以下の手順で実験を行った：まず作製した粒子を非極性液体(*n*-dodecane)中に分散させた。次に、非相溶性極性液体(水)を微量添加し超音波で分散させた。その後、穏やかな攪拌を行い分散状態で凝集させた後、凝集構造を光学顕微鏡で観察した。

【結果と考察】

水の体積分率を変化させたところ、それに伴う凝集構造の変化が見られた。水の体積分率が比較的小さいときには小クラスター(Fig.1(a))と棒状クラスター(Fig.1(b))が形成された。小クラスターについて粒子間の結合面や粒子の疎水面の向きについて調べたところ、水の体積の増加に伴い親水-親水面間の結合が増加し、粒子の疎水面が構造の外側を向くことが分かった。以上のことから、粒子間に働く凝集力は微量の水によりAJPの親水部間に形成されたキャピラリーブリッジによる毛管凝集力であると考えられる。さらに水の体積分率を増やしていくと、水を内包した球状エマルションへと構造が劇的に変化した。球状エマルションの半径が水の体積分率にどう依存するかを調べたところ、半径と水の総体積との間には比例関係が見られ、エマルション半径に対するシンプルなモデルともよく一致することが分かった(Fig.2)。これはほぼ全てのAJPが液-液界面に吸着し構造形成に関与したことを意味し、このことからAJPは水-油混合系において理想的な界面活性剤挙動を示していることが分かった。

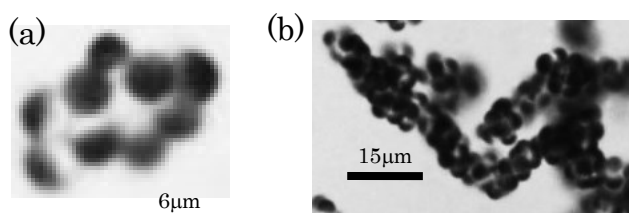


Fig.1 AJPの凝集構造: (a)小クラスター(b)棒状クラスター

【参考文献】

[1] e.g., S. Jiang *et al.*, *Adv. Mater.*, **22**, p.1060 (2010)

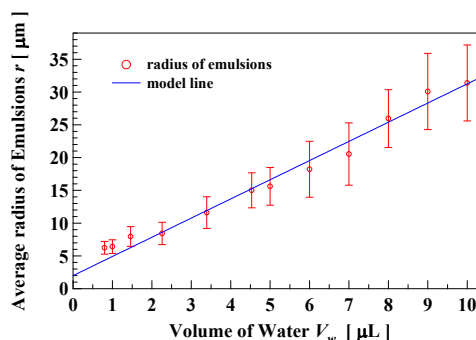


Fig.2 球状エマルション半径と水の総体積の関係

ハイブリッド脂質を含むリン脂質二重膜での相分離構造

(北陸先端大・マテリアル) 下川 直史、長田 真理子、高木 昌宏

【研究背景】

不飽和脂質・飽和脂質・コレステロールからなる三成分の細胞サイズリポソームは細胞膜のモデル系として広く注目を集めている。特に膜面内で形成される飽和脂質とコレステロールの多い領域（ドメイン）は細胞におけるラフトとの対応から興味を持たれている(1)。これまでは、物理学的なアプローチにより細胞模倣系は研究されてきたが、近年はより細胞環境に即した系を構築し、そこで起こる現象の解明が取り組まれ始めている。

細胞膜には多数のリン脂質が含まれているが、ほとんどのリン脂質は異なる化学的構造をした2本の炭化水素鎖を有している(2)。このようなリン脂質は『ハイブリッド脂質』と呼ばれているが、その相分離への影響を議論した実験例は少ない。そこで、本研究では不飽和脂質・飽和脂質・コレステロールからなる細胞模倣系へハイブリッド脂質を添加した場合の相挙動の変化を観察した。

【実験手法】

相挙動がよく調べられている飽和脂質(DPPC)・不飽和脂質(DOPC)・コレステロール(Chol)の系に、2本の炭化水素鎖のうち片方が飽和鎖、もう片方が不飽和鎖であるハイブリッド脂質(POPC)を添加した。静置水和法によりサンプルを調整し、その相挙動を蛍光顕微鏡・共焦点レーザー顕微鏡によって観察した。

【結果と考察】

DPPC/POPCの二成分系の相分離の観察から、小さなドメインが形成されやすいことを示した。これより、DPPC・POPC間の線張力が大きくないことがわかる。DPPC/DOPC/POPC/Cholの四成分系では、大きなドメインが形成される組成領域と小さなドメインが形成されるマイクロ相分離の組成領域が存在することを明らかにした(図1左)。さらに、ハイブリッド脂質を含まない系と比較して相分離ドメインが外側へバディング(出芽)しやすいことがわかった(図1右)。結果より、一定量界面に存在するハイブリッド脂質が界面を安定化すると考えられる。さらにPOPCはバディングに大きく寄与していることが示唆された。

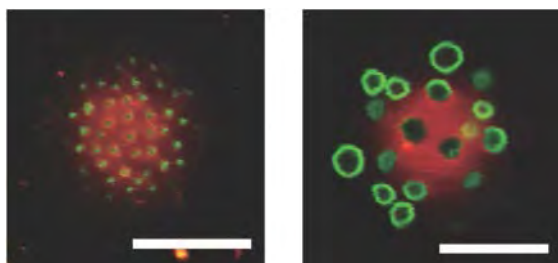


図1：(左) ミクロ相分離構造 (右) バディングしたドメインの顕微鏡画像。スケールバーは 10 μ m

【参考文献】

- (1) K. Simons and E. Ikonen, *Nature* **387**, 569 (1997).
- (2) L. M. G. Van Golde, V. Tomasi, and L. L. M. Van Deenen, *Chem. Phys. Lipids* **1**, 282 (1967).

斜入光強度法による流動複屈折測定装置の試作

(阪大院理) ○大場矢登、井上正志

【はじめに】

高分子物質を変形させると応力と複屈折が観測される。両者は鎖の配向を起源とするため、両者の間には応力光学則と呼ばれる比例関係が成立する。この比例係数である応力光学係数は、応力の微視的な発生起源を知る手掛かりとなる。

ずり応力に対応した複屈折測定では、異方性と配向角の2つを求める必要がある。この目的のためには、自由表面からのレーザーの入射や、偏光変調法などが必要とされ、精度の低下、装置の大型・複雑化を招いてしまう。

そこで本研究では、自由表面へのレーザーの入射を避け、強度測定のみによりずり応力に対応する複屈折測定を行うことを目的とし、装置の設計を行った。ひずみ制御型レオメーター (ARES) に Fig. 1 に示したガラス製コーンプレートを取り付け、2方向からレーザーを斜入射し、ずり応力に対応する複屈折成分の測定を可能にした。今回は水溶液中でひも状ミセルを形成し、比較的大きな応力光学係数をもつ臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) /サリチル酸ナトリウム (NaSal) 水溶液を測定し、試作した装置の妥当性を検討した。

【結果と考察】

Fig. 2 にひずみ速度一定で測定した流動開始後の応力と複屈折の変化を示す。複屈折は応力光学係数で割ることで応力の値と一致させた。低ずり速度においてずり応力と屈折率は非常に良い一致を示しており、応力光学則が成立していることがわかる。一方、ひずみ速度が大きいデータにおいては応力のみが顕著に増加し、応力光学則が成立していない部分が見られる。これはひも状ミセルの伸び切りが影響していると考えられる。

発表当日は応力並びに複屈折成長関数測定の結果を踏まえ、装置の妥当性、ひも状ミセルの非線形挙動についてより詳細に報告を行う予定である。

【参考文献】

1. Kalogriantitis, S. G.; van Egmond, J. W.; Journal of Rheology, 1997, 41, 343-363.

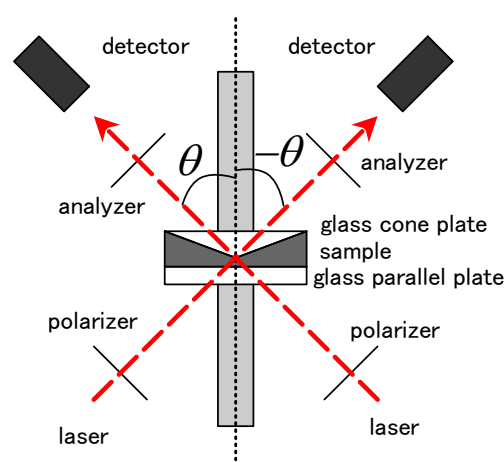


Fig. 1 The apparatus for simultaneous measurement of birefringence and viscoelasticity under shear flow.

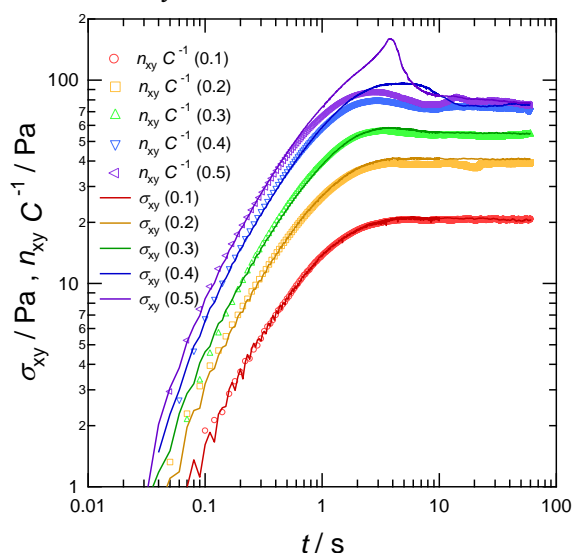


Fig. 2 Shear stress and birefringence of CTAB/NaSal aqueous solution for startup of shear flow ($\dot{\gamma} = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 \text{ s}^{-1}$).

円環上を光駆動されたコロイド系の示すリズム運動

(九大院理) 大久保省吾、岩下靖孝、木村康之

【はじめに】

流体中の微小物体には流体力学的な相互作用が働くが、その作用は壁面近くでは大きく異なることが知られている。これまで我々はホログラフィック光ピンセットにより作製したリング光渦を用いて複数のコロイド粒子を水中の同一円周上を周回運動させる系の研究を行ってきた。このとき、コロイド粒子間に流体を介した相互作用が働き、特徴的なリズム運動を示すことが分かっている[1,2]。本研究では薄厚セルを用いて、壁面近くでのコロイド粒子の周回運動の観察を行い、通常（壁面から離れた状態）とは異なるリズム運動が現れることを新たに見出した。

【実験】

実験は粒径 $3 \mu\text{m}$ シリカ粒子を SDS 溶液で満たした厚さ $4 \mu\text{m}$ のセル（薄厚セル）の中に閉じ込め、ホログラフィック光ピンセットで作製したリング光渦により一定の軌道角運動量を与えて周回運動させた。全粒子からなる1つのクラスターを初期状態として実験を行い、そのクラスターの崩壊後のリズム運動を観察した。

【結果と考察】

例として粒子数が3個 ($N=3$) のときに見られたリズム運動を図に示す。図1は通常（壁面の影響が出ない状態）の周回運動で見られたリズム運動である。2粒子がクラスターを作ると1粒子よりも角速度が速くなるため、前の粒子に追いつく。その後、クラスターの組み換えが起こり、前の2粒子がクラスターとなり離れる、というリズム運動が見られた。図2は薄厚セルの壁面近くの周回運動で見られたリズム運動である。通常の場合と異なり、壁面の影響を受けて2粒子のクラスターが1粒子より角速度が遅くなり、1粒子が前のクラスターに追いつく。その後、前1つの粒子が離れるというリズム運動が見られた。

N が奇数のときは上記のような振動モードが現れ、 N が偶数のときは振動モードに加えて、粒子が2つずつのペアを作って安定化する非振動モードも観察された。

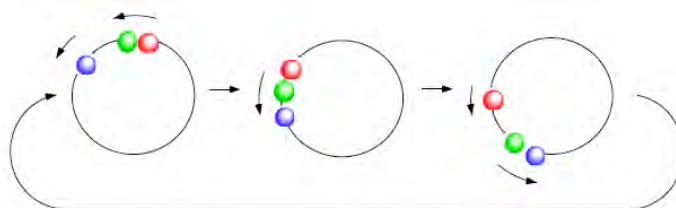


図1 通常の周回運動の際に見られるリズム運動

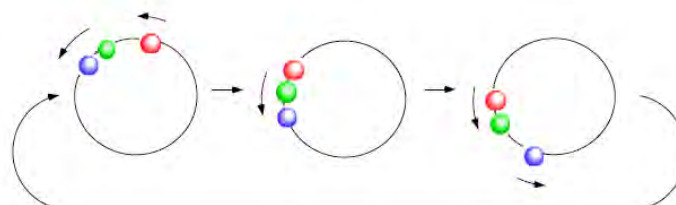


図2 壁面近くの周回運動の際に見られるリズム運動

【参考文献】

- (1) Y. Sassa, S. Shibata, Y. Iwashita, and Y. Kimura, Phys. Rev. E 85, 061402 (2012)
- (2) Y. Roichman and D. G. Grier, Phys. Rev. E 75, 020401(R) (2007)

シート状真正粘菌の成長パターンに見られる粘性流体指との類似性

(首都大学東京理工学研究科) 及川典子
(横浜国立大学大学院環境情報研究院) 田中良巳
(横浜国立大学大学院環境情報学府) 野口貴大
(北海道大学電子科学研究所) 中垣俊之

【はじめに】

真正粘菌変形体はゲルの外皮とゾルの内質をもつアメーバ様の生物で、原形質の塊である。変形体の仮足の伸長は空間的な圧力差に駆動されて内部のゾルがゲルの外皮を押し出すことで起こると考えられ、そこに現れる樹状突起の形は高粘性流体に低粘性流体が入り込む際に現れる粘性流体指のパターンと類似している。本研究では、この変形体の仮足の成長パターンを粘性流体指のパターンと比較することにより、仮足の成長の機構を明らかにすることを目的としている。

【結果と考察】

変形体ではマクロなスケールの往復原形質流動が観察される。この往復原形質流動は、変形体の外皮におけるタンパク質が収縮することによって生じる内部の圧力差に駆動されている。また、これまでの報告(1)から、変形体における特徴的な管構造の形成も原形質流動に起因していることが確認されている。

本研究では、変形体のゾルを取り出し、型を取って表面を自然にゲル化させた ”変形体シート” を作成し、変形体シートから仮足が成長する際のパターンを観察した。その結果、変形体シートが成長する際には境界線が複雑で入り組んだパターンを示すこと、またそのパターンがシートの厚さに依存して変化することがわかった。

この変形体シートの成長も先に述べた管の形成と同様のメカニズムによって起こっているとすれば、仮足の発現の駆動力となるものは圧力であると言える。また、変形体シートの成長はゲルの界面が押し出されていく界面成長であることから、変形体シートの樹状突起は界面成長における不安定化と見なすことができる。これらのことから、変形体シートにおける界面の成長は粘性流体指の現象と類似性をもつと考えられる。本発表では変形体シートの成長パターンを粘性流体指における界面不安定性と比較した結果について報告する。

【参考文献】

(1) ”Intelligent behaviors of amoeboid movement based on complex dynamics of soft matter”, T. Nakagaki and R. D. Guy, *Soft Matter*, 4, 57 (2008).

反対電荷をもつ荷電コロイド粒子の会合体形成

(名古屋市立大薬) 岡地真奈美、中村友紀、豊玉彰子、奥菌透、山中淳平

【はじめに】コロイド粒子系の会合体形成の研究が近年活発である。会合体の作成法として、液滴中に粒子を分散させたのち、分散媒を除去して固定する方法(1)が一般的である。また、得られた会合体をコーティングしてパッチ粒子を作る方法(2)なども報告されている。本研究では、正負に荷電したコロイド粒子を用いた会合体形成を検討した。さらに、粒子サイズの影響について系統的に検討した。

【結果と考察】正負の電荷を持つポリスチレン粒子 (PS(+), PS(-)と略す) をソープフリー重合法により合成または Thermo Scientific Co., Ltd. より購入して用いた。粒子は透析法およびイオン交換法により十分精製して用いた。粒径は動的光散乱法により決定した。中心粒子 (C 粒子) に粒径 390~1200 nm の PS(-)粒子を、また、外側の粒子 (V 粒子) に PS(+)粒子 (粒径 420 nm) を用いて会合体を形成させた。会合した V 粒子の数 (n) を光学顕微鏡観察により評価した。PS(+)粒子濃度が十分高いとき、会合体が形成された。Fig.1 および Fig.2 に示すように、最大会合数 n_{\max} は C 粒子の半径 r_c の増加とともに増加した。 $2r_c = 510\sim 390$ nm では正四面体形の会合体が多く生成した。正四面体配置のクラスターが形成されるためには、剛体球の場合、C, V 粒子が接触する幾何学的要請として、C, V 粒子の半径比 $r_c/r_v \geq 0.224$ 、正多面体の頂点に V 粒子が固定されたとき、三角格子を形成する V 粒子間に他の粒子が入り込まないための条件として、 $r_c/r_v \leq 0.936$ を満たす必要がある。しかし、 $r_c/r_v > 0.936$ でも正四面体が観察された。また、実験で求めた n_{\max} は剛体球に対する値より小さかった。これらは、V 粒子間の静電反発の影響によると考えられる。溶媒の塩濃度と会合数の関係についても、当日議論する。

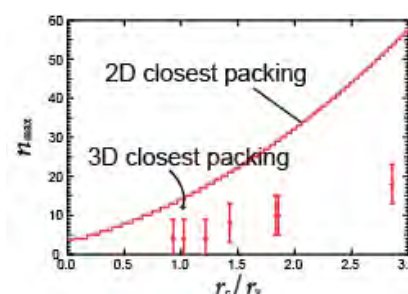


Fig.1 n_{\max} vs r_c/r_v plot determined from micrographs for clusters.

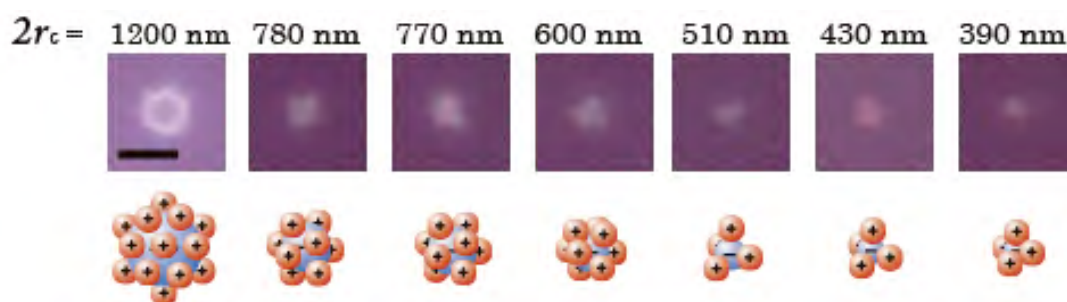


Fig. 2 Micrographs and illustrations of clusters with center particles having various r_c values. Bar : 2.5 μ m

【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).

誘起スメクチック液晶相の構造解析

(早大院先進理工) 杉澤進也・多辺由佳

【はじめに】

2つの相溶性物質を混合すると高秩序相が発現するという現象は、低分子液晶系でも界面活性剤と液体の混合系で生じる事が知られている [1]。この現象の起源は、ナノメートル以下の分子スケールで「マイクロ相分離」が生じる事にあり、分子が互いに非相溶性部位を構造内に持つ事が必要である。一方、サーモトロピック液晶系において、互いに相溶であるのにも関わらず、分子の持つ極性基間での相互作用に起因して、より高秩序な液晶相が発現する場合がある。この様な液晶相「誘起相」として知られ、多くの場合スメクチック秩序を有する事から、「誘起スメクチック相」として知られている [2]。この様な相状態の存在が発見されたのは 40 年近く前であるが [2]、相発現の起源、及びその内部構造についてはほとんど理解されていない。そこで我々は、X 線回折 (XRD) 実験を中心とした構造の理解を通じて、その発現の機構を理解する目的で実験、考察を行った。

【結果と考察】

液晶化合物として、末端に極性の強いシアノ基を持つ 8CB、及びアゾベンゼン化合物 7AB7 の 2 種類を使用し、偏光顕微鏡 (POM) 観察、DSC 測定、XRD 実験、赤外吸収スペクトル (IR) 測定を行った。温度・濃度に関する相図は Fig.1 の様な上に凸な形状になり、単体での場合よりもより高秩序な液晶相が発現する事を確認した。ここで、どの濃度・温度範囲においても、マクロな相分離現象は観察されなかった。次に XRD 実験により、スメクチック秩序の特徴である層間隔秩序を測定したところ、20-60wt% の中程度の濃度範囲で発現する、斜方晶系の対称性を持つスメクチック E 相の範囲において、2つの異なる層間隔秩序が共存する現象を確認した。それら 2つの層間隔は、温度を固定した場合、濃度によらず同じ大きさを示した。また、濃度を固定してその温度変化を調べたところ、片方の層間隔秩序のみが温度増加に対して単調に減少するのに対し、もう片方は温度に依存せず一定の値をとり続ける事を確認した。さらに IR 測定により、分子内シアノ結合の伸縮に対応する吸収波数を解析したところ、スメクチック E 相の温度範囲において、温度増加に対して緩やかに増加する事が確認できた。この事は、分子間相互作用が、温度に依存して変化している事を表していると考えられる。以上の実験結果を踏まえて我々は、誘起スメクチック液晶相発現の起源が、分子間相互作用に起因したマイクロスケールでの構造体を形成する事であると予想した。詳細は当日報告する。

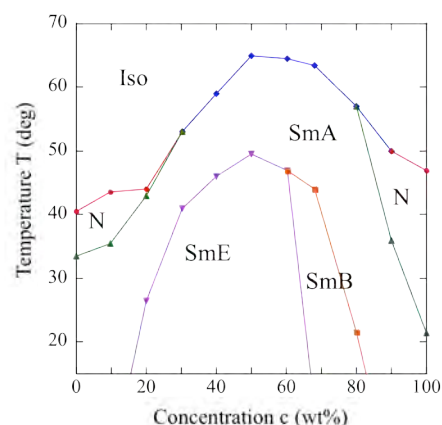


Fig.1 Phase diagram

【参考文献】

- (1) R. Strey, et al, J. Chem. Soc. Faraday Tran. 86, 2253 (1990).
- (2) J. W. Park, C. S. Bak, and M. M. Labes, J. m. Chem. Soc. 97, 4398 (1975).

四面体型モノマーにおけるゲル化シミュレーション

(東薬大生命、東大工¹) 小川静佳、宮川毅、森河良太、
高須昌子、酒井崇匡¹、鄭雄一¹

【はじめに】

ゲルとは高分子の鎖の集合体を化学反応や水素結合などで架橋して作られた網目状の構造をもつ物質のことであり、固体と液体の中間の物質形態を持つ。また、ゲルを構成する巨大分子は溶媒中で三次元的に広がり運動性を持っている。高分子ゲルは日用品から医療品まで幅広い分野において利用できる(1)。東京大学大学院工学系研究室の酒井嵩匡氏らのグループは 2 種類の同じ四面体型骨格を持つ分子の反応による強度の強いゲルの生成の研究を行っている(2)。本研究では tetra-polyethylene glycol (tetra-PEG) を 9 粒子で粗視化したモデルを用いてシミュレーションを行い、橋本氏らの 5 粒子で粗視化したモデル(3)と比較する。

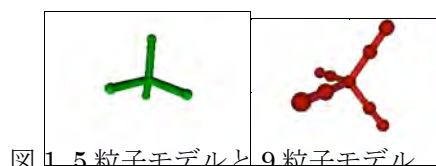


図 1. 5 粒子モデルと 9 粒子モデル

【結果と考察】

いずれのモデルの場合でも、反応率は初期の段階の方が急激に増加していることが分かる。これは、反応が進むにつれて未反応の分子が少なくなるため、その後反応しにくくなる為であると考えられる。分子半径が同じ場合、9 粒子モデルの方が 5 粒子モデルよりも反応率が低くなっている。これは 9 粒子モデルの方が分子内の粒子数が多いため排除体積の効果が増し、分子間の斥力の影響が強くなるためではないかと考えている。反応率以外にも、クラスター中の分子数などの物理量をみることによって、ゲル化の様子について研究する予定である。

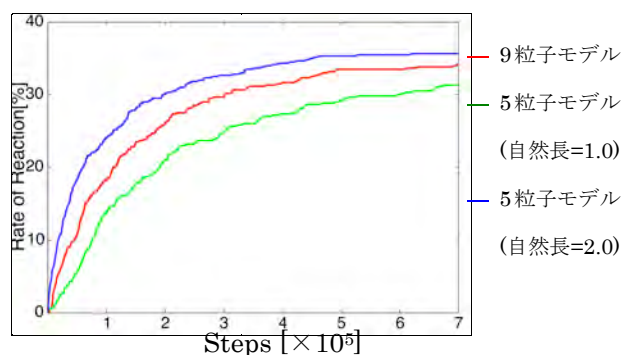


図 2 モデルによる反応率の違い

【参考文献】

- (1)長田義仁、梶原莞爾：『ゲルハンドブック』（エヌ・ティー・エス、2003）
- (2)Y. Akagi, T. Katashima, Y. Katsumoto, K. Fujii, T. Matsunaga, U. Chung, M. Shibayama, T. Sakai : *Macromolecules*. 44 (2011) 5817.
- (3)Y. Hashimoto, M. Takasu, S. Kawamoto, T. Oda, H. Nagao, T. Sakai and U. Chung, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 35 (2010) 547.

粘土粒子分散コロイドゲルの降伏特性

(長岡技科大院) ○鈴木 貴裕, 本間 一平, 吉武 裕美子, 高橋 勉
(資生堂 リサーチセンター) 曾我部 敦

【はじめに】

化粧品等で一般的に用いられているコロイドゲルは、分散粒子の弱い結合力により構造を保持できるが、ある大きさ以上の力を与えると降伏して流動することが知られている。この降伏特性は使用感や製品安定性に関係する重要な力学的特性の一つであるが、その値が非常に小さいことから解明が進んでいない。これまでの研究で、応力制御型レオメータを用いてシリコン油と界面活性剤、精製された粘土粒子であるベントナイトを配合したコロイドゲルに対して応力増加試験を行うと、界面活性剤とベントナイトの質量濃度の割合が1:1となる組成の試料では降伏挙動が2回発生する(低応力側を第1降伏、高応力側を第2降伏とよぶ)ことが観察された。本研究ではレオメータによる測定と同時に流れ場の直接観察を行い、第2降伏の発生メカニズムを明らかにする。

【結果と考察】

流路にガラス製平行円板を用いた応力制御型レオメータを使用し、コロイドゲルの降伏特性を観察した。Fig. 1に第2降伏が発生する試料に対してせん断応力を0から1秒間に0.5Paの割合で増加させた応力増加試験を行った結果を示す。粒子分散系では高次構造を形成する機会が多いため、その影響が無いか流動履歴の確認も行った。初期流動(せん断速度50s⁻¹, 60s), 10分間静置, 応力増加試験を与えるという流れを、試料を変えずに計3回実施している。測定1回目において第2降伏が観察されたが、2回目以降では第2降伏が発生しなかった。さらに、2回目以降では第1降伏応力が増加するという特異な結果が得られた。この降伏特性に関して以下の2つの方法でさらに調査した。

1. 流れ場の直接観察

Fig. 2に測定と同時に試料外周の気液界面の動きを撮影した画像を示す。流動開始前では円形であった気液界面が、第2降伏点前後では一部で偏心して輪郭が不規則に変化した。この第2降伏の気液界面変化は、測定回数に依らず2回目以降も発現した。

2. 流路壁面粗さの影響

気液界面の変化は第2降伏と関係すると思われるが2回目以降の降伏特性において第2降伏は明確ではない。その原因として壁面滑りが影響すると推測し、壁面粗さの影響を調べた。Fig. 3に平行円板流路に紙ヤスリ(#100)を貼り付けて測定した結果を示す。壁面を粗くすると2回目以降でも第2降伏は発生し、応力ひずみ曲線において流動履歴の影響が見られなくなった。

以上の結果から第2降伏は試料と流路壁面の界面に関係する現象であると考えられる。本発表ではこれらについて詳しく議論する。

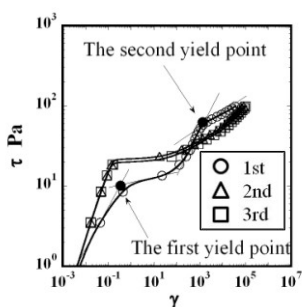


Fig. 1. Stress-Strain curve with flat surface.

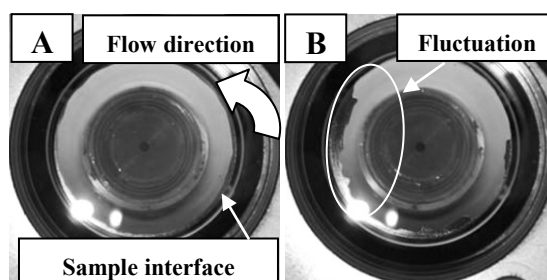


Fig. 2. Flow pattern in a channel
(A: Initial condition, B: Second yield point)

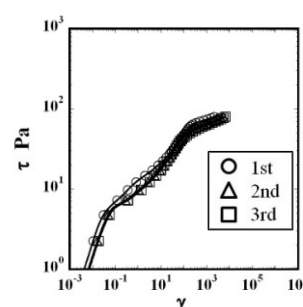


Fig. 3. Stress-Strain curve with rough surface.

非イオン性界面活性剤のラメラ相における塩の添加効果

(筑波大学大学院数理物質科学研究科)

金子陽平, 菱田真史, 長友重紀, 山村泰久, 齋藤一弥

【はじめに】

界面活性剤がミセルや膜といった自己組織化構造を形成するメカニズムを理解するには、それらの構造間に働く様々な相互作用を考慮することが必要である。これまで、これらのメゾスケールで働く構造間相互作用のバランスによる構造の凝集・分散の議論⁽¹⁾では、溶媒である水は均一なものと仮定されてきており、たとえば水和による不均一性の効果は無視されてきた。一方で、非イオン性界面活性剤のミセルが温度上昇で示す曇点現象では、界面活性剤の水和状態の変化によるミセル間相互作用の変化が凝集の原因と考えられてきた⁽²⁾。このことは、ミセル以外の他の系においても水和の影響が無視できない可能性を示唆している。本研究ではラメラ相を取り上げ、凝集・分散の議論に水和の影響を考慮する必要があるのかどうかを確かめるための実験を行った。非イオン性界面活性剤の作るラメラ相の面間隔に対する一価塩添加の影響を小角 X 線散乱により調べた。これは、溶液に塩を添加しても膜同士の静電的相互作用の変化は考えにくい、水の水素結合ネットワークの変化により、界面活性剤の水和状態が変化すると考えられるためである。

【結果と考察】

Fig. 1 に非イオン性界面活性剤である Monomyristolein に一価塩を添加した時のラメラ相の面間隔を示す。ラメラ相と水相が相分離する濃度にしたため、膜同士の相互作用のバランスのみで面間隔が決定される。結果を見ると、添加塩の種類に関わらず、添加塩濃度の上昇に伴い面間隔は増加傾向を示した。また添加塩濃度の上昇に伴う面間隔の増加に陰イオン種依存性が強く見られる一方、陽イオン種依存性は小さい。今回の実験では静電的相互作用の変化は考えにくいことと、添加塩の陰イオン種依存性が見られること、の二点から、塩添加による面間隔の変化は、水和状態の変化によって引き起こされた可能性が大きいと考えられる。発表では他の非イオン性界面活性剤を用いた場合の結果についても報告する。

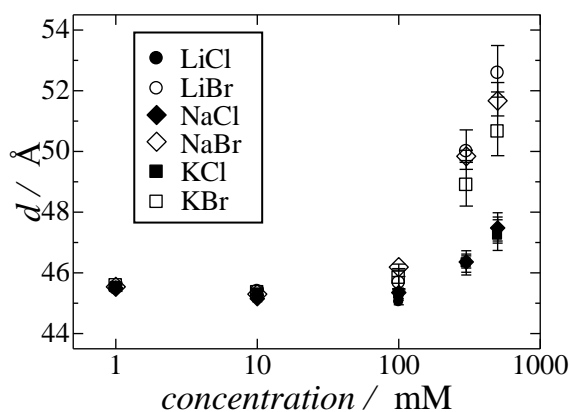


Fig. 1 : Monomyristolein 二重膜の面間隔の添加塩濃度依存性

【参考文献】

- (1) B. W. Ninham, *Adv. Coll. Int. Sci.*, **83**, 1 (1999).
- (2) P. Mukherjee, S. K. Padhan, S. Dash, S. Patel, B. K. Mishra. *Adv. Coll. Int. Sci.*, **162**, 59 (2011).

脂質の自発曲率によるベシクルのチューブ構造形成

(東北大院理) 佐久間 由香

【はじめに】

生体膜は、その機能を効率よく発現するために特徴的な形状を有している。例えば、ミトコンドリアという細胞小器官は膜面上で生命維持に必要な物質を合成しているが、合成効率を上げるために膜内部に多数のチューブ状構造を形成し、膜面積を大きくしている。我々は今回、脂質二成分ベシクルに温度変化を与えることにより、この特徴的なチューブ構造を再現することに成功した(1)。

【結果と考察】

逆コーン形とシリンダー形の二種類の脂質から成る二成分ベシクルは、高温で球形の均一相状態を示す。温度降下に伴い脂質のアシル鎖の秩序化が始まるために膜面積が減少し、膜内の圧力が高まる。このため、ベシクルは膜面上に孔を開けて内圧を解消する。孔はすぐさま閉じ、ベシクルは球形の相分離状態を示す。再び温度を上げるとベシクルは一相状態になり、アシル鎖の無秩序化により膜面積が増大する。この余剰面積を使って膜内部に多数のチューブ状構造を形成することが実験的に確認された。このチューブ構造は、温度サイクルにより何度でも形成・消滅を繰り返す。

このチューブ構造は、i) 温度上昇に伴う膜面積増大によるベシクル内圧の低下が膜内部への陥没を誘起する ii) 膜の陥没により膜内部の負圧が解消され、リポドソーティング(内外の膜における脂質の非対称分布)を伴いながらチューブ構造が形成される という二段階の過程によるものと考え、膜のエネルギーバランスの観点から理論的考察を行なった。

【参考文献】

(1) Y. Sakuma, T. Taniguchi, T. Kawakatsu and M. Imai, *Biophys. J.*, **105**, 2074 (2013).

有限サイズの二次元コロイド凝集体の融解の研究

(九大院理) 田中小百合、岩下靖孝、木村康之

【はじめに】

融解とは、固体から液体への相転移現象であり、私たちの身近な現象である。しかし、原子分子レベルでの融解過程の全てのメカニズムはいまだに解明されていない。二次元結晶の融解の場合、固体から液体へと融解する際に準長距離の六回対称秩序を有するヘキサチック相を経る二段階の融解過程が理論的に予測されている(1)(2)。また、これに対応したマイクロサイズのコロイド二次元結晶の融解の研究が行われてきた。

本研究では、熱泳動効果により有限サイズ（端のある）二次元コロイド結晶を作成し（図1）、その融解過程の研究を行った。特に、局所的な面積密度 ϕ や六回対称秩序 ψ_6 を導入することによって、融解時の結晶内での端の効果や結晶の空間的不均一性の観察、結晶のサイズ変化による融解ダイナミクスの違いを調べた。また、ブラウン動力学シミュレーションを行い、実験と比較した。

【結果と考察】

結晶の端の効果を知るために、結晶の中心から動径方向の面積密度 $\phi(r)$ や六回対称秩序 $\psi_6(r)$ の時間変化を求めた（図2）。面積密度 $\phi(r)$ は、結晶（凝集体）の内部ではほぼ一定の値を示し、その値が時間と共に単調減少する。六回対称秩序 $\psi_6(r)$ は、40sまでは、値が1の平坦部があるが、その後、200sまでは内部から外部にいくに従って直線的に減少する。それ以降は、結晶の末端まで一定の値(0.5)を示し、その外側はゼロに落ちることが分かった。シミュレーションとの比較や詳しい解析については当日発表する。

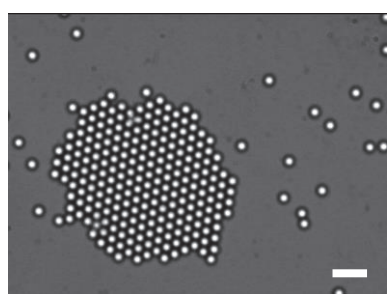
10 μm

図1：コロイド結晶の顕微鏡像

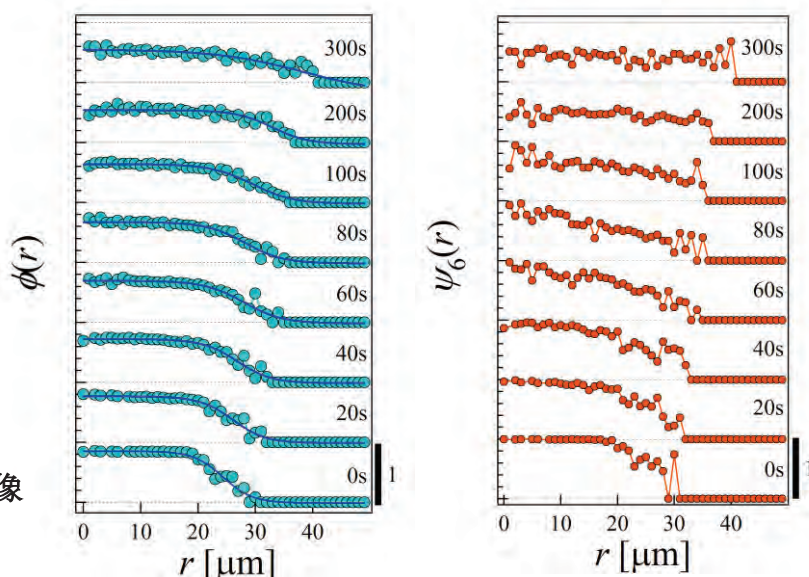


図2：（左）動径方向の面積密度の変化
（右）動径方向の六回対称秩序の変化

【参考文献】

- (1) J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, Phys. C **6**, 1181 (1973).
- (2) B. I. Halperin and David R. Nelson, Phys. Rev. Lett. **41**, 121 (1978).

やわらかな自己推進粒子系における孤立密度波の衝突と安定性

(東大生産研) 山中貞人、(東大理、お茶大ソフトマター) 太田隆夫

【はじめに】

鳥や魚の群れのように、外部からエネルギーを受け取りつつ自発的に運動する粒子集団は自己推進粒子系とよばれている。近年では特に、様々なモデルにおいて秩序-無秩序転移点の近傍で定常的な孤立密度波が現れることが知られており、注目を集めている[1]。これは、高密度な帯状の秩序相が、低密度の無秩序相との間の界面に対して垂直な方向に一定速度で進行する現象である。同様な現象は、粘菌を用いた実験でも発見されている[2]。しかしながら、平衡系ではみられない空間的に不均一な構造がなぜ安定に存在できるのか、ダイナミクスを支配するメカニズムは何かなど、不明な点が数多く残されている。

本研究で孤立密度波の性質を明らかにするため、運動速度に応じて粒子の形状が変化するやわらかな自己推進粒子モデル[3]を用い、各粒子の速度がそれぞれの局所的な密度の増加関数である場合に現れる孤立密度波のダイナミクスについて研究を行った。

【結果と考察】

数値シミュレーションの結果、局所密度依存性の効果によって一様な配向秩序が不安定化され、孤立密度波が誘起されることがわかった。さらに孤立密度波の後方では配向揺らぎによって、反対方向に進む密度波が分裂する現象がしばしば見られた。向かい合って進む2つの孤立密度波は正面衝突した後でも崩壊せず、可積分系におけるソリトンに似た振る舞いを示すことを明らかにした[4]。実験や他のモデルとの関連についても議論する予定である。

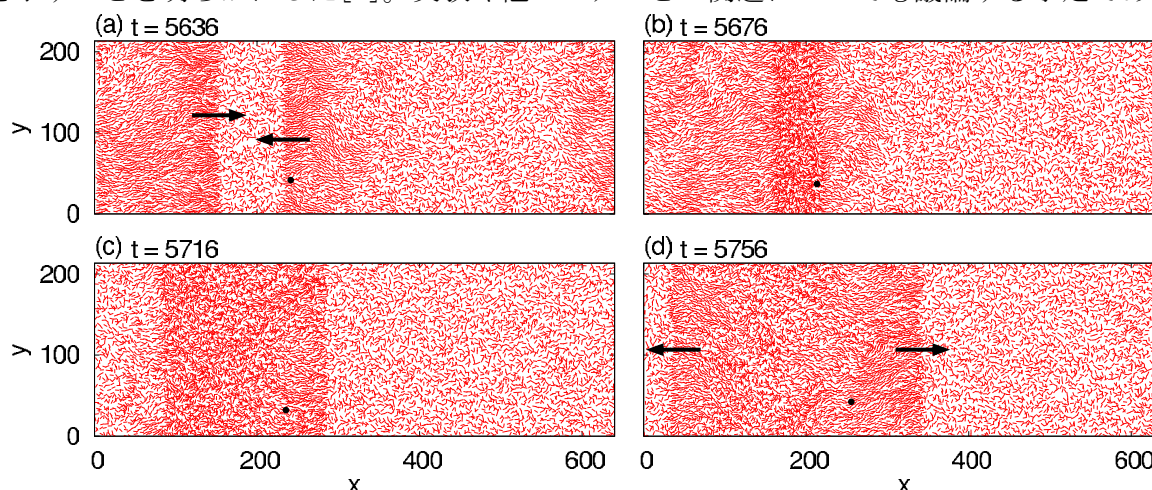


図1. 孤立密度波が衝突する前後のスナップショット。矢印は孤立密度波の進行方向を表す。

【参考文献】

- (1) H. Chaté et al., Phys. Rev. E **77**, 046113 (2008); S. Mishra et al., Phys. Rev. E **81**, 061916 (2010).
- (2) H. Kuwayama and S. Ishida, Sci. Rep. **3**, 2272; DOI:10.1038/srep02272 (2013).
- (3) T. Ohta and T. Ohkuma, Phys. Rev. Lett. **102**, 154101 (2009); Y. Itino et al., J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 033001 (2011). Y. Itino and T. Ohta, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 104007 (2012).
- (4) S. Yamanaka and T. Ohta, arXiv:1307.6709 [cond-mat.soft].

スメクチック相における非平衡配向相からの構造形成

(長岡技科大、首都大理工¹) 藤井 修治、好村 滋行¹

【はじめに】

サーモトロピック・スメクチック液晶相のレオロジー挙動は、欠陥により強く影響されることが明らかになりつつある。スメクチックの欠陥には、刃状転位と螺旋転位からなる転位ループと、スメクチックがトーラス状に変形したフォーカルコニックドメイン(FCD)の二つが挙げられる。スメクチック相のシアシニング挙動は転位ループの生成・消滅過程に、そして弾性特性はFCDの表面張力に起因すると考えられてきたが、そもそも転位ループとFCDの構造関係が明確ではないため、スメクチック・レオロジーを体系化するには、転位ループとFCD構造との関係やFCD形成挙動にまで立ち回り欠陥が関与するレオロジーを調べる必要がある。本研究では、高ずり応力において形成される非平衡相からずり応力をクエンチしFCD形成挙動を調べた。

【結果と考察】

これまでの研究より、8CB サーモトロピック・スメクチック相では、高ずり応力 85Pa においてスメクチックを構成する層がセル壁面に対し垂直に配向した非平衡配向状態が形成され、0.1Pa では FCD 構造が空間を支配することがこれまでの研究から明らかになっている。下図に、ずり応力を 85Pa から 0.1Pa にクエンチした時に観察された非平衡相からの FCD 形成過程を時系列で表した。クエンチ初期には線状欠陥のみが観察され、時間経過とともに FCD 形成が進行し 100 秒経過時にはほぼ空間を満たす様子が見える。その後(100-500 秒)、FCD サイズは定常状態に向かって成長していく。さらに長時間経過後(700 秒以降)には、FCD が流動方向に沿ってレーンを形成する。ここでは図に示さないが、同様のずり応力クエンチ条件でずり速度の時間依存性を調べると、(1)非平衡相からのクエンチ直後、(2)線状欠陥から FCD 形成過程と FCD サイズ成長過程、(3)FCD レーン形成のそれぞれに対応する時間帯で段階的な緩和が見られた。線状欠陥が集積して FCD 形成を引き起こしていると考えられ、FCD 形成・サイズ成長の特徴的な時間が 10-100 秒と長時間であることがわかる。

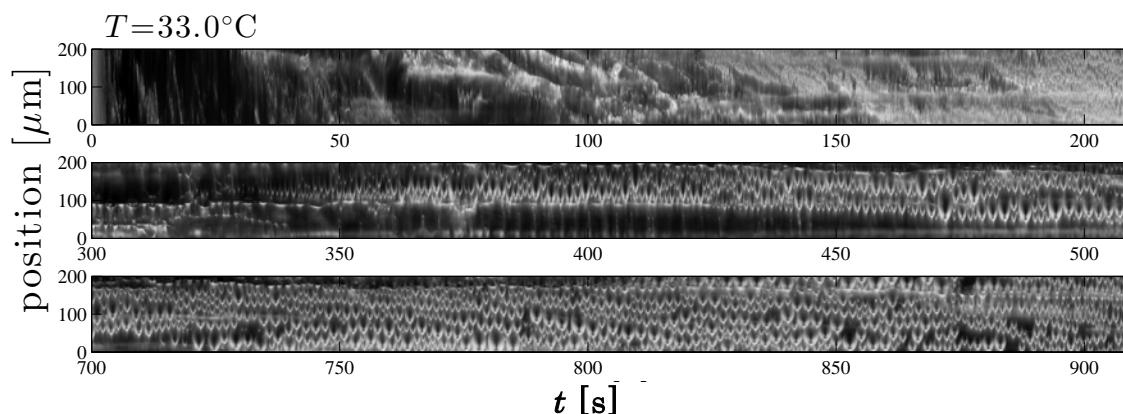


図1 非平衡配向相からの FCD 形成過程をまとめた時空間図。

化学反応の自励振動に誘起される高分子ゲルの動力学

(東北大理) 高畑 正一, 川勝 年洋

【はじめに】

架橋によりネットワーク構造を形成した高分子ゲルは、温度や pH 等の変化に対して溶媒が流出入することにより顕著な体積相転移を示す。近年では、化学反応の自励振動とのカップリングにより、架橋が永続的な化学ゲルは周期的振動(膨潤 \leftrightarrow 収縮)を起こすことが実験的に確認されており、それを記述する理論モデル[1]も提唱されている。これらの研究は人工筋肉やアクチュエータへの応用が期待されている。それに対して、粘菌の成長や真核生物の細胞膜の形状を支配するアクチンフィラメントの運動は、化学反応により架橋が結合・解離を繰り返す物理ゲルとしてモデル化できると考えられる。

本研究では、[1]のモデルにおいては考慮されていない架橋の組み換え可能性を反映した高分子ゲルの弾性体モデルと、化学反応として Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応を記述する Oregonator model をカップリングさせたモデルを構築した。そして動力学として化学反応波に誘起されるネットワークの大変形を調べるため、Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH) 法 [2] による数値シミュレーションを行った。

【結果と考察】

ネットワーク構造の自由度(体積分率や架橋密度・架橋の配向性)が空間的に不均一な系を考えた。そこで、ネットワーク全体を内部構造が一様な球形の流体粒子(小領域)に分割した。

各流体粒子内及び隣接する流体粒子間においてネットワークは結合・解離を繰り返すことで、各流体粒子内の架橋密度と架橋の配向性を表す異方性テンソルが変化する。これらの時間発展は、結合・解離のプロセスを確率過程としてモデル化した transient network theory [3] で定式化した。また BZ 反応に誘起されるネットワークの体積分率の変化(ネットワークの振動)は、Oregonator model で記述できる[1]。

これらのネットワーク自由度の時間発展から、各流体粒子に生じる応力が計算できる。流体粒子の運動はこの応力の下で Navier - Stokes 方程式に従うとした。これを解くことで、ネットワークの大変形を調べることができる。

以上の時間発展方程式の数値計算モデルとしては SPH 法を用いた。その際、本研究に適用できるように改良を施した。

本発表では、モデルの詳細及び数値シミュレーションの結果を紹介する。

【参考文献】

- (1) Victor V. Yashin and Anna C. Balazs, J. Chem. Phys. 126, 124707(2007).
- (2) T. Okuzono, Phys. Rev. E. 56, 4416 (1997).
- (3) F. Tanaka and S. F. Edwards, Macromolecules 25, 1516-1523 (1992).

一軸伸長された相分離リポソームの変形

九大院理 祐下岳志、柳澤実穂、岩下靖孝、木村康之

【はじめに】

多成分リポソームは、ある転移温度以下で脂質が膜内相分離し、ドメインを形成することが知られている。相分離直後に現れる小さな多数のドメインは、相分離界面を小さくするために互いに衝突合体して成長し、最終的に一つの大きなドメインとなる(1)。また、相分離リポソームは様々な形状をとることが報告されており、相分離と変形の関係に興味を持たれている(2)。本研究では相分離リポソームに一軸伸長する応力を与えて、相分離の様子とその変形の様子を観察した。

【実験】

DPPC、DOPC、コレステロールからなる三成分リポソーム内にシリカ粒子を封入し、それを光ピンセットでトラップして内側から引っ張ることにより、多成分リポソームを一軸変形させ、その時の力を測定した。その際、相分離過程と相分離完了後のリポソームに分けて実験を行った。

【結果と考察】

相分離完了後のリポソームでは、レモン型に変形した後、突起形成することが観察された。この時、必ず柔らかな L_d 相（白）から突起を形成し、堅い L_o 相（黒）からは突起形成しないことが分かった（図 1）。また力はレモン型変形に伴って単調増加し、突起形成直後減少する様子が観察された（図 2）。一方、相分離過程のリポソームでは、完了後のリポソームとは異なる変形や力曲線が得られた。詳細は当日発表する。

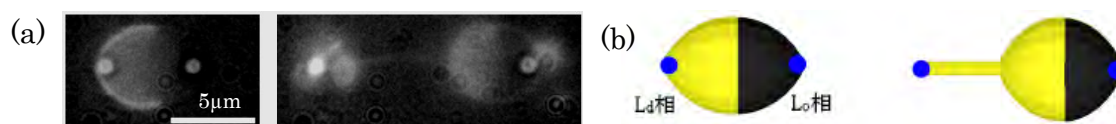


図 1. 相分離完了後のリポソームを一軸変形させた時の蛍光画像(a)とそのモデル図(b).

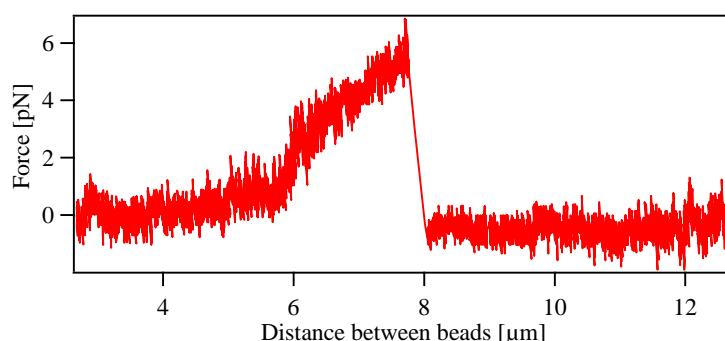


図 2. リポソーム(相分離完了後)の変形に伴う力と変形の関係.

【参考文献】

- (1)M. Yanagisawa, M. Imai, T. Masui, S. Komura, and T. Ohta, *Biophys. J* **92**, 115 (2007).
- (2)T. Baumgart, S. T. Hess, and W. W. Webb, *Nature* **425**, 821 (2003).

ネマチック液晶欠陥の慣性運動と有効質量獲得のモデル

(筑波大学 大学院数理物質科学研究科) 柳町拓哉, 菱田真史, 山村泰久, 齋藤一弥

【はじめに】

ネマチック液晶でみられる転傾は、周囲の配向ベクトル場から力を受けて液晶中を運動することが知られている。これまで用いられてきた転傾の運動方程式は転傾に働く弾性力と粘性抵抗のつり合いを仮定して構成されており、転傾の慣性は考慮されていない。そのため、非平衡条件下にて急激な加速度運動を示す転傾が従来の運動方程式にどの程度従うかは、明らかでない。運動方程式の適用限界を示し加速度運動を正確に扱うためには、転傾の慣性運動と有効質量の存在について検討する必要がある。

我々は、ゼロ電場下の $s = -1/2$ 転傾に対し急激に直流電場を印加し、転傾が減衰振動しながら平衡位置へ移動することを実験的に確かめた。この実験結果は転傾が慣性を持つことを示唆している。しかし実際に見られた転傾の挙動は単純な減衰振動とは異なっていたため、実験データの解析から有効質量を決定することは困難である。

そこで本研究では、実験的に有効質量を決定する前段階として有効質量の値を数値計算から予測し、有効質量獲得のメカニズムと“質量”の電場依存性について検討した。実際の実験よりもシンプルな系として、電場下における $s = -1$ の転傾の有効質量を計算した。

【結果と考察】

物体の質量 m は、一定の速度 v で動くときの運動エネルギー F が決まれば $F = mv^2/2$ で与えられる。静止した転傾に外力を加えて等速度運動させた場合、外力のした仕事は転傾周りでのエネルギー散逸と液晶の弾性エネルギーの増加量 $\Delta F_{\text{elastic}}$ に割り当てられる。外力の印加を中断すると $\Delta F_{\text{elastic}}$ が散逸するまで運動が持続し、慣性運動が生じると考えられる。 $\Delta F_{\text{elastic}}$ を運動エネルギーとすると、単位長さの転傾の有効質量 m は $\Delta F_{\text{elastic}} = mv^2/2$ を満たすと期待される。

$\Delta F_{\text{elastic}}$ を弾性体理論[1]に基づいて計算し、 v に対してプロットしたものを図1に示す。エネルギーの増加は v^2 に比例しており、形式的に $\Delta F_{\text{elastic}}$ を運動エネルギーと解釈できる。

求めた m は印加電圧に依存している。印加電圧の高い場合には配向ベクトルの方向が電場によって束縛されているため転傾の運動に伴う配向ベクトル場の変形は生じにくい。このため $\Delta F_{\text{elastic}}$ の v に対する増加率が小さくなり、有効質量が減少すると考えられる。

実験結果との比較により有効質量獲得のメカニズムを決定することは今後の課題である。

【参考文献】

[1] P. Biscari and T. J. Sluckin, *SIAM. J. Appl. Math.*, **65**, 2141 (2005).

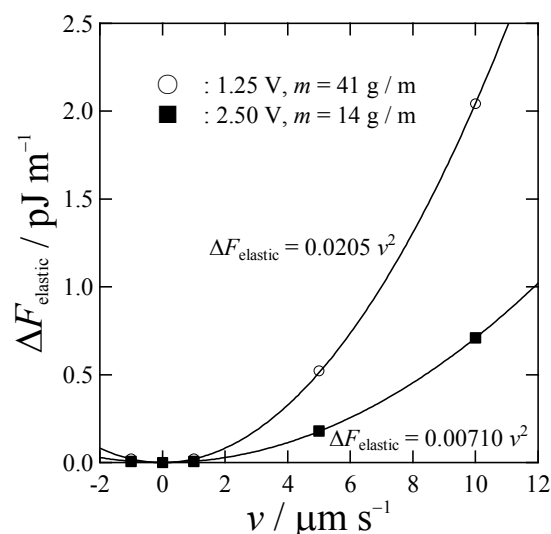


図1. 電圧印加状態での弾性エネルギーと速度の関係。

電荷・双極子をもつ粒子系の外場応答：拡張 Ewald 法

(京大理) 高江恭平、小貫明

【はじめに】

静電相互作用が重要な寄与を果たす粒子系の多体効果を調べる。このとき、静電相互作用が長距離力であるため、粒子シミュレーションを実行する際には、Ewald の方法や多極子展開といった工夫が必要になる。しかし、系の外場応答に興味があるときには、更に工夫が必要である。電場応答を計算するとき、最も自然な操作は、キャパシタに媒質を封入し、表面電位（あるいは電荷）を制御することで電場を与えるという操作である。そのとき、表面に不均一に分布している電荷の寄与を考慮せねばならない。表面電荷の寄与は数学的には鏡像電荷（あるいは双極子）を用いて表され、特に金属極板で挟まれた系においては無限個の鏡像電荷が現れる。我々は今回、このような系における粒子シミュレーションについて、Ewald の手法を拡張した定式化を行い、実際にいくつかの系において電場下の動力学や誘電率の計算を行った[1]。

【結果と考察】

まず、定式化として、点電荷（あるいは双極子）をもつ粒子系について、Poisson 方程式を金属極板に挟まれた条件で解くことにより、実際に鏡像電荷の無限和として静電ポテンシャルを導出し、また表面電荷密度の一般的な公式を得た。さらに、それらの式は連続体極限と完全に対応する形で得られた。次に、数値計算に際しては、粒子間や粒子 - 極板間に単距離斥力を仮定し、分子動力学シミュレーションによって、系の電場応答を計算した。電荷系における遮蔽効果、双極子系での誘電応答と誘電率を与える公式、また電解質水溶液における水和効果と、電場下でのダイナミクスについての結果を報告する。

【参考文献】

[1] K. Takae and A. Onuki, J. Chem. Phys. **139**, 124108 (2013).

配向した二分子膜構造を有するゲルの異方的変形挙動

(北大院先端生命) 中島 祐・Md. Anamul Haque, 黒川 孝幸・龔 劍萍

【はじめに】

ゲルは一般に等方的な網目構造を持つため、溶媒中で膨潤させると、 x , y , z 軸方向の膨潤比はすべて同じとなる。また、等方的なゲルを x 軸方向に n 倍伸長させると、体積一定の要請+等方性により、 y , z 軸方向はどちらも $n^{0.5}$ 倍に収縮する (Figure 1a)。一方で近年、二分子膜による一軸配向したラメラ層をゲル内部に導入することで、異方的な網目構造を持たせた PDGI ゲルが報告されている⁽¹⁾。 x ・ y 平面に硬いラメラ層を有する PDGI ゲルは、等方性ゲルとは異なり、良溶媒中で z 軸方向にのみ膨潤することが知られている (Figure 1b)。これは端的に言うと、硬いラメラ層を広げることはエネルギー的に極めて不利なため、 x および y 軸方向には極めて膨潤しにくいからである⁽²⁾。

では、この異方的な PDGI ゲルを x 軸方向に伸長比 λ_x で一軸伸長させた時、 y , z 軸方向の伸長比 λ_y および λ_z はどのように変化するだろうか？本問題について、実験と理論の両面より調べた結果を報告する。

【結果と考察】

λ_x を変化させたときの PDGI ゲルの λ_y および λ_z の変化を Figure 2 に示す。等方的なゲルであれば、 λ_y と λ_z は等しく、また $\lambda_{y,z} \propto \lambda_x^{-0.5}$ となるはずである。しかし異方的な PDGI ゲルにおいては、 λ_y は λ_x の増大に伴って大きく減少する一方、 λ_z はほとんど変化しないという、異常な変形挙動を示した。本現象は、PDGI ゲルが「ラメラ層の面積変化 $\lambda_x \lambda_y$ になるべく小さくなるように」変形することを強く示唆している。これは、一般に二分子膜内における界面活性剤分子の流動は自由であるが、膜の拡張は分子の packing を乱すために困難である事実とよく対応している。

続いて、本変形挙動の理論モデル構築を試みた。詳細は当日発表するが、変形前後におけるゲルのヘルムホルツ自由エネルギー変化を変形に伴うゲル層およびラメラ層の弾性自由エネルギー変化のみを考慮して求め、 λ_y と λ_z について理論値と実験値との比較を行ったところ、極めて良い一致を示した。

結論として、一軸配向したラメラ層を有するゲルを一軸伸長させると、ラメラ層の面積変化が小さくなるように変形することが実験と理論の両面より示唆された。

【参考文献】

- (1) Md. A. Haque *et al. Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5110.
- (2) W. Hong *et al. Phys. Rev. E* **2012**, *85*, 031801.

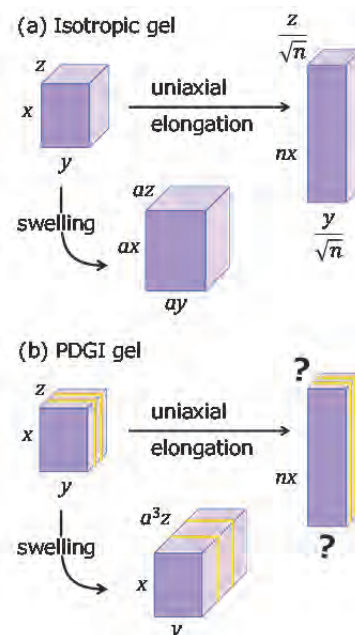


Fig.1 Deformation of (a) an isotropic gel and (b) a PDGI gel with lamellar structure upon swelling and uniaxial elongation

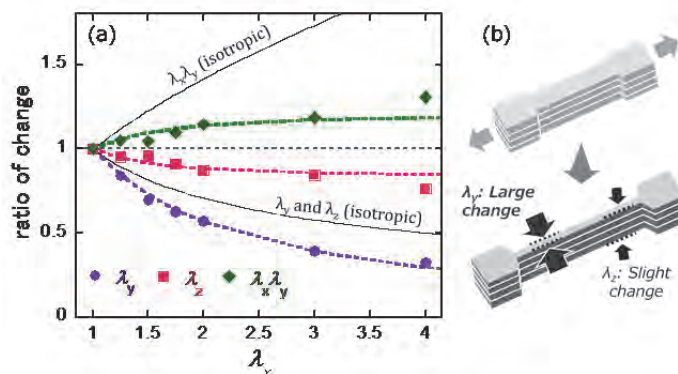


Fig.2 (a) Experimental (symbols) and theoretical (dashed lines) values for change of λ_y , λ_z and $\lambda_x \lambda_y$ of the anisotropic PDGI gel upon uniaxial elongation. (b) Illustrations of abnormal deformation of the PDGI gels upon uniaxial elongation.

リン脂質アンチバブルの作製とその作製条件

(早大院 先進理工) 齋藤 智洋 山根 隆宏 多辺 由佳

【はじめに】

我々は蛋白質と類似した機能を持つキラル液晶を埋め込んだ機能性擬似生体膜の作製を最終的に目指そうと、リン脂質を用いたアンチバブルの作製を試みてきた。一般にアンチバブルは洗剤などに含まれる界面活性剤を用いて作製できることが知られている。アンチバブル(図 1)とは水溶液中の脂質 2 分子膜球殻の事で、その構造は疎水基同士を向い合せにした生体膜と類似している。

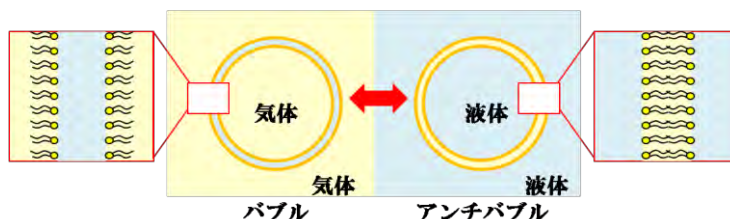


図 1 バブルとアンチバブルの比較

本報告では初めてのリン脂質アンチバブルの作製成功とその作製条件の解明に関する実験結果について報告する。

【実験】

実験には-2℃以上でL_α相をとる 1,2-Dilauroyl-sn-glycero-3-phosphocholine(DLPC)を純水に分散させた液(10wt%)を用いた。アンチバブル作製に用いた自作の装置を図 2 に示す。上から落とす液滴の滴下間隔、滴下距離、温度、滴下量を変化させ、アンチバブル作製の成功確率を求め、最適条件を求めた。また、アンチバブルの形成過程を高速カメラで撮影し、水面に誘起される波の波長の測定を行った。

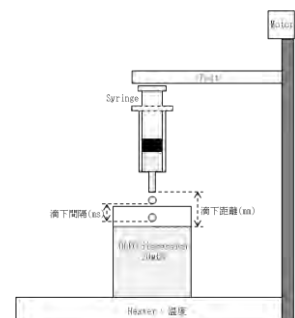


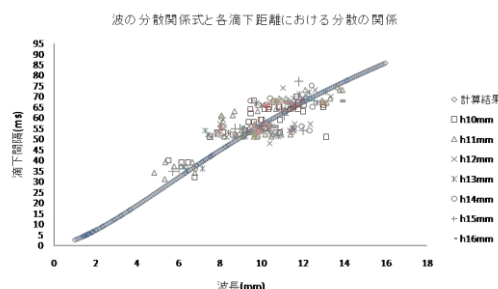
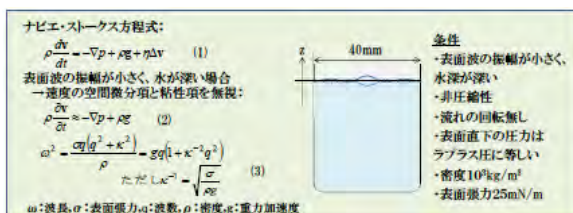
図 2 アンチバブル作製装置

【結果と考察】

作製に成功したリン脂質アンチバブルの観察像を図 3 に示す。直径は1~2mm、形成から崩壊までの時間は10s程度である。このサイズは類似構造を持つ一般的なベシクルよりも100倍程度大きい。成功確率は各パラメータがある条件を満たすとピークを示す事が分かった。滴下間隔と滴下距離を両方変化させた場合は、アンチバブル作製に成功する限られた条件領域が存在することが明らかになった。一方でアンチバブルの形成過程において水面に誘起される波の波長がある特徴的な値を持つことが分かった。滴下間隔の最適条件と特徴的な水面での波長の関係はナビエ・ストークス方程式から得られる波の分散関係式を用いて説明できる。すなわち、波の共振が起きる滴下間隔で液滴を滴下することがアンチバブル作製成功に大きく寄与していると言える。



図 3 リン脂質アンチバブル



余剰面積と面積差に関するベシクルの形状変化

(山口大学¹・東北大学²) 大藤義之¹・浦上直人¹・今井正幸²・山本隆¹

【はじめに】球状、prolate 型、oblate 型、ヒトデ型、stomatocyte 型など、様々な形状を持つベシクルが実験的に観察されている(1)。ADE モデル(2)では、ベシクルの体積と面積で決まる余剰面積、および 2 分子膜の外側と内側の面積差をもとに、多様なベシクルの形状を理論的に説明しており、現在、最も成功しているモデルと言える。しかしながら、実験ではベシクルを定量的に評価することは難しく、理論と実験の比較が十分に行われていない。そこで本研究では、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調べ、実験と理論に対してシミュレーション結果の比較を行うことを目的とする。

【シミュレーション方法】今回のシミュレーションでは、脂質を親水性 1 粒子と疎水性 3 粒子、水は親水性の 1 粒子とモデル化した。脂質分子 10,000 本、水分子 400,000 個とし、粒子全体の濃度を 3.0 となるようにシミュレーションボックスサイズを定めた。ベシクルの形状変化を調べるため、ベシクルの内膜と外膜の脂質分子数の差 ΔN とベシクル内の水分子数 N_w を変化させた。

【結果と考察】まず、 ΔN の異なる 2 つの球状ベシクルを作成し、 N_w を減少させた結果を Fig.1 に示す。 $\Delta N=336$ の場合は、 N_w の減少とともに球状のベシクルから oblate 型、そして、stomatocyte 型への形状変化が観察できた(Fig.1(a))。また、 $\Delta N=997$ の場合は球状ベシクルから prolate 型、tube 型への変化が観察できた(Fig.1(b))。これらのベシクルの形状変化過程は、実験で観察されている結果と一致している。次に、ベシクルの形状変化と ΔN の関係を調べるため、フリップフロップにより ΔN を変化させた。tube 型のベシクルに対して、外膜の脂質を内膜に移動し緩和させた結果、oblate 型から stomatocyte 型へと変化していく様子が観察できた。逆に、stomatocyte 型の内膜の脂質を外膜に移動し緩和させた結果、triangular 型に変化する様子が観察できた。さらに、 ΔN と N_w を変化させることにより、ダンベル型、トーラス型、ヒトデ型などのベシクルも得ることができた。

以上の結果から、 ΔN と N_w の違いにより、多様なベシクルの形状を再現することができた。今後は得られた結果を、ADE モデルと比較することで、ベシクルの形状変化の詳細を明らかにする予定である。

【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).

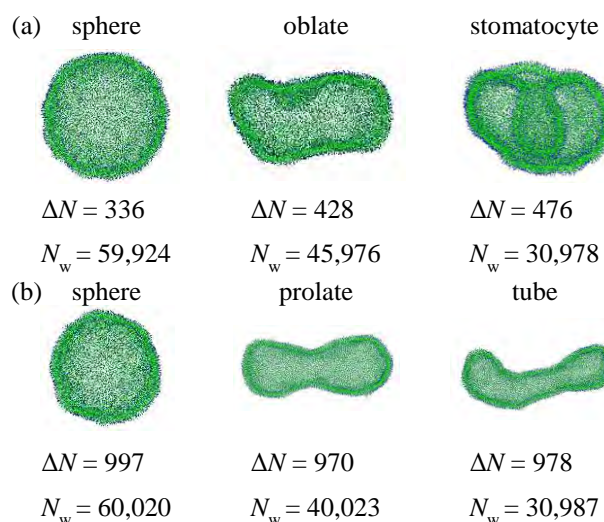


Fig. 1 体積減少による球状ベシクルからの形状変化

ソフトゲル微粒子濃厚サスペンションの降伏挙動

京大院工 ソウシン, 佐伯 卓, 瀧川敏算

京工織大院工 ○浦山健治

信大繊維 村井将紀, 小林勇志 信大繊維・信大国際 鈴木大介

【はじめに】

溶媒で膨潤したソフトゲル微粒子のサスペンションは、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サスペンション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とが知られている。しかし、そ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。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について、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調べた。また、コアシェル(PNIPA コア, PNMIPA シェル)ゲル微粒子ペーストの降伏挙動についても調べた。

【結果と考察】

Fig. 1にPNMIPAゲル微粒子の濃厚懸濁液($c=0.073$ g/ml; $c/c^*=0.97$: c^* は微粒子の重なり臨界濃度)に対して、一定の角周波数(ω)で応力振幅(σ)を増加させて動的粘弾性測定を行った結果を示す。 σ が十分に小さな領域では、系は $G' \gg G''$ ($\tan\delta < 0.1$)で固体的挙動を示し、 G' は σ と ω によらず一定であった。この領域の G' の値は懸濁液が形成する構造のずり弾性率 G (≈ 210 Pa)に相当する。 $\log\sigma$ - $\log\gamma$ (γ :ひずみ振幅)曲線は低 σ 領域で傾き1の線形関係を示すが、ある σ (σ_c)で傾きが明確に増加する屈曲点を示した。 σ_c 付近において G' が急激に減少し、 σ_c よりも十分に大きい σ では $G' \ll G''$ となり、液体的挙動を示した。屈曲点の応力振幅 σ_c (≈ 5.3 Pa)とひずみ振幅 γ_c (≈ 0.025)は、構造が壊れ始める σ と γ とみなすことができる。この σ_c は、同一試料のクリープ測定から評価した降伏応力とほぼ一致することを確認した。この手法によって各試料の σ_c , γ_c , G を評価し、微粒子の濃度、架橋密度、粒径および粒径分布が及ぼす影響を調べた。詳細については当日述べる。

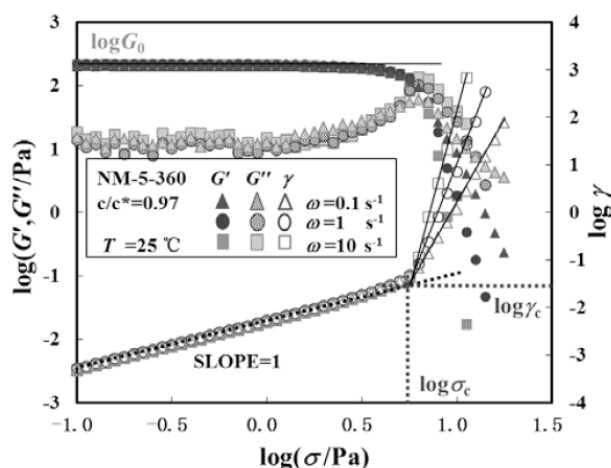


Fig. 1. Storage modulus, loss modulus, and strain amplitude as a function of stress amplitude at various frequencies for a dense suspension of PNIPMA microgel.

細胞内ターゲットサーチ過程における膜近傍の遅い拡散の生物学的役割

(慶應義塾大学理工学研究科) 秋元琢磨

【はじめに】

細胞膜は、細胞の内と外を分けるだけでなく、流動性を持ち、様々な膜貫通たんぱく質が膜上を拡散する事を可能にし、重要な生物学的な反応の場を提供している。細胞膜上には、生物学的な反応において重要な膜たんぱく質が存在し、細胞内を拡散する粒子（サーチ粒子）が膜たんぱく質（ターゲット粒子）と結合する事により、細胞膜上で反応が起きる。近年、細胞膜近傍の水の拡散がバルクの水よりも遅い拡散を示し、平均2乗変位（MSD）が劣線形に増大する異常拡散になる事がわかった[1]。本研究では、細胞内のサーチ粒子の拡散を膜（平面）に囲まれたランダムウォークでモデル化し（図1）、膜近傍での遅い拡散の役割を明らかにする。

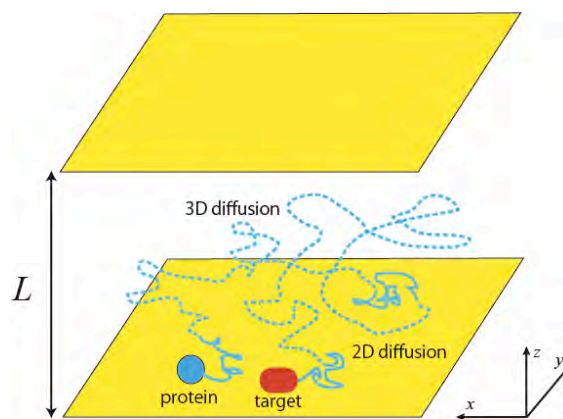


図1. モデルの概念図

【結果と考察】

本研究のモデルでは、サーチ粒子は3次元格子上で連続時間ランダムウォーク（CTRW）を行なう。CTRWは、ランダムな時間待ってからランダムウォーカーが動くため、拡散性は待ち時間分布で特徴付けられる。膜近傍での遅い拡散を考慮するため、膜近傍とそれ以外の所でCTRWにおける待ち時間分布が異なるものにする。具体的には、膜近傍では平均 $a\tau$ の指数分布を持つ待ち時間で膜上を側方に拡散し、近傍でない所では平均 τ の指数分布の待ち時間で等方的に拡散する。また、近傍では、 z 方向と xy 方向の待ち時間分布は独立に与える。このモデルにおいて、MSDを解析的に計算した結果、拡散係数は膜近傍のトラップ時間の平均と膜から離れてから次に膜に付くまでの時間の平均で記述できる事がわかった。この結果は、先行研究[2]の結果と一致している。本研究ではモデルを拡張し、膜近傍での側方の待ち時間をベキ分布（待ち時間の平均値が発散する場合）にした場合のMSDを解析的に計算した結果も報告する。そして、サーチ粒子の膜上のターゲットへの初通過時間の統計を考え、膜近傍での遅い拡散の生物学的役割について考察する。

【参考文献】

- (1) E. Yamamoto, T. Akimoto, Y. Hirano, M. Yasui, and K. Yasuoka, "Power-law trapping of water molecules on the lipid-membrane surface induces water retardation", *Phys. Rev. E* **87**, 052715 (2013).
- (2) A. M. Berezhkovskii and G. H. Weiss, "Diffusion in multilayer media: Transient behavior of the lateral diffusion coefficient", *J. Chem. Phys.* **124**, 154710 (2006).

ジャミング転移近傍での高速粉体流抵抗則とその臨界現象

(お茶大物理) 竹原 由佳、奥村 剛

【はじめに】

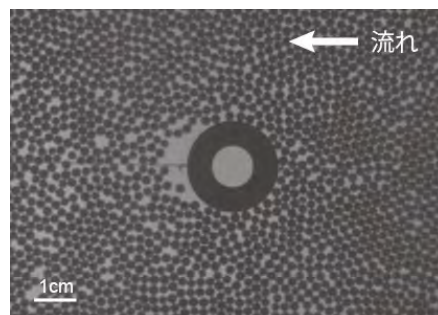
粉粒体を一般的な連続体として流体力学や弾性論を適用すると、その振舞を説明することはできない。その背景にはランダムな鎖状に伝わる応力や、液体・固体の性質を併せ持つ独自の振る舞いなどが複雑に絡んでおり、未だ経験的・断片的に理解されているだけである。物理学者たちも15年程前からこの重要性に気付き、ソフトマター物理の重要問題とみなして、その物理の解明に取り組んできた。とりわけ流れ中で障害物に働く“引きずり抵抗”の研究は、非平衡統計物理学における不可逆過程の基本的かつ重要な問題である。

一方、粉粒体研究において“ジャミング転移”（密度の増加に伴って、固体のように有限の降伏応力が生じる臨界現象）は、ガラス転移に関連した近年注目を集めるテーマである。1998年にジャミング概念が発表されてから[1]、スケーリング理論、ガラスモード理論からの拡張、シミュレーション及び実験による臨界指数の決定と、その進歩は著しい。密度とせん断応力に大きく依存する引きずり抵抗には、ジャミング転移に絡めた理解が求められている。

【結果と考察】

近年、我々は2次元粉粒体中で円形障害物に働く高速引きずり抵抗を直接測定する実験を考案した[2]。そして“クラスターを形成し多重衝突がおこる”という粉粒体特有の効果を取り入れた明確なスケーリング理論を構築した。そして流体力学における慣性項として報告される過去の引きずり抵抗研究[3,4]の中に位置づけた。

その後の試みとして、粉粒体媒質の密度を変化させた場合の結果について報告する。特にジャミング転移密度（～84%）近傍での抵抗則が発散傾向にある結果を示し、理論的考察をめざす。



粉体密度 80%での流れの様子

【参考文献】

- [1] A. J. Liu and S. R. Nagel, Jamming is not just cool any more, *Nature* 396 (1998)
- [2] Y. Takehara, S. Fujimoto and K. Okumura, High-velocity drag friction in dense granular media, *EPL* 96, 44003 (2010).
- [3] H. Katsuragi and D. J. Durian, Unified force law for granular impact cratering, *Nature Phys.* 3, 420-423 (2007).
- [4] C. R. Wassgren, J. A. Cordova, R. Zenit and A. Karion, *Phys. Fluids* 15, 3318 (2003); R. Bharadwaj, C. Wassgren and R. Zenit, *Phys. Fluids* 18, 043301 (2006).

中性高分子の電気泳動：溶媒効果に起因する Galvani 電位

(京大理) 植松 祐輝

【はじめに】

水は非常に大きな誘電率を持ち、誘電率の低い相と平衡にある場合、イオンの溶解度に顕著な差が見られる(1)。このような系の連続体的取り扱いが、近年、単純なモデルで扱われるようになった(2)。このような静的に違う2相が接するとき、動的な性質（粘性、すり抜け摩擦など）も違うことが多い。このような界面での電気浸透を調べることで、中性高分子が電気泳動しうることを示す。ソフトマターの関与する界面動電現象は未知な現象も多く、非常に興味深い(3)。

【結果】

水中にある中性高分子を考える。水は僅かに自己解離しているため、それ由来のイオンが存在する。中性高分子のかたまりの中には、解離したイオンや水分子も存在していると考えられる。高分子のかたまりが、水中のデバイ長よりも大きいとする。易動度を特徴づける有効ゼータ電位 ζ を

$$v = -\frac{\varepsilon_0 \zeta}{4\pi\eta} E$$

のように定義する。 ε_0 は水の誘電率、 η は粘性係数、 E は外部電場。このとき有効ゼータ電位は高分子と水の界面にできる Galvani 電位に比例する。この比例定数を Debye-Huckel 近似の範囲で求めた。また、非線形挙動を数値解析により調べた。

【考察】

Takasu 氏らの中性高分子であるポリエチレン-スルホンの電気泳動堆積についての報告(4)では、自己解離性がある溶媒（エタノール）と有機溶媒（DMF）の混合溶媒中で、中性高分子が Anode に選択的に電気泳動堆積する。この実験は、我々の理論と非常に関係があると考えている。

【参考文献】

- (1). J.N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces (Academic London, 2011).
- (2). A. Onuki and H. Kitamura, JCP 121, 3143 (2004).
- (3). Y. Uematsu and T. Araki, JCP 139, 094901 (2013).
- (4). Y. Nagao, A. Takasu, A.R. Boccaccini, Macromolecules 45, 3326 (2012).

界面活性剤共連続逆キュービック相の構造に対する振動ずり流動場の効果

(首都大院理工) 山野井 睦, 川端庸平, 加藤 直

【はじめに】

脂質や界面活性剤系でしばしば見られる共連続逆キュービック相 (V_2 相) は, 二分子膜からなるネットワークが規則配列したリオトロピック相で, 高い弾性を示す。円筒のネットワークからなる共連続キュービック相 (V_1 相) では, 定常ずり流動場によるラメラ相への転移が報告されており¹⁾, またこれらと同じ対称性(Ia3d)を持つブロック共重合体の gyroid 相では, 隣接する相を大振幅振動ずり (LAOS) により配向させた後相転移させると高配向試料が得られることが知られている。しかし, これらの相に直接 LAOS を加えて配向させた例はなく, レオロジーとの関連もわかっていない。最近われわれは, 非イオン界面活性剤($C_{12}E_2$)/水系の V_2 相 (Ia3d 相) において, レオロジーと SAXS の同時測定 (rheo-SAXS) を行い, LAOS により粉末化 (グレインの微細化) が, またその直後に加えた小振幅振動ずりにより高配向化 (グレインの成長) が起こることを見出した。²⁾ 今回は, 粉末化の条件を検討すると共に, 振動数が試料の配向性に与える影響を調べることを目的とした。

【結果と考察】

図 1 に応力振幅 (σ_0) と角振動数 (ω) を図中の表のように変化させたときの貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') の時間変化と, 同時測定した二次元 SAXS パターンを示す。前回²⁾は, LAOS のひずみ振幅を $\gamma_0 \sim 20$ まで段階的に上げることにより試料を粉末化させたが, 今回は最初から $\gamma_0 \sim 20$ の LAOS を印加した結果, 短時間で粉末化が可能であることがわかった。

LAOS の後に, 非線形領域でかつひずみ振幅が最初の LAOS より 2~3 桁小さい ($\gamma_0 \sim 0.05$), 「中振幅」の振動ずり (以後 MAOS と呼ぶ) を加えると, $\omega = 1, 6.28, 15 \text{ rad s}^{-1}$ いずれの

角振動数においても tangential 配置で高配向を示す SAXS パターンが得られ, MAOS 印加後約 2000 秒までは同じ配向方向に成長した。しかし, 1 rad s^{-1} では, その後二次元パターンが変化し異なる配向に移行した。また, radial 配置での配向性は 1 rad s^{-1} で最も高くなった。

一方, レオロジーデータから①LAOS 印加時は $G' \ll G''$ で粘性支配であること, ②MAOS 印加後は急速に弾性の寄与が増大し, 振動数が高いほどその傾向が強いことがわかる。このことは, 試料の粉末化と高配向化の条件が, それぞれ①②に関係していることを示唆している。

【参考文献】

- (1) M. Imai, K. Nakaya, and T. Kato, *Eur. Phys. J. E*, **5**, 391 (2001).
- (2) 日本化学会第 93 春季年会 (2013. 3, 草津) 講演番号, 1A7-19

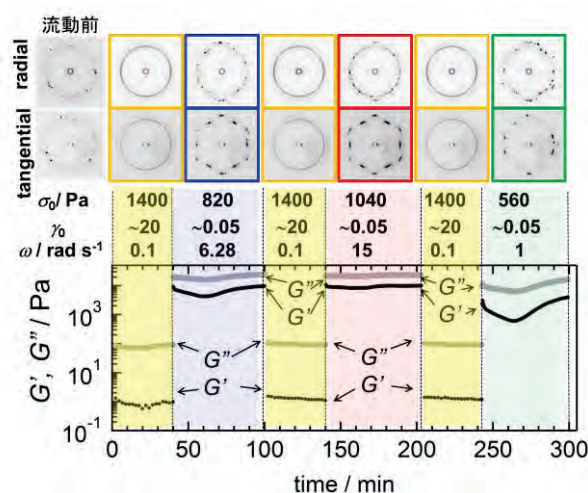


図1 応力振幅(σ_0)と角振動数(ω)の変化に対する貯蔵弾性率(G')および損失弾性率(G'')の時間変化と, 各条件の最後に観測された SAXS パターン。

Electrohydrodynamically deformed surface of quasi two-dimensional liquid-drop coalescence

(お茶の水女子大学大学院人間文化創成科学研究科) 横田 万里亜、奥村 剛

【はじめに】

二つの同種液体による液滴を接触させると、表面エネルギーを下げるために二つの液滴は一つに融合する。この現象は非常によく研究されており、我々も特に擬 2 次元系という系における液滴の融合現象を取り扱ってきた[1]。

しかしこの現象において電場の効果が加わると、融合における界面の挙動が劇的に変化する。具体的には、融合直前の二つの界面が互いに引き合ってから融合するようになり、さらに電場を強くすると、引き合って一度接触した界面がまた引きちぎられるといった現象が見られるようになる。このことはインクジェットプリント技術やマイクロフルイディクスといった現代における応用技術においても非常に重要で、1964 年の Taylor cone[2]に関する研究を始め現在に至るまで、多くの研究がなされている。

さらにこの現象では一般に非常に強い電場を必要とするが、我々の擬 2 次元系の場合、日常生活における静電場レベルでもこの現象を捉えているため[1]、本研究では電場の効果に対する系の次元性について、実験と理論の両面からの理解を目指している。

【結果と考察】

文献[1]において、融合直前の界面の引き合いを静電場レベルで捉え、その界面の形状が自己相似となることを報告したが、今回の高圧電源装置を用いた場合についても同様に、自己相似性が捉えられた。先行研究においても、界面がコーン状となる場合、その形状が自己相似となるという研究はいくつか報告されている[3,4]。一方で、実験条件によっては非自己相似となるという報告もあるが[5]、これについても本研究での実験結果と比較を行う。

また今回、高圧電源装置を用いることで、コーン界面の水平面との角度についての定量評価が可能となった。その結果、3 次元系での実験結果[6,7]と比べ、1 オーダー近く小さい電場でも変形が起こることが分かった。加えて、融合から非融合への転移点におけるコーン界面の角度についても、3 次元系の場合とはかなり異なる値をとることが分かった。さらに、シンプルなスケーリング法則によって実験結果がよく整理できることが分かってきているので、これに関しても先行研究との比較とともに報告する。

【参考文献】

- (1) M. Yokota and K. Okumura, Proc. Nat. Acad. Sci. **108** 6395 (2011).
- (2) G. Taylor, Proc. R. Soc. Lond. A **283** 383 (1964)
- (3) X.D. Shi, M.P. Brenner and S.R. Nagel, Science **265** 219 (1994)
- (4) I. Cohen and S.R. Nagel, Phys. Rev. Lett. **88** 074501 (2002)
- (5) P. Doshi, I. Cohen, W.W. Zhang et al., Science **302** 1185 (2003)
- (6) W.D. Ristenpart, J.C. Bird, A. Belmonte, et al., Nature **461** 377 (2009)
- (7) J.C. Bird, W.D. Ristenpart, A. Belmonte, et al., Phys. Rev. Lett. **103** 164502 (2009)

多成分リポソームに対する局所麻酔薬の影響について

(青学大理工) 吉田一也、藤井康裕、西尾泉

【はじめに】

リドカイン等の局所麻酔薬の機能発現について、これまでに様々な研究がなされてきた。特に、神経の発火と密接に関係しているイオンチャネルを含む細胞膜と、麻酔分子との相互作用について多くの研究がなされている。そのような研究の結果、麻酔分子がチャネルタンパク質に直接作用していることと、チャネルタンパク質の周りの脂質に影響を与え、間接的にチャネルに作用しているという2つの可能性が示唆されていて[1-3]、いまだにどちらが正しいのかは明らかにされていない。最近では、飽和脂質やコレステロール、膜タンパク質などが多く含まれている脂質ラフト部分と、麻酔分子との相互作用に関する研究が注目を集めている。その中でも脂質と麻酔分子の相互作用の研究は、簡単な細胞膜のモデルである脂質のみからなる多成分リポソームを用いて行われることが多い。また、そのほとんどは DSC や NMR などを使用した研究で[2,3]、直接リポソームの相状態を観察したものは少ない。

本研究では、蛍光顕微鏡により観察可能な巨大なリポソームを用いることで、代表的な局所麻酔薬であるリドカイン(図1)の、リン脂質膜に対する影響を調べた。DOPC、DPPC、コレステロールからなる三成分のリポソームは、ある条件下で図2に示したように DOPC が多い部分(赤い部分)と、DPPC とコレステロールが多い脂質ラフトのような部分(暗い部分)に相分離することが知られている。その三成分リポソームを、リドカイン水溶液を用いて水和させることによって作成し、リポソームの相状態に対するリドカインの影響を調べた。

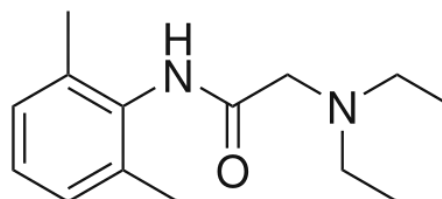


図2 リドカインの構造式。

【結果と考察】

さまざまな濃度のリドカイン水溶液を用いて三成分リポソームを作成し、相分離したリポソームの割合を調べた。その結果、リドカイン濃度が高くなるにしたがって、相分離しているリポソームの割合が少なくなった。つまり、リドカインはリポソームを相分離させないように作用し、脂質ラフトに深く関係しているということを示している。今後は、リドカインがどのように膜に入り込み、相分離を阻害しているのかということ調べる。

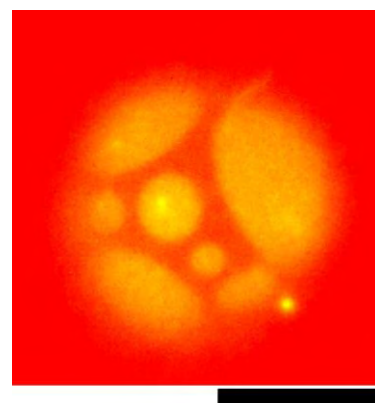


図1: 相分離リポソーム。

蛍光脂質 Rhodamine DHPE を使用。
スケールバーは 20 μm 。

【参考文献】

- (1) P. T. Frangopol *et al.*, *Colloids Surf. B* **22**, 3-22 (2001).
- (2) C. Bandejas *et al.*, *Euro. J. Pharm. Sci.* **48**, 153-165 (2013).
- (3) H. Tsuchiya *et al.*, *Chem. Biol. Interact.* **183**, 13-24 (2010).

高分子溶液のソフトコンファインメント

東北大 理 大矢豊大 川勝年洋

【はじめに】

本研究では、生体膜を対象とした弾性膜の中に高分子を内包させ、その平衡状態を数値計算によって再現することを目的としている。生体膜のような狭窄空間中に長い高分子鎖を閉じ込めたときの構造は実験・理論の両面から良く調べられている。理論面における代表的手法は自己無撞着場理論である。自己無撞着場理論は、高分子の多様なコンフォメーションを経路積分によって定量的に取り入れることができるため、高分子の不均一構造を再現するための手法として適している。先行研究では、自己無撞着場理論によって、球状やシリンダー状など様々な空間中での高分子の相分離構造が再現されてきたが(1)、それらはいずれも容器の変形を伴わない場合に限定されていた。本研究では高分子を生体膜内部に閉じ込めるため、高分子の相分離構造に併せて生体膜の形状が柔軟に変形すると考えられる。このような外殻の変形を可能にするために、我々は高分子を記述する自己無撞着場理論と生体膜を記述するフェイズフィールド理論をカップリングする手法を開発した。2つの連続場描像を組み合わせることにより、生体膜の形状と高分子の相分離構造との相互作用を効果的に取り入れることができる。本研究をダイナミクスに拡張することにより、ドラッグデリバリーシステムやエンドサイトーシス等の過程を再現することも可能であると考えている。

【結果と考察】

高分子と溶媒の斥力相互作用を強くすると、生体膜の形状に合わせて高分子の相分離構造も変化する。図1はプロレイト形状の膜に高分子を閉じ込め、斥力相互作用の強さ(χ)を変えたときの膜と高分子の分布を表している。一様状態から相互作用を強くすると、プロレイトの軸方向に分離した状態と一箇所に固まった状態が高分子の相分離構造として確認できる。これらの状態は高分子のエントロピーと高分子と溶媒との界面エネルギーによって決定される。界面エネルギーが優位になったとき高分子は一箇所に固まり膜の形状もプロレイト形状(図1, b)から洋なし形状(図1, d)に転移する。本研究によって、この形状転移は1次転移であることがわかった。

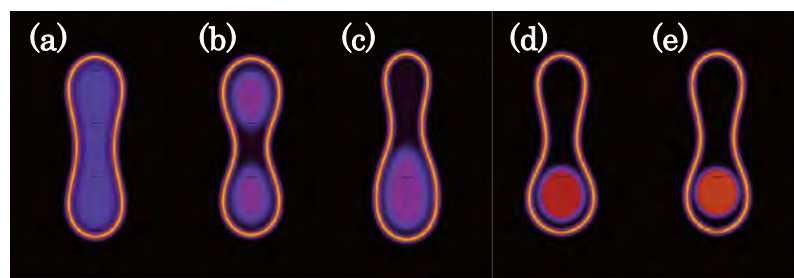


図1：高分子の相分離構造と外殻である生体膜の安定状態 (a) $\chi=0.6$, (b) $\chi=0.7$, (d) $\chi=0.8$, (e) $\chi=0.9$. 及び準安定状態 (c) $\chi=0.7$ (χ は温度の逆数に比例している). $\chi=0.7$ 付近でプロレイトから洋なしへの転移が起こる。

【参考文献】

- (1) P. Chen, H. Liang and A.-C. Shi, *Macromolecules.*, **41** 22 (2008).
- (2) Y. Oya, K. Sato, T. Kawakatsu, *Europhys. Lett.*, **94** 68004 (2011).

F-アクチン溶液のシアバンディング

(北大院工) 瀧川佳紀 折原宏 (理研) 佐藤勝彦
(横国大環境情報) 田中良巳 (北大電子研) 國田樹 中垣俊之

【はじめに】

アクチンは、ほとんどの真核細胞に存在しているたんぱく質で、生体運動において重要な役割を果たしている。アクチンは特定の溶液条件下で長さ数 μm のフィラメント構造(F-アクチン)を形成し、シアニングを示すことが知られている。この溶液にせん断を印加すると、広いせん断速度領域で応力がほぼ一定となることが見いだされているが[1]、その機構は未解明である。

そこで本研究では、F-アクチン溶液のレオロジー測定と流速測定を同時に行い、流れ場とレオロジー的性質との関係について調べた。

【結果と考察】

図1にせん断速度を0.01 から2.0 s^{-1} までステップ的に変化させたときの、せん断粘度とせん断応力を両対数グラフで示す。粘度はシアニングの傾向を示していた。

図2にレオロジー測定と同時に得られた、せん断速度0.08 から2 s^{-1} における流れ場プロファイルを示す。せん断速度0.16 から1.5 s^{-1} の範囲において高せん断と低せん断領域の2相に分離し、せん断速度が1.75 s^{-1} よりも大きくなると一様な速度勾配の流れ場になることが確認できる。それぞれの相におけるせん断速度は、印加したせん断速度に依らずおよそ一定で、低せん断相および高せん断相のせん断速度を $\dot{\gamma}_1$ 、 $\dot{\gamma}_2$ とするとおよそ $\dot{\gamma}_1 = 0.01$ 、 $\dot{\gamma}_2 = 1.75$ であった[2]。低せん断相の領域に着目してみると、印加するせん断速度が増加するにつれて減少していることがわかる。

さらに詳しい結果と考察は当日報告する。

【参考文献】

[1] K. Maruyama, M. Kaibara, and E. Fukuda, *Biochim. Biophys. Acta* 371, 20 (1974).

[2] I. Kunita, K. Sato, Y. Tanaka, Y. Takikawa, H. Orihara, and T. Nakagaki, *Phys. Rev. Lett* 109, 248303 (2012).

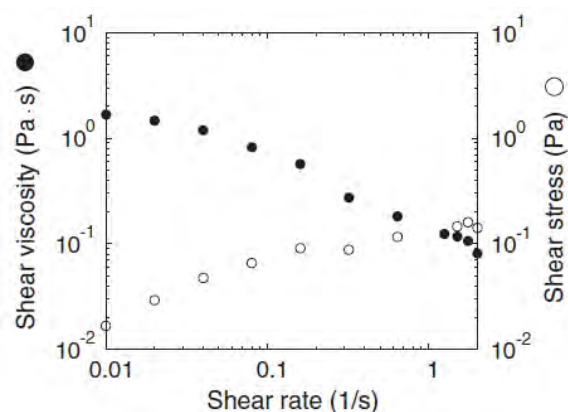


図1. 0.6mg/ml F-アクチン溶液のフローカーブ

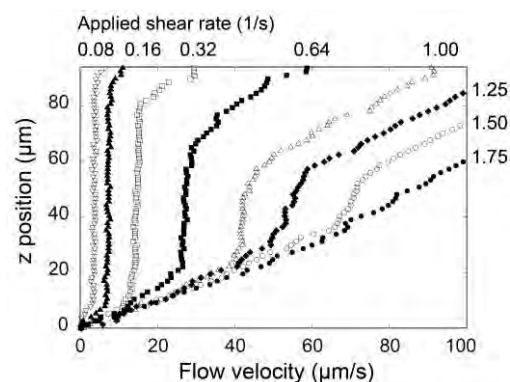


図2. 0.6mg/ml F-アクチン溶液の流れ場プロファイル

粘弾性体に囲まれた生体膜における異常拡散

(首都大学東京・理工学研究科) 兼森 優一, 好村 滋行

【はじめに】

生体膜は脂質二重膜や膜タンパク質などで構成されている。流動モザイクモデルによると、脂質二重膜は流動性を持ち、タンパク質は其中でブラウン運動をしている。近年の一分子計測技術の発展により、生体膜中のタンパク質は異常拡散を示すことが報告されている。我々は生体膜中の拡散に対する周囲の溶媒の粘弾性効果を、流体力学と統計力学を用いて調べた[1,2]。溶媒の粘弾性は、例えば細胞骨格を構成するアクチンフィラメントなどの高分子に起因する。

【生体膜の流体力学モデル】

図1のように、粘性率 η の膜が粘性率 $\eta_s[\omega]$ の溶媒(ω は周波数)と、距離 h だけ離れた壁に支持されているとする。この系の流体力学方程式を解くことにより、膜内の易動度テンソル \mathbf{G} を得る。次に $h \rightarrow 0$ の極限を考察し、 \mathbf{G} の漸近的な表式を求める。この易動度テンソルと揺動散逸定理を用いて、距離 r だけ離れた膜中の二点(図1の点1と2)の変位の相関関数を計算する。溶媒の粘性率については、マクスウェルモデル $\eta_s[\omega] = \eta_0/(1+i\omega\tau)$ を仮定する。ここで、 τ は緩和時間である。

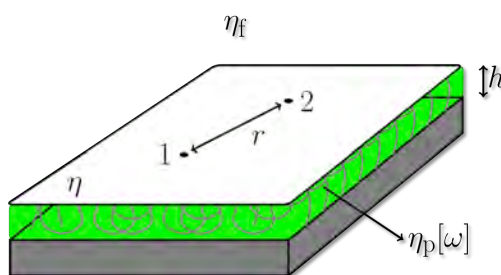


図1 生体膜の流体力学モデル

【結果と考察】

図2は二点間の変位の相関関数 $\langle \Delta x_1 \Delta x_2 \rangle_r$ を無次元化した $C_{xx}(r;t)$ を換算時間 t/τ に対してプロットしたものである。ここでは $\kappa_0 r = \sqrt{2\eta_0/(\eta h)}r$ に三種類の値を設定して計算した。図より二点間の距離が小さい場合に、相関関数は t/τ に比例するので拡散的な振る舞いを示す(実線)。しかし二点間の距離が大きくなるにつれて、 $t/\tau \leq 1$ の値付近で相関関数の増加が抑制される領域が現れることがわかった(点線)。これは二点間の距離が小さい場合には膜の粘性が支配的であるのに対して、その距離が大きくなると溶媒の粘弾性効果が顕著になることを示している。

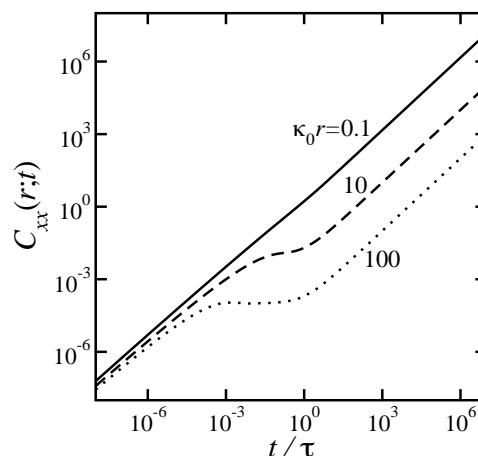


図2 変位の相関関数の時間依存性

【参考文献】

- [1] S. Komura, S. Ramachandran and K. Seki, EPL 97 (2012) 68007.
 [2] S. Komura, S. Ramachandran and K. Seki, Materials 5 (2012) 1923.

過冷却液体における局所密度の不均一性と動的不均一、基準振動

(東京大学物性研究所 A、モンペリエ第二大シャルルクーロン研 B)

芝 隼人、川崎 猛史

【はじめに】

過冷却液体において不均一拡散が起こる領域と起こらない領域の間のコントラストが現れる「動的不均一性」という性質が発見されて 20 年近く経つが、その起源はまだ分かっていない。現在その静的起源が議論されている。歴史的には密度揺らぎの不均一性がその起源として着目されているが、標準的なシミュレーションのモデル系では揺らぎそのものが微弱なため、系統的に議論されるには至っていなかった。

【結果と考察】

64,000 粒子の 2 次元 2 成分斥力粒子系について長時間のトラジェクトリを NVE 分子動力学計算により行い、同一配置、異なる初期速度のアンサンブルに対する平均を行うこと、密度場とダイナミクス不均一性の研究を行った。密度場の弱いゆらぎを強調して表示するために、過冷却状態の構造緩和時間に対応する時間幅の中で密度場の状態をフォローする「局所最小密度」という量を導入して、空孔拡散の時空不均一性を調べたところ、空孔の空間分布と不均一拡散の起こるところのオーバーラップが見られた。また、動的不均一の相関長が成長している一方で、密度場の相関長が温度の低下に伴い成長しないことが見出された。

上述のシミュレーションに用いた粒子の初期配置を用いて、Widmer-Cooper らの方法[1]に倣い、基準振動解析を行った。この方法は、初期配置のみから過冷却状態の初期のダイナミクスを記述する有力な方法と認知されている。動的不均一とのオーバーラップは見られ、長波長の相関は殆ど音波の長波長成分のみで記述されていることが分かった。従って、動的不均一の長波長部分をトリガーしている振動は大規模な長波長成分のみであることが判明したと言える[2]。

我々は、以前同様の系の動的不均一性において、音速で伝搬する大規模振動が特徴づける集団運動と、粒子の配置換えが起こる不均一拡散運動の時間スケールが大きく乖離していることを示した[3]。本結果は、空間的に不均一に、かつ疎らに存在する脆弱な領域同士の協調拡散を大規模振動が媒介し長波長の動的ゆらぎがもたらされる、という新しいピクチャーを提案するものであり、今後の検証してゆく必要がある。

【参考文献】

- (1) A. Widmer-Cooper, H. Perry, P. Harrowell, and D. Reichmann: *Nature Phys.* **4**, 711 (2008).
- (2) H. Shiba and T. Kawasaki: *J. Chem. Phys.* **138**, 184502 (2013).
- (3) H. Shiba, T. Kawasaki, and A. Onuki: *Phys. Rev. E* **86**, 041504 (2012).

分子シミュレーションによる高分子ブラシの2次元マイクロ相分離現象

JST-ERATO 高原ソフト界面プロ ○乗添祐樹、陣内浩司、高原淳

【はじめに】

近年、種類の異なる均一鎖（均一な組成の高分子鎖）や、あるいはブロック高分子などをグラフトした、高度かつ複雑な高分子ブラシが盛んに研究されている。また、コロイド表面に高分子をグラフトするなど、非平面状の表面を基板に用いることもある。こういった複雑なブラシの相挙動は、種類の異なる均一鎖をグラフトしたブラシであれば使用した高分子の比率、ブロック高分子であれば各構成ブロックの長さの割合、非平面基板であれば使用する基板の曲率など、それぞれの系に特有の様々な実験要素に大きく依存する。それでは、こうした実験要素に依存しない「全ての高分子ブラシに共通する普遍的性質とは何か？」という疑問に答えるため、本研究では、高分子ブラシの中でも最も単純で基本的な系、つまり平板上に均一にグラフトした単一種類の均一鎖、について分子モンテカルロ（MC）法により粗視化スケールで相挙動をシミュレーションする。

【結果と考察】

この単純なブラシの定性的な相挙動は、同種の高分子をグラフトせずに溶媒に溶かした場合、つまりはバルク高分子溶液の相挙動と対比させて論じることができる[下記 Ref. 1]。バルク高分子溶液では、横軸に平均密度、縦軸に温度を取った相図で、釣り鐘型の共存線が描けることが知られている。単成分単純粒子系の気液共存現象に似て、この共存線の内側の領域では、高分子は巨視的相分離（マクロ相分離）を起こし、一つの低密度ドメインと一つの高密度ドメインに分かれる。本研究では、このようなバルク溶液で相分離が起こる条件と全く同じ条件下において、高分子ブラシの相挙動について考察した。グラフトした高分子は溶液の場合と同様に熱力学的には相分離を好むはずであるが、分子の一端が基板に接合されているため、バルク溶液におけるようなマクロ相分離は起こりえない。この状況は、ジブロック高分子メルトがマイクロ相分離を示す状況と類似である。その結果、高分子ブラシでは、基板に平行な方向に局所的相分離（マイクロ相分離）を起こし、低密度ドメインと高密度ドメインとの間の界面自由エネルギーを最小化するため、ジブロック高分子メルトのマイクロ相分離に似た、多様な2次元マイクロ相分離構造が生じることが分かった（図1）。

この結果は、グラフトというトポロジ的拘束条件が、高分子の構造や基板の形状などに関わらず、高分子の局所相分離と多様なマイクロ構造とをもたらすことを示している。

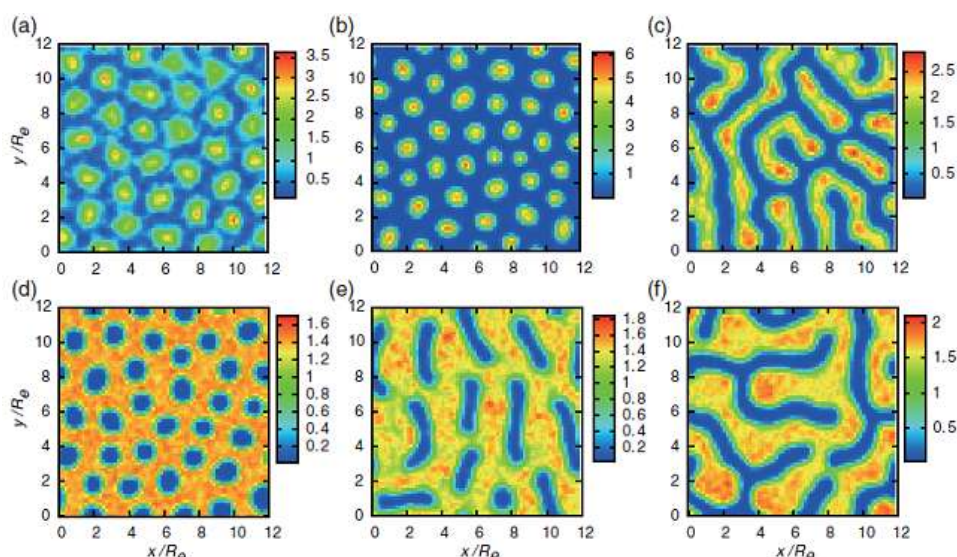


Fig. 1: Examples of the lateral domain patterns of the grafted homopolymers.

【参考文献】

- (1) Y. Norizoe, H. Jinnai, and A. Takahara, *Europhys. Lett.*, **101**, 16006 (2013)