

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25103006

研究課題名(和文)非平衡定常状態におけるソフトマターのゆらぎとレオロジー

研究課題名(英文)Fluctuation and Rheology of Soft Matter in Nonequilibrium Steady States

研究代表者

折原 宏(Orihara, Hiroshi)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：30177307

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 61,500,000円

研究成果の概要(和文):せん断流は、ソフトマターの空間構造を一変させるだけでなく、時間反転対称性を破ることによりゆらぎや応答の性質をも変化させる。本研究ではレオメーターと共焦点レーザー顕微鏡を組み合わせた装置を製作し、主にせん断流下でソフトマターの非平衡構造とゆらぎの研究を行った。液晶、コロイド、アクチン水溶液等のソフトマターにせん断を印加し、ゆらぎと応答を測定した結果、非平衡系に特有な現象が観測された。例えば、せん断流下の液晶およびコロイド粒子系では非平衡系に特有な非保存力が出現し、異常なゆらぎや応答が観測された。液晶に関しては、液晶のダイナミクスを記述するエリクセン-レスリー理論を用いて実験結果を考察した。

研究成果の概要(英文): Shear flow can change not only the structure of soft matter but also the nature of fluctuation and response by breaking the time-reversal symmetry. We constructed a system combining a rheometer and a confocal laser scanning microscope to mainly observe non-equilibrium structures and fluctuations under shear flow. We successfully observed anomalous fluctuation and response in nematic liquid crystal and colloidal systems, which are brought about by non-conservative forces characteristic to non-equilibrium systems. As for the liquid crystal, we analyzed the results in terms of the Ericksen-Leslie theory and furthermore derived a modified fluctuation-dissipation relation.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：ソフトマター物理 せん断流 ブラウン運動 液晶 高分子 非ニュートン流体 マイクロレオロジー

1. 研究開始当初の背景

光ピンセット等のメソスケール領域での測定法が発展したことによって、微小空間でゆらぎおよび応答関数の測定が可能となり、非平衡ゆらぎに関する理論の検証が相次いでなされるようになった。例えば、レーザーピンセットによりビーズをランダムに2点間でスイッチさせる系においては平衡系統計力学の金字塔である遥動散逸定理が破綻し、Harada-Sasa 等式が成立することが実証されている。本研究開始当初にはこのような非平衡定常ゆらぎに関する実験的研究が多くなされるようになっていた。

2. 研究の目的

本研究では、このような実験的研究の現状から一歩踏み出し、さらに非平衡定常ゆらぎの本質に迫るために、多自由度および連続系を測定対象とする。具体的には、コロイドの多粒子系に加えて、一様な流体ではあるが、異方性を持ち、棒状分子の配向方向が揺らぐ液晶(連続系)、さらにはアクチンを始めとする生体物質などのソフトマターをターゲットとする。ソフトマターは文字通り柔らかく、ゆらぎおよび外力に対する応答関数を測定するには格好の材料であるばかりでなく、メソスケールでの応答(ある場合にはレオロジー特性)を解明することは応用上も重要である。しかし、非平衡ソフトマターの測定には既存の装置で対応できないことが多い。そこで、本研究では、非平衡定常系におけるソフトマターのゆらぎおよび応答関数の測定手法を開発し、それを用いて非平衡定常ゆらぎの個別性と普遍性を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

ソフトマターの非平衡定常ゆらぎ、応答関数および構造を測定するために、せん断流下でステレオ蛍光顕微鏡観察および応力測定を同時に行なう装置と電場およびせん断流下で構造観察とレオロジー測定を同時に行なう装置を作製する。これらの装置を用いて、せん断流下におけるネマチック液晶の配向ゆらぎと微小交流電場を印加したときの応答関数を測定し、非平衡定常系における揺動散逸定理を調べる。また、コロイドの濃度およびせん断速度を変えながらせん断流下におけるブラウン運動を観測し、コロイドの濃度増大に伴う熱的ブラウン運動から非熱的ブラウン運動へのクロスオーバーの物理を明らかにする。さらに、高電場を印加した際に液晶中に発生する乱流状態におけるレオロジーを調べる。アクチン等の棒状高分子からなる水溶液のレオロジーについても構造との関係を解明する。

4. 研究成果

以下、非平衡状態におけるゆらぎと構造に関して本研究で得られた研究成果を示す。

(1) せん断流下におけるネマチック液晶の配向ゆらぎ

せん断流により時間反転対称性が破れた非平衡定常系は平衡系にはない特徴的なダイナミクスを示す。ネマチック液晶では電場に対して特異な応力応答が実験的に観測されていたが、今回その起源である非保存力をエリクセン-レスリー(EL)理論を基に検討した。せん断流を印加すると通常ディレクターは流動配向によりせん断面内で流れ方向と一定の角度をなして安定化する。このとき、せん断面内のゆらぎと面に垂直なゆらぎは独立であるが、静磁場を印加して平均の配向方向がせん断面からはずれるとこれらのゆらぎが相互に影響し合うようになり、非保存力が現れることがわかった。この非保存力が特異な応力応答の起源であることを明らかにした。さらに、線形安定性を調べ、図1に示すような印加磁場に対する相図を作成した。色の着いた部分が不安定領域である。また、ゆらぎの時間相関関数と応答関数を計算し、この系で成立する揺動散逸関係を導出した。

せん断流下のネマチック液晶に関しては次のような実験も行った。定常せん断流に加えて直流電場も印加し、さらに微小な交流電場を印加したときの応力の応答を観測した。定常せん断流下では液晶分子はせん断面内で流れ方向と一定の角度をなしているが、交流電場を印加すると分子の方向が変化し、それにより応力も変化する。図2に直流電場 E_0 を変えたときの応力応答の交流電場周波数依存性を示す。直流電場が小さいときはデバイ型であるが(図2(a))、大きくなるにつれて高周波側の実部の値がゼロから大きくなり、プラトーが現れている(図2(b))。さらに大きくなると、高周波側の実部は低周波側より大きくなり、これに伴い、虚部は反転している(図2(c), (d))。高周波側で応答が持続するのは希な現象である。本研究では液晶の基礎理論であるエリクセン・レスリー方程式からこの結果を再現できることを示した。この現象はオンサ

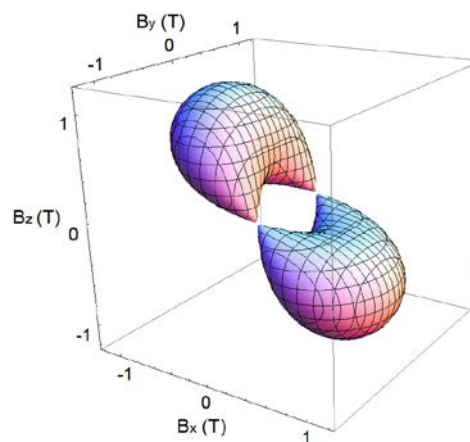


図1. 液晶 5CB の物性定数を用いて計算した磁場空間内の不安定領域。せん断流の速度勾配および流れの方向はそれぞれ z と x 方向。

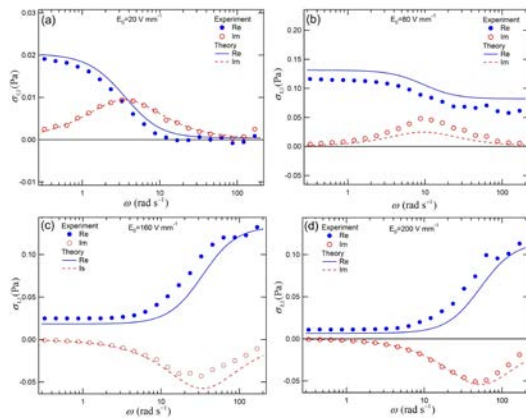


図 2. せん断速度 10 s^{-1} において異なる直流電場での応力応答の周波数依存性.

一ガーの相反関係とも関係していることを示すことができる。

(2) せん断流下におけるコロイド粒子のブラウン運動

コロイド粒子のブラウン運動もせん断流によって著しく変化する。我々はすでにニュートン流体（水）にせん断流を印加したときに、流れ方向の平均自乗変位に時間の3乗の項が付け加わること（異常拡散）を示している。今回、粒子の3次元座標を測定できるステレオ顕微鏡を用いて流れ方向（ x 軸）と速度勾配方向（ z 軸）の変位の相関を調べた。位置 \vec{r} 、 \vec{r} での流体の速度 $\vec{v}(\vec{r})$ に対して、 $C_{\alpha\beta}(t) = \langle (r_\alpha(t) - r_\alpha(0) - v_\alpha(\vec{r}(0))t) \times (r_\beta(2t) - r_\beta(t) - v_\beta(\vec{r}(0))t) \rangle$ を定義する。 $C_{\alpha\beta}(t)$ は r_α と r_β に相関がなければゼロになり、さらに時間反転対称性が成立すれば $C_{\alpha\beta}(-t) = C_{\beta\alpha}(t)$ となる。すなわち、時間反転対称性が成立すれば $C_{\alpha\beta}(t)$ は対称となる。図 3 に無せん断流下とせん断流下 (2 s^{-1}) の $C_{xz}(t)$ と $C_{zx}(t)$ を示す。無せん断下では両方ともゼロであるのに対し、せん断流下ではゼロでない値をとり、さらに両者は異なっている。これより、せん断流下では流れ方向と速度勾配方向の変位に相関が現れ、時間反転対称性が破れることが検証された。この結果は

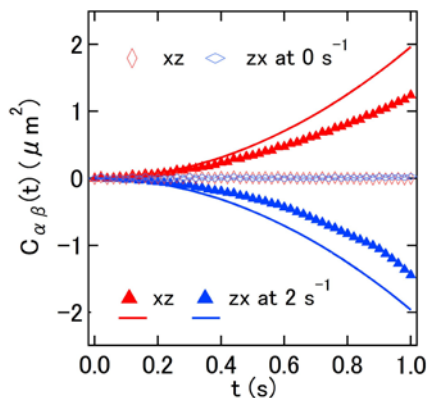


図 3. 相関関数の xz と zx 成分。実線は理論。

ランジュバン方程式からの計算結果と一致する。

せん断流下のキサンタン水溶液中の蛍光ビーズのブラウン運動についても調べた。キサンタン水溶液はシアニングを起こす典型的な流体であるので、ブラウン運動へのせん断の効果も期待される。図 4 に渦度方向における粒子の平均自乗変位 (MSD) のせん断速度依存性を示す。水のようなニュートン流体では渦度方向の MSD は静止状態と同じで変化しないが、キサンタン水溶液ではせん断速度とともに増大している。これはキサンタン分子間に水を介した相互作用があり、濃厚微粒子分散系で観察される非熱的ブラウン運動に相当する現象が起こっているものと考えられる。さらに、MSD のキサンタン濃度依存性も調べた。濃度を上げると MSD は一旦は減少するが、濃度が高くなると増大に転じている。この事実も非熱的ブラウン運動の存在を支持している。

(3) F-アクチン水溶液のシアバンディング

せん断流下において F-アクチン水溶液が低粘度と高粘度の 2 相に分離すること（シアバンディング）を我々は見出しているが、今回 F-アクチン濃度のバンド形成に及ぼす影響を調べた。図 5 にせん断速度とアクチン濃度の相図を示す。シアバンドは限られたせん断速度領域のみで出現し、さらにバンドが形成される臨界濃度（約 0.15 mg/ml ）が存在することが分かった。アクチンの平均の長さ $1 \mu\text{m}$ から簡単なモデルをもとにこの臨界濃度を再現することができた。さらに、各相におけるアクチンフィラメントの配向分布の測定を行なった。測定には蛍光標識したアクチンと無標識のアクチンを 1:225 になるように調製した水溶液を用いた。この試料を、下側のステージをガラス板で置き換えたコーンプレート型レオメーターにセットし、シアバンドが形成されるせん断速度 (0.32 1/s) を印加し、共焦点レーザー顕微鏡により観測した。観測画像から速度勾配方向の流速分布を求めた結果を図 6(a1) に示す。観測点におけるギャップは $92 \mu\text{m}$ である。下側に高せん断層、

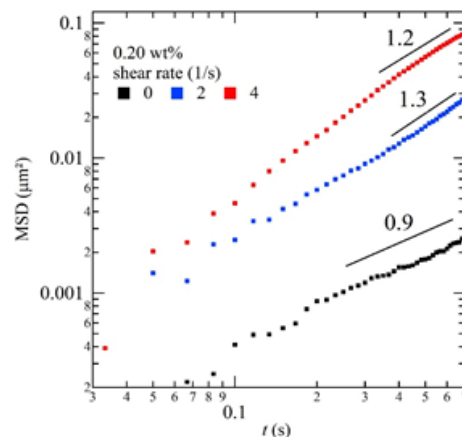


図 4. 渦度方向の MSD.

上側に低せん断層が形成されている。図には示されていないが、実際にはさらに上に高せん断層が存在する。低せん断層と高せん断層における3次元画像をそれぞれ(a2)と(a3)に示す。低せん断層では比較的等方的であるのに対し、高せん断層ではx軸方向(流れ方向)にアクチンフィラメントが配向しているのがわかる。ここでは画像の3次元空間相関関数から配向テンソル $q_{\alpha\beta} = \langle n_\alpha n_\beta \rangle - 1/3 \cdot \delta_{\alpha\beta}$ (\vec{n} :アクチンフィラメント方向の単位ベクトル)を以下のように求めた。3次元画像の空間相関関数を

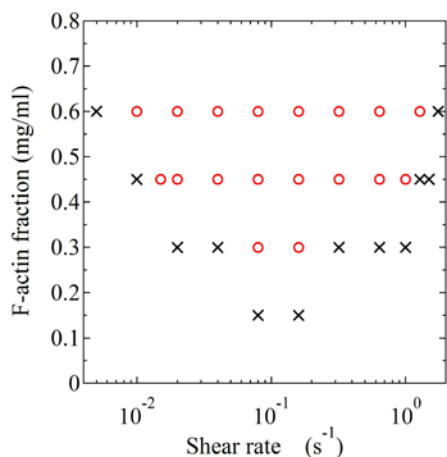


図5. せん断速度-アクチン濃度相図。○がシアバンドが観測されたところ。

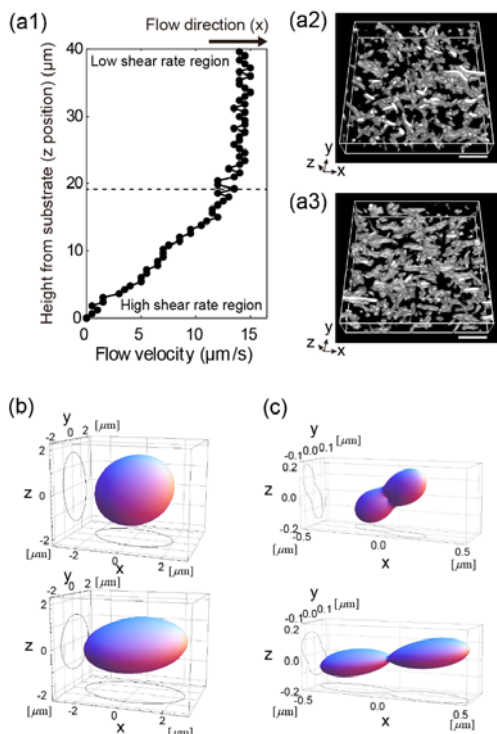


図6. (a1)速度分布. (a2)低せん断層と(a3)高せん断層の構造. (b)配向分布と(c)配向分布関数。

$$c(\vec{r}) = c_0 \exp\left(-\sum_{i,j=1}^3 c_{ij} x_i x_j / 2\right)$$

のようにガウス関数で近似すると、蛍光標識されたアクチンフィラメントが十分細く、濃度が十分低ければ、関係式 $\langle n_\alpha n_\beta \rangle = c_{\alpha\beta}^{-1} / \text{Tr}(c^{-1})$ を示すことができる。つまり、空間相関関数から配向テンソルを求めることができる。ただし、実際には深さ方向の分解能を考慮して、補正を

$$\text{行なう必要がある。図6(b)に } \sum_{i,j=1}^3 c_{ij} x_i x_j = 1$$

を満たす面を示す。低せん断層(上図)と比べ高せん断層(下図)では流れ方向に配向度が大きいことが分る。図6(c)は配向分布を示しているが、同様な異方性を見ることができる。棒状高分子に対する土井・エドワード理論によるとせん断応力は $\langle n_x n_x \rangle$ に比例する。今回、本実験によって初めて高せん断層と低せん断層でこの値が一致することを示すことができた。

(4) 液晶電気対流により誘起された負の粘性履歴曲線

ネマチック液晶に電圧を印加すると対流が発生するが、この状態におけるレオロジー測定が長屋らによって行われ、負の誘電率異方性(ダイレクターに平行方向より垂直方向の誘電率が小さい)を持つ液晶では電圧を上げていくとせん断応力が減少することが報告されていた。本研究では、高電圧側を測定したところせん断応力が負となることがわかった。また、応力ゼロの状態でもレオメータの平行平板間に挟んだネマチック液晶に電場を印加し、液晶電気対流を発生させると、円盤が自発的に回転する現象が見出され、この回転方向が外力により反転することも確認された。さらに、せん断応力制御によりせん断速度との関係を負の領域を含めて測定したところ、これらの量の間には強磁性体や強誘電体などで見られる履歴曲線が観測された(図7(a))。これより、この性質を *ferroviscosity*、この状態の液晶を *ferroviscous fluid* と命名した。また、せん断速度制御により測定を行なうと図7(b)のようなS字曲線が観測され、明らかに粘度が原点付近で負になっていることが分かった。さらに、電場を変えると履歴曲線やS字曲線が相似的に変化することから、次元解析的考察を行ない、応力とせん断速度を電場の自乗でスケールすると電場の異なるデータがすべて一つのユニバーサルな曲線に乗ることを示した(図7(c)と(d))。実験結果をエリクセン・レスリー方程式により解析したところ、応力は粘性と電場を起源とする2種類に分離できることが分り、負の粘性に寄与するのは後者であることが明らかになった。また、乱流状態におけるダイレクターの配向分布を考慮したモ

デルにより実験によって得られた履歴曲線を再現することができた (図 7(d)の実線)。

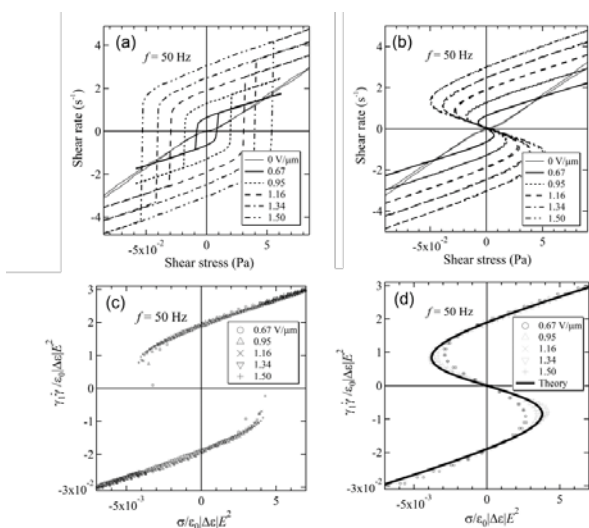


図 7. 異なる電場におけるせん断応力とせん断速度の関係. (a)応力制御, (b)せん断速度制御. (c)と(d)はそれぞれ(a)と(b)に対応するスケージング則.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① Yoshinori Takikawa, Muneharu Yasuta, Shuji Fujii, Hiroshi Orihara, Yoshimi Tanaka, and Katsuyoshi Nishinari
“Anomalous Diffusion of Particles Dispersed in Xanthan Solutions Subjected to Shear Flow”
Journal of Physical Society of Japan 87, 054005/1-4 (2018) (査読有) (DOI: 10.7566/JPSJ.87.054005)
- ② Hiroshi Orihara, Nobutaka Sakurai, Yuji Sasaki, and Tomoyuki Nagaya,
“Direct observation of coupling between orientation and flow fluctuations in a nematic liquid crystal at equilibrium”
Physical Review E 95, 042705/1-6 (2017). (査読有) (DOI: 10.1103/PhysRevE.95.042705)
- ③ Bernd Meyer, Cedrick Ansoorge and Toshiyuki Nakagaki,
“The Role of Noise in Self-organized Decision Making by the True Slime Mold Physarum polycephalum”
PLOS ONE 12, e0172933 (2017). (DOI: 10.1371/journal.pone.0172933)
- ④ Schenz Daniel, Yasuaki Shima, Shigeru Kuroda, Toshiyuki Nakagaki and Kei-ichi Ueda,
“A mathematical model for adaptive vein formation during exploratory migration of Physarum polycephalum: routing while scouting”
- ⑤ K. Sato, I. Kunita, Y. Takikawa, D. Takeuchi, Y. Tanaka, T. Nakagaki and H. Orihara,
“Direct observation of orientation distributions of actin filaments in a solution undergoing shear banding”
Soft Matter 13, 2708-2716 (2017). (査読有) (DOI: 10.1039/c6sm02832b)
- ⑥ Makoto Iima, Hiroshi Kori and Toshiyuki Nakagaki,
“Studies of the phase gradient at the boundary of the phase diffusion equation, motivated by peculiar wave patterns of rhythmic contraction in the amoeboid movement of Physarum polycephalum”
Journal of Physics D: Applied Physics 50, 154004/1-10 (2017). (査読有) (DOI: 10.1088/1361-6463/aa6269)
- ⑦ Yoriaki Nishioka, Fumiaki Kobayashi, Nobutaka Sakurai, Yuji Sasaki, and Hiroshi Orihara,
“Microscopic characterisation of self-assembled colloidal particles in electrohydrodynamic convection of a low-birefringence nematic liquid crystal”
Liquid Crystals 43(4), 427-435 (2016). (査読有) (DOI: 10.1080/02678292.2015.1117146)
- ⑧ Koutaro Nakagome, Katsuhiko Sato, Seine A. Shintani, Shin'ichi Ishiwata,
“Model simulation of the SPOC wave in a bundle of striated myofibrils”
Biophysics and Physicobiology 13, 217-226 (2016). (査読有) (DOI: 10.2142/biophysico.13.0_217)
- ⑨ Yuji Sasaki, V.S.R. Jampani, Chiharu Tanaka, Nobutaka Sakurai, Shin Sakane, Khoa V. Le, Fumito Araoka, and Hiroshi Orihara,
“Large-scale self-organization of reconfigurable topological defect networks in nematic liquid crystals”
Nature Communications 7, 13238 (2016). (査読有) (DOI: 10.1038/ncomms13238)
- ⑩ Takayuki Narumi, Yosuke Mikami, Tomoyuki Nagaya, Hiroataka Okabe, Kazuhiro Hara, and Yoshiki Hidaka,
“Relaxation with long-period oscillation in defect turbulence of planar nematic liquid crystals”
Physical Review E 94, 042701/1-6 (2016). (査読有) (DOI: 10.1103/PhysRevE.94.042701)
- ⑪ Shigeru Kuroda, Seiji Takagi, Toshiyuki Nakagaki and Tetsuo Ueda,
“Allometry in Physarum plasmodium during free locomotion: size versus shape, speed and rhythm”
Journal of Experimental Biology 218, 3729-3738 (2015). (査読有) (DOI: 10.1242/jeb.124354)

- ⑫ Yoshiki Hidaka, Megumi Hashiguchi, Noriko Oikawa, Shoichi Kai, “Lagrangian chaos and particle diffusion in electroconvection of planar nematic liquid crystals” Physical Review E 92, 032909/1-6 (2015). (査読有) (DOI: 10.1103/PhysRevE.92.032909)
- ⑬ Jaka Fajar Fatriansyah and Hiroshi Orihara, “Electric-field-induced flow-aligning state in a nematic liquid crystal” Physical Review E 91, 042508/1-7 (2015). (査読有) (DOI: 10.1103/PhysRevE.91.042508)
- ⑭ Yuji Sasaki, Hikaru Hoshikawa, Takafumi Seto, Fumiaki Kobayashi, V. S. R. Jampani, Stephan Herminghaus, Christian Bahr, and Hiroshi Orihara, “Direct visualization of spatiotemporal structure of self-assembled colloidal particles in electrohydrodynamic flow of a nematic liquid crystal” Langmuir 31, 3815-3819 (2015). (査読有) (DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00450)
- ⑮ Yuji Sasaki, Yoshinori Takikawa, V. S. R. Jampani, Hikaru Hoshikawa, Takafumi Seto, Christian Bahr, Stephan Herminghaus, Yoshiki Hidaka, and Hiroshi Orihara, “Colloidal caterpillars for cargo transportation” Soft Matter 10, 8813–8820 (2014). (査読有) (DOI: 10.1039/c4sm01354a)
- ⑯ Jaka Fajar Fatriansyah, Yuji Sasaki, and Hiroshi Orihara, “Nonequilibrium steady-state response of a nematic liquid crystal under simple shear flow and electric fields” Physical Review E 90, 032504/1-8 (2014). (査読有) (DOI: 10.1103/PhysRevE.90.032504)
- ⑰ Yoshinori Takikawa and Hiroshi Orihara, “Persistence of Brownian motion in shear flow” Physical Review E 88, 062111/1-5 (2013). (査読有) (DOI: 10.1103/PhysRevE.88.062111)

[学会発表] (計4件)

- ① Toshiyuki Nakagaki, “Transport network in living systems designed by current-reinforcement rule” Asia Pacific Consortium of Mathematics for Industry, Forum Math-for-Industry 2016, Agriculture as a metaphor for creativity in all human endeavors (Nov. 21-23, 2016), Brisbane, Australia.
- ② Katsuhiko Sato, “Left-right asymmetric cell intercalation drives directional collective cell movement in epithelial morphogenesis”

Current and Future Perspectives in Active Matter (Oct. 28-29, 2016), Tokyo, Japan.

- ③ Tomoyuki Nagaya, Yuki Satou, Yoshitomo Goto, Yoshiki Hidaka, and Hiroshi Orihara, “Negative electrorheological effect of MBBA in the presence of electro-convection” Nice Optics 2016 (Oct. 26-28, 2016), Nice, France.
- ④ Hiroshi Orihara, Nobutaka Sakurai, Yuji Sasaki, and Tomoyuki Nagaya, “Direct observation of the coupling between orientation and flow fluctuations at equilibrium” 26th International Liquid Crystal Conference (Jul. 31- Aug. 5, 2016), Kent, USA.

[図書] (計2件)

- ① “Brain evolution by design”, ‘Physical ethology of unicellular organism’ Shigeru Kuroda, Seiji Takagi, Tetsu Saigusa, and Toshiyuki Nakagaki, Springer-Verlag (2017), ISBN : 10: 4431564675.
- ② 「粘菌 偉大なる単細胞が世界を救う」中垣俊之 文春新書 (2014) , ISBN : 978-4166609840

[その他]

ホームページ等

<http://sfs-dynamics.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

折原 宏 (ORIHARA HIROSHI)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：30177307

(2) 研究分担者

長屋智之 (NAGAYA TOMOYUKI)
大分大学・理工学部・教授
研究者番号：00228058

中垣俊之 (NAKAGAKI TOSHIYUKI)
北海道大学・電子科学研究所・教授
研究者番号：70300887

佐藤勝彦 (SATO KATSUHIKO)
北海道大学・電子科学研究所・准教授
研究者番号：90513622

日高芳樹 (HIDAKA YOSHIKI)
九州大学・工学研究院・助教
研究者番号：70274511