

令和 6 年 5 月 7 日現在

機関番号：34304

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H01876

研究課題名（和文）非平衡なコロイド分散系における絡み合い効果の解明

研究課題名（英文）Effect of entanglement in non-equilibrium colloidal dispersion

研究代表者

岩下 靖孝（Iwashita, Yasutaka）

京都産業大学・理学部・准教授

研究者番号：50552494

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,100,000円

研究成果の概要（和文）：絡み合い形状のようなコロイド粒子の大きな異方性が、流動・変形・自己駆動といった力学的非平衡下において、粒子や粒子分散系の静的・動的な性質にどのように影響するのかを調べた。その結果、ずり流動場下の粒子分散系において、個々の粒子の挙動を高速カメラで直接的に観察できる顕微レオメータ系を構築し、形状に強く依存した粒子配向などの特徴的な挙動を見出すことができた。また、エネルギーを使って自ら運動する自己駆動粒子が、形状に依存した従来にない非平衡・非線形挙動を示すことを発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コロイド粒子間の相互作用において、粒子形状は非常に重要な役割を果たし得るが、球からかけ離れた大きな異方性の影響は十分に解明されていない。これを解明するには、粒子レベルの挙動と巨視的な挙動を結びつける必要があり、本課題の顕微レオメータでの研究は有用なものであると言える。また、自ら運動する自己駆動能を有する粒子系は、アクティブマターとして近年盛んに研究されている。本研究の成果は、大きな異方形状が質的に新規な粒子挙動を生み出すことを示している。よって、これらの成果は、流動特性などの物性制御、マイクロマシンへの応用、微生物などの能動個体の挙動の解明など、様々な基礎研究への貢献が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Particle shape can play a significant role in the interactions between colloidal particles; however, the effects of large anisotropy far from spheres have not been well clarified. For the clarification, it is necessary to relate the particle-level behavior and macroscopic behavior, and thus our research with a rheometer combined with a microscope should be very useful. In addition, the systems of self-propelled particles have been intensively studied as active matter in recent years. Our results show that large shape anisotropy introduce qualitatively novel behaviors of particles. These results are thus expected to contribute to a variety of research, including the control of rheological properties, application to micromachines, and elucidation of the behavior of active agents such as microorganisms.

研究分野：ソフトマター

キーワード：コロイド分散系 異方性粒子 アクティブマター 絡み合い レオロジー

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

凝縮系を構成する原子・分子・微粒子など（以下粒子）が近接すると、粒子形状が相対運動を強く拘束し、特有の相互作用を生じる。例えば絡み合いは分離を妨げる引力あるいは結合として働く。噛み合いは特定方向への相対変位を妨げ、歯車のような形状では並進と回転が結合する。

このような異方的形状による相対運動の拘束は、平衡状態には影響しない。しかし粒子間に熱揺動と相互作用ポテンシャル以外の力が作用する場合、上記のような形状効果はその力と結合し、系の状態に大きく影響しうる。即ち、（少なくとも局所的な）力学的非平衡を持つ凝縮系一般において、このような形状効果は大きな役割を果たすと考えられる。しかし現状ではこの効果（非平衡形状効果）はごく一部しか理解されていない：長く柔軟な分子の紐である高分子の溶液・融液では、絡み合い効果はよく研究されており、特徴的な力学応答（粘弾性）やエキゾチックな挙動も知られている。他方、固体粒子も比較的単純な形状で絡み合いや噛み合い相互作用を示すと考えられるが、熱運動が無視できる大きさ（ $\geq 0.1 \text{ mm}$ ）の粒子系である粉体系において幾つかの研究例がある程度で、熱揺動により平衡化され得る通常の凝縮系における研究例はほとんどない。

また流動・変形下の凝縮系、粉体系の他に、平衡状態への緩和過程、非熱的な能動運動をする粒子およびその集団系であり、粒子個々が非平衡開放系と見なせるアクティブマターなど、異なる非平衡性を持つ様々な系が存在する。この多様性も、非平衡形状効果の理解が進んでいない理由の一つと考えられる。

2. 研究の目的

本研究では上記の絡み合い形状のように、大きな異方的形状を系統的に設計したコロイド粒子を作成し、2つの異なる非平衡系における形状効果を実験により解明することを目指す。非平衡系としては、通常の熱運動する粒子分散系の流動・変形、および能動運動粒子の分散系（アクティブマター）を対象とする。前者は粒子運動自体は受動的で、系に外部からのエネルギーの流れがあるが、後者は各粒子自体が非平衡開放系と見なせ、大きく異なる非平衡性を持つ。そこで絡み合い等の形状効果の観点から研究し、その相互作用の共通点と相違を明らかにする。これを通じ、非平衡系一般における形状効果の普遍性と特異性に関する理解の端緒を得たい。

コロイド粒子はその大きさのため原子・分子と比べ設計の自由度が高く、モデル実験系として大きな利点を持つ。本研究ではフォトリソグラフィを用い、絡み合い等の大きな異方性を持つ形状を任意に設計する。形状によっては相互作用は多体的となり、相互作用の大きさも容易に非線形となると予想される。そのため、形状に依存した様々な、エキゾチックな挙動が期待できる。このように、身近であり凝縮系の非平衡挙動への影響も明らかであるにも関わらず、非平衡形状効果には大きな未知の可能性が残されており、新規な非平衡挙動の発現も期待できる。凝縮系の基礎的問題へのこのようなアプローチは、近年発展した微粒子の形状設計手法を積極的に利用することで初めて実現可能となる。

3. 研究の方法

i. 流動場下の異形状コロイド粒子分散系

顕微レオメータの構築：流動場下の微粒子の挙動や構造形成を直接的に観察するため、レオメータ(MCR 302 WESP, Anton Paar) の下部に蛍光顕微鏡系を構築した(図1)。励起光源として Solis 365C (ピーク波長約 365nm)、525C (ピーク波長約 525nm) (ともに Thorlabs) の2色を独立に備え、この2色に対応したフィルタを組み合わせることにより、励起波長~365 nm、蛍光波長~400-500 nm と、励起波長~520-540 nm、蛍光波長~545-685 nm の、2つの励起-蛍光波長帯が光学系において共有されている。つまり、この2色の光源による2色(以上)の蛍光の同時観察が可能である。観察用のカメラとして、HAS-UI C (DITECT) を用いている。131万画素(1280 x 1024)で200 fps、画像サイズを小さくすることで最大4000 fpsの動画を撮影できる。なお、感度は通常のカメラとあまり変わらないため、高速撮影のためには粒子の蛍光を強くする必要があ

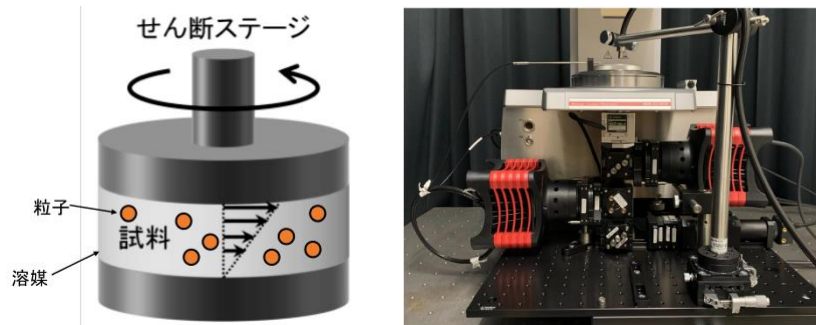


図1 実験系。左：流動場下の微粒子分散系の模式図。右：蛍光顕微レオメータ系。レオメータのステージにはガラス板を用い、下から試料を観察する。また、上の板もガラス板とし、可視域の白色光源を用いることで、透過光源による通常の光学顕微鏡観察も可能となっている。

試料の作成と観察：まず、フォトリソグラフィにおいて、露光エネルギーやフォトマスクと基板間の圧力といったパラメータの最適化、反射の抑制、パターンが乱れた部分の判別・除去といった工夫を行うことにより、SU-8 2002（エポキシ系フォトレジスト、日本化薬）からなる任意の2次元形状を持つ粒子を作成する手法を確立できた。具体的には当初予定していた棒状・S字形状・開いた楕円環形状に加え、x形状や3方向に絡み合いの腕を持つ粒子などのより複雑な粒子も作成できた。このとき、露光エネルギーを調整することで、粒子の硬さをある程度制御できることも分かった。なお、粒子の厚さは膜厚測定システム（F20e-KS-Box、フィルメトリクス）によってモニターしている。

次にSU-8に蛍光色素を添加することで、青・橙・緑の蛍光を発する粒子を作成することが出来た。なお、色素を加えると露光条件などが変化するため、作成パラメータをそれぞれに依じて最適化する必要がある。青はSolis 365C、橙・緑は525Cが励起光源である。本顕微鏡系において水中で観察したところ、これらの粒子の蛍光の明るさは橙>緑>青であった。また、フォトレジストSU-8 3005、3010（ともに日本化薬）でも同様の蛍光粒子を作成できることを確認した。これらのレジストを用いることで、より厚さの大きな粒子を作成できる。

更に、既存の研究例（C. Fernandez-Rico, *et al.*, *Adv. Mater.* **31**, 1807514 (2019).）を参考に、粒子と溶媒との屈折率と密度を一致させた分散系を実現した。これは粒子分散系の3次元蛍光観察において、粒子の沈殿を抑制し、かつ手前の粒子による光の散乱を避けるために必要である。これに加え、プロモエタノール水溶液により粒子と溶媒の密度を、プロモナフタレンと粒子の混合により屈折率をそれぞれ一致させた系も実現した。これらはそれぞれ光学顕微鏡観察、沈殿による粒子分布制御に利用できる。

また、ガラス基板上への柱状パターンの形成も行った。複数のフォトレジストを用い、様々な作成条件を検証した結果、SU-8 3010や3025で太さ4 μm 程度、高さ25 μm 程度の周期的な円柱パターンを形成することが出来た。

以上、任意の2次元形状の粒子を用いた、2波長帯での高速直接蛍光観察が可能な顕微レオメータ実験系を構築することが出来た。

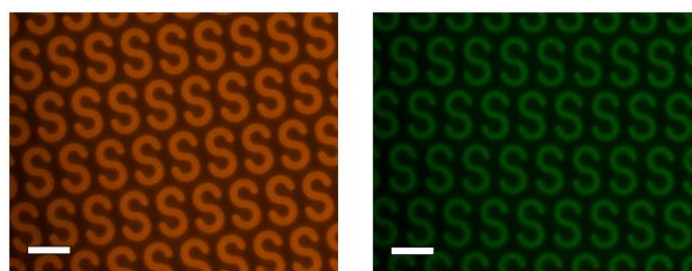


図2 蛍光観察したS字粒子。左はSU-8 2002にrhodamine Bを添加した、橙色蛍光の粒子。右はSU-8 2002にrhodamine 6Gを添加した、緑色蛍光の粒子。スケールバーは20 μm 。

ii. 異形状の自己駆動粒子系

フォトリソグラフィによって基板上に作成した異形状粒子に、真空蒸着により金属(クロム)の薄膜を付与することで、金属(クロム)と誘電体(SU-8)の複合粒子(金属-誘電体ヤナス粒子)を作成した。なお今回用いた粒子の厚さは $1.4\ \mu\text{m}$ であり、長さや幅は粒子によって異なる。この微粒子を界面活性剤 Pluronic F-127 (Merck) の $5\ \text{wt}\%$ 水溶液に分散させ、粒子表面を界面活性剤で被覆した。次に分散液を NaCl 水溶液で希釈することにより、最終的に NaCl $1.0\ \text{mM}$ 、Pluronic F-127 $\sim 0.5\ \text{wt}\%$ の粒子分散液として、実験に用いた。

この粒子分散液を透明電極(ITO 薄膜)の付いたガラス基板間に封入し、交流電場を印加する。基板表面はプラズマ処理の後、ヘキサデシルトリメトキシシラン(H1376、TCI)で疎水化した後に Pluronic F-127 で被覆している。スペーサとして直径 $6\ \text{mm}$ の穴を開けた、厚さ $100\ \mu\text{m}$ のシリコンゴムシートを用い、分散液封入後に周囲をエポキシ樹脂で封じた。透明電極にファンクションジェネレーター(FGX-2220、TEXIO)により、peak-to-peak 電圧 $V_p = 10\ \text{V}$ までの矩形波を印加した。これにより、金属-誘電体ヤナス粒子に ICEP (induced-charge electrophoresis, 誘導電荷電気泳動)による自己駆動運動を誘起する[S. Gangwal *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**(5), 058302 (2008)]。なお、こちらの運動の観察は光学顕微鏡(IX73, エビデント)で行った。

4. 研究成果

i. 流動場下の異形状コロイド粒子分散系

作成したC字、S字、棒といった様々な異形状粒子を水に分散させ、これらが沈殿した擬二次元分散系にずり流動場をかけたところ、形状に依存した特有の流動状態や構造形成が現れることを見出した。

まず、図1左のような平行平板間の回転によるずり流動場下において、回転中心に粒子が集まる様子が確認された(図3左)。この挙動は、直径 $100\ \mu\text{m}$ 程度のガラス球でも確認されている。これは、エネルギー散逸を最小化するために、粒子分散系の粘度に勾配が生じたものと考えられる。アインシュタインの粘度式で知られるように、粒子が多いほど分散系の粘度は大きくなる。よって、ずり速度が大きい(中心から遠い)場所では粒子の体積分率を下げ、ずり速度が小さい(中心に近い)場所では体積分率が上がることで、試料全体として散逸が低減する。

また、特に形状に大きな異方性(縦横の長さの違い)があるような粒子は、流れに垂直な方向と平行な方向の2方向に配向する傾向があることが分かった(図3中、右)。棒状粒子では右方向、C字粒子では上方向にずり流動が生じているが、何れも上下・左右の2方向に配向する粒子が見られる。これは底面に沈殿した際の抵抗低減(=散逸低減)と流動中の抵抗低減の2つの効果によるものと考えられる。底面に沈殿した際は、流動場と並行になることで流動する流体に対する断面積を減らすことが出来る。また、ずり流動場は高さ方向に速度場の勾配があるため、流動中は粒子の長軸を流れ場と垂直にし、長軸周りで回転することで厚さ方向の速度場の勾配に合わせることが出来る。実際、太い円筒粒子が沈殿した場合、地面に落ちた空き缶が風で転がるように、長軸を流動場と垂直にして底面を転がる様子が観察されている。このように、沈殿後の静的な、沈殿前の動的な状態における散逸低減のために、2つの異なる配向状態が現れるものと考えられる。

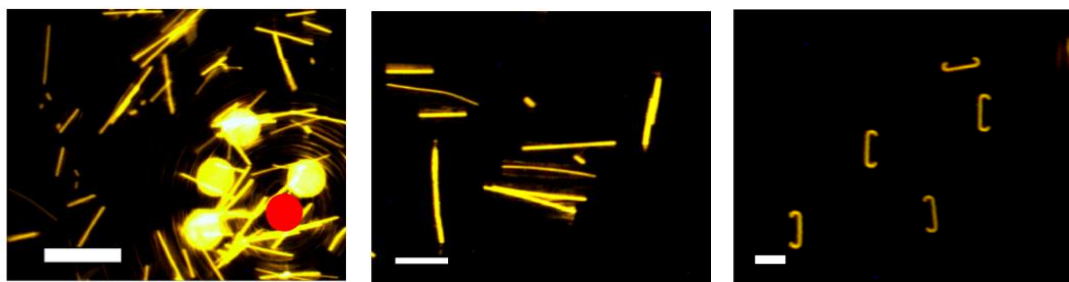


図3 ずり流動場下の沈殿微粒子の様子。左：回転中心(赤丸)付近に微粒子が集まる様子。スケールバーは $200\ \mu\text{m}$ 。中：棒状粒子の配向。流動場の向きは右方向、 $\dot{\gamma} = 40\ \text{s}^{-1}$ 。スケールバーは $100\ \mu\text{m}$ 。右：C字粒子の配向。流動場の向きは上方向、 $\dot{\gamma} = 40\ \text{s}^{-1}$ 。スケールバーは $40\ \mu\text{m}$ 。

このような沈殿粒子擬2次元系の流動状態や構造形成は、当初の計画にはない、新たに見出したテーマである。

次に、S字、楕円環形状の粒子の分散系にずり流動場を印加したところ、絡み合い構造が3次元的に形成される様子を観察することができた。底面に付着したS字粒子に次々とS字粒子が引っかかり、流れと平行な方向に絡み合い構造が成長する。最終的には数十粒子からなる絡み合い構造が形成された。このとき、楕円環形状の粒子同士では絡み合うことは出来ないが、S字粒子と混合することで、S字-楕円環-S字の絡み合い構造が形成された。更に、複数の粒子が同箇所引っかかり、分岐構造が形成される様子も捉えることができた。このように、流動場中における絡み合い構造の形成過程とその特徴を直接的に捉えることに成功した。

ii. 異形状の自己駆動粒子系

大きな異方性（縦横比）を持つ棒状微粒子に電場を印加すると、電場が小さいときには底面上に横たわった状態で運動し（horizontal mode）、電場が大きくなると立ち上がって運動する（vertical mode）、運動モードの転移が見られる（図4a）。これは電場が大きくなると、重力による沈殿の効果を超えて電場への金属（及び誘電体）の平行配向の効果を上回るためであり、即ち重力による位置エネルギーと金属-電場間の（静電）エネルギーの競合によって運動モードの不連続な転移が生じたと理解できる。また、この転移の際に速さも不連続に変化するが（図4b）、電圧増加時と減少時では運動モード転移の電圧に大きな差があり、即ちヒステリシスがある。このヒステリシスは粒子の長さに依存するが、この原因は不明である。

この粒子が horizontal mode で運動しているとき、小さな障害物にぶつくと、自らの推進力によって障害物にトラップされてしまう自己捕捉現象が生じることが分かった（図4c）。更に、トラップされた状態で自励振動を示すことが分かった。自励振動も電圧に対する依存性がある。自励振動に関しても様々な要因が考えられるが、現時点では不明である。

また、マッチ棒のように片側が太い棒状粒子、楕円板形状の粒子の運動についても調べた。その結果、前者は horizontal mode において、太い側が速くなるカイラル運動を示す一方、vertical mode では棒状粒子と同様に前方（誘電体面側）へ運動した。後者は電場の増加に伴い、まず短軸を底面に垂直にするように立ち上がって運動し、次に長軸を垂直に立ち上がって運動する、2段階の運動転移を示した。これも重力と電場によるエネルギーの競合と考えることが出来る。

以上、大きな異形状をもつ自己駆動粒子が、形状に強く依存した特徴的な運動を示すことを見出した。

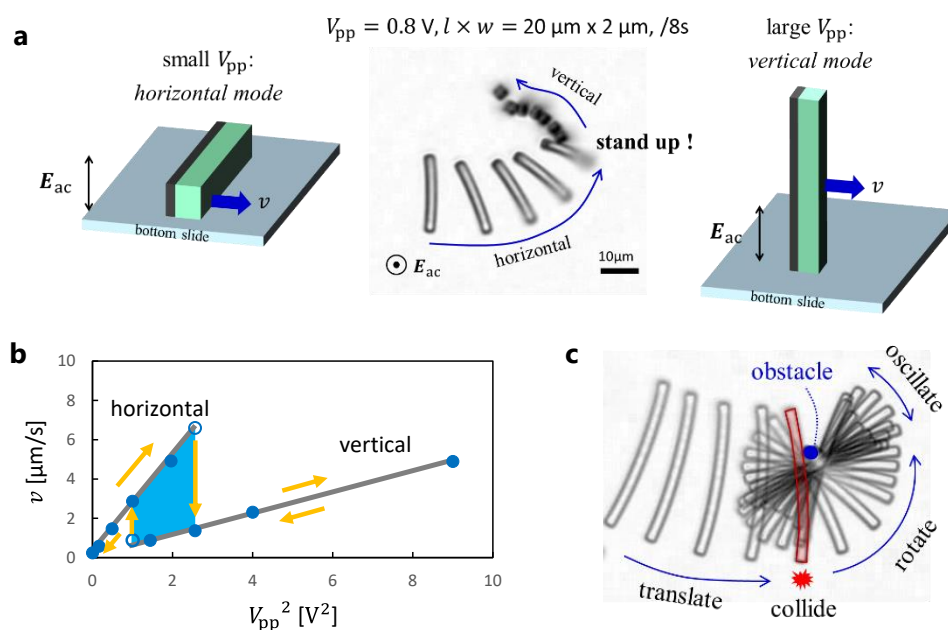


図4 異形状粒子の自己駆動運動。a：棒状粒子の運動モード転移の様子。光学顕微鏡像（中）と粒子の模式図（右、左）。b：棒状粒子の速さと電圧。c：棒状粒子が小障害物へトラップされる様子。粒子の長さは40 μm 、幅は2 μm 。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. Iwashita
2. 発表標題 Unique motion of self-propelled rod by induced charge electrophoresis
3. 学会等名 4th meeting on theoretical studies of nonequilibrium phenomena in dissipative- driven systems (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Y. Iwashita and Y. Kimura
2. 発表標題 Self-entrapment and non-equilibrium motion of self-propelled rod
3. 学会等名 The 7th International Soft Matter Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 貞松知里, 橋本明伸, 齋藤圭太, 小林史明, 岩下靖孝, 木村康之
2. 発表標題 電場駆動ヤヌス粒子の構造形成
3. 学会等名 日本物理学会 2024年春季大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 橋本明伸, 齋藤圭太, 小林史明, 岩下靖孝, 木村康之
2. 発表標題 電場駆動ヤヌス粒子の集団運動
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 河野龍之介, 齊藤圭太, 小林史明、岩下靖孝、木村康之
2. 発表標題 高分子水溶液中でのアクティブコロイドの運動
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 岩下 靖孝、佐藤 大華
2. 発表標題 交流電場下における棒状ヤヌス粒子の自己駆動運動
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Iwashita Laboratory, Researchページ https://sites.google.com/view/y-iwa/research

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------