

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24244063

研究課題名(和文)非平衡クロス効果による分子マニピュレーションの原理と実験

研究課題名(英文)Experiments on molecular manipulation using nonequilibrium cross effects

研究代表者

佐野 雅己 (Sano, Masaki)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40150263

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,800,000円

研究成果の概要(和文)：熱拡散強制レーリー散乱装置を構築し、3成分系における熱拡散現象の計測が可能であることを明らかにした。非平衡クロス効果の典型例であるキラル液晶のレーマン効果の再現に成功するとともに、液滴内部の配向構造を初めて決定し、回転速度の液滴サイズ依存性からそのメカニズムに対する解釈を与えた。また、非平衡熱力学における様々のクロス効果を用いて、自己駆動コロイドを作成することに成功し、そのメカニズムと運動について議論した。

研究成果の概要(英文)：We constructed Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering System and applied it to thermophoresis phenomena of a ternary component system. We have succeeded in reproducing Lehman effect of cholesteric liquid crystals which is a typical example of nonequilibrium cross effects, and elucidated internal molecular alignment structure of liquid crystal droplets. Mechanism of Lehman effect is discussed based on angular speed of rotating droplets as a function of their radius. Furthermore, we constructed several new types of self-propelled particles by using nonequilibrium cross effects.

研究分野：ソフトマター実験

キーワード：非平衡クロス効果 ソーレ効果 レーマン効果 自己駆動粒子 集団運動

1. 研究開始当初の背景

非平衡クロス効果は、線形非平衡熱力学の教科書にも現れる基本的な現象であるが、その定量的で精度の良い測定や具体的な応用などはあまり進んでいなかった。特にカイラル液晶が温度勾配下で回転する現象であるレーマン効果は、実験的に殆ど再現されておらず、分子の配向構造や回転の定量的な測定などの例がほぼ存在しなかった。また、温度勾配と濃度輸送のクロス効果である Thermophoresis についても、コロイドと高分子、水溶液の3成分系で我々が発見した興味深い現象は、非平衡枯渇効果としてメカニズムが解明されたものの、さらなる定量的な測定や他の分子系への展開が期待される状況にあった。自己駆動粒子に関しては、化学反応を用いたものが主流であったが、様々なクロス効果を利用すればさらに良い自己駆動系が構築できる可能性があり、大きな研究の余地が残された状況であった。

2. 研究の目的

本研究では、非平衡熱力学の基本的効果である非平衡クロス効果を用いて、ナノメートルからセンチメートルの空間スケールの輸送を制御し、液晶や高分子、DNA、RNAなどの生体高分子などの分子の濃縮、分離、輸送などを行う分子マニピュレーション手法の確立を目指す。そのため、局所的な熱力学変数の勾配である温度勾配、化学ポテンシャル勾配、濃度勾配、電位勾配などを微小空間に作り出し、異なった力の間の結合効果による輸送メカニズムの理解を目指す。具体的には、最近発見された、温度勾配と濃度勾配の効果から生じる非自明な分子の濃縮・分離効果を解明するとともに、カイラルな分子に温度勾配や他の分子の化学ポテンシャル勾配を加えた際に起こる分子の並進および回転運動などの観測と理論、さらにはクロス効果を用いた自己駆動コロイドの構築とその運動メカニズムの解明などに関する研究を展開する。

3. 研究の方法

ソーレ効果と Diffusiophoresis による分子の集積メカニズムの解明
ソーレ効果と Diffusiophoresis による分子の濃縮・分離現象のメカニズムとして我々は、コロイド界面の流体力学効果を考えてきたが、小さな分子の場合にもこの妥当性を検証するためには、まず線形非平衡熱力学の輸送の式の各項を定量化し、パラメータ依存性やスケールリングも含めて定量的結果を理論と比較する必要がある。これまで我々の実験では、主として定常状態分布の情報のみから輸送係数の高分子濃度依存性や粒子サイズ依存性を測定し、理論との比較を行ってきたが、今後はダイナミクスを含めて測定し、時間情報を利用したより分解能が高い測定手法を導入する必要がある。そのため、TDFRS 測

定装置を構築し、温度場の周期構造を形成し、それをオンオフすることにより輸送係数の測定を行う。微粒子やDNAの実効的熱泳動係数が添加した高分子濃度にどう依存するかを明らかにする。

温度勾配によるカイラル液晶の回転効果の解明

液晶のキラリティーと温度勾配が結合することで生み出される回転速度がレーマン効果である。コレステリック液晶の液滴を形成し、様々な境界条件と温度勾配の下で回転速度を測定することで、カイラルな液晶のドロレットが温度勾配の下で回転する現象(レーマン効果)が分子のミクロの対称性によるものか、あるいはマクロな構造によるものかなど、未解決の問題にアプローチする。

様々なクロス効果を用いた自己駆動コロイドの構築

Thermophoresis や Induced Charge Electroosmosis(ICEO)、さらには Diffusiophoresis やカイラル液晶と場の勾配の結合など、様々なクロス効果を用いて自己駆動コロイドを構築し、それらのメカニズムや性質を明らかにする。

4. 研究成果

本研究計画を開始するまでは、3成分系のソーレ係数の測定は、定常状態における溶質やコロイドの定常空間分布の測定から求めていたが、TDFRS (Thermo Diffusion Forced Rayleigh Scattering)の技術を用い、さらにそれを構築することで、滞留の影響などを排除した微小な温度場の空間変調を作り出し、それにより形成される動的応答の測定から、温度場、高分子場、コロイドの密度の3つの空間変化のダイナミクスが時間分離されて測定可能であることを確認した。高分子(PEG)に関しては、ある範囲で濃度によらずほぼ一定の熱拡散係数を得たが、コロイド粒子の実効的な熱拡散係数に関しては、PEGの濃度依存性が予想と異なった振る舞いを呈したため、さらに詳しく実験を行う必要がある。

カイラル液晶が温度勾配下で回転運動するレーマン効果について、その実験と理解に一定の進歩が得られた。レーマン効果は、レーマンの発見以降、再現が難しく、これまでほとんど研究がなされていなかったが、最近、我々の研究も含めて、世界で3グループが再現に成功し、その定量的な理解が進んだ。その中でも我々は、基盤の配向がプラナー、ホモトロピックの両方の場合について実験し、さらに液晶分子の方向秩序を測定する手法である Fluorescence confocal polarizing microscopy (FCPM)法を用いることで、液滴中の分子の配向構造を初めて決定することに成功した。回転速度の測定と併せて、現象論的なモデルと比較することで、回転のメカニズムに関して新たな説明を与えることに

成功した。

様々なクロス効果を用いた自己駆動コロイドの構築に関しては、複数の有用な成果が得られた。具体的には、Thermophoresisを用いた現象として、Janus 粒子にレーザーを照射することで粒子の周りに局所的な温度勾配を形成し、今ではSelf-Thermophoresisと呼ばれるようになった現象を発見し、その理論的な根拠も示した。また、電解質溶液中のJanus 粒子のAC 電場中の効果である Induced Charge Electroosmosis(ICEO)を用いた自己駆動コロイドでは、従来とは異なる垂直電場のセルを用いることで、2次元面内で自ら向きを持って運動する粒子系を構築することに成功した。また、印可電圧の周波数を変えることで、粒子間の相互作用を制御することに成功し、斥力と引力の切り替えや、数珠つなぎ状態になった粒子鎖の運動や振動などの多彩な現象を実現した。さらに、従来の実験系では、粒子が基盤に付着して長時間の実験ができないという困難があったが、粒子のコーティングに工夫をすることで、基盤に接着せず、極めて長時間運動を続ける Janus 粒子系の作成に成功した。Janus 粒子の集団運動に関しては、低い周波数では、粒子間の流体相互作用により互いに向きをそらす効果があり、mesoscopic turbulence と呼ばれる乱れた状態が起こりやすいことを実験とシミュレーションにより明らかにした。一方、高い周波数では、粒子の向きが揃う傾向があり、比較的広い範囲で方向秩序が生じる現象を観測した。後者の秩序状態がセルの形状や大きさによらずに長距離秩序を形成するかどうかは、理論的にも興味ある問題であり、今後の課題としてさらに研究する意義があると考えられる。

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)(すべて査読有)

John J. Molina, Kotaro Otomura, Hayato Shiba, Hideki Kobayashi, Masaki Sano, and Ryoichi Yamamoto, Rheological evaluation of colloidal dispersions using the smoothed profile method: formulation and applications, *Journal of Fluid Mechanics* 792, 590-619 (2016), DOI:10.1017/jfm.2016.78.

Takao Ohta, Mitsusuke Tarama and Masaki Sano, Simple model of cell crawling, *Physica D*, 10074 (2015), DOI:10.1016/j.physd.2015.10.007.

Daiki Nishiguchi and Masaki Sano, Mesoscopic turbulence and local order

in Janus particles self-propelling under an ac electric field, *Physical Review E* 92, 052309/1-11 (2015), DOI: 10.1103/PhysRevE.92.052309.

Shoichi Toyabe, Masaki Sano, Nonequilibrium Fluctuations in Biological Strands, Machines, and Cells, *Journal of the Physical Society of Japan* 84, 102001/1-17 (2015), DOI: 10.7566/JPSJ.84.102001.

Hiroyuki Ebata and Masaki Sano, Swimming droplets driven by a surface wave, *Scientific Reports* 5, 8546/1-7 (2015), DOI: 10.1038/srep08546.

Takaki Yamamoto, Masafumi Kuroda, and Masaki Sano, Three-dimensional analysis of thermo-mechanically rotating cholesteric liquid crystal droplets under a temperature gradient, *EPL* 109, 46001/1-6 (2015), DOI: 10.1209/0295-5075/109/46001.

Takao ohta, Interfacial Instability and Pattern Formation, *Forma*, 30, S59-S61, (2015), DOI:10.5047/forma.2015.s008.

Hiroto Shoji and Takao Ohta Computer simulations of three-dimensional Turing patterns in the Lengyel-Epstein model, *Phys. Rev. E* 91, 032913 (2015), DOI: 10.1103/PhysRevE.91.032913.

Hirofumi Wada, Living filaments all over the surface, *JPSJ News Comments*, 12 12 (2015), <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJNC.12.12>.

Hirokazu Tanimoto and Masaki Sano, A simple force-motion relation for migrating cells revealed by multipole analysis of traction stress, *Biophysical Journal* 106, 16-25 (2014), DOI: 10.1016/j.bpj.2013.10.041.

T. Ohta, S. Yamanaka, Traveling bands in self-propelled soft particles, *The European Physical Journal Special Topics*, 223, 1279-1291 (2014), DOI: 10.1140/epjst/e2014-02191-1.

M. Tarama, Y. Itino, A.M. Menzel, T. Ohta, Individual and collective dynamics of self-propelled soft particles, *The European Physical Journal Special Topics*, 223, pp

121-139 (2014), DOI:
10.1140/epjst/e2014-02088-y.

Takahiro Sakaue, Kyohei Shitara, and Takao Ohta, Dynamics and electrorheology of sheared immiscible fluid mixtures, Phys. Rev. E 89, 052301 (2014), DOI:
10.1103/PhysRevE.89.052301.

Sadato Yamanaka and Takao Ohta, Formation and collision of traveling bands in interacting deformable self-propelled particles, Phys. Rev. E 89, 012918 (2014), DOI:
10.1103/PhysRevE.89.012918.

Andreas M. Menzel, Takao Ohta, and Hartmut Löwen, Active crystals and their stability, Phys. Rev. E 89, 022301 (2014), DOI:
10.1103/PhysRevE.89.022301.

Hiroyuki Ebata and Masaki Sano, Bifurcation from stable holes to replicating holes in vibrated dense suspensions, Physical Review E 88, 053007/1-8 (2013), DOI:
10.1103/PhysRevE.88.053007.

Hirofumi Wada, Daisuke Nakane and Hsuan-Yi Chen, Bidirectional bacterial gliding motility powered by the collective transport of cell surface proteins, Physical Review Letters, 111, 248102 (2013), DOI:
10.1103/PhysRevLett.111.248102.

[学会発表](計12件)

M. Sano, Thermophoresis, Self-Propulsion, and Collective Behavior of Janus Particles, The 12th International Meeting on Thermodiffusion, Madrid, Spain 2016/5/31.

M. Sano, Experiments on Janus Particles using Thermodynamic Cross Effects, IASBS-ICTP School on Active Matter and Chemotaxis, Zanjan, Iran, May 15-18, 2016.

M. Sano, Active colloids: hydrodynamic and electrostatic interactions, Beijing Computational Science Research Center Spring School on Active Matter, Beijing, China, 2015/5/9.

M. Sano, Different phases and patterns

in biological active nematic systems, the Conference on Physics of Active Matter, Suzhou, China 2015/5/12.

M. Sano, Interaction and Collective Dynamics of Self-Propelled Particles, Nonequilibrium Collective Dynamics: Bridging the Gap between Hard and Soft Materials (NECD15), Potsdam, Germany, 2015/10/5.

M. Sano, Hong-Ren Jiang, and Daiki Nishiguchi, Collective Dynamics of Active Particles Driven by a Surface Slip Flow, 7th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, IWAMSN 2014 (Nov. 2-6, 2014), Ha Long, Vietnam.

M. Sano, From Non-Equilibrium Physics to Active Matter, The 20th International Conference on DNA Computing and Molecular Programming (Sep. 22-26, 2014), Kyoto, Japan

M. Sano, From Brownian to Driven and Active Dynamics of Colloids: Energetics and Fluctuations, IAS Program on Frontiers of Soft Matter Physics: from Nonequilibrium Dynamics to Active Matter (Jan. 2-29, 2014), Hong Kong, China

M. Sano, Thermal Non-equilibrium Transport in Colloids and Liquid Crystals, Lorentz Center Workshop: Hot Nanostructures (Oct. 21-25, 2013), Leiden, Netherland.

M. Sano, Research on Non-equilibrium Systems Aims at Protolife, International Workshop "From Soft Matter to Protocell" (Sep. 18-20, 2013), Sendai, Japan.

M. Sano, Self-Organizing Dynamics of Active Colloids, Diffusion Fundamentals V: Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment, and Application (Aug. 26-28, 2013), Leipzig, Germany.

M. Sano, Collective Dynamics of Active Colloids, Gordon Research Conference (Bio-Soft Matter: Dynamical and Structural Complexity) (Aug. 18-23, 2013), Colby-Sawyer, NH, USA.

〔図書〕(計3件)

西口大貴, 佐野雅己

「自己駆動粒子の集団運動 ～群れから始まる非平衡統計力学～」,
数理科学, サイエンス社, 631, pp.39-44
(2016).

佐野雅己,

現象のモデル化と数理モデルの普遍性,
数理科学, サイエンス社, 631, pp.1-4
(2016).

太田隆夫

界面ダイナミクスの数理(改訂版)
pp.1-98, 日本評論社(2015).

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐野 雅己 (SANO, Masaki)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号: 4 0 1 5 0 2 6 3

(2) 研究分担者

太田 隆夫 (Ohta, Takao)

東京大学・学系研究科・客員共同研究員

研究者番号: 5 0 1 2 7 9 9 0

和田 浩史 (WADA, Hirofumi)

立命館大学・理工学部・准教授

研究者番号: 5 0 4 5 6 7 5 3