

C-1 大きな粒子の拡散と溶媒の分布関数

九大理^A 稲吉裕子^A, 吉森明^A, 秋山良^A

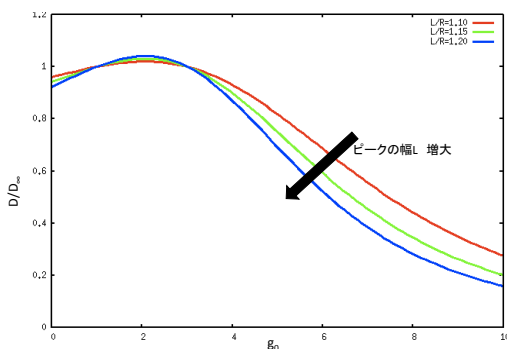
拡散に対する疎水性の効果を明らかにする。水溶液中で溶質の半径を大きくして行くと、次第に溶質表面に水分子が存在しづらくなるということが分かっている。このような疎水性が溶質の拡散係数 D にどのような変化を与えるかを計算した。溶質の半径 R を無限大にした極限から摂動展開することで、溶媒分子の動径分布関数 $g(r)$ を使って D を表した。

まず $g(r)$ の形を簡略化したモデルについて D を計算し、 $g(r)$ の形とそれに対する D の値の変化の関係を調べた。ピークの幅 L を一定にしてピークの高さ g_0 を変化させた。ピークの高さが増加すると D は減少し、 $g_0 = 1$ のときの D は $g_0 = 7$ のときの D の約 2 倍になることが分かった。(右図参照)

さらに、溶質・溶媒がともに剛体球として計算した $g(r)$ を使って D を調べた。溶質と溶媒の

半径比は 10 倍で、 D は $0.38D_\infty$ から $0.67D_\infty$ と求まった。ここで、 D_∞ は $g(r) = 1$ のときの拡散係数を示す。

溶媒が水分子のときは疎水性によって $g_0 = 1$ 、溶媒が剛体球のとき $g_0 = 7$ であることが分かっている。これらの結果より、疎水性効果によって D が 2 倍程度変化することが分かった。



C-2 リオトロピックラメラ相の局所構造

九大院理^A 山本直樹^A, 市川正敏^A, 木村康之^A

複雑流体中のコロイド粒子のブラウン運動は、複雑流体の内部構造の影響を受けることが期待される。本研究では、両親媒性分子が形成する2分子膜が積層したラメラ構造を用い、その膜間に直径50nmのコロイド粒子を分散させ、その運動からラメラ構造の局所的力学物性（マイクロレオロジー）に関する知見を得ることを目指した（図1）。具体的には、コロイド粒子のブラウン運動観察による受動的方法と、レーザーピンセットを用いた直接操作による能動的方法の双方により構造及び力学物性に関する知見を得た。能動的測定からは、ニュートン流体的な領域の他に、粒子速度を遅くすると、局所粘性が増加する非ニュートン流体的な領域が存在することがわかった（図2）。

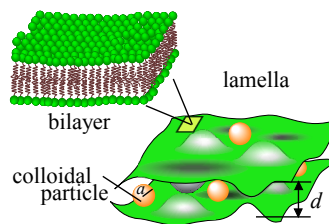


図1：2分子膜とラメラ構造

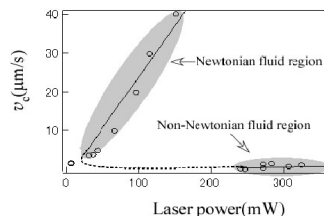


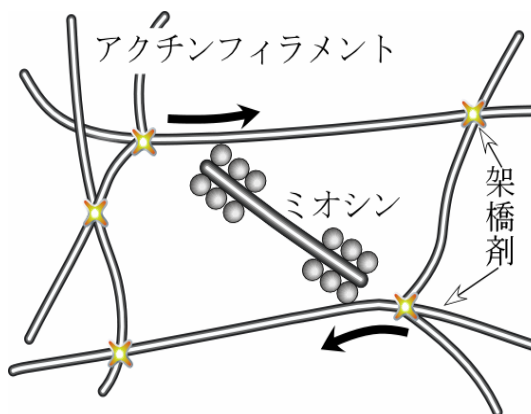
図2：臨界速度 v_c のレーザーパワー（トラップ力）依存性

C-3 細胞骨格の非平衡揺らぎ

九大理^A, 九大理 (SSP)^B 木下英^A, 豊田聖啓^A, 山本直樹^A, 坂本隼人^A, 水野大介^B, 木村康之^A

細胞骨格とは、繊維状蛋白質重合体によって形成された細胞の骨組みのことである。この細胞骨格がモーター蛋白質との相互作用により生み出す力が非平衡状態を作り出し、様々な生命活動の源となっている。本研究では、細胞骨格の主要な構成要素であるアクチンの架橋ネットワークと、モーター蛋白質であるミオシン凝集体からなる簡単な *in vitro* モデル（非平衡ゲル）を作製し、細胞骨格内部における非平衡状態を再現させた。作製したゲル中に分散させたコロイド粒子の顕微鏡観察を行いその軌跡を追跡することで（ビデオマイクロレオロジー）、ゲル内部における非平衡揺らぎを定量化した。当日は、平衡状態にある純粋なアクチンゲルと力生

成をしている非平衡ゲルの両者でビデオマイクロレオロジーを行った結果を比較・報告する。



C-4 DNAの電子移動についての理論的研究

九大院理^A 姫野 貴紀^A, 吉森 明^A

DNAの電子移動反応は、基礎的な電子移動の問題、遺伝子の損傷、ナノデバイスなど幅広い分野に関連しており、様々な分野で注目されている。

DNA中の電子移動速度については多くの実験がなされており、我々は高田氏らが行った実験を理論的に説明することを試みた。使用したDNAの配列は $NI - (A/T)_n - (G/C)$ である。ただし、NIはnaphthalimideであり、A,T,G,Cは4つの塩基を表す。我々が用いたモデルでは系のハミルトニアンは

$$H \equiv H^{(el)} + H^{(i)} + H^{(b)}$$

で与えられる。ただし、 $H^{(el)}$ は電子に関するハミルトニアン、 $H^{(b)}$ は溶媒に関するハミルトニアン、 $H^{(i)}$ は溶媒や核との相互作用に関するハミルトニアンである。以前では、 $H^{(el)}$ の非対角 V_{mn} が摂動項としてとらえられていたが、今回は $H^{(el)}$ を対角化して、 $H^{(i)}$ を摂動項とみなすことにする。

この式からマスター方程式

$$P_k(t) \equiv \sum_{k'} K_{kk'} P_{k'}(t) + (\delta_{0k} - \delta_{Nk}) K_r P_N(t)$$

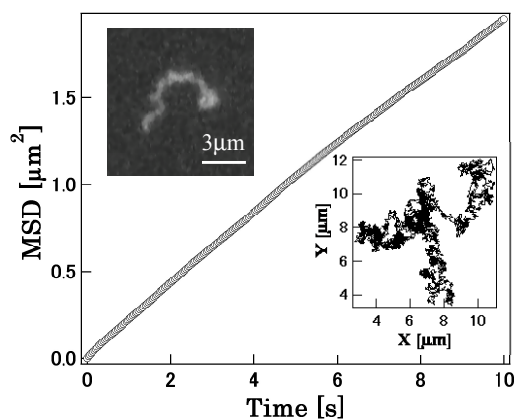
が導出されるが、この方程式は電子の状態を各塩基ごとに見るのではなく、全体の状態としてとらえるという特徴を持つ。つまり電子の波動関数が塩基に局在している場合だけでなく、複数個の塩基にまたがって存在している場合も取り扱えるということである。

このモデルでは、電荷再結合を考慮しない場合、実験を再現することはできなかった。そこで電荷再結合速度を詳しく調べることにした。電荷再結合速度は、 A/T の数を増やすと減少するという性質が明らかになった。当日では V_{mn} と再配向エネルギー λ_{mn} への依存性について議論する。

C-5 空間的拘束下でのDNA1分子の形態とダイナミクス

九大院理^A 植村仁^A, 市川正敏^A, 木村康之^A

マイクロ流路などの微小空間に拘束された高分子の挙動は基礎、応用の両面から関心もたれている。2次元系での高分子の挙動は理論的、実験的研究が行われてきたが、3次元から2次元へとクロスオーバーする領域での高分子の物性研究は十分には行われていない。本研究では、1本鎖を直接観察可能なDNAを用いて擬似2次元系での高分子鎖の形態およびダイナミクスを直接観測し、理論モデルとの比較を行った。間隔を制御した2枚のガラス板の間にDNA溶液を挟み、蛍光顕微鏡を用いて1分子の運動を観察した。取得した画像から高分子鎖の広がりや重心位置を解析した。その重心位置の時間変化から平均2乗変位(MSD)を求めた(右図)。また、画像の輝度分布から重心周りのセグメント分布も求めた。結果の詳細および考察については当日報告する。

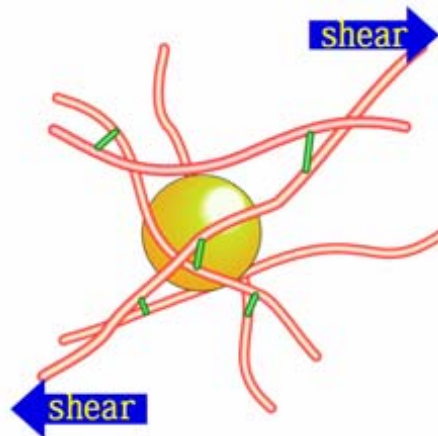


図：MSDの時間変化
左上：蛍光画像
右下：重心位置の軌跡

C-6 応力の存在下におけるマイクロレオロジー

九大院理^A 坂本隼人^A, 水野大介^A, 木村康之^A

生物細胞の形状や力学的な安定性は、アクチンに代表される細胞骨格によって維持されている。外部からの力学刺激に対して細胞(骨格)は生理学的に応答するが、そのメカニズムを理解するには、まず応力の存在下における細胞骨格の微視的な力学応答を調べる必要がある。本研究では平行平板セル中にアクチンゲルを封入し、その上面をピエゾ駆動させることで試料にずり応力を加えつつ、内部に分散させたコロイド粒子の運動を顕微鏡観察する「マイクロレオロジー」を行った。尚、サンプルにずり変形を加えた際にアクチンの絡み合いがほどける [reptation] が起こる可能性があったため、アクチンネットワークを架橋し弾性的な構造を作ることによって reptation を抑えようと試みた。当日は、応力下での粘弾性がどのように変化したかを発表する。



C-7 準希薄系における高分子の形態とダイナミクス

九大理^A, 九大院理^B 高崎広太^A, 植村仁^B, 市川正敏^B, 木村康之^B

鎖状高分子である DNA は、希薄溶液中ではランダムコイル状態をとり、濃度が増加するにつれて周囲の DNA と絡み合った状態になっていく。このため、その運動は希薄系とは異なるものになる。本研究では DNA1 分子の実時間直接観察を行い、準希薄系におけるダイナミクスに関する情報を得た。

実験では蛍光染色した少量の DNA を多量の無染色 DNA と混合することで、1 分子の運動を観察出来るようにした。図 1 は蛍光顕微鏡を用いて観察した DNA 画像の一例である。得られた画像から形態及び並進拡散の濃度依存性を調べた。図 2 に異なる濃度における平均 2 乗変位 (MSD) の時間変化を示す。

結果の詳細及び考察については当日報告する。

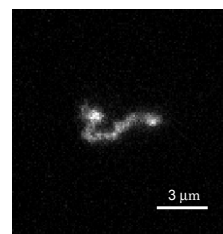


図 1 : 蛍光画像

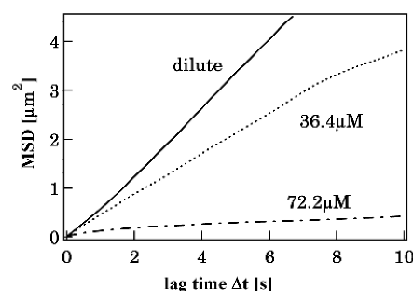


図 2 : 平均 2 乗変位 (MSD) の時間変化

C-8 イオン液体のガラス状態におけるNMR測定

九大院理^A, 九大理^B 坂口啓志^A, 黒山晃司^B, 吉野貴保子^B, 町田光男^A

イオン液体は、強い長距離のクーロン相互作用が存在するにもかかわらず、室温で安定した液体状態をとるという興味深い材料である。しかしながら、その低融点や結晶化しにくい性質の起源については、未だ多くの研究の余地がある。イオン液体は対となるアニオンとカチオンの組み合わせによって物性が大きく異なるため、それらの運動性を調べることはイオン液体の特徴的な物性を理解する上で重要である。本研究では、代表的なイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim]PF₆) の過冷却状態やガラス状態における分子運動を NMR で調べることを目的とする。図は ³¹P のスピン-格子緩和時間 T_1 の温度依存性を示したものである。¹H 核や ¹³C 核については、当日発表する。

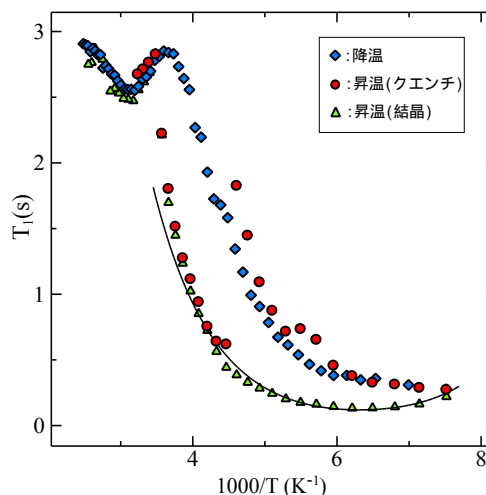


図 ³¹P のスピン-格子緩和時間 T_1 の温度依存性

C-10 液晶-コロイド混合系の構造形成

九州大学大学院理学府^A 元永大介^A, 市川正敏^A, 木村康之^A

ネマチック液晶に高分子を混合した系は複雑な相図を示す。ここで、ネマチック液晶と高分子の一樣液晶相を急冷すると、高分子の液滴が液晶配向場の中に生成し、その配向歪みによってダイポール型の液滴欠陥対が発生する。この液滴欠陥対が双極子-双極子相互作用類似の力を及ぼしあうことで様々な凝集構造をとる。本発表では、一定の濃度下で、構造、成長の様子が急冷幅に応じてどう変化するかを発表する予定である。図1(a)は室温(21度)までの急冷を、図1(b)は0度付近までの急冷をした際の凝集構造である。

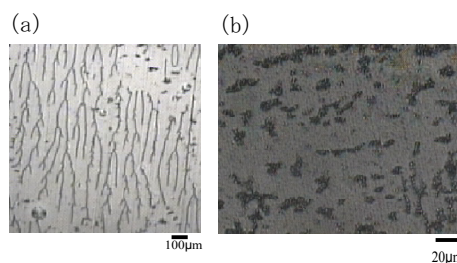


図1. 水平配向処理したセル中での凝集構造体の例。(a)は室温(21度)までの、(b)は0度付近までの急冷である。

C-11 液晶中のコロイド粒子間相互作用～粒径依存性～

九大院理^A, 産総研^B, JST^C 木下隆裕^A, 市川正敏^A, 福田順一^{B,C}, 木村康之^A

ネマチック液晶中に数 μm 程度のコロイド粒子を分散させると、その粒子間には液晶の配向ひずみを介した長距離かつ異方的な力が働く。本研究では、光ピンセットを用いて粒径の異なる粒子間 (粒径比 1:0.8) に働く力を直接的に測定した。その結果、粒子間力の大きさが、その配置にも依存して大きく変化することが明らかとなった。この結果を理論的に理解するために、液晶の弾性理論を用いた Simulation を行ったところ、実験とよく一致した結果が得られた。(図1参照)

詳細については当日発表する。

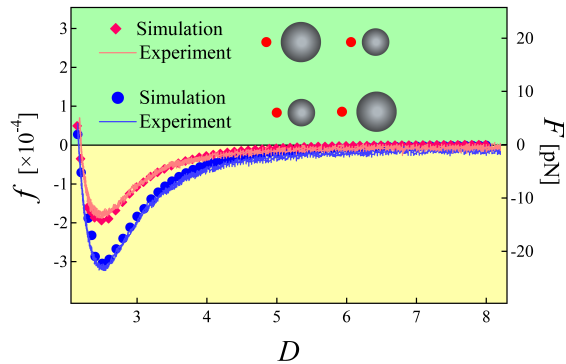


図1 粒径の異なる粒子の粒子間力

D : 粒子半径で規格化した粒子間距離
 f : Simulation, F : 実験

C-12 コロイド結晶の融解過程の観察

九大理^A, 九大院理^B 沖佑馬^A, 植村仁^B, 市川正敏^B, 木村康之^B

ミクロンサイズのコロイド粒子分散系では、粒子濃度により、液体、結晶、ガラスなどの凝縮状態を示すことが知られている。これらを用いて原子スケールでは見ることができなかったさまざまな現象の詳細を明らかにする研究が行われてきた。たとえば、原子スケールで起きる現象と同等のものを、長いタイムスケールで実験し、可視化することができる。

本研究では、集光したレーザーによって強い熱勾配を作り出す。そして、その熱勾配にしたがってシリカ粒子が凝集されることを利用して、シリカ粒子の結晶を人工的に生成した。次にレーザーを切ることによって、結晶は融解する。このようにして起こるコロイド結晶の融解過程を観察した。

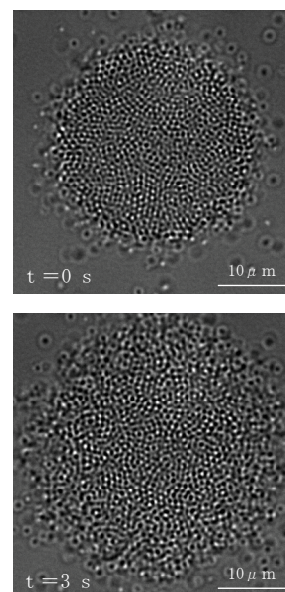


図. コロイド凝集体の融解過程の時間変化

C-13 液晶中のコロイド粒子間相互作用 ~ 温度依存性

九大理^A, 九大院理^B 近藤昇^A, 木下隆裕^B, 山本直樹^B, 市川正敏^B, 木村康之^B

ネマチック液晶中にコロイド粒子が存在すると、粒子周辺にはその表面アンカリングに起因した液晶配向の歪みが生じる。このとき、粒子自身が欠陥となり、さらに、近傍に対となる欠陥を新たに生み出すことで安定化し、粒子 - 欠陥対を形成する。このような粒子間には、歪みによって生じた弾性エネルギーを最小にしようとする力が働く。

本研究では、dipole型粒子 - 点欠陥対が多数存在する系を用いて、その粒子間力を光ピンセットにより直接測定した。(右図)得られた結果を弾性理論によるシミュレーションと比較した結果も併せて示す。

当日は、粒子間力の温度依存性についても報告する。

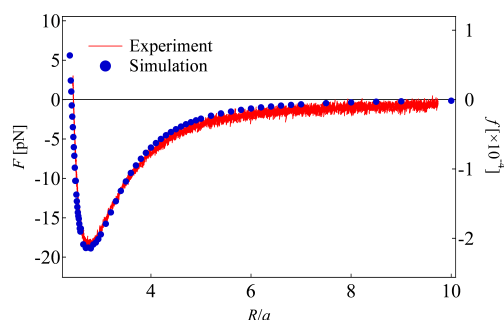


図 粒子間力の粒子間距離依存性。負は引力を示し、正は斥力を示す。(直径 $5 \mu\text{m}$)

(a : 粒子半径, F : 実験, f : Simulation)

C-14 溶媒中の高分子鎖の振る舞い

九州大学・理^A 下村 健二^A, 御手洗 菜美子^A, 中西 秀^A

高分子の溶融体中やモノマーの引力と斥力が釣り合う θ 溶媒中の高分子はランダムウォークで記述され、いわゆる理想鎖として振る舞うと長く信じられてきた。実際、そのような場合、高分子鎖の広がりを表す慣性半径 R_g は重合度 N に対して $R_g^2 \sim N$ となることが実験的にも理論的にも確かめられており、ランダムウォークのモデルに一致している。

ところが最近、溶融体や θ 溶媒中の高分子であっても高分子鎖に沿ったボンド・ボンド相関 $P(s)$ が、鎖のつながりの為に $P(s) \sim s^{-3/2}$ のようにべき的に減衰することが見出された [1]。これは高分子鎖に沿って長距離の相関が存在することを示しており、ボンド間に相関のない理想鎖の振る舞いとは明らかに異なる。この事は一分子構造因子 $S(q)$ にも現れるはずで、実際、溶融体中では $S(q)$ が理想鎖の構造因子である Debye 散乱関数からの食い違いがシミュレーションにより明らかになっている [2]。

本研究では θ 溶媒中における高分子鎖の振る舞いを調べる為に、bond fluctuation model を用いたモンテカルロシミュレーションを行った。その結果、構造因子は溶融体中のものと同様に中間波数領域において $S(q) \sim Aq^{-2} + Bq^{-3}$ となることが分かり (A, B は定数)、また、長さ $s (< N)$ の部分鎖の末端間距離 $R(s)$ の分布において s の小さなところで理想鎖のガウス分布からの食い違いが見られた。

本発表では θ 溶媒中の高分子鎖と理想鎖の部分鎖の振る舞いの違いについて、その末端間距離の分布、および鎖長依存性を中心に発表する予定である。

[1]D. Shivanyants *et al*, *Macromolecules*, **41**, 1475-1485 (2008)

[2]P.Beckrich *et al*, *Macromolecules*, **40**, 3805-3814 (2007)

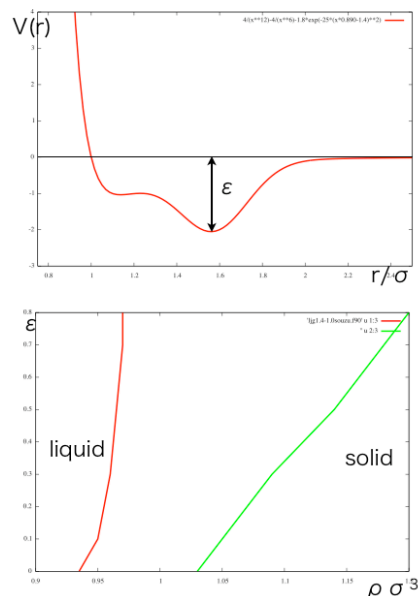
C-15 密度汎関数法による固液相転移の研究

九大院理^A 平井安由美^A, 吉森明^A, 小田垣孝^A

[目的] ガラス転移の研究に用いられている Lennard-Jones-Gauss(LJG) ポテンシャル (右上図) 系で結晶化が起こらない原因を明らかにする。LJG ポテンシャルは極小を2つ持っており、ガラス転移の研究に用いられている。計算機シミュレーションでは2つ目の極小の深さを大きくしていくと結晶化が起こらない。

[手法] 密度汎関数法 (DFT) を用いた熱力学的摂動論により転移密度の計算を行った。系の参照系を剛体球 (HS) 系とし、HS 系でよい結果を出す DFT を適用した。固液両相のヘルムホルツの自由エネルギーを密度をパラメータとしてプロットし、共通接線を引くことによって転移密度を求めた。ここで結晶は fcc とした。

[結果] を大きくしていくと固液の転移密度の差が大きくなり、結晶化しない原因であることが分かった (右下図)。このことには fcc の第三近接粒子が重要な役割を果たしていることが分かった。



C-16 単成分液体のガラス化と結晶化

九大院理^A, University of Stuttgart^B 水口朋子^A, 小田垣孝^A, Michael Engel^B

粒子間の相互作用がレナード・ジョーンズ・ガウス (LJG) ポテンシャルで表される、1成分単純系の2次元における性質を分子動力学シミュレーションで調べ、ガラス状態が実現されることを明らかにした。今回は、ガラス転移点の冷却速度依存性と液体のフラジリティー、および急冷によって作成したアモルファスの結晶化時間を調べたので、その結果を報告する。まず異なる冷却速度を用いて十分低温におけるガラスを形成し、温度を上昇させつつエネルギーの温度依存性を求めた。その傾きが変化する点から、 T_g の依存性を求めたところ、 T_g は の増加関数であるという、実験と矛盾のない結果を得た。さらに、エネルギーと温度の関係からエントロピーを計算し、過剰エントロピー (液体のエントロピーと結晶のエントロピーの差) を得た。その温度依存性から、用いている LJG 系は大きなフラジリティーを持つことが明らかになった。次に、目的の温度まで急冷した系で、温度一定のシミュレーションを行い、結晶化時間を調べた。LJG 系では、結晶化に長い時間がかかるため、ガラス形成物質の結晶化過程を詳しく調べることができる。粒子配置に5角形や3角形などの特徴的なタイル構造が現われることに着目し、それら構造の数が時間変化していく様子と回折像 $S(q)$ から、結晶化時間を決定した。その結果、金属ガラスの実験で得られているような温度と結晶化時間の関係を得た。

C-17 1成分単純系のポリアモルフィズム

九大院理^A 光明丈浩^A, 小田垣孝^A, 松井淳^A, 水口朋子^A

ポリアモルフィズムとは示強変数を変えた時に、二つの異なるアモルファス状態間を遷移することである。例えば水は単純な分子構造にも関わらず摂氏4度で密度が最大になる。その奇妙な性質は氷のアモルファス相のポリアモルフィズムに由来していると考えられており、ポリアモルフィズムに関する研究が現在盛んに行われている [1]。

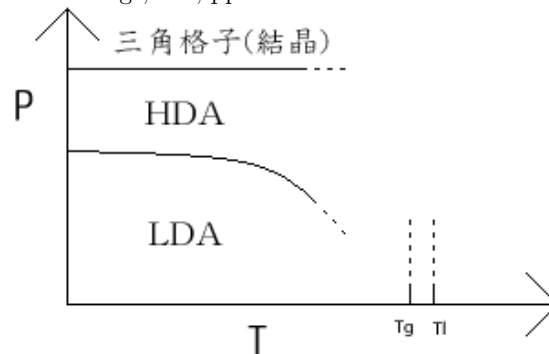
Lennard-Jones-Gaussian(LJG)ポテンシャル $V = \epsilon_0 \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 - \epsilon \exp \left(-\frac{(r - r_G)^2}{2\sigma^2} \right) \right)$ で相互作用する1成分系は急速な冷却により長時間安定なガラス状態を実現できることが以前の研究で示された [2]。今回、この系に対して1成分等方系におけるポリアモルフィズムについての研究を行った。

急冷して作成したガラス状態を、温度一定に保って圧力を加えていくと、密度に跳びが見られ、その前後でガラス状態を保持していることが確認できた。その低密度アモルファス

(LDA)-高密度アモルファス (HDA) 転移の温度依存性を調べた。

[1] H.E. Stanley, P. Kumar, L. Xu, Z. Yan, M.G. Mazza, S.V. Buldyrev, S.-H. Chen, and F. Mallamace, Physica A, 386(2007), pp. 729-743.

[2] T.Mizuguchi, T.Odagaki, M.Umezaki, T.Koumyou and J.Matsui, AIP Conference Proceedings, 982, pp. 234-237



C-18 自由エネルギーランドスケープ上のダイナミクスとガラス転移

九大院理^A 浴本亨^A, 小田垣孝^A

ガラス転移では、ガラス転移温度近傍で比熱が急激に変化する熱力学的特徴と、緩和過程が分離する動的特徴が観測されている。現在、自由エネルギーランドスケープ (FEL) 描像に基づいて、熱力学的・動的特徴を統一的に理解できる枠組みを構築する研究が盛んに行われている。本研究の目的は、動的特徴をFEL描像に基づいて理解する事である。

我々は、代表点の軌跡に注目した1次元FEL断面上のダイナミクスを解析した。代表点のダイナミクスとして、FELを駆動力とするランジュバン方程式を仮定する。1次元FEL断面は、ベイスン間の遷移確率がベキ分布に従うようにFELの高さを分布させた、規則格子上のガウシアン集合とした。FELの高さの符号によって、ベイスンにトラップされる過程に注目したトラップモデル、バリアーを乗り越える過程に注目したバリアーモデルを考慮した。

ランジュバン方程式を数値的に解き、トラップ、バリアーモデルの一般化感受率を求めた。その結果、ガラス転移温度近傍で一般化感受率に速い緩和・遅い緩和のピークを得た。遅い緩和は温度に強く依存する。

C-19 ガラス形成過程におけるエントロピーと比熱の振舞い

九大理^A, 九大院理^B 古賀沙絵子^A, 小田垣孝^B

ガラス形成過程における比熱とエントロピーの振舞い

非平衡系において、比熱の温度依存性の異常をはじめとするガラス転移現象を統一的に理解する理論的枠組みとして自由エネルギーランドスケープ描像が提案され、それに基づいたガラス転移現象の熱力学的性質の理解が進められている。実際のガラス転移は、温度が低下するにつれて系がランドスケープの1つのベイスンに捕らえられ観測時間の範囲内でベイスンから抜け出すことができず、緩和できないため起こる現象であると考えられている。ガラス形成物質を高温から冷却していく場合、冷却速度が遅いほど、すなわち観測時間を長くともほど、低い温度まで系がベイスン間を移動することができるため、ガラス転移を表す比熱の急激な変化は低温側にシフトしていく。したがって、ガラス転移温度の冷却速度依存性は冷却速度が無大の極限であるクエンチド系の比熱から、冷却速度が0の極限であるアニールド系の比熱の間で変化する。

本稿では、自由エネルギーランドスケープ描像において、ガラス形成物質の比熱とエントロピーが冷却速度とどのような関係にあるかを説明する。自由エネルギーランドスケープは、温度が低下するとより急峻になると考えられることから、ベイスンの底のエネルギーの温度依存性を考慮した。ベイスンの底のエネルギーが温度と共に大きくなる場合は、変化しない場合と比較してガラス転移点付近での比熱の異常が顕著に現れている。これは実験で得られたものと定性的な特徴で一致する傾向にあり、自由エネルギーランドスケープ描像に基づいてガラス形成物質の転移現象の熱力学的性質を理解できることが示唆された。

C-20 ポリ乳酸の融解・結晶化挙動の低分子量試料を用いての解析

福岡大学理学部^A 江良和樹^A, 安庭宗久^A

筆者らは、分子量約9万のポリ乳酸 (PLA) の融液からの等温結晶化を行い、偏光顕微鏡観察により球晶成長速度 (G) の結晶化温度 (T_c) 依存性が113を境にして不連続に変化することを報告した。しかし、高分子量試料では、分子鎖の絡み合いが生じ、結晶成長に不利に作用する。本研究では低分子量で光学純度の高い(100%)試料を用いて、結晶化挙動と等温結晶化試料の融解挙動の解析を行った。偏光顕微鏡観察から G を求めた。高分子量試料に対して低分子量試料の G の T_c 依存性は101付近を境に変化し、高分子量の場合より低くなった。図1に示すように球晶の形態やサイズもこの温度付近を境にして変化した。次に、等温結晶化時における DSC 結晶化曲線を種々の T_c について求めた。ピーク結晶化時間においても T_c 依存性が101付近で不連続に変化した。また、 T_c で等温結晶化した試料の融解曲線から求めた融解熱の T_c 依存性は109付近で最大

値を示した。この温度域で結晶化がスムーズに進行し、結晶化度が高くなるためと考えられる。

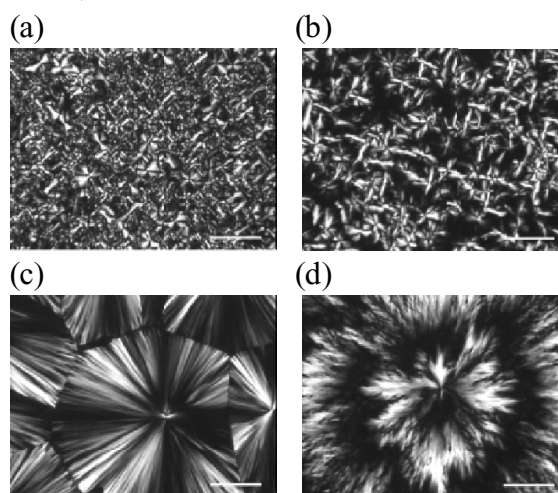


図1 PLAの偏光顕微鏡写真
 $T_c =$ (a) 85°C (b) 100°C (c) 105°C
(d) 120°C スケールバー 250 μ m

C-21 ポリ乳酸の融解・結晶化挙動の特異な結晶化温度依存性

福岡大学理学部^A 塚本智史^A, 渡壁克己^A, 川原渉^A, 安庭宗久^A

ポリ乳酸 (PLA) は、とうもろこしなどの再生可能なバイオマス由来の生分解性高分子である。筆者らは、PLA の結晶化挙動が結晶化温度 113 (=T_b) を境に不連続に変化し、それが結晶構造の変化によることを報告した。本研究では、高純度の試料を用いて、融解・結晶化挙動を詳細に検討した。

PLA を融液から所定の温度 (T_c) まで急冷し、その後 T_c に保って等温結晶化を行った。等温結晶化試料の昇温時の熱分析曲線から、初期試料中にある結晶の融解による低温側融点 T_m(L) と、融解・再結晶化によって生成した結晶の融解による高温側融点 T_m(H) の結晶化温度 (T_c) 依存性を求めた。(図 1) また、等温結晶化時の熱分析曲線から、等温結晶化の開始から結晶化速度が最大になるまでの時間 (ピーク結晶化時間: τ_p) の T_c 依存性を求めた。

τ_p vs T_c の曲線は、概略下に凸の変化を示した。求めた 2 つの曲線の T_c 依存性を比較す

ると、共に 113 (=T_b), 140 (=T_d) を境にして不連続に変化し、異なる 3 つの温度域、Region I: T_c 113, II: 113 < T_c < 135, III: T_c > 135 に分けることができた。さらに、両挙動の T_c 依存性はよく対応していた。

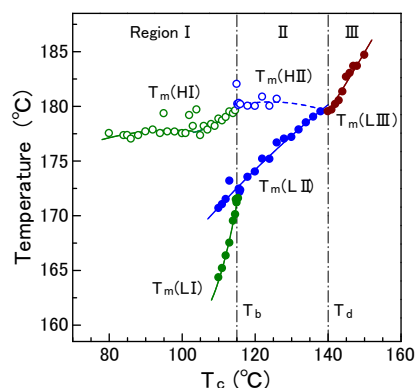
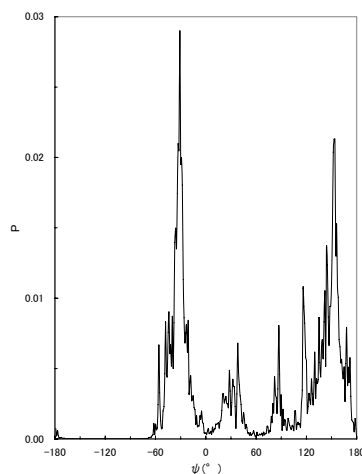


図 1 ポリ乳酸等温結晶化試料の融点の結晶化温度依存性

C-22 局所構造情報を用いたタンパク質・ペプチドのエネルギー最適化

福岡工業大学生命環境科学科^A 中村 秀昭^A

本研究では、タンパク質の複雑なエネルギー空間を探索するための有効なモンテカルロ法を提案する。その要点は、ミニマム間に存在する高いエネルギー障壁を乗り越えるようにすることと、大域的ミニマムをできるだけ少ない試行で見つけ出すことである。前者の問題は、エネルギー面を平坦化してすべてのエネルギー状態を等確率で探索すればよい。後者の問題に対しては、モンテカルロ計算に局所構造情報を使用すれば克服できると考えた。この方法の有効性は、鎮痛ペプチドであるダイノルフィン A (DYNA) のエネルギー最適化を行うことによって確かめられた。DYNA の局所構造情報は、DYNA を 4 ~ 6 残基程度の長さ分割した部分ペプチドのエネルギー計算から得られた。たとえば、Phe 残基が関与する部分ペプチドの局所構造では、低エネルギー状態は図のような確率分布で与えられる。



ψ は Phe 残基の主鎖の 2 面角であり、曲線は Phe 残基を含む部分ペプチドがエネルギーの低い状態となる場合の確率分布を示す。

C-23 反強誘電性液晶の非線形電気光学応答

九大院理^A 川藤洋志^A, 市川正敏^A, 木村康之^A

電場下における液晶の巨視的スケールでのダイナミクス測定法として、従来、誘電測定法と電気光学測定法が用いられてきた。しかし、その適用は線形域に限られている。液晶のようなソフトマターでは、外場に対する応答は容易に非線形となることが期待される。また、非線形電気光学測定法を用いれば、電場と線形に結合していない運動モードに関する情報も得ることが可能となる。

例えば、反強誘電相 (SmC_A^* 相) では系全体としては巨視的な分極を持たないために、反強誘電的ゴールドストーンモードに対応した緩和は線形応答には現れない。しかし、誘電率の異方性を介した2次の高調波応答として、このモードを検出可能である。図1、2に SmC_A^* 相で測定された線形および2次非線形電気光学スペクトル例を示す。強誘電相など他の相の結果は当日発表する。

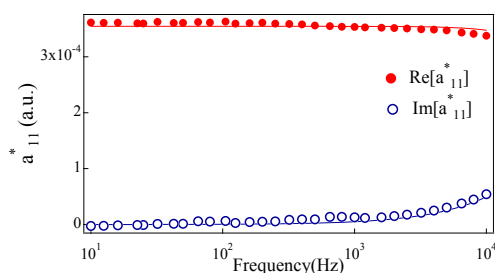


図1 SmC_A^* 相の線形スペクトル a_{11}^*

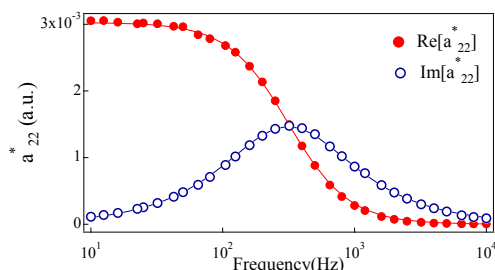
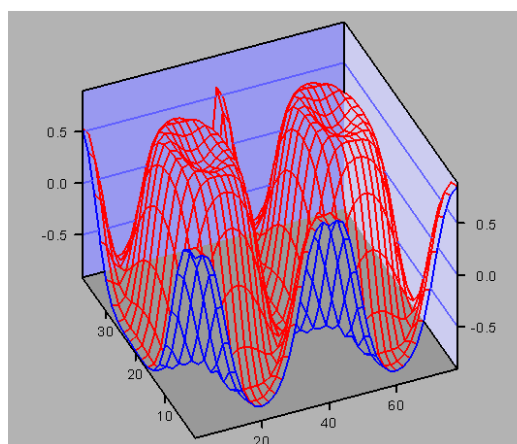


図2 SmC_A^* 相の2次スペクトル a_{22}^*

C-24 液晶電気対流系における2つのターゲットパターンの相互作用

九州大学大学院理学府凝縮系科学専攻複雑系^A 吉田裕輔^A, 木村康之^A, 市川正敏^A

液晶に電場を印加すると発生する液晶電気対流現象は、非平衡開放系の典型例として、多くの研究が行われてきた。液晶電気対流のパターンには様々あるが、本研究では、格子状のパターン(グリッドパターン)に着目したこのグリッドパターンの上には、位相波を発生させるターゲットパターンが形成されることが知られているが、それが複数存在した時にどのような相互作用をするのかはよくわかっていない。そこで今回、実験に加えて数値計算も用いて、その相互作用を検討した。周波数などの違うターゲットパターンを同時に存在させ、単一で存在している場合との比較を行った。数値計算では、複素ギンツブルグ・ランダウ方程式などを使い、2つ独立にターゲットパターンを発生させた後にそれらを衝突させた。右図はそのスナップショットである。



X、Y方向;空間座標 Z方向;振幅

C-25 液晶光バルブにおけるパターンダイナミクス I I

大分大学大学院工学研究科^A, 大分大学工学部^B, 岡山大学大学院自然科学研究科^C, ニース非線形研究所^D 浜田裕貴^A, 小野澤晃^B, 長屋智之^B, 奈良重俊^C, Stefania Residori^D

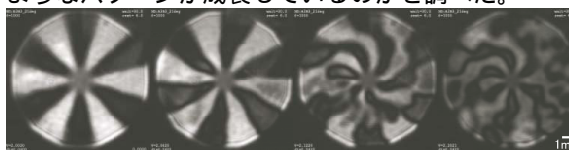
液晶光バルブ (LCLV: Liquid Crystal Light Valve) は液晶を用いた光の位相制御デバイスである。LCLV に回転光フィードバックを導入して電圧を印加すると, ある電圧で静的な花卉状パターンが発生する。電圧をさらに上げるとパターンは揺らぎ, 時空カオス状態に至る (図 1 参照)。本研究では静的な花卉状パターンが不安定化する過程において, パワースペクトル, 自己相関関数の測定および, 特異値分解を行い, 不安定化のメカニズムを解析した。

特異値分解とは画像を互いに相関のない画像列に展開する手法である。時刻 t , 位置 r における光強度を $I(r, t)$, その時間平均を $\langle I(r) \rangle_t$ とすると

$$I(\mathbf{r}, t) - \langle I(\mathbf{r}) \rangle_t = \sum_{i=1}^N \mu_i u_i(\mathbf{r}) v_i(t)$$

と展開できる。ここに $u_i(\mathbf{r}), v_i(t)$ は i 番目のモードの位置と時間に関する固有関数で, 特異値 μ_i は i 番目のモードの振幅であり, μ_i^2 はエネルギーである。この μ_i^2 の分布から揺らぎの複雑さを調べることができる。

実験結果より, 揺らぎが大きくなるにつれて高次のモードが持つエネルギーが増加している事や, 自己相関の低下が起きている事, グローバルエントロピーは 0.5 程度である事がわかった。さらに主要な空間モードを取り出し, 揺らぎが大きくなるにつれてどのようなパターンが成長しているのかを調べた。



(1) $V=2.002V$ (2) $V=2.062V$ (3) $V=2.122V$ (4) $V=2.202V$

Fig. 1 パターンの電圧変化

C-26 ドーパント添加液晶の誘電応答

九大理^A, 九大院理^B 柴田翔^A, 川藤洋志^B, 市川正敏^B, 木村康之^B

近年, ネマチック液晶にキラル低分子や微粒子などを添加し, 新たな機能発現を目指した基礎研究が盛んに行われている。最近, 室温でネマチック相を示す *n*-pentyl-*n*'-cyanobiphenyl (5CB) に, 不純物 (ドーパント) として Tetracyanoethylene (TCNE) を添加すると電荷移動錯体が形成され, 赤褐色の液晶ができることが報告された。

本研究ではこの液晶の電気的物性の測定を行った。図には 30 °C における複素誘電率スペクトル ϵ^* の測定結果を示す。5CB に TCNE を数%添加すると誘電率が数百倍も増加すること, またデバイ型緩和の緩和周波数が TCNE の濃度に依存することがわかった。当日は誘電率スペクトルの温度依存性ならびにドーパント濃度依存性を報告し, 観測された緩和の機構について議論する。

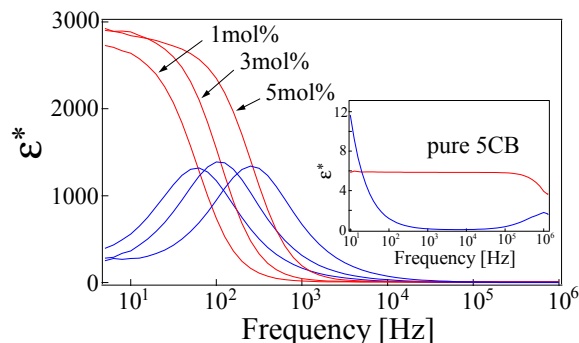


図 5CB と 5CB+TCNE (1, 3, 5mol%) の複素誘電率スペクトル