

## 平成18年度 学術創成研究費 研究進捗状況報告書（中間評価用）

平成18年3月31日現在

ふりがな	たなか はじめ		所属研究機関・ 部局・職	東京大学・生産技術研究所・教授				
研究代表者 氏名	田中 肇							
研究課題名 (英訳名)	ソフトマター：多自由度・階層系の協同的機能発現の新しい基本原理 (Soft matter: A new basic principle behind the cooperation among multiple functions in a dynamic hierarchical system)							
研究経費 (千円未満切捨) <small>平成16,17年度使用内訳 は支出額、平成18年度以 降の交付額は内約額、使用 内訳は支出予定額を記入</small>	年度	研究経費(千円)		使用内訳(千円) <平成18年度以降は支出予定額>				
		交付額	支出額	設備備品費	消耗品費	旅費	謝金等	その他
	平成16年度	71,000	71,000	58,862	7,944	543	3,650	0
	平成17年度	62,400	62,400	50,380	4,759	2,459	4,319	481
	平成18年度	64,400	-	45,200	8,000	2,500	8,400	300
	平成19年度	62,900	-	44,200	8,000	2,500	8,000	200
	平成20年度	45,100	-	26,400	8,000	2,500	8,000	200
	総計	305,800						
研究組織(研究代表者及び研究分担者)								
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担(研究実施計画に対する分担事項)					
田中 肇	東京大学・ 生産技術研究所・教授	ソフトマ ターの物 理	計画の立案・研究の実施・結果の考察・研究の総括					
荒木 武昭	東京大学・ 生産技術研究所・助手	計算物理 学	研究の実施・結果の考察					
計 2名								

**当初の研究目的** (交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。)

高分子・液晶・コロイドに代表されるソフトマターの最大の特徴は、液体を最低次階層としたその幾重にもわたる階層的な構造にある。また、一見単純に見える水などの液体そのものもある種の階層構造を内包することが最近の研究から明らかになりつつある。このような階層間の複雑な関わりが、生体物質に代表されるソフトマターの示す機能の協同的な発現の仕方と深く関わっていることが予想される。しかし残念ながら、液体成分を介した階層間の動的結合、例えば、液体成分の流動性が階層間にどのような結合をもたらすか、液体自身の階層性がソフトマターの性質にどのように関わっているかといった問題は、これまで殆ど研究されてこなかった。そこで本研究では、これら多自由度・階層系における動的結合と協同的機能発現の基本原則を明らかにすべく、我々が新しく開発した実験・シミュレーション手法を駆使し、以下の4つの課題に取り組む。(1)ソフトマターにおける階層間の動的結合の機構解明：動的に非対称な混合系(高分子溶液など)の示す特異な相分離における、階層構造の自発的生成機構の解明とその普遍性の検証、荷電ソフトマター系(荷電コロイド+イオン+液体など)における流動性を介した階層間の動的結合の解明などを旨とする。これらは未踏の動的多体問題であり、生体系の機能解明の上からも極めて重要である。(2)動的階層系の外場による制御：階層間の動的結合を利用した動的機能制御の原理を確立する。(3)複合化による新規動的階層系の構築(液晶+エマルジョン、コロイド+膜系など)：複合化による複数自由度の結合とその動的階層化を図る。これは、生物的機能を物理的に実現する上での鍵となる。(4)液体の隠れた動的階層構造の解明と制御：液体の局所秩序化の傾向とその結果としての動的階層性に着目し、「水の特異性とその多様な機能」、「ガラス転移」、「液体-液体転移」といった液体分野における3大未解明問題の統一的記述を目指す。

**これまでの研究経過**

1. 本研究は、学術創成研究費の趣旨の3つの観点のうち、どの観点到に主眼を置いて研究を行っているかについてお書きください。
2. 研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、研究組織内の連携状況を含め、具体的に記入してください。

1. 「創造的・革新的・学際的学問分野を創成する研究」という観点到に主眼を置いて研究を行っている。上述のように、液体を含むソフトマターの持つ時空階層構造に焦点を当て、生物に代表される多自由度を内包した階層的複合系の協同的機能発現の原理に迫ることを目指している。ここで創成される概念は、ソフトマターに限らず様々な凝縮系、さらには生物の理解にも資すると期待している。
2. 上記の目的の下に、代表者の田中を中心に、研究室の荒木助手、鎌田技術官、更にはポスドク、博士・修士学生が密接な連携のもとに研究を推進してきた。以下に、研究の進捗状況を述べる。

**(1) ソフトマターにおける階層間の動的結合の機構解明**

**超高速3次元構造観察システムの構築**：3次元相分離構造の形成過程を観察するため、高速な共焦点レーザー顕微鏡の開発を行い、最高で1秒間に50セットの3次元像を得ることに成功した。これは、現状では世界最高速であると考えている(論文[18])。

**粘弾性相分離における動的結合の機構解明**：我々が、高分子溶液系において発見した粘弾性相分離現象における動的結合の本質を解明するため、絡み合い効果を持たないコロイド分散系、タンパク質溶液においても詳細な実験を行った。その結果、これらの系でも相分離過程で粘弾性相分離特有の過渡的ネットワーク構造が形成されることを初めて明らかにした(特記事項(1)、論文[8,12,13,18,21]参照)。

**階層間結合を取り入れた粒子系シミュレーション法**：我々は、コロイド分散系における粒子座標と液体の流れという自由度の結合を取り入れた流体粒子ダイナミクス(FPD)法を開発してきた。これをさらに発展させ、分散媒質である液体に、イオン場、液晶配向場、2成分混合液体の濃度場を導入することで、それぞれの自由度を取り入れた新しいシミュレーション法の開発に成功した。これにより、荷電コロイド系においては、短距離引力と長距離斥力の競合下において、イオンの空間分布とコロイドの運動の結合が凝集構造形成に重要な影響を与えることを初めて示した。また、液晶コロイド系では、コロイドの伴う線欠陥(弾性場)と流れ場の動的結合により、コロイド粒子が極めて多様な運動を示した(論文[25])。また、分散媒質の相分離によって引き起こされるコロイド粒子の凝集過程における、流体力学的相互作用の役割を初めて明らかにした(論文[26])。このように、階層間結合を取り入れた粒子系シミュレーション法の開発は順調に進んでおり、応用の段階に入りつつある。現在は、この方法を発展させ、FPD法に基づく高分子・タンパク質シミュレーターを構築中である。

**位相コヒーレント光散乱法の開発**：我々が独自に開発した、モード選択性を有する位相コヒーレント光散乱法の原理的特長を活かし、濁った液体(透過率 数%以下)にも適用可能な動的散乱法として発展させた。さらに、濃度拡散、熱拡散、回転拡散、音波モードに加え、液体表面波モードの測定にも成功した。

## これまでの研究経過 つづき

### (2) 動的階層系の外場による制御

**膜系の空間拘束下での秩序化:** 空間的な拘束により広い領域で向きのそろった均一な配向秩序を形成する技術は、ナノテクなどの分野でますます重要になりつつある。我々は、2分子膜系の秩序の周期がミクロンオーダーと長いことを利用して、この問題に光学顕微鏡スケールでアプローチした。無秩序（スポンジ）状態からの冷却過程において、壁にエピタキシャルに秩序相（高配向ラメラ相）が成長してくる。この際、拡散律速成長に伴う枯渇効果により無秩序相の（膜）濃度が低下するため、バルクでの核形成が抑制される。このことを利用し、秩序化のキネティクスを冷却速度により制御することで、完全配向状態を実現することに成功した。この機構は、膜系に限らず広く拡散を伴う秩序化による単一ドメイン形成の指導原理となるものと考えている(論文[10])。

**流動場下での膜およびタンパク質の秩序形成:** 流動場下での構造観察は構造自体が高速変形するために容易ではない。そこで我々は、高速度カメラと流動セルを組み合わせることで、流動場下での構造観察に成功した。このシステムを用い、定常流動によりスポンジ（無秩序）構造がラメラ（秩序）構造に転移し、しかもずり速度の増大に伴い、不連続な一次転移から、連続転移に変わることを発見した(論文[22])。また、流動場下での降温過程で、スポンジ・ラメラの共存下ではストリング構造が核形成し、さらにラメラ相領域に入るとオニオン構造に転移し、しかもそのサイズが単分散となることが明らかとなり、単分散オニオン構造の新しい生成法を発見した。現在、タンパク質の結晶化への流動場の影響について興味深い現象を見出し、それについてより詳細な研究を進めている。

### (3) 複合化による新規動的階層系の構築（液晶+エマルジョン、コロイド+膜系など）

**コロイド・高分子混合系における気体 液体転移にともなう臨界現象の粒子レベルでの研究:** コロイド・高分子混合系における気体 液体転移は、理論的に原子系・分子系のそれと同等であることがわかってきている。我々は、コロイド粒子を一粒子レベルで観察可能な高速かつ高分解能な共焦点顕微鏡を用いることで(論文[19])、一粒子レベルの分解能で臨界揺らぎの研究を行うことに初めて成功した。また、一粒子レベルで気体 液体界面を観察することにも成功し、界面近傍での粒子の layering を観察することに成功した。これらの結果は、ミクロとメゾスケールをシームレスにつなぐ、極めて意義深いものである。現在、コロイドのゲル化、結晶化過程について、粒子レベルでの研究を進めつつある。

### (4) 液体の隠れた動的階層構造の解明と制御

**分子性液体における液体 液体転移の臨界現象と転移キネティクスの研究:** 我々は、単成分の分子性液体である triphenyl phosphite において液体 液体転移を発見した。そのキネティクスについて、実時間顕微鏡観察、DSC 測定による詳細な研究を行った結果、転移に核形成・成長型とスピノーダル分解型の2種類があり、そのキネティクスが非保存秩序変数の秩序化のダイナミクスとして理解できることが明らかとなった(論文[2])。また、他の物質の探索も行い、*n*-butanol においても同様の現象を発見した(論文[9])。この他にも、後述するように、液体 液体転移に伴う液体の運動性の低下様式（フラジリティ）の変化(論文[11])、空間拘束の効果など興味深い結果を得つつある。さらに、顕微ラマン分光、X線散乱、中性子散乱（フランスのグループとの共同研究）などにより、より微視的な構造に関する情報を得つつあり、転移を支配する秩序変数について微視的な面からも情報が得られるものと期待している。さらに、2つの液体状態の化学的性質の差（他の物質との相溶性）についての研究も開始し、また流動場による液体 液体転移の促進など外場効果に関しても興味深い結果を得つつある。

**分子動力学・ブラウン運動ダイナミクス法を用いたガラス化の機構の解明:** 等方的なレナード・ジョーンズポテンシャルに、5回対称を好む異方的ポテンシャルを重畳することで、結晶化に対してフラストレーションを任意の強さで導入できる新たな分子動力学モデルを構築し、ガラス化の起源に迫るべく研究を行っている。その結果、(i) 結晶に対するフラストレーションによってガラス化を実現できること、(ii) フラストレーションの度合いがフラジリティを支配していること、(iii) 動的不均一性の起源、即ちガラス化に伴う遅いダイナミクスが、液体中に出現する過渡的な結晶的中距離秩序にあることなどを発見した（特記事項(6)、論文[23]参照）。さらに、このモデルを用い、過冷却液体・ガラス状態における音波伝播、ボゾンピークといった高速領域における未解明問題についても研究を進めている。さらに、相互作用にフラストレーションを導入する代わりに、コロイド粒子のサイズの分散としてフラストレーションを導入する別のモデルを用いた研究も始め、既に上記の分子動力学モデルと一致する結果を得ている。これにより、結晶化とガラス化の本質的な関係が明らかになりつつある。

このように、全ての分野において研究は極めて順調に進んでいると考えている。

## 特記事項

これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入するとともに、推薦者の期待がどの程度達成されつつあるかについて記入してください。

**(1) 粘弾性相分離の普遍性の検証、ならびに秩序化との協奏による新規構造の形成原理の提案：**我々が、高分子溶液系において発見した粘弾性相分離現象が、コロイド分散系、タンパク質溶液においても起こり得ることを発見した(Phys. Rev. Lett.などに掲載、論文[8, 12, 13, 18, 21])。このことは、粘弾性相分離が、成分間の運動性に大きな差がある系(動的非対称系)に普遍的な現象であることを明確に示している。また、流体的相互作用を取り入れたコロイド系のシミュレーション(流体粒子ダイナミクス(FPD)法)により、従来の常識を覆し、ブラウン運動なし(熱揺らぎなし)でもコロイドのネットワークが粗大化し得ることを発見した。これは、粒子間の相互作用に基づく力学的な駆動力のみで、ネットワークの破壊・再配列が進み得ることを意味し、全く新しい純粋に力学的な粗大化の機構が存在することを示した点で画期的であると考えている。また、膜系においても粘弾性相分離現象を発見するとともに、ラメラ秩序化を利用して決まった特徴的な大きさを持つ安定なセル構造の形成に初めて成功した(Nature Materialsに掲載、論文[20])。

**(2) 膜・コロイド混合系の光学的性質の外場制御：**2分子膜間に荷電コロイド粒子を導入し、コロイドの運動を電場で励起することにより、膜の1次元周期構造に起因した光のブラッグ反射を動的に制御可能なことを初めて示した(Nature Materialsに掲載、論文[5])。これは、低次階層の動的制御による高次階層の機能制御を実現したものとして、大きな意義を持つと考えている。

**(3) 単一成分流体の流動誘起不安定化と新しいタイプの流体の非圧縮性の破れ：**上記の動的な非対称性について考察する中で、単純液体においても粘度が密度に依存することから、流れ場と密度揺らぎの間に新しいタイプの結合が生まれることに思い至った。単純すり流れとの動的結合により密度揺らぎが増大し、ついには液体状態が不安定化しキャビテーション、シアバンドといった劇的な現象が起きることを理論的に予想するとともに、シミュレーションで理論の妥当性を示すことに成功した。このことは、さらに、マッハ数が1より充分小さな低速流、純粋せん断流に対しては非圧縮性を仮定してよいという流体力学の常識が破れることを示唆しており、極めて大きな波及効果があると考えている。我々の理論は、すり速度が粘度の圧力微分で与えられる閾値を越えると液体が本質的に不安定化することを予測する。この発見は、潤滑剤、ガラス形成液体、マグマの流動不安定化といった未解明現象に迫る鍵になると考えている。これは、当初の計画の予想を超える極めて重要な成果であると自負している。

**(4) 液晶場中における電気泳動による粒子の表面性状に基づく粒子分別：**既述した液晶中のコロイドのシミュレーションにより、Saturn ring型の欠陥をまとった粒子の運動が、弾性場、流動場と配向場の動的な結合の結果、表面での液晶のアンカリングの性質を敏感に反映した独特の運動を示すことを明らかにした。この現象を積極的に利用することにより、コロイド、タンパク質などの表面の性質の違いによる粒子分別が可能であることを示した(J. Phys.: Condens. MatterにLetterとして掲載、論文[25])。

**(5) 液体 液体転移とガラス転移の統一的理解：**単分子液体である triphenyl phosphite において、液体 液体転移に伴う臨界現象の挙動を初めて観測するとともに、その転移キネティクスの解明にも成功した(Scienceに掲載、論文[2])。さらには、n-butanol においても同様の現象を発見し、この現象の普遍性を示した(この結果は、J. Phys.: Condens. MatterにLetterとして掲載され、2005年度 Top Papersに選ばれた、論文[9])。また、我々は液体 I (転移前)がフラジイルな(構造が弱い)液体であるのに対して、液体 II(転移後)はストロングな(構造が強い)液体であることを見出した。さらに、液体 液体転移を利用することによりフラジリティを連続的に制御することに初めて成功した(Phys. Rev. Lett.に掲載、論文[11])。これにより、フラジリティは液体-液体転移を支配する非保存の秩序変数により制御されていることが初めて明らかとなり、これまでガラスの分野で大きな謎であったフラジリティを支配する物理因子の特定に大きな貢献ができたことと自負している。

**(6) ガラス化と結晶化の本質的関係を示唆する現象の発見：**我々は、液体のガラス転移現象においては、結晶化という密度の長距離秩序化と液体の局所安定構造形成という短距離秩序化の競合が重要であるという考え方(2秩序変数モデル)を提唱してきた。結晶化と短距離秩序化の度合いを系統的に制御可能な全く新しい相互作用ポテンシャルを導入した分子動力学シミュレーションを行った。これにより、過冷却液体中に結晶の中距離秩序が存在していることを発見した。このことは、ガラス転移現象において結晶化が重要な役割を担っていることを示唆し、ガラス化の起源について従来全く考えられてこなかった革新的概念を提案することができた。さらに、上述の液体のフラジリティが、結晶化と短距離秩序化のフラストレーションの度合いにより制御されていることも明らかとなった(Nature Physicsに掲載、論文[23])。このことは、液体 液体転移において我々の発見した上記の事実とも一致しており、この物理的描像で液体の本質に迫れるものと期待している。

以上のように、ソフトマター・液体の階層性に関して学術的に極めて大きなインパクトを持つ成果を挙げることができた。これらの成果は、当初の計画を遙かに超えたものであると自負している。

## 研究成果の発表状況

この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（投稿中の論文を記入する場合は、掲載が決定しているものに限ります。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）及び国際会議、学会等における発表状況について、2頁以内に記入してください。

### 学術雑誌

- [1] Takeaki Araki and Hajime Tanaka,  
Nematohydrodynamic effects on the phase separation of a symmetric mixture of an isotropic liquid and a liquid crystal,  
**Physical Review Letters** Vol.93, No.1, article no. 015702 (4 pages) (2004).
- [2] Rei Kurita and Hajime Tanaka,  
Critical-like phenomena associated with liquid-liquid transition in a molecular liquid,  
**Science** Vol. 306, Issue 5697, pp. 845-848 (2004).
- [3] Tomoo Sighuzi and Hajime Tanaka,  
Coarsening mechanism of phase separation caused by a double temperature quench in an off-symmetric binary mixture,  
**Physical Review E** Vol. 70, No. 11, article no. 051504 (8 pages) (2004).
- [4] Shinsaku Takagi and Hajime Tanaka,  
Mode-selective dynamic light scattering spectroscopy: Application to the isotropic phase of liquid crystals,  
**Physical Review Letters** Vol. 93, No. 25, article no. 257802 (4 pages) (2004).
- [5] Jun Yamamoto and Hajime Tanaka,  
Dynamic control of the photonic smectic order of membranes,  
**Nature Materials** Vol. 4, No. 1, pp. 75-80 (2005).
- [6] Hajime Tanaka, Sara Jabbari-Farouji, Jacques Meunier, and Daniel Bonn,  
Kinetics of ergodic-to-nonergodic transitions in charged colloidal suspensions: Aging and gelation,  
**Physical Review E** Vol. 71, No.2, article no. 021402 (10 pages) (2005).
- [7] Hajime Tanaka,  
Relationship among glass-forming ability, fragility, and short-range bond ordering of liquids,  
**Journal of Non-Crystalline Solids** Vol. 351, Issues 8-9, pp. 678-690 (2005).
- [8] Hajime Tanaka, Yuya Nishikawa and Takehito Koyama,  
Network-forming phase separation of colloidal suspensions,  
**Journal of Physics : Condensed Matter** Vol. 17, No. 15, pp. L143-L153 (2005).
- [9] Rei Kurita and Hajime Tanaka,  
On the abundance and general nature of the liquid-liquid phase transition in molecular systems,  
**Journal of Physics : Condensed Matter** Vol. 17, No. 27, pp. L293-302 (2005).
- [10] Yasutaka Iwashita and Hajime Tanaka,  
Surface-assisted monodomain formation of an ordered phase of soft matter via the first-order phase transition,  
**Physical Review Letters** Vol. 95, No. 4, article no. 047801 (4 pages) (2005).
- [11] Rei Kurita and Hajime Tanaka,  
Control of the fragility of a glass-forming liquid using the liquid-liquid phase transition,  
**Physical Review Letters** Vol. 95, No. 6, article no. 065701 (4 pages) (2005).
- [12] Hajime Tanaka and Yuya Nishikawa,  
Viscoelastic phase separation of protein solutions,  
**Physical Review Letters** Vol. 95, No. 7, article no. 078103 (4 pages) (2005).
- [13] Hajime Tanaka,  
Roles of hydrodynamic interactions in structure formation of soft matter : protein folding as an example,  
**Journal of Physics : Condensed Matter** Vol. 17, No. 31, pp. S2795-2803 (2005).

## 研究成果の発表状況

この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（投稿中の論文を記入する場合は、掲載が決定しているものに限ります。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会等における発表状況について、2頁以内に記入してください。

[14] Hajime Tanaka,  
Two-order-parameter model of the liquid–glass transition. III. Universal patterns of relaxations in glass-forming liquids,  
Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 351, Issues 43-45, pp. 3396-3413 (2005).

[15] Hajime Tanaka,  
Two-order-parameter model of the liquid–glass transition. II. Structural relaxation and dynamic heterogeneity,  
Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 351, Issues 43-45, pp. 3385-3395 (2005).

[16] Hajime Tanaka,  
Two-order-parameter model of the liquid–glass transition. I. Relation between glass transition and crystallization,  
Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 351, Issues 43-45, pp.3371-3384 (2005).

[17] Takeaki Araki and Hajime Tanaka,  
Simple tools for complex phenomena: Viscoelastic phase separation captured by disconnectable springs,  
Physical Review E Vol. 72, No. 4, article no. 041509 (8 pages) (2005).

[18] Hajime Tanaka, Takeaki Araki, Takehito Koyama and Yuya Nishikawa,  
Universality of viscoelastic phase separation in soft matter,  
Journal of Physics : Condensed Matter Vol. 17, No. 45, pp. S3195-3204 (2005).

[19] C. Patrick Royall, Dirk G. A. L. Aarts and Hajime Tanaka,  
Fluid structure in colloid–polymer mixtures: the competition between electrostatics and depletion,  
Journal of Physics : Condensed Matter Vol. 17, No. 45, pp. S3401-3408 (2005).

[20] Yasutaka Iwashita and Hajime Tanaka,  
Self-organization in phase separation of a lyotropic liquid crystal into cellular, network and droplet morphologies,  
**Nature Materials** Vol. 5, No. 2, pp. 147-152 (2006).

[21] Hajime Tanaka and Takeaki Araki,  
Viscoelastic phase separation in soft matter: Numerical-simulation study on its physical mechanism,  
Chemical Engineering Science Vol. 61, Issue 7, pp. 2108-2141 (2006).

[22] Hajime Tanaka, Mamoru Isobe and Hideyuki Miyazawa,  
Shear-induced discontinuous and continuous topological transitions in a hyperswollen membrane system,  
Physical Review E Vol. 73, No. 2, article no. 021503 (7 pages) (2006).

[23] Hiroshi Shintani and Hajime Tanaka,  
Frustration on the way to crystallization in glass,  
**Nature Physics** Vol. 2, No. 3, pp. 200 - 206 (2006)

[24] Rei Kurita and Hajime Tanaka,  
Kinetics of the liquid-liquid transition of triphenyl phosphite,  
Physical Review B Vol. 73, No. 10, article no. 104202 (5 pages) (2006).

[25] Takeaki Araki and Hajime Tanaka,  
Surface-sensitive particle selection by driving particles in a nematic solvent,  
Journal of Physics : Condensed Matter Vol. 18, No. 15, pp. L193-203 (2006).

[26] Takeaki Araki and Hajime Tanaka,  
Wetting-induced depletion interaction between particles in a phase-separating liquid mixture,  
Physical Review E, (8 pages) (in press).

## 国際会議、学会等における発表状況

国際会議発表 58 件（内、基調講演 1 件、招待講演 6 件）  
国内学会発表 47 件（内、招待講演 2 件）