

■本資料のご利用にあたって(詳細は「利用条件」をご覧ください)

本資料には、著作権の制限に応じて次のようなマークを付しています。
本資料をご利用する際には、その定めるところに従ってください。

***** : 著作権が第三者に帰属する著作物であり、利用にあたっては、この第三者より直接承諾を得る必要があります。

CC : 著作権が第三者に帰属する第三者の著作物であるが、クリエイティブ・コモンズのライセンスのもとで利用できます。

 : パブリックドメインであり、著作権の制限なく利用できます。

なし : 上記のマークが付されていない場合は、著作権が東京大学及び東京大学の教員等に帰属します。無償で、非営利かつ教育的な目的に限って、次の形で利用することを許諾します。

- I 複製及び複製物の頒布、譲渡、貸与
- II 上映
- III インターネット配信等の公衆送信
- IV 翻訳、編集、その他の変更
- V 本資料をもとに作成された二次的著作物についての I からIV

ご利用にあたっては、次のどちらかのクレジットを明記してください。

東京大学 UTokyo OCW 学術俯瞰講義
Copyright 2015, 田中肇

The University of Tokyo / UTokyo OCW The Global Focus on Knowledge Lecture Series
Copyright 2015, Hajime Tanaka

学術俯瞰講義

宇宙・物質・社会 —物質の成り立ちから応用まで

第7回

ソフトマター：そのしなやかさの起源

東京大学生産技術研究所

田中 肇



アウトライン

1. ソフトマターとは
2. ソフトマターはなぜ柔らかくてダイナミクスが遅いのか
3. ダイナミクスが極端に遅くなる3つの現象の例(高分子・ガラス・ジャミング)
4. 興味深い非線形レオロジー現象
5. 遅いダイナミクスがパターン形成に影響を与える例
6. ソフトマターから生物へ: アクティブマター
7. まとめ

ソフトマター

Soft Matter

Dark MatterのMatterと同じ

やわらかい物質の総称

ソフトマターは物理の人が好んで使う言葉
他の呼び方: ソフトマテリアル、複雑流体、...

ソフトマターの言葉の起源



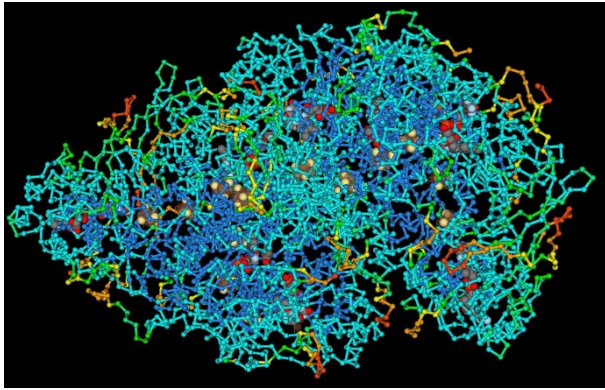
Photo by Q1w2e3, from Wikipedia Commons
https://fr.wikipedia.org/wiki/Pierre-Gilles_de_Gennes#/media/File:Pierre-Gilles_crop.jpg
CC BY-SA 3.0

Pierre-Gilles de Gennes
液晶・高分子物理学の理論構築の業績が評価され、1991年ノーベル物理学賞を受賞した

Pierre-Gilles de Gennesは、Nobel賞受賞講演において、高分子・コロイド・界面活性剤(両親媒性分子)、液晶などを総称して、**ソフト**さがこれらの物質群の物理的な性質の根源にあるとの認識のもと、**ソフトマターと呼んだ**。

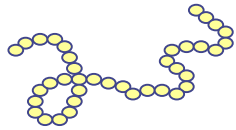
これらの物質は、多くの場合液体と固体の中間的な力学的性質を示す。

古典的なソフトマターの仲間たち



高分子

高分子



ゲル

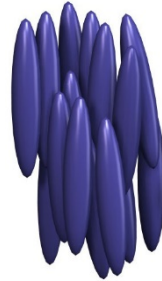
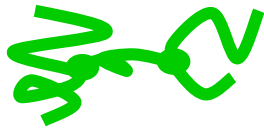


Photo by [Kebes~commonswiki](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:LiquidCrystal-MesogenOrder-Nematic.jpg), from Wikipedia
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:LiquidCrystal-MesogenOrder-Nematic.jpg>
 CC BY-SA 3.0

液晶

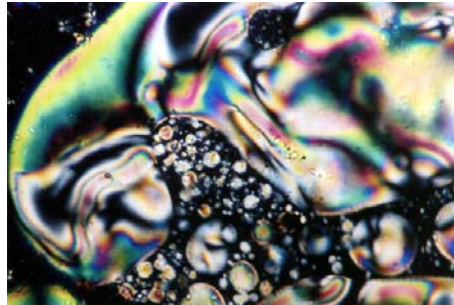
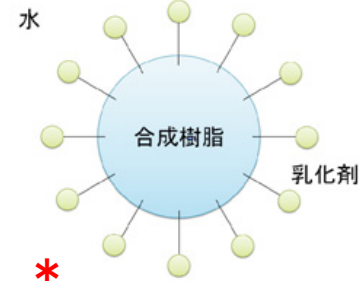


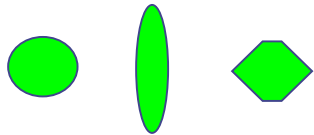
Photo by Polimerek, from Wikipedia
https://ja.wikipedia.org/wiki/%E6%B6%B2%E6%99%B6#/media/File:Shilirren_texture.jpg
 CC BY-SA 3.0



*

日信化学工業株式会社
<https://www.nissin-chem.co.jp/emulsion/>

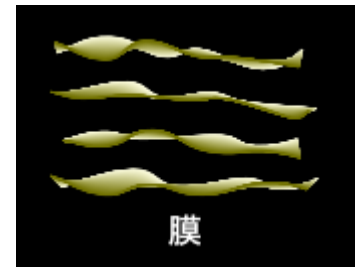
エマルジョン



著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像
を削除しました

コロイドの図

コロイド

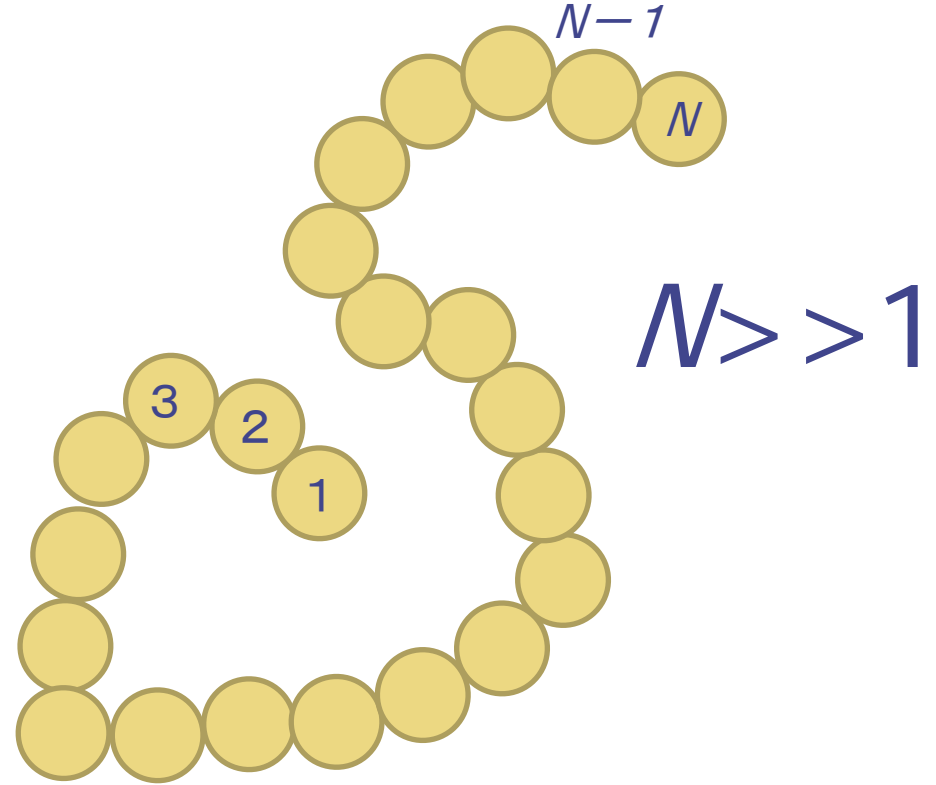
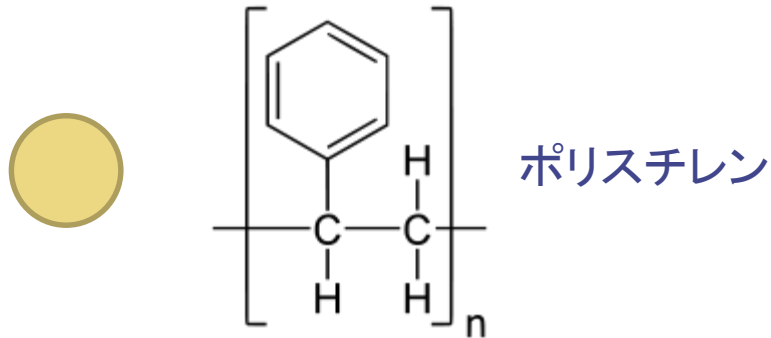
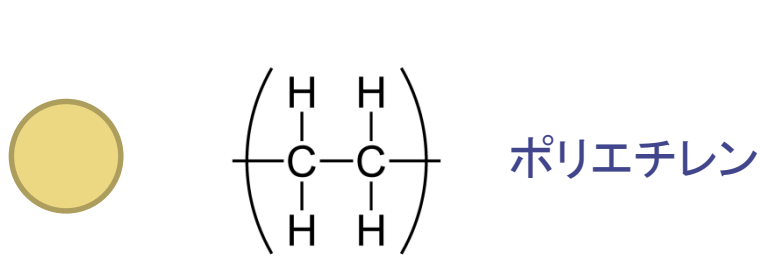


膜

田中肇研究室ウェブサイトより引用
http://tanakalab.iis.u-tokyo.ac.jp/Top_J.html

膜

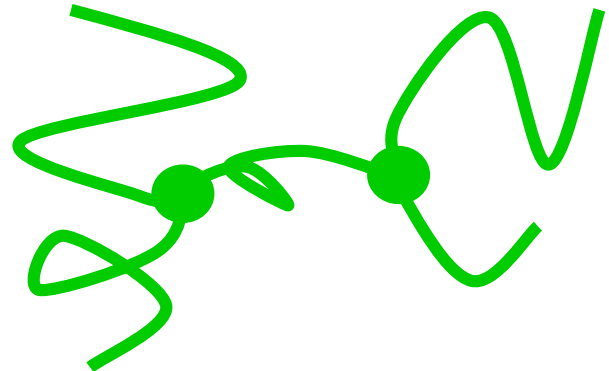
高分子： N 個のセグメントがつながりあったもの



高分子

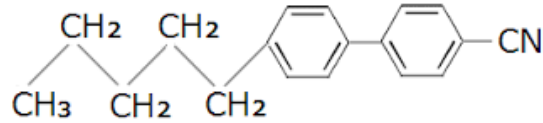


ゲル



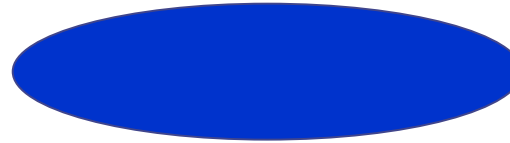
液晶

異方的な分子



* 柔らかい部分 硬い部分
5CB (4-Cyano-4'-pentylbiphenyl)

「光と色と: 光学と色彩学に関する話題」
2011年12月18日 (日)、「液晶ディスプレイの仕組み(1)」
<http://optica.cocolog-nifty.com/blog/2011/12/post-ffee.html>



著作権等の都合により
ここに挿入されていた画像を削除しました

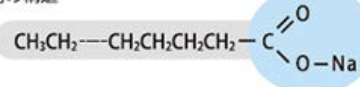
結晶-液晶-液体の相関図
國立臺灣大學科學教育發展中心が運営するウェブサイト、「[科学Online](#)」の一記事「認識液晶 (What Is Liquid Crystal)」(2009/08/30)、「[圖1-1 液晶相與溫度變化示意圖](#)」

<http://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=1635>

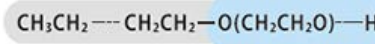
界面活性剤：自己組織化



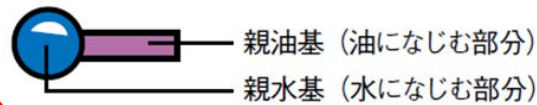
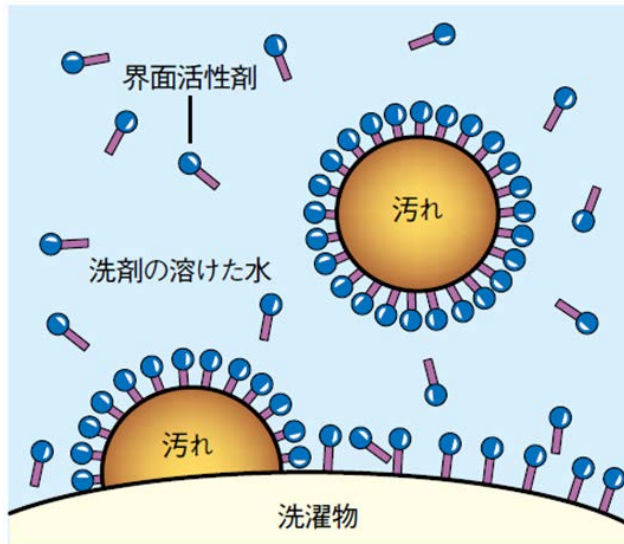
アニオン界面活性剤の構造
<石けんの例>



ノニオン界面活性剤の構造
<AEの例>

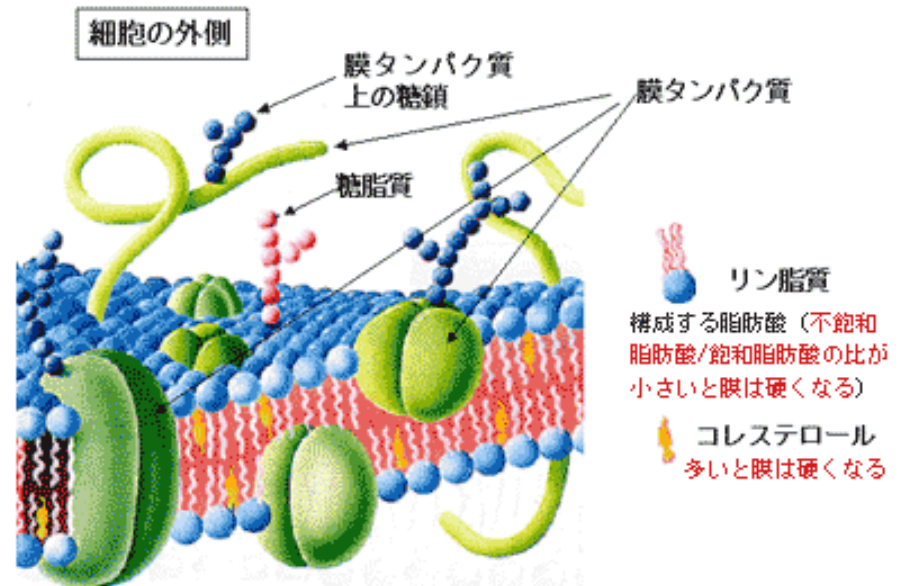


* jsda.org



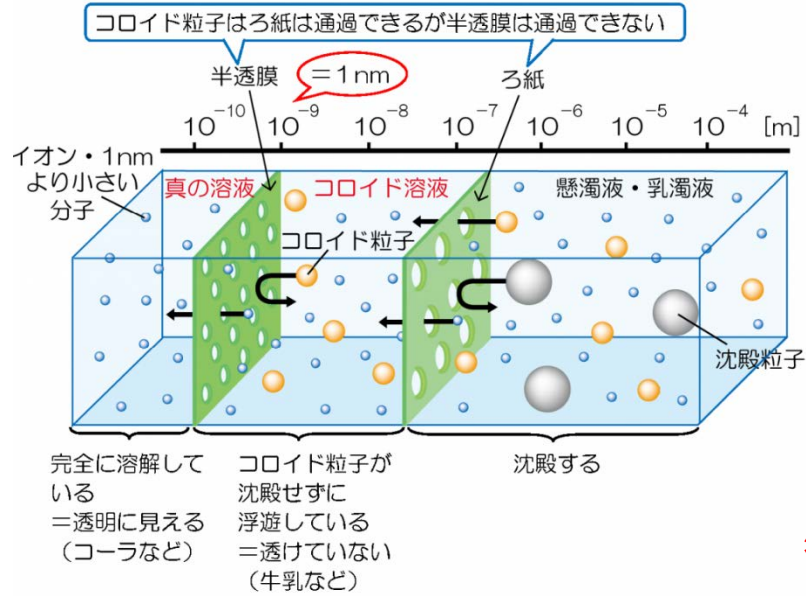
*

図15-4 生体膜の模式図



(キャンベル生化学第二版 (廣川書店) p.242より引用改変)

コロイド



* <http://tabimikami.jugem.jp/?eid=26>

	分散媒	分散質	例
エアロゾル	気体	液体、固体	霧 煙
泡	液体	気体	ビールの泡
エマルション	液体	液体	牛乳
サスペンション	液体	固体	インク ペンキ
固体コロイド	固体	気体、液体、固体	発泡スチロール 真珠

ソフトマターの例(広範な応用範囲)

食品



化粧品



Photo by KaurJmeb ,from Wikipedia
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cosmetics.JPG>
CC BY-SA 3.0

洗剤



Photo by Kristian Ovaska,from Wikipedia
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:FairyBottles.jpg>
CC BY-SA 2.5

吸水高分子(紙おむつ・生理用品)



Photo by Challiyil Eswaramangalath Vipin,from Wikipedia
https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%9D%E3%83%AA%E3%82%A2%E3%82%AF%E3%83%AA%E3%83%AB%E9%85%B8%E3%83%8A%E3%83%88%E3%83%AA%E3%82%A6%E3%83%A0#/media/File:Sodium_polyacrylate.jpg
CC BY-SA 2.0

*

衣料



©いらすとや

*

タイヤ



Photo by Angie,from Wikipedia
https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%BF%E3%82%A4%E3%83%A4#/media/File:Car_tires.jpg
CC BY 2.0

高機能構造材料



Photo by Spaceaero2 ,from Wikipedia
https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%9C%E3%83%BC%E3%82%A4%E3%83%B3%E3%82%B0787#/media/File:All_Nippon_Airways_Boeing_787-8_Dreamliner_JA801A_OKJ.jpg
CC BY-SA 3.0

スポーツ製品



Photo by nao2g,from Wikipedia
https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%86%E3%83%8B%E3%82%B9#/media/File:Tennis_racket_and_ball.JPG
CC BY 3.0

ディスプレイ



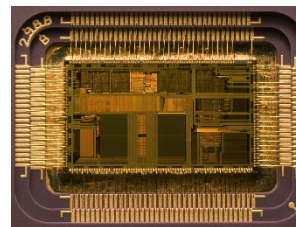
Photo by Linuxerist-commonswiki,from Wikipedia
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Powermac_g4_lcd.png
CC BY-SA 2.0

医療分野



Photo by Uberpenguin,from Wikipedia
<https://de.wikipedia.org/wiki/Halbleiter#/media/File:80486dx2-large.jpg>
CC BY-SA 3.0

半導体



電池



Photo by Aney ,from Wikipedia
https://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%9B%BB%E6%B1%A0#/media/File:Alkali_battery_5.jpg
CC BY-SA 3.0

新らしいソフトマターの仲間

液体

ガラス転移点近傍の粘っこい液体

著作権等の都合により
ここに挿入されていた画像を削除しました

溶けたガラスの画像

粉体



hoto by Gsrzdl, from Wikipedia
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Granular_matter_examples.PNG
CC BY-SA 3.0

アクティブマター



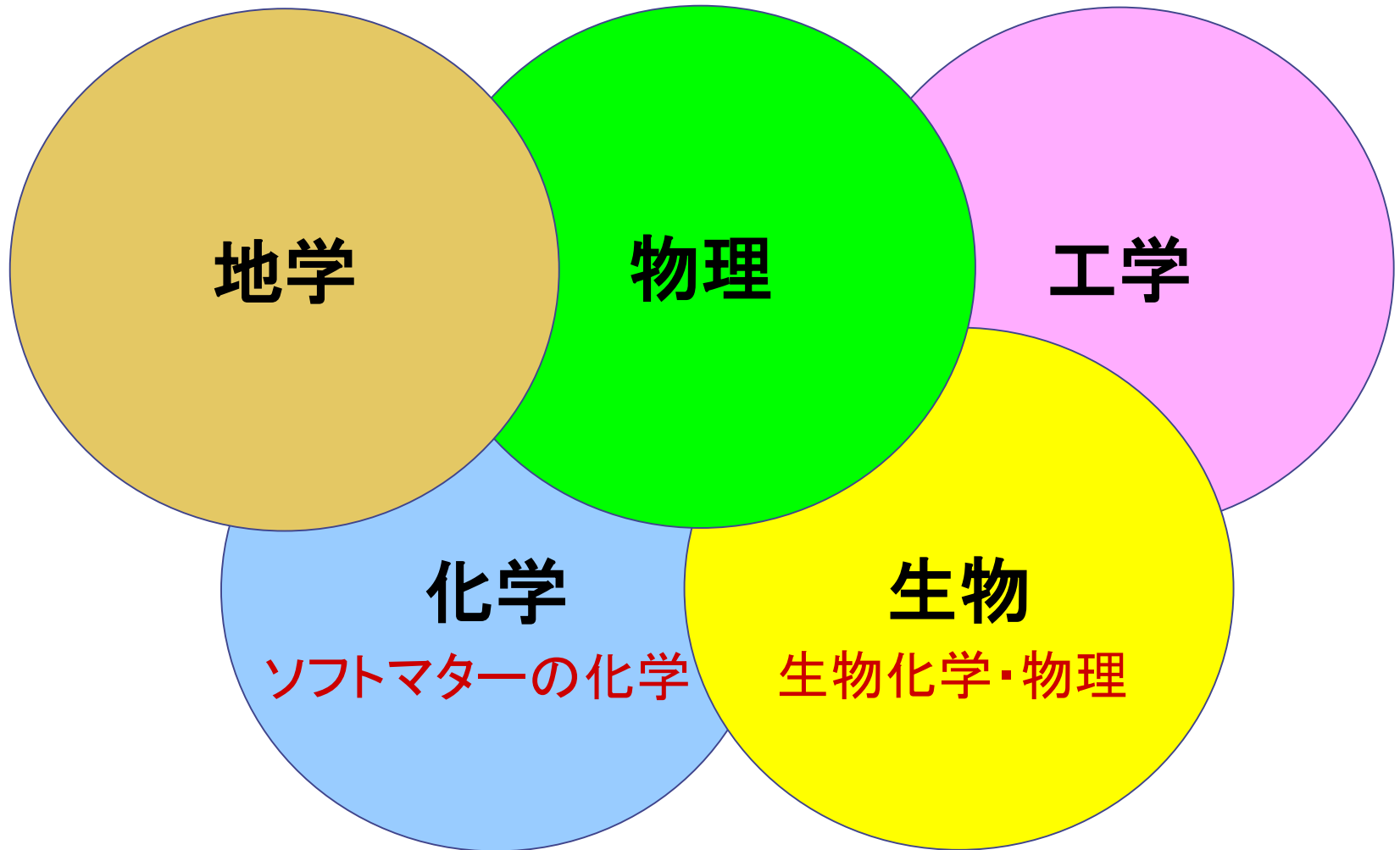
究極的には生物！

Photo by Sabine's Sunbird, from Wikipedia
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Red-billed_quelea_flocking_at_waterhole.jpg
CC BY-SA 2.0

ソフトマター物理

このような一見無関係に見える様々なソフトな系が共通にもつ物理的性質をえぐり出す

ソフトマターの学問分野：学際的(境界)領域



応用：半導体、化学、化粧品、医薬品、食品産業

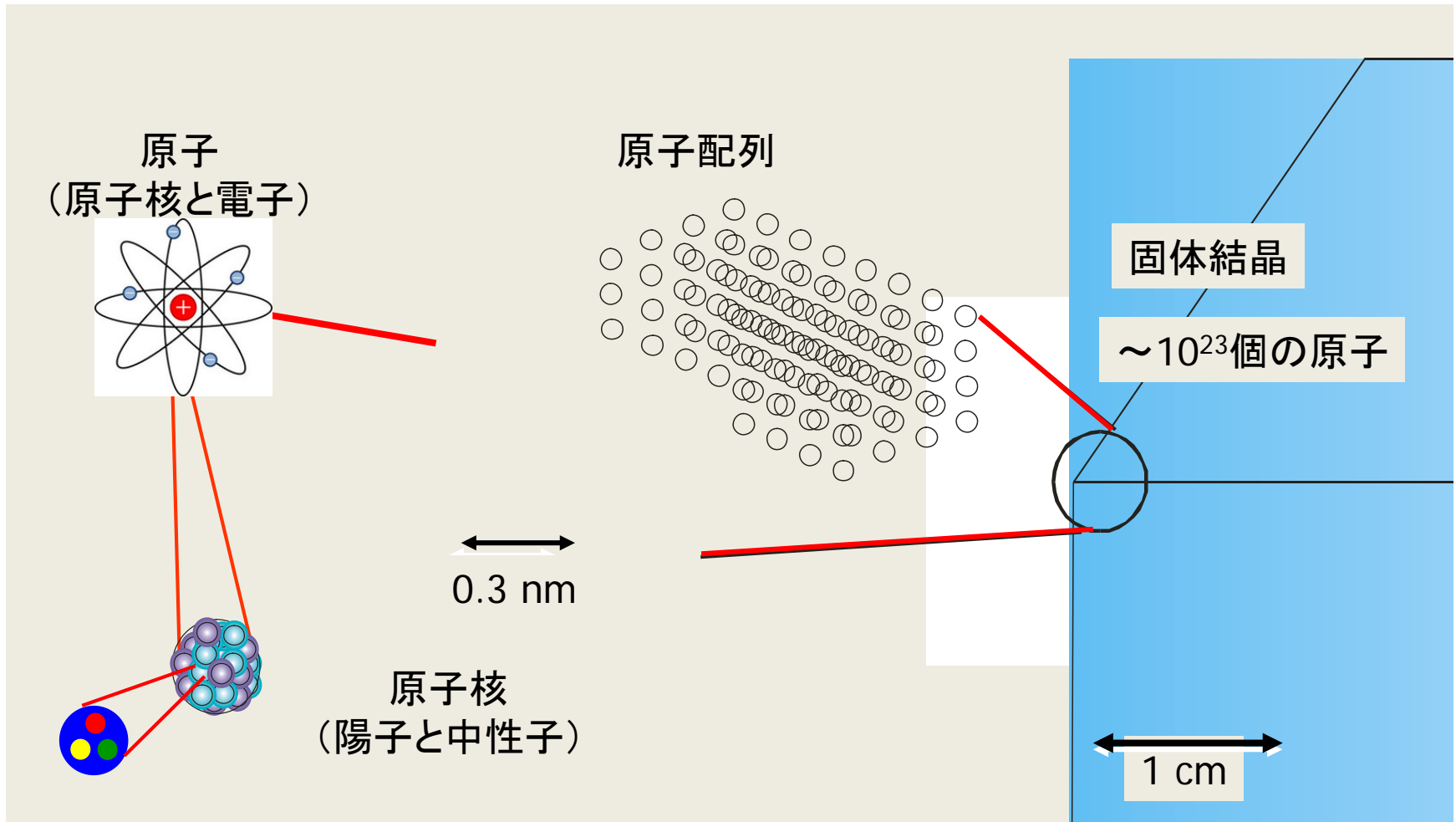
アウトライン

1. ソフトマターとは
2. ソフトマターはなぜ柔らかくてダイナミクスが遅いのか
3. レオロジー: ダイナミクスが極端に遅くなる3つの例(高分子・ガラス・ジャミング)
4. 興味深い非線形レオロジー現象
5. 遅いダイナミクスがパターン形成に影響を与える例
6. ソフトマターから生物へ: アクティブマター
7. まとめ

ソフトマターの最大の特徴

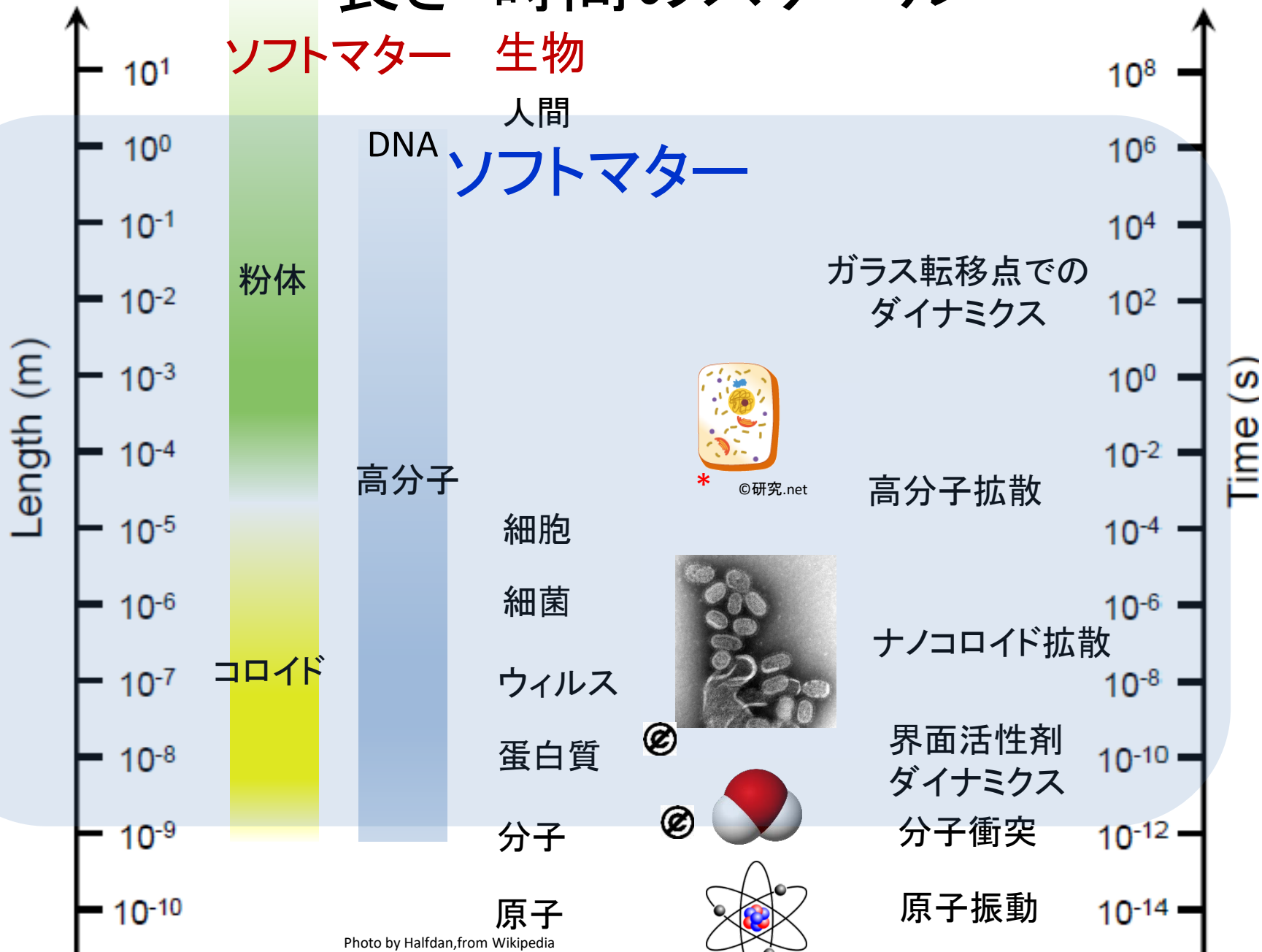
空間・時間・エネルギーの階層性

自然界の階層構造



長さ・時間のスケール

宇宙



極微の世界:素粒子

Photo by Halfdan, from Wikipedia
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stylised_Lithium_Atom.png
 CC BY-SA 3.0

ソフトマター物理学

我々生物に身近な空間スケール、時間スケール、エネルギースケールを扱う学問

扱うスケールは生物のそれとほぼ同じ

違いは生きているものを扱うか否か
ただし、最近はその境界がなくなりつつある！

ソフトマターの最大の特徴

- 大きくてのろまな構成要素からなる
= 自分自身の中に階層構造を持つ！
- 大きくてのろまなのは必ずしも悪いことではない

ソフトマターは生命現象の主役
脳 vs コンピューター

ソフトマターの特徴が現れる物性

名前のとおり力学物性が主役

その他、電気物性、磁性、光物性などが重要なこともある

**多くのソフトマターは固体と
液体の中間の性質を持つ**

我々は固体と液体をどう区別しているか

自分の固有の形を持つか否か

デボラ数 De = 物質の緩和時間 / 観測時間

$De \ll 1$ 液体

$De \gg 1$ 固体

観測時間が長いと、一見固体に見えるものでも流れることがある！

例：マントル（緩和時間はおよそ 10^{10} 秒～300年程度）

氷河（緩和時間は 10^5 秒～約1日）

ソフトマター分野では、人間の日常的なタイムスケールで $De \sim 1$ の状態を扱うことが多い = 緩和時間～観測時間

固体や液体の力学的性質を特徴
付ける量

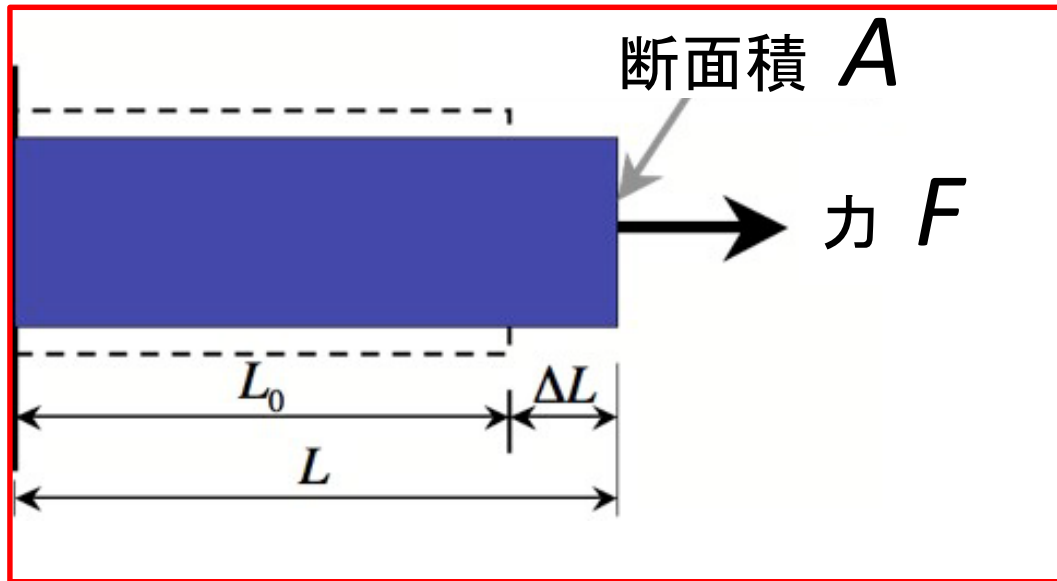
固体の力学的性質を特徴づける量

弾性率

ものの硬さの指標 = 値が大きい程かたい

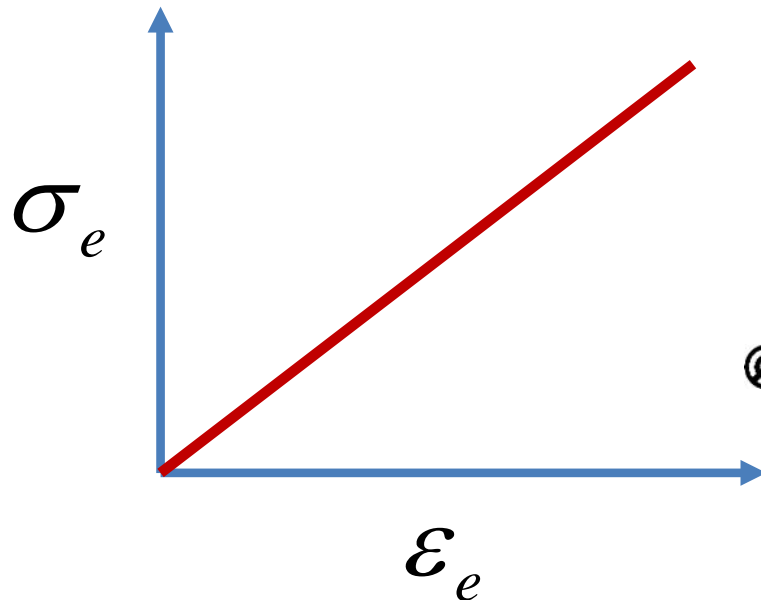
固体は、固有の形を持ち、形を変えられると自分本来の形に戻ろうとする

縦変形：ヤング(Young)率 E



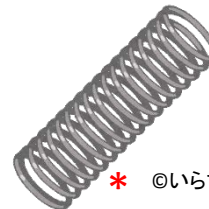
$$\sigma_e = \frac{F}{A}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$$

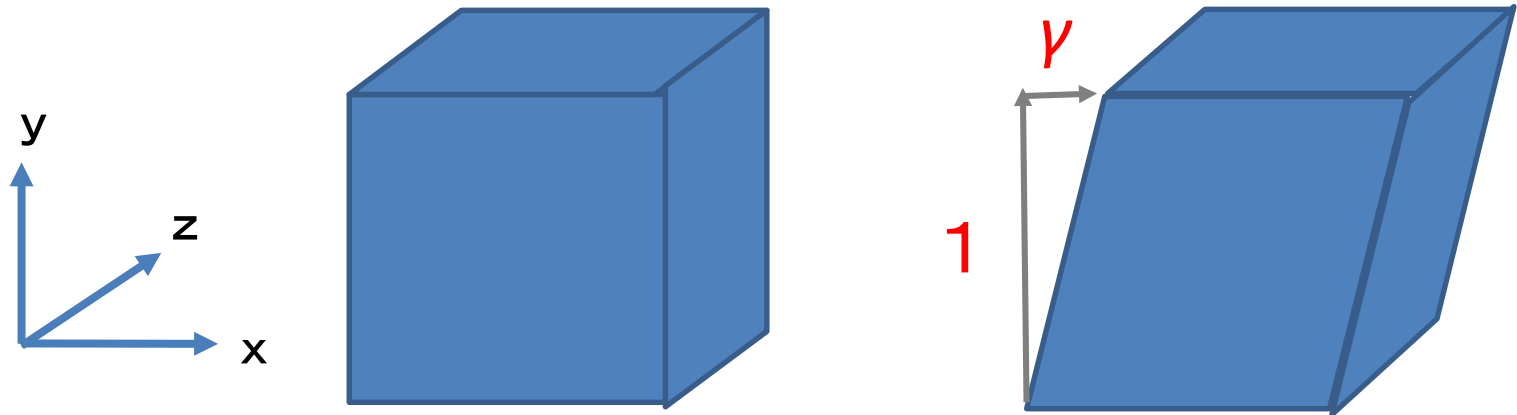


フック(Hooke)の法則

$$\sigma_e = E \varepsilon_e$$



ずり変形：ずり弾性率 μ



$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \frac{F_x}{A_y}$$

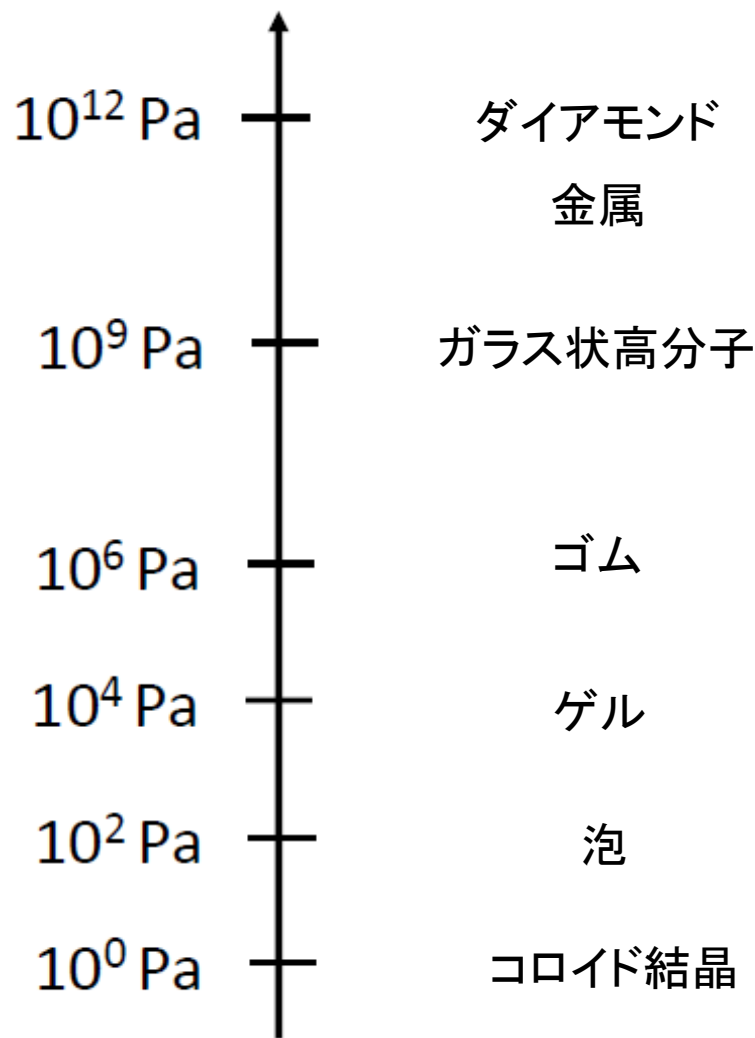
ずり応力

$$\gamma$$

ずり変形歪

線形ずり弾性

$$\sigma_{xy} = \mu\gamma$$



弾性率

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{\text{応力}}{\text{歪}} \quad [\text{Pa} = \text{J}/\text{m}^3]$$

$$G \approx \frac{\text{特徴的エネルギー} (k_B T_c)}{\text{特徴的体積} (L^3)}$$

$$G \approx \frac{\text{特徴的エネルギー}}{\text{特徴的体積}} = \frac{k_B T_c}{L^3}$$

ソフトマターが柔らかいのは、特徴的なユニットが大きいから

コロイド結晶 vs 金属結晶

$$L \approx 1 \mu\text{m}$$

$$a \approx 0.1 \text{ nm}$$

$$L \approx 10^4 a$$

10^{12} 倍やわらかい

液体の力学的性質を特徴づける量

粘性率

ものの流れにくさの指標＝値が大きい程
流れにくい

液体は固体と違い自分の固有の形はもたないが、形を変えようとするとき逆らおうとする

ずり流れ：ニュートン粘性

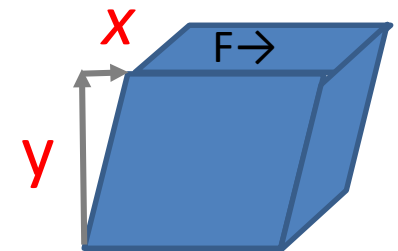
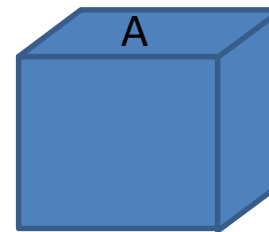
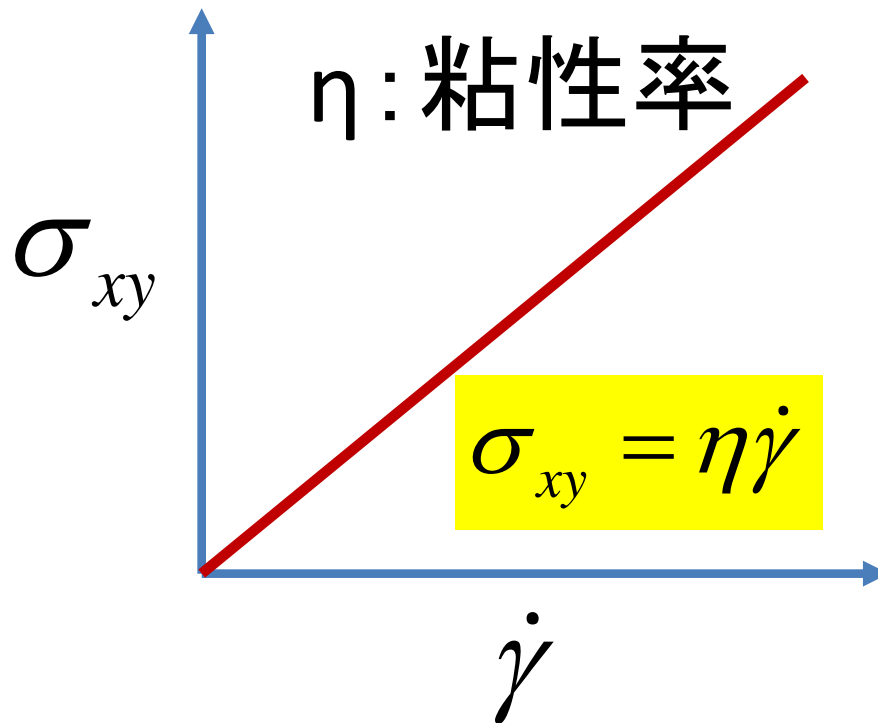
ニュートン流体

早く形を変えようとすればするほど嫌がる



©

ある速度で変形を与える



ずり歪率

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{x}{y} \right) = \frac{du}{dt}$$

エネルギーの散逸率

$$P = \frac{1}{2} \eta \dot{\gamma}^2$$

オームの法則

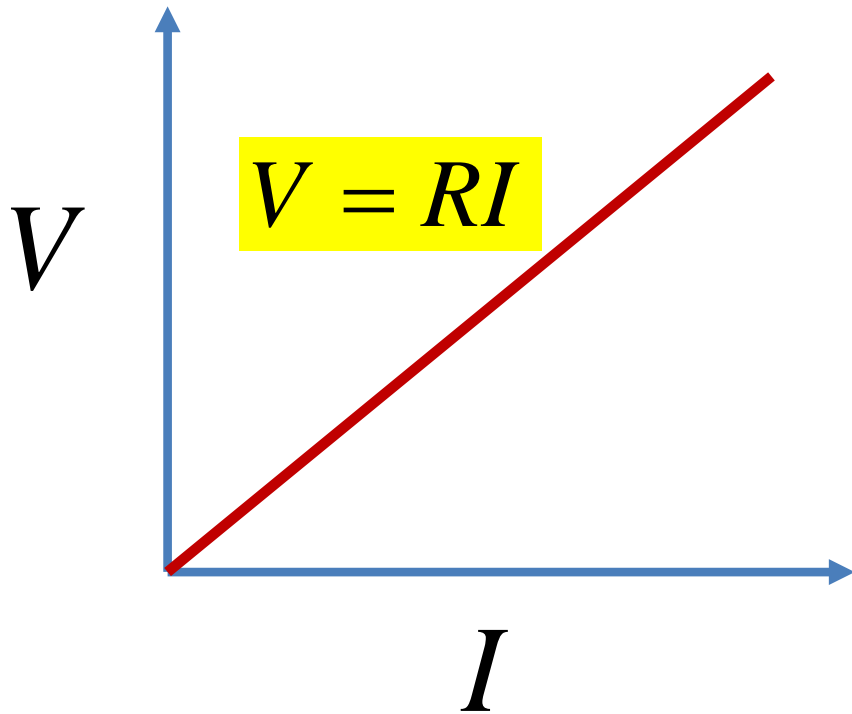


Georg Simon Ohm



James Clark Maxwell

電気も流されるのに抵抗しようとする



エネルギーの散逸率

$$P = \frac{1}{2} RI^2$$

対応関係

電気系

機械系

電荷 Q
 電位差 V
 電流 I
 静電容量 C

歪 ϵ_{ij}
 応力 σ_{ij}
 歪率 $\dot{\gamma}$
 コンプライアンス $1/\mu$



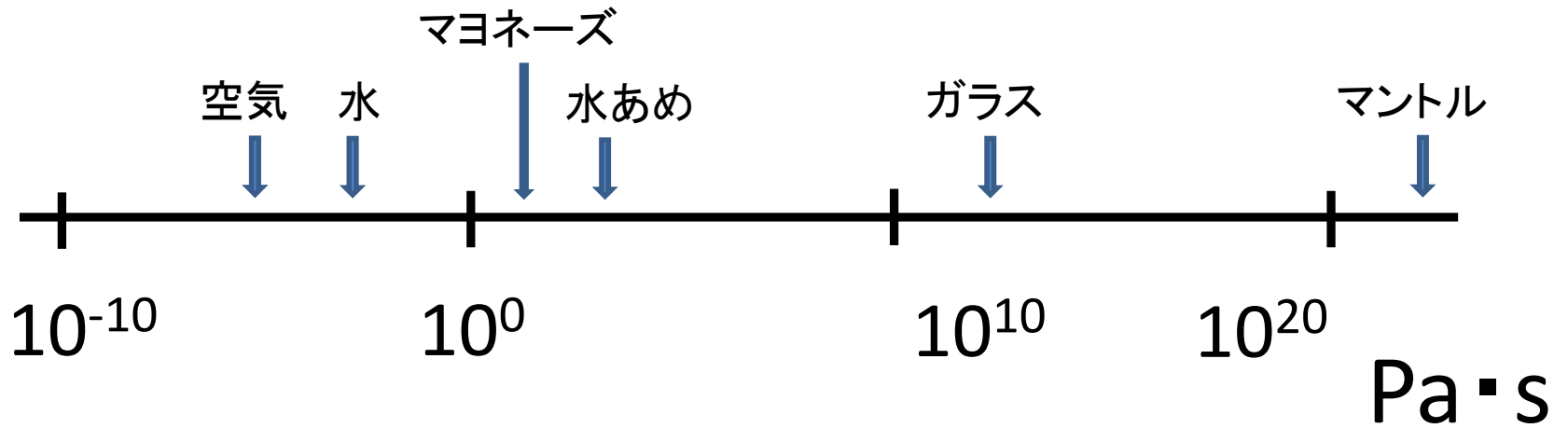
抵抗 R

粘性係数 η



粘性率 η

次元 $M/(Lt)$ 単位 (SI) $\text{Pa}\cdot\text{s}$



様々な物質の粘性率 η

粘性率はずり弾性率と緩和時間で決まる！

$$\eta = G \tau$$



James Clark Maxwell

η : ずり粘性率、 G : ずり弾性率、 τ : 緩和時間

多くの場合

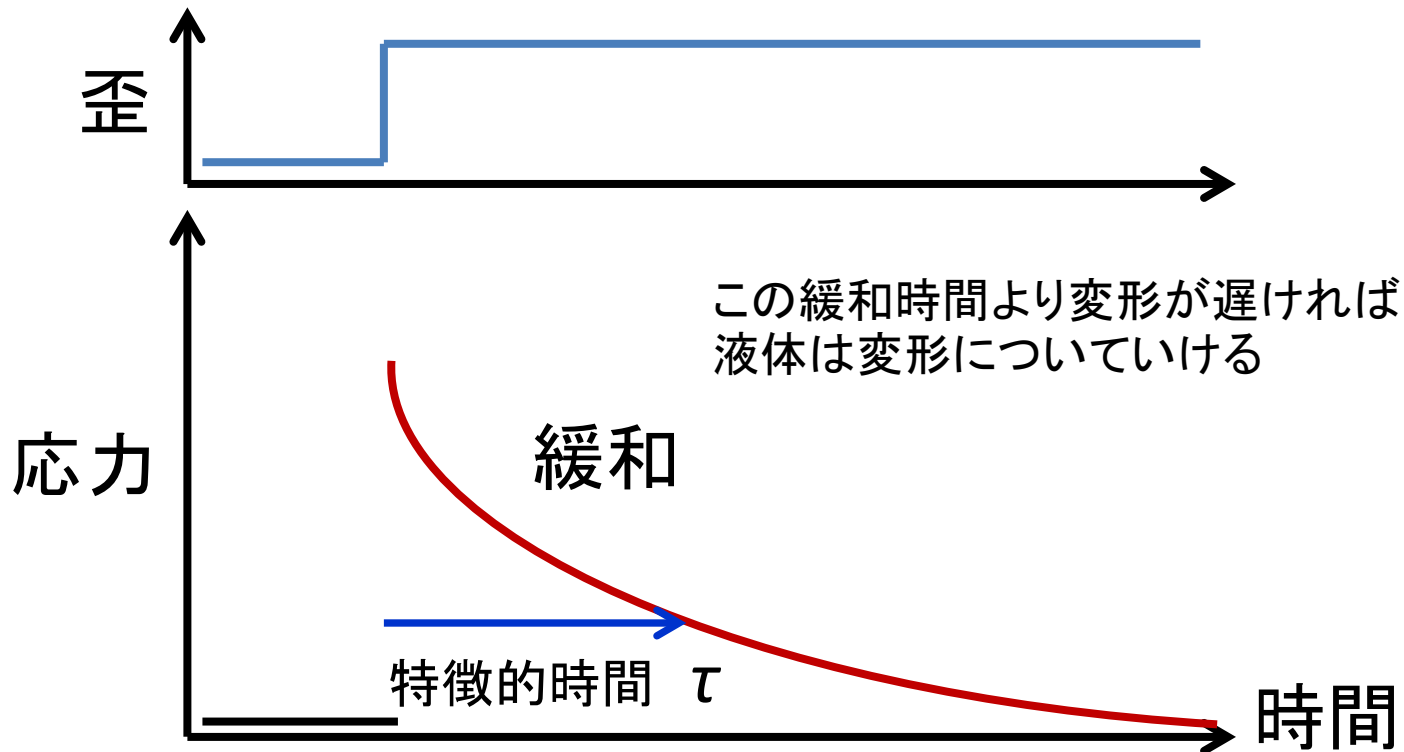
$$\eta(T) = G \tau(T)$$

系を特徴づける時間スケール

系の力学的緩和時間 τ

$t=0$ に刺激を与え、その後の減衰の様子を見る

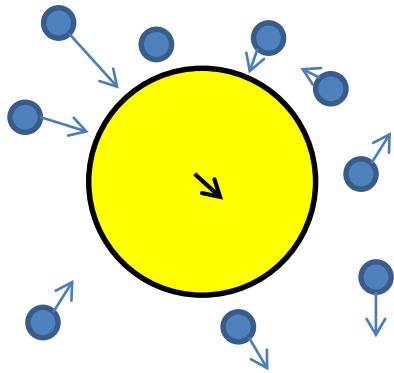
例: ひずみ印加後の応力緩和の場合



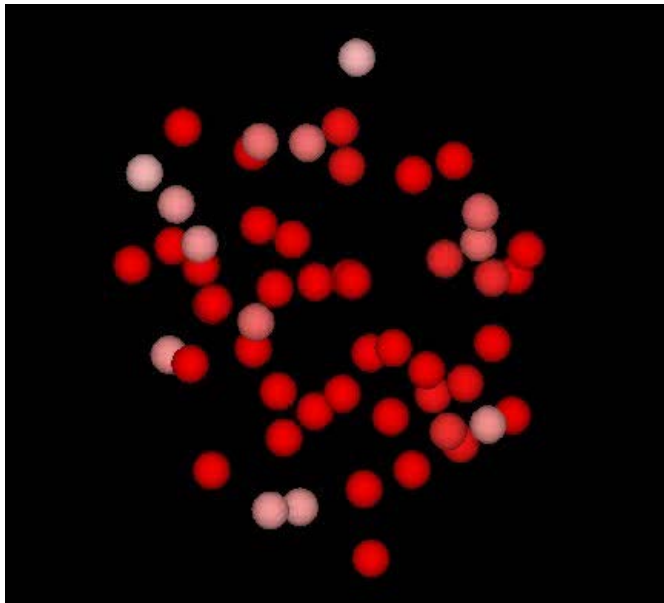
多くの場合ソフトマターのダイ
ナミクスを支配する最も重要
な運動のタイプ

熱ゆらぎによる拡散運動

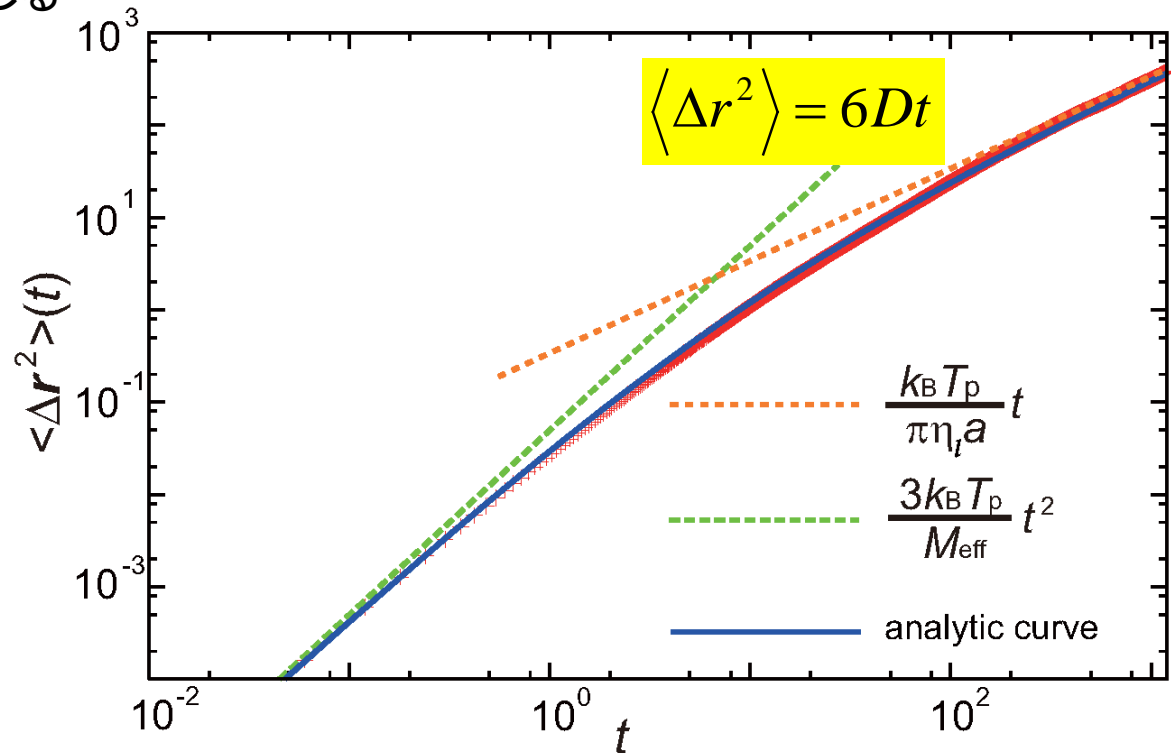
拡散現象：ブラウン運動



ランダムに熱運動する
小さな液体の分子が大きい粒子に衝突
大きい粒子は、ランダムな力を感じる



平均二乗変位



*

A. Furukawa and H. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 104, 245702 (2010)

時間スケール(拡散に関する三つの発見)

Fick

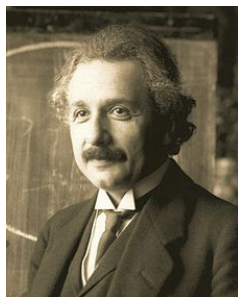


©

$$\tau = \frac{L^2}{D}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \nabla^2 \phi$$

Einstein



©

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} = \frac{\text{熱エネルギー}}{\text{摩擦係数}}$$

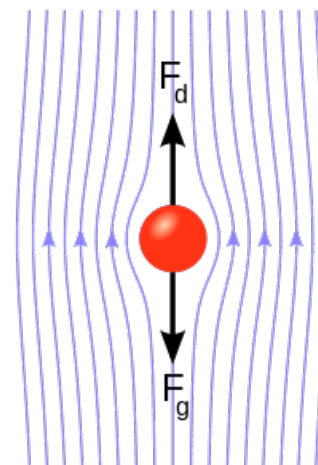
image by Kraaiennest from Wikipedia
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Stokes_sphere.svg
CC BY-SA 3.0

Stokes



©

$$\vec{F} = \zeta \vec{v}$$
$$\zeta = 6\pi\eta L$$



系を特徴づける緩和時間

=系の構成要素が自分の大きさを拡散するのにかかる時間

$$\tau = \frac{L^2}{D} = \frac{L^2}{(k_B T / \zeta)} = \frac{L^2}{(k_B T / (6\pi\eta L))} = \frac{6\pi\eta L^3}{k_B T}$$

系の特徴的な時間スケール τ は、系の構造を特徴付ける長さ L の3乗に比例して長くなる！

コロイド

vs

金属原子

$$L \approx 1 \mu\text{m}$$

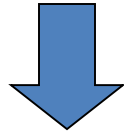
$$a \approx 0.1 \text{ nm}$$

$$L \approx 10^4 a$$

10^{12} 倍遅い

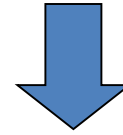
ソフトマターの本質は？

基本となるユニットが大きい



ソフト

$$G \approx k_B T_c / L^3$$



ダイナミクスがスロー

$$\tau = 6\pi\eta L^3 / k_B T$$

G : かたさ(弾性率) L : 特徴的長さ、構成要素の大きさ

構成要素が大きいと、柔らかく、緩和が遅い！

非線形が容易にあらわれる

僅かな力で大変形

非平衡性が容易にあらわれる

すぐに追いつけなくなる

アウトライン

1. ソフトマターとは
2. ソフトマターはなぜ柔らかくてダイナミクスが遅いのか
3. レオロジー: ダイナミクスが極端に遅くなる3つの例(高分子・ガラス・ジャミング)
4. 興味深い非線形レオロジー現象
5. 遅いダイナミクスがパターン形成に影響を与える例
6. ソフトマターから生物へ: アクティブマター
7. まとめ

レオロジー： 物質の流動・変形挙動

ソフトマターの最大の特徴の一つ

大きな構造に由来した遅いダイナミクス

高い粘性(粘っこさ)、遅いダイナミクスは、何に起因するのか？

ある程度コンセンサスがある面白い話

例1: 高分子メルトの場合 絡み合い効果
高分子鎖の長さが遅いダイナミクスに導く

よくわかっていないが面白い話

例2: ガラス転移点近傍の液体
あらゆる液体に共通
液体から固体への連続的転移

例3: ジャミング転移点近傍の粉体
砂の流れ、満員電車の中の人動き

高い粘性(粘っこさ)、遅いダイナミクスは、何に起因するのか？

例1: 高分子メルトの場合 絡み合い効果
高分子鎖の長さが遅いダイナミクスに導く

例2: ガラス転移点近傍の液体
あらゆる液体に共通
液体から固体への連続的転移

例3: ジャミング転移点近傍の粉体
砂の流れ、満員電車の中の人動き

高分子溶融体：絡み合い

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しま
した

Everaers et al. (2004) Rheology and
microscopic topology of entangled
polymeric liquids, Science 303
(5659):823-826.

<http://www.sciencemag.org/content/303/5659/823.full>
p.825, Fig.3



Photo by Avatar, from Wikipedia
<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%B9%E3%83%91%E3%82%B2%E3%83%83%E3%83%86%E3%82%A3#/media/File:Spaghetti.jpg>
CC BY-SA 3.0

粘性の高分子長さ依存性の謎: $\eta \sim N^{3.4}$

$$\eta \approx G \tau_t$$

Maxwellの関係

$$\eta \approx N^{3.4}, G \approx N^0$$

$$\tau_t \approx N^{3.4}$$

10倍で約2500倍、
100倍で6300000倍

この関係式は、あらゆる高
分子メルトに普遍的!

Why?

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しま
した

粘性高分子の長さ依存性グラフ
Strobl, Gert R, The Physics of Polymers,
Springer, 2007.
[http://www.springer.com/us/book/978
3540252788](http://www.springer.com/us/book/9783540252788)

高分子鎖の長さが、高い粘性、つまり、劇的に遅いダイナミクスに導く物理

Edwards,



photo by Betsythedevine, from Wikipedia
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:SamEdwardsBetter.jpg>
CC BY-SA 3.0

de Gennes,



Photo by Q1w2e3, from Wikipedia Commons
https://fr.wikipedia.org/wiki/Pierre-Gilles_de_Gennes#/media/File:Pierre-Gilles_crop.jpg
CC BY-SA 3.0

Doi

著作権等の都合により、ここに挿入されていた画像を削除しました

土井正男氏の画像

複雑な現象の本質だけを抽出し、理解する！

物理らしいアプローチ

高分子鎖の絡み合いの概念

高分子が十分長ければ ($N > \sim 100 =$ 絡み合い点間分子量 M_e), 互いに高分子鎖は互いに絡み合うと期待される。

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

高分子絡み合いの概念図

Strobl, Gert R, The Physics of Polymers, Springer, 2007.
<http://www.springer.com/us/book/9783540252788>

レプテーション理論の鍵となるアイデア:
チューブの概念の導入により複雑な多体問題を一体問題に帰着

絡み合った高分子のダイナミクス

レプテーションに基づくスケーリング理論

Pierre de Gennes は高分子鎖のレプテーションの概念を構築し、スケーリング関係を導いた。



Photo by Q1w2e3, from Wikipedia Commons
https://fr.wikipedia.org/wiki/Pierre-Gilles_de_Gennes#/media/File:Pierre-Gilles_crop.jpg
CC BY-SA 3.0

de Gennesの考えたアナロジー!

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた
画像を削除しました

レプテーションのイメ
ジ図
(ヘビの集団が絡み合
う図)

レプテーション (ラテン語の
reptare: “to crawl”に由来)
は、熱運動に誘起される蛇
のような拡散運動のことを
指す。

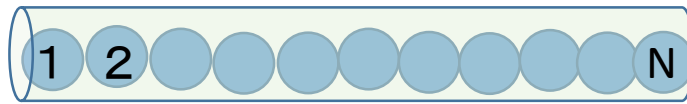
蛇の集団と熔融状態で絡み合った高分子鎖の間には明らか
な類似性がある！

蛇は異なり、分子レベルでの高分子鎖の運動は、熱的な励起
による。

チューブに沿った高分子の拡散

拡散定数についてのEinsteinの式(揺動散逸定理の一種)

$$D = \frac{k_B T}{\zeta}$$



$$\zeta_{poly} = N \zeta_{seg}$$

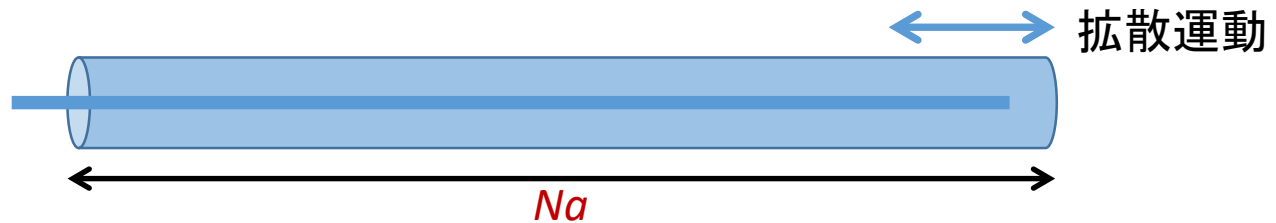
高分子鎖の場合、絡み合いネットワークにより形成されたチューブの中を拡散すると考え、その際の摩擦を考慮すると次式を得る。

$$D_{tube} = \frac{k_B T}{\zeta_{poly}} = \frac{k_B T}{N \zeta_{seg}}$$

こうして、一次元のチューブ内の拡散は分子の長さの逆数に比例することが分かる。

拡散運動によりチューブを脱出する時間 τ_{tube}

高分子の終端緩和時間 τ_T は、高分子がチューブから拡散運動で抜け出す時間 τ_{tube} と同等と考えるのが妥当である。



チューブの長さ L は、高分子の全長(経路長) Na と同程度であるはずである。

長さ L のチューブから高分子が拡散(拡散定数 D_{tube})によって抜け出すのに要する時間:

$$\tau_{tube} \sim \frac{L^2}{D_{tube}} \sim \frac{(Na)^2}{D_{tube}} \sim \frac{(Na)^2}{(k_B T / N \zeta_{seg})} \propto N^3$$

緩和時間に関するスケーリング関係

高分子の終端緩和時間 τ_T は、高分子がチューブによる拘束から抜け出すのに必要な平均時間 τ_{tube} であると考えられることができる。

実際、 $\tau_{tube} \sim N^3$ は実験的に見出された $\tau_T \sim N^{3.4}$ とほぼ一致する。

絡み合った多数の高分子の複雑な熱運動の特徴的な時間を、チューブの概念を導入することで、一本の高分子鎖がチューブから抜け出す時間として捉えたあざやかな理論！

著作権等の都合により、ここに挿入されていた画像を削除しました

高分子溶融体のモデル図
Everaers et al. (2004) Rheology and microscopic topology of entangled polymeric liquids, Science 303 (5659):823-826.
<http://www.sciencemag.org/content/303/5659/823.full>
p.825, Fig.3

このスケーリング理論は、その後Doi & Edwardsにより、より精緻な理論として発展した。

レプテーションに対する実験的な証拠

蛍光標識されたDNA分子の運動の直接観察

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

DNA分子の画像

TT Perkins, DE Smith, S Chu (1994) Direct
observation of tube-like motion of a single
polymer chain, Science 264 (5160): 819-822,
p.821 Fig.3.

<http://www.sciencemag.org/content/264/5160/819.abstract>

Steven Chu



初期状態 引き伸ばし 鎖はチューブの中を滑るように運動

高い粘性(粘っこさ)、遅いダイナミクス は、何に起因するのか？

例1: 高分子メルトの場合 絡み合い効果

例2: ガラス転移点近傍の液体
あらゆる液体に共通
液体から固体への連続的転移

例3: ジャミング転移点近傍の粉体
砂の流れ、満員電車の中の人動き

ガラス転移現象



<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Andersonphoto.jpg>

Philip W. Anderson, ノーベル賞受賞物理学者

“凝縮系理論で最も深遠で興味深い未解明問題は、ガラスの性質とガラス転移の理論であろう” (Science (1995))

物理は、不規則な構造を持つものが苦手！

人類とガラスのかかわり

紀元前24世紀以前 ガラス器の起源

エジプト及びメソポタミアの遺跡から発見されたガラス玉が世界最古のガラスと言われており、その誕生は紀元前24世紀にさかのぼる。

古代ローマの博物学者プリニウスは「その昔、天然ソーダの商人が砂地にソーダの結晶でかまどを作って火をたいたとき、偶然ガラスができた」という話を伝えている。

紀元前16世紀頃 ガラス器の始まり

この頃のガラスは耐火粘土型の外側に溶けたガラスを巻きつけて作るコアガラス。不透明な色ガラスで、主にエジプト・メソポタミアで作られ、宝石のように高価なものであった。

紀元前後頃 ガラス生産の一大革命

ローマ時代になると鉄パイプによる吹きガラス成形が開発され、さまざまな形のガラス器が数多くつくられガラス生産を大きく前進した。

このローマングラスの時代には、やや透明なガラスもできるようになった。

著作権等の都合により
ここに挿入されていた画
像を削除しました

エジプトの古代ガラス壺

コア成形 有把手水差し
エジプト (BC1490～1437)

著作権等の都合により
ここに挿入されていた画
像を削除しました

エジプトの古代モザイク
ガラス

モザイクガラス アンフォリスコス
エジプト (BC300～200)

ローマングラス 型吹き杯
(AC100～300)



Photo by Nationalmuseet, from Wikipedia
https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%AD%E3%83%BC%E3%83%9E%E3%82%AC%E3%83%A9%E3%82%B9#/media/File:Cirkusb%C3%A6ger-fra-Varpelev_DO-2608_original.jpg

CC BY-SA 3.0

ローマングラス 小型碗
(AC100～200)

著作権等の都合により
ここに挿入されていた画
像を削除しました

ローマングラス

シリカ (SiO₂)

水晶

Wikipedia



Photo by Archaeodontosaurus, from Wikipedia
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Quartz_Br%C3%A9sil.jpg
CC BY-SA 4.0

液体

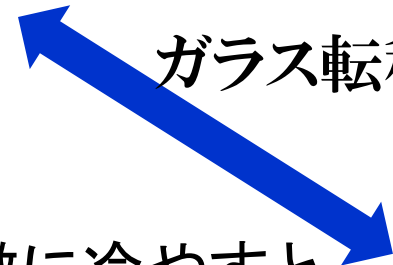


Photo by Pro2, from Wikipedia
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Splash_2_color.jpg
CC BY-SA 3.0

ゆっくり冷やすと



結晶化



ガラス転移

急激に冷やすと

T_g



ガラス

食品の例

砂糖の結晶



Photo by Phantom, from Wikipedia
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sugar_2xmacro.jpg
CC BY-SA 3.0

ゆっくり冷やすと

結晶化

ガラス転移

急激に冷やすと

T_g

砂糖の熔融状態



Photo by Pro2, from Wikipedia
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Splash_2_color.jpg
CC BY-SA 3.0



Photo by FocalPoint, from Wikipedia
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cotton_candy_%CE%9C%CE%B1%CE%BB%CE%BB%CE%AF_%CF%84%CE%B7%CF%82_%CE%B3%CF%81%CE%B9%CE%AC%CF%82.JPG
CC BY-SA 3.0

ガラス状態

物質によってガラスになりやすさが違う！

どのような因子がガラスになりやすさをきめているのか？

=どのようにして結晶化を阻害できるのか？

この問題は金属ガラスの分野、薬品科学の分野で応用上きわめて重要:

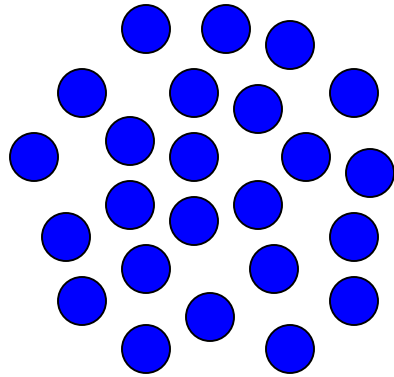
金属のガラス状態形成に必要な
臨界冷却速度は 10^6 から 1 K/s に減少
=バルク金属ガラスの誕生！

薬はアモルファス状態が理想！



非エルゴート状態への2種類の凍結様式

引力相互作用
vs.
熱的運動(エントロピー)



液体
ランダムな構造

連続的な密度上昇
連側的な運動学的転移

不連続な一次転移
不連続な密度のとび

ガラス化

結晶化

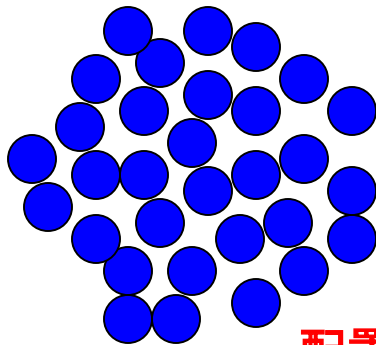
遅いダイナミクス

不連続な運動の凍結

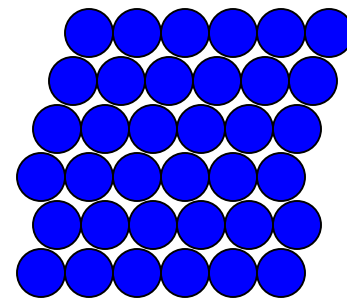
非平衡

平衡

ランダム
な構造



配置エントロピー=0



規則的な
周期構造

ガラス

結晶

(ランダムな非エルゴート状態)

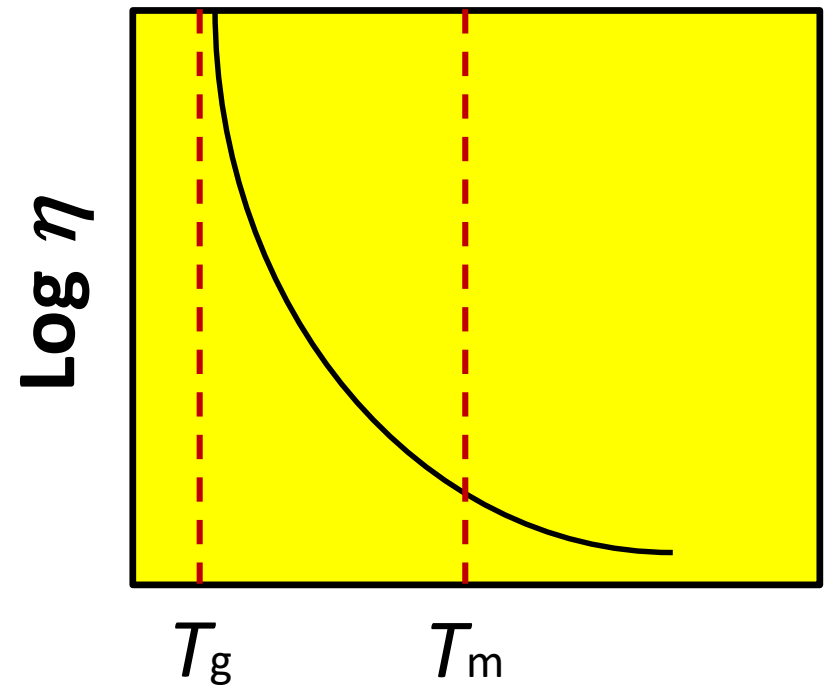
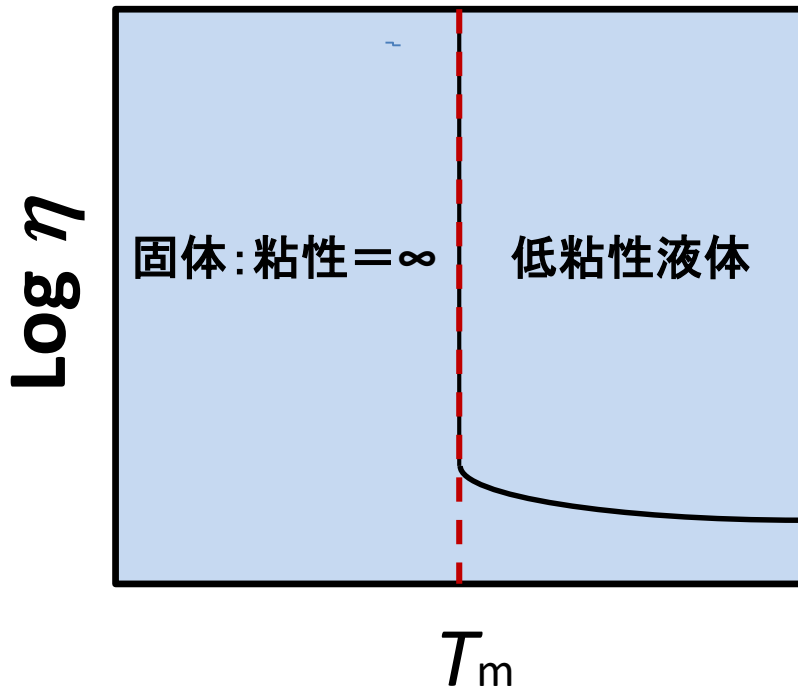
(秩序状態)

ガラスの優れた成形加工性

ガラス形成物質は温度により自由に粘性
(構造緩和時間)を制御できる!

結晶の融解時の粘性変化

ガラス転移に伴う粘性変化



ガラスが様々な形に成形加工できるのはこの性質による

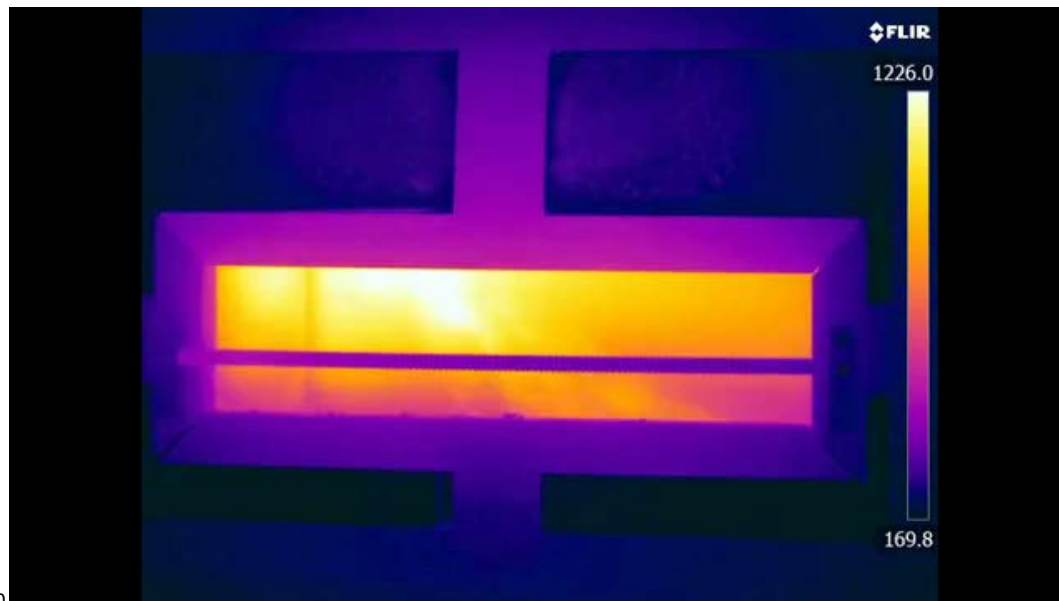


Photo by Aka ,from Wikipedia

https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%AF%E3%82%A4%E3%83%B3%E3%82%B0%E3%83%A9%E3%82%B9#/media/File:White_Wine_Glas.jpg

CC BY-SA 2.5

*

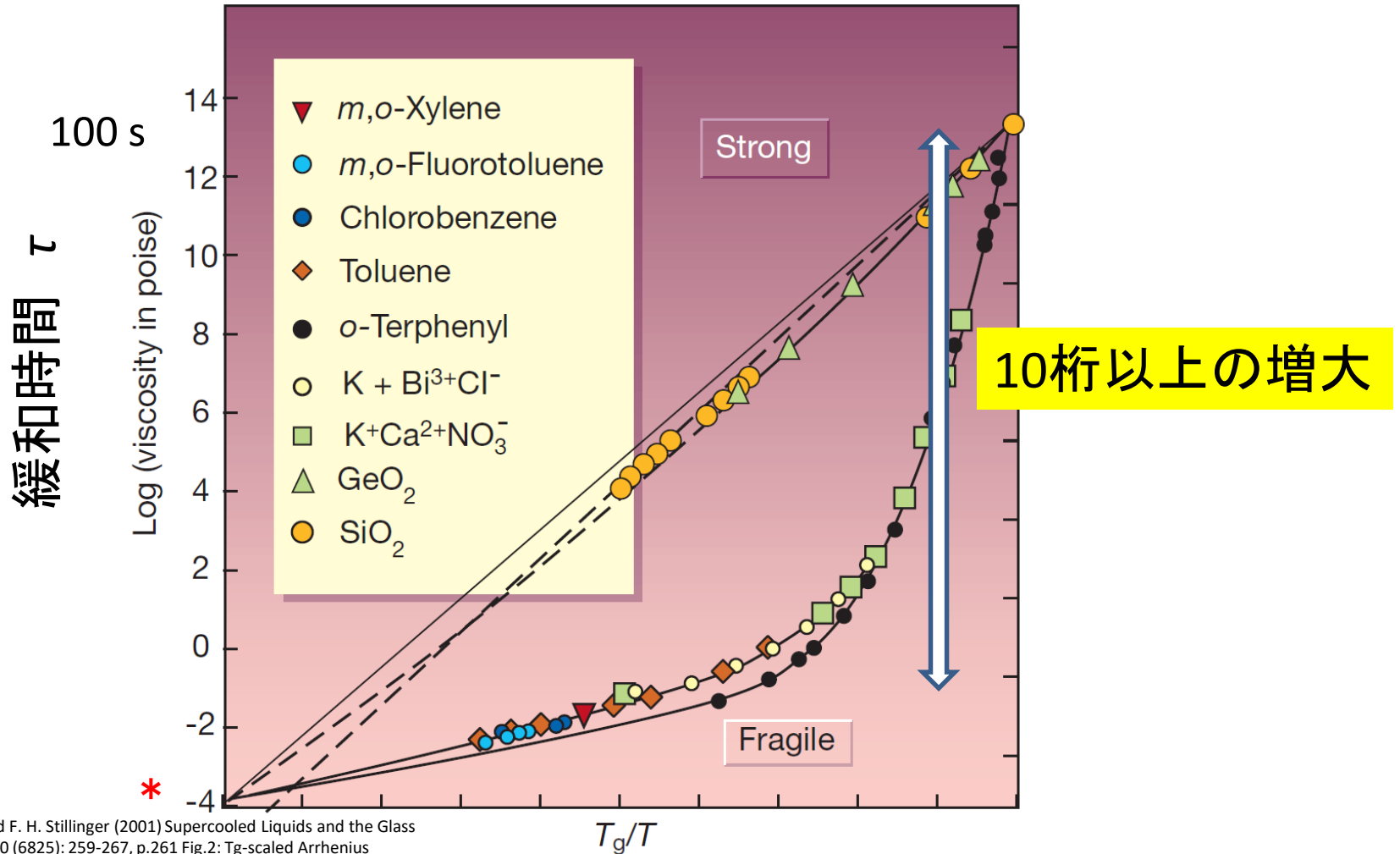
<https://vimeo.com/69501860>

© Daltonic Films,daltonicfilms.com

高分子(プラスチック)が広く普及したのもこの性質による

多くの高分子は立体規則性を持たないためガラスになりやすい
(結晶になりにくい)

ガラス転移点近傍の粘性の急激な増加



P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger (2001) Supercooled Liquids and the Glass Transition, Nature 410 (6825): 259-267, p.261 Fig.2: Tg-scaled Arrhenius representation of liquid viscosities showing Angell's strong-fragile pattern. <http://www.nature.com/nature/journal/v410/n6825/full/410259a0.html>

ガラス転移温度 T_g は、 $\eta = 10^{13}$ poise

となる温度として定義

Vogel-Fulcher則:
$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right)$$

に従って粘性率 η や緩和時間 τ_α が増大

コールタールのピッチの実験：粘度 $\sim 10^8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$



*

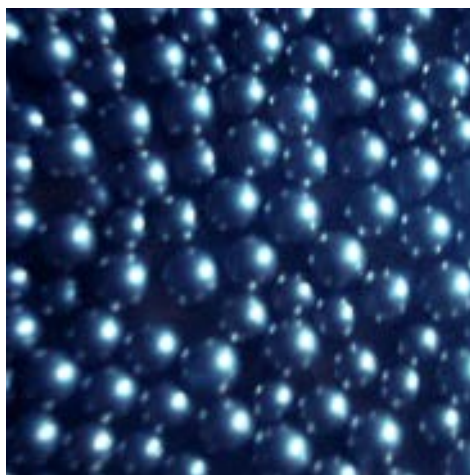
Richard Johnston, "World's slowest-moving drop caught on camera at last."
Nature, News, September 2015.
<http://www.nature.com/news/world-s-slowest-moving-drop-caught-on-camera-at-last-1.13418>

さらなる謎：ガラスは液体か固体か？
デボラ数の定義から、観測時間による！理論的には？

ガラス転移点の近傍の遅いダイナミクスの起源

最大の謎:

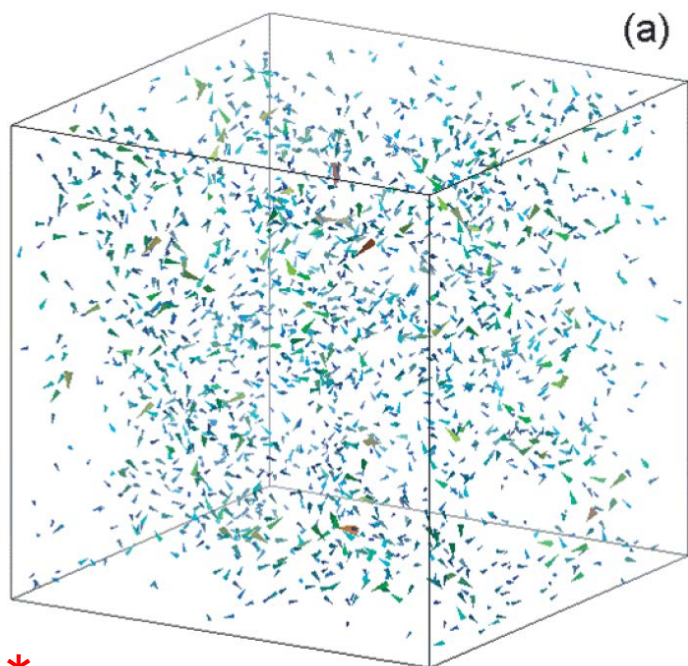
小さな原子や分子だけからなる液体に階層性は存在するのか？



動的不均一性

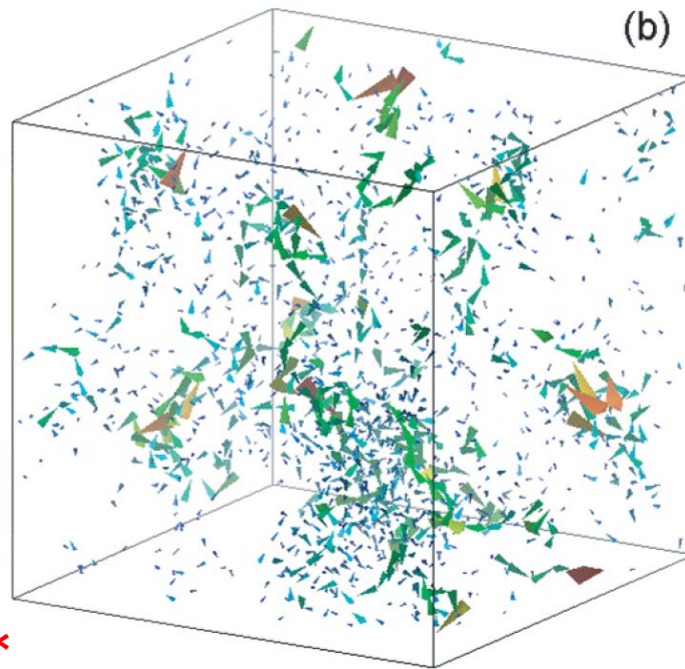
過冷却液体中には速い粒子からなる領域と遅い粒子からなる領域が共存

粒子の変位の空間分布(シミュレーション結果)



*

液体(高温)



*

過冷却液体(低温)

時間間隔 $0.1\tau_\alpha$
の間の粒子の
変位を三角錐
で表現

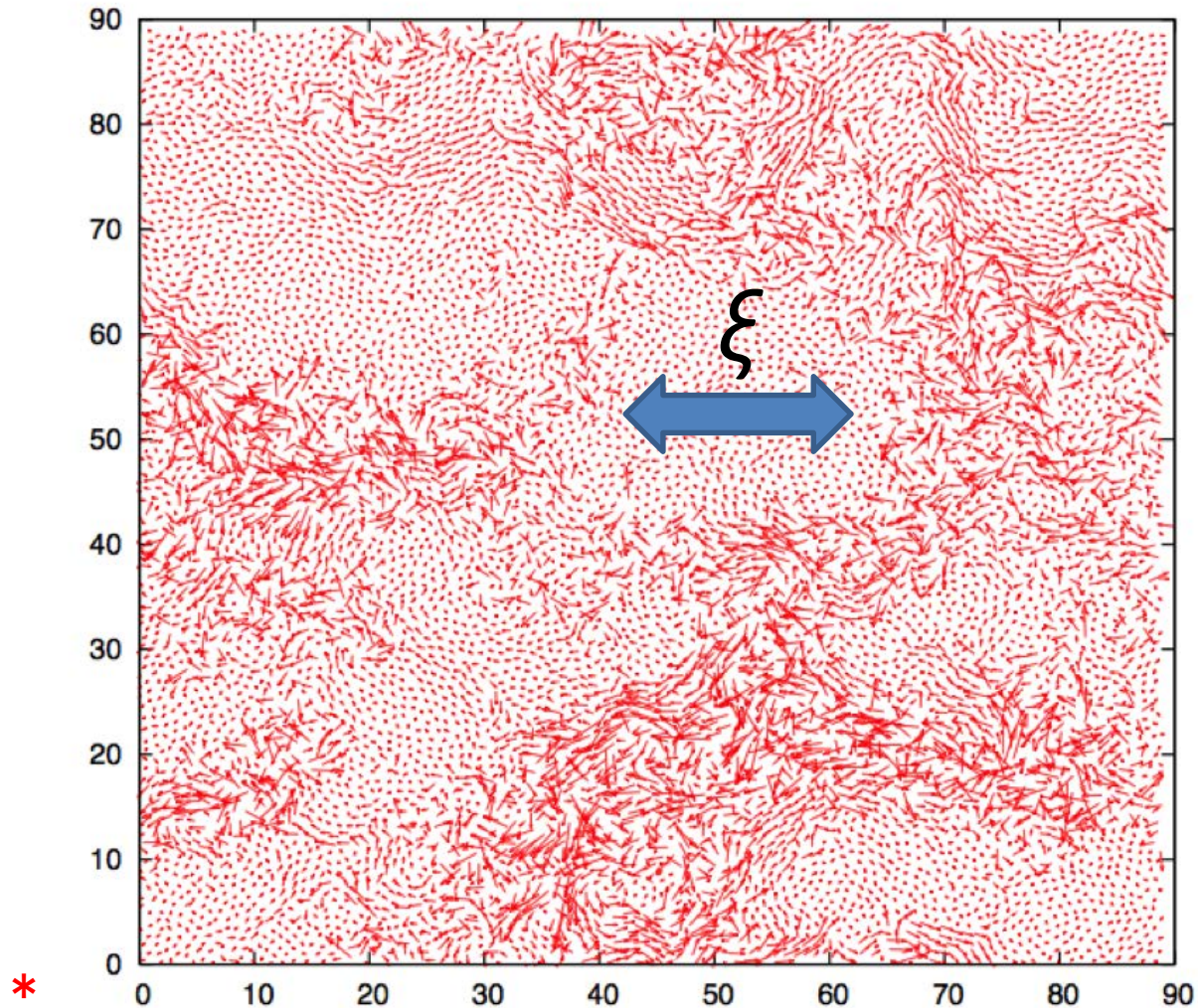
山本量一, 小貫明, 「ガラスの非平衡ダイナミクス」日本物理学会誌 60(8), 602 (2005).

p.606 図8(a)(b)

<http://www.jps.or.jp/books/gakkaishi/2005/08/608.php>

液体では均一だった運動が、過冷却液体では不均一になる様子を観測

過冷却液体の動的不均一性： 粒子の変位のマップ

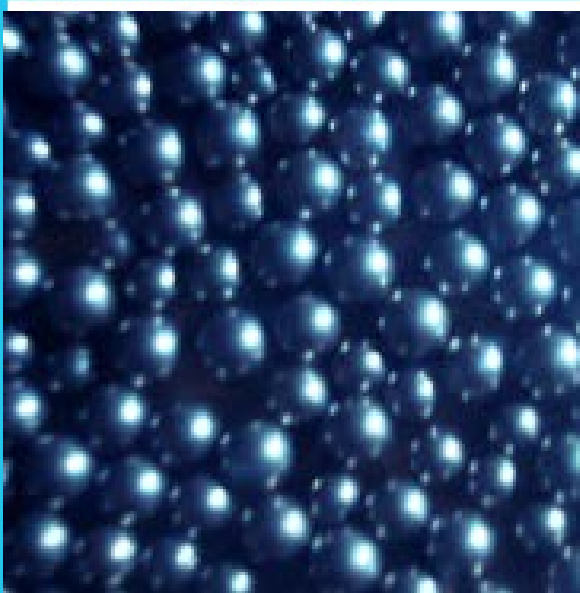


過冷却液体における自発的構造化

従来の描像

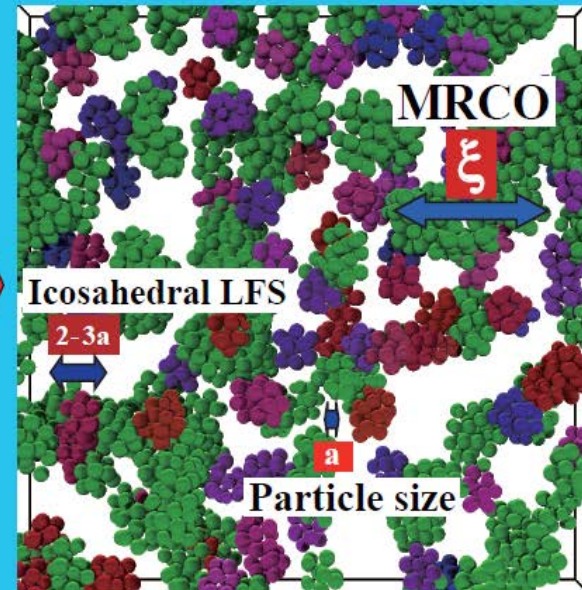
新しい描像

Simple liquid picture without any heterogeneity



©東京大学田中研究室

Supercooled liquid with hierarchical structure

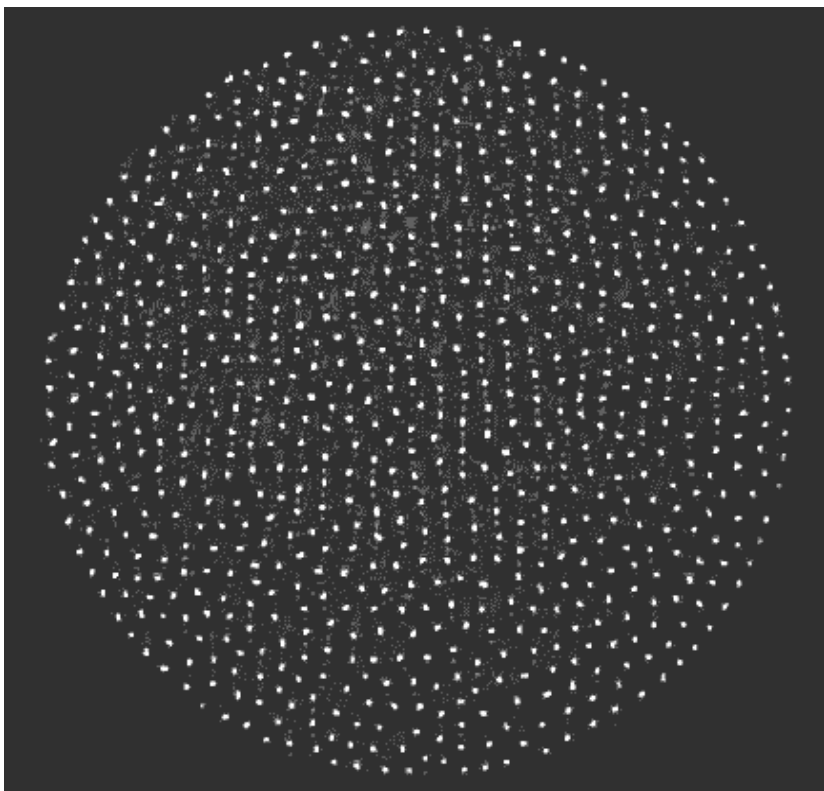


M. Leocmach and H. Tanaka (2012) Roles of icosahedral and crystal-like order in the hard spheres glass transition, Nature Communications 3, Article number: 974, 1-8, p.5 Fig. 4.
<http://www.nature.com/ncomms/journal/v3/n7/full/ncomms1974.html>
CC BY-NC-SA 3.0

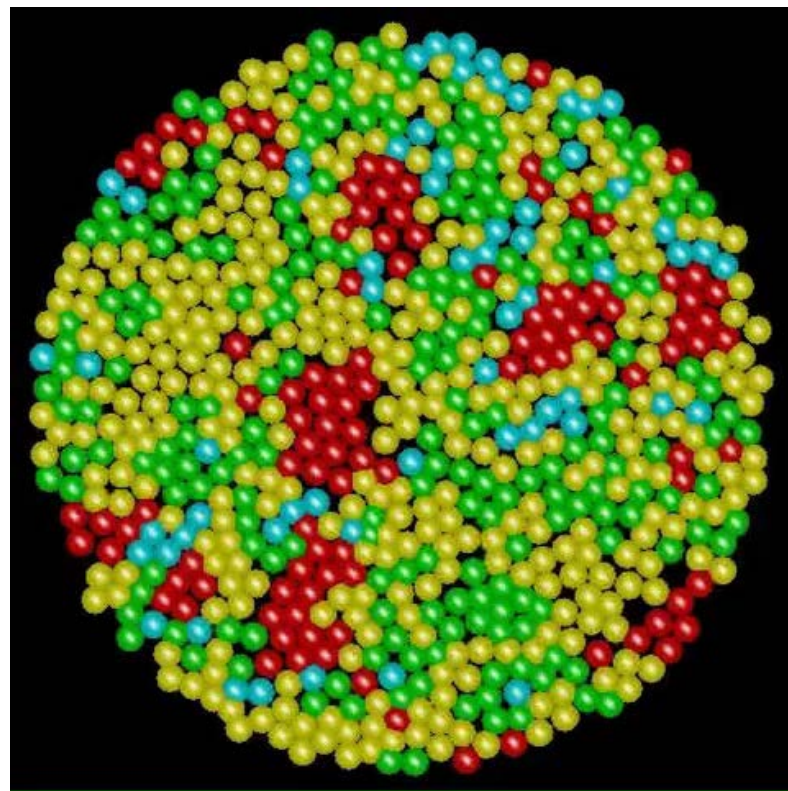
これまで、液体の特徴的な長さは原子・分子サイズと考えられてきたが、過冷却液体にはより長いスケールの構造が存在！

単純液体でも過冷却状態の時空構造は、階層的であり平衡液体の常識を超えたソフトマターの記述が不可欠！！

液体に隠れた秩序があってもそれを正しく抽出しない限りその存在はわからない！

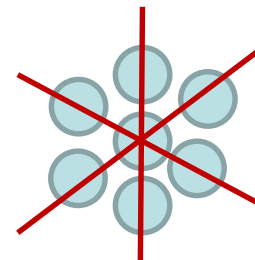


* 生画像

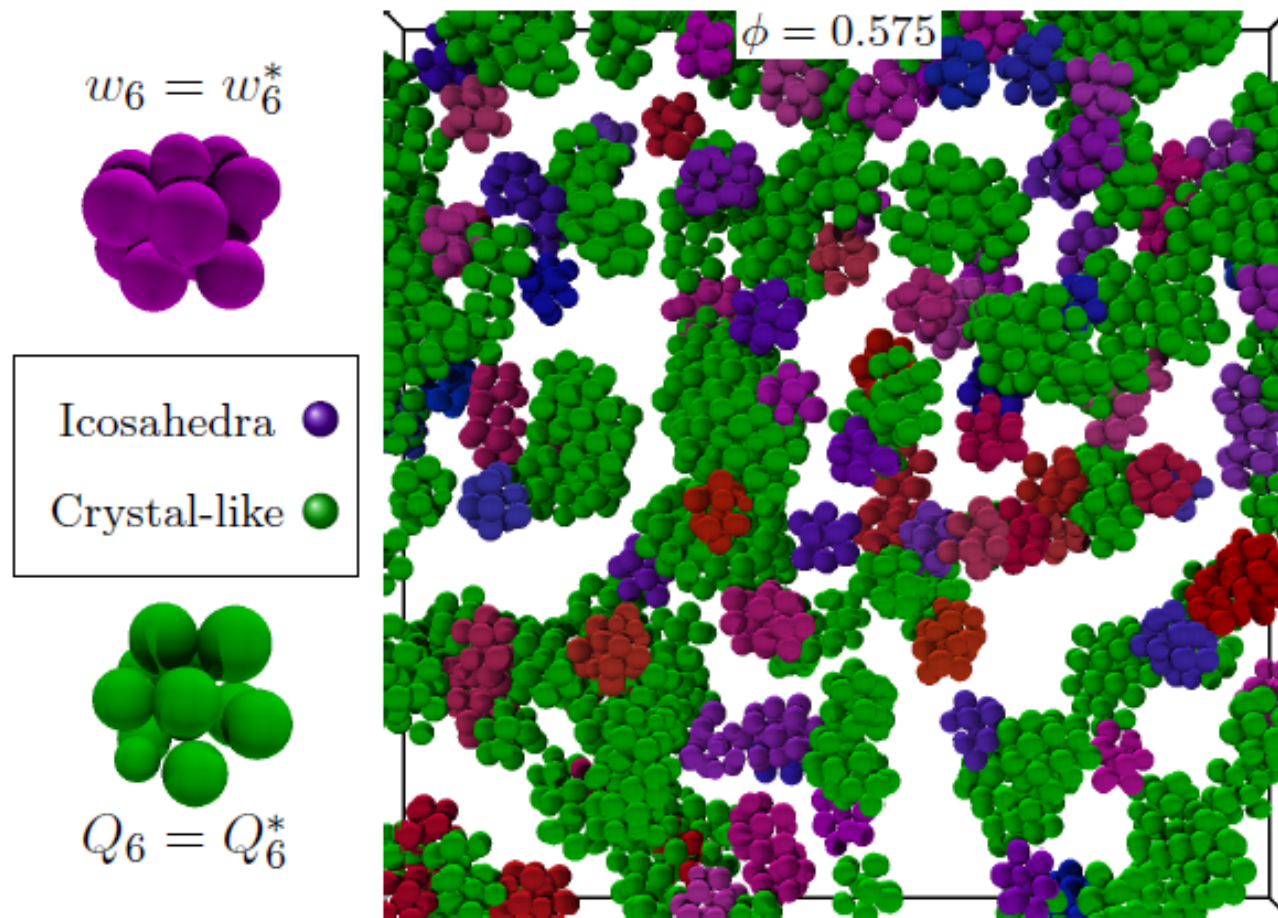


* 6回対称性の高い粒子を抽出

Keiji Watanabe and Hajime Tanaka (2008) Direct Observation of Medium-Range Crystalline Order in Granular Liquids Near the Glass Transition, Physical Review Letters 100 (15): 1-4, p.2 Fig. 2.a/b. <http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.100.158002>



過冷却コロイド液体で見られた構造秩序

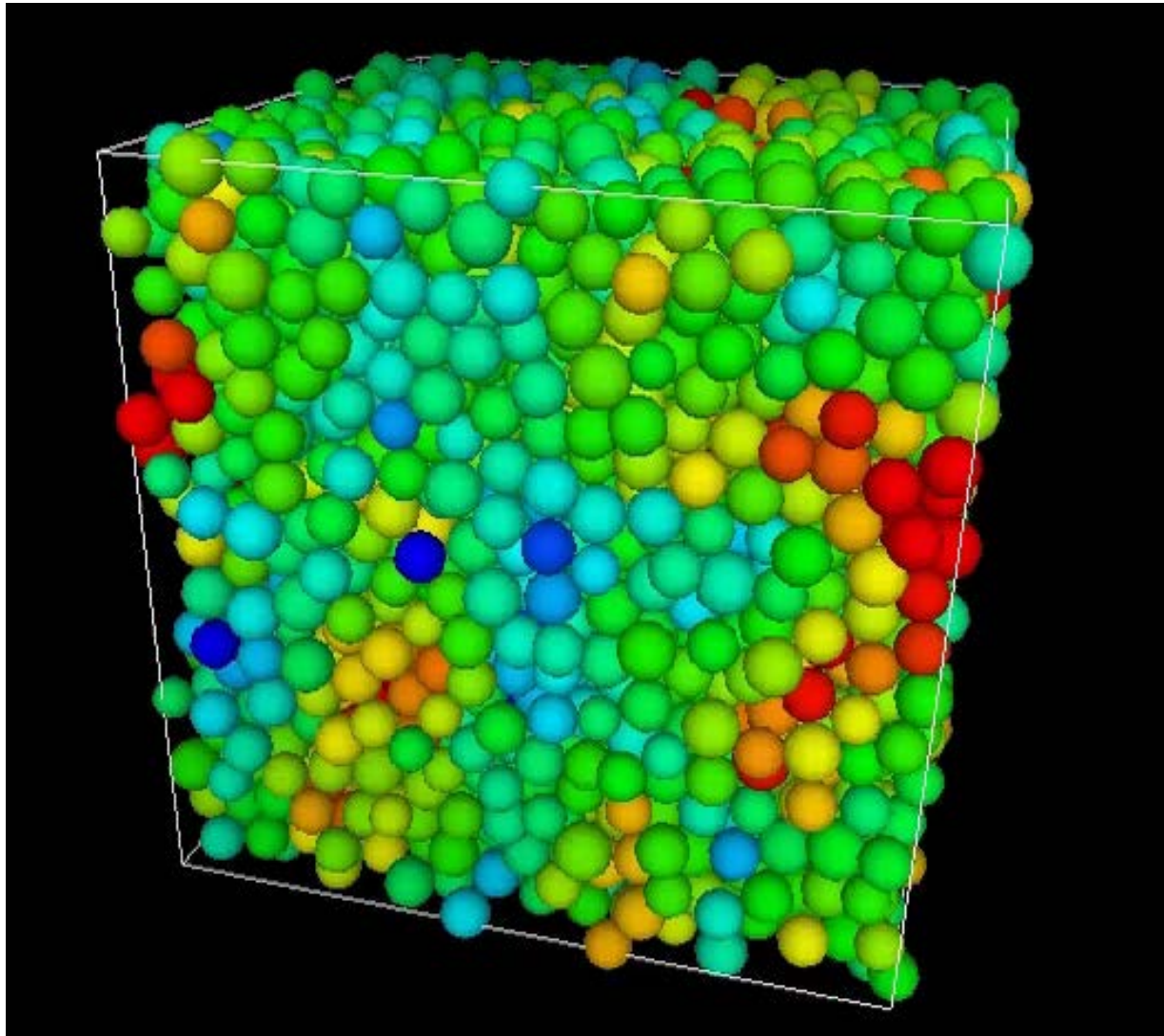


M. Leocmach and H. Tanaka (2012) Roles of icosahedral and crystal-like order in the hard spheres glass transition, Nature Communications 3, Article number: 974, 1-8, p.5 Fig. 4.
<http://www.nature.com/ncomms/journal/v3/n7/full/ncomms1974.html>
CC BY-NC-SA 3.0

M. Leocmach and H. Tanaka, Nature Communications 3, 974 (2012).

剛体球系においても、粒子の配置の方向性がそろった寿命の長い大きな構造が自発的に形成されることが明らかになった!

過冷却液体の構造ゆらぎ

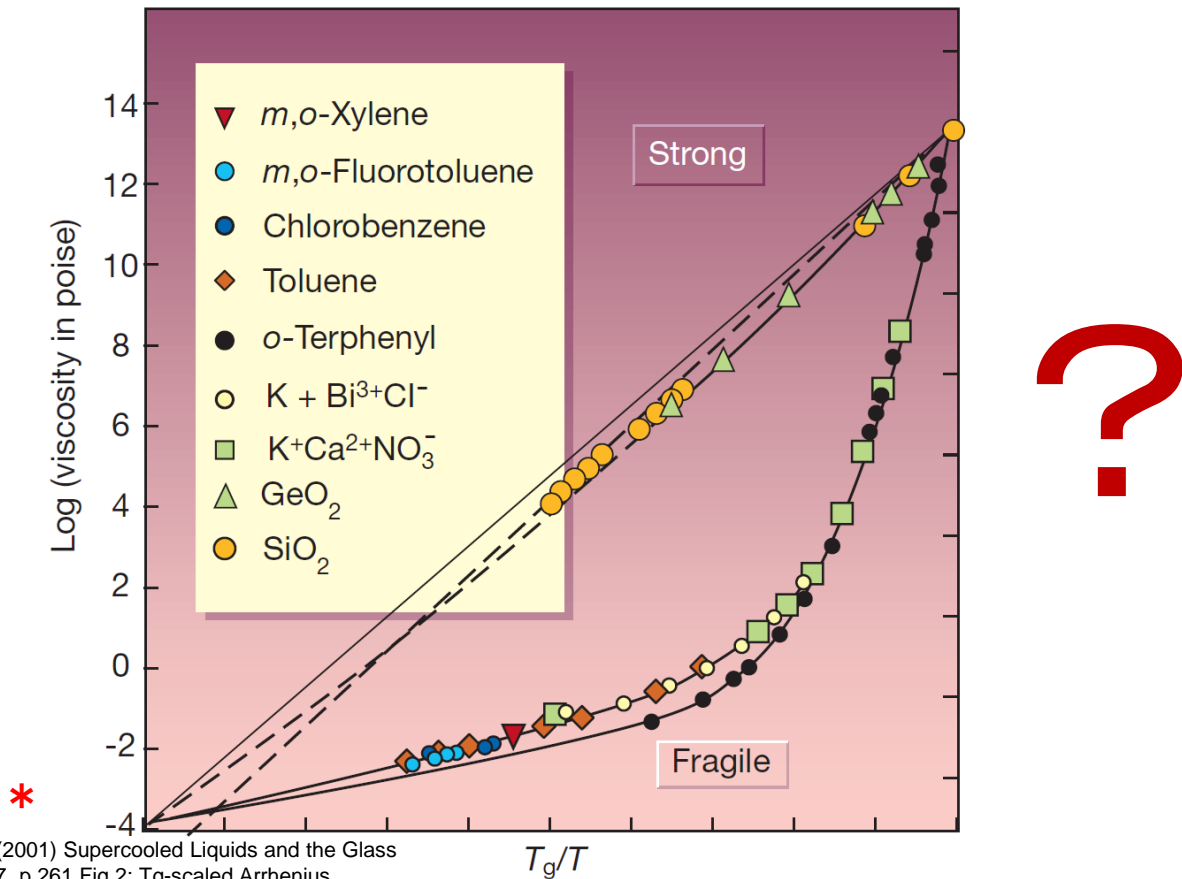


これらの結果は、過冷却液体の中になんらかの構造秩序が温度の低下とともに発達し、その大きさが大きくなることが遅いダイナミクス(急激な粘性の上昇)の原因となっている可能性を示唆している。

ただし、その機構は、いまだ未解明！

ガラス転移点近傍の遅いダイナミクスの原因については、上の考え方を含め専門家の間でも意見が分かれており、その最終的な解明には今後さらなる研究が必要！

人類が、ガラスと出会ってから40世紀以上経つのに、未だにどうして粘性がこんなに急激に大きくなるのかが分かっていない！！



P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger (2001) Supercooled Liquids and the Glass Transition, Nature 410 (6825): 259-267, p.261 Fig.2: T_g-scaled Arrhenius representation of liquid viscosities showing Angell's strong-fragile pattern.
<http://www.nature.com/nature/journal/v410/n6825/full/410259a0.html>

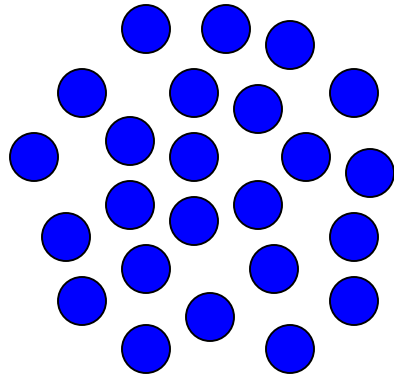
結晶化

液体  結晶

液体から結晶はどのようにして生まれるのか？

非エルゴート状態への2種類の凍結様式

引力相互作用
vs.
熱的運動(エントロピー)



液体
ランダムな構造

連続的な密度上昇
連側的な運動学的転移

不連続な一次転移
不連続な密度のとび

ガラス化

結晶化

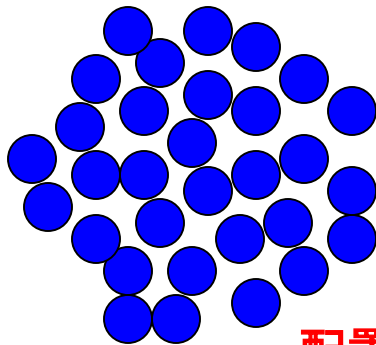
遅いダイナミクス

不連続な運動の凍結

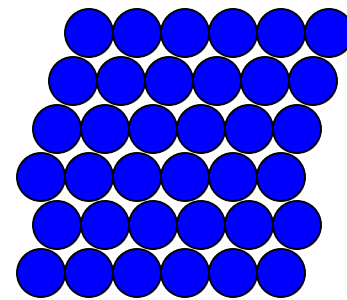
非平衡

平衡

ランダム
な構造



配置エントロピー=0



規則的な
周期構造

ガラス

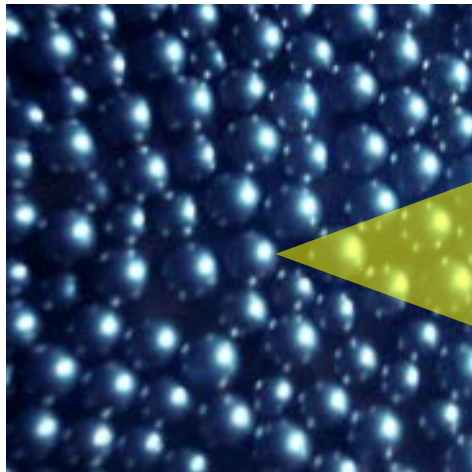
結晶

(ランダムな非エルゴート状態)

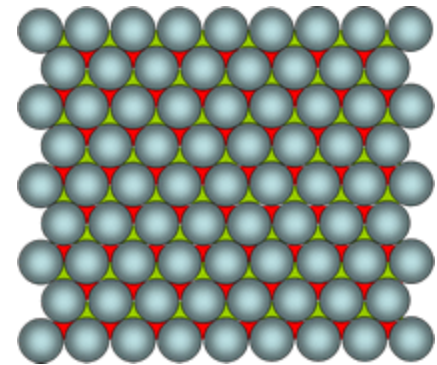
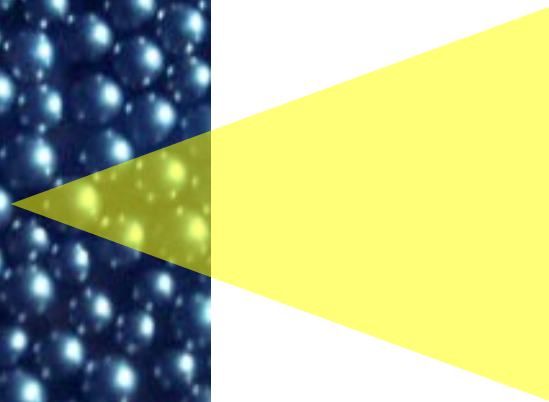
(秩序状態)

従来の考え:

ランダムな無秩序な液体の中に熱ゆらぎにより突然高い秩序を持った結晶が生まれる

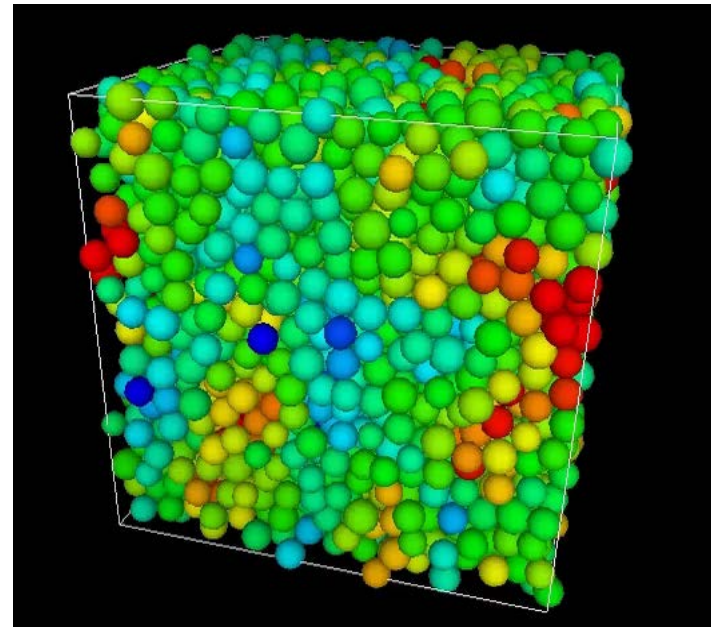
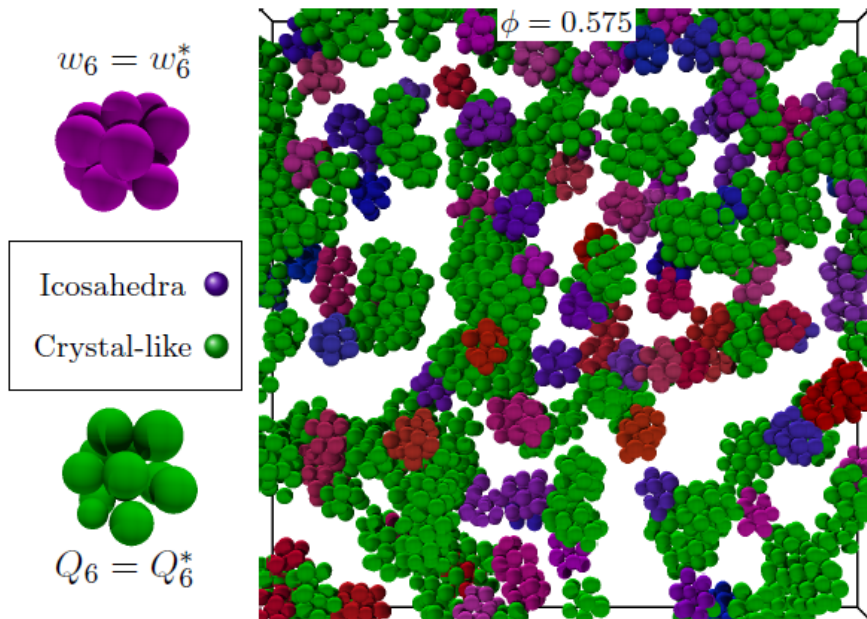


©東京大学田中研究室



* 物質・材料研究機構(国立研究開発法人)のウェブサイト、コロイド結晶材料のページ、「コロイド結晶の構造」、図1:六方稠密充填層
<http://www.nims.go.jp/opal/syokai/1-4.html>

結晶は融点以下でしか、すなわち過冷却液体からしか生まれない！



M. Leocmach and H. Tanaka (2012) Roles of icosahedral and crystal-like order in the hard spheres glass transition, Nature Communications 3, Article number: 974, 1-8, p.5 Fig. 4.

<http://www.nature.com/ncomms/journal/v3/n7/full/ncomms1974.html>

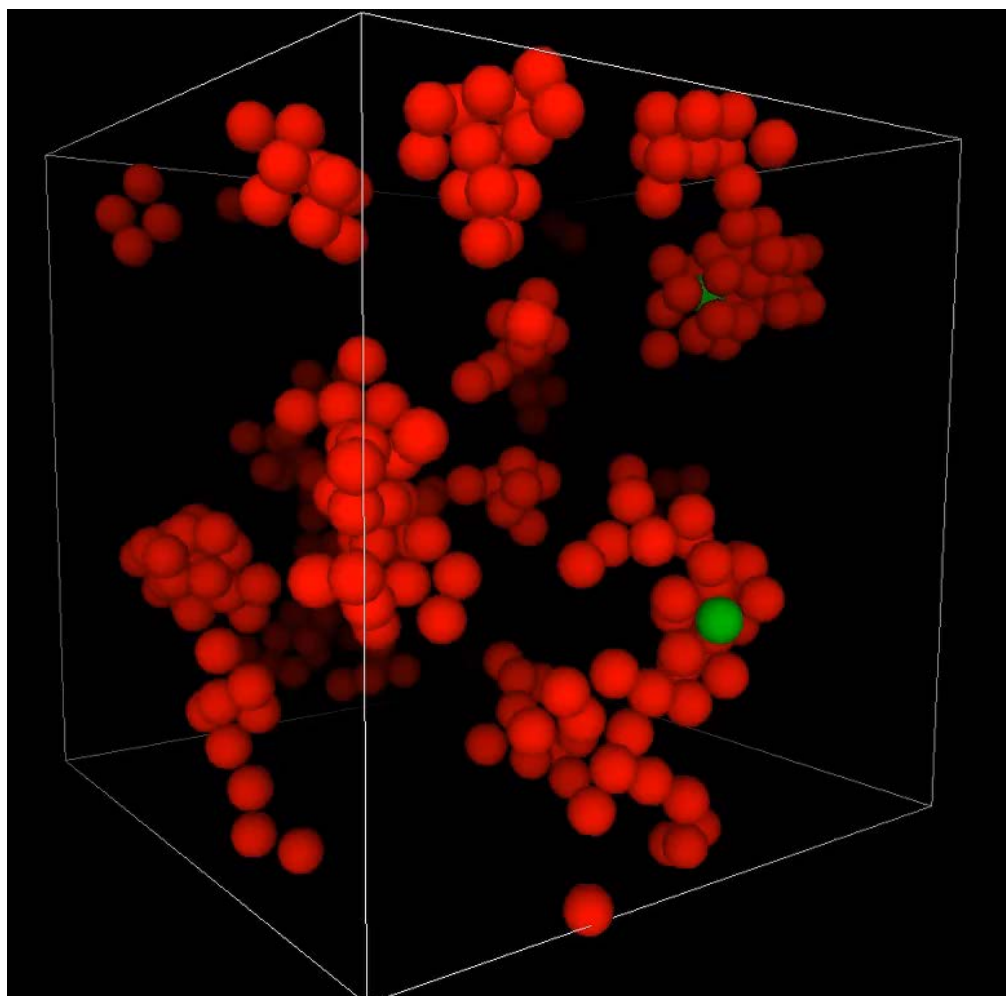
CC BY-NC-SA 3.0

最近の研究で分かってきたこと:

融点以下の液体は結晶に関係した秩序をあるレベルで持っている。

結晶核形成の素過程＝結晶誕生の過程

T. Kawasaki and H. Tanaka, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 107, 14036 (2010)

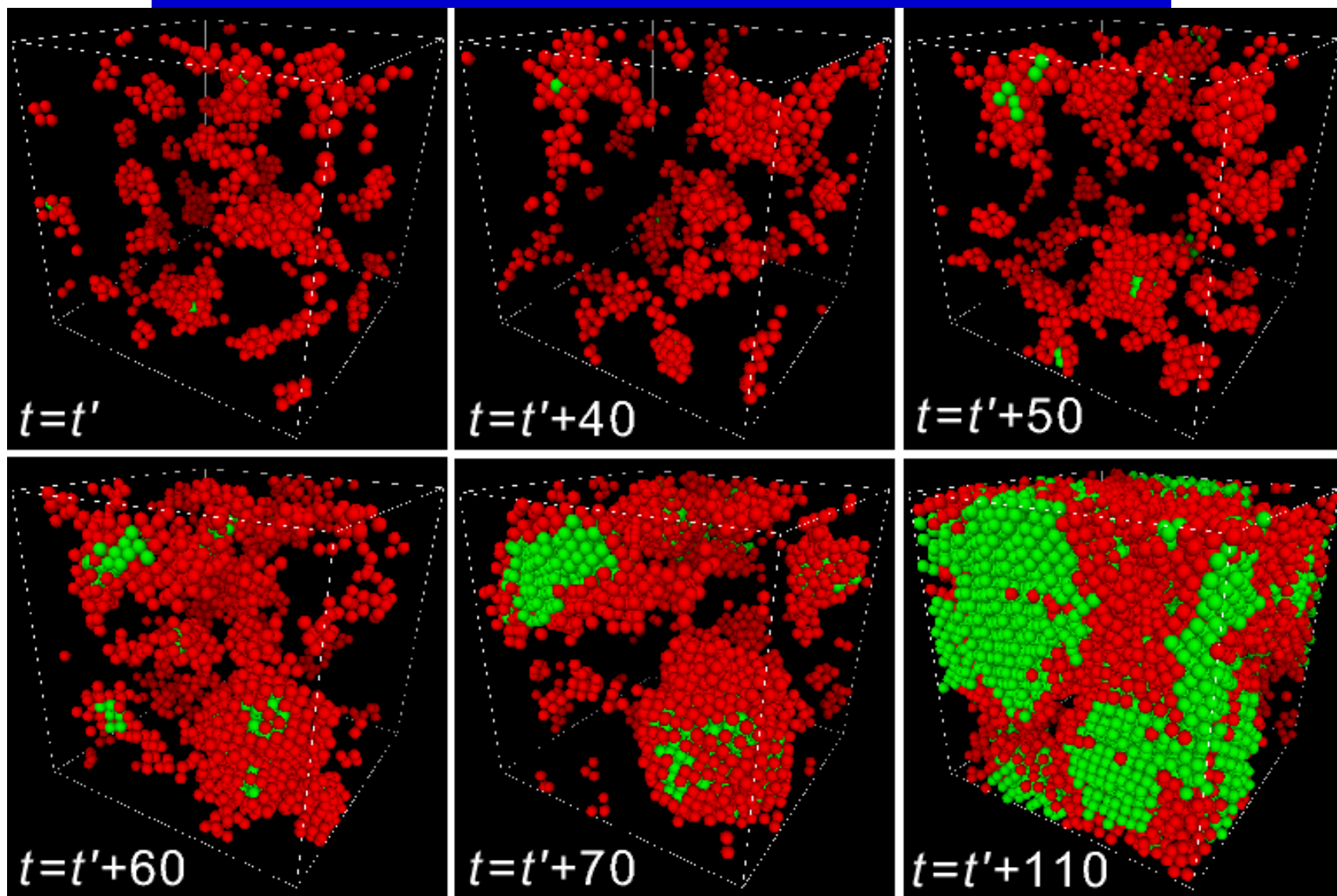


Takeshi Kawasaki and
Hajime Tanaka (2010)
Formation of a crystal
nucleus from liquid,
Proceedings of the National
Academy of Sciences of the
United States of America
107 (32): 14036–14041.
[http://www.pnas.org/content/
107/32/14036.abstract](http://www.pnas.org/content/107/32/14036.abstract)

*

・過冷却液体の中の秩序の高いところから結晶が生まれる。

過冷却液体の中に結晶が生まれる過程



*



新しい結晶化の描像

過冷却液体の中には、結晶の前駆体が形成されていて、結晶の核は必ずその内部に生まれる。

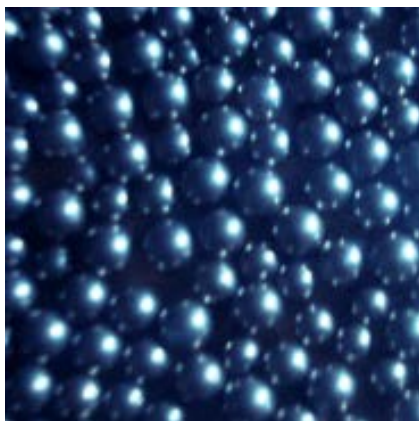
このことは、結晶化とガラス化の間に深い関係があることを示唆している！？

まとめ:ひとつの可能性?

ガラス



高温の液体



©東京大学田中研究室

ランダムな構造

過冷却液体

$$w_6 = w_6^*$$

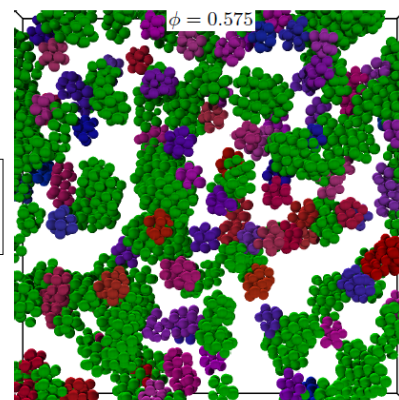


Icosahedra

Crystal-like



$$Q_6 = Q_6^*$$



なんらかの構造の発達

M. Leocmach and H. Tanaka (2012) Roles of icosahedral and crystal-like order in the hard spheres glass transition, Nature Communications 3, Article number: 1974, 1-8, p.5 Fig. 4.

<http://www.nature.com/ncomms/journal/v3/n7/full/ncomms1974.html>

CC BY-NC-SA 3.0

構造の成長が遅いダイナミクスの原因?

前駆体が結晶の核形成の引き金になる?



単一階層

少なくとも二つの階層

Photo by File Upload Bot, from Wikipedia Commons
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rock_salt_crystal.jpg

CC BY-SA 2.0

結晶

高い粘性(粘っこさ)、遅いダイナミクスは、何に起因するのか？

例1: 高分子メルトの場合 絡み合い効果

例2: ガラス転移点近傍の液体
あらゆる液体に共通
液体から固体への連続的転移

例3: ジャミング転移点近傍の粉体

ジャミング転移

粉粒体のパッキングを上げていくと最終的には剛性が出現し、固体化する。

身近な例：電車が混んでくると、満員の極限では隙間がなくなり、力が遠方まで伝わるようになり、最終的には人の集合体が固体のように振舞うようになる。

粉体の物理学

- 熱運動が効かない大きな粒子からなる多体系の物理＝統計的な力学系
- 非弾性衝突(散逸)・粒子間摩擦・静電気

上記の2点で、原子・分子系と決定的に異なる！

関連する分野:

粉の物理(食品(砂糖、コメ、小麦粉...)・化学薬品・薬の粉)

地球物理・天体物理・土木工学

(液状化・なだれ・土石流、砂山、風紋、火山噴火・惑星形成、...)

ジャミングの問題はパッキングの問題と関係

様々な形のものを空間にどこまで詰め込めるか？

秩序があるパッキング（結晶）とランダムなパッキング（アモルファス）

秩序がなくてもジャミングが起こると弾性率が出現
＝流れなく（動かなくなる）

同じ大きさの球のパッキング 球を効率よく詰める方法

Photo by JJ Harrison, from Wikipedia Commons
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:HCP_Oranges.jpg
CC BY-SA 3.0

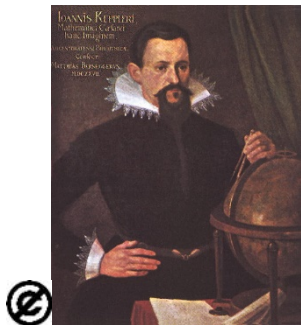


著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

六方最密格子・面心立方格子の形成過程図

Philip Hofmann, Solid State Physics: An Introduction, Wiley, 2015.

<http://as.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527412824.html>



ケプラー予想(1611):

球の最密充填率は、 $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \simeq 0.74048$.
で与えられる。

厳密な証明には400年以上かかった。

球のランダムな最密充填

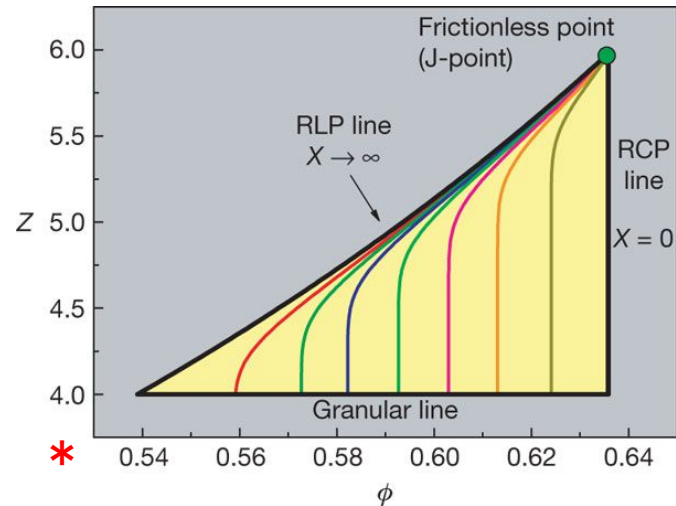
ジャミング現象:ぎゅうぎゅう詰めになると動けなくなる

どのぐらいまで詰められるか？

64%？ を超えると周期構造がなくても弾性率が出現!?



<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%9C%E3%83%BC%E3%83%A>
B#/media/File:Bandyball1.jpg
CC0



Chaoming Song, Ping Wang & Hernán A. Makse
A phase diagram for jammed matter
Nature volume 453, pages 629–632 (29 May 2008)
fig1
<https://www.nature.com/articles/nature06981>

球以外の他の形だったら？

回転楕円体(M & M)のパッキング

著作権等の都合により
ここに挿入されていた画像を削除しました

マーブルチョコとその容器の写真(回転楕円体のパッキングイ
メージ)

ChaikinLab Condensed Matter Physics

Packing of Spheres and Ellipsoids

Close Packing of BB's on right is 64%

Guess the Packing Fraction of the m&m's left and below

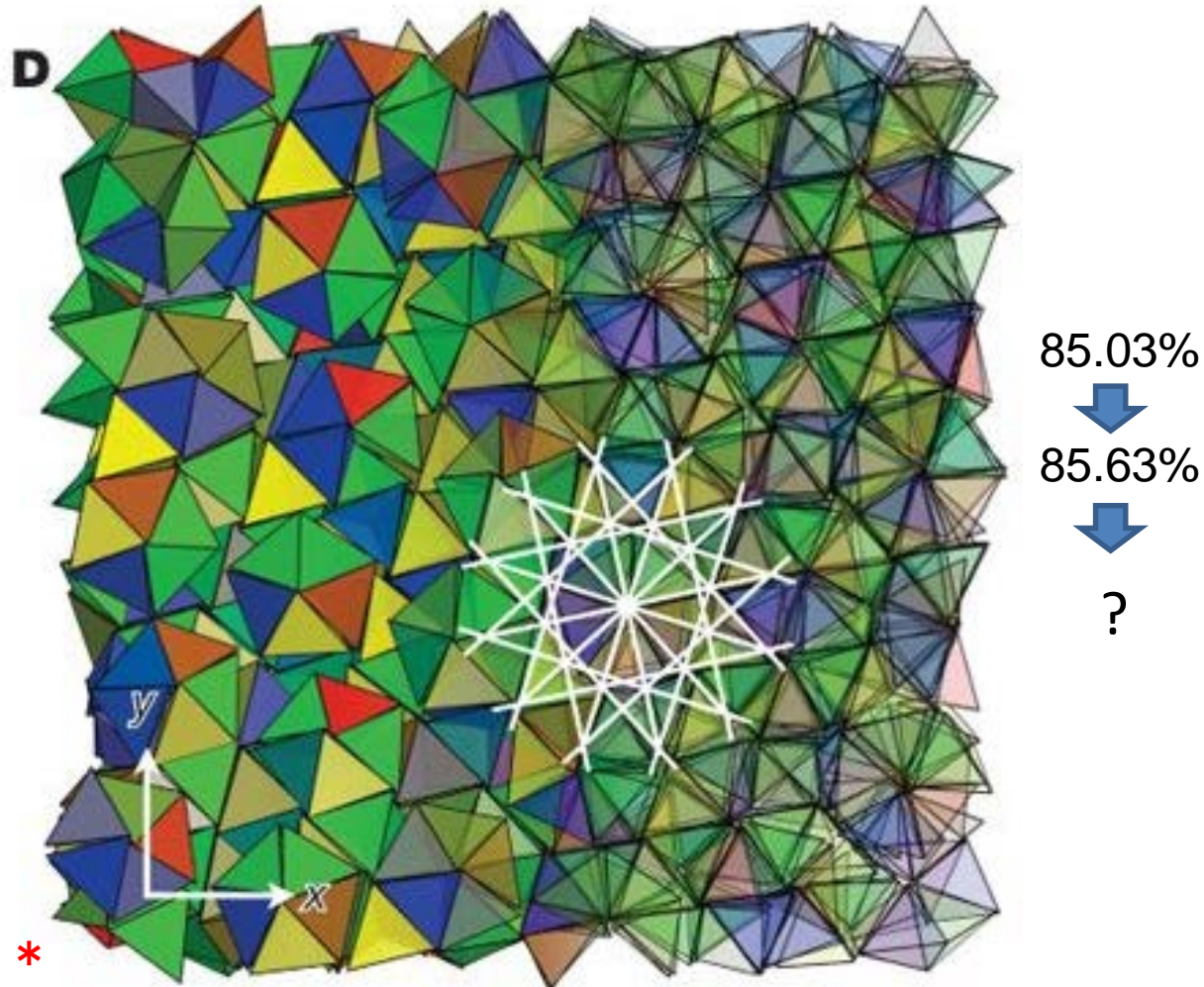
<https://physics.nyu.edu/~pc86/index.html>

著作権等の都合により
ここに挿入されていた画像を削除しました

各形状における堆積分立のグラフChelsea Erickson et al. (刊行
年不明) M&Ms Providing Insight on Packing Efficiencies, ジャーナ
ル名不明,

p.7 Fig.5. Volume fraction vs. aspect ratio for
prolate (○), oblate (□), and aspherical (◇)
ellipsoids [2].

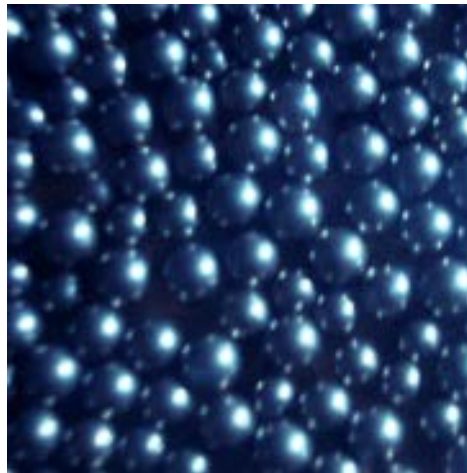
テトラヒドラル構造（独立4面体構造） のパッキング



<http://www.nature.com/nature/journal/v462/n7274/full/nature08641.html>
Glotzer et al. (2009) Disordered, quasicrystalline and crystalline phases of densely packed tetrahedra, Nature Letters, 462(7274): 773-778, p.774 Fig. 1: Packings of tetrahedra obtained by hand and by computer simulation.

ランダムに詰められた球のジャミング

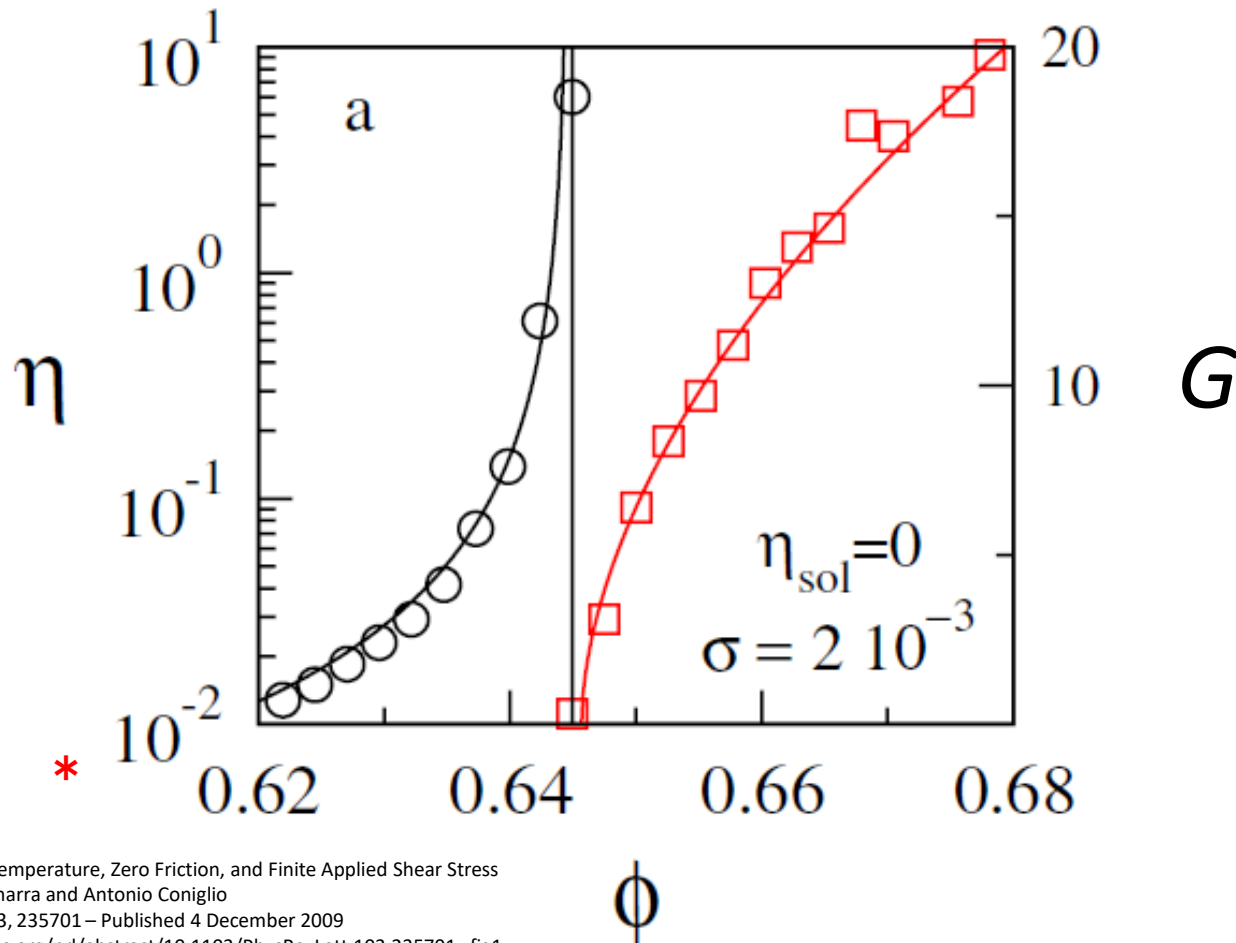
ジャミング転移点近傍での粘性の増大



©東京大学田中研究室

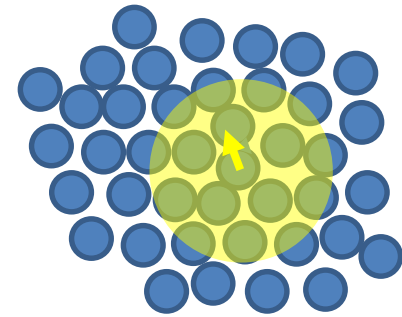
ジャミング点近傍の粘性の増大と弾性率の出現

$$\eta \sim (\phi_J - \phi)^{-s} \quad (s \simeq 1.5)$$



力が系の端から端まで伝わるようになると粘性が発散し、弾性が出現する

何らかの特徴的な距離 ξ の増大が背景にある:e.g., 微小な粒子変位の影響がどこまで伝わるかが特徴的な長さ (van Saarloos et al. (2006))



純粹に力学的機構・・・ガラス転移とは類似点もあるが、大きく異なる。

ランダムなパッキングにおける不均一な力の伝達：力鎖

粉体固体の静的な力鎖

著作権等の都合により
ここに挿入されていた画像を
削除しました

粉体の静的な力鎖の画像
<http://www.phy.duke.edu/~bob/>
Duke University, Department
of Physics, 「Bob Behringer's
Home Page」

粉体流れの下での動的な力鎖

著作権等の都合により
ここに挿入されていた画像を
削除しました

粉体の動的な力鎖の画像
<http://www.phy.duke.edu/~bob/>
Duke University, Department
of Physics, 「Bob Behringer's
Home Page」

遅いダイナミクスのまとめ

共通: 遅いダイナミクスの背後に大きな長さのスケール

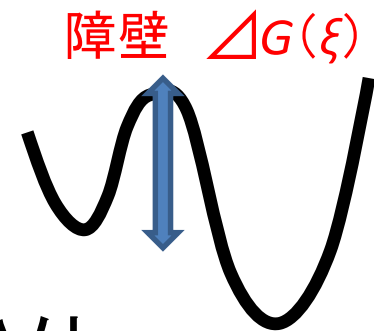
違い: 長さとダイナミクスを結びつける機構は異なる

例1: 高分子メルトの場合

高分子の熱ゆらぎによる拡散

例2: ガラス転移点近傍の液体

熱活性?



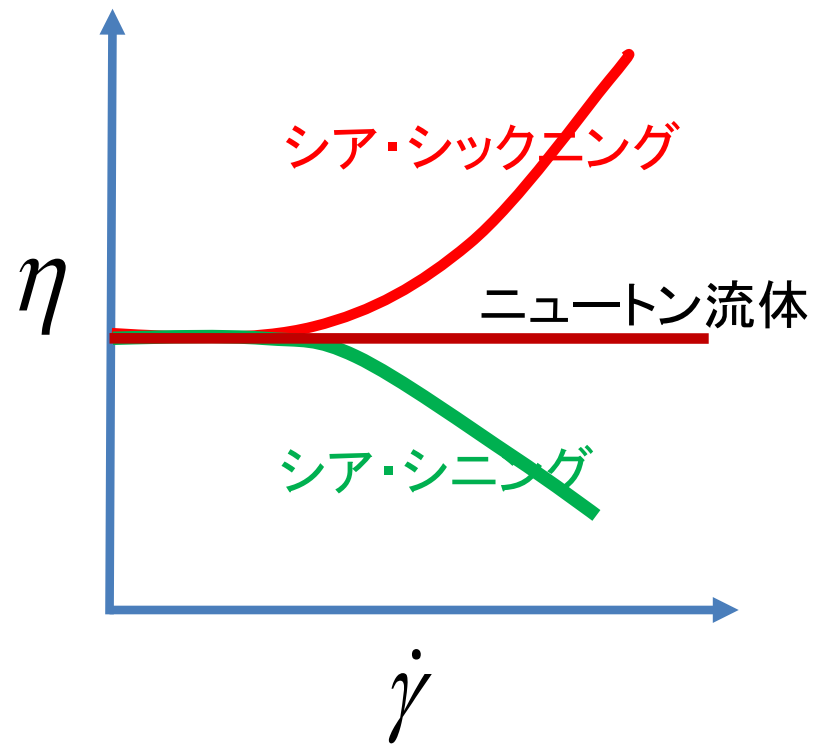
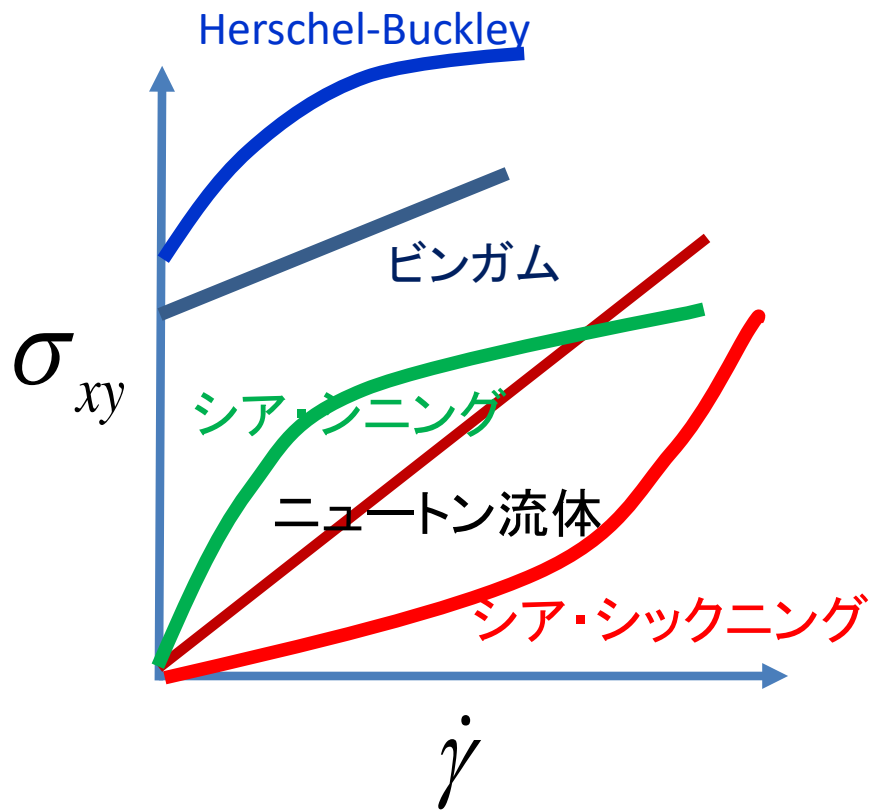
例3: ジャミング転移点近傍の粉体

力学的(熱運動なし)

アウトライン

1. ソフトマターとは
2. ソフトマターはなぜ柔らかくてダイナミクスが遅いのか
3. レオロジー: ダイナミクスが極端に遅くなる3つの例(高分子・ガラス・ジャミング)
4. **興味深い非線形レオロジー**
5. 遅いダイナミクスがパターン形成に影響を与える例
6. ソフトマターから生物へ: アクティブマター
7. まとめ

非線形レオロジー



シア・シニング

変形率が高くなると粘性が落ちる現象

身の回りのもの：シャンプー・歯磨き粉

シャンプーのシアシニング

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

シャンプーのシアシニングのグラフ

M Versluis et al. (2006) Leaping shampoo and the stable Kaye effect, Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment P07007, 1-12, p.6 Fig.3.

URL: stacks.iop.org/JSTAT/2006/P07007

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^n},$$

シャンプーの非線形流動

* <http://www.wimp.com/leapingshampoo/>



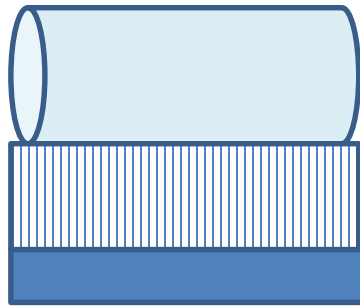
著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

非線形流動の概念図

M Versluis et al. (2006) Leaping shampoo and the stable Kaye effect,
Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment P07007, 1-
12, p.4 Fig. 2: Dimple structure in the viscous heap.

URL: stacks.iop.org/JSTAT/2006/P07007

歯磨き粉の物理



チューブから出した時は重力に打ち勝って自分の形を保てる

ところが、歯を磨きだすと液体に変化

=降伏応力を超えるずり変形を与えると流動化する

ガラス特有のエイジングと流れによる若返りの競合によるなだれ現象

ソフトなガラス状物質に一般的



*

傾いた板の上での粘土物質Bentonite のなだれ現象

P. Coussot et al. (2002) Avalanche Behavior in Yield Stress Fluids, Physical Review Letters 88(17):175501, p.2 Fig.2(a): Avalanche flow of a clay suspension over an inclined plane covered with sandpaper.
<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.88.175501#fulltext#fulltext>

P. Coussot et al., PRL 2002

シア・シックニング

変形率が高くなると粘性が上がる現象

身の回りのもの: コーンスターチ

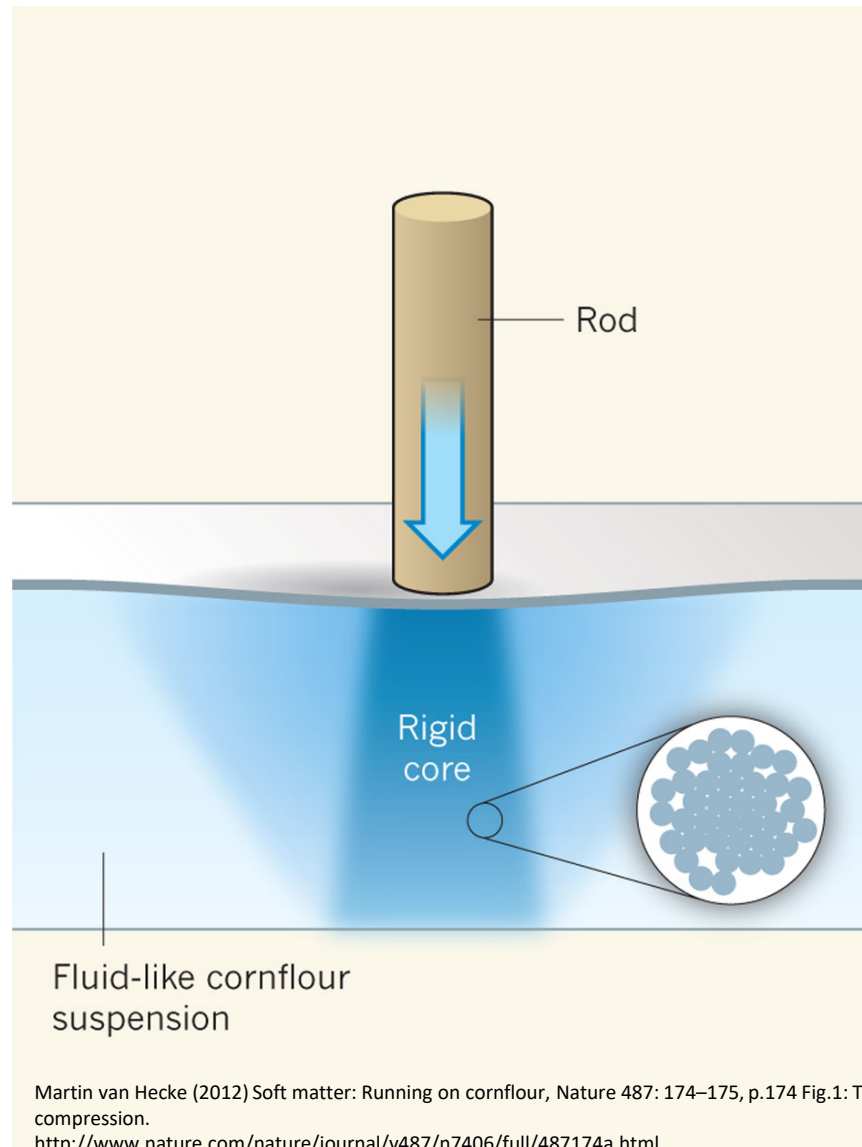
コーンスターチのプールの上を歩く



*

<http://totalmp3.in/video.php?vid=Lb9kt1z3jAA>

Ed Gatzke, Department of Chemical Engineering, University of South Carolina



棒をコーンスターチを分散させた水に押し込もうとすると、直下の密度が上がりジャミング転移が起こり、液体から固体に転移し、その結果棒をそれ以上押し込むことができなくなる。

WaitukaitisとJaegerは、これがコーンスターチ分散系の上を沈まずに走ることができる理由であるとNature誌に報告した。

アウトライン

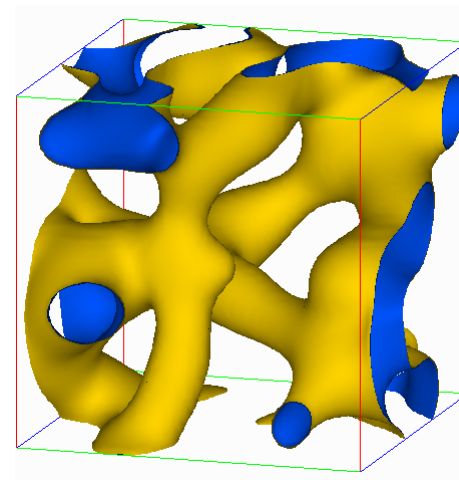
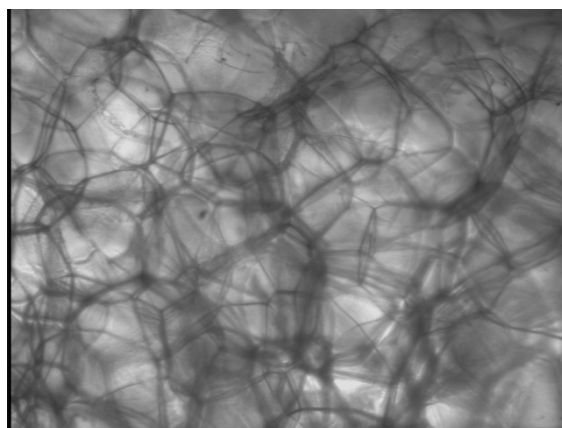
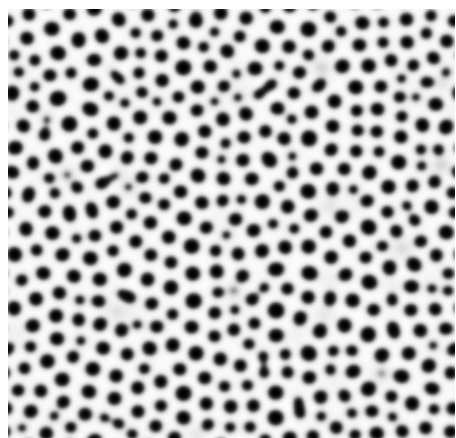
1. ソフトマターとは
2. ソフトマターはなぜ柔らかくてダイナミクスが遅いのか
3. レオロジー: ダイナミクスが極端に遅くなる3つの例(高分子・ガラス・ジャミング)
4. 興味深い非線形レオロジー
5. 遅いダイナミクスがパターン形成に影響を与える例
6. ソフトマターから生物へ: アクティブマター
7. まとめ

自然界に見られるパターン形成 における遅いダイナミクスの役割

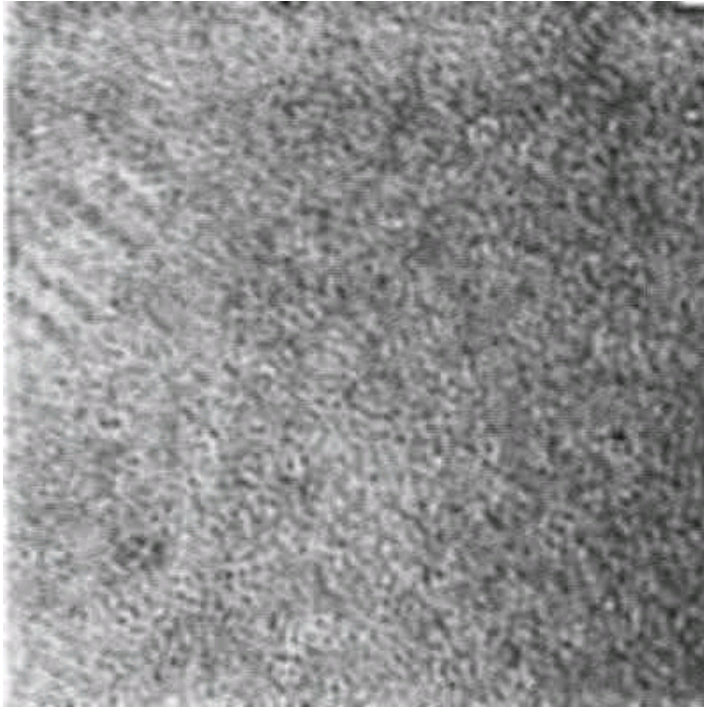
相分離現象

AとBを混ぜた時にAはAどうし、BはBどうしでいるほうがAとBと混ざっている時よりも居心地がいい時に起きる現象

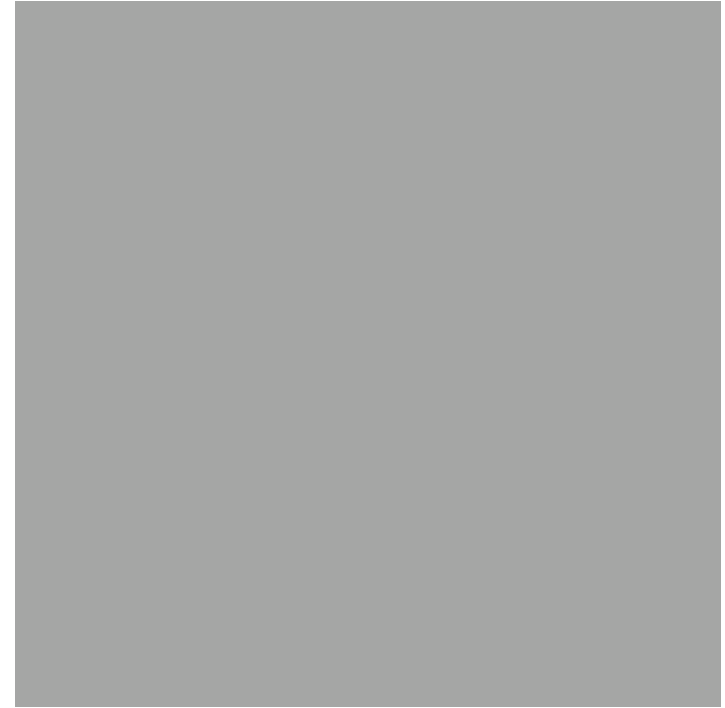
自然界においてパターンを形成する重要な物理現象の一つ



普通の液体相分離（液滴型）



実験



シミュレーション

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\phi \vec{v}) + L_{\xi} \nabla^2 \frac{\delta \beta H}{\delta \phi} + \theta$$

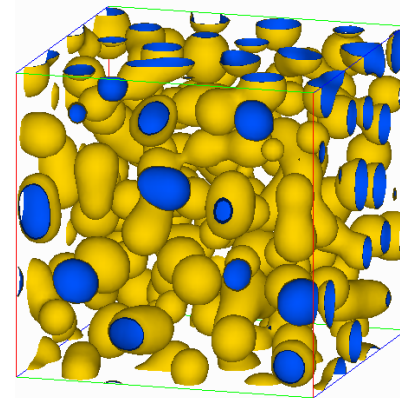
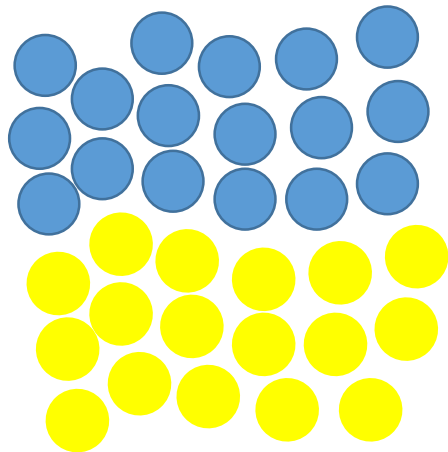
$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\Pi} - \vec{\nabla} p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \vec{\zeta},$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$$

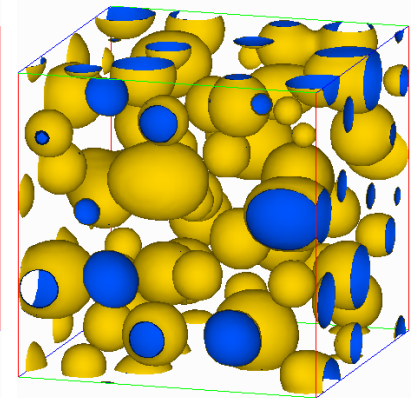
普通の相分離は、界面のエネルギーを最小にするように進んでいく！

界面エネルギーの起源

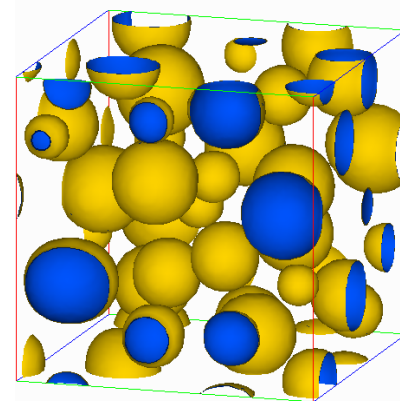
青の粒子と黄色の粒子は仲が悪い
＝界面は居心地の悪い場所



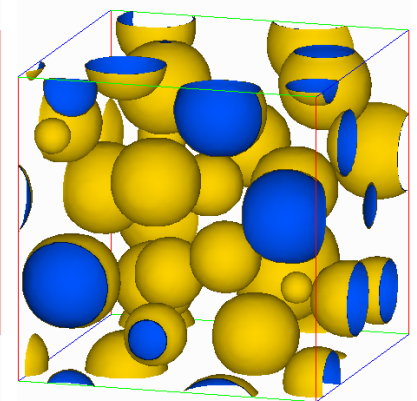
$t=100$



$t=200$



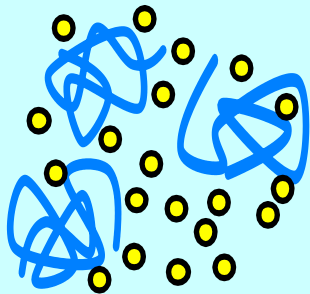
$t=300$



$t=500$

ソフトマターの遅いダイナミクスが相分離に顔を出すとどうなるか？

のろまな成分とすばしっこい成分の混合系



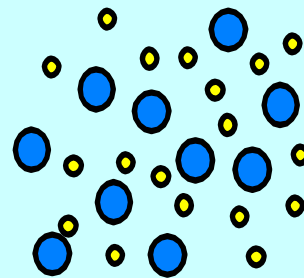
高分子溶液

0.1 nm
~1 ps



異なるガラス転移を持つ成分の混合系

速い + 遅い



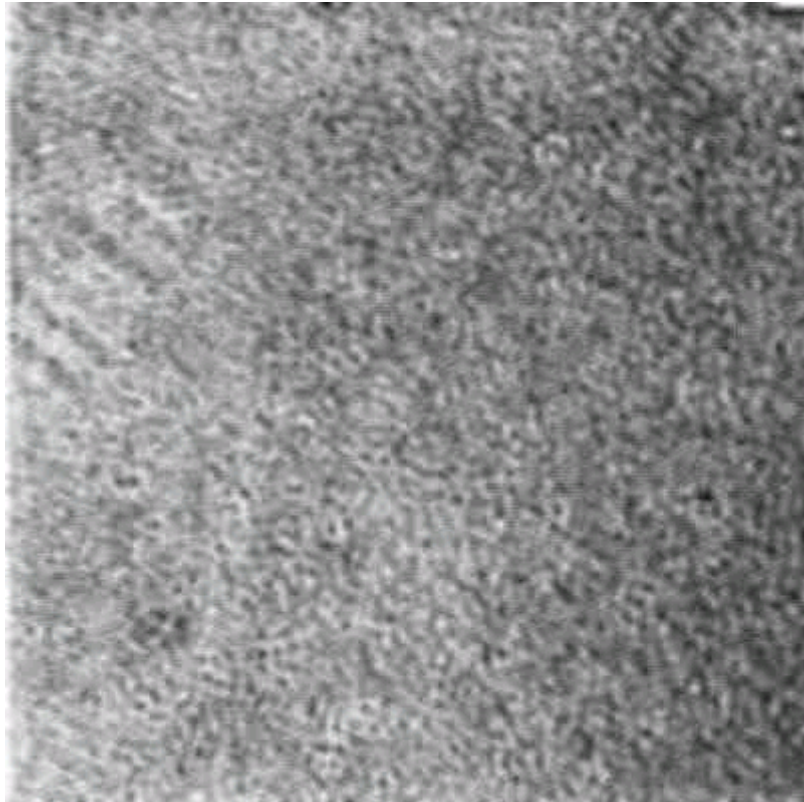
コロイド分散系

大きさ: 10~100 nm
運動の特征的時間: 1~100 ms

高分子溶液で見られた粘弾性相分離現象

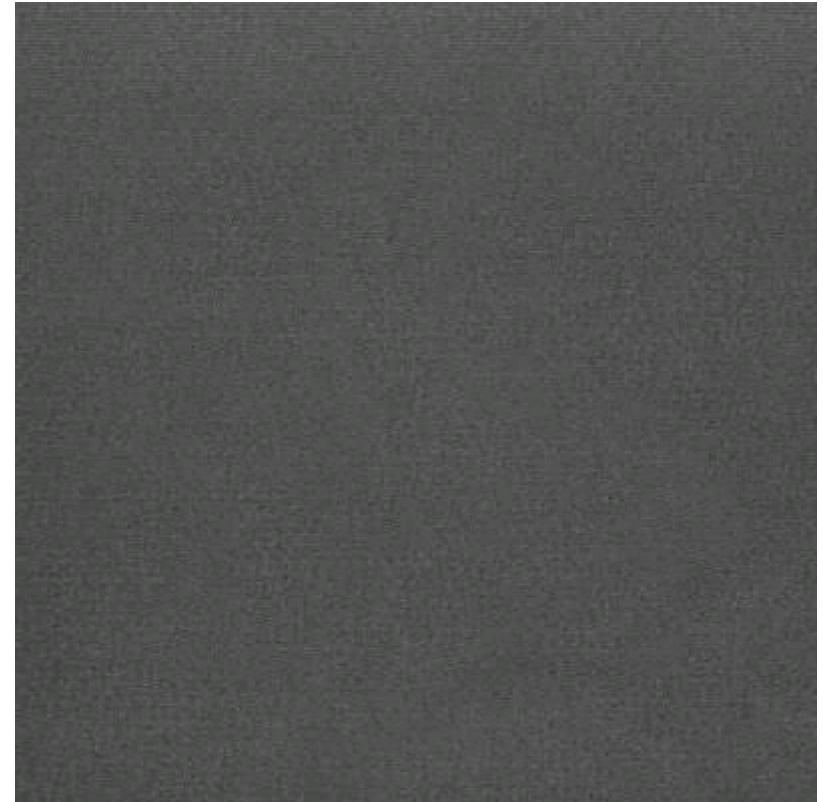
普通の相分離

OS/OCL



分子量 (800,000)

PS/DEM ($M_w = 7.06 \times 10^5$)
4.98 wt% $\Delta T = 10.5\text{K}$



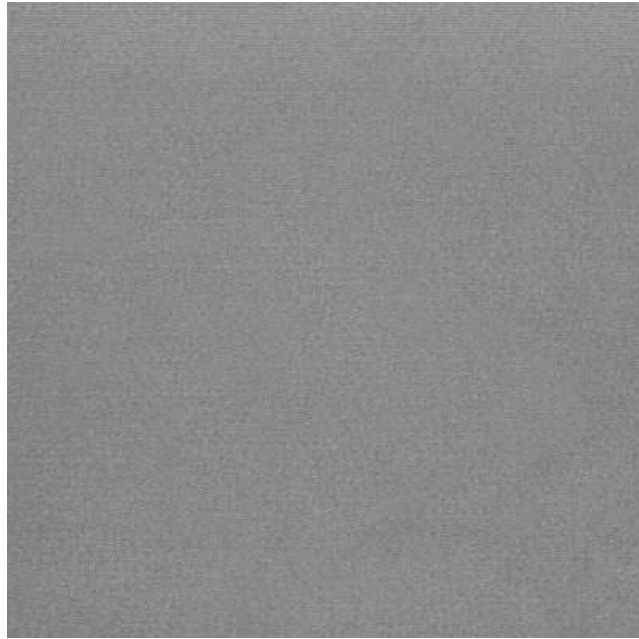
0.5 mm

コロイド分散系で見られた粘弾性相分離



タンパク質水溶液の粘弾性相分離

Tanaka&Nishikawa, Phys.Rev.Lett. 95, 078103 (2005)



500 μm

高分子溶液

PS($M_w=7.06 \times 10^5$)+DEM
(4.98 wt% PS).

$\Delta T = 10.5 \text{ K}$



50 μm

リゾチームの構造



蛋白質溶液

150 mg/ml lysozyme +
7.5wt% NaCl

$\Delta T = 1.5 \text{ K}$ $t \times 4$

Image by Yikrazuul ,from Wikipedia
<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%AA%E3%82%BE%E3%83%81%E3%83%BC%E3%83%A0#/media/File:Lysozyme.png>
CC BY-SA 3.0

粘弾性相分離はさまざまなソフトマターで見られる！

Hajime Tanaka and Yuya Nishikawa (2005) Viscoelastic Phase Separation of Protein Solutions, Physical Review Letters 95, 078103, p.2 Fig.2.
<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.95.078103>

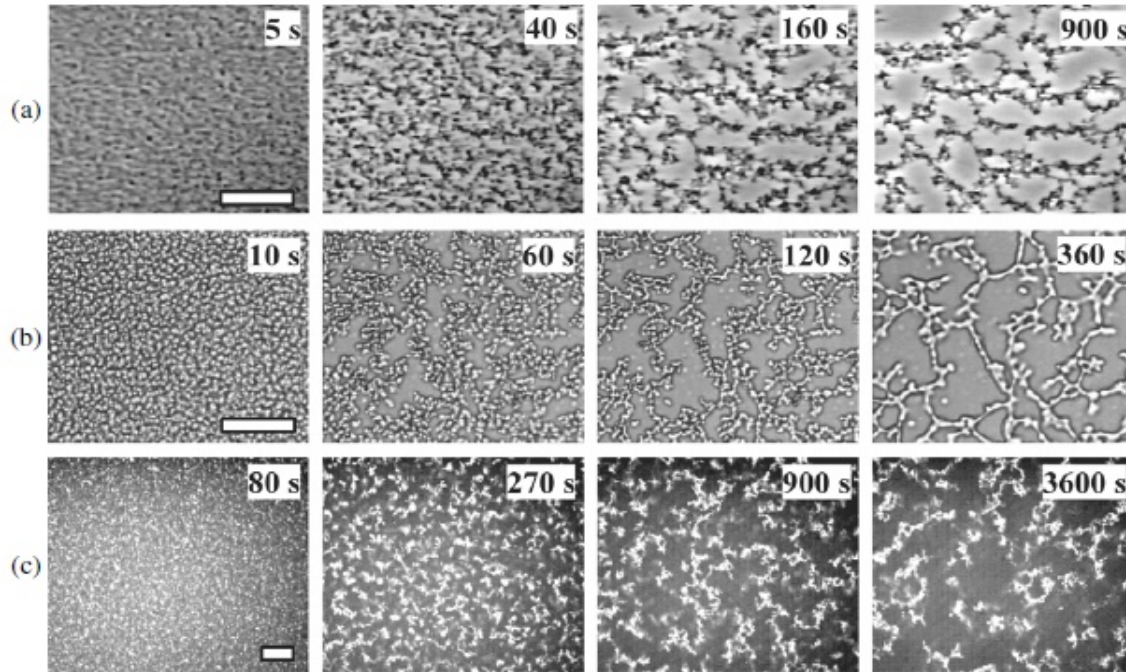
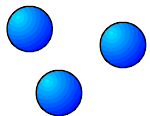
高分子溶液



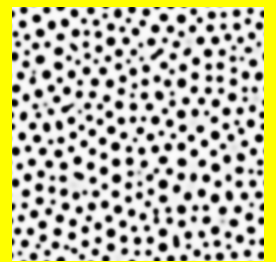
タンパク質溶液



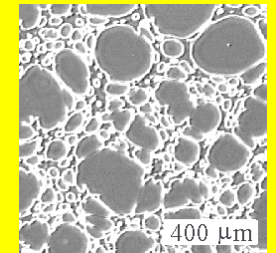
コロイド分散系



コロイド系の凝集過程



普通の相分離



粘弾性相分離

田中肇研究室
http://tanakalab.iis.u-tokyo.ac.jp/research/ViscoelasticPS_Poly_J.html

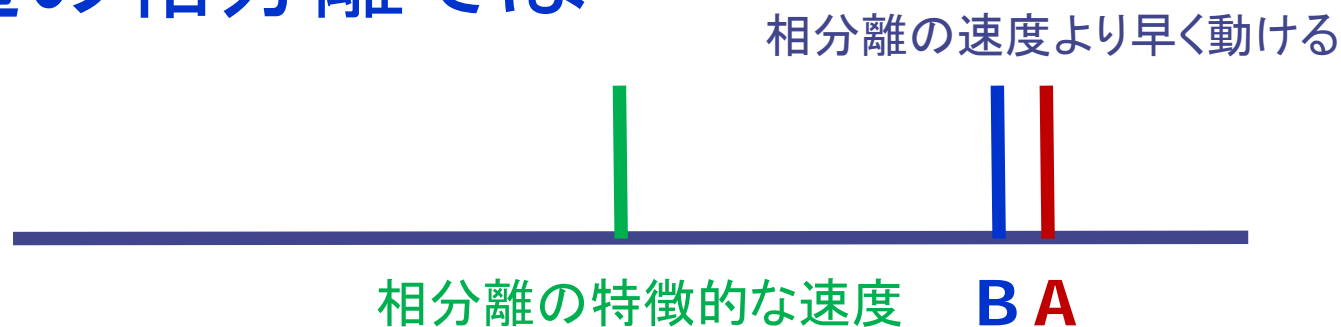
タンパク質水溶液における相分離

J. Phys. : Condens. Matter 17, L143-L153 (2005).

このことは、粘弾性相分離が、のろまな成分とすばしっこい成分を混ぜた混合系であれば、どんな系でも共通に見られる、普遍的な相分離現象であることを示唆！

なぜこんな現象が起きるのか？

普通の相分離では



粘弾性相分離では

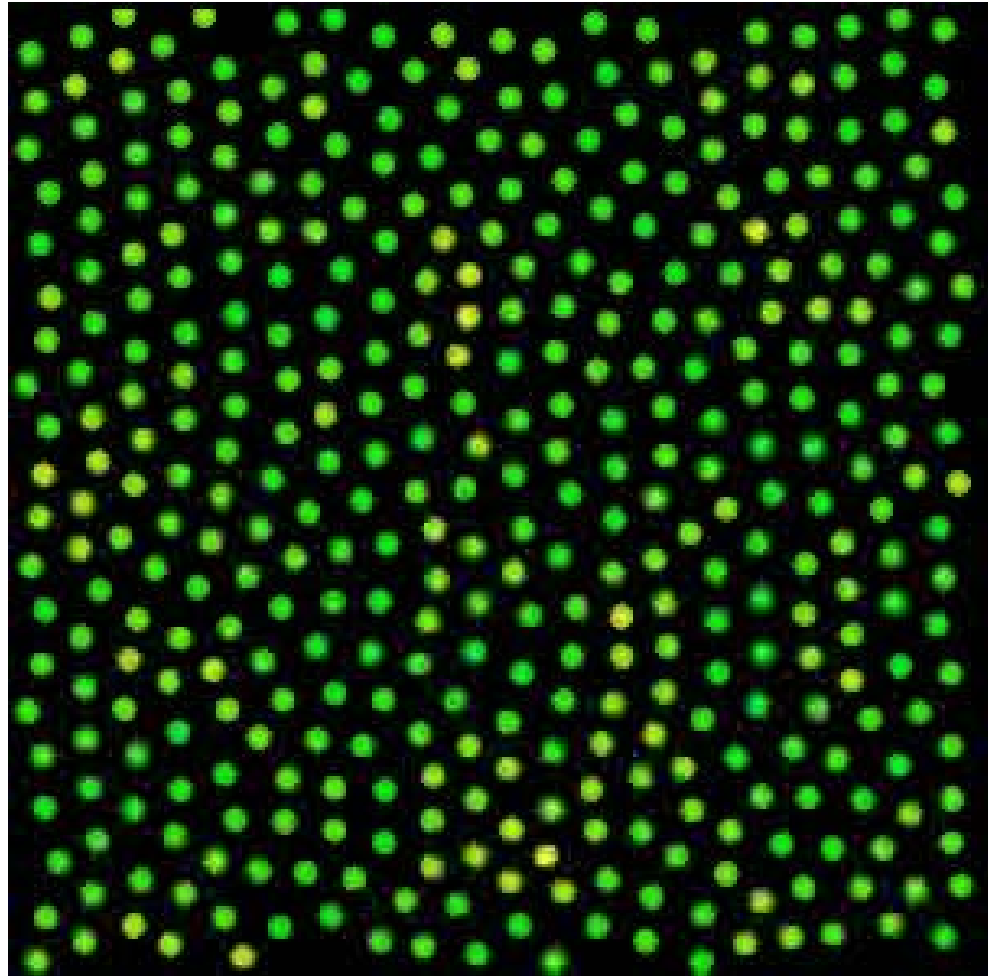
相分離の速度についていけない

相分離の速度より早く動ける



のろまなAは相分離のスピードについていけない！

コロイドの相分離のシミュレーション

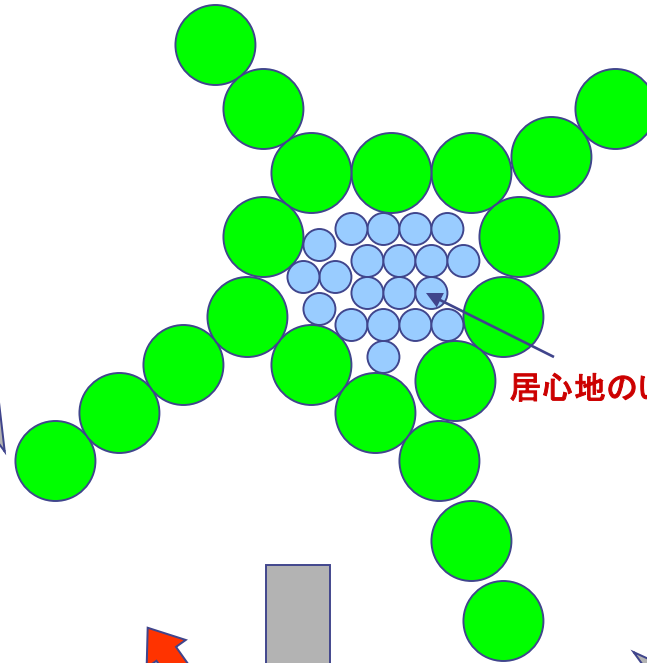
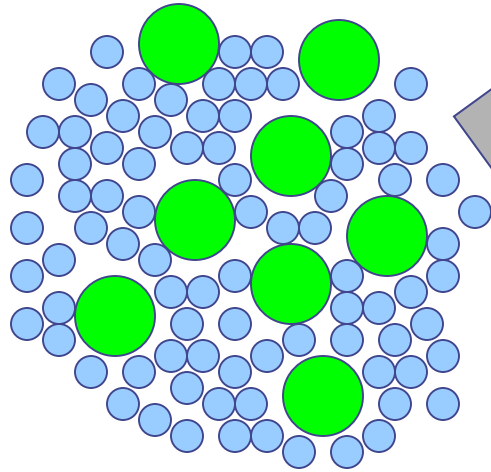


赤い色の粒子: 引っ張られていて、居心地が悪い粒子

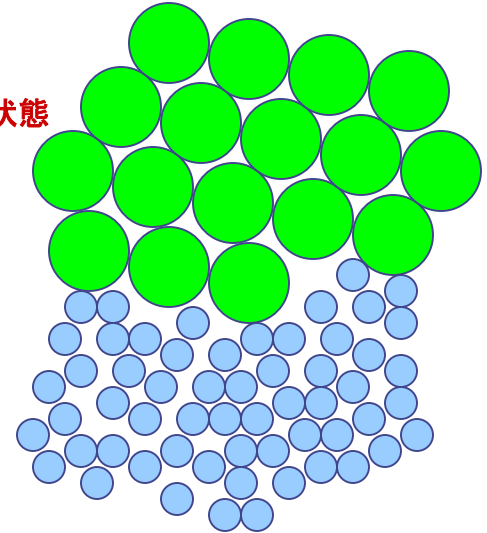
青い色の粒子: 仲間に囲まれて、居心地がいい粒子

遅い粒子のネットワークができる

最初は、大きい粒子と小さい粒子が混ざっている



最終的にお互いに集まりあった状態



それぞれ仲間同士集まろうとしている。

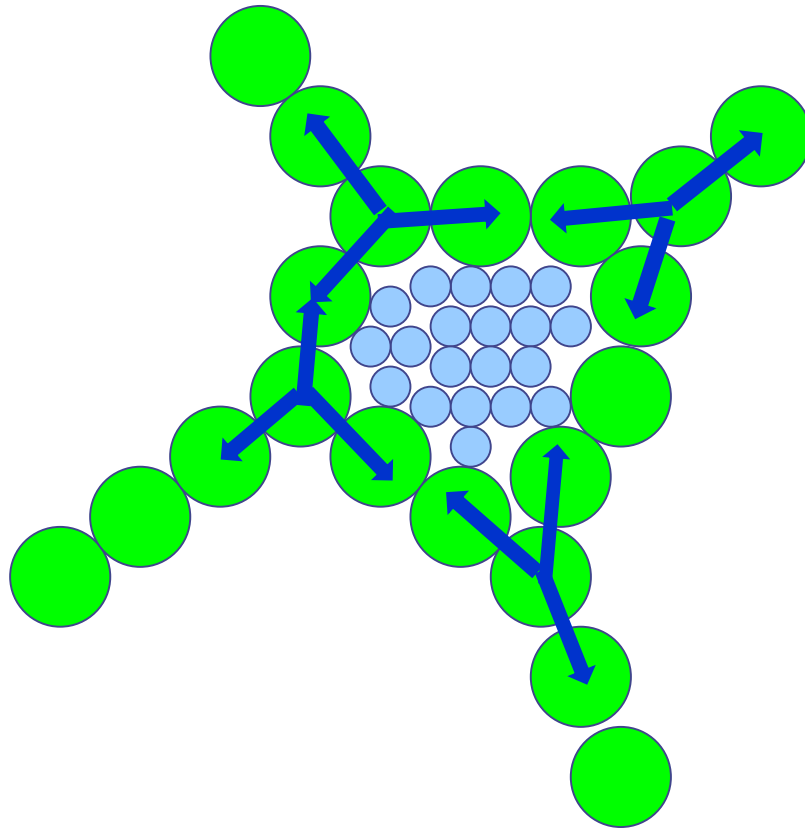
機械的な応力

つながってしまうと簡単には集まらない
集まるにはうでを切るしかない=ネットワークの破壊！

集まろうとすると力が働いて集まるのを邪魔しようとする

粘弾性相分離のパターンは力の バランスを満たすように選ばれる

相分離の速度 \gg のろまな粒子の速度



粘弾性相分離の応用

1. 粘弾性相分離は少数相がつながりあったネットワーク構造の形成を可能にする(従来の相分離では不可能！)

産業応用 (高分子・コロイド、食品科学、
多孔質材料、電池、生物、...)
food, ...)

著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を
削除しました

軟骨組織の画像

2. 力学的最適設計構造への自己組織化

粘弾性相分離により形成される構造は、自動的に
力のつり合いの条件を満たす！

余談

**粘弾性相分離と宇宙の大規模
構造形成の類似性？**

宇宙の大規模構造＝ 最大のネットワーク構造

* ©NASA

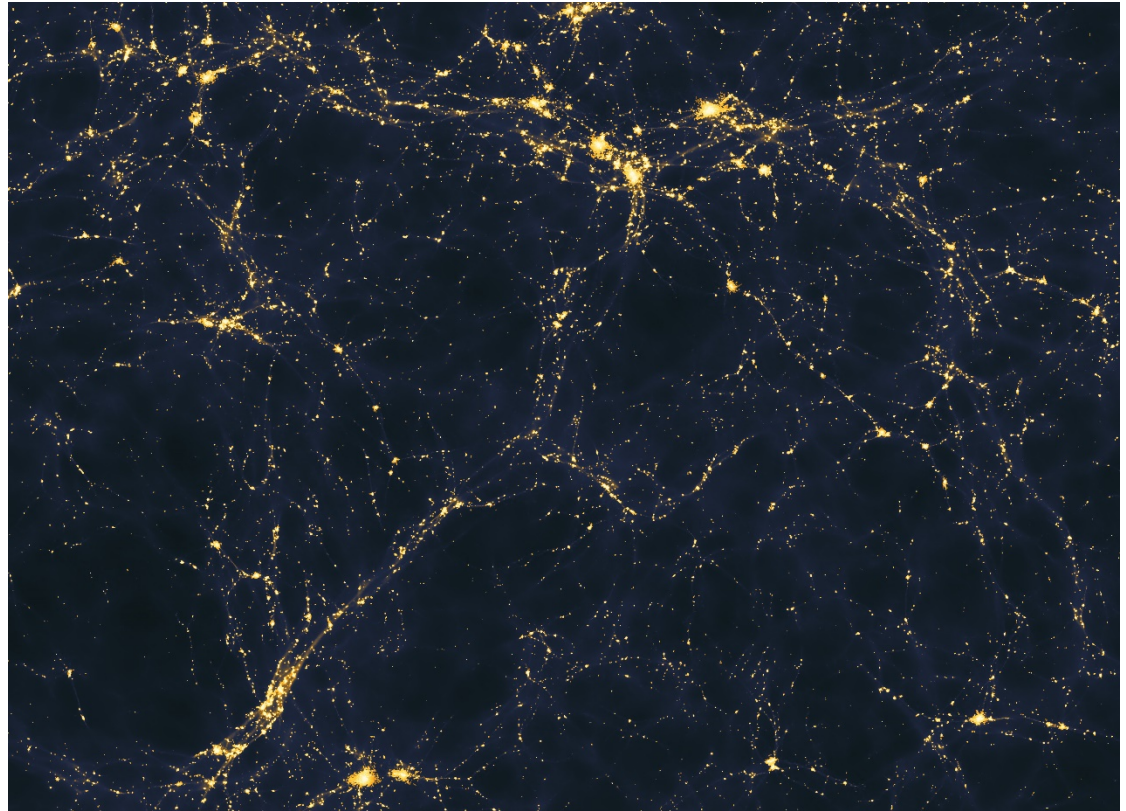
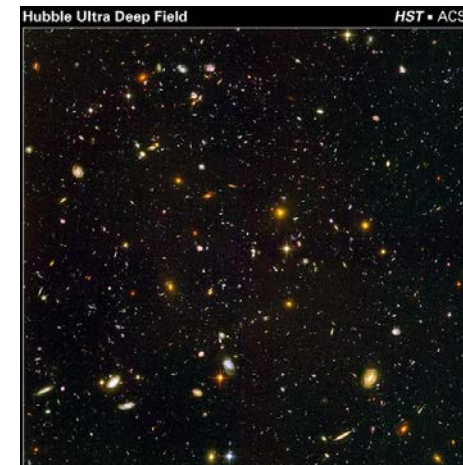
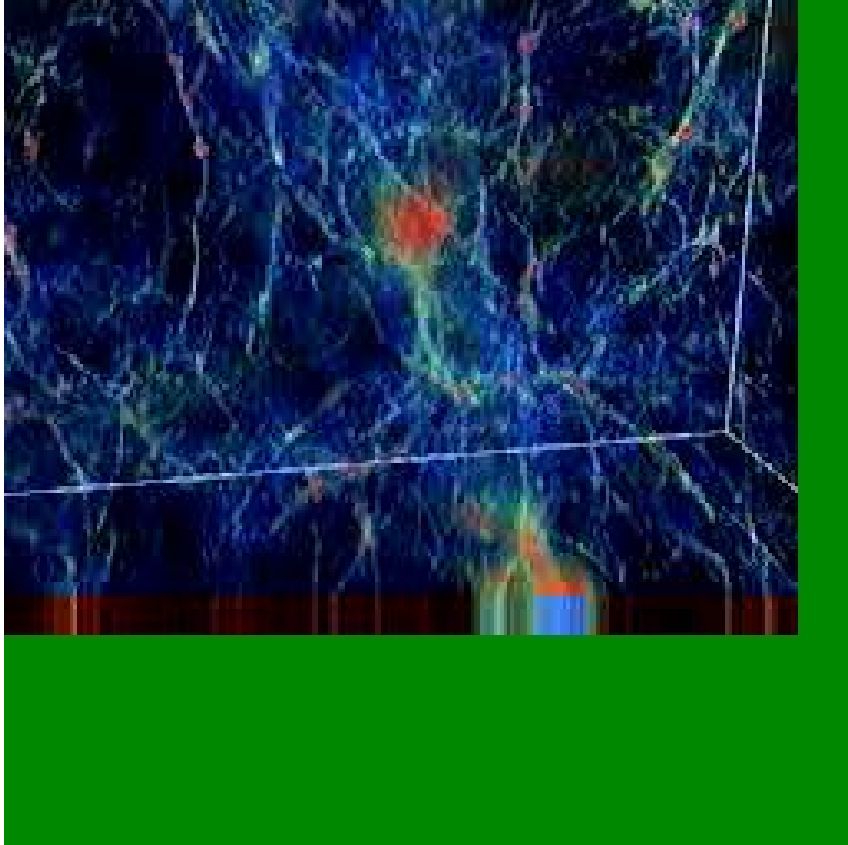


Image by UCL Mathematical & Physical Sciences, from flickr
<https://www.flickr.com/photos/93636241@N07/15051460475>
CC BY 2.0

階層的時空構造

冷たいダークマターモデルによる宇宙の大規模構造形成の数値シミュレーションと粘弾性相分離(実験)の比較



* R. Cen & J. P. Ostriker, Princeton Univ.
<http://www.astro.princeton.edu/people/webpages/jpo/index.html>

高分子溶液における粘弾性相分離

宇宙の大規模構造形成のシミュレーション(冷たいダークマターモデル+ダークエネルギー): フィラメント形成

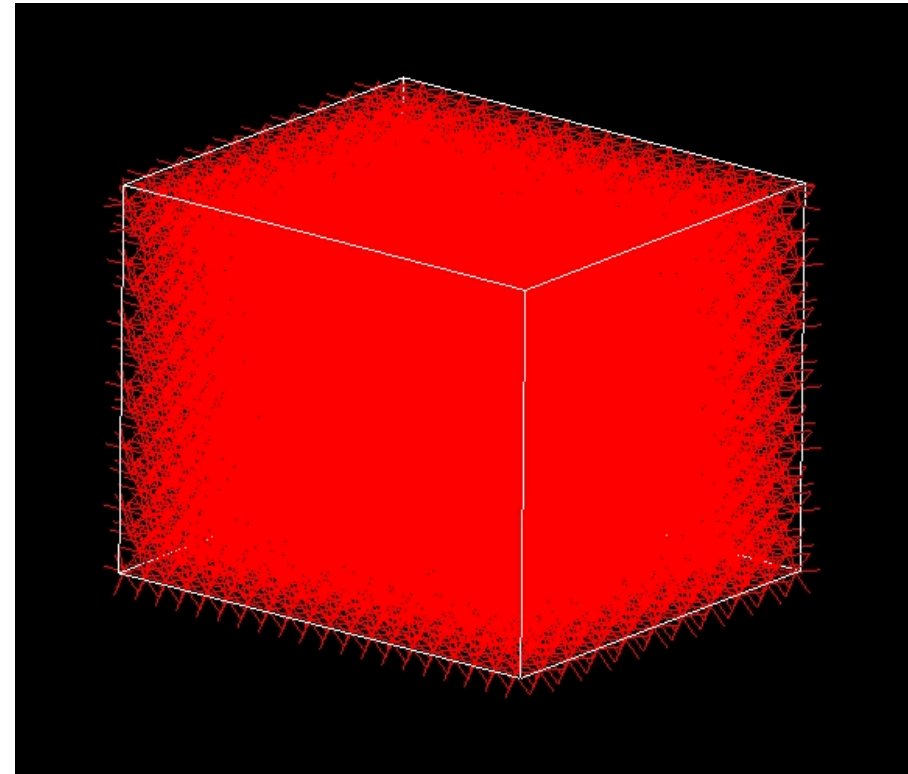
粘弾性相分離の切断可能バネによるシミュレーション

著作権等の都合により
ここに挿入されていた映像を削除し
ました

宇宙の大規模構造(フィラメント)形成
のシミュレーション

<https://vimeo.com/26107467>

"Formation of the large-scale structure
in the Universe: filaments"



自然界に見られる様々なネットワーク構造

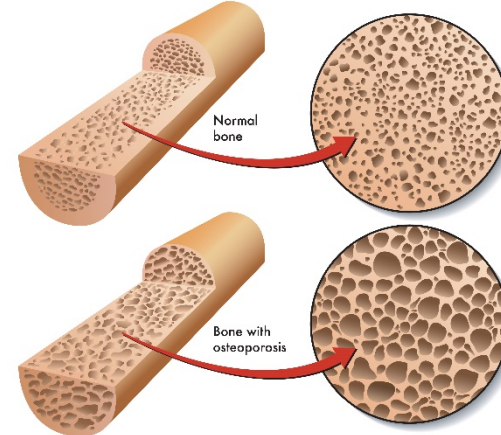
生体

赤血球の表面

著作権等の都合により
ここに挿入されていた画像を
削除しました

赤血球の表面写真
<https://med.nyu.edu/skirball-lab/stokeslab/rbc.html>

軽くて強い + 液体が行き来できる
+ 大きな表面・体積比



<https://socratic.org/questions/how-does-osteoporosis-affect-bone-structure>
CC BY SA

鳥の羽の組織

著作権等の都合により
ここに挿入されていた画像を削除
しました

鳥の羽の組織写真

Richard O. Prum et al. (2009)
Self-assembly of amorphous
biophotonic nanostructures by
phase separation, *Soft
Matter*, 5(9): 1792–1795, p.1792
Fig.1(C).

<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2009/SM/b902775k#!divAbstract>



岩石の形態



<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fj%C3%A6regranitt3.JPG>
CC BY-SA 3.0

宇宙の大規模構造？

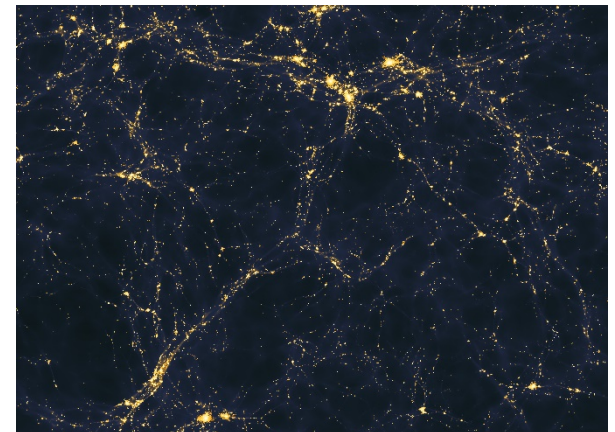


Image by UCL Mathematical & Physical Sciences, from flickr
<https://www.flickr.com/photos/93636241@N07/15051460475>
CC BY 2.0

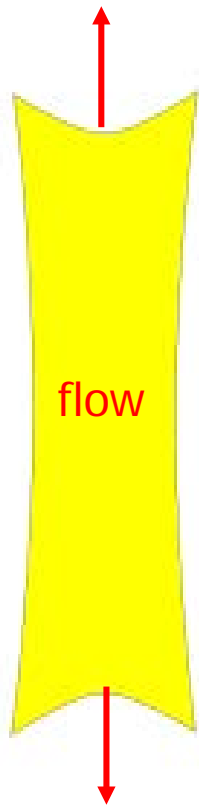
破壊型相分離

粘弾性相分離がさらに極端になったもの！
相分離により生み出される変形速度が、緩和時間よりはるかに速くなった時に起きる

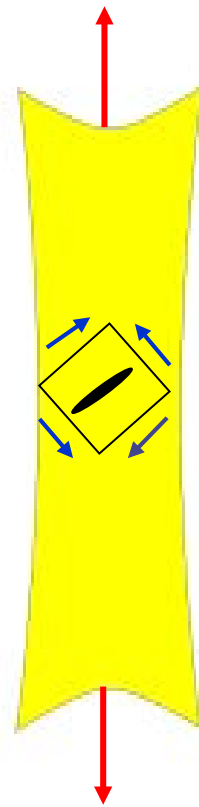
粗大化の機構

通常の粘弾性相分離 = 過渡的ゲルの延性破壊
破壊型相分離 = 過渡的ゲルの脆性破壊

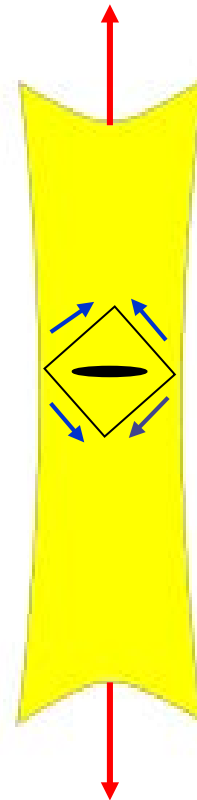
三つの破壊様式



液体型破壊

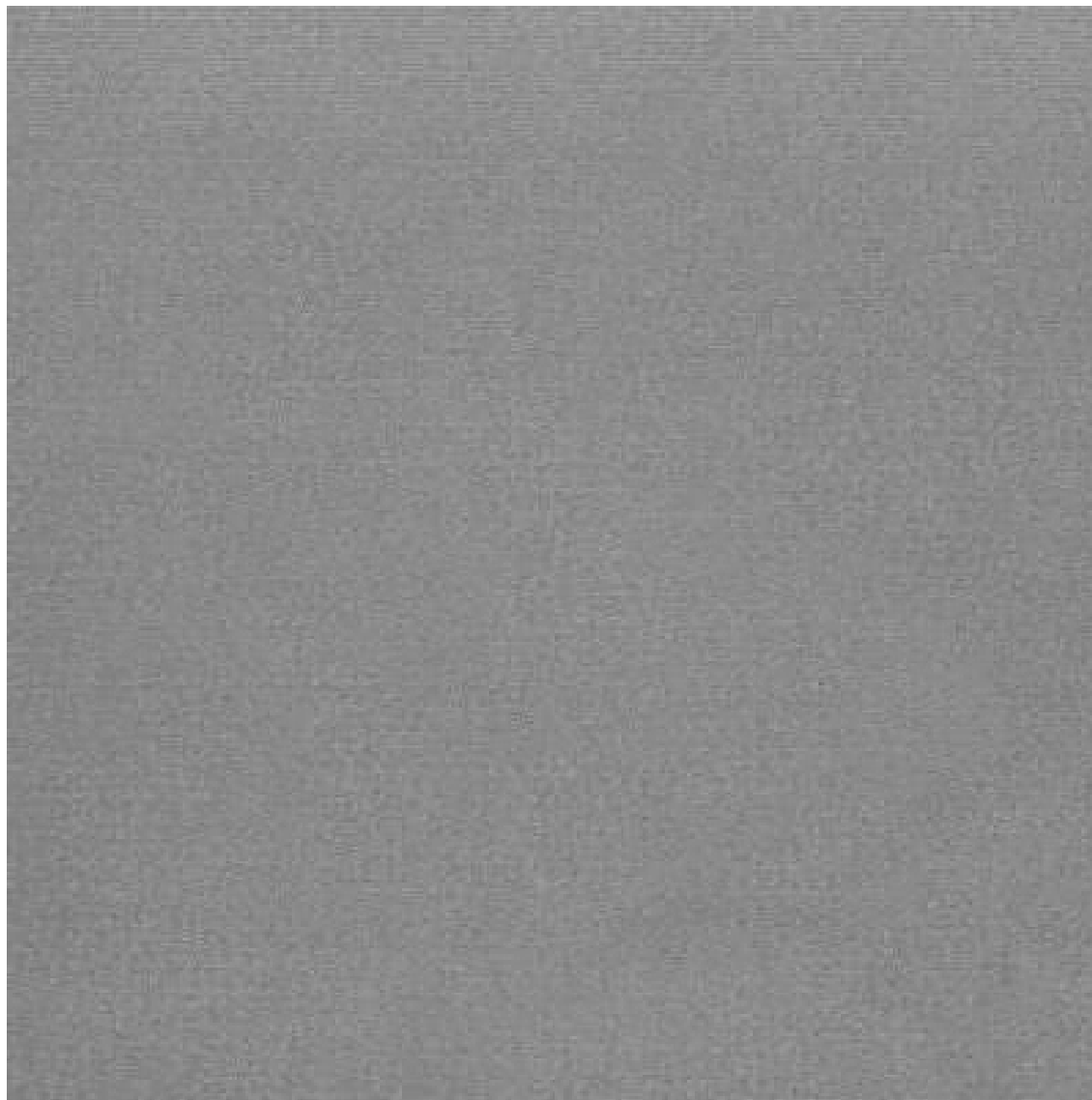


延性破壊



脆性破壊

通常の粘弾性相分離：液体型または延性破壊



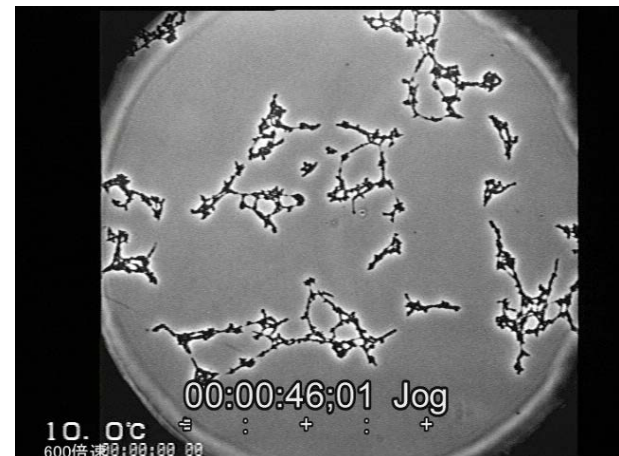
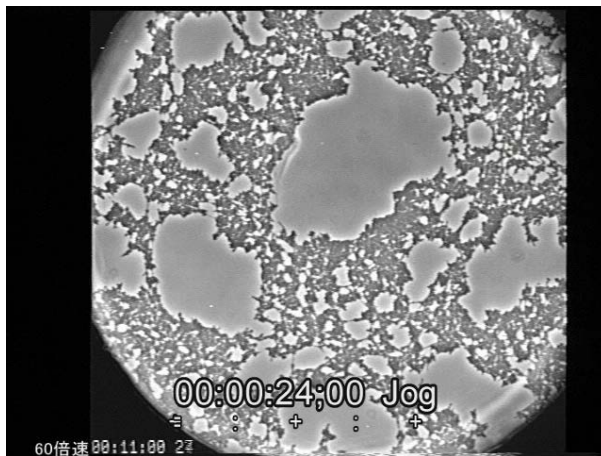
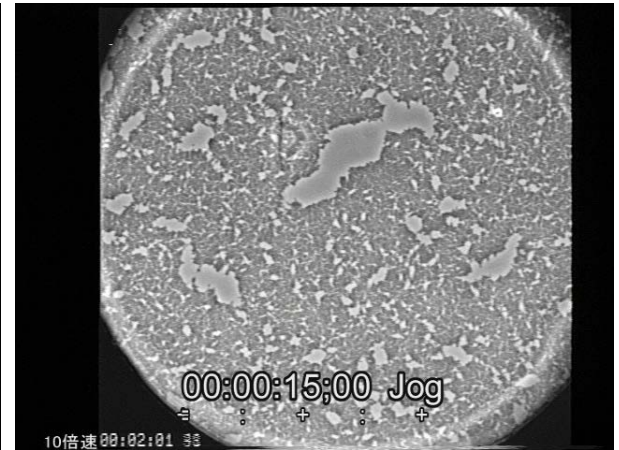
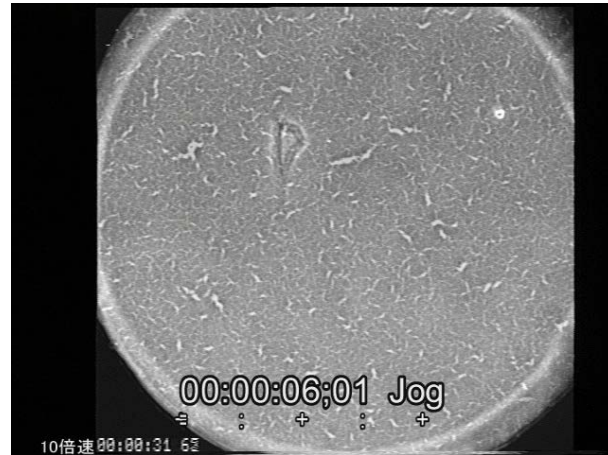
(脆性)破壞型相分離

1 mm



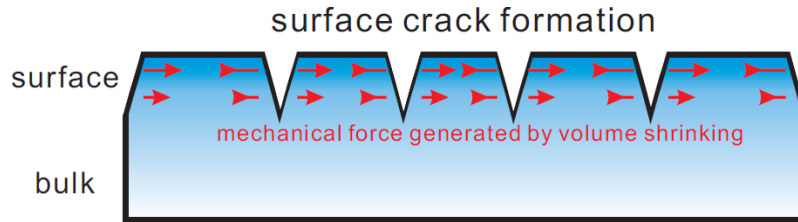
破壊型相分離過程のパターンの時間発展

$M_w=8 \times 10^6$ $T=10 \text{ }^\circ\text{C}$



収縮亀裂パターン形成との関係

体積収縮に伴う力学的不安定性



柱状節理: マグマの冷却に伴ってできる亀裂パターン



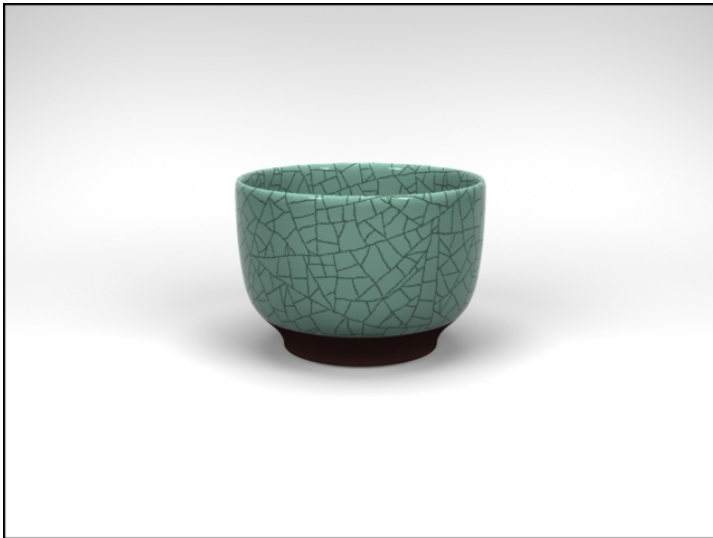
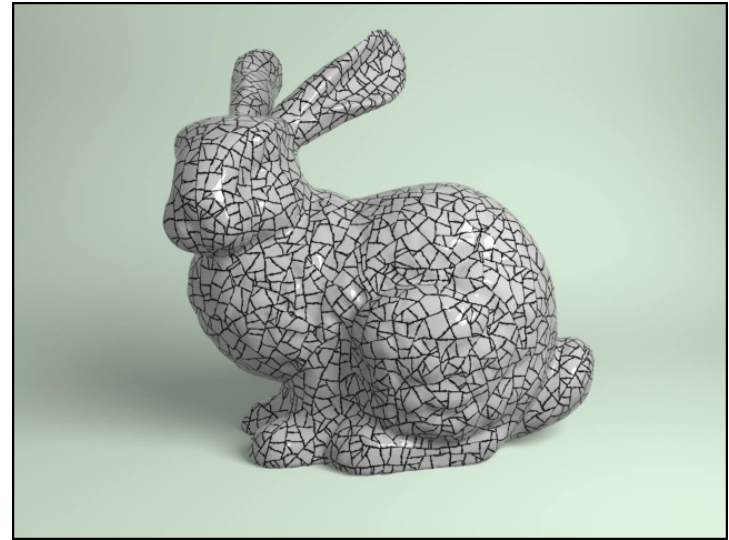
泥の乾燥過程で生じる収縮亀裂パターン

Photo by Hgrobe, from Wikipedia
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Desiccation-cracks_hg.jpg
CC BY-SA 2.5

東尋坊の柱状節理

Photo by 663highland, from Wikipedia
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f5/Japan_Tojinbo09nt3200.jpg
CC BY-SA 3.0

芸術における表面亀裂パターン



まとめ

この遅いダイナミクスに起因した相分離の話は、自然界で見られる様々な類似のネットワーク・亀裂パターン、ならびに、一般の物質で見られる破壊現象の理解にもつながると期待される。

この例でわかること：
物理は分野を超えてつながっている

アウトライン

1. ソフトマターとは
2. ソフトマターはなぜ柔らかくてダイナミクスが遅いのか
3. レオロジー: ダイナミクスが極端に遅くなる3つの例 (高分子・ガラス・ジャミング)
4. 非線形レオロジー
5. 遅いダイナミクスがパターン形成に影響を与える例
6. ソフトマターから生物へ: アクティブマター
7. まとめ

従来の凝縮系物理学の枠組を超えて

アクティブマター → 生物への架橋

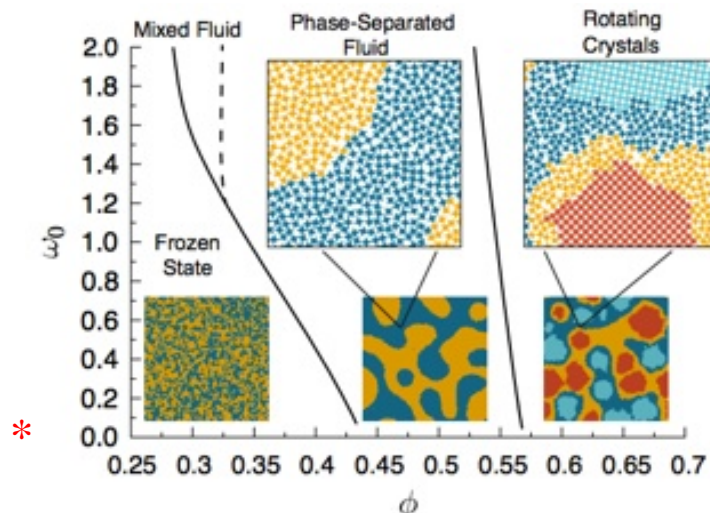
アクティブマター： 生物物理への一歩

自己駆動粒子系の集団運動の物理

photo by Thomas Shahan, from flickr
<https://flic.kr/p/qFup7R>
CC BY-NC 2.0



Photo by Sabine's Sunbird, from Wikipedia
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Red-billed_quelea_flocking_at_waterhole.jpg
CC BY-SA 2.0



S. C. Glotzer et al. (2014) Emergent collective phenomena in a mixture of hard shapes through active rotation, Physical Review Letters 112, 075701, p.2 Fig 1(c): Nonequilibrium phase diagram based on simulation data.
<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.112.075701>

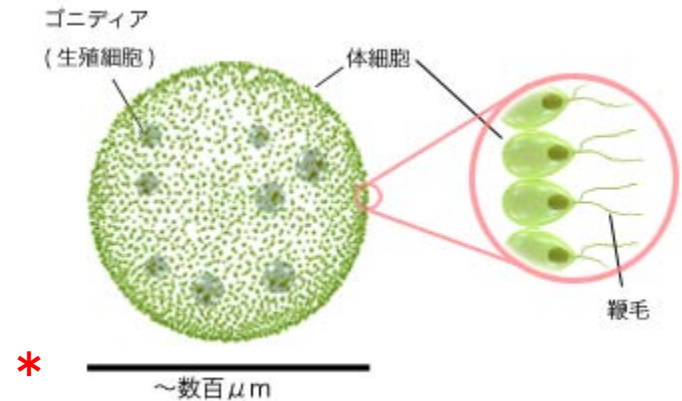
著作権等の都合により、
ここに挿入されていた画像を削除しました

粒子の混合状態の画像
Adam Wysocki et al. (?) Cooperative Motion
of Active Brownian Spheres in Three-
Dimensional Dense Suspensions, p.3 Fig.3(b).
arxiv.org/pdf/1308.6423

ボルボックス (*Volvox*)の運動

群体を形成する緑藻の一種であり、ボルボックス属に属する生物種の総称

体細胞は2本の鞭毛を持ち、この運動により水中を能動的に移動することができる。"Volvox"という名前はラテン語の『回転する』を意味する"Volvo"に由来し、その名の通りクルクル回転しながら移動する



* <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%95%E3%82%A1%E3%82%A4%E3%83%AB:Volvox.png>

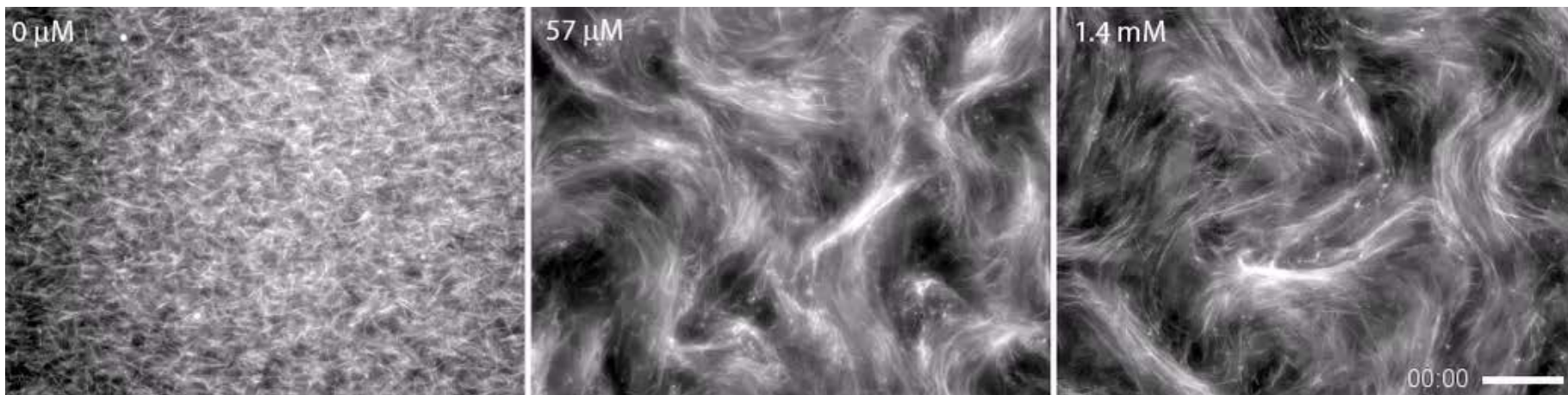


*

Volvox aureus

<https://www.youtube.com/watch?v=v6D9OUoD7E4>

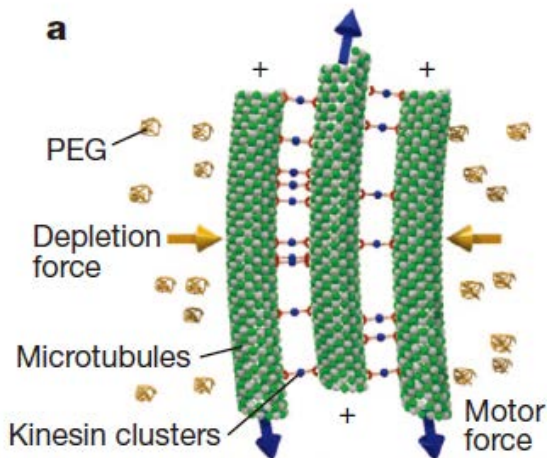
微小管が形成するネットワークのATP存在下での自発的運動



* ATP=0 μM

ATP=57 μM

ATP=1.4 mM 70ミクロン

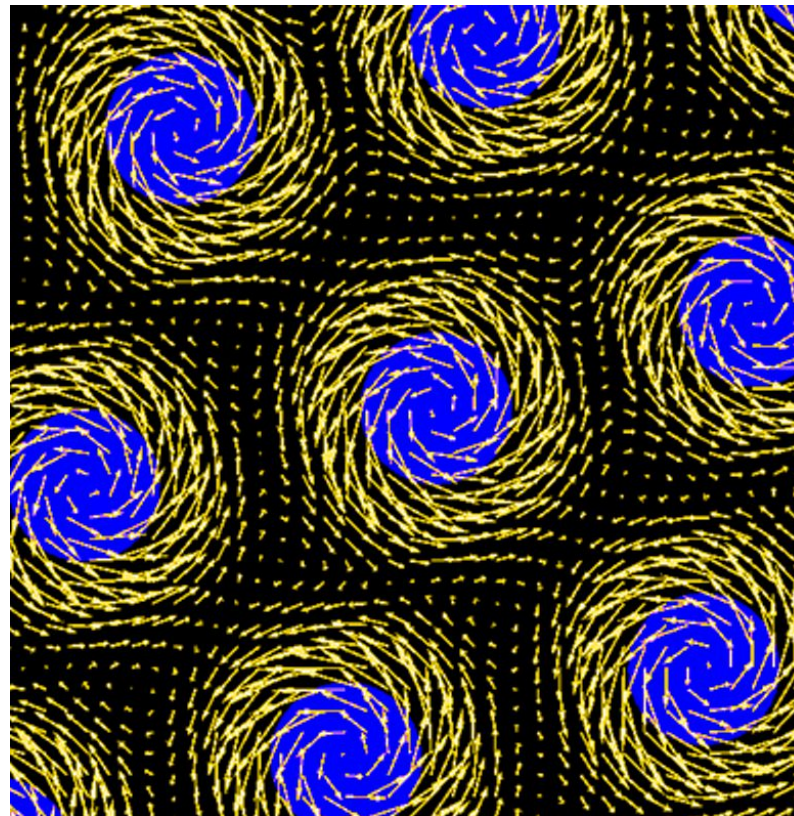


Left: Active Droplets
Right: Passive Droplets
10X Magnification
100 μm bar

*

流体の流れの自己組織化による 構造制御

動的な相互作用だけによる粒子の秩序化



アクティブマターの理解は、生物・
生命活動(非平衡開放系)の物理
的理解の第一歩

ソフトマター物理学 = 我々に身近な現象の物理学

だからといって、簡単というわけではない

まとめ

- 我々の周りは、まだ理解されていない興味深い問題に満ち溢れている
- 物理現象は分野を超えて繋がっている
- 生命現象の理解には、ソフトマターの理解が不可欠

宇宙の神秘

生命の神秘

粉体・トポロジー・相分離

アクティブマター
非平衡統計力学

ソフトマター物理学

身近な現象の中に潜む神秘