

# 「絡み合うコロイド粒子分散系の非平衡挙動の解明」 研究成果報告

岩 下 靖 孝

## 要 旨

本稿は特定課題研究（準備研究支援）「絡み合うコロイド粒子分散系の非平衡挙動の解明」の研究  
成果報告である。凝縮系における異形状の構成要素同士の絡み合い相互作用は、構成要素間に働く  
力やそれらの運動があって初めて生じる動的なものであり、力学的非平衡下の凝縮系において大きな  
役割を果たすと考えられる。しかし絡み合い効果が研究・解明された形状や凝縮系はごく限られてい  
る。そこで我々はコロイド粒子の絡み合い形状を系統的に設計し、絡み合いによる動的相互作用が力  
学的非平衡下のコロイド分散系において果たす役割を解明することを目指している。本研究ではその  
準備研究として、粒子の形状や物性の異方性を系統的に設計した自己駆動粒子を作成し、その非平衡  
挙動への異方性の影響を調べた。その結果、粒子の並進運動の異方性への強い依存や、外部からのエ  
ネルギー注入に依存した不連続な運動状態の変化などの特異な挙動を発見した。これらの結果は、我々  
の粒子系が絡み合い相互作用を研究するための有用なモデル実験系であることを示しており、また現  
在ソフトマター・非平衡動力学分野で注目が集まっているアクティブマターとしても興味深いもので  
ある。

キーワード：コロイド、アクティブマター、異方性粒子、非平衡現象、非線形現象

## 1. はじめに

長く柔軟な分子の紐である高分子は、一定濃度以上の溶液中で  
熱運動により自発的に絡み合う。溶液の流動・変形下（力学的非  
平衡下）では、この絡み合い相互作用により生じる応力が系の力  
学応答（粘弾性）に大きく影響し、応力の大きさや絡み合いが解  
ける緩和時間などに応じた特徴的な挙動が現れる。また溶液の大  
変形・高速変形に対しては高分子自体も大きく変形し顕著な非線  
形応答が現れる。

一方、我々の身の回りでは、もっと単純な形状による「絡み合い」  
を用い、磁石や粘着剤などによるあらわな引力を用いずに物体を



図1 身の回りの絡み合い効果

安定に「結合」している（図1）。このような固体的構成要素でも高分子でも、絡み合い相互作用は物体の異方的な形状に由来し、かつ構成要素間に働く力や要素間の運動があって初めて生じる「動的」なものと言える。このような動的な相互作用は凝縮系の平衡状態には現れない：平衡状態（相）を決める自由エネルギーは、取り得る各状態における要素間の相互作用ポテンシャルと熱揺動あるいはエントロピーの寄与で決まる。構成要素が絡み合っているか否かは直接影響せず、そのため絡み合いで構成要素を安定に結合することもできない。

しかし高分子の例のように、絡み合い相互作用は構成要素間に作用する熱揺動と相互作用ポテンシャル以外の力と結合し、系の状態に大きく影響する。即ち、力学的非平衡を示す凝縮系一般において、絡み合い相互作用は大きな役割を果たすと考えられる。しかし現状においてその役割は、高分子系を除いてはごく一部しか理解されていない。

## 2. 目的

そこで我々は絡み合い形状を系統的に設計したコロイド粒子を作成し、流動・変形・自己駆動による力学的非平衡下における絡み合い相互作用の役割を実験により解明することを目指し研究に取り組んでいる。コロイド粒子は原子・分子と比べ設計の自由度が高く、絡み合い形状を多様に制御できる（e.g. 図2）。また粒子サイズによって熱運動の寄与を変え、非平衡度も制御できる。また形状によっては絡み合い相互作用は多体的となるため、相互作用の大きさも容易に非線形となり、実験によるアプローチが有用となる。

上記研究テーマの下、本研究ではフォトリソグラフィを利用した任意形状を持つ微粒子の作成、およびそのアクティブマターとしての挙動の解明を目的とした。アクティブマターとは、エネルギーを消費して非熱的な能動運動を行う（コロイド）粒子およびその集団系である。この系は粒子個々が非平衡開放系であると見なせ、熱運動粒子集団の平衡相とは大きく異なる多様な非平衡相を示し[2]、ソフトマターおよび非平衡物理学の観点から近年大きな注目を集めている。なお以下の結果には2019年度より前に得たものも含まれている。

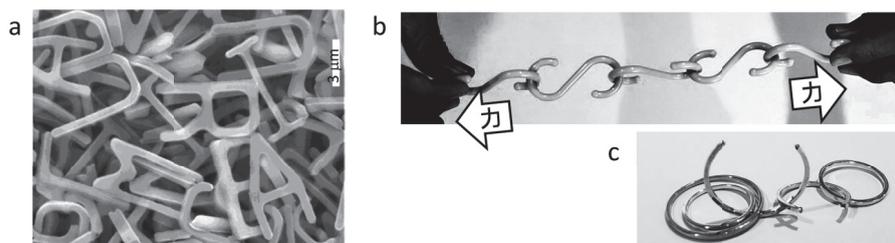
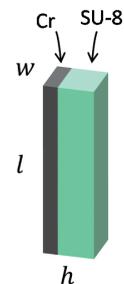


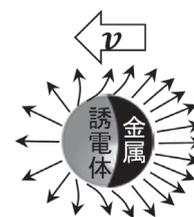
図2：フォトリソグラフィによるアルファベットコロイド粒子[1]。b、c：S字フック、開環（と環）による絡み合いの例。

### 3. 実験方法

フォトリソグラフィとは光重合性の樹脂にフォトマスクを介して光を照射し、任意の2次元形状の微細構造を形成するものである[3]。この手法を用い、多様なアスペクト比や大きさを持つ棒状（直方体状）粒子を基板上に作成した。用いた樹脂はSU-8 2002（Microchem社）である。今回作成したサイズは、長さ（ $l$ ）は5, 10, 20, 40（ $\pm 2\%$ ） $\mu\text{m}$ 、幅（ $w$ ）は1, 2, 4（ $\pm 2\%$ ） $\mu\text{m}$ 、厚さ（ $h$ ）は約1.4 $\mu\text{m}$ である（右図）。この粒子の一面にクロム薄膜（25nm）を真空蒸着した。次に Remover PG（Microchem社）を用い、基板から粒子を回収した。



粒子の自己駆動機構として、印加電場により粒子の駆動力や運動方向を制御できる誘導電荷電気泳動（induced charge electrophoresis, ICEP[4]）を用いる（cf. 右図）。粒子が分散した水溶液に電圧を印加すると、粒子周囲における電解質の泳動が金属面側と誘電体面側とで非対称となり、自ら「泳ぐ」力が生じる。よって作成した微粒子を NaCl 0.1mM 水溶液中に分散させ、電圧を印加するために透明電極（ITO）を持つガラス板の間に封入した。なお粒子同士の凝集や粒子の電極表面への付着を防ぐために、分散前の粒子およびITOガラスを界面活性剤水溶液（Pluronic F-127, 5 wt%）で処理した[5]。分散液の厚さは100 $\mu\text{m}$ である。この電極を通じ交流電場を印加し、自己駆動力を与える。



異方的な流動場を作り泳ぐ粒子

### 4. 結果と考察

#### (1) 並進運動状態の転移

分散液を顕微鏡観察すると、粒子は試料セルの底面に沈殿していた。これはSU-8の密度が水溶液よりも大きいためである。この試料に周波数1kHzの矩形波電圧を印加し、電圧を徐々に増加させた。すると電圧が小さいとき、粒子はまずクロム薄膜が電場と平行になるよう（上図の幅 $w$ 方向が底面と垂直になるよう）に長軸（ $l$ と平行な軸）周りに回転し、かつSU-8部を前方に（上図では右方に）並進運動を示した。電圧の増加につれて並進速度は増加したが、ある値で粒子が突然立ち上がり、その状態で同様にSU-8を前方に並進運動した。前者の並進を水平モード、後者を垂直モードと呼ぶ（図3a）。この転移は、異方的形状の粒子と電場との静電的な相互作用と重力による位置エネルギーの競合で説明できる。誘電率が高い物体、特に金属は電場と平行に（底面と垂直に）なることで静電エネルギーが減少する。他方、水溶液よりも重い粒子は底面に平行に沈殿する。よって電場の増大により前者の効果が後者に打ち勝つことにより、粒子は立ち上がったものと考えられる。

またこの水平から垂直への運動モードの転移により、並進速度は不連続に減少した。図3aの場合、水平モードでは $v \sim 1 \mu\text{m/s}$ であったのが、垂直モードでは $v \sim 0.1 \mu\text{m/s}$ に減少した。これはICEPの自己駆動機構によるものと考えられる。ICEPでは金属面側と誘電体面側での電解質の泳動の非対称性により自己駆動力が生じるが、この非対称性は電場によって金属表面に誘起される大きな電荷に起

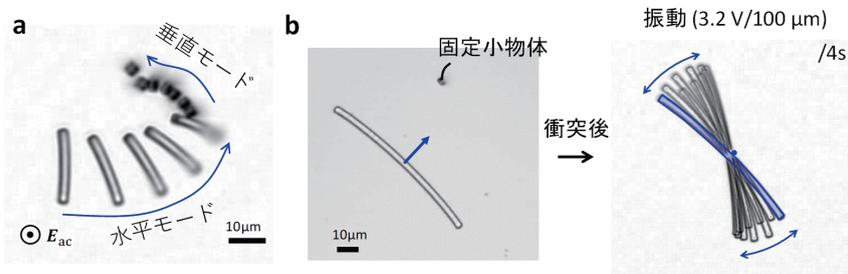


図3 a: 水平モードから垂直モードへの転移。8秒毎の画像を重ね合わせたもの。 $l \times w = 20 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ , 印加電圧の振幅 0.4V。b: 水平モードの粒子が固定小物体に衝突後、小物体に捕捉され、その後に自励振動を示した。 $l \times w = 80 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ , 電圧振幅 0.75V。

因する。この効果は  $\mu\text{m}$  程度では電場方向の長さに比例して増加するが、 $10 \mu\text{m}$  程度ではほぼ飽和する [4]。よって  $l \approx 20 \mu\text{m}$  である図3aの粒子では、電場と垂直方向に金属部を伸ばした水平モードの方が電場と平行方向に金属部が長い垂直モードより自己駆動力が大きくなるものと考えられる。

このように、重力と電場との競合により、大きな形状の異方性を持つ ICEP 粒子が非平衡系特有の運動状態の転移を示すことが分かる。

## (2) 固定物体との相互作用：自己捕捉

ブラウン運動（熱運動）する微粒子が固定された物体に衝突した場合、ランダムな運動によりやがて物体から離れる。しかし本研究の自己駆動棒状粒子が水平モードで運動するとき、粒子は固定された小物体に自らの自己駆動力により捕捉されてしまい、抜け出すことができなくなることが分かった。図3bはその一例である。粒子が小物体に衝突したとき、小物体の位置は粒子の中心からずれているため、粒子は回転運動を示す。このとき小物体と粒子の間には摩擦があるため、やがて小物体の位置が粒子の中心と一致する。このように、剛体的な粒子に働く自己駆動力は重心に働く力で代表されるため、粒子自体の駆動力により小物体から抜け出せなくなることが分かった。これは非熱的な能動運動特有の物体間相互作用であると言える。

さらに小物体と粒子の中心位置が一致したのち、粒子は定常的な振動運動を始めた。このように自己の駆動力により生み出される非平衡状態での振動（自励振動）を発見することができた。この機構は現在のところ未解明である。

## 5. まとめ

本研究ではフォトリソグラフィによって任意形状の自己駆動粒子を作成することに成功し、この粒子が特徴的な非平衡・非線形挙動を示すことを見出した。特に形状の異方性と非熱的な駆動力との協同によって、平衡系では生じえない特徴的な相互作用—自己捕捉—が現れることが分かった。従って、より多様な異形状や駆動部のデザインをもつ粒子を作成し、かつその集団系の挙動を調べることで、

自己駆動系の形状効果一般の解明につなげることができると考えられる。また上記の特徴は、我々の系が自己駆動粒子およびその集団系であるアクティブマターの研究における、有用なモデル実験系であることを示している。

## 6. 参考文献

- [ 1 ] C.J. Hernandez, and T.J. Mason, *J. Phys. Chem. C* **111**, 4477 (2007)
- [ 2 ] J. Yan et al., *Nat. Mater.* **15**, 1095 (2016)
- [ 3 ] R. Koike, Y. Iwashita and Y. Kimura, *Langmuir* **34**, 12394 (2018)
- [ 4 ] S. Gangwal, O.J. Cayre, M.Z. Bazant, and O.D. Velev, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 058302 (2008)
- [ 5 ] D. Nishiguchi, and M. Sano, *Phys. Rev. E* **92**, 052309 (2015)

# Research report “Non-equilibrium behaviors of entangled colloidal dispersions”

Yasutaka IWASHITA

## Abstract

Entanglement interactions between anisotropic components of a condensed system are dynamic because the interactions appear only when there are interacting forces between the components or relative motions, playing significant roles in condensed systems under mechanical non-equilibrium conditions. However, such entanglement interactions have been elucidated only in very limited number of systems. We therefore experimentally study the role of entanglement interactions in colloidal dispersions under mechanical non-equilibrium conditions, by systematically designing entangling morphologies of colloidal particles. As a preliminary study, we produced particles with systematically designed morphological or material property's anisotropy and investigated their effect on the non-equilibrium behavior of the particles. As the result, we found the dependence of the translational motion of a particle on its anisotropy and discontinuous transition of the translational kinetic mode depending on the external energy input. These results demonstrate that our particles can be a good model experimental system to elucidate entanglement interactions in condensed systems. In addition, our particles are also interesting as an active matter which attracts attentions of researchers in the fields of soft condensed matter and non-equilibrium systems.

**Keywords:** colloids, active matter, anisotropic particles, non-equilibrium phenomena, nonlinear phenomena