

PRESS RELEASE

2023 年 4 月 14 日 理化学研究所 科学技術振興機構

エントロピー増大に逆らうゲル材料

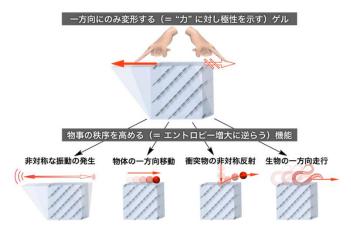
一力の左右を見分け、物質・エネルギー・生物を一方向に移動一

理化学研究所 (理研) 創発物性科学研究センター創発生体関連ソフトマター研究チームの王翔研究員、石田康博チームリーダーらの共同研究グループは、外部から加えられた力の左右方向を見分け、一方向にのみ変形することのできるゲル^[1]材料を開発し、この材料が物質やエネルギー、生物を一方向に移動させる能力を持つことを実証しました。

本研究成果は、今回の材料が乱雑状態から秩序状態を作り出す、すなわち「エントロピー増大^[2]」に逆らう能力を持つことを示しており、物質の分離、エネルギーの回収、生物行動の制御など、幅広い分野で応用されると期待できます。

今回、共同研究グループは、斜めに配向させた酸化グラフェンのナノシート^[3]をゲル中に埋め込んだ材料を作製しました。このゲルに横方向の剪断^[4]を加えた際、左向きの剪断ではナノシートがたわみ、ゲルは容易に変形する一方、右向きの剪断ではナノシートはたわまず、ゲルは強固に抵抗します。この左右の剪断における硬さには 67 倍もの差があり、ゲルはあたかも"中心から左右どちらかにしか振れない振り子"のように振る舞います。その結果このゲルは、乱雑な振動を一方向の振動に変換する、物体を一方向に輸送する、線虫^[5]の集団を一方向に走行させるなど、方向を制御する機能をさまざまな場面で発揮しました。これらは全て、エントロピー増大に逆らう機能であり、自ら秩序性を高める能力を持つ生物と通常はその能力を持たない人工材料の間にある大きな差を埋めるとともに、物質分離やエネルギー変換のための新技術につながると考えられます。

本研究は、科学雑誌『Science』オンライン版(4月13日付:日本時間4月14日)に掲載されます。



一方向にのみ変形する材料は、物事の秩序を高めるさまざまな機能を発揮する



背景

この世の物質系は通常、秩序の高い状態から低い状態へと自然に推移し、この変化を「エントロピー増大」と呼びます。これに対し、生命組織や機能材料の中には、外界からのエネルギーを使いながら系の秩序を高める、すなわちエントロピー増大に逆らう機構が存在します(図 1a-c)。こうした機構は、生命活動の根源であり(モータータンパク^[6]など)、空想のものであっても科学者を魅了し(マクスウェルの悪魔^[7]など)、実現されたものは人類の生活様式を一変してきました(整流ダイオード^[8]、光アイソレータ^[9]など)。

これらがエントロピー増大に逆らえるのは、左または右から刺激を加えられた際、刺激の方向によって異なる応答を示す、すなわち「極性」を示すためです。刺激が波である場合には、非相反性^[10]を示すという言い方をすることもあります。電気・磁気・光の刺激に対して極性を示す材料は、長年にわたり研究されてきた一方、「力」に対する極性、すなわち「力学極性」を示す材料は存在すら想定されてきませんでした。

ここで、力学極性の重要性を示す身近な例を紹介します。プラスチックや金属などの普通の固体材料であっても、左右非対称な形状の繰り返し(ノコギリの歯型、魚の背骨型など)に加工すると、加工物全体は力に対して極性を示します。このような加工物の代表例が、結束バンド、ラチェットレンチ、自転車の後輪軸です。これらは一方向にのみ力を伝えるという、他の道具では決して実現できない重要な機能を発揮します。ただし、これらの加工物は、形状単位(ノコギリの歯一つ、魚の骨 1 本など)と同程度のサイズの物体を相手にした場合にしか力学極性を示さないため、力学極性を示す「材料」ではなく「道具」ということになります。

ここでもし、加工物としての外形に頼ることなく物質本来の性質として、力学極性を示す材料が開発されたとしたらどうでしょうか。 あらゆるサイズの物質に対して一方向性の力を伝えることのできる、極めて有用な材料となるはずです(図 1d)。このように、力に対し極性を示す材料は、電気・磁気・光に対し極性を示す材料とは異なるメカニズムで、エントロピー増大に逆らう機能を発揮するものと期待されます。本研究では、この未踏の材料の開発に挑戦しました。

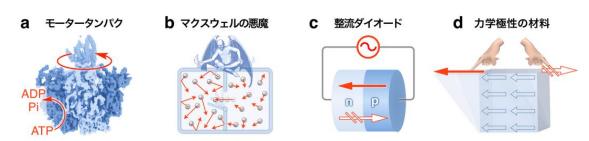


図1 エントロピー増大に逆らう機構の例

- (a) 自然界に存在する代表例である「モータータンパク」。
- (b) 科学者の思考実験が生み出した代表例である「マクスウェルの悪魔」。
- (c) 現実の材料として人類の生活を一変した代表例である「整流ダイオード」。
- (d) 今回開発された「力に対する極性を示す材料」。



研究手法と成果

共同研究グループは、極小極薄の板状物質である酸化グラフェンのナノシートを斜めに配向し、それをゲルの中に埋め込みました(図 2a)。具体的には、水中に分散した酸化グラフェンのナノシートに磁場を加え、全てのナノシートを斜めに配向させた後、あらかじめ水中に溶解させておいたモノマー[11]と架橋剤[12]を重合[11]することで、今回のゲルを合成しました。

このゲルの力に対する応答を調べるために、立方体型のゲルの下面を床に固定し、上面を左または右に剪断しました(図 2b)。ここで重要な点は、ゲルの内部構造は左右非対称なため、左剪断と右剪断とでは幾何学的に非等価になることです。すなわち、左剪断ではナノシートは面内に圧縮されてたわむため、ゲルを補強できなくなるのに対し(図 2b 左)、右剪断ではナノシートは面内に引っ張られてたわまないため、ゲルを補強し続けます(図 2b 右)。その結果、このゲルは左剪断では容易に変形する一方、右剪断では強固に抵抗し、両者の弾性率の差は67倍になることが分かりました(図 2b 下)。

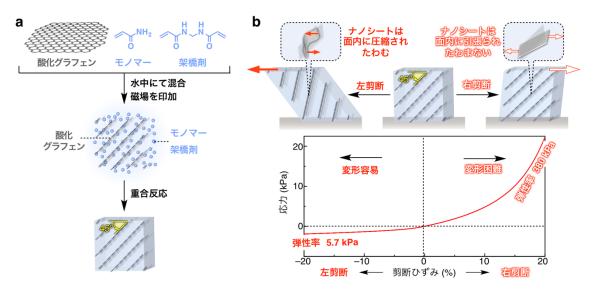


図2 力学極性ゲルの合成と剪断応答

- (a) 力学極性ゲルの合成。
- (b) 力学極性ゲルに剪断を加えた際の応力とひずみの関係。右剪断を加えた場合のゲルは、左剪断に比べて約 67 倍の弾性率を持つ。

こうして、物質本来の性質として力学極性を示す材料の開発に成功しました。 以降、このゲルを「力学極性ゲル」と呼ぶことにします。その挙動は、あたかも "中心から左右どちらかにしか振れない振り子"に例えられ、エントロピー増大 に逆らう機能を発揮すると考えられました。

そこでまず、力学極性ゲル全体に均一に力が加えられる場合を調べました。平板型のゲルを振動器の上に置き、ゲルの下面から水平方向に対称振動を加えると、ゲルの上面に伝達される振動は著しく非対称化されます(図 3a)。こうして得られる非対称振動では、物体を一方向に移動させることができます。ゲル上面



にテフロン板を置き、その上に水滴を置いてゲル下面から対称振動を加えると、水滴には左右非対称な振動が加わるため、右方向に一定速度で移動しました(図3b)。この一方向移動の効率は極めて高く、図3cに示すように振動器を垂直に立てた場合ですら、水滴は重力に逆らって一定速度でテフロン板を登っていきました。

さらに、扇型のゲルを 6 枚貼り合わせて、ナノシートを風車状に配置したゲルの円盤を使うと、単純な一方向の直線運動ではなく、一方向の回転運動が実現できました(図 3d)。この回転運動は、モーターやスピーカーが発生する乱雑振動をゲルに加えた場合にも効率よく起こるため、これまで利用価値の低いエネルギーとして捨てられてきた振動エネルギーを回収するシステムとしての応用が考えられます。

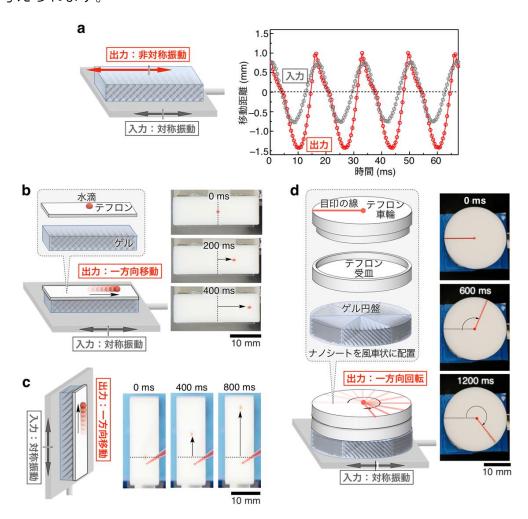


図3 力学極性ゲルによる非対称振動の発生と、一方向運動への応用

- (a) ゲルに下面から対称振動(黒矢印)を入力した際に、上面で出力される振動の非対称性(赤矢印)。右 グラフは入出力における移動距離の比較。
- (b) ゲルが発生する非対称振動を用いた、赤い水滴の一方向移動。
- (c) 重力に逆らう赤い水滴の一方向移動。
- (d) 円盤状に加工したゲルが発生する非対称振動を用いた、テフロン車輪の一方向回転。目印の赤線が時計 回りに回転している。

科学道

理化学研究所 (5

次に、力学極性ゲルの一部に局所的な力を加える場合について調べました。平板型のゲルの上面に円柱を寝かせ、円柱を鉛直方向に押し込むと、ゲルは左右非対称に変形しました(図 4a 左下)。この非対称変形は、有限要素法[13]を用いた数値解析においても再現され、ゲル内部のひずみ分布も左右非対称となっていることが分かりました(図 4a 右下)。注目すべきは、ゲルが柔軟に変形できる円柱の左側においては、円柱とゲルの接触面積が右側と比べてはるかに大きく、円柱がゲルから受ける力も大きくなっていることです。

そのため、ゲル表面に接触・衝突する物体は、右側に向かって押し出される力を受けると予想されます。実際、鉄の小球をゲル平板の上に自由落下させると、小球は入射角から大きく右側に傾いた方向に跳ね返りました(図 4b)。このように、衝突物を非対称な方向に跳ね返す力学極性ゲルには、力を望みの方向に伝達する高機能スポーツ用品など、興味深い応用が考えられます。

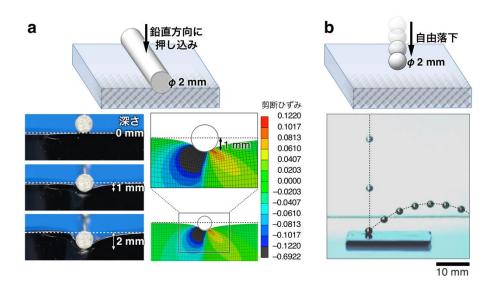


図 4 力学極性ゲルの局所押し込みにおける非対称変形と、一方向運動への応用

- (a) ゲルに円柱を鉛直方向に押し込んだ際の、ゲルの左右非対称な変形(左下)、ならびにその有限要素解析(右下)。有限要素解析からゲル内部のひずみ分布も、左右非対称となっていることが分かった。
- (b) ゲルに自由落下する小球を衝突させた際の、小球の右側への跳ね返り。

ここまで述べたように、力学極性ゲルは、さまざまなサイズ・形状の物体を一方向に移動させる能力を持つ材料ですが、同時に、90%以上が水で構成されるハイドロゲル^[1]であり、生体に優しい材料でもあります。この点に着目し、力学極性ゲルを使って生物を一方向に移動させられるのではないかと考えました。

ターゲットとして、典型的なモデル生物として広く研究されている、体長 1mm 程度の線虫の一種である *C. elegans*^[5]を選びました(図 5a)。実際、平板型のゲルの上面に線虫を乗せ、特殊な光学顕微鏡(偏光顕微鏡)で観察すると、先ほどの円柱と同様、ゲルは線虫の左側では線虫に密着して変形する一方、右側では浅く広く変形することから(図 5b)、線虫は右側に向かって押し出される力を受けていると考えられました。そこで、ゲル平板の中央に約 20 匹の個体を乗せ、その走行方向を追跡したところ、驚くべきことに全ての個体が右方向に移動し、40



分後にはゲルの右端に到達しました(図 5c)。

この結果は、力学極性ゲルが物質のみならず生物に対しても、一方向移動を誘起できることを示しています。今後、同様の走行方向制御が、線虫だけでなく細胞の遊走[14]についても誘起されるならば、細胞のクロマト分離、幹細胞の未分化維持、細胞組織の極性化など、さまざまな応用へとつながる可能性があります。

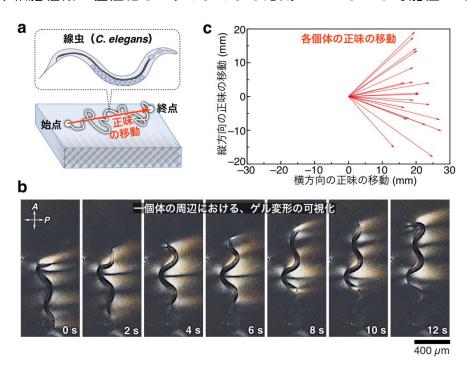


図 5 力学極性ゲルが誘起する線虫(C. elegans)の一方向走行

- (a) 力学極性ゲルの上面における線虫の走行実験。
- (b) 線虫の一個体の周辺における、ゲルの変形を偏光顕微鏡により可視化した。線虫の体の左側は暗く見え、 右側は明るく見える。これは、線虫の左側のゲルは線虫に密着して変形し、右側のゲルは浅く広く変形 していることを示している。つまり、線虫は右側に向かって押し出される力を受けている。
- (c) 力学極性ゲルの上面で線虫の群れを 40 分間走行させた際の、各個体の正味の移動。全ての個体が右方向に走行した。

今後の期待

本研究では、力に対して極性を示す初めての材料として、斜めに配向したナノシートを内包するゲルを開発しました。この力学極性ゲルは、乱雑振動を一方向振動に変換する、物体を一方向に輸送する、線虫の集団を一方向に走行させるなど、方向を制御する機能を発揮します。これらの機能にはそれぞれ、これまで捨てられていた乱雑振動エネルギーを回収するデバイス、力を望みの方向に伝達する高機能スポーツ用品、細胞の遊走や分化を制御する次世代型培地など、夢のある応用展開が期待できます。

上述の機能はいずれも、乱雑状態から秩序状態を作り出す、すなわちエントロピー増大に逆らう機能です。整流ダイオードや光アイソレータに代表されるように、エントロピー増大に逆らう機能を持つ材料には、人々の生活様式を変え得



る潜在的な波及効果があります。今回のゲルが「電気・磁気・光に対する極性」 ではなく、「力に対する極性」という前例のない物性において、この機能を発揮 していることを考えると、基礎・実用の両面に多大なインパクトをもたらすと期 待できます。

論文情報

<タイトル>

Mechanical nonreciprocity in a uniform composite material

<著者名>

Xiang Wang, Zhihao Li, Shuxu Wang, Koki Sano, Zhifang Sun, Zhenhua Shao, Asuka Takeishi, Seishiro Matsubara, Dai Okumura, Nobuyuki Sakai, Takayoshi Sasaki, Takuzo Aida, and Yasuhiro Ishida

<雑誌>

Science

<DOI>

10.1126/science.adf1206

補足説明

[1] ゲル、ハイドロゲル

ある液体によくなじむ物質を使ってナノサイズの3次元網目構造を形成すると、網目の中に閉じ込められた液体分子は流動性を失い、系全体は固体状になる。このような物質をゲルと呼ぶ。水でできたゲルはハイドロゲルと呼ばれ、身近な例としては、寒天・ゼリー・豆腐・こんにゃくなどが挙げられる。

[2] エントロピー増大

エントロピーとは「無秩序な状態の度合い」を数値で表すもの。無秩序な状態ほどエントロピーは高く(数値が大きい)、整然として秩序の保たれている状態ほどエントロピーは低い(数値が小さい)。全ての事物は自然のままに放っておく限り、エントロピーは常に増大し続け、外から故意に仕事を加えない限り、エントロピーを減らすことはできない。これを「エントロピー増大の法則」と呼ぶ。

[3] 酸化グラフェンのナノシート

黒鉛(グラファイト)を酸化し、炭素の 2 次元ネットワークを単層に剥離することで得られる極薄の板状物質。厚みは炭素原子 1 個分に相当する約 1 ナノメートル (nm、 nm は 10 億分の 1 メートル)、横幅は数マイクロメートル (μm 、 nm は 100 万分の 1 メートル)程度。

[4] 剪断

例えば、トランプの束の上面に対して横方向の力を加えると、各層が高さに比例して 横方向に移動する。このような傾きを持った変形を剪断と呼ぶ。

[5] 線虫、C. elegans

線虫とは、アメーバやゾウリムシなどの原生動物とミミズやヒルなどの環形動物の中

科学道



間にあたる袋形動物の一種。通常は体長 0.3~1mm と小さく、ミミズに似た体型をしているが、ミミズのような体節構造はない。線虫の一種である *C. elegans* は、飼育が簡単である、体の構造が単純かつ観察しやすい、全遺伝情報が解明され解析しやすいといった特長があり、モデル生物として長きにわたり研究されている。

[6] モータータンパク

アデノシン三リン酸(ATP)を加水分解しながら、細胞内で運動を発生させるタンパク質のこと。ATP の化学エネルギーを仕事に変換し、熱ゆらぎ環境下で一方向性の回転運動を行う。

[7] マクスウェルの悪魔

物理学者ジェームズ・クラーク・マクスウェルが提唱した思考実験で想定される、架空の機構。温度の均一な気体(ただし、個々の分子の速度は一定でない)が入った箱を壁で仕切り、部屋 A と部屋 B に分ける。部屋を仕切る壁には、開閉可能な小さな穴が開いている。ここに、分子一つ一つを見分けられる「悪魔」がおり、速い分子のみを部屋 A から部屋 B へと移動させるよう、仕切りの穴を開閉する。するとこの「悪魔」は、一切仕事をすることなく、部屋 A と部屋 B に温度差を作る、すなわち、エントロピーを減少させることができる。

[8] 整流ダイオード

電気の流れを一方通行にする電子部品のこと。通常は、p型半導体とn型半導体を接合させて作る。電圧をかけた際に一方向にしか電流を流さないため、交流を直流に変換できる。

[9] 光アイソレータ

光を一方向だけ通過させ、逆方向には光を遮断する光学素子のこと。その中心部には、 強磁性体結晶がよく用いられる。光源から出た光の一部は、何らかの光学部品から反 射されて光源に戻ってくることがある(戻り光)。戻り光は、光源の不安定性や損傷 の原因となるが、光アイソレータはこれを防ぐことができる。

[10] 非相反性

ある方向に伝播する波と、それとは 180 度逆の方向に伝播する波とが、異なる性質を持つこと。

[11] モノマー、重合

モノマーとは、一次元的に伸びた分子量の大きい分子(ポリマー)の構成単位となる、 分子量の小さい分子のこと。重合とは、モノマー同士が互いに連結してポリマーを形 成する反応のこと。

[12] 架橋剤

ポリマーとポリマーを連結する物質のこと。通常のモノマーは重合の際、その一端と他端との2カ所で結合を形成するが、3カ所以上で結合を形成できる特殊なモノマーは、架橋剤として利用することができる。この特殊なモノマーを通常のモノマーと一緒に重合すると、ポリマーが三次元的に連結された網目構造が得られる。

科学道



[13] 有限要素法

物体の挙動を数値解析する際、物体全体が満たされなければならない式を数学的な手法で解く代わりに、物体を小さな領域、すなわち有限個の要素に分割し、それらの要素が式を平均的に満足できるような解を見つける近似手法。荷重に対する物体の変形を解析する場合には、多数の要素が個々に変形することで、物体全体の変形を再現できる。

[14] 細胞の遊走

細胞がある位置から別の位置に移動すること。多細胞生物の発生と維持において中心的な役割を果たすプロセスである。胚発生、創傷治癒、免疫応答時の組織形成には全て、特定の場所や方向への細胞の組織化された移動が必要である。

共同研究グループ

理化学究所

創発物性科学研究センター

創発生体関連ソフトマター研究チーム

チームリーダー 石田康博 (イシダ・ヤスヒロ)

研究員 王 翔 (Xiang Wang)

基礎科学特別研究員(研究当時) 佐野航季 (サノ・コウキ)

特別研究員(研究当時) 孫志方 (Zhifang Sun)

創発ソフトマター機能研究グループ

グループディレクター 相田卓三 (アイダ・タクゾウ)

脳神経科学研究センター 多感覚統合神経回路理研白眉研究チーム

理研白眉研究チームリーダー 武石明佳 (タケイシ・アスカ)

(開拓研究本部 武石多感覚統合神経回路理研白眉研究チーム)

特別研究員 邵 震華 (Zhenhua Shao)

東京大学大学院 工学系研究科 化学生命工学専攻

修士課程学生 李 志豪 (Zhihao Li) 博士課程学生 王 樹旭 (Shuxu Wang)

名古屋大学大学院 工学研究科 機械システム工学専攻 固体力学研究グループ

教授 奥村 大 (オクムラ・ダイ)

助教 松原成志朗(マツバラ・セイシロウ)

物質・材料研究機構 ナノアーキテクトニクス材料研究センター

ソフト化学グループ

フェロー佐々木高義(ササキ・タカヨシ)主任研究員坂井伸行 (サカイ・ノブユキ)

研究支援

本研究は、科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST「殆どが水よりなる動的フォトニック結晶の開発と応用(研究代表者:石田康博、JPMJCR17N1)」「エントロピー増大に逆らう革新材料「力学極性ゲル」による物質・エネルギー・生物の整流化(研究代表者:石田康博、JPMJCR22B1)」による助成を受けて行われました。



発表者・機関窓口

<発表者>

理化学研究所 創発物性科学センター 創発生体関連ソフトマター研究チーム チームリーダー 石田康博 (イシダ・ヤスヒロ) 研究員 王翔 (ワン・シャン)





石田康博

王

<機関窓口>

理化学研究所 広報室 報道担当

Tel: 050-3495-0247

Email: ex-press [at] ml.riken.jp

科学技術振興機構 広報課

Tel: 03-5214-8404 Fax: 03-5214-8432

Email: jstkoho [at] jst.go.jp

<JST事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤裕輔

Tel: 03-3512-3531 Fax: 03-3222-2066

Email: crest [at] jst.go.jp

※上記の[at]は@に置き換えてください。