

当グループは、電荷・極性の関与する現象及びせん断の関与する現象の理論的・実験的解明を目的とする。今年度は以下のような成果がある。

### 1. イオンを含む溶液の動力学 (小貫)

水とアルコールのような溶液での相分離はイオンにより大きく影響される。このような系での動的性質と相分離挙動を調べた。例えばカチオンが親水性でアニオンが疎水性の場合には、液液界面に電気二重層ができて界面張力が大きく減少する。塩濃度増加にともない界面張力が零のメゾ構造が実現される[J. Phys. Cond. Mat. 21 (2009) 42416]。また2成分溶液中の荷電高分子の周りの電荷分布を調べた。電離の度合いと高分子周囲の濃度の不均一性を決定した[J. Chem. Phys. 131 (2009) 094905]。

### 2. コロイド分散系のシミュレーション

メソスケールモデルに、分子構造などのミクロな情報を反映する目的で、異なるシミュレーション手法を接続する「マルチスケールシミュレーション法」の開発に着手し、これまでのシミュレーション法では太刀打ちできなかった複雑流体やソフトマターの移動現象に関連する種々の問題の解決に取り組んだ。またガラス転移の動力学について大規模計算を行った[Phys. Rev. E 80, 061402 (2009)]。

### 3. 溶媒和効果による長距離秩序構造 (瀬戸)

水と3メチルピリジンを混合した溶液に親水性の陽イオンと疎水性の陰イオンからなる塩を加えた場合の振る舞いを中性子小角散乱などを用いて調べた。その結果、溶媒和効果と臨界揺らぎのカップリングによる新たな秩序構造が出現することを明らかにした。また、ナノスケールではラメラ構造、マイクロメートルスケールでは球状の「オニオン構造」になることを発見した[Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 167803]。

### 4. 室温イオン液体の表面張力波 (八尾)

室温イオン液体の特徴は、メソスケールのドメイン構造を有することである。即ち、イミダゾリウム系イオン液体の場合には、正電荷が陽イオンのリング部分に局在しているため、その正電荷部分と陰イオンが引き合っ極性ドメインを形成し、一方、陽イオン中のアルキル側鎖は非極性ドメインを形成していると考えられている。平成21年度は、(1)ドメイン構造と表面構造の関係、(2)極性ドメインと非極性ドメインの局所誘電率の導出に研究の力点を置いた。(1)について、前年度にバルク液体は非ニュートン流体であるが、表面張力波の分散関係は典型的なニュートン流体として振る舞うことを見出した。今年度は、この一見矛盾する二つの事象がどうして両立するのかを検討するため、粘性・表面張力・表面過剰エントロピーなどの詳細な解析を行い、ドメイン構造と表面構造の成因が異なること示した。(2)については、従来のマイクロ波分光法の問題(プローブ周辺電場等)を克服して信頼のおける誘電率のデータを得た。その試料依存性から、極性部分の局所誘電率は20前後であるが、非極性部分は2程度であることを示した[J. Chem. Phys. 131, 114309 (2009)]。

## 5. 薄膜ガラス物性と 流動場における高分子結晶化 (金谷)

高分子と基盤の相互作用が強くない場合に、膜厚低下に伴いガラス転移温度が減少する。しかし、非弾性中性子散乱により見かけのガラス転移温度を測定すると、膜厚の減少によりガラス転移温度が上昇することが観測された。この非常に不思議な矛盾する現象を薄膜により拘束されたガラス形成物質における協同運動領域 (CRR) の概念とハードウォールによる運動遅化効果の考えにより初めて合理的な説明に成功した[Phys. Rev. E, 80, 031802 (2009)]。

流動誘起結晶化の実験においては、アイソタクチックポリスチレン(iPS)の融点以上でのシシケバブ前駆体の観察に成功した。この前駆体は 270°C 付近までは非常に長時間で安定に存在したが、高温では構造緩和が見られた。安定構造の限界温度が平衡融点(~284°C)に比較的近いことより、前駆体構造として、流動によるかなり大きな結晶が架橋点となったようなゲル状構造を提案した[Polymer, 50, 2095 (2009)]。