

電荷・極性の関与するソフトマターの新しい相及びせん断の関与する非平衡現象の研究

京都大学理学研究科・教授 小貫 明

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

我々は、電荷・極性の関与する現象及びせん断の関与する現象の解明を目的とする。小貫らと瀬戸らは電荷・極性の関与する現象について、山本らはコロイドやガラスの動力学、八尾らはイオン液体の動力学、金谷らは高分子薄膜のガラス転移・高分子のせん断下での結晶化の研究を計画し実行した。

2. 研究成果

2-1. 選択的水和効果による相分離現象の研究（小貫明）

a) 選択的水和効果を取り入れた2成分溶液の界面近傍のイオン分布や界面張力を調べた[a1]。またイオン性界面活性剤の界面吸着が選択性水和効果に強く依存することを見出した[a2]。界面張力のギブス公式に対して電気相互作用を考慮した一般化をした。電気二重層が発達するとこの補正により界面張力が負になる場合もありメゾ構造が発現する。

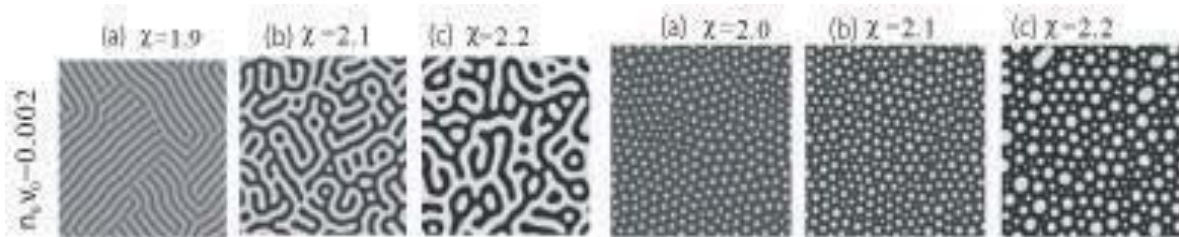


図1 親水性カチオンと疎水性アニオンを添加した水油混合系のメゾ構造形成

b) イオンによって起こる相分離現象の数値解析をした[a3]。図1に水油溶液に親水性カチオンと疎水性アニオンが僅かに混入した場合の相分離現象の計算例を示す。左3枚は水と油が臨界組成にある場合で右3枚は油が幾分多い場合である。 χ は溶媒2成分の相互作用の大きさで、温度に逆比例する。右から順に温度は臨界温度に近づきドメインは大きくなる。いずれも界面にイオンによる電気二重層が形成されドメイン成長は停止している。特に右の白丸の水滴内にはカチオンが集積し周りの連結相にアニオンが存在し液滴の合体と粗大化を防いでいる。この結果は瀬戸氏らの臨界点近くでのメゾ構造の実験と定性的には対応している。

c) 荷電高分子溶液における相分離現象も調べた[a4,a5]。高分子の解離可能な分子グループは周囲の極性分子と相互作用し長距離電場の影響を受けながら電離平衡状態にある。そのため電離度は揺らぐ動変数である。また電離エネルギーは周囲の組成に強く依存しており2成分溶媒では電離度がメゾスケールで不均一になる。高分子上の電荷・対イオン・加えた塩からのイオンは、互いにクーロン相互作用すると同時に、溶媒・高分子とそれぞれ選択的に水和相互作用をする。申請者の荷電剛直棒の2成分溶媒中の理論では、棒の水による濡れが電離度の不連続転移(所謂、前駆濡れ転移)として起こる。さらに申請者は荷電高分子溶液の相分離界面の理論を発表した。図2では、塩なしで高分子+水の系であり対イオンは親水性である。

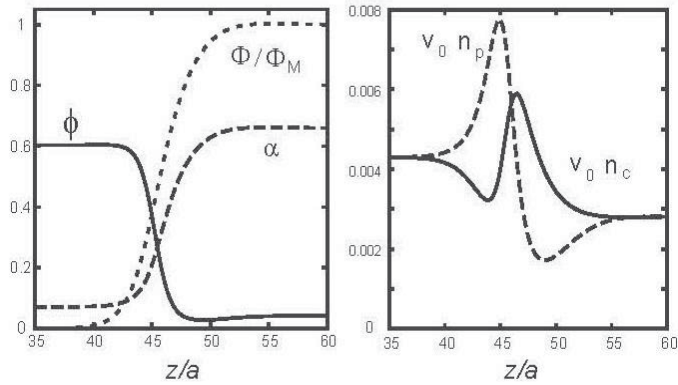


図2 荷電高分子水溶液の界面構造

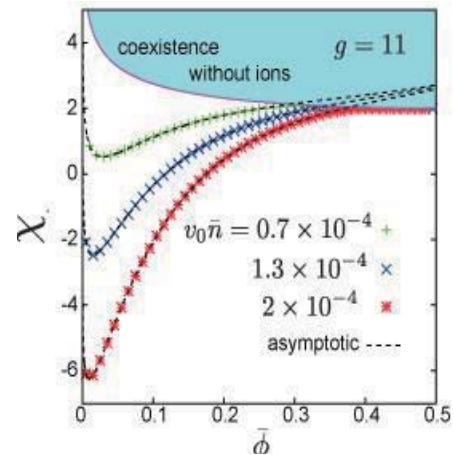


図3 選択性溶質による相分離効果

d) 選択性溶質による相分離効果についても調べた[a6]。

一相領域の水・油混合溶媒で水がかなり少ない場合

(10%とか 20%)に親水性塩を僅かに入れてみる。まずイオンは水和核で覆われるが、選択水和がある程度以上強い場合は、これらの塩がさらに凝集しマクロなドメインまで成長することを予言する。図3では組成 ϕ を横軸に相互作用パラメータ χ (温度の逆数)を縦軸にする。塩濃度には水分子の体積 v_0 をかけている。上部の青の領域が塩なしの共存領域である。塩を加えるとその濃度毎に析出線(破線)が書ける。これら曲線は塩なし共存領域より下に位置する。疎水性容器ではこの曲線より上で、塩を多く含む水玉が容器内部に析出する。実際に過去の多くの動的散乱実験では早い拡散と遅い拡散が見られた。遅い緩和はメソスケールの不均一ドメインに由来する。我々の理論はこの謎を解いている。また容器内に親水性コロイドを入れるとコロイド表面に不連続的に厚い濡層が析出することも予言した。この析出効果は塩を含む場合の濡れ現象に影響を与える。

2-2. 塩の溶媒和効果による溶液のナノ構造 (瀬戸秀紀)

水と有機溶媒の混合溶液に塩を加えた場合の影響については、古くから多くの研究例がある。室温で一様に混合する溶液が温度変化によって2相分離するような場合、一般的には塩を加えることによって相分離領域が広がるような傾向を示す。(例えば昇温によって相分離する系の場合は相分離温度が下がる。)そしてその原因として主に考えられてきたのは、塩を構成するイオンが水分子を引きつける効果(溶媒和効果)によってクラスターを形成している、というものであり、これを証明したと言う実験結果も多かった。重水と3メチルピリジン(3MP)の混合系はこのような研究に取り上げられる事が多く、様々な塩を加えることにより2相領域が広がるという実験結果が多く知られていた。それに対して我々は、テトラフェニルほう酸ナトリウム(NaBPh_4)を加える事により新しい現象が見られることを示した。この

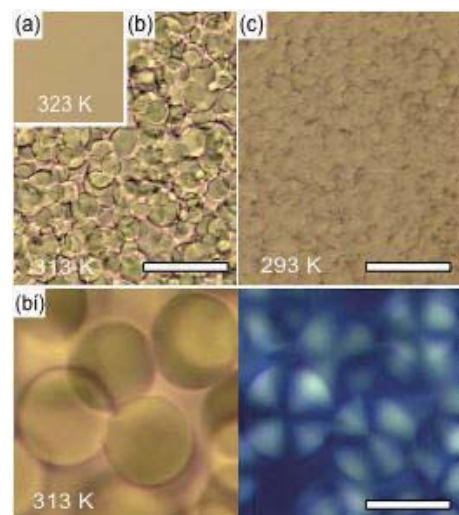


図4 光学顕微鏡による玉葱状のドメイン構造の温度変化。(b)と(c)のスケールバーは $100 \mu\text{m}$ 、(b)のスケールバーは $20 \mu\text{m}$ を表す。

NaBPh₄ は親水性の陽イオンと疎水性の陰イオンからなり、陽イオンは水分子を引きつける傾向があるのに対して陰イオンは示す。

その一つは相分離温度で、NaBPh₄ を加えることにより 2 相領域が縮小して 15mM 以上では全域で混合するようになる。また数 mM 程度加えたときに臨界点近傍での振舞いを見ると、臨界点から離れた温度では透明だった溶液が色づいて、温度上昇とともに青から緑、黄色、赤と変化する様子が見られた[b1]。更に塩濃度を 85mM にすると相分離は無くなるが、中性子小角散乱を用いて重水と 3MP の分布を調べると周期が数百 Å のメゾ構造ができていた。そしてこの繰り返し周期が温度上昇とともに長くなる傾向が見られたことから、低塩濃度で見られた色づきと同様に溶媒和効果と臨界揺らぎの結合による電荷密度波生成が発見された。

一方、水の組成を 90%以上にして NaBPh₄ を 85mM ほど入れた試料について光学顕微鏡 (図 4) と中性子小角散乱により温度変化実験を行うと、温度低下とともにタマネギ状の構造が表れると言う全く新しい現象が見られた。[b2] この結果は、陰イオンを含んだ 3MP の膜が形成されて界面近くに陽イオンが分布して安定化され、静電斥力によって周期的に並んでいると解釈できる。

2-3. コロイド分散系のシミュレーション (山本量一)

山本らは、独自に開発した荷電コロイド分散系のシミュレーション手法である Smoothed Profile Method (SPM) [c1,c2]をベースとして、より現実的で複雑な状況に対応すべくシミュレーションコードの拡張を行なった。本研究課題の期間内に実現した拡張として、1) 定量的な熱揺らぎの導入[c3]、2) 振動せん断流の導入[c4]、3) 斜方座標法によるせん断流の導入[c5]、4) 格子ボルツマン法の導入[c6]、5) Open-MP によるマルチコア並列化を挙げることが出来る。コードの開発と同時に、これらの拡張機能を使用することで、これまで実現困難であった状況について流体の影響をフルに反映した数値シミュレーションを実施し、解析を行った。その結果、特にせん断流下でのコロイド分散系の動的挙動の解明について顕著な成果を得ることが出来た。該当期間の具体的な成果としては、6) ゲル化過程での流体力学相互作用の役割の解明[c7]、7) せん断流下でのブラウン粒子の挙動の解析[c8]、8) 微粒子分散系の非線形レオロジーの解析[c9]、9) せん断流下での鎖状粒子の回転運動の解析などがある。

2-4. イオン液体・クラスターの構造解析と動力学 (八尾誠)

室温イオン液体(RTIL)や希ガス・クラスターを研究対象として、以下の成果を挙げた。超音波吸収測定結果に基づいて RTIL の粘弾性特性を議論し、静的構造解析から提唱されている極性・非極性ドメインとの関連を明らかにした。次に、マイクロ波測定結果に基づいて、極性・非極性ドメインの局所誘電率を見積もり、溶媒としての RTIL の特性を論じた。

(1) 動的光散乱装置を組み立て RTIL の表面張力波の分散関係を測定した[d1-d5]。その結果、温度変化に伴う系統的な過減衰-減衰振動転移を発見し、さらに減衰振動領域において全ての液体を通して速い緩和モードの観測に成功し分散関係の全貌を明らかにした。次に、表面波における粘性の効果を理論・実験両面から検討し、さらに非ニュートン流体への理論の一般的な拡張も行った[d6]。(2) 希ガス・クラスターに極紫外自由電子レーザー光を照射する実験を行い、電荷生成における抑制効果や電荷再分配などの非平衡・非線形現象を観測した。

2-5.高分子薄膜のガラス転移とせん断下の高分子の結晶化の研究 (金谷利治)

高分子薄膜が特異な現象を示すことはよく知られている。例えば、膜厚の低下に伴うガラス転移温度の減少、熱膨張係数の減少などである。これらの現象は高分子薄膜が膜厚に垂直方向に不均一である、すなわち動きやすい表面層、中間のバルクの層さらに基板近傍に存在する動きにくい界面層により構成ると考えられている。しかし、最近までこれを直接証明することができなかった。我々のグループでは、重水素化ポリスチレン薄膜と軽水素化ポリスチレン薄膜を交互に積層した薄膜を作成し、中性子反射率測定を行なうことにより、初めて高分子薄膜内部におけるガラス転移温度や熱膨張係数の分布を明らかにした。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)の融点以上で生成するマイクロメートルスケールのシシケバブ前駆体を初めて見いだすとともに、構造が不均一であることをその形状の緩和挙動から明らかにした。さらに、放射光 X 線のマイクロビームを用いることによりシシケバブ前駆体が非常に少量の大きな結晶を含むことを示した。

<参考文献>

- [a1] A. Onuki, Phys. Rev. E 73, 021506, (2006); J. Chem. Phys.128, 224704 (2008).
- [a2] A. Onuki, Europhys. Lett. 82, 58002 (2008).
- [a3] T. Araki and A. Onuki, J. Phys.: Condens. Matter 21, 424116 (2009).
- [a4] R.Okamoto and A.Onuki, J. Chem. Phys.131, 094905 (2009).
- [a5] A.Onuki and R.Okamoto, J. Phys.Chem. B B113,3988 (2009)
- [a6] R.Okamoto and A.Onuki, Phys. Rev. E 82, 051501 (2010).
- [b1] K. Sadakane et al., J. Phys. Soc. Jpn. 76, 113602 (2007).
- [b2] K. Sadakane et al., Phys. Rev. Lett., 103, 167803 (2009).
- [c1] K. Kim, Y. Nakayama, and R. Yamamoto, Phys. Rev. Lett., 96, 208302 (2006)
- [c2] Y. Nakayama, K. Kim, and R. Yamamoto, Eur. Phys. J. E, 26, 361-368 (2008)
- [c3] T. Iwashita, Y. Nakayama, and R. Yamamoto, J. Phys. Soc. Jpn., 77, 074007 (2008)
- [c4] T. Iwashita, T. Kumagai, and R. Yamamoto, Eur. Phys. J. E, 32, 357-363 (2010)
- [c5] H. Kobayashi and R. Yamamoto, J. Chem. Phys., 134, 064110 (2011).
- [c6] S. Jafari, R. Yamamoto, and M. Rahnema, Phys. Rev. E, 82, 026702 (2011).
- [c7] R. Yamamoto et al., J. Phys. Soc. Jpn., 77, 084804 (2008)
- [c8] T. Iwashita and R. Yamamoto, Phys. Rev. E, 79, 031401 (2009)
- [c9] T. Iwashita and R. Yamamoto, Phys. Rev. E, 80, 061402 (2009)
- [c10] H. Kobayashi and R. Yamamoto, Phys. Rev. E, 81, 041807 (2010).
- [d1] W. Makino et al., J. Chem. Phys. 129 104510 (2008).
- [d2] M. Mizoshiri et al., J. Chem. Phys. 132, 164510 (2010).
- [d3]Y. Ohmasa et al., Chem. Phys. Letters 455 184 (2008).
- [d4] T. Hoshino et al., Phys. Rev. E 78, 061604 (2008).
- [d5] R. Osada et al., J. Chem. Phys. 130, 184705 (2009).
- [d6] Y. Ohmasa et al., Phys. Rev. E 79, 061601 (2009)