

コロイドゲルの生成ダイナミクスとレオロジー

研究代表者：高知工科大学総合研究所・准教授(平成19年度), 筑波大学数理物質科学研究科物理学専攻・准教授(平成20年度) 宮崎州正

分担者： 高知工科大学フロンティア工学教室・准教授 古沢浩

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

本研究は、理論、数値実験、実験により、コロイド系の微視的なダイナミクスやレオロジーに注目して、ガラスからゲルへのクロスオーバを統一的に理解することを当初の目標とした。具体的には、(a) 相分離とゲル化の関係、(b) ゲルの非線形レオロジー、(c) ミクロ相分離とゲル化の三つの問題に取り組む計画であった。研究推進する上で、コロイドゲル(ガラス)の単純化した数理モデルの理論解析、ガラス・ゲル系の類似系である不純物系の数値解析、そしてコロイドの凝集現象に関わる実験研究を同時に行い成果を得た。また、イオン強結合系に関する理論研究も行った。

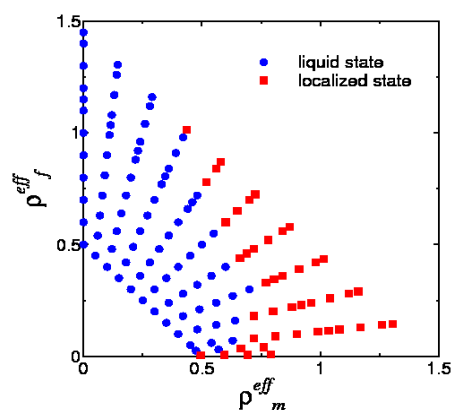
2. 研究成果

2-1. コロイドのゲル化に現れる動的不均一性の数理モデル[1]

コロイド分散系において、ガラス転移とゲル化現象は共に、熱力学的準安定性とスローダイナミクスが特徴的な非平衡現象である。ガラスとゲルは本質的な大きな違いは、後者は静的な不均一構造を持つのに対して、前者では、動的な不均一性が本質的である点である。我々は、ガラスとゲルの中間領域における、動的(静的)不均一性とダイナミクスの関係を探るために、スピンの平均場モデルをヒントに、ゲル・ガラス系を統一的に扱える schematic な運動方程式を構成し、それを基に動的不均一性を定量的に評価するための関数、4 体相関関数 $\chi_4(t)$ の計算を行った。モード結合理論と $p=3$ スピンモデルが数学的に等価であること、そして p スピンモデルがゲルとガラスのダイナミクスを定性的に記述できる事実は、ガラスとゲルを統一的に理解するための足掛かりになるであろう。

2-2. ガラス転移から局在転移へのクロスオーバ[2,3]

ガラス転移点近傍における液体中に不純物を配置すると何が起こるか。不純物の密度が大きい極限は、所謂ローレンツ気体であり、局在転移という運動の凍結が起こることが知られている。ガラス転移と局在転移という2つの凍結現象の関係を理解するために、我々は、MDシミュレーションにより、幅広い液体密度と不純物密度に対して、ダイナミクスを詳細に調べた。その結果、系のスローダイナミクスに定性的な違いが見られることが分かった。また、動的不均一性も不純物密度が増大とともに著しく抑えられることが分かった。同時に、転移曲線を不純物と液体密度の関数として表し、動的相図を描いた(図)。この相図の定性的な振舞いは、不純物の配置に非常に敏感である。これらの結果は、ゲルや2成分系



図：縦軸は液体密度、横軸に不純物密度を取り、描いた動的相図。

■が凍結相、●が流動相を表す。

液体のスローダイナミクスの理解に大きなヒントを与えるものである。

2-3. クラスタ形成する新しいコロイドモデル系の探索[4-6]

界面活性剤系のゲル化のように、コロイド系が、クラスター（ミセル）状の中間体を形成し、そのクラスターのパーコレーションとしてゲル化が起こることは可能であろうか。それを理解するため、本研究では、モデル系として、低密度でコロイダル・ミセルを形成する系の探索を、顕微鏡観察および動的光散乱測定により行った。具体的には、カーボンナノチューブを用いた積膜を作成し、その膜内のメゾ構造の観察を行った。その結果、図に示すようなコロイド混合系において、配向したカーボンナノチューブ束のストライプ構造の発見した [4, 5]。このカーボンナノチューブ薄膜は、顕著な光学的・電氣的異方性を示すことが期待される。また2成分コロイドにおいても、瞬時に枯渇型相分離が進行するため、数分でクラスター形成が確認された [5]。さらに、カチオン性タンパク質の代表例であるヒストンの溶液構造について、暗視野顕微鏡観察ならびに動的光散乱測定により、クラスター形成の有無を検討した。その結果、サイズが 40nm 程度の単分散クラスターを形成する条件を見出した [6]。

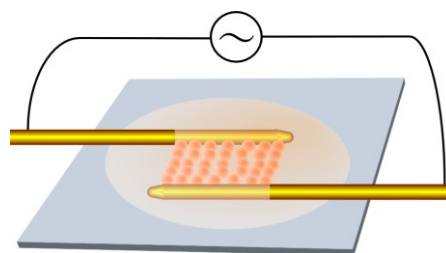


図 配向カーボンナノチューブのストライプ構造

このカーボンナノチューブ薄膜は、顕著な光学的・電氣的異方性を示すことが期待される。また2成分コロイドにおいても、瞬時に枯渇型相分離が進行するため、数分でクラスター形成が確認された [5]。さらに、カチオン性タンパク質の代表例であるヒストンの溶液構造について、暗視野顕微鏡観察ならびに動的光散乱測定により、クラスター形成の有無を検討した。その結果、サイズが 40nm 程度の単分散クラスターを形成する条件を見出した [6]。

2-4. 強結合理論の基礎、新奇現象の発見[7, 8]

DNA やタンパク質などの荷電コロイド周りに分布したカウンターイオンは、クーロン相互作用が強く作用する強結合域において、コロイド表面上に局在し2次元プラズマ系を形成する。このとき生じる負の静電的相関エネルギーは、同符号コロイド間の長距離引力やコロイドの実効電荷の符号反転の主因であると考えられている。本研究では、従来の ad hoc 近似を含む強結合理論を変分原理の立場から基礎付け、多彩な強結合クーロン系に液体論を適用する方法論を確立した [7]。また、コロイドとしてサブミクロンスケールのマイクロバブルに着目し、気液平衡と強結合引力との相乗効果によって引き起こされる、新奇な電荷符号反転現象を見出した [8]。

<参考文献>

- [1] 宮崎州正, 日本物理学会, 24pRJ-10, 2007 年
- [2] K. Kim, K. Miyazaki, and S. Saito, *Europhys. Lett.* 88, 36002 (2009).
- [3] K. Kim, K. Miyazaki, and S. Saito, *European Physical Journal Special Topics* 189, 135-139 (2010).
- [4] 古沢浩, 第12章 「有機・無機・金属ナノチューブ」(フロンティア出版, 2008).
- [5] H. Frusawa and M. Inoue, accepted for publication in *Autosoft Journal: Intelligent Automation and Soft Computing*.
- [6] M. Inoue, S. Tanaka and H. Frusawa, *J. Phys.: Condens. Matter* 23, 072206 (2011).
- [7] H. Frusawa, *J. Phys. A* 42, 082004 (2009).
- [8] H. Frusawa and M. Inoue, accepted for publication in *Chem. Lett.*