

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：23903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540440

研究課題名(和文) 弱電解質の拡散によって駆動される荷電コロイドのダイナミクス

研究課題名(英文) Dynamics of charged colloids driven by diffusions of weak electrolytes

研究代表者

奥 園 透 (Okuzono, Tohru)

名古屋市立大学・薬学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10314725

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：塩基濃度勾配下における荷電コロイドのダイナミクスを記述する粒子モデルおよび連続体モデルを構築した。これらのモデルでは、粒子表面における解離反応の効果を検討した。これらのモデルに基づいた数値シミュレーションにより、不均一な塩基濃度場中で、コロイド粒子の結晶状態と液体状態が共存すること、および粒子が塩基濃度勾配の方向に輸送されることを示唆する結果を得た。これらの結果を実験と比較することにより、モデルの妥当性を検討した。

研究成果の概要(英文)：Two models, particle model and continuum model, are constructed to describe dynamics of charged colloids under a gradient of base concentration. In these models, effects of dissociation reactions on the particle surfaces are taken into account. Numerical simulations show that crystal states and liquid states of particles can coexist and the base concentration gradient can transport the colloidal particles. These results are compared with experimental results.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：荷電コロイド 結晶化 粒子シミュレーション 連続体シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

荷電コロイド分散系は、コロイド粒子間に働く静電斥力により安定化され、それが十分大きいときには結晶構造をとる。この荷電コロイド結晶は、可視光領域にブラッグピークを持つことから、光学材料あるいはセンシング材料としての医療応用などが期待されている。

近年、外場によって駆動されるコロイド粒子のダイナミクスあるいはそれによる構造形成のキネティクスに関して多くの研究がなされてきた。本研究分担者らは、塩基濃度勾配下での荷電コロイドの結晶化実験において一方向に結晶が成長することを見出し、また、温度勾配下においても同様の一方向結晶成長が観察されることを報告している。さらに、塩基拡散による一方向結晶成長の過程では、粒子間には静電斥力が働いているにもかかわらず、粒子は体積分率の高い方に移動して結晶化するという実験結果も報告されている。このことは塩基濃度とコロイド粒子濃度の動的結合を示唆しているが、電荷数の大きなコロイド粒子間の相互作用を考慮した理論的説明はない。また、これらの系は、イオン、コロイド粒子、結晶粒からなる多階層性を持ち、それらを繋ぐ有効な粗視化モデルの導入が、この現象を理解する鍵となる。

荷電コロイドの結晶化に関する研究は、理論、実験、シミュレーションのそれぞれの方向から精力的に研究されている。しかしながら、ほとんどの理論は平衡論であり、ダイナミクスに関係した研究はほとんど粒子系のシミュレーションに限られる。最近、我々は、荷電コロイド結晶の重力による沈降過程のダイナミクスに関する粗視化されたメソスコピックな連続体モデルを提案し、実験結果をよく説明するシミュレーション結果を得た。このことは、荷電コロイド系においてメソスコピックなアプローチが有効であることを示している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、弱塩基のコロイド粒子表面への静電的吸着反応を考慮したモデルを提案し、塩基拡散による結晶化の物理的メカニズムを解明することにより、一般の荷電コロイド系における弱電解質の拡散および反応を含む輸送現象に関する物理的理解を得ることである。荷電コロイド系は、低分子のイオン、100 nm サイズのコロイド粒子、さらに結晶であれば、100 μm サイズの結晶粒または cm サイズの単結晶から構成される階層構造をもっているため、これらの現象を理解するためには、系を構成するそれぞれの階層での物理的理解とともに、それらを繋ぐ粗視化モデルの構成が必要である。

したがって、本研究では、非平衡条件下における荷電コロイドのダイナミクスを記述

する多階層的なモデルを構成し、数値シミュレーションおよび実験により、塩基拡散によって駆動される結晶成長の物理的メカニズムを現象論的なレベルで定量的に解明する。階層的なシミュレーションと実験とを組み合わせることにより、荷電コロイド系における弱電解質の拡散および反応を含む輸送現象に関する現象論的な基礎の構築を行う。

3. 研究の方法

本研究では、以下に記す2つのアプローチにより、不均一な荷電コロイド分散系のダイナミクスに関する研究を行った。

(1) 与えられた塩基濃度場中の荷電コロイド粒子の運動を記述するランジュバン方程式を導入し、系の時間発展を記述するモデルを構成する。粒子間ポテンシャルとして湯川型の相互作用を仮定し、粒子の電荷数を以下のように決定する。粒子表面での解離反応を考慮して、粒子位置での塩基濃度によって決まる表面電荷密度から粒子の電荷数を決定する。ただし、局所的に化学平衡が成り立っていると仮定した。これによって、与えられた(時間に依存しない)不均一な塩基濃度場の影響が粒子間ポテンシャルに反映される。

(2) 上記のモデルでは、不均一な場のイオン自由度への影響が取り入れられていない。そこで、高分子電解質溶液の連続体モデルを現象論的に導入する。高分子濃度(体積分率)、塩基濃度、および解離度の汎関数として平均場近似レベルの自由エネルギーを導入する。このとき、静電相互作用(デバイ-ヒュッケル近似)と解離反応(質量作用則)の効果を考慮する。この自由エネルギーとオンサーガーの現象論的な関係式により、系の時間発展を記述する方程式系を得ることができる。この系は貧溶媒に対して、マクロあるいはミクロ相分離することが知られており、強偏斥の極限で、荷電コロイドと同様の挙動を示すことが期待できる。すなわち、荷電コロイド系に対するフェイズフィールドモデルとして有効であると考えられる。

4. 研究成果

(1) 不均一な塩基濃度場中の荷電コロイド粒子に関するブラウン動力学法によるシミュレーションを行った。粒子間ポテンシャルとして湯川(遮蔽クーロン)型のポテンシャルを用いた。粒子表面の解離基と塩基との間で、ラングミュア型の静電的吸着反応が起こると仮定し、粒子の電荷数を決定した。余弦関数型に空間変化する塩基濃度場を与え、周期境界条件を課した。

シミュレーション結果を以下に示す。一様な塩基濃度場に対しては、塩基濃度を高くすると、粒子の電荷数が大きくなり、粒子間斥

力が強くなるので結晶化する。図1は、結晶化した系のスナップショットである。結晶化の判定は、粒子の対相関関数と配向秩序パラメーターの解析により行った。

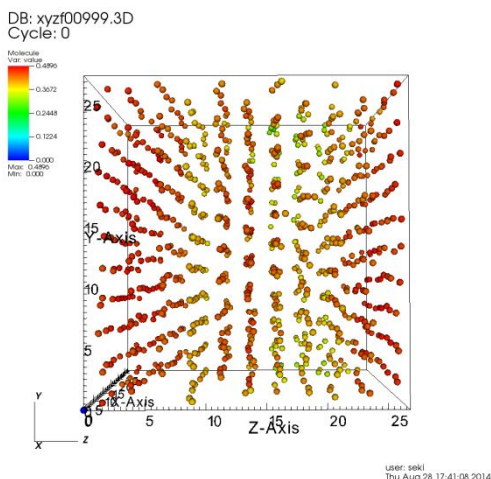


図1：塩基濃度が一樣な場合の系のスナップショット。粒子の色は配向秩序変数を表す。

不均一な塩基濃度場に対しては、塩基濃度が高い領域では結晶状態となり、塩基濃度が低い領域は、液体状態となり、液体と結晶が共存する状態が実現される。図2は、x軸(横)方向にコサイン関数で変化する塩基濃度場を与えた場合の系のスナップショットである。塩基濃度の低い領域(中央部分)で液体状態、それ以外の領域で結晶状態になっていることが確認できる。

これらの結果は、荷電コロイドの結晶化が、塩基濃度により制御可能であることを示しており、実験結果を定性的に説明するものである。

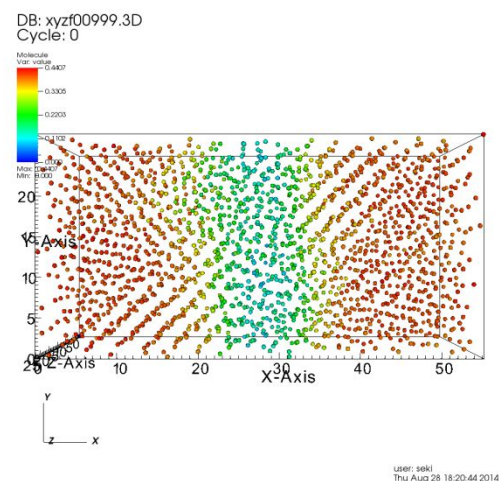


図2：不均一な塩基濃度場に対する系のスナップショット。液体と結晶が共存している。粒子の色は配向秩序変数を表す。

(2)連続体モデルによる系の時間発展方程式は、高分子濃度場と塩基濃度場および静電ポテンシャルに関する偏微分方程式系となる。簡単のため、塩基濃度場に関しては、速い緩和を仮定し、時間変化しない外場として与える。シミュレーションでは、塩基濃度の異なる2つのリザーバーに接した系を考え、それらの濃度を線形に補完した濃度場を外場として与えた。

図3は、良溶媒(相分離しない)条件下での1次元系のシミュレーション結果(定常状態)である。左端(x=128)で塩基濃度が高いリザーバーと接し、右端(x=384)で塩基濃度が低いリザーバーと接している。不均一な高分子濃度場()が形成されていることが分かる。初期条件として均一な高分子濃度場を与えているので、この結果は、高分子が塩基濃度勾配の向き(左向き)に輸送されていることを示している。

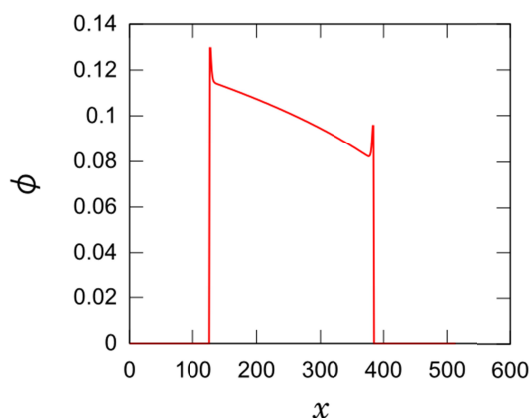


図3：定常状態における塩基濃度勾配下での良溶媒中の高分子濃度(φ)の空間(x)分布。

この系は貧溶媒中でマイクロ相分離するが、塩基濃度勾配下では、高分子の輸送により高分子濃度が空間的に変化するので、マイクロ相分離領域と一様な領域が共存する(図4)。

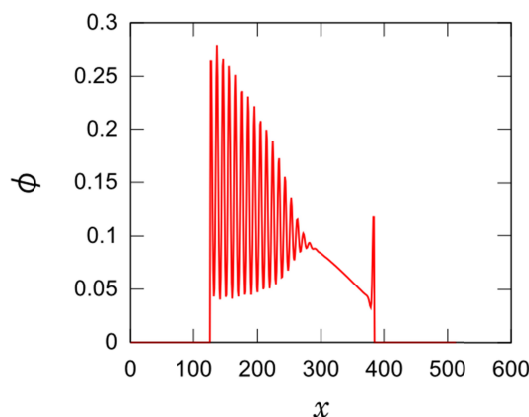


図4：塩基濃度勾配下での貧溶媒中の高分子濃度分布。

塩基濃度勾配下でのミクロ相分離過程では、高分子濃度変化に伴い、一様な相の局所的な安定性が変化するので、ミクロ相分離領域が時間と共に移動する。図5に2次元系のシミュレーションで得られた、相分離領域の移動の様子を示す。

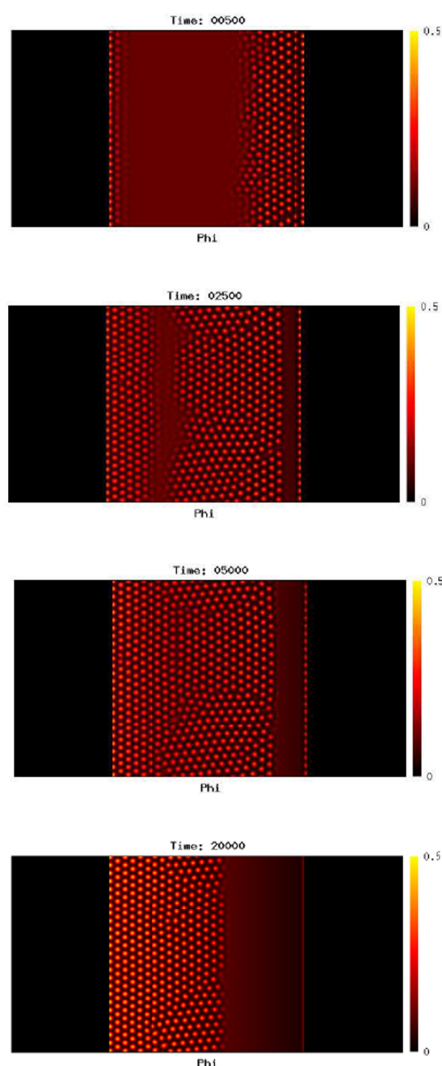


図5：塩基濃度勾配下での高分子濃度場の時間変化。塩基濃度勾配方向へのミクロ相分離領域の移動が認められる。

以上の結果は、高分子電解質が塩基濃度勾配の方向に輸送されることを示している。この輸送方向は荷電コロイド系において実験的に観察されている方向と一致している。今のモデルの理論的な解析によれば、高分子の輸送に関するフラックスは塩基濃度勾配に比例する項と静電ポテンシャルの勾配に比例する項とからなる。シミュレーション結果は塩基濃度勾配からの寄与の方が大きいことを示唆するが、これが成り立つ条件は未だ明らかになっておらず、今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1 A. Toyotama, M. Yamamoto, Y. Nakamura, C. Yamazaki, A. Tobinaga, Y. Ohashi, T. Okuzono, H. Ozaki, F. Uchida, and J. Yamanaka, Thermoresponsive Colloidal Crystallization Using Adsorption of Ionic Surfactants, *Chem. Mater.* **26**, 4057–4059 (2014). 査読有
DOI: 10.1021/cm500580q

2 K. Yoshizawa, A. Toyotama, T. Okuzono, and J. Yamanaka, Exclusion of impurity particles in charged colloidal particles, *Soft Matter*, **10**, 3357–3361 (2014). 査読有
DOI: 10.1039/c3sm52912f

3 M. Shinohara, A. Toyotama, M. Suzuki, Y. Sugao, T. Okuzono, F. Uchida, and J. Yamanaka, Recrystallization and Zone Melting of Charged Colloids by Thermally Induced Crystallization, *Langmuir*, **29**, 9668–9676 (2013). 査読有
DOI: 10.1021/la401410g

〔学会発表〕(計 11 件)

1 奥蘭透、関友崇、豊玉彰子、山中淳平、塩基濃度勾配による高分子電解質の輸送、日本物理学会第70回年次大会、2015年3月23日、早稲田大学早稲田キャンパス(東京都新宿区)

2 関友崇、奥蘭透、豊玉彰子、山中淳平、塩基濃度勾配下での荷電コロイドの結晶化、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 8 日、中部大学春日井キャンパス(愛知県)

3 T. Okuzono, A. Toyotama, and J. Yamanaka, Dynamics of phase-separated domains of polyelectrolytes under pH gradient, 9th Liquid Matter Conference, 2014 年 7 月 22 日, リスボン(ポルトガル).

4 奥蘭透、豊玉彰子、山中淳平、塩基濃度勾配下における高分子電解質ドメインのダイナミクス、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 27 日、東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

5 T. Okuzono, A. Toyotama, and J. Yamanaka, Dynamics of polyelectrolyte domains under a gradient of weak electrolyte concentration, International Soft Matter Conference, 2013 年 9 月 18 日, ローマ大学(イタリア)

6 奥蘭 透、関 友崇、豊玉彰子、山中淳平、拡散場中のコロイドダイナミクス、日本物理学会第68回年次大会、2013年3月27日、広島大学（東広島市）

7 T. Okuzono, M. Murai, T. Taniji, A. Toyotama, and J. Yamanaka, Numerical study of dynamics of charged colloidal crystals with a coarse-grained continuum model, International Association of Colloid and Interface Scientists, 2012年05月18日 (仙台市)

〔図書〕(計 1件)

1 J. Yamanaka, T. Okuzono, and A. Toyotama (S. Kinoshita ed), Elsevier, Pattern Formations and Oscillatory Phenomena (Chap.5), 2013, pp.165-198.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥蘭 透 (OKUZONO, Tohru)

名古屋市立大学・大学院薬学研究科・准教授

研究者番号：10314725

(2) 研究分担者

山中淳平 (YAMANAKA, Junpei)

名古屋市立大学・大学院薬学研究科・教授

研究者番号：80220424