

機関番号：14301

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006 ～ 2010

課題番号：18068012

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Research on charge and polarization in soft matter and on nonequilibrium effects in shear flow

研究代表者

小貫 明 (ONUKE AKIRA)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：90112284

研究成果の概要(和文)：水などの高い電気的極性をもつ溶媒中での選択的相互作用によって多くの相分離が引き起こされることが古くから報告されてきた。しかし多くの場合は不思議な現象としてのみ扱われ深い理解がなかった。当研究ではこのような現象の理論的・実験的研究を進めて数多くの成果を得た。過去の実験の理解と共に新しい効果の予言と検証があった。また実験的には、イオン流体の動力学や高分子薄膜のガラス転移動力学の実験研究も進んだ。

研究成果の概要(英文)：Selective solvation effects can strongly influence phase separation in polar binary mixtures with a small amount of ions or solutes. Such hydrophilic or hydrophobic particles are preferentially attracted to one of the solvent components. We study various kinds of phase separation including the selective solvation effects theoretically and experimentally. We also study dynamics of ionic liquids and glass transitions of thin polymer films experimentally.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,300,000	0	7,300,000
2007年度	13,500,000	0	13,500,000
2008年度	10,900,000	0	10,900,000
2009年度	10,900,000	0	10,900,000
2010年度	9,800,000	0	9,800,000
総計	52,400,000	0	52,400,000

研究分野：統計物理学、ソフトマター物理

科研費の分科・細目：生物物理・化学物理 ソフトマターの物理

キーワード：ソフトマター、非平衡現象、電荷・極性、せん断、選択的溶媒和

## 1. 研究開始当初の背景

水などの高い電気的極性をもつ溶媒中の混入物(特にイオン)の水和効果は化学物理の主要な研究対象である。物理学でも重要な概念であるはずだが認識は不十分であると思われた。例えば水を含んだ混合溶液においては、イオンは水分子と他の分子と選択的に相互作用し数十  $kT$  のエネルギーの損得があるが、このようなイオンと溶媒との強い選択的な相互作用(選択的溶媒和)により、少量の

イオンが系の性質を劇的に変化させると思われる。そこで電荷・極性の関与する現象の基礎研究の必要があった。

選択的相互作用は高分子・コロイドなどのソフトマターで著しい。例えば水-油系に選択的高分子や選択的コロイドを混入した場合などが挙げられる。さらにポリマーブレンドなどの二成分混合系において、一方の成分のみが水と水素結合をする場合には、選択的水素結合が重要である。

即ち微量な水が相分離を引き起こす。イオンに限らず強い選択性をもった物質は微量であっても系の振る舞いを劇的に変化させる。このような効果を積極的にとらえる視点に立った研究の進展が必要であった。

## 2. 研究の目的

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目的とした。

## 3. 研究の方法

小貫ら山本らは、解析理論及び数値計算を駆使する。また瀬戸・八尾・金谷らは、散乱実験を主体とし、各種の手法（レオロジー測定・顕微鏡観察など）を駆使する。

## 4. 研究成果

### (1) 選択的水和効果による相分離現象の研究 (小貫明)

① 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。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。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。

② イオンによって起こる相分離現象の数値解析をした。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。上3枚は水と油が臨界組成にある場合で下3枚は油が幾分多い場合である。 $\chi$ 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2

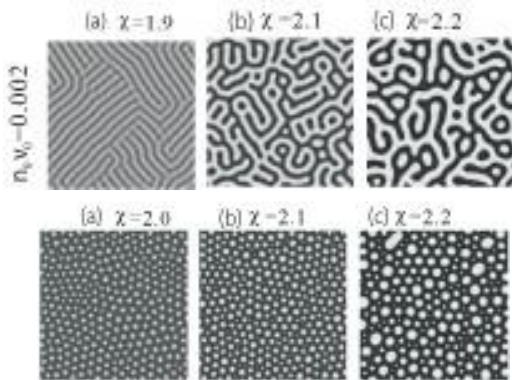


図1 親水性カチオンと疎水性アニオンを添加した水油混合系のメゾ構造形成

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。

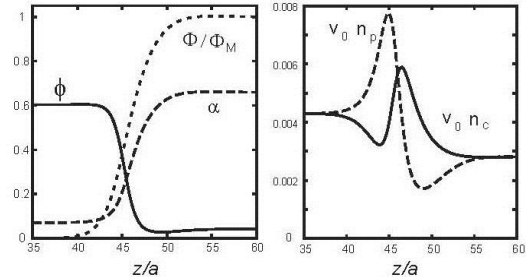


図2 荷電高分子水溶液の界面構造

③ 荷電高分子溶液における相分離現象も調べた。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。

④ 選択性溶質による相分離効果についても調べた。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

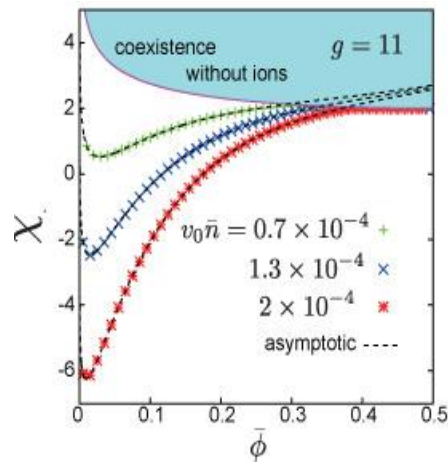


図3 選択性溶質による相分離効果

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 $\phi$ を横軸に相互作用パラメタ $\chi$ （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) 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<sub>4</sub>)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NaBPh<sub>4</sub>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、NaBPh<sub>4</sub>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。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のメソ構造ができていた。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NaBPh<sub>4</sub>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。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。

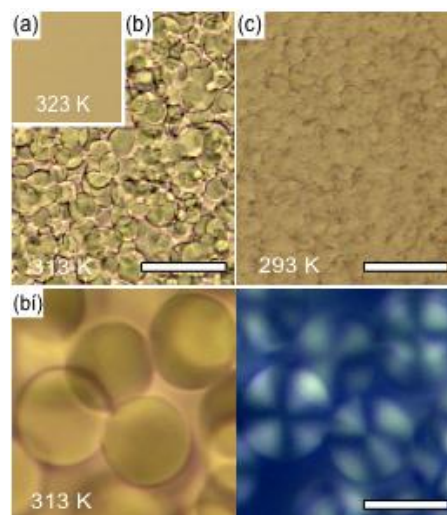


図4 光学顕微鏡による玉葱状のドメイン構造の温度変化。(b)と(c)のスケールバーは100 $\mu$ m、(b')のスケールバーは

## (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)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、定量的な熱揺らぎの導入、振動せん断流の導入、斜方座標法によるせん断流の導入、格子ボルツマン法の導入、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、ゲル化過程での流体力学相互作用の役割の解明、せん断流下でのブラウン粒子の挙動の解析、微粒子分散系の非線形レオロジーの解析、せん断流下での鎖状粒子の回転運動の解析などがある。

## (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。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。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。

(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、中間のパルク的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。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 87 件)

(1) Hideki Kobayashi and Ryoichi Yamamoto, Implementation of Lees-Edwards periodic

boundary conditions for direct numerical simulations of particle dispersions under shear flow, J. Chem. Phys., 134, 064110 (2011). 査読有

DOI: 10.1063/1.3537974

(2) Saeed Jafari, R. Yamamoto and Mohanmad Rahnama, Lattice-Boltzmann method combined with smoothed-profile method for particulate suspensions, Phys. Rev. E, 82, 026702 (2011). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevE.83.026702

(3) Ryuichi Okamoto and Akira Onuki, Precipitation in aqueous mixtures with addition of a strongly hydrophilic or hydrophobic solute, Phys. Rev. E 82, 051501 (2010). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevE.82.051501

(4) Hideki Kobayashi and Ryoichi Yamamoto, Tumbling motion of a single chain in shear flow: A crossover from Brownian to non-Brownian behavior, Phys. Rev. E, 81, 041807 (2010). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevE.81.041807

(5) Takuya Iwashita, T. Kumagai and Ryoichi Yamamoto, A direct numerical simulation method for complex modulus of particle dispersions, Eur. Phys. J. E, 32, 357-363 (2010). 査読有

DOI: 10.1140/epje/i2010-10638-7

(6) Makoto Mizoshiri, Takena Nagao, Yuri Mizoguchi and Makoto Yao, Dielectric permittivity of room temperature ionic liquids: A relation to the polar and nonpolar domain structures, J. Chem. Phys. 132, 164510 (2010). 査読有

DOI: 10.1063/1.3419906

(7) Takeaki Araki and Akira Onuki, Dynamics of binary mixtures with ions: dynamic structure factor and mesophase formation, J. Phys.: Condens. Matter 21, 424116 (2009). 査読有

DOI: 10.1088/0953-8984/21/42/424116

(8) Ryuichi Okamoto and Akira Onuki, Ion distribution around a charged rod in one and two component solvents: Preferential solvation and first order ionization phase transition, J. Chem. Phys. 131, 094905 (2009). 査読有

DOI: 10.1063/1.3216518

- (9) Akira Onuki and Ryuichi Okamoto, Solvation and Dissociation in Weakly Ionized Polyelectrolytes, *J. Phys. Chem. B* 113, 3988 (2009). 査読有  
DOI: 10.1021/jp809813r
- (10) Koichiro Sadakane, Akira Onuki, Koji Nishida, Satoshi Koizumi and Hideki Seto, Multilamellar Structures Induced by Hydrophilic and Hydrophobic Ions Added to a Binary Mixture of D2O and 3-Methylpyridine, *Phys. Rev. Lett.*, 103, 167803 (2009). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.167803
- (11) Takuya Iwashita and Ryoichi Yamamoto, Short-time motion of Brownian particles in a shear flow, *Phys. Rev. E*, 79, 031401 (2009). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevE.79.031401
- (12) Takuya Iwashita and Ryoichi Yamamoto, Direct numerical simulations for non-Newtonian rheology of concentrated particle dispersions, *Phys. Rev. E*, 80, 061402 (2009). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevE.80.061402
- (13) R. Osada, T. Hoshino, K. Okada, Y. Ohmasa and M. Yao, Surface tension of room temperature ionic liquids measured by dynamic light scattering, *J. Chem. Phys.* 130, 184705 (2009). 査読有  
DOI: 10.1063/1.3125182
- (14) Y. Ohmasa, T. Hoshino, R. Osada and M. Yao, Bulk shear-mode contribution to thermally generated capillary waves on a room-temperature ionic-liquid surface, *Phys. Rev. E* 79, 061601 (2009). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevE.79.061601
- (15) Akira Onuki, Surface tension of electrolytes: Hydrophilic and hydrophobic ions near an interface, *J. Chem. Phys.* 128, 224704 (2008). 査読有  
DOI: 10.1063/1.2936992
- (16) Akira Onuki, Nonionic and ionic surfactants at an interface, *Europhys. Lett.* 82, 58002 (2008). 査読有  
DOI: 10.1209/0295-5075/82/58002
- (17) Yasuya Nakayama, Kang Kim and Ryoichi Yamamoto, Simulating (electro) hydrodynamic effects in colloidal dispersions: Smoothed profile method, *Eur. Phys. J. E*, 26, 361-368 (2008). 査読有  
DOI: 10.1140/epje/i2007-10332-y
- (18) Takuya Iwashita, Yasuya Nakayama and Ryoichi Yamamoto, A numerical model for Brownian particles fluctuating in incompressible fluids, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 77, 074007 (2008). 査読有  
DOI: 10.1143/JPSJ.77.074007
- (19) Ryoichi Yamamoto, Kang Kim, Yasuya Nakayama, Kunimasa Miyazaki and David R. Reichman, On the role of hydrodynamic interactions in colloidal gelation, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 77, 084804 (2008). 査読有  
DOI: 10.1143/JPSJ.77.084804
- (20) Y. Ohmasa, T. Hoshino, R. Osada and M. Yao, Surface waves at the liquid-vapor interface of ionic liquid [bmim][TFSI], *Chem. Phys. Letters* 455 184 (2008). 査読有  
DOI: 10.1016/j.cplett.2008.02.077
- (21) T. Hoshino, Y. Ohmasa, R. Osada and M. Yao, Dispersion relation of capillary waves on ionic liquids: Observation of the fast overdamped mode, *Phys. Rev. E* 78, 061604 (2008). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevE.78.061604
- (22) Wataru Makino, Ryoko Kishikawa, Makoto Mizoshiri, Shinichi Takeda and Makoto Yao, Viscoelastic properties of room temperature ionic liquids, *J. Chem. Phys.* 129 104510 (2008). 査読有  
DOI: 10.1063/1.2950095
- (23) Koichiro Sadakane, Hideki Seto, Hitoshi Endo and Mitsuhiro Shibayama, A periodic structure in a mixture of D2O/3-methylpyridine/NaBPh4 induced by solvation effect, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76, 113602 (2007). 査読有  
DOI: 10.1143/JPSJ.76.113602
- (24) Akira Onuki, Ginzburg-Landau theory of solvation in polar fluids: Ion distribution around an interface, *Phys. Rev. E* 73, 021506, (2006). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevE.73.021506
- (25) Kang Kim, Yasuya Nakayama, and Ryoichi Yamamoto, Direct numerical simulations of electrophoresis of charged colloids, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 208302

(2006). 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.208302

学会発表] (計 39 件)

(1) Koichiro Sadakane and Hideki Seto,  
Multilamellar Structures Induced by  
Antagonistic Salt Added to a Binary  
Mixture of Water and Organic Solvent,  
2010 International Chemical Congress of  
Pacific Basin Societies (Dec. 12-20,  
2010), Honolulu, USA

(2) Hideki Seto,  
Multilamellar Structures Induced by  
Antagonistic Salt Added to a Binary  
Mixture of Water and Organic Solvent,  
International Soft Matter Conference  
2010 (Jul. 5-8, 2010), Granada, Spain

[図書] (計 2 件)

Toshiji Kanaya, Go Matsuba, and Koji  
Nishida,  
POLYOLEFIN COMPOSITES Chapter 19  
Formation of Shish-Kebab Structures in  
Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene  
(UHMWPE)/Low Molecular Weight  
Polyethylene (LMWPE) Composites Under  
Shear Flow (552-576)”  
Wiley Interscience, D. Nwabunma D and T.  
Kyu, 2007/10

[その他]

ホームページ等

<http://softmatter.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小貫 明 (ONUKI AKIRA)  
京都大学・理学研究科・教授  
研究者番号: 90112284

### (2) 研究分担者

山本 量一 (YAMAMOTO RYOICHI)  
京都大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 10263401

研究分担者

八尾 誠 (YAO MAKOTO)  
京都大学・理学研究科・教授  
研究者番号: 70182293

研究分担者

瀬戸 秀紀 (SETO HIDEKI)  
高エネルギー加速器研究機構・教授  
研究者番号: 60216546

研究分担者

金谷 利治 (KANAYA TOSHIJI)  
京都大学・化学研究所・教授  
研究者番号: 20152788

### (3) 連携研究者

荒木 武昭 (ARAKI TAKEAKI)  
京都大学・理学研究科・准教授  
研究者番号: 20332596