

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2011～2014

課題番号：23244088

研究課題名(和文)電荷によって誘起されるソフトマターの階層的秩序

研究課題名(英文) Hierarchical structure of soft matter induced by electrostatic interaction

研究代表者

瀬戸 秀紀 (Seto, Hideki)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号：60216546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,100,000円

研究成果の概要(和文)：ソフトマター系の秩序化や構造形成は一般にエントロピー的な相互作用によって支配される。その中で電荷による相互作用は「強い相互作用」であり秩序化に対する影響も大きい。我々は有機溶媒と重水の混合溶液に親水性と疎水性のイオン対からなる拮抗的な塩を加えることにより、ナノスケールの膜構造が形成されるとともにマイクロメートルスケールのオニオン球が形成されることを示した。これは、イオンの非一様な空間分布と電気的相互作用により界面活性剤のような役割を果たすことによる。本研究ではこの現象の一般性を明らかにするとともに、界面活性剤系や高分子電解質、ヤヌス粒子、液晶、コロイド、ナノバブルなど様々な系についても調べた。

研究成果の概要(英文)：Electrostatic interaction plays a dramatic role in ordering and structural formations of soft matter. We have shown an ordered lamellar structure is induced in a mixture of water and an organic solvent such as 3-methylpyridine by adding antagonistic salt composed of hydrophilic cation and hydrophobic anion. The heterogeneous distribution of cations and anions due to preferential solvation and the electrostatic interaction between these ions could be thought as the origin of the lamellar formation. Here we have investigated the effects of electrostatic interaction in soft matter such as liquids, surfactant membranes, polymers, Janus particles, liquid crystals, colloids, nano bubbles, and showed various aspects concerning the electrostatic interaction.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：溶媒和効果 中性子小角散乱 中性子スピネコー法 拮抗的 ラメラ構造 オニオン構造 ずり粘稠化 電気的相互作用

1. 研究開始当初の背景

高分子や液晶、両親媒性分子等のソフトマターは、静電相互作用や van der Waals 力の他に、枯渇相互作用や立体斥力等のエントロピー的な力との競合によって秩序化する。それゆえ外力や外場によって容易に変形し、エネルギーの流入と散逸によって非平衡秩序を作る。その中で電気的な相互作用は、エントロピー的な相互作用に比べて「強い相互作用」であり秩序化に対する影響力も大きい。従ってこれまでもソフトマター系や溶液系における電荷(イオン)を加えた時に何が起きるか、に着目した研究は多く、様々な成果が得られているが、しかし本質的な理解にはほど遠い。

我々は有機溶媒(3メチルピリジン=3MP)と重水の混合溶液に陽イオンが親水性、陰イオンが疎水性と言う拮抗的な塩を加えることによりナノスケールの膜構造が形成され、更に膜が等間隔に積層してマイクロメートル程度のオニオン球が形成されることを示した。

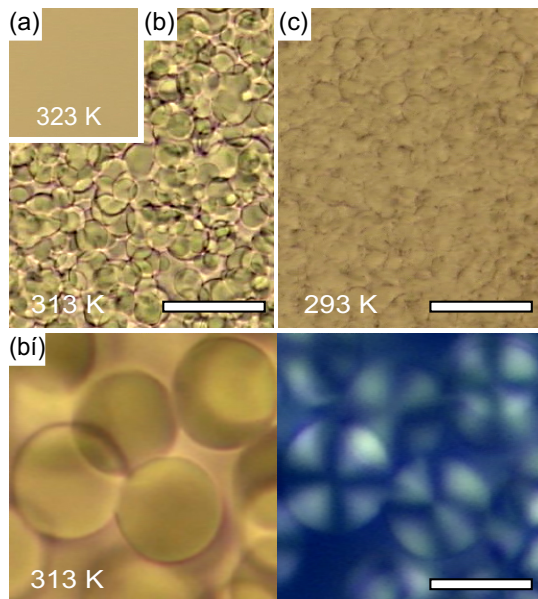


図1: 水/3MP/NaBPh<sub>4</sub> 混合系の光学顕微鏡観察の結果。

図1は、水と3MPにテトラフェニルホウ酸ナトリウム(NaBPh<sub>4</sub>)を加えた場合の光学顕微鏡像の温度変化である。高温では視野全体が一様だが、T=318K以下で球状のパターンが現れる。そして更に温度を下げると、球の大きさと密度が増大して視野全体を覆い尽くす。図1(b)はT=313Kの拡大図で、球のサイズは直径20 $\mu$ m程度でほぼ揃っている。また(b)右側の偏光顕微鏡のパターンから、膜が同心球状に積層してオニオン構造ができていることが示唆される。この状態の中性子小角散乱(SANS)実験によると、T=317K以下で複数のピークを持つプロファイルが得られる。この結果から、オニオン球が形成されるT=318Kで不規則相から規則相への転移が起きていることが分かる。そしてこのデータから、陰イオンを含む3MPの膜が形成

され規則的に積層している、と解釈できる。

[1]

このような nm スケールの周期のラメラ構造やこれらが積層したオニオン状構造は、水と有機溶媒に両親媒性分子を加えた場合に行える構造に類似する。実際、研究分担者である小貫の理論的解析によれば、親水的な陽イオンは水分子に、疎水的な陰イオンは有機分子に取り囲まれ(溶媒和され)つつ静電的に引きあって、2種類の液体の間の界面付近に分布して界面張力を下げる。すなわち拮抗的塩を加えることにより、界面活性剤と同様の効果が得られる。[2]しかしながら両親媒性分子の場合は「棒状分子の長さ」と言う intrinsic な長さがあり、それが膜の厚さを規定する。また棒状分子が横に並ぶことにより平面状の膜を形成するのは自然である。ところが水/3MP/NaBPh<sub>4</sub>系の場合はイオンも溶媒分子も等方的であり、膜の厚みに相当する intrinsic な長さスケールは存在しない。また3MPの領域が膜状になる理由も自明ではない。更にオニオン球の大きさがほぼ揃っている原因も不明であることから、更なる研究が求められていた。

[1] K. Sadakane, H. Seto, et al., Phys. Rev. Lett., **103**, 167803 (2009).

[2] A. Onuki, J. Chem. Phys., **128**, 224704 (2008).

2. 研究の目的

以上の背景を元に、様々なソフトマター系秩序形成において電気的な相互作用が果たす役割を明らかにすることが本研究の目的である。これにより、ソフトマターにおける秩序形成についての新たな知見を得ることが期待できる。

3. 研究の方法

様々なソフトマター系のナノ構造形成の要因解明のために、中性子小角散乱(SANS)実験を行った。国内の研究用原子炉 JRR-3 は震災以降運転が止まっていたため、主にアメリカのオークリッジ国立研究所及び国立標準技術研究所(NIST)の中性子小角散乱装置を用いた。加えてドイツ・ミュンヘン工科大学や韓国原子力研究所、及びオーストラリアのブラッグ研究所の実験装置を利用した。一方運動状態の解析のためには、NISTの中性子スピネコー(NSE)実験装置を利用した。更に光学顕微鏡や光散乱装置、目視実験などを併用した。

4. 研究成果

(1) 水/3MP/NaBPh<sub>4</sub> 混合系で形成される膜状構造

3MP水溶液にNaBPh<sub>4</sub>を加えることで得られ

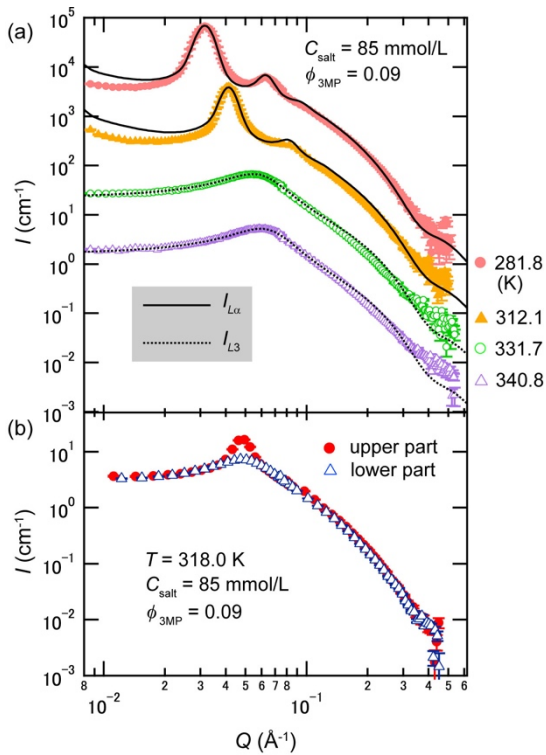


図2: (a) 重水/3MP/NaBPh<sub>4</sub> 混合系の SANS プロファイルの温度依存性。(b) 同混合溶液の 318 K における SANS プロファイル。

る秩序構造の形成要因について更に詳しく調べるため、重水、3MP、NaBPh<sub>4</sub> 各成分の組成比を変えながら、SANS と NSE 実験を行った。

図 2 は重水/3MP (体積分率 0.09) に 85 mmol/L の NaBPh<sub>4</sub> を加えた系で、温度を変化させながら SANS 測定を行った結果である。

解析の結果、318 K よりも低温側では秩序性の高いラメラ構造になるのに対し、318 K 以上ではスポンジ構造が形成されていることが分かった。またラメラ構造とスポンジ構造はいずれも約 15 Å の厚さの膜によって構成されており、この膜の主な成分は 3MP であることが分かった。加えて、318 K 付近ではラメラ相 (サンプル上部) とスポンジ層 (サンプル下部) が共存することも分かった (図 2(b))。すなわち、318 K 付近にラメラ相とスポンジ相の相転移温度が存在し、温度変化により一次相転移をすることが示唆された。

図 3 は重水/3-メチルピリジン (体積分率 0.09) に 85 mmol/L の NaBPh<sub>4</sub> を加えた系で、温度を変化させながら NSE 測定を行った結果である。これらは、単層膜の波打ち運動を示す Zilman-Granek のモデルでよく説明することができた。すなわち、ラメラ相とスポンジ相において共に膜状構造が形成されていることがこの結果からも確認することができた。

図 4 は SANS と NSE から明らかになった膜状構造の描像である。ここに示すように、膜間隔は塩濃度や温度変化により大きく変化する。このことから、重水/3MP/NaBPh<sub>4</sub> 混合系での秩序構造は、各成分間の相互作用のバランスに

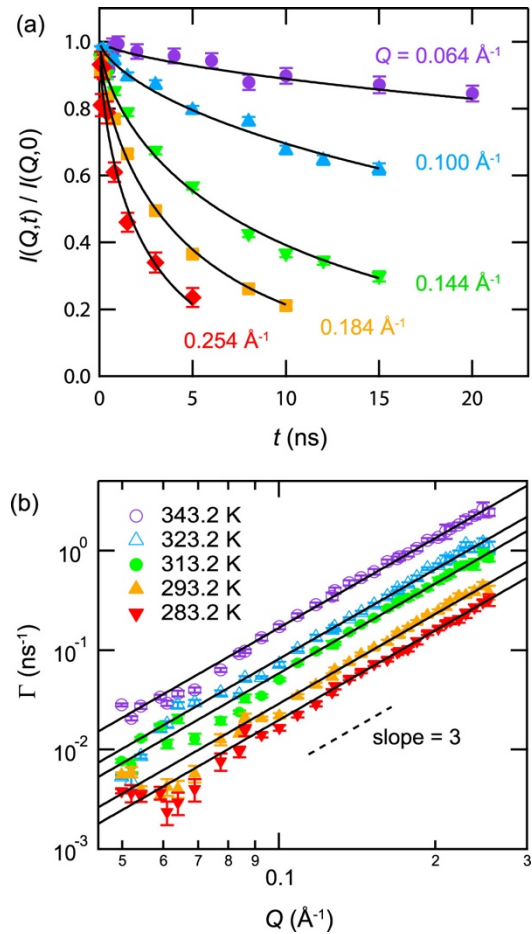


図3: (a) 重水/3MP/NaBPh<sub>4</sub> 系の中間相関関数の一例。(b) 緩和係数  $\Gamma$  の  $Q$  依存性。

より安定化されており、相互作用が変化することで構造の特性が大きく変化することが示唆された。

以上のように、重水と 3MP という 2 種類の低分子溶媒に NaBPh<sub>4</sub> を加えただけの比較的単純な混合系においても、メソスケールでの秩序構造 (ラメラ構造とスポンジ構造) が形成され、これらは成分間の相互作用のバランスによって安定化されていることが分かった。

## (2) 水/2,6-ジメチルピリジン/NaBPh<sub>4</sub> 混合系で形成される膜状構造

水/3MP/NaBPh<sub>4</sub> 混合系で現れたナノスケールの秩序構造形成の一般性を検証するため、3MP の代わりに 2,6-ジメチルピリジンを使用した場合にも同様の構造が得られるか SANS と偏光顕微鏡観察により調べて。

まず重水/2,6-ジメチルピリジン (体積分率 0.09) に 85 mmol/L の NaBPh<sub>4</sub> を加えた系を SANS で観察したところ、2,6-ジメチルピリジンが約 15 Å の厚さの膜構造が形成し、それが 200 Å 程度の間隔で積層していることが分かった。これらの特徴は、水/3-メチルピリジン/NaBPh<sub>4</sub> 混合系でのラメラ構造とほぼ同じである。

一方、偏光顕微鏡観察により観測されたマルチラメラベシクルは、直径が約 40 Å であり、

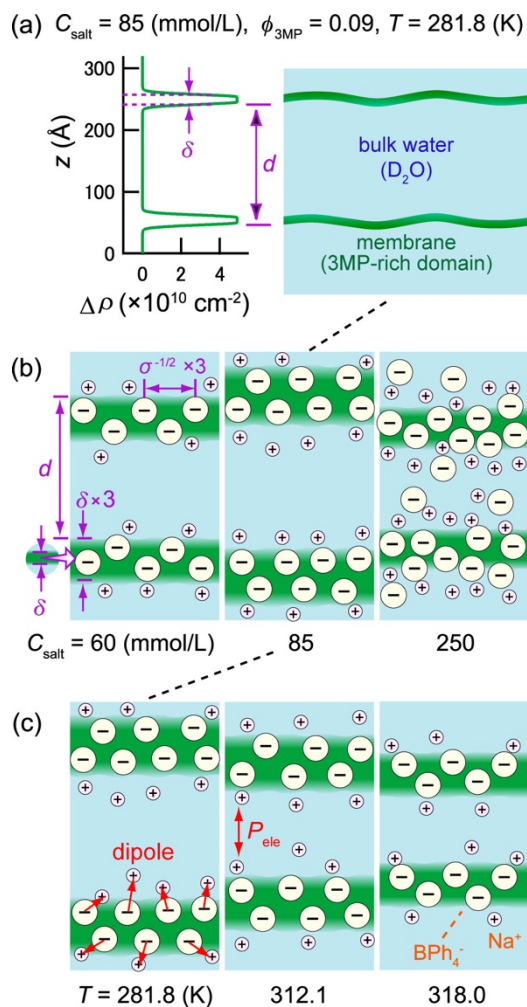


図 4: 重水/3MP/NaBPh<sub>4</sub> 混合系の膜状構造の描像。(a) SANS による密度プロファイルの一例。膜は主に 3-メチルピリジンにより構成されている。(b) ラメラ構造の塩濃度依存性。(c) ラメラ構造の温度依存性。

水/3MP/NaBPh<sub>4</sub> 混合系で形成されるベシクルよりも 2 倍程度大きいことが分かった。

このように、有機溶媒の種類を変えることで、ラメラ構造の膜間隔は変化しないものの、ベシクルのサイズは大きく変化することが分かった。

### (3) 水/3MP 混合溶液に対する「逆拮抗的塩」の効果

NaBPh<sub>4</sub> とは逆に、疎水性の陽イオンと親水性の陰イオンからなる拮抗的な塩（逆拮抗的塩）である塩化テトラフェニルフォスフォニウム (PPh<sub>4</sub>Cl) を有機溶媒水溶液に加えたときの影響を調べた。まず相図を調べたところ、重水/3MP/NaBPh<sub>4</sub> 系と同様に、塩の添加に伴って 2 相領域が小さくなることが分かった。また SANS 実験により、 $Q = 0.06 \text{ \AA}^{-1}$  付近にブロードなピークを持つ散乱プロファイルが得られた。この結果から、ラメラのような秩序構造は表れないものの、電荷密度波形成による  $100 \text{ \AA}^{-1}$  程度の周期の無秩序構造を形成するこ

とが分かった。

以上の結果から、陽イオンと陰イオンの溶媒和効果の違いにより混合溶液にナノスケールの秩序を形成するという現象の一般性が明らかになった。

### (4) 高分子電解溶液の電気浸透現象

負に帯電した高分子電解質溶液を正に帯電したキャピラリーに封入し、キャピラリーと平行に電場を掛けたときの電気浸透現象の振る舞いを理論的に調べた。高分子鎖の自己無撞着方程式と流体力学的相互作用を同時に解くことにより、高分子鎖の分布とそれが電気浸透に及ぼす影響について検討を行った。高分子鎖はキャピラリー壁と逆符号に帯電しているため、高分子鎖の電荷量、塩濃度に依存して吸着・非吸着転移を起こす。その程度が高い場合には、高分子鎖は過剰に壁に吸着し、壁は実効的に負符号に帯電することが分かった。このとき、吸着層をわずかに離れた領域では、高分子の過剰吸着により、陽イオンが多く存在する。この領域では、通常とは反対方向に電気浸透が生じることになる。

一方、壁付近では高分子濃度が高くなるため、局所的な粘性率が增大している。高分子の吸着層では、通常と同じ方向に電気浸透流が生じるが、この領域では粘性率が高いため、流れの強度は小さい。吸着層を離れると粘性率は下がり、流れやすくなるが、前述のようこの領域では逆方向に電気浸透が起こっている。結果として、高分子の帯電量が大きく、イオン濃度が高い場合には、通常とは反対方向の流れが生じることが分かった。

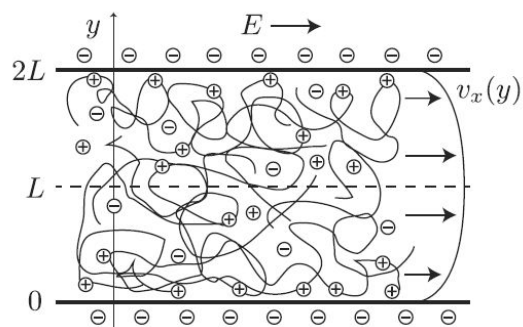


図 5: キャピラリー中の荷電高分子鎖のシミュレーションの結果

### (5) 二成分混合液体中の高分子電解質の振る舞い

高分子電解質は、塩を加えたり、あるいは有機溶媒を加えることで凝集・沈殿することが知られている。高分子鎖をバネ・ビーズ描像で、イオン分布と溶媒の組成比を Ginzburg-Landau 描像で記述した数値シミュレーションを行うことにより、混合溶媒の溶媒成分間の親和性の変化に対する分子鎖のコンフォメーション変化を調べた。

混合溶媒の溶媒間の親和性が高い場合には、溶媒はよく混ざっており、高分子鎖も伸びた

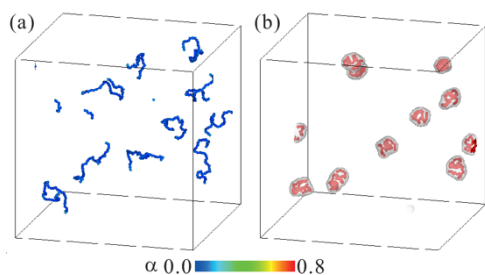


図6: 混合液体中の高分子鎖のコンフォメーション

形状をしているのに対し、親和性が低くなると、高分子周りに誘電率の高い液体が集まってくる傾向が示された。これがあるしきい値を超えると、局所的に溶媒の相分離が起き、大きな濃度揺らぎが形成される。この濃度揺らぎに起因して、高分子モノマー間に実効的な引力が生じる。モノマー間の静電斥力に打ち勝つとき、高分子はグロビュール状態に一次相転移することが示された。

#### (6) 混合溶媒中のヤヌス粒子の自発運動

混合溶媒に、北半球と南半球でぬれ性が不均一（北半球は中性で南半球は親水性）な球状粒子（ヤヌス粒子）を添加し、混合溶媒の温度を上げ下げして相分離と混合を周期的に起こすと、粒子が北極方向に自発的に動くことを見いだした。これは材料を選ばず普遍的に起こりうる現象であり、アクティブマターの新しい機構の提案となる。低温時で相分離が起こると、ぬれ性が高い領域（南半球）で選択的に相分離が起き、それによって引き起こされる流れ場により、粒子は前方（北極側）に押し出される。一方温度上昇により起きる混合では、拡散現象によって進行するため粒子は運動しない。これを繰り返すことにより、粒子を一定方向に運動させ続けることができるようになる。さらに、混合溶液の組成比や温度変調の周期を制御することにより、効率よく粒子を動かす条件を明らかにした。

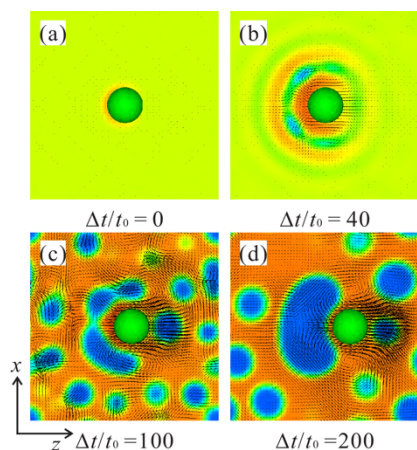


図7: ヤヌス粒子によって誘起される相分離

#### (7) 微粒子添加による局所的な等方相・液晶相

#### 転移

等方相にある液晶性液体に微粒子を添加し、外部電場を印可した場合の Poisson 方程式を正しく解くと、微粒子付近で電場強度が増大し、局所的に電場誘起の等方相・液晶相転移が起こることが分かった。通常、電場下では等方相の配向揺らぎは抑制されるが、この局所的な液晶秩序の出現により、等方液体の配向揺らぎが増大する。また、カー係数も著しく非線形になることが明らかになった。

#### (8) 電気的相互作用が関与する現象の理論解析

水素結合を考慮した水の誘電分極理論を大規模計算機計算に基づき構築した。これを用いて水の電場反転に伴う非平衡状態を調べた。また、酸素などのガスを微量に水に混入させてできるナノバブルの物理化学的理論を作り、この現象が酸素分子の水中での水和効果に起因することを明らかにした。加えて臨界点に近い2成分溶液中のコロイド粒子の集合現象が局所的な相分離から起こることを理論的に示した。さらに、親水的イオンと疎水的イオンが水-油混合溶液で示す現象を解明した。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(全33件中20件)

- ① Y. Sumino, N. L. Yamada, M. Nagao, T. Honda, H. Kitahata, Yuri B. Melnichenko, and H. Seto, "Mechanism of Spontaneous Blebbing Motion of an Oil-Water Interface: Elastic Stress Generated by a Lamellar-Lamellar Transition", *Langmuir*, **32**, 2891-2899 (2016). 査読有
- ② A. Onuki, S. Yabunaka, T. Araki, and R. Okamoto, "Structure formation due to antagonistic salts", *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **22**, 59-64 (2016). 査読有
- ③ R. Okamoto, and A. Onuki, "Bubble formation in water with addition of a hydrophobic solute", *The European Physical Journal E*, **38**, 72 (2015) 査読有.
- ④ S. Yabunaka, R. Okamoto and A. Onuki, "Hydrodynamics in bridging and aggregation of two colloidal particles in a near-critical binary mixture", *Soft Matter*, **11**, 5738 – 5747 (2015). 査読有.
- ⑤ T. Uchida, T. Araki and A. Onuki, "Nematic caps on colloidal particles in a nematogenic liquid under an electric field", *Soft Matter*, **11**, 2874-2884 (2015). 査読有
- ⑥ K. Takae and A. Onuki, "Molecular Dynamics Simulation of Water between Metal Walls under an Electric Field: Dielectric Response and Dynamics after Field Reversal", *J. Phys. Chem. B*, **119**, 9377 – 9390 (2015). 査読有
- ⑦ T. Uchida, T. Araki and A. Onuki, "Nematic caps on colloidal particles in a nematogenic liquid under an electric field", *Soft Matter*, **11**, 2874-2884 (2015). 査読有

⑧ T. Araki and S. Fukai, "Controlled motion of a Janus particle in periodically phase-separating binary fluids", *Soft Matter* **11**, 3470-3479 (2015). 査読有

⑨ K. Sadakane, H. Endo, K. Nishida, and H. Seto, "Lamellar/disorder phase transition in a mixture of water / 2,6-lutidine / antagonistic salt", *Journal of Solution Chemistry*, **43**, 1722 (2014). 査読有

⑩ T. Kawasaki, K. Kim, and A. Onuki, "Dynamics in a tetrahedral network glassformer: Vibrations, network rearrangements, and diffusion", *J. Chem. Phys.* **140**, 184502 (2014). 査読有.

⑪ K. Takae and A. Onuki, "Formation of double glass in binary mixtures of anisotropic particles: Dynamic heterogeneities in rotations and displacements", *Phys. Rev. E*, **88**, 042317 (2013). 査読有

⑫ K. Takae and A. Onuki, "Applying electric field to charged and polar particles between metallic plates: Extension of the Ewald method", *J. Chem. Phys.* **139**, 124108 (2013). 査読有

⑬ S. Yabunaka, R. Okamoto and A. Onuki, "Phase separation in a binary mixture confined between symmetric parallel plates: Capillary condensation transition near the bulk critical point", *Phys. Rev. E* **87**, 032405 (2013). 査読有

⑭ K. Sadakane, M. Nagao, H. Endo, and H. Seto, "Membrane formation by preferential solvation of ions in mixture of water, 3-methylpyridine, and sodium tetraphenylborate", *Journal of Chemical Physics*, **139**, 234905 (2013). 査読有

⑮ Y. Uematsu and T. Araki, "Electro-Osmotic Flow of Semi-Dilute Polyelectrolyte Solutions", *Journal of Chemical Physics* **139**, 094901 (2013). 査読有

⑯ T. Araki, F. Serra and H. Tanaka, "Defect science and engineering of liquid crystals under geometrical frustration", *Soft Matter* **9**, 8107-8120 (2013). 査読有

⑰ Y. Sumino, H. Kitahata, Y. Shinohara, N. L. Yamada, and H. Seto, "Formation of a multi-scale aggregate structure through spontaneous blebbing of an interface", *Langmuir* **28**, 3378-3384 (2012). 査読有

⑱ K. Sadakane, Y. Horikawa, M. Nagao, and H. Seto, "The effect of tetraphenylphosphonium chloride on a phase behavior and nano-scale structures in a mixture of D<sub>2</sub>O and 3-methylpyridine", *Chemistry Letters*, **41** (No. 10), 1075-1077 (2012). 査読有

⑲ T. Araki, "Dynamic Coupling between a Multistable Defect Pattern and Flow in Nematic Liquid Crystals Confined in a Porous Medium", *Physical Review Letters*, **109**, 257801 (5pages) (2012). 査読有

⑳ Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, and K. Yoshikawa, "Dynamical blebbing at a droplet interface driven by instability in elastic stress: a

novel self-motile system", *Soft Matter*, **7**, 3204-3212 (2011). 査読有

[学会発表] (全 55 件中 7 件)

① H. Seto, "Spontaneous blebbing of interface between water and oil", *iCeMS International Symposium: Hierarchical Dynamics in Soft Materials and Biological Matter* (September 23-26, 2015, 京都大学 (京都市))

② H. Seto, "Shear Thickening of Charged Membrane including Antagonistic Salt", *European Conference on Neutron Scattering 2015* (August 30 - September 4, 2015, Zaragoza, Spain)

③ H. Seto, "Shear Thickening and Onion Formation of Non-ionic Surfactant Solution and the Effect of Charge", *The 2nd Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering* (July 19-23, 2015, Manly, NSW, Australia)

④ H. Seto, "Spontaneous blebbing of an oil/water interface and ordered lamellar structure", *20th International Symposium on Surfactants in Solution* (June 22-27, 2014, Coimbra, Portugal)

⑤ H. Seto, "Phase transition from sponge phase to lamellar phase of aqueous solution of non-ionic surfactant induced by adding antagonistic salt", *27th Conference of European Colloid and Interface Society* (September 1-6, 2013, Sofia Bulgaria)

⑥ H. Seto, "Formation of a Multiscale Aggregate Structure through Spontaneous Blebbing of an Interface", *International Conference on Neutron Scattering* (July 8-12, 2013, Edinburgh, UK)

⑦ H. Seto, "Membrane formation by preferential solvation of water, 3-methylpyridine and antagonistic salt", *Phase Transition Dynamics in Soft Matter: Bridging Microscale and Mesoscale* (February 20-22, 2012, 京都大学 (京都市))

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

瀬戸 秀紀 (SETO, Hideki)  
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授  
研究者番号：60216546

### (2) 研究分担者

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

### (3) 研究分担者

小貫 明 (ONUKI, Akira)  
京都大学名誉教授  
研究者番号：90112284

### (3) 研究分担者

貞包 浩一郎 (SADAKANE, Koichiro)  
同志社大学・生命医科学部・助教  
研究者番号：50585148