



Nagoya City University Academic Repository

| | |
|---------|--|
| 学位の種類 | 博士(薬学) |
| 報告番号 | 甲第1699号 |
| 学位記番号 | 第345号 |
| 氏名 | 関友崇 |
| 授与年月日 | 平成31年3月25日 |
| 学位論文の題名 | 非平衡条件下における荷電コロイドのダイナミクス |
| 論文審査担当者 | 主査：平嶋 尚英 副査：山中 淳平, 中川 秀彦, 佐藤 匡史, 奥菌 透 |

学位論文内容要旨

非平衡条件下における荷電コロイドのダイナミクス

関 友崇

1. 緒言

<背景>

コロイドや高分子、液晶、界面活性剤を含むソフトマターは、医薬品や医療分野、化粧品、食品など幅広い分野で用いられている。近年は、物質や熱の流れのある非平衡系におけるコロイド粒子の泳動現象や、メソスコピックなスケールの自己組織化現象にも注目が集まっている。

コロイド粒子の泳動現象の代表的なものとして、電場によって駆動される電気泳動や、温度勾配により駆動される熱泳動などが存在する。一方、濃度勾配などに起因し、物質の流れがある系の中を粒子が泳動する現象を拡散泳動といい、泳動現象のメカニズムの一つとして盛んに研究されてきた。拡散泳動に関する代表的な研究として、1980年代に Anderson, Lowell, Prieve らが発表した理論などが挙げられ、非電解質および電解質の拡散に関連するコロイド粒子の泳動に関して考察がなされている。これに対して、粒子自身が形成した電場によって泳動する自己電気泳動現象も起こり得ると考えられるが、その詳細は現在も明らかになっていない。

泳動に加えて、非平衡系における自己組織化現象についての研究も進められており、例えば塩基濃度勾配下で荷電コロイド粒子が規則的に配列し、結晶構造が一方向に伸長するという報告がなされている(Figure 1)。一般的に、荷電コロイド粒子は、媒体中において、粒子表面に存在するシラノール基や硫酸基などの解離基が解離することにより表面電荷を持つ。塩基が拡散する系内では、塩基が粒子表面の解離基と起こす反応現象と、分散液中を拡散する現象が同時に起きることで、単結晶性の高い自己組織化構造が形成される。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、この現象を説明する理論および数値計算モデルは存在しない。

<本研究の目的と概要>

非平衡系におけるソフトマターのダイナミクスを明らかにするために、本研究では以下の2点について研究を行なった。

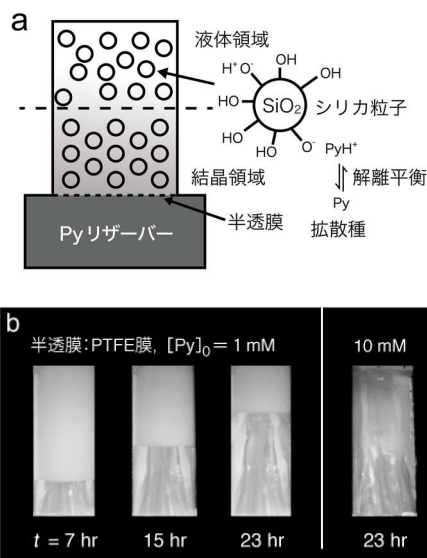


Figure 1 (a) Experimental system and (b) images of the unidirectional growth process.

まず、塩基濃度勾配下における高分子電解質のダイナミクスを明らかにするため、理論および数値シミュレーションモデルの構築を行なった。数値シミュレーションにおいて、高分子電解質の相分離、輸送現象などのダイナミクスを検証した。

次に、塩基濃度勾配下における荷電コロイド粒子のダイナミクスを明らかにするため、理論および数値シミュレーションモデルの構築と顕微鏡観察を行なった。解析的な結果と数値シミュレーションの結果が、定性的に一致することを示した。

2. 塩基濃度勾配下における高分子電解質のダイナミクス ＜モデル＞

塩基濃度勾配のある準希薄溶液中の高分子電解質のダイナミクスについて理論的および数値的に研究を行なった。系は、高分子電解質および塩基、低分子イオン、溶媒からなる。弱酸性の官能基をもつモノマーが高分子鎖上に一様に分布している。モノマーの官能基と溶液中の塩基が反応し、正負のイオン

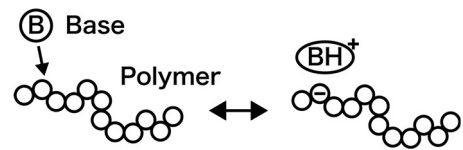


Figure 2 Chemical reaction between a weak base and ionizable monomers.

が生じる(Figure 2)。この化学反応は常に局所平衡を満たすと仮定した。系全体の自由エネルギーは界面エネルギーおよび高分子の体積分率、相互作用により変化する Flory-Huggins の自由エネルギー、静電相互作用項から記述できる。これより、グランドポテンシャルが定義でき、変分原理から高分子電解質のダイナミクスを記述できる。ここで、低分子イオンは常に Boltzmann 分布を満たすと仮定し、静電ポテンシャルから分布が決定される。

＜結果と考察＞

高分子電解質の体積分率および静電ポテンシャルが一般的な溶液について線形安定性解析を行った結果、Flory-Huggins の自由エネルギーに含まれる相互作用パラメーター χ が小さい領域では系は常に安定であるということが示された。一方、 χ が大きな領域では不安定なモードが存在し、 χ が大きくなるにつれて多くの波数で不安定が現れることが明らかになった(Figure 3)。この領域では通常のマクロ相分離が起こる。中間の領域で χ を徐々に大きくしていくと有限の波数で不安定が生じ始め、中間相が出現する。系の安定性は短距離相互作用と長距離相互作用に関わる二つのパラメーターによって決定され、一般的な状態、マクロ相分離、マイクロ相分離の出現が示唆された。このモデルはデバイの遮蔽長 $\kappa \rightarrow 0$ の極限において、モノマー間の相互作用が Coulomb 的であるブロック共重合体と形式的に一致する。

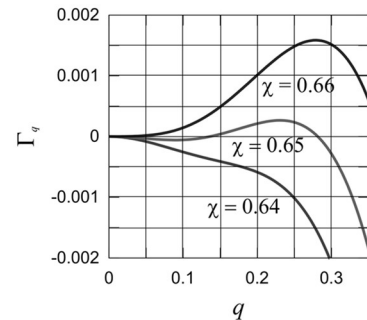


Figure 3 The growth rate Γ_q of the Fourier mode ϕ_q as a function of wave number q .

塩基濃度勾配下における高分子電解質のダイナミクスを検証するため、塩基濃度の異なる二つのリザーバーに接した一次元系あるいは二次元系について数値シミュレーシ

オンを行なった。系と左右に設置したリザーバーは半透膜によって仕切られ、半透膜は溶質、溶媒分子のみを通し、高分子は通過できないものとした。左右のリザーバーについて、塩濃度は同じ値とし、塩基濃度は異なる値とした($c_L > c_R$)。初期状態の高分子電解質の体積分率 ϕ に微小な揺らぎを与え、時間発展方程式を数値的に解いた。x 軸方向には Neumann 境界条件を課し、二次元系では y 軸方向に周期境界条件を課した。数値的な解法として 2 次の有理 Runge-Kutta 法を用いた。

$\chi = 0$ の良溶媒について数値シミュレーションを行なった結果では、相分離は観察されなかった。塩基濃度に勾配を課した条件では、高分子電解質は塩基濃度の高い方向に移動するという結果が得られた。一方、 $\chi = 0.65$ の貧溶媒中では周期的な相分離構造が観察された (Figure 4)。濃度勾配のない系では相分離構造が一様に生じているのに対し、濃度勾配のある系では系の一部でのみ相分離構造が観察された。これは、高分子の密度が変化することにより安定性が変化したためであると考えられる。二次元系の数値シミュレーションでは、液滴のような溶媒が豊富な領域が生じ、周期的に配列した構造が出現した (Figure 5)。塩基濃度勾配下では一次元の結果と同様、塩基濃度の高い方に高分子が移動し、安定性が変化した結果、相分離ドメインが消失するという現象が観察された。

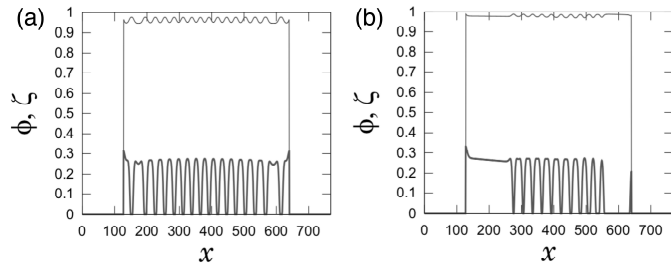


Figure 4 Profile of $\phi(x)$ (thick lines), the degree of ionization $\zeta(x)$ (thin lines) (a) for $\chi = 0.65$, $c_L = c_R$ and (b) for $\chi = 0.65$, $c_L > c_R$.

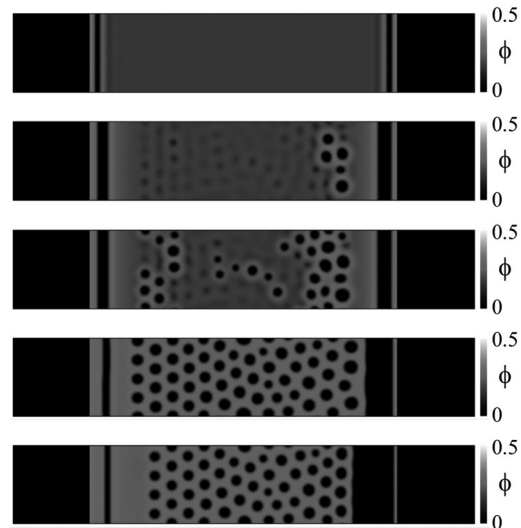


Figure 5 Time evolution of the 2D system. Snap shots of $\phi(x)$ for $\chi = 0.65$, $c_L > c_R$ at $t = 1 \times 10^3$, 1.2×10^4 , 1.3×10^4 , 1×10^5 , and 2×10^5 (from top to bottom) are shown.

3. 塩基濃度勾配下における荷電コロイド粒子のダイナミクス <モデル>

シリカ粒子のように、粒子表面に弱酸性の解離基をもつコロイド粒子を考えた。媒体は弱塩基および正負のイオンと溶媒からなる。粒子表面に存在する官能基は溶液中の弱塩基と反応し、表面は負電荷を帯びる。バルクの塩基は拡散方程式を満たし、正負イオンは拡散に加え、静電的相互作用を考慮した。溶液の流れは、電場による力を無視し、Reynolds 数 $\ll 1$ であるとして、粒子表面を固体壁条件とした Stokes 流れであるとした。粒子表面電荷は Figure 6 のように表面上の解離基と溶液中の塩基との反応によ

て生じる。粒子表面電荷密度 σ は接している溶液の塩基濃度に従い変化する。化学反応によって生じたイオンはバルク中に放出され、系中に存在した塩と区別されずに拡散する。

バルク領域の静電ポテンシャルは Poisson 方程式を満たす。一方、粒子内部には電荷が存在しないため、静電ポテンシャルは Laplace 方程式を満たす。粒子内外の静電ポテンシャルに境界条件を課し、静電ポテンシャル場が得られる。

<結果と考察>

解析的な手法を用いた結果、粒子の泳動が示された。粒子表面に存在する表面電荷に対し、局所的な電場が力を及ぼす。粒子表面に加わる力を表面全体で積分することで、粒子に働く力を計算することができる。その結果が Eq.(1)である。

$$F_z = \frac{4\pi a^2}{3\epsilon} \frac{\sigma_0 \sigma_1}{1 + \frac{3}{\kappa a} + \frac{3}{(\kappa a)^2}} \quad (1)$$

ここで、 a は粒子半径、 ϵ は誘電率、 σ_n は表面電荷密度 σ を Legendre 展開した際の n 次の項、 κ^{-1} は Debye 長である。この時、粒子の誘電率は溶液の誘電率と等しいと仮定している。また、Legendre 展開は 1 次の項まで利用している。粒子表面における塩基濃度の境界値 C を用いて、定常状態における σ_0 および σ_1 の値を記述することができる。さらに、粒子の受ける力が溶液から受ける摩擦力と釣り合うと仮定した場合、粒子の泳動速度 U は以下のように表すことができる。

$$U = \frac{\Gamma k_B T l_B Z_m^2}{3a^2 \left(1 + \frac{3}{\kappa a} + \frac{3}{(\kappa a)^2}\right)} \frac{k^2 C_0 C_1}{(1 + kC_0)^3} \quad (2)$$

ここで、 Γ は $1/6\pi\eta a$ 、 η は溶媒の粘度、 $k_B T$ は熱エネルギー、 l_B は Bjerrum 長、 Z_m は粒子の電荷数の最大値、 k は吸着脱離反応の平衡定数、 C_n は表面における塩基濃度 C を Legendre 展開した際の n 次の項である。Eq.(2) から、塩基濃度勾配がある系において、粒子は塩基濃度の高い方向に泳動することが示された。また、塩基濃度勾配の大きさに比例して、泳動の速さが大きくなることを示唆している。

同様のモデルを用いて数値シミュレーションを行なった結果でも、コロイド粒子の泳動が観察された。モデルの理論式には時間依存的な境界値問題が含まれており、数値的に解くことが困難である。そこで、Smoothed Profile 法を用いて、厚さをもった界面を導入し、コロイド粒子の密度プロファイルが滑らかに変化するように定義した。この手法により、粒子の局所的な電荷密度を体積あたりの電荷数として取り扱うことが可能になり、粒子表面とバルクを区別することなく、塩基濃度および正負のイオン濃度の時間発展方程式を得られる。時間発展方程式は Euler 差分法で計算し、種々の物理量を時

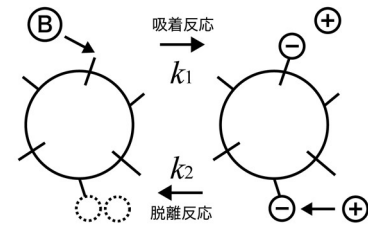


Figure 6 Chemical reaction between a weak base and ionizable groups on a colloidal particle.

間発展させた。Poisson 方程式は離散フーリエ変換および離散コサイン変換を用いて解いた。このモデルでは、系の左右に塩基濃度の異なるリザーバーを設置し、塩基濃度勾配を課すため、勾配が形成される方向に対しては周期境界条件を用いることができない。そこで、静電ポテンシャルは Neumann 境界条件を課し、そのために離散コサイン変換を行なった。

塩基濃度勾配下において、粒子表面電荷密度に不均一が観察された。Figure 7(a)のように、塩基濃度の高い領域では高い表面電荷密度を示した。塩基濃度に勾配がない系では、負電荷を帯びた粒子表面は、自己の表面電荷と周囲のイオンによって作られた電場により、粒子の外向きに力を受けるが、あらゆる方向に同じ力で力を受けるため力が釣り合い、泳動することはない。一方、塩基濃度勾配に起因する粒子表面電荷密度の不均一は局所的な力の不均一を生じ、粒子に力を及ぼす (Figure 7(b))。

塩基濃度勾配の大きさ c_1 を変化させた時の泳動速度を図示したグラフが Figure 8(a)である。実線が Eq. 2 から得られる解析解を示しており、シンボルが数値シミュレーションの結果である。数値シミュレーションの結果からも、塩基濃度勾配の大きさに比例していることが示された。Figure 8(b)の結果は、塩基濃度の大きさが泳動速度に与える影響を示しており、解析解と数値シミュレーションともに、極大値が存在することを示唆している。塩基濃度が低い領域では表面電荷密度が低く、泳動が起こりにくいと考えられ、高い領域では粒子表面に存在する官能基への塩基吸着反応が飽和状態に近づき、電荷密度に差が生じにくくなるのが原因であると考えられる。

4. 結論

本研究において、塩基濃度勾配下における高分子電解質および荷電コロイドのダイナミクスに対する一般的な知見を得ることができた。

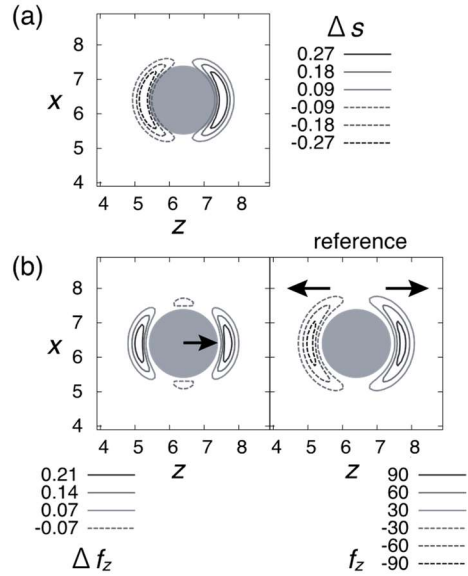


Figure 7 A contour plot of (a) the relative charge concentration and (b, left) the relative local force in the z direction. (b, right) A contour plot of f_z for the reference.

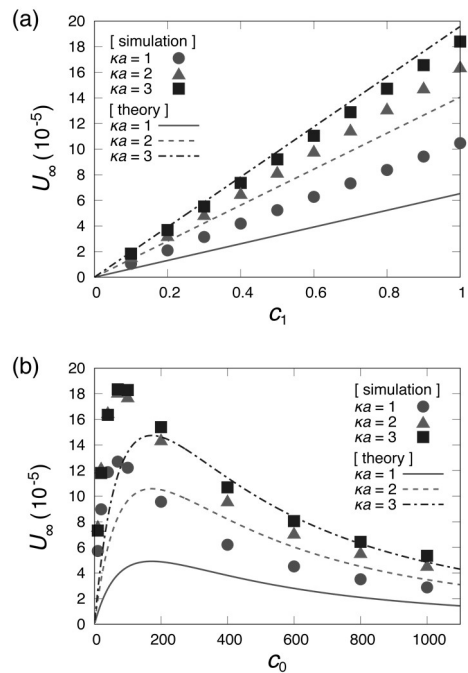


Figure 8 Particle velocities U_∞ in the steady states at different value of ka . (a) U_∞ as a function of c_1 . (b) U_∞ as a function of c_0 .

塩基濃度勾配下の高分子電解質について、ミクロなスケールでの相分離と濃度勾配に起因する移動現象を観察することができた。このモデルは非平衡系の高分子電解質に関する理解だけでなく、荷電コロイドなどの電荷を持った系にとっても有益なものである。

塩基濃度勾配下の荷電コロイド粒子について、これまで予測されていたものとは異なるメカニズムのダイナミクスを提案した。非平衡な系において、表面での化学反応により生じた不均一が静電的な効果を通して粒子に力を及ぼすという点に新規性があり、独創的であるといえる。

媒体と粒子の誘電率の値や Debye パラメーターによって、泳動方向が変化するという結果も得られており、泳動方向を制御できる可能性がある。材料やセンシングの分野などにおける新規技術開発を通して、工学、医薬分野での貢献も期待される。

本研究成果は、非平衡条件下で形成される自己組織化構造や自己推進泳動に対する一般的な知見として有用であり、さらなる発展が期待される。現在、実験に基づいた研究を行っており、より深い理解が進むと考えられる。

(基礎となる報文)

1. T. Okuzono, T. Seki, A. Toyotama, and J. Yamanaka.
Dynamics of polyelectrolyte solutions under a constant gradient of base concentration.
Phys. Rev. E **92**(2), 022606-1~7 (2015).
2. T. Seki, T. Okuzono, A. Toyotama, and J. Yamanaka.
Mechanism of diffusiophoresis with chemical reaction on a colloidal particle.
Phys. Rev. E **99**(1), 012608-1~7 (2019).
3. T. Seki, T. Okuzono, A. Toyotama, and J. Yamanaka.
Experimental examination of diffusiophoresis with chemical reaction on a colloidal particle. (仮題)
(in preparation).

(参考論文)

1. Y. Tomita, T. Seki, N. Fukaya, S. Nishikawa, N. Sato, M. Imai, M. Suko, M. Takaki, Y. Aoyama, A. Toyotama, T. Okuzono, J. Yamanaka, K. Tsukamoto, and Y. Inatomi.
Crystallization of charged colloids under microgravity during aircraft parabolic flights.
Int. J. Microgravity Sci. Appl., **35**(3), 350303-1~6 (2018).