

NSL News Letter

- 98-1 冷中性子分光測定による固体および液体の研究
98-2 中性子散乱の応用研究
- 99-1 中性子散乱による界面の静的・動的構造の研究会
99-2 Satellite Meetings to ISSP7
Quantum Effect and Dimensional Cross-Over in Spin Fluctuations II
Neutron Spin Echo Spectroscopy and Its Application
- 2000-1 第2回「中性子散乱の応用研究」研究会
2000-2 JRR-3M・T2-2ビームポートにおける構造研究用新装置
2000-3 U.S.-Japan Neutron Scattering Workshop
- stripe in transition metal oxides -
- 2001-1 立ち上がった中性子4軸回折装置の性能と単結晶構造研究への期待
2001-2 U.S.-Japan Neutron Scattering Workshop
- Frustrated and Highly Correlated Electrons, Present and Future Trends -
- 2002-1 中性子干渉計研究会「中性子干渉実験の現状と今後」
2002-2 U.S.-Japan Neutron Scattering Workshop .Instrumentation and New Materials -
- 2004-1 U.S.-Japan Neutron Scattering Workshop
- Structural and Magnetic Properties of Novel Materials -
2004-2 ISSP ワークショッピングマター中性子散乱研究の将来計画
- 2005-1 物性研究所短期研究会「SANS,QENS,NSE で拓くサイエンス」
2005-2 ISSP ミニワークショップ「高圧下の中性子散乱」
2005-3 3号炉研究設備の研究会
- 2006-1 6th Korea-Japan Meeting on Neutron Science
2006-2 特異物性発現を担うフォノンの研究における新展開
- 2007-1 水、氷、水素を基調とした地球惑星科学と物性科学
2007-2 ガラス転移の統一概念：諸理論の相互関係と実験的検証
2007-3 U.S.-Japan Neutron Scattering Workshop on Neutron Instrumentation
2007-4 Taiwan-Japan Workshop on Neutron Scattering of Biomaterials and
Soft-matters for Nanotechnology and Biotechnology
- 2008-1 The second Japan-Taiwan Workshop on Neutron Scattering of Biomaterials
and Soft-matters for Nanotechnology and Biotechnology
- 2009-1 第1回 C1-3 連携重点課題研究会「中性子光学が拓く基礎物理、小角散乱の世界」
2009-2 東大・KEKパルスショッパー分光器計画とそのサイエンス
2009-3 拡大IRT研究会シリーズ ー 3号炉の将来計画を視野に入れてー
2009-4 第2回 C1-3 連携重点課題研究会「中性子光学、イメージング、基礎物理、分析を中心として」
- 2010-1 東京大学物性研究所短期研究会「ガラス物理の諸問題—実験と理論の接点—」
2010-2 小角・反射率・高分解能装置研究会
- 2011-1 つくばソフトマター研究会2011

ISSP Workshop
つくばソフトマター研究会 2011

2011年3月7日（月）～3月8日（火）

主 催：東京大学物性研究所

世話人：柴山充弘、野口博司、藤井健太、芝隼人（物性研究所）

瀬戸秀紀（KEK）

はじめに

つくばソフトマター研究会2011が平成23年3月7-8日の2日間の会期で、東京大学柏キャンパスを舞台にして開催されました。つくばソフトマター研究会は平成21年2月に筑波大学にて第1回（つくばソフトマター研究会2009）が開催されて以来、産業技術総合研究所つくばセンターにおける第2回研究会を経て、今回で3回目となります。もともと、つくば地区におけるソフトマター研究者数人によるアルコールを媒体とする交流の場がその原点です。その後、折角集まるならサイエンスを語ろうということでソフトマターの実験、計算、理論をカバーする研究会という形で一気に臨界を超えたという歴史を持っています。

第3回目のつくばソフトマター研究会2011では、「つくば」という枠を超え、つくばエキスプレスをたどって、東大柏キャンパスまでその活動領域を広げました。かねてより、東大柏キャンパスとつくば地域の高エネルギー加速器研究機構（及び東海村の日本原子力研究開発機構）には、ゲル、分子複合系をはじめとするソフトマターを対象とし、散乱実験を中心にメソスケールの構造、ダイナミクスを共通する姿勢で研究する実験家の一大クラスターが形成されていました。最近では、ソフトマターの計算科学・理論の研究者も産総研、筑波大、物性研へと新たに参入し、ガラス、生体膜、液晶から高分子系までいたる幅広い範囲をカバーする新しいアクティビティを形成しつつあります。このような背景から、今回は、柏キャンパスで行われている研究ともかかわりの深い上述の分野を中心とし関連分野まで含め、周辺地域の研究者同士で密接に議論、意見交換を行うことを目的に、東大物性研において研究会を開催しました。

初日は生憎のみぞれ混じりの寒い日となりましたが、開始の30分前にはすでに多くの参加者が受付に殺到し、また、当日参加の人もあったので、受付ではあわてて新しく名札を用意するなど、予想以上の順調な滑り出しで始まりました。午後には、本格的な雪に変わり、キャンパスが雪化粧をするなか、活発な議論が交わされました。

懇親会には、多くの学生の参加もあり、分野や世代を超えた交流が繰り広げられました。太田隆夫京大教授の御挨拶では、つくばソフトマター研究会の歴史

や、その前身（？）である関西ソフトマター研究会の歴史などにも言及され、研究会のあり方や若いソフトマター研究者への期待などが述べられました。2日目は快晴に恵まれ、1日目に負けないほど活発な質疑応答がありました。

今回の研究会の特徴は、これまで以上に化学系、とくに高分子系や合成を軸足にした材料科学者の多数の参加があつたことです。また、バイオメカニクスや非線形物理などとの境界を研究対象とする興味深い発表もありました。対象材料としては、ガラス、ゲル、ゴム、コロイド、多糖類、紐状ミセル、ナノファイバー、バクテリア、DNA、イオン液体、液晶など、また、手法としては、中性子散乱、X線散乱、熱測定、顕微鏡撮像、分子シミュレーション、流動場の理論、摩擦測定、などなど、多岐にわたるものでした。日頃、聞くことのなかつた分野の研究発表は刺激的であり、新たな発見も多かったと思います。物理、化学を軸足としつつも生物学、工学、計算科学とともに交差しつつ発展していく場として、つねばでのソフトマター研究が更なる深化と広がりを見せることを確信しつつ、来年度の研究会での再会を期したいと思います。

次回に向けての研究の参考となればと考え、今回は講演者の皆様の発表スライドをまとめたプロシーディングス集を発行することとしました。今回の研究会を機会に、ひとつでも新たな共同研究や友人が生まれたとすれば、世話人一同、望外の喜びとするところです。

世話人一同
平成23年3月8日

つくばソフトマター研究会2011

2011年3月7日（月）, 8日（火） 於 東京大学物性研究所 6階大講義室

世話人

柴山充弘・野口博司・藤井健太・芝隼人（物性研究所）

瀬戸秀紀（KEK）

3月7日（月）

[座長：斎藤一弥]

10:00 - 10:05 Opening remark (柴山充弘)

10:05 - 10:35 遠藤仁（日本原子力研究開発機構）

「中性子スピニエコー法を用いた高分子ダイナミクスの研究」

10:35 - 11:05 山室憲子（東京電機大学）

「中性子準弾性散乱による多糖類物理ゲルおよび両性イオン水溶液のミクロダイナミクス」

11:05 - 11:25 鶴沢英世（東京大学生産技術研究所）

「コロイド分散系におけるゲル化のメカニズム」

11:25 - 11:45 草野巧巳（東京大学物性研究所）

「小角中性子散乱を用いた紐状ミセルのレオロジー挙動の考察」

11:45 - 12:15 佐光貞樹（物質・材料研究機構）

「ネットワーク状高分子ナノファイバーの創製と表面機能の探索」

- Lunch -

[座長：野口博司]

13:40 - 14:10 和田浩史（京都大学基礎物理学研究所）

「バクテリアの運動と媒質の力学：摩擦、粘弾性、境界条件」

14:10 - 14:40 池田昌司（筑波大学）

「重なり合う粒子系のガラス転移」

- Coffee Break -

[座長：柴山充弘]

15:00 - 15:30 上木岳士（横浜国立大学）

「イオン液体を一成分とする刺激応答性高分子に関する研究」

15:30 - 15:50 赤木友紀（東京大学大学院工学系研究科）

「超均一網目構造を有するTetra-PEGゲルの構造と物性」

15:50 - 16:20 藤田雅弘（理化学研究所）

「DNA担持ナノ粒子の非架橋凝集」

- Coffee Break -

[座長：瀬戸秀紀]

16:40 - 17:10 櫻井建成（千葉大学）

「電解研磨時において金属ガラス表面上にできるラセン波」

17:10 - 17:40 原雄介（産業技術総合研究所）

「新規ゲルアクチュエータの創製とソフトロボットへの応用」

17:40 - 18:00 篠原佑也（東京大学大学院新領域創成科学研究科）

「X線光子相関分光法によるゴム中のナノ粒子ダイナミクスの観察」

18:00 - 懇親会 @柏キャンパスカフェテリア

3月8日（火）

[座長：芝隼人]

9:30 - 9:50 山村泰久（筑波大学）

「エントロピーからながめたリオトロピック液晶における分子ダイナミクス」

9:50 - 10:20 青柳裕子（産業技術総合研究所）

「一軸伸張下における棒状フィラーを含む弾性複合体の破壊シミュレーション」

10:20 - 10:50 山口哲生（東京大学大学院工学系研究科）

「高分子ゲルのすべり摩擦におけるスティック-スリップ運動」

- Coffee Break -

[座長：宮崎州正]

11:10 - 11:40 米谷慎（産業技術総合研究所）

「液晶分子モーターの分子シミュレーション：温度勾配ドライブの検討」

11:40 - 12:00 芝隼人（東京大学物性研究所）

「メッショレス膜模型における膜面ゆらぎと膜弾性」

- Lunch -

[座長：藤井健太]

13:30 - 13:50 山田武（東京大学物性研究所）

「中性子準弾性散乱による多孔質金属錯体中の水のダイナミクス」

13:50 - 14:10 西田理彦（東京大学物性研究所）

「ミクロ相分離した高性能ナノコンポジットゲルの微視的構造の研究」

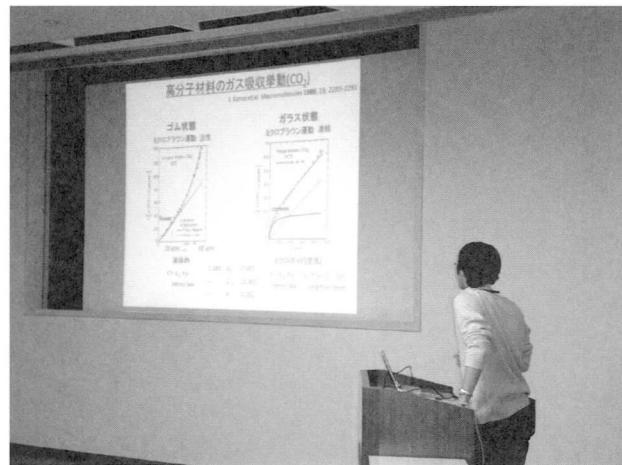
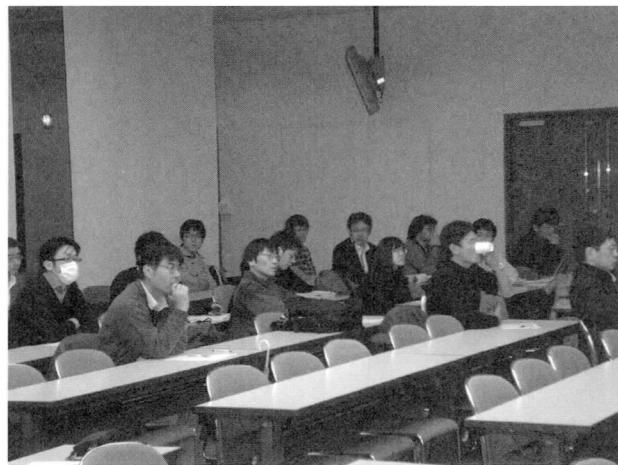
14:10 - 14:30 西健吾（東京大学大学院工学系研究科）

「Tetra-PEGゲルのゲル化過程の解析」

14:30 - 14:50 真弓皓一（東京大学大学院新領域創成科学研究科）

「ポリロタキサンの分子ダイナミクスと環動ゲルの力学物性」

14:50 - 15:05 Closing remark（瀬戸秀紀）



つくばソフトマター研究会 2011

発表スライド集

スライド集 目次

中性子スピニエコー法を用いた高分子ダイナミクスの研究 遠藤仁（日本原子力研究開発機構）	13
中性子準弾性散乱による多糖類物理ゲルおよび両性イオン水溶液のミクロダイナミクス 山室憲子（東京電機大学）	18
コロイド分散系におけるゲル化のメカニズム 鶴沢英世（東京大学生産技術研究所）	23
小角中性子散乱を用いた紐状ミセルのレオロジー挙動の考察 草野巧巳（東京大学物性研究所）	26
ネットワーク状高分子ナノファイバーの創製と表面機能の探索 佐光貞樹（物質・材料研究機構）	31
バクテリアの運動と媒質の力学：摩擦、粘弹性、境界条件 和田浩史（京都大学基礎物理学研究所）	36
重なり合う粒子系のガラス転移 池田昌司（筑波大学）	38
イオン液体を一成分とする刺激応答性高分子に関する研究 上木岳士（横浜国立大学）	43
超均一網目構造を有するTetra-PEGゲルの構造と物性 赤木友紀（東京大学大学院工学系研究科）	54
DNA担持ナノ粒子の非架橋凝集 藤田雅弘（理化学研究所）	60
電解研磨時において金属ガラス表面上にできるラセン波 櫻井建成（千葉大学）	64

X線光子相関分光法によるゴム中のナノ粒子ダイナミクスの観察 篠原佑也（東京大学大学院新領域創成科学研究科）	69
エントロピーからながめたリオトロピック液晶における分子ダイナミクス 山村泰久（筑波大学）	72
一軸伸張下における棒状フィラーを含む弾性複合体の破壊シミュレーション 青柳裕子（産業技術総合研究所）	75
高分子ゲルのすべり摩擦におけるスティック-スリップ運動 山口哲生（東京大学大学院工学系研究科）	79
液晶分子モーターの分子シミュレーション：温度勾配ドライブの検討 米谷慎（産業技術総合研究所）	82
メッシュレス膜模型における膜面ゆらぎと膜弾性 芝隼人（東京大学物性研究所）	86
中性子準弾性散乱による多孔質金属錯体中の水のダイナミクス 山田武（東京大学物性研究所）	91
ミクロ相分離した高性能ナノコンポジットゲルの微視的構造の研究 西田理彦（東京大学物性研究所）	94
Tetra-PEGゲルのゲル化過程の解析 西健吾（東京大学大学院工学系研究科）	97
ポリロタキサンの分子ダイナミクスと環動ゲルの力学物性 眞弓皓一（東京大学大学院新領域創成科学研究科）	104

中性子スピニエコー法を用いた 高分子ダイナミクスの研究

遠藤 仁

日本原子力研究開発機構
量子ビーム応用研究部門
分子生命科学研究ユニット
生体物質ダイナミクス研究グループ

2011年3月7日 つくばソフトマター研究会2011@ISSP

Outline

- ・中性子スピニエコー法の紹介
- ・A-Bランダムコポリマーの動的構造因子に関する研究

中性子スピニエコー法とは？

中性子スピニエコー法の誕生 「1972年4月ブダペスト」

Lecture Notes in Physics

Edited by F. Ferenc Mezei, A. Hepp, Dina
T. Simeonova, L. Szilard, J. Tóth, G. Vass, János
Vass, László Várkonyi, M. Nagyváki, Endre

128

Neutron Spin Echo

Proceedings of a

Léon-Langevin Seminar Workshop

Budapest, October 30-31, 1972

Edited by F. Mezei

Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York 1980

P R E F A C E

The idea of Neutron Spin Echo was born in April 1972 at a red traffic light at the corner of Alagút street in Budapest. Within two weeks the basic points were experimentally verified at the reactor of the Budapest Central Research Institute for Physics. By the end of the year I was also able to demonstrate (this time at the Institut Laue-Langevin in Grenoble) that by this method one can really observe very small velocity changes of a neutron beam, independently of the velocity spread. Soon after, in January 1973, the ILL Council approved the construction of a proposed spin echo spectrometer (later to become known as IN11) for high resolution inelastic neutron scattering experiments.



by Ferenc Mezei

中性子スピニエコーとは？

“強度と分解能の反比例関係を打破する”

- 通常の手法：例）三軸分光法・後方散乱分光法・飛行時間分光法
>> エネルギー分解能を向上させる為には、入射波と散乱波の散乱ベクトルを高精度で決定する必要がある。
>> コリメーター・モノクロメーター・チヨッパーなどを用い、入射波と散乱波の発散を押さえる必要があるが、その結果ビーム強度は減少する。

中性子スピニエコー法

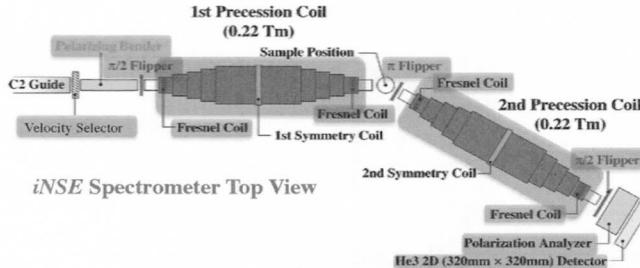
- >> 中性子の偏極度を用い、入射波と散乱波の散乱ベクトルを評価する。
>> その結果、発散や波長分散のあるビームを用いても高エネルギー分解能を達成可能となる。

中性子スピニエコー法の特徴・利点

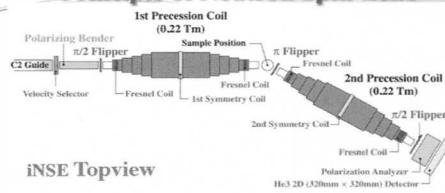
- ◆ 波長分散とエネルギー分解能が原理的には完全に分離されているので、多分散波長の中性子を用いても高エネルギー分解能を達成可能。
- ◆ 非弾性中性子散乱においては最高のナノeVオーダー以下のエネルギー分解能を達成。
- ◆ 中間相関関数 $S(Q, t)$ を直接観測するので、緩和現象を観測するのに適している。

Necessary Elements for NSE Spectrometers

- ✓ Monochromatic Polarized Neutrons ($\Delta\lambda/\lambda \sim 10 - 20\%$)
- ✓ Spin Flippers ($\pi/2 \times 2, \pi \times 1$)
- ✓ Solenoid Coil for Neutron Precession ($\times 2$)
- ✓ Fresnel (Spiral) Coil for Magnetic Field Correction ($\times 4$)
- ✓ Polarization Analyzer
- ✓ Detector



Principle of Neutron Spin Echo



Polarization Echo is Obtained if Scattering is Elastic ($\phi_1=\phi_2$, ϕ :Precession Angle)

Final Polarization

$$P = \langle \cos(\phi_1 - \phi_2) \rangle$$

$$(\phi_1 - \phi_2) \approx \gamma Bd m^2 \lambda^3 / (2\pi\hbar)$$

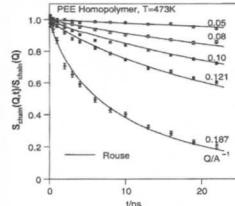
Proposed by F. Mezei in early 70's.

Intermediate Scattering Function : $I(Q, t)$

$$I_{Det} = I(Q, 0) + \int I(Q, \omega) \cdot \cos\left(B\lambda^3 \gamma \frac{m_n^2}{2\pi\hbar^2} \omega\right) d\omega$$

$$= I(Q, 0) + I(Q, t)$$

Fourier Time: $t = B d \lambda^3 \gamma \frac{m_n^2}{2\pi\hbar^2}$

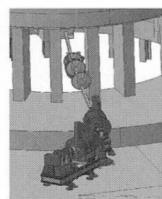


Neutron Spin Echo in Polymer Systems by D. Richter, M. Monkenbusch, A. Arbe and J. Colmenero, Adv. Polym. Sci (2005) 174: 1-221

中性子スピンエコーが切り開くサイエンス

High Resolution Time-of-Flight Neutron Spin-Echo Spectrometer for the SNS

Dieter Richter, Ferenc Mezei, Michael Orl, Michael Monkenbusch, Cagla Pappas, Thomas Kriet, Klaus Lissitzen and Gábor Zsigmond



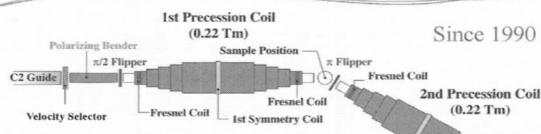
SNSに建設されたNSE分光器のプロポーザル（全80頁）。

中性子スピンエコーが切り開くサイエンス

3 Scientific Justification and Challenges.....12

3.1 Soft and Complex Condensed Matter.....	12
3.1.1 Polymers Melts and Molecular Rheology.....	12
3.1.2 Worm like micelles.....	14
3.1.3 Complex Fluids.....	14
3.1.4 Rubbers and Molecular Networks.....	18
3.1.5 Gels and Polyelectrolytes.....	19
3.1.6 Polymeric electrolytes.....	19
3.2 Biophysics.....	20
3.2.1 Protein Dynamics.....	21
3.2.2 Membranes.....	21
3.3 Glasses.....	22
3.3.1 The structural relaxations.....	23
3.3.2 The secondary relaxations.....	24
3.3.3 Future challenges for NSE.....	24
3.4 Nanostructured materials.....	25
3.4.1 Introduction.....	25
3.4.2 Nanoparticle suspension of nanoparticles.....	25
3.4.3 Ferro fluids, magnetofluids and electrorheological fluids.....	27
3.4.4 Complex fluids in porous media.....	28
3.5 Magnetism.....	29
3.5.1 Introduction.....	29
3.5.2 Spin Glasses.....	29
3.5.3 Superparamagnetic fluctuations in monodomain iron particles.....	31
3.5.4 Dynamical cross-over in Spin Ice $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	32
3.5.5 Flux Line Motions in Superconductors.....	33

C-2-3-1 iNSEの概要



Since 1990

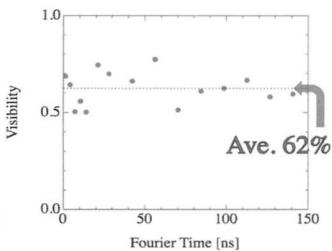
- $0.010 \leq Q \leq 1.5 \text{\AA}^{-1}$
- 2D Detector (32cmx32cm)
- Maximum Fourier Time
 - ≈ 140 [ns] ($\lambda=15.1 \text{\AA}$)
 - ≈ 50 [ns] ($\lambda=10.8 \text{\AA}$)
 - ≈ 15 [ns] ($\lambda=7.3 \text{\AA}$)
 - ≈ 5 [ns] ($\lambda=4 \text{\AA}$) for high-Q setup ($\approx 1.5 \text{\AA}^{-1}$)



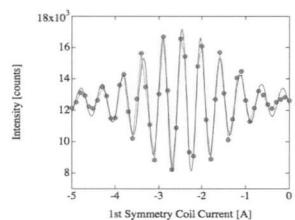
Further Required Upgrade
- Flipper, Magnetic Field Correction, etc.

iNSE specification

Echo Visibility for Direct Beam
with $\lambda = 15.1\text{\AA}$



Echo Signal at 0.22Tm
(Corresponding to FT = 141ns)



On 16th Nov. 2010

世界の中性子スピニエコー分光器の性能一覧

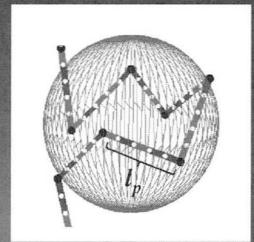
装置	型	設置施設	感差磁場最大値 [Tm]	最大フーリエ時間 [ns]
IN11	Mezei	ILL, Grenoble	0.25	40
IN15	Mezei	ILL, Grenoble	0.27	360
iNSE	Mezei	JRR-3, Tokai	0.22	50
J-NSE	Mezei	FRM-2, München	0.5	350
NIST-NSE	Mezei	NIST, Gaithersburg	0.5	100
SPAN	Mezei-TOF	HMI, Berlin	0.06	8
MUSES	Resonance	LLB, Saclay	640kHz (Max. Frequency of RF Coils)	22
RESEDA	Resonance	FRM-2, München	780kHz (Max. Frequency of RF Coils)	10
SNS-NSE(建設中)	Mezei	SNS, Oak Ridge	1.0	1000

Neutron Resonance Spin Echo Spectrometers at J-PARC (Proposed → Decided@BL06)



A-Bランダムコポリマーの動的構造因子に関する研究

共同研究者：高野敦志（名古屋大学工学研究科・准教授）

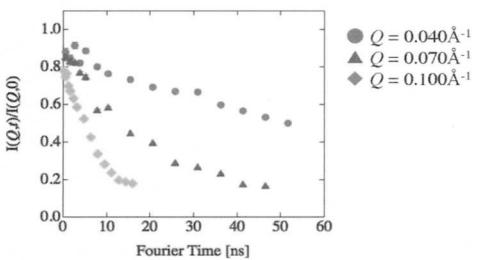
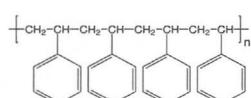


目的：理論的に導いたA-Bランダムコポリマーの動的構造因子の実験的検証とiNSEの性能評価。

Random Copolymer of Type

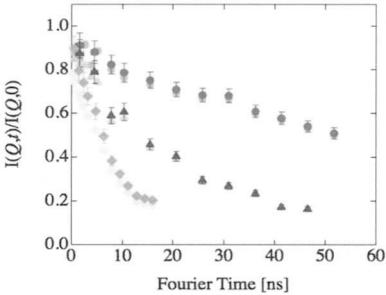
実験1：h-PolystyreneのCyclohexane中の動的構造因子

ポリスチレン： 分子量63 kg/mol
体積分率3vol%
 $T = 38^\circ\text{C}$ ($\approx \theta$ 温度)



$I(Q,t)/I(Q,0)$ のバックグラウンド補正

$$I(Q,t)_{\text{Correct}} = \frac{2(A_{\text{Sample}} - Tr \cdot A_{bg})}{Up_{\text{Sample}} - Dwn_{\text{Sample}} - Tr \cdot \Phi \cdot (Up_{bg} - Dwn_{bg})}$$



A : Amplitude of the Echo Signal.
Tr : Transmission of the sample against solvent.
 Φ : Volume fraction of the solvent.

解析: Zimm Model

ガウス近似 + 流体力学的相互作用

$$S(Q,t) = \frac{1}{N} \sum_{m,n} \exp \left[-\frac{1}{6} \langle [\vec{R}_m(t) - \vec{R}_n(0)]^2 \rangle \right]$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{m,n} \exp \left[-D_G t Q^2 - \frac{Q^2 b^2}{6} |m-n| \right]$$

$$\times \exp \left[-\frac{2Q^2 N b^2}{3\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \cos \left(\frac{p\pi m}{N} \right) \cos \left(\frac{p\pi n}{N} \right) \frac{1-\exp(-tp^{3/2}/\tau_z)}{p^2} \right]$$

Q : Scattering Vector

N : Segment Number

b : Segment Length

$$D_G = 8k_B T / \{3\eta N^{1/2} b (6\pi^3)^{1/2}\}$$

$$\tau_z = N^{3/2} b^3 \eta / \{(3\pi)^{1/2} k_B T\}$$

Langevin Equation:

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{R}_n(t) = \sum_m H_{mn} \cdot \left(-\frac{\partial U}{\partial \vec{R}_m(t)} + \vec{f}_m(t) \right) + \frac{1}{2} k_B T \sum_m \frac{\partial}{\partial \vec{R}_m(t)} \cdot H_{mn}$$

$$U = \frac{k}{2} \sum_{m,n}^N \langle [\vec{R}_m(t) - \vec{R}_{m+n}(t)]^2 \rangle, k = \frac{3k_B T}{b^2} : \text{Spring Potential}$$

$$H_{mn} = \begin{cases} \frac{1}{L} (6\pi\eta_a) & \text{for } m = n \\ \frac{1}{8\pi\eta_b} [\hat{r}_{mn} \hat{r}'_{mn} + L] & \text{for } m \neq n \end{cases} : \text{Mobility Tensor}$$

解析: Zimm Model

干渉性散乱と非干渉性散乱

干渉性散乱

$$S_{Coherent}(Q,t) = \frac{1}{N} \sum_{m,n} \exp \left[-\frac{1}{6} \langle [\vec{R}_m(t) - \vec{R}_n(0)]^2 \rangle \right]$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{m,n} \exp \left[-D_G t Q - \frac{Q^2 b^2}{6} |m-n| \right]$$

$$\times \exp \left[-\frac{2Q^2 N b^2}{3\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \cos \left(\frac{p\pi m}{N} \right) \cos \left(\frac{p\pi n}{N} \right) \frac{1-\exp(-tp^{3/2}/\tau_z)}{p^2} \right]$$

Q : Scattering Vector

N : Segment Number

b : Segment Length

$$D_G = 8k_B T / \{3\eta N^{1/2} b (6\pi^3)^{1/2}\}$$

$$\tau_z = N^{3/2} b^3 \eta / \{(3\pi)^{1/2} k_B T\}$$

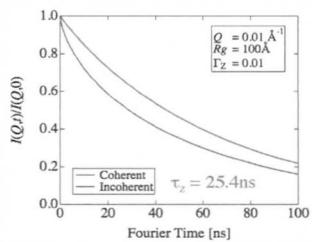
非干渉性散乱

$$S_{Incoherent}(Q,t) = \frac{1}{N} \sum_n \exp \left[-\frac{1}{6} \langle [\vec{R}_n(t) - \vec{R}_n(0)]^2 \rangle \right]$$

$$= \frac{1}{N} \sum_n \exp(-D_G t Q) \times \exp \left[-\frac{2Q^2 N b^2}{3\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \cos \left(\frac{p\pi n}{N} \right) \frac{1-\exp(-tp^{3/2}/\tau_z)}{p^2} \right]$$

解析: Zimm Model

干渉性散乱と非干渉性散乱



$$\frac{S(Q,t)}{S(Q,0)} = \frac{I_{Coh} \cdot S_{Coh}(Q,t) - \frac{I_{Incoh}}{3} \cdot S_{Incoh}(Q,t)}{I_{Coh} - I_{Incoh}/3}$$

・ 非干渉性 = 自己相関のダイナミクス (干渉性 = 対相関の中間相関関数より速く減衰する。)

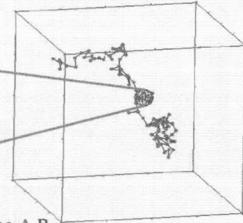
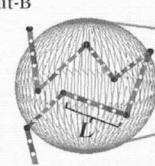
・ シグナル中の非干渉性散乱の割合を正確に決める必要がある。(強度が弱い場合は特に。)

A-B ランダムコポリマーの動的構造因子

Zimm Model \Rightarrow Discrete Zimm Model

■ : Subunit-A

■ : Subunit-B



Same Analogy to Random Copolymer of Type A-B

H. Endo & M. Shibayama, *Polymer J.* **42**, 157-160 (2010).

A-B ランダムコポリマーの動的構造因子

Zimm Model \Rightarrow Discrete Zimm Model

$$S(Q,t) = \frac{1}{N} \sum_{m,n} \exp \left[-\frac{1}{6} \langle [\vec{R}_m(t) - \vec{R}_n(0)]^2 \rangle \right]$$

Q : Scattering Vector

N : Segment Number

L : Segment Length

$$= \frac{1}{N} \sum_{m,n} \exp \left[-D_G t Q^2 - \frac{Q^2 L^2}{6} |m-n| \right]$$

$$\times \exp \left[-\frac{2Q^2 N b^2}{3\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \cos \left(\frac{p\pi m}{N} \right) \cos \left(\frac{p\pi n}{N} \right) \frac{1-\exp(-tp^{3/2}/\tau_z)}{p^2} \right]$$

$$N \times L = n_0 \times l_0$$

$$A(m) = \begin{cases} 0: \text{when CD does not exist} \\ 1: \text{when CD exists} \end{cases}$$

In the case of purely random process

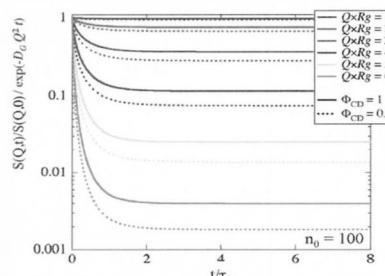
$$\langle A_m(j) \cdot A_n(k) \rangle = \begin{cases} \Phi_{CD} & : (j=k) \\ \Phi_{CD}^2 & : (j \neq k) \end{cases}$$

Φ_{CD} : length fraction of CD

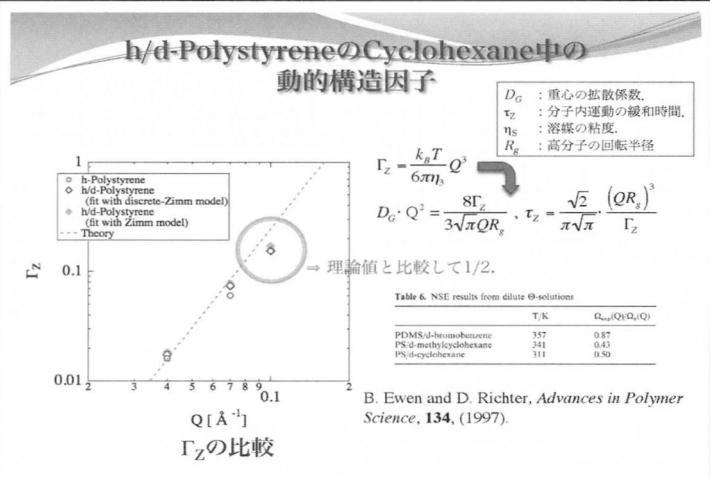
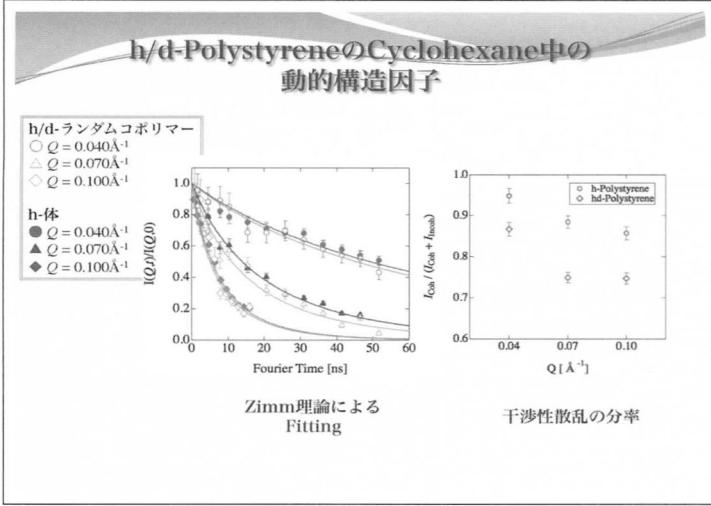
A-B ランダムコポリマーの動的構造因子

Zimm Model \Rightarrow Discrete Zimm Model

Normalized Intermediate Scattering Function
(containing only the *intrachain* relaxation)



$S(Q,t)$ decays faster as Φ_{CD} decreases!!



まとめ

- NSEの測定原理を解説し、iNSE@JRR-3の紹介をした。
- ランダムコポリマーの動的構造因子の検証実験を行い、理論的に予測されていたホモポリマーとの差を検出する事に成功した。

中性子準弾性散乱による多糖類物理ゲル および両性イオン水溶液のミクロダイナミクス

東京電機大理工
原子力機構J-PARCセ
東大物性研

山室 憲子, 橋本 真秀, 村勢 則郎
菊地 龍弥
古府 麻衣子, 山室 修

1. なぜ中性子準弾性散乱か?
2. 多糖類物理ゲル水溶液の熱ゲル化のミクロダイナミクス
3. グリシンペタイン水溶液のミクロダイナミクス
4. まとめ

時空相関関数と中性子散乱関数

散乱断面積

$$\frac{d^2\sigma}{dQd\omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{dQd\omega} \right)_{coh} + \left(\frac{d^2\sigma}{dQd\omega} \right)_{inc}$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{dQd\omega} \right)_{coh} = N \frac{k_T}{k_i} \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} S(Q, \omega)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{dQd\omega} \right)_{inc} = N \frac{k_T}{k_i} \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} S_{inc}(Q, \omega)$$

時空相関関数

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_j \sum_j \int \langle \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{r}_j(0)] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] \rangle d\mathbf{r}'$$

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_j \int \langle \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{r}_j(0)] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] \rangle d\mathbf{r}'$$

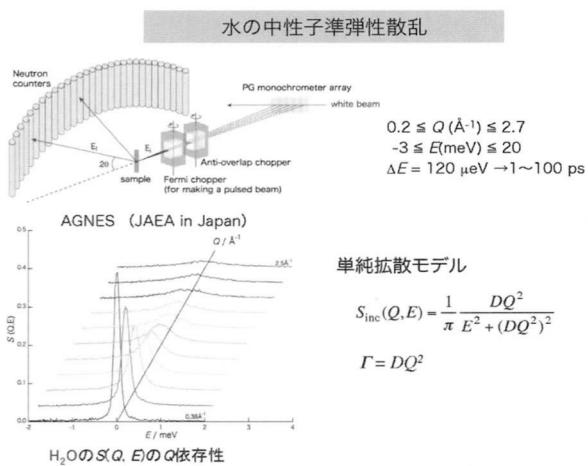
フーリエ変換により結びつく

動的構造因子

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi h} \iint G(\mathbf{r}, t) e^{i(Q\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt$$

$$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi h} \iint G_s(\mathbf{r}, t) e^{i(Q\mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt$$

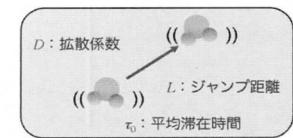
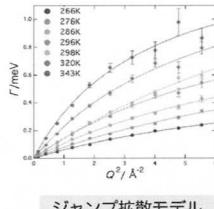
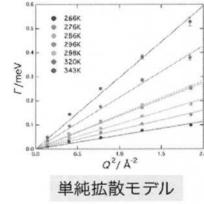
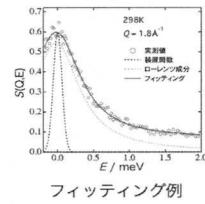
$$\sigma_{inc}(\mathbf{H}) : \sigma_{inc}(\mathbf{D}) \sim 40 : 1$$



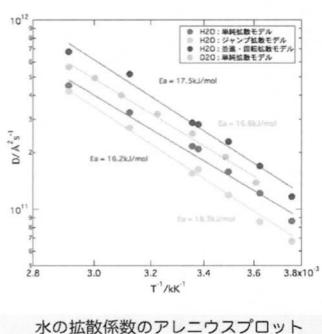
単純拡散モデル

$$S_{inc}(Q, E) = \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{E^2 + (DQ^2)^2}$$

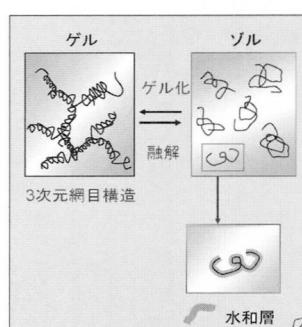
$$\Gamma = DQ^2$$



$$\Gamma(Q) = \frac{DQ^2}{1 + DQ^2\tau_0} \quad D = \frac{L^2}{6\tau_0}$$



多糖水溶液の熱ゲル化



- 分子内 or 分子間水素結合
- 疎水性相互作用
- イオン間相互作用

ゲル化に伴いマクロな性質は劇的に変化

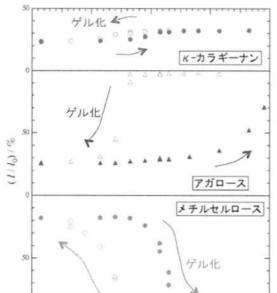
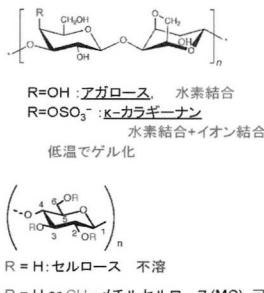
ミクロな性質は?

高分子の速い局所運動に変化はあるか?
水の拡散運動に変化はあるか?

中性子準弾性散乱
ある!

成因の異なる多糖水溶液ゲルのミクロな運動の変化を比較する

試料と透過率



透過率の温度変化

実験

試料溶液

アガロース / D_2O , κ -カラギーナン / D_2O , メチルセルロース / D_2O ,

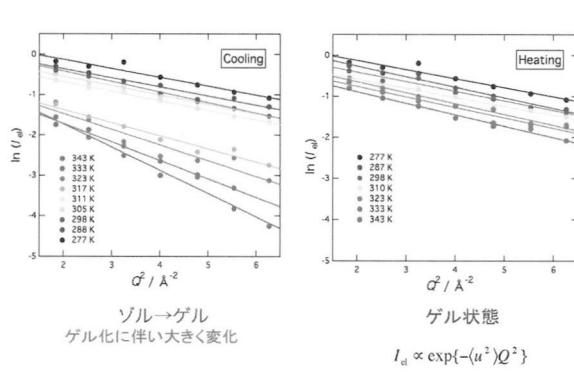
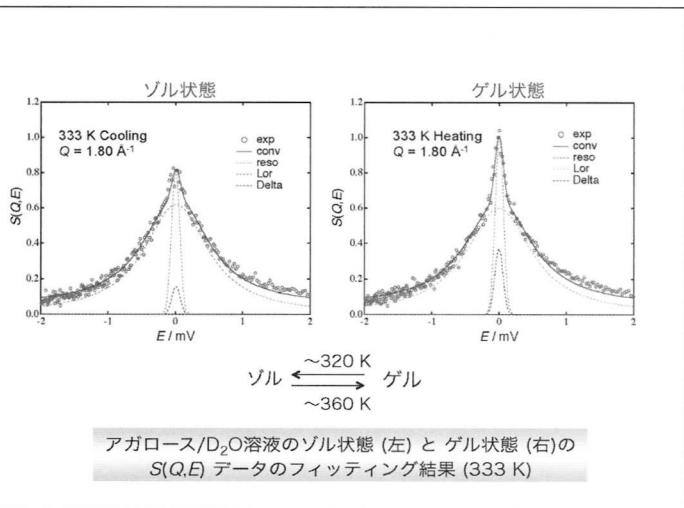
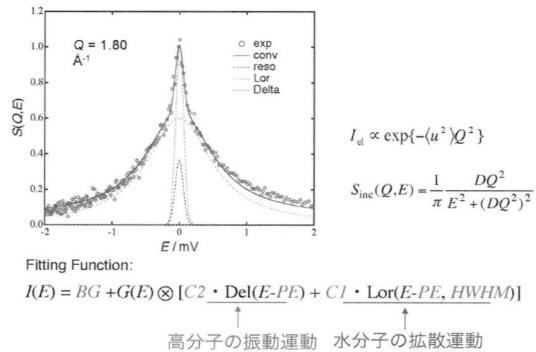
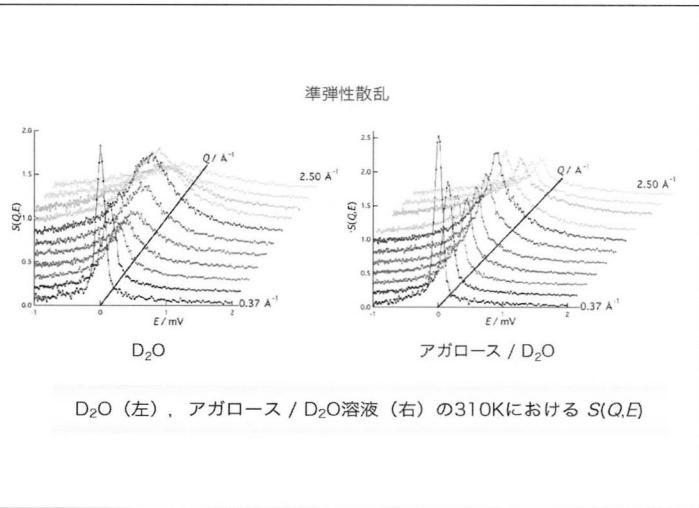
濃度: 3-wt% D_2O 溶液

モル比 モノマー : $D_2O \sim 1:500$, H : D $\sim 1:80$

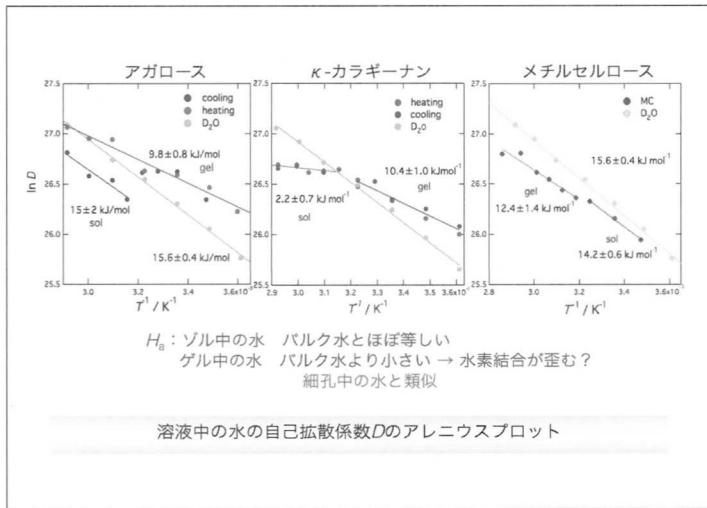
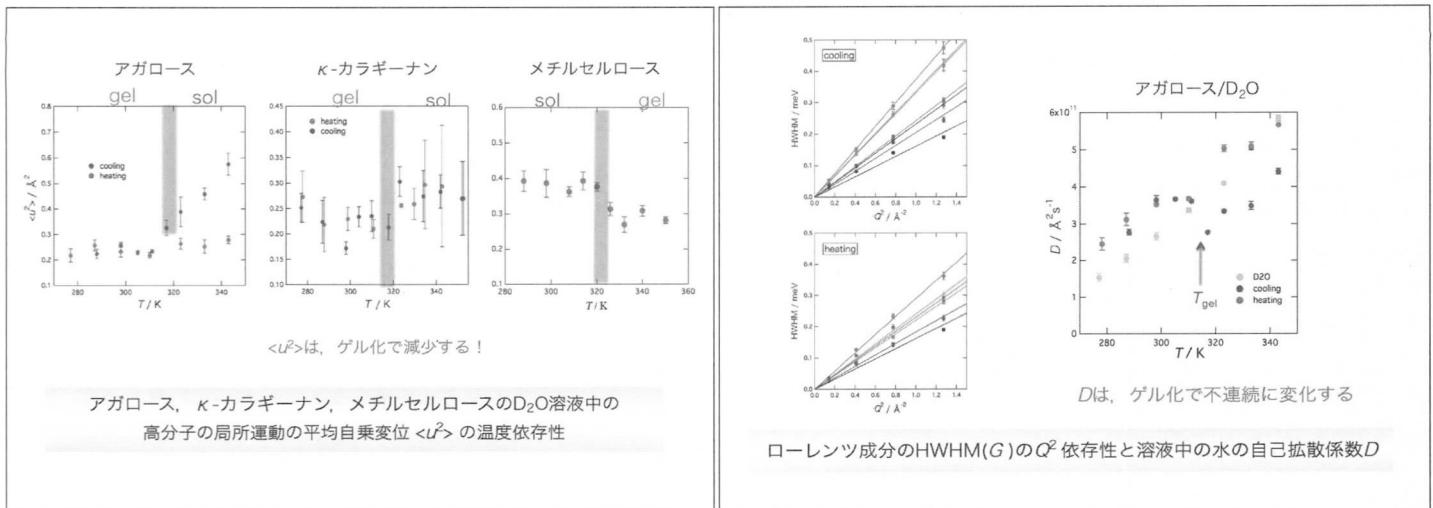
$\sigma_{inc}(H) : \sigma_{inc}(D) \sim 40:1$

$$S_{inc}(H) \sim S_{inc}(D)$$

H (高分子) and D (水)の両方のシグナルを見るために D_2O 溶媒を使用。

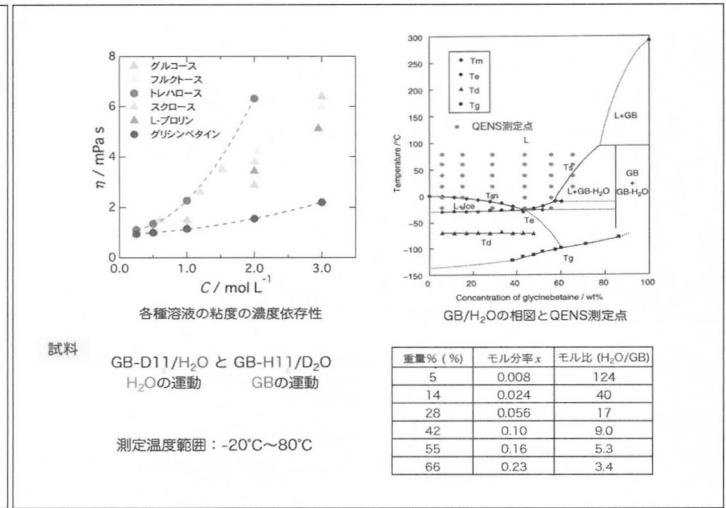
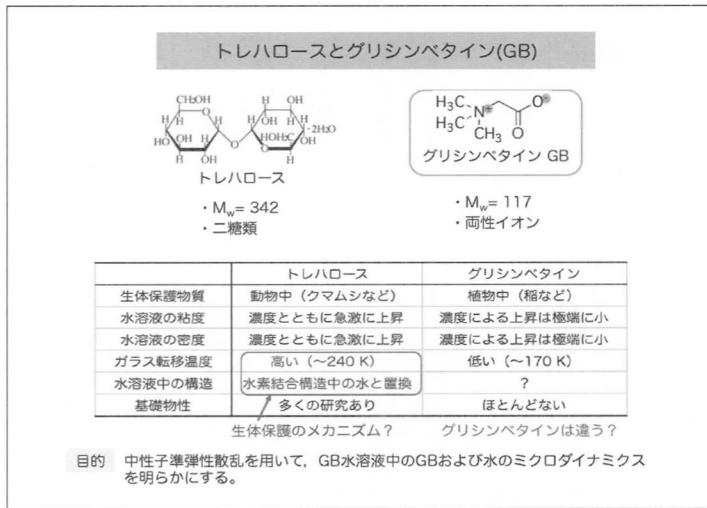


アガロース/ D_2O の弾性散乱成分強度の Q^2 依存性



多糖水溶液の熱ゲル化について

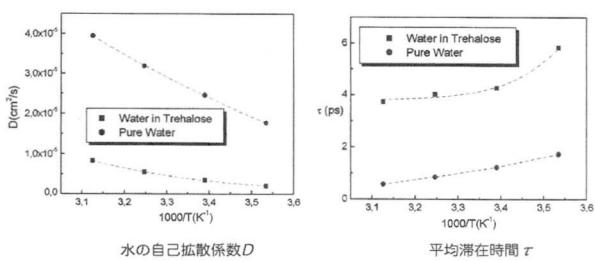
- マクロスコピックで遅いタイムスケールの運動だけでなく、局所的・速いダイナミクスも変化する
- 高分子の局所運動の平均自乗変位 $\langle u^2 \rangle$ はゲル化で減少する
- 溶液中の水の自己拡散の活性化エンタルピー H_a について
ゾル中ではバルク水と同程度、
ゲル中ではバルク水より小さい。



トレハロース水溶液の準弾性散乱の結果

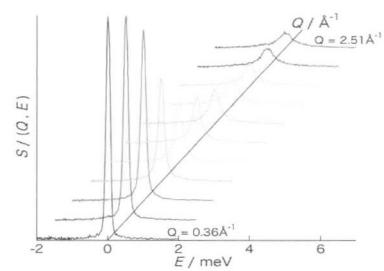
S. Magazu et al., JPCB 110, 1020 (2006)

トレハロース : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 19$ 水溶液 ($x = 0.05$)



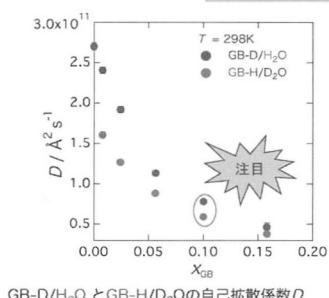
トレハロースは水分子の拡散をスローイングダウン (1/6~1/8)
活性化エネルギーは減少
トレハロースの拡散は水よりも約1けた遅い

準弾性散乱スペクトル

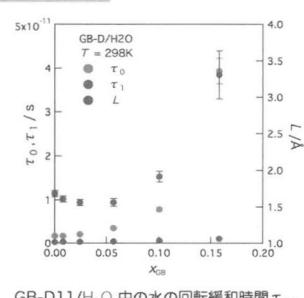


GB-D/ H_2O ($x_{\text{GB}}=0.1$) at 298Kのスペクトル

濃度依存性 at 298 K



GB-D/ H_2O と GB-H/ D_2O の自己拡散係数 D



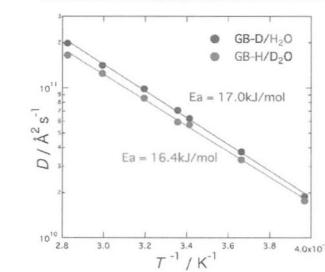
GB-D11/ H_2O 中の水の回転緩和時間 τ_1 、
平均滞在時間 τ_0 とジャンプ距離 L

GBの添加で水の拡散はスローイング
GB濃度大 → 溶液中の H_2O とGBの D の差は小

τ_1 : ほとんど変化しない
 L, τ_0 : 濃度 ($x > 0.1$) で急激に増大

$x = 0.10$ 試料の温度依存性

GB : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 9$

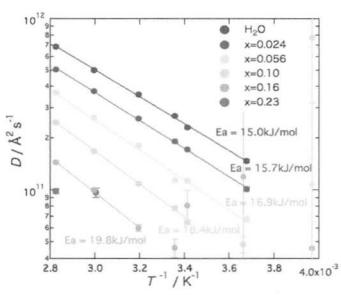


GB-D/ H_2O と GB-H/ D_2O の拡散係数 D

GBと水分子は協調的に拡散している！
→水分子はすべて水和、自由水はない？

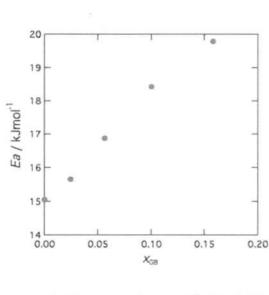
MD
第1水和圏
約25分子の水

全濃度のGB-D/ H_2O 試料の拡散係数の温度依存性



GB-D/ H_2O の拡散係数のアレニウスプロット

E_a はあまり変わらない

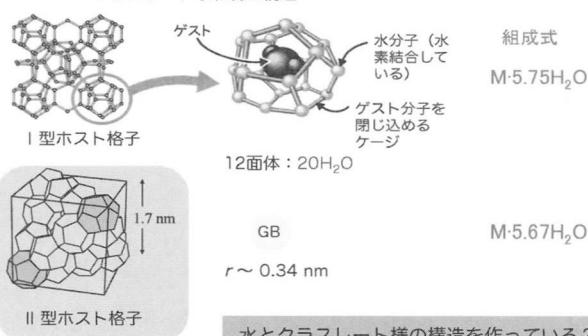


活性化エネルギー E_a の濃度依存性

濃度とともに増加

グリシンベタイン水溶液の水和構造

クラスレート水和物の構造



水とクラスレート様の構造を作っている？

グリシンペタイン水溶液について

トレハロース

- (1) GBの添加により、水の拡散運動はスローイングダウンする 同じ
- (2) GB濃度とともにGBと水分子の拡散係数の差は減少
 $x_{GB} \geq 0.1$ では D, E_a ともに差はほとんどない
→ $x_{GB} \geq 0.1$ ではGBと水は協調的に動いている 1けた違い
- (3) $x_{GB} \geq 0.1$ で水の τ_0 と L は急激に増大する
→ 水はすべて水和している
→ クラスレート様の水和構造か？ 水と置換した構造

まとめ

中性子準弾性散乱を用いて、多糖類物理ゲルおよび生体保護物質
グリシンペタイン水溶液のミクロダイナミクスが明らかになった

目次

- ・背景と目的
- ・問題点と解決法
- ・結果と考察
- ・まとめ

つくばソフトマター

“コロイド分散系における ゲル化のメカニズム”

鶴沢英世

東京大学 生産技術研究所
田中肇研究室

All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

ゲル(物理ゲル)

ゲルの定義

- ・溶液の中で溶質同士が凝集し、3次元的なネットワーク構造を作っている。
- ・溶質の運動が凍結している。

ゲルの重要性

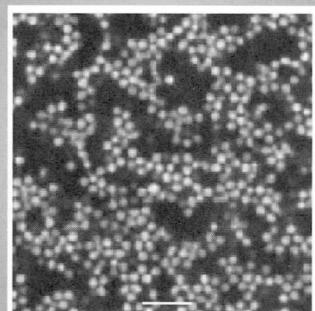
- ・基礎物理: 非平衡状態の物理
- ・産業: フィルター、食品への応用

ゲルの例

- ・高分子溶液、タンパク質溶液
- ・コロイド-高分子混合系(コロイドゲル)

All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

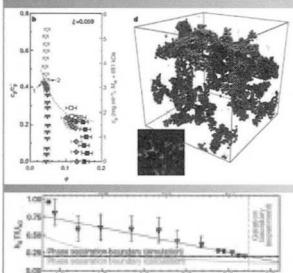
コロイドゲルの特長



All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

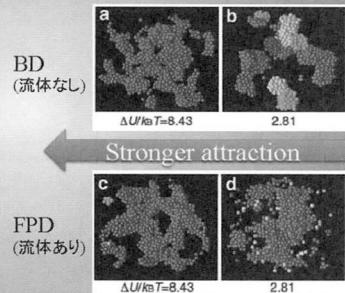
先行研究の整理

<相図に関する議論> ゲルと相分離の関係



Lu, et.al. *Nature*, 2008
All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

<形成プロセスに関する議論> 流体力学的相互作用の役割



Furukawa and Tanaka, *PRL*, 2010
All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

実験



All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

目的

- コロイドゲルが作られる全てのプロセスを、実験的に観察したい。
- ゲル化のメカニズム(特に流体力学的相互作用の役割)を理解したい。

All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

解決すべき問題点



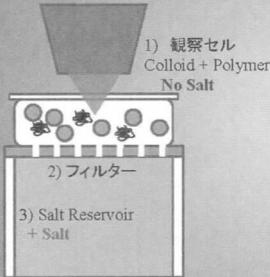
問題点1
混ぜた時点からゲル化が始まることで、初期過程の観察は不可能。

問題点2
強い対流がセル内に発生する。外力なしでの、ゲル化を観察することは非常に困難。

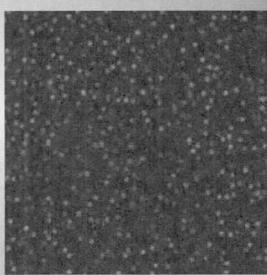
All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

Salt Reservoir Systemの構築

実験系の模式図



実際の動画

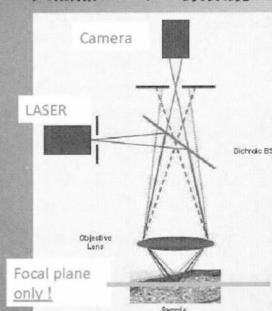


最初: 塩なし、コロイドは電気的に強く反発して凝集できない。
塩の浸透後: 塩によってコロイドの電荷が遮蔽され、凝集が始まる。

All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

観察方法

共焦点レーザー顕微鏡

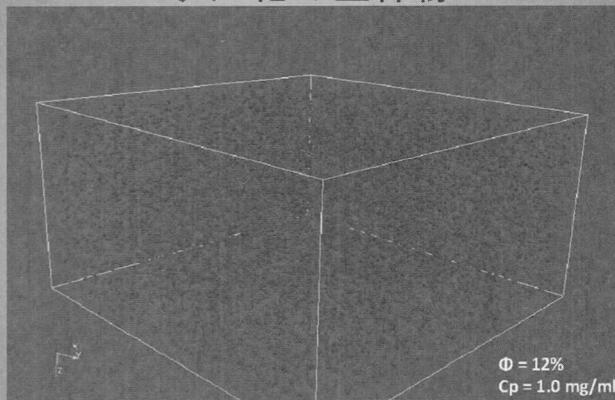


解析の手順

- 各時刻の位置座標
1粒子ごとに、重心の位置座標を抽出する。
- 粒子ごとの運動追跡(速度ベクトル)
異なる時刻ごとに、粒子の位置座標を比較し、粒子の運動を推定する。

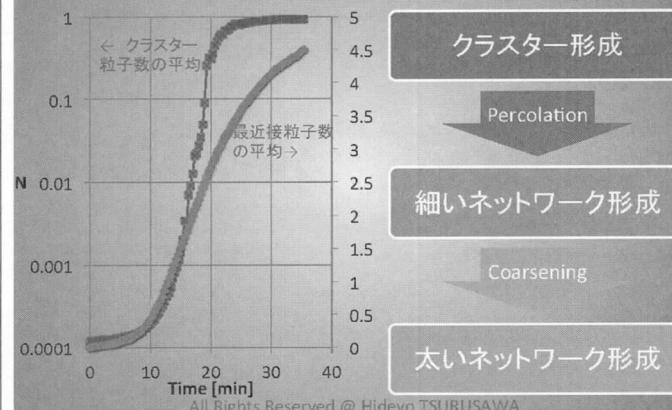
All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

ゲル化の全体像

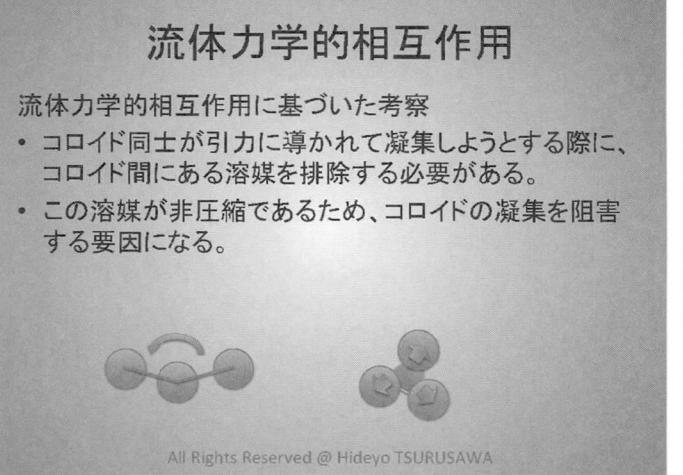
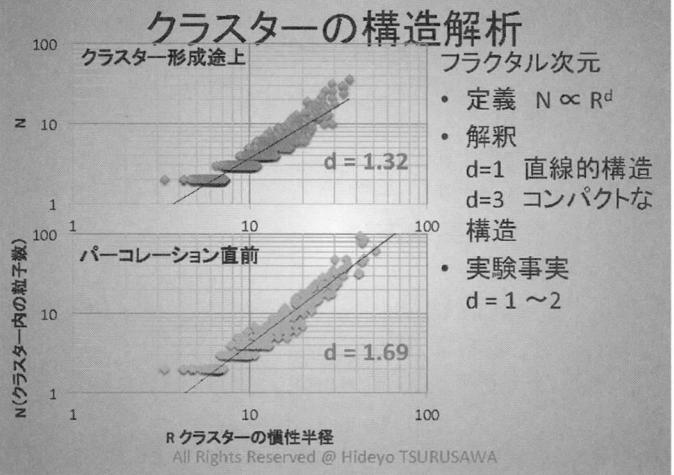


All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

ゲル化の全体像



All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA



まとめ

- これまでの課題は、
ゲル化のプロセスを実験的に観察できないことだった。
- 新しい実験系の構築により、
全てのプロセスを、単一粒子レベルで観察できるようになった。
- 新しく分かったことは、
流体力学的相互作用がクラスター凝集のダイナミクスを律速し、鎖状の構造形成に深く寄与していることを明らかにした。

All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

共同研究者の紹介



Mathieu Leocmach
東京大学 生産研



田中肇
東京大学 生産研

Q & A

ご清聴ありがとうございました。

All Rights Reserved @ Hideyo TSURUSAWA

コンテンツ

小角中性子散乱を用いた 紐状ミセルのレオロジー挙動の考察

東京大学物性研究所

○草野巧巳、竹田麻希子、松永拓郎

遠藤仁、柴山充弘

大阪大学理学研究科

四方俊幸

・背景

紐状ミセル
レオロジー挙動

・目的と実験方法

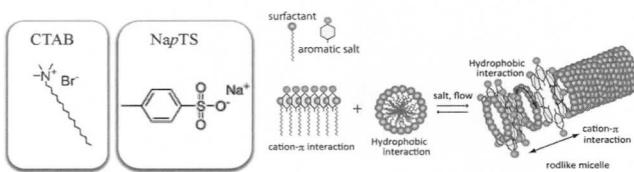
・結果

静置状態
せん断場

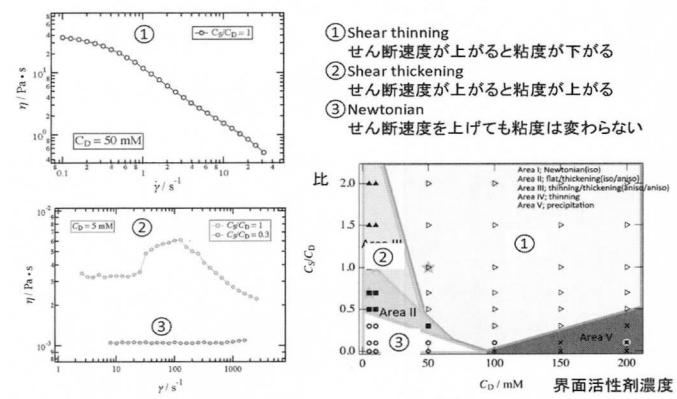
・まとめ

紐状ミセル

cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)はsodium *p*-toluene sulfonate (NapTS)を加えると紐状のミセルを形成することがわかっている。



紐状ミセル溶液のレオロジー挙動



実験の目的と実験装置

目的

CTAB/NapTS系に関して、

- (1)界面活性剤濃度、塩濃度の関数として紐状ミセルの構造
- (2)せん断場における構造とレオロジー挙動の関係

を小角中性子散乱を用いて調べ、shear thinning, shear thickeningのメカニズムを考察する。

実験装置

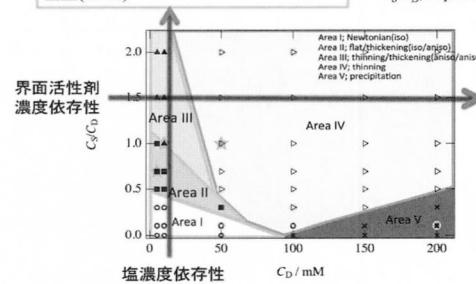
小角中性子散乱：東京大学物性研究所 小角散乱装置(SANS-U)
レオメーター：Anton Paar社製 MCR-501

静置状態でのSANS測定

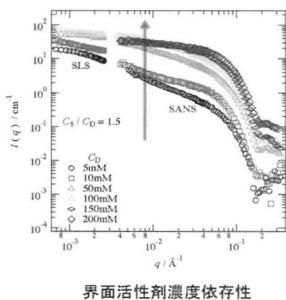
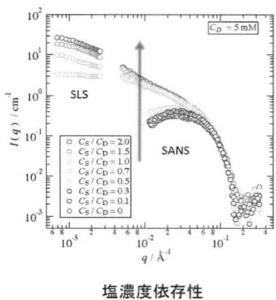
測定条件

CTAB濃度(C_D)領域: 5~200 mM
塩濃度(C_S)とCTAB濃度(C_D)の比: 0~2.0
室温(25 °C)

* C_D : CTAB濃度
 C_S : NapTS濃度
 C_S/C_D : NapTSとCTABの濃度比



静置状態での測定結果



フィッティング関数

散乱関数
球状ミセル

$$I(q) = nV^2(\Delta\rho)^2P(q)S(q)$$

電荷を持つ球の関数

$$P_{\text{sph}}(q) = \left[\frac{3 \sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2$$

$S(q)$ Hayter-Penfoldの式(電荷を持つ球)

紐状ミセル

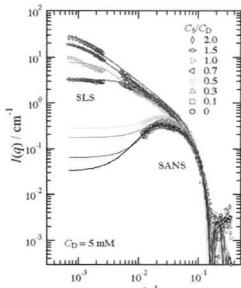
電荷を持つ棒の関数

$$P_{\text{rod}}(q; \alpha) = \left[\frac{2J_1(Rq \sin \alpha) \sin(Lq \cos \alpha)}{Rq \sin \alpha - Lq \cos \alpha} \right]^2$$

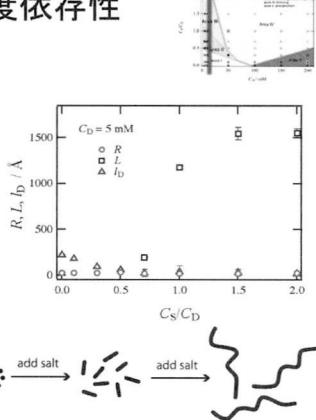
$$P_{\text{rod}}^{\text{random}}(q) = \int_0^{\pi/2} \sin \alpha d\alpha P_{\text{rod}}(q; \alpha) / \int_0^{\pi/2} \sin \alpha d\alpha$$

$S(q)$ PRISM式(電荷を持つ棒)

塩濃度依存性



Newtonianの領域では球状ミセル
Thickeningの領域では紐状ミセル



伸びきり鎖長

$$l_c \leq l_{\max} \approx (0.154 + 0.1265n) \text{ (nm)}$$

l_c : 臨界鎖長

l_{\max} : 伸びきり鎖長

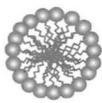
n : 飽和炭化水素鎖の炭素原子数

Tanford, C.(1973,1980) *The Hydrophobic Effect*, Wiley, New York.

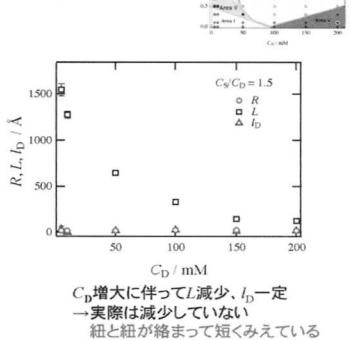
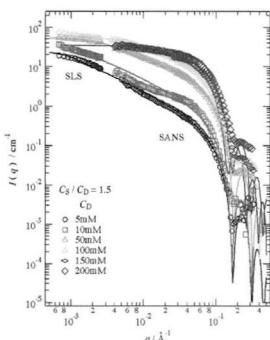


$$\text{CTAB} \rightarrow l_{\max} = 21.78 \text{ Å}$$

フィッティング



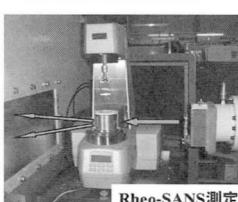
界面活性剤濃度依存性



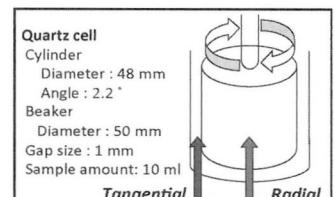
Rheo-SANS

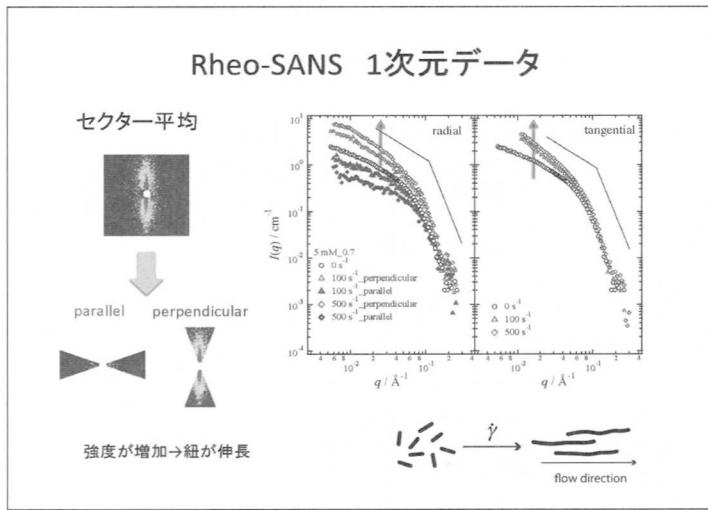
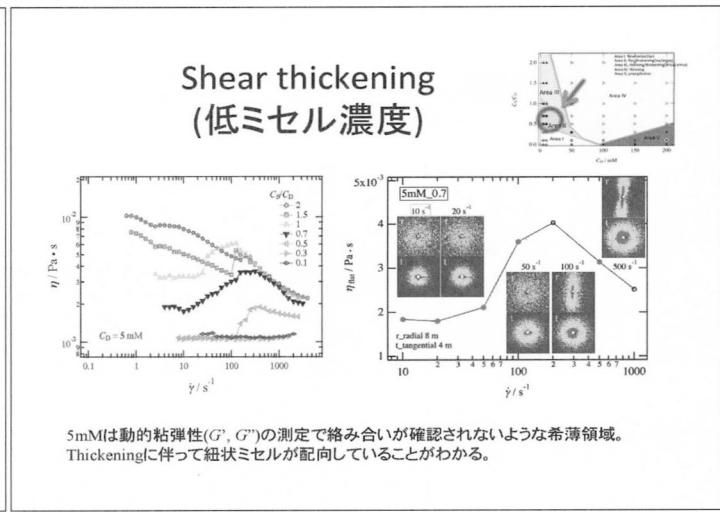
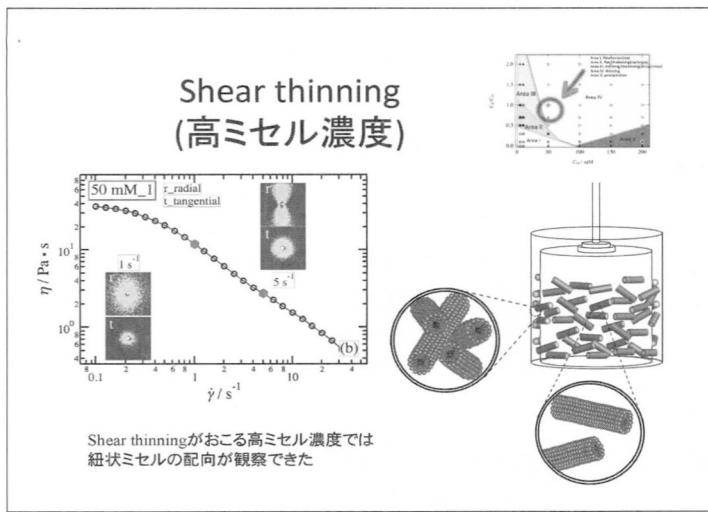


レオメーターを小角散乱装置に設置して
一定せん断速度下で小角中性子散乱測定
を行った(Rheo-SANS)。
測定はradial方向とtangential方向で行った。



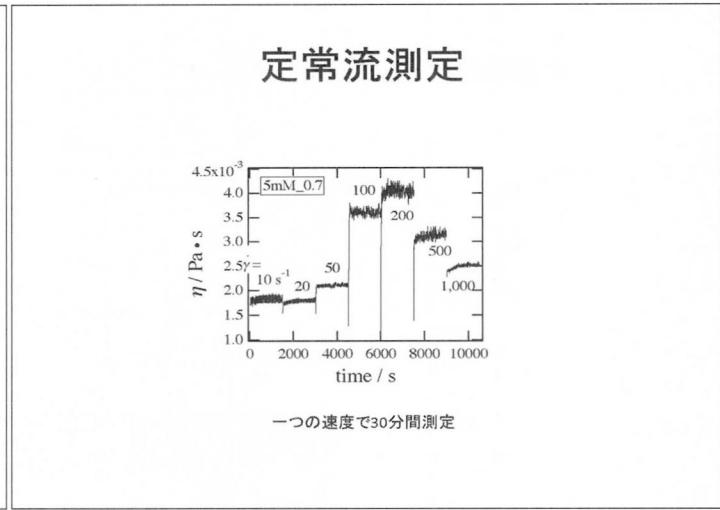
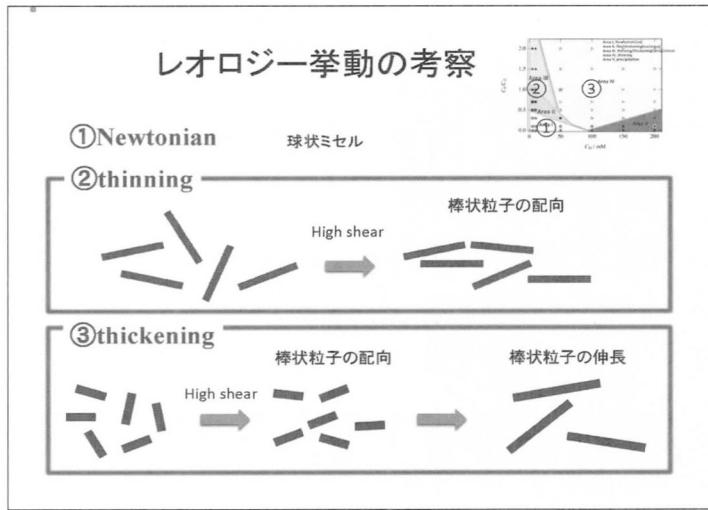
$\lambda = 7 \pm 0.7 \text{ Å}$, SDD = 1, 4, 8 m





- ・ shear thinning挙動を示す高濃度(Maxwellモデルに従い、ミセル同士の絡み合いの確認できる濃度)においてthinningに伴う配向が確認された。
- ・ CTAB-塩混合系特定濃度領域においてshear thickening挙動を示し、剪断による構造転移をすることが分かった。
- ・ 5 mM_0.7においてshear thickeningに伴う配向と、ミセルの伸長が確認された。この系のshear thickeningは、半径が変化していないことから紐状ミセルが剪断により流動方向に配向、連結し、より長い紐状ミセルへと転移したことで粘度増大するために起きる現象であると考えられる。

まとめ

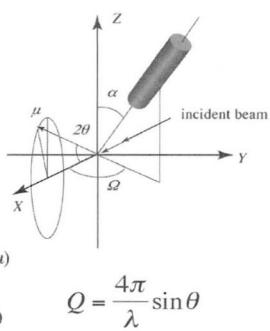


フィッティング関数

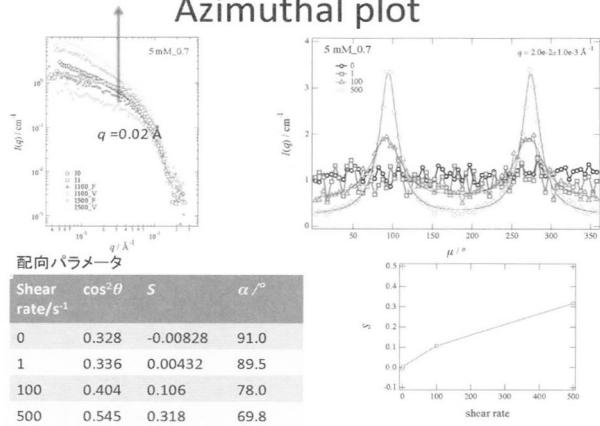
$$f(Q) = \rho_0 V \frac{2J_1(\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2} R)}{\sqrt{Q_x^2 + Q_y^2} R} \frac{\sin(\frac{L}{2} Q_z)}{2 Q_z}$$

X軸入射
 $Q_x = Q(\cos\alpha \cos\Omega \sin\mu + \cos\alpha \cos\mu)$
 $Q_y = Q(-\sin\Omega \sin\mu)$
 $Q_z = Q(\sin\alpha \cos\Omega \sin\mu - \sin\alpha \cos\mu)$

Z軸入射
 $Q_x = Q(\cos\alpha \cos\Omega \cos\mu + \cos\alpha \cos\Omega \sin\mu)$
 $Q_y = Q(\sin\Omega \cos\mu - \sin\Omega \sin\mu)$
 $Q_z = Q(\sin\alpha \cos\Omega \cos\mu + \sin\alpha \cos\Omega \sin\mu)$

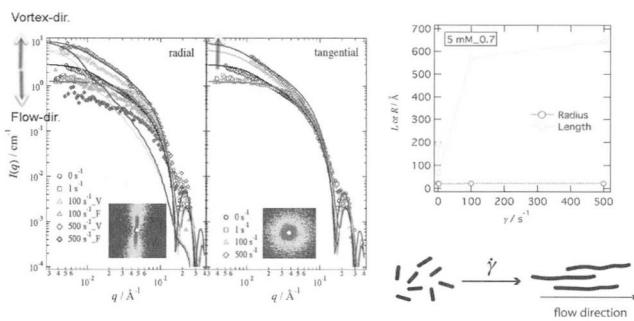


Azimuthal plot

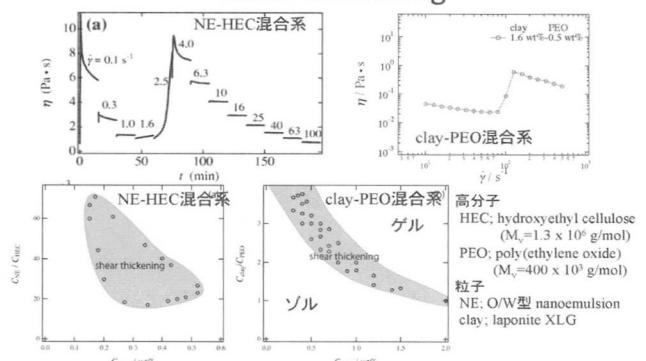


20

Rheo-SANSデータとfitting



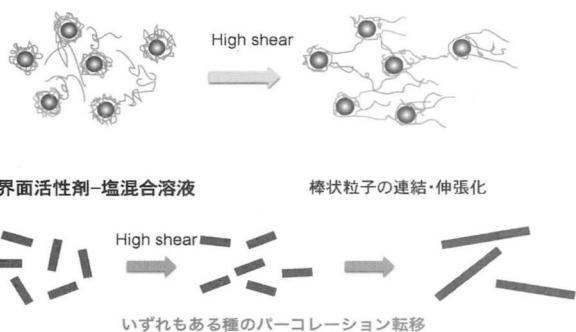
粒子高分子混合溶液のshear thickening



Shear thickeningのメカニズムの比較

粒子-高分子混合溶液

高分子による粒子間の橋かけ



The polymer reference interaction site model (PRISM)

今回フィッティングに用いた関数は形状因子にシリンダーの関数、構造因子にPRISMモデルを用いた。

PRISMモデルの参考文献は後に載せた。

フィッティングに使ったパラメーターは半径(R)、全長(L)、Debye長(l_D)、そして式の先頭の $n\Delta\rho^2V^2$ をまとめた定数(constant)である。

$$\left(\frac{d\sigma(q)}{d\Omega} \right) = n\Delta\rho^2V^2P_{cyl}(q) \frac{1}{1 + vc(q)P_{rod}(q, L - 2R)}$$

$$P_{cyl}(q) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{2J_1(qR \sin \alpha)}{qR \sin \alpha} \frac{\sin(q \frac{L}{2} \cos \alpha)}{q \frac{L}{2} \cos \alpha} \right] \sin \alpha d\alpha$$

The polymer reference interaction site model (PRISM)

$$c(q) = \frac{3[\sin(q(2(R + l_D)) - q(2(R + l_D)\cos(q(2(R + l_D)))])}{[q(2(R + l_D))]^3}$$

$$v = \frac{(1+2(B+C)^2) + 2D(1+B + \frac{5}{4}C)}{(1-B-C)^4} - 1$$

$$B = \pi R^2 L n$$

$$\begin{aligned} C &= \frac{4}{3} \pi R^3 n \\ D &= \frac{1}{2} \pi R L^2 n \end{aligned}$$

$$P_{rod}(q) = \frac{2}{qL} \int_0^{qL} \frac{\sin t}{t} dt - \frac{4 \sin^2(\frac{qL}{2})}{(qL)^2}$$

Appendix: Percus-Yevick scattering function

M. Shibayama (2006/12/19)

1. Scattering function for spheres

$$\begin{aligned} I(q) &= KNP(q) \\ q &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin\phi \\ P(q) &= v_0^{-2} \Phi^2(qR) \end{aligned}$$

v_0 is the volume of the sphere. $v_0 = (4\pi/3)R^3$.

For spherical particles,

$$\begin{aligned} D(qR) &= -\frac{3}{(qR)^3} \left[\sin(qR) - (qR)^2 \cos(qR) \right] \\ I(q) &= \pi N v_0^{-2} \Phi^2(qR) \end{aligned}$$

2. Interference functions

$$\begin{aligned} I(q) &= KNP(qR) \\ S(q) &= 1 + 4\pi n \int [g(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{(qr)} r^2 dr \end{aligned}$$

n is the number density and $g(r)$ is the radial distribution function.

Debye solved it for gases of hard spheres with

$$\begin{aligned} g(r) &= \begin{cases} 0 & r < 2R \\ 1 & r > 2R \end{cases} \\ I(q) &= KNv_0^{-2} \Phi^2(qR) [1 - 8nv_0 \Phi^2(2qR)] \end{aligned}$$

However, this function becomes negative for low Volume fractions of hard spheres ≤ 0.125 (Fournet)

Fournet's treatment
(two-body to three-body interactions.)

$$\begin{aligned} I(q) &= KNP(qR) \frac{1}{1 - n(2\pi)^{1/2} r \beta(qR)} \\ \beta(qR) &= \frac{2}{(2\pi)^{1/2}} \int_0^\infty [e^{-qRr/2} - 1] \frac{\sin(qRr)}{(qRr)} r^2 dr \end{aligned}$$

$r = 1$

For hard-sphere fluids,

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & 0 < r \leq 2R \\ 0 & 2R < r \end{cases}$$

$$I(q) = KNv_0^{-2} \Phi^2(2qR) \frac{1}{1 + 8nv_0 \Phi^2(2qR)} \quad (\text{Fournet's Equation})$$

3. Ornstein-Zernike function

$$\begin{aligned} h(r_{12}) &= g(r_{12}) - 1 \\ h(r_{12}) &= c(r_{12}) + n f(c(r_{12})) h(r_{12}) dr_3 \end{aligned}$$

$c(r_{12})$ is the direct correlation function.
 $h(r_{12})$ is the total correlation function.

$$S(q) = \frac{1}{1 - n c(q)}$$

$C(q)$ and $S(q)$ are the Fourier transform of the direct and total correlation function.

4. Percus-Yevick equation

Percus-Yevick approximation
for direct correlation function.

$$c(r) = \left[e^{-\alpha(r)/\lambda^2} - 1 \right] \delta(r) S(q)$$

Wertheim-Thiele treatment for classical hard sphere fluids.

$$c(r) = \frac{1}{(r/\lambda)^3} \quad \text{for } r < 2R$$

a polynomial solution.

$$\alpha = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^3}$$

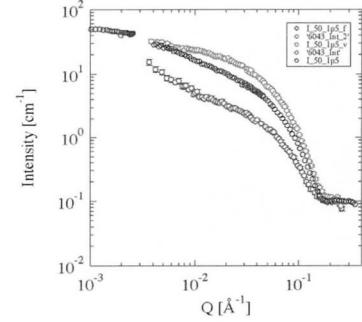
$$\beta = \frac{\alpha\eta(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4}$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{\eta(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

$$\begin{aligned} \text{where, } \quad \eta &= \frac{r}{2\lambda^2}, \quad \eta = \frac{4\pi R^2 \rho}{3} \\ C(qR, \eta) &= -4\pi \int_0^{2R} \left(\alpha + \beta s + \gamma s^2 \right) \frac{\sin(qs)}{(qs)} s^2 ds \\ S(qR, \eta) &= \frac{1}{1 + 24\pi G(A)/A} \\ A &= 2qR \\ G(A) &= \frac{\alpha}{A^2} (\sin A - A \cos A) \\ &+ \frac{\beta}{A^3} [2A \sin A + (2-A) \cos A - 2] \\ &+ \frac{\gamma}{A^5} [-A^4 \cos A + 4[(3A^2 - 6) \cos A + (A^3 - 6A) \sin A + 6]] \\ f_N(qR, \eta) &= \frac{I(q)}{J(q)} = \frac{S(qR, \eta)}{S(0, \eta)} = S(qR, \eta) \Phi^2(qR) \end{aligned}$$

$$S(0) = 1, \quad S(0) = 1 / \alpha$$

50mM_1 RheoSANS



ネットワーク状高分子ナノファイバーの創成と表面機能の探索

(独)物質・材料研究機構 (NIMS)
ナノ有機センター
佐光 貞樹



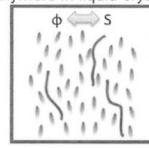
つくばソフトマター研究会2011@東京大学物性研究所 Mar. 7, 2010



ソフトマター複合系の物理

ソフトマター研究会2010(復習)

Polymers in liquid crystal media



Molecular manipulator



"液晶場" = "やわらか"なナノスケールの秩序構造

2010, 9, 816–820.

Molecular manipulator driven by spatial variation of liquid-crystalline order

Sadaki Samitsu*, Yoichi Takanishi and Jun Yamamoto*

(Highlighted in *Nature Materials Asia*)

Current work in NIMS (2009.4-)

Materials point of view for practical applications inspired by fundamental science
→ **polymer solutions** in soft matter physics

多孔化技術と応用展開



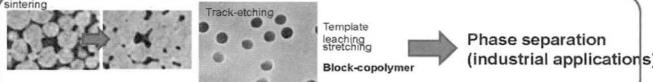
サイズ ミクロポア(<2nm)、メソポア(2–50nm)、マクロポア(通常孔)、独立孔

機能・特性 分離機能、吸着・吸収機能、吸水機能、触媒機能、固定・担持機能、軽量性、膨潤性、断熱性、緩衝性、絶縁性、吸音性

形状 粒状体、膜、フィルム、シート、中空繊維、ハニカム構造体、発泡体

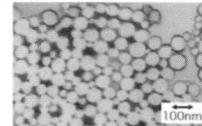
用途 イオン交換樹脂、分離膜(UF, NF, RO)、電池用セパレータ、人工透析膜、導電・圧電材、低誘電率、光学材料

作製法



Fabrication methods of Polymer nanofibers

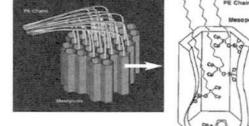
Melt spinning



http://www.toray.co.jp/technology/nano/nan_001.html

Sea-island structure

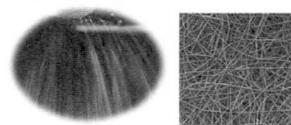
Template synthesis



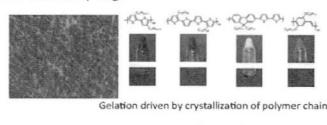
T. Aida et al. Science 285, 2113 (1999)

Polymer synthesis in a confined nano-space

Electrospinning



Self-assembly & gel



Gelation driven by crystallization of polymer chain

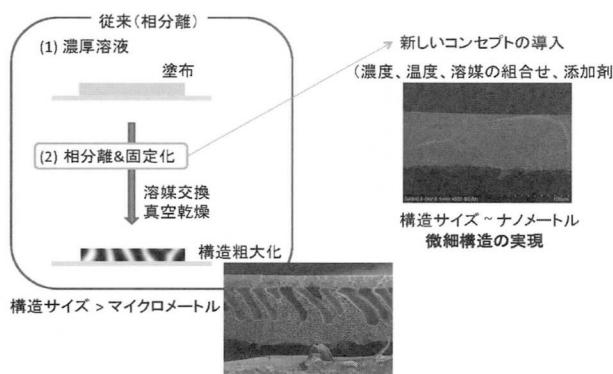
Crystalline polymer (PLLA, isotactic PS), peptide polymer (gelatin), conjugated polymer

ネットワーク状ナノファイバーの作製法開発

相分離による高分子の構造形成

分離膜の汎用製造プロセス

国際特許出願済



機能と応用展開の展望

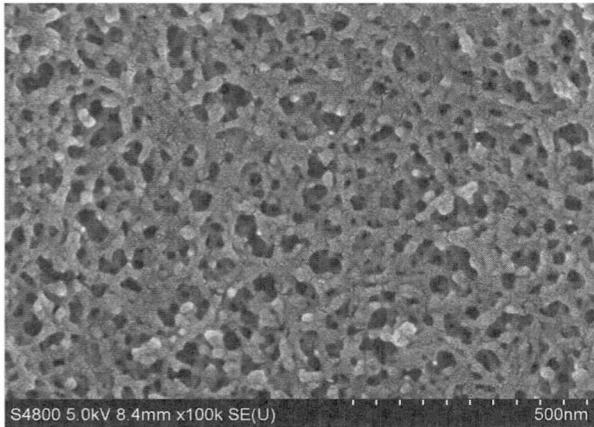
既存技術との組合せによる付加価値化

- 形態加工(シート、ファイバー、コンポジット)
- 表面処理(親水化、疎水化、フッ素化、スルホン化、アミノ化、カルボキシル化など)
- ブレンド系(高分子、コロイド)
- 表面グラフト処理
- 表面コーティング
- 他の高分子系への展開(水系、機能性高分子)
- ジルゲル系との組合せ
- ナノ粒子担持

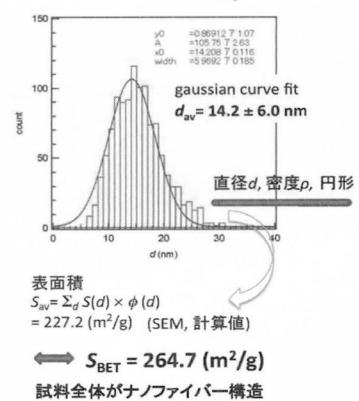
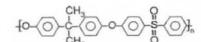
機能と応用展開

- ガス吸着
- 蒸気吸着
- 水系からの有機分子除去
- 水系からのイオン回収(金属、無機イオン)
- 吸湿性
- 生体高分子の分離回収
- 機能性高分子の多孔化による新材料創製

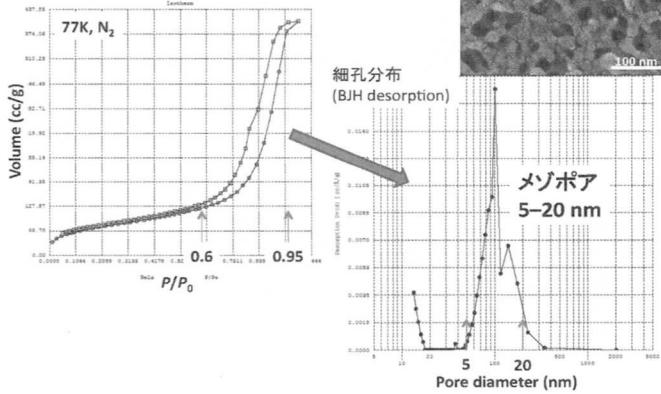
SEM image of PSf nanofiber network



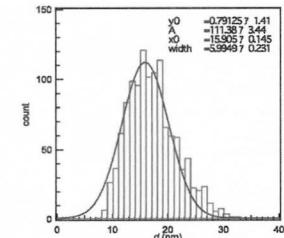
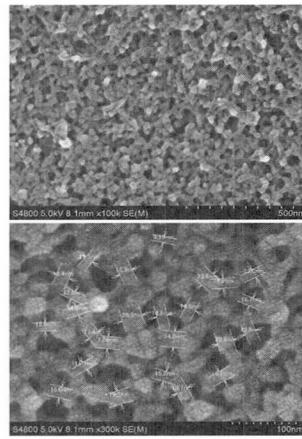
ネットワーク状ナノファイバー (PSf)



吸着等温線と細孔分布(PSf)



PES nanofiber network



Total count: 1223

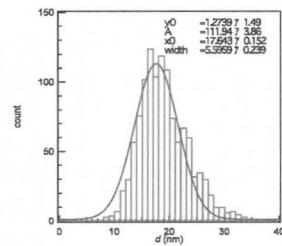
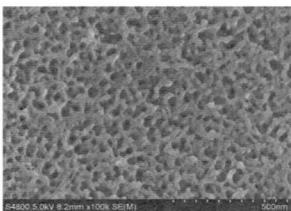
A gaussian curve fits the histogram.

$$d_{av} = 15.9 \pm 6.0 \text{ nm}$$

S_{av} (Number-averaged specific surface area)
 $= \sum_d S(d) \times \phi(d)$
 $= 181.2 \text{ m}^2/\text{g}$

$$\Leftrightarrow S_{\text{BET}} = 237.0 \text{ (m}^2/\text{g)}$$

PS nanofiber network



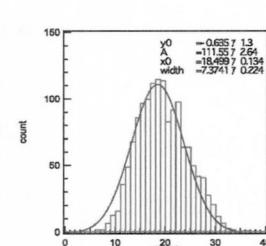
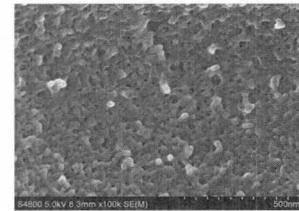
Total count: 1174

A gaussian curve fit

$$S_{av} \text{ (Number-averaged specific surface area)} \\ = \sum_d S(d) \times \phi(d) \\ = 155.1 \text{ } \mu\text{m}^2/\text{m}^3$$

$$S_{\text{---}} = 203.45 \text{ (m}^2/\text{g)}$$

PC nanofiber network



Total count: 1426

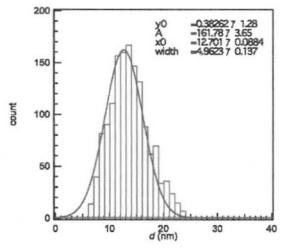
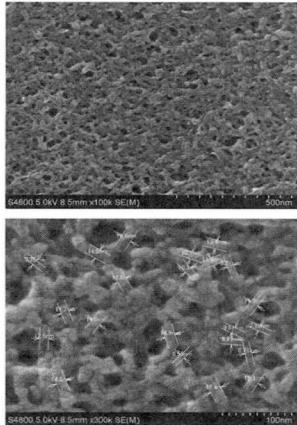
A gaussian curve fit

$$d_{av} = 18.4 \pm 7.4 \text{ nm}$$

$$S_{av} \text{ (Number-averaged specific surface area)} \\ = \sum_d S(d) \times \phi(d) \\ = 187.8 \text{ (m}^2/\text{g)}$$

$$\longleftrightarrow \quad \varsigma_{\text{---}} = 259.58 \text{ (m}^2/\text{g)}$$

PAN nanofiber network



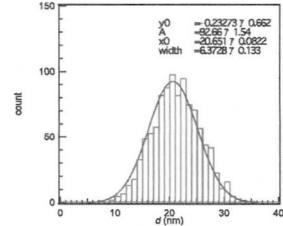
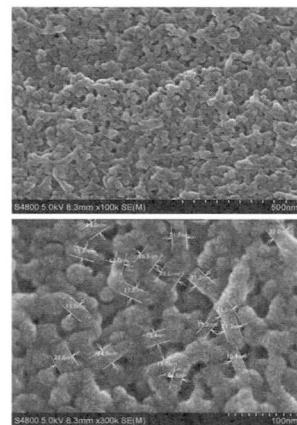
Total count: 1442
A gaussian curve fits the histogram.
 $d_{av} = 12.7 \pm 5.0 \text{ nm}$

$$S_{av} (\text{Number-averaged specific surface area}) = \sum_d S(d) \times \phi(d)$$

$$= 272.1 \text{ (m}^2/\text{g)}$$

$$\Leftrightarrow S_{BET} = 210.51 \text{ (m}^2/\text{g)}$$

PVC nanofiber network



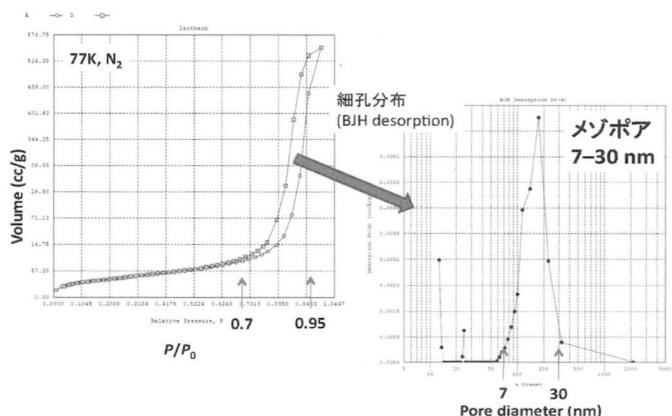
Total count: 1035
A gaussian curve fits the histogram.
 $d_{av} = 20.7 \pm 6.4 \text{ nm}$

$$S_{av} (\text{Number-averaged specific surface area}) = \sum_d S(d) \times \phi(d)$$

$$= 122.0 \text{ (m}^2/\text{g)}$$

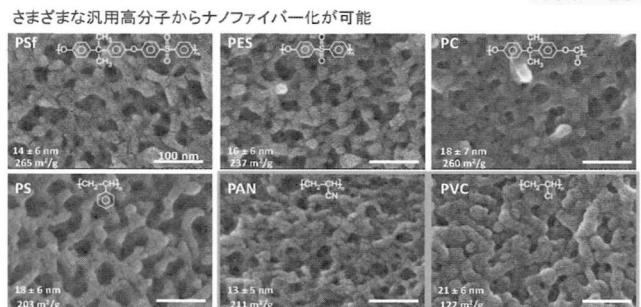
$$\Leftrightarrow S_{BET} = 121.56 \text{ (m}^2/\text{g)}$$

吸着等温線と細孔分布(PVC)



汎用高分子ネットワーク状ナノファイバーの開発

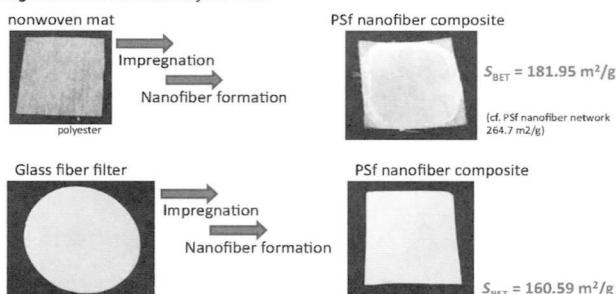
国際特許出願済



Fabrication of macroscopic geometries

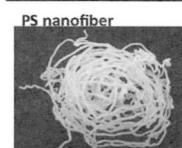
Fabrication process combined with well-established techniques (impregnation, fiber-spinning)
Successful fabrication of composite, fiber etc.

Impregnation into commercial fiber mats



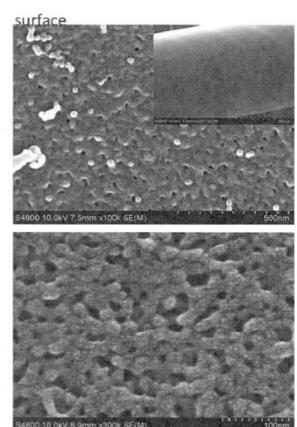
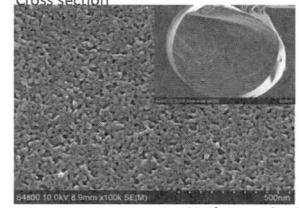
Highly improved mechanical properties of the composite membranes

Nanofibrous structure in Macrofiber

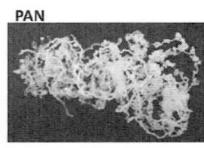
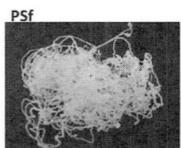


Diameter ca. 0.5–1mm
 $S_{BET} = 224.61 \text{ m}^2/\text{g}$
(cf. PS nanofiber network 203.5 m²/g)

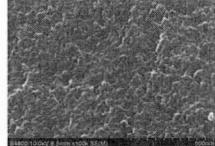
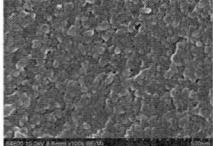
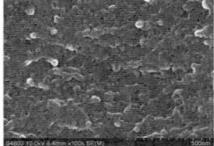
Cross section



Nanofibrous structure in Macrofiber



Cross section



$S_{BET} = 291.35 \text{ m}^2/\text{g}$
($259.6 \text{ m}^2/\text{g}$)

$S_{BET} = 299.64 \text{ m}^2/\text{g}$
($264.7 \text{ m}^2/\text{g}$)

$S_{BET} = 211.03 \text{ m}^2/\text{g}$
($210.5 \text{ m}^2/\text{g}$)

表面特異性からパルク材料へのアプローチ

極細ナノファイバー化 (15 nm) → ナノ表面領域での高速化
表面分率が大幅増加(高表面積) 表面特異性をパルク材料で発現

吸着剤
無機(ゼオライト・活性炭)
細孔吸着

イオン交換樹脂
高分子
表面吸着

分離膜
高分子
細孔透過

ネットワーク状
高分子ナノファイバー
高分子

表面吸収/表面吸着

15 nm

機能と応用展開の展望

既存技術との組合せによる付加価値化

- 形態加工(シート、ファイバー、コンポジット)
- 表面処理(親水化、疎水化、フッ素化、スルホン化、アミノ化、カルボキシル化など)
- ブレンド系(高分子、コロイド)
- 表面グラフト処理
- 表面コーティング
- 他の高分子系への展開(水系、機能性高分子)
- ゾルゲル系との組合せ
- ナノ粒子担持

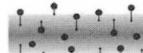
機能と応用展開

- ガス吸着
- 蒸気吸着
- 水系からの有機分子除去
- 水系からのイオン回収(金属、無機イオン)
- 吸湿性
- 生体高分子の分離回収
- 機能性高分子の多孔化による新材料創製

ナノファイバー系ガス吸収剤の特色

コンセプト 固体でありながら、液体のようなガス吸収特性を持つ材料

	多孔質系	ナノファイバー
材質	無機(ゼオライト・カーボン)	高分子
原理	細孔(表面)への吸着	材料内部への吸収
容量	表面積	溶解量
選択性	細孔サイズ・形状	高分子との親和性
力学特性	硬くて脆い	柔らかくて粘り強い
モジュール化	難	易



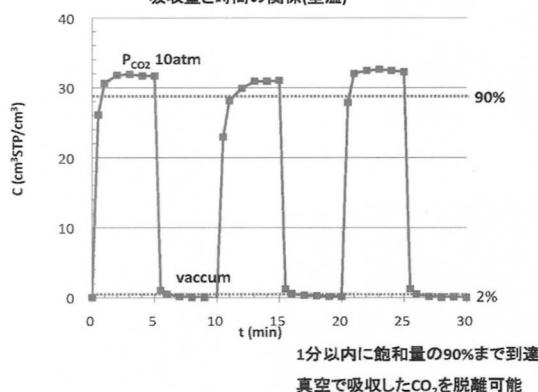
高分子の極細ナノファイバー化に成功
(約 15 nm)

→ 表面分率が大幅に増加
表面吸収を活用して高速化

凝縮性ガス(水蒸気等)の共存下でのガス分離などへ応用??

CO₂吸収曲線(動的)

吸収量と時間の関係(室温)

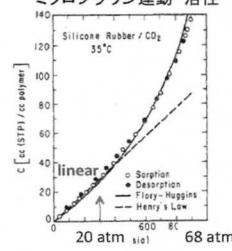


高分子材料のガス吸収挙動(CO₂)

J. Koros et al. Macromolecules 1986, 19, 2285-2291

ゴム状態

ミクロブラウン運動 活性



液体的

$$C = k_D \times p$$

$$\text{Henry law}$$

$$C' = C'_{H'} + b(p - bp)$$

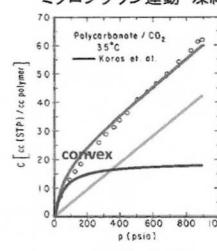
$$k_D = 1.385$$

$$C'_{H'} = 18.805$$

$$b = 0.262$$

ガラス状態

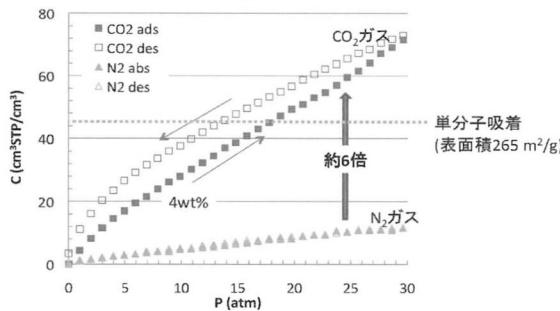
ミクロブラウン運動 凍結



ミクロポイド(空孔)

ネットワーク状ナノファイバー (PSf)

CO₂吸収曲線の圧力依存性(静的)



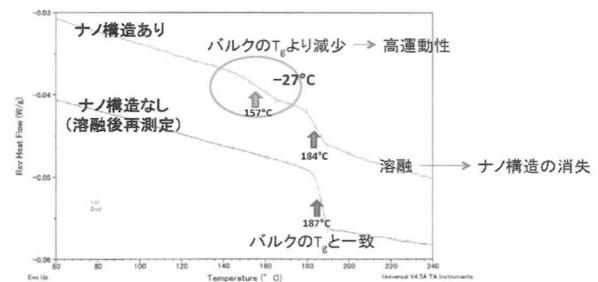
Rubber-like gas absorption behavior (Henry's law)

$$k_D = 2.1$$

ネットワーク状ナノファイバーにおける高分子鎖の運動性

PSf nanofiber network
温度変調DSCで測定
(heating)

ナノ構造化(高表面)により低温側に新しいガラス転移点が出現



表面選択性のないバルクの測定手法(DSC)で検出
固体NMRの緩和時間測定でも高分子鎖の運動性が増大している結果あり

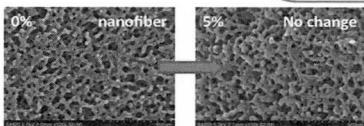
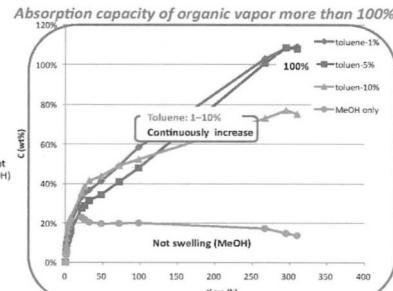
Absorption of organic vapor to polymer nanofiber network

PS nanofiber network exposed to toluene/MeOH vapor

Experimental setup

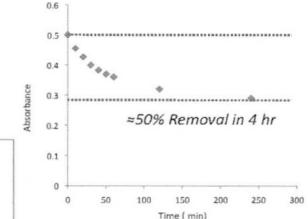
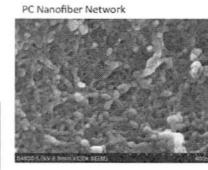
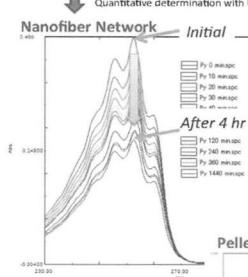


Sealed and held at r.t.
→ Measure sample weight



Trace level Organics Removal from water using Nanofiber Network

0.001% Aqueous Pyridine (50 ml)
PC Nanofiber Network (0.5g)



バクテリアの運動と媒質の力学： 粘弾性、摩擦、境界条件

和田 浩史

京都大学 基礎物理学研究所



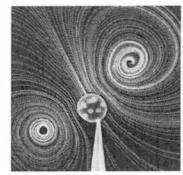
Helicobacter pylori

Microorganism locomotions and its hydrodynamics



G. I. Taylor
"It will be seen, therefore, that the forces due to viscosity, which may be legitimately neglected in comparison with inertia forces, in studying the motion of fish, may be thousands of times as great as the inertia forces in the case of the smallest swimming bodies."

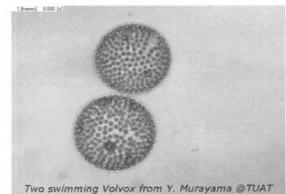
Proc. R. Soc. London A 9, 11307 (1951).



Streamline around *Volvox carteri*
from Ray Goldstein Lab @Cambridge



Rodobacter Sphaeroides
from Web page of H. C. Berg Lab @ Harvard



Two swimming *Volvox* from Y. Murayama @TUAT

2

Low-Reynolds number hydrodynamics

Fluid flow around swimming microbes is a viscous, slow flow

E. Coli

Navier-Stokes equation

$$\rho(\mathbf{v}_t + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f}$$

For *E. Coli* swimming in a water

$$\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}, \quad \eta = 10^{-3} \text{ Pa s}, \\ U \approx 10 \mu\text{m s}^{-1}, \quad L \approx 1 - 10 \mu\text{m}$$

Reynolds number

$$Re = \frac{\rho \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{v}}{\eta \nabla^2 \mathbf{v}} = \frac{\rho L U}{\eta} = 10^{-5} - 10^{-4} \approx 0$$

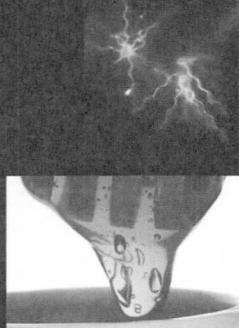
Fluid motion is governed by Stokes equation

$$0 = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f}$$

No time dependence: flow flow is geometric!!

E. Lauga and T. R. Powers, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 096601.

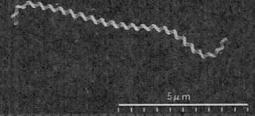
E. Coli



Physics and disease

"Does cell biology need physicists?"
C. W. Wolgemuth, Physics 4, 4 (2011)

Spirochete Leptospira



5 μm



Helicobacter pylori

Why do we, physicists, study bacterial motility?

Hopefully, those studies will contribute to cell biology and medicine, if not always.

Infectious bacterial motion in/on animal cells.

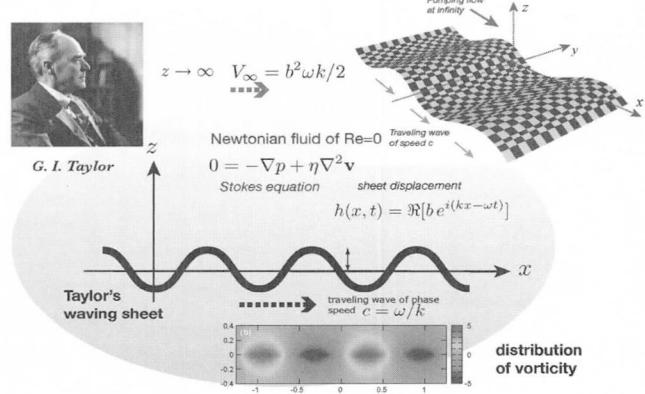
Bacteria encounter various complex environments including non-Newtonian viscoelastic fluids/solids.

Some basic things: Brief review

Taylor's swimming sheet,
Slender-body theory,
Drag-based swimming, ...

Back to historical study: Taylor's swimming sheet

Proc. R. Soc. London A 9, 11307 (1951).



Hydrodynamic interactions

どれかひとつの粒子に力を加えて動かすと、結果的には直接には力を加えていないまわりの粒子の運動も誘起することになる。

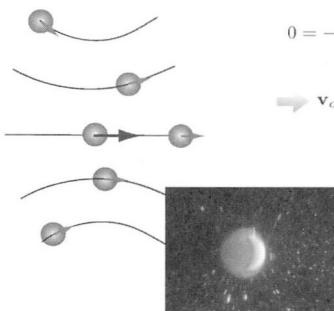


Image taken from
http://www.webs1.uidaho.edu/ralph_budwig/

Stokes eq.

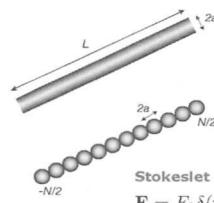
$$0 = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{F}_\alpha \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha(t))$$

$$\mathbf{v}_\alpha = \mathbf{v}(\mathbf{R}_\alpha) = \sum_{\beta=1}^N \mathbf{G}(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta) \cdot \mathbf{F}_\beta$$

Oseen tensor

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta r} \left(1 + \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} \right)$$

Slender-body theory: Shape-dependent friction/mobility tensor



Stokeslet

$$\mathbf{F} = F_0 \delta(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{z}}$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \frac{F_0}{8\pi\eta r} (\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{r}} \cos\theta)$$

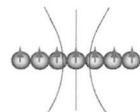
Hydrodynamic friction force

$$\mathbf{F}_{drag} = \zeta_\parallel (\hat{\mathbf{t}} \cdot \mathbf{V}) \hat{\mathbf{t}} + \zeta_\perp [\mathbf{V} - (\hat{\mathbf{t}} \cdot \mathbf{V}) \hat{\mathbf{t}}]$$

$$\zeta_\perp/\zeta_\parallel = 2 \quad \text{for } L/a = \infty$$



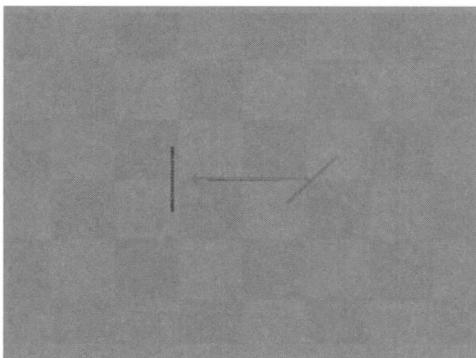
各部分のつくるStokesletは互いに他の部分に働く抵抗を実効的に減らす



各部分のつくるStokesletは他の部分にほとんど影響を与えない

Shape-dependent friction leads to net displacements

流体中では物体が外力の方向と垂直な方向に変位することもある。



Stokesian simulations
for stiff rods under
gravity
by C. Sender (2007).

Taylor's sheet as “drag-based swimming”

Prescribed sheet displacement:

$$\mathbf{r}(x) = (x + Ut, h(x, t))$$

$$h(x, t) = b \sin(kx - \omega t)$$

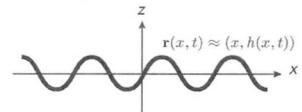
Tangent vector $\hat{\mathbf{t}}(x) \approx (1, \partial_x h)$

velocity vector $\mathbf{u}(x) \approx (U, \partial_t h)$

Force balance $0 = \mathbf{f}_{int} + \mathbf{f}_{drag}$

Slender-body theory:

$$\mathbf{f}_{drag} = \zeta_\parallel (\hat{\mathbf{t}} \cdot \mathbf{u}) \hat{\mathbf{t}} + \zeta_\perp [\mathbf{u} - (\mathbf{u} \cdot \hat{\mathbf{t}}) \hat{\mathbf{t}}]$$



Important lesson

Swimming speed (relative to that in Newtonian) is determined only on the friction anisotropy experienced by the swimmer

$$\frac{U}{\frac{1}{2} b^2 \omega k} = \frac{\zeta_\perp}{\zeta_\parallel} - 1$$

“There is no external force acting on this sheet along the swimming direction”

$$0 = \int_0^L \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{f}_{drag} dx \quad U = \left(\frac{\zeta_\perp}{\zeta_\parallel} - 1 \right) \frac{b^2 \omega k}{2}$$

$$U \rightarrow \frac{b^2 \omega k}{2} \quad \text{for } \zeta_\perp/\zeta_\parallel \rightarrow 2 \quad \text{Taylor's classical result is recovered in the slender-body limit}$$

Swimming in complex fluids

- Friction, viscoelasticity, and boundary conditions

with

Henry. C. Fu, Mechanical Engineering, University of Nevada, USA

Thomas R. Powers School of Engineering, Brown University, USA

H. Wada, H. C. Fu and T. R. Powers, in preparation (2011).

現在論文を作成中のため、以下の内容を省略させていただきます。

申しわけありません。

重なり合う粒子系のガラス転移

Phys. Rev. Lett. **106**, 015701 (2011)

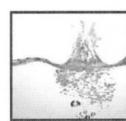
池田昌司

筑波大物理・宮崎グループ



つくばソフトマター研究会2011
(3/7, 2011)

液体、結晶、ガラス



液体



結晶



ガラス

ミクロ構造



ランダム



規則的



ランダム

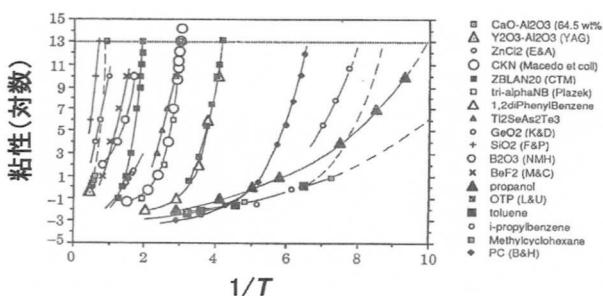
流動性

流れる

流れない

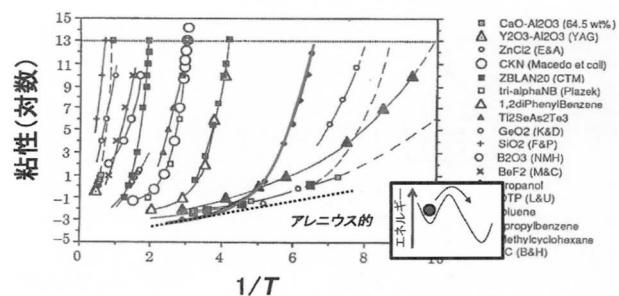
流れない

ガラス転移



何を理解したいのか

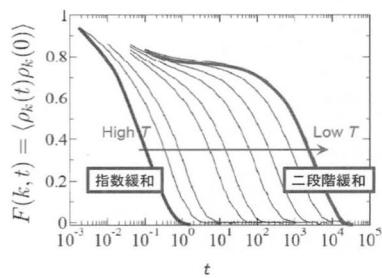
マクロな粘性の劇的な増大



何を理解したいのか

ミクロな動力学の、劇的なスローアンダウ

分子間程度の距離スケールの、密度-密度 時間相関関数



ガラス転移シナリオ

◆ 静的構造には大きな変化がないにも拘わらず、動力学が劇的に遅くなる。何故か？

◆ Adam-Gibbs理論

J. Adam, J.H. Gibbs (1965)

◆ ランダム一次相転移理論

T.R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, P. G. Wolynes (1989)

◆ モード結合理論

K. Kawasaki (1966), W. Gotze (1985)

◆ エネルギー地形描像

M. Goldstein (1969), F.H. Stillinger, T.A. Weber (1982)

◆ 動的拘束模型

G.H. Fredrickson, H.C. Andersen (1984)

◆ 中距離結晶秩序

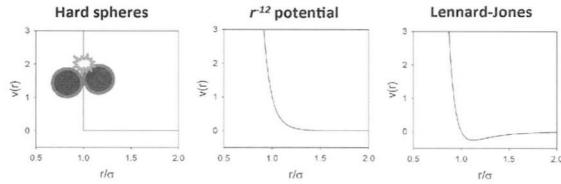
H. Tanaka group (2006)

◆ その他たくさん.....

際立って異なるシナリオが多数
シナリオの当否どころか、相互関係すらも分からぬ

標準的なモデル系

- ◆ 理論/シミュレーションによって、よく調べられている液体モデル



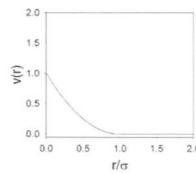
◆ 液体や堅いコロイドのモデル

◆ ガラス転移での振る舞いは、似たり寄ったり。様々なシナリオの検証は、これらのモデルを用いて行われてきたが、まだ、ガラス転移の理解には遠い。

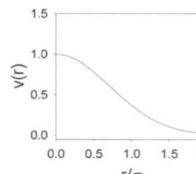
斬新なモデルで、新しい知見を！

「柔らかい」ポテンシャル

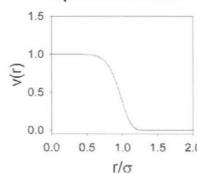
Hertzian spheres



Gaussian core model



Generalized exponential model

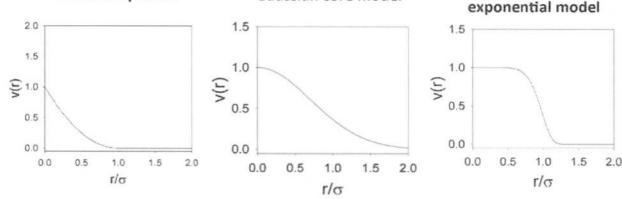


◆ 星型ポリマー、デンドリマー、マイクロゲル等のモデル

◆ そのガラス転移の研究は、実験・シミュレーション・理論ともに萌芽的段階。最近、注目すべき結果がちらほら。(Mattson et al. *Nature* 2010, Mayer et al. *Nature Mat.* 2008, etc)

「柔らかい」ポテンシャル

Hertzian spheres Gaussian core model Generalized exponential model



◆ これらの系では、低密度と高密度では、ガラス転移の振る舞いが大きく異なるのではないか？

低密度



高密度

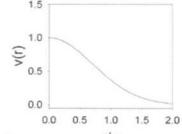


ガウスコア系(GCM)

- ◆ ガウス型の相互作用を持つ粒子系

$$v(r) = \epsilon \exp(-(r/\sigma)^2)$$

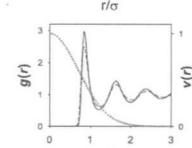
F.H. Stillinger *Phys. Rev. E* (1976).



◆ 高密度のガウスコア液体では、多数の粒子が互いに重なり始める。

= 一つの粒子が、大多数の粒子と相互作用する。

= 一つの粒子の動力学は、多数の粒子の動力学に「直接」影響される。

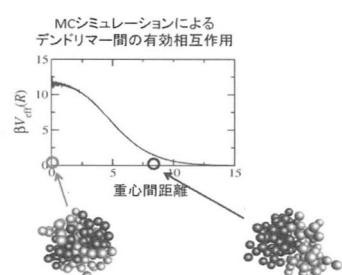
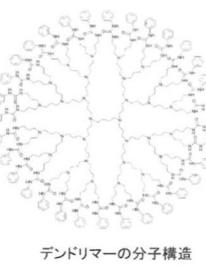


本研究

重なり合う粒子系のガラス転移とは？

現実にあるガウスコア系

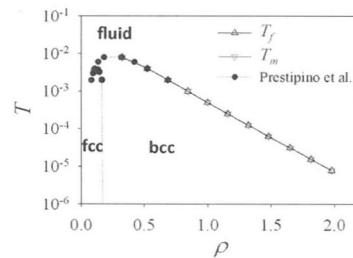
- ◆ デンドリマー(樹状高分子)の有効相互作用は、ほぼガウス関数で記述できる。



ガウスコア系の静的相図

- ◆ MC法による自由エネルギー計算を経て、固液相境界を決定

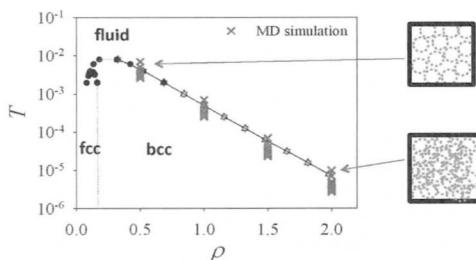
◆ 液体:熱力学的積分 + Widom法。結晶:熱力学的積分 + Frenkel-Ladd法



◆ 超高密度領域の相図を決定

MDシミュレーション

- ◆ MD計算で、過冷却状態の動力学を調べる



- ◆ Nose熱浴を用いたNVTシミュレーション ($N = 3456$)
- ◆ 各熱力学条件で、5本の独立なシミュレーションを行う

結晶核生成

- ◆ 平衡化時間(τ_{eq}) v.s. 核生成時間(τ_{nuc})

◆ もし、 $\tau_{eq} \ll \tau_{nuc}$ であれば、核生成に邪魔されることなく、過冷却状態のシミュレーションを遂行できる

- ◆ 平衡化:アルファ緩和時間でモニターできる

◆ 平衡化 = 物理量が観測時間に依存しなくなる(エージングがなくなる)

◆ 中間散乱関数が落ちるタイムスケールは、 $\tau_{eq} \sim 20\tau_\alpha$ 程度だった

- ◆ 核生成:ボンド秩序関数 Q_6 の時間発展でモニターできる

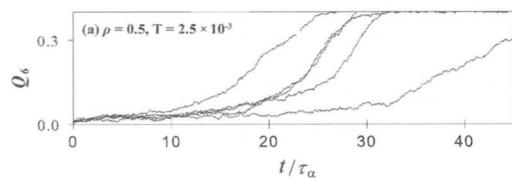
$$Q_6 = \sqrt{\frac{4\pi}{13} \sum_{m=-6}^6 \left| \frac{1}{n_b} \sum_{i=1}^{n_b} Y_{6m}(i) \right|^2}$$

◆ bcc crystal: $Q_6 \sim 0.5$ amorphous: $Q_6 \sim 0.0$

結晶核生成

- ◆ Q_6 の実時間発展: $\rho = 0.5$ (一番低密度のケース)

◆ 時間をアルファ緩和時間でスケール

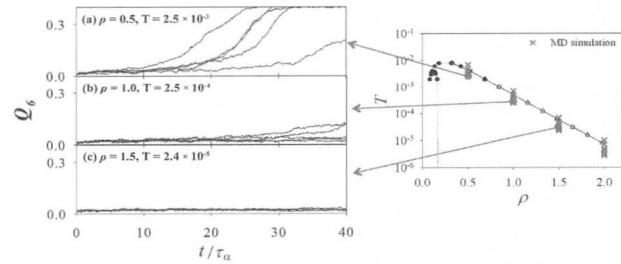


◆ 全トラジェクトリーとも、 $20\tau_\alpha$ 程度で結晶化

結晶核生成

- ◆ Q_6 の実時間発展: 密度依存性

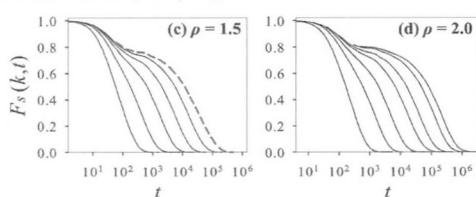
- ◆ 同じ過冷却度 (T/T_m) で、密度依存性を調べる



高密度では、結晶核生成が劇的に遅くなる

中間散乱関数

- ◆ 中間散乱関数(self-part)



◆ 高密度GCMでは、単成分系でさえも、核生成に邪魔されることなく、過冷却状態のシミュレーションを遂行できる

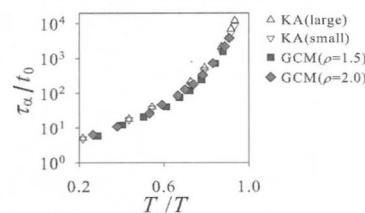
◆ 二段階緩和、引き延ばされた指數緩和といった、標準的な過冷却液体の緩和挙動が見られる

Angelプロット

- ◆ アルファ緩和時間の Angelプロット

◆ 標準的なKob-Andersen (KA)モデルの結果と比較

◆ 比較のために、緩和時間は、短時間緩和時間でスケール



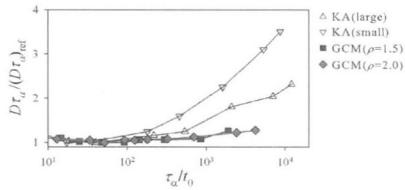
◆ KAモデルと同様に、高密度GCMはフラジャイルなガラス形成モデル

高密度ガウスコア系の特徴

◆ Stokes-Einstein則の破れ

$$D\tau_\alpha \neq \text{const.}$$

◆ 動的不均一性の現れの一つ



◆ SE則の破れは、明らかに抑えられる

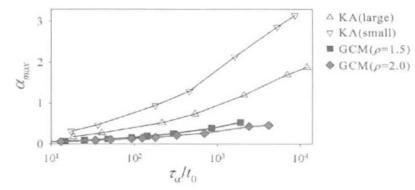
◆ 高密度GCMでは、動的不均一性が弱まっていることを示唆

高密度ガウスコア系の特徴

◆ 非ガウスパラメータの増大

$$\alpha(t) = 3\langle \Delta R^4(t) \rangle / 5\langle \Delta R^2(t) \rangle^2 - 1$$

◆ 動的不均一性の現れの一つ



◆ 非ガウスパラメータの増大も、明らかに抑えられる。この傾向は密度が高くなるほど、顕著になる。

V.s. MCT

◆ モード結合理論(MCT):

◆ MCTはガラス転移の「平均場理論」と考えられている

◆ 中間散乱関数を記述する非線形微積分方程式

$$\tau_q \frac{d\phi_q(t)}{dt} + \phi_q(t) + \int_0^t du \frac{d\phi_q(u)}{du} \times \left[\sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} V_{q, \vec{k}_1, \vec{k}_2} \phi_{\vec{k}_1}(t-u) \phi_{\vec{k}_2}(t-u) \right] = 0$$

◆ 唯一のインプットは、静的構造因子 $S(k)$

◆ MCTが記述できる事

◆ 二段階緩和、引き延ばされた指数緩和

◆ MCTが記述できない事

◆ Stokes-Einstein則の破れ

◆ 非ガウスパラメータの増大

◆ 高密度GCMでは、まさにこれらの性質が抑えられた!!

V.s. MCT

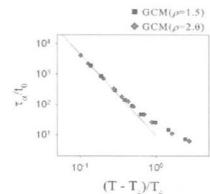
◆ MCTの予測

$$\tau_\alpha \propto (T - T_c)^{-\gamma}$$

◆ シミュレーションの解析

◆ フィッティングにより、

MCT転移温度 $T_c^{(sim)}$	MCT指數 $\gamma^{(sim)}$
-----------------------	------------------------



◆ MCT方程式の解

◆ 純理論的に、

MCT転移温度 $T_c^{(theory)}$	MCT指數 $\gamma^{(theory)}$
--------------------------	---------------------------

◆ 唯一のインプット $S(k)$ には、MDシミュレーションの結果を用いる

V.s. MCT

	KA モデル	GCM ($\rho = 1.5$)	GCM ($\rho = 2.0$)
MCT指數			
$\gamma^{(sim)}$	~ 2.4	~ 2.7	~ 2.7
$\gamma^{(theory)}$	~ 2.4	~ 2.7	~ 2.7
MCT転移温度			
$T_c^{(sim)}$	0.435	0.202×10^{-5}	0.266×10^{-6}
$T_c^{(theory)}$	0.922	0.266×10^{-5}	0.317×10^{-6}
Deviation			
	112 %	33 %	20 %

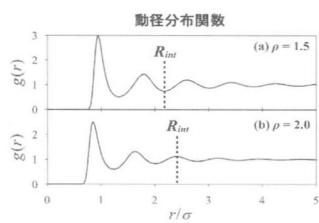
◆ これまでのいかなるモデル系よりも、シミュレーションと理論が一致

高密度では、動力学がMCT的になる

メカニズムの考察

◆ MCT的な動力学

◆ 高密度GCMでは、たくさんの粒子が互いに重なり合っている。これは、一つの粒子の運動に多数の粒子が関わっていることを意味している。動径分布関数をみても、その傾向が認められる。この性質が、平均場的=MCT的な動力学を生み出している、と考えられる。

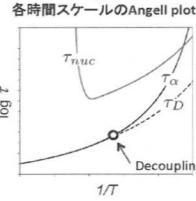


メカニズムの考察

◆ 遅い結晶化

◆ 古典核生成理論では、核生成の時間スケールは、並進拡散運動の時間スケールに比例す ($\tau_{nuc} \propto \tau_D$)。さて、SE則が破れる場合は、構造緩和と並進拡散がデカップル (τ_D / τ_α はどんどん小さくなる)。

τ_{nuc} / τ_α もやはりどんどん小さくなる。これは核生成が早くなる事を意味する。(H. Tanaka, PRE, 2003)

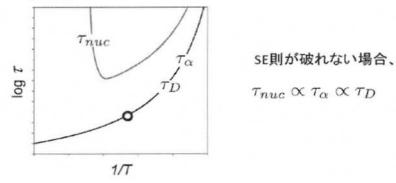


メカニズムの考察

◆ 遅い結晶化

◆ このストーリーに従うと、SE則が破れない場合は、構造緩和と並進拡散がデカップルせ τ_D / τ_α は一定値をとり続ける。従って、核生成が早くならない。このメカニズムで、高密度GCMの核生成が遅くなっていると考えることができる。

各時間スケールのAngell plot



まとめと展望

◆ 高密度GCMでは、二つの特徴的な動力学が見られた

◆ MCT的な動力学

◆ 高密度 GCM は、明らかに MCT 的な動力学がみられるはじめての 3 次元液体モデルである。

◆ 多数の粒子が重なることから、動力学が平均場的になったと考えられる。これを、精密に理論化することができるだろうか？これができれば、MCTの位置付けにまつわる謎を解く、重大な一步になる。

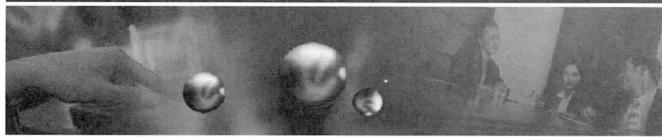
◆ このモデルを、他のシナリオで解析することも興味深い。例えば、ポテンシャルエネルギー地形(PEL)の観点から高密度GCMを解析すれば、どのようなPELの特徴がMCT的な動力学を引き起こすのかを、如実に知ることができる。高密度GCMは、MCTと他のシナリオの関係を深く理解するチャンスを与えている。

◆ 遅い結晶化

◆ 古典核生成理論による解析を突き詰めれば、よりメカニズムを明確にできる(か?)

イオン液体を一成分とする刺激応答性高分子に関する研究

—Study on stimuli-responsive polymers in ionic liquids as one component—



横浜国立大学大学院 渡邊・獨古研究室

上木岳士

平成23年3月7日

於・東京大学物性研究所6階大講義室

Contents

1. イオン液体とは？

2. イオン液体を溶媒に用いた刺激応答性高分子

3. イオン液体を溶媒に用いた化学ゲル

4. イオン液体を溶媒に用いた物理ゲル

5.まとめ

Contents

1. イオン液体とは？

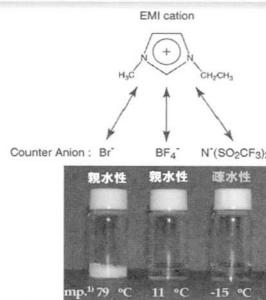
2. イオン液体を溶媒に用いた刺激応答性高分子

3. イオン液体を溶媒に用いた化学ゲル

4. イオン液体を溶媒に用いた物理ゲル

5.まとめ

イオン液体の特徴・利用



- 不燃性 不揮発性
 - 熱的安定性 化学的安定性
 - 高イオン導電性
 - 構造デザイン性(親・疎水性)
- ↓
- イオン液体の特徴を活かした新しい材料、新しいプロセス
 - 高分子固体電解質 アクチュエータ
 - キャビンタ 分離膜 難溶性物質の溶剤 反応溶媒
 - etc.

Fig. イミダゾリウムカチオニン構造を有する塩の室温における概観。カウンターアニオンの構造によって塩の融点が室温以下まで下がる場合もある。

1) H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 19563

イオン液体研究機運の高まり

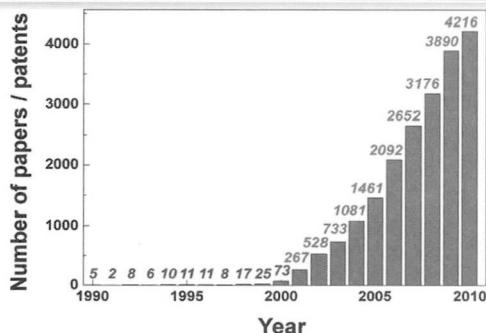


Fig. Sci Finderにてキーワード “Ionic liquid(s)”で年代別に検索した公表論文と特許

イオン液体研究機運の高まり

J. S. Wilkes, J. A. Levinsky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, "Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis", *Inorg. Chem.*, 1992, *21*, 1263.
times cited: 771 *Inorg. Chem.*誌・歴代被引用回数第三位

J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, J., "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids.", *Chem. Commun.*, 1992, 965.
times cited: 721 *Chem. Commun.*誌・歴代被引用回数第三位

P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, "Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts", *Inorg. Chem.*, 1996, *35*, 1168.
times cited: 2183 *Inorg. Chem.*誌・歴代被引用回数第一位

T. Welton "Room-temperature ionic liquids. Solvent for synthesis and catalysis", *Chem. Rev.*, 1999, *99*, 2071.
times cited: 5225 *Chem. Rev.*誌・歴代被引用回数第一位

イオン液体($[C_2mim][NTf_2]$)の熱的安定性

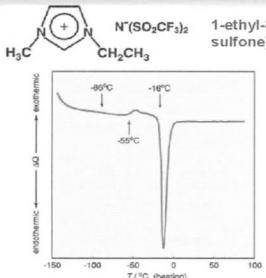


Fig. DSC thermogram of $[C_2mim][NTf_2]$ at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

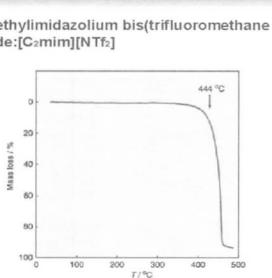


Fig. TG curve of $[C_2mim][NTf_2]$ at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

燃えない、揮発しないイオン液体は幅広い温度領域で安定な液体として存在する

イオン液体を溶媒に用いた高分子溶液の相変化

Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm): UCST in IL

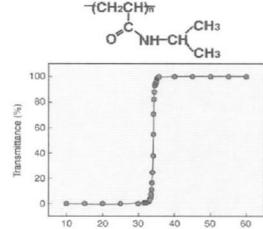


Fig. Temperature dependence of transmittance at 500 nm for 3 wt\% poly(benzyl methacrylate) $[C_2mim][NTf_2]$ solution (left) and 1 wt\% poly(*N*-isopropylacrylamide) $[C_2mim][NTf_2]$ solution (right).

Poly(benzyl methacrylate) (PBnMA): LCST in IL

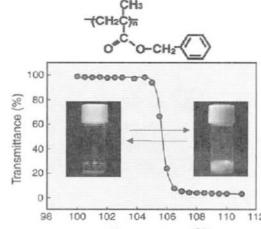


Fig. Temperature dependence of transmittance at 500 nm for 3 wt\% poly(benzyl methacrylate) $[C_2mim][NTf_2]$ solution (left) and 1 wt\% poly(*N*-isopropylacrylamide) $[C_2mim][NTf_2]$ solution (right).

- 1) T. Ueki, M. Watanabe, *Chem. Lett.*, 2006, 35, 964
- 2) T. Ueki, M. Watanabe, *Langmuir*, 2007, 23, 988
- 3) T. Ueki, T. Karino, Y. Kobayashi, M. Shibayama, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 4750.
- 4) T. Ueki, M. Watanabe, *Macromolecules*, 2008, 41, 3739.

イオン液体中におけるPoly(benzyl methacrylate) (PBnMA)リニアポリマーの相変化

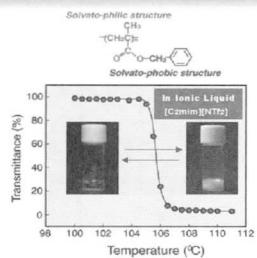
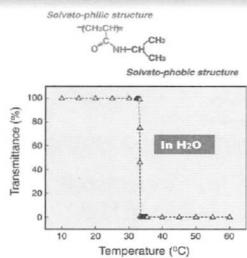
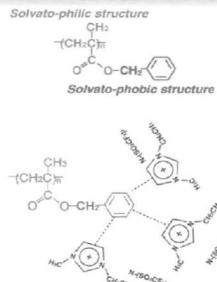
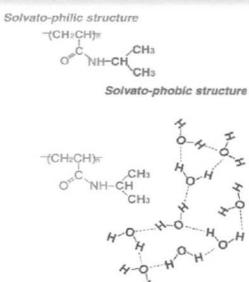


Fig. Temperature dependence of transmittance at 500 nm for 3 wt\% poly(benzyl methacrylate) $[C_2mim][NTf_2]$ solution (left) and 1 wt\% poly(*N*-isopropylacrylamide) aqueous solution (right).

1) T. Ueki, M. Watanabe, *Langmuir*, 2007, 23, 988-990

同一モノマー単位内に親溶媒性のメタクリル酸エチル構造と、疎溶媒性の芳香族構造が共存する構造は水中でLCST型相分離を示すポリマーとして有名なPoly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm)を連想させる

混合のエントロピー変化をマイナスにする因子



構造形成性物質（構造形成性構造）導入による秩序構造形成
→→→混合エントロピーの低減に寄与？

イオン液体中における芳香族化合物の特殊構造¹⁾⁻³⁾

Table I Ratio of ionic liquid to organic in the lower, IL-rich phase of the liquid clathrate biphase systems 1)

	Benzene	Toluene	α	β	γ
$[C_2mim][PF_6]$	1:2.0 ^a	n.s.	n.s.		
$[C_2mim][Tf_2]$	n.s.	n.s.			
$[C_2mim][NTf_2]$	1:3.0	1:1.7			
$[C_2mim][PF_6]$	1:2.1	1:0.8	1:0.9	1:0.3	1:0.3
$[C_2mim][Tf_2]$	1:3.5	1:2.3	1:1.9	1:1.3	1:1.4
$[C_2mim][Cl]$	1:1.2	1:0.2	1:0.1	1:0.2	1:0.2
$[C_2mim][Cl]$	n.s.				
$[C_2mim][Cl]$	1:3.5	1:1.6	1:1.1	1:0.9	1:0.9

^aDenotes observation of biphasic at elevated temperatures, above organic softening point.^bCrystallized at 2:1 inclusion compound.^cCrystallized as pure salt.^dCrystallized as pure salt.^eCrystallized as pure $[C_2mim](Cl)$ in the monocyclic polyphosphazene.^f

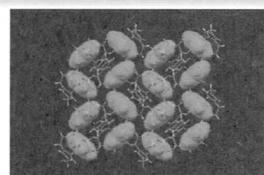


Fig. 2 Snapshot of the structure of generic $[NTf_2]\cdot C_6H_6$ along the α axis of the hexagonal ($P6_3/m$) crystal, showing the formation of subclathrate structures of benzene (depicted in green) around the ionic liquid ion. 3)

- 1) "Liquid clathrate formation in ionic liquid-aromatic mixtures"^a R. D. Rogers, et al., *Chem. Comm.*, 2003, 476.
- 2) "Structure of Ionic Liquid-Benzene Mixtures"^b C. Hardacre, et al., *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 1593.
- 3) "Condensed phase behavior of ionic liquid-benzene mixtures: congruent melting of EMITFSI \cdot C₆H₆ inclusion crystal"^c L. P. N. Rebelo, et al., *Chem. Comm.*, 2006, 2445.

種々の芳香族化合物がイオン液体と包接構造を形成する

→→→PBnMA側鎖近傍に溶媒の $[C_2mim][NTf_2]$ が包接体のような特殊構造を形成し、混合エントロピーが低下する

イオン液体を溶媒に用いた高分子溶液の相変化

Poly(benzyl methacrylate) (PBnMA): LCST in IL

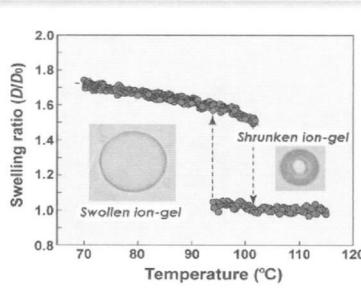
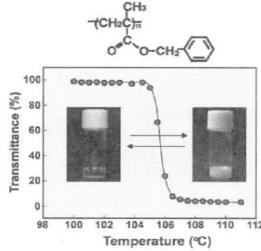


Fig. Temperature dependence of transmittance at 500 nm for 3 wt\% poly(benzyl methacrylate) $[C_2mim][NTf_2]$ solution (left) and 1 wt\% poly(*N*-isopropylacrylamide) $[C_2mim][NTf_2]$ solution (right).

- 1) T. Ueki, M. Watanabe, *Langmuir*, 2007, 23, 988
- 2) T. Ueki, T. Karino, Y. Kobayashi, M. Shibayama, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 4750.
- 3) T. Ueki, M. Watanabe, *Macromolecules*, 2008, 41, 3739.

Contents

1. イオン液体とは？
2. イオン液体を溶媒に用いた刺激応答性高分子
3. イオン液体を溶媒に用いた化学ゲル
4. イオン液体を溶媒に用いた物理ゲル
5. 結論

ゲルの定義と分類

定義：三次元網目構造を持つ高分子及びその膨潤体

分類方式	呼称	例・特徴など
構成高分子	天然高分子ゲル 合成高分子ゲル ハイブリッドゲル	タンパク質、多糖類、生体組織など 有機高分子など
架橋方式	化学ゲル 物理ゲル	共有結合による架橋点形成 分子間相互作用や物理的絡みあいによる架橋点形成
溶媒	ハイドロゲル リポゲル(オルガノゲル) エアロゲル、キセロゲル イオンゲル	水 油(有機溶媒) 空気 イオン液体

1978年 外部刺激に対してアクリルアミド系ゲルが可逆かつ不連続にその体積を変化させる現象(体積相転移)が発見
基礎・応用両面から活発な研究がなされてきた

メタクリレート系高分子の側鎖構造がLCST型相挙動に及ぼす影響

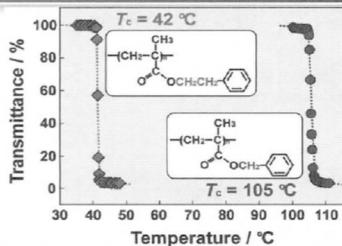
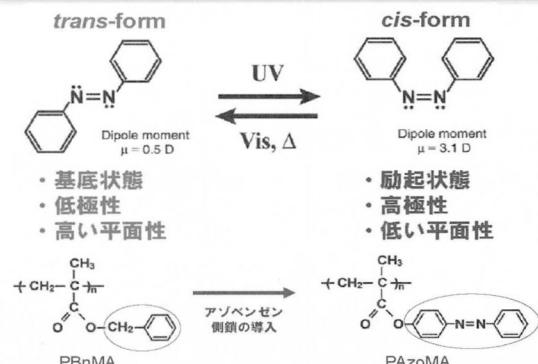


Fig. Temperature dependence of transmittance at 500 nm for poly(benzyl methacrylate) (red diamonds) and poly(2-phenylethyl methacrylate) (blue circles) in $[C_2\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ solution.

- 1) K. Kodama, H. Nanashima, T. Ueki, H. Kokubo, M. Watanabe, *Langmuir*, 2009, 25, 3820.
2) T. Ueki, A. A. Arai, K. Kodama, S. Kaino, N. Takada, T. Morita, K. Nishikawa, M. Watanabe, *Pure & Appl. Chem.*, 2009, 81, 1829.

側鎖のアルキレンスペーサーをメチレン一つ分伸長しただけで相転移温度が63°Cシフトする

アゾベンゼン構造を有する高分子のイオン液体中における刺激応答性



P(AzoMA_{4.1}-r-BnMA_{95.9})ランダム共重合体(線形高分子)のイオン液体中における透過率測定

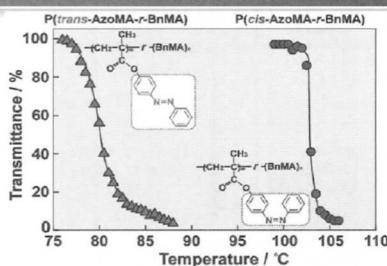


Fig. Temperature dependence of transmittance at 500 nm for 3 wt% of P(AzoMA_{4.1}-r-BnMA_{95.9}) in $[C_2\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ solution, with or without UV-irradiation.

- 1) T. Ueki, A. Yamaguchi, N. Ito, J. Sakamoto, K. Kodama, K. Ueno, H. Kokubo, M. Watanabe, *Langmuir*, 2009, 25, 8845.

BnMAを主成分とするアゾベンゼン含有ランダム共重合体はイオン液体中の相転移温度を大きく(最大で22°C)変化させた

P(AzoMA-r-BnMA)イオンゲルの温度応答性

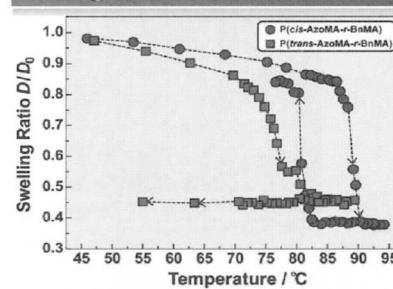
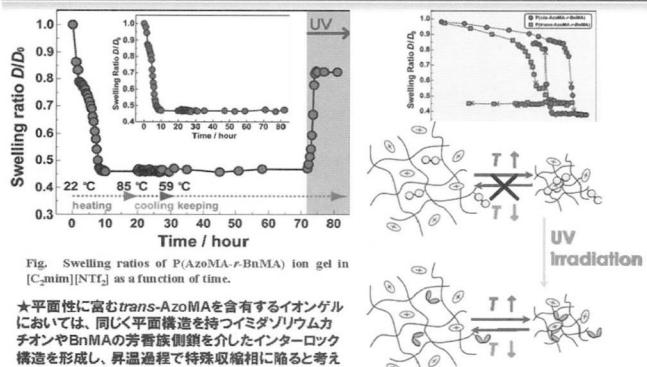


Fig. Swelling ratio measurements for P(AzoMA_{4.1}-r-BnMA_{95.9}) random copolymer gel with or without UV-light irradiation in $[C_2\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ (left). (cf: Upper figure shows swelling for PBnMA ion gel.)

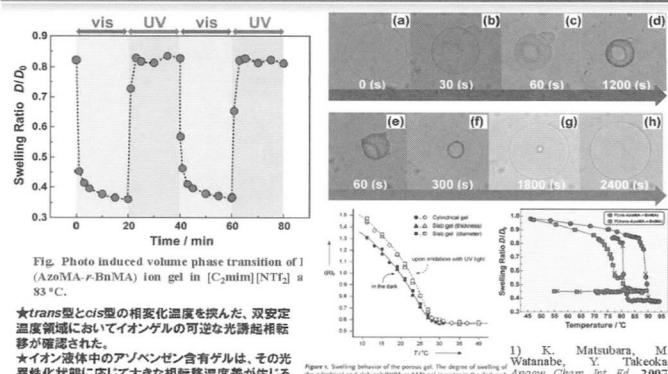
アゾベンゼン含有イオンゲルはイオン液体中でUV照射下では可逆に膨潤収縮するが暗中下(P(trans-AzoMA-r-BnMA))では低温で平衡膨潤状態に戻らなかった

>>> 特殊収縮状態は長期的に(少なくとも半年間)安定であることが確認された。しかし、UV光を照射すると直ちに膨潤を開始した

P(trans-AzoMA-*r*-BnMA)イオンゲルの特殊収縮現象



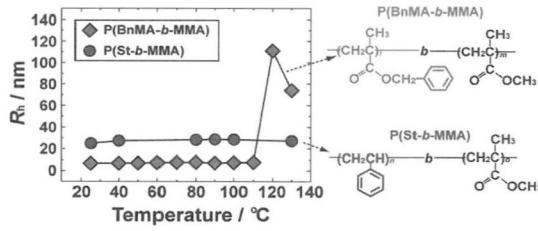
P(AzoMA-*r*-BnMA)イオンゲルの光誘起相転移



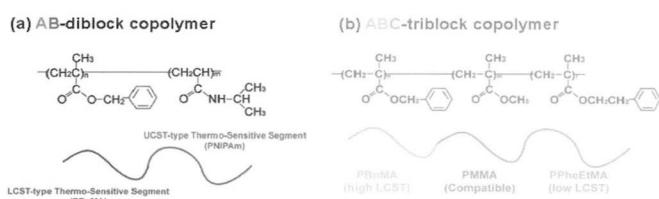
Contents

1. イオン液体とは？
2. イオン液体を溶媒に用いた物理応答性高分子
3. イオン液体を溶媒に用いた化学ゲル
4. イオン液体を溶媒に用いた物理ゲル
5. 終り

イオン液体中で単一の刺激に応答して自己組織化するジブロックコポリマー

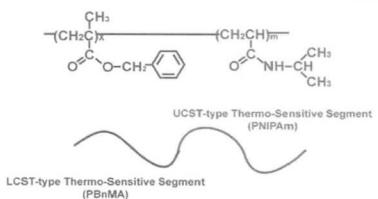


One Polymer, Two Sensitivity



イオン液体中の多重刺激応答性ブロックコポリマーの創製と評価

二重の温度刺激に応答してイオン液体中で自己組織化するジブロックコポリマー: PBnMA-*b*-PNIPAm



PBnMA(22)-*b*-P(NIPAm-*r*-AAm)の [C₂mim][NTf₂]溶液における温度応答性

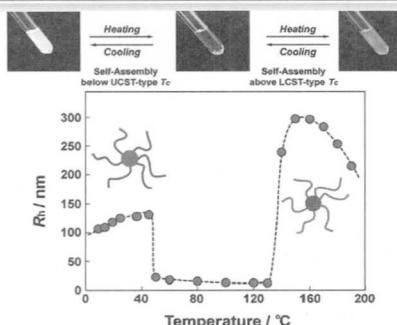
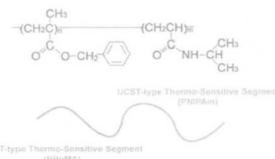


Fig. Cumulant および Double exp. により算出された高分子（凝集体）の流体力学的半径(R_h)の温度依存性

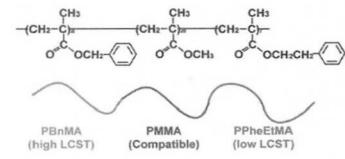
1) T. Ueki, M. Watanabe, T. P. Lodge, *Macromolecules*, 2009, 42, 1315.

One Polymer, Two Sensitivity

(a) AB-diblock copolymer



(b) ABC-triblock copolymer



イオン液体中の多重刺激応答性ブロックコポリマーの 創製と評価

メタクリレート系高分子の側鎖構造がLCST型相挙動に及ぼす影響

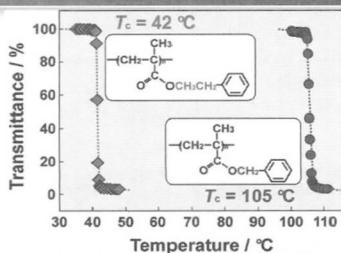
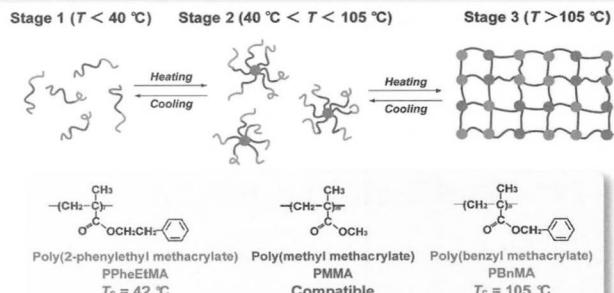


Fig. Temperature dependence of transmittance at 500 nm for poly(benzyl methacrylate) (red diamonds) and poly(2-phenylethyl methacrylate) (blue circles) in [C₂mim][NTf₂] solution.

- 1) K. Kodama, H. Nanashima, T. Ueki, H. Kokubo, M. Watanabe, *Langmuir*, 2009, 25, 3820.
2) T. Ueki, A. A. Arai, K. Kodama, S. Kaino, N. Takada, T. Morita, K. Nishikawa, M. Watanabe, *Pure & Appl. Chem.*, 2009, 81, 1829.

側鎖のアルキレンスペーサーをメチレン一つ分伸長しただけで相転移温度が63°Cシフトする

刺激応答性ABCトリブロックコポリマーの階層的自己組織化現象を利用したイオングル



P(BnMA₃₅-*b*-MMA₈₃-*b*-PheEtMA₂₇)

M_n = 35-83-27 (kDa), PDI = 1.51

動的粘弾性測定 (濃厚系: 20wt%)

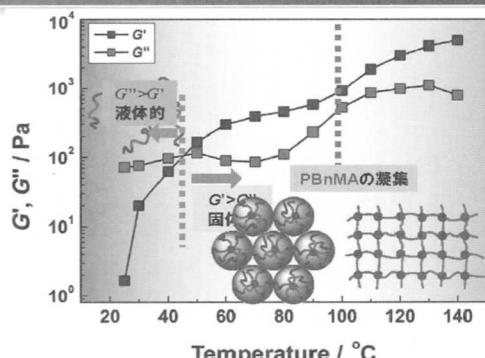


Fig. Temperature dependence of the dynamic shear moduli (G' and G'') for P(BnMA-*b*-MMA-*b*-PheEtMA) in [C₂mim][NTf₂] solution (20 wt%), $\omega = 0.1$ rad/s, $\gamma = 1\%$.

まとめ

- イオン液体の熱的安定性に着目し、開放系で長期間かつ幅広い温度領域に適用可能なソフトマターの構築を目指した。
- イオン液体中でPNIPAmとPBnMAはそれぞれUCST型とLCST型に相変化した。
- PBnMAの三次元架橋ネットワークはイオン液体中で不連続かつ可逆な体積相転移を見せた。
- アゾベンゼン含有ランダム共重合ゲルはアゾベンゼンの基底状態において特殊収縮相を取ることがわかった。
- 刺激応答性セグメントを有するブロック共重合体はイオン液体中で可逆に自己組織体を形成する。
- 刺激応答性ブロック共重合体はイオン液体を温度可逆的に物理イオングル化した。

イオン液体の高分子の溶媒としての利用 (溶解度パラメータの算出)

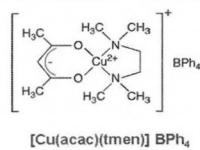
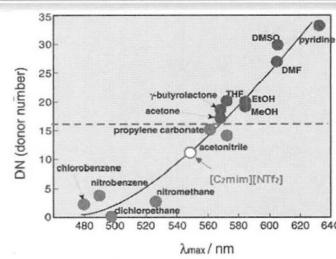
	Cohesive energy density (kJ mol ⁻¹)	Cohesive energy density (cal cm ⁻³)	Solubility parameter (SP) (cal cm ^{-0.5})
Ref. 1 Ref. 2	Ref. 3 experimental/ simulation.	Ref. 1 Ref. 2	Ref. 3 experimental/ simulation.
[Cmim][NTf ₂]	196	136±8 159±10	184.7 122.5-133.8 140.4-159.2
[Cmim][NTf ₂]	147±8	172±12	13.6 11.1-11.6 11.8-12.6
[Cmim][NTf ₂] [2-Me-Cmim][NTf ₂]	208 191	155±8 174±11	172.9 158.7 123.8-133.8 135.5-153.7
[Cmim][NTf ₂]	179		13.1 12.6 11.1-11.6 11.8-12.4
[Cmim][NTf ₂]	162±6	179±7	159.4 124.4-133.3 131.8-142.3
[Cmim][NTf ₂]	214	184±7	12.6 11.2-11.5 11.5-11.9
[Cmim][NTf ₂]	180±8	186±10	151.9 125.0-133.1 131.1-139.2
[Cmim][NTf ₂]	226	192±6	12.3 11.2-11.5 11.4-11.8
[Cmim][PF ₆]	184 189	215.1 221	14.7 14.9
[Cmim][PF ₆]	196		14.1
[Cmim][BF ₄]	213	187.3	13.7
[Cmim][TfO]	149 139	156.6 146.1	12.5 12.1
[Cmim][BF ₄]	201	261	16.2
[Cmim][BF ₄]	223		

1) "The Hildebrand solubility parameters, cohesive energy densities and internal energies of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based room temperature ionic liquids" S. B. Lee, et al. *Chem. Commun.* 2005, 3469

2) "Estimates of internal energies of vaporization of some room temperature ionic liquids" A. McLean, et al. *Chem. Commun.* 2004, 2178

3) "Ionic liquids: First direct determination of their cohesive energy" L. P. N. Rebelo, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 284

溶媒のドナー性とPNIPAm相変化



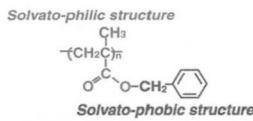
高ドナーナンバーの溶媒
(図中青色のプロット)が
PNIPAmをよく溶解する
傾向にある

PNIPAmはドナーナンバー(DN)が比較的低い溶媒中ではUCST型の相挙動を示した。→→低DNの液体中でPNIPAmはエンタルピー的に有利な混合状態を作り出せない。

[C₂mim][NTf₂]中でLCST型に相変化する ポリマーの探索

Poly(methyl acrylate)	Poly(2-ethylhexyl acrylate)
<chem>-(CH2CH3)n-</chem>	<chem>-(CH2CH3)n-</chem>
<chem>O=C(OCH3)-</chem>	<chem>O=C(OCH2CH(CH3)CH3)-</chem>
Poly(ethyl acrylate)	Poly(methyl methacrylate)
<chem>-(CH2CH3)n-</chem>	<chem>CH3</chem>
<chem>O=C(OCH2H3)-</chem>	<chem>O=C(OCH3)-</chem>
Poly(butyl acrylate)	Poly(butyl methacrylate)
<chem>-(CH2CH3)n-</chem>	<chem>CH3</chem>
<chem>O=C(OCH2CH3)-</chem>	<chem>O=C(OCH2CH3)-</chem>
Poly(styrene)	Poly(4-vinylpyridine)
<chem>-(CH2CH3)n-</chem>	<chem>-(CH2CH3)n-</chem>
<chem>c1ccccc1</chem>	<chem>c1ccncc1</chem>

- ・メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル系ポリマーは相溶する
- ・芳香族系の側鎖を有するポリマーは相分離する



Poly(benzyl methacrylate)
(PBzMA)

イオン液体中におけるPoly(benzyl methacrylate) (PBzMA)リニアポリマーの相変化

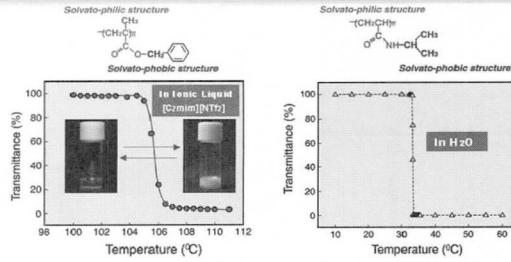


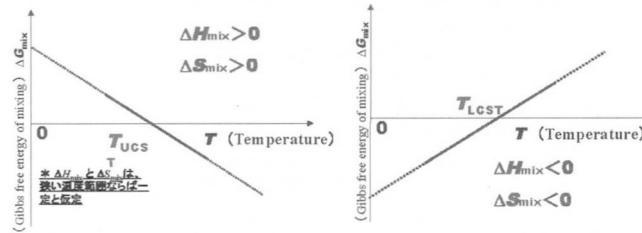
Fig. Temperature dependence of transmittance at 500 nm for 3 wt% poly(benzyl methacrylate) [Cmim][NTf₂] solution (left) and 1 wt% poly(*N*-isopropylacrylamide) aqueous solution (right).

1) Takeshi Ueki, Masayoshi Watanabe, *Langmuir*, 2007, 23, 988-990

同一モノマー単位内に親溶媒性のメタクリル酸エチル構造と、疎溶媒性の芳香族構造が共存する構造は水中でLCST型相分離を示すポリマーとして有名なPoly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM)を連想させる

LCST型相分離に及ぼすエントロピー項の寄与

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$$



LCSTを示す系では混合のエントロピー変化 ΔS_{mix} が負であることが必要条件
→→溶液の方が低いエントロピー?

P(St-co-MMA)の[C₂mim][NTf₂]中に おける相変化¹⁾

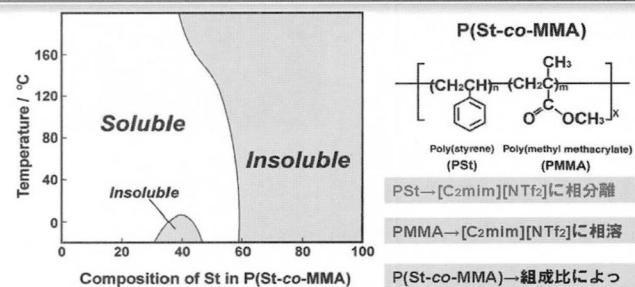
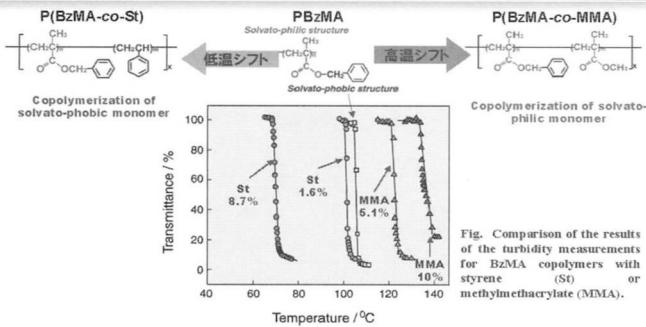


Fig. P(St-co-MMA)-[C₂mim][NTf₂]溶液(3 wt%)における相分離温度のSt組成依存性

1) Takeshi Ueki, Takeshi Karino, Yosuke Kobayashi, Mitsuhiro Shibayama, Masayoshi Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, in press.

Poly(benzylmethacrylate)共重合体の相分離：高分子構造のデザインによる応答温度制御



BzMAに異種モノマーを共重合させることで、相分離温度の制御が可能幅広い温度領域で様々な用途目的への適用が期待できる

Poly(benzyl methacrylate)リニアポリマー相分離温度のイオン液体種依存性：溶媒デザインによる応答温度制御

Table Results of solubility test for PBzMA (3wt%) with ILs. (○:Compatible system ×:Incompatible ■:LCST-type phase separation)

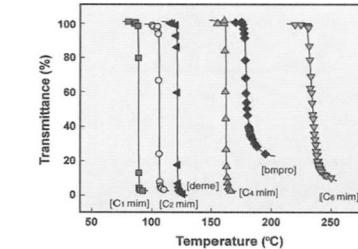
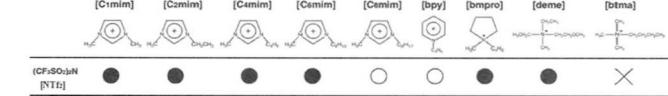


Fig. Temperature dependence of transmittance at 500 nm for 3 wt% poly(benzylmethacrylate) various kinds of ionic liquid solutions. Counter anion of these ionic liquids is fixed to be [NTf₂]⁻.

PBzMAの相分離温度は、イオン液体の種類にも大きく依存する。
→→→高分子構造のデザインだけではなく、溶媒の構造デザインによつても機能を設計できる

イミダゾリウム系ILを溶媒に用いたPBzMAのLCST型相分離温度

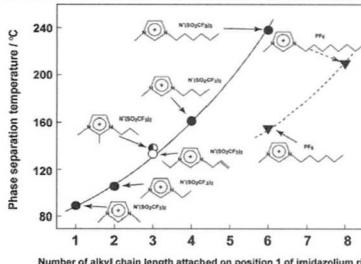
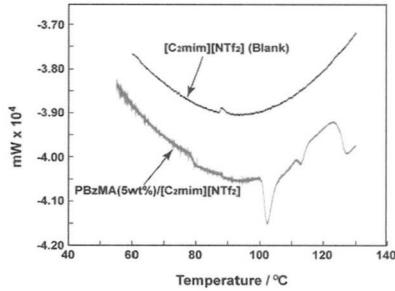


Table 1. E_T^{∞} and Kamlet-Taft values for a selection of ionic liquids.)					
Schmitt	R_T^{∞}	a^{∞} (L/L)	χ (L/L)	β (L/L)	$\Delta E_{\text{mix}}^{(10)}$ kJ/mol ⁻¹
[EtNH ₂]NODF ₃ ¹⁴	0.954	(1.12)	(1.10)	(0.467)	
[EtNH ₂]NTf ₂ ¹⁵	0.929				1187.8
[CH ₃ OCH ₂ Cl] ¹⁶	0.722				
[Dmso]PF ₆ ¹⁷	0.673	1.049	0.609	0.146	525.5
[Dmso]NTf ₂ ¹⁸	0.670	1.047	0.627	0.476	565.0
[Dmso]BF ₄ ¹⁹	0.673	1.047	0.627	0.476	1204.5
[Dmso]PF ₆ ²⁰	0.670	1.032	0.634	0.207	524.6
[Dmso]TfO ²¹	0.674	1.066	0.625	0.464	577.0
[Dmso]NTf ₂ ²²	0.677				1224.6
[Dmso]NTf ₂ ²³	0.670	0.964	0.617	0.253	545.0
Water ^{24,25}	1.05	(1.33)	(1.12)	(0.18)	(591)
Methanol ^{24,26}	0.762	(1.13 ^a)	(1.10 ^a)	(0.20 ^a)	(589)
Acetone ^{24,27}	0.460	0.799	0.350	0.370	(572)
Dioxane ^{24,28}	0.356	0.774	0.202	0.359	(571)
DMSO ^{24,29}	0.309	0.791	0.902	-0.014	497.5
Toluene ^{24,30}	0.100	0.532	-0.211	0.077	(530)
Hexane ^{24,31}	0.090	(-0.123)	(0.07)	0.648	

^a Recalculated. ^{*} Average value from more than one dye set.

1) "Solvent-solute Interactions in Ionic Liquids" T. Welton et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 2790.

PBzMAを溶解させた[C₂mim][NTf₂]溶液のDSC測定



この溶液では、 ΔH_{mix} と ΔS_{mix} ともに「負」ということが実験的に示された。

Fig. High-sensitive DSC thermograms for [C₂mim][NTf₂] and PBzMA ($M_w=78,300$) 5 wt% [C₂mim][NTf₂] solution at $2 \text{ mK} \cdot \text{s}^{-1}$.

LCST型に相変化する高分子溶液のDSC測定から算出されるパラメータ

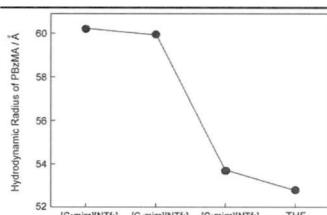
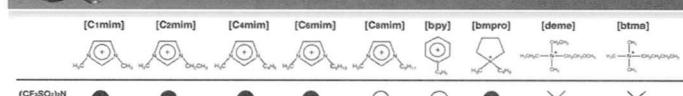
Table. Thermodynamic parameters of polymer solutions determined from high sensitive DSC measurements.

Polymer	Solvent	M_w (g/mol)	T_c (°C)	$ \Delta H_{\text{mix}} $ (J/g of polymer)	$ \Delta S_{\text{mix}} $ (J/K · g of polymer)
Poly(benzyl methacrylate)	[C ₂ mim][NTf ₂]	70,000	105	3.59	9.50×10^{-3}
Poly(<i>N</i> -isopropyl acrylamide) ¹⁾	Water	76,000	34.2	50.1	1.63×10^{-1}
Poly(vinyl methylether) ¹⁾	Water	70,000	33.8	66.9	2.18×10^{-1}

1) "Microcalorimetric detection of lower critical solution temperatures in aqueous polymer solutions" Shild, H. G. et al., *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 4352.

LCST型相分離を示す高分子水溶液系と比較して、本系では相分離前後のエンタルピー変化とエントロピー変化は極めて小さい

PBzMA流体力学的半径の溶媒依存性



PBzMAがLCST型に相分離するIL([C₂mim][NTf₂], [C₄mim][NTf₂])の中、その流体力学的半径は大きく

[C₂mim][NTf₂]バルクではこのピークは確認されないことから、この熱容量変化は高分子の相分離に由来していると考えられる。

Fig. Hydro dynamic radii of PBzMA ($M_w=78,300$) in [C₂mim][NTf₂], [C₄mim][NTf₂], [C₅mim][NTf₂], and THF (good solvent), respectively.

[C₂mim][NTf₂]を溶媒に用いたPBzMAの動的光散乱測定(時間相関函数と緩和時間分布の温度依存性)

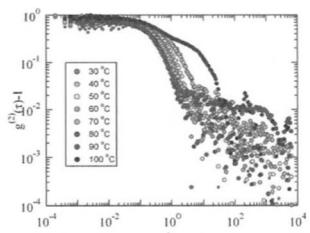


Fig. Temperature dependency of $g^{(2)}(s)$ for PBzMA (3 wt%) in [C₂mim][NTf₂].

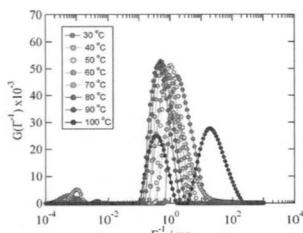


Fig. Temperature dependency of $G(\Gamma^{-1})$ for PBzMA (3 wt%) in [C₂mim][NTf₂].

時間相関函数、緩和時間分布とともに温度上昇に伴って短時間側にシフトしていく。
緩和時間分布に関しては、ピークの幅広化も観測されていない。
→溶媒粘度、屈折率が温度とともに大きく変化するので補正が必要

[C₂mim][NTf₂]を溶媒に用いたPBzMAの動的光散乱測定(流体力学的半径の温度依存性)

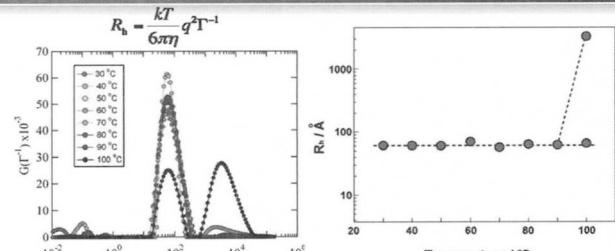


Fig. Temperature dependency of $G(\Gamma^{-1})$ for hydrodynamic radius of PBzMA (3 wt%) in [C₂mim][NTf₂].

Fig. Relationship between the hydrodynamic radius of PBzMA (3 wt%) in [C₂mim][NTf₂] solution and temperature.

1) Takeshi Ueki, Takeshi Karino, Yosuke Kobayashi, Mitsuhiro Shibayama, Masayoshi Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, *in press*.

PBzMAは高温で相分離するが昇温しても高分子鎖のサイズが変わらない。相分離温度近く傍で突然、高分子が凝集体を形成する。→新しい高分子の凝聚状態を示唆?

ゲル微細化による平衡到達速度の迅速化

$$\tau = \frac{r^2}{\pi^2 D}$$

ゲルの膨潤収縮速度を表す理論式①)

τ: 膨潤の緩和時間
…ゲルが膨潤/収縮に要する時間②)
指標
 π : 円周率
D: ゲル網目の協同拡散係数
r: ゲルの特徴的長さ
…ゲルの大きさ(球状ゲルならば半径に相当)

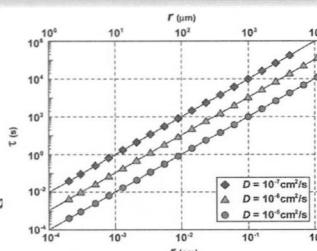


Fig. Relationship between the relaxation time and size of gels, with a varieties of diffusion coefficient.

1.) T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**, 1214.

ゲル網目の協同拡散係数が大きいとき(溶媒の粘性率が小さいとき)、
ゲルが小さいとき、膨潤収縮の迅速化が達成される

粘性率上昇による平衡到達時間の遅延

$$\tau = \frac{r^2}{\pi^2 D}$$

$\eta_{H_2O} @ 30^\circ\text{C} = 0.797 \text{ (mPa}\cdot\text{s)}$

$\eta_{[C2mim][NTf2]} @ 100^\circ\text{C} = 5.75 \text{ (mPa}\cdot\text{s)}$

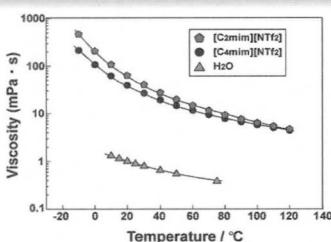
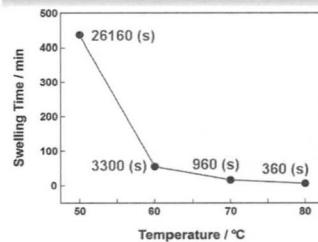
粘性率がおよそ
7.21倍高い

同じ大きさのゲルでは平衡
到達に要する時間が約7倍

Fig. Viscosities of [C₂mim][NTf₂], [C₂mim][NTf₂], and water as a function of temperature, respectively.¹⁾

1) "Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation" H. Tokuda, M. Watanabe et al., *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 6103.

異常キネティクスに及ぼす粘性率の寄与



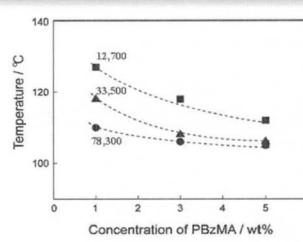
膨潤時間の減速化は
粘性率の低下だけでは
説明がつかない！

Temperature / °C	Relaxation time for swollen gel (s)	η (mPa·s)
80°C	360	7.8
70°C	960	9.4
60°C	3300	11.6
50°C	26160	14.8

73倍

1.9倍

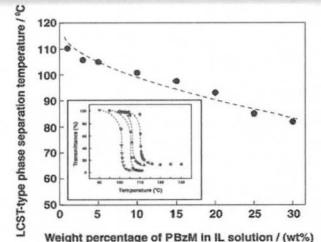
PBzMA相分離温度の濃度および分子量依存性



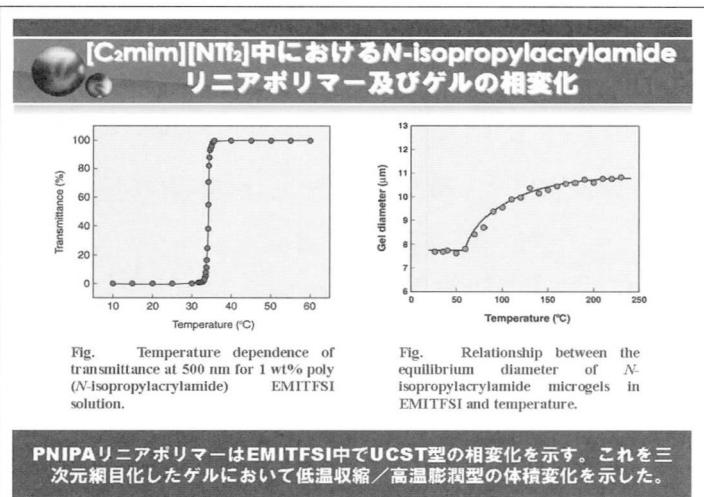
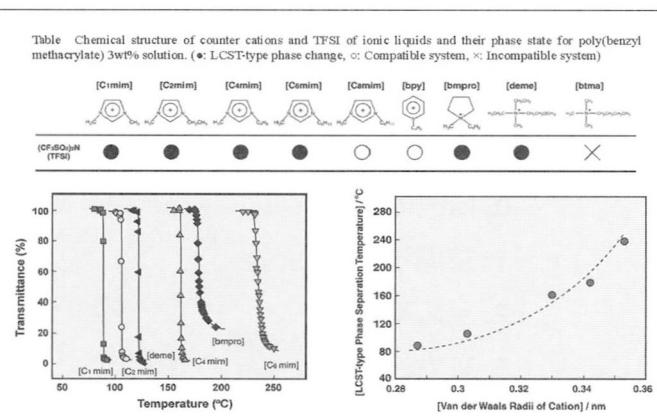
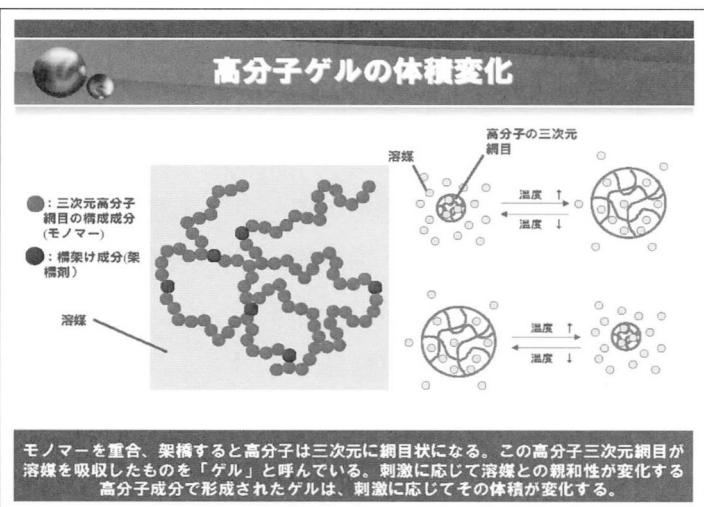
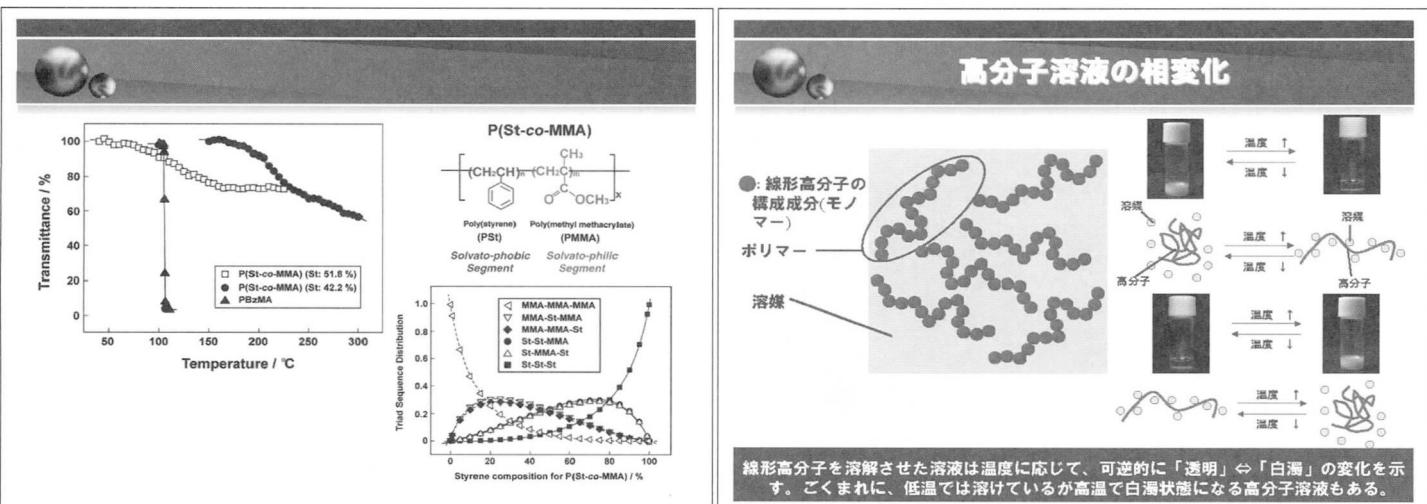
Polymer	M_w	N	$R_b = aN^{1/3}$	R_d
PBzMA 70,000	78,300	28,300	126 Å	51 Å
PBzMA 34,000	33,500	13,500	85 Å	34 Å
PBzMA 13,000	12,700	6,400	51 Å	21 Å



$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 : 176$
Segment Length (a) : 6 Å (既定)



LCST-type phase separation temperature / °C

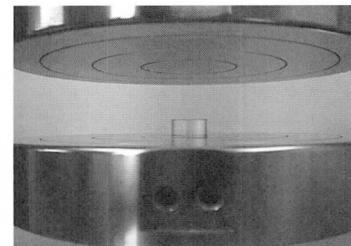


Mar. 7, 2011

超均一網目構造を有する Tetra-PEGゲルの構造と物性

東京大学工学系研究科
赤木友紀、松永拓郎、倉員麻奈実、勝本之晶、
柴山充弘、鄭雄一、酒井崇匡

Tetra-PEG gelの力学特性



圧縮強度: ~ 30 MPa

Outline

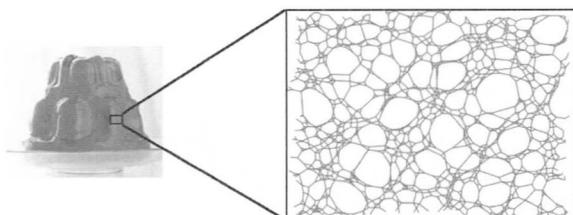
- 0. Introduction
- 1. 空間不均一性
- 2. 反応率
- 3. 有効網目鎖

Outline

- 0. Introduction
- 1. 空間不均一性
- 2. 反応率
- 3. 有効網目鎖

Polymer gelの構造

柔らかい、湿潤、脆い

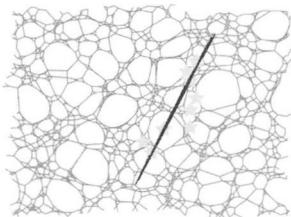


網目構造内の不均一性



Shibayama, M.; *Macromol. Chem. Phys.* 1998, 199, (1), 1-30.

不均一網目構造



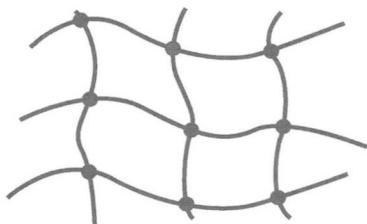
副次的にミクロスコピックな破壊

マクロスコピックな破壊

均一網目構造



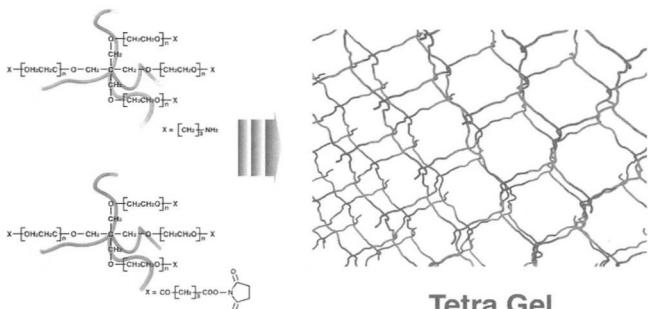
理想網目構造



Tetra-PEG gel



4-arm プレポリマーの相互連結反応



A-B 型 cross-end coupling



Tetra-PEG gel



1. 均一な網目形成
2. ループ形成の抑制

vs. Model network



Tetra-PEG gel



Model network

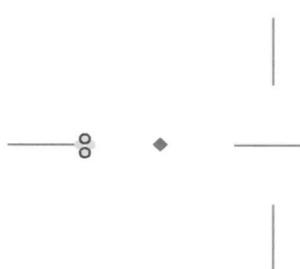


4-分岐 架橋剤

均一な網目形成



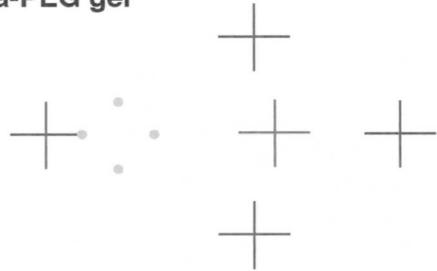
Model network



分岐増加に伴い反応性の減少

均一な網目形成

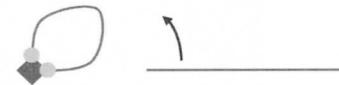
Tetra-PEG gel



均一な反応性 \equiv 均一な網目形成

Inhibiting loop formation

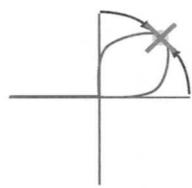
Model network



“Self-biting” 反応が起こる

Inhibiting loop formation

Tetra-PEG gel



“Self-biting” の可能性を除去

Outline

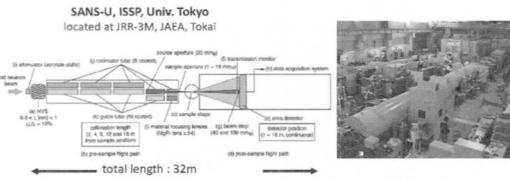
0. Introduction
1. 空間不均一性
2. 反応率
3. 有効網目鎖

中性子光散乱 (SANS)

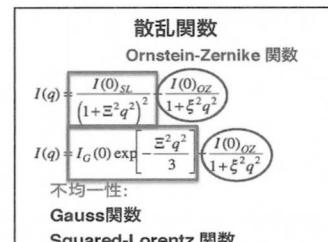
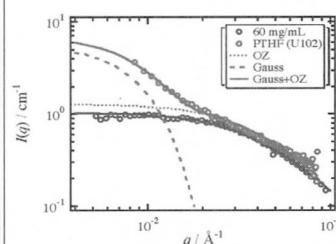
Collaboration with Prof. M. Shibayama



SANS-U, ISSP, Univ. Tokyo
located at JRR-3M, JAEA, Tokai



中性子光散乱 (SANS)



- OZ 関数で散乱曲線をフィッティング可能
- 過剰散乱なし \equiv 空間不均一性がない

Outline

0. Introduction
1. 空間不均一性
2. 反応率
3. 有効網目鎖

反応率の算出



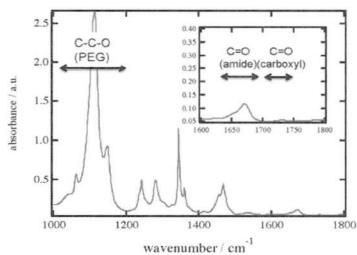
Collaboration with Prof. Y. Katsumoto
@ Hiroshima University

赤外線分光法

反応率の算出



FT-IR スペクトル



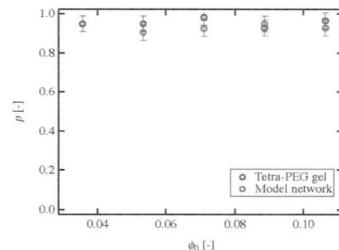
$$p = \frac{I_{\text{amide}}}{I_{\text{amide}} + a \cdot I_{\text{carboxyl}}}$$

I_{amide} : アミノ基のピーク面積
 I_{carboxyl} : カルボキシル基のピーク
 a : 定数

反応率の算出



ポリマーフィン率 (ϕ_0) に対する反応率 (p)



• $p \approx 0.95$ ■■■ ダングリング鎖はほぼない

Outline

0. Introduction
1. 空間不均一性
2. 反応率
3. 有効網目鎖

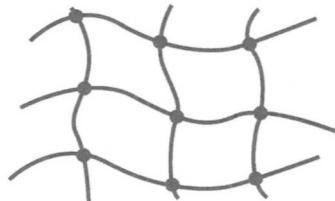
Tetra-PEG gelの力学特性



高い変形性 & 広い弾性域

Elastically effective chains (EEC)

2つの有効な架橋点を形成するネットワーク鎖



G : 弾性率
 ν : 有効網目鎖 (EEC)
 μ : 有効架橋点密度

$$G = (\nu - \mu) RT$$

(phantom model)

樹状構造理論

ゲル化過程とゲル化特性の統計的な記述

$P(F_A)$: ある鎖が無限のネットワークにつながっていない確率

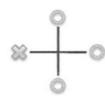
$$P(F_A) = p \cdot P(F_A)^3 + (1-p)$$

$$P(F_A) = \left(\frac{1}{p} - \frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}$$

樹状構造理論

$P(X_n)$: あるポリマーが n 分岐架橋点をもつ確率

$n = 3$



$$P(X_3) = {}_4C_3 \cdot P(F_A) \cdot (1 - P(F_A))^3$$

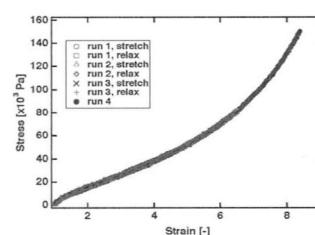
$n = 4$



$$P(X_4) = (1 - P(F_A))^4$$

$$\begin{aligned} \mu &= [\text{precursor}] \cdot (P(X_3) + P(X_4)) \\ \nu &= [\text{precursor}] \cdot \left[\frac{3}{2} P(X_3) + \frac{4}{2} P(X_4) \right] \end{aligned}$$

引っ張り試験測定



$$\sigma = G(\lambda - \lambda^{-2})$$

G : 弾性率

$$G = \nu_{\text{el}} RT$$

ν_{el} : 弹性的に有効な網目密度

III 弹性的に有効な網目密度の算出

ν_{el} に与える不均一性の影響



有効な網目を形成せず

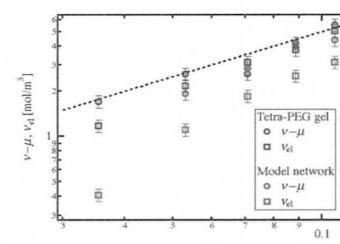
$$\nu_{\text{el}} < \nu - \mu$$



疑似架橋点的挙動

$$\nu_{\text{el}} > \nu - \mu$$

EECの ϕ 依存性



• Model network:

$\nu_{\text{el}} < \nu - \mu$ III ループ形成

• Tetra-PEG gel:

$\nu_{\text{el}} \approx \nu - \mu$ III ループや絡み合いはほとんどなし

Summary



- ・空間不均一性はほとんどない
- ・反応率はほぼ95%
- ・ダングリング鎖、ループ、絡み合いがほとんどない



全ての不均一性が極めて低いレベルに抑えられている

Tetra-PEG ゲルは理想網目構造に
極めて近いことを示唆

Thank you for listening!



DNA担持ナノ粒子の非架橋凝集

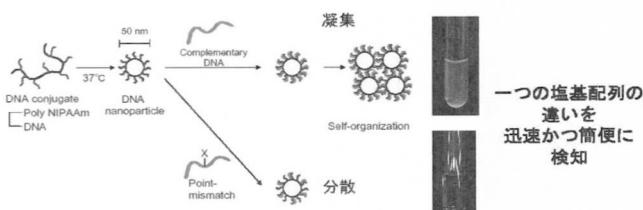
独立行政法人理化学研究所
藤田 雅弘

つくばソフトマター研究会2011
2011.3.7
東京大学物性研究所(東大柏キャンパス)

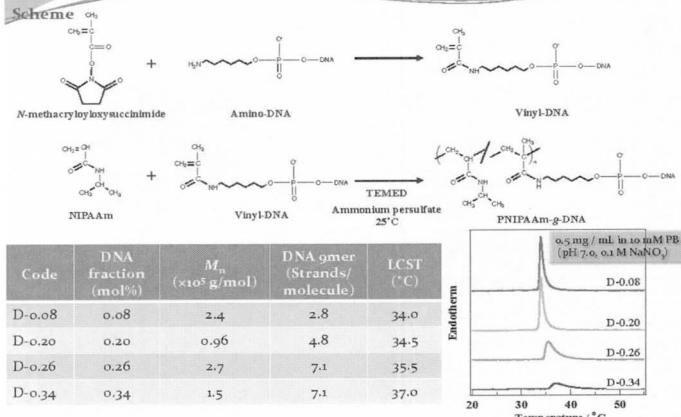
- DNA複合材料の非架橋凝集
- PNIPAAm-DNAの精密重合と構造解析
- Au-DNAナノ粒子の構造解析

PNIPAAm-g-DNA

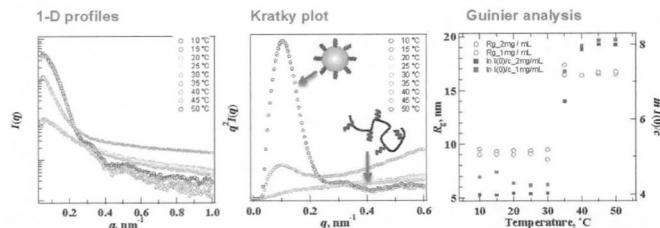
sample	DNA macromonomer fraction (mol%)	M_n	DNA graft number	LCST (°C)
PNIPAAm-g-9mer DNA	0.31	$\sim 4.0 \times 10^5$	11	36.0



PNIPAAm-graft-DNA

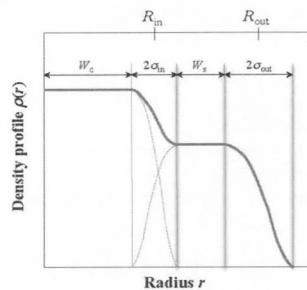


PNIPAAm-graft-DNA



SAXS profiles of PNIPAAm-graft-DNA in 10 mM PB (pH 7.0) with 0.1 M NaNO₃, which were obtained at elevated temperatures. Their Kratky plots and Guinier analysis.

Structural model Core-Shell type

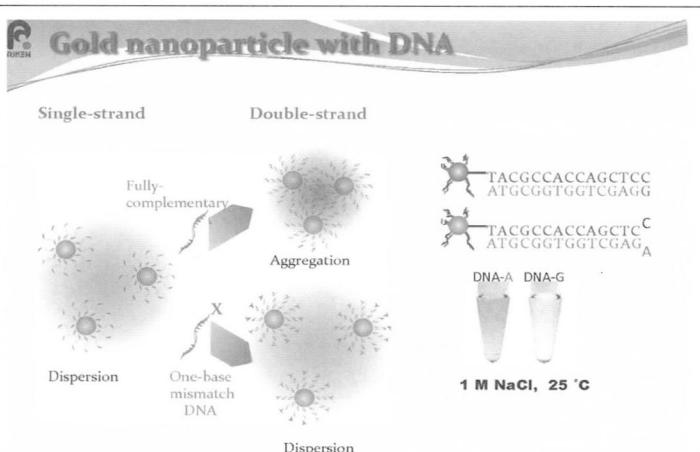
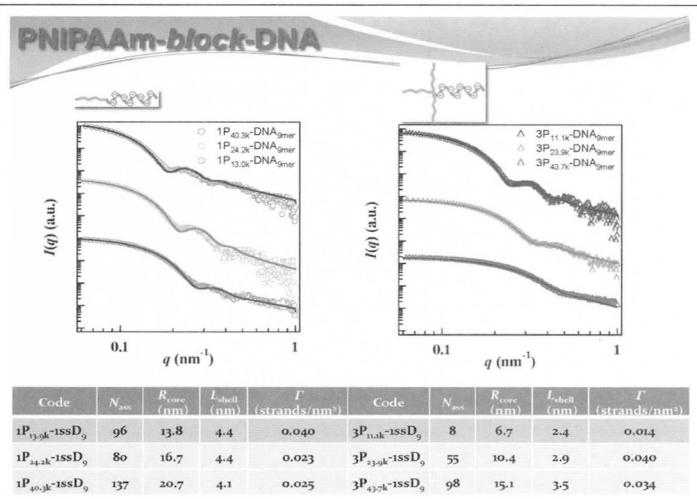
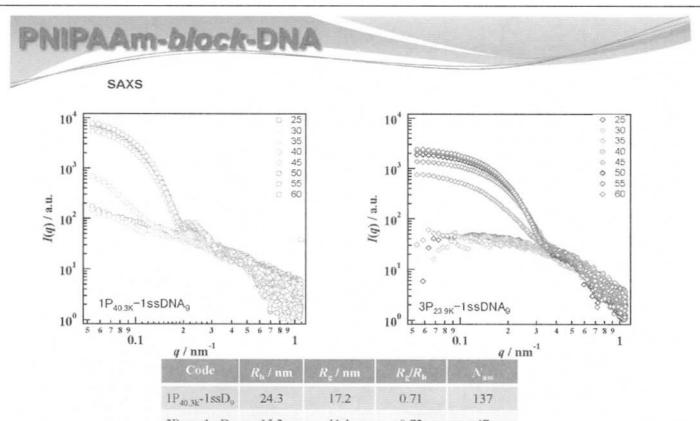
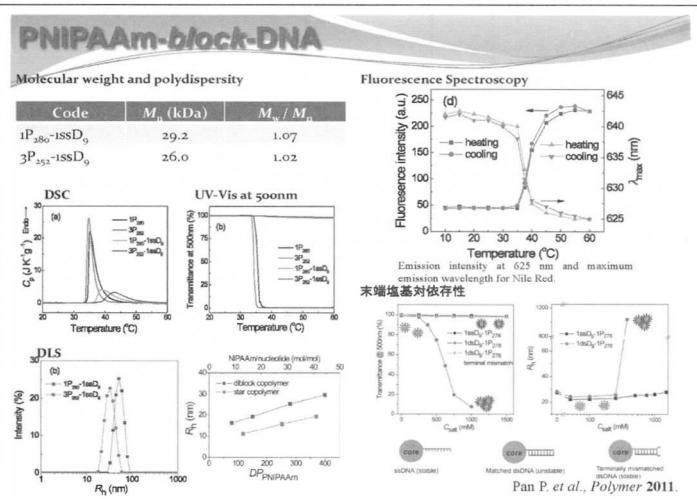
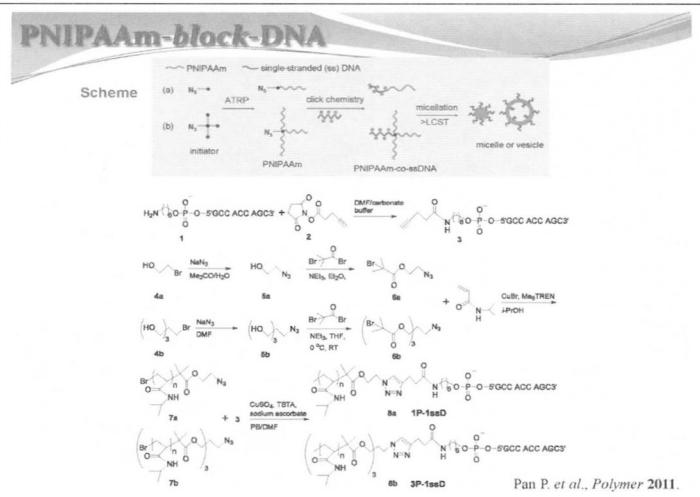
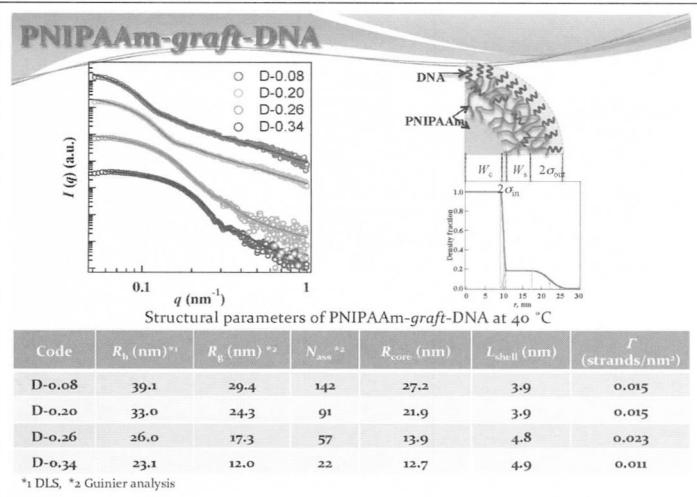


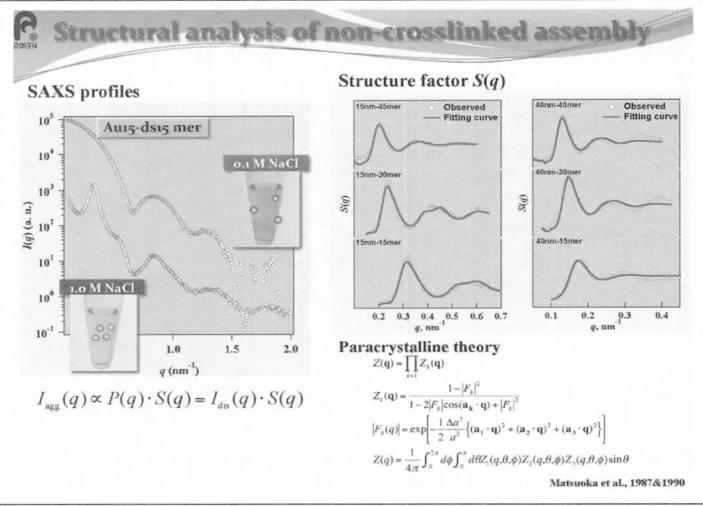
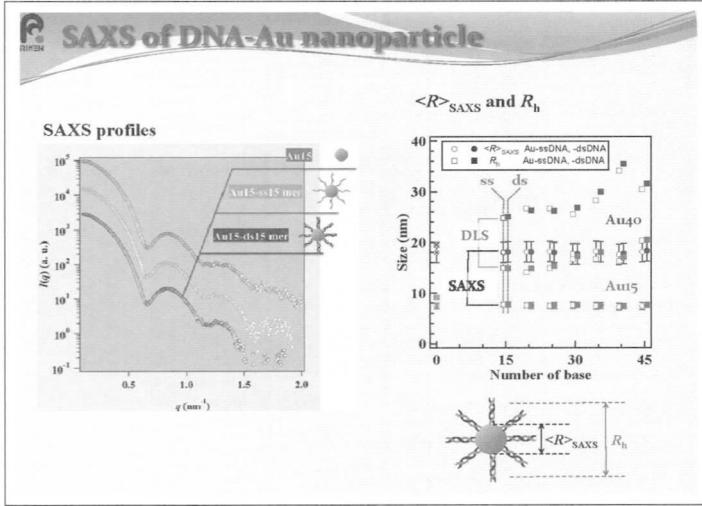
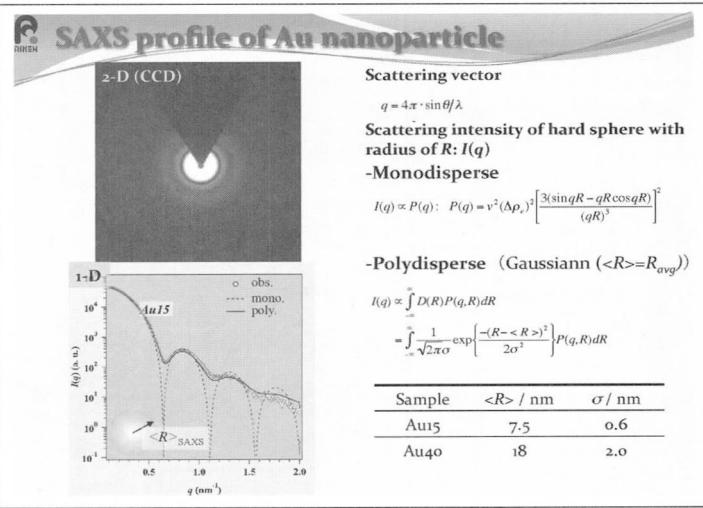
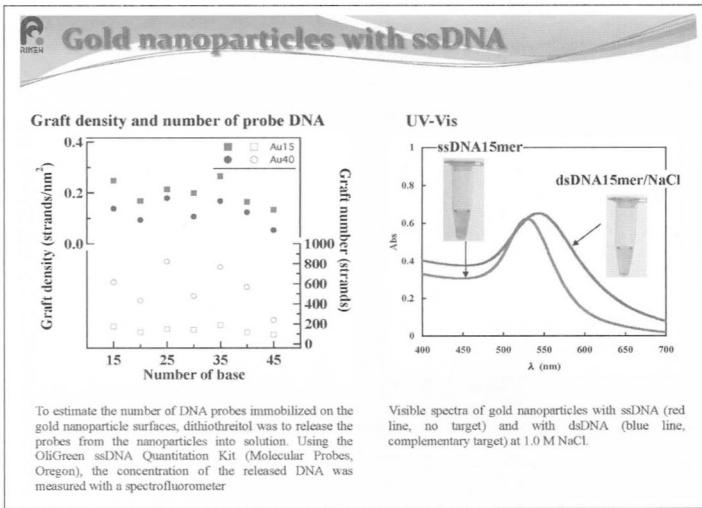
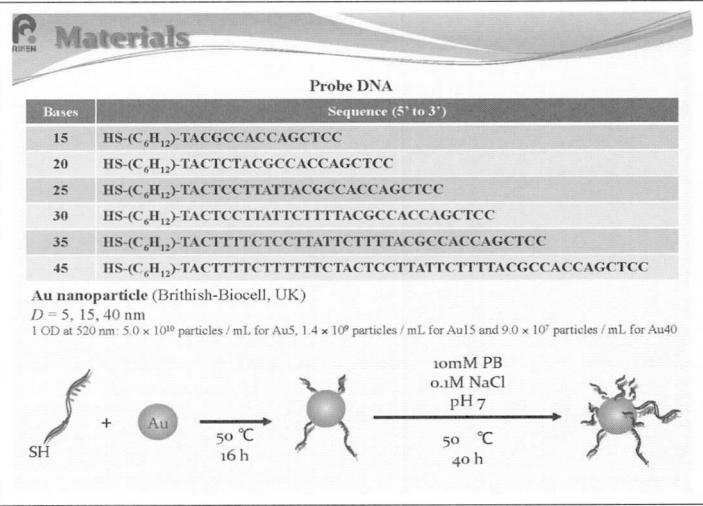
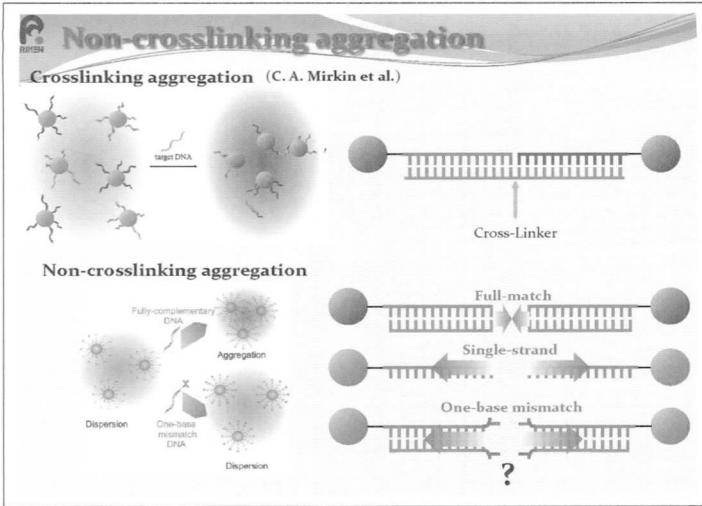
$$\Phi(q, R, \sigma) = FT[\rho(r)]$$

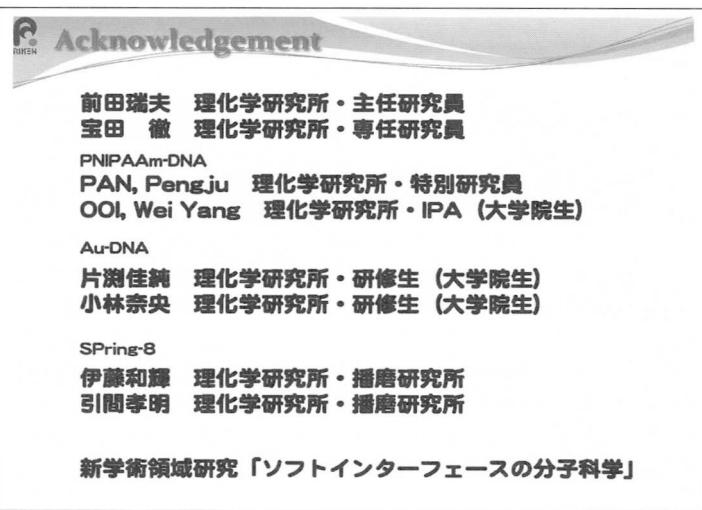
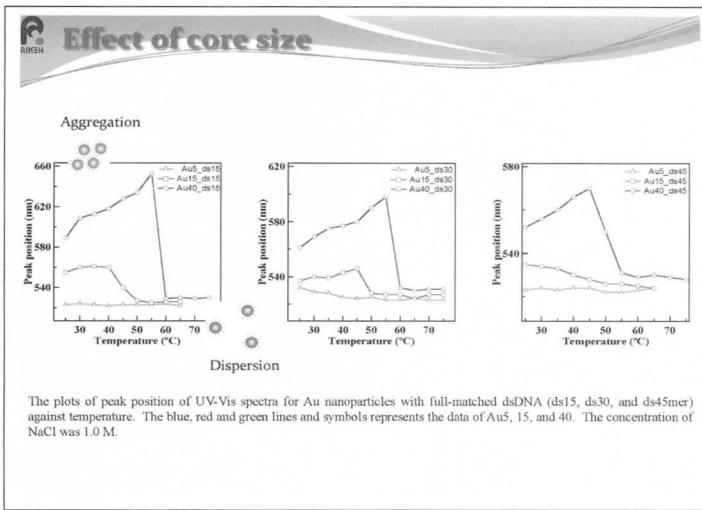
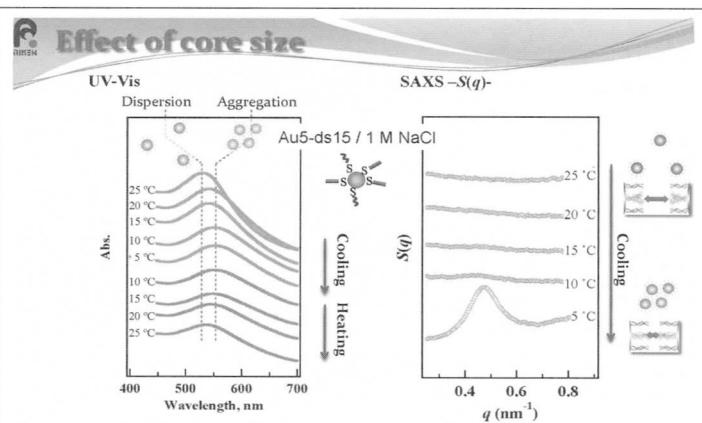
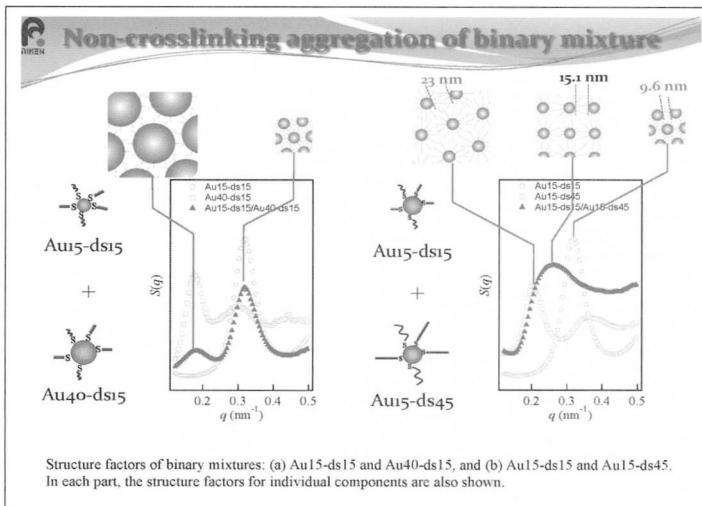
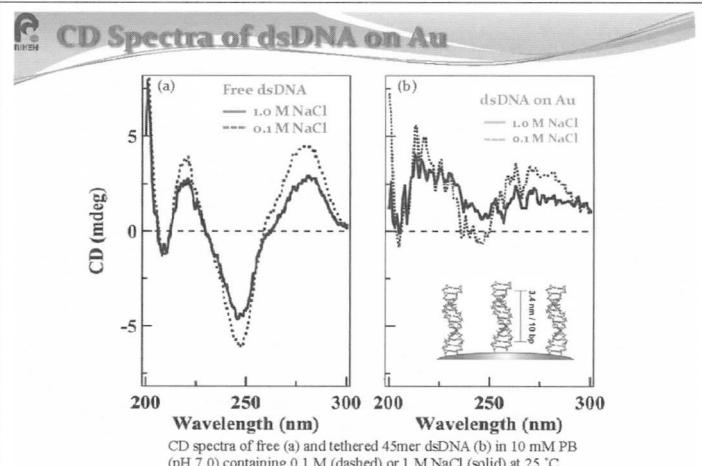
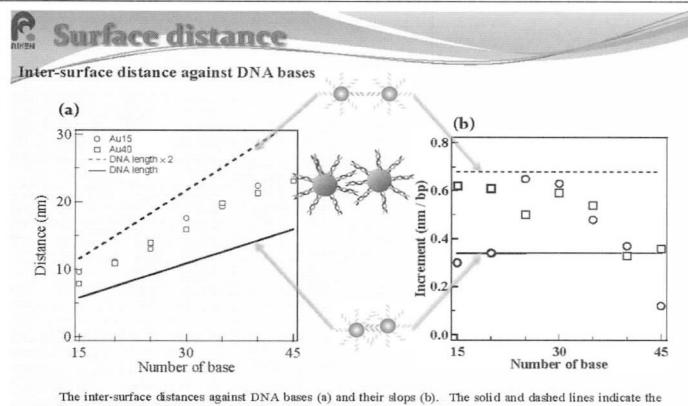
$$A(q) = \Delta\rho_s V_s \Phi_s + (\Delta\rho_c - \Delta\rho_s) V_c \Phi_c$$

$$I(q) = A(q)^2$$

Illustration of radial density profile for core-shell type particle with diffused interfaces.

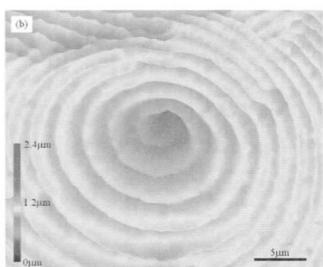






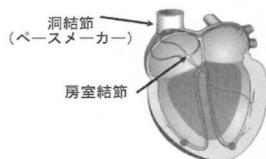
電解研磨時において 金属ガラス表面上にできるラセン波

櫻井 建成
千葉大学 大学院理学研究科 物理学コース

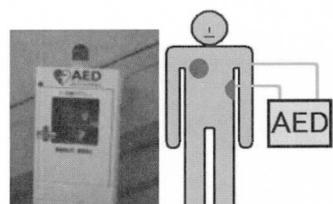


共同研究者

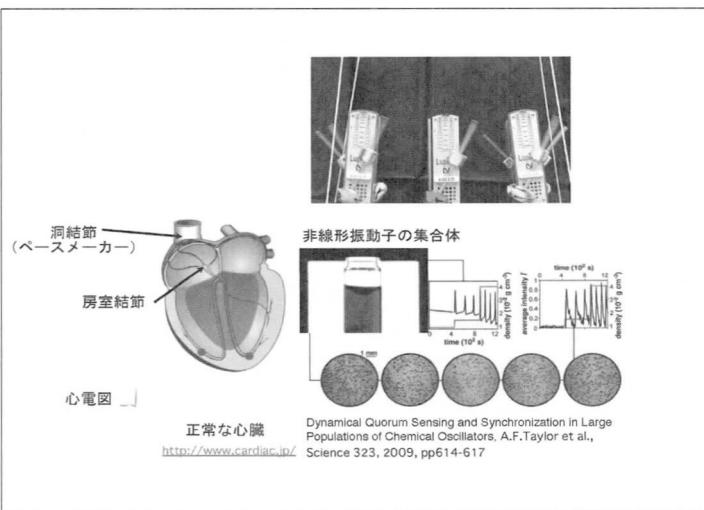
城戸秀樹 宇部高専
藤田和孝 宇部高専
大崎浩一 関西学院大学



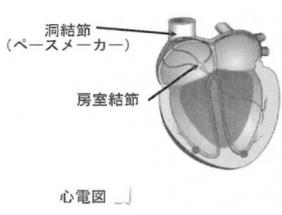
心電図
<http://www.cardiac.jp/> 正常な心臓



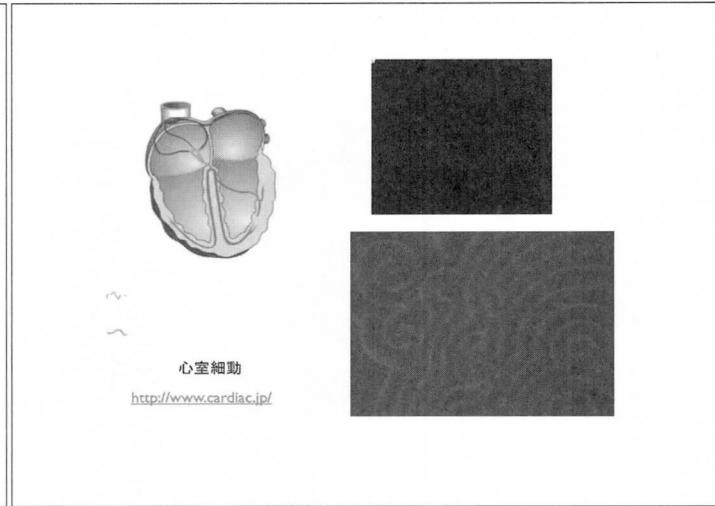
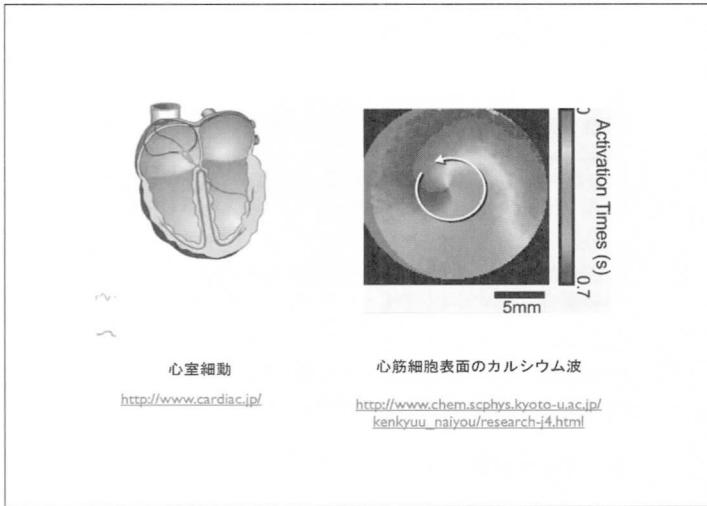
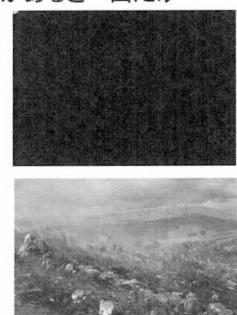
自動体外式除細動器 (AED)
ウェキペディア

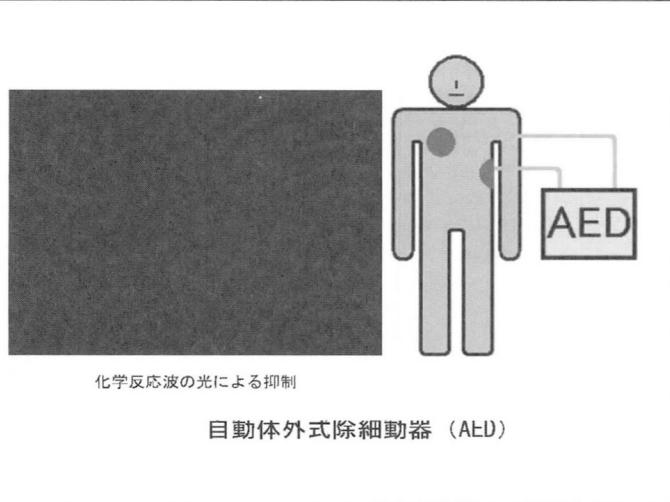


- 非線形振動子には2種類(以上)ある
1.初期値に依存せず振幅と周期が一定(振動系)
2.ある値(閾値)以上の刺激があると一回だけ
振動するもの(興奮系)



正常な心臓
<http://www.cardiac.jp/>



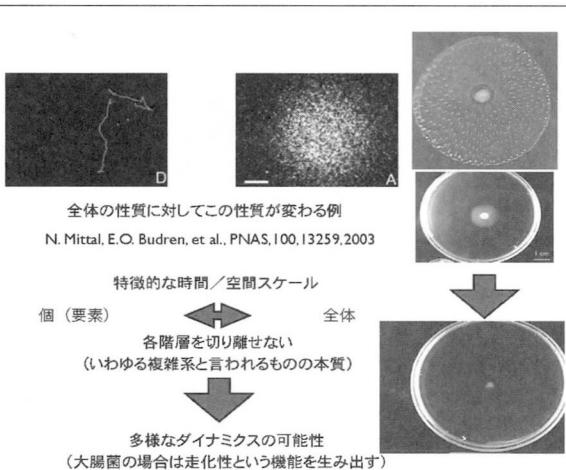
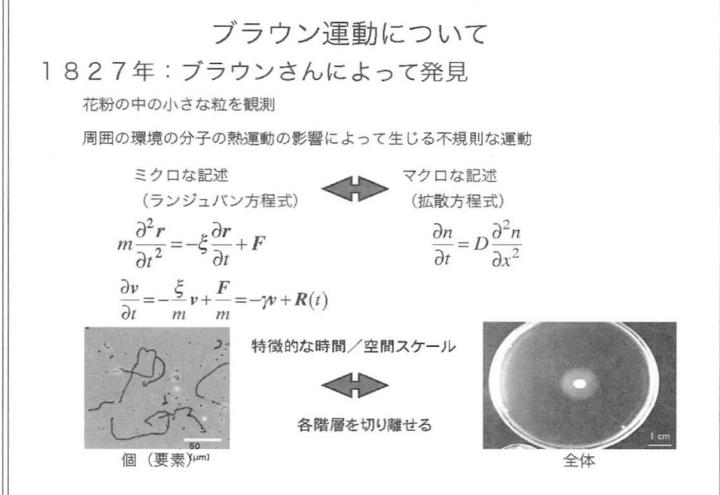
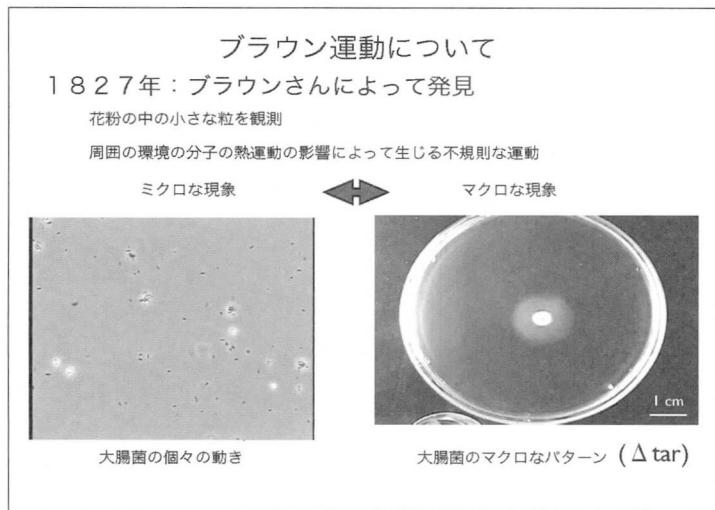


自然現象(生体現象)で自己組織的に現れるリズムやパターン現象は
どのように理解されているのか?



アプローチの方法
普遍性の追求(要素の個性に依らないメカニズム)
位相振動モデル
個別の現象の理解(似て非なるもの)
多様な現象の出現

階層性
特徴的な
時間スケール
空間スケール

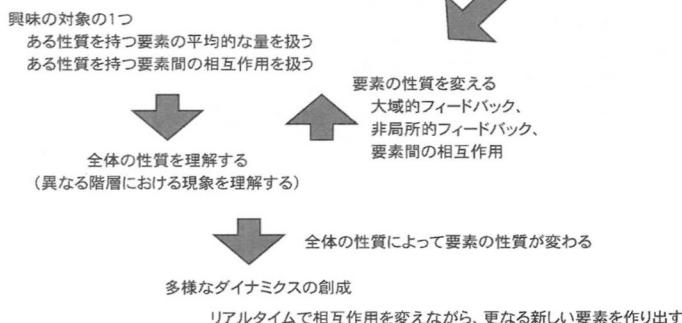


個 (要素) と全体について

従来
ある性質を持つ要素の平均的な量を扱う
ある性質を持つ要素間の相互作用を扱う

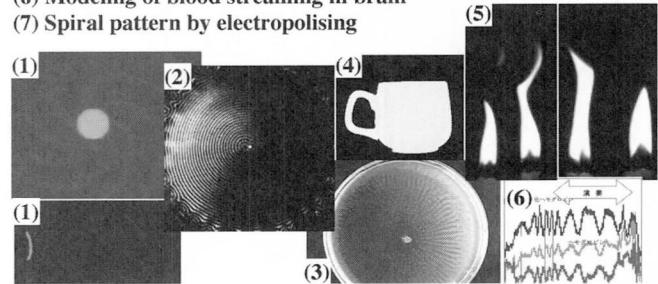
↓
全体の性質を理解する
(異なる階層における現象を理解する)

個（要素）と全体について

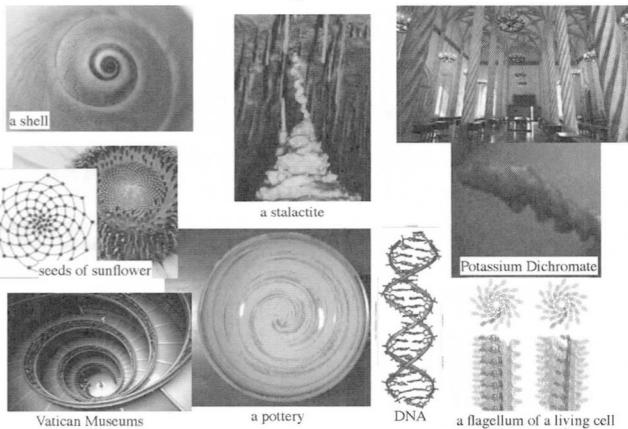


My current interests

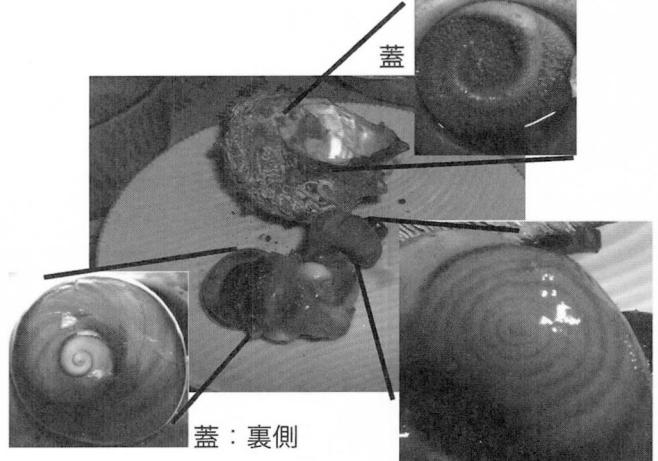
- (1) Control of Chemical Wave Propagation
- (2) Super Spiral Wave in a Reaction-Diffusion-Convection System
- (3) Pattern formation of living cells such as bacteria colony
- (4) Image Processing by a coupled oscillator System
- (5) Complex Phenomena in coupled oscillators
- (6) Modeling of blood streaming in brain
- (7) Spiral pattern by electropolishing



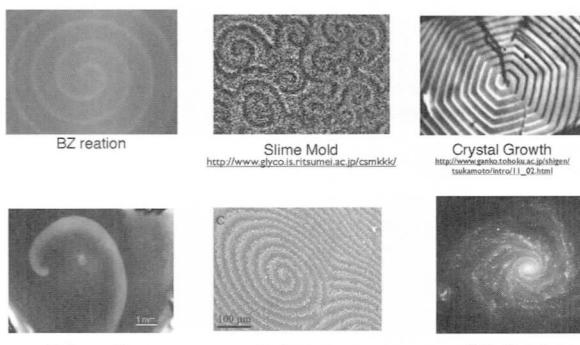
Spirals



蓋



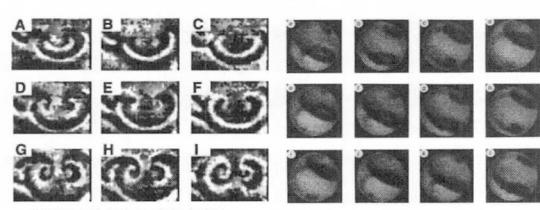
Growing spiral patterns



V. I. Nekrasov et al., Phys. Rev. E, Vol. 58, p.754
M.A. Dolnik, R. Erban, S. Lowen, and S.C. Müller
Does the migration area reflect cellular organization?
European Journal of Neuroscience, (2000) 12:1-5

Jiuyan H. E. et al., Spiral and target patterns in bivalve nacre manifest a natural excitable medium from layer growth of a biological liquid crystal . PNAS, 2009, vol. 106, p.10499

Inwardly rotating spiral patterns



J. MASEJKO and K. SHOWALTER, Chemical waves on spherical surfaces, Nature 339, 609 - 611, 1989

Top View: Growing Spiral

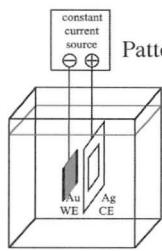
Top View: Growing Spiral

Bottom View: Inwardly Spiral

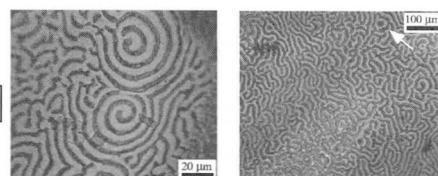
Inwardly Spiral

Inwardly Spiral

In Electrochemical Systems



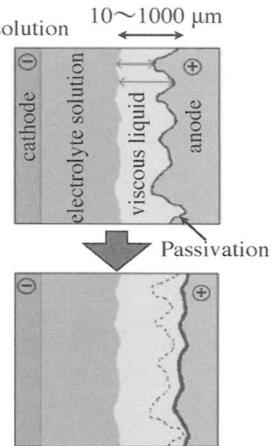
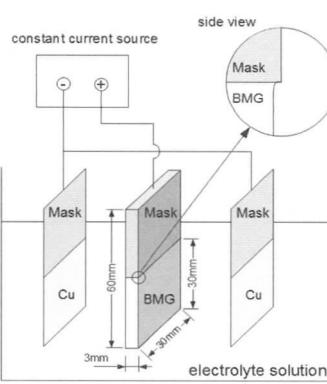
Patterns during electrodeposition with adsorption



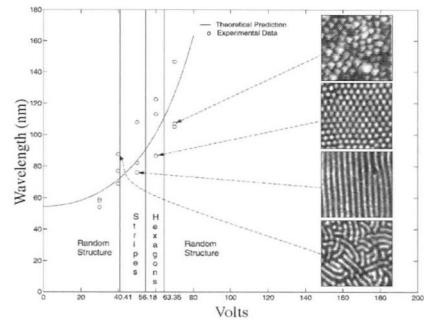
Experimental setup for Ag/Sb co-electrodeposition in the constant current mode under real-time observation of the optical microscope. WE: a working electrode, CE: a counter electrode.

Y. Nagamine and M. Hara, Freezing of phase separation in spatiotemporal stripe patterns formed by Ag and Sb co-electrodeposition, Surface Science 601 (2007) 803–809

Patterns during electropolishing with dissolution



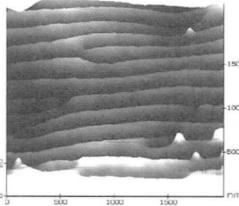
<http://www.nakano-acl.co.jp/denkai/denkai-genri.html>



Aluminum foil (Johnson Matthey) of 99.997% purity

V. V. Yuzhakov et al., Pattern formation during electropolishing, Phys. Rev. B, Vol. 56, 1997, 608

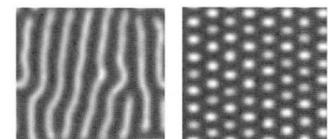
amplitudes of about 5 nm



Model

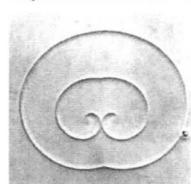
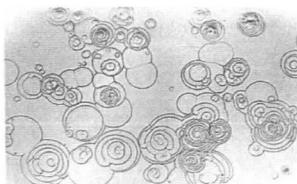
$$H_{\tau} - \frac{(1-\nu)}{\nu} \nabla^2 H_{\tau} = -(\nabla H)^2 - \nabla^2 H - \nabla^4 H - \nabla^2 (\nabla H)^2 + 2\xi(\nabla^2 H)^2, \quad (16)$$

Numerical Results

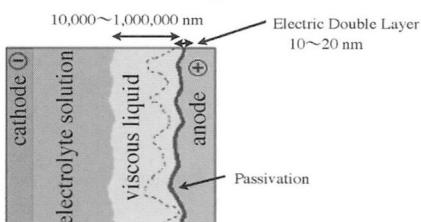


V. V. Yuzhakov et al., Pattern formation during electropolishing, Phys. Rev. B, Vol. 56, 1997, 608

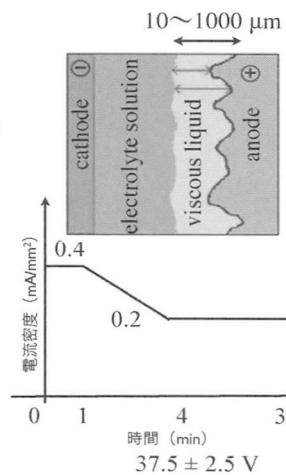
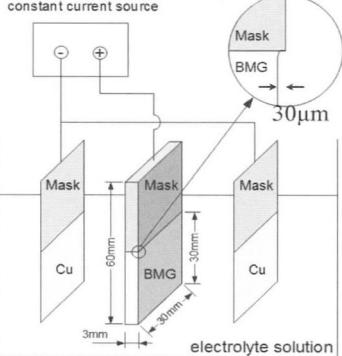
amplitudes of about 1000 nm

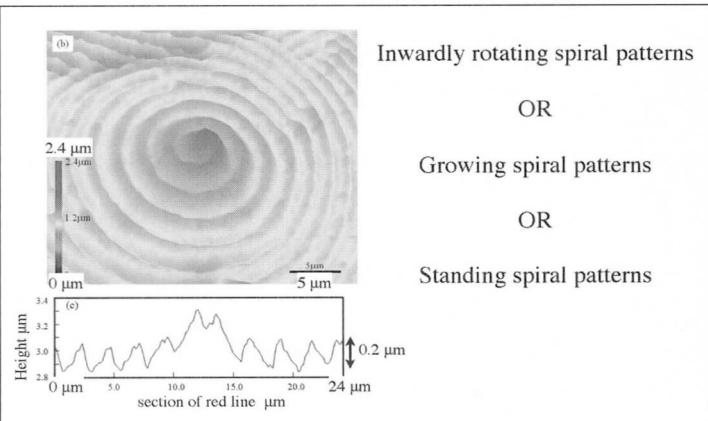
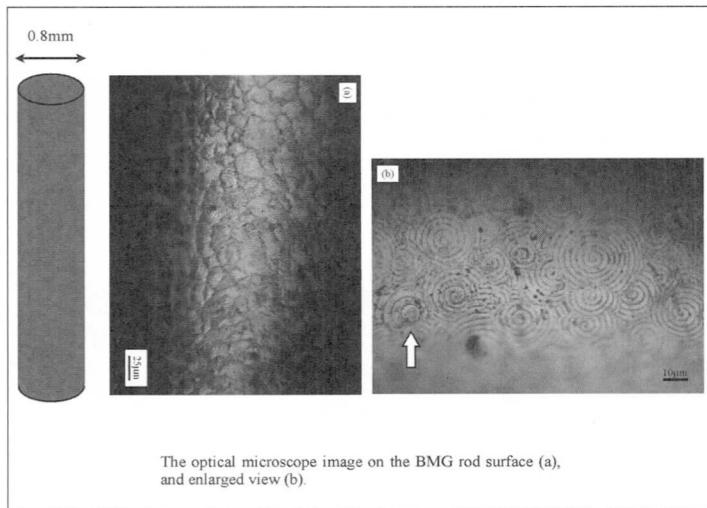
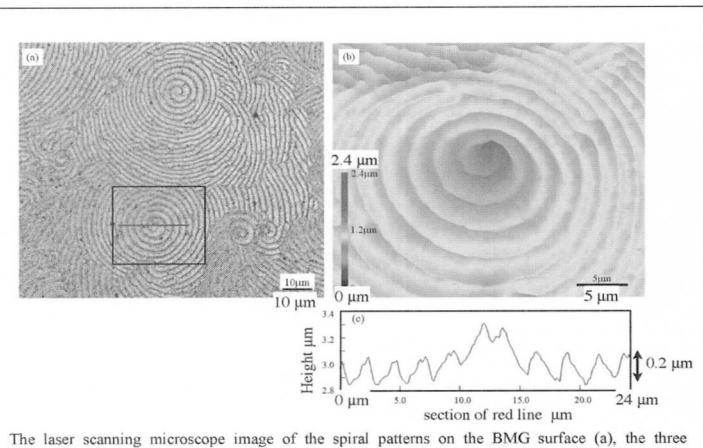
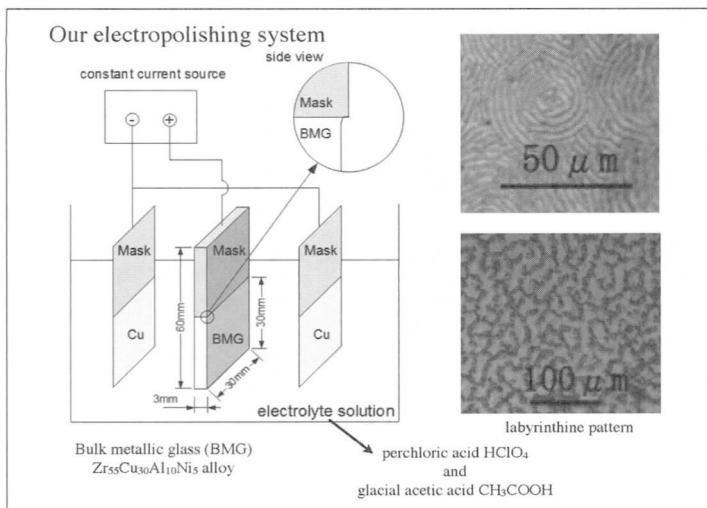


J.M. Marchin and G. Wyon, Spirals on electrochemically polished aluminium surfaces, Acta Metallurgica, Vol. 10, 1962, 915



constant current source





The optical microscope image on the BMG rod surface (a), and enlarged view (b).

ありがとうございました。

X線光子相関分光法によるゴム中の ナノ粒子ダイナミクスの観察

篠原佑也

東京大学大学院新領域創成科学研究科
物質系専攻

Outline

- Background & Motivation
- Reinforcement effect of filled rubber
- X-ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS)
- Application of XPCS to Rubbery Materials
- Observation of dynamics during vulcanization



2 / 16

COLLABORATORS & ACKNOWLEDGEMENT

The University of Tokyo



Prof. Yoshiyuki Amemiya

Sumitomo Rubber Industries Co.



Hiroyuki Kishimoto

Member of Amemiya Lab., UT
Taketo Maejima, Hisashi Nishikawa
Masakazu Takata, Yasumasa Ohta

THE UNIVERSITY OF TOKYO

JASRI/SPring-8



Naoto Yagi



Akihisa Takeuchi



Yoshio Suzuki



Kentaro Uesugi



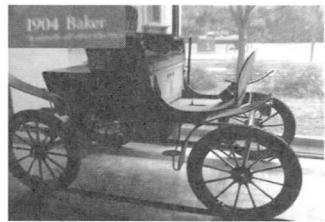
Noboru Ohta

Katsuaki Inoue (@ Diamond) 3 / 63

研究背景 -- ゴムの補強効果



White tire



Black tire

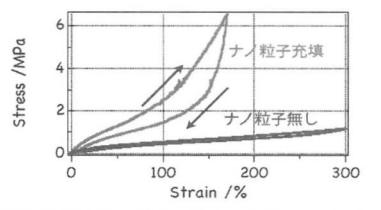
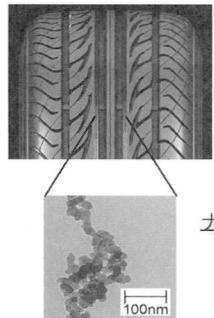
Discovery of filler reinforcement!

Addition of carbon black (filler)

photos taken by H. Kishimoto @ Crawford Auto-Aviation
Museum, Cleveland, Ohio, USA.

4 / 16

研究背景 -- ゴムの補強効果



ナノ粒子の充填（カーボンブラックやシリカなど）

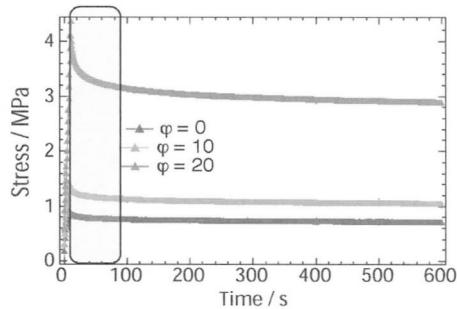
- 弹性率の増大
- ヒステリシロスの増大

カーボンブラック凝集体の TEM 像

補強効果のメカニズムは？

THE UNIVERSITY OF TOKYO

ナノ粒子充填ゴムにおけるマクロな緩和現象

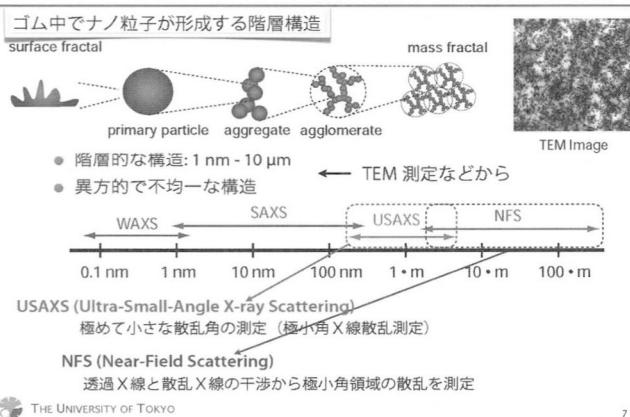


カーボンブラック充填スチレンブタジエンゴムの延伸応力緩和測定

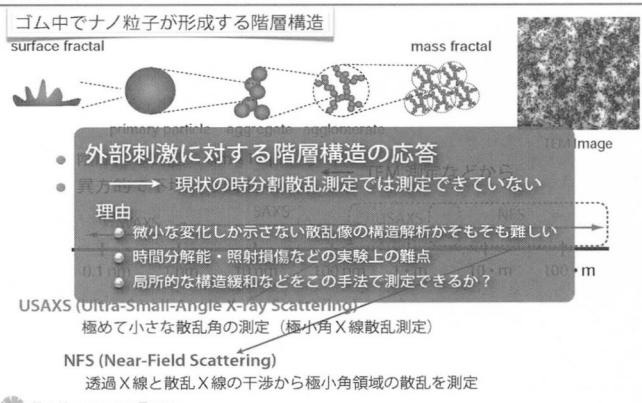
延伸率：200 %

6 / 16

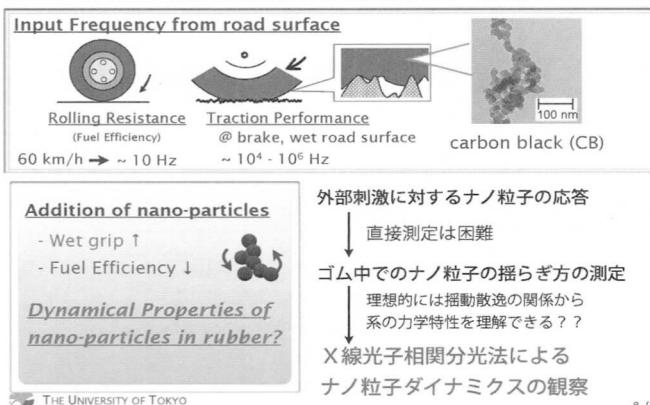
マクロな変形に対するミクロな応答を測定できないか？



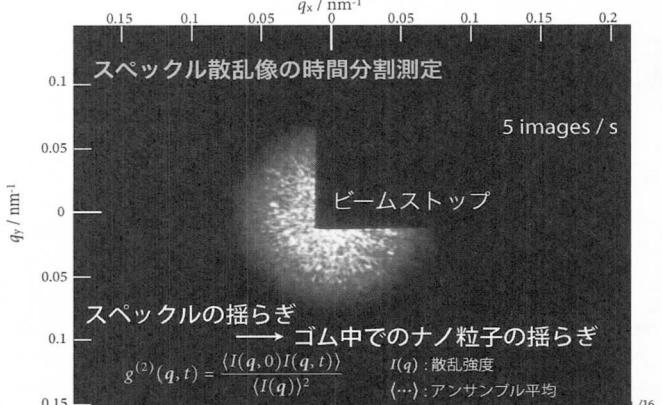
マクロな変形に対するミクロな応答を測定できないか？



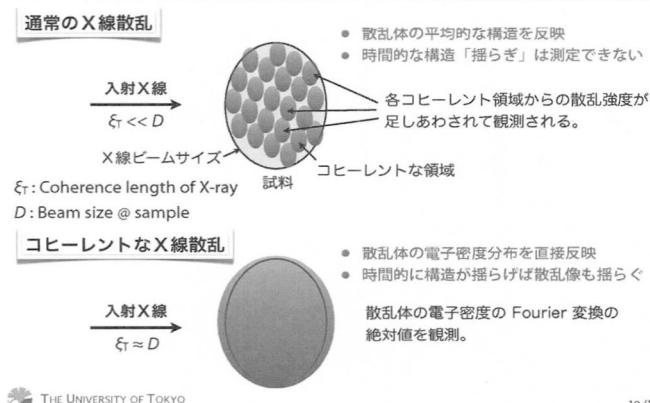
ナノ粒子充填ゴムの動的物性



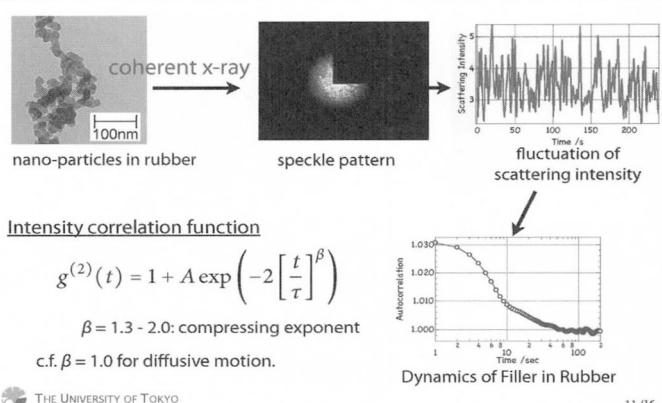
X線光子相関分光法



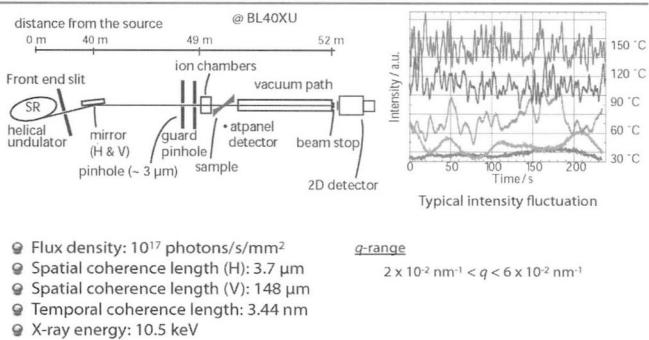
通常のX線散乱との違い



ナノ粒子充填ゴムのXPCS



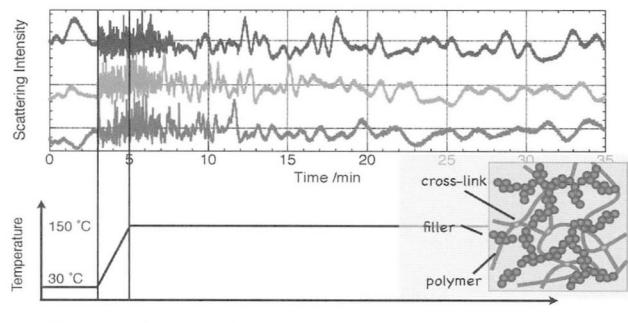
Experimental setting of XPCS @ Spring-8



THE UNIVERSITY OF TOKYO

12 / 16

加硫過程（架橋）におけるダイナミクス変化

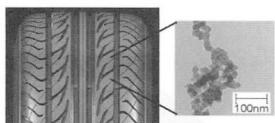


Change of dynamics during cross-linking process was observed.

Y. Shinohara et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L300-L302 (2007).

13 / 16

まとめ



ナノ粒子充填によるゴム補強効果

- タイヤなどの製品には不可欠
- 機構がよくわからっていない
- 真っ黒：内部構造がよくわからない



ミクロな構造揺らぎの観察を通して、マクロな物性変化の手がかりを得られる、か？

本発表では加硫過程のダイナミクス変化を報告

THE UNIVERSITY OF TOKYO

16 / 16

エントロピーからながめた リオトロピック液晶における 分子ダイナミクス

筑波大学大学院数理物質科学研究所
齋藤研究室
山村泰久

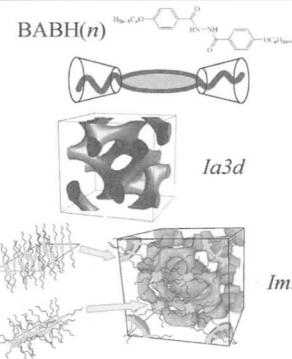
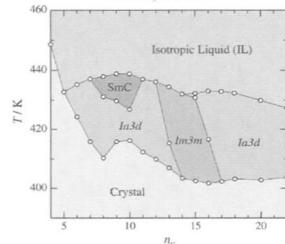
つくばソフトマター研究会2011

筑波大学
University of Tsukuba

キューピック液晶

サーモトロピック液晶

$Ia3d, Im3m$



凝集構造の形成にアルキル鎖の運動が重要

S. Kutsumizu, H. Mori, M. Fukutami and K. Saito, *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, 279 (2007).
K. Ozawa, Y. Yamamura, S. Yasuzuka, H. Mori, S. Kutsumizu and K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 12179 (2008).

ソフトマターに関するテーマ

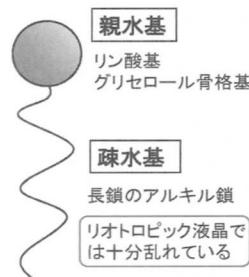
- Crystal Eにおける秩序状態と分子ダイナミクス(前々回)
- イオン液体, 分子液体(前々回, 前回)
- サーモトロピックキューピック液晶の構造と秩序状態
- リオトロピック液晶における分子ダイナミクス
-

分子の形と分子内自由度に関する運動に興味

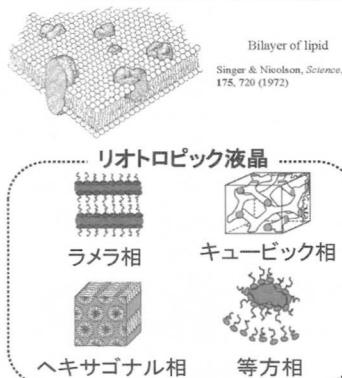
凝集体の形成に重要な役割

2

脂質



monoacylglycerol



3

ソフトマターに関するテーマ

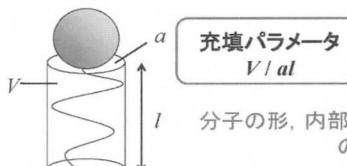
- Crystal Eにおける秩序状態と分子ダイナミクス(前々回)
- イオン液体, 分子液体(前々回, 前回)
- サーモトロピックキューピック液晶の構造と秩序状態
- リオトロピック液晶における分子ダイナミクス
-

分子の形と分子内自由度に関する運動に興味

凝集体の形成に重要な役割

4

充填パラメータ



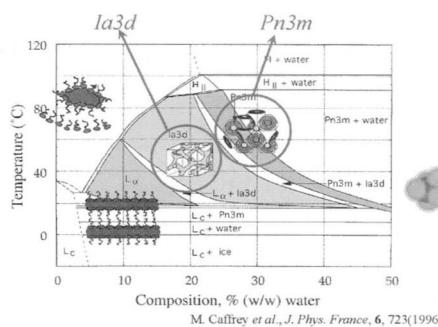
V :炭化水素体積
 a :親水基の頭部断面積
 L :アルキル鎖の有効最大長

分子の形, 内部自由度, アルキル鎖の運動の程度に依存

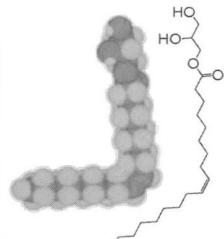
凝集構造	充填パラメータの範囲
球状ミセル	$V/al < 1/3$
円筒状ミセル	$1/3 < V/al < 1/2$
ペシクル, 屈曲性二重膜	$1/2 < V/al < 1$
ラメラ, 平面状二重膜	$V/al \sim 1$
逆ミセル	$V/al > 1$

5

モノオレイン/水系 ($Ia3d$, $Pn3m$)

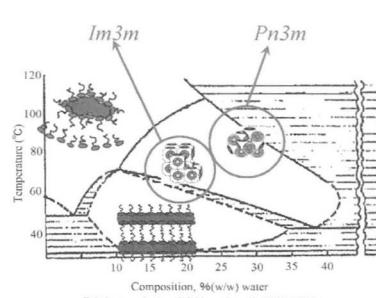


$Ia3d$ と $Pn3m$ が出現

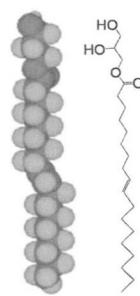


7

モノエライジン/水系 ($Im3m$, $Pn3m$)

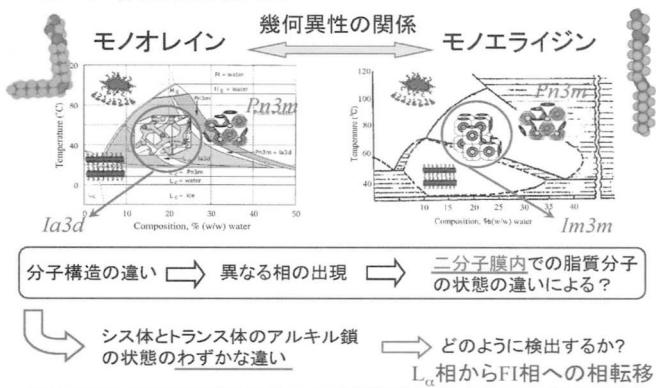


$Im3m$ と $Pn3m$ が出現



8

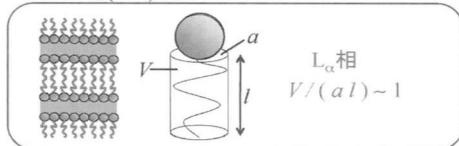
分子構造と相図



9

脂質二分子膜

充填パラメータ $V/(al)$



アルキル鎖の運動はまわりの分子から抑制され、各凝集構造の分子形状を満たす

シス体でもトランス体でも、充填パラメーターは ~ 1

シス体、トランス体におけるアルキル鎖の状態の微妙な違いを調べることができるのでないか?



10

実験

測定試料:

モノオレイン/水系:

5.7% & 6.8% (w/w) water

モノバクシン/水系:

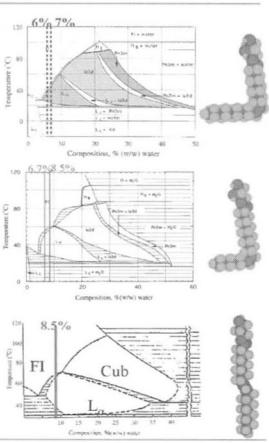
6.7% & 8.5% (w/w) water

モノエライジン/水系:

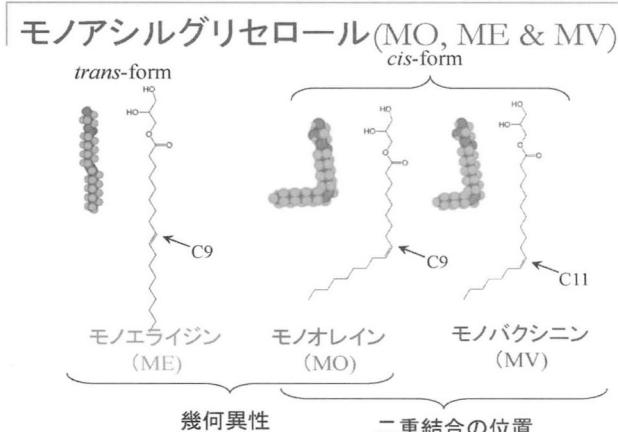
8.5% (w/w) water

測定:

研究室既設の断熱型熱量計による熱容量測定



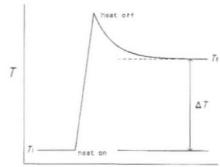
11



11

Adiabatic Calorimetry

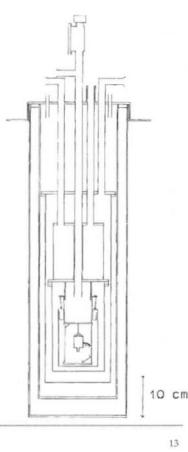
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$



$$C = \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

■ around RT

- $\Delta T \approx 1 \text{ K}$
- $T = \text{constant within } 0.1 \text{ mK}$
- $T \text{ reading : 7 digit}$



エントロピー：秩序状態の指標

ボルツマンの式

$$S = k_B \ln W$$

k_B :ボルツマン定数

W :微視的状態の数

エントロピー変化: $\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln(W_2/W_1)$

(例) 秩序無秩序型相転移では, $\Delta S = k_B \ln 2$

→ 秩序状態の変化の定量化

14

共同研究者

筑波大・齋藤研究室:

齋藤一弥, 安塚周磨

岩見麻衣香, 仲田新, 片桐文衣理

15

一軸伸張下における棒状フィラーを含む 弾性複合体の破壊シミュレーション

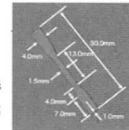
産総研¹・京工織大²・東北大³
○青柳裕子¹・森田裕史¹・齋藤明子²・田中照久²・陣内浩司^{2,3}

繊維強化プラスチック(FRP)の伸張実験 I

齋藤明子¹・田中照久¹・三原崇晃¹・小森寛之²・陣内浩司^{1,3}・西敏夫³
¹京工織大織維・²アイエス技研・³東北大 WPI-AIMR

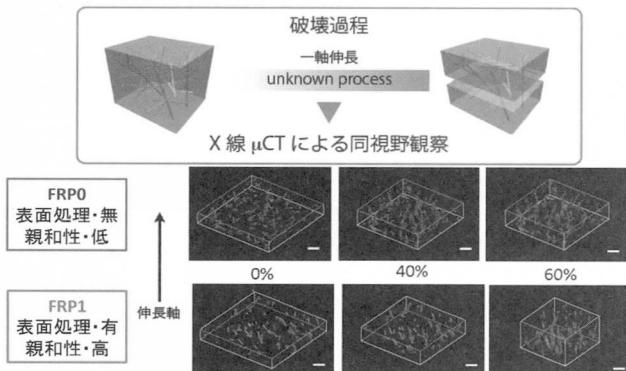


試料作製
ナイロン6 99 wt%
ガラス繊維 1 wt%
gf0: 10 μm φ, 30–100 μm 長
gf1: 13 μm φ, 30–100 μm 長
FRPO: fiberとmatrixの親和性 低
FRP1: fiberとmatrixの親和性 高
(シランカップリング剤処理)



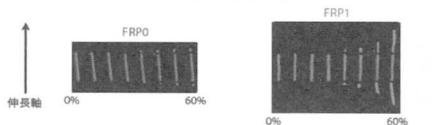
繊維強化プラスチック(FRP)の伸張実験 II

齋藤明子¹・田中照久¹・三原崇晃¹・小森寛之²・陣内浩司^{1,3}・西敏夫³
¹京工織大織維・²アイエス技研・³東北大 WPI-AIMR

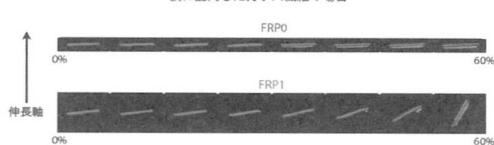


実験結果 表面処理 有・無の違い

縦に配向したガラス繊維の場合



横に配向したガラス繊維の場合



親和性が高い時と低い時でガラス繊維の配向やボイドの成長の変化に違いが見られた

動機・目的

ガラス繊維の表面処理の有・無で
FRPの物性に違い

ガラス繊維とマトリックス界面
では一体何が？

(実験)
より強いFRPを作るため

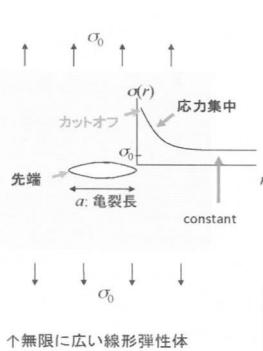
* ガラス繊維の表面の処理
* 最適なガラス繊維の長さ・密度
* 繊維の配置と配向
* マトリックスの分子量

棒状フィラーを含む弾性複合体の破壊シミュレーション

* FRPを簡単に数値モデル化して計算
* フィラーに働く応力やボイドについて解析

表面処理の効果を定性的に明らかにする

破壊力学 線形弾性体におけるGriffith理論(1921)



• $r < a$ で

$$\frac{\sigma(r)}{\sigma_0} \sim \left(\frac{r}{a}\right)^{-1}$$

σ_0 : 遠方での応力

• $\sigma(r)$ は連続体最小スケール d でカットオフ

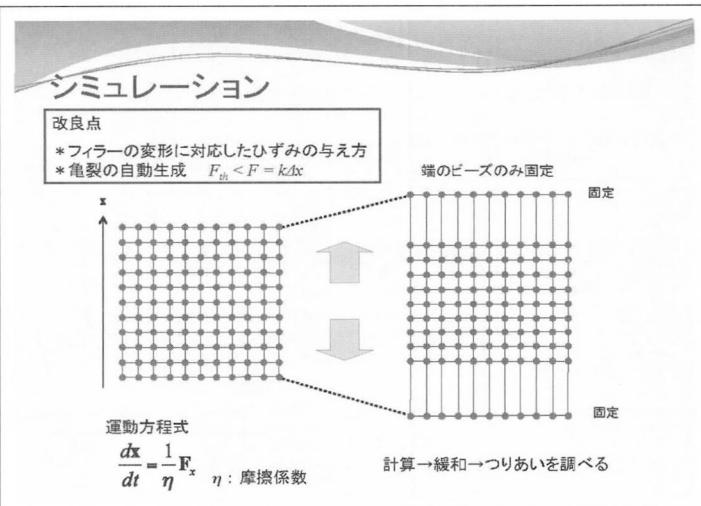
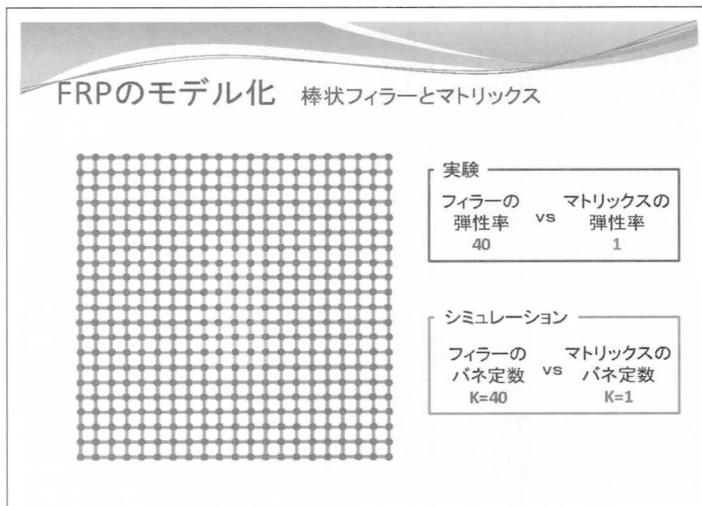
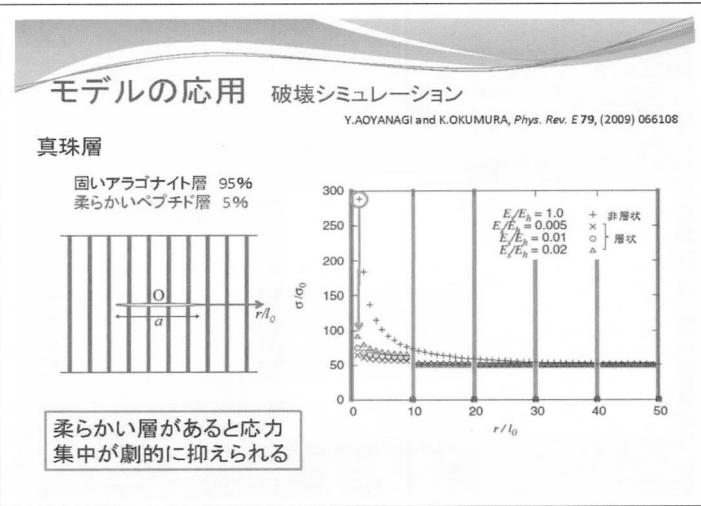
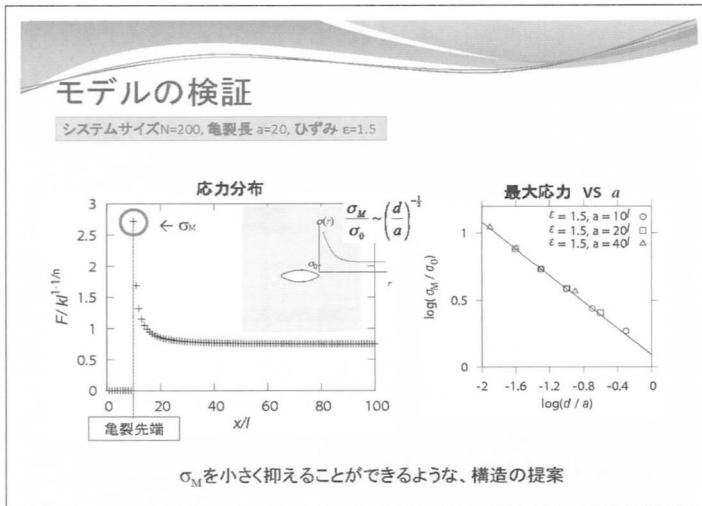
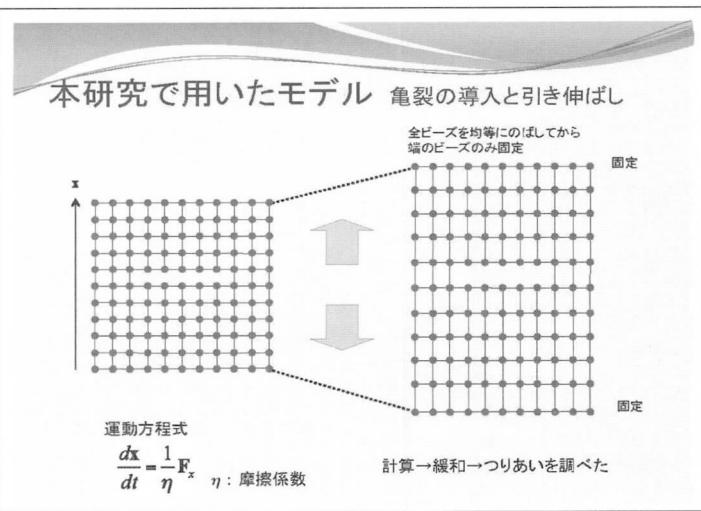
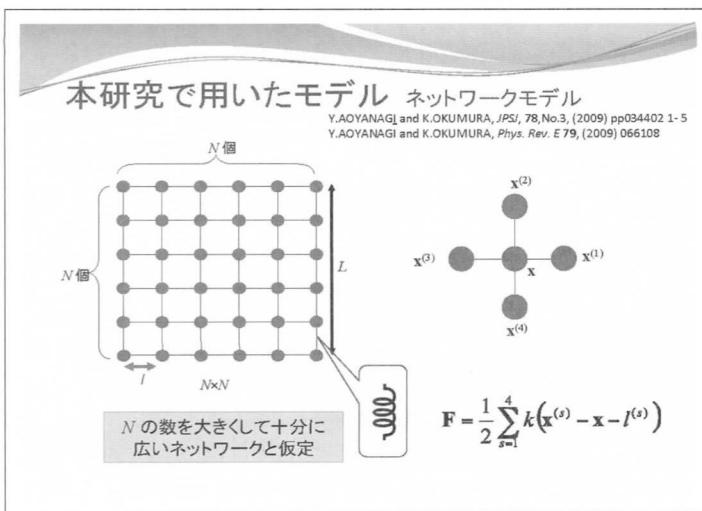
$$\sigma_M = \sigma(d) \sim \left(\frac{d}{a}\right)^{-1}$$

ただし $d < r < a$

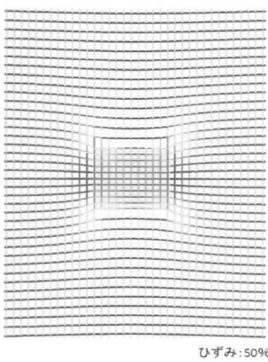
※ 連続体近似の有効条件

d : 連続体積論の最小スケール

応力集中(の最大値) : 破壊強度を決定する
 σ_M 重要なファクター



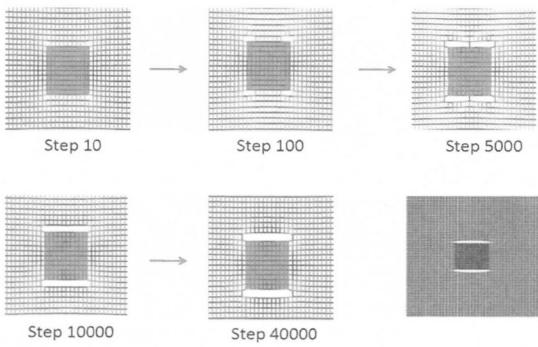
応力分布



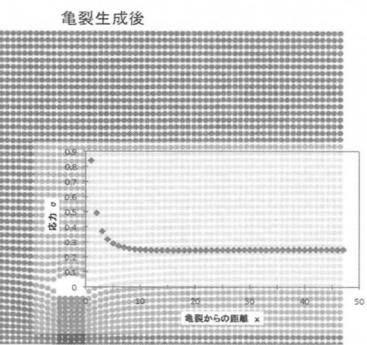
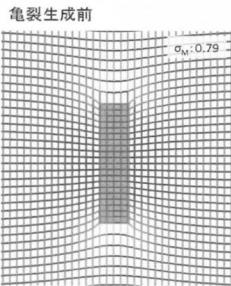
バネの色
青 → 赤
に応じて強い力が働いている
薄い網かけ部分: フィラー

亀裂の進展

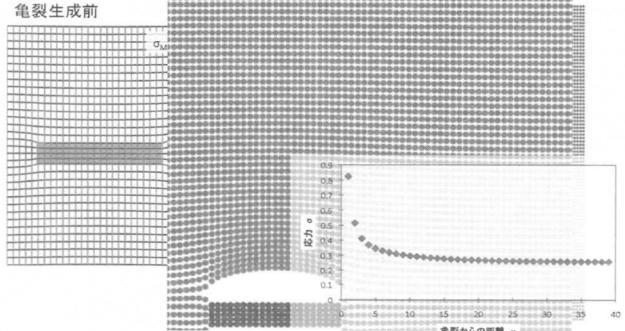
ひずみ 12%



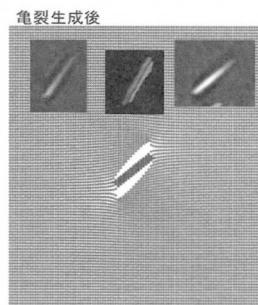
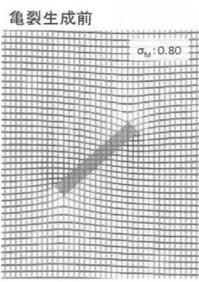
計算結果 I



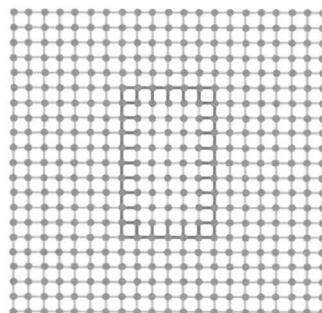
計算結果 II



計算結果 III

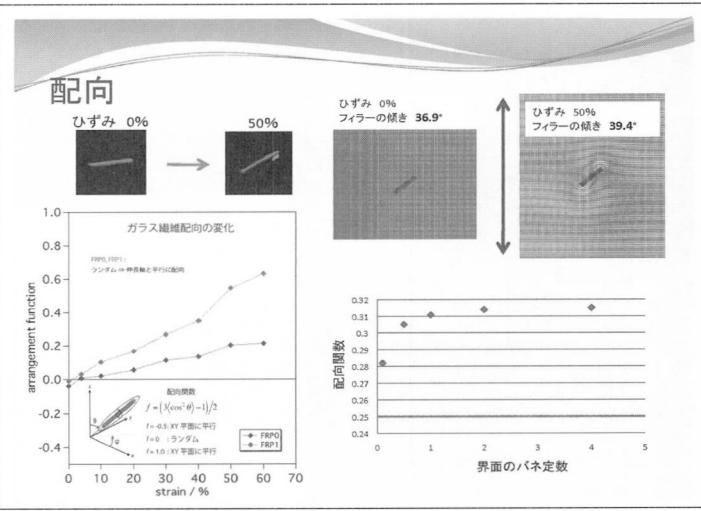
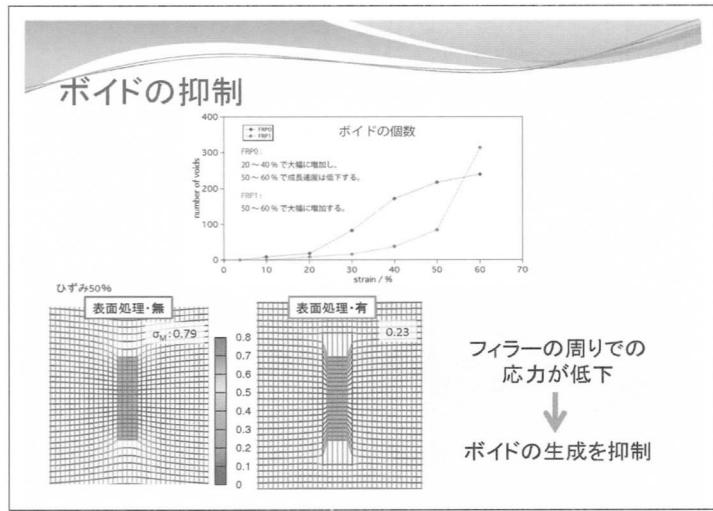
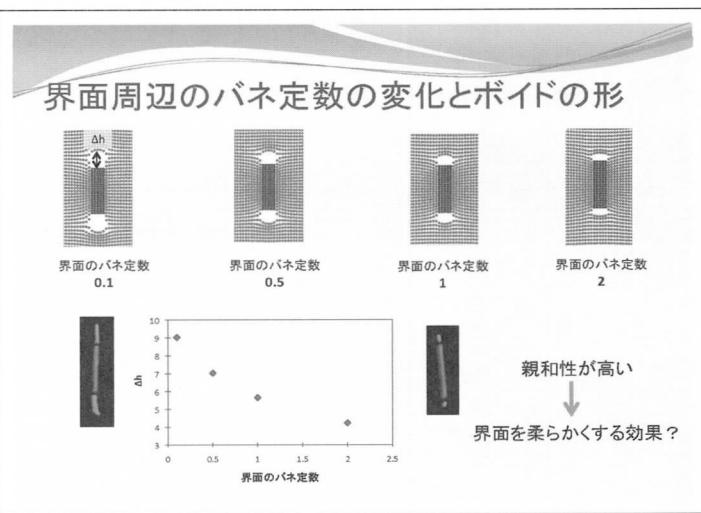
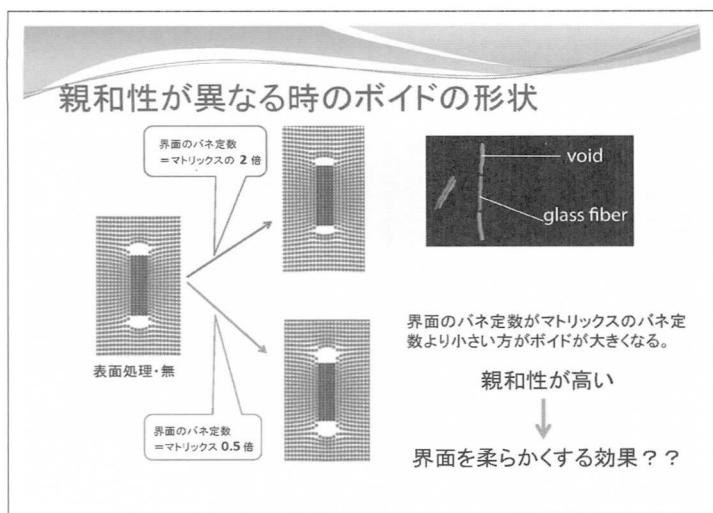


表面処理の有・無



マトリックスとフィラーの間に
バネ定数の異なる層を入れる
ことで実現

マトリックス = 1
界面 = ? > マトリックス
フィラー = 40



まとめ

非常にシンプルなモデルで行ったシミュレーションから、実験結果の一部が再現された。

フィラー・マトリックス界面のバネ定数を変えることで

- * ポイドの形状が大きくなる
- * ポイドの生成が抑制される

配向変化など、矛盾もある → これからの課題

フィラーのナノ界面の材料設計で、ポイド生成などの構造全体に波及するマクロな物性を大きく変える可能性がシミュレーションから示された。

高分子ゲルのすべり摩擦における スティック-スリップ運動

(東大工) ○山口哲生, 森下真年, 土井正男

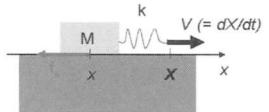
Today's contents

1. Stick-slip motions in sliding friction
2. Sliding friction with a soft & sticky gel-sheet
3. Summary

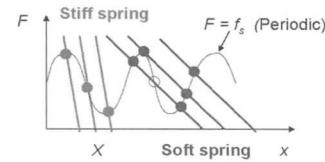
Stick-slip motions in sliding friction

Sliding friction of a Block connected with a spring

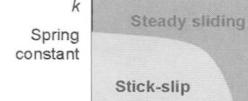
$$M\ddot{x} = -k(x - X) - f_s \quad \text{Spring force} \quad \text{Friction force}$$



$$\text{Force balance} - k(x - X) = f_s$$



Phase diagram



Driving velocity $V = dX/dt$

B. N. J. Persson,

"Sliding Friction" (2000)

What happens for soft materials?

Sliding friction with a soft & sticky gel-sheet

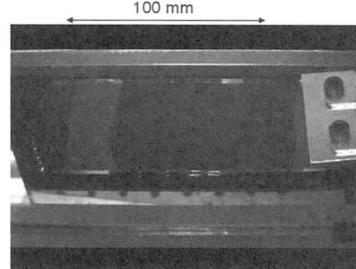
T. Yamaguchi, S. Ohmata and M. Doi, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 205105 (2009)
M. Morishita, M. Kobayashi, T. Yamaguchi, M. Doi, *Journal of Physics Condensed Matter* **22**, 365104 (2010)

Inchworm-like stick-slip motion was observed for an adhesive gel.

Thermoplastic elastomer type gel

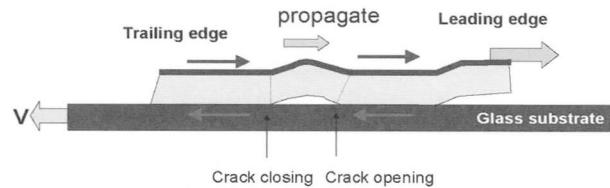
(Commercial name "Super gel" purchased in Tokyo hands, Japan)

- Shear modulus: 15 kPa
- $\tan \delta (=G''/G')$: 0.01 - 0.1 ($\omega = 0.01 - 10/\text{s}$)
- Adhesion energy: 0.15 J/m² (JKR test)



Mechanism

Non-contact region propagate from the trailing edge to the leading edge.

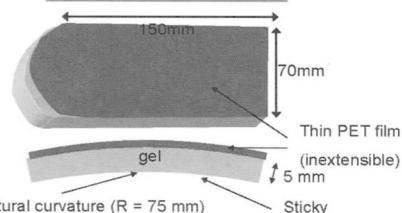


Objectives of this study

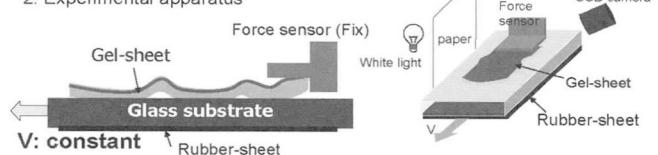
- To observe macroscopic sliding behavior of the gel-sheet.
- To develop a simple model to describe the sliding behavior of the gel.

Experiment

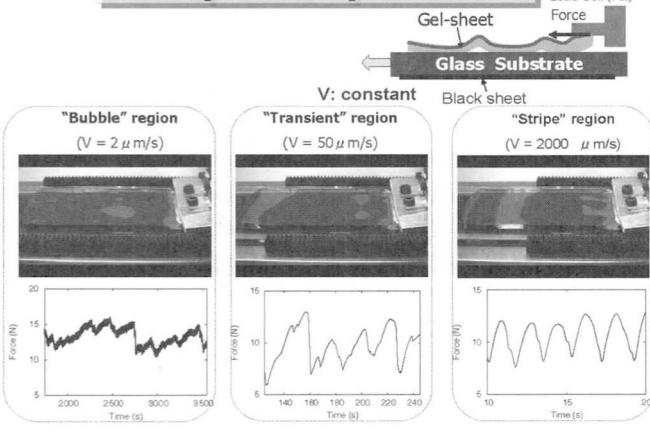
1. Sample



2. Experimental apparatus



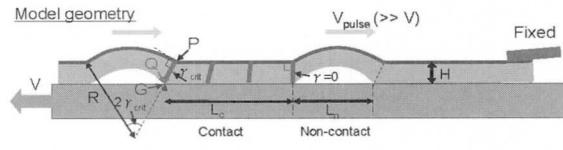
Pull speed dependence



Modeling steady state behavior

Assumption:

- Steady state behavior
- Viscoelastic fracture (neglecting inertia effect)
- Dissipation zone is localized in the vicinity of the crack tip



Geometrical condition

Effective slip ΔL

$$\Delta L = \Delta L_c + \Delta L_n \\ \cong H\gamma_{crit} + \frac{R}{3}\gamma_{crit}^3 \quad \textcircled{1}$$

H : gel thickness R : curvature radius of gel

$$\Delta L_c = H\gamma_{crit}; \text{ Contribution from contact region} \\ \Delta L_n = 2R(\theta_{crit} - \sin \theta_{crit}) \cong \frac{R}{3}\gamma_{crit}^3 \quad \text{: contribution from non-contact region}$$

Using simple formula for wave propagation,

$$\Delta L = VT = V \frac{L_c + L_n}{V_{pulse}} = V \frac{V_{pulse}}{V} (H \frac{V_{pulse}}{V} \gamma_{crit} + 2R\theta_{crit}) \\ \cong H\gamma_{crit} + \frac{2RV\gamma_{crit}}{V_{pulse}} \quad \textcircled{2}$$

From $\textcircled{1}\textcircled{2}$, $\gamma_{crit} = \sqrt{\frac{6V}{V_{pulse}}}$ is obtained.

Energy balance

Driving force
(Energy release rate)

$$\frac{\mu H}{2} \gamma_c^2 (V, V_{pulse}) = 3\mu H \frac{V}{V_{pulse}} = G(V_{pulse}) = G_0 \left(\frac{V_{pulse}}{V_0} \right)^\alpha$$

μ : shear modulus

γ_c : critical strain

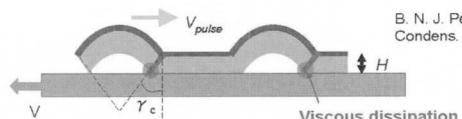
G_0 : work of adhesion

Surface energy

V_0 : characteristic velocity

Viscoelasticity of a gel

α : exponent



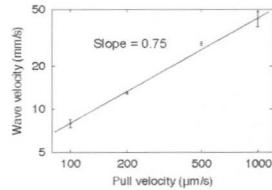
B. N. J. Persson, J. Phys.: Condens. Matter **17**, R1071 (2005)

Comparison with experiment

Pulse velocity

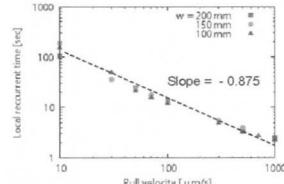
$$V_{pulse} = v_0 \left(\frac{3\mu H}{G_0} \right)^{\frac{1}{1+\alpha}} \left(\frac{V}{v_0} \right)^{\frac{1}{1+\alpha}} \sim V^{0.75}$$

($\alpha = 1/3$)



Pulse period

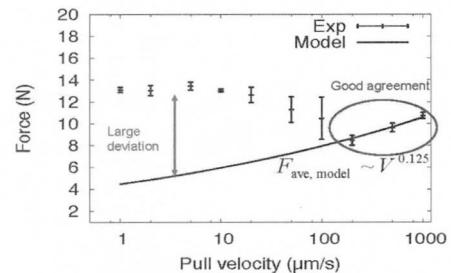
$$T_{pulse} \approx \sqrt{6} \frac{H}{V_0} \left(\frac{3\mu H}{G_0} \right)^{-\frac{1}{2(1+\alpha)}} \left(\frac{V}{v_0} \right)^{-\frac{2+\alpha}{2(1+\alpha)}} \sim V^{-0.875}$$



Comparison with experiment (2)

Average friction force

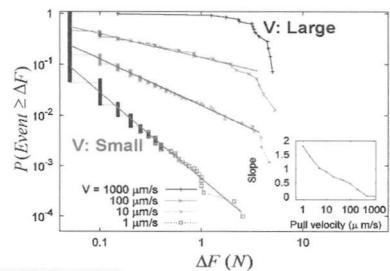
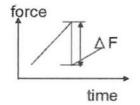
$$F_{ave} = \frac{\sqrt{6}\mu L W}{2} \left(\frac{3\mu H}{G_0} \right)^{-\frac{1}{2(1+\alpha)}} \left(\frac{V}{v_0} \right)^{\frac{\alpha}{2(1+\alpha)}} \sim V^{0.125}$$



Theory predicts frictional behavior of gels at larger pull-velocity.

Cumulative distribution of the force drop

Definition of the force-drop value



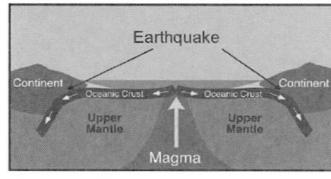
• Power-law behavior was observed.

• The slopes changed with the pull velocity.

$$M \propto \log \Delta F$$

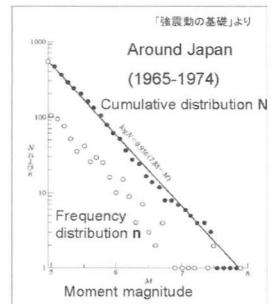
$$\log_{10}(Prob(event \geq \Delta F)) \approx a - b \log_{10}(\Delta F)$$

Gutenberg-Richter law for earthquakes



From the Encyclopedia of Earth

We found some similarity between earthquake (~100Y, 1000km) and sliding of gels (~1 day, 100mm)!



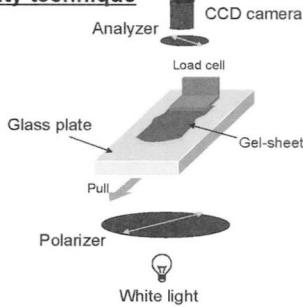
$$M = (\log M_0 - 9.1) / 1.5$$

$$M_0 \propto \Delta F$$

(M_0 : Earthquake moment)

Visualization of stress distribution

Photo-elasticity technique

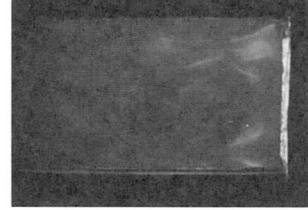


Visualization of stress distribution

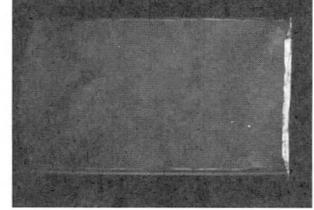
Heterogeneity in stress field is created through the movement of bubbles at smaller sliding speed.

Photo-elasticity image

a: $V = 2 \mu \text{m/s}$



c: $V = 1000 \mu \text{m/s}$



Summary

- An abnormal sliding behavior of the gel without slippage was observed.
- Self-organization of heterogeneous slip structure was observed at small pull velocities.
- A simple model for the steady wave propagation is in good agreement with experiments.
- The force-drop shows power-law statistics similar to Gutenberg-Richter law for earthquakes.

Acknowledgement: We thank prof. H. Matsukawa, prof. D. Rittel, prof. H. Nakanishi, prof. M. Sano, prof. K. Sekimoto, prof. T. Baumberger, Dr. Y. Tanaka, Dr. O. Ronsin, Dr. M. Ohtsuki, Dr. T. Hatano, and Dr. Y. Sumino, H. Kitahata for valuable comments.

液晶分子モーターの分子シミュレーション 温度勾配ドライブの検討

産総研・ナノシステム研究部門 米谷 健
早稲田大学・理工
多辺由佳

2011.03.08 つくばソフトマター2011

Flagellar motor

■ proton flow driven protein turbines

Elston & Oster, Biophys. J., '97

Murphy et al., Nature, '06

2

Molecular motors

■ bacterial flagellum

~25 μm/s
200-300Hz

flagellar motor Hook Rod flagellar bundle

Outer Membrane Peptidoglycan IJumen Cytoplasmic Membrane Cytoplasm MotA MotB C-ring Namba & Vonderviszt, Q. Rev. Biophys., '97

■ F_0F_1 -ATPase

F_0 motor Axle Stator

http://www.pdbj.org/

1

Chirality in liquid crystals

■ chiral liquid crystal phase

nematic

achiral host LC

chiral dopant

chiral carbon atom

submicron pitch helical structure

3

Flow driven rotational pattern

■ (*R*)/(*S*)-OPOB doped monolayer under H_2O vapor flow

frequency (Hz)

CCW CW

$\Delta P_d/P_0$

H_2O flow directions

(S)-OPOB (R)-OPOB

$C_8H_{17}-\text{N}=\text{C}_6H_4-\text{C}_6H_4-\text{OCH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_5$

(*R*)-OPOB

Tabe & Yokoyama, Nature Mat., '03

precession rotation along long-axis

5

Symmetry of Smectic C* layer

flow direction

CCW pattern rotation

CW pattern rotation

tilt plane

layer plane

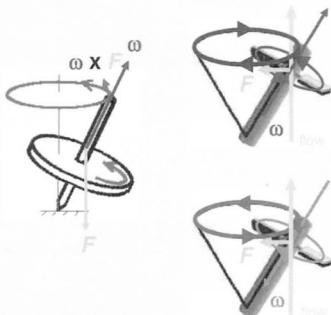
mirror plane

5

Molecular level mechanism



- precession of molecular rotors with chiral propellers



- vapor flow rotates chiral molecule as ω
- F to alter molecular tilt
- precession torque τ is generated as $\tau = \omega \times F$
- molecular precession leads to C director rotation

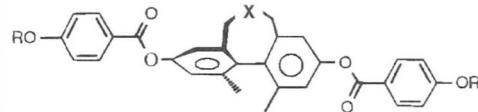
from the step i), we'd tried molecular simulations

Yoneya et al., Ferroelectrics, '08 6

Axial-chiral LC compounds



- LC with a bridged chiral biphenyl core



X=O, R=C ₈ H ₁₇ :	Cry 75°C N* 105°C Iso
X=O, R=C ₁₂ H ₂₅ :	Cry 70°C N* 94°C Iso
X=S, R=C ₁₂ H ₂₅ :	Cry 71°C S _c * 90°C N* 106°C Iso
X=SO ₂ , R=C ₁₂ H ₂₅ :	Cry 37°C S _c * 42°C N* 46°C Iso

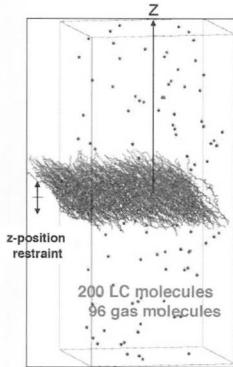
Solladie et. al., J.Org.Chem., '98 7

Model and method



- hydrogens are treated as united atoms CH_n
- Gaussian03 HF/6-31g* RESP fitted atomic charges
- GROMACS force field (with extension)
- Δt=4fs (with fixed bonds), cut-off = 0.9/1.8nm
- z-position restraints on dummy atoms at the mol. center

$$V(z_i) = \frac{1}{4} k_{pr} (z_i - z_0)^4$$

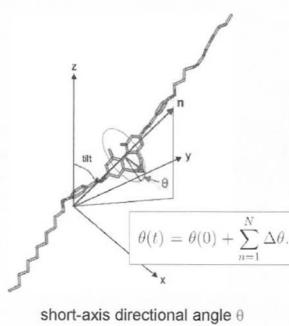


8

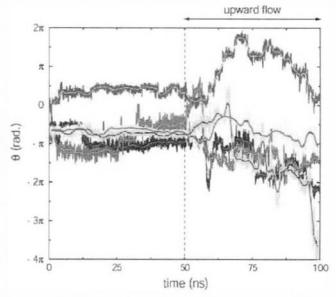
Molecular short-axis rotation



- probing unidirectional rotation of molecule



short-axis directional angle θ

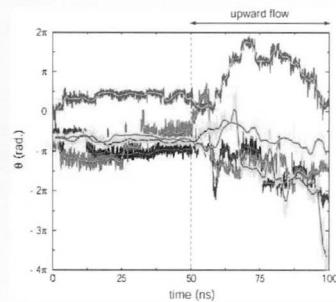


short-axis directions vs. time
of randomly selected (S)-12BBT 9

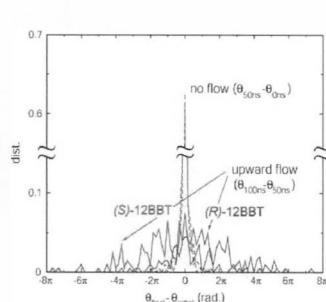
Flow and molecular re-orientation



- trans-monolayer Ar flow with acceleration



short-axis orientations vs. time
of randomly selected (S)-12BBT



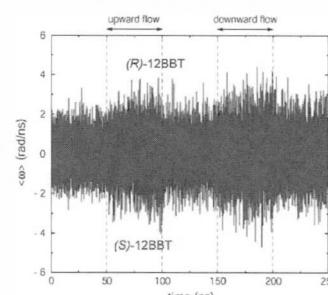
distributions of cumulative
rotational angle differences

10

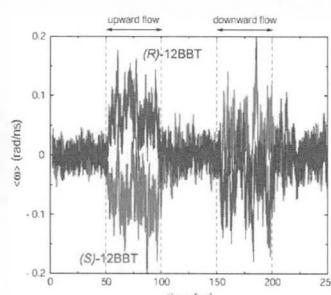
Rotation directions under flow



- molecular chirality and flow direction depended



average angular velocity
(calc. without filtering)

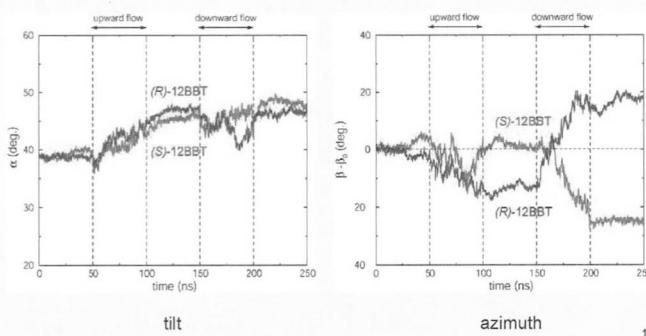


average angular velocity
(calc. after high-freq. filtering) 11

Director reorientation behaviors

NRI-AIST

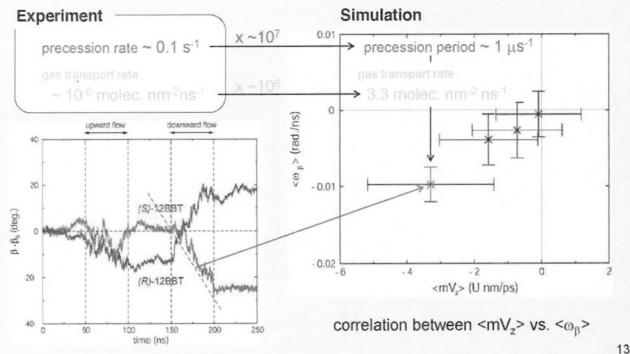
- director tilt increase and azimuth rotates under flow



Precession rate vs. drive rate

NRI
AST

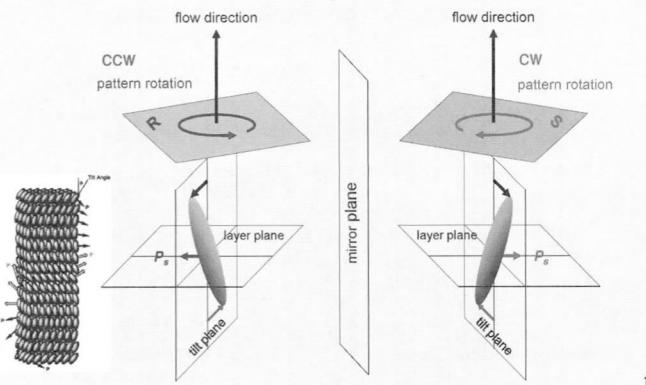
- precession period: experiment ($\sim 10\text{s}$) >> simulation ($\sim 1\mu\text{s}$)



13

Symmetry of Smectic C* layer

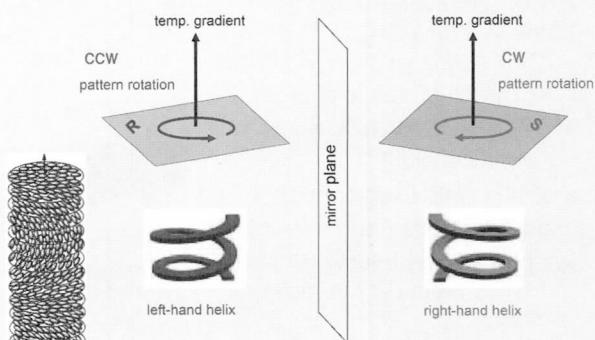
NRI:
AIST



14

Symmetry of Chresteric layer

NRI-AST

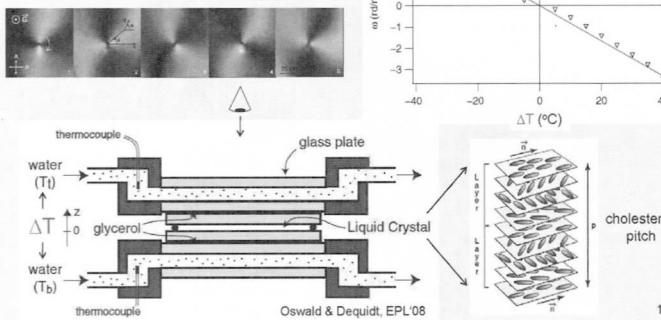


15

Lehmann rotation

 NBL AUSTRALIA

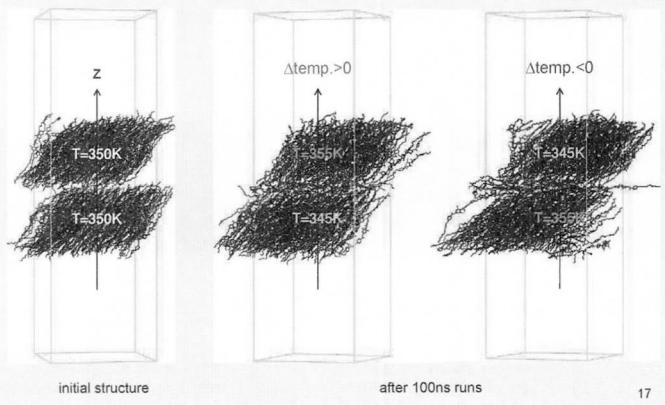
- director rotation under temp. gradient



16

Bilayer under Δ temp.

NRI:
AIST

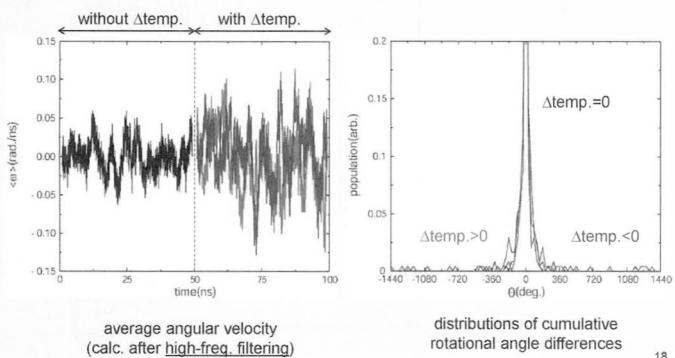


17

Rotation under $\Delta\text{temp.}$



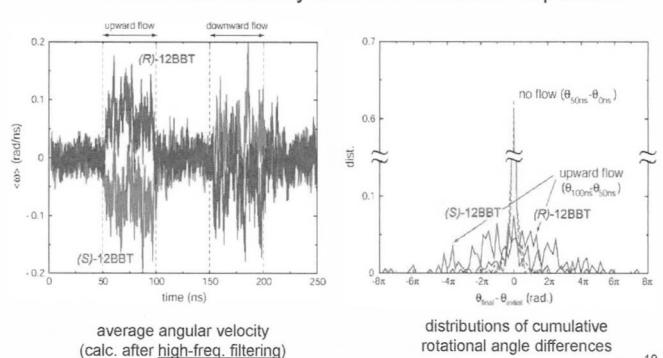
- $\Delta\text{temp.} (=10\text{K})$ direction depended



Rotation under flow



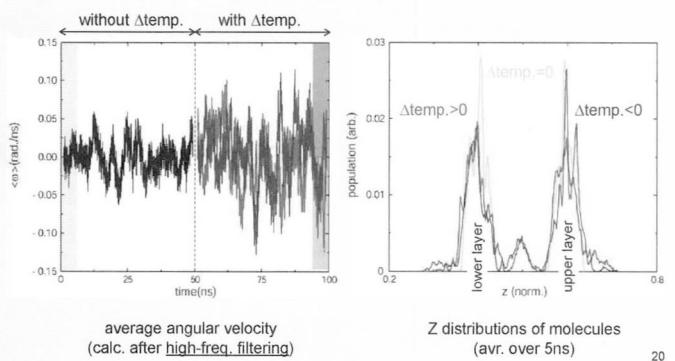
- molecular chirality and flow direction depended



Bilayer structures under $\Delta\text{temp.}$



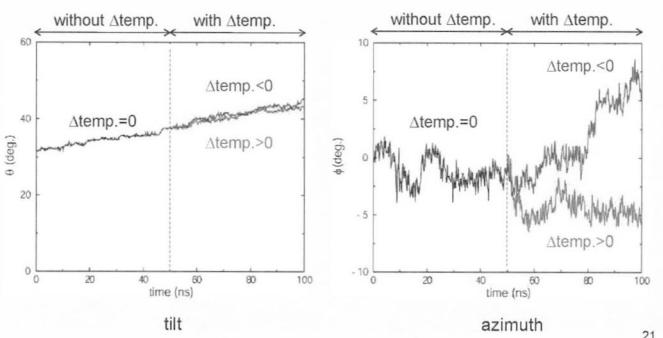
- $\Delta\text{temp.} (=10\text{K})$ direction depended



Director reorientation behaviors



- director tilt increase and azimuth rotates under $\Delta\text{temp.}$



Conclusion



- MD simulations of an axial-chiral LC monolayer
 - gas flow-driven molecular long-axis rotation was realized ("chiral molecular propeller")
 - director precession rotation period was $\times 10^7$ faster than experiments, and may correspond to 10^6 larger gas flow rate in the simulation
- MD simulations of the axial-chiral LC bilayer
 - temperature gradient-driven rotation (Lehmann rotation in smectic LC system) would be exist
 - molecular level mechanism (self-diffusion?) identification needs more study

22

Acknowledgements



- Prof. Hiroshi Yokoyama (Kent State Univ.)
- Dr. Keiko M. Aoki (Toho Univ.)
- Prof. Robert P. Lemieux (Queen's Univ.)

published reference of this work:
Yoneya et al., J. Phys. Chem. B, 114, 8320 (2010)



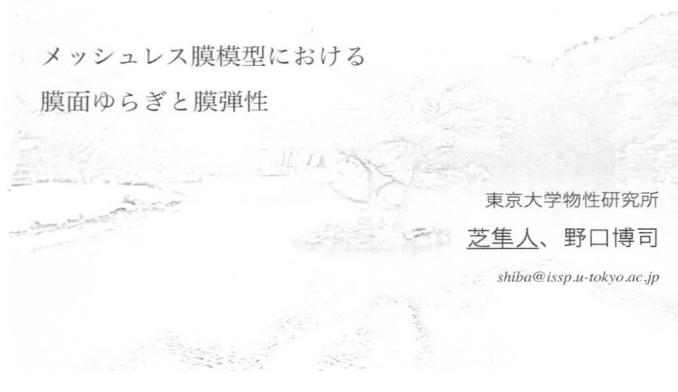
Supported by ERATO/SORST Liquid Crystal Nano-system Project, Japan Science and Technology Agency.
(2004-2007)



Supported by KAKENHI (Grant-in-Aid for Scientific Research) on Priority Area "Soft Matter Physics" from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan. (2009-2011)

23

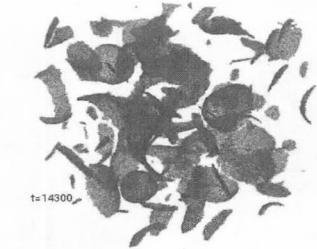
メッシュレス膜模型における 膜面ゆらぎと膜弾性



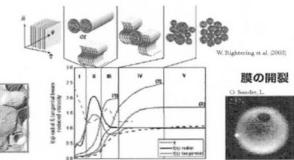
最近の研究テーマ

▶ 陽に溶媒を取り入れたメッシュレス膜模型を用いた、膜系のダイナミクスにおける溶媒効果の研究

- ✓ 数百万～億オーダーの粒子を扱う超並列計算のプログラム開発を通じたスパコン利用



32,000 個 膜粒子 + 992,000 個 溶媒粒子 (非表示)

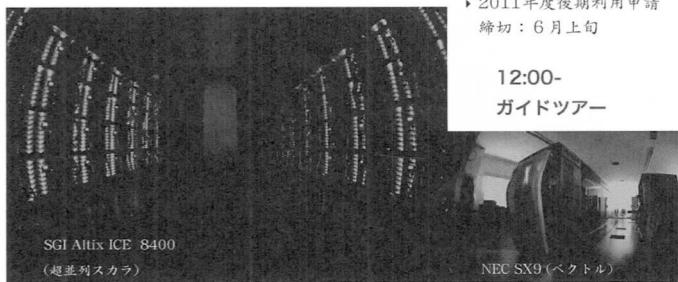


2

<http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/supercom/>

物性研究所スーパーコンピュータシステム

- ▶ 世界42位、国内3位(2010/11)
- ▶ 180TFlops、15360コアの汎用クラスタシステム (Intel Xeon X5570 2.93GHz)
- ▶ 通常時、1024コア並列まで利用可能



SGI Altix ICE 8400
(超並列スカラ)

今日の話題

▶ 伸張による膜弾性の正確な測定

- V. A. Harmandaris and M. Deserno, JCP (2006)

▶ 膜面ゆらぎと膜弾性

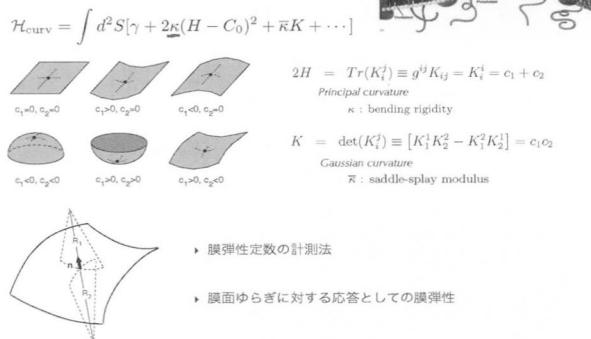
▶ 伸張下で増幅される揺らぎ、余剰面積の増大

- J.-B. Fournier and P. Galatola, PRL (2007)

粗視化分子模型からの検討

4

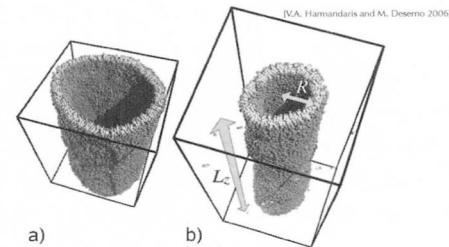
Membrane elasticity



▶ 膜弾性定数の計測法

▶ 膜面ゆらぎに対する応答としての膜弾性

Columnar tube measurement



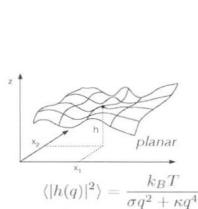
- ▶ Stretching tethers of membranes
- can exclude Gaussian curvature.
- is easily realized in experiments.

6

Measurement of bending rigidity

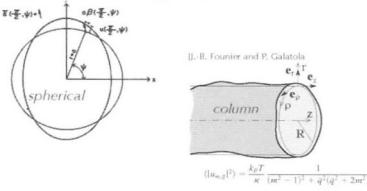
$$\mathcal{H}_{\text{curv}} = \int d^2S [\gamma + 2\kappa(H - C_0)^2 + \bar{\kappa}K + \dots]$$

» Flicker spectroscopy



[M.B. Schneider, I.T. Jenkins and W.W. Webb 1984]

$$\langle |\mathbf{u}_{\text{loc}}|^2 \rangle = \frac{kT}{\kappa} \left[(I+2)(I-1) \left[I(I+1)-6+4w \right] + \frac{3kT}{4\pi\kappa} h(\phi) \right]^{-1}$$



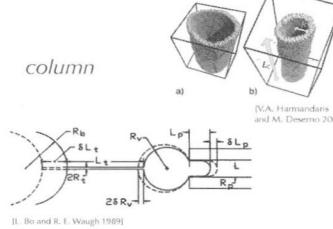
$$\langle |u_{a,b}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\kappa} \frac{1}{(m^2-1)^2 + q^2(q^2 + 2m^2)}$$

7

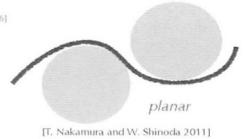
Measurement of bending rigidity

$$\mathcal{H}_{\text{curv}} = \int d^2S [\gamma + 2\kappa(H - C_0)^2 + \bar{\kappa}K + \dots]$$

» Force measurement



[V.A. Hamardans and M. Deserno 2006]



[T. Nakamura and W. Shinoda 2011]

8

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{curv}} &= \int dS [\sigma + 2\kappa H^2] \\ &= 2\pi RL_z \left(\sigma + \frac{\kappa}{2} R^{-2} \right) \\ F_z &= \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{curv}}}{\partial L_z} \right)_A = \frac{2\pi\kappa}{R} \quad (A = 2\pi RL_z) \end{aligned}$$

MLS method

» "Moving least-squares method" (MLS)

minimize

$$\Lambda_1(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{w_0} \sum_j \{ \mathbf{n} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_0) \}^2 w_{\text{MLS}}(r_{i,j})$$

with \mathbf{n} and \mathbf{r}_0 .

\mathbf{n} : eigenvector of weighted gyration tensor

$$a_{\alpha\beta} = \sum_j (\alpha_j - \alpha_G)(\beta_j - \beta_G)w(r_{i,j}) \quad (\alpha, \beta \in \{x, y, z\})$$

(corresponding to the minimum eigenvalue λ_1)

Eigenvalues $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$



$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$ - Sphere
 $\lambda_1 = 0$ - Flat plane

$$\kappa = \frac{F_z R}{2\pi}$$

We can estimate the bending rigidity by stretching a tether of membrane

9

To fit the membrane curvature, the MLS weight function is used

$$w_{\text{MLS}}(r_{i,j}) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{(r_{i,j}/r_{\text{cut}})^2}{(r_{i,j}/r_{\text{cut}})^n - 1}\right) & (r_{i,j} < r_{\text{cut}}) \\ 0 & (r_{i,j} \geq r_{\text{cut}}) \end{cases}$$

where normalization is by $w_0 = \sum_j w_{\text{MLS}}(r_{i,j})$

Curvature potential [multibody]

$$U_{\text{pl}} = k_{\alpha} \sum_i \alpha_{\text{pl}}(\mathbf{r}_i)$$

$$\text{The weighted gyration tensor: } a_{\alpha\beta} = \sum_j (\alpha_j - \alpha_G)(\beta_j - \beta_G)w(r_{i,j}) \quad (\alpha, \beta \in \{x, y, z\})$$

Degree of aplanarity:

$$\alpha_{\text{pl}} = \frac{9\lambda_1\lambda_2\lambda_3}{(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)(\lambda_1\lambda_2 + \lambda_2\lambda_3 + \lambda_3\lambda_1)}$$

$$|a_{\alpha\beta} - \lambda I| = 0 \iff \lambda^3 - T_w\lambda^2 + M_w\lambda - D_w = 0$$

To fit the membrane curvature, the MLS weight function is used

$$w_{\text{MLS}}(r_{i,j}) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{(r_{i,j}/r_{\text{cut}})^2}{(r_{i,j}/r_{\text{cut}})^n - 1}\right) & (r_{i,j} < r_{\text{cut}}) \\ 0 & (r_{i,j} \geq r_{\text{cut}}) \end{cases}$$

where normalization is by $w_0 = \sum_j w_{\text{MLS}}(r_{i,j})$

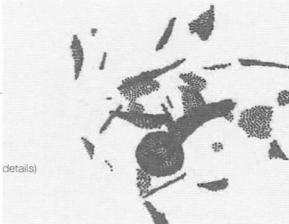
Meshless membrane model

$$U = \epsilon(U_{\text{rep}} + U_{\text{att}}) + k_{\alpha}U_{\alpha}$$

$$\epsilon = 4.0, k_{\alpha} = 20.0, 10.0, 5.0, 2.5$$

U_{α} : curvature potential (See the following pages for details)

It represents penalty energy for "aplanarity".

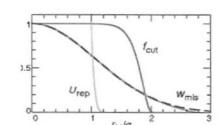


U_{rep} : repulsive part

$$U_{\text{rep}} = \sum_{i < j} \exp(-20(r_{i,j}/\sigma - 1) + B)f_{\text{cut}}(r_{i,j}/\sigma) \quad f_{\text{cut}}(s) = \begin{cases} \exp[A(1 + 1/\{[s/s_{\text{cut}}]^n - 1\})] & (s < s_{\text{cut}}) \\ 0 & (s \geq s_{\text{cut}}) \end{cases} \quad (\sigma = 1.0)$$

U_{att} : attractive part

$$U_{\text{att}} = \sum_i 0.25 \ln[1 + \exp\{-4(\rho_i - \rho^*)\}] - C \quad (\rho^* = 6)$$



H. Noguchi and G. Gompper: Phys. Rev. E **73**, 021903 (2006).
H. Noguchi and G. Gompper: J. Chem. Phys. **125**, 164908 (2006).

H. Noguchi and G. Gompper: Phys. Rev. E **73**, 021903 (2006).
H. Noguchi and G. Gompper: J. Chem. Phys. **125**, 164908 (2006).

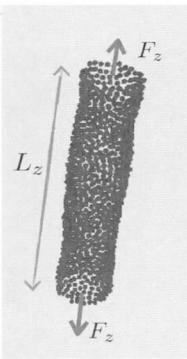
11

Columnar tube measurement

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{curv}} &= \int dS [\sigma + 2\kappa H^2] \\ &= 2\pi RL_z \left(\sigma + \frac{\kappa}{2} R^{-2} \right) \\ F_z &= \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{curv}}}{\partial L_z} \right)_A = \frac{2\pi\kappa}{R} \quad (A = 2\pi RL_z)\end{aligned}$$

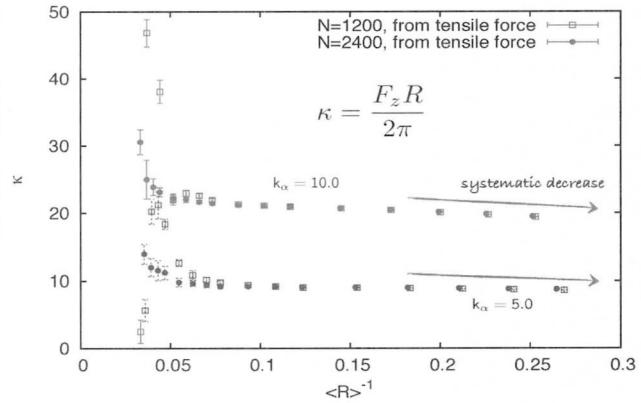
Ground state approx. where surface fluctuations are neglected

Periodic boundary in z -direction.



Vagelis A. Harmandaris and Markus Deserno, J. Chem. Phys. 125, 204905 (2006)

Columnar tube measurement



13

14

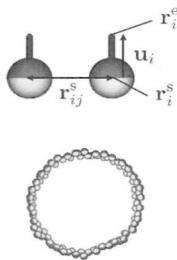
Another model



Model with spontaneous curvature

where both bending rigidity AND spontaneous curvature can be controlled

$$\begin{aligned}\frac{U}{k_B T} &= \sum_{i < j} U_{\text{rep}}(r_{ij}^s) + \varepsilon \sum_i U_{\text{att}}(\rho_i) \\ &+ \frac{k_{\text{tilt}}}{2} \sum_{i < j} [(u_i \cdot \hat{r}_{ij}^s)^2 + (u_j \cdot \hat{r}_{ij}^s)^2] w_{\text{cv}}(r_{ij}^s) \\ &+ \frac{k_{\text{bend}}}{2} \sum_{i < j} (u_i - u_j - C_0 \hat{r}_{ij}^s)^2 w_{\text{cv}}(r_{ij}^s) \\ \rho_i &= \sum_{j \neq i} f_{\text{cut}}(r_{ij}/\sigma)\end{aligned}$$

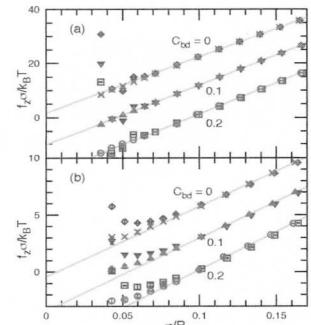
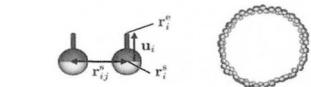


H. Noguchi and G. Gompper: J. Chem. Phys. 134, 055101 (2011).

With spontaneous curvature

Model with spontaneous curvature

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{\text{curv}} &= \int dS [\sigma + 2\kappa H^2] \\ &= 2\pi RL_z \left[\sigma + \frac{\kappa}{2} \left(\frac{1}{R} - C_0 \right)^2 \right] \\ f_z &= \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{curv}}}{\partial L_z} \right)_A = 2\pi\kappa \left(\frac{1}{R} - C_0 \right)\end{aligned}$$



Both bending rigidity and spontaneous curvature can be measured by stretching tethers

15

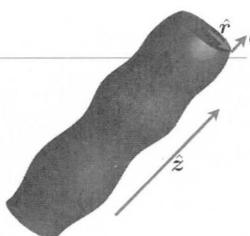
16

Fluctuating tube surface

We employ a cylindrical coordinate

$$r(\theta, \zeta) = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = R \begin{pmatrix} (1 + u(\theta, \zeta)) \cos \theta \\ (1 + u(\theta, \zeta)) \sin \theta \\ \zeta \end{pmatrix}$$

u represents normalized heights of the membrane surfaces from the cylinder. We introduce an axial coordinate ζ normalized by the column radius R .



Then expanding the free energy to the 2nd order of u ,

$$\mathcal{H}_{\text{curv}} = \int dS \left(\frac{1}{2} \kappa H^2 + \sigma \right)$$

we get

$$\Delta \mathcal{H}_{\text{curv}} = \frac{\kappa}{2} \int d\theta d\zeta \left[u^2 - 2\nabla^2 u + (\nabla^2 u)^2 + 2 \left(\frac{\partial u}{\partial \theta} \right)^2 + 4u \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} \right]$$

under the fixed area condition $\int dS = \text{const.}$

Jean-Baptiste Fournier and Paolo Galatola, Phys. Rev. Lett. 98, 018103 (2007).

Fluctuating tube surface

Fourier expansion of u :

$$u(\theta, \zeta) = \sqrt{\frac{R}{2\pi L}} \sum_{m, \bar{q}} u_{m, \bar{q}} e^{i(m\theta + \bar{q}\zeta)}$$

$$\bar{q} = 2\pi n R/L, \quad (n, m : \text{integer})$$

$$\zeta = z/R$$

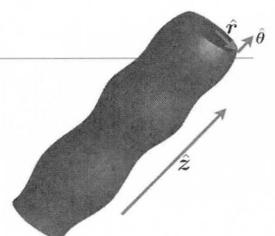
Under the periodic boundary condition,

$$\Delta \mathcal{H}_{\text{curv}} = \frac{\kappa}{2} \int d\theta d\zeta u \mathcal{L} u,$$

$$\mathcal{L} = \left(1 + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right)$$

the spectrum is

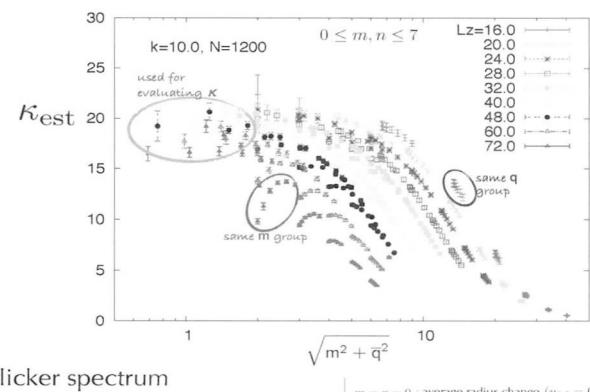
$$\langle |u_{m, \bar{q}}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\kappa} \frac{1}{(m^2 - 1)^2 + \bar{q}^2 (\bar{q}^2 + 2m^2)}$$



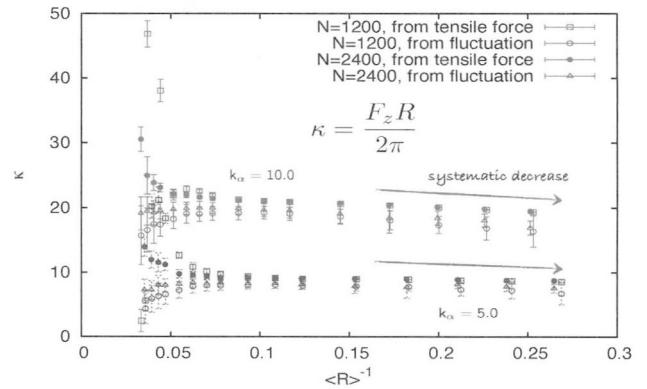
Jean-Baptiste Fournier and Paolo Galatola, Phys. Rev. Lett. 98, 018103 (2007).

17

18



Columnar tube measurement



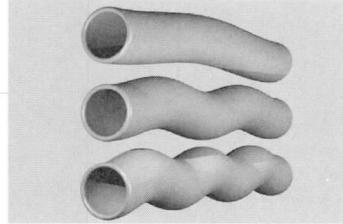
19

20

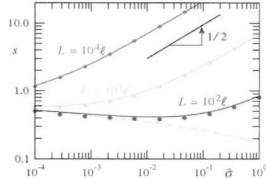
Critical Goldstone modes

J.-B. Fournier and P. Galatola, PRL (2007)

The stronger the tension, the stronger divergence of the excess area
- due to the Goldstone modes (axial)



Normalized excess area



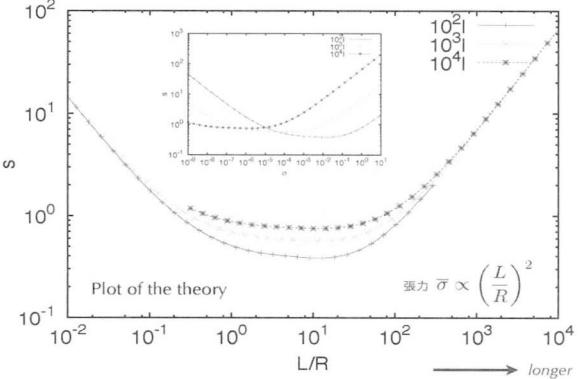
$$s = \frac{\kappa \Delta S}{k_B T S_0} = \frac{R}{4\pi L} \sum_{m,\bar{q}} \frac{m^2 + \bar{q}^2}{(m^2 - 1)^2 + \bar{q}^2(\bar{q}^2 + 2m^2)}$$

$$\bar{q} = 2\pi n R / L, \quad (n, m : \text{integer})$$

$$\zeta = z/R$$

- 円柱軸方向の長波長ゆらぎ由来の余剰面積の増大?
(張力が高いほど揺らぎが強くなる)
- 円周回りのモードからの発散は?

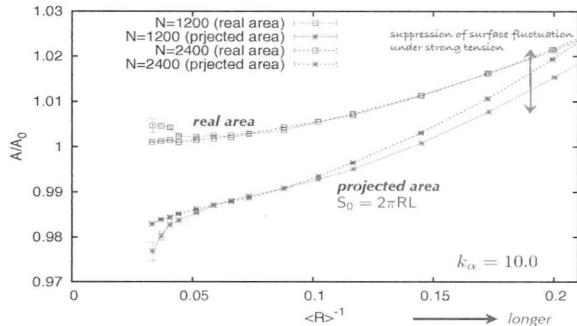
$$\text{Excess area } s = \frac{\kappa \Delta S}{k_B T S_0} = \frac{R}{4\pi L} \sum_{m,\bar{q}} \frac{m^2 + \bar{q}^2}{(m^2 - 1)^2 + \bar{q}^2(\bar{q}^2 + 2m^2)} \quad l : \text{cutoff}$$



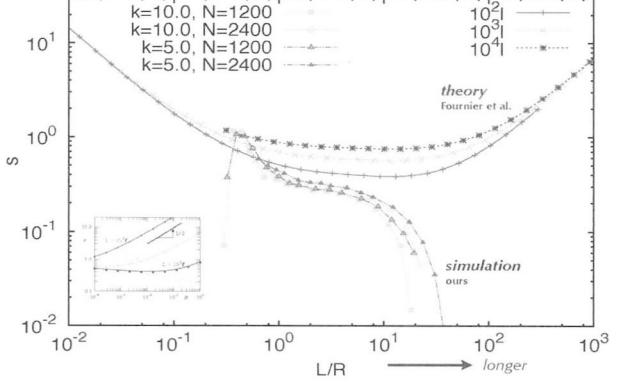
21

22

Membrane area



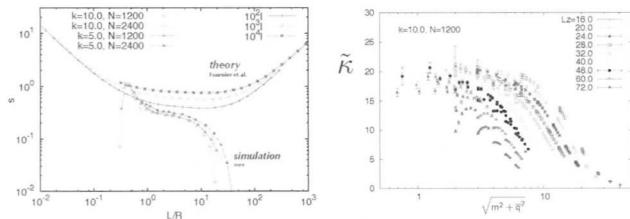
Excess area - theory and simulation



23

24

Comment



▶ 短波長側 ($m, \bar{q} \gtrsim 10$) のゆらぎは早くに抑制

Conclusion

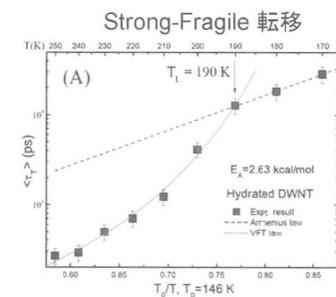
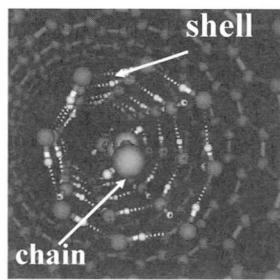
- ▶ In the coarse-grained molecular membrane models, we can estimate the bending rigidity very well by stretching tethers of membranes.
 - even for a model with spontaneous curvature
- ▶ Long-wavelength surface fluctuation also gives a plausible estimation for the bending rigidity.
- ▶ Anomalous divergence of the excess area in a highly elongated tube (predicted by J.-B. Fournier's theory) does not exist, at least in our simulation model.

中性子準弾性散乱による 多孔質金属錯体中の水のダイナミクス

山田武^{A,D}, 山田鉄兵^{B,D}, 北川宏^{B,D}, 田所誠^C, 山室修^{A,D}
^A東大物性研, ^B京大院理, ^C東理大理, ^DJST-CREST

制限空間の水 ～バルクとは異なる相転移・拡散～

カーボンナノチューブ中の水分子



A.I. Kolesnikov, Phys. Rev. Lett 93, 035503 (2004)

X-Q. Chu et al., Phys. Rev. E 93, 035503 (2007)

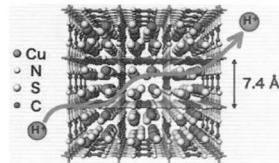
1

目的

制限空間中の水のダイナミクスの普遍性は？

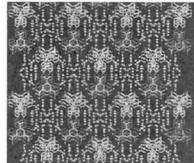
メソポーラスシリカとは異なる系: 多孔性金属錯体

ルベアン酸銅水和物



アモルファス性界面
プロトン伝導性

ビイミダゾール型金属錯体



結晶性界面

中性子準弾性散乱を用いて多孔性金属錯体中の水のダイナミクス
を明らかにする

2

中性子散乱 中性子は水のダイナミクスを調べるために最適なプローブ

X線 ($\lambda = 1.5 \text{ \AA}$, $E = 8 \text{ keV}$): 電子散乱

→ 散乱強度は原子番号に比例

中性子 ($\lambda = 4.2 \text{ \AA}$, $E = 4.6 \text{ meV}$): 核散乱

→ 散乱強度は核種に依存

干渉性散乱: 対相関

→ 弹性散乱 ($E_i = E_f$): 構造

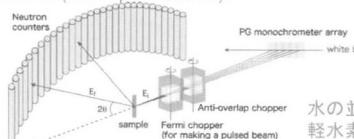
→ 非弾性散乱 ($E_i \neq E_f$): ダイナミクス (協同的)

非干渉性散乱: 自己相関

→ 弹性散乱 ($E_i = E_f$)

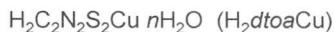
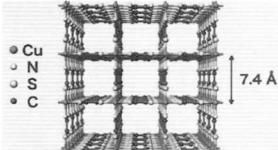
→ 非弾性散乱 ($E_i \neq E_f$): ダイナミクス (自己相関)

AGNES (TOF spectrometer)

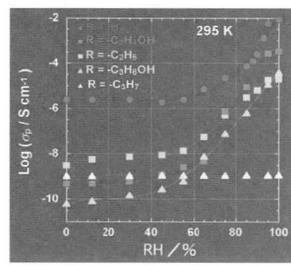
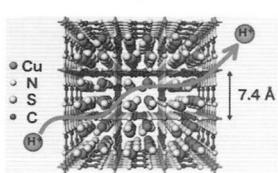


水の並進や回転運動: $\mu\text{eV} \sim \text{meV}$
軽水素の大きな非干渉性散乱断面積 3

ルベアン酸銅錯体



- 3次元の制限空間
- 細孔のサイズ・親水性が置換基により制御可能
- 制限空間の影響を調べるのに適している
- プロトン伝導性



4

試料と実験

試料

$\text{H}_2\text{dtaoCu } n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3.7, 2.1, 1.3, 0$)

$\text{D}_2\text{dtaoCu } 3.7\text{D}_2\text{O}$ (回折用)

実験

熱容量測定: 相転移

断熱型熱量計 (研究室既設), $5 \sim 285 \text{ K}$, $\Delta C_p / C_p = 0.1\%$
中性子回折: 構造

HERMES (IMR, JRR-3), $150 \sim 340 \text{ K}$, $0.15 < q / \text{\AA}^{-1} < 6.40$
中性子準弾性散乱: ダイナミクス

AGNES (ISSP, JRR-3): $1 < \tau / \text{ps} < 10^2$

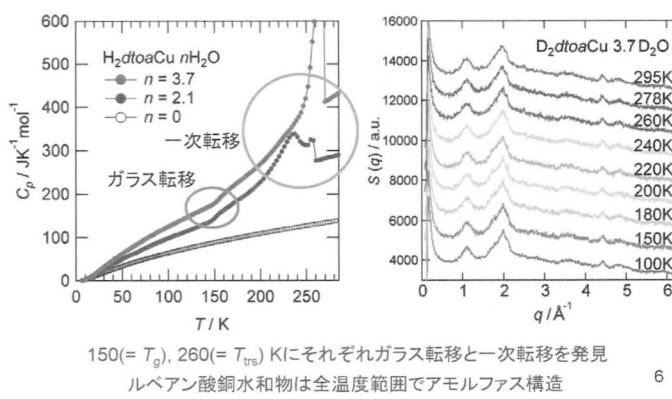
HFBS (NIST): $0.1 < \tau / \text{ns} < 5$

NSE (NIST): $10^{-2} < \tau / \text{ns} < 50$

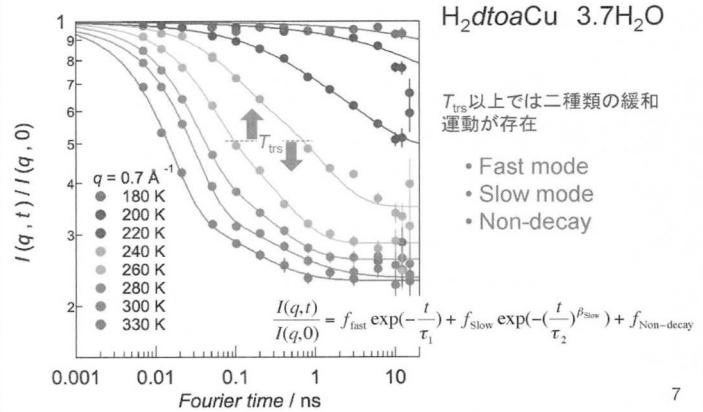
5桁にわたる広いダイナミックレンジ

5

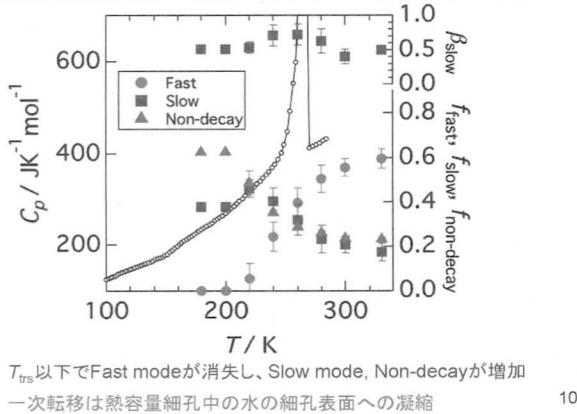
熱容量と構造



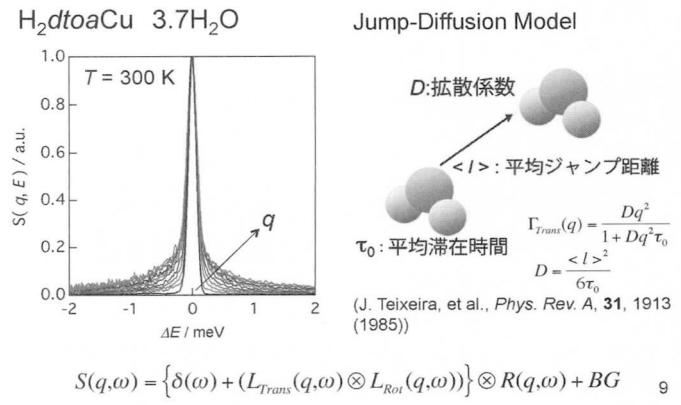
NSE



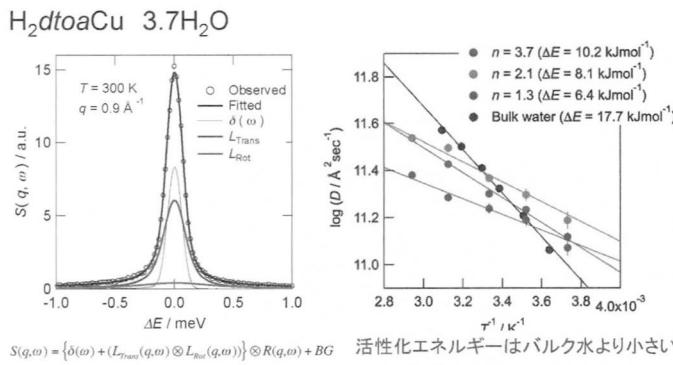
各緩和成分と熱容量の比較



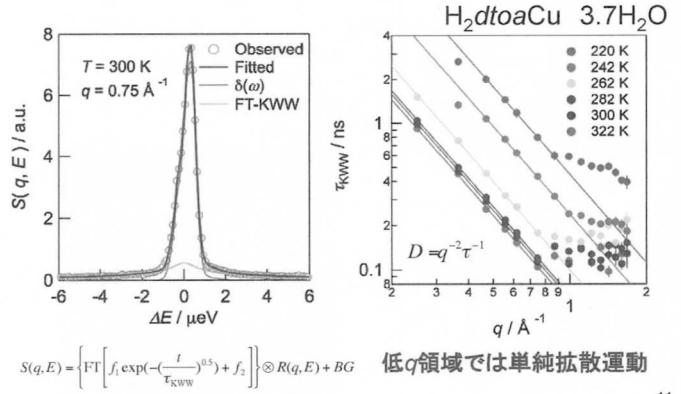
AGNES (Fast-Mode)



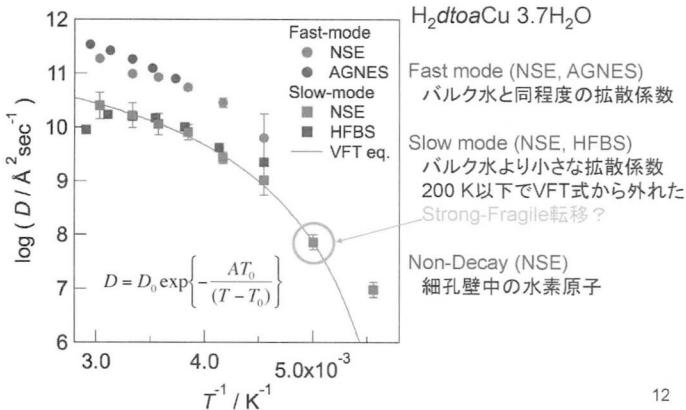
拡散係数のアレニウスプロット



HFBS (Slow mode)



拡散係数のアレニウスプロット



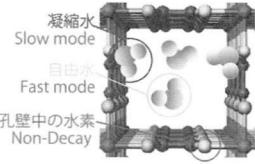
ルベアン酸銅水和物のまとめ

1. 中性子準弾性散乱より3種類の緩和モードの存在を確認した。

Fast mode: 自由水

Slow mode: 凝縮水

Non-Decay: 細孔壁中の水素原子



2. 自由水は260 Kで凝縮水へと転移した。

3. 自由水の活性化エネルギーは水分子よりも小さかった。

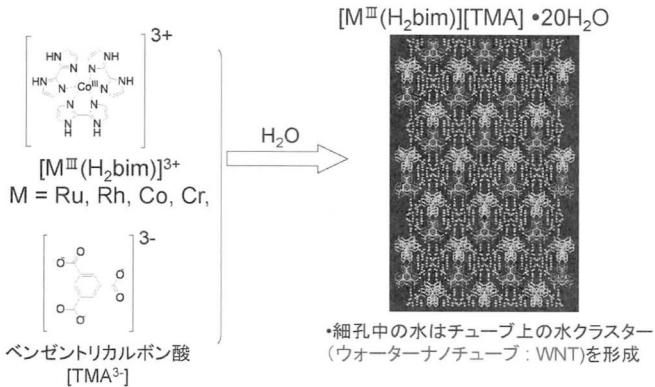
高プロトン伝導度の起源

4. 凝集水は200 K付近でVFT式から外れた。

Strong-Fragile転移?

13

ビイミダゾール型金属錯体



試料と実験

• 試料 $[\text{M}(\text{H}_2\text{bim})][\text{TMA}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rh, Ru, Cr, Co; M-WNT}$)

	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	β / deg	$T_{\text{measure}} / \text{K}$
Co-WNT	16.338	29.335	10.909	90.336	293
Cr-WNT	16.541	29.974	10.981	90.134	293
Ru-WNT	16.811	29.29	9.948	90.146	253
Rh-WNT	16.555	29.863	10.806	91.198	273

• 実験

• 中性子準弾性散乱

AGNES(ISSP, JRR-3)

100 ~ 300 K

$1 < \tau / \text{ps} < 100$

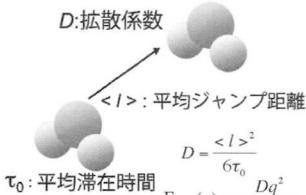
標準モード($E_{\text{reso}} = 120 \mu\text{eV}$)

高分解能モード($E_{\text{reso}} = 50 \mu\text{eV}$)

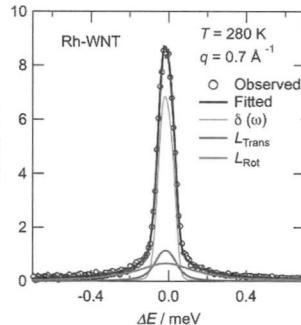
15

中性子準弾性散乱

Jump-Diffusion Model



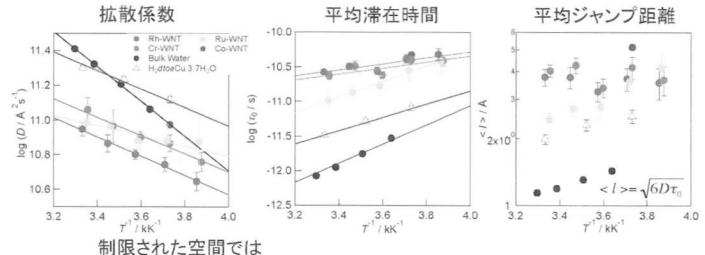
(J. Teixeira, et al., Phys. Rev. A, 31, 1913 (1985))



16

制限空間中の水の普遍性

M-WNT: 結晶性で直径16 Å程度の細孔を形成
ルベアン酸銅水和物 ($H_2\text{dtoacu} 3.7\text{H}_2\text{O}$): アモルファス構造で直径7 Å程度の細孔を形成



17

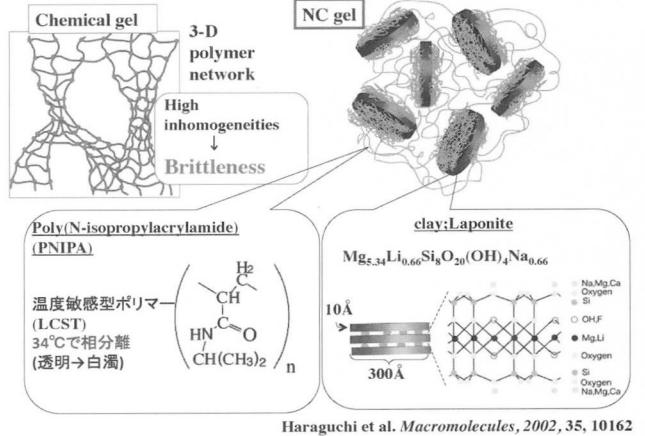
ミクロ相分離した高性能ナノコンポジットゲルの 微視的構造の研究

東京大学物性研究所 西田理彦、遠藤仁、柴山充弘
川村理化学研究所 王林明、原口和敏

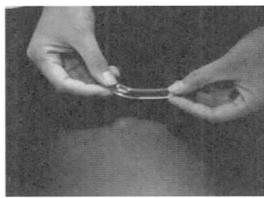


財団法人 川村理化学研究所
Kawamura Institute of Chemical Research

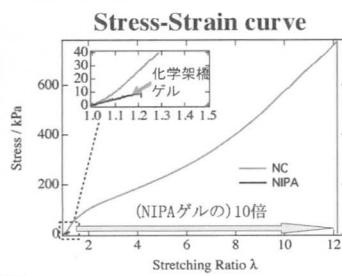
NanoComposite(NC) gels



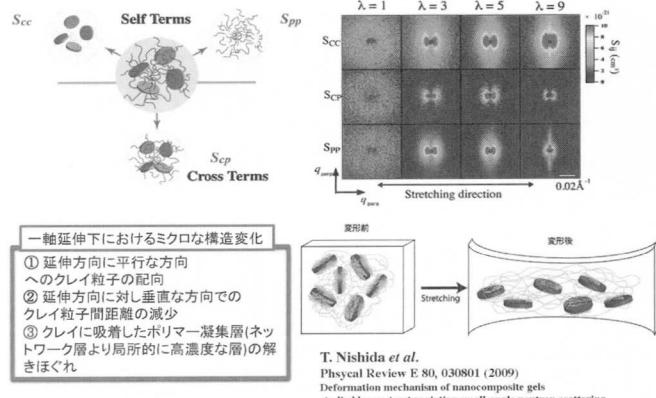
NCゲルの力学特性



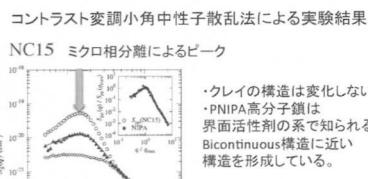
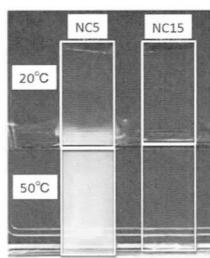
Water: 95%, Polymer: 4%
Clay: 1%



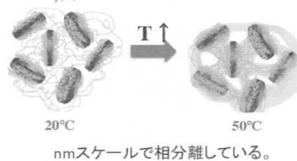
コントラスト変調小角中性子散乱結果



NCゲルの相分離挙動



N. Osaka et al.
Physical Review E 79, 060801 (2009)

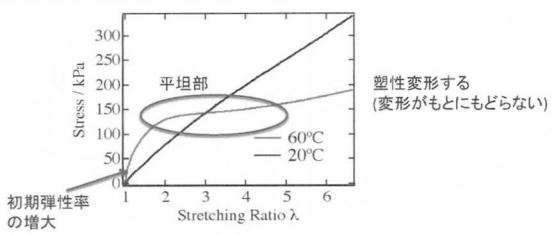


目的

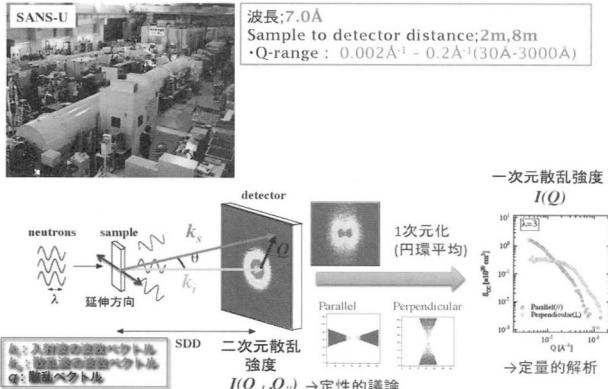
界面活性剤、ブロック共重合体などの複雑液体の系ではシアをかけると顕著な構造変化が見られるため、非平衡物理の観点から興味がもたらされ研究が行われている。

ミクロ相分離構造を有するハイドロゲルに変形を加え、構造を詳細に調べた研究はない。

力学物性(SSカーブ)が室温(20°C)とNIPAの相転移温度以上(60°C)では異なる。力学物性の違いの起因をミクロな観点から明らかにする。



小角中性子散乱



測定条件

サンプル:NC15
(体積分率Clay;3.98%,NIPA;7.9%)

コントラスト変調法を使用

重水分率

100vol%

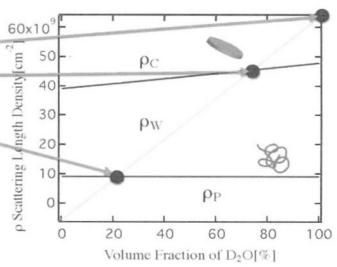
73%

21.6%

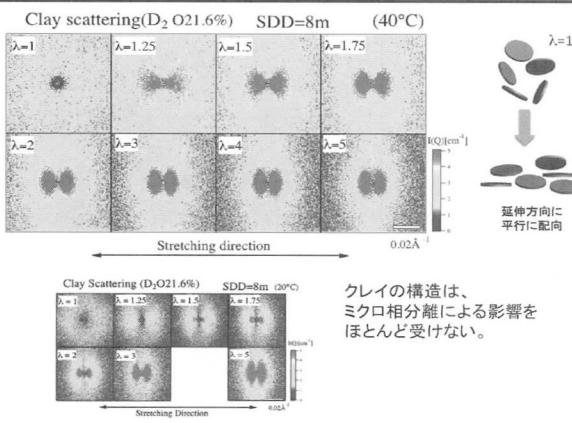
測定温度は40°C

延伸倍率:

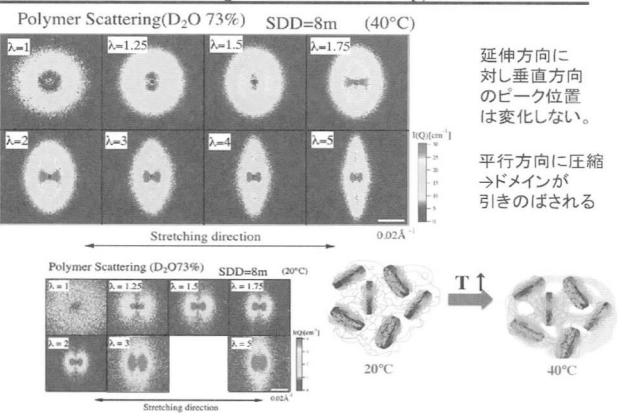
$\lambda=1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, 3, 4, 5$



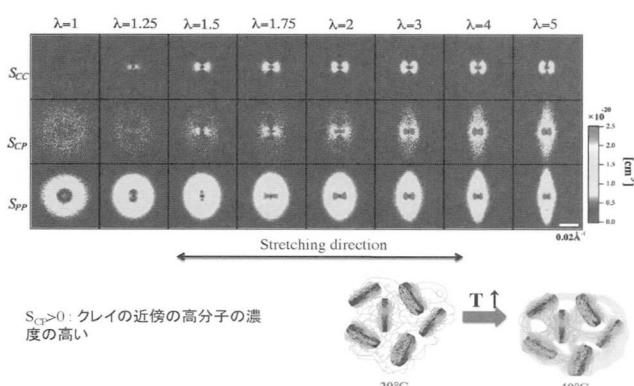
Clay scattering



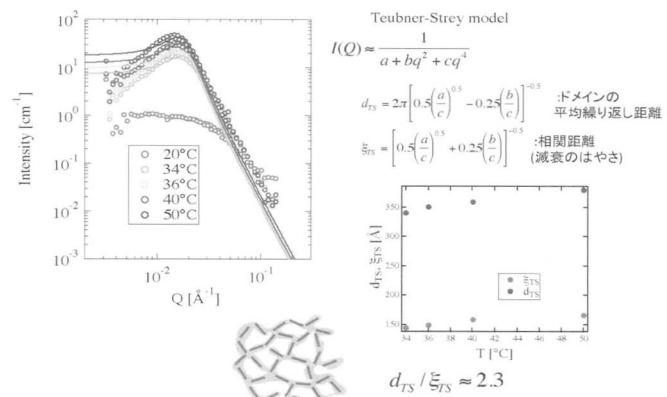
Polymer scattering



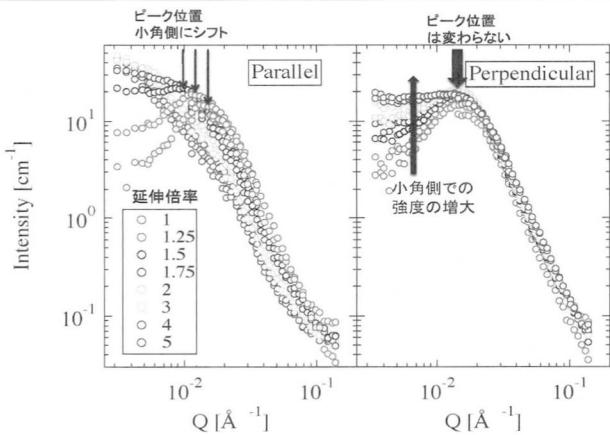
コントラスト変調SANS結果



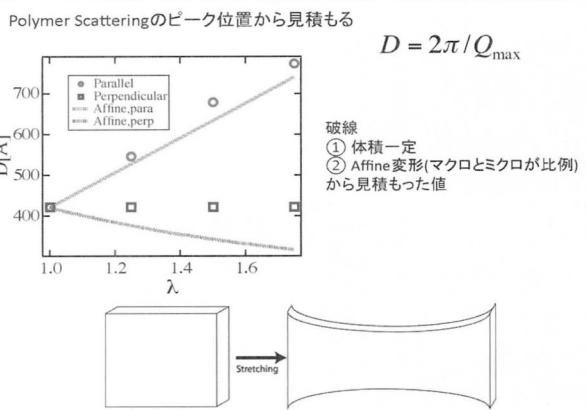
Polymer Scattering



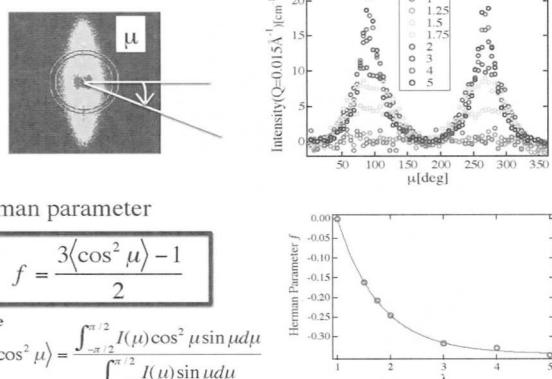
Polymer Scattering (40°C)



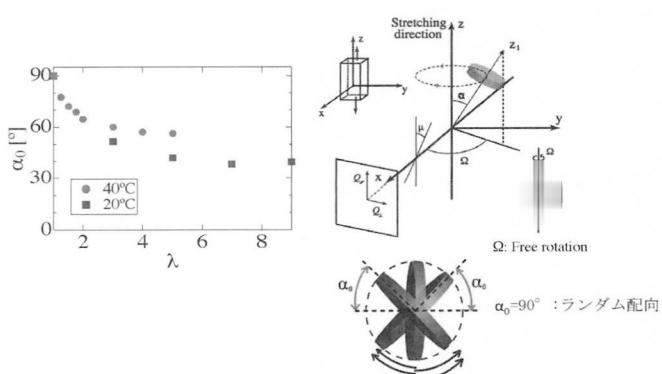
高分子ドメイン間距離の延伸による変化



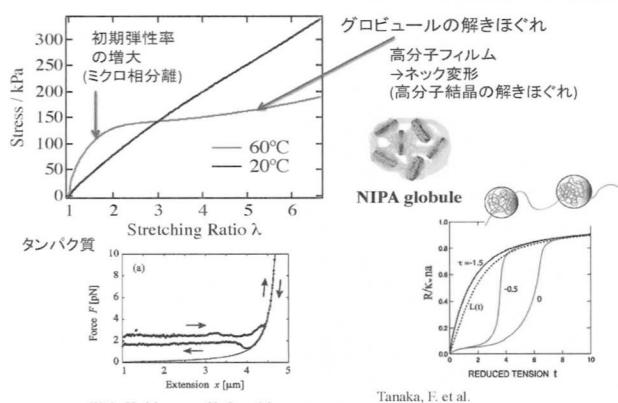
高分子ドメインの配向



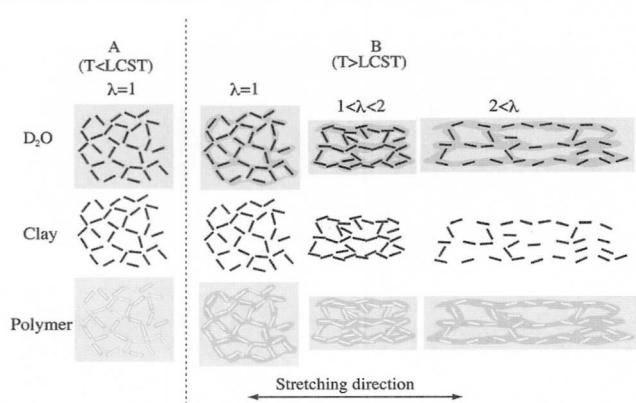
クレイ円盤の配向度



ミクロ相分離したNCゲルの力学物性



ミクロ相分離したNCゲルの変形モデル



Tetra-PEGゲルのゲル化過程の解析

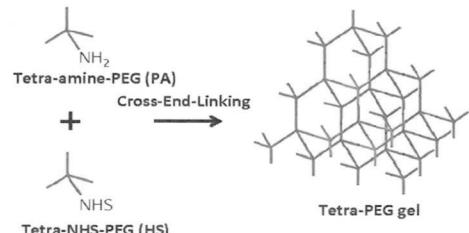
Analysis of the gelation process of Tetra-PEG Gel

西 健吾

東京大学大学院工学系研究科
鄭・酒井研究室

Introduction

Tetra-PEGゲル



特徴

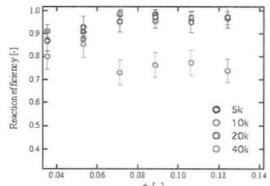
1. 均一網目構造
2. 高い力学的特性 (一般的なゲルの1000倍の破断強度)

阻害要因

NHSの加水分解

Introduction

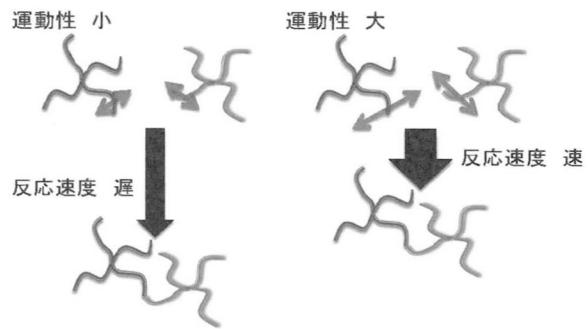
研究の目的



力学物性と反応速度との関係を明らかにすることが重要

Introduction

運動性と反応速度



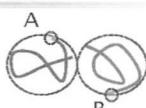
Theoretical

高分子の拡散律速反応速度論

反応速度式(二次)

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -k(N, \phi)C_A C_B$$

k: 反応速度定数
 C_A, C_B : 官能基A, Bの濃度
 N: ポリマー重合度
 ϕ : ポリマー濃度



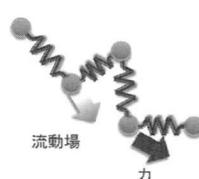
低分子反応との違い

$k(N, \phi)$ はポリマーの運動性によって変化

Theoretical

高分子の運動

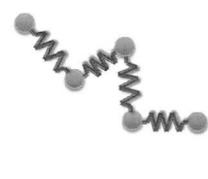
Zimmモデル



他のセグメントが生み出す流動場を考慮

低濃度・低分子量

Rouseモデル



流動場は考慮しない

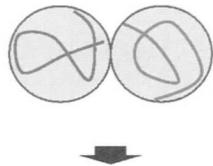
高濃度・高分子量

Theoretical

高分子の運動性と反応速度定数

Zimmモデル

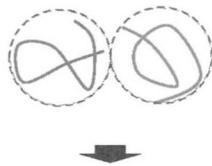
剛体球様の振る舞い



$$k \sim N^{0.16} \phi^{0.2}$$

Rouseモデル

Rouse鎖的振る舞い

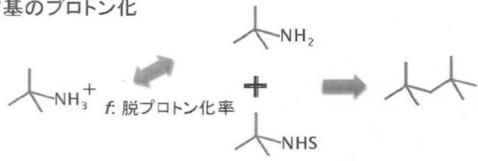


$$k \sim N^{-0.5} \phi^{-0.6}$$

Theoretical

Tetra-PEGゲルのゲル化反応

・アミノ基のプロトン化



・活性エステル基の加水分解反応



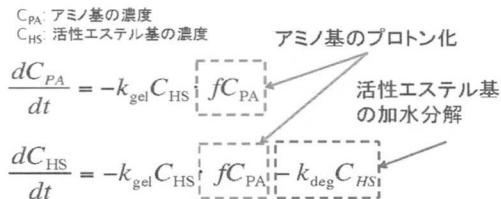
Theoretical

Tetra-PEGゲルのゲル化反応速度

反応速度式(二次)

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -k(N, \phi) C_A C_B$$

ゲル化反応速度式



Introduction

本研究方針

1. HSの加水分解性評価

2. ゲル化反応次数の決定

→赤外分光法(ATR法)

3. ゲル化反応速度定数のポリマー濃度・分子量依存性の評価

→動的粘弾性測定



Introduction

本研究方針

1. HSの加水分解性評価

2. ゲル化反応次数の決定

→赤外分光法(ATR法)

3. ゲル化反応速度定数のポリマー濃度・分子量依存性の評価

→動的粘弾性測定

Experimental

赤外分光法(減衰全反射法, ATR法)



赤外光の吸収スペクトルから分子の固有振動を検出

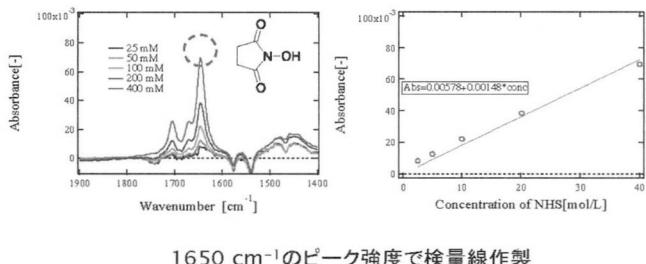
Experimental

検量線の作製

反応途中で遊離していくNHSを定量し、反応率を算出



NHS水溶液の濃度を変えてATR測定



Experimental

実験方法

1. 活性エステル基の分解性評価

HS溶液 (120 mg/ml) をATR測定

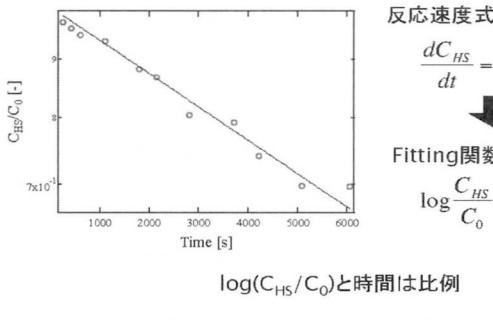
2. ゲル化反応の反応次数の評価

10kのPAとHS溶液 (40–120 mg/ml) の二液を混合し、ATR測定

溶媒: リン酸バッファー (pH7, 200 mM)

Results and Discussion

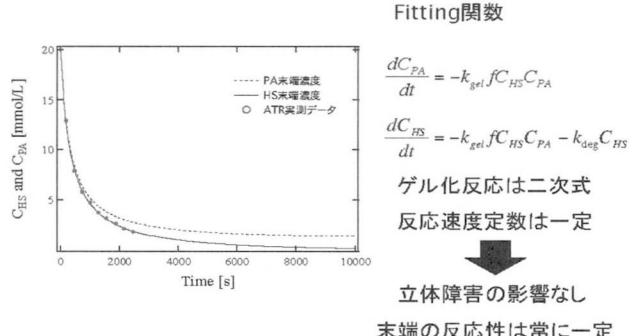
活性エステル基の分解性評価



Results and Discussion

ゲル化反応の反応次数評価

100 mg/ml



Introduction

本研究方針

1. HSの加水分解性評価

2. ゲル化反応次数の決定

→赤外分光法 (ATR法)

3. ゲル化反応速度定数のポリマー濃度・分子量依存性の評価

→動的粘弹性測定

Experimental

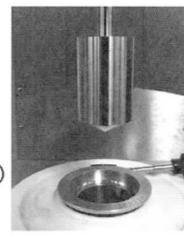
実験方法

ポリマー濃度: 40–140 mg/ml

ポリマー分子量: 5k–40k g/mol

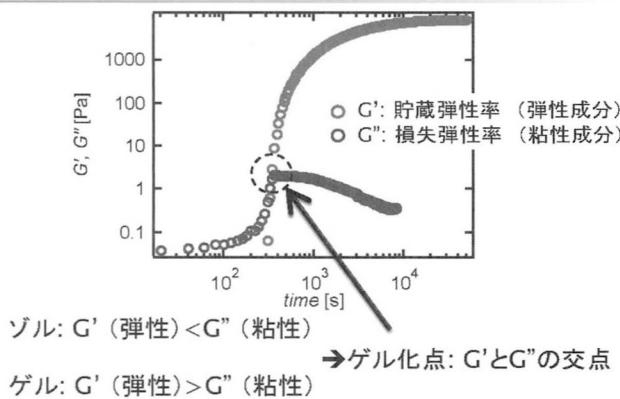
溶媒: リン酸バッファー (pH7, 200 mM)

ゲル化過程の動的粘弹性測定



Experimental

動的粘弾性測定



Experimental

ゲル化時間からの反応速度定数の算出

$$\frac{dC_{PA}}{dt} = \frac{dC_{HS}}{dt} = -k_{gel} f C_{PA} C_{HS}$$

↓

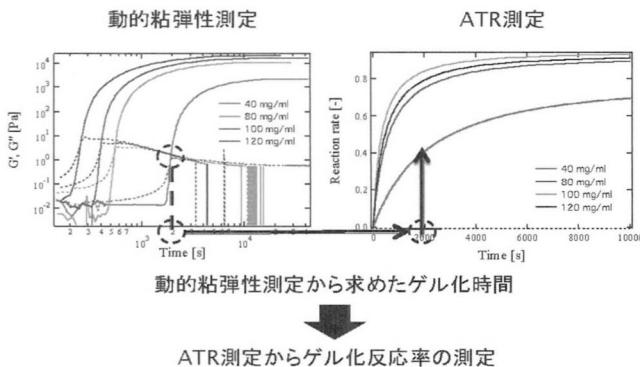
$$t_{gel} = \frac{1}{k_{gel} f C_0} \frac{p_c}{1-p_c} \quad C_0: \text{初期のアミンまたはNHSの濃度}$$

$p_c: \text{ゲル化反応率}$

ゲル化時間を測定 → ゲル化反応速度定数を算出

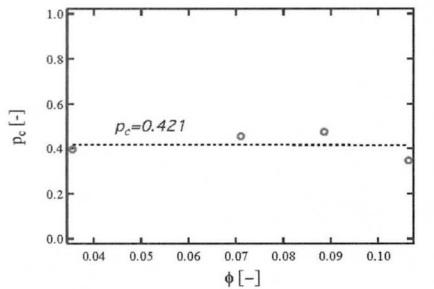
Results and Discussion

ゲル化反応率の評価



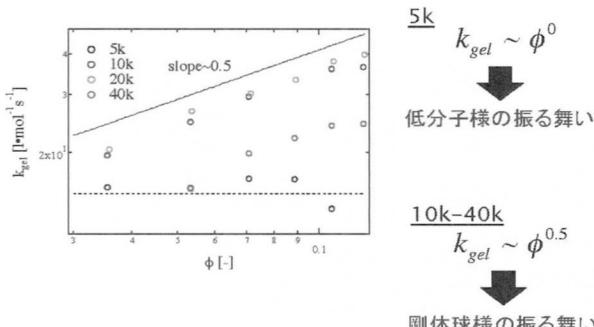
Results and Discussion

ゲル化反応率のポリマー濃度依存性



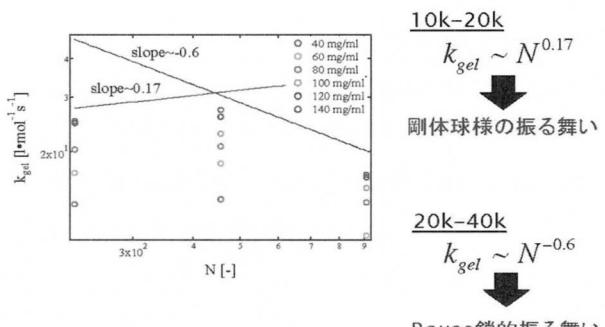
Results and Discussion

反応速度定数のポリマー濃度依存性



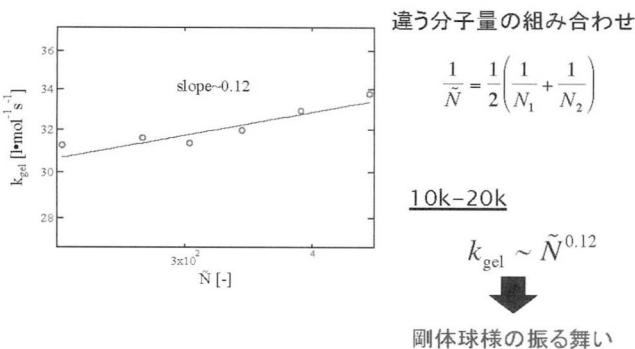
Results and Discussion

反応速度定数のポリマーモル量依存性



Results and Discussion

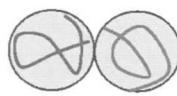
ヘテロの系の反応速度定数



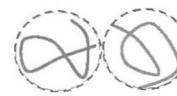
Results and Discussion

研究のまとめ

高分子反応速度論からの予想



剛体球様の振る舞い



Rouse鎖的振る舞い

$$k \sim N^{0.16} \phi^{0.2}$$

$$k \sim N^{-0.5} \phi^{-0.6}$$

今回の実験結果

5k	10k-20k	20k-40k
$k_{gel} \sim \phi^0$	$k_{gel} \sim N^{0.12} \phi^{0.5}$	$k_{gel} \sim N^{-0.6} \phi^{0.5}$
低分子様の振る舞い	剛体球様の振る舞い	ラウス鎖的振る舞い?

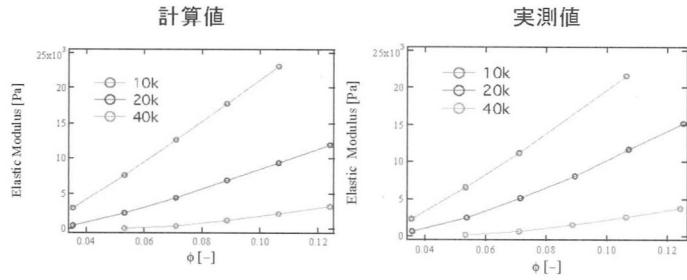
Results and Discussion

ゲル化過程とゲルの物性の比較

- 分子量10k 濃度100 mg/mlの k_{gel} を実測
- 分子量10k-40k 濃度40-140 mg/mlの k_{gel} を計算
- 反応速度式に代入し、アミド結合生成率を計算
- ゲルの最終的な弾性率を計算

Results and Discussion

ゲル化過程とゲルの物性の比較



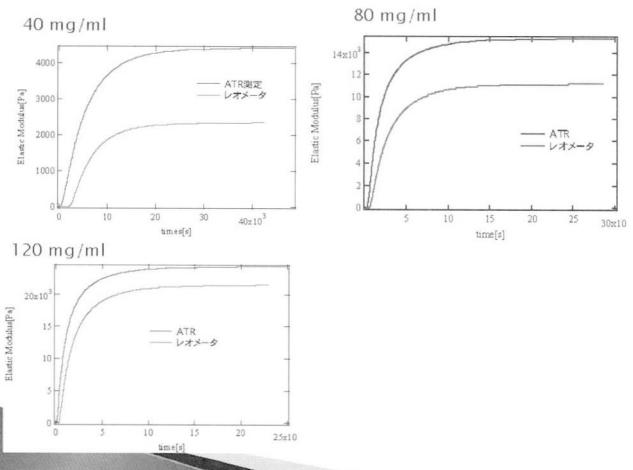
計算値と実測値の傾向が一致

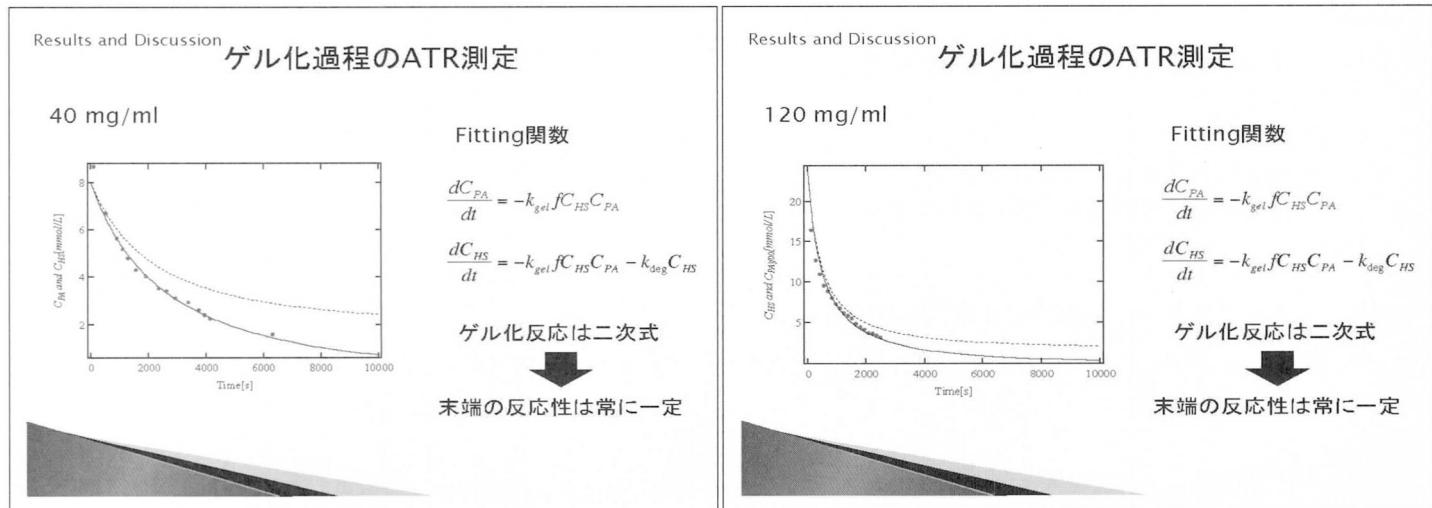
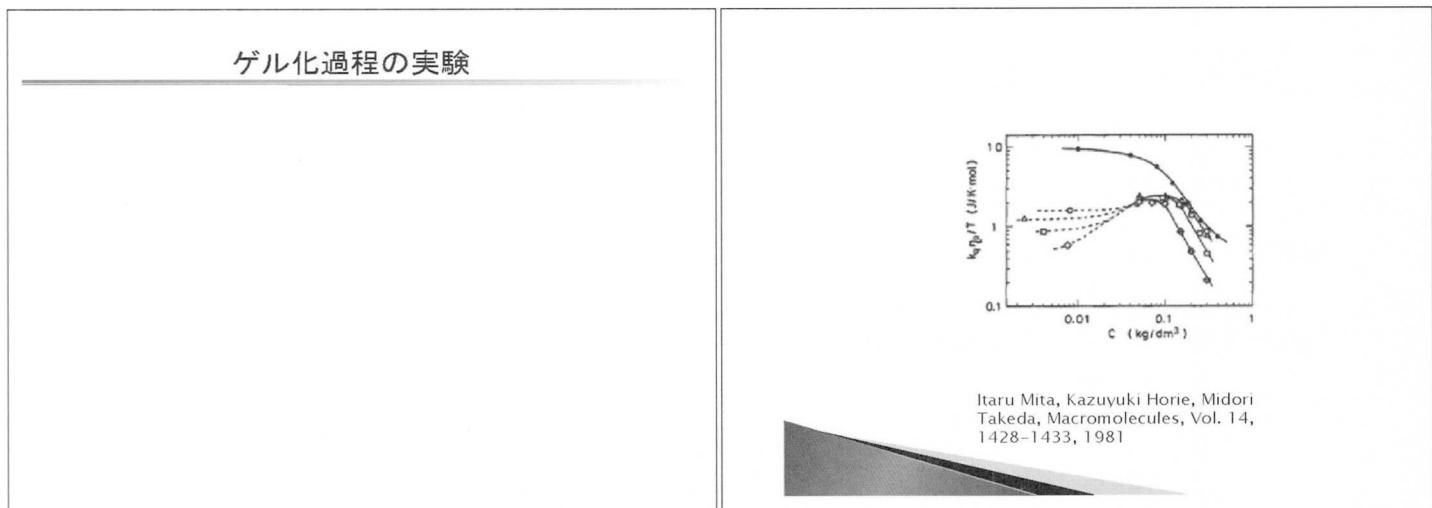
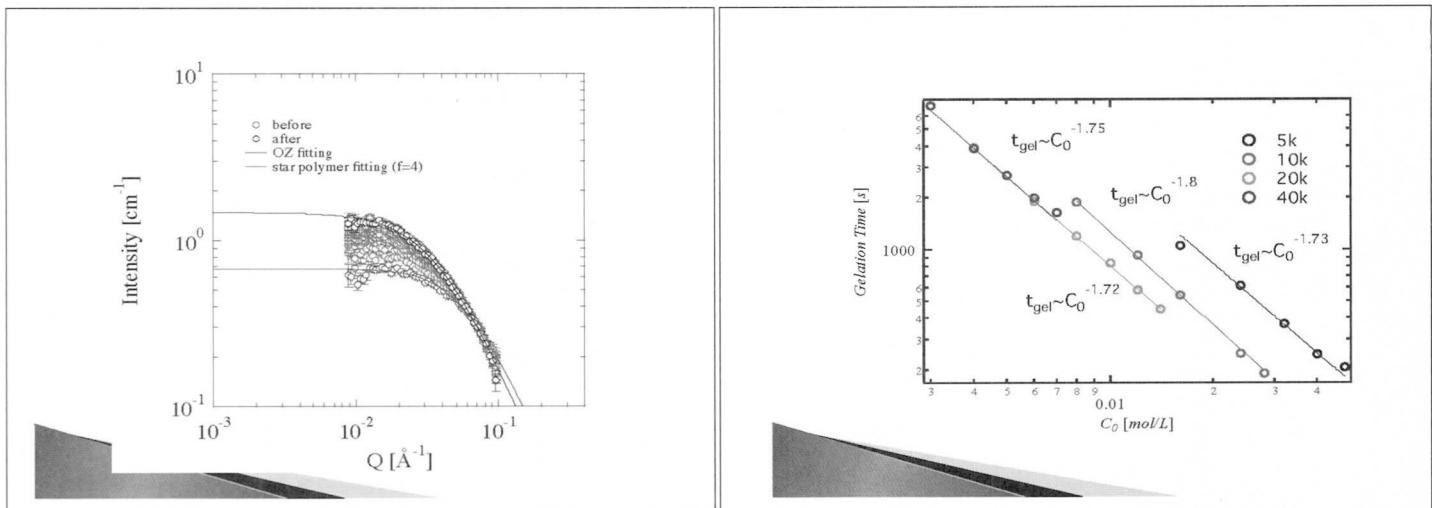
ゲルの物性が予測可能

Conclusion

結論

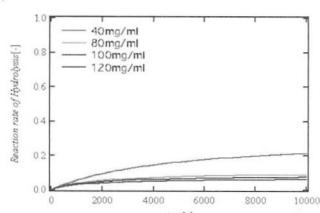
- Tetra-PEGゲルのゲル化反応は高分子鎖の拡散律速反応と見なせる。
- ゲル化反応から最終的な物性が予測可能



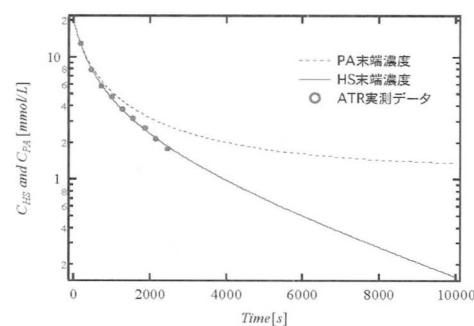


Results and Discussion

HS末端の加水分解の影響



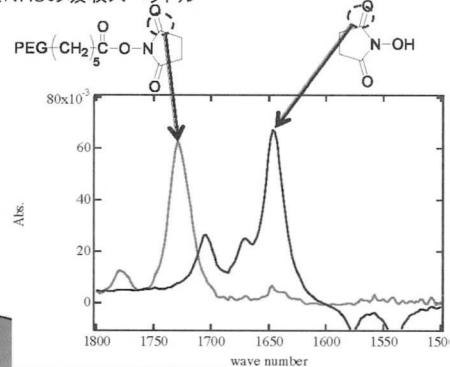
HS....加水分解+ゲル化反応
PA....ゲル化反応
 $C_{HS} - C_{PA}$ によって加水分解を評価
低濃度では分解の影響大



Experimental

赤外分光法(ATR法)

HSとNHSの吸収スペクトル



Introduction

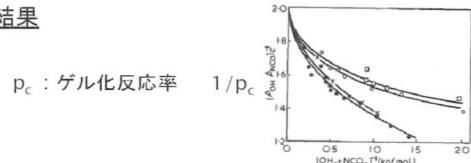
ゲル化過程の実験

実験

重縮合反応
二次反応を仮定し、ゲル化反応率を計測

結果

p_c : ゲル化反応率



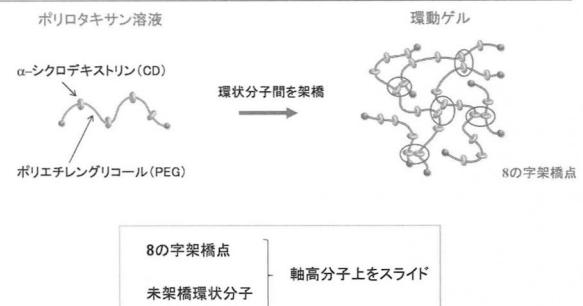
・二次反応を未確認

・理論との不一致

ポリロタキサンの分子ダイナミクスと 環動ゲルの力学物性

東大院新領域 ○眞弓皓一, 板東晃徳, 手塚正彦, 横山英明, 伊藤耕三

環動ゲル



Y.Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.* 13, 485 (2001)

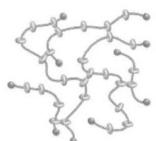
目的

環状分子のスライド運動と環動ゲルの力学物性の相関

① 微小変形(線形領域)

環状分子のスライドによる力学緩和

弾性率



② 大変形

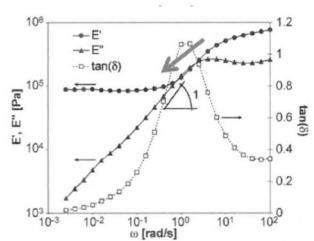
高分子鎖の伸びきり効果

線形領域

環動ゲルの線形粘弹性

溶媒: DMSO

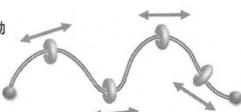
温度: 22 °C



G.Fleury, et al., *Macromolecules* 40, 535 (2007)

環状分子の配列エントロピー

スライド運動



軸高分子の形態エントロピー

高分子セグメントの運動

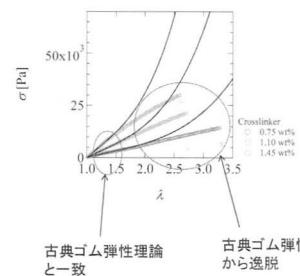
環状分子の一次元配列によるエントロピー ← 環状分子のスライド運動

環状分子のスライド運動に起因するエントロピー弾性

非線形領域

環動ゲルの一軸伸長試験

環状分子の充填率 $f = 0.25$
(高充填率)



古典ゴム弾性理論

$$\sigma = \nu k T \frac{N^{1/2}}{3} \left\{ L^{-1} \left(\frac{\lambda}{N^{1/2}} \right) - \lambda^{1/2} L^{-1} \left(\frac{1}{\lambda^{1/2} N^{1/2}} \right) \right\}$$

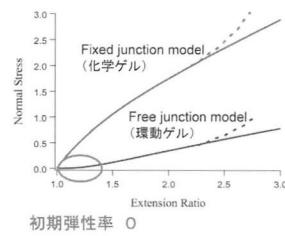
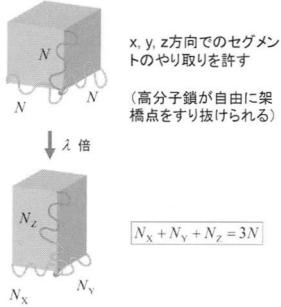
$L^{-1}(x)$:逆ランジュバン関数

伸びきり効果が緩和

古典ゴム弾性理論
と一致

古典ゴム弾性理論
から逸脱

架橋点すり抜けモデル(Free Junction Model)



K. Ito, Polym. J. 39, 489 (2007)



NSL News Letter 2011-1
つくばソフトマター研究会2011

日 時：2011年3月7日～8日
場 所：東京大学物性研究所 6階大講義室
主 催：東京大学物性研究所
編 集：芝 隼人、西田 理彦、三井 由佳利、柴山 充弘
発 行：東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設

This Report is available from

[Tokai Headquarters]
Neutron Science Laboratory
Institute for Solid State Physics, University of Tokyo
106-1 Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1106, Japan
Phone: +81-29-287-8900
Fax: +81-29-283-3922

[Tokai JAEA]
Neutron Science Laboratory
Institute for Solid State Physics, University of Tokyo
c/o National Universities' Laboratory at JAEA
2-4 Shirakata, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan
Phone: +81-29-282-5782
Fax: +81-29-282-8709

[Kashiwa Office]
Neutron Science Laboratory
Institute for Solid State Physics, University of Tokyo
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan
Phone: +81-4-7136-3424
Fax: +81-4-7134-6069