

【背景と目的】

本研究は、物理的に制御可能な非平衡系として、混合流体に安定な温度勾配を作用させ、温度勾配をドライビングフォースとする濃度勾配形成現象(ルードヴィッヒ・ソレー効果, 図1)を調べる。ソフトマテリアルにおける分子レベルでの相互作用が、温度勾配下におけるマクロな濃度勾配形成の大きさと向きを決定しているメカニズムを非平衡系の実験研究として系統的に調べることで、ソフトマテリアル研究および非平衡熱力学の発展へ寄与することを目的とする。水溶性高分子やゲルなどといった複雑な分子間相互作用を有する系を主な対象とし、測定はレーザー干渉法(TDFRS法)を用いて並進の拡散係数 D と熱(物質)拡散係数 D_T および溶質の拡散方向と濃度勾配の大きさを特徴付けるソレー係数 S_T を測定することにより、ルードヴィッヒ・ソレー効果の普遍的側面と系に固有な性質の両者をデータ取得から解釈していく。取り組んでいる内容を大別すると以下の通りである。(1)高分子物性を考える上で基礎となる、分子量依存性と分子量分布の影響を明らかにする。(2)臨界点近傍、ゲル化、ガラス転移現象などとのカップリングに着目した条件にてルードヴィッヒ・ソレー効果を調べ、これら現象との相関を明らかにする。(3)水素結合または疎水性の相互作用の役割について分子論的な解釈を進めつつ、高分子の自由度や多様性といった高分子性と非平衡熱物性との関連について理解を深める。(4)高分子物性理論と非平衡系輸送現象論の両者を軸とするモデル構築と理論的考察を行い、取得した実験データと比較・解析し、現象の普遍性を明らかにする。(5)これまで水溶性高分子で観察された負のソレー係数という“異常な”ルードヴィッヒ・ソレー効果のメカニズムをこれら一連の研究成果から明らかにする。

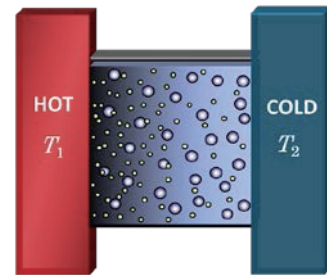


Fig. 1. Schematic image of the Ludwig-Soret effect.

【研究成果】

図2は、グルコースを繰り返し単位に持つ水溶性のオリゴ糖と多糖類を溶質とし、水を溶媒とする希薄濃度溶液にて得られた D_T [$D_T = D S_T$] の温度依存性を示す。横軸を D_T の正負の符号反転温度である T_{inv} を基準とすることで($\Delta T = T_{inv} - T$ を横軸とすることで)、すべての分子量において一本のマスターカーブが得られた。これまで、個々のサンプルにおける D_T の温度依存性プロットでは、その測定温度範囲内では直線と近似せざるを得なかったが、マスターカーブが見出されたことにより D_T の温度依存性は曲線的であることが示唆された。

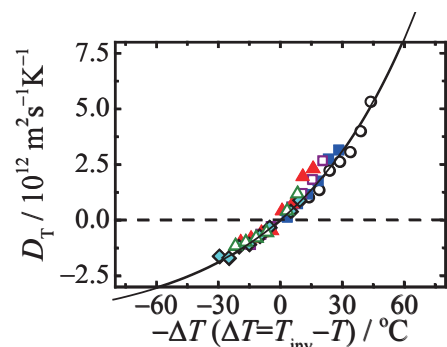


Fig. 2. Thermal diffusion coefficient of aqueous solutions of glucose, oligosaccharide, and polysaccharide. Axis of temperature is presented in $\Delta T = T_{inv} - T$. Parts of data are quoted by ref [2].

このふるまいは、 $D_T(T)=D_{T0}\{1-\exp[(T_{inv}-T)/T_1]\}$ によってフィットでき、 D_{T0} と T_1 は系に固有のパラメータである。負の D_T は溶質が温度勾配の高温側へ拡散する事を意味する。溶質の分子量は溶媒分子のそれに比べて大きいことにより、 D_T は正の値を示すことが一般的である。これは Chapman らの分子運動論的考察と矛盾しない。一方、ここで得られた負は分子運動論的解釈では説明できない。コロイド分散液では、粒子と溶媒の相互作用のバランスによってはエネルギー的に高温側へ拡散する場合がありますと予想されている[1]。ただし、ここで調べた多糖類の他にタンパク質や DNA 水溶液でも負の値が観察されるが、大きな内部自由度を有し複雑な相互作用を有する高分子溶液においては議論が継続中である。この点に関して、我々は Flory-Huggins 型の格子モデルで混合の自由エネルギーを算出し、これを用いたモデル計算を遂行中である。

図 3 は、分子量が異なるポリソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) のエタノール溶液を調製し、さまざまな温度でルードヴィッヒ・ソレー効果を調べた結果である。その一例として S_T の分子量を示す。実線はフィッティング結果であり、分子量依存性は $S_T = BM_w^{0.4 \pm 0.2}$ と得られた。 B は各測定温度に依存するパラメータである。指数 0.4 は誤差を考慮すると並進の拡散係数の分子量依存性から予測される値と一致する[3]。PNIPAM は水溶媒中ではいずれの温度でも正の値を有するが、図 3 に示したようにエタノール中では昇温により符号が負の値へ反転した。濃度勾配の形成方向が高温側および低温側のいずれの場合でも上記の関係と指数が得られたことは、今後のモデル構築のための重要な手がかりとなる。その他の系では、エチレングリコール類のルードヴィッヒ・ソレー効果の分子量依存性を詳細に測定した結果を基に、分子量と温度および水素結合の 3 つの因子が、それぞれどのようにソレー係数に寄与するかを見積もるための解析手法を提案した[4]。臨界点近傍における濃度勾配形成のダイナミクスとその大きさに関するデータ取得も進んでおり、臨界濃度ゆらぎがルードヴィッヒ・ソレー効果に与える影響について新たな知見が得られつつある。上記(1)～(5)の研究成果について概説してきたが、引き続き研究を実行し、ソフトマテリアルの温度勾配を外場とする非平衡物性の理解の深化に貢献していきたい。

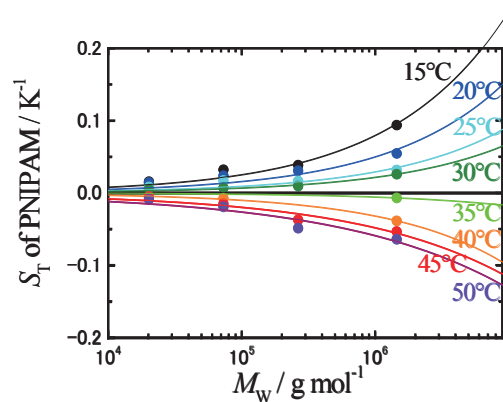


Fig. 3. Soret coefficient of 5.0 g/L PNIPAM in ethanol obtained in a broad molecular weight and temperature ranges.

【参考文献】

- (1) A. Würger, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 1078302 (2009).
- (2) Y. Kishikawa, H. Shinohara, K. Maeda, Y. Nakamura, S. Wiegand, and R. Kita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 10147-10153 (2012).
- (3) to be submitted.
- (4) K. Maeda, N. Shinyashiki, S. Yagihara, S. Wiegand, and R. Kita, *J. Chem. Phys.* **143**, 124504/1-7 (2015).