

1. 流れ存在下での相分離の計算機実験

野 崎 華 恵

二成分系を高温の一様な状態から、相分離温度以下に急冷すると、一様相は熱力学的に不安定となり、マクロに相分離した状態に向かってドメインの成長が始まる。この現象はスピノーダル分解、核生成・成長として古くから知られている。系が流体の場合、ドメインの成長は流れによってどのような影響を受けるであろうか。互いに混じり合わない物質を如何に混ぜ合わせるかということ、また、そのレオロジカルな属性を調べることは、工業的に重要である。一方、これは物性理論にとっても基本的な問題である。すなわちドメイン存在下でのレオロジーの研究は、流れによる伸張、合体、引きちぎれを取り扱わねばならず、これまでほとんど理論的に手が付けられていない。界面ダイナミクスによる相分離の研究は、流れのない場合、ある程度成功しつつあるが、流れがあると上に述べた特有の効果を考慮しなければならず、解析的取扱いは格段に難しい。

本研究では、簡単なモデル方程式に基づき、流れ存在下での相分離の計算機実験を実行した。計算時間の節約のため、二次元系でシミュレーションを行った。また、流体力学をまともに取り入れるのは多大な時間を必要とするので、流体力学的効果は無視した。しかし、高分子融液では、この効果が重要でない場合があり、それ故、結果は高分子系に適用できる。

本論文の主たる目的は、相分離に流れがどのような影響を与えるか、成長しつつあるドメインがどのような変形を受け、それがレオロジーにどのような影響を与えるかを調べることである。実際の実験では、ドメインの形態変化については光散乱による観察が、粘性率については（この実験はあまり多くないが）ビスコメーターによる測定が行われており、両方を同時に調べた試みはない。計算機シミュレーションの利点は、ドメイン変化とそのレオロジーの関係を直接的に捉えられる点にある。

本研究では、モデル方程式の性格を知るため、まず流れがない場合のシミュレーションを行い、モデルのパラメータの設定をした。次に、shear流中での一個のドロップレットのシミュレーションを行った。そして、shear rateを増加させたときのドロップレットの引きちぎれの様子を調べた。また、引きちぎれを起こすshear rateの大きさは、界面の緩和率から理論的に評価した値とだいたい一致することを確認した。

相分離過程のシミュレーションでは、一方の相の体積比が0.3と0.5の場合を選んだ。流れがないとき、0.3の系では、ランダムな円状ドメインが形成され、0.5の系では互いに入り組んだ複雑なドメインとなる。したがって、流れをかけたときの様相もずいぶん異なる。各々の場合でshear rateを変えたときのドメイン成長の違いを詳しく調べた。

濃度の空間変化の情報から、粘性率、normal stressが求められる。

流れをかけてからのこれらの時間変化を追い、ドメインの形態との対応を調べた。さらに、粘性率とnormal stressの時間変化を理論と比較し、かなりの一致をみた。また、実際の実験との比較を試みるため、非平衡散乱関数もシミュレーションのデータから計算した。

2. DNA ゲルの凍結過程とアルカリ金属イオン

加藤 美登里

DNA (デオキシリボ核酸、deoxyribonucleic acid) は遺伝情報を担う物質としてその重要性は広く知られている。今日までに様々な分野で数多くの研究がなされているが、DNAの性格から、まずはその機能解明のための生化学的なアプローチが主流となっていた。しかし、近年その機能を理解するためにも、基礎的な物性を明らかにすることが重要だと認識されるようになってきた。これまでの研究でDNAの周囲には水和水とよばれる強く束縛された水が存在し、DNAの二次構造の安定化に深い関わりがあることがわかった。そこで本研究では、DNAの基礎的な物性を明らかにすることを究極の目的とし、その手がかりを与えるものとしてこの水和水の動的構造の変化について調べた。

本研究で用いた測定手段はラマン散乱と走査型示差熱分析(DSC)である。DSCではゲル中の水の凍結・融解における熱の出入りが観測できる。ラマン散乱では特性振動モードの解析より水和水の状態の変化についての情報が得られる。DNAのラマンスペクトルの低振動数領域に2種類の特性振動モードが存在する。1つは $\sim 100\text{ cm}^{-1}$ に広がる幅広いモードで、これはDNAの分子内振動モードであると考えられている。もう1つは $\sim 20\text{ cm}^{-1}$ にある鋭いピークを示すモードである。このモードは水和水の増加にともなってそのピーク振動数(ω_0)を連続的に下げていくので、DNAの凝集状態を反映する分子