

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	さだかね こういちろう 貞包 浩一朗
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理学研究科 物理学・宇宙物理学 専攻
(学位論文題目) Novel Ordered Structures in a Binary Solvents Mixture, Induced by Solvation and External Field (溶媒和、及び外場の効果により誘起される2成分混合溶液の新しい 秩序構造)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 吉川 研一 教授 小貫 明 教授 太田 隆夫 教授

理 学 研 究 科

(続紙 1)

京都大学	博士（理 学）	氏名	貞包 浩一郎
論文題目	Novel Ordered Structures in a Binary Solvents Mixture, Induced by Solvation and External Field (溶媒和、及び外場の効果により誘起される 2 成分混合溶液の新しい秩序構造)		
(論文内容の要旨)			
本学位論文は、水と有機溶媒の 2 液混合系に対する塩の溶媒和効果、及び局所非平衡場が誘起する時空間構造に関する研究を主題としており、7 章からなっている。第 1 章では本研究の背景と動機、ならびに本論文の概要について述べている。第 2 章では、本研究で主に用いた実験手法である小角散乱、及びレーザーピンセットの原理について述べている。第 3 章では、水/有機溶媒混合溶液に親水性の塩を加えた系における臨界現象の振る舞い、及びメゾスケールでの秩序形成について報告している。第 4 章と 5 章では、水/有機溶媒混合溶液に非対称な溶媒和効果を持つ塩（親水性の陽イオンと疎水性の陰イオンからなる塩）を加えた系における臨界現象の振る舞い、及びメゾスケールでの秩序形成について報告している。第 6 章では、水/有機溶媒混合系に集光レーザーを照射することにより観測された相分離液滴の時空間挙動の様子について報告している。最後に第 7 章では全体の総括を行い、今後の展開を述べている。以下、各章の要旨を述べる。 第 1 章は 4 つの小節からなり、研究の背景（第 1 節～3 節）、及び動機と本論文の概要（第 4 節）についてそれぞれ述べている。ここでは、物質が自己組織化によりどのような平衡・非平衡秩序を形成するのか、という問題、特にソフトマターの自己組織化について取り上げている。一般に秩序構造は相互作用のバランスの元に成り立っているため、その要因を理解することは系が複雑になるにつれ困難になる。本研究では、水と有機溶媒からなる 2 液混合系を対象とし、(1)イオンと極性溶媒との相互作用（溶媒和効果）の自己組織化における重要性、(2)系に局所的な外場を与えたときに生じる非平衡秩序、という 2 点について明らかにすることを目的とした。ここで 2 液混合系としては、塩の添加により相分離温度が大きく変化することが知られている重水/3-メチルピリジン(3MP)系を用いた。そしてこれに塩を加えたときのナノ構造形成の様子を、小角中性子散乱（SANS）により調べた。また、集光レーザーの照射により局所非平衡場を与えたときの振る舞いを光学顕微鏡により観測した。 第 2 章は 2 つの小節からなり、本研究で主に用いた実験手法である小角散乱、及びレーザーピンセットの原理についてそれぞれ述べている。 第 3 章～6 章は 4 つの小節からなり、それぞれの小節では研究の目的、実験方法、結果と考察、結論を述べている。第 3 章では、重水と 3MP の混合溶液に NaCl 等の親水性の塩を加えた場合に観測されたセミミクロスケールの構造形成について報告している。臨界点近傍の 1 相領域における重水+3MP 混合系を用いて SANS 実験を行ったところ、そのプロファイルは臨界点近傍における濃度揺らぎを示すオルンシュタイン-ゼルニケの式で説明できた。これに対し、塩を加えたと数百～数千 Å 程度の大きさのクラスターが混在することが分かった。そしてこれは小貫らが理論的に予想した、溶媒の濃度揺らぎと塩の溶媒和とのカップリングにより誘起されたメゾ構造 (A. Onuki and H. Kitamura, <i>J. Chem. Phys.</i>, 121, 3143 (2004).) に対応することが示唆された。			

第4章では、臨界組成の割合で混合させた重水/3MP に非対称な塩であるナトリウムテトラフェニルボラート (NaBPh_4) を加えた系において観測されたメゾ構造形成について報告している。塩濃度が 10mM 程度の場合では、1 相領域において溶液が呈色し、その色が臨界点に近づくにつれ青から緑、オレンジへと長波長の色にシフトする様子が観測された。一方、高塩濃度 (15mM 以上) では全ての温度において系は無色透明のままであったが、SANS の結果により、溶媒が十数ナノメートルサイズの周期構造を形成していることが分かった。この周期の間隔は塩濃度に大きく依存すると考えられるため、これら 2 種類の濃度における結果は本質的には同じことを示しているものと思われる。すなわち低塩濃度の条件では光の波長程度の周期構造が形成され、それが呈色の由来であることが示唆された。

第5章では、重水の多い組成で混合させた重水/3MP 系に 85mM の NaBPh_4 を加えた系の秩序形成について報告している。光学顕微鏡と SANS を用いた実験結果から、318K よりも高温側では無秩序構造が、318K よりも低温側では秩序構造が形成されていることが分かった。またデータ解析から、この秩序相では厚さ 10Å 程度の膜が積層していることが分かった。すなわち、光学顕微鏡で見られた半径 10 μm 程度の球の中には、この膜がオニオン状に積層していることが分かった。

第6章では、重水/3MP 系に集光した YAG レーザーを照射したときに形成される相分離ドメインの時間的変化の様子について報告している。臨界組成比よりも水を多く混合した系では、界面のはっきりした液滴がレーザー焦点を中心にして生成・成長・消滅を繰り返すという挙動 (リミットサイクル振動) が観測された。一方臨界組成のときは、レーザー焦点周辺に形成される液滴の界面に激しい揺らぎ (動的界面不安定性) が観測された。これらの現象は、集光レーザーによる局所誘電場と溶液の組成揺らぎがカップルすることで生じた新しい時空間構造であると解釈された。

第7章は2つの小節からなり、それぞれの小節で全体の総括とこれからの展望について述べている。総括として、本論文の成果は、今後平衡・非平衡条件下におけるソフトマターの秩序形成の理解を更に掘り下げるものになる、発展性の高いものであるとしている。更に、今後行うべき研究課題について論じている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文では、水と有機溶媒の 2 液混合系に対する塩の溶媒和効果、及び外場による局所非平衡場の効果について追及したものであり、それぞれの場合において新奇な秩序構造が誘起されることを見出している。これらの研究は独創性が高く、今後新しい研究分野を拓く可能性を持った学問的に意義のあるものであると評価することができる。

第 3 章～5 章は、水と有機溶媒の混合溶液に塩を加えた系において観測された秩序構造の様子について議論している。これまで、溶液中における塩の振る舞いについては主に溶液化学の分野で多くの研究がなされてきたものの、それらのほとんどは分子レベルの解釈に留まっていた。これに対し本研究により、塩の溶媒和効果によってデバイ長を大きく超える空間スケールの秩序構造を形成することを初めて示した。

NaBPh_4 などの非対称な塩を用いた場合には、ナノスケールの膜が積層したオニオン構造が誘起されることを示している (第 5 章)。このような階層的秩序構造は、これまで界面活性剤を用いた系において見られたものに類似している。界面活性剤は 2 種類の溶液の界面張力を下げるので、水と有機溶媒を混合した系に加えるとナメミクロに至る様々なスケールのメゾ構造が実現される。ただ界面活性剤の場合は分子形状自体が異方性を持ち、分子の長さ (数ナノメートル) という特徴的スケールを持っている。膜の構造が安定化するのには棒状分子が並んでいるからであり、その厚みは分子の長さに規定される。これに対し、本研究で用いた低分子の塩においては、1 つのイオンの形状に極端な異方性はなく、膜の厚みを決めるような特徴的長さも無い。2 種類のイオンが静電的に引きあうことによって、1 分子に親水基と疎水基を持つ界面活性剤分子と同様の役割を果たして界面張力を下げるだけでなく、階層的構造を作ると言う発見は極めて新しい。

第 6 章は、重水/3MP 系に集光した YAG レーザーを照射したときに観測されたミクロ相分離液滴の時空間挙動について議論したものである。2 成分混合溶液系の非平衡状態における構造形成に関しては相分離キネティクスの研究が広く行われており、スピノーダル分解や核生成・成長などが良く知られている。これに対し本研究は、局所的な外場を与えることにより非平衡状態を作り出し、それにより生成される時空間秩序を見いだしたものである。このような研究は、微小空間における非線形・非平衡物理学の理解に繋がるものであり、生命現象との繋がりなど異分野にまで発展する可能性を秘めている。

以上に述べた点から総合的に判断し、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 21 年 12 月 21 日論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った。その結果、合格と認めた