

氏 名	むか 井 さだ あつ 向 井 貞 篤
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2860 号
学位授与の日付	平 成 17 年 3 月 23 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	レーザー場によって誘起される μm 空間スケール相分離に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 吉 川 研 一 教 授 田 中 耕 一 郎 教 授 小 貫 明

論 文 内 容 の 要 旨

本学位論文は、全5章からなっておりレーザー場によって作り出される局所非平衡環境下での μm 空間スケール油水系相分離に関する研究を主題としている。第1章では研究の動機等の紹介を行っている。第2章では本論文で重要なツールであるレーザーピンセットの説明を行っている。第3章ではレーザー場による μm 空間スケール相分離の誘起に関する研究の報告を行っている。第4章ではレーザー焦点を振動させた場合の相分離の動的挙動に関する研究の報告を行っている。第5章では全体の総括を行い、今後の展望を述べている。以下、各章の要旨を述べる。

第1章では、研究の動機について述べている。 μm 空間スケールは粘性力や表面張力の支配する世界である。 μm スケールの相分離は一般には不安定であり、表面張力が駆動力となって分離ドメインの融合・成長が起こり、マクロな相分離に至る。 $\text{nm}-\mu\text{m}$ の相分離例として良く知られている両親媒性分子のミセル・ベシクルやブロックコポリマーの場合、特徴的な長さ(界面活性剤のヘッド・テールの大きさ・長さ、ブロックコポリマーの長さ)が系に組み込まれており、ミクロな相分離はその特徴的な長さに支配されている。本論文では、系にその様な特徴的スケールを事前に組み込むことなく、集光レーザーの生み出す μm スケールの非平衡環境を利用することにより、 μm 空間スケールの相分離を引き起こす試みを行っている。

第2章では、レーザーピンセットに関するレビューを行っている。レーザーピンセットの動作原理として、レーザー波長よりも小さな誘電体に対して、レーザーの作る電場と誘起電気双極子との相互作用により発生するトラップ力を解説している。また波長よりも大きなトラップ対象へ適用できる、幾何光学を用いたトラップ原理の解説も行っている。

第3章では、油水系でのレーザー場による μm 空間スケール相分離の誘起に関する研究を論述している。油水としてはトリエチルアミン-水系を対象とし、用いたレーザーはYAGレーザー(1064nm)である。水を多く含む相に集光レーザーを照射すると、レーザー焦点で油滴が形成され、成長することを見いだした。成長した油滴は、レーザーを照射し続けているにもかかわらずある安定なサイズで成長を止め、そのサイズを維持した。この油滴の安定サイズに関しては、レーザー場の生み出すトラップ場と表面張力との競合という単純なモデルを用いることで、その仕組みを理解することができた。トラップエネルギーの見積もりを行い、トリエチルアミン分子単体の安定トラップは不可能であることを示した。しかし油滴の形成が観察されることから、平衡状態の水相中にトラップ可能な程度(直径数10nm程度)の油クラスターが形成されている可能性を指摘した。油を多く含む相において、レーザー焦点から水滴が連続的に発生し、レーザー反発力によって周辺部へ移動する様子が観察された。周辺部へ移動した水滴は自然に周りの油中に溶け込んで消滅した。水滴の沸き出しはレーザーを照射している間持続した。この現象は水が焦点付近と周辺部分の間で循環し、定常的なレーザーの入力からリズムが生まれるという現象である。水のO-H結合振動の3倍波がおおよそYAGのレーザー波長にあたり、水はYAGレーザーによって加熱されてしまう。そこで水を重水へ換えることにより、上記の現象に与える温度上昇の影響を調べた。トリエチルアミン-重水系においても同様の現象が見られたことから、温度上昇の影響は小さいと言える。加えて、水相中においてトラッ

プされた油滴の内部で水滴の湧き出しが起こるといふ、入れ子状の現象も観察された。これは直径数 $10\mu\text{m}$ という制限された空間内で水滴が湧き出すという、非常に興味深い現象である。

第4章では、動的な入力を行った場合の、油水系の相分離の動的挙動に関する研究を述べている。第3章と同じくトリエチルアミン-水系において、レーザー焦点を空間的に振動させた場合の相分離の挙動を調べた。高振動数と低振動数、正弦波と三角波と焦点振動の条件を変えて、その結果を比較した。低振動数の場合は、正弦波・三角波共に、レーザー照射によって生じた液滴の1つがすぐにトラップされ、焦点振動に追従する様子が観察された。その液滴位置の振動波形は、焦点位置の振動波形とほぼ同じであった。一方で、高振動数の場合、レーザー照射直後はレーザー焦点振動の直線上に細かい液滴が生成され整列するが、時間が経つにつれ、それぞれの液滴が成長し、融合または他の液滴を押し出して数を減らし、最終的には2つの液滴が安定にトラップされた。液滴が安定にトラップされた位置は、正弦波の場合はレーザー焦点振動のほぼ両端であったのに対し、三角波の場合はそれよりも内側であった。振動数による液滴の挙動の変化、振動波形による安定トラップ位置の違いを理解するために、簡単なモデル方程式を用いて液滴の運動の考察を行った。このモデルにより焦点の振動数による液滴挙動の変化を再現できた。高振動数の場合の、焦点の振動波形の違いによるトラップ位置の変化については、時間平均ポテンシャルを考えることにより理解できた。

第5章では、全体の総括とこれからの展望を論述している。

論文審査の結果の要旨

本論文は低分子油水系における μm 空間スケール相分離に関する実験的研究を扱っている。これまで行われてきたマイクロ相分離に関する実験的研究では、主に系全体をクエンチさせるという手法が取られていた。ポリマーブレンドやブロックコポリマー、合金を対象とした研究により、マイクロ相分離成長に関する知見が得られ、相秩序化動力学として理論的な研究も進んでいる。本論文は集光レーザーが作り出す μm 空間スケールの非平衡場を用いるという点で独創的である。これまでの研究では、緩和過程の動力学に限られており、このような局所的な非平衡解放系が生み出す動的な相分離パターンの研究は学問的価値が高い。また、液/液系における相分離液滴の保持・操作が可能ということから、応用的な側面での発展が期待される。

集光レーザー場による相分離誘起に関する実験では、油水系（トリエチルアミン-水系）においてレーザー場による相分離誘起を行っている。水相中では、レーザー焦点において油滴が形成され、ある定常サイズで安定的にトラップされることを報告している。油相中では、レーザー焦点から水滴が連続的に発生し、周辺部へ移動する現象を報告している。加えて、安定にトラップされた油滴中での水滴湧き出しという、上述の2つの現象を組み合わせた現象も報告している。また、光吸収の少ないトリエチルアミン-重水系との比較を行い、この実験で見られたレーザー場による相分離誘起では、温度上昇ではなく、レーザー場の作り出すポテンシャルと溶質分子の相互作用が本質であるということを明らかにしている。温度上昇に依らない、レーザー場による相分離誘起は、これまで単体でもトラップ可能な高分子鎖を対象としてもものは行われていたが、トリエチルアミン-水系の様な低分子系を対象とした点で新しい。低分子の場合、トリエチルアミン分子単体はレーザー場の力では安定にトラップできない。安定トラップに必要なトラップエネルギーの見積もりから、組成のゆらぎなどに起因する数 10nm のクラスターが存在する可能性を示している点は興味深い。水滴の湧き出しに関しては、単純な緩和現象ではなく、定常的なレーザー入力からリズムが生まれ、水成分が焦点と周辺環境の間を循環する、 $10\text{--}100\mu\text{m}$ のスケールで見られる非平衡現象であるという点で重要である。このようなスケールでの非平衡現象はこれまであまり研究されていなかったが、生体細胞や μm スケールのパターン形成を理解する上でも、 μm スケール非平衡現象研究の重要性は明らかである。湧き出しが持続するためには、レーザー場の反発力によって周辺部へと運ばれた水成分が、拡散によってレーザー焦点へと戻ってくる必要があり、水成分の拡散はこの水滴湧き出しに強く影響すると考えられる。湧き出しのリズムと水成分の拡散の時間との関係の解明など、今後の展開が期待される。トラップされた油滴内部での水滴の湧き出し現象は、制限された数 $10\mu\text{m}$ スケールの空間内での動的な相分離であり、内部の水成分の量は有限であると考えられる。その様な μm スケールの保存系での動的な相分離は前例がなく、学問的に意義がある。外側の油滴サイズが内部の湧き出しにどの様に影響するか、今後の研究が待たれる。

レーザー焦点を空間的に振動させた場合の動的相分離に関する研究では、入力振動数や波形による、 μm 空間スケール相分離の動的な挙動の変化について明らかにしている。相分離した液滴は、振動数の低い場合には焦点振動に追従するが、振動数の高い場合には静止し安定にトラップされる。この安定トラップ位置は入力波形によって異なり、正弦波の場合は振動の両端、三角波の場合はそれよりも内寄りであった。簡単なモデルで議論を行い、これらの運動を記述するには時間平均ポテンシャルを用いることが有効であることを示した。また時間平均ポテンシャルを用いることによって、振動波形の違いが安定トラップ位置の違いも理解できた。この実験では、時間変化するポテンシャルでの相分離挙動を明らかにした点で意義がある。特に、振動波形の違いが相分離挙動に与える影響を明らかにした点は、未開拓の分野である μm スケール非平衡系によって誘起される相分離を理解する点で重要である。表面張力やトラップポテンシャルの強さ、レーザー焦点の振動波形や振幅などの条件を変化させることにより、より多くの液滴を配列することができると考えられ、この研究は液/液系における相分離液滴の空間配列という将来的な発展が期待される。また複数液滴の閉じ込め現象を利用することで、液/液界面というソフトな界面を μm スケールで調べることでできる新たな実験手法としての今後の研究の発展が期待される。

以上の様に申請者は、自ら計画を立案して実験を行い、議論を組み立て、論文として出版するという、研究者としての基本能力も身に付けており、本審査会は申請者に博士の学位を授与するに足る十分な見識・能力が備わっているものと判断する。よって、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、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。