



Title	光圧による分子集合構造の形成に関する研究
Author(s)	堀田, 純一
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3144002
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

光圧による分子集合構造の形成に関する研究

1 9 9 7 年

堀田 純一

目次

第1章	序論	
1-1	緒言	1
1-2	光圧に関する研究の概要	1
1-3	本研究の意義と目的	2
1-4	本論文の構成	3
	文献	4
第2章	光圧による微粒子の捕捉と観測手法	
2-1	緒言	5
2-2	光圧の原理	5
2-2-1	μm サイズの微粒子に働く光圧	6
2-2-2	nm サイズの微粒子に働く光圧	6
2-3	実験装置	9
2-4	観測法	11
2-4-1	光学顕微鏡像	11
2-4-2	He-Ne レーザーの後方散乱像	11
2-4-3	時間分解顕微蛍光分光測定	12
	文献	16
第3章	膨潤ミセルの集合構造の形成	
3-1	緒言	17
3-2	ミセルと膨潤ミセルについて	17
3-3	光圧による単一微小液滴の生成	20
3-4	集合過程の顕微蛍光分光法による解析	23
3-5	まとめ	26
	文献	27
第4章	高分子の集合構造の形成	
4-1	緒言	28
4-2	高分子溶液について	28
4-3	光圧による有機溶媒中高分子微粒子の生成	29
4-4	光圧による水溶液中高分子微粒子の生成	36
4-5	高分子集合構造の顕微蛍光分光法による解析	44
4-6	まとめ	51
	文献	52

第5章	熱的相転移を示す高分子の集合構造の形成	
5-1	緒言	53
5-2	ポリ (<i>N</i> -イソプロピルアクリルアミド) の微粒子形成	56
5-3	アクリルアミド系高分子の微粒子形成と熱相転移温度	65
5-4	微粒子形成における界面活性剤の効果	67
5-5	微粒子形成過程の顕微蛍光分光法による解析	71
5-6	まとめ	79
	文献	80
第6章	液晶構造の制御	
6-1	緒言	82
6-2	液晶の動的配向制御	82
6-3	液晶構造のマニピュレーション	84
6-3-1	回位線のマニピュレーション	86
6-3-2	特異点のマニピュレーション	91
6-4	まとめ	94
	文献	96
第7章	総括	97
	業績リスト	100
	謝辞	102

第1章 序論

1-1 緒言

従来、光による物質およびその状態の操作は光の持つエネルギー ($h\nu$) で電子・振動を励起することにより行われてきた。これに対して微小空間内で微粒子の運動を制御するレーザー捕捉法では光のエネルギーとしての面ではなく、光の運動量 ($\hbar k$) により導かれる光の放射圧すなわち光圧を利用している。

このレーザー捕捉法とこれまでに開発されてきた時間分解空間分解顕微分光法を組み合わせると、溶液中でブラウン運動を抑えサブ μm サイズの微小な分子集合体内における化学反応の時々刻々の変化を観察することができる[1]。

我々人類を含め地球上すべての生命を支えている植物の光合成等、細胞内の反応に代表される自然界における物理過程、化学過程では単一分子内で反応が進むことは少なく、むしろ μm オーダーの周囲の環境を反映したものとなる。単一分子や均一なバルク溶液を解析することにより得られる情報は、あまりに単純であったり、統計的な重ね合わせの結果となり、現実自然界の分子集合体内で起こっている個々の現象を明らかにするには不十分である。

実際、これまでに微小領域における光物理・光化学過程に特有な量子効果や μm サイズ効果など興味深い現象が数多く観測されている。これらの過程は共焦点顕微鏡とレーザーを組み合わせた三次元空間時間分解分光法や、最近実用化の段階に入った走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM, scanning near-field optical microscope) により、空間・時間・エネルギーについて高分解能の解析が可能となった。従って、次の段階としてサブ μm オーダーの微小空間内の分子集合構造に選択的に変化を与え、その集合状態を解析するための基礎的な技術は十分に整備されたと考えられる。

1-2 光圧に関する研究の概要

今日、レーザー捕捉法に用いられている光圧の存在は 17 世紀におけるニュートンの光の粒子説により予見されていた。これを理論的に証明したのが 19 世紀に体系づけられた Maxwell の電磁理論である。実験的にその存在が確認されたのは 1900 年に Levedev が行った光が反射することにより発生する光圧の測定実験によるものである[2]。それとは別に、1923 年に Compton が発見した物質により散乱された X 線の中に入射波長のそれより長い方へ変わったものが含まれている現象は、光子が電子に衝突して非弾性散乱される結果生じるものであり、光子により電子の運動を変化させた最初の例である。さらに光圧を用いて微粒子を捕捉する最初の実験は 1970 年に Ashkin によりなされた[3]。このとき用いられたのは 2 つの対向レーザービームであったが、その後 1986 年に同じ Ashkin

により単一集光レーザービームを用いた微粒子のトラッピングが行われた[4]。現在各方面で広く応用されているレーザー捕捉法ではこの実験で用いられた集光ビームにより発生する勾配力が用いられている。

光圧を用いた微粒子の運動制御として大きな二つの例を挙げることができる。一つは真空中での原子、イオン冷却、加速法であり、もう一つは溶液中での微粒子、細胞等のマニピュレーション法である[5, 6]。

前者は原子またはイオンが光子を吸収、放出するときに光子との運動量の受け渡しを行いその運動を制御するものである。現在までに原子冷却法を用いることによりボーズ-アインシュタイン凝縮が実現されており、極低温における原子分子の振る舞いを研究するために大いに役立っている。さらに原子を光子に、捕捉用レーザーの光束を光学部品に見立てた「原子光学」と名付けられた分野も開拓されつつある。1997年のノーベル物理学賞はこの原子の運動制御の技術開発の功績に対して贈られた。他の方法では閉じ込めておくことが困難な反物質の貯蔵法としての用途も含め今後の発展が期待される。

後者は光子の吸収、放出という過程を伴わず、屈折率の異なる媒質中におかれた微粒子によって光が反射・屈折されて生じる力により溶液中で微粒子の運動を制御するものである。系が真空中という特殊な環境に縛られることはない。顕微鏡を用いレーザー光を集光してその集光位置に微粒子が捕捉されるが、その位置を走査することにより三次元的に自由自在に動かすことができるので[7]、 μm オーダーの微小構造物の構築や細胞のマニピュレーション、単一微粒子の分光法等に応用されている[8, 9]。また、走査型近接場光学顕微鏡等で用いられているエバネッセント光により微粒子を駆動する方法や[10]、複数のビームを交差させることによりレーザー光を干渉させ高光強度の場所に微粒子を配列する方法が報告されている[11]。

1-3 本研究の意義と目的

これまで光圧を用いた溶液中での微粒子の捕捉は μm サイズの微粒子に対して広く応用されてきたが、本研究ではサブ μm ~ nm サイズの分子集合体及び単一高分子の捕捉を目指した。さらに、ただ単にそれらを捕捉するだけではなく、全く新しい集合構造の形成を試みた。また、捕捉する対象を個々の独立な微粒子としてではなく、分子集合体や高分子が持つ電荷、水素結合性等を考慮し、それによりお互いに密接に関連した分子集合としてとらえた。これはサブ μm ~ nm オーダーの空間領域では体積に対する表面積の割合が大きくなり、レーザー捕捉においても周囲の分子集合体や高分子の影響が無視できなくなるからである。分子や微粒子が集まってできる集合構造は様々な相互作用により決定されるが、新しい相互作用として光圧を導入した。光圧（勾配力）は集光スポット

付近で強く働くことになるので、空間的な制御が非常に容易であり、溶液中での溶解等の平衡状態をサブ μm オーダーの空間分解能で変化させることが可能となる。

本研究では、レーザー光を集光することにより生じる光圧を用い、集光スポットにおける分子集合体溶液の平衡状態を変化させて、単一微粒子や単一液滴を生成した。光圧による新しい分子集合構造を形成するために必要な光強度、波長、最適な分子集合体の形、構造等を検討した。また、生成した単一微粒子や単一液滴内部のミクロな集合状態を時間分解顕微蛍光分光法により解析した。

このような研究は単に物理、化学としての意味のみではなく、地球上の生命の起源は凝縮相の海であるといわれており、生命活動に代表される化学反応もその多くが溶液中でなされていることから、光圧により分子集合体の新たな構造を形成できれば生物等も含めた多岐にわたる研究分野に与える影響は大きい。

1-4 本論文の構成

第1章では光圧研究の歴史を概観した上で本研究の意義と目的について述べた。

第2章では光の運動量変化に基づく光圧が分子集合体に働く場合、光圧の大きさや効率的に集められるための条件、実験装置と観測手法について述べる。

第3章では光圧による膨潤ミセルの集合構造形成について考察する。膨潤ミセルの集合過程を顕微蛍光分光法を用いて解析した結果についても考察する。

第4章では高分子溶液中で高分子の集合構造形成について考察する。光圧を用いて高分子の集合構造を変化させるために必要な屈折率、光強度等の条件について検討する。高分子の組成、分子量等を変化させ、光圧のみでなく分子の特性が微粒子生成に与える影響を考察する。高分子微粒子中の集合構造を蛍光プローブを用いて解析する。

第5章では温度変化に対して高分子鎖の会合構造が敏感に変化するアクリルアミド系高分子について、捕捉用のレーザー光の吸収に伴う局所的な温度上昇の効果を検討し、光圧による微粒子生成における集合構造の特徴について検討する。

第6章では誘電率異方性を持つ液晶分子を薄膜にしたときに見られる回位のマニピュレーションについて検討し、光圧と光電場配向の立場から考察する。

第7章では、これらの内容を総合的に総括し、光圧による集合構造の形成と光圧を有効に働かせるための分子設計、新物質の創製の可能性について考察する。

<文献>

- 1) H. Masuhara, F. C. De Schryver, N. Kitamura, N. Tamai, (eds.): *Microchemistry: Spectroscopy and Chemistry in Small Domains* (Elsevier, Amsterdam, 1994).
- 2) Levedev: Ann. Phys. (Leipzig) 6 (1990) 433.
- 3) A. Ashkin: Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 156.
- 4) A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, S. Chu: Opt. Lett. 11 (1986) 288.
- 5) A. Ashkin, J. M. Dziedzic: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 93 (1989) 254.
- 6) A. Ashkin: Biophys. J. 61 (1992) 569.
- 7) K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, N. Kitamura, H. Masuhara: J. Appl. Phys. 30 (1991) L907.
- 8) K. Sasaki, H. Misawa, N. Kitamura, R. Fujisawa, H. Masuhara: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1144.
- 9) K. Sasaki, H. Fujiwara, H. Masuhara: Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2647.
- 10) S. Kawata, T. Sugiura, Opt. Lett. 17 (1992) 772.
- 11) M. M. Burns, J.-M. Fournier, J. A. Golovchenko: Science 249 (1990) 749.

第2章 光圧による微粒子の捕捉と観測手法

2-1 緒言

本章では光圧の原理と理論的な見積、光圧による化学平衡の変化による集合構造形成について述べる。また、本研究で用いたレーザー捕捉システム、三次元空間分解時間分解顕微分光システム等、実験装置の構成と観測手法について述べる。

2-2 光圧の原理

光が屈折率の異なる媒質に入射した場合、光は二つの媒質の境界面で反射・屈折し、光子の運動量が変化し、作用反作用の法則から物質に光圧が働く。二つの媒質が静止しており、媒質に吸収がない場合には界面に垂直な方向に力が働く（図2-1）。光圧が働いても物質が運動しない、すなわち光圧が仕事をしない場合は光子のエネルギーは変化しないが、光圧が仕事をする場合にはエネルギー保存則から光子のエネルギーが仕事の分だけ変化していると考えられる。このエネルギーの変化はごくわずか（数 Hz 程度）であると予想されているが、現在までに著者の知る限り実際に測定できたという報告はない。

顕微鏡下でレーザー光を球形微粒子に集光した場合に働く光圧の理論的な取り扱い、厳密には Mie 散乱の理論を用いる必要があるが、微粒子が波長に比べて十分大きい場合には幾何光学の理論、波長より十分小さい微粒子についてはレイリーの光散乱の理論を近似的に用いることができる[1, 2]。

以下、 μm サイズの微粒子及び nm サイズの微粒子に光が照射された場合に働く光圧について、それぞれ幾何光学とレイリー散乱の理論から考察する。

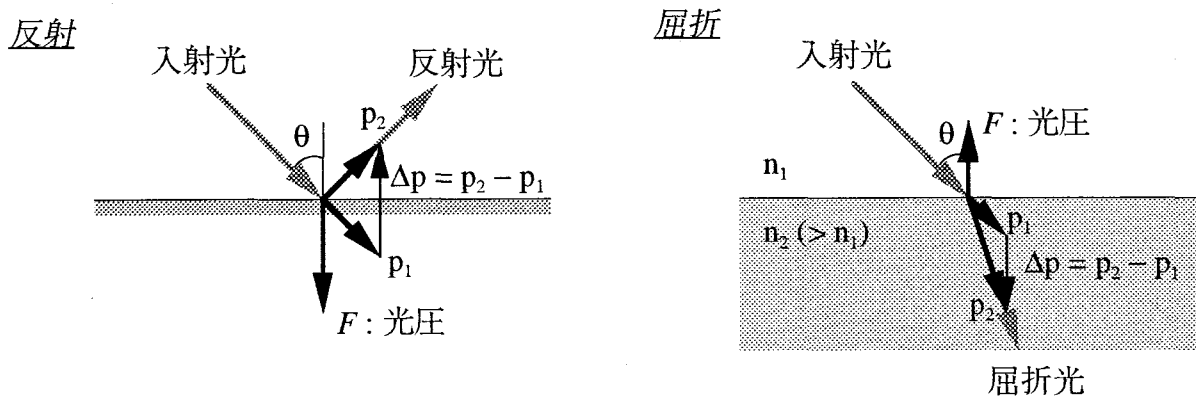


図 2-1 二つの媒質の境界面で生じる光圧

2-2-1 μm サイズの微粒子に働く光圧 ($2r \gg \lambda$)

幾何光学を用いて考えると、周囲の媒質より高い屈折率を持つ微粒子に顕微鏡の対物レンズにより集光されたレーザー光は、図 2-2 のように微粒子の表面で屈折する。このとき、光子の運動量が変化し、微粒子に光圧が働く。微粒子内を通過した光子は微粒子から出るときにもう一度屈折し、ふたたび微粒子に光圧が働く。すべての光線について光圧を計算し、積分するとレーザー光の焦点 f を向く力 F となる[3]。

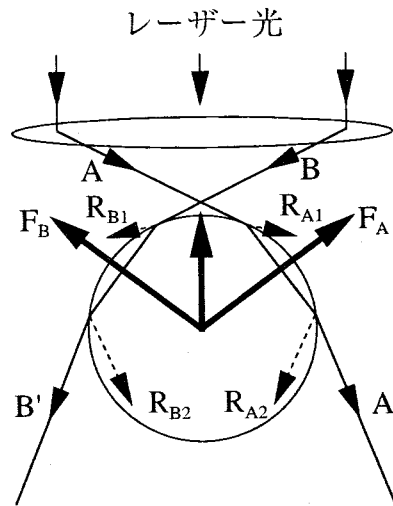


図 2-2 μm サイズの微粒子に働く光圧
微粒子の屈折率 > 媒質の屈折率の場合

2-2-2 nm サイズの微粒子に働く光圧 ($2r \ll \lambda$)

レイリーの光散乱の理論より、光が nm サイズの微粒子に照射されたときに微粒子に働く力は電気双極子近似を用いて次式で表される。

$$F = \frac{1}{2} \alpha \nabla E^2 + \alpha \frac{\partial}{\partial t} (E \times B) \quad 2-1$$

$$\alpha = 4\pi\epsilon_2 r^3 \frac{(n_1/n_2)^2 - 1}{(n_1/n_2)^2 + 2} \quad 2-2$$

ここで、 E : 電場密度、 B : 磁束密度、 r : 微粒子の半径、 n_1 : 微粒子の屈折率、 n_2 : 媒質の屈折率である。

第一項は双極子が不均一な空間分布をした電場の中に置かれたときに生じる静電応力で、勾配力と呼ばれる。微粒子の屈折率が周囲の媒質に比べて高い場合には電場強度の強いところへ微粒子を引き寄せる力として働く。第二項は光のエネルギーの進行方向が時間的に変化することによって生じる力であり、散乱力と呼ばれている。顕微鏡下でレーザー光を集光する場合には一般に勾配力の方が散乱力に比べて十分大きいので、微粒子は光強度の高いところへ引きつけられることになる。

微粒子捕捉のための条件は光圧による集めようとする力と、ブラウン運動により分散させようとする力との平衡状態によって決定される（図 2-3）。そこで、仮に光圧のポテンシャル U とブラウン運動のポテンシャル kT が等しくなる条件を考えてみる。

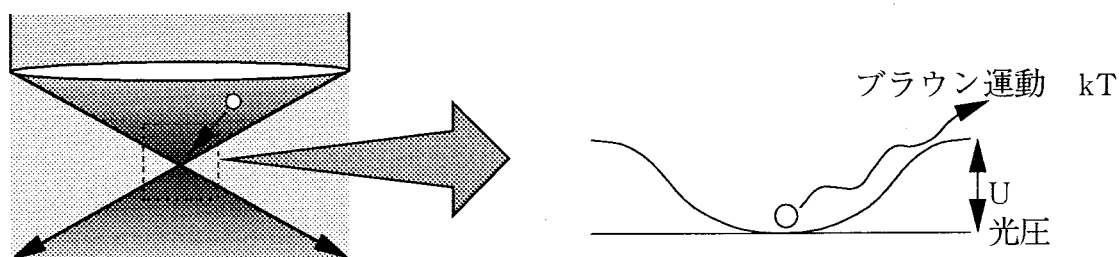


図 2-3 nmサイズの微粒子に働く光圧

焦点近傍におけるレーザー光強度の分布を考える。顕微鏡の対物レンズはほぼ無収差レンズと考えることができるので、その試料溶液中での焦平面上における結像は Fraunhofer 回折で表すことができ、光強度分布は次式で求められる（図 2-4） [4]。

$$I(r) = \left[\frac{2J_1\left(\frac{2\pi}{\lambda_0} NA r\right)}{\frac{2\pi}{\lambda_0} NA r} \right]^2 I_0 \quad 2-3$$

$$I_0 = \Phi \frac{\pi}{\lambda_0} NA^2 \quad 2-4$$

ここで $J_1(v)$ はベッセル関数、 NA は対物レンズの開口数、 Φ はレーザー光強度、

である。捕捉用レーザー光の波長 1064nm、レーザー光強度 9W、集光スポットの直径 1.5λ 、微粒子の屈折率 1.59 とすると、 $kT \sim 4.0 \times 10^{-21} \text{ J}$ 、 $U = \alpha E^2/2$ より、 $2r \doteq 16 \text{ nm}$ となる。したがって、光圧とブラウン運動が同程度となるのは十数ナノメートル程度であるということが予想される。

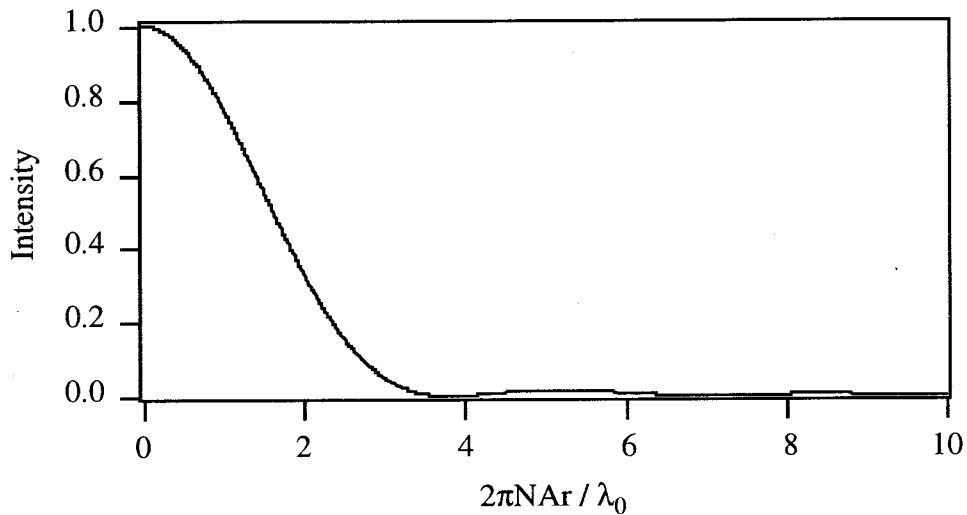


図 2-4 焦点面における光強度分布

また、金属微粒子のように光を反射してしまい、単一集光ビームの走査なしに三次元的な捕捉が不可能な物質でも、波長より十分小さくスキンデプス以下の大きさのものなら勾配力が散乱力よりも強くなり捕捉可能であると報告されている[5]。

光圧により水中で分子集合体が集められる場合を考察する。光圧により分子集合体が集められ、局所的な濃度が増加すると、系の平衡状態は相図の上で高濃度側にシフトする（図 2-5）。縦軸に温度、横軸に濃度をとった相図の上で考えると点 a から点 b へのシフトに相当する。この位置が相分離を生じる場合は集光位置に一様相とは異なる微粒子や液滴を生じる。また、高濃度になると一様相においても分子集合体が集まり凝集し会合してより強い光圧が働き、系の平衡状態は加速度的に相分離を生じる方向へシフトする。この際相分離を引き起こす力としては光圧の他にファンデルワールス力や水素結合力等も同時に働く。

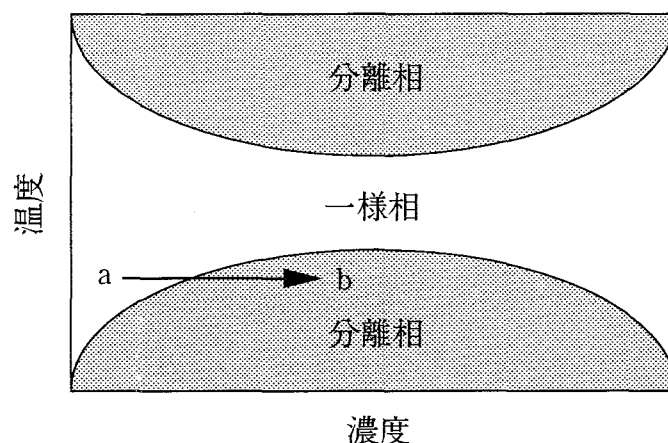


図 2-5 相図

2-3 実験装置

本研究に用いた実験装置の全体図を図 2-6 に示す。

光圧を発生させるためのレーザー光としては 1064nm の連続発振 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザー (Spectron Laser Systems, SL902T 1104) を用いた。レーザー光のビームパターンは TEM_{00} モードで発振させているためにガウシアン型となっている。捕捉用のレーザー光は光圧を有効に発生させるよう、中心部の比較的平坦な部分が顕微鏡の開口に入射するように顕微鏡外部の光学系を調整した。光学系の調整には粒径 100nm 及び 14nm の蛍光性ポリスチレン微粒子を用いた。捕捉用のレーザー光は 1 μm 程度のスポットに集光される。レーザー光源の出力は 10 W 程度まで用いることができるが、顕微鏡内に導入するための光学系でパワーのロス等を計算すると、実際に試料に照射されているレーザーパワーは 350 mW 程度となる。レーザー光の強度は 1/2 波長板と偏光ビームスプリッターを組み合わせで調整した。蛍光測定用の励起光源には水銀ランプもしくはアルゴンイオンレーザー励起 (Spectra-Physics, BeamLok) のモード同期チタンサファイアレーザー (Spectra-Physics, Tsunami) の第三高調波 ($\lambda = 300 \text{ nm}$, 2 ps) を用いた。後方散乱を観測するための光源としては He-Ne レーザー (ユニフェイズ, 1125) を用いた。

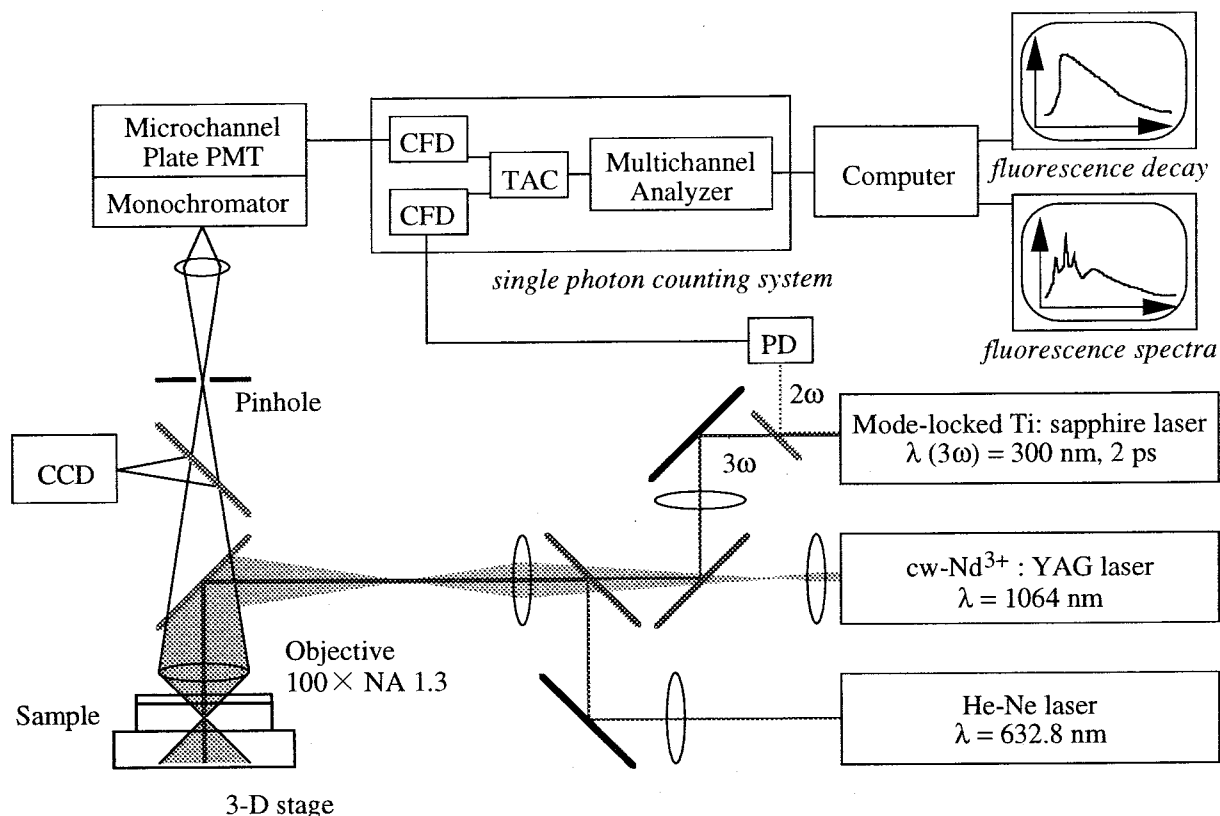


図 2-6 実験装置の全体図

顕微鏡は正立型顕微鏡 (Nikon, Optiphot2) 及び正立型共焦点顕微鏡 (Carl Zeiss, UMSP-50) を用いた。対物レンズは 100 倍で、開口数がそれぞれ 1.30, 1.25 のものを用いた。CCD カメラによる撮影には正立型顕微鏡を、蛍光測定には正立型共焦点顕微鏡を用いた。偏光顕微鏡像を撮影するためにコンデンサーレンズの下と接眼レンズの手前に配置した偏光板は市販のフィルム偏光板を用いた。光学顕微鏡像は CCD カメラ (Sony, XC-77RR) 及びカラー CCD カメラ (Sony, DXC-930) を用いて撮影した。

顕微鏡下での蛍光測定にはイメージインテンシファイヤー内蔵型マルチチャンネル分光光度計 (Hamamatsu Photonics, PMA-10) または単一光子計数システムを用いた[1]。

試料からの蛍光は共焦点顕微鏡のピンホールを通した後、検出器に入射した。単一光子計数システムで検出する場合はさらに分光器を通して単色化した。単一光子計数システムの構成は以下の通りである。蛍光側の検出器としてマイクロチャンネルプレート内蔵型光電子像倍管を用い、そのパルス信号を高速アンプで増幅した後、波高弁別器 (CFD) を通して計数器で計数、もしくは時間電圧変換器 (TAC) のスタート信号として入力した。TAC のストップ信号はモード同期チタンサファイアレーザーの第二高調波を PIN フォトダイオードで受光して CFD を通した後、適当な遅延時間を持つ遅延回路を通して入力した。TAC からの信号はマルチチャンネル波高分析器 (MCA) で解析し、蛍光寿命は非線形最小二乗法を用いて求めた。

定常状態の吸収スペクトルは分光光度計 (島津製作所, UV-3100PC) 及び蛍光スペクトルは (日立製作所, F-4500) を用いて測定した。

2-4 観測法

本研究で取り扱う分子集合体は波長以下のものであるために一つ一つを通常の光学顕微鏡の透過像で直接観察することは不可能である。そこで、本研究では (1) 光学顕微鏡像だけではなく、波長より小さな分子集合体については (2) He-Ne レーザーの後方散乱光、(3) 蛍光色素からの発光をモニターすることにより観測した。

2-4-1 光学顕微鏡像

光学顕微鏡像を観測することにより μm サイズの分子集合状態の変化を観測することが出来る。通常の光学顕微鏡の分解能は捕捉用のレーザー光の集光を取り扱った場合と同様に式 2-3 で表される。これ以下の大きさのものは波長付近の大きさになればその存在は確認できるが、その大きさを知ることはできない。

2-4-2 He-Ne レーザーの後方散乱像

捕捉用のレーザー光と同軸で He-Ne レーザー光を導入して分子集合体による後方散乱光をモニターしてその存在を確認し、その凝集過程を観察した。観察できる最も小さな大きさはその対象物と周囲の媒質の屈折率によるが、一般的な CCD カメラと 3 mW の He-Ne レーザーを用いた場合、捕捉用の標準試料として用いられているポリスチレン微粒子では 14 nm 程度のものが徐々に集まっ

てくる様子が観測された。したがって、本研究に用いた分子集合構造の大きさは膨潤ミセルで 100 nm 程度、単一高分子で十数 nm 程度でありこれらが数個集まれば十分に観測可能となる。また、形成された微粒子が波長程度の大きさにまで成長すると、微粒子の形が球形から著しくゆがんでいる場合、パターンの乱れとして観測することができる。

2-4-3 時間分解顕微蛍光分光測定

分子集合体中に蛍光色素を含有させその蛍光を測定すると、その蛍光色素の周囲の微視的な環境を調べることができる。分子集合体からの蛍光のみを測定するためには、試料溶液中の捕捉用レーザー光の集光位置のみからの蛍光を検出することが必要である。生成する分子集合体の大きさは、捕捉用レーザー光の集光スポットサイズが約 $1\mu\text{m}$ であることから、サブ μm オーダーの三次元空間分解能を持つ共焦点光学系（図 2-7）を用いればよい。

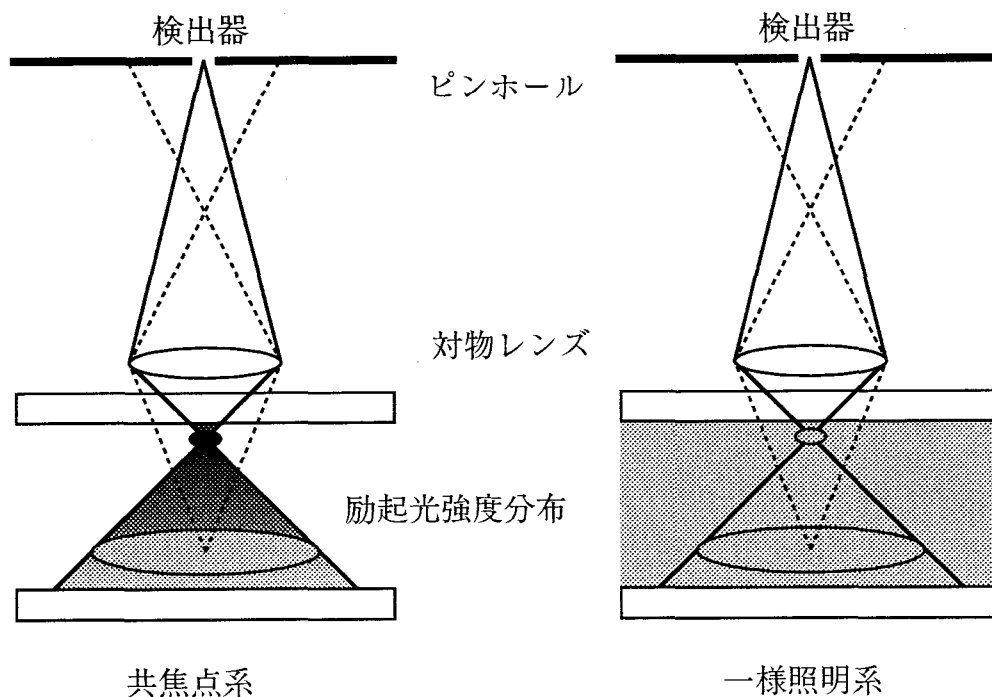


図 2-7 共焦点光学系

蛍光顕微鏡の光学系の OTF (Optical Transfer Function) は、照明系と検出系の OTF のコンボリューションの形で表される。一様照明の OTF は対物レンズとピンホールで構成される光学系の OTF で表されるが、試料面の中心での深さ方向の成分が 0 となるので深さ方向の情報が失われてしまう。これに対して共焦点系では、照明系と検出系がそれぞれ対物レンズとピンホールで構成され、OTF がコンボリューションされるので深さ方向の成分が 0 とならず、深さ方向に分解能を持つことになる。実際の実験装置では励起用のレーザー光を捕捉用のレーザー光の集光位置と同じ位置に集光し、その蛍光の像面にピンホールを入れてピンホールを通過してきた光のみを検出すればよい。

環境依存性を示す色素はその用途により多種多様であるが、その一例として最もよく知られたピレンの例を述べる。図 2-8 にピレンのエネルギー準位図を示す。

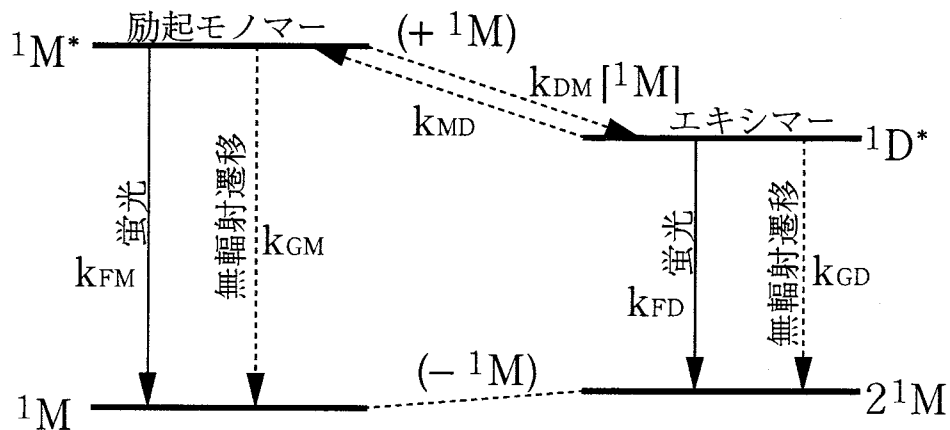


図 2-8 溶媒中ピレンのエネルギー準位図

ピレンでは、その 0-0 遷移（1 番目の振動構造）がその分子の対称性のために禁制となっているが、極性溶媒に溶かして溶液にした場合その対称性が悪くなり遷移可能となる。したがって他の振動バンド（たとえば 3 番目の振動構造）とのピークの比を比べるとその微視的環境の極性を知ることができる。図 2-9 にピレンのエタノール及びシクロヘキサン中での蛍光スペクトルを示す。また、分子間距離が短くなると分子間相互作用によりエキシマー、ダイマー等を形成してその蛍光、吸収スペクトルが変化する[6]。図 2-10 に濃度を変えたときのピレンの蛍光スペクトルを示す。周囲の環境や他の分子との相互作用により蛍光状態の変化する蛍光色素をプローブとして用いると、光圧により生成した分子集合構造に対するミクロスコピックな知見を得ることができる。

これらの 3 つの手法を組み合わせることにより、分子集合構造のマイクロメートルオーダーの形態から、分子集合構造を構成する分子のミクロスコピックな状態に関する知見までを得ることが可能となる。

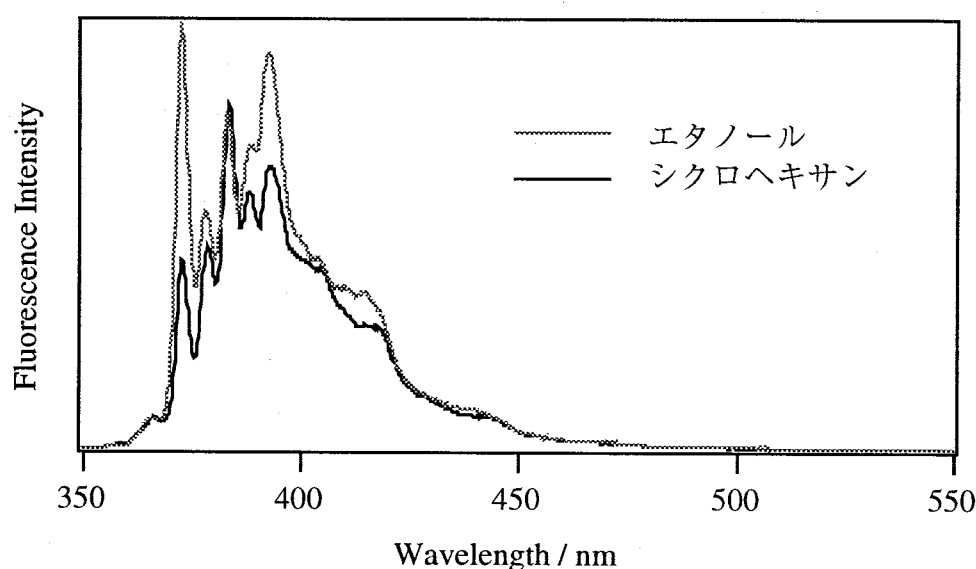


図 2-9 エタノール、シクロヘキサン中でのピレンの蛍光スペクトル
(濃度 1.0×10^{-5} mol/l)

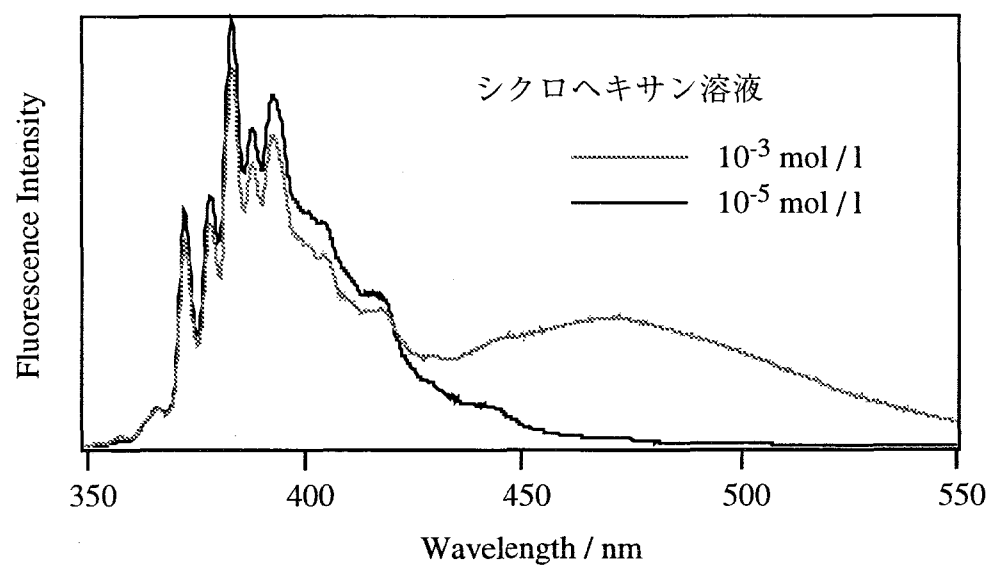


図 2-10 エキシマー形成による蛍光スペクトルの変化

<文献>

- 1) H. Masuhara, F. C. De Schryver, N. Kitamura, N. Tamai, (eds.): *Microchemistry: Spectroscopy and Chemistry in Small Domains* (Elsevier, Amsterdam, 1994).
- 2) M. Born, E. Wolf: *Principles of Optics* (Pergamon Press, Oxford, 1980).
- 3) A. Ashkin: *Biophys. J.* 61 (1992) 569.
- 4) 鶴田匡夫：応用光学（培風館、東京、1990）.
- 5) K. Svoboda, S. M. Block: *Opt. Lett.* 19 (1994) 930.
- 6) I. B. Berlman: *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* (Academic Press, New York, 1971).

第3章 膨潤ミセルの集合構造の形成

3-1 緒言

本章ではサブ μm サイズの分子集合体である膨潤ミセルの光圧による溶液中での捕捉およびその集合構造変化について考察する。膨潤ミセルは水中に分散され、内部に油相を含有する分子集合体であり、その油相の部分に蛍光性、反応性等の様々な機能を持つ疎水性の化合物を含有させることができる。この集合構造が光圧により凝集・融合することが可能になれば μm の分解能で反応性の物質を任意の場所で混合、反応させることができる。

3-2 ミセルと膨潤ミセルについて

界面活性剤は溶液中で超分子的な集合構造をとることが知られているが、その集合構造はその構成・組成等により大きく異なる[1]。界面活性剤のみにより構成される分子集合構造としてはミセル、ベシクル等をあげることができる。これらの会合体はそれを構成する分子の形によりその構造が決定される。代表的なアニオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を例にとると、臨界ミセル濃度 (CMC: critical micellar concentration) 以上の濃度で約 57 個の分子が集まって球形の会合体 (ミセル) を構成することが知られている (図 3-1)。

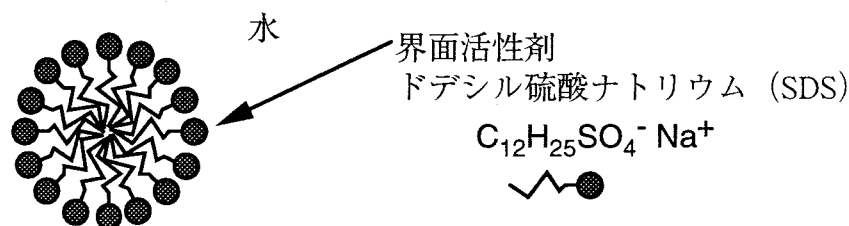


図 3-1 界面活性剤により構成されるミセル

SDS の様な球形ミセルの場合、臨界鎖長を l_c 、最適表面積 a_0 、炭化水素体積 v 、会合体半径 R 、平均会合数 M とすると、次の式が成り立つ。

$$M = \frac{4\pi R^2}{a_0} = \frac{4\pi R^3}{3v} \quad 3-1$$

$$R = \frac{3v}{a_0} \quad 3-2$$

したがって、頭部面積が a_0 に等しく、ミセル半径が未満の球状ミセルに界面活

性剤分子を充てんするためには $R \leq l_c$ なので

$$\frac{v}{a_0 l_c} \leq \frac{1}{3} \quad 3-3$$

ドデシル硫酸ナトリウムの場合には平均会合数 M が約 57、炭化水素体積 $v=0.350 \text{ nm}^3$ と求められているので、式 3-1 から最適表面積 a_0 が約 0.62 nm^2 および会合体半径 R が約 1.7 nm となる。

第 2 章でレイリー散乱の理論から導いた光圧の式から、SDS の屈折率を 1.5 としたときそのポテンシャルの大きさは $2.2 \times 10^{23} \text{ J}$ となり、室温におけるブラウン運動の熱エネルギー $kT=4.1 \times 10^{21} \text{ J}$ に比べてはるかに小さくなってしまい、捕捉することはできない。実際、CMC 以上の SDS 水溶液 (10^{-2} mol/l) を調整してレーザー捕捉の実験を行ったが、ミセルが捕捉される様子は観測されなかった。

そこで、ミセル内に有機溶媒を含有させることにより 100 nm 以下の大きさの界面活性剤・有機溶媒で構成される膨潤ミセル (図 3-2) を作製して新たな集合構造の形成を行った。光圧が有効に働くためには分子集合体の大きさだけではなく、分子集合体とその分散溶媒の屈折率比 (誘電率比) が大きな系が適しているが、一般に有機溶媒の屈折率は水と比べて十分に高い。表 3-1 に代表的な溶媒の屈折率を示す。

溶媒	屈折率	溶媒	屈折率
水	1.33	<i>N,N</i> -ジメチルホルムアミド	1.43
重水	1.34	シクロヘキサノン	1.45
メタノール	1.33	ペンタノール	1.41
エタノール	1.36	ベンゼン	1.50
シクロヘキサノール	1.43	p-キシレン	1.50
アセトン	1.36	エチレングリコール	1.43

表 3-1 代表的な溶媒の屈折率[2]

膨潤ミセル溶液はマイクロエマルジョンと呼ばれており、産業的にも食品、ペイント、重合反応、薬物輸送等に用いられている。その集合構造を光圧により制御することができれば、これまでに開発された三次元レーザーマニピュレーション法[3, 4]と組み合わせることにより μm オーダーの領域で選択的に化学反応を誘起することもできる。

膨潤ミセル溶液は溶液内の分子集合構造の大きさにもよるが、半透明～透明の溶液であり、その粒径は可視光の波長程度から波長以下の大きさである。また、アルコール系の溶媒を加えることによりその安定性を増すことができる。本研究の実験では安定度の高いキシレン、1-ペンタノール、SDS、水の系を用いた。

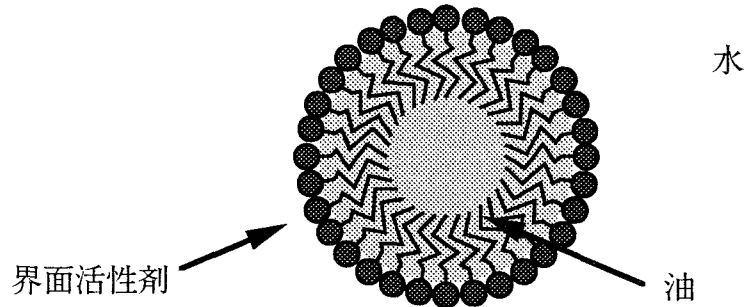


図 3-2 膨潤ミセル

この膨潤ミセルは従来光圧による捕捉の対象となってきた高分子微粒子と同程度の大きさと屈折率を持ち、一般のコロイド溶液と同様にその平衡状態が周囲の環境に大きく依存するので、光圧によりその集合構造を変化させることが容易であると考えられる。

約 100 nm の膨潤ミセルを考えるとときには膨潤ミセルの表面積を a_1 、膨潤ミセルの半径を R_1 、表面に吸着する界面活性剤の数を N_1 とすると

$$a_1 = 4\pi R_1^2 = a_0 N_1 \quad 3-4$$

となるので、一つの膨潤ミセルに表面に吸着する界面活性剤の数 N_1 は約 50000 と求められる。

また、実際に用いた溶媒の屈折率から膨潤ミセルに働く光圧ポテンシャルを計算したのが図 3-3 である。図 3-3 より直径 10 nm 以上の膨潤ミセルに対して熱運動のエネルギー kT よりも大きくなるのでその集合構造に変化を与えることができると理論的に予想される。

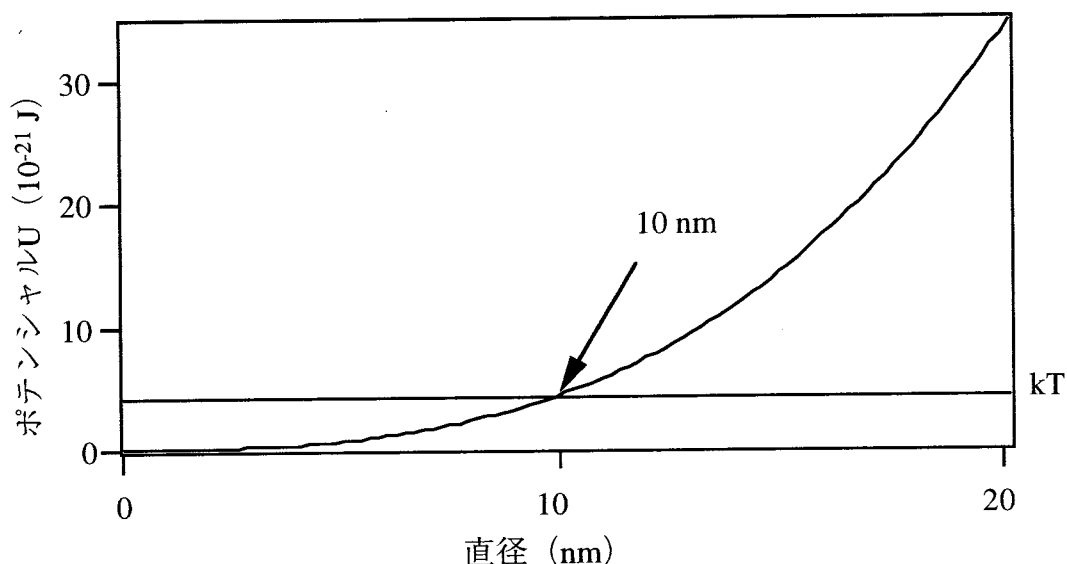


図 3-3 膨潤ミセルに働く光圧

$$n_1 = 1.50, n_2 = 1.33, \text{ レーザー光強度 } 8\text{W}$$

3-3 光圧による単一微小液滴の生成

本研究で用いた膨潤ミセルは以下に示す方法で作成した。10 ml のドデシル硫酸ナトリウム水溶液 (1.7×10^{-2} mol/l) にキシレンを 0.2 ml 入れた後 1 分間攪拌して、さらに 1-ペンタノールを 0.1 ml 加えて 30 分間激しく攪拌した。その後、さらに 90 ml の蒸留水を加えて 30 分間攪拌し、試料溶液とした (図 3-4)。

作成した溶液を光学顕微鏡で観察したところ、肉眼で確認できる大きさの粒子は観測されなかった。膨潤ミセルと同様に可視域で透明なポリスチレン微粒子では 200 nm 程度の大きさの微粒子でもその存在を確認できる。従って、この観察結果は 200 nm 以下の膨潤ミセルであることを示している。

捕捉用のレーザー光のパワーは 350 mW である。このとき 100 nm 程度の膨潤ミセルに働く力を第 2 章のレイリー散乱の理論から計算すると、 $\sim 3 \times 10^{-13}$ N 程度となる。膨潤ミセルの凝集する様子は捕捉用の近赤外レーザー光と同軸で He-Ne レーザーを導入し、その後方散乱光を観測することにより観察した。膨潤ミセル溶液は 2 枚の石英板 (350 μm) にはさんで 80 μm の液膜にした。捕捉用レーザー光は上の石英板から 10 μm の位置に集光し、実験はその位置で行った (図 3-5)。

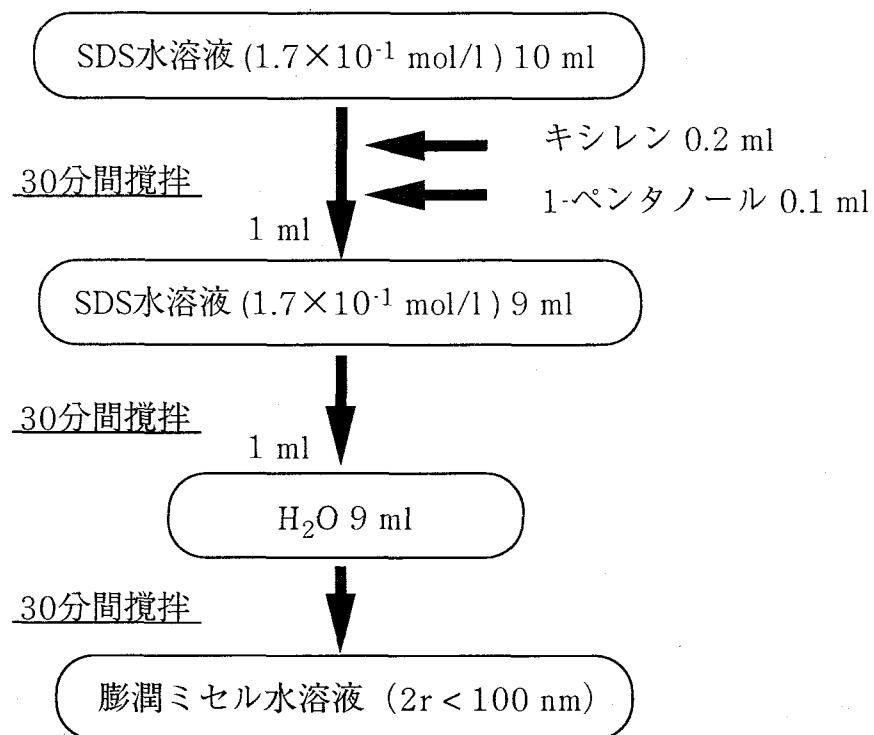


図 3-4 試料溶液の作製

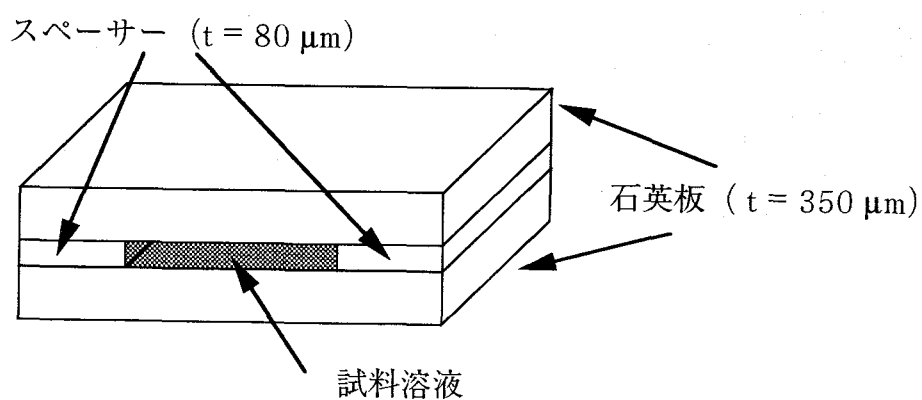


図 3-5 試料セル

捕捉用のレーザー光を試料溶液に導入すると、He - Ne レーザー光の後方散乱光の強度が図 3-6 のように増加した。このことはレーザーの集光位置における屈折率が周囲の媒質と異なっていることを示している。膨潤ミセルの屈折率はその内部にキシレン ($n=1.49$) を含有しているために周囲の水の屈折率 (1.33) に比べて高いので、この現象は膨潤ミセルの凝集として解釈できる。十分長時間 (100 秒程度) 捕捉用レーザー光を照射した後、1 μm 程度の単一微小液滴が観測された (図 3-7)。数百秒後、液滴の成長は止まり、その直径はレーザーのスポットサイズ程度に留まった。捕捉用のレーザー光を切ると微粒子は捕捉位置からブラウン運動で離れていき、溶液中に溶けずにそのままの大きさで視野から去っていった。もう一度捕捉用のレーザー光を照射すると、同じように微粒子が生成した。

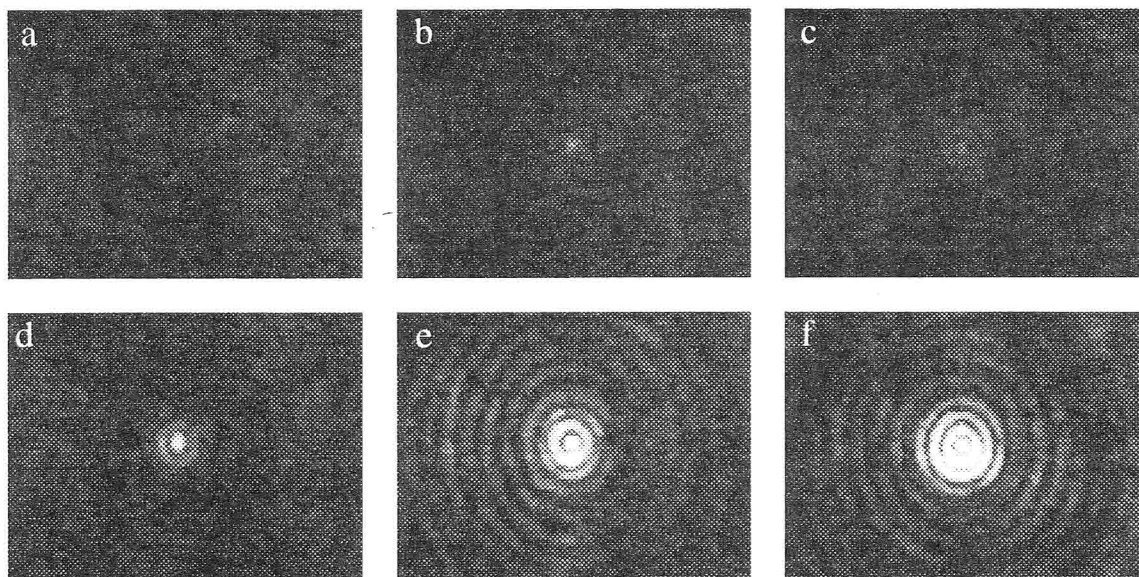


図 3-6 He-Neレーザーの後方散乱像
捕捉用レーザー光照射開始後(a) 0, (b) 30, (c) 90, (d) 150,
(e) 240, (f) 300秒

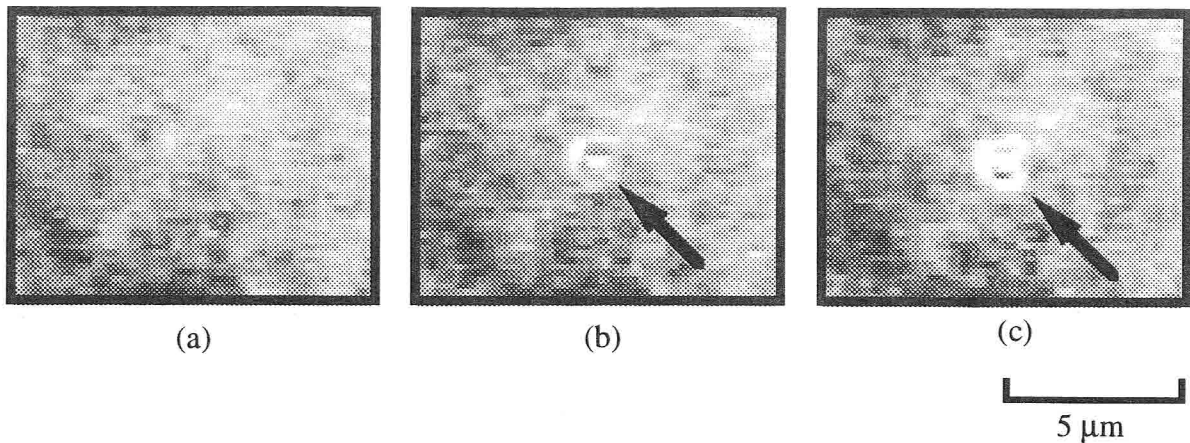


図 3-7 生成した単一微小液滴の光学顕微鏡像
捕捉用レーザー光照射開始後(a)0、(b)30、(c)120秒

3-4 集合過程の顕微蛍光分光法による解析

He-Ne レーザーの後方散乱光、光学顕微鏡像から、膨潤ミセルが光圧により凝集することは明らかとなった。次に凝集した膨潤ミセルが表面に存在する界面活性剤分子間の静電反発によりただ単に凝集したままなのか、もしくは膨潤ミセル同士が融合して一つの液滴を形成しているのかを確かめるために、フェルスター型の分子間エネルギー移動を起こすドナー分子とアクセプター分子を用いた実験を行った。

フェルスター型の分子間エネルギー移動ではドナー分子 (D) とアクセプター分子 (A) の分子間距離が数 nm 程度になると双極子型のエネルギー移動を生じる。フェルスター型のエネルギー移動の確率は以下の式で与えられる[5]

$$k_{D \rightarrow A} = \frac{9000 K^2 \ln 10}{128 \pi^5 n^4 N \tau R^6} \int \frac{f_D(\nu) \epsilon_A d\nu}{\nu^4} \quad 3-5$$

ここで n は媒体の屈折率、 τ は D の電子励起状態の寿命、 ν は波数 (cm^{-1})、 f_D は D の蛍光量子スペクトル (積分値を 1 に規格化)、 ϵ_A は A のモル吸光係数 ($\text{mol}^{-1} \text{m}^2$)、 K^2 は幾何学的な条件の係数で、両分子が完全にランダムな配向をとるときは $2/3$ とおく。したがって、ドナー-アクセプター間のエネルギー移動の速度定数は (1) 間隔 R の 6 乗に逆比例する、(2) 両分子の遷移モーメントの二乗に比例する、(3) ドナー分子の蛍光スペクトルとアクセプター分子の吸収スペクトルとの重なり合いに比例することがわかる。このフェルスターの理論によるとドナー-アクセプター間のエネルギー移動の速度定数はドナー分子

の蛍光スペクトルとアクセプター分子の吸収スペクトルとがほぼ一致している場合には、両分子間の距離が 5nm 以内の距離で蛍光と同程度の速度かそれよりも速い速度になる[6]。

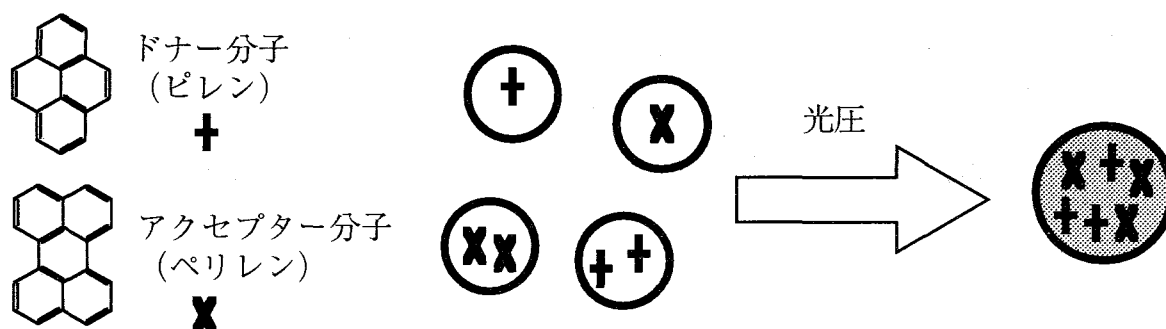


図 3-8 ピレン-ペリレンエネルギー移動の概念図

これらのドナー分子とアクセプター分子をそれぞれ含有させた2種類の膨潤ミセルを用いた場合、膨潤ミセルの大きさは 100 nm 程度と十分に大きいのでただ単に集まっただけではドナー・アクセプター分子間の距離が遠く、フェルスター型のエネルギー移動は起こらない(図 3-8)。したがってドナー分子のみを励起した場合に、アクセプター分子からの蛍光が観測されれば膨潤ミセルが融合していることがわかる。ドナー分子としてピレン、アクセプター分子としてペリレンがキシレン相中にそれぞれ 7.1×10^{-2} mol/l、 1.1×10^{-3} mol/l 含有されており、ドナー分子を含む膨潤ミセルとアクセプター分子を含む膨潤ミセルはそれぞれ別々に前述の方法により調整し、測定の前直前に混合して測定用の試料とした。図 3-9 にピレンとペリレンの吸収及び蛍光スペクトルを示す。

蛍光を観測するために高圧水銀ランプの輝線 313 nm を照射して蛍光スペクトルを測定した。図 3-10 に単一微小液滴生成の際に観測した蛍光を示す。この励起波長ではアクセプター分子であるペリレンは励起されず、ドナー分子であるピレンのみを選択的に励起することができる。捕捉用のレーザー光を照射する前は 370-420 nm にピレンモノマーからの蛍光のみが観測された。捕捉用のレーザー光を照射すると、図 3-10 に示すように徐々に 430-530 nm にペリレンからの蛍光が増加する様子が観測された。これは大部分のピレン分子とペリレン分子が数 nm 程度以内に近づいていることを示している。この分子間距離を実現するためには膨潤ミセル同士が融合していることが必要である。したがって、光圧

により集められた膨潤ミセルはただ単に集まっているだけではなく、融合して一つの液滴を形成していることが明らかとなった（図3-11）。

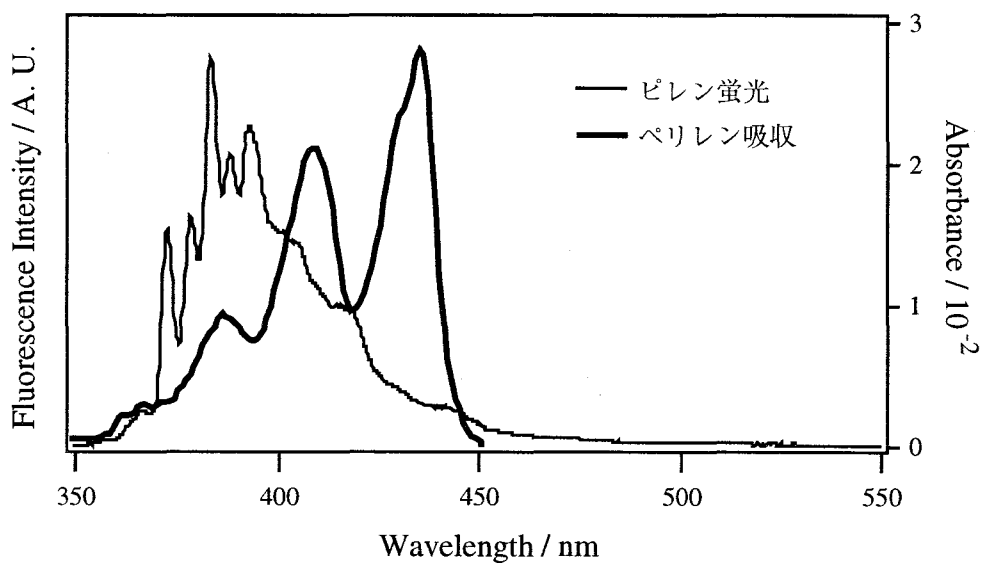


図 3-9 ピレンの蛍光スペクトルとペリレンの吸収スペクトル
 ピレン濃度 1.0×10^{-5} mol/l
 ペリレン濃度 1.0×10^{-5} mol/l

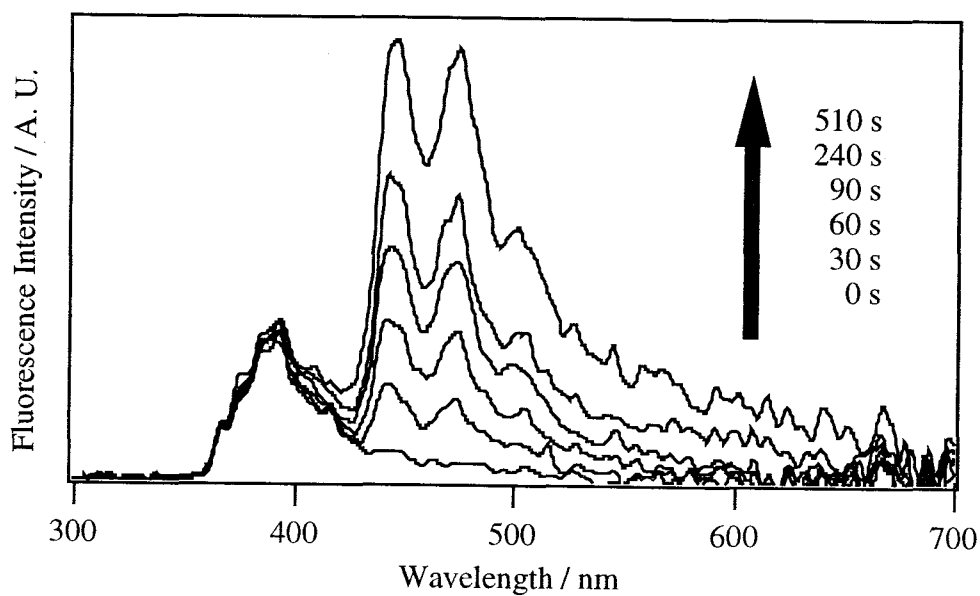


図 3-10 単一微小液滴生成の際の蛍光スペクトルの変化

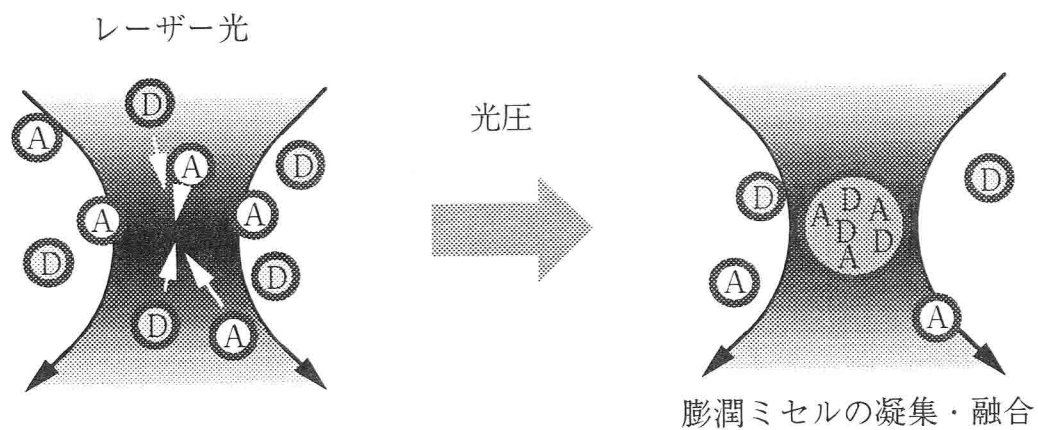


図 3-11 膨潤ミセルの凝集・融合の概念図

3-5 まとめ

光圧を用いることにより膨潤ミセルの集合構造を変化させて単一微小液滴を生成することができた。光圧による微小液滴生成は μm の微小空間に限定して誘起される。従って、これまでに実用化されている 3 次元的なレーザーマニピュレーション法と組み合わせることにより、任意の場所でのみ反応を誘起することができる。

<文献>

- 1) J. N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press Ltd., London, 1985).
- 2) 日本化学会 編 : 化学便覧 (丸善、東京、1984) .
- 3) K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, N. Kitamura, H. Masuhara, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L907.
- 4) H. Masuhara, F. C. De Schryver, N. Kitamura, N. Tamai, (eds.): *Microchemistry: Spectroscopy and Chemistry in Small Domains* (Elsevier, Amsterdam, 1994).
- 5) I. B. Berlman: *Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds* (Academic Press, New York, 1973) p27.
- 6) 坪村宏 : 新物理化学 (化学同人、京都、1994) .

第4章 高分子の集合構造の制御

4-1 緒言

高分子は分子量が大きくなると単一分子に対してでもブラウン運動を抑えることができる程度の光圧が働く。また、高屈折率、蛍光性、反応性、水素結合性といった種々の特性を持つセグメントを共重合させることにより、目的に応じた高分子を合成することが可能であり、その大きさも重合条件により制御することができる。本章では光圧により溶液中で単一高分子を捕捉し、その集合構造の変化について考察した。光圧が有効に働くためには分子集合体とその分散溶媒の屈折率比（誘電率比）が大きな系が適していると考えられるが、高分子の構造を変えた場合に微粒子形成に与える影響を検討した。また、時間分解蛍光分光測定により高分子微粒子内部のセグメントの集合構造を考察した。

4-2 高分子溶液について

高分子に働く光圧を考えるときには、高分子同士の絡まりを考慮する必要からその濃度は非常に重要である。希薄な高分子溶液では高分子はそれぞれ独立であるが、高分子溶液の濃度 c を上昇させると、高分子の鎖同士が絡まりはじめる[1]。高分子の慣性半径 R_g は R_g^2 が高分子の重心から各セグメントまでの距離の2乗平均と等しくなる長さである。このときの高分子の濃度は高分子の広がり R_g 程度の体積を持っているので

$$cN_A R_g^3 \cong 1 \quad 4-1$$

となる。（ N_A : アボガドロ数）

重合度を N とし、高分子絡まり始めるときのセグメントの数密度を c^* とすると、

$$c^* = cN_A N \quad 4-2$$

また、慣性半径 R_g は排除体積鎖の場合には N が大きい場合に次のようにかけることが知られている[1]。

$$R_g \cong N^\nu b \quad 4-3$$

ここで b は高分子のセグメント同士の結合の長さである。指数 ν は $3/5$ である。典型的な高分子であるポリスチレンでは分子量 10^6 のものでは約 0.5% で高分子鎖が絡まり始める。従って、この濃度を超える場合には光圧を計算するパラメータとして慣性半径 R_g よりも大きな値を用いるべきであるが、本研究では主にその濃度を超えない範囲で測定を行った。

光圧を計算する上で重要なパラメータとして屈折率があるが、代表的な高

子の屈折率を表 4-1 に示す。高屈折率の高分子は一般に高屈折率の有機溶媒によく溶解する。光圧を有効に働かせるためには高屈折率の高分子と低屈折率の溶媒を選択することが重要である。

高分子	屈折率
セルロース	1.54
ポリエチレン	1.51～1.55
ポリメチルメタクリレート	1.49
ポリプロピレン	1.47～1.50
ポリスチレン	1.59
ポリビニルアルコール	1.49～1.53
ポリ(<i>N</i> -ビニルカルバゾール)	1.68

表 4-1 代表的な高分子の屈折率[2]

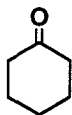
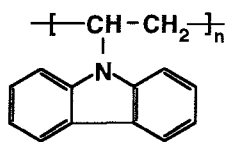
4-3 光圧による有機溶媒中高分子微粒子の生成

有機溶媒は一般に水と比べて高い屈折率を持っており、高分子の有機溶媒溶液中で光圧の効果を見ようとする場合には、比較的低い屈折率の溶媒と高い屈折率の高分子を用いる必要がある。一般に屈折率の低い溶媒は一般に高分子の溶解度が低く、蒸発しやすい性質を持っているので顕微鏡用の試料を作成するのは困難である。しかしながら有機溶媒にのみ溶解する高分子は数多く、有機溶媒中の実験ができれば、光圧による高分子の集合構造を形成の可能性は大きく広がっていくことになる。

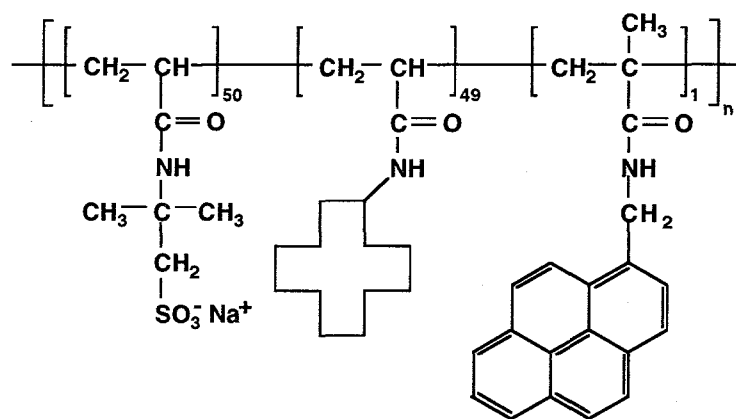
ポリ(*N*-ビニルカルバゾール) (図 4-1) は光導電性高分子としてよく知られているが[3]、その紫外部における吸収のために可視～近赤外の波長領域において高い屈折率を持っている。ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)は疎水性の高分子であり、有機溶媒に溶解する。また、溶液にした場合に温度上昇させると析出をはじめ最低臨界溶液濃度を持たない。したがって、溶液中で数 K 程度の温度上昇があった場合にもそのために微粒子が析出するとは考えられず、微粒子が析出すればそれは純粋に光圧によるものである。

ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)の溶媒としては *N,N*-ジメチルホルムアミドとシクロヘキサノン (図 4-1) を用いた。これらの溶媒はともに捕捉用のレーザー光の波長はほとんど吸収せず、また比較的low屈折率であるにも関わらず、ポリ(*N*-

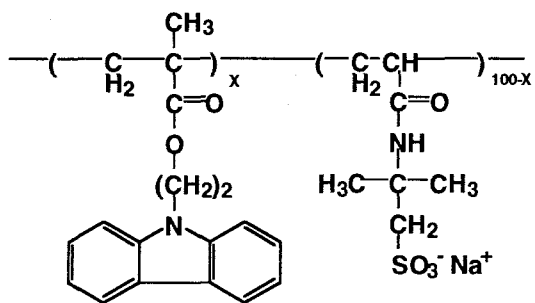
ビニルカルバゾール)をよく溶かす有機溶媒である。



ポリ(*N*-ビニルカルバゾール) シクロヘキサノン *N,N*-ジメチルホルムアミド

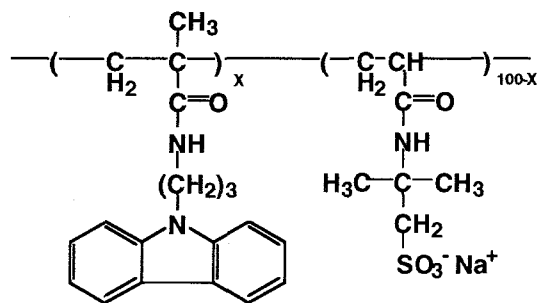


P(A/Cd/Py)



$x = 1, 34, 49$

r-CzEMA(x)



$x = 1, 27, 50$

r-CzPMAm(x)

図 4-1 試料の構造式

溶液が大気に触れる面積を最小にして有機溶媒の蒸発を最小にするために、光学研磨した石英板に直径 12 mm のホールを作り、そこに溶液を入れてさらに上から光学研磨した石英板をのせることにより試料セルを構成して実験を行った（図 4-2）。本手法により数時間の測定時間中における試料溶液の濃度変化を無視できる程度にすることができた。

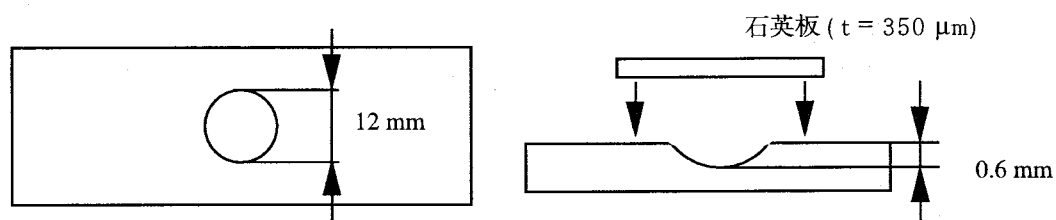


図 4-2 試料セルの構成

ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)の溶液は 3.5 wt% のものを用いた。捕捉用のレーザー光を照射すると 2~5 分程度で He-Ne レーザーの後方散乱光が確認でき、20~25 分くらい経つと光学顕微鏡で確認できるようになり、25~30 分で定常状態になった。溶媒としてシクロヘキサノンを用いた方が *N,N*-ジメチルホルムアミドを用いた場合よりも微粒子の生成により長時間の捕捉用レーザー光の照射が必要であった。*N,N*-ジメチルホルムアミド中の微粒子生成の様子を図 4-3 に示す。図 4-3(a)~(e)は He-Ne レーザーの散乱像であり、(f)~(j)は光学顕微鏡の透過像である。(j)は捕捉用のレーザー光を切り、微粒子が消えた状態である。捕捉用レーザー光のパワーと生成微粒子の大きさを調べたのが図 4-4 である。微粒子の直径は光学顕微鏡像から求めた。図 4-4 からわかるように、*N,N*-ジメチルホルムアミド中の方が、シクロヘキサノン中よりもより大きな微粒子が生成した。3.5 wt% の溶液についてはシクロヘキサノン中の微粒子の直径は 1 μm 以下であり、*N,N*-ジメチルホルムアミド中の微粒子の直径は 0.9~2.0 μm であった。微粒子が生成しはじめるしきい値は、*N,N*-ジメチルホルムアミドでは 100 mW であり、シクロヘキサノンでは 80 mW であった。光学顕微鏡で観測可能な大きさの微粒子が生成するしきい値は *N,N*-ジメチルホルムアミドとシクロヘキサノンについてそれぞれ 170 mW、110 mW であった。

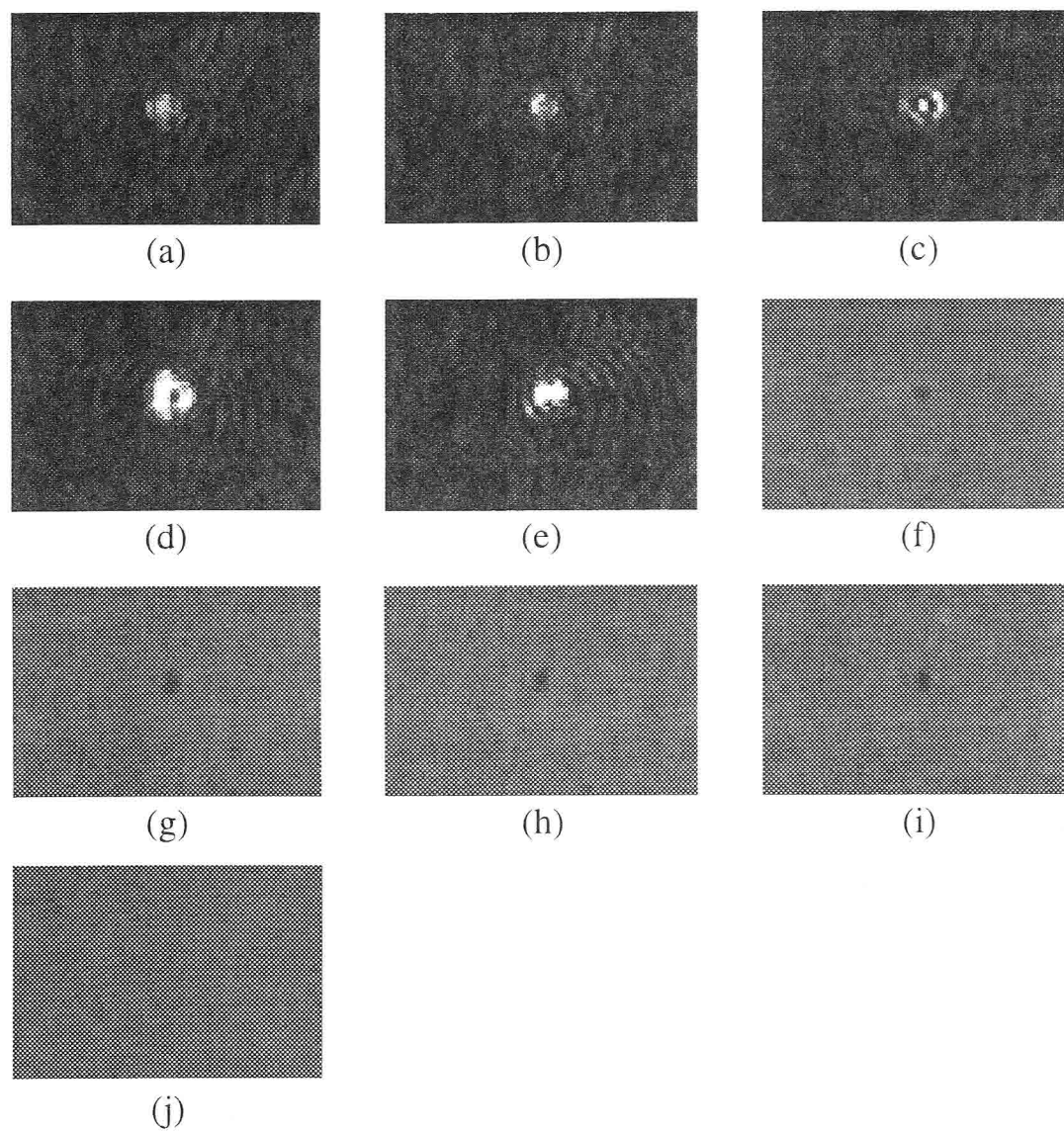


図 4-3 N,N -ジメチルホルムアミド中でのポリ(N -ビニルカルバゾール)微粒子生成
 捕捉用レーザー光照射開始後(a)270、(b)600、(c)1380、(d)1440、(e)1560、
 (f)1570、(g)1740、(h)2040、(i)2300秒、(j)捕捉用レーザー光OFF
 (a)-(e)He-Neレーザー後方散乱像、(f)-(j)透過像

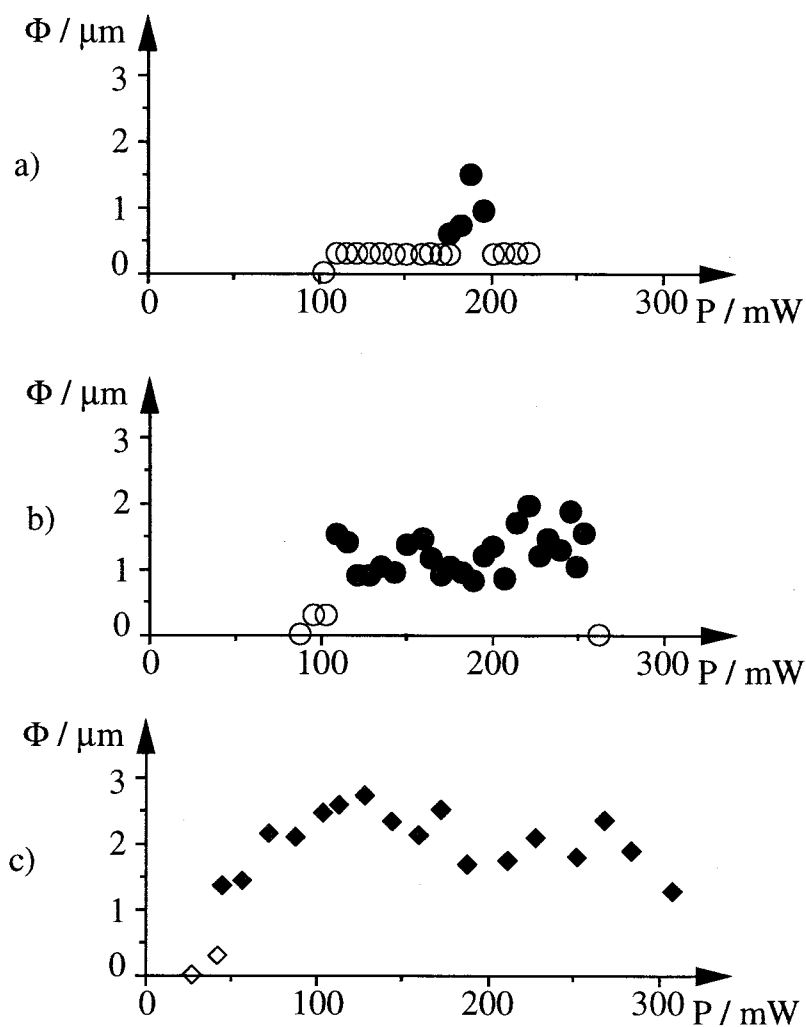


図 4-4 生成微粒子サイズのレーザー光強度依存性
 (a)シクロヘキサノン溶液 (3.5wt%)
 (b)*N,N*-ジメチルホルムアミド溶液 (3.5wt%)
 (c)*N,N*-ジメチルホルムアミド溶液 (6.8wt%)
 ○,◇ He-Neレーザー後方散乱像より
 ●,◆ 透過像より

ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)の溶解度は *N,N*-ジメチルホルムアミドの方がシクロヘキサノンに比べて高いので、以下の実験は *N,N*-ジメチルホルムアミド中で行った。ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)を 6.8wt%含む *N,N*-ジメチルホルムアミド溶液を用いた場合には図 4-4(c)に示すように、微粒子生成のしきい値は 30mW、

光学顕微鏡の透過像で確認できる大きさのものが生成するのは 50mW 以上であった。また、生成する微粒子の大きさはポリ(*N*-ビニルカルバゾール)の濃度が低い場合 (3.5 wt%) に比べて大きく、1.7~2.8 μm に達した。

微粒子が生成するのに必要な時間を各レーザー光強度について調べたのが図 4-5 である。試料としては 6.8wt% *N,N*-ジメチルホルムアミド溶液を用いた。130~250mW の領域では 3~5 分経つと He-Ne レーザーの散乱光が見えるようになり、17 分経つと定常状態になった。130mW 以下のレーザー光強度では、レーザー光強度の減少とともに微粒子の生成するためには、より長時間のレーザー光照射が必要となり、40mW のレーザー光強度では 40 分間のレーザー光照射が必要であった。微粒子は一度生成されると安定に存在し、レーザー光強度が 130mW より大きな場合には 40 分以上レーザー光を照射し続けたが、それ以上成長しなかった。レーザー光照射をやめると微粒子は 2~3 秒のうちに消えてなくなった。

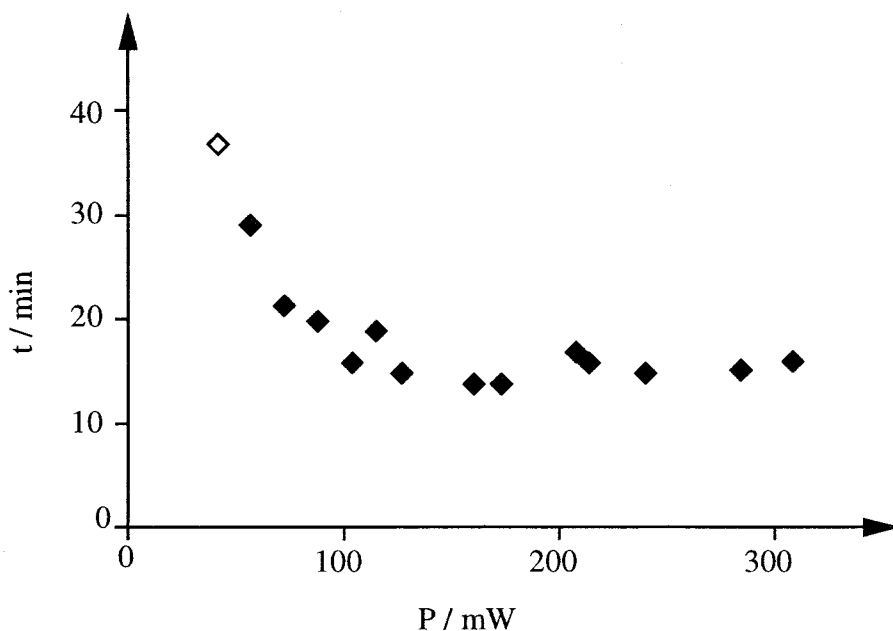


図 4-5 微粒子生成時間のレーザー光強度依存性
◇ He-Neレーザー後方散乱像より
◆ 透過像より

試料溶液温度が微粒子の生成に対して与える影響を 22~34 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で 2 $^{\circ}\text{C}$ おきに調べた。実験は設定温度になってから 10 分後に行い、試料溶液としてポリ

(*N*-ビニルカルバゾール)を 6.8wt%含む *N,N*-ジメチルホルムアミド溶液を用いた。その結果、微粒子の生成に違いは認められなかった。これは後で記述するポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)等の高分子と異なりポリ(*N*-ビニルカルバゾール)が溶液中で相転移等の現象を引き起こさないことと一致する。

すべての実験はポリ(*N*-ビニルカルバゾール)の鎖がお互いに絡み合いはじめる濃度より低い濃度で行ったので、高分子鎖のもつれによる影響は考えなくてよい。溶液中の高分子同士が絡み合いはじめる臨界濃度は、Flory-Huggins の理論[1]で推定されるが、重合度が 200 の高分子については約 7%となる。ポリイソブチレンについての測定結果から、Flory-Huggins の理論により推定される臨界濃度は下限であるという結果が得られている[4]。

光圧はただ単に光強度に依存するわけではなく、捕捉用のレーザー光を集光するための光学系やその捕捉の対象となる分子集合体の大きさ、有効屈折率などの様々なパラメーターに依存する。例えばポリ(*N*-ビニルカルバゾール)がレーザー光の集光位置にいったん捕捉されはじめると、ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)の鎖同士が絡み合い、複数の高分子が集まって一つの集合構造として光圧を受けることになり、単一高分子に光圧が働く場合よりもより強い力が働くことになる。したがって光圧によりひとたび高分子が集まり始めると高分子が集合することにより分極率が増加し、大きな光圧が働くというフィードバックがかかり、加速度的に微粒子が形成されることになる。

図 4.4 に示すようにレーザー光強度があるしきい値を越えるとレーザー光強度を強くしても生成する微粒子の大きさはそれ以上大きくなるなくなる。これは前述の水中での両親媒性高分子の微粒子生成と同様にレーザー捕捉のための光の場がレーザーの集光位置に局在しているからである。光圧により高分子が集光位置に来ようとしても、そこにはすでに他の高分子があるために効率的に光圧の働く場所からはじかれてしまうためであろうと考えられる。また、異なる溶媒で実験を行ったときに生成する微粒子の大きさに違いが見られる理由として二つの理由が考えられる。一つは溶媒の屈折率の違いである。*N,N*-ジメチルホルムアミドの屈折率 (1.43) の方がシクロヘキサノンの屈折率 (1.45) よりも小さいので、ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)分子の受ける光圧の大きさは *N,N*-ジメチルホルムアミド溶液の方が大きくなり、より大きな微粒子を生成するというものである。もう一つは溶媒に対するポリ(*N*-ビニルカルバゾール)の溶解度の違いである。溶解度が異なっていると溶媒中でのポリ(*N*-ビニルカルバゾール)

の有効半径等が異なり働く光圧の大きさに差ができる。

ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)は溶液中で熱的相転移を生じることはないので、微粒子の生成は純粹に光圧によるものである。ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)/有機溶媒系で光圧により微粒子を形成できたということは、光圧による分子集合構造制御の溶媒が水である必要はなく、光圧による集合構造制御が一般的な高分子溶液に対して有効な手段であることを示している。

4-4 光圧による水溶液中高分子微粒子の生成

水溶性の高分子は温度、pH 等により水溶液中でのコンフォメーションが変化し、分子内で高分子ミセルや集合体等の様々な形の集合構造をとる。本節では水溶液中で単一高分子ミセルを構成するものについてその捕捉、集合構造変化を目的として行った実験について記述する。

親水的な 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムとメチルアクリルアミドに疎水的なシクロドデシル (Cd) やアダマンチル (Ad) 1-ナフチル (1-Np) をペンダントさせたものをランダムに共重合させた水溶性の高分子は、水溶液中で自己組織化して水中に分散し、その濃度に関係なく高分子一つ一つが分子内で会合して単一高分子ミセルを形成する[5]。表 4-2 にこれらの分子量及び大きさを示す。

高分子	分子量	平均ストークス半径 (nm)
P(A/La/Py)	1.2×10^5	7.0
P(A/Cd/Py)	5.1×10^5	5.5
P(A/Ad/Py)	3.5×10^4	6.2
P(A/1-Np/Py)	1.3×10^5	-

表 4-2 ユニマーミセル高分子の分子量と大きさ[5]

この一連の高分子の中で、図 4-1 に示す蛍光プローブとしてピレンを導入した 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムと *N*-シクロドデシルメタクリルアミドの共重合体(P(A/Cd/Py))は非常にコンパクトな構造を持つ($M_w = 5.1 \times 10^5$ に対して $R_g = 5.5$ nm) [5]。また、この高分子ミセルの大きさは高分子濃度によらず一定となっており、分子間会合は起こっていないと報告されて

いる。また、この高次単一高分子ミセルの構造を形成するために疎水性相互作用だけではなく、アミドスパーサー結合間の水素結合が重要であることがアミド結合に基づく赤外吸収ピークが著しく (40cm^{-1}) 低波数シフトすることから示されている[5]。

水中での高分子の集合構造制御として、この単一高分子ミセルをレーザー捕捉することにより微粒子の生成を行った。実験は室温 (21°C) で行った。試料溶液として P(A/Cd/Py) を 0.5-0.06wt% 含む D_2O 溶液を用いた。 H_2O ではなく D_2O を溶媒として用いた理由は、第 5 章で詳しく述べる捕捉用レーザー光の極わずかな吸収を避けるためである。顕微鏡用試料は溶液中に極微量に存在する不純物を取り除くために $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のシリンジフィルター、もしくは遠心分離器用フィルターユニットを用いて濾過した。試料セルは直径 12mm、最大深さ 0.6mm の穴の空いた厚さ 2mm の石英板と厚さ 0.35mm の石英板で構成した。すべての実験は上の石英板から 10-20 μm の位置で行った。

試料溶液に捕捉用のレーザー光を集光すると、照射開始後すぐに He-Ne レーザーの後方散乱光が確認され、レーザー光照射を続けるとその強度が徐々に増加し、20 分程度経つと定常状態となり、光学顕微鏡の透過像でも $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大きさの微粒子の存在を確認することができた (図 4-6)。捕捉用のレーザー光を切ると、生成した微粒子は直ちに溶けてなくなった。高分子の濃度を減少させると、微粒子の生成速度は遅くなり、最終的な生成微粒子の大きさも小さくなったが、照射後直ちに He-Ne レーザーの散乱光が観測されることに変わりはない。このことは高分子が分子間で集合構造を作らず単一高分子の状態で溶液中に分散しており、光圧が一高分子単位で働いていると考えたと説明が付く。微粒子生成の速度と最終的に形成される微粒子の変化は、高分子を光圧により集めようとする速度定数と熱運動や高分子の濃度勾配により拡散していこうとする速度定数が一致するように微粒子が形成されるためである。

したがって、光圧を用いることにより水中で高分子電解質を静電反発に打ち勝って凝集させ、微粒子を形成することができることが示された。

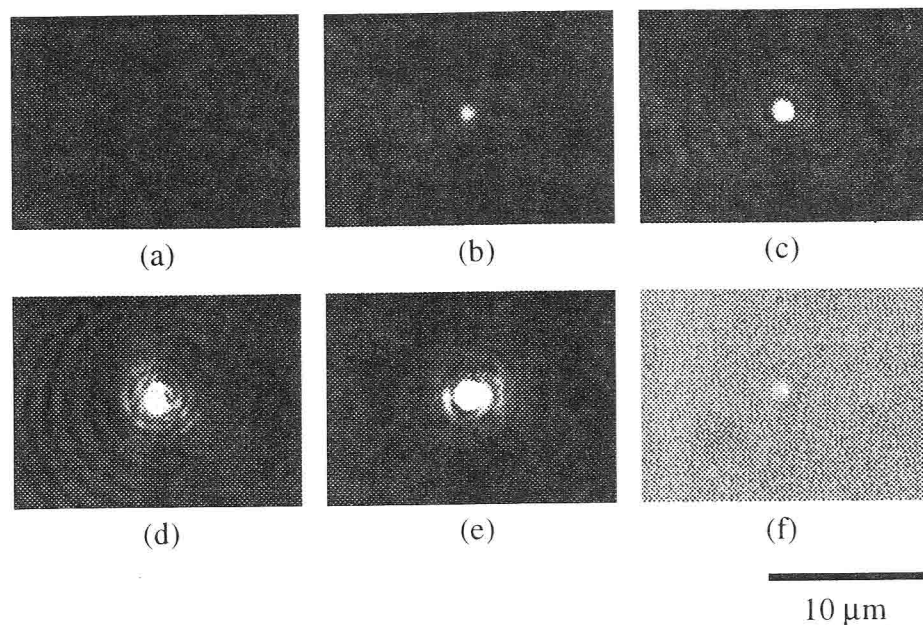


図 4-6 P(A/Cd/Py)微粒子生成過程
 捕捉用レーザー光照射開始後(a)0、(b)1、(c)5、(d)15、(e)30、(f)30分
 (a)-(e)He-Neレーザー後方散乱像、(f)透過像

次に、高分子の分子構造、組成、分子量分布等のパラメーターを変化させ、光圧による微粒子生成速度、定常状態となったときの大きさを検討した。

これらのパラメーターの中でも高分子の屈折率は最も光圧に影響を与えると予想される。高分子の屈折率を上げるには π 電子系の色素を高分子内に導入するのが効果的である。そこで高分子の屈折率を変化させるためにカルバゾール環のモル分率の異なった一連の共重合高分子を用いた実験を行った。分子構造や組成が異なればその会合特性も異なり働く光圧も変化すると予測される。また、高分子の分子構造、組成、分子量分布による光圧の強さのみではなく、高分子をとりまく溶媒との水素結合等が微粒子形成に与える影響についても検討した。

試料として図 4-1 に示す 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム (AMPS) と 2- (9-カルバゾリル) -エチルメタクリレート (CzEMA)

の共重合体 (r-CzEMA(x)) 及び AMPS と 3- (9-カルバゾリル) プロピルメタクリルアミド (CzPMAm) の共重合体 (r-CzPMAm(x)) を用いた[6]。ここで x にはカルバゾールを含んだセグメントのモル分率である。用いた高分子の分子量分布を GPC (Gel Permeation Chromatography、ゲル浸透クロマトグラフィー) で求めた結果を図 4-7 に示す。また、カルバゾール基を多く含む高分子の方が屈折率が高くなる。

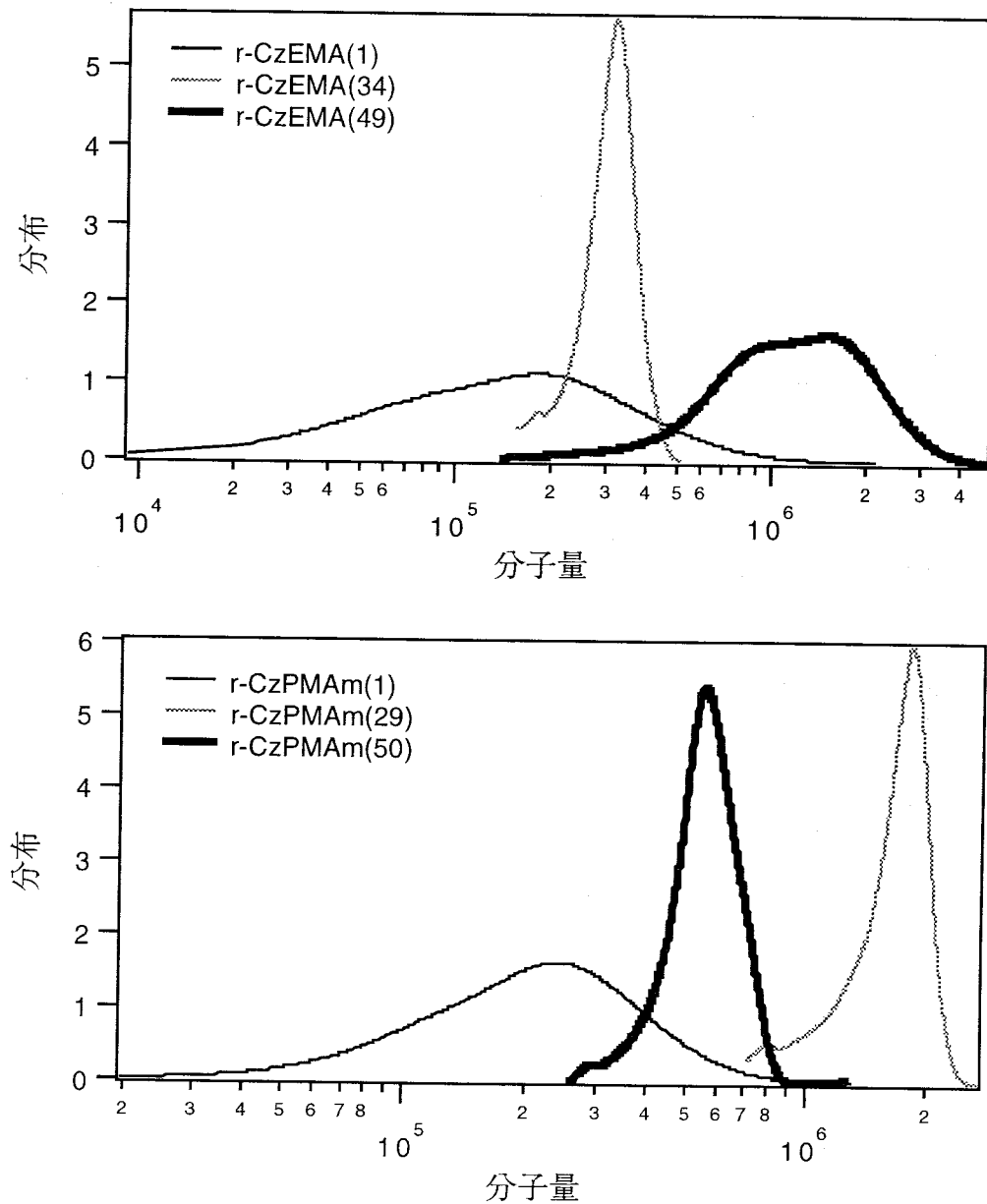


図 4-7 r-CzPMAm(x), r-CzEMA(x)のGPCによる分子量の測定結果

図 4-8 に r-CzEMA(1)水溶液 (3.17 wt%) 中における微粒子生成の過程を示す。この場合、He-Ne レーザーの散乱光が捕捉用のレーザー光照射開始後 2.5 分間程度で観測されるようになり、18 分程度で光学顕微鏡で観測可能な 1~2 μm 程度の大きさとなり、それ以上の大きさには成長しなくなった。

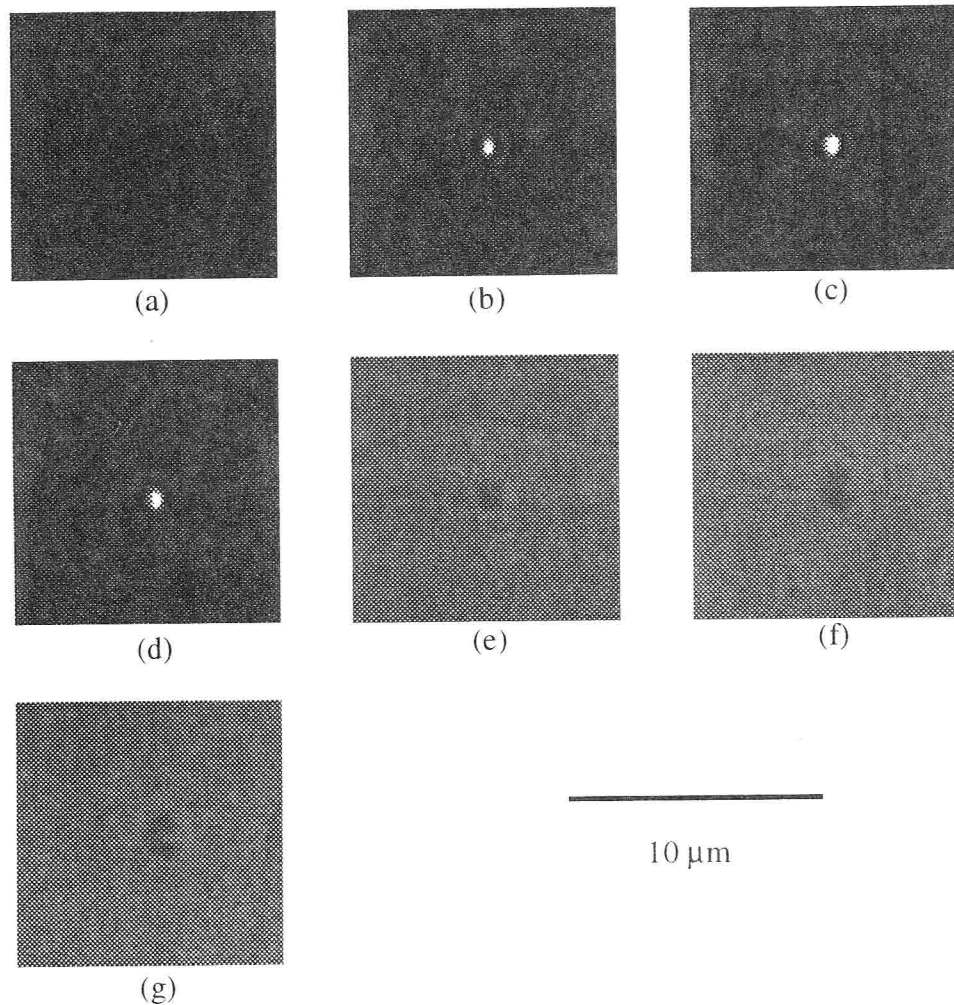


図 4-8 r-CzEMA(1)微粒子生成過程
 捕捉用レーザー光照射開始後(a)0、(b)5、(c)10、(d)15、(e)30、
 (f)50、(g)60分
 (a)-(d)He-Neレーザー後方散乱像、(e)-(g)透過像

微粒子の生成はどの高分子についても観測されたが、微粒子の成長速度及び定常状態になったときの微粒子の大きさは各高分子で異なっていた。CzEMA 共重合体は同程度のカルバゾールのモル分率を持つ CzPMAm 共重合体の半分の時間で微粒子が形成された。また、He-Ne レーザーの散乱光が観測されるまでにかかる時間はカルバゾールの含有率の高い高分子の方がカルバゾールの含有率の低い高分子に比べて短かった。この効果は高分子の水に対する溶解度がカルバゾール基の増加とともに低くなるために、溶液中の高分子の濃度を低くしたにも関わらず見られた。CzEMA(34)が異なった振る舞いをしているのは何らかの理由でレーザー光を照射する前にサブ μm 程度の微粒子ができていないからではないかと考えられる。

どの高分子についても、最終的に生成した微粒子の大きさは $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度であり、他の相転移を生じない高分子を用いた実験における生成微粒子の大きさと一致する。捕捉用のレーザー光を切ると、生成した微粒子は直ちに溶けてなくなり、その振る舞いは後述する PNIPAM を用いた実験とは大きく異なっていた。これは微粒子を構成している高分子がイオン性であるために、高分子鎖間に強い静電反発が働いているからであると考えられる。表 4-3 に r-CzPMAm(x), r-CzEMA(x)の物性値及び微粒子生成時間を示す。

典型的な性質を示す r-CzPMAm(x)について表 4-3 より微粒子生成速度と各物性値の比較をする。微粒子の生成速度は r-CzPMAm(50)、r-CzPMAm(29)、r-CzPMAm(1)の順になっており、カルバゾールを含むセグメントのモル分率が高い方が生成速度が速い。分子量は r-CzPMAm(29)、r-CzPMAm(50)、r-CzPMAm(1)の順になっており、生成速度と相関はない。分子の大きさについては分子量が上記のようになっていないのにも関わらず r-CzPMAm(1)、r-CzPMAm(29)、r-CzPMAm(50)の順になっており、小さなものの方が生成速度が速い。これらのことを総合的に考えると、分極率の高い π 電子の詰まったカルバゾール環の密度が微粒子生成速度に最も影響を与えると考えられる。これは r-CzEMA(x)についても同様の結果であった。また、高分子鎖の凝集状態により分子一つあたりに働く光圧の大きさは変化する。

r-CzEMA(x)と r-CzPMAm(x)では r-CzEMA(x)の方が主鎖とカルバゾール基の間が広く、r-CzPMAm(x)のアミド結合の部分の水素結合によりカルバゾール基を含めた側鎖の局所的な運動を妨げられ、r-CzPMAm(x)は CzPMAm のスペーサーの部分が AMPS と共通なのでランダムな重合をしやすと考えられるが、r-

CzEMA(x) は CzEMA と AMPS という側鎖の異なるアクリルアミド誘導体を共重合させたものなので、r-CzPMAm(x)に比べてカルバゾール基が連続しない様な形で重合していると考えられる。さらに、r-CzPMAm(x)のアミド結合は r-CzEMA(x)のエーテル結合に比べて親水的であるので、より水に溶解しやすくなっている。

D₂O と H₂O で微粒子生成時間にわずかな差がある理由としては以下の2つの理由が考えられる。一つは D₂O の屈折率 (1.34) が H₂O の屈折率 (1.33) と比較してわずかに高いことである[7]。従って屈折率差の大きな H₂O 中の方が光圧がよく働く。もう一つの理由は D₂O の水素結合の割合が H₂O と比べて 5%ほど高いことである[8]。この場合、高分子を集めて微粒子を生成するためには高分子のまわりの水素結合を切断する必要があるので、D₂O の方がより大きな光圧が必要となる。どちらの場合も D₂O 中の方が生成微粒子が小さくなるが、このことは実験結果と一致する。

したがって、カルバゾールの含有率の高い（屈折率が高い）高分子で、相対的に疎水的な高分子を用いると速い微粒子形成ができることが明らかとなった。また、水溶液中で微粒子を生成する場合には水素結合の効果を考える必要がある。

(a) r-CzPMAm(x)			
	r-CzPMAm(1)	r-CzPMAm(29)	r-CzPMAm(50)
数平均分子量 (g/mol)	155880	1531900	506560
数平均分子半径 (nm)	22.9	17	14.9
重量平均分子量 (g/mol)	247760	2093800	625770
重量平均分子半径 (nm)	23.8	21.7	16.7
Z 平均分子量 (g/mol)	395660	3766000	1769700
Z 平均分子半径 (nm)	26.8	30.5	22.8
polydispersity (Mw/Mn)	1.5894	1.3668	1.2353
polydispersity (Mz/Mn)	2.5382	2.4584	3.4936
wt% D ₂ O	2.58	0.87	0.16
微粒子生成時間 (min)	7	4.5	1
wt% H ₂ O	3.06	0.92	0.49
微粒子生成時間 (min)	5~10	4.5	1

(b) r-CzEMA(x)			
	r-CzEMA(1)	r-CzEMA(34)	r-CzEMA(49)
数平均分子量 (g/mol)	86541	240230	959550
数平均分子半径 (nm)	16.7	31.2	11.4
重量平均分子量 (g/mol)	201440	387570	1418600
重量平均分子半径 (nm)	19.0	35.8	12.3
Z 平均分子量 (g/mol)	375340	925730	2532100
Z 平均分子半径 (nm)	22.2	44.1	14.4
polydispersity (Mw/Mn)	2.3277	1.6133	1.4784
polydispersity (Mz/Mn)	4.3371	3.8535	2.6388
wt% D ₂ O	2.61	0.8	0.17
微粒子生成時間 (min)	1.3	~0	~1
wt% H ₂ O	3.17	0.79	0.17
微粒子生成時間 (min)	2.5	~0	~0.5

表 4-3 r-CzPMAm(x), r-CzEMA(x)の物性値及び微粒子生成時間

4-5 高分子集合構造の顕微蛍光分光法による解析

光圧により生成した高分子微粒子内部のセグメントの集合構造を解析するために本章で用いた高分子の蛍光測定を行った。励起光源としてチタンサファイアレーザーの第三高調波 ($\lambda = 300 \text{ nm}$, 2 ps) を用いた。

(1) ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)

ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)の蛍光測定は DMF 中で 3.5wt%、5.8wt%の二つの濃度の溶液について行った。どちらの場合も蛍光スペクトルと蛍光減衰波形を記録した。蛍光減衰波形はポリ(*N*-ビニルカルバゾール)の蛍光スペクトルの構造から 350nm, 380 nm, 460 nm で測定した。この高分子の室温での蛍光は2つの種類がある。短波長側は部分重なり構造の二量体からの蛍光であり、その最大蛍光波長は 370 nm から 380 nm の間にある[9, 10]。長波長側の蛍光はサンドイッチ構造の二量体からの蛍光であり、その最大蛍光波長は 420 nm から 430 nm の間となる[9, 10]。カルバゾールモノマーの最大蛍光波長は 350 nm であるとモデル化合物の蛍光から求められている[11]。ピコ秒オーダーの時間分解蛍光スペクトルでは溶液中でカルバゾールモノマーの蛍光による肩を確認することができるが[9-12]、薄膜にした場合には観測されない[9]。350 nm を観測することによりセカンドエキシマーの寄与とサンドイッチエキシマーの生成による減少のみではなく、モノマー構造の存在の可能性も検証することが可能である。380 nm は部分重なり構造のエキシマー蛍光の最大蛍光波長に相当し、460 nm の蛍光はセカンドエキシマー生成による蛍光の減少とサンドイッチエキシマーの蛍光を観測することができる。実験データは捕捉用レーザーの照射前、微粒子が定常状態になった時点、捕捉用レーザー光を切り、微粒子が再び完全に溶解した後に測定した。

蛍光スペクトルと蛍光減衰波形を図 4-9 に示す。350 nm と 380 nm の蛍光減衰波形は 2 成分の指数関数で解析した。その結果二つの波長における結果はレーザー光の照射前は約 3 ns と 18 ns と求められ、モノマーの寄与は見られなかった。微粒子の生成後は減衰寿命は短くなり、それぞれ約 1.5~2 ns と 15 ns と求められた。460 nm の蛍光減衰波形については微粒子の生成前後でそれぞれ 23 ns、16 ns であった。レーザー光を切った後の蛍光寿命はレーザーの照射前と一致した。表 4-4 に求めた蛍光寿命を示す。

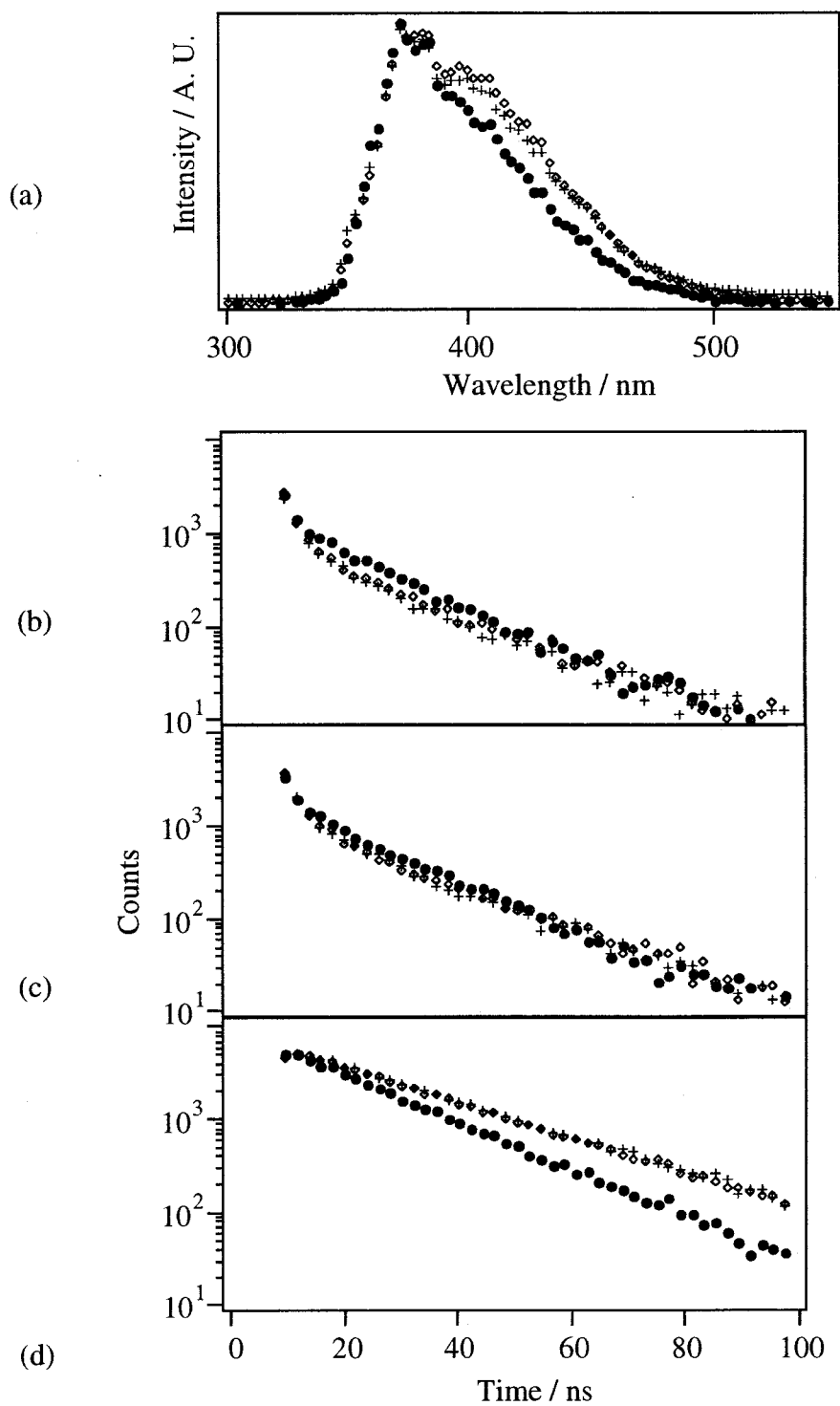


図 4-9 ポリビニルカルバゾールの蛍光スペクトルと蛍光減衰波形
 (a) 蛍光スペクトル、(b)-(d) 蛍光減衰波形
 観測波長 (b) 350 nm、(c) 380 nm、(d) 460 nm
 + 溶液 (捕捉用レーザー光照射前)
 • 微粒子
 ◇ 溶液 (捕捉用レーザー光照射後)

波長 (nm)	溶液		微粒子	
	A	τ (ns)	A	τ (ns)
350	0.80	2.7	0.75	1.6
	0.20	18	0.26	15
380	0.78	2.8	0.58	2.1
	0.22	19	0.42	15
460		23		16

表 4-4 カルバゾールの蛍光寿命 ($I(t) = A_1 \exp(-\tau_1 t) + A_2 \exp(-\tau_2 t)$ で解析)

レーザー光の集光位置で局所的な温度上昇や高強度の光電場の影響を調べるためにレーザー光入射直後と 40℃における蛍光スペクトル、減衰波形を測定したが、室温の溶液におけるものと一致した。定常状態の蛍光は部分重なり構造エキシマーとサンドイッチエキシマーからなる[9-13]。ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)の蛍光の詳しい解析によると 350 nm と 380 nm の蛍光は 5 成分の指数関数で、460 nm の蛍光は 4 成分の指数関数で記述される[9]。サンドイッチエキシマーの立ち上がりは 25 ps, 350 ps, 1.6 ns で部分重なりエキシマーとサンドイッチエキシマーの減衰はそれぞれ 7 ns, 35 ns であると報告されている[9]。フィルム中での蛍光も非常に複雑である[3]。微粒子が形成した後の蛍光は部分重なり構造エキシマーに比べてサンドイッチエキシマーの寄与が減少しており、フィルムの傾向とは異なっている。測定精度上 1 成分または 2 成分の指数関数で解析した結果を表 4-4 に示す。酸素や一重項-一重項間相互作用による励起状態の失活の影響があるので[13]、ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)の蛍光減衰波形について詳細な議論を行うのは困難であるが、少なくとも微粒子の生成により蛍光スペクトルと蛍光減衰波形が変化していることは確かである。微粒子のサンドイッチエキシマーの蛍光の減衰が溶液に比べて速くなっている。この新しい現象について以下の理由が考えられる。ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)の励起状態のスキームはモノマーからの輻射及び無輻射遷移と二種類のエキシマー形成で表される。iso-から syndio-tactic sequence へのエネルギーの migration によりサンドイッチエキシマーからセカンドエキシマーへエネルギー移動が起こる。微粒子の生成により高分子鎖の非常に密な状態となり、サンドイッチエキシマーから部分重なりエキシマーへの変化またはサンドイッチエキシマーの無輻射失活のどちら

かもしくは両方が生じていると考えられる。また、もう一つの可能性としてサンドイッチエキシマーの励起状態間相互作用による失括があげられる。光圧により微粒子を生成すると、蛍光スペクトル及び蛍光減衰波形が変化する理由は、高分子鎖が非常に密に詰まっているからであると結論づけられる。

(2) 単一高分子ミセル

生成した P(A/Cd/Py)微粒子内部の P(A/Cd/Py)の集合構造を解析するために高分子にペンダントさせたピレンの蛍光スペクトル・蛍光減衰波形を観測した。

図 4-10 に蛍光スペクトルを示す。

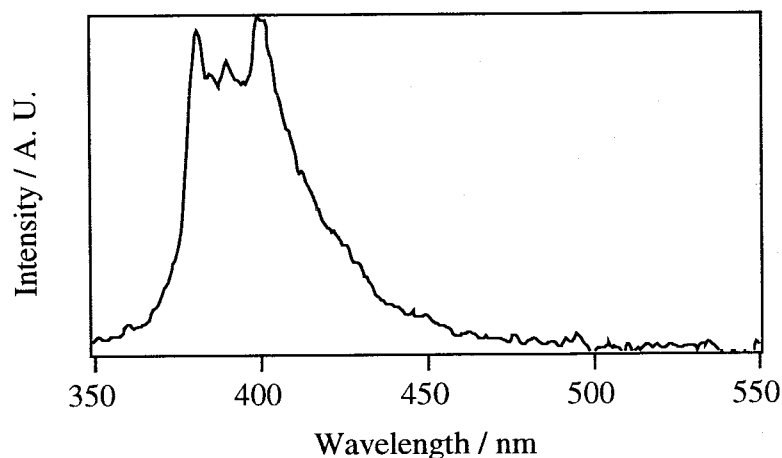


図 4-10 P(A/Cd/Py)の蛍光スペクトル

溶液中で得られた蛍光スペクトルと微粒子生成後に得られた蛍光スペクトルではともにピレンモノマーからの蛍光が観測されたが微粒子の生成前と生成後で違いは見られなかった。ピレンの蛍光スペクトルは溶媒の極性により変化するが[14]、それが変化しなかったということは高分子が微粒子生成前にすでに密な状態になっており、微粒子が生成してもセグメントの会合構造が変化せず、その極性も変化しないからであると考えられる。このことは P(A/Cd/Py)が溶液内に分散しているときから疎水的な部分が会合して非常に密な単一高分子ミセルを形成しているという報告と一致する[5]。

それに対して蛍光減衰波形（図 4-11）では微粒子の生成後の方が溶液の状態よりも蛍光の減衰が速くなっていることがわかる。この理由としては、まず一般に蛍光減衰波形は蛍光スペクトルに比べて非常に敏感であるために蛍光スベ

クトルでは識別できない極わずかな変化を検出可能であることがあげられる。微粒子になったときにピレン分子同士が近くに配置され、相互作用をするような状態になっている場合は蛍光の減衰速度が速くなると考えられる。また、励起光強度依存性はなかったことから、蛍光寿命が短くなるのは励起状態間相互作用によるものではないと結論づけられる。

また、もう一つの可能性として微粒子を形成したことによる屈折率変化を考えることができる。Fermi の黄金則と自由空間におけるモード密度から、 k ベクトル方位が立体角 $d\Omega$ の範囲にある単一の偏光（偏光方向 $\mathbf{e}$ ）を自然放出する確率は電子電荷を e 、光速を c 、プランク定数を $\hbar$ 、屈折率を n 、光の振動数を ω として以下の式で与えられる[15]。

$$w = \frac{n\omega^3}{8\pi^2 c^3 \epsilon_0 \hbar} \left| \mathbf{e} \cdot \langle \varphi_f | \mathbf{er} | \varphi_i \rangle \right|^2 d\Omega \quad 4-4$$

したがって、自然放出の確率は屈折率 n に比例する。微粒子を形成すると屈折率が高くなるので自然放出の確率もそれに比例して高くなる。

これら蛍光解析から P(A/Cd/Py)微粒子の集合構造は溶液中に分散していたときの状態を反映して P(A/Cd/Py)のミセルが密に詰まった状態になっていると考えられる。

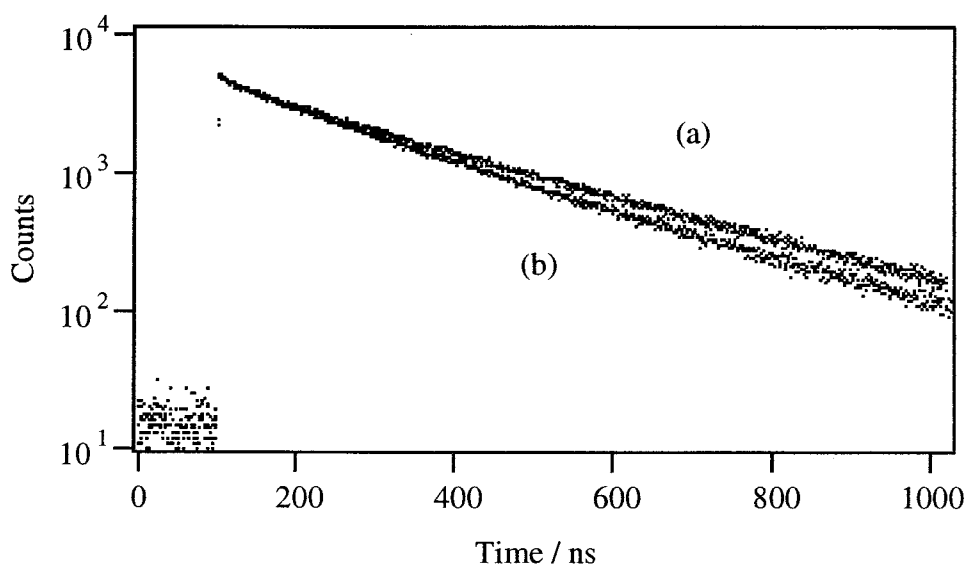


図 4-11 P(A/Cd/Py)の蛍光減衰波形（観測波長384nm）
(a)溶液、(b)微粒子

(3) カルバゾール含有電解質高分子

r-CzEMA(x)、r-CzEMA(x)について蛍光スペクトル、蛍光減衰波形を測定した。典型的な例である r-CzEMA(1)と r-CzEMA(49)の蛍光スペクトル、蛍光減衰波形をそれぞれ図 4-12、図 4-13 に示す。蛍光は主にカルバゾールモノマーによるものである。r-CzEMA(1)と r-CzEMA(49)のいずれにおいても蛍光スペクトルでは微粒子の生成後に 350 nm のピークがわずかに減少している。

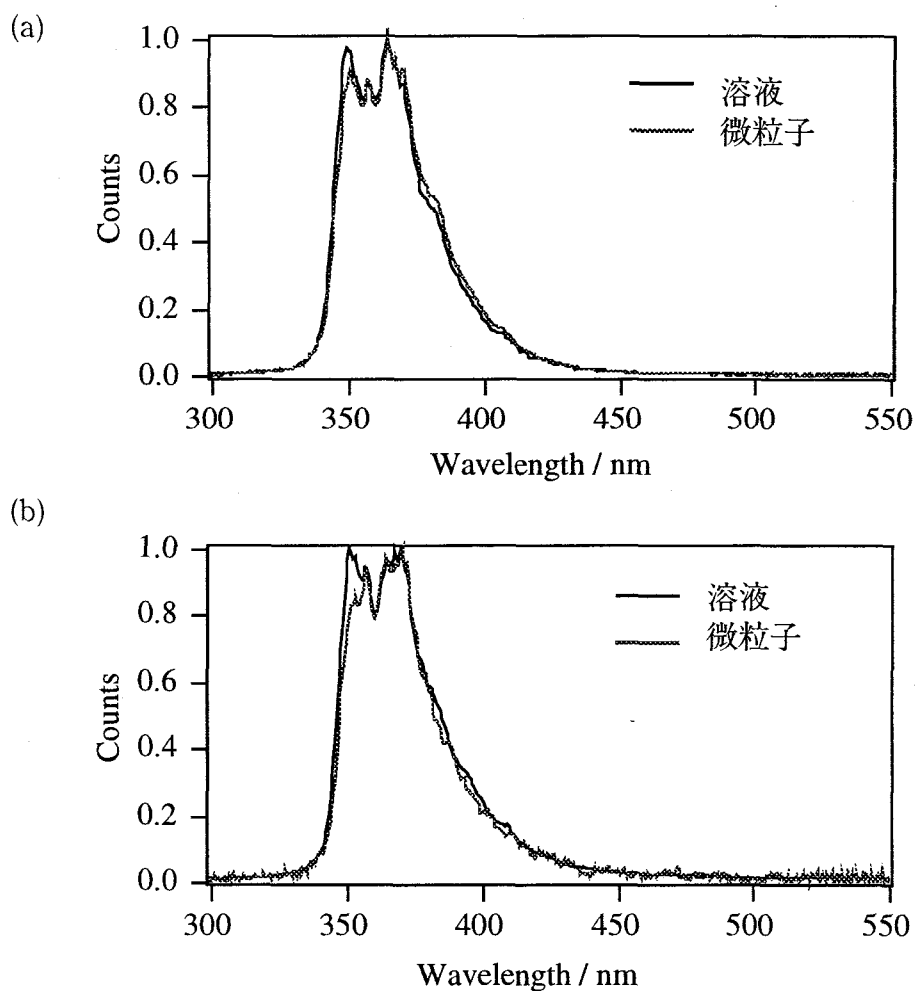


図 4-12 r-CzEMA(1), r-CzEMA(49)の蛍光スペクトル
(a) r-CzEMA(1) 1.5 wt%重水溶液
(b) r-CzEMA(49) 0.67 wt%重水溶液

蛍光減衰波形は 350 nm, 430 nm で測定した。r-CzEMA(1)では 350 nm, 430 nm のいずれの波長でも微粒子の生成の前後で蛍光減衰波形に大きな変化は見られなかった。r-CzEMA(49)では 350 nm では微粒子の生成の前後で蛍光減衰波形に大きな変化は見られなかったが、430 nm の蛍光減衰波形では速い減衰の成分が見られた。この速い成分は励起光強度依存性があり、励起光強度を減少させると溶液における蛍光減衰波形とほぼ一致した。このことから r-CzEMA(49)の 430 nm における速い減衰の成分は励起状態間相互作用による励起状態の失活であることが確認された。従って、微粒子内部でカルbazol環同士が相互作用をする 2 nm 以内の距離になるように配置されている。

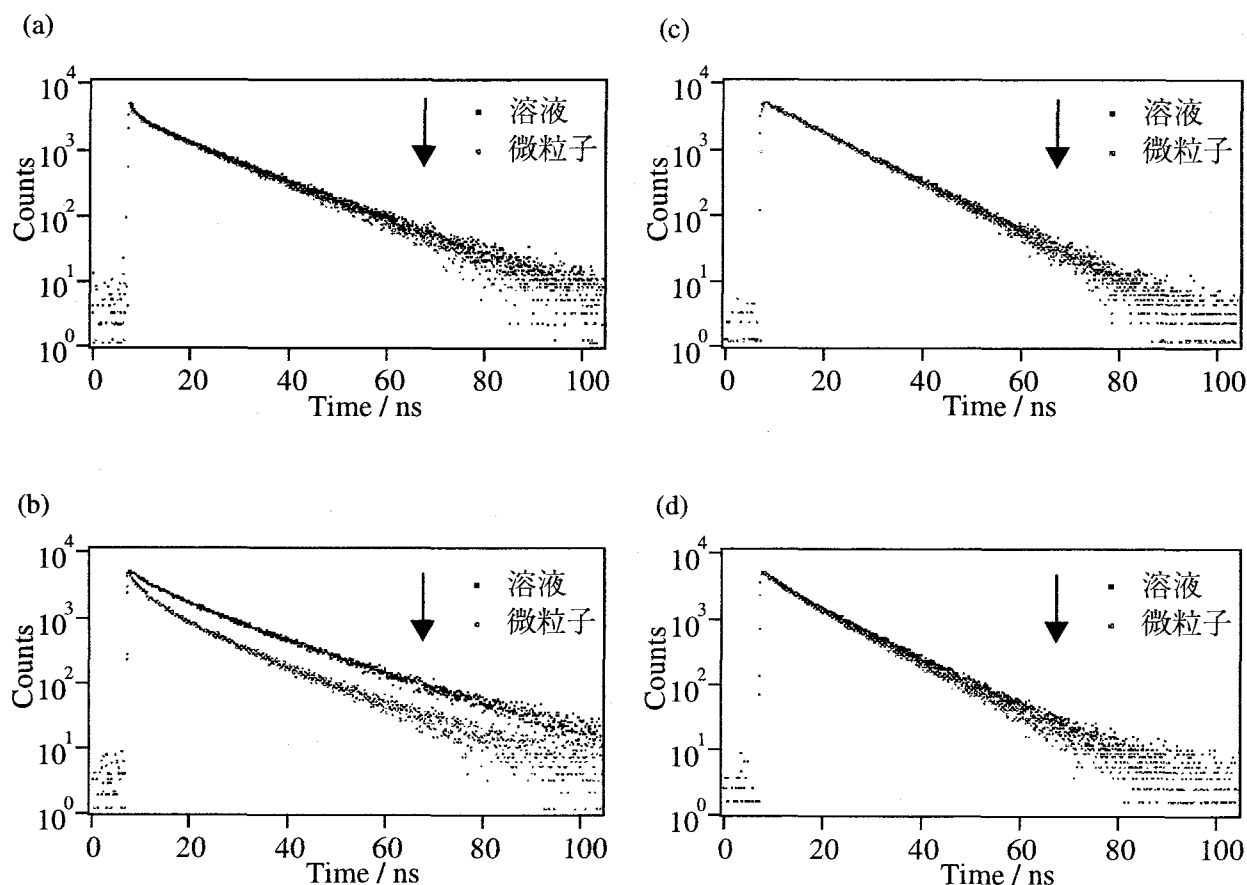


図 4-13 r-CzEMA(1), r-CzEMA(49)の蛍光減衰波形

- (a) r-CzEMA(49) 0.67 wt%重水溶液, 観測波長 350 nm
- (b) r-CzEMA(49) 0.67 wt%重水溶液, 観測波長 430 nm
- (c) r-CzEMA(1) 1.5 wt%重水溶液, 観測波長 350 nm
- (d) r-CzEMA(1) 1.5 wt%重水溶液, 観測波長 430 nm

蛍光測定の結果から、溶液中では高分子にペンダントされた色素同士が相互作用しない場合でも、光圧により高分子微粒子を生成すると相互作用する集合構造をとることが明らかとなった。

4-6 まとめ

本章で明らかとなったことは以下の通りである。

- ・微粒子形成は溶媒を水に限らず、本研究で用いたポリ (*N*-ビニルカルバゾール) の系に代表される一般的な高分子/有機溶媒系で可能である。
- ・単一高分子ミセルを捕捉して微粒子を生成することが可能である。
- ・分子組成、分子量の異なる高分子では、分子量が大きく、屈折率の高い高分子の方が微粒子を生成しやすい。
- ・光圧で生成した微粒子では高分子の集合構造が高分子鎖の密な配置をしている。

以上をまとめると、一般に π 電子系の高分子溶液中に光圧を働かせ高分子微粒子を生成できることが示された。

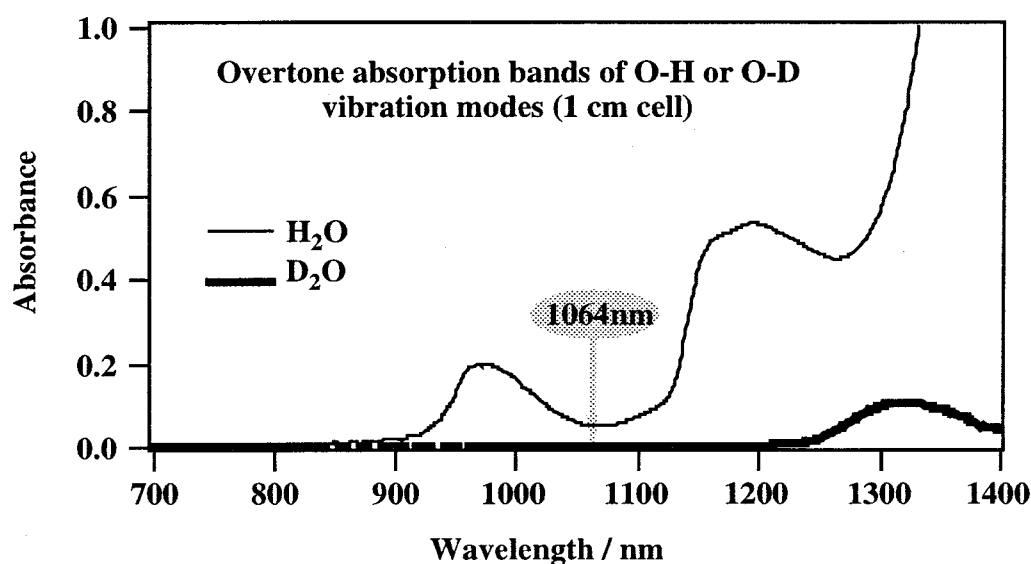
<文献>

- 1) 土井正男、小貫明：高分子物理、相転移ダイナミクス（岩波書店、東京、1992）
- 2) J. Brandrup, E. H. Immergut: *Polymer Handbook* (Wiley Interscience, New York, 1989).
- 3) 板谷明：ポリビニルカルバゾール（ぶんしん出版、東京、1990）.
- 4) T. K. Kwei: in *Macromolecules. An Introduction to Polymer Science*, ed. F. A. Bovey, F. H. Winslow (Academic Press, New York, Sanfrancisco, London, 1979) pp 273-289.
- 5) Y. Morishima: in *Multidimensional Spectroscopy of Polymers*, ed. M. W. Urban, T. Provder (Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1995) Chap. 29.
- 6) Y. Itoh, T. Yasue, M. Gouki, A. Hachimori: *Polymer* 37 (1996) 5433.
- 7) 日本化学会：化学便覧（丸善、東京、1984）.
- 8) 上平恒: *化学と工業* 47 (1994) 219.
- 9) A. Itaya, H. Sakai, H. Masuhara: *Chem. Phys. Lett.* 138 (1987) 231.
A. Itaya, H. Sakai, H. Masuhara: *Chem. Phys. Lett.* 146 (1988) 570.
- 10) G. E. Johnson: *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 4697.
- 11) A. Itaya, K-i. Okamoto, S. Kusabayashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 2082.
H. Masuhara, N. Tamai, N. Mataga, F. C. De Schryver, J. Vandendriesche: *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7256.
- 12) H. Sakai, A. Itaya, H. Masuhara, K. Sasaki, S. Kawata: *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 283.
H. Sakai, A. Itaya, H. Masuhara, K. Sasaki, S. Kawata: *Polymer* 37 (1996) 31.
- 13) H. Masuhara, S. Ohwada, N. Mataga, A. Itaya, K-i. Okamoto, S. Kusabayashi: *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2363.
- 14) I. B. Berlman: *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* (Academic Press, New York, 1971).
- 15) 栖原敏明: 西原 浩 監修 量子電子工学（オーム社、東京、1994）.
- 16) I. B. Berlman: *Energy Transfer Parameters of Aromatic Compounds* (Academic Press, New York, 1973).

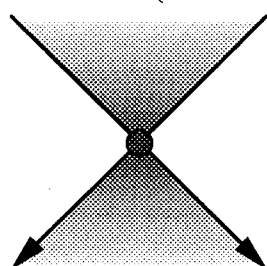
第5章 熱的相転移を示す高分子の集合構造の形成

5-1 緒言

光圧を発生させるために、本研究では試料溶液中に 1064 nm レーザー光 1W 程度を回折限界程度にまで絞り込んでいる。分子や水分子に 1064 nm における電子遷移による吸収がないので、この捕捉用レーザー光により構成分子を電子的に励起することは困難である。しかしながら、水には O-H 振動のオーバートーンによる吸収バンドが 1064 nm にあり、1cm セルを用いてその吸収を見積もると約 0.06 となる（図 5-1）。この吸収は顕微鏡下では光路長が短いので無視できる程度のわずかなものであるが、回折限界程度までレーザー光を集光する場合には焦点位置付近において数 K の温度上昇を生じる。従って温度に依存して敏感にコンホメーションを変える高分子等の集合構造を制御しようとする場合には、温度上昇の効果も検討する必要がある。



Laser beam (1064 nm)



The power of a laser beam ~ 1 W
in μm^3 volume $\rightarrow$ a few K

図 5-1 H₂O, D₂O の吸収スペクトルと局所加熱

アクリルアミドは pH やカウンターイオン濃度に対して応答するインテリジェントポリマーとして、その水溶液は温度に対して敏感な系として薬物輸送などの応用面も含めて注目されている。本章ではアクリルアミド系高分子に光圧を働かせ微粒子を形成した。また、光圧に加え、局所加熱による熱的相転移も誘起される系で実験を行い微粒子生成過程を比較した。さらに、そのミクロスコピックな知見を得るためにポリマーに環境依存性の蛍光特性をもつ色素をペンダントさせて蛍光分光を行い、生成微粒子内部の高分子の集合状態を解析し、光圧により生成した微粒子と熱相転移により生じた微粒子の違いを検討した。

図 5-2 に示す両親媒性高分子であるポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) は親水性と疎水性のセグメントを持っており、水溶液中で興味深い挙動を示す。Heskins と Guillet は水溶液中で 31℃において PNIPAM が可逆的な相転移 (下限臨界溶液温度: lower critical solution temperature: LCST) を示すことを見いだした[1]。それ以降いくつかの実験で同様の相転移が報告されている[2-10]。この相転移現象を解明するために光散乱、マイクロカロリーメトリー、蛍光分光法等の多岐にわたる解析がなされてきた。希薄溶液中ではこの転移はコイル構造からグロービュル構造へ変化することにより生じる (図 5-3)。水分子はポリマー中の親水基と疎水基のまわりで異なる会合構造をとっている。いくつかの研究者は PNIPAM の疎水基のまわりで水分子が水素結合をしており、この水の配置が水中で PNIPAM が広がった構造 (コイル構造) をとることを助けていると報告している[11-14]。

温度上昇とともに水分子の熱運動が激しくなり、この水素結合ネットワークがくずれる。したがって、疎水基のまわりに形成されていた水分子の水素結合が切れて親水性がなくなりかつ疎水基同士の相互作用によりコンパクトな構造 (グロービュル構造) をとるようになると考えられる。このような相転移を示すものとしては PNIPAM が最も有名であるが、同じアクリルアミド系高分子で相転移挙動の異なるものも合成されている。図 5-2 に示す水素がメチル基に変わったポリ (*N*-イソプロピルメタクリルアミド) は相転移温度が 46℃になり、*N* にイソプロピル基の代わりにメチル基が 2 個ついたポリ (*N,N*-ジメチルアクリルアミド) は相転移しない。

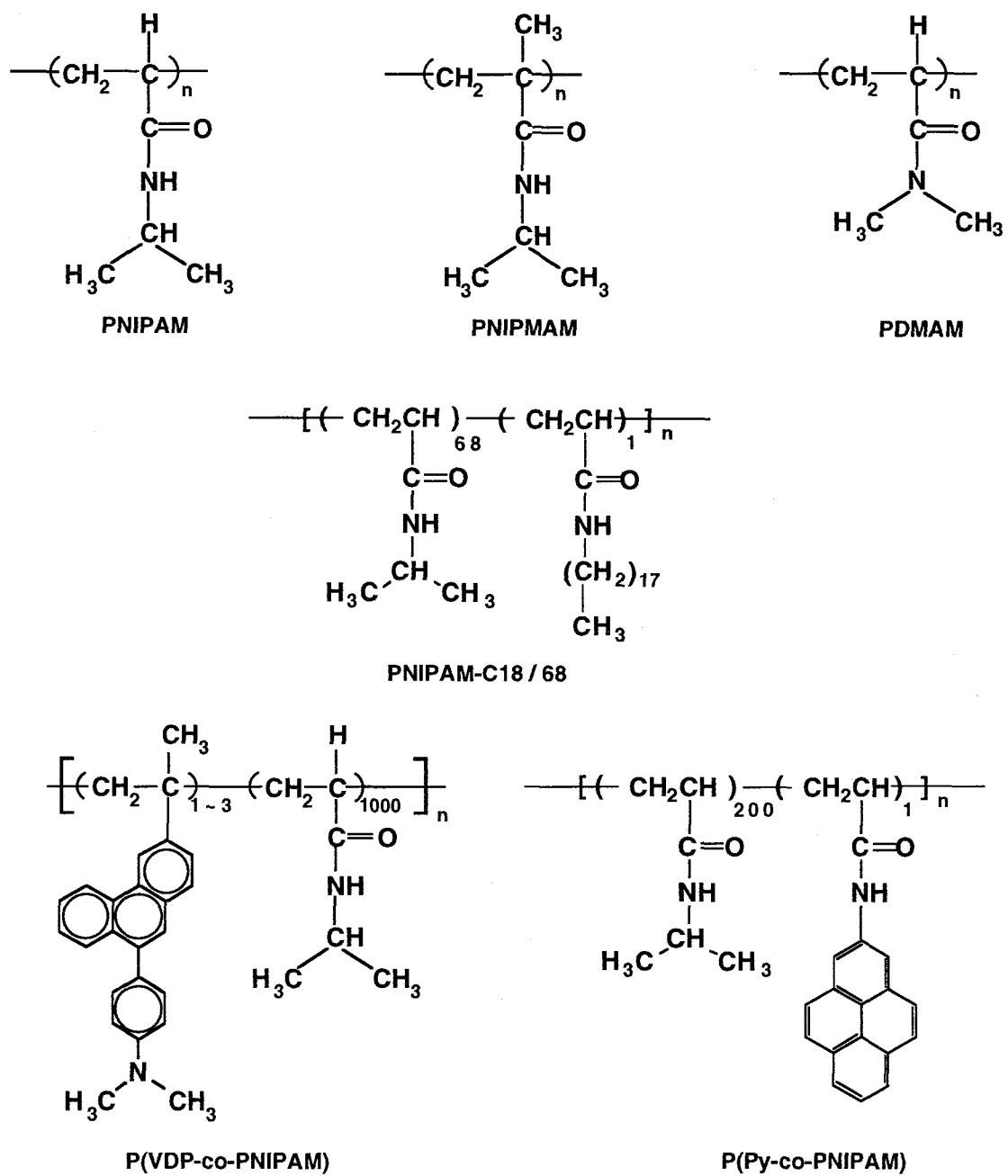


図 5-2 アクリルアミド系高分子の構造式

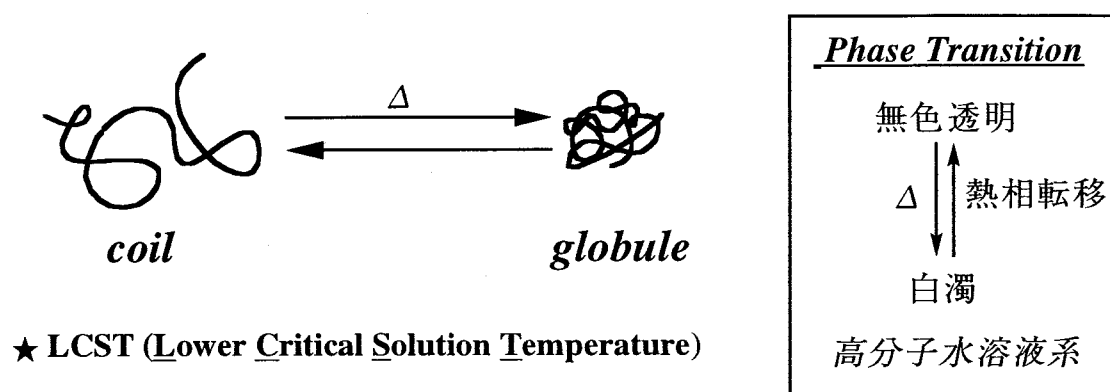


図 5-3 アクリルアミド系高分子の熱的相転移

近年、石川らにより PNIPAM 水溶液中におけるレーザー誘起相転移が報告されている[15, 16]。通常、PNIPAM 水溶液を加熱するとサブ μm サイズの微粒子が生じて相分離が起こる。石川らは PNIPAM 水溶液に近赤外レーザー光を集光することにより直ちに (<1 秒) $4\mu\text{m}$ の微粒子を生じ、十分長い時間 (50 秒程度) レーザー光を集光し続けると $8\mu\text{m}$ 程度にまで成長する様子を観測している。光熱変換による熱の効果もあるが、光圧効果も微粒子形成に関与していることが示唆されると報告されている。

図 5-2 に示す *N*-イソプロピルアクリルアミドと *N*-オクタデシルアクリルアミドの共重合体 (PNIPAM-C18/68) はオクタデシル基の部分疎水的になっており、高分子ミセルを形成し、pH 等に敏感に反応して LCST が変化することが知られている[17]。PNIPAM-C18/68 はその疎水的なセグメントの部分に疎水性の化合物を保持させ、コイル構造からグローブユル構造へ相転移させその化合物を放出させることが可能であり、薬物輸送等の実用上非常に有用である。実際に生体内で用いる場合には純水中ではなく様々なイオンや蛋白質の存在下で使用されることになるので、系を単純化したものとして界面活性剤を添加した場合の PNIPAM-C18/68 微粒子生成も検討した。

5-2 ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) の微粒子形成

本節では分子量 63,000 の PNIPAM の重水及び水溶液における微粒子形成について初期温度、ポリマー濃度、レーザー光強度や光学系等のパラメーターを変えて実験を行った[18]。さらに、光学顕微鏡像により微粒子形成のメカニズムに

おける光圧と局所加熱の効果を検討した。

分子量 1×10^6 の PNIPAM では広がったコイル構造のときには 100nm 程度の大きさでグロービュル構造をとるときには 60nm 程度の大きさとなるが[19, 20]、本研究で試料として用いた PNIPAM の分子量は 63,000 であり、水中での大きさはコイル構造について約 20nm、グロービュル構造について約 10nm である。PNIPAM のグロービュル構造における屈折率は 1.508 であり、水の屈折率が 1.33 であることを考えるとレーザー捕捉するために十分な条件を持っていることがわかる。

試料として用いた PNIPAM の重合条件は以下の通りである。モノマーの *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) は Eastman Kodak 製のものを 2 回ヘキサンで再結晶したものをを用いた。重合は 0.5 M の NIPAM をジオキサンに溶解して重合開始剤として 5mM のアゾビス (イソブチロニトリル) (AIBN) を加え、4 回の凍結融解法により脱気した後 60℃ に 8 時間保ち重合させた。PNIPAM はジエチルエーテルにより再沈させて単離し、ジオキサージエチルエーテルによる再沈精製法により精製し、減圧乾燥させた。PNIPAM の THF 中における分子量はポリスチレン標準試料により校正された GPC により 63,000 と求められた。

試料セルはスライドガラス (76×26mm, $t=1$ mm) の上に 2 枚のカバーガラス (22×22mm, $t=70$ μm) を 5 mm ほど離してスペーサーとして置き、その上にもう一枚カバーガラス (22×22mm, $t=70$ μm) を置いて試料溶液を挟んだ。試料の温度をコントロールするためには、顕微鏡用ホットステージ (北里サプライ、温度制御範囲：室温～50℃) を用いた。

重水中での実験には Aldrich 製の重水 (99.9999+%) を用いた。試料作成には水が混入しないように PNIPAM は数日間真空中においた後、アルゴンガス中で試料を作成した。また、試料セルを構成するためのガラス板は使用前に重水で洗浄した。

まずはじめに光圧による効果を明らかにするために、PNIPAM の D_2O 溶液 (3.6wt%) を用いた実験を行った。図 5-1 に示すように D_2O には 1064nm における吸収がほとんどない。したがって、 D_2O を用いた場合には光熱変換による局所加熱はおこらず溶液の温度は上昇しないので、微粒子形成は光圧によるものである。

捕捉用レーザー光を照射し始めてから 250 秒後には He-Ne レーザーの散乱光が観測された。この時点では光学顕微鏡で微粒子の存在は確認できなかったが、

さらに十分長時間（400 秒）近赤外レーザー光を集光した後は、光学顕微鏡で観測可能な μm サイズ微粒子の生成が確認された。15 分以上捕捉用レーザー光を照射し続けて得られた微粒子の大きさは $3\sim 4\mu\text{m}$ 程度であった。

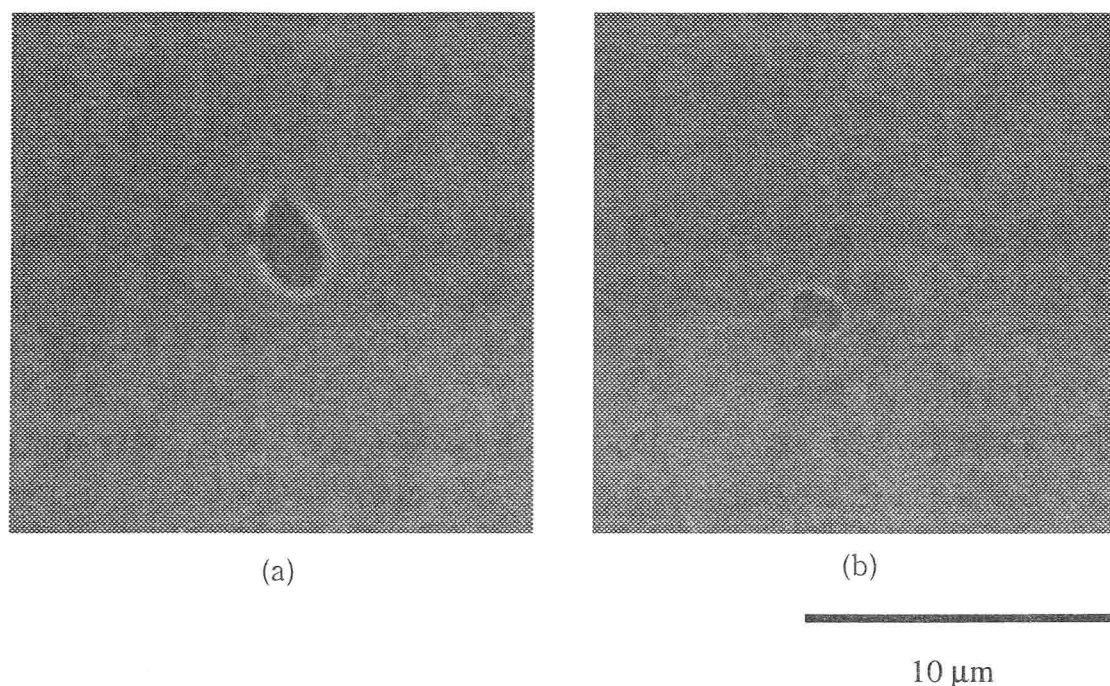


図 5-4 D_2O 中で形成された PNIPAM 微粒子
近赤外レーザー光照射中止後(a)20、(b)150秒

近赤外レーザー光照射をやめると、 D_2O 中で生成した微粒子はゆっくりと溶けはじめ、ほぼ完全に溶けるまで 120 秒程度必要であった。

また、光圧により生成された微粒子の形は球形ではなく、図 5-4 に示すように楕円体であった。このことはレーザー光の集光位置における光の強度分布を考慮すると説明できる。生成した微粒子が円形に見えるのは通常の顕微鏡では 2 次元的な像を観察していることによる。このことが確認できたのは重水中で生成した PNIPAM 微粒子の溶解速度が非常に遅かったからである。

次にレーザー光の吸収による局所加熱の起こる H_2O 中で実験を行った。室温（ 20°C ）において PNIPAM 水溶液は完全に均一で透明な水溶液であるが、顕微鏡下で近赤外レーザー光を照射すると、すぐに $1\mu\text{m}$ 程度の微粒子を生じた。さらに長時間レーザー光照射を続けると、微粒子は大きく成長しはじめ、表面の

粗い微粒子となり、微粒子の周囲にはサブ μm サイズの微粒子が見られるようになった。(約 400 秒後)。約 10 分後に微粒子は定常状態もしくは最大になった。レーザー光を切ると生成した微粒子は徐々に溶けながら試料セルの底に沈んでいった。この水中での光圧に加え局所加熱を伴う微粒子の生成は、重水中での光圧のみによる微粒子の生成と比較すると非常に速かった。水中と重水中の実験の差は明らかに局所加熱の有無によるものであると考えられる。20℃における 3.6wt% PNIPAM 水溶液の典型的な微粒子形成の様子を図 5-5 に示す(レーザー光強度 250mW)。

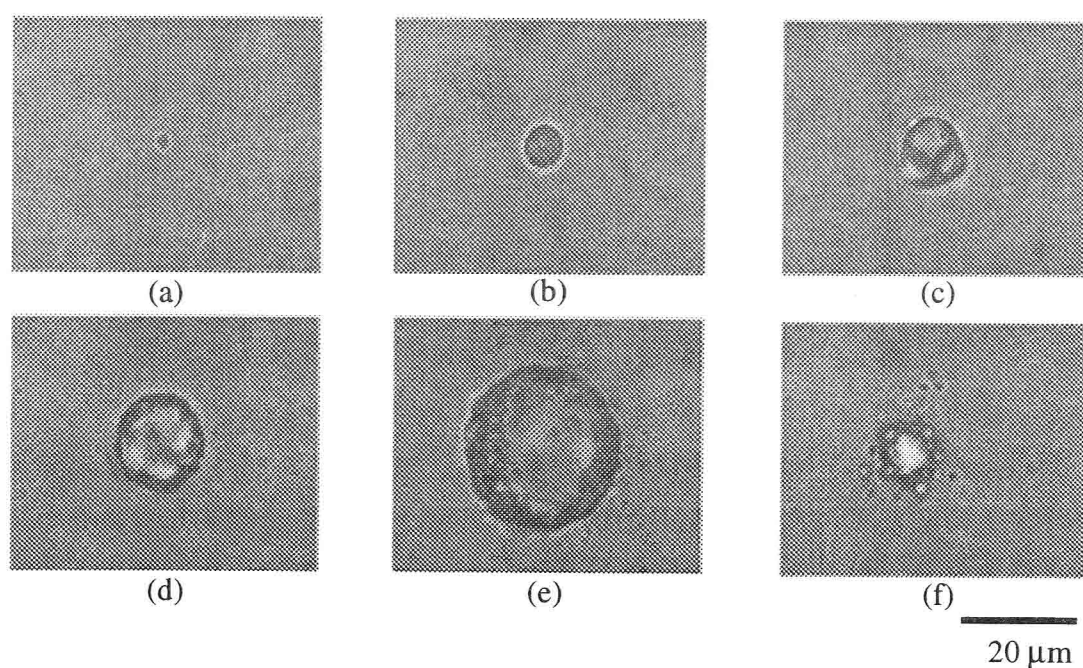


図 5-5 H_2O 中での PNIPAM 微粒子形成

近赤外レーザー光照射開始後 (a) 30、(b) 130、(c) 250、(d) 320、
(e) 700 秒、(f) 近赤外レーザー光照射中止後 30 秒

前述のように、PNIPAM 水溶液は下限臨界溶液温度 (LCST) を持つということがよく知られている。この温度でポリマー中のセグメント同士が集まりはじめ、水に不溶性のサブ μm サイズの微粒子を形成する (図 5-6)。従って、近赤外レーザー光を集光した場合に生じる微粒子形成に光熱変換による温度上昇の

効果は重要である。水には 1064nm に O-H 振動のオーバーートンに基づく吸収があるが、PNIPAM 自身には 1064nm に吸収はないのでレーザー誘起相転移は PNIPAM 自身のレーザーに対する応答ではなく、レーザーにより PNIPAM の置かれた環境が変化したために生じたものである。

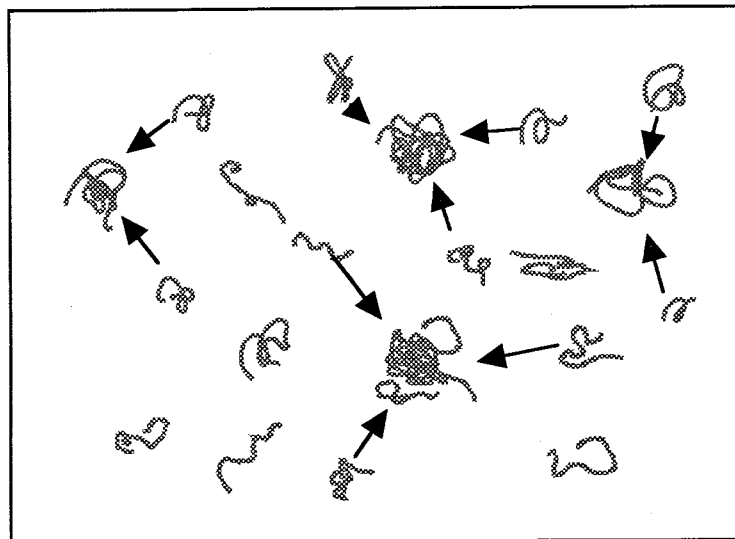


図 5-6 熱的相転移によるサブ μm サイズの微粒子形成

凝集したポリマーの屈折率は周囲の溶媒に比べて十分に高いので、凝集したポリマーに対しては大きな光圧が働き、レーザー光の集光位置に集められる。これによりレーザー光の集光位置に凝集したポリマーのブラウン運動を抑えて集光スポット程度の大きさの単一微粒子を形成する。熱拡散効果であるソーレ効果 (Soret effect) や、その結果生じるレーザー光の非線形な伝搬なども考えられる[21-23]。しかしながら、水の吸収から見積もられる温度上昇から相転移なしに微粒子形成を考えることはできず、また光圧の大きさも形成された微粒子を捕捉するのに十分であると考えられる。長時間レーザー光を照射することにより、微粒子と溶液の境界の温度が徐々に上昇して相転移温度に達して微粒子が成長していく。微粒子の成長が止まって定常状態となったときには動的な平衡状態が実現されている。このとき微粒子の表面付近で生じたサブ μm サイズの凝集ポリマーは微粒子付近でブラウン運動する。PNIPAM 微粒子形成の概念図を図 5-7 に示す。

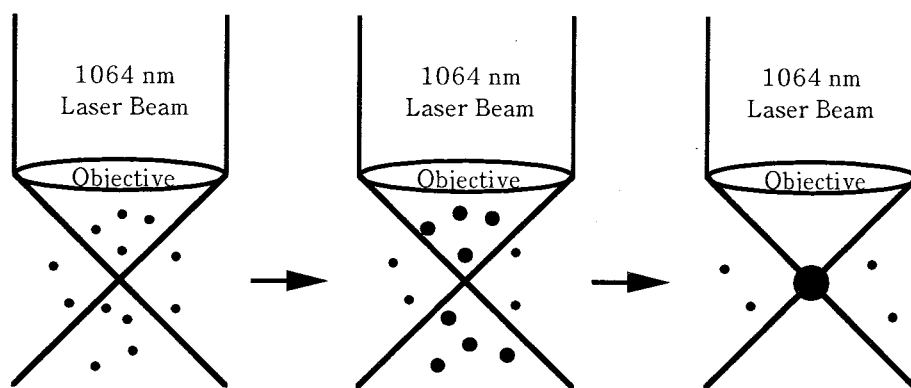


図 5-7 PNIPAM微粒子形成の概念図

本研究で観測された現象は、以前に石川らにより報告された PNIPAM 中での微粒子形成と異なっている[15, 16]。以前の報告では、レーザー光照射後直ちにいびつな形の $4\mu\text{m}$ 程度の微粒子を生じ、その後 50 秒程度レーザー光を照射し続けると $8\mu\text{m}$ 程度のなめらかな表面を持った微粒子になった。

本研究で観測された微粒子形成過程がこれらの研究と異なってる最も大きな理由は顕微鏡内に導入するレーザー光の焦点位置の違いであると考えられる。以前なされた研究ではレーザーの捕捉光は $10\mu\text{m}$ 程度の微粒子を集めるために最適化されていたが、本研究で用いたシステムでは単一高分子に光圧を働かせるためにレーザー光の焦点位置は nm サイズの微粒子に対して最適化してある。従って、レーザービームの集光位置は顕微鏡試料セル内で数 μm 程度異なる。実際、本研究においても深さ方向にレーザー光の集光位置を変化させた場合に、微粒子生成の初期過程においては以前の報告と一致することが確かめられた。長時間レーザー光を照射した場合には、石川らの報告と異なるいびつな形の微粒子が生成したが、その理由は使用したセルの材質、構造等による熱拡散の違いであると考えられる。

もう一つの理由は使用した PNIPAM の分子量の差である。(本研究では 63,000、以前の報告では 1,000,000) したがって、すべての実験条件が同一である場合には、分子量の小さなポリマーを光圧により集める場合の方が分子量が大きい場合に比べて働く力が小さくなるので、同じ大きさの微粒子が生成するためには

より長い時間が必要であると考えられる。

図 5-8 に近赤外レーザー光強度に対する生成微粒子の大きさを測定した結果を示す。図中に示したレーザー光強度は試料溶液内におけるレーザー光強度である。図 5-8 からわかるように生成した微粒子が最終的に達する大きさは PNIPAM 溶液の濃度に依存した。どの濃度においても、250mW に達するまで生成微粒子の大きさは大きくなり、250mW を超えると大きさは一定のままで微粒子生成の時間が短くなった。また、250mW を超えるレーザーパワーでは微粒子形成の速さは速くなったが、微粒子は安定ではなくなった。微粒子が最大の粒径になると、レーザー捕捉で微粒子を支えきれなくなり、微粒子がセルの底に沈んでしまった。また、微粒子の周辺ではサブ μm サイズの微粒子が垂直方向に対流する様子が観測された。すなわち、集光位置に生成した微粒子が消えて、その付近でサブ μm サイズの微粒子が対流する様子が観測された。三種類の濃度の溶液について起こった現象は同じであった。前述のように、微粒子捕捉は光圧がブラウン運動、重力、対流を抑えて実現される。レーザー光強度が増加すると光圧も増加するが、局所加熱による温度勾配も大きくなってしまい、250mW を越えるレーザー光強度では他の力が光圧に打ち勝ってしまうと考えられる。

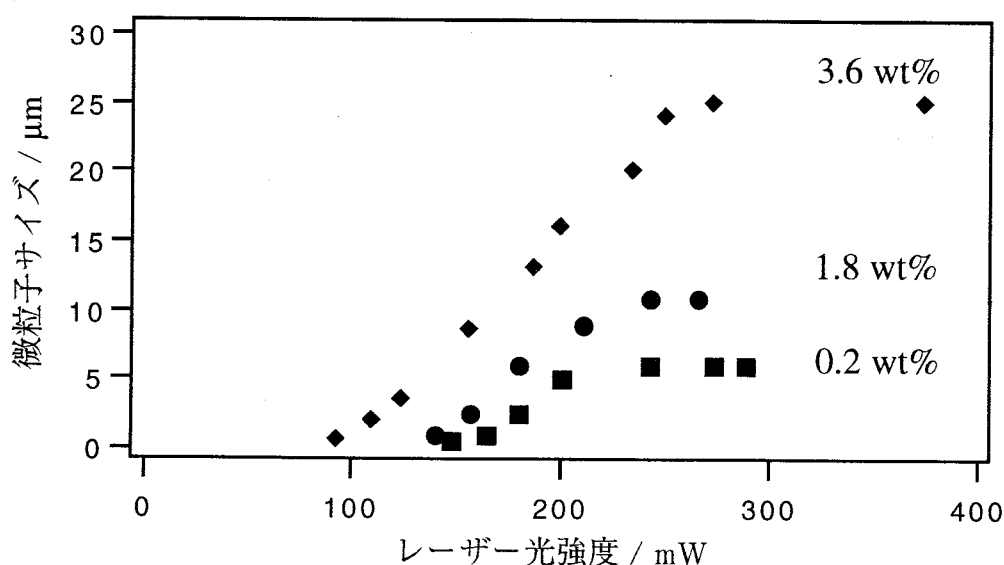


図 5-8 生成微粒子のレーザー光強度依存性

次にレーザー光による微粒子形成を繰り返し行ってみた結果が図 5-9 である。試料セルをそのままの状態にしてレーザー光のオン、オフを繰り返したところ、はじめの微粒子形成に比べて 2 回目、3 回目の微粒子形成の方がより速く最大の粒径に達した。これは集光位置付近に照射したレーザー光のために試料セル内の溶液の温度がすでに上昇していたためであると考えられる。また、コイル構造とグロービュル構造の相転移におけるヒステリシスの影響も考慮すべきである。レーザー光をオフにする時間を短くすると (<60 秒)、大きな微粒子の形成は観測されず、レーザー光を再び照射するのと同時にサブ μm サイズの微粒子が対流する様子が見られた。このとき、レーザー光の集光位置付近にいびつな形の微粒子が生成した。この場合、生成した微粒子がいびつな形であるために球形微粒子に比べてより多くの散乱が生じて勾配力よりも散乱力の方が強くなり、溶液中での対流を引き起こすと考えられる。

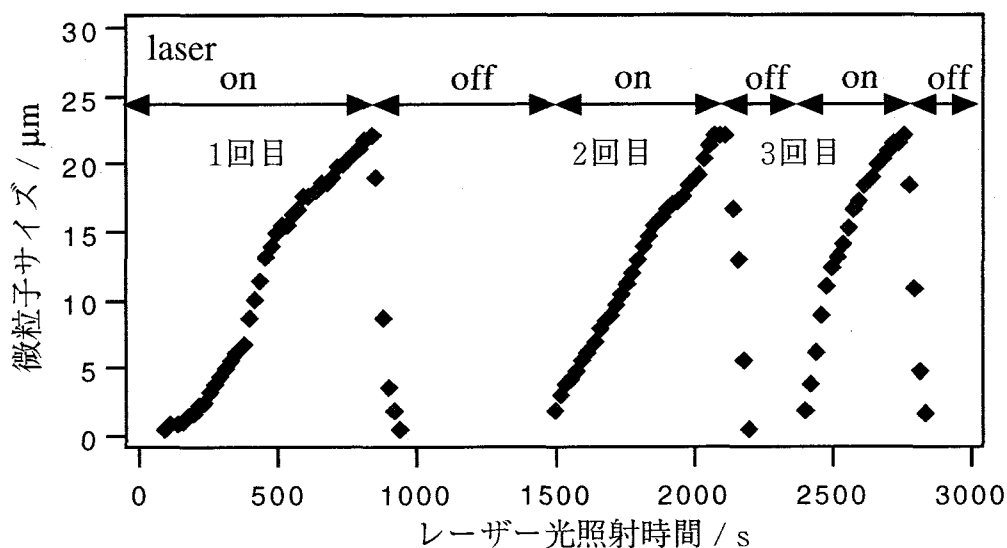


図 5-9 微粒子の繰り返し生成における生成速度の違い

試料セルの温度を変えて同様の実験を行った結果が図 5-10 である。すべての温度領域において観測された現象は 20°C で行った場合と同様であったが、試料セルの温度を上昇させると微粒子形成の速さが速くなった。このことは相転移の生じる 32°C を実現するために必要な局所加熱温度 Δ が初期温度の高い方が少

なくて済むからである。34℃において溶液は白濁するが、この溶液にレーザー光を集光すると粗な 20 μm 程度の微粒子が短時間で形成された。ただ単に LCST 以上に温度上昇させた場合にはサブ μm サイズの微粒子しか形成されず、光圧のみでも集光スポットサイズ程度の微粒子しか形成されなかった。従って、数 μm を越える大きな微粒子を形成するためには明らかに高分子鎖の凝集と光圧が必要である。

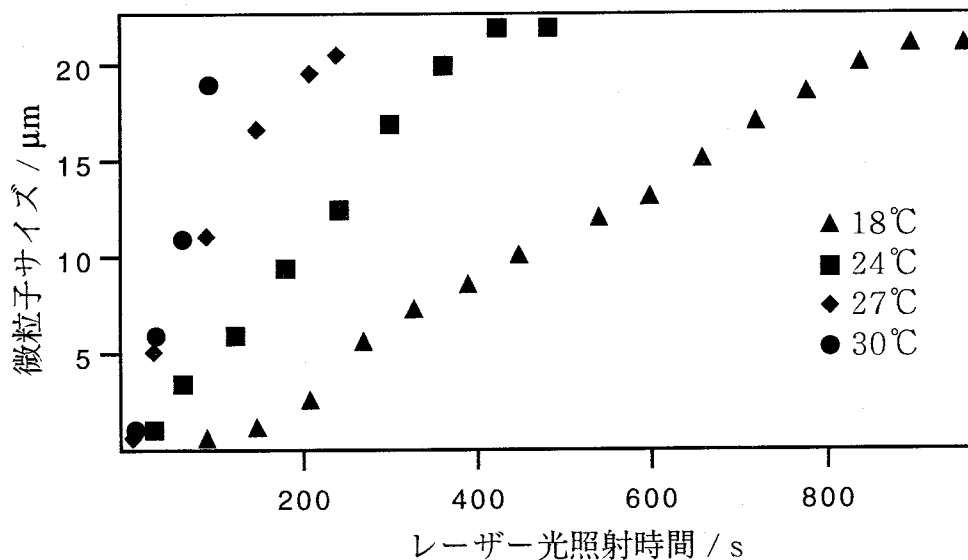


図 5-10 微粒子形成過程の温度依存性

溶解する速度に大きな差があるということは、 D_2O 中で形成された微粒子と H_2O 中で形成された微粒子では、生成した微粒子中における高分子の集合構造が異なっていることを示唆している。また、 H_2O 中の実験と比較する際にはレーザー光の吸収による局所加熱の効果も考慮に入れる必要がある。 H_2O ではレーザー光を切ると直ちに温度が降下し始め、すぐに LCST 以下になるが、 D_2O では温度上昇がないのでこの効果を考える必要がないからである。

顕微鏡下で近赤外レーザー光を PNIPAM 水溶液に集光することにより、可逆的な微粒子形成をすることができ、光圧及び局所加熱により 1~25 μm の微粒子の生成消滅過程を制御することができた。また、光圧のみが働く重水溶液の実験と、光圧に加え熱相転移を伴う水溶液の実験における生成微粒子の溶解度の

違いから、光圧のみで生成した微粒子の方が高分子鎖の密な状態になっていることが示唆された。

5-3 アクリルアミド系高分子の微粒子形成と熱相転移温度

本節では微粒子生成における光圧と熱相転移についてさらに詳しく調べるために行った熱的な相転移挙動の異なる 3 種類のアクリルアミド誘導体における微粒子生成実験について述べる[24]。実験に用いた高分子を図 5-2 に示す。PNIPAM の熱相転移温度 (LCST) は 32 °C であるが、本研究では PNIPAM と同様熱相転移現象を示すポリ(*N*-イソプロピルメタクリルアミド) (PNIPMAM) (LCST: 46 °C)、また熱相転移現象を示さないポリ(*N,N*-ジメチルアクリルアミド) (PDMAM) の水溶液を用い、微小領域における相転移と微粒子形成の機構について調べた。3.4 wt% PNIPAM 水溶液 (LCST: 32 °C) に近赤外レーザー光を集光すると、集光位置に 4 μm 程度の微粒子、集光位置周辺にサブ μm サイズの微粒子が形成する様子が観測された。集光位置に形成された微粒子は 4 μm 程度の大きさに留まり、サブ μm サイズの微粒子はその周辺で対流した (図 5-11 (a))。また、3.2 wt% PNIPMAM 水溶液 (LCST: 46 °C) を用いた場合、集光位置において微粒子が安定に形成され、レーザー照射 10 分後には 13 μm 程度となった。このとき、集光位置以外にサブ μm サイズの微粒子は観測されなかった (図 5-11 (b))。さらに、熱相転移を示さない 3.5 wt% PDMAM 水溶液を用いた場合、集光位置においてレーザー照射 15 分後 1 μm 程度の微粒子が形成されていることが、He-Ne レーザーの散乱像により観測された (図 5-11 (c))。

以上より 高分子水溶液に CW Nd³⁺:YAG レーザー (1064 nm) を 315 mW で集光すると、集光位置の温度は 46 °C 近くまで昇温していると思われる。室温と相転移温度の高いアクリルアミド誘導体高分子の方がより安定かつより界面が明確な微粒子を形成した。これは相転移に必要な温度がより高温であるために集光位置での局所的な温度差が強調され、サブ μm サイズの微粒子が集光位置に形成された微粒子の周辺に形成されないためであると考えられる。また、PDMAM を用いた実験結果から、熱相転移を示さないアクリルアミド誘導体高分子でも、光圧により相転移を誘起させ微粒子を形成できることが分かった。微粒子生成過程の違いの概念図を図 5-12 に示す。

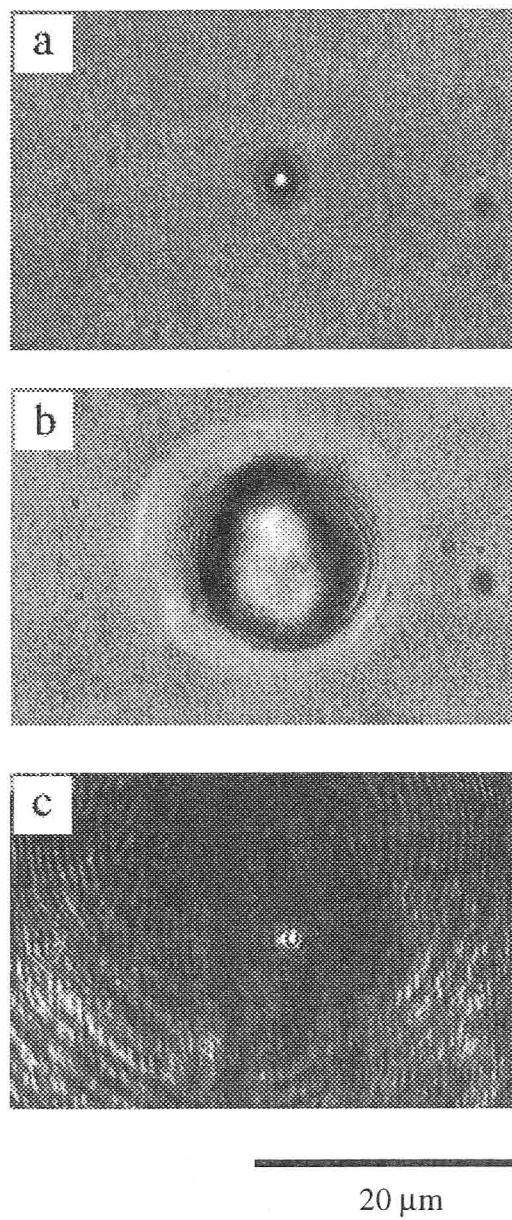


図 5-11 PNIPAM, PNIPMAM, PDMAM水溶液の微粒子生成

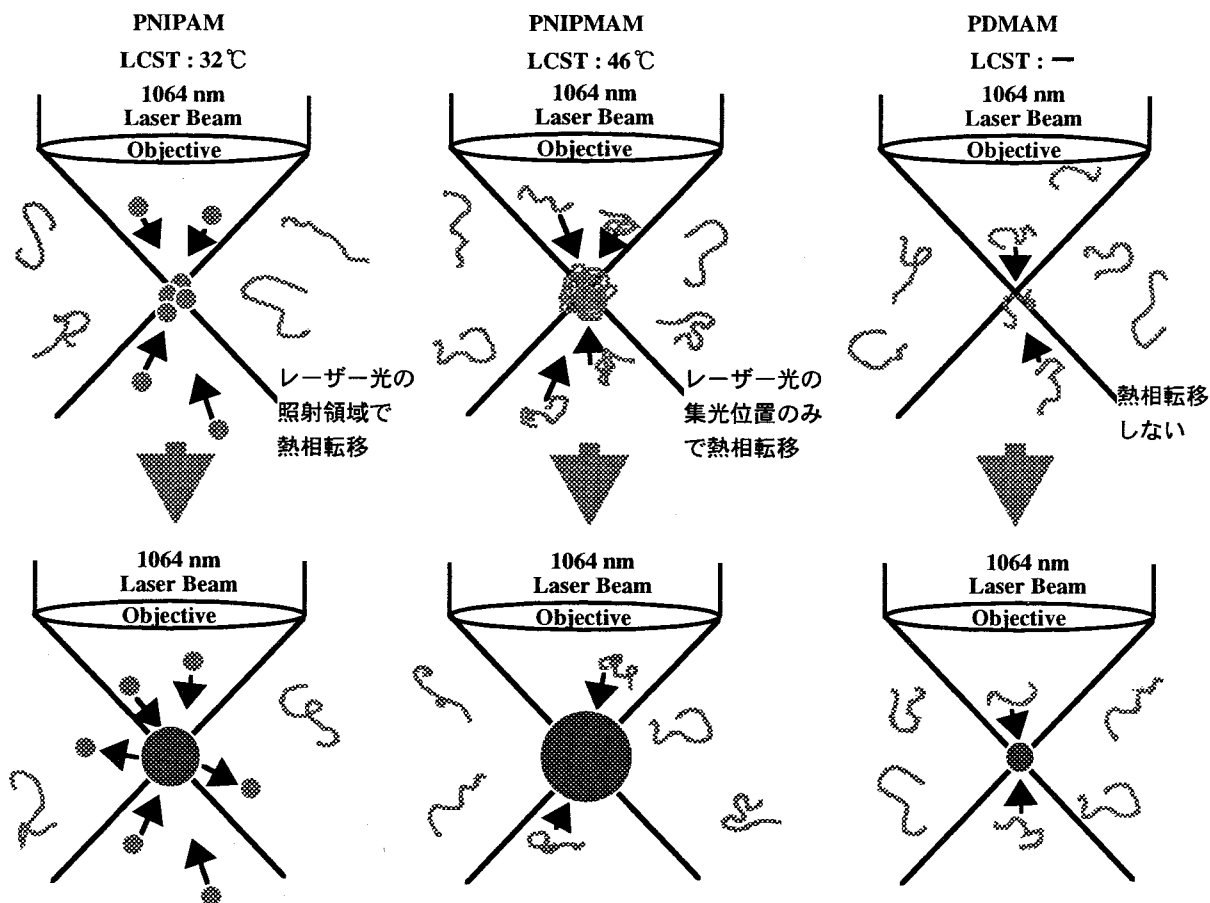


図 5-12 PNIPAM, PNIPMAM, PDMAM水溶液における微粒子生成過程の違いの概念図

5-4 微粒子形成における界面活性剤の効果

試料として *N*-イソプロピルアクリルアミドと *N*-オクタデシルアクリルアミドの比が 68:1 の共重合体 (PNIPAM-C18/68) を用いた[17]。疎水的に修飾された PNIPAM はその疎水的なセグメントに疎水性の蛍光色素を吸着させることができる。したがって、光化学反応性を持つ疎水性の蛍光色素を吸着させ、その色素を光励起することにより、その相転移をコントロールすることも可能である[17]。

試料として用いた PNIPAM-C18/68 の分子量は THF 中で 100,000 であり、0.4w/v%水溶液における高分子の半径は 30nm 程度である[17]。この高分子の乾燥した状態またはグロービュル構造をとった場合の屈折率は 1.5 である。したがって、本研究で用いたシステムの性能を考慮すると、十分に捕捉できると考えられる。

PNIPAM-C18/68 共重合体高分子は 27-29℃に LCST を持つ。水溶液を LCST 以上に加熱すると白濁した溶液となる。顕微鏡下で近赤外レーザー光を集光すると、レーザー光の集光位置に 1 μm 程度の微粒子が生成した。さらにレーザー光の集光を続けると、微粒子は時間とともに成長した。0.45w/v %の溶液における生成微粒子の大きさをレーザー光強度に対して調べたのが図 5-13 である。入射するレーザー光強度を増加させると生成微粒子サイズは大きくなるが、レーザー光強度が 185mW を越えると微粒子のサイズは一定となった。さらにレーザー光強度を 220mW 以上にまで上げると、微粒子生成は速くなるが、微粒子は安定に存在できなくなった。微粒子は最大粒径に達すると消えてなくなりサブ μm サイズの微粒子が生成する様子が観測された。微粒子はブラウン運動や重力、対流に逆らい光圧により捕捉されている。微粒子が大きくなると、微粒子に働く重力も大きくなる。また、レーザー光強度を強くすると、溶液中における温度勾配も増加する。したがって、あるレーザー光強度で微粒子に働く重力や対流による力が光圧を越えてしまうために微粒子の形成および捕捉が不安定になると考えられる。捕捉用のレーザー光を切ると、微粒子はいびつな形やいくつかの部分に分かれながら溶けはじめた。レーザー光を切って溶液が冷えはじめてもしばらくの間微粒子は存在していたが、これは微粒子が瞬時に溶けるには大きすぎるためである。

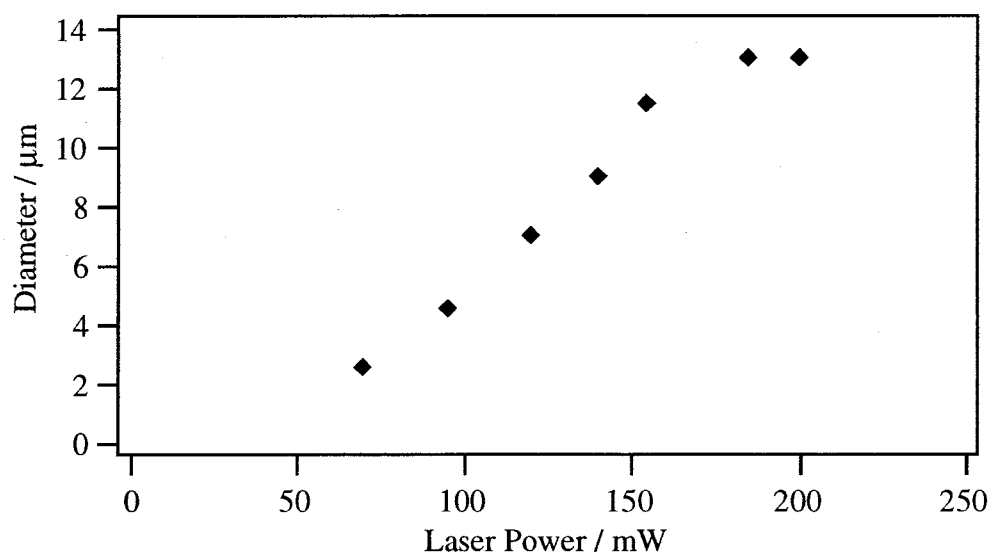


図 5-13 PNIPAM-C18/68微粒子サイズのレーザー光強度依存性

PNIPAM-C18/68 共重合体 H₂O 溶液系においてもホモポリマーの PNIPAM の系における結果と同様の集光レーザービームによる微粒子形成が観測された。

次に、熱的な相転移が生じない重水中での PNIPAM-C18/68 微粒子形成について検討した。捕捉用のレーザー光による局所加熱を防ぐために溶媒として D₂O を用いた。PNIPAM-C18/68 は 30nm 程度のポリマーミセルを形成するので、第 4 章で用いた単一高分子ミセルを形成する P(A/Cd/Py) と同様に光圧のみで微粒子が形成されることが考えられる。

D₂O に H₂O が入らないように PNIPAM-C18/68 は真空中に数日間放置して乾燥させ、顕微鏡用試料の調整は乾燥窒素雰囲気下で行った。溶液の濃度は 0.33w/v%、捕捉用のレーザー光強度は 185mW とした。捕捉用のレーザー光を入射する前には同じ位置に集光した He-Ne レーザーの散乱光は観測されなかった。これは、ポリマーミセルがブラウン運動している状態では He-Ne レーザーの散乱光が弱すぎるからである。

捕捉用のレーザー光を照射し始めてから 30 秒後には He-Ne レーザーの散乱光が観測されるようになり、さらに長時間 (>240 秒) 捕捉用のレーザー光を照射すると、透過像で確認できるレーザー光の集光スポットサイズより少し大きい程度の 2~3 μ m の微粒子が生成した。PNIPAM ホモポリマーにおいても同様の結果が得られているが、より長い時間が必要であった。これはポリマーの水中のコンフォメーション、分子量分布、屈折率、水素結合性等が異なっているためであろうと考えられる。

PNIPAM-C18/68 H₂O 溶液中では PNIPAM-C18/68 と他の溶質との間に強い相互作用が働き、PNIPAM-C18/68 中に疎水性の物質が取り込まれるので、界面活性剤等の両新媒性の物質と一緒に溶解させた場合には様々な現象が起こる。一般に界面活性剤は非イオン性のポリマーに取り付いてそのイオン性の部分がポリマーの水への溶解性を増加させる。

ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) の様なイオン性の界面活性剤を溶解すると、アルキル鎖の部分が共重合体のオクタデシル基の部分に吸着されて、ポリマー間で強い静電反発が働き、溶液が白濁する温度が上昇する。したがって、カウンターイオンの濃度により PNIPAM-C18/68 の相転移挙動は大きく変化することになる [25, 26]。

界面活性剤の存在下でレーザーを試料溶液内に集光することにより微粒子を生成した結果が図 5-14 である。界面活性剤として SDS と cetylpyridinium chloride

(C16PyrCl) を用いた。図 5-14 より、臨界ミセル濃度 (CMC:critical micelle concentration) よりもはるかに低い 0.01mM で界面活性剤を添加した場合でも生成微粒子サイズは小さくなった。SDS と C16PyrCl、CMC はそれぞれ 1 mM、8 mM である。Faes らによると、熱的相転移温度以上で白濁した PNIPAM-C18/68 H₂O 溶液は界面活性剤の溶解により徐々に透明になる[17]。これは PNIPAM-C18/68 の疎水基に SDS が取り付き、その親水的なスルホン酸基により水に可溶化されるからである。微粒子生成の実験における 20 mM 以上の界面活性剤を加えた場合では光圧の効果がはっきりと現れている。光圧は明らかに界面活性剤により生じた高分子鎖間の静電反発に打ち勝って微粒子を生成している。

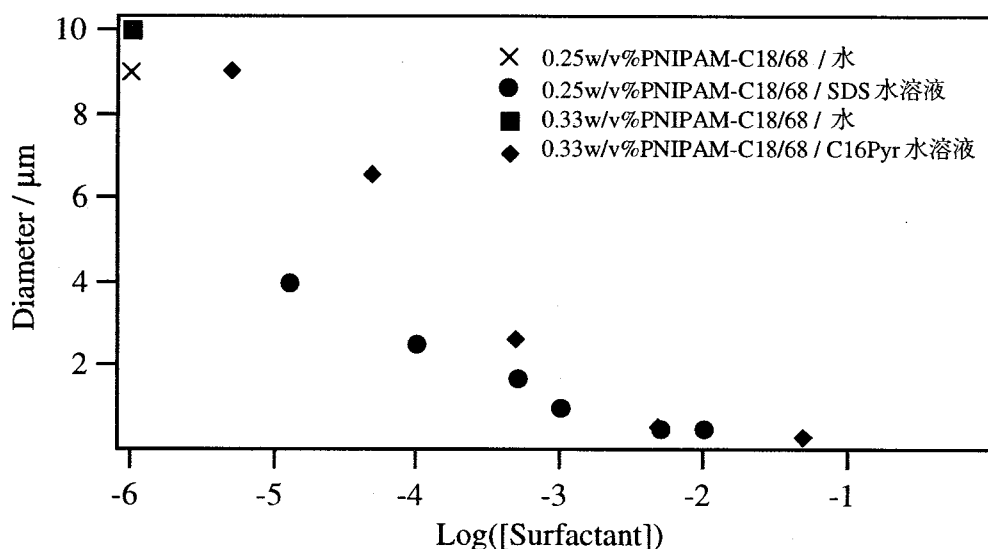


図 5-14 PNIPAM-C18/68微粒子サイズのイオン性界面活性剤濃度依存性 (SDS,C16PyrCl)

また、中性の界面活性剤であるポリオキシエチレンラウリルアルコールエーテルの効果も検討した (図 5-15)。この界面活性剤はイオン性の界面活性剤と異なり静電反発を生じない。ここでは 0.25w/v%の PNIPAM-C18/68 水溶液を用いている。CMC 以下の濃度では、微粒子のサイズは濃度の増加につれて大きくなった。ポリオキシエチレンラウリルアルコールエーテルの濃度が CMC (1 mM) を越えると生成微粒子のサイズはイオン性の界面活性剤を添加した場合と同様に急激に小さくなった。

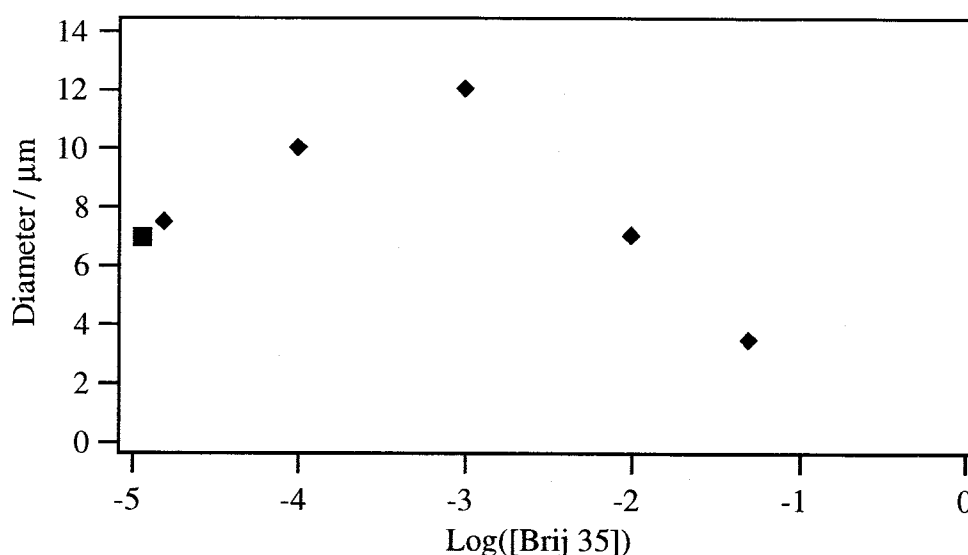


図 5-15 PNIPAM-C18/68微粒子サイズの中性界面活性剤濃度依存性
(ポリオキシラウリルアルコールエーテル(Brij35))

5-5 微粒子形成過程の顕微蛍光分光法による解析

本節では PNIPAM に蛍光プローブをペンダントさせ、生成した微粒子内での局所的な極性、高分子の会合状態を解析した結果について述べる。PNIPAM にペンダントされている蛍光色素は 9- (4-*N,N*-ジメチルアミノフェニル) フェナントレン (DP) [27] またはピレンである。DP は分子内でエネルギー移動を生じ、蛍光収量が大きく、その蛍光最大波長が溶媒の極性により大きく変化する。この DP の蛍光スペクトルの変化は TICT 相互作用 (図 5-16) により説明され、溶媒の極性が高くなると最大蛍光波長が長波長側へ大きくシフトする (図 5-17) [24]。従って、DP 分子のおかれた環境の極性に関する微視的な情報を得ることができる。ピレンは極性に加え、局所濃度等の情報を得ることができる蛍光プローブである[28]。ピレンのモノマー蛍光はいくつかのピークを持つスペクトルとして観測され、蛍光の 0-0 遷移に相当する部分と 0-2 遷移に相当する部分の比から分子の置かれた状況下の局所的な極性がわかる[29]。また、励起状態の分子が基底状態の分子と相互作用することにより励起二量体 (エキシマー) を形成する。このエキシマー蛍光はモノマー蛍光よりも長波長側に幅の広い構造を持

たない蛍光として現れる。このエキシマーは励起状態にある分子が基底状態の分子と相互作用でき、なおかつ向かい合った構造をとったときに形成されるので、その蛍光強度を調べることにより高分子の密度及び配向状態を調べることができる。高分子にペンダントされたピレンでは拡散速度は非常に遅いので、エキシマー発光は基底状態においてピレン分子同士が近くに配置されるような場合に見られることになる。従って、これらの蛍光色素をペンダントした PNIPAM の水溶液を用いることにより、光圧および熱的相転移により形成された微粒子内における高分子の会合状態を調べることができる。

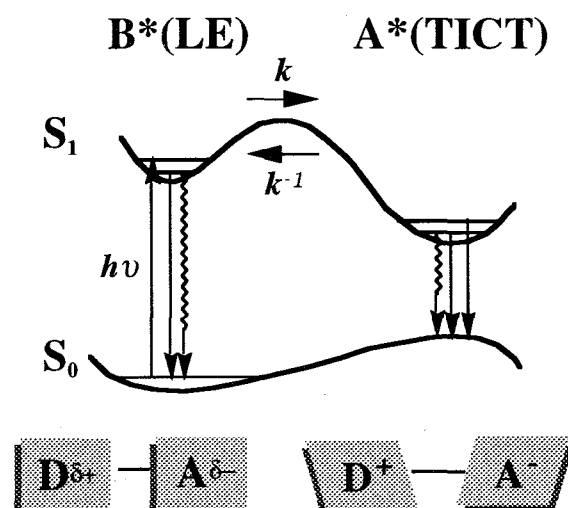


図 5-16 TICT (Twisted Intramolecular Charge Transfer) 状態

励起状態において分子内の電子供与体基から電子受容体基へ電子移動が起こり、電子供与体基と電子受容体基がねじれた構造をとる状態

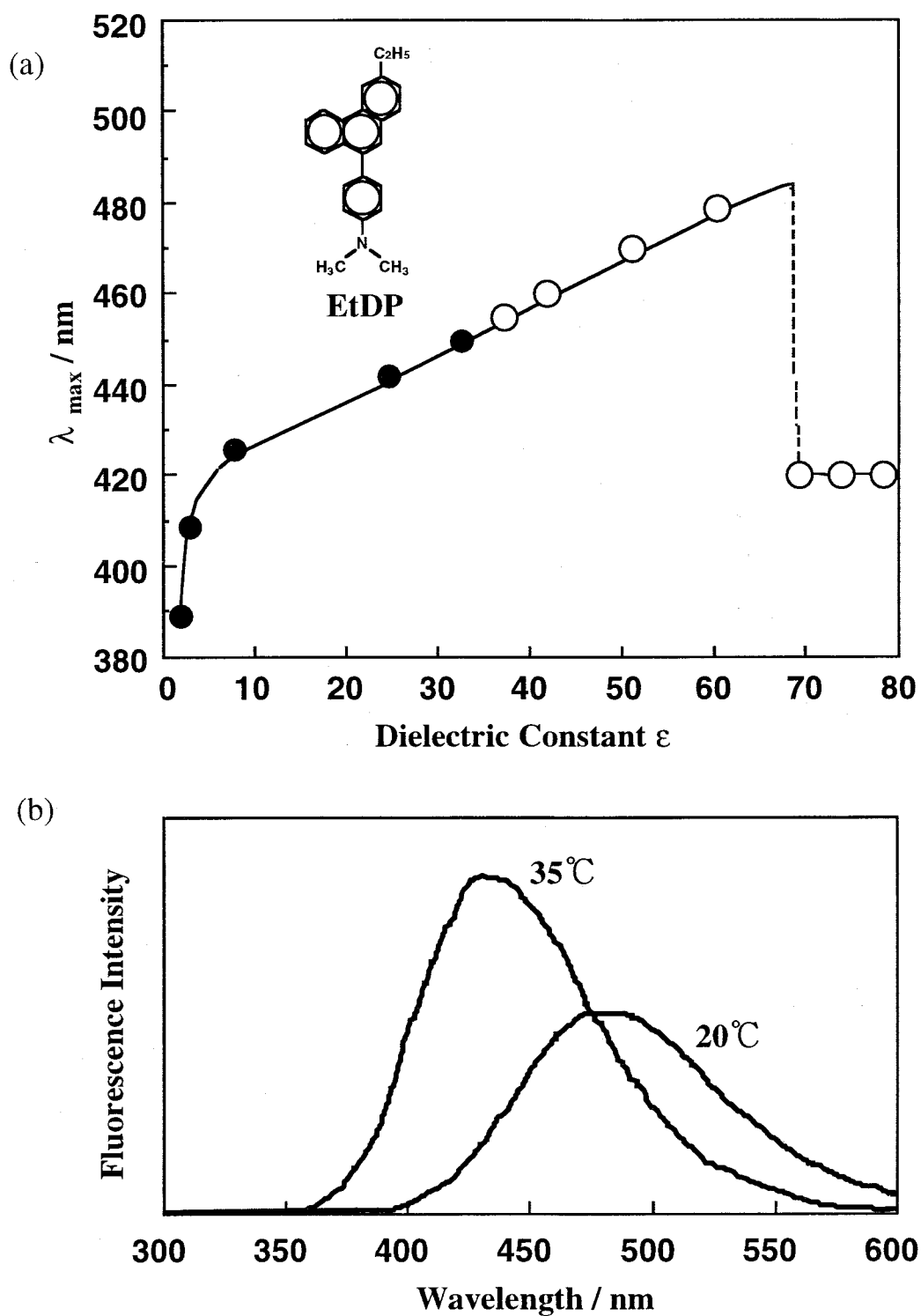


図 5-17 極性の変化によるDPの蛍光のシフト
 (a)溶媒の極性によるモデル化合物EtDPの最大蛍光波長の変化
 (b)P(VDP-co-PNIPAM)の熱的相転移によるVDPの蛍光の変化
 励起波長315nm、0.01w/v%水溶液

DP をペンダントした PNIPAM (P(VDP-co-PNIPAM)) の構造式を図 5-2 に示す。NIPAM 1000 に対して 3-(2-propenyl)-9-(4-(*N,N*-dimethylamino)phenyl)phenanthrene (VDP) が 1 の割合で共重合している。P(VDP-co-PNIPAM) の分子量はテトラヒドロフラン (THF) 中の GPC で 70000 と求められた[18]。図 5-18 に 0.1wt% P (VDP-co-PNIPAM) 重水溶液の蛍光スペクトルを示す。励起にはチタンサファイアレーザーの第三高調波 ($\lambda = 300 \text{ nm}$, 2 ps, 4 MHz) を用いた。

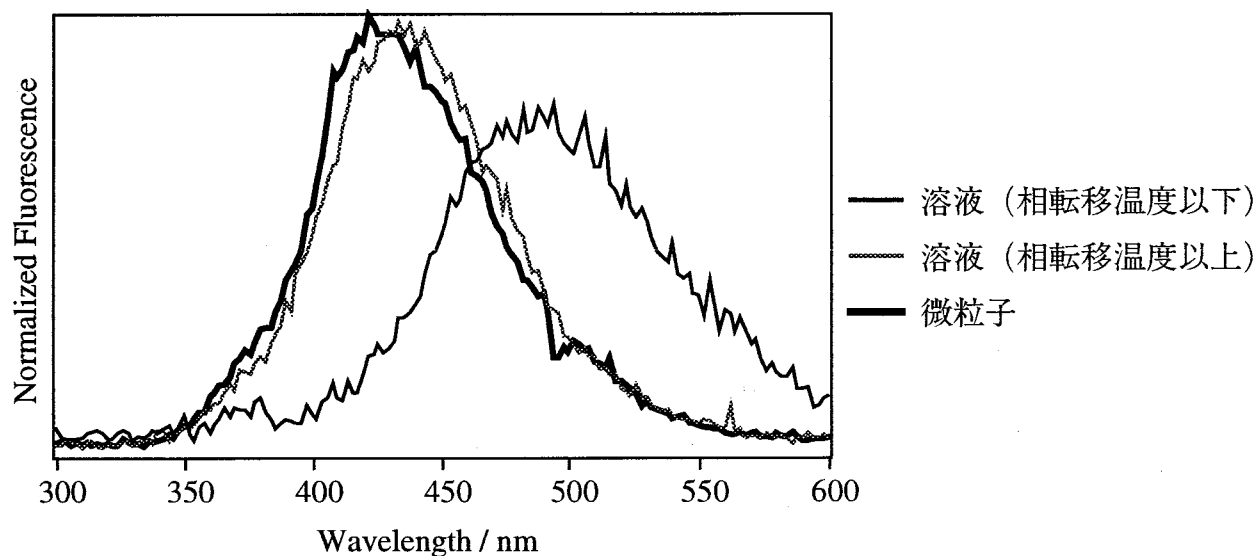


図 5-18 微粒子生成による重水中でのP(VDP-co-PNIPAM)の蛍光スペクトル変化 (0.1 wt%, $\lambda_{\text{ex}} = 300 \text{ nm}$)

室温では DP の蛍光は最大蛍光波長が 490 nm である。これは DP のおかれた環境が極性の高い親水的な環境にあることを示している。相転移温度を超える 50℃程度まで上昇させた場合の蛍光スペクトルは最大蛍光波長が 430 nm 程度まで短波長シフトし、DP が極性の低い疎水的な環境にあることを示している。微粒子を生成した場合も熱的相転移をさせた場合と同様に 430 nm 程度まで短波長シフトしている。これは生成した微粒子内部が極性の低い疎水的な環境となっていることを示している。モデル化合物である EtDP の蛍光から見積もると、このときの DP のおかれた環境の比誘電率は 13 程度となる (図 5-17)。480 nm における蛍光減衰波形を測定した結果を図 5-19 に、蛍光の減衰が指数関数的であると仮定して得た寿命を表 5-1 に示す。

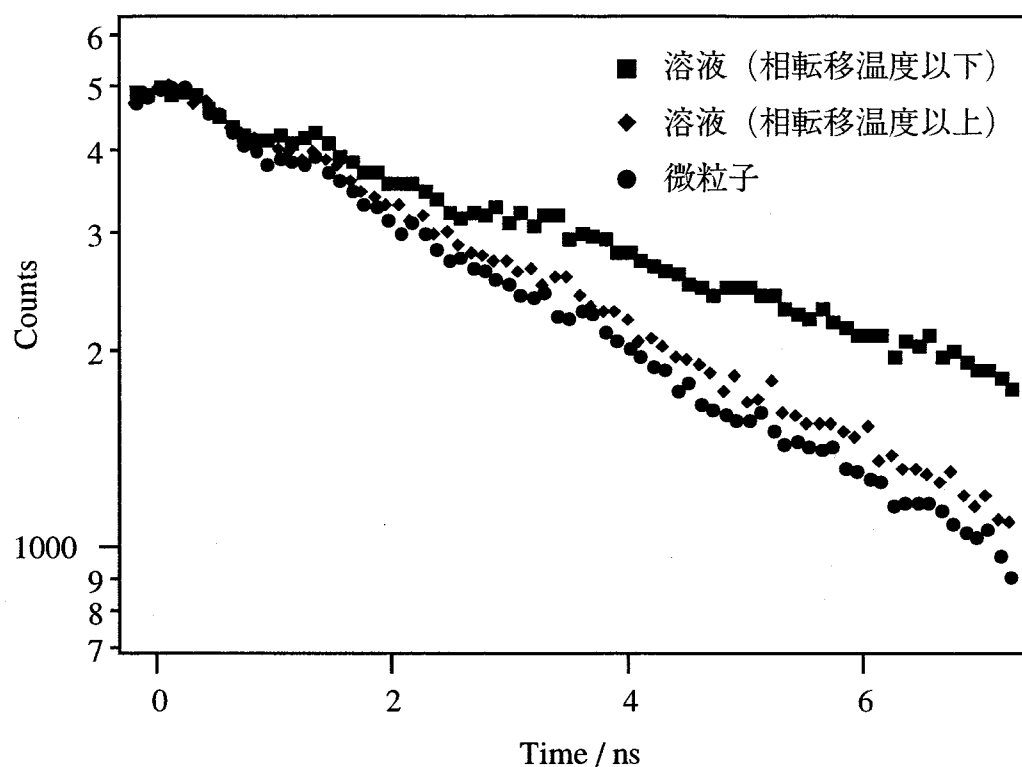


図 5-19 微粒子生成による重水中でのP(VDP-co-PNIPAM)の蛍光減衰波形の変化

	蛍光寿命 (ns)
溶液 (LCST 以下)	6.11
溶液 (LCST 以上)	4.41
光圧生成微粒子	4.13

表 5-1 DP の蛍光寿命

室温中での溶液中での DP の蛍光減衰に比べて微粒子にした場合と熱的に相転移させた場合の蛍光減衰はともに速くなっていることがわかり、これは蛍光スペクトルの解析結果と一致する。また、熱的相転移と光圧による微粒子形成で同様の傾向が見られたのは、この濃度で PNIPAM にペンダントした DP は他の DP セグメントと相互作用をしないので極性の変化のみを観測しているからである[24]。

次に、ピレンをペンダントした PNIPAM (P(Py-co-NIPAM)) の構造式を図 5-2 に示す。NIPAM 200 に対して *N*-(1-Pyrenyl)acrylamide (Py) が 1 の割合で共重合している。また、共重合体高分子の分子量は GPC で 100000 と求められた。捕捉用のレーザー光を 3.6wt% の P(Py-co-NIPAM) 水溶液に照射した場合の微粒子形成の様子を示したのが図 5-20 である。PNIPAM ホモポリマーを用いた場合と同様に微粒子の形成が確認された。

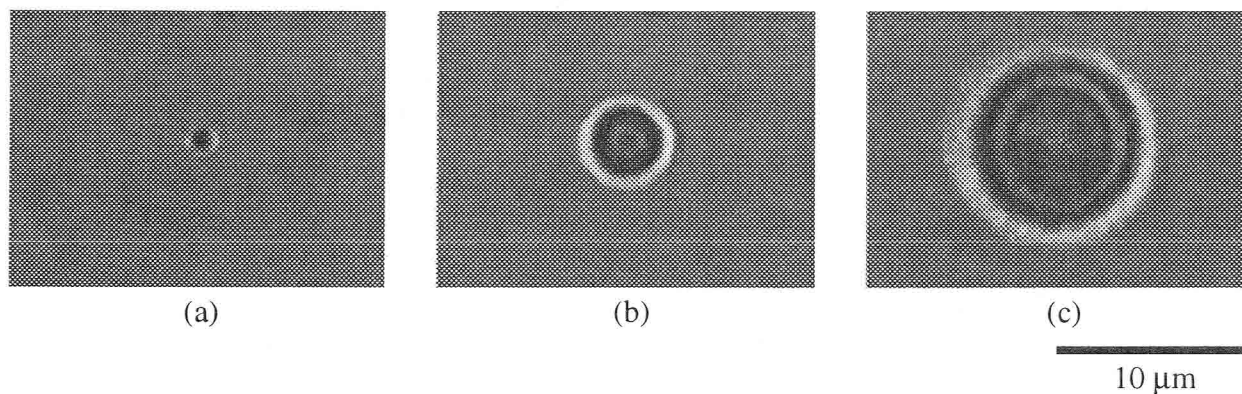


図 5-20 P(Py-co-PNIPAM)水溶液の微粒子形成
近赤外レーザー光照射開始後(a)30、(b)240、(c)540秒

図 5-21 に水溶液中で微粒子を形成した場合の水銀ランプ (313 nm) 励起の蛍光スペクトルを示す。レーザー光の照射前はピレンの 0-0 遷移に対応する蛍光が 0-2 遷移に対応する部分と同程度であり、極性の強い親水的な環境になっていることがわかる。また、ピレン分子の局所濃度を表すエキシマー蛍光はわずかに観測されている。レーザー光をしばらく照射し続けて、蛍光を測定すると 0-0 遷移に対応する部分の蛍光が相対的に減少し、エキシマー蛍光が増加していた。このことは微粒子内が疎水的な環境となっており、またピレン分子の濃度が増加しているかもしくはピレン分子同士の向きがそろった状態となっていることを示している。

熱的な相転移を伴わず、光圧のみで生成した微粒子の会合状態を調べるために、溶媒を重水に変えて実験を行った。その結果、ピレンの 0-0 遷移に対応する部分の蛍光は同様に相対的に減少したが、エキシマー蛍光はさらに強くなる傾向があった (図 5-22)。このことから、光圧を用いると熱的に相転移させるよりもより密な構造をとっていると考えたと説明が付く。このことは PNIPAM ホモポリマーの溶液について光圧のみにより生成した微粒子の方が熱的な相転移

を伴って生成した微粒子に比べて難溶性であった実験事実と一致する。

ただ単に温度上昇させて、PNIPAM をコイル構造からグロービュル構造へ変化させた場合の蛍光スペクトルは図 5-23 であるが、疎水的な環境となるのはレーザー光照射により生成した微粒子と同様であるが、エキシマーの生成の割合減少している。これは PNIPAM の鎖がグロービュル構造になり堅くなってしまったためにピレンが動くことができなくなってしまったためであると考えられる。従って、近赤外レーザー光を集光して光圧により微粒子を生成した場合には熱的な相転移により生成した微粒子とは高分子の集合構造が異なっていることは明らかである。

DP とピレンの蛍光プローブとしての特性を比較した場合、DP は他の DP のセグメントと相互作用せず、単一セグメントのみで蛍光状態が決まり、ピレンは他のピレンセグメントとの相互作用により蛍光状態が変化する。蛍光測定結果から、アクリルアミド系高分子の微粒子形成に対する光圧の効果はただ単に微粒子を形成して疎水的な環境にするだけではなく、高分子、蛍光色素の局所的な濃度を上昇させるものであると結論づけられる。

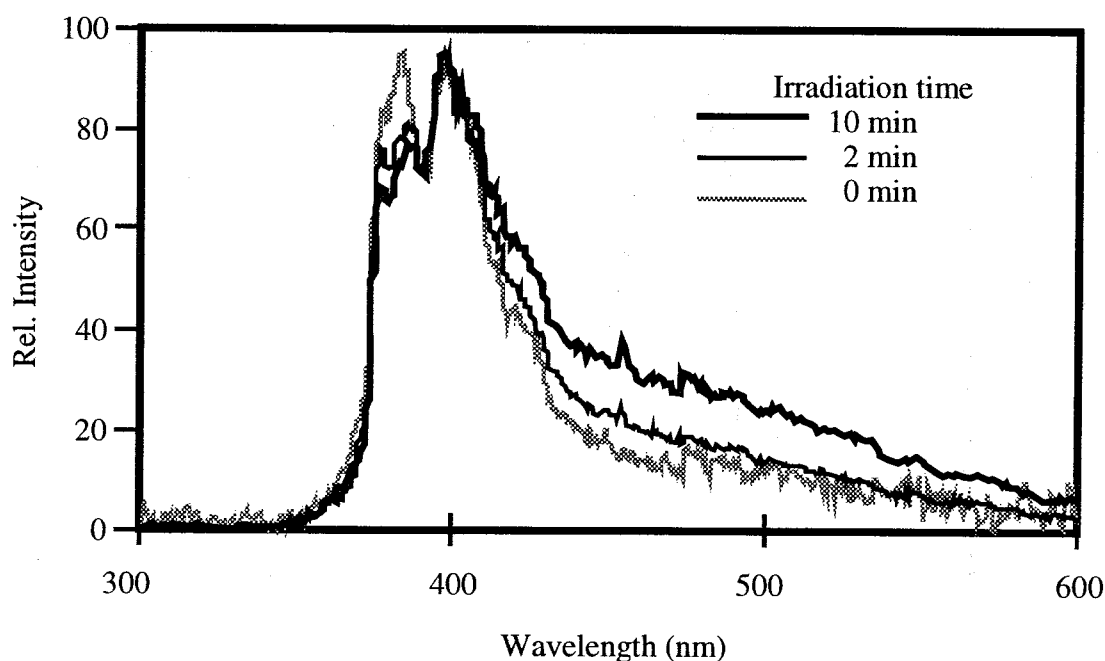


図 5-21 微粒子生成時のP(Py-co-PNIPAM)水溶液の蛍光スペクトル
(光圧と熱的相転移による微粒子生成)

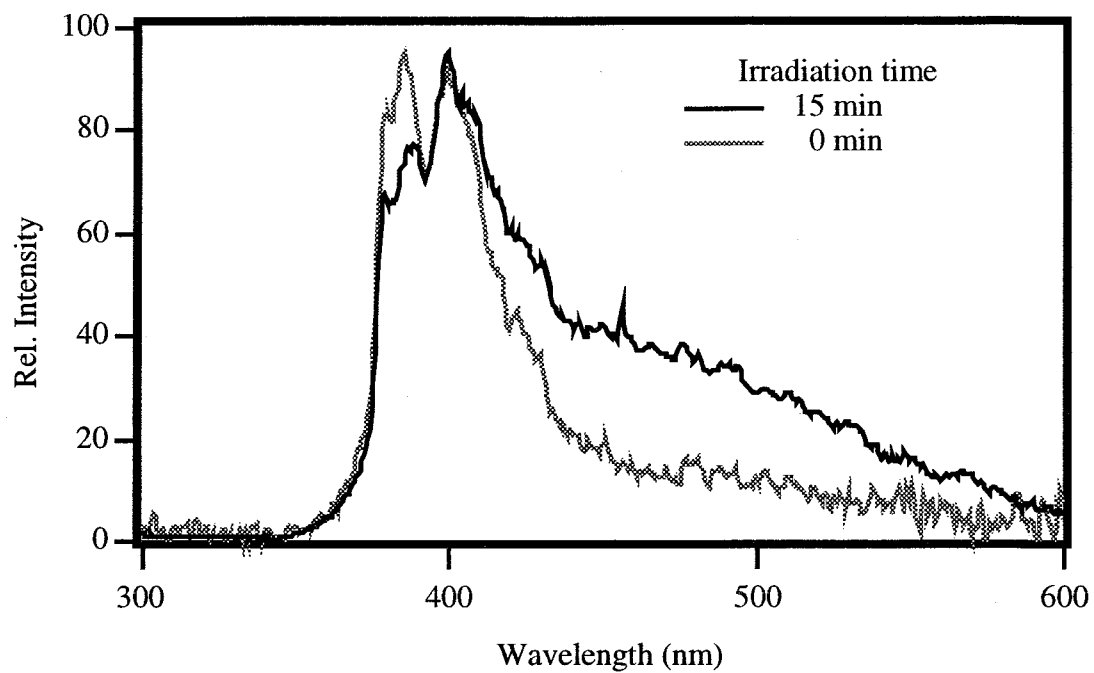


図 5-22 微粒子生成時のP(Py-co-PNIPAM)重水溶液の蛍光スペクトル
(光圧のみによる微粒子生成)

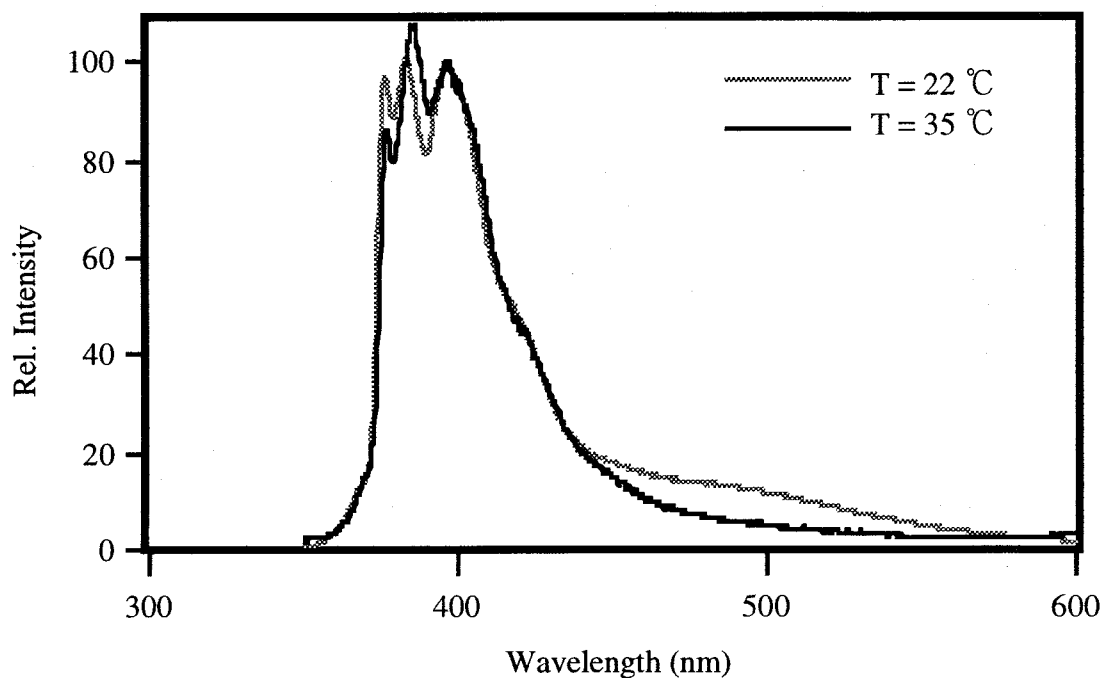


図 5-23 熱的相転移によるP(Py-co-PNIPAM)重水溶液の蛍光スペクトルの変化

5-6 まとめ

本章で明らかとなったことは以下の通りである。

- ・熱的相転移を伴う場合、熱的相転移と光圧が密接に関係することにより微粒子を形成していることが明らかとなった。
- ・蛍光測定から光圧で生成した微粒子では π 電子クロモフォアが密な配置をしていることが示された。

以上をまとめると、光圧を高分子溶液中に働かせることにより他の方法で作成したものとは異なる集合構造をもつ高分子微粒子を生成できることが証明された。

< 文献 >

- 1) M. Heskins, J. E. Guillet: J. Macromol. Sci. Chem. A2 (1968) 1441.
- 2) M. Meewes, J. Ricka, M. de Silva, R. Nyffenegger, Th. Binkert: Macromolecules 24 (1991) 5811.
- 3) J. Ricka, M. Meewes, R. Nyffenegger, Th. Binkert: Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 657.
- 4) F. M. Winnik, H. Ringsdorf, J. Venzmer: Langmuir 7 (1991) 905.
- 5) F. M. Winnik, H. Ringsdorf, J. Venzmer: Langmuir 7 (1991) 912.
- 6) W. Ringsdorf, J. Venzmer, F. M. Winnik: Macromolecules 24 (1991) 1678.
- 7) H. G. Schild, D. A. Tirrell, Langmuir 7 (1991) 665.
- 8) S. Fujishige, K. Kubota, I. Ando: J. Phys. Chem. 93 (1989) 3311.
- 9) K. Kubota, S. Fujishige, I. Ando: J. Phys. Chem. 94 (1990) 5154.
- 10) H. Inomata, Y. Yagi, K. Otake, M. Konno: Macromolecules 22 (1989) 3494.
- 11) D.W. Urry: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 819.
- 12) D.W. Urry: Int. J. Quantum Chem.: Quantum Biol. Symp. 21 (1994) 3.
- 13) D.W. Urry: Scientific American (1995) 44.
- 14) H.G. Schild, D.A. Tirrell: J. Phys. Chem. 94 (1990) 4352.
- 15) M. Ishikawa, H. Misawa, N. Kitamura, H. Masuhara: Chem. Lett. (1993) 481. H. Misawa, N. Kitamura, R. Fujisawa, H. Masuhara: Bull. Chem. Soc. Jpn. 69 (1996) 59.
- 16) N. Kitamura, M. Ishikawa, H. Misawa, R. Fujisawa: in *Microchemistry : Spectroscopy and Chemistry in Small Domains*, ed. H. Masuhara, F. C. De Schryver, N. Kitamura, N. Tamai (Elsevier, Amsterdam, 1994) pp79-91.
- 17) H. Faes, F. C. De Schryver, A. Sein, K. Bijma, J. Kevelam, J. B. F. N. Engberts, Macromolecules 29 (1994) 3875.
- 18) 柄本智子、奈良女子大学理学研究科 修士論文 (1995) .
- 19) K. Kubota, S. Fujishige, I. Ando: Polymer J. 22 (1990) 15.
- 20) I. Yamamoto, K. Iwasaki, S. Hirotsu: J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 210.
- 21) M. Giglio, A. Vendramini: Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 555.
- 22) K. Thyagarajan, P. Lallemant: Opt. Lett. 26 (1978) 54.
- 23) B. Jean-Jean, E. Freysz, A. Ducasse, B. Poulingny: Europhys. Lett. 7 (1988) 219.
- 24) 松本直美、奈良女子大学理学研究科 修士論文 (1998) 準備中.
- 25) G. Karlstrom, A. Carlsson, B. Lindman, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5005.

- 26) C. J. Drummond, S. Albers, D. N. Furlong, *Colloids Surf.* 62 (1992) 75.
- 27) 屋島亜矢子、奈良女子大学理学研究科 修士論文 (1995) .
- 28) I. B. Berlman: *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* (Academic Press, New York, 1971).
- 29) F.M. Winnik: *Macromolecules* 23 (1990) 233.

第6章 液晶構造の制御

6-1 緒言

光圧により溶液中で膨潤ミセル、高分子溶液中でその新たな集合構造を形成できることは明らかとなったが、溶液中ではその集合構造を固定することはできなかった。本章ではフィルム中でかつ材料への展開の試みとして液晶分子について検討した。液晶分子はその分子の形から配向状態が μm オーダーで変化するシュリーレン組織を形成する。液晶分子は屈折率異方性を持つのでその配向状態により直線偏光に対する屈折率に差ができ、その界面に光圧が働くと予想される。液晶薄膜中に見られる回位線や特異点のマニピュレーションの実験について考察する。

6-2 液晶の動的配向制御

これまでに液晶の動的配向制御は現在広く実用化され、また新しい手法が開発されつつある[1-4]。その代表的な例を図6-1に示す。液晶の配向を制御するために利用されているものとしては(a)静電場、磁場効果、(b)光の吸収により生じる光熱変換や(c)光化学反応による界面層の分子のコンホメーションの変化等がある[5-7]。本研究ではレーザー捕捉法で用いてきた連続発振YAGレーザーが MW/cm^2 オーダーに集光されていることから、光電場の勾配により生じる光圧によって、液晶中にみられる不均一な集合構造、すなわち回位線やシュリーレン構造などを変化、マニピュレートすることができるのではないかと考え検討した。集光レーザービームを用いる場合の特徴としては、 μm オーダーの空間へ局所的に照射することができ、ビームを走査することにより三次元的に任意の位置を変化させられることがあげられる。

光圧を仮に液晶のドメインが微粒子とみなすことができるとして液晶分子の屈折率異方性から計算したのが図6-2である。レーザーパワーを350mW、スポットサイズを $1\mu\text{m}$ 、屈折率をそれぞれ1.7、1.5としてある。また、光圧の計算はレイリー散乱の式を使って求めている。図6-2より27nm以上の大きさのものについて熱運動のポテンシャル kT と同程度となる。液晶における回位線、特異点といった集合構造は μm オーダーであり十分に大きいので、光圧がこれらの集合構造に変化を与える可能性は十分にあると考えられる。また、液晶の配向状態は薄膜にした場合に、そのセルの表面の配向状態を変化させるだけで全体の

配向が変化するほど微妙なバランスの上に成り立っており、光圧による構造の制御に向いている。

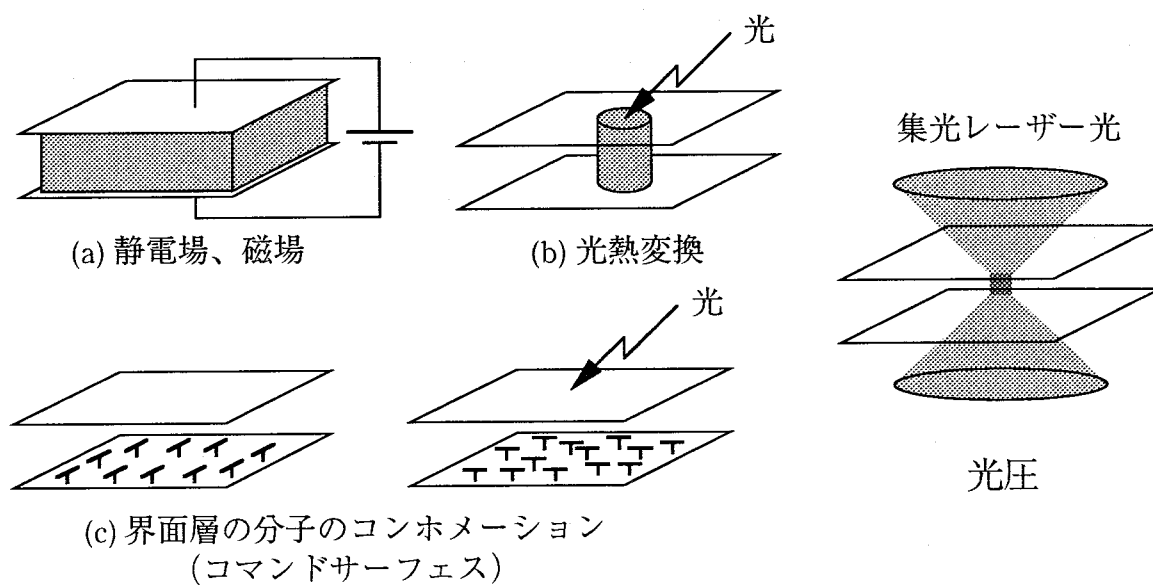


図 6-1 液晶の動的配向制御法

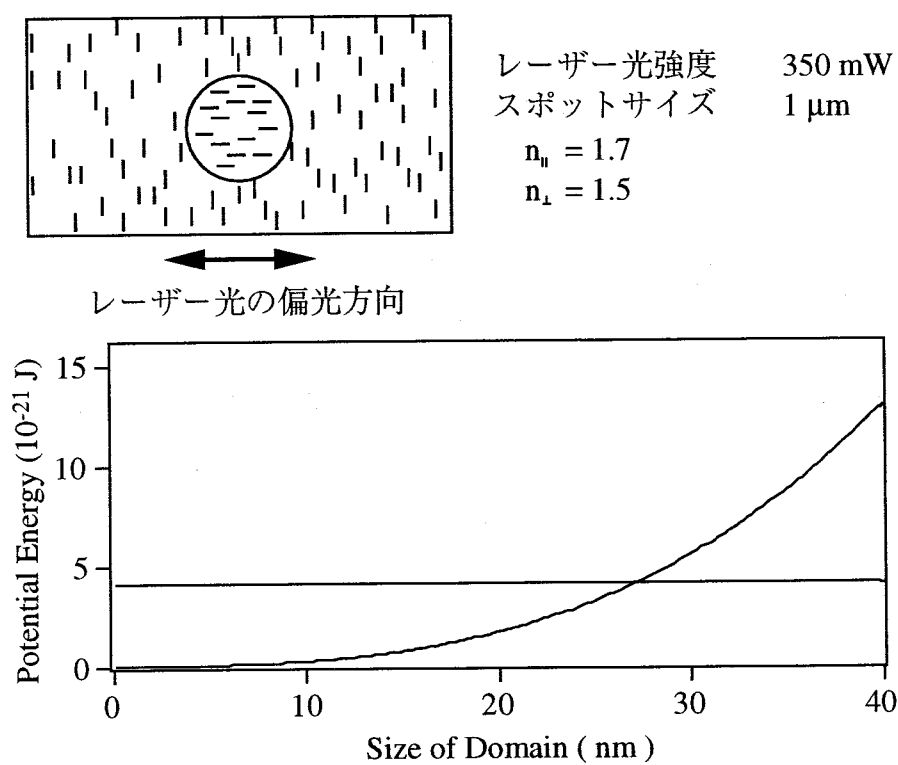


図 6-2 液晶ドメインに働く光圧

6-3 液晶構造のマニピュレーション

試料として用いた液晶薄膜を作成するためには、主にもっとも一般的なシアノビフェニル系の液晶（BDH 製 K-15、K-24、M-15、Aldrich 製 MBBA）を用いた（図 6-3）。現象的にはどの液晶についてもほぼ同様の結果が得られたので、以降実験結果は K-15 のものを示す。K-15 は等方相において 1 cm セルを用いて測定した場合にレーザー光の波長における吸光度が 0.01 以下であり、レーザー光の吸収による温度上昇は無視することができる。顕微鏡用の試料はカバーガラスと無処理もしくはレンズペーパーによりラビングを施したスライドガラスの間に 10 μ m 程度の液晶薄膜をはさんだものを用いた（図 6-4）。本章で用いたシステムを図 6-5 に示す。レーザーのパワーは 350mW を 1 μ m のスポットに集光していると計算して 45MW/cm² の強度となっている。偏光面は $\lambda/2$ 板を用いて回転させた。また、試料の観察には二枚の偏光板の間に試料を配置し、その透過光をカラー CCD で観測する簡易型の偏光顕微鏡を用いた。

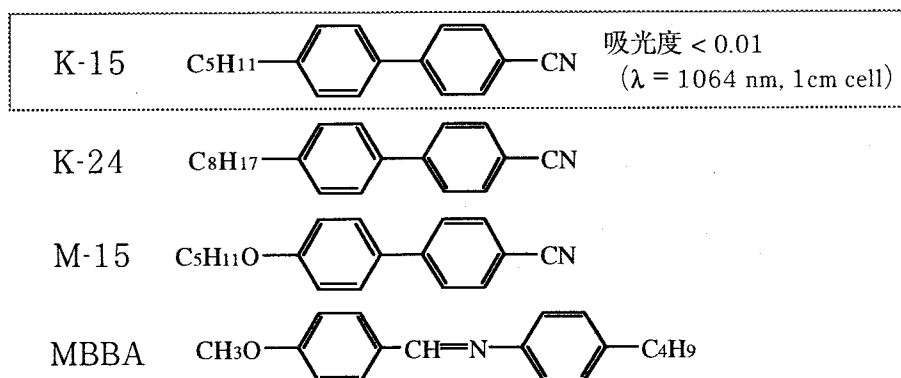


図 6-3 液晶分子の構造式

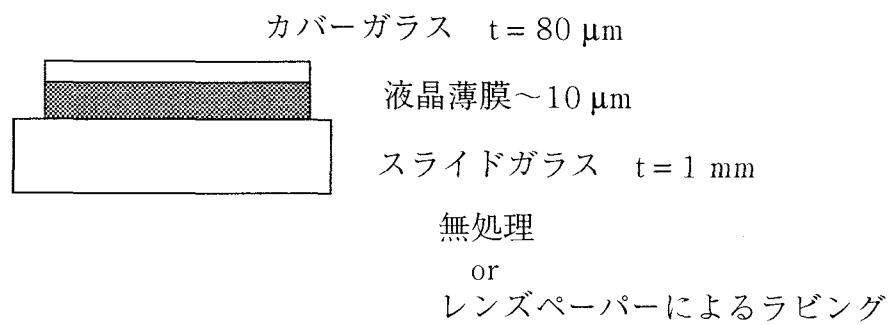


図 6-4 液晶セル

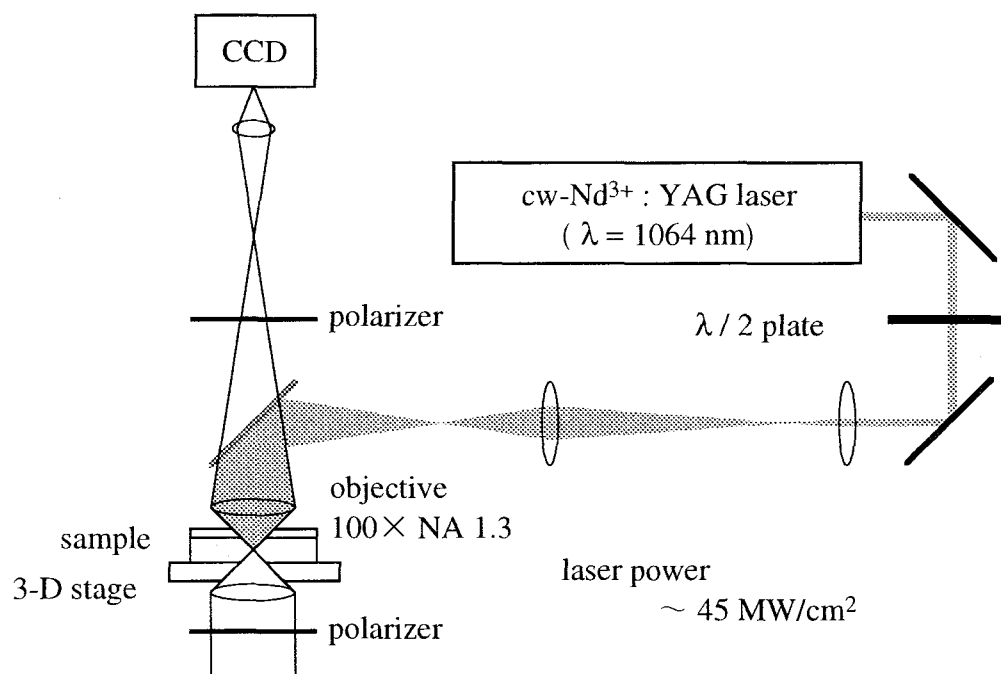


図 6-5 実験装置

6-3-1 回位線のマニピュレーション

液晶薄膜中に見られる回位線にレーザービームを集光し、レーザーの偏光方向を変化させた。偏光面を回転させるとそれにつれて境界線付近のパターンが変化し、境界線自体の形も S 字型などに変化した (図 6-6)。そこで、回位線にレーザービームを集光しながら、試料セルをのせたステージを走査してみた結果が図 6-7 である。レーザーは矢印の位置に集光している。試料ステージを矢印の方向に走査するとともに弦を引くように回位線が変形し、ある位置を越えるところちょうどゴムのようには元の位置へ戻っていく様子が観測された。また、集光レーザービームの偏光方向により回位線に働く力が変化した。ステージを走査して回位線を変形させたときに回位線がレーザーの集光位置からはずれて戻っていくときの回位線の移動量を調べたのが図 6-8 である。その結果、上方向へ走査した場合と下方向へ走査した場合でその移動量の大小が逆になることがわかった。これは回位線付近における液晶分子の不均一な配向により、回位線の上下で特定の方向の直線偏光に対する屈折率が異なるためであると考えられる。

図 6-9 は液晶中に見られるループ状の回位線が集光レーザービームの走査により解消される様子である。レーザー光は矢印の位置に集光している。ステージを矢印の方向に走査すると、ループが変化していき、最終的には消滅した。これは集光レーザービームによりループを形成しているバランスが崩れ、安定して存在できなくなったためであると考えられる。

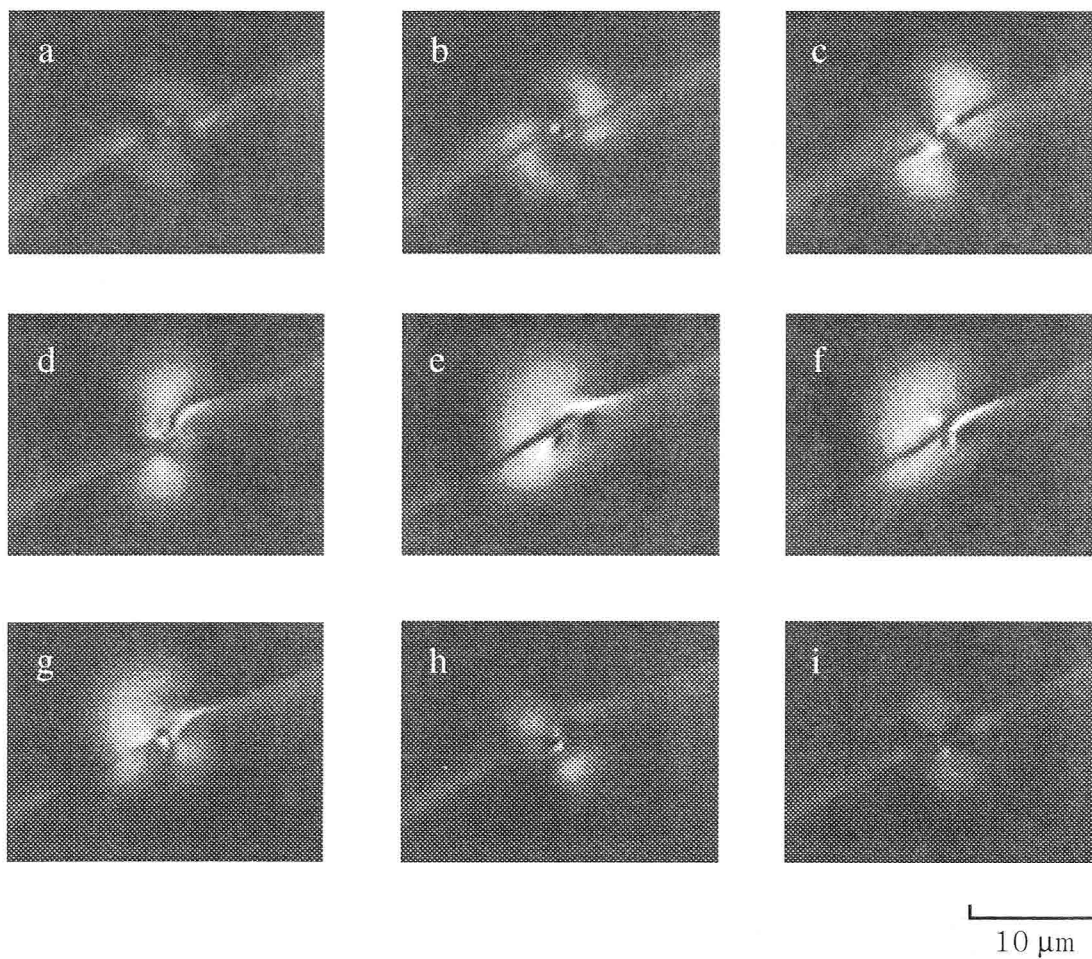


図 6-6 回位線にレーザービームを集光し、偏光を回転させたときの変化
(a) → (b) → (c) → (d) → (e) → (f) → (g) → (h) → (i)

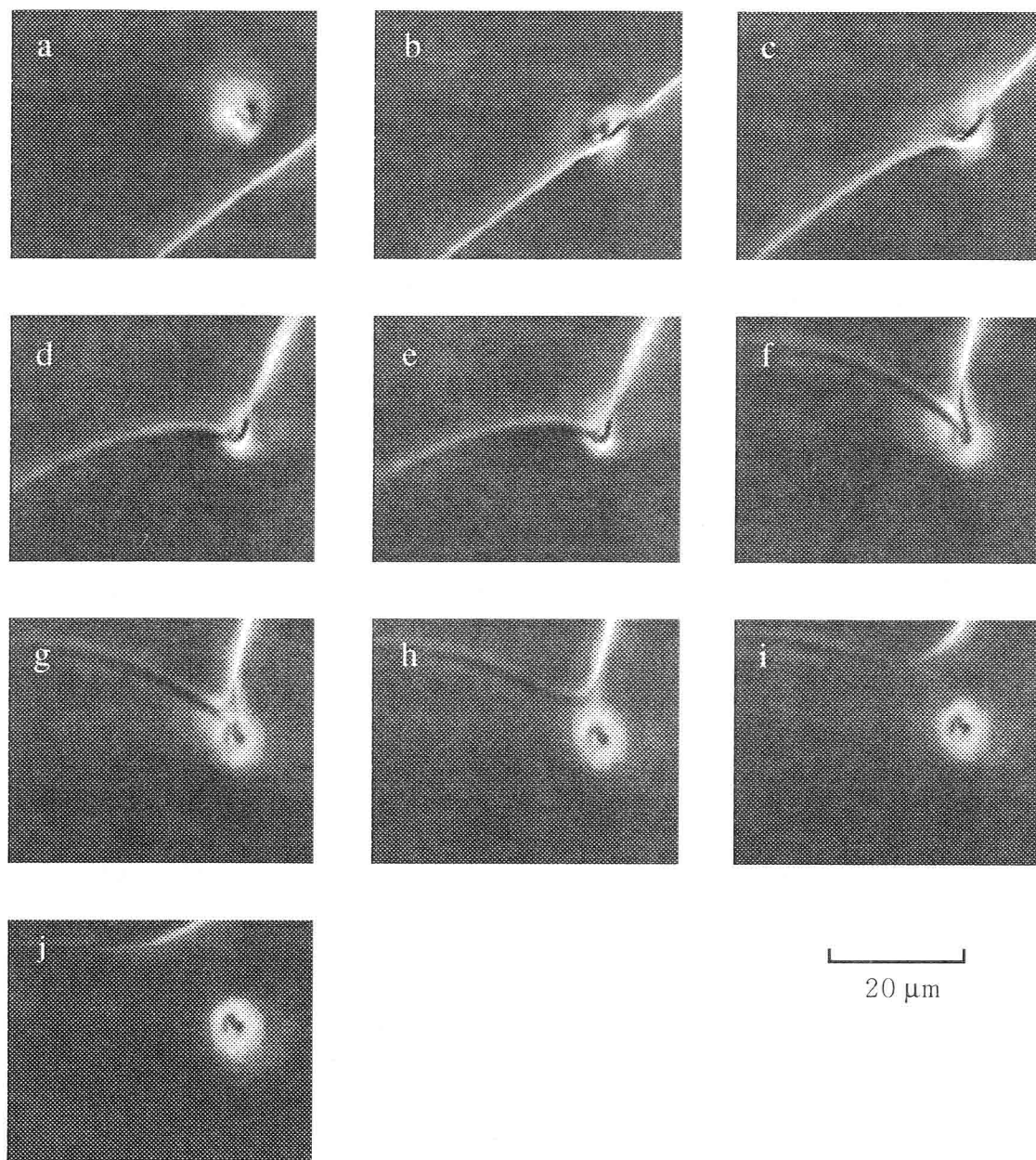


図 6-7 回位線のマニピュレーション

(a) → (b) → (c) → (d) → (e) → (f) → (g) → (h) → (i) → (j)

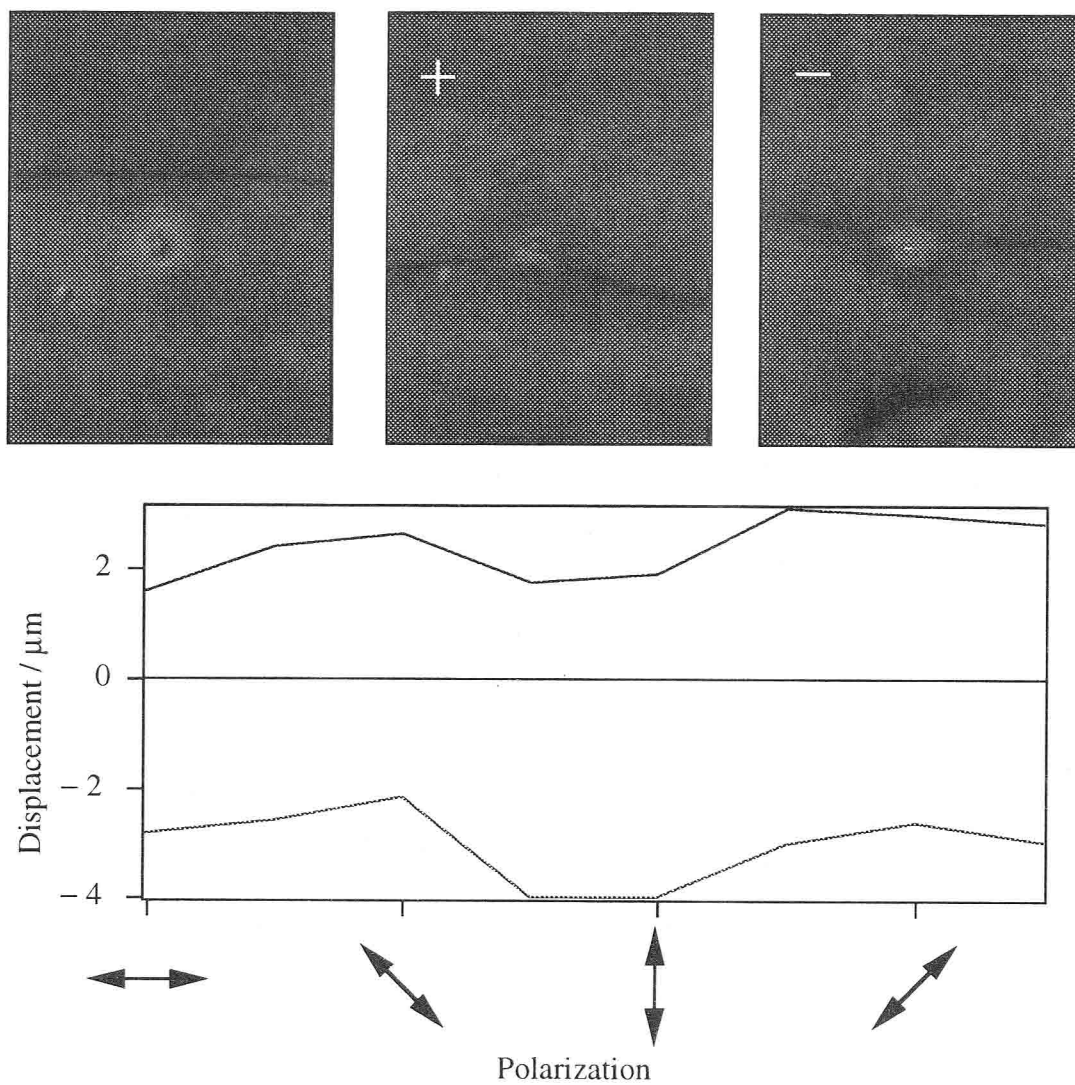


図 6-8 回位線の移動量の偏光依存性

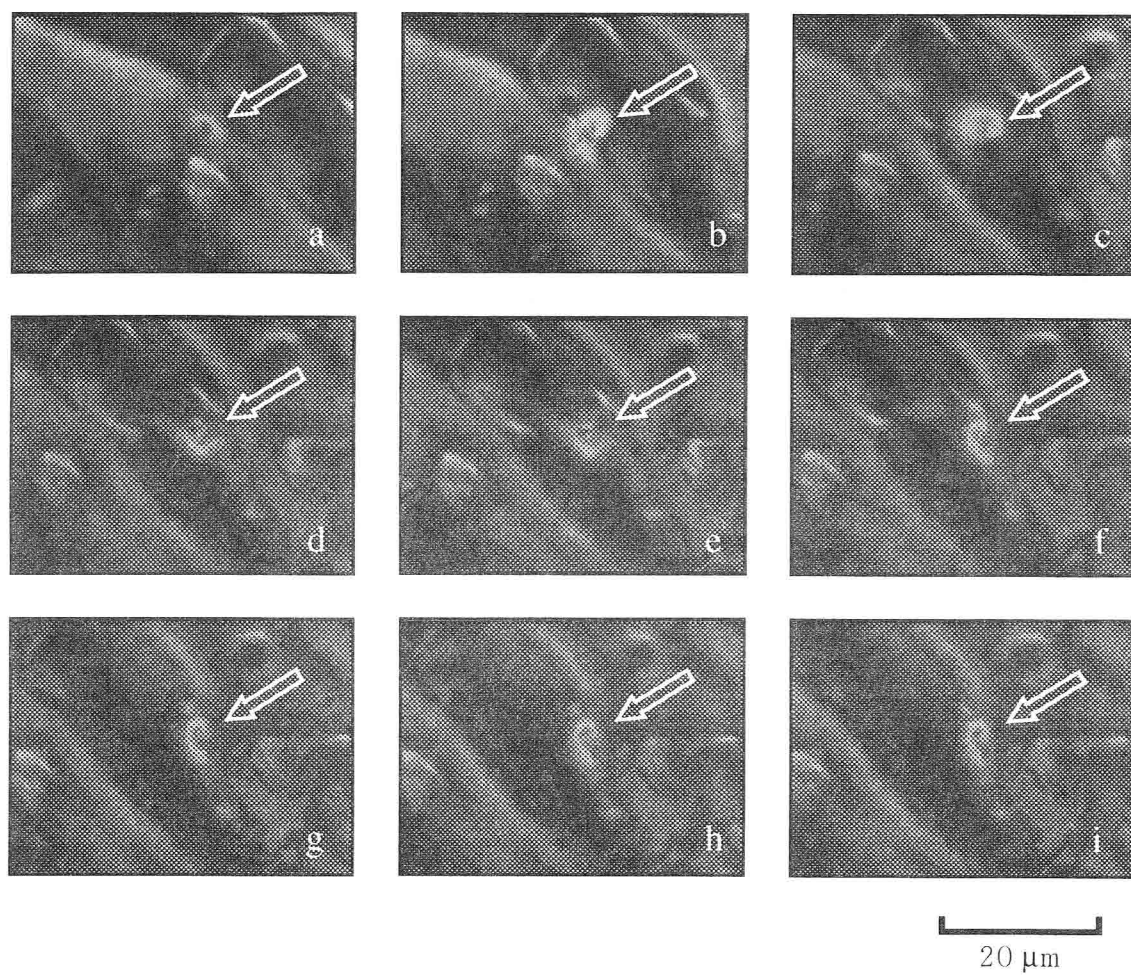


図 6-9 ループ状の回位線の解消
(a) → (b) → (c) → (d) → (e) → (f) → (g) → (h) → (i)

6-3-2 特異点のマニピュレーション

液晶は偏光顕微鏡で観察したときにシュリーレン組織 (Schlieren texture) と呼ばれる美しい模様が観測されることが知られている [1, 3]。これは液晶中の欠陥付近で液晶分子の配向が μm オーダーで空間的に変化しているために、透過光の偏光状態もそれに伴い変調しているためである。このシュリーレン組織にはしばしば 1 点から 2 本または 4 本の黒い帯が観測される。図 6-10 に液晶分子の配向方向を表す配向ベクトルの模式図を示す。 x 軸から θ 傾いたところでの配向ベクトルが x 軸となす角を ϕ とすると

$$\phi = s\theta + \phi_0,$$

$$\left(s = \pm \frac{1}{2}, \pm 1, \dots : \phi_0 = \text{const.} \right) \quad 6-1$$

という関係が成り立つ。 $s = \pm 1$ の場合の特異点が近くに配置された場合の模式図を図 6-11 に示す。一点から出ている黒い帯の数は $|s|$ の 4 倍になっている。

液晶のネマチック相にはシュリーレン構造の特異点にレーザー光を集光すると特異点はその集光位置に引き寄せられた。この状態でレーザー光の偏光面を回転させると周囲のブラシ状のパターンが回転した。回転角をレーザーの偏光方向に対して調べたのが図 6-12 である。図の横軸に示してあるのがレーザーの偏光方向である。レーザーの偏光の回転に伴いパターンも回転していることがわかる。集光位置に引きつけられた特異点は、ステージ走査によりマニピュレーションすることができた (図 6-13)。また、特異点の中にはそれと対になったもう一つの特異点を持つものがある。その場合、二つの特異点を近づけていくと二つの特異点が融合し、消滅する様子が観測された。これは二つの特異点 ($s = \pm 1$) における欠陥が対となってキャンセルされたためであると考えられる。

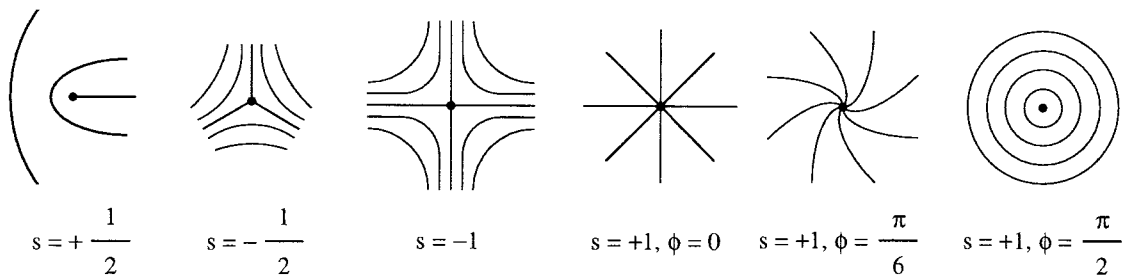


図 6-10 液晶分子の配向ベクトルの模式図

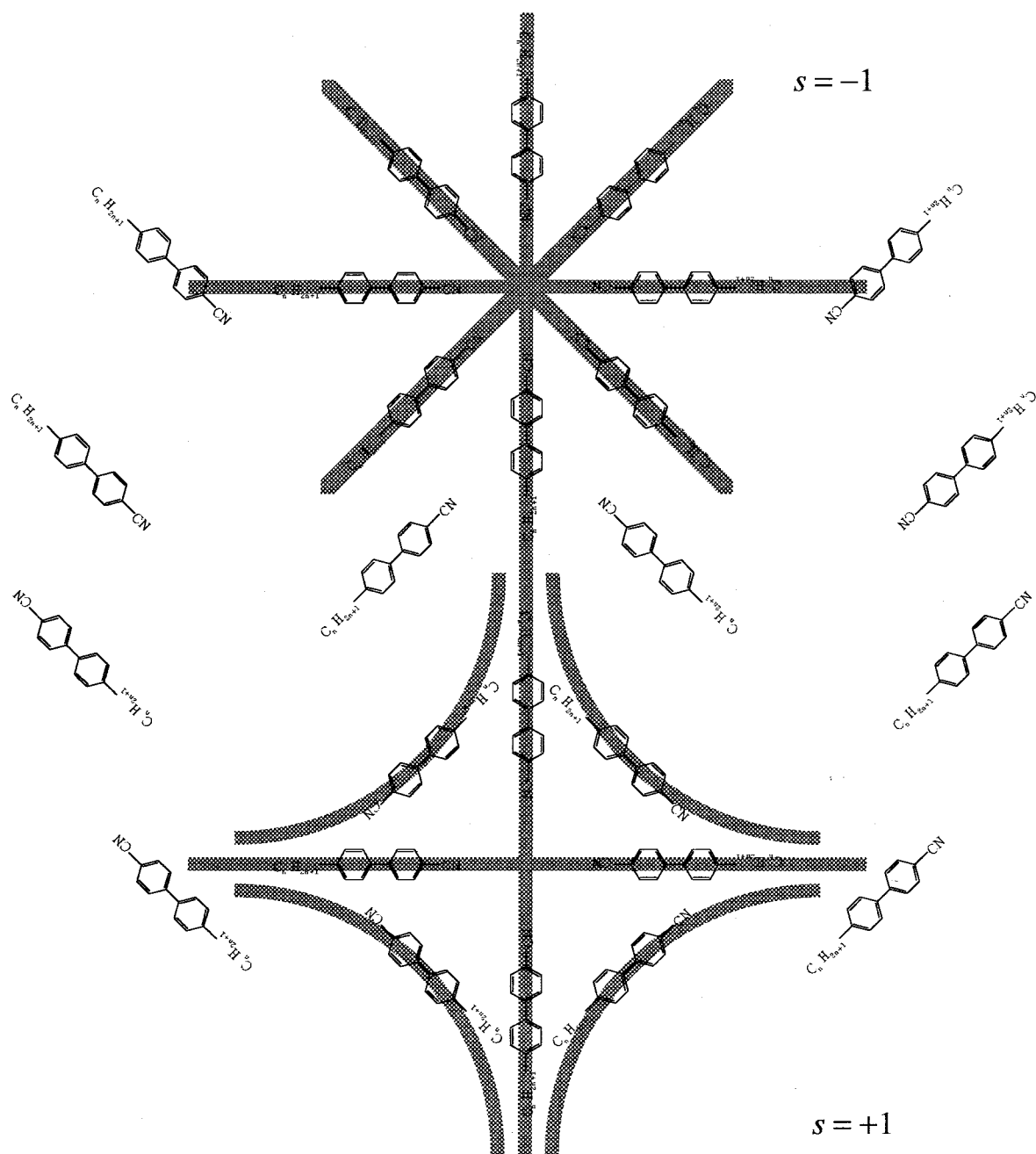


図 6-11 $s=\pm 1$ のときの特異点付近での液晶分子の配向

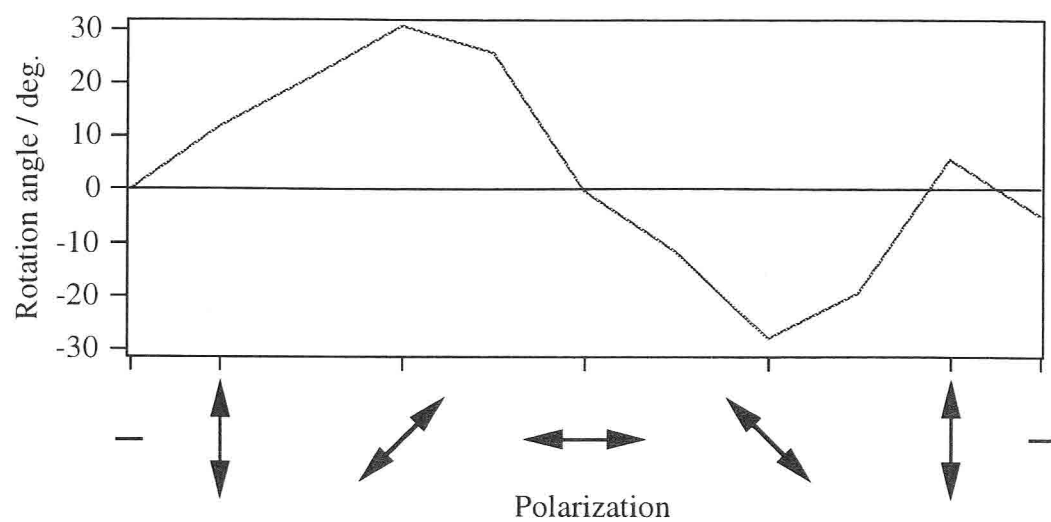


図 6-12 シュリーレン構造の特異点の回転

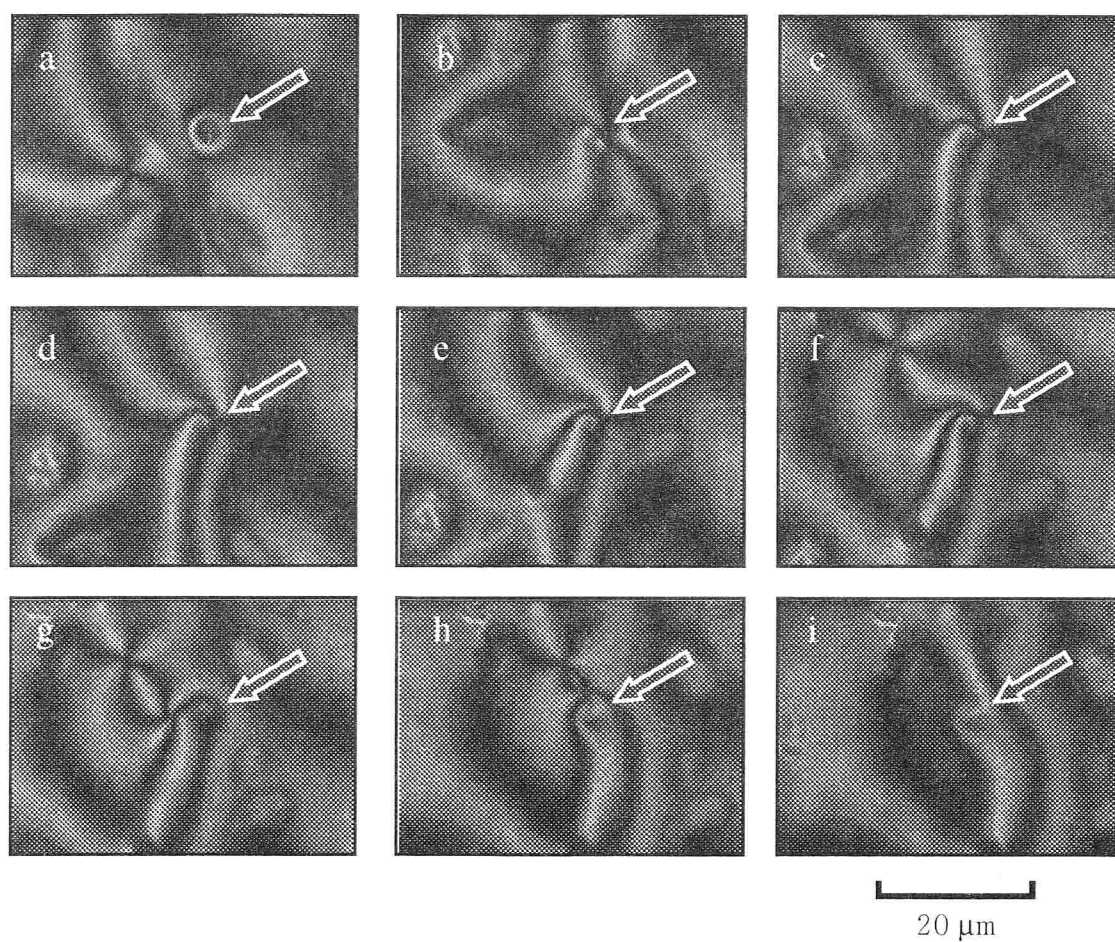


図 6-13 シュリーレン構造の特異点のマニピュレーション
(a) $\rightarrow$ (b) $\rightarrow$ (c) $\rightarrow$ (d) $\rightarrow$ (e) $\rightarrow$ (f) $\rightarrow$ (g) $\rightarrow$ (h) $\rightarrow$ (i)

6-4 まとめ

液晶薄膜に近赤外レーザー光を集光することにより回位線・特異点のレーザーマニピュレーションを行うことができた。捕捉力はレーザーの偏光方向に依存した。これは液晶の配向状態とレーザーの偏光方向の相対的な関係により捕捉力が決まることを示している。

集光レーザービームによる液晶の集合構造変化の原因としては、次のようなことが考えられる。液晶分子の長軸と短軸方向の屈折率異方性から、周囲の分子と違う向きの分子が存在する場合、その分子に光強度の勾配により光圧が働くと考えられる。また、 MW/cm^2 オーダーにまでレーザー光を集光しているので、屈折率異方性を持つ液晶分子などでは光電場方向に分子の軸が向こうとする光電場配向の効果も考えられる。実際、ピコ秒～ナノ秒のレーザーパルスを液晶セルに照射することにより、液晶分子の配向方向を制御する方法が報告されている[8]。

液晶の境界線が変化する現象については光電場配向と光圧の観点から次のように考えることができる。

(1) 光の電場により液晶分子の配向が変化

- ・ 界面にある液晶分子の配向が順次変化
→ 境界線が変化する

(2) 光圧により液晶分子の重心が動く

- ・ 電場勾配による光圧が働き、液晶分子が移動する
- ・ 屈折率の高い微粒子のような状態を形成し、それが移動する
- ・ 界面における屈折率の差から力が働く場合
→ 境界線が変化する

光電場の効果を検討するために偏光板は透過像が灰色に見える状態に調整して、試料として図 6-14 の矢印の方向にラビングした液晶薄膜を用い、レーザー光を集光して偏光方向を図中の矢印の用に变化させるとレーザービームの集光位置におけるコントラストが変化した。また、図 6-14(b)、(d)の様に周囲と比べて明るくなるときと暗くなるときがあるということは液晶が熱的に加熱されて等方相になっているのではなく、配向がレーザー光の偏光方向とともに変化していることを示している。

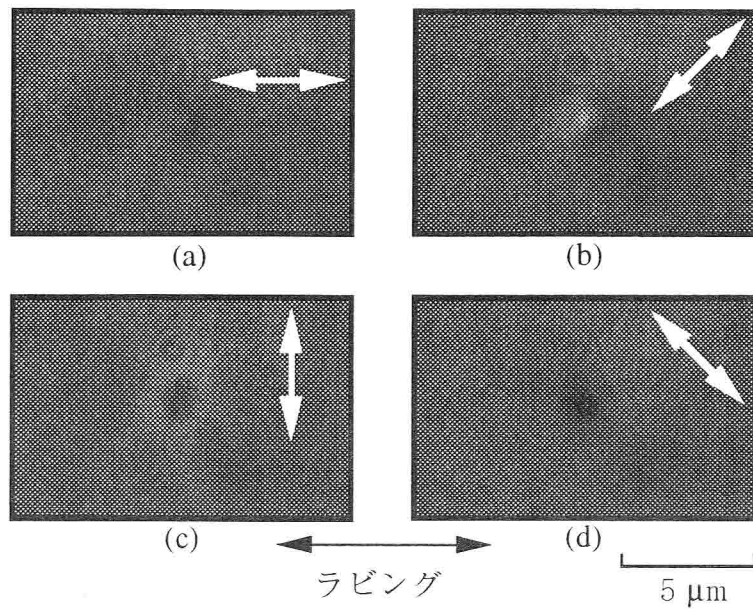


図 6-14 液晶分子の電場配向
 図中の白矢印はレーザーの偏光方向

液晶のマニピュレーションでは液晶分子の配向が光電場によって変化するために光圧の大きさを定量的に調べることは困難であるが、高分子性の液晶等を用いると、拡散の速度が遅くなるので高分子に蛍光色素等でラベルすることによりその蛍光をモニターすれば液晶分子の重心移動が検出できる可能性がある。

<文献>

- 1) 岡野光治、小林俊介：液晶・基礎編（培風館、東京、1985）
- 2) 岡野光治、小林俊介：液晶・応用編（培風館、東京、1985）
- 3) 若柳茂夫：液晶（共立出版、東京、1984）
- 4) P. G. De Gennes: *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford, 1974).
- 5) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki: *Langmuir* 4 (1988) 1214.
- 6) W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S. T. Sun, B. J. Swetlin: *Nature* 351 (1991) 49.
- 7) W. M. Gibbons, T. Kosa, P. Palffy-Muhoray, P. J. Shannon, S. T. Sun: *Nature* 377 (1995) 43.
- 8) I.-C. Khoo, S.-T. Wu: *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals* (World Scientific, Singapore, 1993) p.269.

第7章 総括

光圧による微粒子、原子の運動制御は従来用いられてきた光のエネルギーではなく、光の運動量の変化を用いる手法である。本研究では光圧を用いた集合構造の形成を目的として研究を行った。これまでの光圧を用いた研究では物質を捕捉する技術としてのみ用いられてきたが、本研究ではただ単に捕捉するだけではなく光圧で他の方法では実現できない分子集合構造の形成を行った。著者の知る限りこのような研究は世界的にも他に例がない。本研究により明らかとなったことを以下にまとめる。

第3章では膨潤ミセルの集合構造形成について検討した。

- 1) 膨潤ミセル水溶液に光圧を働かせると、膨潤ミセルが凝集することが後方散乱像、光学顕微鏡像から明らかとなった。
- 2) 形成された集合体のサイズは、捕捉用のレーザー光のスポットサイズ程度の光圧が有効に働く $1\mu\text{m}$ 程度の大きさであった。
- 3) 励起エネルギー供与体（ピレン）と受容体（ペリレン）をそれぞれ含有させた二種類の膨潤ミセルを混合した水溶液を用いて実験を行い、その蛍光挙動の解析から膨潤ミセルが凝集、融合し、液滴が生じていることが明らかとなった。

第4章では高分子の集合構造形成について検討した。

- 4) ポリ (*N*-ビニルカルバゾール) の有機溶液中、及び電解質高分子の水溶液中で微粒子を生成させることに成功した。
- 5) 溶質と溶媒の屈折率比の大きい高分子の溶液においては、一般的に光圧により高分子微粒子を形成することが可能であることを証明した。
- 6) 光圧による水溶液中高分子微粒子形成では、光圧の大きさだけではなく、高分子の持つ水素結合能が微粒子形成に大きく影響することが明らかとなった。
- 7) 蛍光スペクトル、蛍光寿命の解析から、光圧で生成した微粒子内部では、分極率の大きい π 電子クロモフォアがより優先的に濃縮した配置をとることが示された。

第5章では熱的相転移を示す高分子の集合構造形成について検討した。

- 8) 従来熱的な相転移でのみ微粒子の生成が可能と考えられてきたポリ

(*N*-イソプロピルアクリルアミド)でも光圧により微粒子が生成可能であることが明らかとなった。

9) 捕捉用レーザー光を集光する光学系のわずかな違いにより、形成される微粒子の安定性、サイズが大きく異なることを実験的に示した。

10) 室温と下限臨界溶液温度の差が大きくなると、表面のなめらかな微粒子が形成されることが明らかとなった。

11) 疎水的なセグメントを導入したポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)の微粒子形成は、界面活性剤の濃度に依存したイオン性界面活性剤の静電反発に打ち勝って、光圧により微粒子の形成が可能であった。

12) 4-(9-フェナントリル)-*N,N*-ジメチルアニリンあるいはピレンをペンダントさせたポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)を用いた蛍光測定から、微粒子内部が疎水的な環境となっていることが明らかとなった。

13) ピレンのエキシマー形成から、光圧で生成された微粒子と熱的相転移により生じた微粒子とは高分子の会合構造が異なる新たな集合構造をとっていることが示された。

第6章では液晶の集合構造の制御について述べた。

14) 顕微鏡下で液晶薄膜に近赤外レーザー光を集光しそのスポットを操作すると、ドメインの境界において界面張力を上回る力が作用し、弦を引くように境界線を変形させることができた。

15) 特異点を集光スポットに引き寄せ、ビーム走査に伴って移動させ、対となった特異点まで動かすことにより、2つの特異点を融合し消滅させることに成功した。

16) この現象における光圧による重心移動の効果と光電場による配向の効果を検討した。

最後に、光圧を用いた分子集合構造の形成に関する研究の将来展望について述べる。

光圧による分子集合構造形成の最大の問題点は、形成された集合構造が光圧の消失と共に失われることである。このような観点に立つと、光圧と共に形成された集合構造を保存するために重合反応を適用することが効果的である。

膨潤ミセルの系について、モノマーと重合開始剤を別々の膨潤ミセル内に含

有させ、光圧による凝集、融合を行うことにより、任意の位置で重合反応を誘起し基板上に生成高分子を固定することができると考えられる。また、光学異性体を持つモノマーを用いた場合には、光圧を働かせるためのレーザー光の偏光特性を制御することにより、異なる光学特性（右回り、左回りの旋光特性等）を持つ物質を選択的に作り出せる可能性がある。

高分子溶液の系では、高分子溶液中に光重合性モノマー分子を加えておき、光圧をかけたまま紫外光により光重合し、光圧特有のミクロ構造を保った微粒子を基板上に固定したり溶液の外へ取り出すこともできると考えられる。

液晶薄膜中での液晶構造のマニピュレーションにおいて、本研究では光圧による重心移動の効果と光電場による配向の効果を区別することは出来なかった。高分子を低屈折率溶媒中に分散させたライオトロピック液晶では、シアノビフェニル系液晶と比較して拡散速度が遅いので、高分子内に蛍光色素、同位体等の標識をして、高分子の動的挙動を解析することにより実験的に区別できる可能性がある。このことにより機能性有機薄膜作製における光圧効果の有効性を示したい。

光圧による膨潤ミセル、高分子、液晶等の集合構造形成法はこれまでにない全く新しい手法である。光圧を強く働かせるための高分極率セグメント、光圧による特異なミクロ構造を保存するための反応性セグメントを分子内に適切に配置することにより、他の手法では実現できない配向構造を持った新たな物質創製が可能であると考えられる。今後、ソフトマテリアルを対象とする物理学、化学、生物学の多岐にわたる分野において新たな研究領域として今後の展開が期待される。

業績リスト

本論文に関する原著論文

1. J. Hotta, K. Sasaki, and H. Masuhara:
“A Single Droplet Formation from Swelled Micelles by Radiation Pressure of a Focused Infrared Laser Beam.”
J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 11968-11969.
2. J. Hofkens, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, H. Faes, F. C. De Schryver:
“Laser Induced Phase Transition in Aqueous Solutions of Hydrophobically Modified Poly(*N*-Isopropylacrylamide).”
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 283 (1996) 165-172.
3. J. Hofkens, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, and K. Iwai:
“Molecular Assembling by the Radiation Pressure of a Focused Infrared Laser Beam: Poly(*N*-isopropylacrylamide) in Aqueous Solution.”
Langmuir 13 (1997) 414-419.
4. J. Hofkens, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, T. Taniguchi and T. Miyashita:
“Molecular Association by the Radiation Pressure of a Focused Laser Beam: Fluorescence Characterisation of Pyrene Labeled PNIPAM.”
J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 2741-2742.
5. P. Borowicz, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara:
“Laser-Controlled Association of Poly(*N*-vinylcarbazole) in Organic Solvents: Radiation Pressure Effect of a Focused Near-Infrared Laser Beam.”
J. Phys. Chem. B, 1997, 101, 5900-5904.
6. J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara,
“Manipulation of Liquid Crystal Textures with a Focused Near Infrared Laser Beam.”
Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2085-2087.
7. P. Borowicz, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara:
“Chemical and Optical Mechanism of Microparticle Formation of Poly(*N*-vinylcarbazole) in *N,N*-Dimethyl formamide by Photon Pressure of a Focused Near Infrared Laser Beam”
J. Phys. Chem. B, submitted.
8. J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara, Y. Morishima:
“Optical Control of Unimer Micelles by Radiation Pressure ”
in preparation.
9. T. A. Smith, J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara and Y. Itoh:
“Photon Pressure-Induced Association of Amphiphilic Copolymers With Pendant Carbazolylalkyl Groups”
in preparation.

その他の原著論文

1. M. Rucker, P. Vanoppen, F. C. De Schryver, J. J. Ter Horst, J. Hotta, and H. Masuhara:
“Fluorescence Mapping and Photobleaching of Dye-Labeled Latex Particles Dispersed in Poly(vinyl alcohol) Matrices with a Near-Field Optical Microscope.”
Macromolecules 28 (1995) 7530-7535.
2. H.-B. Kim, M. Hayashi, K. Nakatani, N. Kitamura, K. Sasaki, J. Hotta, and H. Masuhara:
“Surface Adsorption of Rhodamine B on Ion-Exchange Resin Studied by Laser Trapping-Spectroscopy and Confocal Fluorescence Microscopy.”
Anal. Chem. 68 (1996) 409-414.
3. K. Sasaki, J. Hotta, H. Masuhara:
“Fast and Accurate Analysis of Molecular Relaxation Processes on High-Intensity Excitation: Non-Linear Analysis with a Convolved Autoregressive Model”
J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 107 (1997) 21-25.
4. M. Rucker, F. C. De Schryver, P. Vanoppen, K. Jeuris, S. De Feyter, J. Hotta, H. Masuhara:
“Near-field Scanning Optical Microscopy and Polymers”
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 131 (1997) 30-37.

総説・解説等

1. “レーザー光で分子を集めるー放射圧による集合構造制御”
笹木敬司、堀田純一、増原宏、化学と工業 49 (1996) 1045-1047.
2. “光圧による単一微粒子のマニピュレーションと創製”
堀田純一、笹木敬司、増原宏、レーザー研究 25 (1997) 760-764.

国際会議発表

1. J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara:
“Aggregation and Fusion of Swelled Micelles by Radiation Pressure.”
The 7th International Conference on Unconventional Photoactive Systems,
Stanford, USA (September, 1995).
2. J. Hotta, K. Sasaki, H. Masuhara:
“Optical Control of Disclinations in Liquid Crystal Films by a Focused Laser Beam.”
The 8th International Conference on Unconventional Photoactive Systems,
Nara, Japan (August, 1997).

謝辞

本研究は増原 宏 教授の御指導のもと大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻において行われたものであり、その間大変多くの方々のご協力がありました。ここに謹んで感謝いたします。

科学者としての人生をスタートして以来6年の永きにわたり、終始懇切な御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科教授 増原 宏 先生に心から感謝申し上げます。

本学大学院工学研究科教授 河田 聡 先生、本学超伝導エレクトロニクス研究センター教授 萩行正憲 先生には、論文作成にあたり御検討いただき、貴重な御教示を頂きました。ここに深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、顕微鏡下での実験技術を詳しく御教授頂き、終始有益な御助言、御指導を賜りました笹木敬司 先生（現、北海道大学電子科学研究所教授）に深く御礼申し上げます。

本学大学院工学研究科助教授 福村裕史 先生、同助手 朝日 剛 先生には、日々の研究室生活において大変貴重な多くの御助言、御教示を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

Johan Hofkens 博士（Department of Chemistry, Catholic University of Leuven）には、共同研究者としてだけでなく、様々な場面で常に良き理解者としてご協力頂きました。ここに深く感謝いたします。

Powel Borowicz 博士（Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science）には、ポリ（*N*-ビニルカルバゾール）の実験を共に行い、日常生活においても大変お世話になりました。心から御礼申し上げます。

Trevor A. Smith 博士（The University of Melbourne）には、カルバゾール含有水溶性高分子の実験を共に行い、帰国された後も高分子の分子量等を測定していただきました。ここに深く感謝いたします。

奈良女子大学理学研究科 松本直美 様には、アクリルアミド系高分子の実験を共に行い、本論文の作成時にも非常に多くのご協力を頂きました。ここに心から感謝いたします。

Frans C. De Schryver 教授、Herman Faes 博士（Department of Chemistry, Catholic University of Leuven）には、疎水基を有する PNIPAM をご提供頂き、特に Frans C. De Schryver 教授には、液晶の実験においても有益な御教示を頂きました。ここに心から御礼申し上げます。

奈良女子大学理学研究科助教授 岩井 薫 先生には、アクリルアミド系高分子をご提供いただき、また多くの有益なご助言を頂きました。ここに深く御礼

申し上げます。

東北大学反応化学研究所教授 宮下徳治 先生には、ピレンをペンダントしたポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) をご提供頂きました。心から御礼申し上げます。

本学大学院理学研究科教授 森島洋太郎 先生には、単一高分子ミセルを形成する水溶性高分子をご提供頂きました。ここに心から感謝の意を表します。

信州大学繊維学部助教授 伊藤恵啓 先生には、カルバゾール含有水溶性高分子をご提供頂きました。ここに深く感謝いたします。

良き先輩として様々なご助力を賜りました深沢憲正 様、藤原久志 様、坪井泰之 様、市川 結 様に心から感謝いたします。

日々の研究生活において様々な御助言、御鞭撻を賜りました古谷浩志 様、渡邊一也 様に深く感謝いたします。

本研究で用いた実験装置の管理にご協力いただいた藤原英樹 様をはじめ、吉川裕之 様、月間 満 様 (現、三菱電機)、和田謙一郎 様、井上真行 様 各氏、増原研究室 旧顕微鏡チームの皆様には実験、議論等において様々なご協力を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

事務的な手続き等、様々な面で大変お世話になりました研究室秘書 笹部昌子様、阿井千賀子 様をはじめ、研究室の皆様には、日々の研究生活において数多くのご協力を頂きました。ここに深く感謝いたします。

共に議論し、励ましあった長谷宗明 様をはじめ、本専攻の方々には研究や日常生活において、大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、日本学術振興会より特別研究員としてご支援を賜りました。ここに記して謝意を表します。

最後に、いつも暖かく見守ってくれた家族に心から感謝いたします。