

審査の結果の要旨

論文提出者：水野 大介

水溶液中のコロイド粒子や高分子電解質は電荷を帯び、その周囲を反対符号の低分子イオン(カウンターイオン)が取り巻いている。これらマクロイオンの電気泳動易動度は交流電場を印加した際には位相情報を含む複素量として定義される。本研究の目的はこの複素電気泳動易動度を広い周波数範囲で計測可能なシステムを開発することで、従来にない新しい電氣的緩和スペクトロスコピーを行うことにある。これにより水溶液中における荷電性界面の静的構造やカウンターイオン雲の揺らぎに伴って生じる多彩な動的電気現象のメカニズムを解明することが可能となる。また複雑流体中に分散したコロイド粒子の輸送特性は周囲の媒質の局所的な粘弾性特性をも反映している。従って複雑流体中に分散したプローブ粒子の複素易動度を計測することで、その逆数に比例する量として周囲の媒質のミクロスコピックスケールの粘弾性特性(マイクロレオロジー)を求めることができる。本論文は“複素電気泳動易動度測定法の開発とそのマイクロレオロジーへの応用”と題し、上記の認識に基づき行った研究成果をまとめたものである。

まず第1章では、水溶液中における荷電性粒子や高分子の電気泳動易動度を交流電場下において複素量として測定することの意義、および本研究の目的を説明している。

第2章では、動的光散乱法を応用することで開発された広帯域複素電気泳動易動度測定法に関して詳しく述べている。散乱光に参照光を混合して検出するヘテロダイン法による動的光散乱測定を行うと、信号強度は散乱体の変位の正弦関数となる。交流電場下におけるコロイド粒子の変位はブラウン運動と電気泳動の和であるが、本研究では測定信号を電場周波数の整数倍の中心周波数を持つバンドパスフィルターを通した後、アナログ2乗演算することによって、ブラウン運動やドリフトの影響を完全に除去することに成功した。その結果、電場応答成分のみがロックインを用いて高感度検出されることになり、0.1~100kHzの6桁にわたる複素電気泳動易動度の広帯域測定が初めて実現された。しかも高周波側の測定限界は、使用した測定器の性能により制限されているにすぎず、原理的には1MHzを超える測定も十分に可能であることが示された。

第3章では開発したシステムを用いて球状荷電コロイド粒子分散水溶液の測定を行った結果が述べられている。得られた易動度スペクトルには緩和挙動が観測されたが、これは外部電場の印加により荷電コロイド粒子の周囲を取りまくカウンターイオンの分布が偏る結果、低周波域でコロイド粒子の感じる実効的な電場強度が減少するために起きていると考えられた。従って、観測された緩和のメカニズムに依存しない量である易動度の高周波極限值が、原理的に正しいコロイド粒子の表面電位を与えることが明らかとなり、従来の直流電気泳動測定法に対する開発したシステムの優位性が確認された。また、易動度の高周波極限值から得られた表面電位は約300mVと極めて高い値を示した。従って、カウンターイオンはコロイド表面に水素結合と同程度の強い吸着力で吸引され、デバイ長よりもはるかに狭い領域に局在する。その結果、

粒子表面には薄いフィルム状の高導電層が形成されていると考えることで、観測された複素電気泳動易動度の緩和現象を定量的に整合性よく説明することができた。

第4章では、開発したシステムを用いて行ったその他の測定例に関してまとめている。直径 $10\mu\text{m}$ の巨大コロイド粒子の電気泳動易動度を測定し、高周波域で慣性の効果による易動度の減少を観測した。また、光が透過しない濃厚試料において、試料内で多重回散乱された光を検出することで複素電気泳動易動度を求めることが可能であることを示した。さらに、交流電場下において電場の1次信号の揺らぎの相関関数を計算することでコロイド粒子の拡散定数の測定にも成功した。

第5章では開発した複素電気泳動測定法を用いて、非イオン性界面活性剤2分子膜からなるラメラ構造をもつ複雑流体中に膜間隔よりも小さなプローブ粒子を分散させてその複素電気泳動易動度スペクトルの測定を行った結果が示されている。界面活性剤濃度を変化させて測定を行い、各濃度で膜構造に伴う立体障害による2つの緩和挙動を観測した。易動度から換算される摩擦係数および緩和時間から、高周波の緩和がラメラ相の膜間隔程度の空間スケールを持ったポテンシャルにより、また低周波の緩和はラメラ構造の配向の相関長程度のポテンシャルによって引き起こされていることが明らかになった。

2分子膜は絶縁体であるため、導電性を持つ水相とRC直列等価回路を形成する。このため複素易動度スペクトルを計測した周波数域においてプローブ粒子には膜と垂直方向には電場がかからないことを誘電緩和測定により明らかにした。従ってコロイド粒子の易動度の緩和はいずれも膜に平行方向の運動が抑制されるために起きることが明らかとなった。

これらの事実を踏まえ高周波緩和の緩和強度の界面活性剤濃度依存性を解析した結果から以下のような高周波緩和の機構を提案した。膜の間に分散したコロイド粒子はブラウン運動により2分子膜と衝突を繰り返すため、ラメラ相はコロイド粒子の周囲だけ局所的に広がって歪み場を形成する。コロイド粒子はこの歪み場の中では自由に揺らぐことができるが、さらに長い距離を運動するにはこの歪み場を引き摺らなければならない。その結果、低周波側でコロイド粒子の易動度が低下したものと考えられる。

他方、低周波緩和より低周波域で易動度は殆どゼロにまで減少しているが、これはプローブ粒子がこの周波数域では完全にポテンシャル中にトラップされているためと考えられる。実際、プローブ粒子の拡散定数測定から、粒子が感じている直流粘性率は水の1万倍以上もあることが明らかとなった。また、低周波緩和を引き起こすポテンシャルの大きさが配向の相関長程度であったことから、この緩和はラメラ相の欠陥構造に強く依存していると予測された。

最後に、第6章では本研究によって得られた成果についてまとめを行っている。

以上、本論文では広帯域の複素電気泳動易動度測定法を新たに開発するとともに、開発したシステムを用いて、1) カウンターイオンに取り囲まれた荷電コロイド粒子自身のダイナミクスや、2)逆にコロイド粒子との密接な相互作用のもとで決定される、周囲の媒質の局所的な粘弾性特性、等に関する極めて有意義な知見を得ており、物性工学の進展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。