

本論文は「光による液体界面のマイクロ構造観察法の開発」と題し、光を用いることにより非接触で液体表・界面のマイクロ構造と物性を観察することのできる新たな方法の開発と、液体表面構造に関与する分子間相互作用の解明を目的として行われたものである。

密度や屈折率などの性質の異なる液体同士を接触させるとラメラやエマルジョンのような複雑なマイクロ構造を形成し、その構造は温度や pH などによって劇的に変化するという興味深い振る舞いを示す。この例としては相溶相分離現象などがよく知られている。こうした構造変化は分子間に働く力のわずかな変化によって生じるので、分子間相互作用や分子形状の解明といった観点から多くの研究が行われているが、その不安定性ゆえに適した観察方法がないのが現状であった。本論文は、そうした液体界面構造の新たな観察方法の開発と、構造に関与する分子間相互作用を解明することが目的とされている。

本論文の特色は光を用いる非接触観察測定法として、液体表・界面構造自体を観察するコヒーレント後方散乱法と、構造に関わるエネルギーを観察する光液面マニピュレーション法を独自に開発したことにある。コヒーレント後方散乱法の開発においてはまず、微粒子による光の多重散乱現象に特有の光の弱局在現象に着目し、現象と散乱粒子の物性値との関係を明らかにしている。これにより、エマルジョンなどの高濃度懸濁系において粒子の大きさや分散密度などの情報を得ることのできる測定法としてコヒーレント後方散乱法が確立された。また、光液面マニピュレーション法の開発では、液体界面に入射した光によって界面が変形する現象を利用し、界面変形量あるいは界面波の伝搬状態を光により精密に測定する装置を考案した。それを用いて実際に測定したデータと理論的見積もりとをつきあわせることで、正しく液体界面張力を測定できることを検証している。さらに、この方法を用いて水・油・界面活性剤系の臨界現象の研究を行い3成分系の臨界指数について検討を行っている。

本論文は4章から構成されている。

第1章は「序論」であり、本研究の背景と目的、および本論文の構成について述べられている。

第2章は「微粒子分散系の構造解析 ～ コヒーレント後方散乱法 ～」と題し、マイクロな液体界面構造を観察する方法の開発について述べられている。まず、微粒子による光多重散乱現象であるコヒーレント後方散乱現象に関する理論、特に輸送平均自由行程という量に関して考察している。コヒーレント後方散乱現象は散乱光強度の角度分布がピークを持ち、そのピーク幅が輸送平均自由行程に反比例する。輸送平均自由行程を散乱粒子の屈折率、粒径、分散密度などといった物理量から算出する理論を構築した。ポリスチレンラテックスを用いたコヒーレント後方散乱ピーク測定を行い、輸送平均自由行程の算出方法の妥当性を示した。また、粒子径と入射光波長との比がおおよそ1となる領域を境に輸送平均

自由行程と粒子径の関係が逆転することが実験と理論の両面から確認された。さらに、測定法としてコヒーレント後方散乱現象を利用した実験について述べられている。水・ヘプタン・AOT の3成分を混合したエマルジョンを作製し、その界面張力の NaCl 濃度依存性を輸送平均自由行程の変化として観察した。粒子径と輸送平均自由行程の関係を考慮することで界面張力変化を説明している。また、流動場下のエマルジョン粒子に対してコヒーレント後方散乱ピークを測定し、流れの方向とそれに垂直な方向とで輸送平均自由行程に差が現れたことから、エマルジョンが流動場方向に引き延ばされることを確認するとともに、コヒーレント後方散乱法が粒子の形状異方性観察に適用できることを示した。

第3章は「液体界面物理 ～ 光液面マニピュレーション法～」と題し、液体の表・界面エネルギーを光によって測定する方法の開発について述べられている。ここではまず、光マニピュレーション法というレーザー光の運動量差を利用して液体界面形状を変形させる方法についての理論が述べられている。この方法では、界面張力に依存して $1\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ の変形を液体界面に作るができるので、変形を測定することで界面張力を知ることができる。ポンプレーザーの照射によって作られた液面変形の大きさを、十分に強度の小さいプローブレーザーの反射光形状から測定する装置を作製し、水表面と水-オクタノール界面において静的表・界面張力を見積もり文献値とよく一致することを確認した。また、ポンプレーザーに強度変調をかけることで界面張力波を励振することができる。励振された波の周波数スペクトルを測定することで動的界面張力を測定する装置を作製し、エタノール表面および水-オクタノール界面において得られた動的界面張力が文献値と一致することを確認している。この光液面マニピュレーション法は、とくに低い界面張力を完全に非接触で測定できる点が特徴となっている。光液面マニピュレーション法を用いてヘプタン・水・AOT 系の界面張力の NaCl 依存性を調べる実験を行い、 $1\mu\text{ N/m}$ という超低界面張力を測定している。この領域の界面張力を測定できるのはスピニングドロップ法を除いてほかにはない。同じサンプルを用いた界面張力の温度依存性の実験では、ある温度域において界面張力が極端に小さくなりマイクロエマルジョンが生成されることが観察された。これを界面喪失臨界現象という観点から解析し、臨界指数が平均場理論から予想される値と一致すると結論している。

第4章は「総括」と題し、本論文の内容を簡潔にまとめている。

以上のように、本研究では液体界面のマイクロ構造観察法として、コヒーレント後方散乱法と光液面マニピュレーション法という、光を用いた全く新しい方法を2種類構築している。さらに両測定法を用いて、界面張力が関与する液体界面現象の解明を試みている。本研究の成果は、従来では困難であった高濃度懸濁系の構造解析、あるいは相溶系のような超低界面張力系の界面エネルギー解析に対して有効な手法を提供するものである。近年研究が盛んなソフトマテリアルの分野において未知の領域を開拓するためには必要不可欠なものであり、したがって、物理工学への貢献が大きい。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。