

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 池添 泰弘

本論文「準弾性レーザー散乱法による液液界面化学振動現象の研究」は液液界面において界面活性剤イオンの吸着脱離過程が交互に生じる化学振動現象に関して、準弾性レーザー散乱法による界面張力の測定と液液界面電位差測定、ならびに液液界面の運動の直接観測により、その機構を考察したものである。全9章で構成されている。

第1章では、研究の背景と目的がまとめられている。化学振動現象は、生体のリズムや模様などの関連性から興味をもたれており、特に液液界面での化学振動現象については、生体内での信号伝達との類似性から興味を引くものである。このような非線形現象は、自己触媒反応のような反応そのものの持つ非線形性のみならず、系の不安定性なども考慮しなければならない。液液界面での化学振動現象には、界面での反応や物質の拡散、界面を介した物質の移動、液体の流動などが協奏的に関与した結果生じる現象であり、もっとも複雑な現象の一つと言える。実際、これまでの報告においては、界面電位差や界面張力などの単独の手法を用いた結果から議論されているものが殆どであるため、それぞれ機構が異なっており、統一的な解釈が無いのが現状である。したがって、現象を正しく把握するには、いくつかの測定を同時に行うことが重要であると考えられ、本研究では、界面張力測定・液間電位差測定・界面直接観察の3つの手法を駆使して、多角的な解析を基に現象の機構を解明することを目的としている。

第2章では、準弾性レーザー散乱法(QELS法)、液間電位差測定などの実験方法が説明されている。本研究で開発したQELS法は、非破壊・非接触で且つ10ミリ秒程度の時間分解で界面張力を測定可能である。一般的に用いられる接触型の界面張力測定装置で見られるような、界面の揺れに伴う張力の見かけの変化も無く、議論が明確になる。また、電位差測定も同時に行うことができる装置となっており、電位と張力の関係も明らかとなった。

第3章では、液液界面化学振動現象の発見と系の特徴が述べられている。典型的な振動現象は、急激な界面張力の現象とその後のゆっくりとした張力の増加、またこれと同時に、電位の急激な上昇とゆっくりとした下降が生じ、この過程が数100秒の周期で繰り返され、数時間で減衰して、最終的に消滅することがわかった。

第4章及び第5章では、振動現象と対流の関係に関する実験と考察が述べられている。対流は、界面での界面活性剤イオンの不均一な吸着に起因するものである。不均一な張力分布が対流を生じさせることになる。対流が生じると、その流れに乗ってイオンが強制的に界面全体に輸送され、見かけ上の急激な吸着過程が現れる。対流が粘性によって減衰すると、イオンの界面からの脱離が始まり、これが繰り返されるのが振動現象である。界面活性剤の種類を変えても同様の現象が見られることも示されており、対流の発生と減衰が振動現象の最も重要な要素であることが述べられている。

第6章では、上で提唱された振動現象機構を検証した実験について述べられている。界面に残存する界面活性剤イオンが徐々に増えることによって振幅が減衰し、対流の強度も抑制され、最終

的に消滅するまでの過程が説明されており、化学振動現象の全体像が明らかにされている。

第7章では、第4～6章で述べられた振動現象における流体力学的効果に加え、化学的な効果の発見について述べられている。具体的には、油相中にある親水的なイオンが、界面での界面活性剤の脱離を促し、そこでのイオン交換反応が脱離過程を増大させることが明らかにされている。

第8章では、振動現象の最も本質的な要素である対流発生の瞬間に生じる現象の観測に焦点がおかれている。具体的には、界面での不均一な吸着過程の観測のために、界面の異なる2地点で、且つ10ミリ秒程度の時間分解能で QELS 信号を取得するためのデュアルビーム QELS 装置を開発した。実験の結果、振動現象の主要な要素であるイオンの一斉吸着に際しては、0.1 秒程度の時間領域でおこる界面の揺れと、それに少し遅れた対流発生が存在することが確認された。振動現象のほとんどの報告において界面の揺れが言及されているが、その詳細に触れられているものは無く、本論文が最初である。これらの結果は、数 10 ミリ秒の短い時間領域で生じる界面の揺れや対流の発生から、数時間もの長い時間領域で観測される振動の減衰や消滅に至るところまで、化学振動現象の理解が深まったことを意味している。

第9章では、本論文で得られた結果がまとめられ、非線形化学現象の理解に対する本研究の貢献が述べられている。

以上を要するに、本論文は、液液界面における化学振動現象に着眼し、準弾性レーザー散乱法を駆使して、その本質を実験的に明らかにするとともに、流体力学と化学反応の両面から考察し、振動機構を提唱した。液液界面の非線形化学の基礎学理構築を通じて、応用化学の発展に貢献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であると認められる。