

ナノ秒時間分解光散乱法及び構造化照明法を用いた

レーザー誘起相分離過程のメソスコピック構造変化の研究

(東北大院・理*, 東北大院・WPI-AIMR**, 産総研・NRI***) ○豊内秀一*, 梶本真司*, 戸田昌利***, 赤間陽二*, 川勝年洋*, 小谷元子* & **, 福村裕史*

Dynamics of mesoscopic structure in laser-induced phase separation
studied by nano-second time-resolved
light scattering and structured illumination microscopy

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.*, WPI-AIMR, Tohoku Univ.**, NRI, AIST) ○Shuichi Toyouchi*, Shinji Kajimoto*, Masatoshi Toda***, Yohji Akama*, Toshihiro Kawakatu*, Motoko Kotani* & **, Hiroshi Fukumura*

【序】ある種の有機溶媒と水との二液混合溶液は下部臨界点を持ち、温度上昇によって均一な 1 相状態から有機相、水相が存在する 2 相状態へと相分離を示す事が知られている。この相分離現象をレーザー温度ジャンプ法を用いて誘起する事で、臨界点からの差が大きな高い到達温度への急激な温度ジャンプを達成する事が可能となる。このレーザー誘起相分離(LIPS)ダイナミクスは時間分解ラマン散乱分光法とシャドウグラフ法を用いて研究されてきた[1]。ラマン散乱の結果からは分子レベルでの変化は温度ジャンプ後 1 μ s までに終了しており、シャドウグラフ法の結果からは巨視的な相のドメインサイズが時間のべき乗則に従った成長を示すことが明らかになっている。しかし、光学顕微鏡による観測では、回折限界のために観測光の波長の程度の大きさを持つ小さな相は観測する事が出来ていなかった。このため分子レベルでの変化と巨視的な相変化との間には大きな時間的、空間的隔たりが存在しており、中間に位置するメソスコピック領域での構造変化に関する研究は進んでいない。そこで我々はこの領域における情報を得ることを目的とし、超解像能を有する構造化照明法(SIM)[2]と光散乱法[3]の時間分解能をナノ秒オーダーにまで向上させ、LIPS ダイナミクスの観測を行った。

【実験】試料として下部臨界点を持つ水と 2-ブトキシエタノール(2BE)との混合溶液を用いた。この混合溶液の臨界濃度は 2BE モル分率 0.052 で、下部臨界温度は 49.3°Cである。試料には蛍光色素として *N,N*-Bis(2,6-dimethylphenyl)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide を 5.1×10^{-5} M で溶解し、2 枚のスライドガラス間に挟むことで、厚さが 10 μ m 程度になるように作製した。試料温度は 24°Cで、近赤外光パルス(1.9 μ m, 8 ns, $1.07 \text{ J} \cdot \text{pulse}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)を照射し、およそ 33 K の温度ジャンプと相分離を誘起した。臨界温度と温度ジャンプ後の到達温度との差は 7.7 K であった。プローブ光(Nd:YAG 第二高調波, 532 nm, 6 ns)は対物レンズ(40 倍, N.A. 0.6)を通して試料に照射した。蛍光像の取得は同じ対物レンズで行い、回折限界は約 0.6 μ m 程度であった。構造化照明はプローブ光を位相変調器によって 2 本のビームに分割し、対物レンズの焦点面で重ね合

わせ干渉させることで作製した。今回の構造化照明実験から期待される分解能は $0.39 \mu\text{m}$ 程度である。近赤外光パルスとプローブ光との時間差はデジタルディレイジェネレーターを用いて電氣的に制御した。得られた画像のフーリエ変換(FT)など、全ての解析は Matlab を用いて行った。

【結果と考察】 Fig.1 上部 に SIM と光散乱法によって得られた相のドメインサイズを時間に対してプロットした。構造化照明(○)を用いることで、均一照明(●)で観測する事が出来ていない領域において相サイズを決定する事に初めて成功した。本研究で SIM によって溶液中にある周期構造をナノ秒の時間分解能で検出する事が可能であると示された。また、光散乱法を用いた実験からは、温度ジャンプ後約 $10 \mu\text{s}$ までドメインサイズがほぼ 300 nm で一定であることが明らかになった(△)。さらに、 $3 \sim 10 \mu\text{s}$ の時間領域では散乱光強度が指数関数的に増加する様子が観測された(Fig.1 下部)。カーン・ヒリアードの線形理論からスピノーダル分解 early stage において、成長する揺らぎの波長は一定で、時間に対して指数関数的に成長する事が予想されている[4]。よって今回の実験条件ではスピノーダル分解の early stage が $10 \mu\text{s}$ 程度まで続いていると結論づける事が出来る。今回の観測結果は、ラマン散乱を用いた先行研究の結果[1]と合わせて局所的溶液構造の存在を考慮する事で説明出来る。**2BE** は水溶液中で非常に不安定なミセル集合体を形成する事が知られており[5]、このミセル集合体はある程度の水を内部に取り込んでいる事が考えられる。温度ジャンプが起こるとミセル集合体内部の水分子が外部へと放出され、 $1 \mu\text{s}$ までには局所的な化学平衡が達成されラマン散乱における変化が終了する。 $1 \sim 10 \mu\text{s}$ では分子濃度の揺らぎではなく、ミセル密度の揺らぎが指数関数的に成長し、新しい相が形成される。本研究から、水/2BE 混合溶液では、**2BE** の分子的性質を反映して、分子ではなくミセルの密度揺らぎが成長する事で相が形成される、階層的相分離過程が起こる事を初めて明らかにした。

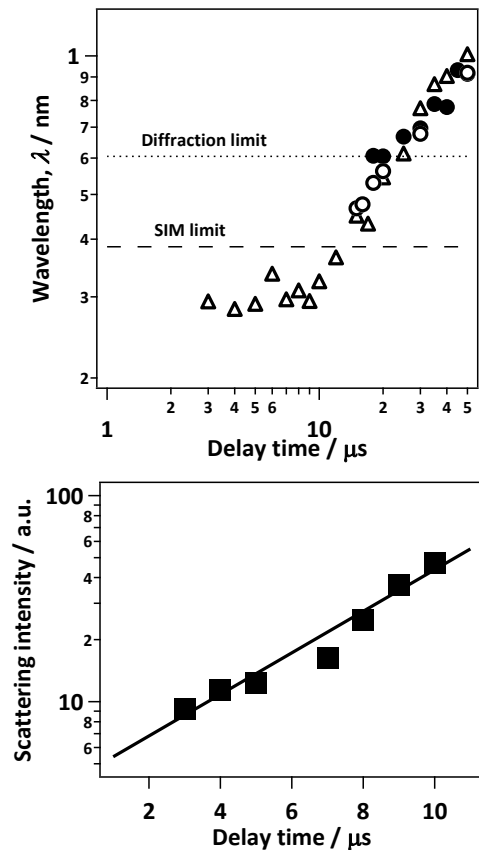


Fig.1 上部) 相ドメインサイズの時間変化。● 均一照明、○構造化照明、△光散乱法。細かい点線と粗い点線はそれぞれ回折限界と構造化照明法で期待される分解能を表している。下部) 散乱光強度の時間変化。実線は指数関数を用いたフィッティング結果。

- [1] A. Takamizawa, S. Kajimoto, J. Hobley, H. Fukumura, *Phys. Rev. E*, **68**, 020501 (2003)
- [2] L. Shao, B. Isaac, S. Uzawa, D. A. Agard, J. W. Sedat, M. G. L. Gustafsson, *Biophys. J.*, **94**, 4971 (2008)
- [3] F. Mallamace, N. Micali, S. Trusso, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, A81 (1996)
- [4] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958)
- [5] K. Yoshida, T. Yamaguchi, T. Otomo, M. Nagao, H. Seto, T. Takeda, *J. Mol. Liq.*, **119**, 125 (2005)