

## 3B06

iso-ブトキシエタノール-水混合溶液のナノ秒温度ジャンプ誘起相分離過程  
(東北大院・理<sup>1</sup>, 東北大・理<sup>2</sup>)○深井 隆達<sup>1</sup>, 横須賀 巧<sup>2</sup>, 梶本 真司<sup>1</sup>, 福村 裕史<sup>1</sup>

### Nanosecond temperature jump-induced phase separation process of iso-butoxyethanol-water mixtures

(Graduate School of Sci., Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Faculty of Sci., Tohoku Univ.<sup>2</sup>)

Takamichi FUKAI<sup>1</sup>, Takumi YOKOSUKA<sup>2</sup>, Shinji KAJIMOTO<sup>1</sup>, Hiroshi FUKUMURA<sup>1</sup>

【序】いくつかの2成分混合溶液は下部臨界温度をもち、温度上昇に伴って2相に分離する。このような混合溶液にパルスレーザーを照射し、臨界温度を大きく上回る温度へと瞬間的に温度上昇させると、相分離を誘起することが可能となる。このレーザー誘起相分離(LIPS)のダイナミクスは、ラマン散乱分光法・シャドウグラフ法・構造化照明法・時間分解光散乱法などの実験手法により研究されてきた[1-3]。一般に相分離の初期過程はCahn-Hilliardの線形理論に従い、ある波長をもった濃度ゆらぎがその波長を保ったまま急激に成長し、相を形成することが知られている[4]。その後、平衡濃度に達した相のサイズが時間とともに大きくなるように相分離が進む。2-butoxyethanol(2BE)-水混合溶液のLIPSにおいても、300 nm程度の波長をもった濃度揺らぎがその波長を保ったまま10 μs程度の時間をかけて相へと成長し、その後時間とともに相のサイズが成長する過程が時間分解光散乱法によって観測された[2]。このような溶液における相分離の初期過程に関しては、一般的に湯浴を用いた数10 mKの小さな温度上昇によって調べられてきたため、大きな温度上昇に対する初期過程の変化は詳しくわかっていない。レーザー温度ジャンプ法では瞬間的に温度を数10 K上昇させることが可能であるため、様々な温度における相分離過程を観測することが出来る。しかし、水-2BE混合溶液の下部臨界温度は322 Kと室温に比べて高温であり、温度依存性をとることが困難であった。そこで本研究では、室温付近の300 Kに下部臨界温度を持つiso-butoxyethanol(iBE)-水混合溶液[5]を対象として様々なレーザー強度で相分離過程を誘起し、相の成長過程を時間分解光散乱法によって調べることにより、LIPSの初期過程における温度依存性を明らかにすることを目的とした。特に、初期過程に要する時間と形成する相のサイズを調べることで、相分離初期過程における拡散の影響について議論する。

【実験】臨界濃度の水-iBEの混合溶液(iBEのモル分率が0.0664)に蛍光色素として $5.0 \times 10^{-4}$  M Rhodamine Bを溶解させ、試料とした。2枚のスライドガラスを用いて試料を挟み、液厚が約10 μmとなるようにした。試料温度は295 Kとし、ナノ秒近赤外光パルス(1.9 μm, 8 ns)を照射して温度上昇を誘起した。この試料の吸光度と熱容量から、 $1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{pulse}^{-1}$ の近赤外光パルスを照射することで、温度が29 K上昇すると見積られる。レーザー強度を変えることによって、温度上昇幅 $\Delta T$ を制御した。ナノ秒Nd:YAGレーザーの第二高調波(532 nm, 6 ns)をプローブ光とし、対物レンズ(40x, N.A. 0.6)のバックアパチャーに集光することで倒立顕微鏡上の試料に平行光として照射し、試料の上に設置されたスクリーンに現れる散乱像をCCDカメラによって取得した。また同時に別のCCDカメラを用いて蛍光像も取得した。2つのパルスの遅延時間を変える

ことで、相のサイズの時間変化を観察した。

【結果と考察】295 K から 317 K ( $\Delta T=22$  K) に温度ジャンプした時に得られた散乱像とその動径積算から得られた散乱曲線を Fig.1 に示す。遅延時間は 150  $\mu\text{s}$  とした。散乱像にはリング状のパターンが現れた。これは相分離過程において相サイズを表す特徴的な波長が存在することを示している。散乱曲線のピーク位置からその相サイズを求めた。例えば、Fig.1 に示した散乱曲線からは、相サイズが 860 nm であると決定出来る。各遅延時間の散乱曲線から求めた相サイズを Fig.2 に示す。到達温度が 317 K のとき、近赤外パルス照射後 20  $\mu\text{s}$  から 40  $\mu\text{s}$  程度まで相のサイズは約 360 nm でほぼ一定であった。その後はべき乗則に従って相サイズが成長していく様子が観測され、40  $\mu\text{s}$  程度まで初期過程が続いたと考えられる。一方、到達温度が 328 K のときには、10  $\mu\text{s}$  程度まで相のサイズが約 320 nm とほぼ一定であることが観測された。このことから初期過程に形成される相のサイズだけではなく、初期過程が終了する時間も温度上昇幅に依存することが分かった。Cahn-Hilliard の線形理論によれば、初期過程に形成される相のサイズは臨界温度と到達温度の差の平方根に反比例することが知られている。今回観測された初期過程の相サイズはおおよそこの関係に当てはまり、LIPS においても Cahn-Hilliard の線形理論に従うことが分かった。一方、相サイズの変化が 10% 程度であったのに対して、初期過程の時間の長さは 4 倍と大きく変化した。これはそれぞれの到達温度における拡散の早さの違いによると考えられ、相の形成が拡散によって支配されていることを示唆している。発表では開始温度を変えた実験結果も加え、LIPS の初期過程における相の成長過程の温度依存性について詳しく議論する。

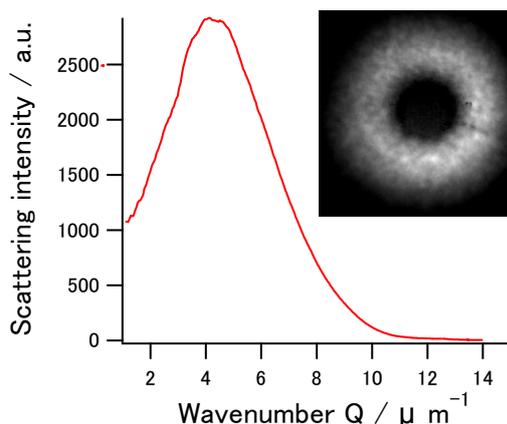


Fig.1 レーザー誘起相分離過程に観測された散乱像(右上)とその散乱曲線。到達温度は 317 K, 遅延時間は 150  $\mu\text{s}$ 。

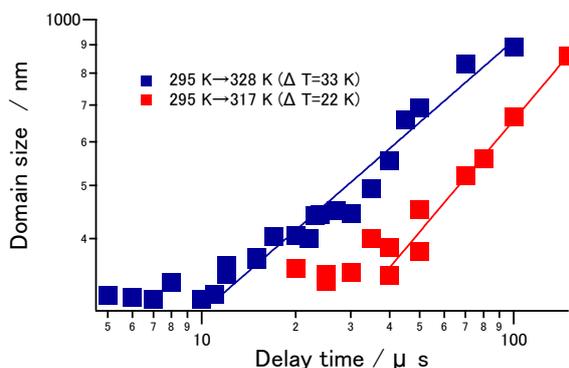


Fig.2 開始温度 295 K における、到達温度 328 K (■) と 317 K (■) の各遅延時間における相サイズの比較。

#### 【参考文献】

- [1] A. Takamizawa, S. Kajimoto, J. Hobley, H. Fukumura. *Phys. Rev. E*, 68, 020501 (2003)
- [2] 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, 第 8 回分子科学討論会, 2B02 (2014)
- [3] S. Toyouchi, S. Kajimoto, M. Toda, T. Kawakatsu, Y. Akama, M. Kotani, H. Fukumura. *Chem. Lett.*, 43, 1838 (2014)
- [4] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, 28, 258 (1958)
- [5] T. Lapp, M. Rohloff, J. Vollmer, B. Hof, *Exp. Fluids*, 52, 1187 (2011)