

様式 8

論 文 内 容 要 旨

報告番号	甲 先 第 386 号	氏 名	相原 一生
学位論文題目	熱応答性高分子の光熱マニピュレーション		

内容要旨

太陽電池において、光エネルギーを熱エネルギーに変化する光熱変換は、電気エネルギーに変換される効率を下げるマイナスの変換と考えられることが一般的である。その一方で、光熱変換をうまく利用した研究が盛んになされている。本研究では、金ナノ粒子を用いたレーザー加熱による光熱変換に着目した。光熱変換を利用して熱応答性高分子を光学顕微鏡下で操作できないかと考えた。光熱マニピュレーションは 2002 年に Braun らによって実現され、その後も光熱マニピュレーションの研究が進んだ。近年では気-液や液-液界面を利用した研究に発展している。

熱応答性高分子は、溶液中で固有の温度を境に均一相状態と相分離状態との転移挙動を示す。ポリ *N*-イソプロピルアクリラミド(PNIPAM)は下限臨界溶液温度(LCST : 32°C)を境目として相転移を起こす。LCST 以下の溶液中では、高分子鎖は水分子との水素結合によって水和し、ランダムコイルになる。一方、LCST 以上の溶液中では、水素結合が弱まって高分子鎖は脱水和し、グロビュールになる。グロビュール状態の分子は疎水性相互作用によってグロビュール同士が凝集し、疎水相(液滴)を形成する。

本研究では、金ナノ粒子を用いた局所加熱による熱応答性高分子を用いた液-液界面形成による光熱マニピュレーションの実現を目的とした。また、光トラッピングによる金ナノ粒子配列現象である swarming における熱対流の寄与について検討した。

熱応答性高分子である PNIPAM とポリ *N,N*-ジメチルアクリラミド(PDEA)の局所加熱による相分離を観察した。PNIPAM と PDEA の相分離挙動の類似点と相違点についてまとめた。また、ラマンスペクトルを測定することで分子の状態や液滴内部の濃度分布、液滴形状を見積もることに成功した。さらに、数値計算によって温度分布と熱対流の分布を算出し、液滴形成メカニズムを解明した。光熱マニピュレーションの応用に向けて、液滴のマニピュレーションとナノスケールにおける熱重合を検討した。液滴のマニピュレーションはレーザーの照射強度を調節することで xy 方向へ自在にマニピュレーションできた。ドラッグデリバリーのような医療現場での応用に向けて z 方向の自在なマニピュレーションが課題となる。

光トラッピングを用いた金ナノ粒子配列は PNIPAM を用いることで、swarming 現象時において温度が上昇していることがわかった。金ナノ粒子の散乱スペクトルを測定することによって、PNIPAM 溶液中では、捕捉された金ナノ粒子を PNIPAM が包み込んだ状態を形成すると推察できた。

以上のように、単一金ナノ粒子やそれらの配列構造のレーザー照射による局所加熱によって誘起される熱応答性高分子の特異な構造変化やマニピュレーション現象の発見と原理解明の研究を推進し、光物理化学分野の進展に貢献した。