

アクティブコロイド系への相変化誘起フェロモン相互作用の
実装と集団運動相の制御

2023年3月

中山 牧水

学位論文 博士（工学）

アクティブコロイド系への相変化誘起フェロモン相互作用の
実装と集団運動相の制御

2023年3月

慶應義塾大学大学院理工学研究科

中山 牧水

目次

第1章 研究の背景と目的	1
1-1 背景-集団運動とアクティブマター	1
1-2 課題-アクティブコロイド間の間接相互作用	5
1-3 提案-相変化材料の利用	9
1-4 研究の目的	15
1-5 本論文の構成	16
第2章 相変化固体材料・相変化ソフトマター使用によるフェロモンプラットフォーム導入に関する理論	17
2-1 ヤヌス粒子の自己推進	17
2-2 レンズ効果	19
2-3 相変化固体材料 GeSbTe	20
2-4 交流電気浸透流	21
2-5 相変化ソフトマター-PNIPAM	23
2-6 金ナノ粒子の光学特性	25
2-7 光の干渉効果による発色変化	27
2-8 明視野観察・暗視野観察	29
2-9 色空間	30
第3章 相変化固体材料 GST 相変化によるフェロモン相互作用実装の実証	31
3-1 実験試料の作製および実験方法	32
3-1-1 ヤヌス粒子の作製	32
3-1-2 GST 電極基板の作製	33
3-1-3 サンプルの作製	34
3-1-4 記録および解析法	34
3-2 実験内容	35
3-2-1 ヤヌス粒子の特性	35
3-2-2 ACEO 流の特性	39
3-2-3 ICEO 流と ACEO 流の競合	47
3-2-4 誘引感度 χ	53
3-2-5 集団運動相の制御	59
第4章 相変化ソフトマター-PNIPAM 局所相変化過程の観察法の実証と実装見積もり	69
4-1 実験試料の作製および実験方法	70
4-1-1 表面安定化金ナノ粒子の調製	70
4-1-2 金ナノ粒子含有 PNIPAM ハイドロゲルの作製	70
4-1-3 記録および解析法	70
4-2 実験内容	72

4-2-1 干渉効果の NA 依存性・ d 依存性	72
4-2-2 干渉効果の理論計算	77
4-2-3 PNIPAM ハイドロゲル中における干渉効果	81
4-2-4 初期位置と発色変化の関係	84
4-2-5 ピンポイント加熱による発色変化	88
第5章 本論文の結論と今後の展望	94
5-1 本論文の結論	94
5-2 今後の展望	94
謝辞	97
参考文献	98
業績リスト	102

第1章 研究の背景と目的

1-1 背景-集団運動とアクティブマター

単体では自由な振る舞いをする個体が、周囲を同胞に囲まれた高密度下においてはその様相を変える。このとき集団は、単体では起こりえないような複雑な振る舞いを示す[1]–[3]。魚の群れが渦巻いたり、鳥の群れが統率をとって飛行したりする現象がその例である(図1-1)。また生物に限らず、有機・無機物質で構成される分子[4]–[6]・粒子[7]・ロボット[8]–[10]などの非生物の群れにおいても同様の現象が見られることが知られている。一般にこれらを集団運動と呼ぶ。加えてこれらの集団運動は時々刻々とその様相を変え、無秩序から秩序が生まれるように一種の相転移を示すことも分かっている[11]–[13]。この集団運動の起源は個体の運動性や個体間の相互作用にあり、これら集団運動の豊かなバリエーションは全てこの運動性や相互作用の質や大きさの差異に起因すると考えられている。集団運動は分子生物学[14]–[16]や応用数学[17]などの分野において大きな注目を集めた他、相転移現象の理解に関して統計力学の発展にも大きく寄与した。

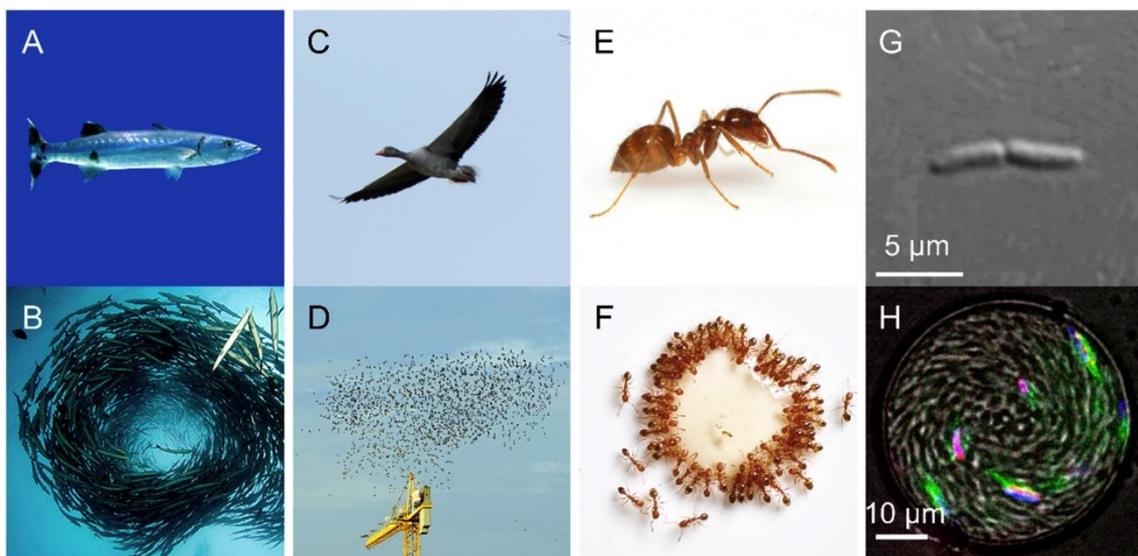


図1-1. 自然界に見られる様々な集団運動 (A, B)魚の個体と集団での渦巻き。(C, D)鳥の個体と集団での統率飛行。(E, F)アリの個体と集団での協働。(G, H)細菌の個体と方向性を持つ集団運動。Reprinted by permission from [3]. Copyright ©2018 Elsevier.

統計力学が集団運動を初めて取り扱った例として、スピンの Ising モデル[18](図 1-2 A)が挙げられる。Ising モデルとは、結晶を構成する原子のスピンの向きを計算するために単純化された模型のことである。ここでは平面内の格子点に各原子を配置した場合を考える。原子におけるスピンは単体である場合ランダムな状態をとるが、この格子内にあるスピンは隣接する他のスピンと強磁性相互作用する。初期状態としてノイズを大きく与えると、各原子のスピンはランダムな状態をとる。しかし徐々にノイズを小さくすると、近接するスピンとの相互作用が相対的に強くなる。すると当初無秩序かつ対称的であったスピン同士が向きを揃え、自発的に対称性を破り秩序が生まれるようになる。これが相転移である。

Ising モデルではスピンを格子点上に固定した平衡系で考えていたが、これを各エージェントが運動する非平衡系に拡張したものが Vicsek モデル[19](図 1-2 B)である。Vicsek モデルでは自ら動く粒子(以後「アクティブマター」[20])間の相互作用を取り扱う。ここでは先ほどの Ising モデルにおけるスピンのように離散的に固定化されているものではなく、空間内を連続的に移動するアクティブマターを対象にする。このアクティブマターは内部自由度 \vec{v}_i を有し、ある瞬間にある方角へある速度を持って自己推進するものとする。この \vec{v}_i が Ising モデルにおけるスピンの状態に対応し、近接する他粒子が持つ内部自由度と同調するように変化させる。平衡系の Ising モデルの結果と同様に、ノイズを大きく与えた際には無秩序な運動を示す一方で、ノイズを弱めると運動性に秩序が現れるようになることが分かっている。このように平衡系のモデルと対応する振る舞いを示す一方、長距離秩序相を有するなど非平衡系ならではの特徴も多く持つ。この特徴は、相手を入れ替えながら相互作用することによって生じていると考えられている[21]。

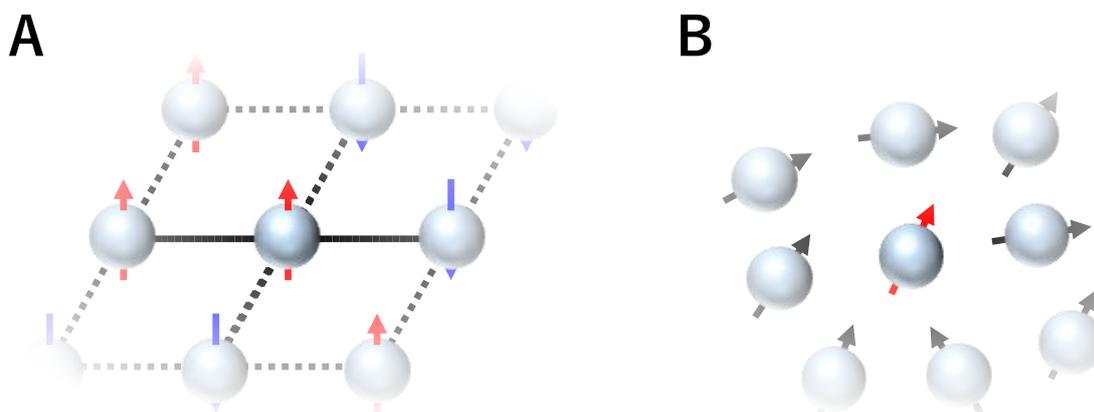


図 1-2. 非平衡力学分野における集団運動の発展 (A)Ising モデルの概略図。格子状に固定された粒子が持つスピンは隣接する他のスピンと向きを揃えようとする相互作用(強磁性相互作用)をする。(B)Vicsek モデルの概略図。各粒子は内部自由度を持ち運動する。そのとき近接する粒子の平均的な運動速度・運動方向と揃えようとする相互作用が与えられる。

「非平衡」は自然界の集団運動の本質である。熱力学第二法則に従うとすれば、あらゆる構成物(原子など)は時間経過とともに散ってゆくはずである。しかしそこに代謝がある場合、運動や揺らぎにおける自己強化によって特定の形状が自己組織的に構成される。すなわち「群れ」が形成される。その群れは構成要素を入れ替えながら、しかし全体としての形状を維持し(図1-3A)、またそこに一種の秩序が生じることがある。このような構造を散逸構造[22]と呼ぶ。この散逸構造は自然界の様々なスケールにおいて見ることができ、それらの中には共通する点が多くある一方で異なる点も多い(図1-3B)。

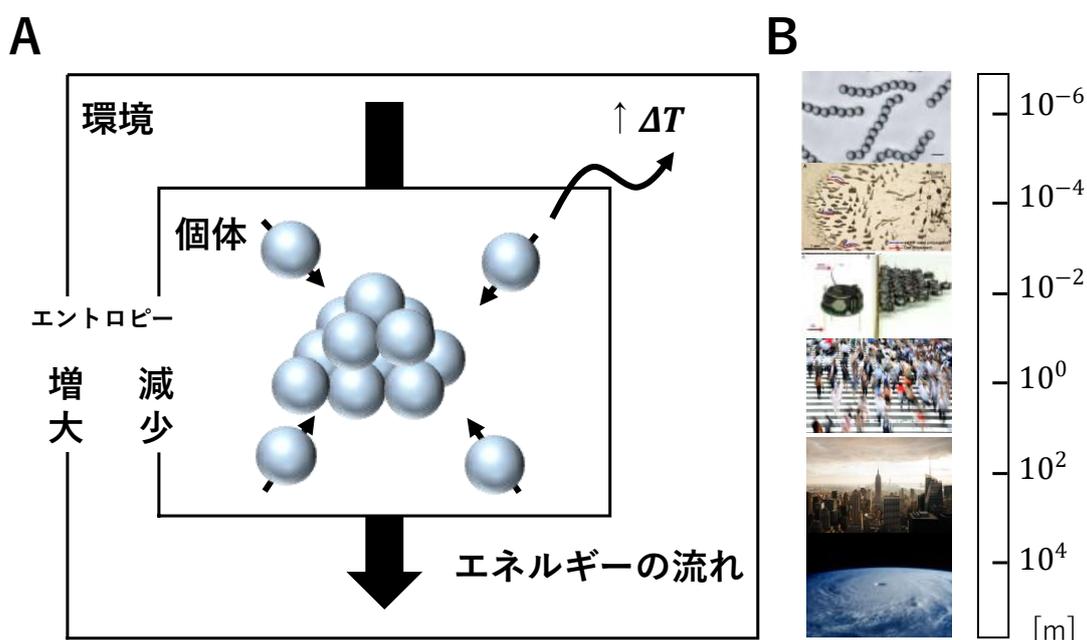


図1-3. アクティブマターが形成する散逸構造 (A)散逸構造の概念図。エネルギーの流れがある場合(すなわち非平衡である場合)、粒子が自己組織的に構造を形成する。自身のエントロピーを下げながら環境にエントロピー増大を押し付ける、すなわち代謝を行う限りこの散逸構造は維持される。(B)自然物・人工物による散逸構造は幅広いスケールで見られる[9], [34]。Reprinted by permission from [9]. Copyright ©2012 IEEE. Reprinted by permission from [34]. Copyright ©2016 Springer Nature.

自己強化による集団運動の創発は、化学物質を使用したフェロモンコミュニケーションを行うアリや細菌の群れにも見られ、ある一定の機能や知能を示すことが知られている。

餌を見つけたアリが巣に戻る過程で地面に誘引性フェロモンを残す。するとこのフェロモンに引き寄せられて他のアリたちは餌を簡単に見つけることができる。フェロモンを辿るアリたち自身もフェロモンを残すため、この経路はますます強化されていく。一方で、遠回り経路を渡るには時間がかかるため、次第にその経路上からはフェロモンが蒸発する。すると他のアリたち

が寄りにくくなり、またフェロモンが追加される機会も減るため淘汰される。次第にアリの群れの運動は一筋の行列に収まるようになり高い秩序を示す。このようにアリの集団は、共有する地面に残されたフェロモンによる正のフィードバックを活用することで効率よく採餌活動を行う(図1-4 A)。このような合目的な集団振る舞いは群知能と呼ばれ、この知性からヒントを得て開発されたアルゴリズム Ant Colony Optimization は様々な最適化ソルバとして実社会に応用されている[23], [24]。

これに対してバクテリアは拡散性の低いフェロモンを使用する。またアリと比べて自身のフェロモンに誘引されやすい。このためバクテリアは局在化することが可能であり、さらに仲間を誘引することで多数の個体で構成される安定なコロニー(バイオフィーム)を形成することが知られている(図1-4 B)。

このように同様のフェロモン相互作用を行うはずの生物の集団運動の間にも違いが見られる。アクティブマターという研究分野は、これら集団運動の普遍性を見出すとともに、その違いが何に起因するのか説明することを目指している。

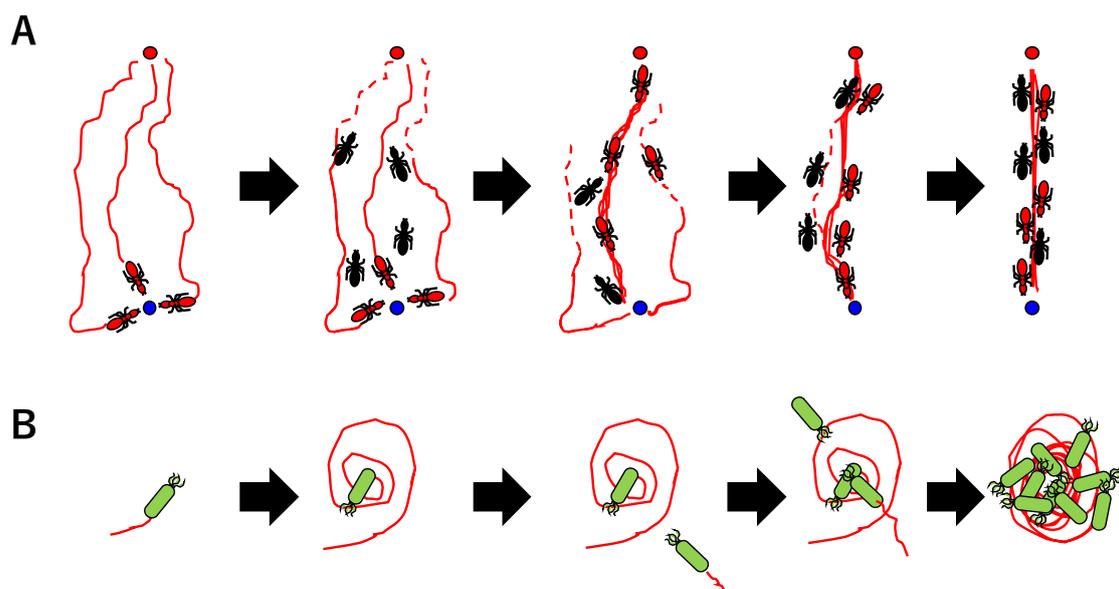


図1-4. フェロモン相互作用による集団運動の創発 (A)アリの群れの行列の形成過程。(B)バクテリアの群れのバイオフィーム形成過程。

1-2 課題-アクティブコロイド間の間接相互作用

集団運動は、個体の運動性や個体間の相互作用の質と大きさに依存すると述べた。よってこれらパラメータによって、理論上存在しうる(潜在的な)集団運動の集合を定義できる(図1-5)。この集合の中で、自然界に存在する集団運動はわずかである。それは大半の集団運動が自然環境に適応できずに淘汰されたためであると考えられる。現存する集団運動は、環境変化に順応するためにロバスト化かつ効率化されるよう進化した産物であり、これまで人類はそこから多くの知見を得た。一方で淘汰されてきた集団運動の中にも有用なものがあると考えられる。

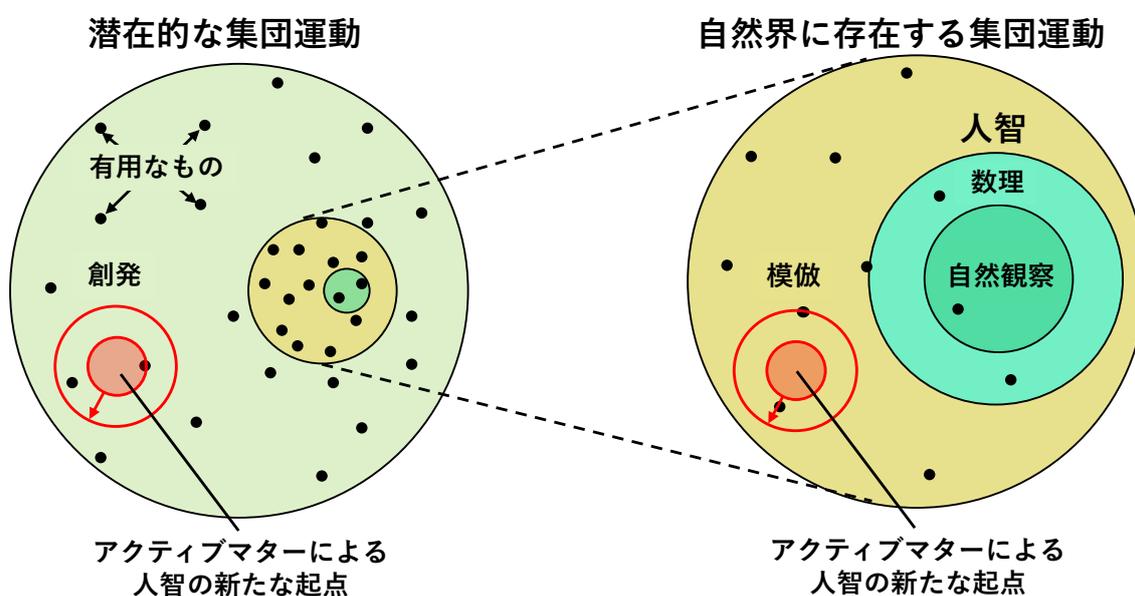


図1-5. 集団運動の理解と各研究分野のアプローチ

自然界に実存する集団運動の中でも、人類が理解できているものはさらに限られている。集団運動の理解の多くは、これまで自然観察によって得られたものである。しかし、自然界の個体はばらつきを多く含むため、その集団運動の本質を見極めることが困難であった。また個体間の相互作用を人為的にコントロールすることも難しく、これが集団運動理解を広げる妨げになった(表1-1)。

表1-1. 集団運動理解のためのアクティブマターの優位性

	自然観察	アクティブマター	数理モデル
均質性・制御性	×	○	○
実身体性	○	○	×

この課題を解決するために発展したものが、数理モデルを用いた研究分野である。数値計算においては、個体は完全に均質である。また運動性も相互作用も自由自在に設定できる。その点で、数理モデルを用いた研究分野は潜在的な集団運動を理解する手法として非常に強力である。そのため集団運動に関する様々な理論が提案されてきた[25]–[29]。しかしながら数理モデルを構築する主体が人類であるため、それぞれのパラメータ変更は人智の域を出ない。そのため、理解を深めることが出来ても、理解を広げることは困難である。

これに対してアクティブマター研究分野においては、エージェントは生物同様、実身体性を持ち、生物に代わる集団をボトムアップ式に作製し進化させていく方式を取る。この手法が有する不確実性と合わせることで、既知の集団運動を模倣することができる他、自然界に存在するものの認知されてこなかった集団運動や、そもそも自然界に存在しない集団運動を創発することができる。これによって人智に新たな起点を生み出し、その上アクティブマターが持つ高い均質性と制御性によって理解を広げることが可能である。また数理モデルを用いた研究と連携することで理解を深めることも可能である。

アクティブマター分野においては、そのエージェントとしてロボットや微生物が使用される他に、アクティブコロイド[30]–[33]が広く用いられる。アクティブコロイドとは自身が運動性を持つコロイド粒子のことで、そのばらつきの小ささ、製造の容易さ、導入可能な相互作用の多様さ(静電相互作用、ダイポール相互作用、毛細管力相互作用など)によって均質性・制御性が高く、微生物などと比較して扱いが容易である。同様の特長を持つエージェントとしてロボットが挙げられるが、径が1 cmを下回る微細なロボットの作製は未だ困難であり、また消費電力の面においても課題がある。その一方で、アクティブコロイドは体積が小さく、それゆえ大規模な集団を簡易に用意できるうえにエネルギー効率も高い。また液中における揺らぎを積極的に活用することも可能である。以上の点でアクティブコロイドには他エージェントと比べて優位性がある。

アクティブコロイドを用いた研究成果は、理学的および工学的な観点から重要である。

- ・ 集団運動の理解を広げる/深める(理学)
- ・ 集団運動を活用したデバイスを作製する(工学)

実際に、粒子間相互作用の動的コントロールによる運動相の制御[34]–[37]が実証され(図 1-6 A, B)、これは自然観察や数理モデルによる研究による結果と一致することが明らかになっている[38]。中にはデバイス実用化されているものもある(図 1-6 C) [7]。このような物理実装の過程において、自然界に存在しないような実用的な集団運動を創発したり、これまで理論では提案されてこなかった相互作用を発見したりすることで新たな知見を提示してきた。

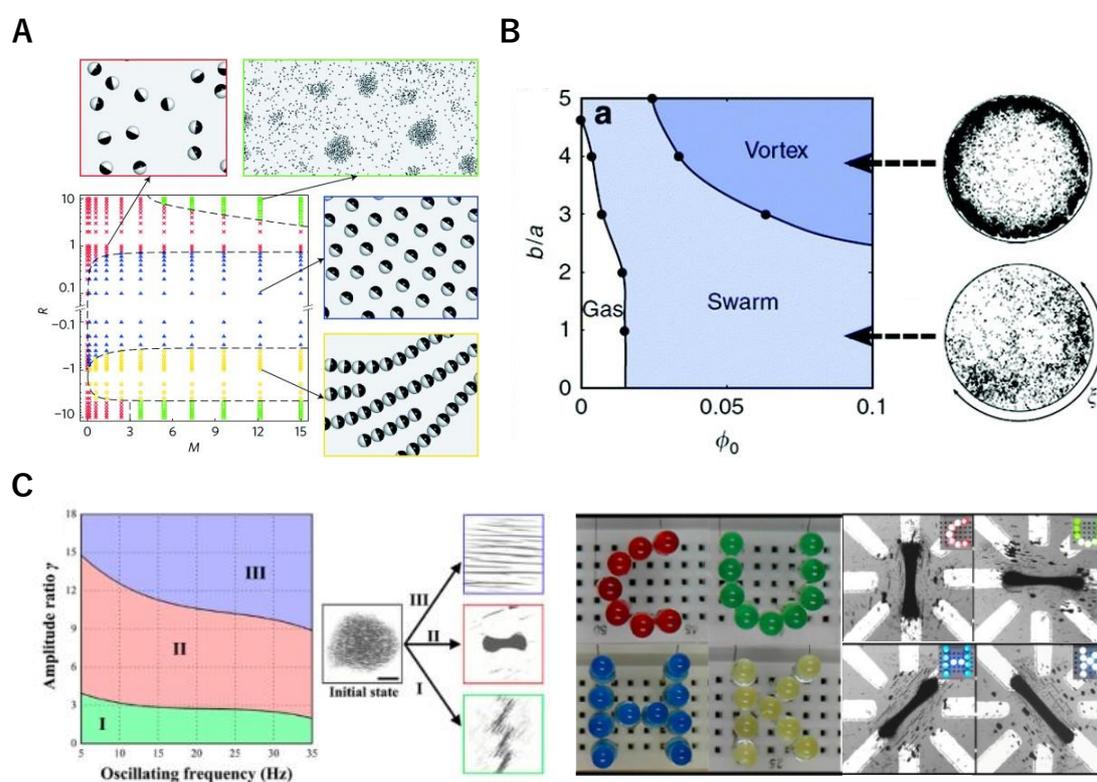


図 1-6. アクティブコロイドを用いた研究の現状 アクティブマターの先行研究例。(A)静電的な非平衡によりヤヌス粒子集団が複数の運動相(ガス・群れ・鎖・クラスター)を示す[34]。相状態を交流電界周波数で制御している。Reprinted by permission from [34]. Copyright ©2016 Springer Nature. (B)導電性流体内の絶縁粒子に対して電界を印加すると回転運動が生じる[37]。それにより自己推進する粒子が複数の運動相(ガス・群れ・渦)を示す。パラメータは粒子濃度および斥力範囲である。Reprinted by permission from [37]. Copyright ©2015 Springer Nature. (C)導電性常磁性ナノ粒子に交流磁界を印加すると振動運動をする[7]。振動状態が磁界の大きさと周波数に依存し、これによって集団形状を制御している。この粒子集団を導線として活用することも可能で、任意の電極を橋渡しすることでLEDを点灯させる。Reprinted by permission from [7]. Copyright ©2019 American Chemical Society.

アクティブコロイドの集団運動は、その運動性や相互作用、または環境のジオメトリの変更などによって様々な様態を示す。しかしながら、現状のアクティブコロイド系に導入される相互作用は、その多くが直接的なものであり、時空間が共有される粒子間にしか発生しない(図1-7 A)。しかし、現実の集団運動の中にはフェロモンなどの化学物質を地面に残すことで、時間を超越した間接的な相互作用を実現するものがある(図1-7 B)[39]。この相互作用のさらなる理解のためにも、マイクロデバイスの作製のためにも、アクティブコロイド系への実装は重要課題である。それに関わらず、この間接相互作用が導入された例はこれまでにない。

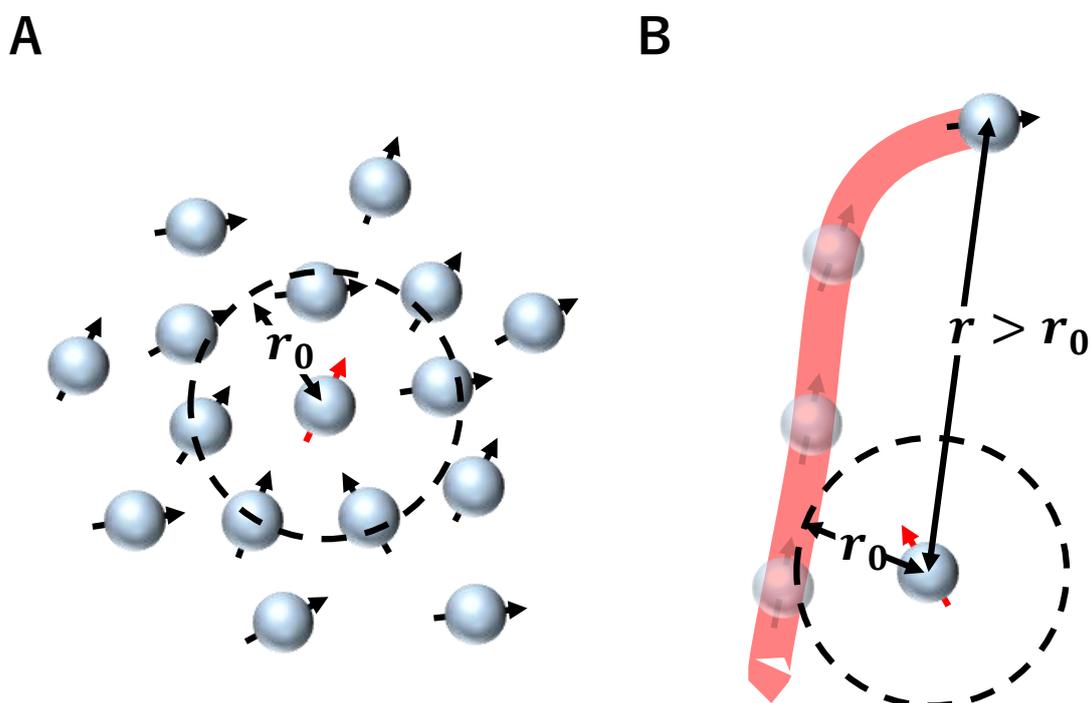


図1-7. アクティブコロイドにおける直接的な相互作用と間接的な相互作用 (A)直接的な相互作用は同時刻に近距離にある粒子間にしか働かない。一方で(B)間接的な相互作用は時間を超越して作用する。

1-3 提案-相変化材料の利用

フェロモン相互作用を実装するにあたりフェロモンの状態を何らかの物理現象によって反映させる必要がある。そこで本研究では相変化材料に着目した。相変化材料は複数の相状態を持ち、外部の刺激に応答して状態をスイッチすることが知られている。相変化材料は固体やソフトマターであるものが存在し、それぞれの相の安定性から記憶媒体[40]–[42]として使用されたり、大きな体積変化によりアクチュエータ[43]–[45]として利用されたりするものもあり、様々な分野[46]で幅広く用いられる材料である。

相変化固体材料として代表的なものにカルコゲナイド系相変化材料 GeSbTe(GST)がある。この材料の相状態は、原子の配列に依存する(図 1-8 A)。GST に強く短いパルス(電流や光)を与えるとメルトクエンチによって原子が乱雑に配列したアモルファス相になる。一方で弱く長いパルスが与えられるとアニールによって原子が整頓され結晶相に変化する。GST のそれぞれの相が室温で安定であるため不揮発的な相変化を示す上に、相間の電氣的/光学的コントラストが大きく、記録素子として広く利用されている材料でもある。

原子の配列が相を決定した相変化固体材料に対して、相変化ソフトマターの場合はポリマーの水和性が状態を決定する(図 1-8 B)。ある種のブロックコポリマーが温度変化に応じてその水和性を変化させることが知られている。特に Pluronic 系界面活性剤や (*N*-イソプロピルアクリルアミド) (NIPAM) は温度上昇によって水和性が著しく低下する下限臨界溶液温度(LCST)を有する。例えば、Pluronic F127(F127)は室温では水中にてよく分散するが、温度を上昇させると段階的に疎水化する。その過程において、水中でミセルを形成し、またそのミセルは温度上昇に従って直径が大きくなる。すると分散液の粘度は増加し、濃度によってはゲル化する。さらに温度が上昇すると、ポリマーが完全に疎水化し、水と相分離する。そのため粘度は再び低下する。このように温度応答性の相変化ソフトマターはゾルゲル転移を示すことが知られている。こういったポリマーを架橋することでネットワークを作製することができる。一般的に、このネットワークは水分により膨潤し、これをハイドロゲルと呼ぶ。このネットワークが相変化材料で構成される場合、温度に応じて疎水化が進む一方でネットワークは維持される。するとこのハイドロゲルはその組織を保ったまま、圧縮し体積が変化する。これを体積相変化という。この体積相変化は一般に可逆的で、また揮発的な相変化として知られている。この体積変化を利用してアクチュエータなどが開発された。

本研究において、この相変化材料の相状態をフェロモンの状態に対応させることを着想した。ここで、これら相変化材料に対し以下に示すフェロモンの3つの特性を実装する必要がある。

- ①局所性: フェロモンはアリが通過した経路上にのみ塗布される
- ②誘引性: フェロモンによってアリが誘引される
- ③連続性: フェロモンは濃度という連続的な量を持ち強化されたり蒸発したりする

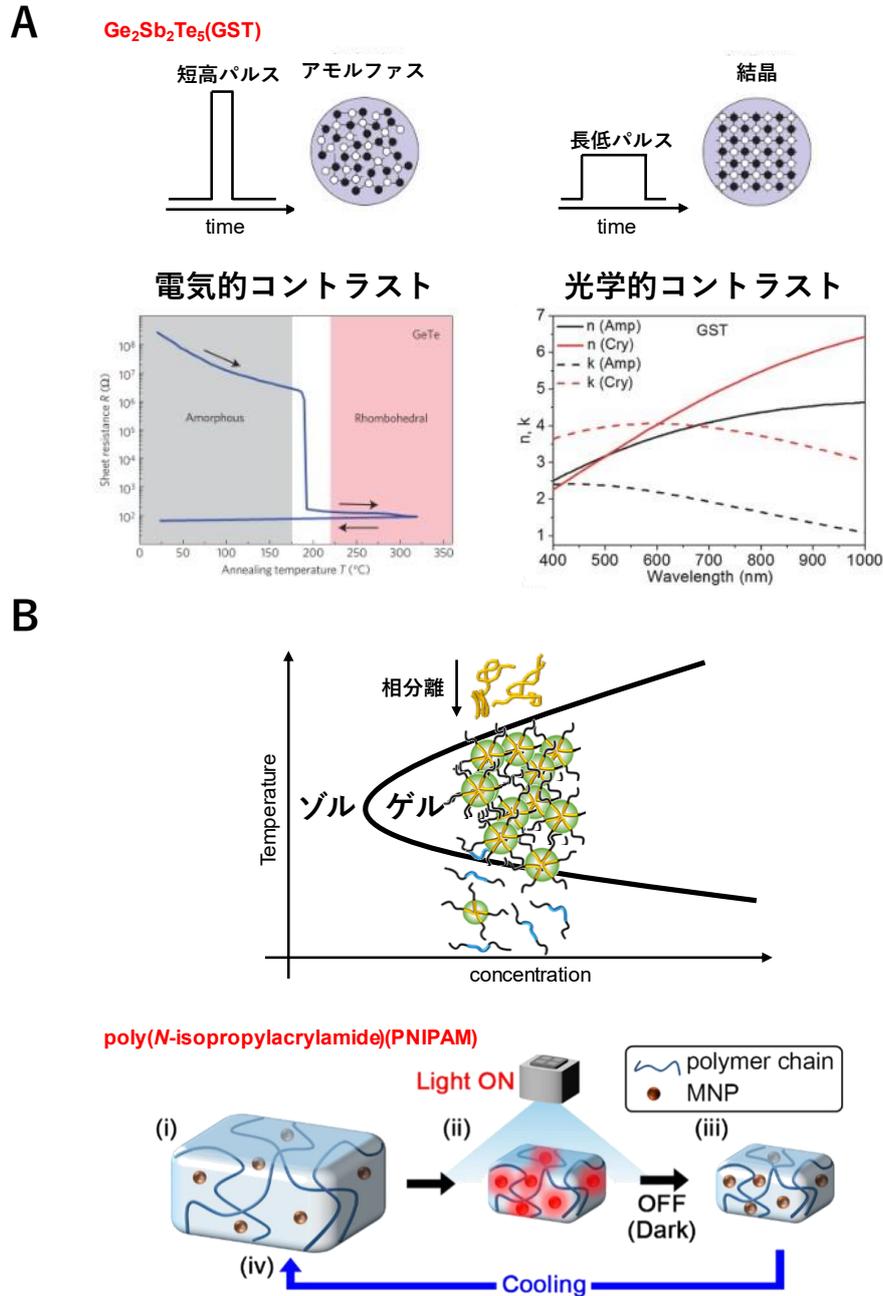


図 1 - 8. 相変化材料 (A)相変化固体材料の相変化メカニズム。パルスに応じて原子配列が変化する。GST はアニーリングにより結晶化し電気抵抗率が大きく減少する[41]。Reprinted by permission from [41]. Copyright ©2011 Springer Nature. また相間の屈折率 n および吸収係数 k に大きなコントラストが見られる[42]。Reprinted by permission from [42]. Copyright ©2018 John Wiley & Sons. (B)相変化ソフトマターの相変化メカニズム。温度変化によってポリマーの脱水和が進行する。これによりゾルゲル転移を示すほか、NIPAM を重合した PNIPAM ハイドロゲルのように体積相変化を示すものがある[43]。Reprinted by permission from [43]. Copyright ©2016 American Chemical Society.

まず①局所性に関しては、外場を空間的に限定して与え相変化を誘起させるだけではなく、アリ個体の代替となる粒子のダイナミクスに連動して局所的な相変化を起こす工夫が必要である。この点についてはポリスチレン(PS)粒子のレンズ効果が利用できることが分かっている。

以下はレンズ効果の実証実験結果(図1-9A)である。直径1.0 μm のPS粒子がゲル状態の相変化ソフトマターF127に分散している。加えて粒子の直下にはアモルファス相の相変化固体材料GSTが敷かれている。この環境下にある粒子に均一な加熱用レーザを当てると、図に示すように白く示されるパスを形成した。これは粒子のレンズ効果によりGSTがアニールされ、アモルファス相が結晶化し反射率が増加したためである。またそのパスを共有して複数の粒子が追従して流れる複雑な運動が観察された。これは粒子のレンズ効果によって高温となったGST基板がF127ゲルを加熱しゾル化させたためと考えられる(図1-9B)。

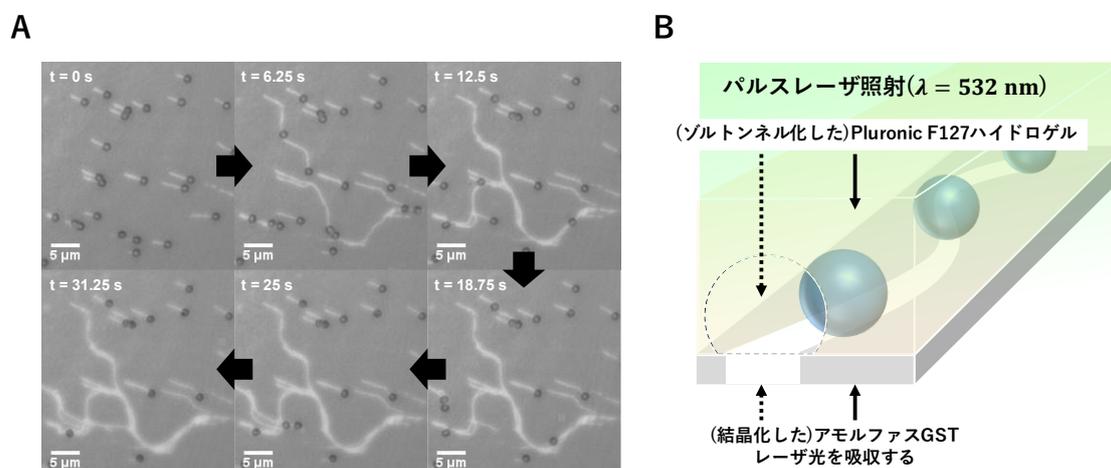


図1-9. コロイド粒子を用いた相変化材料の局所相変化 (A)パルスレーザ($\lambda = 532\text{ nm}$)を照射すると粒子が白い軌跡を残しながら運動を開始する(0s)。それぞれが残した軌跡を結合させるように粒子が移動する(6.25 s)。結合されたパスを後続の粒子が通過する(12.5 s)。ある粒子がショートカットを形成すると(18.75 s)、後続の粒子はそのショートカットを通過するようになる(25 s)。最終的には経路に近い粒子は全て移動してしまう(31.25 s)。(B)パルスレーザ照射時に粒子のレンズ効果によって GST がアニールされアモルファス相から結晶化する。すると反射率が増加し、結果(A)に示されるように白い軌跡として見える。また GST 基板の加熱により周囲の F127 ゲルがゾル化する。これにより粒子周辺には局所的に粘度が低いトンネルが形成され、これらが連結することで可動パスが発達する。レーザ照射時に粒子が一方向に移動するが、これは不均一なレーザ照射によるゲル膨張に起因すると考えられる。

この結果を踏まえて、アリの群れに見られるフェロモン相互作用を相変化材料プラットフォーム上に導入できないかと着想した。また、運動性のある粒子が不可欠であると考え、これについてはヤヌス粒子の利用を提案する。特に、誘電体と金属で構成されるヤヌス粒子に垂直交流電圧を印加すると自己推進運動することが数多く報告されている[47],[48]。これらの物理現象を組み合わせ、以下の図1-10に示すような物理スキームを提案した。2枚の電極基板を平行に配置し、ヤヌス粒子を含んだ溶媒で内部を満たす。これら電極の間に電界を印加すると粒子が自己推進を始める。また、パルスレーザーを照射すると、ヤヌス粒子のレンズ効果により直下に光が集光される。ここで予め、下面の電極基板を温度応答性の相変化材料で修飾しておく。するとヤヌス粒子のレンズ効果によって局所的に加熱され相変化し、結果として粒子の移動軌跡が残る。

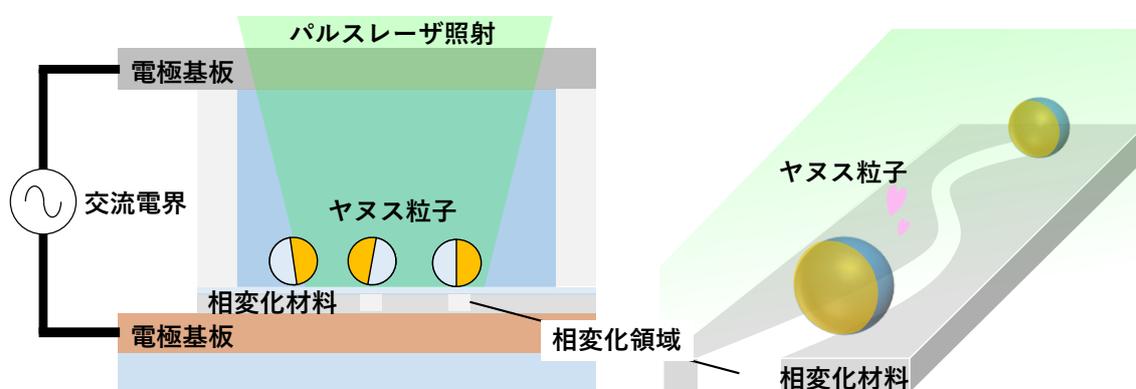


図1-10. 提案スキーム

相変化材料としては、まず固体のものが考えられる。①局所性に関しては、アモルファス GST が大きな吸収係数を有することから、粒子のレンズ効果によって効率的に相変化させることで実装出来る。また、アモルファス相から結晶相に相変化する際に反射率・抵抗率ともに大きな変化を示すため、反射率の違いから履歴を可視化することができる[49]。また②誘引性に関しては交流電気浸透(ACEO)流の利用により実装する。ACEO 流とは、非対称な交流電界により、固液界面において特異的に発生する電気浸透流のことを指す。非対称な平行電極基板間に交流電界を印加すると誘引性の ACEO 流が発生することが報告されている。また、GST は結晶化によって抵抗率が大きく低下することが知られているため、GST を電極として用いることで非対称な電界を発生させることができる。これによって誘引性 ACEO 流を誘起し誘引性フェロモン相互作用として活用する。しかしながら GST の相は室温で安定でありその相変化は不揮発的である。そのため相状態が維持される。これに対し自然界のフェロモンは③連続性を有し、フェロモンの強化や蒸発は正のフィードバックを提供し、群知能における本質的な役割を担っている。そのため、2 値的な変化を示す GST の相変化に対して連続性を導入する必要がある。そこで本研究においては GST 結晶化の深度 d に着目した。連続的な粒子の通過や人為的なメルトクエンチによって変化する深度 d は連続的な抵抗値変化を与え、これが ACEO 流速の制御に繋がると考えた。

光吸収を有する GST に対して、相変化ソフトマターは可視域で光熱効果を示さない。それは PNIPAM をはじめとするハイドロゲルの構成の大半が水分であり光吸収がないためである。ここで①局所性を導入するにあたり、間接的にハイドロゲルを加熱し相変化を誘起する必要がある。これに対してはプラズモン共鳴特性を持つ金属ナノ粒子を内部に混入させ、粒子のレンズ効果により加熱する方法が有効であると考えられる。また②誘引性に関して、PNIPAM はその相変化過程において電気的なコントラストを示さず、誘引性 ACEO 流の利用は不可能である。一方で、温度上昇により大きな体積減少を示すため粒子のレンズ効果によって局所的な窪みを形成することが可能であると考えられる。重力によって粒子を窪みに誘導することで②誘引性を実装する。またこの体積相変化は可逆的であることが知られているため[50]–[54]、フェロモン濃度の③連続性を導入できると考えられる。この連続的かつ局所的な体積相変化をモニターする必要があるが、加熱用に混入した金属ナノ粒子の発色変化によりこれをプローブすることを提案する。

温度相変化ソフトマターの体積相変化を観察する方法として、特に薄膜干渉効果を用いる方法[55], [56]と、金属ナノ粒子のプラズモン効果を用いる手法[57]–[60]が先行研究によって実証されている。前者において、2枚の固体基板に挟まれた相変化ソフトマターの体積が変化することによって、基板間距離が数 100 nm 以上に渡って変化し干渉色が大きく変わる。これによって膜厚方向の変化に高感度なモニターができる(図 1-1 1 A)。しかしながら薄膜干渉の性質上面内の分解能は低く、局所的な体積相転移を観察することは困難である(図 1-1 1 B)。一方で金属ナノ粒子のプラズモン効果を活用した観察法においては、ナノサイズの発色変化により粒子周辺環境をモニターでき、面内分解能が高い(図 1-1 1 C)。しかしながらプラズモン共鳴波長が変化する距離領域が数 10 nm 以下に限定され、また発色変化幅も小さく膜厚方向の体積相変化プローブとしての使用は課題がある(図 1-1 1 D)。ここで本研究において、固液界面における反射光および金ナノ粒子(AuNPs)による散乱光の干渉の利用を着想した。干渉効果を活用した観察の長所と、プラズモン効果を活用した観察の長所を組み合わせたハイブリッドな観察法を提案しながら[61]、同時に AuNPs を加熱源として活用することで、PNIPAM ハイドロゲルをフェロモンプラットフォームとして利用する。

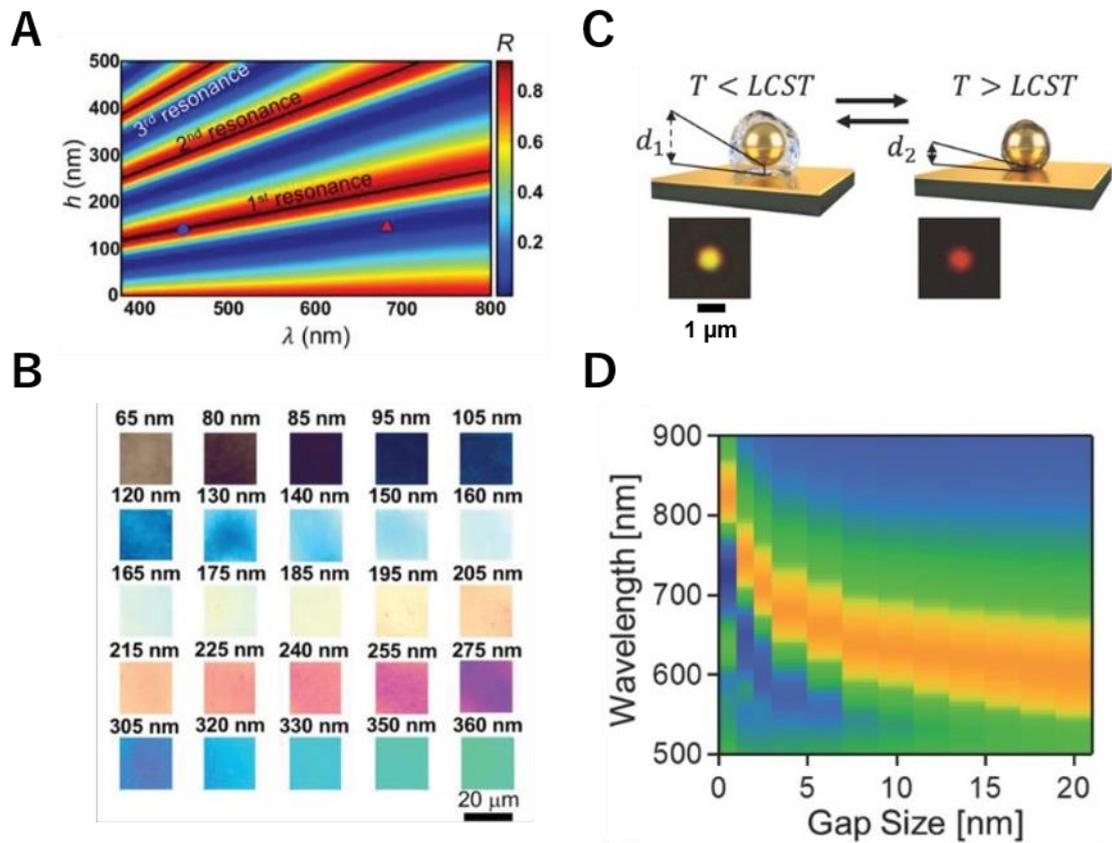


図 1-11. 相変化ソフトマターの相変化モニター技術 干渉効果を用いた手法[55]においては (A)膜厚 h 方向の分解能は高いが(B)面内方向の分解能は低い。Reprinted by permission from [55]. Copyright ©2019 John Wiley & Sons. 一方で金属ナノ粒子のプラズモン効果を用いた手法[45]においては(C)面内方向の分解能が高いが(D)膜厚 d 方向の分解能は低い。Reprinted by permission from [45]. Copyright ©2018 John Wiley & Sons.

1-4 研究の目的

本研究の目的は、アクティブコロイド間に相変化誘起フェロモン相互作用を実装することである。この目的に対する本研究の具体的な戦略を表1-2および図1-12に示す。

表1-2. 自然界のアリの群れと本物理実装系における各フェロモン特性の対応表

要素	自然界	固体材料 GST	ソフトマター-PNIPAM
1. 局所性	アリによる塗布	レンズ効果と GST 光吸収 および GST 光学特性の変化	レンズ効果と AuNPs 光吸収 および AuNPs の干渉色変化
2. 誘引性	化学的な誘引	交流電気浸透流	機械的な窪み
3. 連続性	濃度	結晶化深度 d	窪み深度 d

①局所性に関して、自己推進性ヤヌス粒子によるレンズ効果を利用する。レンズ効果により集光を起し、これにより GST や PNIPAM 中 AuNPs の加熱を行い、相変化を誘起する。相変化の過程は GST 光学特性および AuNPs 干渉色の変化によりプローブする。

②誘引性に関して、GST 結晶化が引き起こす抵抗値低下により発生する交流電気浸透流や PNIPAM 体積変化による機械的な窪みにより実装する。

③連続性に関して、GST の結晶化深度 d および PNIPAM 体積相変化による窪み深度 d により導入する。ただし GST は不揮発的な相変化を示すため、レーザ照射によるメルト-クエンチを行い人為的にアモルファス相に戻す必要がある。これに対して PNIPAM は温度変化に応じた揮発的相変化を示す。

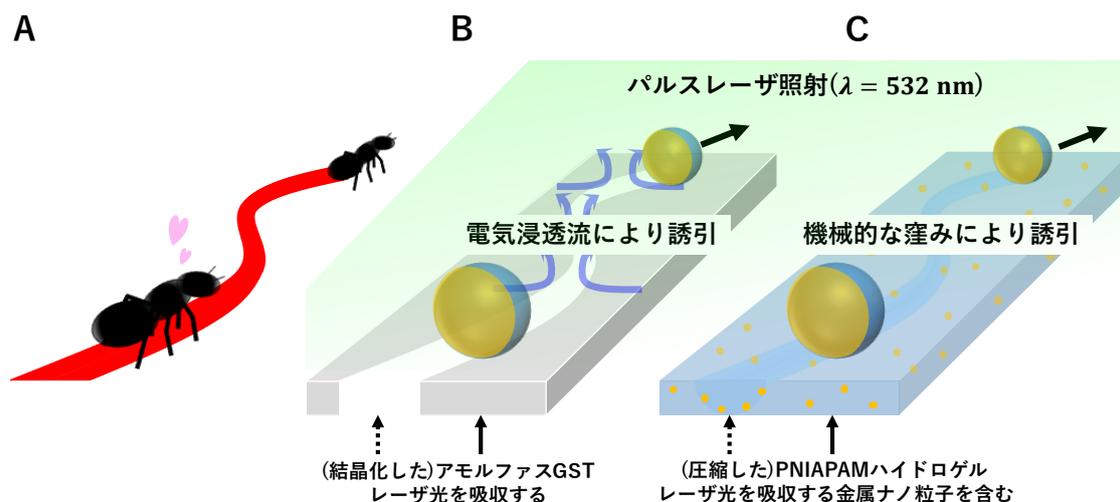


図1-12. コロイド系へのフェロモン相互作用導入戦略 (A)アリのフェロモン相互作用。(B)GST または(C)PNIPAM プラットフォームにおけるフェロモン相互作用導入スキーム。

1-5 本論文の構成

本論文は以下の通りに構成されている。

第1章 研究の背景と目的

第2章 相変化固体材料・相変化ソフトマター使用によるフェロモンプラットフォーム導入に関する理論

第3章 相変化固体材料 GST 相変化によるフェロモン相互作用実装の実証

第4章 相変化ソフトマターPNIPAM 局所相変化過程の観察法の実証と実装見積もり

第5章 本論文の結論と今後の展望

2章では相変化固体材料 GST および相変化ソフトマターPNIPAM を使用する戦略の裏付けとなる理論について説明する。3章では GST 相変化が誘起するフェロモン相互作用のコロイド系への実装を行う。また相互作用のチューニングによって制御された集団運動相について議論する。4章ではフェロモン相互作用における蒸発過程の実装およびその観察に向けた、PNIPAM の設計/機械特性の測定を行う。具体的には散乱-反射干渉による AuNPs の発色変化を活用した PNIPAM プラットフォームの体積相変化応答の測定法の実証を行った。また AuNPs 光熱効果による窪み形成の見積もりを行った。

第2章 相変化固体材料・相変化ソフトマター使用によるフェロモンプラットフォーム導入に関する理論

本論文においては、相変化固体材料の相変化が誘起するフェロモン相互作用の導入を行う。また相変化ソフトマターの体積相変化を用いたフェロモン蒸発過程の実装に向け、本研究では局所相変化過程の観察および測定を行う。そこで本章では相変化固体材料・ソフトマターを使用した導入に関連する物理現象や物性に関する理論について説明する。「2-1 ヤヌス粒子の自己推進」ではエージェントとなるヤヌス粒子の自己推進原理について述べる。また「2-2 レンズ効果」ではコロイド粒子によるレンズ効果およびこれによる光熱効果の理解に必要な原理について述べる。「2-3 相変化固体材料 GeSbTe」ではフェロモン相互作用のプラットフォームになる GST の基本物性について述べる。「2-4 交流電気浸透流」ではフェロモン相互作用に対応する動電現象について述べる。「2-5 相変化ソフトマター-PNIPAM」ではプラットフォームとして用いる PNIPAM の相変化機構について述べる。「2-6 金ナノ粒子の光学特性」では主に金ナノ粒子のプラズモン特性について述べる。「2-7 光の干渉効果による発色変化」では固液界面における反射光と金属ナノ粒子による散乱光の干渉効果について述べる。「2-8 明視野観察・暗視野観察」では光学顕微鏡における観察法について述べる。最後に「2-9 色空間」では発色の定量法について述べる。

2-1 ヤヌス粒子の自己推進

ヤヌス粒子[62]とは2つの異なる材質の面を持つ粒子のことである。「ヤヌス」という名前は古代ローマの Janus 神が2つの顔を持っていることに由来する。また素材の組み合わせ[63]-[65]によって様々な運動をデザインすることができ、アクティブマターの代表格として広く用いられてきた。ここでヤヌス粒子は液中環境において自己推進を示すことが知られている。その原理は化学反応によるもの、熱影響によるものなど様々であるが、ここでは誘起電荷電気浸透(ICEO)流[66]に起因するものについて述べる。

誘電体球の半面だけが金属薄膜でコーティングされたヤヌス粒子について考える。液中に分散したヤヌス粒子は、初期状態では重力により金属被膜された面を下にして沈む。しかし、重力方向に電界が印加されると、電界向きに沿った誘導双極子モーメントが生じる。これにより誘電泳動力が発生し、粒子の面を起こす回転を生む[67]。いざ起き上がると、今度は ICEO 流が発生する。その時の概略図を図2-1に示す。

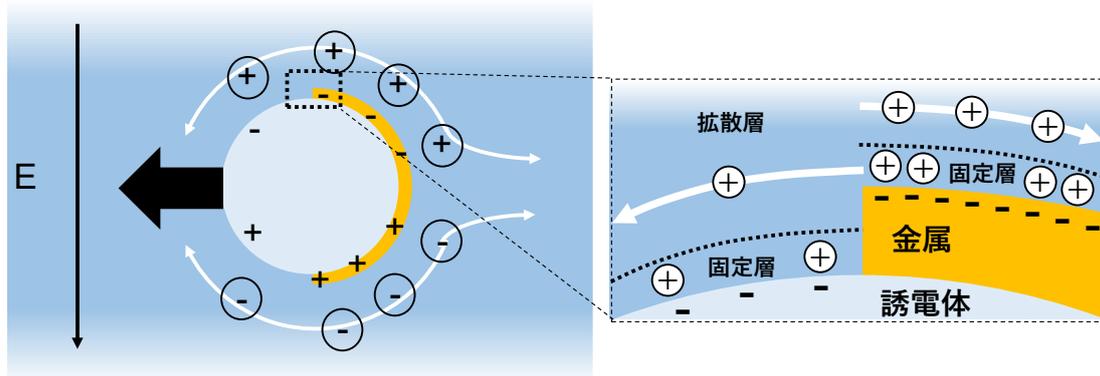


図 2-1. ヤヌス粒子表面に発生する ICEO 流

このヤヌス粒子はそれぞれの面について異なる誘電率を有する。そのため面ごとに分極の様相が異なる。具体的には金属面の内部では強く分極する一方で、誘電体内では分極は小さい。またこの分極が起こると同時に、粒子周りの電界により環境溶媒からカウンターイオンが界面に供給される。このカウンターイオンは電気二重層を形成し、固定層および拡散層で構成される。固定層は誘導されたカウンターイオンが文字通り固定化されたものであり、基本的に不動である。一方、界面から遠ざかるにつれ拡散層に突入する。この拡散層においてイオンは可動である。そのためこれらイオンは粒子周囲の電界によって電気泳動し、電気浸透流を発生する。この電気浸透流の速度がそれぞれ誘電体・金属面で異なり、粒子周りに非対称な ICEO 流が発生する。これによりヤヌス粒子は自己推進を示す。この ICEO 流による粒子の自己推進速度 v_{ICEO} は以下の式(2, 1)により与えられる。

$$v_{ICEO} = \frac{9}{64} \frac{\epsilon R E^2}{\eta} \quad (2, 1)$$

ここで ϵ は溶媒の誘電率、 R は粒子半径、 E は電界の大きさ、そして η は溶媒の粘度である。式(2, 1)に示されるようにヤヌス粒子の自己推進速度は E の二乗に比例する。

ここで一般にヤヌス粒子の駆動には交流電界が用いられる。その理由としては、絶縁層を經由して電界を印加できる点や電気分解の影響を無視できる点が挙げられる。

交流電界はある周期で極性が反転する。そのため、粒子周りに発生する ICEO 流は反転し時間的に平均化され自己推進が起こらないように見える。しかし実際には電界の向きが反転することでカウンターイオンの符号も反転するため、発生する ICEO 流の向きは変化しない。よってヤヌス粒子は誘電体面を先頭に自己推進を示す。この自己推進特性は交流電界の周波数に依存する。例えば高周波の電界を印加すると自己推進速度が低下する。これはカウンターイオンの移動が高周波における変化に追従することが困難になるためである。さらに周波数を高めると今度は金属面を先頭に自己推進するようになる。これは金属面付近に発生する電界集中によって誘電泳動が起こるためだと考えられ、自己誘電泳動(self-dielectrophoresis)と名付けられている[48]。

2-2 レンズ効果

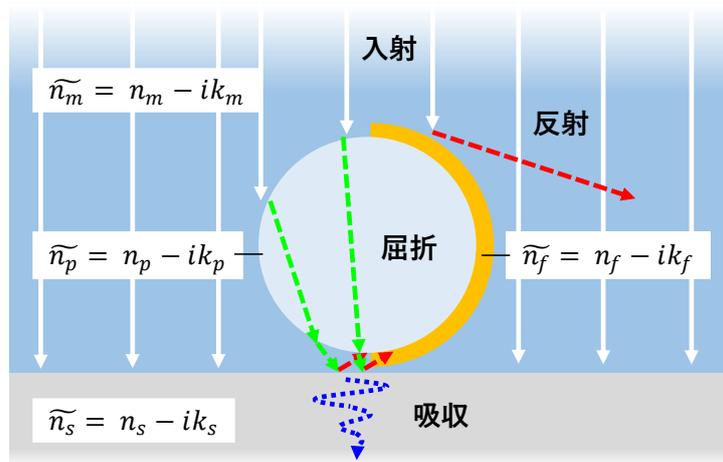


図 2-2. ヤヌス粒子にレーザーを当てた際に起こる光学現象

反面が金属でコーティングされた誘電体ヤヌス粒子にレーザー光が照射されることを想定する。ここで溶媒(medium)の複素屈折率 \tilde{n}_m をその屈折率 n_m および消光係数 k_m で表す。同様に粒子(particle)、金属被膜(film)および基板(substrate)についても複素屈折率 $\tilde{n}_p, \tilde{n}_f, \tilde{n}_s$ を定義する。

反射と屈折に関しては幾何光学により説明する。ここでは媒質の消光係数が十分小さいと仮定し、複素屈折率の実部のみを考える。光が屈折率 n_A を有する物質から異なる屈折率 n_B を持つ物質に入射角 θ_A で入射する際、出射角を θ_B とすると以下の式(2, 2)が成立する。

$$n_A \sin \theta_A = n_B \sin \theta_B \quad (2, 2)$$

ここで入射側の媒質を溶媒($n_A = n_m$)と、また他方の媒質を粒子の素材($n_B = n_p$)とする。溶媒を蒸留水($n_m = 1.33$)、粒子の素材を PS($n_m = 1.55$)と仮定すると臨界角は約 60° となり、大半の光は粒子内部に屈折して侵入する。一方、溶媒の屈折率との差が大きい金属などの被膜部に入射する場合は反射が支配的になる。入射側の媒質を溶媒($n_A = n_m$)と、また他方の媒質を被膜金属の素材($n_B = n_f$)とする。金属素材を金($n_f = 0.49$)と仮定すると、式(2, 2)より光は全反射する。

粒子に屈折して侵入した光は、溶媒に出射する際に再び屈折し粒子の直下に集光される。この時の光強度を $I(0)$ とする。この光は基板内部に侵入しながら吸収される。ここで侵入距離を d とするとその地点における光強度 $I(d)$ は以下の式(2, 3)で与えられる。

$$I(d) = I(0)e^{-\alpha d} \quad (2, 3)$$

ここで α は吸収係数であり、以下の関係式(2-4)がある。

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2, 4)$$

ここで k は吸収係数である。この吸収された光のエネルギーは原子内の電子励起を引き起こし、そこから格子振動へと緩和する過程で熱が放出される。これにより基板は加熱される。

2-3 相変化固体材料 GeSbTe

相変化材料の中でも近年注目を集めてきた材料の一つとしてカルコゲナイド系相変化材料がある。相変化材料は複数の異なる相状態を有し、刺激に応じて相間をスイッチすることができる[42],[68]。中でも Ge-Sb-Te(以下 GST)の組み合わせは、その光学的・電气的コントラストが大きいことやアモルファス相および結晶相の状態が安定であることから、不揮発性メモリとして広く利用されている。

GSTの相変化工程を図2-3に示す。一般にGSTはスパッタリング法で製膜して作製する。この際、製膜されるGSTはアモルファス相である。アモルファス相とは原子が無秩序に配置している状態である。これを融点 T_m (160℃前後)まで加熱し、徐熱するとアモルファス相から原子が規則的に配置された結晶相へ相転移する。この過程をアニーリングという。結晶化はホットプレートを用いた簡易な加熱や電流長低パルスが引き起こすジュール熱によっても起きるが、ナノ秒程度のパルスレーザー照射によって局所的な結晶化が実行できる。GSTは結晶化すると可視域の反射率が著しく増加し、その相変化を視認できる。加えて抵抗率も4-5桁程度のオーダーで大きく低下することが知られている。またアニーリングが継続されると、なだらかに抵抗値が減少することが知られている。これは結晶構造の内部の不整合箇所が徐々に整頓されていくことに起因すると考えられている。この際、大きな反射率の変化は見られない。

結晶化にアニーリングの工程が必要であったのに対して、再アモルファス化は急熱急冷が必要である。この工程をメルトクエンチングという。瞬間的な加熱による融解($T > T_m$)は、結晶化と同様に電流パルスやパルスレーザー(パルス幅はより短くする必要がある)照射による急熱を用いても可能だが、近年フェムト秒程度の超短パルスレーザーによって電子励起を起し、格子振動に緩和する前に再アモルファス化することが実証されている。この手法は熱影響を無視できるほか、液相を介さない高速スイッチングが可能であるというアドバンテージを有する[69]。

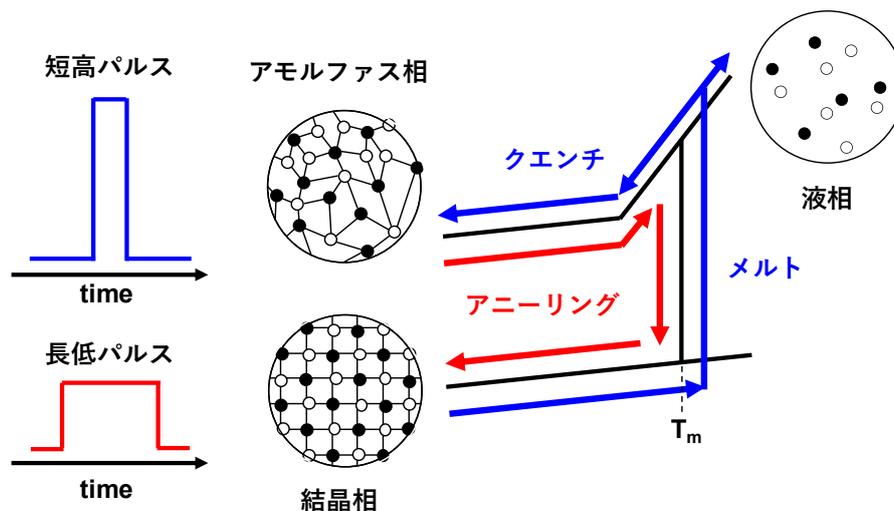


図2-3. GST相変化の工程

2-4 交流電気浸透流

非対称な電極基板間に交流電界を印加すると浸透流が発生することが知られている[70]。これを交流電気浸透(ACEO)流と呼ぶ。メカニズムは「2-1 ヤヌス粒子の自己推進」にて述べた ICEO 流に近い。

ICEO では均一な電界に対して、物体界面ジオメトリの非対称性が浸透流を起こすのに対し、ACEO では非対称な電界が浸透流を起こす。ACEO 流の概要図を図 2-4 に示す。非対称な電界を発生させるために広く利用される構図として、非対称な平行電極を配置するものがある[70],[71]。仮に上面電極が広面積で、下面電極が極小である場合を考える。この平行電極間の溶媒に電界を印加すると電気力線は図 2-4 に示すように面に対して非対称になる。特に下面電極には電界が集中する領域が形成され、面に対して水平な接線成分が生じる。この接線成分によって、電極基板・溶媒界面付近に形成された拡散層のカウンターイオンが滑る。これによりこの界面上に電気浸透流が発生する。この流れの向きは電界集中領域に向かうように発生し、衝突した流れはバルクの方に弾かれる。ICEO 流同様に交流電界の周波数を上昇させていくとカウンターイオンの移動が追従できなくなる。これにより ACEO 流は弱くなる。この周波数依存性は ACEO 流速の調節機能として活用される。

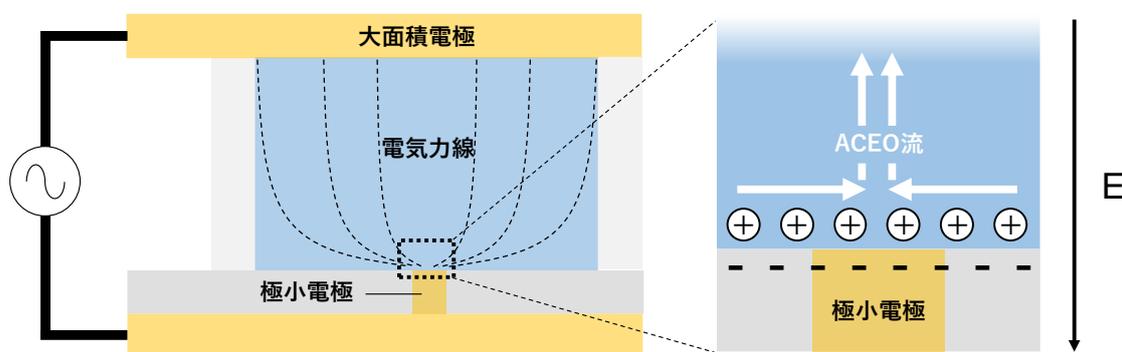


図 2-4. ACEO 流発生メカニズム カウンターイオンの移動による浸透流発生メカニズムの説明のために、電界が下向きに生じている瞬間を図示している。電界が反転した場合はカウンターイオンの符号も反転するため ACEO 流の向きに変更はない。

界面に発生する ACEO 流の流速 v_{ACEO} は以下の式(2, 5)で与えられる。

$$v_{ACEO} = -\frac{\varepsilon\zeta E_t}{\eta} \quad (2, 5)$$

ここで ε は流体の誘電率、 ζ は電極基板のゼータ電位、 E_t は電界の接線成分、そして η は流体の粘度である。流体場の発展については以下の非圧縮性 Navier-Stokes 方程式を用い数値解析的に近似解を求める。

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \nabla u \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 u + g \quad (2,6)$$

ここで ρ は溶媒の密度、 u は流体の速度、 p は流体の圧力、 μ は流体の動粘性係数、そして g は重力などの外力である。また連続の式(2,7)と合わせることで解を得る。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (2,7)$$

このように電界が集中することで ACEO 流が発生するが、同時に誘電泳動(DEP)力も議論されることが多い[70]。DEP は流体の流れとは独立に、誘電体粒子に対して電界集中部に向かうもしくは離れる方向に力を作用させる。非対称な電界が、ある体積を持つ誘電体の分極の空間的分散を与えこれにより泳動力が発生する。DEP 力 F_{DEP} は以下の式(2,8)で与えられる。

$$F_{DEP} = 2\pi\epsilon_m r^3 \text{Re}[f_{CM}] \nabla |E|^2 \quad (2,8)$$

ここで ϵ_m は溶媒の誘電率、 r は誘電体の半径、 E は電界である。このように DEP 力の大きさは誘電体の体積および電界強度の空間勾配で与えられる。ちなみに DEP の向きは Clausius–Mossotti factor f_{CM} の実部の符号により決定する[72]。 f_{CM} は以下の式(2,9)で与えられる。

$$f_{CM} = \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*} \quad (2,9)$$

ここで ϵ_p^* は誘電体粒子の複素誘電率、 ϵ_m^* は溶媒の複素誘電率でありこれらは以下の式(2,10)のように表される。

$$\epsilon_p^* = \epsilon_0 \epsilon_p - i \frac{\sigma_p}{\omega}, \epsilon_m^* = \epsilon_0 \epsilon_m - i \frac{\sigma_m}{\omega} \quad (2,10)$$

ここで ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_p は誘電体粒子の誘電率、 σ_p は誘電体粒子の導電率、 ϵ_m は溶媒の誘電率、 σ_m は溶媒の導電率、 ω は交流電界の角周波数である。式(2,8-10)より DEP の大きさおよび向きが誘電体粒子と溶媒の電氣的性質の大小関係で決定することが分かる。また交流電界の周波数にも依存し、DEP をコントロールするパラメータとして使用される。

2-5 相変化ソフトマター-PNIPAM

ポリマーの中には親水基を持つもの、疎水基を持つもの、両者を持つもの、さらには外場に応答して水和性が変わるものなど多くの種類がある。発現させたい応答機能を持つように設計されたポリマーを機能性ポリマーという。液中分散、ネットワーク、また基板グラフトなど、ジオメトリに応じて様々な機能を付与できる[73]–[78]。

一般に、何の処理も加えていない親水性ポリマーは水中で分散状態にあるが、架橋することでそれぞれのポリマーが組織化し三次元的な構造を形成する。特にその三次元組織の内部に溶媒を含み(一般には水)膨潤するものをハイドロゲルと呼ぶ。架橋の形式によって物理ゲル、化学ゲルに分類される。前者は架橋の多くが水素結合や疎水結合によるもので、熱などの外場によって構造自体を解消することができる。それによってゲル-ゾル転移するものがある。一方、後者化学ゲルの場合、共有結合によって架橋されているため構造が安定である。そのため、外場によって親水性が変化したとしても、含有する水分を吐き出し、構造を保ちながら圧縮することが可能である。これらの相変化は可逆的であり、様々な用途で実用化されている。この機能の豊富さからスマートポリマーと呼ばれる。

スマートポリマーの代表例としてポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)、通称 PNIPAM が挙げられる。この材料は温度や pH によって水和性が著しく変化するポリマーである。特に相変化温度以上で水和性が低下しコイル・グロビュール転移する。そのため、このモノマー(*N*-イソプロピルアクリルアミド)を分散させた溶液を昇温すると、ある温度を境に脱水和したポリマーの相分離により濁りだす。この閾値温度を下限臨界溶解温度(LCST)と呼び、これが体温に近いため人体に装着するデバイスとしての応用が開拓されている。

PNIPAM ハイドロゲルは、モノマー(*N*-イソプロピルアクリルアミド)、架橋剤 *N,N*-メチレンビスアクリルアミド(BIS)、重合開始剤ペルオキソ二硫酸アンモニウム(APS)および促進剤 *N,N,N,N*-テトラメチルエチレンジアミン(TEMED)を混合することで作製できる[79](図 2-5)。ハイドロゲルは温度に応答して体積相変化を示し、低温で膨潤状態、高温で圧縮状態をとり、この変化は可逆的である(図 2-6)。この体積変化の大きさは、PNIPAM や BIS の濃度によって変えることができ、最大 10 倍以上の体積変化が可能である。こういったダイナミックな体積相転移は物体と物体の間の距離を広げたり縮めたりするダイナミックアクチュエータとして活用される。

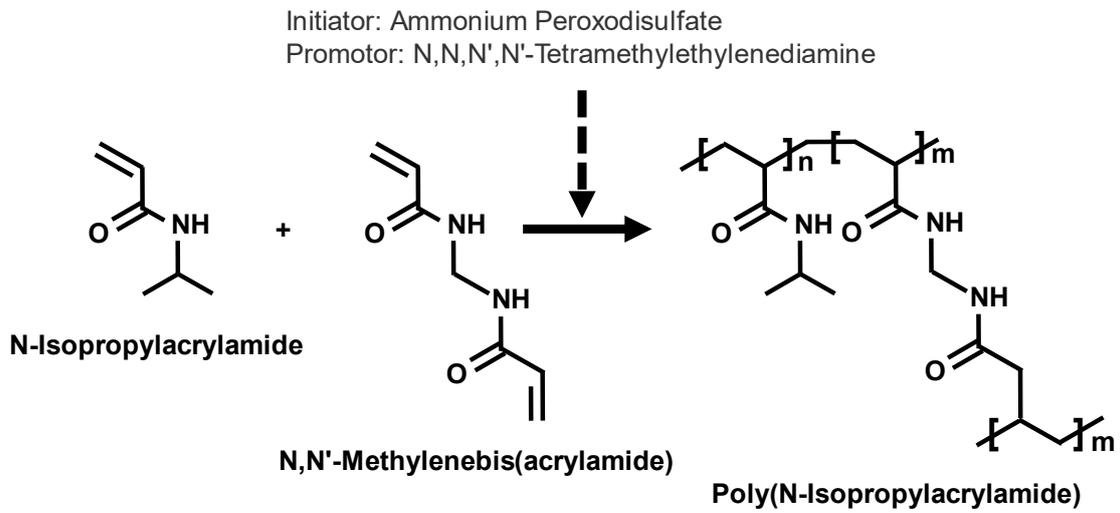


図 2-5. PNIPAM ハイドロゲルの合成方法

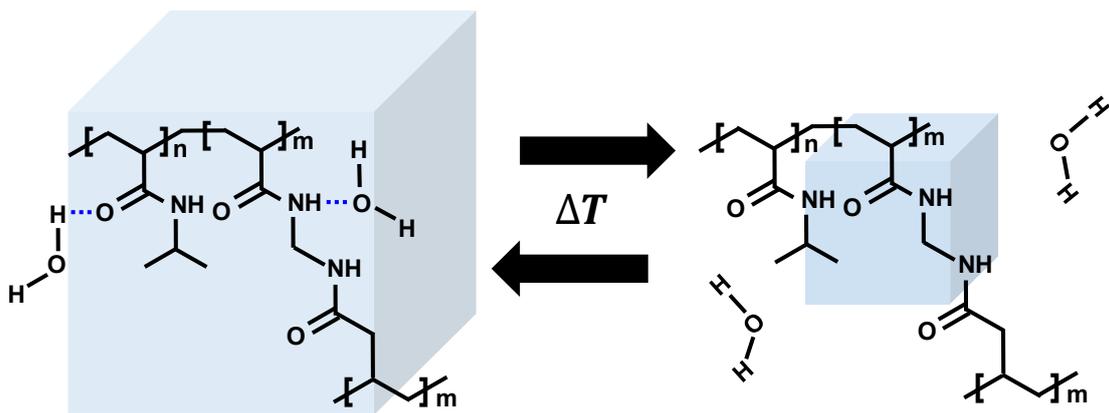


図 2-6. PNIPAM ハイドロゲルの体積相転移 低温時には水分子と水素結合して膨潤状態にある。温度が上昇すると水素結合が不安定化し脱水和を起こす。すると内部の水分は吐き出され、ゲルは圧縮し体積が減少する。この際構造は維持され、再び低温になると再び膨潤し体積が復帰する。

2-6 金ナノ粒子の光学特性

プラズマとは電子が自由に動ける状態のことを指す。金属内部は自由電子で満たされているため金属もプラズマ状態にある。プラズマ状態の自由電子の集団振動はプラズモンと呼ばれ、特に金属ナノ粒子においては光による電磁界が、それが引き起こす金属ナノ粒子の分極と相互作用する。これを局在型表面プラズモンと呼ぶ。これは共鳴波長を有しその帯域では特異的な光学特性(散乱特性・吸収特性)を示すことが知られている[80]。

金属ナノ粒子が光の波長よりも十分微小であるとき、粒子は近似的に一様な電界を感じるようになる。これを Electrostatic 近似という。ここで金属ナノ粒子に対して z 方向に平行な入射電場 E_0 を持つ光を照射した際を考える(図 2-7)。このとき、粒子表面内部および外部における境界条件(電界接線成分連続また電束密度法成分連続)により粒子外部の電界 E は以下の式(2, 11)で表される。

$$E = E_0 \mathbf{e}_z + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \frac{a^3}{r^3} E_0 (2 \cos \theta \mathbf{e}_r + \sin \theta \mathbf{e}_\theta) \quad (2, 11)$$

ここで、 ϵ_1 は金属球の誘電率、 ϵ_2 は媒質の誘電率、 a は金属球の半径である。一方、ある角周波数で振動する双極子 p が原点に置かれているとき、電界 E は以下の式(2, 12)で表される。

$$E = \frac{2 \cos \theta}{4\pi\epsilon_2} \left(\frac{p}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) \mathbf{e}_r + \frac{\sin \theta}{4\pi\epsilon_2} \left(\frac{p}{r^3} - \frac{ikp}{r^2} - \frac{k^2 p}{r} \right) \mathbf{e}_\theta \quad (2, 12)$$

式(2, 11)および式(2, 12)の近接場成分(r^{-3} に比例する項)を比較すると、金属ナノ粒子が作る電界は以下の双極子モーメントを持つ双極子が作るそれと等しい。

$$p = \epsilon_2 \alpha E_0 \quad (2, 13)$$

ここで、分極率 α は

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (2, 14)$$

である。

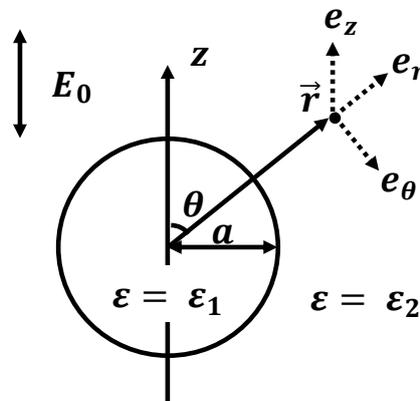


図 2-7. 平面波照射金属微粒子モデル

次に、金属ナノ粒子の散乱特性および吸収特性について理解するために、散乱断面積 C_{sca} および吸収断面積 C_{abs} について述べる。散乱断面積は金属ナノ粒子から全方位に散乱されるパワーと等しくなる入射平面波の断面積のことである。また吸収断面積は吸収されるパワーと等しくなる入射平面波の断面積のことである。それぞれ、分極率 α を用いて以下の式(2, 15)および式(2, 16)で表される。

$$C_{\text{sca}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (2, 15)$$

$$C_{\text{abs}} = k \text{Im}(\alpha) \quad (2, 16)$$

ここで複素誘電率 $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ より、

$$C_{\text{abs}} = k \frac{12\pi a^3 \epsilon_1'' \epsilon_2}{(\epsilon_1' + 2\epsilon_2)^2 + \epsilon_1''^2} \quad (2, 17)$$

と表される。

式(2, 15)および式(2, 17)に金の物性値(屈折率 n および吸収係数 k)を代入して C_{sca} および C_{abs} のスペクトルを得た(図 2-8)。ここで粒子サイズによる電磁界の空間遅延効果を加味した。遅延効果は以下の式(2, 18)により分極率 α をサイズパラメータ $q = 2\pi a/\lambda$ で補正し導入された。

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)(1 - q^2/10)}{(\epsilon_1 + \epsilon_2) - \left(\frac{7}{10}\right)\epsilon_1 - \epsilon_2 q^2 - (\epsilon_1 - \epsilon_2)i(2/3)q^3} \quad (2, 18)$$

スペクトルより金ナノ粒子は $\lambda = 530 \text{ nm}$ 付近に強い散乱・吸収ピークを持つことが分かる。

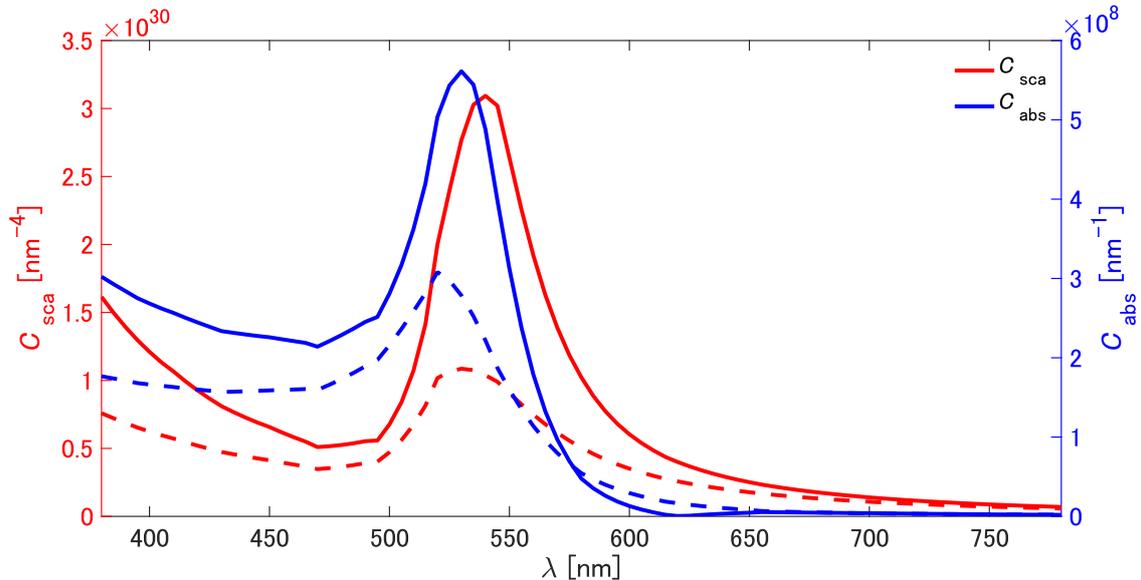


図 2-8. 金ナノ粒子の散乱断面積および吸収断面積 水中の直径 80 nm の金ナノ粒子の散乱断面積 C_{sca} (赤)および吸収断面積 C_{abs} (青)スペクトル。実線は粒子サイズによる遅延効果を考慮した際の結果、破線は考慮しなかった際のスペクトル。 C_{sca} は a^6 、 C_{abs} は a^3 で規格化している。

2-7 光の干渉効果による発色変化

「2-6 金ナノ粒子の光学特性」でも示したが、光は電磁波であり波動性を持つ。Thomas Young が 1805 年に二重スリット実験を行い、これを示した(図 2-9)[81]。点光源 P から出た球面波がそれぞれのスリットを通過し、そこから出射された波面がスリットから L だけ離れたスクリーン上の位置 x に投影されることを考える。このとき両者の間の光路長 δl は、 $L \gg w$ かつ $L \gg x$ の仮定の下で以下の式(2, 19)で表される。

$$\delta l = \frac{(x + w/2)^2 - (x - w/2)^2}{2L} = \frac{xw}{L} \quad (2, 19)$$

ここで以下の式(2, 20)また(2, 21)が成り立つとき、

$$\frac{xw}{L} = m\lambda \quad (2, 20)$$

$$\frac{xw}{L} = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda \quad (2, 21)$$

それぞれスクリーン上で光は強め合い、弱め合いを起こす。ここで m は整数、 λ は光の波長である。

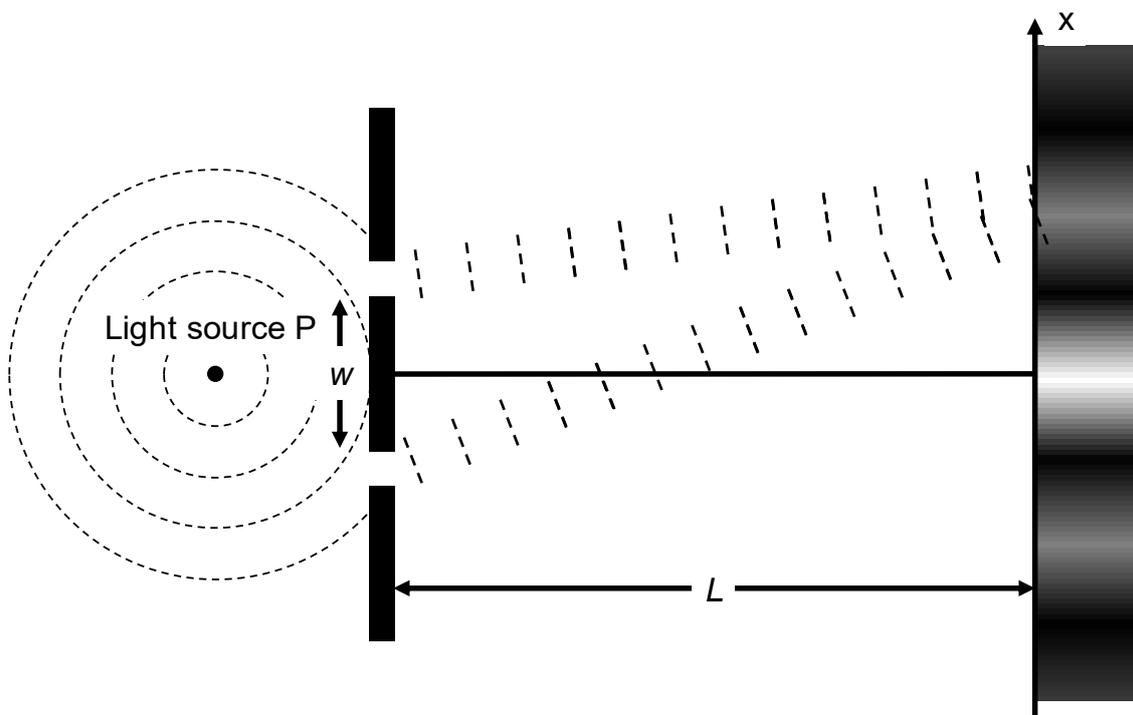


図 2-9. ヤングの二重スリット実験

ここで以下の場合を考える。金属ナノ粒子が溶媒中に基板からの距離 d で固定化されていて、そこに白色光 E_i が照射される。粒子は散乱し点光源として機能する。同時に白色光の一部は固体基板・溶媒間の屈折率差によって反射する。ここで観測者はこれら散乱光および反射光を同時に観測することになる(図2-10)が、これらの間には光路差に起因する位相差がつく。またそれぞれ散乱光、および反射光は、反射・散乱スペクトルを有し波長 λ 依存性がある。よって観測される光強度のスペクトル $I_D(\lambda)$ は以下の式(2, 22)で与えられる。

$$I_D(\lambda) = |E_r + E_s|^2 = E_i^2 \left| r(\lambda) + s(\lambda)e^{-i2\pi\frac{2nd}{\lambda}} \right|^2 \quad (2, 22)$$

ここで E_r は反射電界、 E_s は散乱電界、 $r(\lambda)$ は反射係数、また $s(\lambda)$ は散乱係数である。 $s(\lambda)$ は金属ナノ粒子の分極率 α を用いて以下の式(2, 23)で表される。

$$s(\lambda) = \eta\alpha = 4\pi\eta a^3 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad (2, 23)$$

ここで η は散乱受光効率であり、観察法に依存する(次章「2-8 明視野観察・暗視野観察」にて述べる)。

金属ナノ粒子の位置 d が変化すると位相差が変化し、これにより強め合い・弱め合いが起こる。また η (実験的には対物レンズのNAに依存)を変化させることでその干渉のバランスをコントロールすることができる。

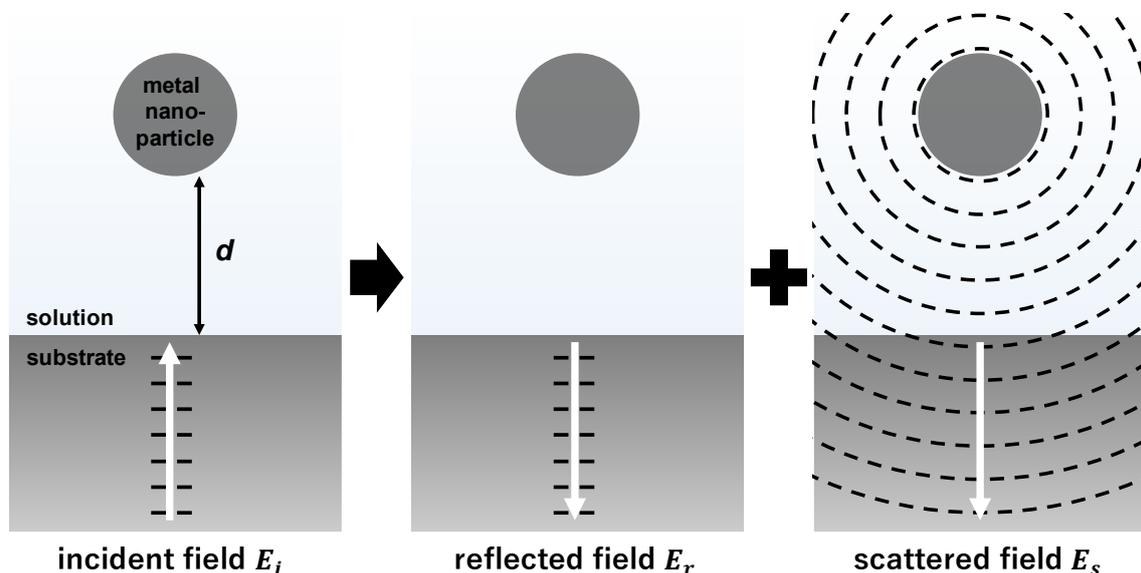


図2-10. 界面反射光と散乱光による干渉

2-8 明視野観察・暗視野観察

明視野観察においては、標本を透過した光もしくは反射した光のコントラストを利用して標本の観察を行う。サンプルを均一な光で照らすため視野は明るくなり、仮に試料の透過率が高い場合や反射率が低い場合は観察が困難になる(図2-11A)。こういった試料には染色を施して観察する方法がある他、暗視野観察を行う方法がある。

暗視野観察では、標本に対して角度を付けた光を照射する。すると照射光は視野に入らないためバックグラウンドが暗くなる。一方で試料から散乱した光は球面波状に広がる性質上、こちらは視野に届く。これはすなわち「2-7 光の干渉効果による発色変化」において述べた散乱受光効率 η を大きくする行為に対応し、それゆえ高コントラストの試料像を得ることができる(図2-11C)。

同様に対物レンズの開口数(NA)を変化させても暗視野に近い観察を行うことができる。反射顕微鏡における観察を考えるとバックグラウンド反射光は平面波である。一方で試料に散乱異方性がない場合は、散乱光は球面波として伝播する。そのため受光部のNAを大きくしていった際のそれぞれの感受量の増加率は異なる。可変NAが搭載された対物レンズを使用することでコントラストを調節することができ、明視野観察と暗視野観察の中間的な観察が可能になる(図2-11B)。

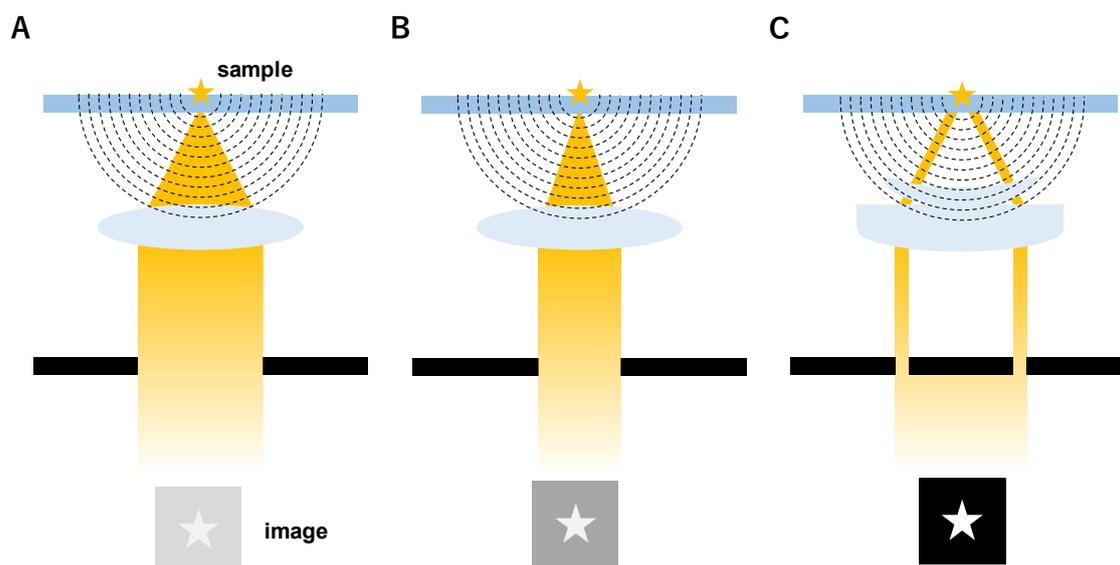


図2-11. 光学顕微鏡における観察法 反射型顕微鏡における(A)明視野観察法と(C)暗視野観察法および(B)それらの中間的な観察法。破線はサンプルから球面波上に伝播する散乱光を示している。

2-9 色空間

色の表現法の一つに RGB カラーモデルがある。それは人の目により視覚できる全ての色は、R(赤)、G(緑)そして B(青)の三原色の混色で再現できるとするものである。カメラで撮像すると、各 RGB フィルタを通過した光が CMOS 素子に届く。そこで電流値に変換され RGB 値として記録される。赤色が長波長域、緑色が中波長域、青色が短波長域を補完することになるが、この RGB カラーモデルにおいて 440 nm-545 nm の単色光を正確に再現できないという問題点があった。

この不具合を解消し、色の定量的表示を目的としたものが XYZ 表色系、CIE1931XYZ 色空間である。RGB 値から以下の式(2, 24)によって変換することで XYZ 値が得られる。

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.4898 & 0.3101 & 0.2001 \\ 0.1769 & 0.8124 & 0.0107 \\ 0.0000 & 0.0100 & 0.9903 \end{bmatrix} \quad (2,24)$$

この変換によって、光の波長という物理量と人間の色覚の対応が定義される。これによって描かれる色空間を図 2-1 2 に示す。一般に Z の値は無視され、XY 空間で表示する。

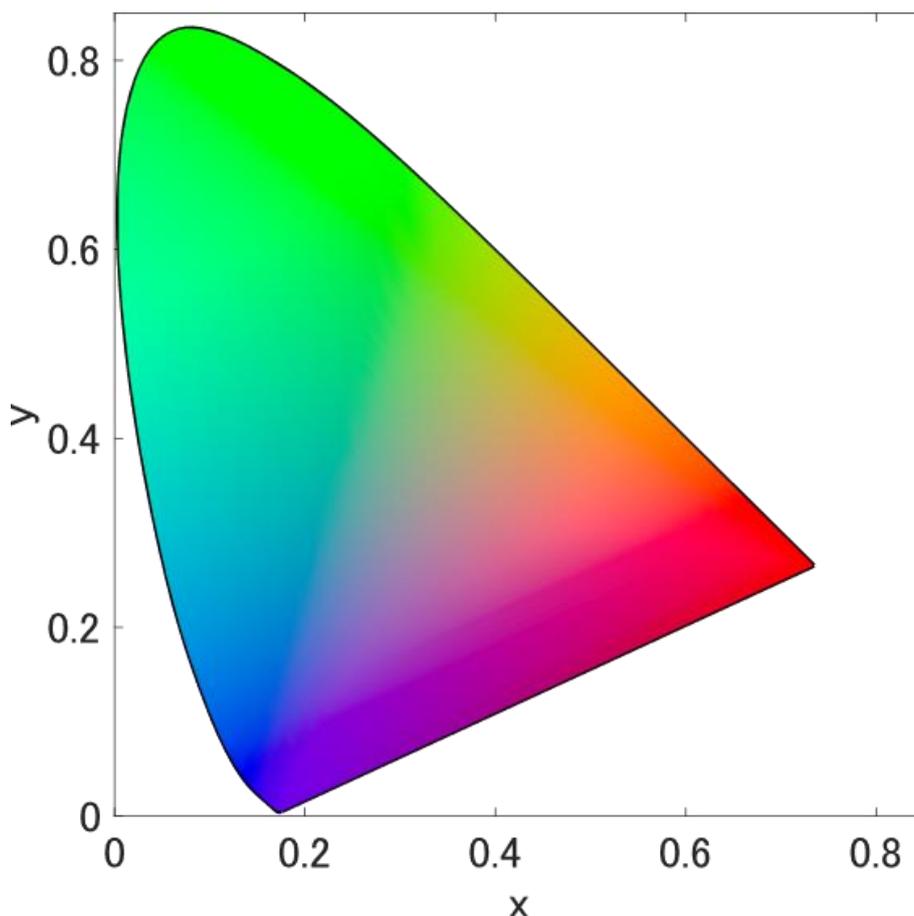


図 2-1 2. CIE1931 色空間

第3章 相変化固体材料 GST 相変化によるフェロモン相互作用実装の実証

本章では相変化固体材料を使用する実験方法およびその内容について述べる。「3-1 実験試料の作製および実験方法」ではサンプルの作製方法や実験系についてまとめる。「3-2 実験内容」ではヤヌス粒子の集団運動などについて議論する。ここで改めて本章での実装スキームを図3-1に示す。

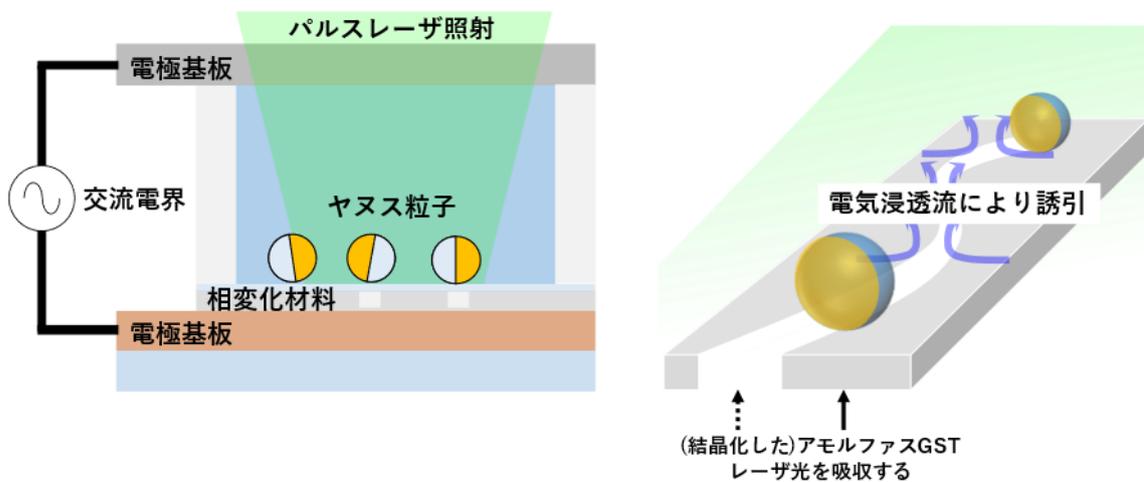


図3-1. 相変化固体材料 GST プラットフォーム上のフェロモン相互作用導入スキーム 2枚の平行電極基板間に交流電界を印加することでヤヌス粒子が自己推進する。そこにパルスレーザーを照射することで、粒子のレンズ効果により直下 GST を局所的に相変化させる。これにより GST が結晶化し抵抗値が低下する。すると電界集中が起こり交流電気浸透流を発生させこれにより粒子が誘引される。

3-1 実験試料の作製および実験方法

3-1-1 ヤヌス粒子の作製

直径 $3.0\ \mu\text{m}$ の PS 粒子の半面に金(Au)をコーティングすることでヤヌス粒子を作製した。まず PS 粒子(Polybead[®] Carboxylate Microspheres $3.00\ \mu\text{m}$, Polysciences)を $20\ \mu\text{l}$ 量り取り、1.5 分間プラズマ洗浄したガラス基板($25\ \text{mm}\times 25\ \text{mm}$, Matsunami)に滴下し(図 3-2 A)、60 秒間 $1000\ \text{rpm}$ の条件下でスピコートすることで単層膜を得る(図 3-2 B)。後にスパッタリング(図 3-2 C)により Au 膜を $50\ \text{nm}$ 堆積した(図 3-2 D)。6 分間の超音波処理により $5.0\ \text{ml}$ の蒸留水中に粒子を分散させた(図 3-2 E)。残留物を取り除くため遠心分離除去($600\ \text{rpm}$, 6 分)を 2 回行った(図 3-2 F)。ここで粒子濃度の調整のため、希釈しないもの、また 100 倍に蒸留水で希釈したものを用意した。それぞれ非イオン性界面活性剤 Pluronic[®] F127 (Sigma-Aldrich)を $25\ \text{mg}$ 添加し、 4°C で 1 日冷蔵した。ここで界面活性剤は、基板への粒子の吸着を抑制するために添加している。

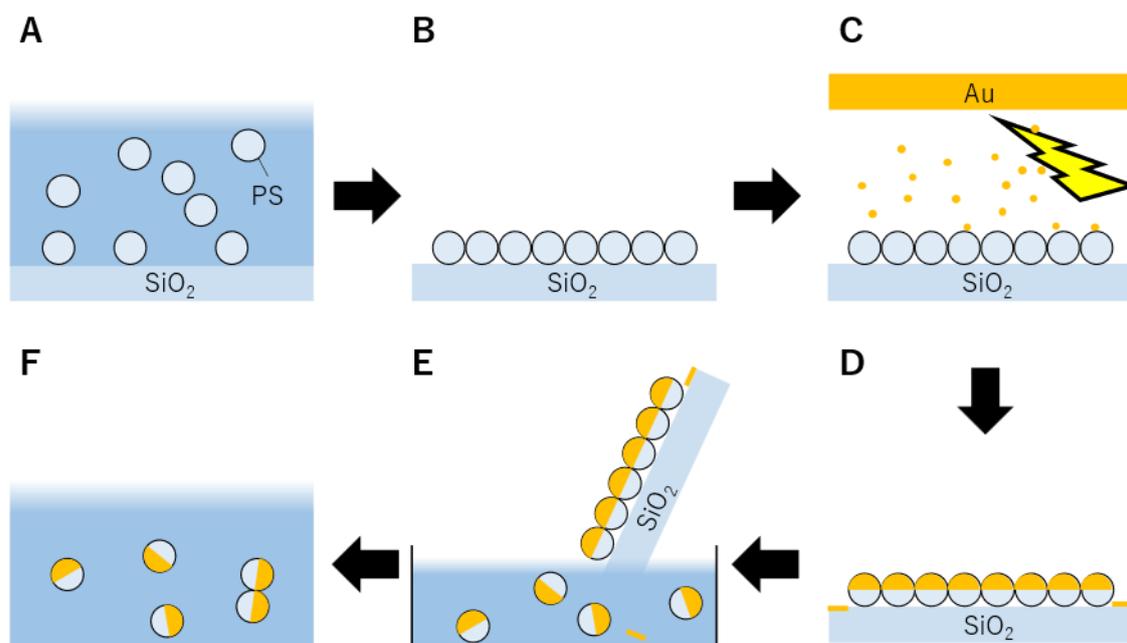


図 3-2. PS/Au ヤヌス粒子の作製法

3-1-2 GST 電極基板の作製

高周波マグネトロンスパッタリング法によって複数層で構成される $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST)電極基板を作製した。ガラス基板(25 mm×25 mm, Matsunami)上に厚さ 100 nm の W(タングステン)層、厚さ 50 nm の GST 層、厚さ 20 nm の SiO_2 層をこの順に製膜した(図 3-3 A)。ここで W は基板への通電のため、一部が露出し電極を接触させるスペースを確保した。また SiO_2 層は電極基板の表面安定化のために製膜された。なお成膜時の GST はアモルファス状態である。

レーザスキャニングにより GST 電極基板上に結晶化・再アモルファス化パターンを作製した(図 3-3 B)。使用したパルスレーザ(SNG-100P-1S0, team photonics™)の波長は 532 nm、パルス幅は 750 ps、繰り返し周波数は 19 kHz であった。パターン作製時、レーザビーム直径を約 5.0 μm になるように絞りレーザフルエンスおよびスキャン速度を調節することで異なる深度を有する結晶化ラインを引いた。対応は以下表 3-1 の通りである。ただしパターン IV および V は再アモルファス化パターンであり、作製時において回転チョッパー(MC1000A, THORLABS)を使用してパルス数を 15%に減らした。

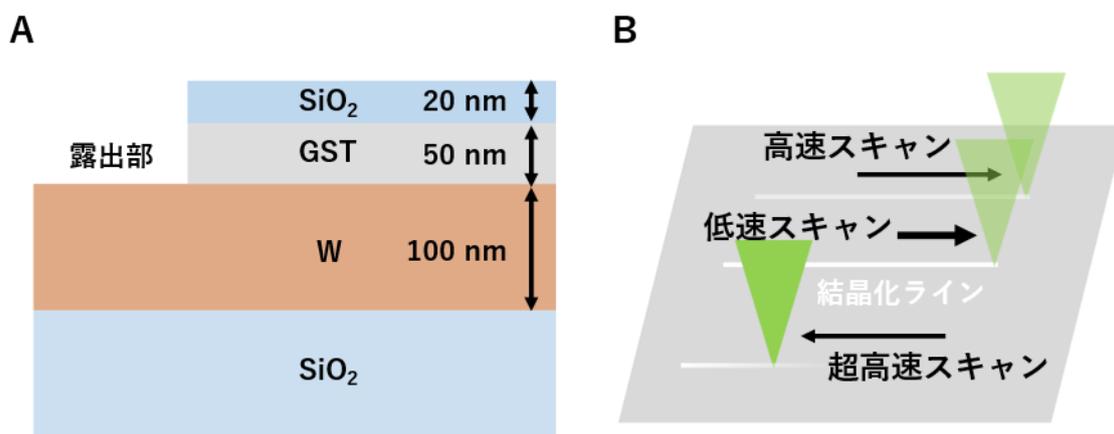


図 3-3. GST 電極基板の構成および結晶化パターンの作製法

表 3-1. パターン番号とレーザフルエンスおよびスキャン速度の対応表

パターン番号	レーザフルエンス [mJ/cm^2]	スキャン速度 [mm/s]
I	53.6	1.0
II	53.6	0.5
III	53.6	0.1
IV	86.0	2.0
V	103	2.0

3-1-3 サンプルの作製

サンプルの構成を図3-4 A に示した。ヤヌス粒子を含む溶液を 20 μl 量り取り、2 枚の電極基板の隙間に閉じ込めた。ここで下側の基板は GST 電極基板で、上側の基板が In-Sn-O(ITO)基板である。これらの基板はシールスペーサ(Grace Bio-Labs SecureSeal™ imaging spacer, SigmaAldrich)により 120 μm の間隔を保ちながら接着されている。それぞれの基板に銅テープ(TERAOKA SEISAKUSHO)を貼った。

3-1-4 記録および解析法

実験系の構成を図3-4 B に示した。粒子の運動は独自で組み立てた実験系において USB カメラ(NOA 2000, WRAYMER)を用いて 10 fps で撮影された。交流電界はファンクションジェネレータ(SFG-2004, GW-INSTEK)を用いることで発生させ、銅テープを通してサンプル内の溶媒に印加した。レーザー照射は上に同じパルスレーザーを使用した(SNG-100P-1S0)。観察は倍率 40 倍の対物レンズを用いて行った。この際、レーザーを広域に照射するためにスポット径が 120 μm になるようにデフォーカスした。粒子の座標や基板の輝度などは ImageJ ソフトウェアを用いることで解析した。また MATLAB 上で作成した独自の解析コードを用いて軌跡の描画や変位の解析などを行った。

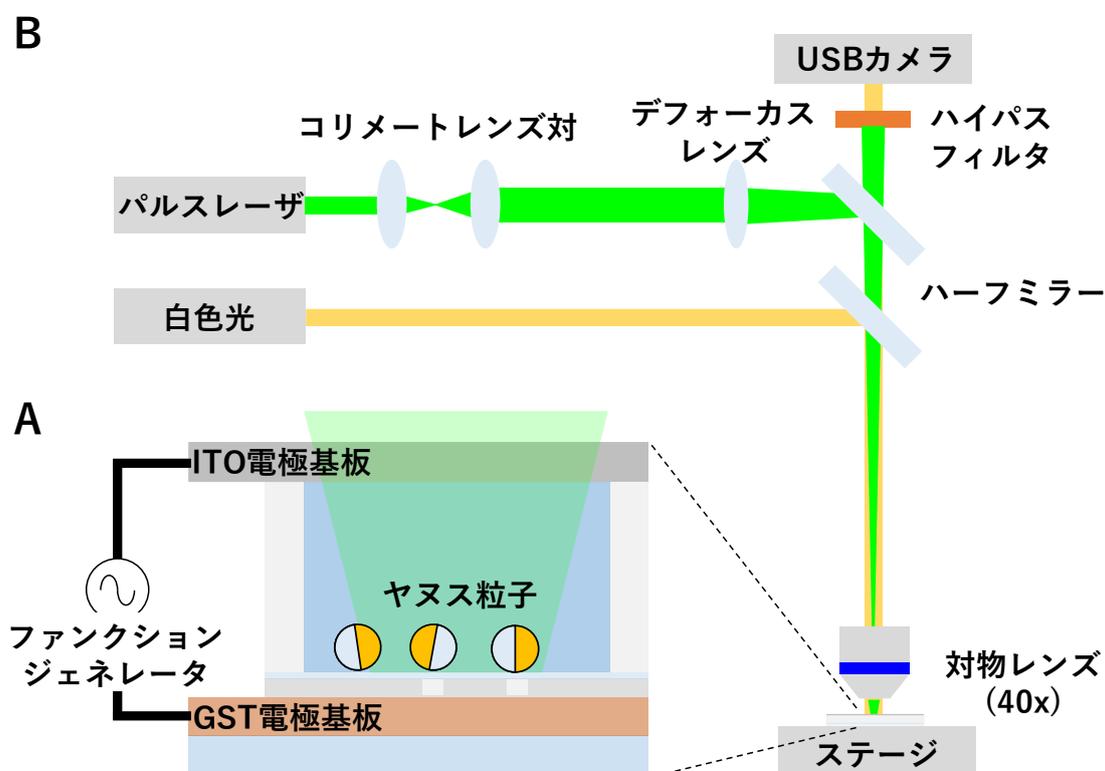


図3-4. (A)実験サンプルの構成および(B)実験系の構成

3-2 実験内容

3-2-1 ヤヌス粒子の特性

「3-1-1 ヤヌス粒子の作製」で得られたヤヌス粒子の状態を調べるために走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。

すると図3-5 A に示すような表面にコントラストがある粒子状のものが多く確認された。暗く写った部分がポリスチレン(PS)で、明るい箇所は金がコーティングされた箇所であると考えられる。これらの粒子に対して元素分析を行い、得られたスペクトルが図3-5 B である。PS 由来の炭素(C)、また金(Au)の顕著なピークが観察された。以上より作製したヤヌス粒子上に金膜が形成していることが分かった。

同時に、それぞれ炭素元素と金元素のマッピングを行うことでこの非対称構造を確認した。図3-5 C に示すように炭素は全体的に大きなカウント数を示していることが分かる。しかしながら部分的にカウントの少ない領域がありこれが金に覆われている部分と対応している。実際に金のマッピングを行うと炭素が周囲より少なくなっている箇所において分布が確認された(図3-5 D)。

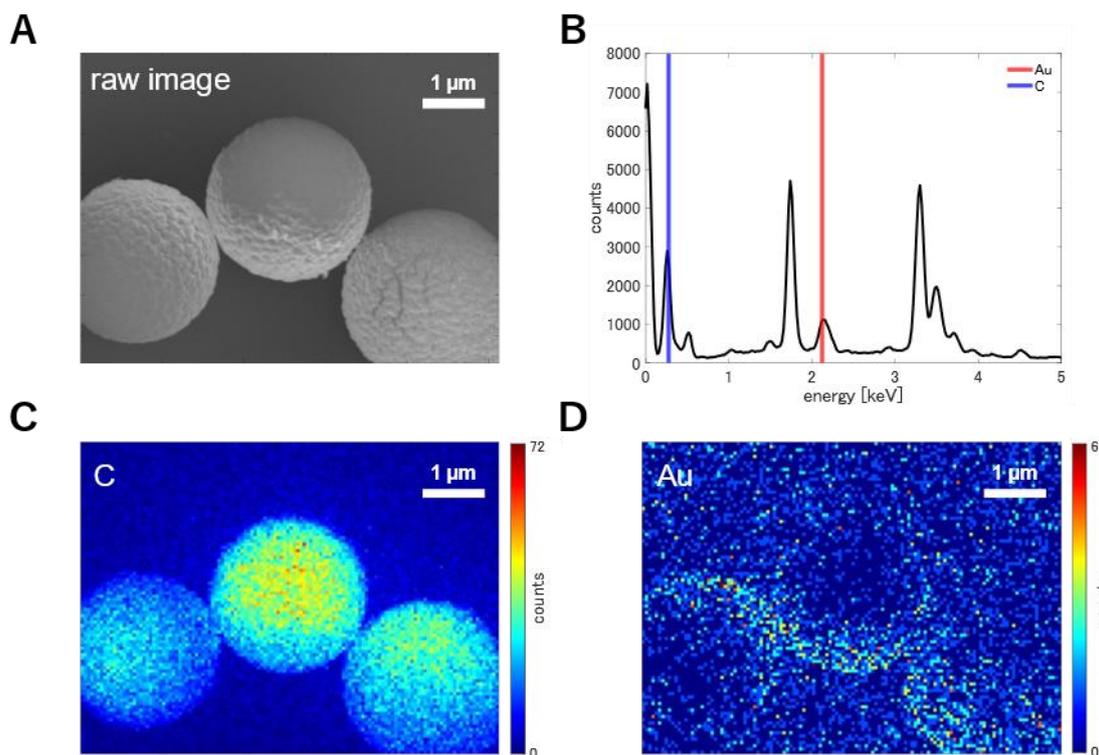


図3-5. ヤヌス粒子のSEM観察 (A)SEM観察像。(B)元素分析スペクトル。赤い線は金のピーク位置、青い線は炭素のピーク位置を表している。(C)炭素と(D)金の元素マッピング。カラーバーはカウント数に対応する。

続いて、作製したヤヌス粒子の液中における自己推進運動特性を調べた。まず交流電界を印加しないときヤヌス粒子はブラウン運動を示した(図3-6 A)。このとき粒子像は等方的に見えた。一方で電界を印加するとヤヌス粒子は自己推進を始めた(図3-6 B)。また電界を印加した際には粒子像に非対称性が見られ、PS面を先頭に推進する様子が見られた。

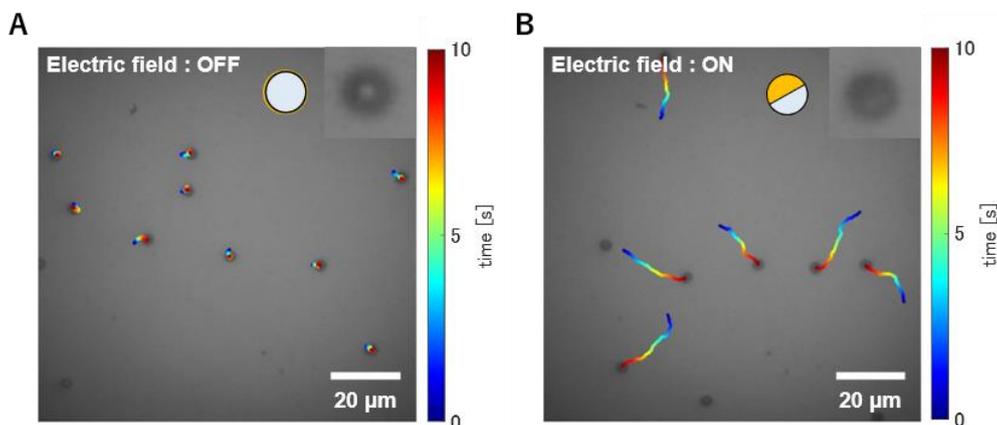


図3-6. ヤヌス粒子の自己推進 (A)交流電界無印加時および (B)印加時($V_{ac} = 4V$, $f = 4$ kHz)のヤヌス粒子の運動軌跡。カラーバーは経過時間に対応する。

速度ならびに先頭面は周波数 f に依存する。広帯域 f におけるヤヌス粒子の自己推進特性を図3-7に示す。数 kHz までの低周波数帯においては PS 面を先頭に自己推進を示す一方で、数 100 kHz 以上の高周波数帯では Au 面を先頭にして進む様子が見られた。この周波数特性は先行研究[48]のそれと概ね一致しており、自己推進原理である誘起電荷電気浸透 ICEO および自己誘電泳動 sDEP が再現されていると考えられる。後述する交流電気浸透流 ACEO との兼ね合いで、本研究においては PS 面を先頭とし、ピーク速度を有する $f = 1-5$ kHz の帯域を使用した。

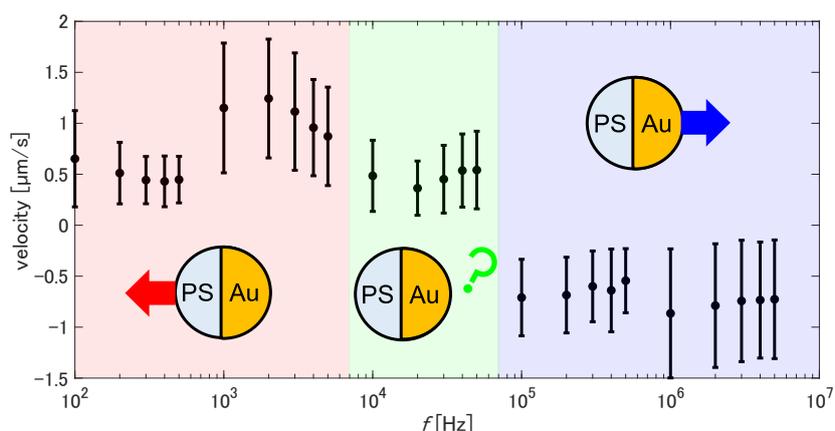


図3-7. ヤヌス粒子自己推進の広周波数特性 $V_{ac} = 5V$ におけるヤヌス粒子の自己推進速度(符号付き)の周波数特性。赤網掛け領域では PS 面を先頭に、青網掛け領域では Au 面を先頭に自己推進した。緑網掛け領域では自己推進が見られず進行面の判定が困難であった。

続いてヤヌス粒子のレンズ効果を調べた。自己推進するヤヌス粒子に広域パルスレーザ(スポット径 $\sim 120\ \mu\text{m}$)を照射した(図3-8A)。するとヤヌス粒子が通過した箇所に白っぽい軌跡が残った(図3-8B)。これは基板のGSTが結晶化し反射率が変化したためである。

ここでヤヌス粒子のレンズ効果をシミュレートした。COMSOL ソフトウェアにおいてヤヌス粒子をモデル化し屈折率及び吸収率を反映させ、レーザ光($\lambda = 532\ \text{nm}$)が直上から照射される系を想定した。すると Au 面ではレーザ光が反射される一方で、PS 半球内を光は透過しさらにヤヌス粒子の直下に絞られていることが分かった(図3-8C)。この集光されている箇所の光強度は、それ以外の箇所に比べて 20 倍近く増強されていることが分かり、これによって GST がアニールされ結晶化したものだと考えられる。

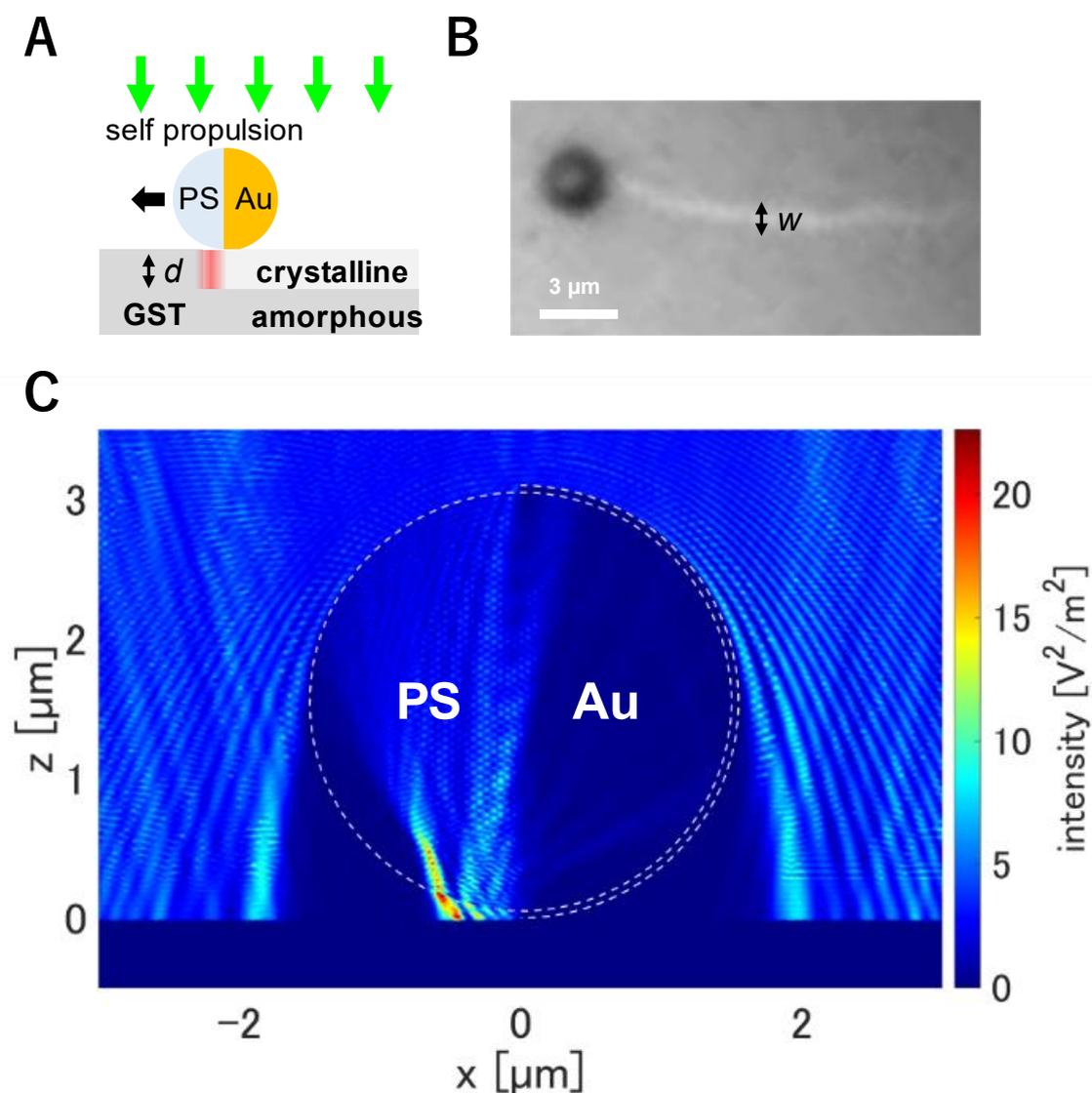


図3-8. ヤヌス粒子のレンズ効果 ヤヌス粒子のレンズ効果の(A)側面図および(B)上面図。(C)レンズ効果による光増強シミュレーション結果。カラーバーは光強度に対応する。

またレンズ効果により形成される結晶化軌跡の輝度は照射するレーザーのフルエンスに依存した。結晶化軌跡を横断した際の輝度プロファイルを図3-9Aに示した。フルエンスを大きくすると輝度が連続的に増加することが分かった。これは結晶化深度 d (図3-8A)に応じて反射率が増加しているためと考えられる。

GSTアモルファス膜50nmのうち表面から深度 d で結晶化したと仮定し、この d を変化させたときの反射スペクトルを計算した結果が図3-9Bである。完全にアモルファスの状態($d=0$ nm)と比較して、 d を大きくしていくと可視域全体で反射率が増加する様子が分かる。しかし $d=20$ nm付近から反射率増加は飽和し、以後大きな変化は見られない。これは表面の結晶相が入射光を完全に反射し、内部まで侵入できなくなったためだと考えられる。以上を踏まえると図3-9Aで見られた連続的な反射率の増加は $d < 20$ nmの範囲で起きていると考察できる。

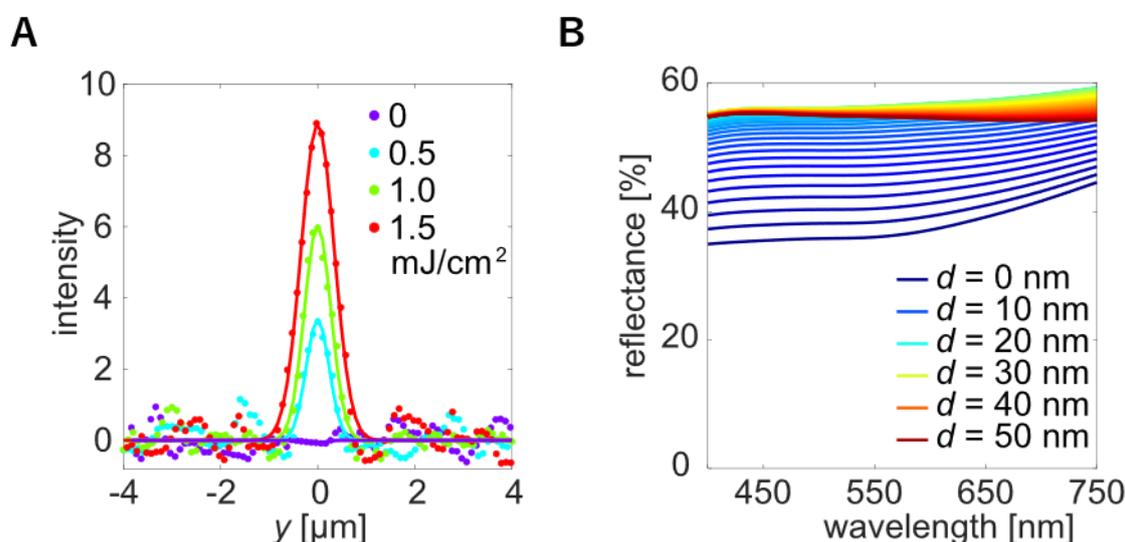


図3-9. ヤヌス粒子のレンズ効果による結晶化の深度 d と反射率の関係 (A) $V_{ac} = 5\text{V}$ 下で自己推進するヤヌス粒子が形成した結晶化軌跡の輝度プロファイルのレーザーフルエンス依存性。実線は輝度プロファイルをガウス関数でフィッティングすることで得られた。(B)結晶化深度 d を変化させたときのGSTの反射スペクトル。

この結晶化深度 d というパラメータを活用することを考える。アリのフェロモンは存在するかしないかの2状態だけではなく、濃度という連続的な変数を持つ。また濃度に応じて誘引する強さや範囲が変化する。これはアリのフェロモン相互作用の重要な性質であり、正のフィードバック発現の起源でもある。この特性を本研究の物理スキームにも導入できる可能性があると考えた。例えばレーザーフルエンスを変化させることでヤヌス粒子が残す結晶化軌跡の程度をコントロールできる。もしくはレーザーフルエンスを固定した際においても、粒子が通過した回数を結晶化深度 d に対応させながら記憶させることが可能になると考えた。

3-2-2 ACEO 流の特性

「3-2-1 ヤヌス粒子の特性」では、自己推進するヤヌス粒子が直下の GST 電極基板を相変化させることを明らかにした。これはアリの個体がフェロモンを地面に塗布しながら移動することに対応する。また結晶化は深度 d という連続的な変数を持ち、これはフェロモンの濃度に対応する。しかしながら、この結晶化軌跡はプラットフォームに残された履歴でしかなく、フェロモンが示すような誘引的な特性はない。この誘引性を導入するため、GST 結晶化に伴う 4-5 桁程の抵抗率低下による交流電気浸透(ACEO)流発生に着目した。ACEO はヤヌス粒子の自己推進メカニズムである誘起電荷電気浸透(ICEO)と同様に垂直方向交流電界の印加により発生するため、電源を共有することが可能であり系の複雑化が避けられる。

まず GST 結晶化により ACEO 流が発生することをシミュレーションにより確かめる。

浸透流の空間分布の計算のためには、GST 電極基板の表面電位 V_{floor} および表面ゼータ電位 ζ をそれぞれ GST アモルファス相および結晶相について求める必要があった。ここで図 3-10 に示すようなモデルを考える。GST 電極基板の上に SiO_2 層、電気二重層(EDL)、溶媒(H_2O)層、電気二重層がこの順に配置されている。これらは直列回路で表現できる。また GST 電極基板の一部(幅 w 、厚さ d)は結晶化しており抵抗値が低下している一方でそれ以外の領域はアモルファス相である。GST 電極基板に関してはアモルファス相および結晶相領域の並列回路で表される。

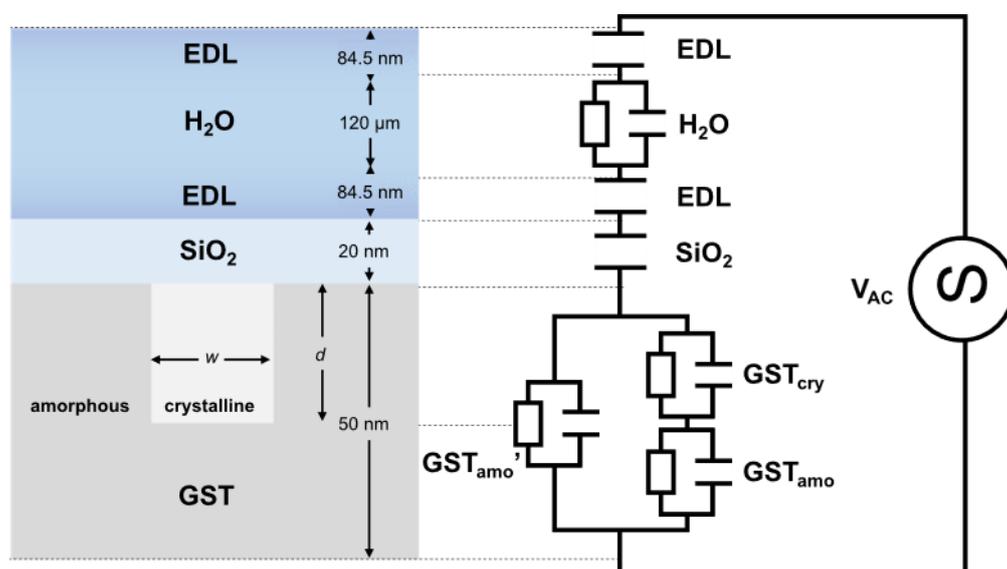


図 3-10. サンプルの等価回路モデル

V_{floor} および ζ は、回路全体のインピーダンスに対する該当するインピーダンスの割合から分圧を求めることで得られる。算出に用いた式(3, 1-2)を次に示す。

$$V_{\text{floor}} = \begin{cases} V_{\text{ac}} \frac{Z_{\text{SiO}_2} + Z_{\text{GSTamo}}}{Z_{\text{H}_2\text{O}} + 2Z_{\text{EDL}} + Z_{\text{SiO}_2} + Z_{\text{GSTamo}}} & \text{(for the surface of amorphous GST)} \\ V_{\text{ac}} \frac{Z_{\text{SiO}_2} + Z'_{\text{GSTamo}} + Z_{\text{GSTcry}}}{Z_{\text{H}_2\text{O}} + 2Z_{\text{EDL}} + Z_{\text{SiO}_2} + Z'_{\text{GSTamo}} + Z_{\text{GSTcry}}} & \text{(for the surface of crystalline GST)} \end{cases} \quad (3, 1)$$

$$\zeta = \begin{cases} V_{\text{ac}} \frac{Z_{\text{EDL}}}{Z_{\text{H}_2\text{O}} + 2Z_{\text{EDL}} + Z_{\text{SiO}_2} + Z_{\text{GSTamo}}} & \text{(for the surface of amorphous GST)} \\ V_{\text{ac}} \frac{Z_{\text{EDL}}}{Z_{\text{H}_2\text{O}} + 2Z_{\text{EDL}} + Z_{\text{SiO}_2} + Z'_{\text{GSTamo}} + Z_{\text{GSTcry}}} & \text{(for the surface of crystalline GST)} \end{cases} \quad (3, 2)$$

ここで RC 並列回路のインピーダンスは $Z = \frac{R}{1+j\omega RC}$ 、またキャパシタのインピーダンスは $Z =$

$\frac{1}{j\omega C}$ で表される (ω は交流電界の角周波数)。これらのインピーダンスを計算するために以下の表

3-2 の物性値を用いた。また EDL の静電容量 C_{EDL} は以下の式(3, 3)で与えられる。

$$C_{\text{EDL}} = \frac{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \epsilon_0}{\lambda_D} \quad (3, 3)$$

ここで λ_D はデバイ長であり、イオン移動度 μ 、ボルツマン定数 k 、温度 T 、イオン電荷数 z 、また

電気素量 e を用いて $\lambda_D = \sqrt{\frac{\mu \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} k T}{2 \sigma_{\text{H}_2\text{O}} z^2 e}}$ と表され、84.5 nm と求まった。

表 3-2. インピーダンス計算に用いた物性表

材料	導電率 σ [mS/m]	比誘電率 ϵ
H ₂ O	0.23[70]	80.2[70]
SiO ₂	-	3.8
アモルファス GST	0.001[82]	15.7[82]
結晶 GST	100[82]	1000[82]

「-」は計算に未使用

COMSOL ソフトウェア上で GST 上の SiO₂ 層表面に電位を与えると電界分布が計算できる (図 3-1 1 A)。またこの電界の接線成分 E_t および ζ を用いて、表面における ACEO 流速は式(2, 5)から求められる。

これを基に COMSOL ソフトウェア上で流速の分布を計算した結果が図 3-1 1 B である。これによって溶媒の流れが結晶化領域に向かって発生していることが分かった。また流速はアモルファス領域・結晶化領域の境界で最大値を取り、結晶化領域上では流れが衝突し上部へと弾かれ循環している様子が分かる。

ここでこの最大流速と結晶化深度 d の関係を調べた結果を図3-11Cに示す。 d を大きくすると浸透流の最大速度が線形に増加する傾向が得られた。これは結晶化深度 d を大きくすることで、アモルファス領域と結晶化領域間のインピーダンスコントラストが大きくなり、それにより電界が結晶化領域に集中する(E_t が大きくなる)ようになったためである。以上を踏まえ、結晶化領域に誘引する流れが発生する可能性が示唆された。また、この流れの速度は結晶化深度 d に依存し、 d が増加すると流速が大きくなり、また仮に d を小さくできれば流れを弱めることができる可能性が示された。これはフェロモンの強化および蒸発の模倣に活用できる。

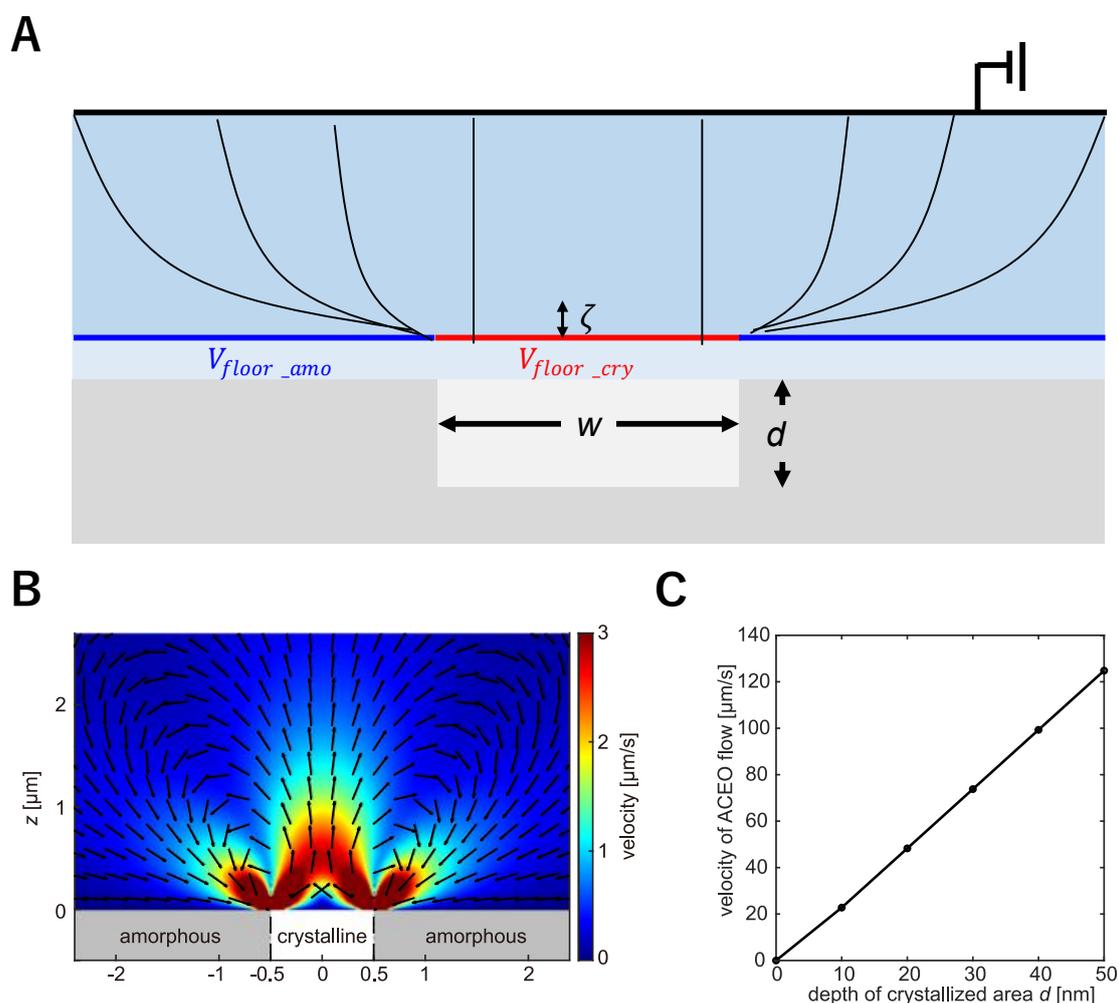


図3-11. ACEO流のシミュレーション (A)計算モデル図。GSTの相状態に応じて上部SiO₂表面の電位を与える(青:アモルファス相、赤:結晶相)。溶媒層の上部は接地され、EDL相のゼータ電位は ζ で与えられる。ここで結晶化領域の幅 $w = 1 \mu\text{m}$ 、深度 $d = 50 \text{ nm}$ とした。また印加する電圧 V_{ac} の大きさを5V、周波数 f を1kHzとした。(B)ACEO流の空間分布。カラーバーは流速に対応する。ここで流れの分布を明瞭に表示するためにカラーバーの上限を3 $\mu\text{m/s}$ に設定し、カラーマップの一部を飽和させている。(C)結晶化深度 d とACEO流の最大速度の関係。

ここでシミュレーションによって示された ACEO 流発生の実証を行った。レーザスキャニングにより予め結晶化ラインを作製し、電界を印加した際のトレーサ粒子の挙動を観察した。ここでトレーサ粒子として金膜が被覆される前の、つまりヤヌス粒子でない PS 粒子($2a = 3.0 \mu\text{m}$)を用いた。これはヤヌス粒子の自己推進運動を排除して、純粋な ACEO 流のトレースを行う必要があったためである。

交流電界を印加した際の、トレーサ粒子の挙動を図 3-1 2 に示す。印加前は結晶化ラインから $5 \mu\text{m}$ 以上離れていたトレーサ粒子が印加の瞬間から誘引されることが分かった。またその速度は結晶化ラインから遠いほど遅く、近づくにつれ加速していった。しかしラインのエッジに到達するとその領域にトラップされ結晶化領域の内側に侵入することはなかった。これは図 3-1 1 B の流れの分布に示される通り、結晶化領域の直上では流れが拮抗しカウンター流が発生している。粒子はこの流れに押し出される形で内部への侵入が困難になっていると考えられる。また誘電泳動(DEP)力の寄与も考えられる(後述)。

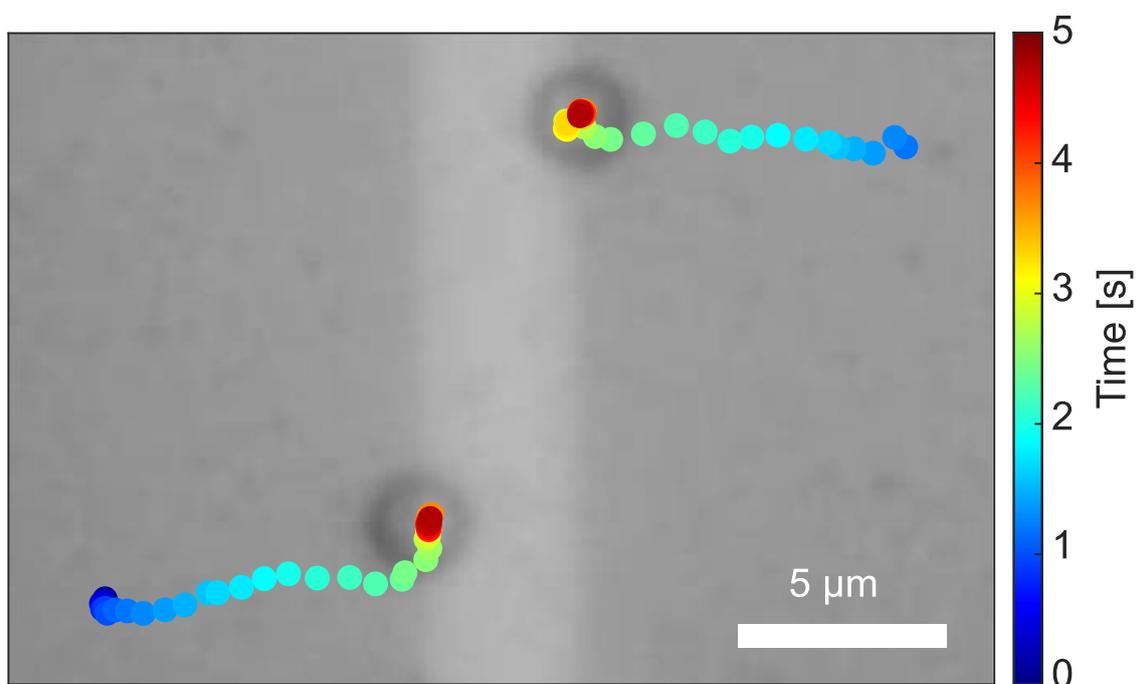


図 3-1 2. ACEO 流発生の実証 電界印加直後の PS トレーサ粒子の軌跡。プロットは 0.1 s 間隔である。またプロットの色は電界印加瞬間からの経過時間に対応している。

次に、ACEO 流速の d 依存性を実験的に調べた。表 3-1 にある複数のレーザスキャン条件によって図 3-1 3 A に示されるような異なる結晶化ラインを作製した。ライン I、II、および III はアモルファス相の GST を結晶化することで得られた。一方でライン IV および V は、複製されたライン III をそれぞれ異なる条件で再アモルファス化させたものである。これら結晶化ラインの輝度に違いが見られ、それぞれラインの結晶化深度 d を反映していると考えられる。

以上にて得られた結晶化ラインそれぞれについて ACEO 流速を調べた。ここで、電界印加時に誘引されるトレーサ粒子の 1 秒間あたりの変位を測定することによって ACEO 流速を見積もった。それぞれラインの輝度とトレーサ粒子の変位の関係を示したものが図 3-1 3 B である。結晶化させたラインおよび再アモルファス化させたラインに共通して、輝度が高いものほどトレーサ粒子を誘引する速度が速い傾向が得られた。これは輝度が d を反映し、大きな d を有する結晶化ライン上ほど強力な ACEO 流が発生する点で図 3-1 1 C のシミュレーション結果と一致する。

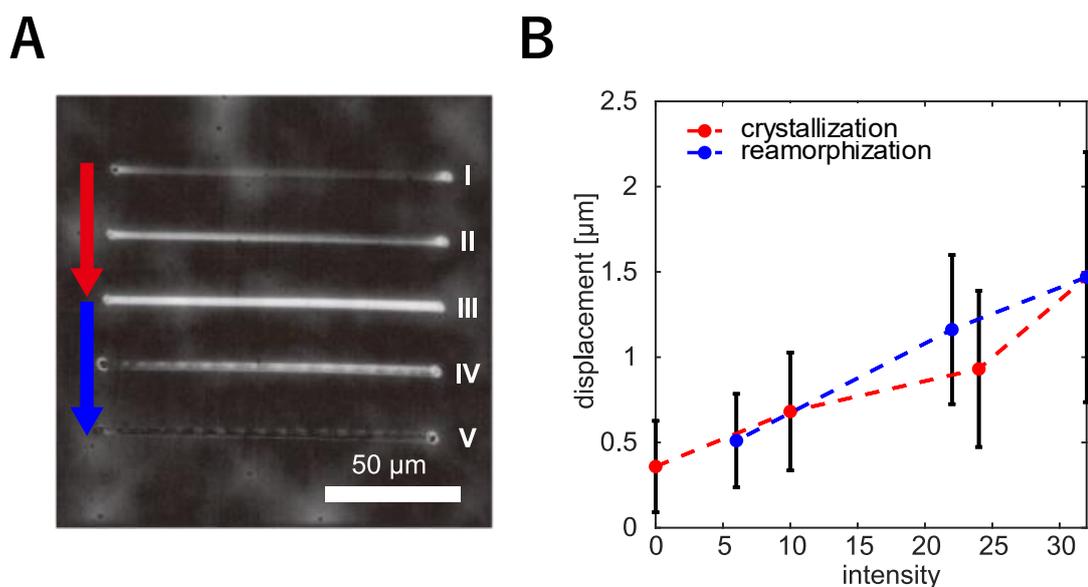


図 3-1 3. ACEO 流発生の実証 (A)異なるレーザスキャン条件によって得られた結晶化パターンの顕微鏡像。赤矢印は結晶化の過程、青矢印は再アモルファス化の過程を示している。ローマ数字(I-V)はそれぞれのラインの通し番号を表している。(B)ライン輝度と誘引されるトレーサ粒子の変位の関係。変位は粒子が移動している時間帯における 1 s 間の変位から求めた。赤破線は結晶化の過程、青破線は再アモルファス化の過程を示している。

ここで結晶化領域のエッジの鋭さに注目する。図 3-1 2 および図 3-1 3 A に見られるように、絞ったレーザスキャンによって得られる結晶化領域は比較的エッジの立った矩形的な反射強度分布を持つものである。一方でヤヌス粒子のレンズ効果が形成する結晶化領域は図 3-8 B や図 3-9 A に見られるようにガウシアンな反射強度分布を持つ。これらは結晶化深度 d の分布の違いによるものと考えられる。そこでこの結晶化深度の連続性を変化させたときに ACEO 流速の分布がどう変化するかをシミュレートした。

不連続な d 分布を持つモデルとして領域 $|x| \leq 0.5$ の範囲で $d = 20$ nm の結晶化領域を仮定した(図 3-1 4 A)。一方で連続な d 分布を持つモデルとして領域 $|x| \leq 0.25$ の範囲で $d = 30$ nm、ならびに $0.25 < |x| \leq 0.5$ の範囲で $d = 10$ nm の結晶化領域を仮定した(図 3-1 4 B)。それぞれの ACEO 流分布を見ると結晶化領域上部の流速に違いが見られた。特に連続なモデルの場合においては上部に衝突流が形成される。一方で結晶化領域外部においては流速およびその向きに大きな変更はなく、ACEO 流による誘引性を議論する分にはどちらのモデルを用いても良いと考えられる。

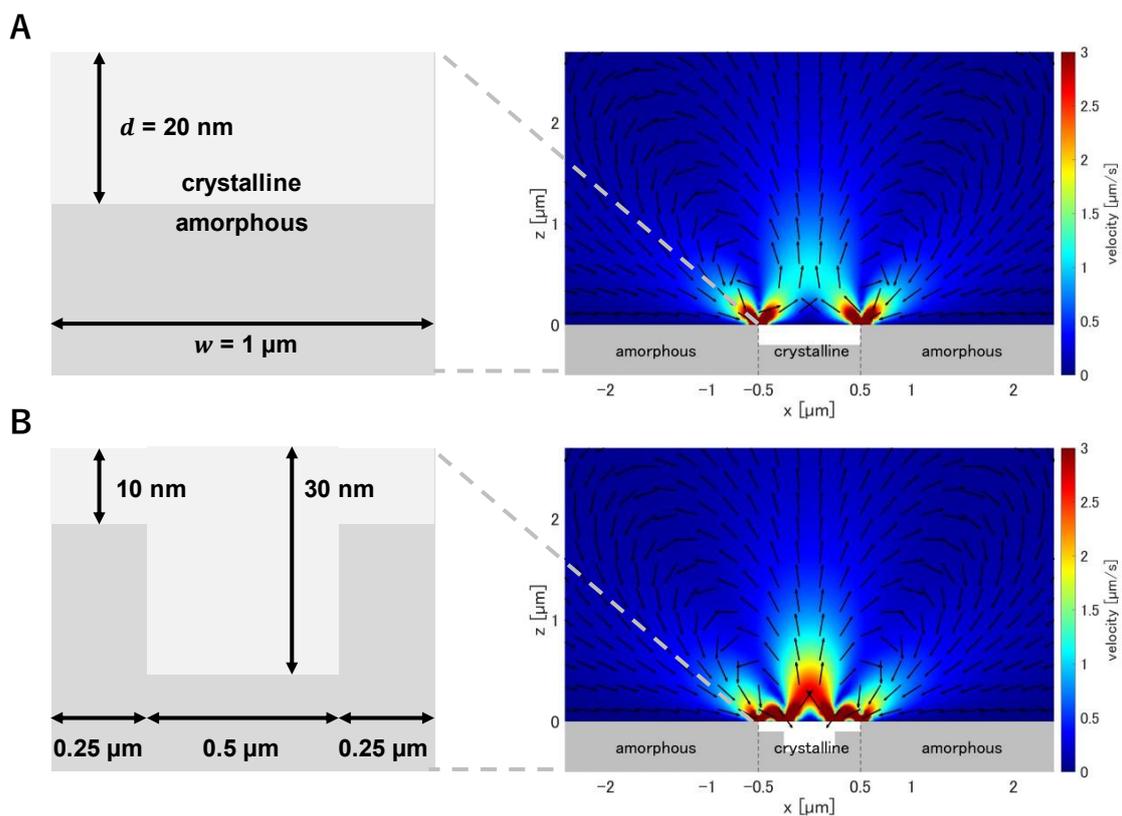


図 3-1 4. ACEO 流発生分布の結晶化深度 d 連続性依存性 (A)不連続な、(B)連続な結晶化深度 d の分布を持つ結晶化領域モデルおよび生じる ACEO 流分布。カラーバーは流速に対応する。ここで流れの分布を明瞭に表示するためにカラーバーの上限を 3 $\mu\text{m/s}$ に設定し、カラーマップの一部を飽和させている。

一般に、このような電界の集中がある場合、ACEO 流の発生他に誘電泳動(DEP)力が生じることが知られている。またPSのような誘電体は、溶媒の複素誘電率との兼ね合いにもよるが、正の誘電泳動を示し電界集中領域に誘導されることも報告されている。実際に本研究において用いるPS粒子はこの数kHz帯において正のCM factorを持つことが分かっている。よって本実験において観察されたトレーサ粒子の誘引が、ACEO流によるものなのか、もしくはDEP力によるものなのか、慎重に議論する必要がある。

DEP力は電界の二乗の勾配 $\nabla|E|^2$ に比例する。そこで電界 E の分布をCOMSOL上で計算した結果、図3-15Aが示す通り結晶化領域直上は電界が集中していることが分かる。しかしアモルファス相・結晶相境界からアモルファス側に出ると電界はむしろ弱くなっていることが分かる。これは結晶化領域に電界が集中した分、アモルファス側では疎になるためと解釈できる。

ここでトレーサ粒子にかかるDEP力を調べるために $\nabla|E|^2$ の分布を計算した。図3-15Bが示すように境界よりアモルファス側では値が小さく、結晶化直上では大きいことが分かった。またDEP力がかかる向きについては、結晶化領域から離れた位置($|x| > 3\mu\text{m}$)では反発する方向に、またそれより近い領域では誘引する方向に向いていることが分かった。特に結晶化領域の直上では基板に押し付ける方向にDEP力が発生することが分かる。この力が図3-12に示したようなエッジトラッピング現象を引き起こしているものと考えられる。

ここでこのDEP力がトレーサ粒子をどれ程の速度 v_{DEP} で移動させるのかを調べた。この $\nabla|E|^2$ を粒子の体積で積分し、粒子に作用する力を計算する。またこの力が粘性抵抗力と釣り合うと仮定したときの速度 v_{DEP} を以下の式(3,4)から計算した。

$$v_{\text{DEP}} = \frac{a^3 \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} \text{Re}[\tilde{K}(\omega)]}{6\eta} \nabla|E|^2 \quad (3,4)$$

ここで a は粒子半径である。これによって結晶化領域の中心からの距離 x の関数として v_{DEP} が求まる。図3-15Cが示すように粒子が遠方にある場合は反発する方向に速度を持つ一方、近づくほど誘引される。しかしながらこの速度($\sim 0.03\mu\text{m/s}$)は、シミュレーションで求められたACEO流速($> 3\mu\text{m/s}$)および実験的に見積もられたACEO流速($\sim 1.5\mu\text{m/s}$)と比較して2桁ほど小さい。よって粒子が誘引されるメカニズムとしてはACEOが支配的であり、DEPの寄与は無視できるほど小さいことが分かった。

DEP力が誘引に関わっていないことを示すために以下の実験を行った。ここでは直径 $3.0\mu\text{m}$ のPSトレーサ粒子に代わって、直径 $0.5\mu\text{m}$ の小さいPS粒子を用いた。図3-15Dにこの微小粒子の軌跡を示した。大きな粒子同様に、電界印加と同時に結晶化ラインに誘引されることが分かった。ここで式(2,8)よりDEP力は誘電体の体積に比例するため、この粒子に働くDEP力は直径 $3.0\mu\text{m}$ の粒子にかかるその0.5%ほどである。よってDEP力は無視でき、微小粒子が誘引されたという結果はACEO流の発生を裏付けた。

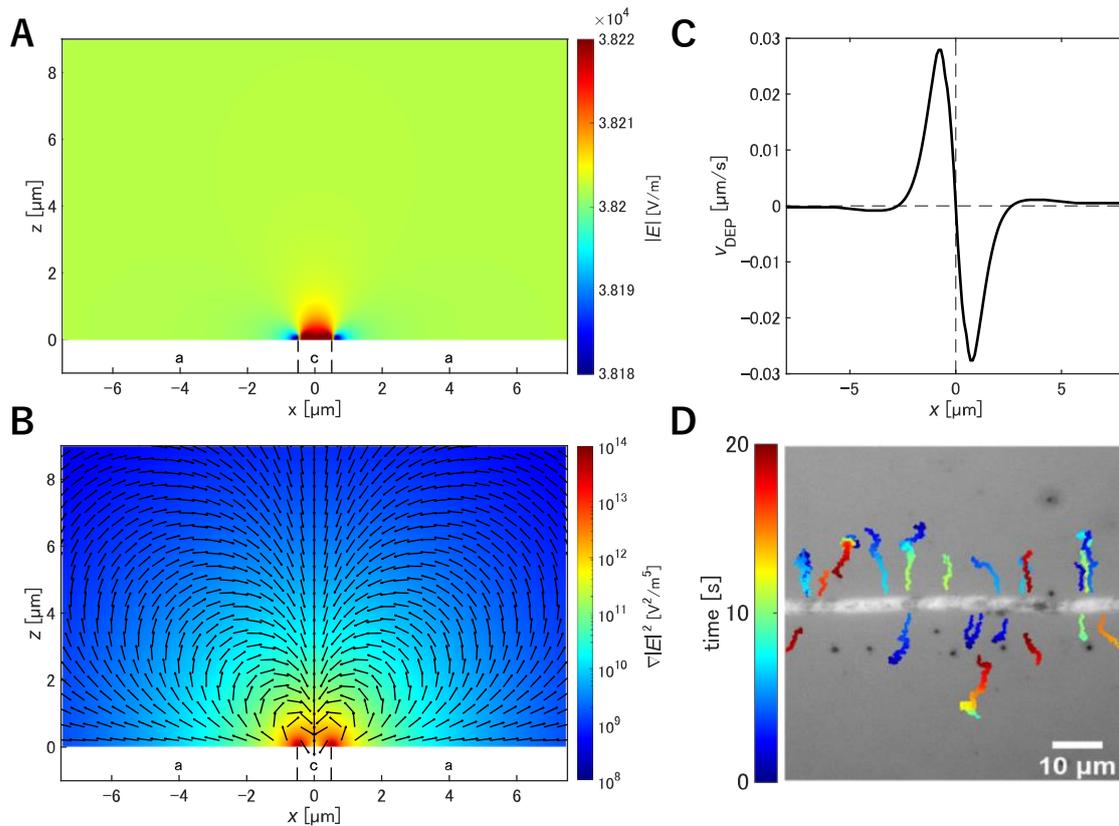


図3-15. DEPによる寄与 (A)電界 E の分布。色は E の大きさと対応している。また“a”および“c”はそれぞれ「アモルファス」、「結晶」の領域を示している。(B) 電界の二乗の勾配 $\nabla|E|^2$ の分布。色はその大きさに対応し、また矢印はその方向を表している。(C) 電界の二乗の勾配 $\nabla|E|^2$ の分布から見積もられた v_{DEP} の x 依存性。ここで x は結晶化領域中心からの距離である。破線はそれぞれの符号を明瞭化するために示した。ここで v_{DEP} の符号は右向きを正とした。(D)電界 ($V_{ac} = 5\text{V}$, $f = 1\text{kHz}$) を印加した際の直径 $0.5 \mu\text{m}$ の PS 粒子の軌跡。色は電界を印加した瞬間からの経過時間を表している。

3-2-3 ICEO 流と ACEO 流の競合

「3-2-2 ACEO 流の特性」では交流電気浸透(ACEO)流が粒子を GST 結晶化領域に誘引することを明らかにした。ここでは結晶化ラインを予めレーザスキャンニングにより用意したが、ヤヌス粒子のレンズ効果により自律的に形成された結晶化領域にも同様の流れが起こるか検証する必要がある。また実際に ACEO 流が発生した場合、ヤヌス粒子が元来備える誘起電荷電気浸透(ICEO)流との競合を考慮しなくてはならない。

自己推進するヤヌス粒子の速度は ICEO の特性に依存する。この自己推進の原動力をここではアクティブ成分と呼ぶことにする。一方、ヤヌス粒子の目前に結晶化領域が存在する場合、誘引性のパッシブ成分が生じる。ヤヌス粒子の運動、またはその集団運動をデザインするためにはこれら 2 つの成分をコントロールする必要があると考えた(図 3-1 6)。そこで、どちらの成分も電気浸透流に起因することから周波数 f および電圧 V_{ac} 依存性があると予想した。これらパラメータを振ることでこの 2 つの運動成分の比を調節することを行う。

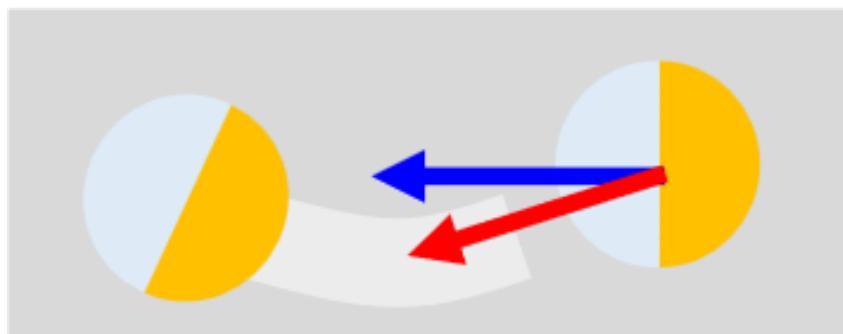


図 3-1 6. ヤヌス粒子に働く 2 つの運動成分 青矢印がアクティブ成分、赤矢印がパッシブ成分に対応する。

まずアクティブ成分の特性を調べた。ここでは電界を印加した際のヤヌス粒子の自己推進による 1 s あたりの変位 Δ_{active} を測定した。この際、GST 電極基板には結晶化パターンを用意せず、パッシブ成分を除去した状態における測定を行った(図 3-1 7 A)。その結果を図 3-1 7 B に示す。 V_{ac} を大きくすると Δ_{active} はパラボリックに増加していった。この傾向は先行研究による報告と良い一致を示し、ICEO の原理を反映している。一方で周波数ごとに大きな差は見られなかった。図 3-7 でも示した通りこの帯域 ($1 \text{ kHz} \leq f \leq 5 \text{ kHz}$) ではアクティブ成分は大きな変化が見られない。

一方パッシブ成分は顕著な周波数依存性を示した。ここでは予め結晶化ライン(図 3-1 3 A のライン III)を作製し、電界を印加した際に誘引されるトレーサ粒子の変位 $\Delta_{passive}$ を測定することで見積もった。トレーサ粒子としては金膜がコートされていない PS 粒子を使用し、 Δ_{active} の測定と公平に扱うために直径は $3.0 \mu\text{m}$ のものを用いた(図 3-1 7 C)。図 3-1 7 D において、 V_{ac} を大きくすると $\Delta_{passive}$ は増加していった。周波数依存性に関しては、 f 増加に伴い連続的な $\Delta_{passive}$ 低下が認められた。

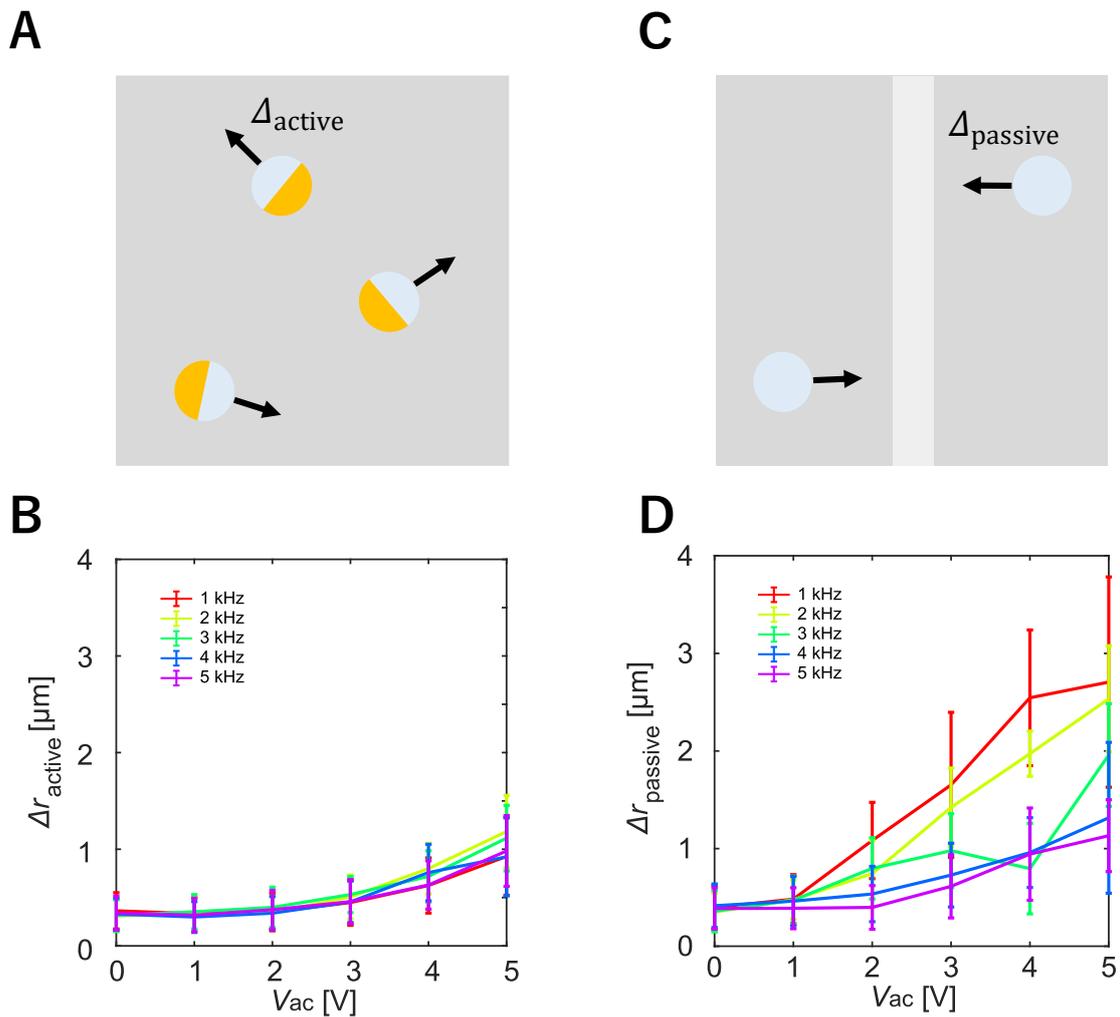


図3-17. ヤヌス粒子に働く2つの運動成分の測定 (A)アクティブ成分はアモルファス GST 上を自己推進するヤヌス粒子の変位から見積もられた。(B)自己推進による変位 Δ_{active} の周波数 f および電圧 V_{ac} 依存性。(C)パッシブ成分は結晶化ラインに誘引される PS トレーサ粒子の変位から見積もられた。(D)誘引による変位 Δ_{passive} の周波数 f および電圧 V_{ac} 依存性。および誘引されるトレーサ粒子の変位 Δ_{passive} を測定することで見積もられた。トレーサ粒子が誘引されるパッシブ成分を正確に測るために、電界を印加する前のブラウン運動過程、および結晶ラインのエッジにおけるトラッピングの過程を排除した。

パッシブ成分の周波数 f 依存性を理解するために、COMSOL シミュレーションを実施した。ここでは印加する電界の大きさ V_{ac} および周波数 f を変化させ、その都度等価回路における各インピーダンスを計算し、表面電位 V_{floor} およびゼータ電位 ζ を求めた。そして COMSOL モデルのパラメータとして入力することで ACEO 流の最大速度を求めた。その結果、図 3-18A に示すように周波数 f を大きくしていくにしたがって流速が減少する傾向が確認された。

式(2, 5)より、ACEO 流速は電界の接線成分 E_t およびゼータ電位 ζ に比例することが分かる。よってそれぞれの値が周波数 f に応じてどのように変化するかを調べることで、ACEO 流の周波数依存性の起源が分かると考えた。

図 3-18B は E_t および ζ の周波数依存性を示している。 E_t は f が 100 Hz から増加するに伴い大きくなるが、数 kHz 以上になると増加率が小さくなり飽和気味になる。この傾向はアモルファス領域および結晶化領域を持つインピーダンスの周波数特性に依存するものと考えられる。一方で ζ は kHz 帯でコンスタントな減少傾向が見られた。これは周波数が増加することでイオンの移動が追従できなくなることにより説明できる。ここで E_t と ζ の積の周波数依存性を図 3-18B 挿入図に示した。100 Hz から 500 Hz の間に顕著な増加が見られるものの、kHz 帯に差し掛かるにつれてなだらかな減少傾向が見られた。これはこの帯域で E_t が横ばいに推移するのに対して、 ζ が減少することに起因する。よって ACEO 流の周波数依存性は主にゼータ電位 ζ によることが明らかになった。

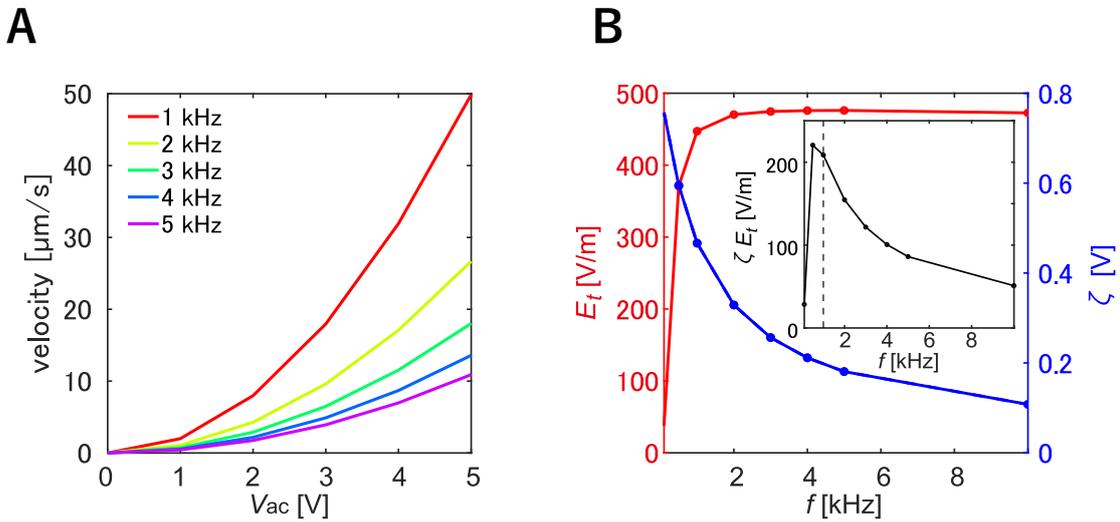


図 3-18. ACEO 流の周波数依存性の起源 (A)COMSOL シミュレーションにより得られた ACEO 流速の周波数依存性。(B)電界の接線成分 E_t およびゼータ電位 ζ の周波数依存性。挿入図は E_t と ζ の積の周波数依存性を示している。破線は $f = 1$ kHz を表す。

ここで ACEO および ICEO は電気浸透流という物理現象を共有するため、どちらも図 3-1 7 B(実験結果)や図 3-1 8 A(シミュレーション結果)にあるようなパラボリックな特性を示すはずである。しかし、図 3-1 7 D を見るとリニアな傾向が強く見られる。特に低周波数($f = 1, 2$ kHz)高電圧($V_{ac} = 3 - 5$ V)の領域においてその傾向が顕著であることから、本来パラボリックな関係にあるはずであった流速がなんらかの理由によって小さく見積もられ、その結果としてリニアになったと考えた。

考えられる理由のうちの一つとしてトレーサ粒子と基板間の摩擦が挙げられる。電界が印加されていない場合、トレーサの PS 粒子は 3 次元的にブラウン運動をする。このとき対物レンズのピントを調節することで、基板から垂直方向の距離に応じて輝度のコントラストを付けることが可能である。電界が印加されていない図 3-1 9 A では粒子中心が白く見える(基板に近い)ものから黒く見える(基板から遠い)ものまで同時に観察された。これはトレーサ粒子座標が垂直方向に広い分布を持つためである。一方、 $V_{ac} = 5$ V という大きな電界をかけると粒子は漏れなく白く見えた(図 3-1 9 B)。このとき粒子は基板に接して、垂直方向の揺らぎが減るとともに面内方向の拡散も減少しているように見えた。

図 3-1 9 C では電界の大きさ V_{ac} を 0 V から 5 V まで段階的に大きくしていった際の粒子中心の輝度の変化を表している。 V_{ac} が 0-1 V の間は輝度が揺らいでいることが分かった(図 3-1 9 C の赤プロット: $f = 1$ kHz)。これは垂直方向のブラウン運動を反映していると考えられる。しかし V_{ac} を 2 V 以上にすると高い輝度が維持された。このとき粒子は基板に押し付けられているものだと考えられる。興味深いことに、この現象は $f = 1$ kHz などの低周波数において顕著に見られ、高周波数では見られなかった(図 3-1 9 C の青プロット: $f = 5$ kHz)。

これらの結果を踏まえると、高強度かつ低周波の電界が印加されたときにトレーサ粒子は基板に押し付けられることがいえる。この原因として、粒子が有する大きな電気泳動移動度が挙げられる。使用しているトレーサ粒子は表面がカルボキシル基で修飾されているため強いマイナスチャージを帯びている。そのため交流電界によって周期的にかつ瞬間的に基板垂直方向の電気泳動力が発生する。これにより基板側に押し付けられる。この力の大きさは電界強度に比例し、これによりトレーサ粒子の面内拡散運動が低減する(図 3-1 9 D)。ここでは電界を印加した際のトレーサ粒子の時間平均平均二乗変位(TAMSD)を測定した。TAMSD は以下の式(3, 5)から求められる。

$$\overline{\delta^2(\Delta; t)} = \frac{1}{t - \Delta} \int_0^{t - \Delta} \left[\vec{r}(t' + \Delta) - \vec{r}(t') \right]^2 dt' \quad (3, 5)$$

ここで $\vec{r}(t)$ は粒子の座標で、 Δ はラグタイム、 t は観測時間である。図 3-1 9 D では電圧の上昇に伴って TAMSD が減少することが示された。これは強い電界によって粒子が基板に押し付けられ抗力が生じ、これにより摩擦力が発生することに起因すると考えられる。この摩擦力の大きさは抗力および抗力が発生する時間幅に依存し、後者は交流電界の周波数に依存する可能性がある。

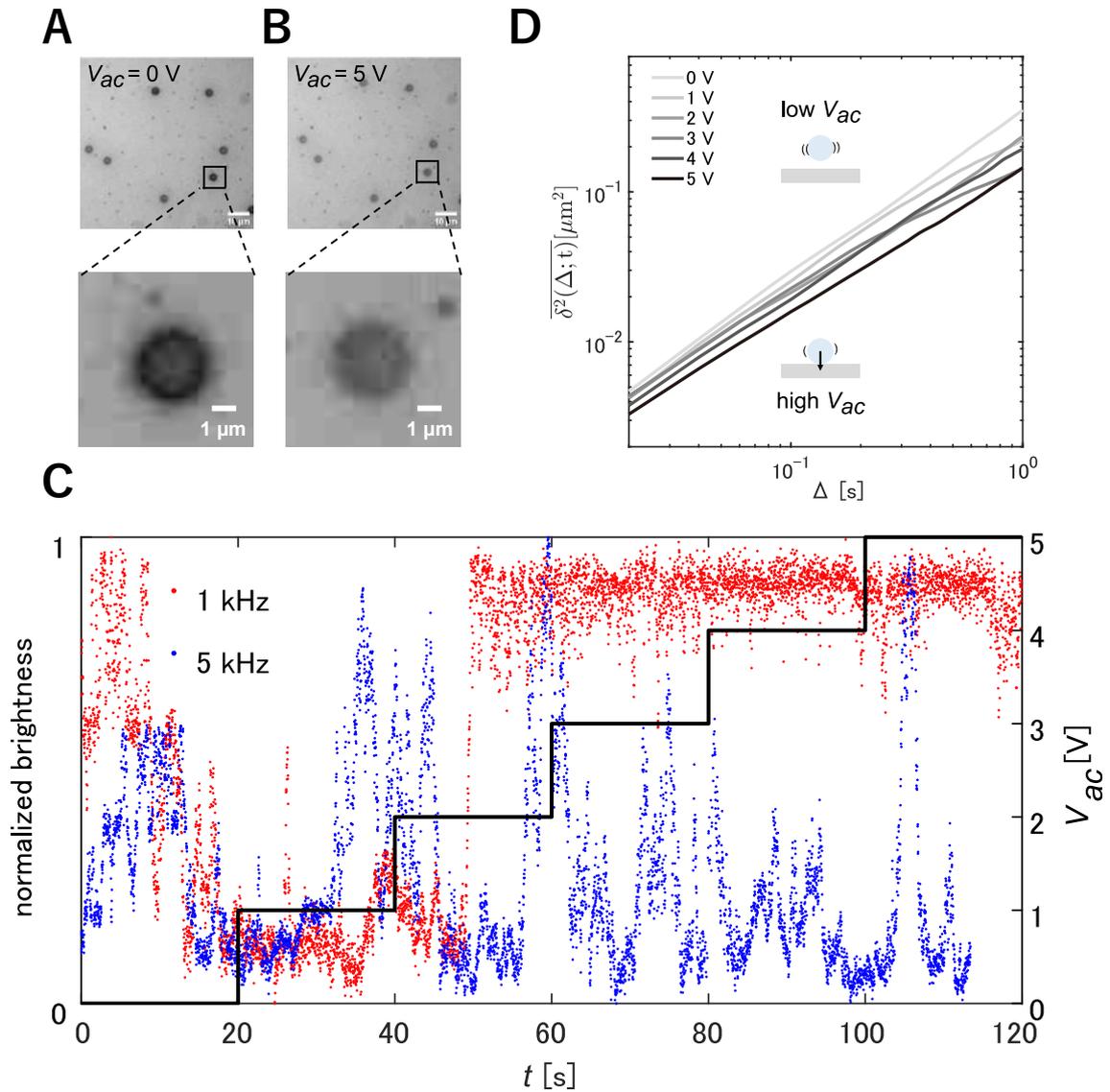


図3-19. 摩擦によるトレーサ運動抑制の可能性 (A) $V_{ac} = 0$ V 時および(B) $V_{ac} = 5$ V 時の PS トレーサ粒子 ($2a = 3.0 \mu\text{m}$) の顕微鏡像。粒子の中心が白く見えているときは基板の近く、黒く見えているときは基板から遠くに位置している。(C) $f = 1$ kHz 時(赤)および(D) $f = 5$ kHz 時(青)の V_{ac} を 0 V から 5 V まで段階的に上げた際の粒子中心輝度の推移。プロットはそれぞれ代表的な1つの粒子の輝度を測定し、最大値で規格化した。(D) トレーサ粒子の TAMSD ($f = 1$ kHz)。

以上を踏まえて、図3-17Dに見られるリニアな傾向は摩擦によることが示唆された。ここで、この摩擦の寄与を小さくすることでより高い精度で ACEO 流速を見積もれないかと考えた。例えば直径 $0.5\ \mu\text{m}$ ほどの小さなトレーサ粒子はブラウン運動の寄与が相対的に大きく液中に浮きやすい。加えて、体積が小さいため誘電泳動 DEP 力が無視できる他、空間分解能が高い。よって、誘引される微小トレーサ粒子の最大変位を測ることで正確な ACEO 流速見積もりが可能であると考えた。

結晶化ラインを予め作製し、電界を印加した際に誘引される微小トレーサ粒子の最大変位を図3-20Aに示した。直径 $3.0\ \mu\text{m}$ のトレーサ粒子を用いたときと比較してパラボリックな傾向が得られた。ただし $V_{ac} = 5\ \text{V}$ 時に2次の傾向から反れているように見えるが、これは直径 $0.5\ \mu\text{m}$ の PS トレーサ粒子にもカルボキシル基が修飾されており、そのため同様に基板に押し付けられ摩擦が発生したものと考えられる。ここで注意したいこととして、直径 $3.0\ \mu\text{m}$ の PS トレーサ粒子について最大変位を求めたとしても2次の傾向は得られないことがある(図3-20B)。これは大きな粒子に関しては摩擦が無視できないためであると考えられる。

一方、直径 $3.0\ \mu\text{m}$ の粒子から構成されるヤヌス粒子のアクティブ成分にはリニアな傾向が見られない(図3-17B)。ヤヌス粒子のコアはカルボキシル基修飾されている PS 粒子なので同様の摩擦が見られ電圧に対してリニアな応答をするべきである。しかしながらこのヤヌス粒子は半球が金膜でコーティングされているため表面チャージのおよそ半分を失っていることになる。そのため ACEO 流測定に用いたピュアな PS 粒子と比較してゼータ電位が低く、基板に押し付けられる力が弱い。それゆえ摩擦の寄与が小さくなったのではないかと考えられる。

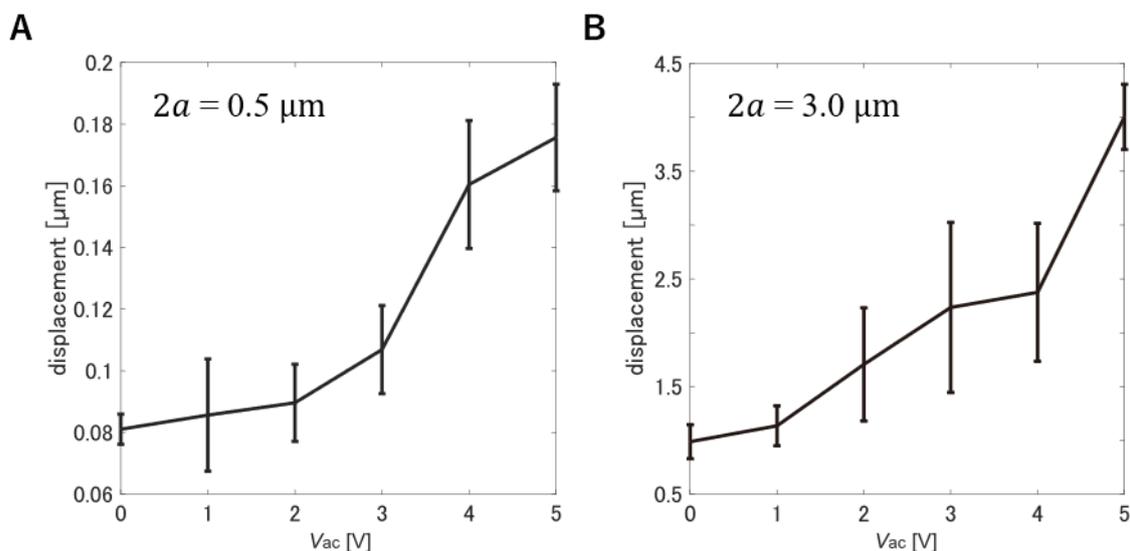


図3-20. 最大変位と粒子系の関係 異なる電界強度 $V_{ac} = 1\text{-}5\ \text{V}$ ($f = 1\ \text{kHz}$)を印加した際の直径 $0.5\ \mu\text{m}$ トレーサ粒子および直径 $3.0\ \mu\text{m}$ トレーサ粒子の誘引時の最大変位。ここで小さな粒子に対しては $0.2\ \text{s}$ 間の変位、大きな粒子に対しては $1\ \text{s}$ 間の変位を測定している。

3-2-4 誘引感度 χ

「3-2-3 ICEO 流と ACEO 流の競合」ではヤヌス粒子のアクティブ成分、また結晶化領域誘引によるパッシブ成分の周波数依存性を調べた。その結果、アクティブ成分は周波数($f = 1-5$ kHz)に大きな依存性を示さない一方、パッシブ成分は周波数増加に伴い減少することが明らかになった。この結果を踏まえると、本周波数帯においてはアクティブ成分を固定しながらパッシブ成分のみを変調できることが予想される。ヤヌス粒子の自己推進機能を維持しながら、結晶化領域への誘引される強さを調節できるということは、フェロモンに対する感度をコントロールできることに対応する。

それぞれの周波数 f ($= 1-5$ kHz)および電圧 V_{ac} ($= 1-5$ V)について、 $\chi = \Delta_{passive}/\Delta_{active}$ を計算した。この計算により得られた誘引感度 χ のカラーマップを図3-2 1Aに示す。 χ の分母がアクティブ成分、分子がパッシブ成分であることから、 χ の値は自己推進速度に対する誘引速度の大きさを表している。この値が大きいほど結晶化領域に対して誘引されやすい。低周波領域($f \leq 2$ kHz)では大きな χ を示し、赤みが強い一方で、周波数を上げていくほど χ は小さな値を取り、マップは青みが強くなった。これは低周波数ほど ACEO が強いことを反映している。特に低周波数帯の中電圧領域($V_{ac} = 3-4$ V)で最も値が大きくなっている。これに対し低電圧領域($V_{ac} \sim 1$ V)に注目すると $\chi \sim 1$ であった。電圧が低い場合、アクティブ成分およびパッシブ成分のどちらも小さい。そのため粒子の運動はブラウン運動に支配されそれぞれの成分が概ね等しくなり $\chi \sim 1$ となる。一方、低周波数帯の高電圧領域($V_{ac} = 5$ V)では中電圧帯と比較して値が小さくなっている。これは摩擦によりパッシブ成分の増加が抑えられたためだと考えられる。

表面チャージが半減し、それゆえ電圧 V_{ac} に対してパラボリックな依存性を示すヤヌス粒子の運動を考えた際、PS トレーサ粒子運動に見られる摩擦による効果は排除されるべきである。そこで χ の計算に用いる $\Delta_{passive}$ の値を図3-1 7Aにおけるシミュレーション結果で置き換えることを考える。シミュレーションにおいては摩擦の効果が含まれていないためより正確な χ のマップが得られると考えた。この置き換えにより得られた χ の理論マップを図3-2 1Bに示す。図3-2 0Aと比較して、大まかな傾向が一致している一方で、 $V_{ac} > 4$ Vの領域において強い赤みを示した。これは実験において $\Delta_{passive}$ を低減させる方に働いていた摩擦力がなくなったことにより、 χ の値が大きくなったためと考えられる。これにより正確な χ マップが得られ、揺らぎが支配的である $V_{ac} = 1-2$ Vを除いた領域で、周波数増加による連続的な χ 減少の傾向が確かめられた。ここで注意したいこととして、シミュレーションから得られた $\Delta_{passive}$ が過大評価されていることが挙げられる。実験においてはPS粒子体積で流速が平均化されているが、シミュレーションの都合上、点プローブによりACEO流速の最大値を測定されている。これにより図3-2 1Bにおける χ の値が大きく表示されている。

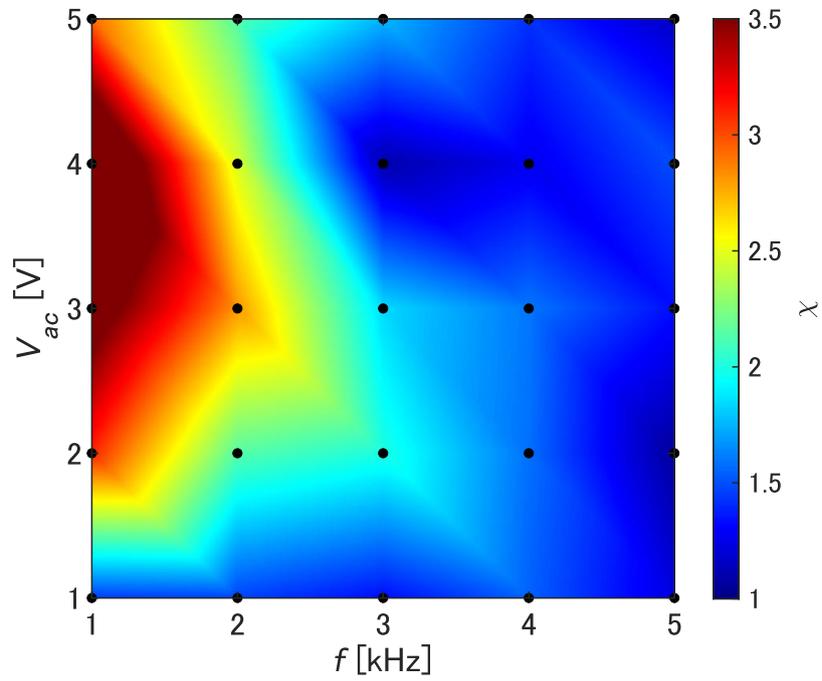
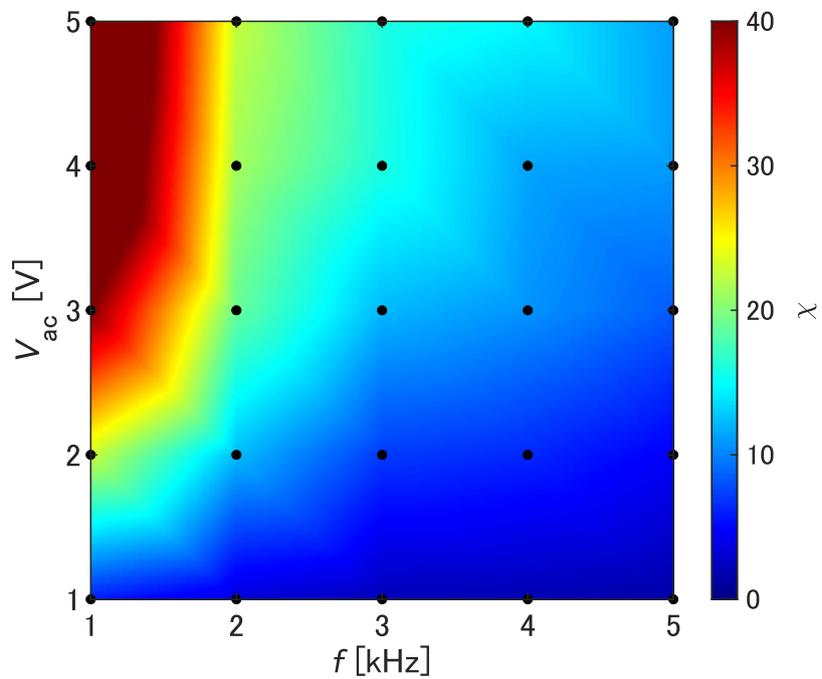
A**B**

図3-2 1. 誘引感度 χ ($\chi = \Delta_{\text{passive}}/\Delta_{\text{active}}$) をそれぞれの f ($= 1-5$ kHz)および V_{ac} ($= 1-5$ V)について計算して得た。(A)は実験値 Δ_{passive} 、(B)は計算値から得られた。色は χ の値を表し、またプロットの箇所は実測した条件を表している。実測した結果を内挿しマップ全域を描画した。

この χ の値が大きいほどヤヌス粒子は結晶化軌跡に誘引されやすく、小さいほど無視するようになると考えられる。例えば自己推進するヤヌス粒子が自身のレンズ効果により結晶化軌跡を残すと自身の軌跡から誘引される。仮にこの誘引の大きさをコントロールすることができれば粒子運動をデザインできないか、と考えた。

ここで以下の実験を行った。自身への誘引を調べるために、レーザスポット内(直径 120 μm)におよそ 1 粒子が孤立するほどに濃度を低くしたヤヌス粒子に対して電界を印加した。すると粒子は自己推進を示す。ここにパルスレーザを照射し粒子の運動にどのような変化が現れるか観察した。図 3-2 2 A は電界印加時(V_{ac} : 4 V, f : 1-5 kHz)にレーザ照射を行った直後から 20 s 後のヤヌス粒子および粒子周辺 GST の代表的な顕微鏡像である。低周波数時($f=1-3$ kHz)ではヤヌス粒子が複数回通過し、結晶化深度 d が大きくなっている(反射率の高い)領域が形成されたことが分かった。一方で高周波数時($f=4, 5$ kHz)では結晶化軌跡は重複を持たず直線性が強い図形を示した。また図 3-2 2 B は 20 s 間のヤヌス粒子の軌跡を示したものである(それぞれ $N=8$)。低周波数時($f=1, 2$ kHz)には特徴的な蛇行運動を繰り返したのちに自身が形成した結晶化領域にトラップされる様子が見られた。この運動をセルフケージングと呼ぶ。一方で周波数を上げていく($f=4, 5$ kHz)と本来の自己推進挙動に近づき、直線性の強い運動が見られた。この際、セルフケージングは見られなかった。 $f=3$ kHz 時には低周波数時($f=1, 2$ kHz)および高周波数時($f=4, 5$ kHz)の中間的な挙動が見られ、セルフケージングを行う粒子とそうでない粒子が混在した。

これらトラッキングデータより TAMSD を解析した結果が図 3-2 2 C である。どの周波数($f=1-5$ kHz)についても短い時間スケール($\Delta \leq 0.4$ s)において $\Delta^{1.62-1.80}$ の直線性の強い運動が示された。一方で長い時間スケール($3\text{ s} \leq \Delta$)においては Δ の指数にバリエーション($\Delta^{0.56-1.26}$)が見られた。特に、周波数を上げていくにつれこの指数が連続的に増加する傾向があった。

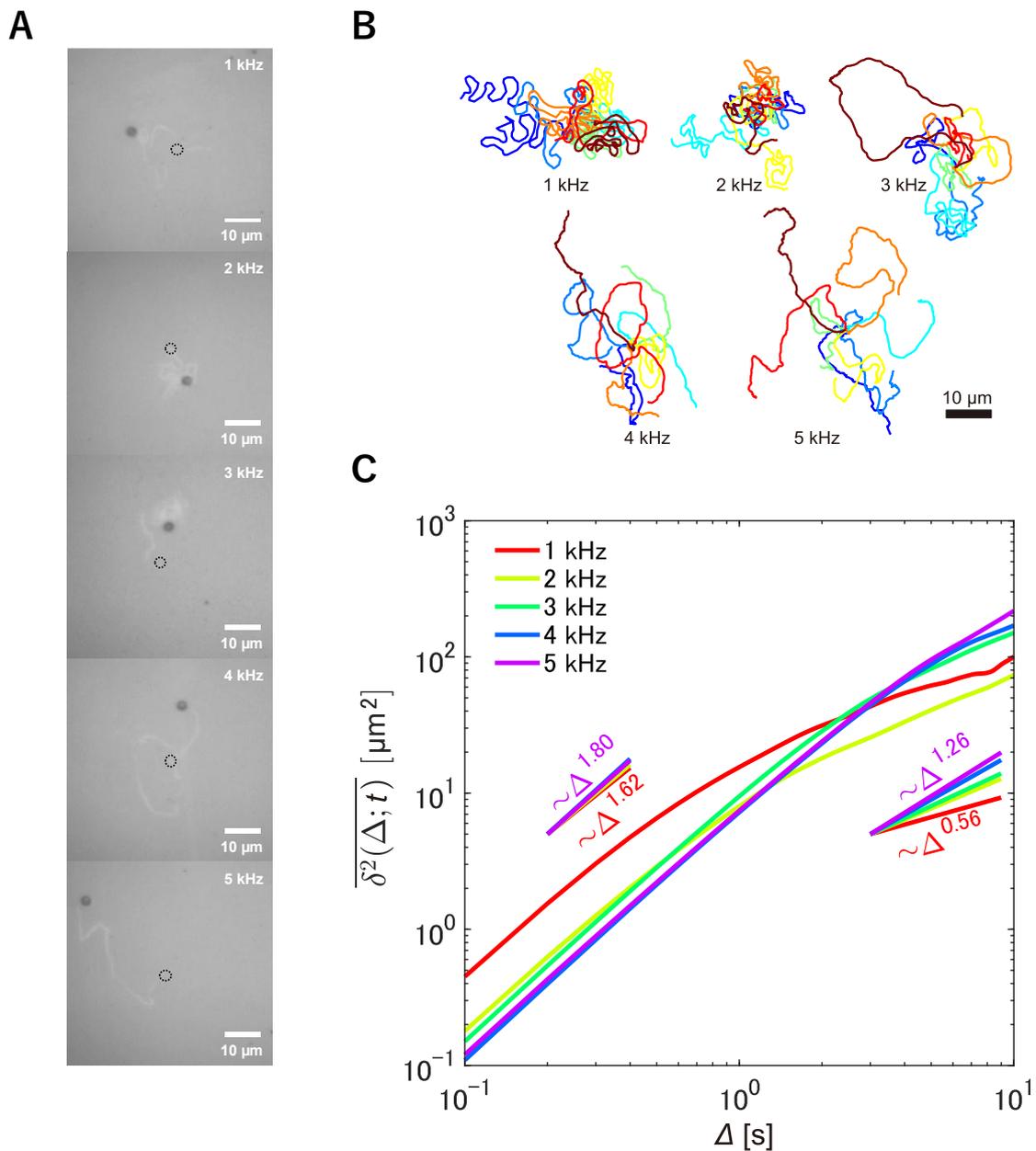


図 3-2 2. 孤立ヤヌス粒子の自己誘引運動 (A) 電界印加時(V_{ac} : 4 V, f : 1-5 kHz)に自己推進するヤヌス粒子にレーザーを照射したときの代表的な結晶化パターンの顕微鏡像。これらの像はレーザー照射開始時から 20 s 経過した時点で撮影された。また破線マーカーは照射開始時の粒子の座標を示し、これはおおよそレーザースポット中心になるように調節された。(B) 電界印加時(V_{ac} : 4 V, f : 1-5 kHz)に自己推進するヤヌス粒子のレーザー照射開始時から 20 s 間の運動軌跡。色は粒子番号に対応している ($N = 8$)。 (C) トラッキングデータから解析された TAMSD。

図3-2 1 B、図3-2 2 B, C を照らし合わせることで、この傾向について以下のように説明できる。低周波数帯では誘引感度 χ が大きな値を持つ。そのため自身のレンズ効果により形成された結晶化領域に強く誘引され、軌跡が重複する。すると深度 d が大きくなりパッシブ成分はさらに強くなる。大きなパッシブ成分によってヤヌス粒子が結晶化領域を脱出することがかなわず、最終的にはトラップされる。このセルフケージングによって長時間スケールにおける指数が減少したものと考えられる。一方で高周波数帯においては χ が小さい。そのため粒子が残した結晶化軌跡に発生する ACEO 流は弱く、粒子の自己推進に与えるフィードバックは無視できる。ゆえにヤヌス粒子は直線性の強い運動を示したと考えられる。

ここで高周波数帯 ($f = 3-5$ kHz) における直進性の強い運動について補足する。図3-2 1 A を見るとこの帯域の χ は低周波数帯 ($f = 1, 2$ kHz) のそれと比較して確かに小さい。とはいえ $\chi \sim 1$ であり、これはアクティブ成分とパッシブ成分が同程度であることを示し誘引挙動が強く見られるべきである。しかし実際のヤヌス粒子はあたかも軌跡からのフィードバックを受けないかのような、直進性の強い運動を示した。ここで注意したいこととして、 χ の計算に用いたパッシブ成分 Δ_{passive} は過大に見積もられている、ということがある。 Δ_{passive} は「3-2-3 ICEO 流と ACEO 流の競合」において、作製された結晶化ライン III (図3-1 3 A) への誘引変位を測定することで得られた (図3-1 7 D)。この結晶化ラインは本実験で作製できる範囲で最大深度 d_{max} を有する。そのため効率よく ACEO 流を発生させて粒子を誘引することができた。これに比べて単一ヤヌス粒子のレンズ効果で形成される結晶化軌跡の深度 d は小さい。これは結晶化領域の反射率からも推測できる。よって発生する ACEO 流の速度は小さい。そのため $\chi \sim 1$ の領域でありながらヤヌス粒子は結晶化軌跡を無視しながら自己推進したと解釈できる。仮に複数粒子が同一個所を通過し結晶化が繰り返された場合、深度 d は大きくなりパッシブ成分が強化されることが考えられる。このとき $\chi \sim 1$ となり誘引成分は無視できなくなる可能性がある。

図3-2 2 C において、長い時間スケール ($3 \text{ s} \leq \Delta$) の Δ 指数にバリエーションが見られた。一方、短い時間スケール ($\Delta \leq 0.4 \text{ s}$) では指数に大きな違いが見られない反面、TAMSD の絶対値に差が見られた。これらはヤヌス粒子の瞬間的な速度を表しており、特に低周波数から高周波数に上げていくにつれ瞬間速度が低下している傾向が見られた。

この周波数間における速度の差は、ヤヌス粒子に電界だけが印加され自己推進する状態では見られず、レーザを照射することで初めて生じる。特にこのレーザ照射が、自己推進速度を加速させる働きを持つことが観察された。この加速による速度変化を図3-2 3 A, B に示した。低周波数時 ($f = 1$ kHz)、電界が印加され自己推進するヤヌス粒子にレーザを照射すると速度が著しく上昇する。このときヤヌス粒子は図3-2 2 B の $f = 1-3$ kHz 時に見られる特徴的な蛇行運動を示す。後にセルフケージングが起こり速度は低下する (図3-2 3 A)。一方高周波数時 ($f = 4$ kHz) にも加速現象が見られるがこの速度増加は 1 kHz のそれに比べて小さい。またセルフケージングは起こらず微弱な加速状態が継続した。

この加速の起源は ACEO 流にあると考えられる。図3-2 3 C に示したようにヤヌス粒子は自己推進しながら自身の直後に結晶化軌跡を残す。すると即座に ACEO 流が発生し、粒子はそれ

により弾き出される。図3-23C 挿入図に結晶化軌跡横断面に生じる圧力ポテンシャルの分布を示した。結晶化軌跡の外部からはエッジに向かってポテンシャルの下り坂が続くが軌跡の内側には高いポテンシャルがある。これは ACEO 流が結晶化軌跡に垂直に流れ込み、高圧になっているためである。これによって粒子は加速すると解釈できる。するとこの加速の大きさは ACEO 流の速度に依存することが予想される。ここで ACEO 流が図3-17D に示されたような周波数 f 依存性を持つことを踏まえ、周波数が低いほど大きく加速される傾向が説明できる。

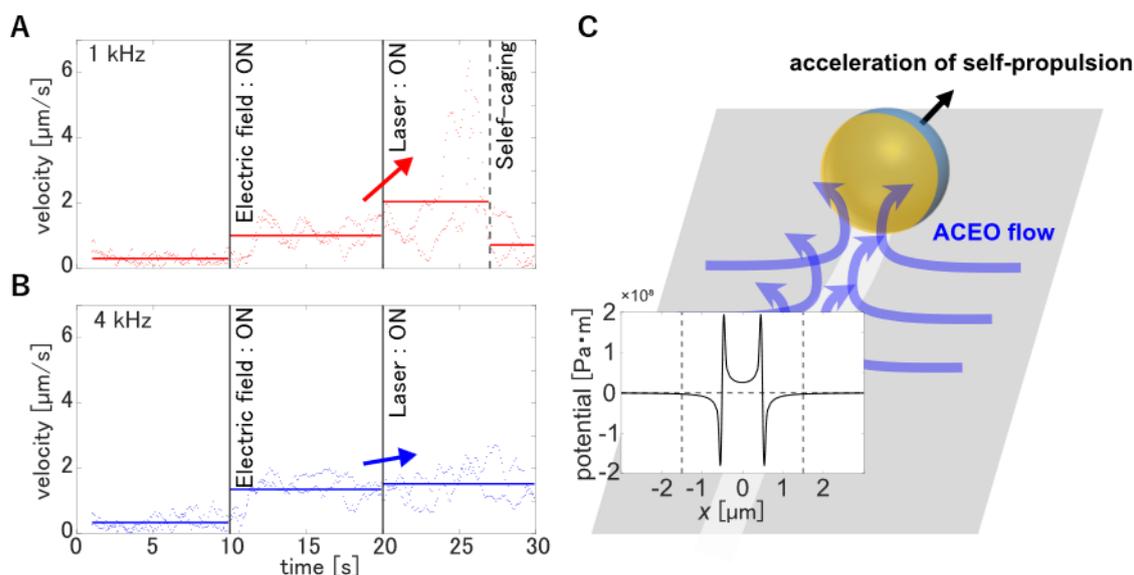


図3-23. レーザ照射によるヤヌス粒子の自己推進加速現象 (A) $f = 1$ kHz 時および(B) $f = 4$ kHz 時のヤヌス粒子の速度推移(それぞれ $N = 2$)。 $t < 10$ s では外場は与えず、 $10 \text{ s} \leq t \leq 20 \text{ s}$ では電界印加のみ、また $20 \text{ s} < t$ では電界印加に加えてレーザー照射を行った。それぞれのプロットはその時刻における瞬間速度を示している。速度は1 s 間の変位から算出している。実線はそれぞれの外場が実行された時間領域における粒子の平均速度を示している。ただし $f = 1$ kHz 時、ヤヌス粒子はセルフケージングを示す($27 \text{ s} < t$)。 (C)自己推進加速のメカニズム。挿入図は結晶化軌跡横断面に発生する圧力ポテンシャルを示している。圧力ポテンシャルは COMSOL 計算にて得られた ACEO 流発生が生じる圧力を空間積分することで得られた。この計算の仮定として結晶化幅 d : 50 nm、結晶化幅 w : 1 μm 、印加電圧 V_{ac} : 5 V、周波数 f : 1 kHz と設定した。

3-2-5 集団運動相の制御

「3-2-4 誘引感度 χ 」では孤立したヤヌス粒子のレーザー照射時における自己推進運動の周波数依存性について述べた。周波数 f 増加に伴いセルフケーシング運動から直線性の強い運動に連続的に変化していくことが分かった。

ここでは粒子の濃度を高め、個体から集団に変化させた場合どのような運動相が見られるのかを確かめた。まず電界を印加しヤヌス粒子に自己推進させる。そして遅れてレーザー照射を行った。このときのヤヌス粒子の集団運動を異なる周波数 (f : 1-5 kHz) について記録した。図 3-2 4 はそれぞれ 60 s おきのスナップショットおよびその間のヤヌス粒子の軌跡を示している。

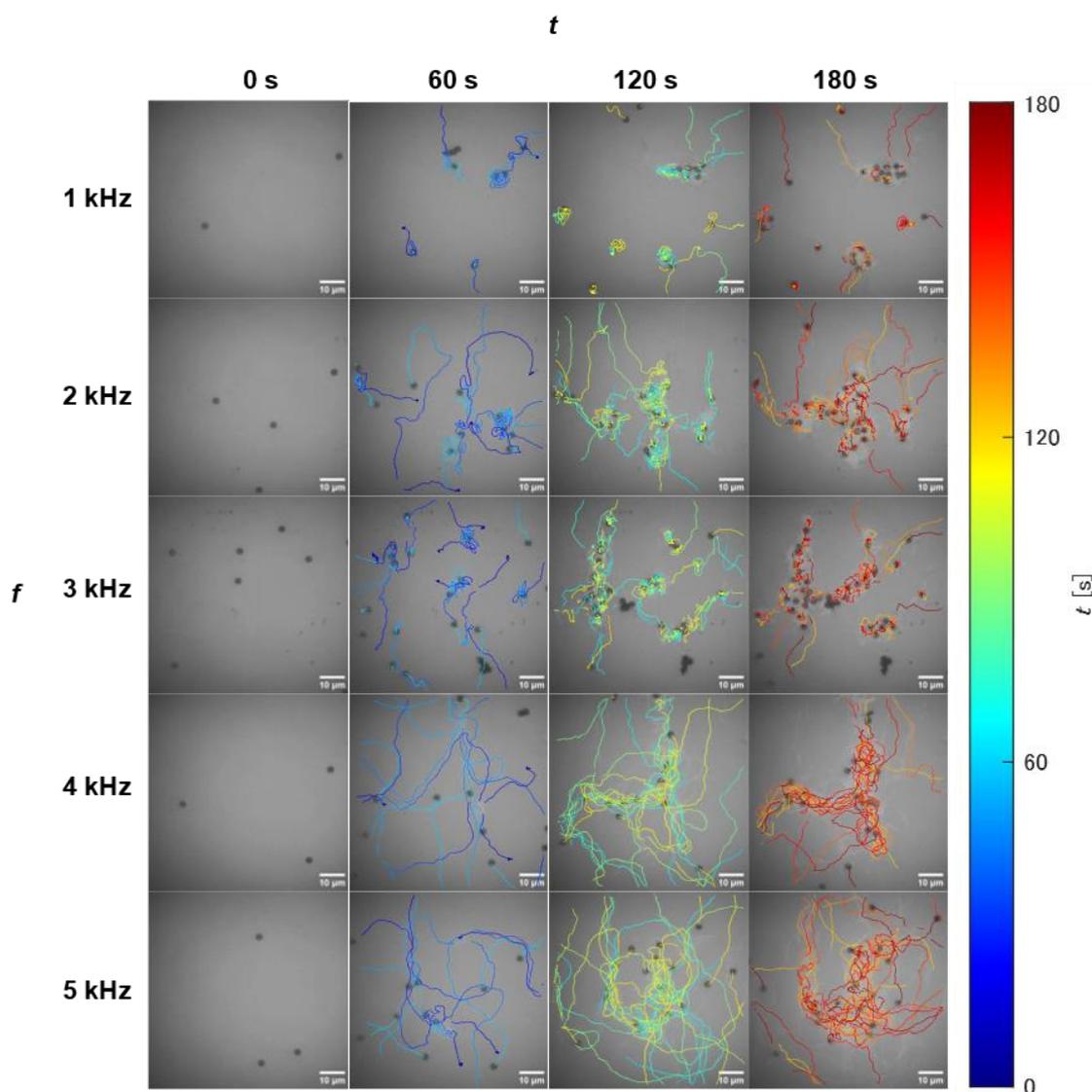


図 3-2 4. 集団ヤヌス粒子の運動 周波数 (f : 1-5 kHz) の 0 s, 60 s, 120, 180 s 後の顕微鏡像のスナップショット。10 s 後に電界印加 (V_{ac} : 4 V)、20 s 後にレーザー照射 (フルエンス: 7.0 mJ/cm^2) を開始した。それぞれのプロットは直前 60 s 間の軌跡を表している。色は時間に対応している。

これらの運動の様態に周波数依存性が見られた。例えば $f = 1$ kHz(以下、低周波数域)時にはケージング運動が見られ、このとき結晶化領域は狭い。またいくつかの粒子の運動は局在化し、あたかも「点」に固定化されているように見えた(図3-25A)。これに対して $f = 2, 3$ kHz(以下、中周波数域)時には低周波数域時同様のケージングが見られた一方で、粒子は比較的自由に内部を移動した。また結晶化領域は徐々に拡大していき、隣接する他の領域との結合が見られた。結晶化領域は「面」的に発達し、内部で粒子の活発な往来が見られた(図3-25B)。一方、 $f = 4, 5$ kHz(以下、高周波数域)の条件下ではヤヌス粒子自己推進運動に方向性を持つ秩序が現れた。レーザー照射開始直後は粒子の運動に規則性はないが、結晶化軌跡の形成とともに粒子間でパスが共有され、最終的には「線」状の秩序が見られた(図3-25C)。

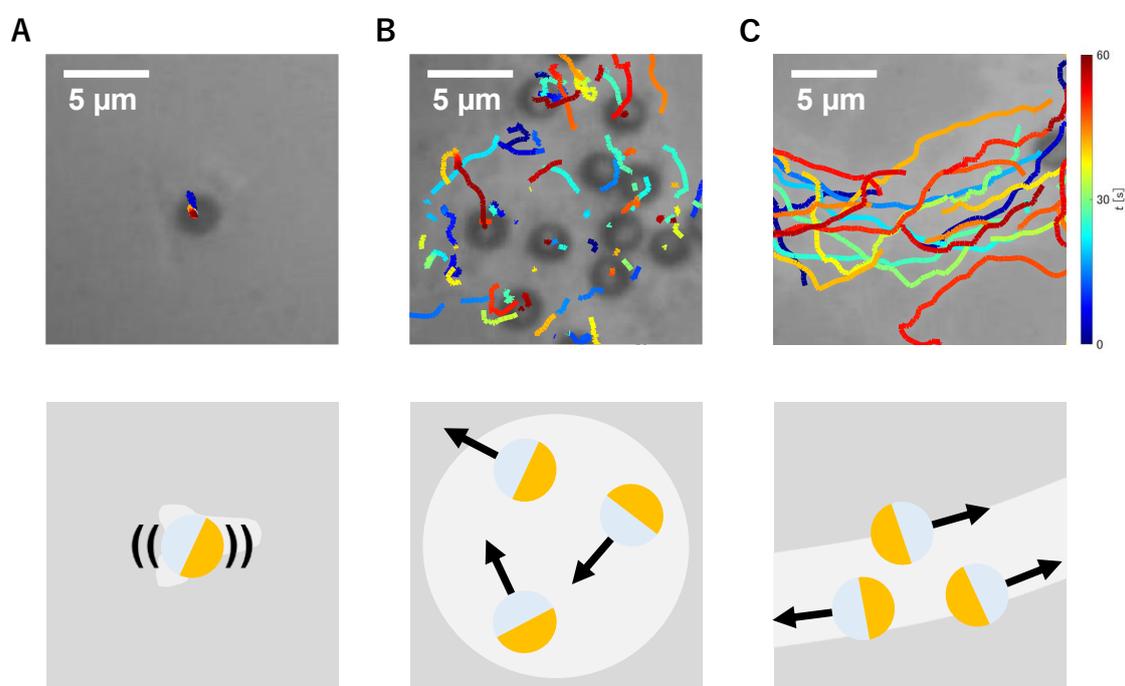


図3-25. 点・面・線秩序相 (A) $f = 1$ kHz時に孤立してケージングした際の粒子の軌跡。(B) $f = 3$ kHz時にケージングしながら結晶化領域を広げ内部で往来があった際の粒子の軌跡。(C) $f = 4$ kHz時に自己推進しながら運動方向に秩序が現れた際の粒子の軌跡。プロットの色は時間に対応している。それぞれ図3-23の対応する f の拡大図であり時間のカラーコードのみを変えている。下の図はそれぞれの運動相に対応する概要図。

これらの運動相の違いを定量化するために以下の解析を行った。まず運動性の差を議論する。そのために、得られた粒子のトラッキングデータを基に TAMSD 解析を行った(図 3-2 6 A)。そして結晶化領域拡大の差を示すために結晶化面積を測定した。撮影された動画を 2 値化(閾値 $th: 3$)することで結晶化領域を抽出した。その結晶化面積の時間変化をプロットしたものが図 3-2 6 B である。画面内にある粒子数をその結晶化面積で割ることで結晶化領域における粒子密度 ϕ を求めたものが図 3-2 6 C である。それぞれの周波数の特徴について以下に述べる。

まず低周波数時(赤プロット)、TAMSD(図 3-2 6 A)は他の周波数のそれと比較して値が小さかった。また長時間スケール($\Delta > 1$ s)では平坦になっている。これはケーシングによる局在化を裏付けている。結晶化領域面積(図 3-2 6 B)は伸び悩み、低い値で推移していることが分かる。ここで粒子密度 ϕ (図 3-2 6 C)が高いことから、粒子は結晶化領域を形成した途端にその領域内にトラップされ局在化し、結晶化領域の拡張を行わないことが分かる。近傍に同じく局在化している粒子が他に存在するとき、領域を共有して結晶化領域内部で位置を入れ替える様子が見られたが、後述する中周波数域において見られるそれと比較して頻度が少なかった。

一方中周波数時(黄プロットおよび緑プロット)では $f = 1$ kHz 時同様、長時間スケール($\Delta > 1$ s)で平坦に近づきながらも低周波数時より大きな TAMSD の値を取る(図 3-2 6 A)。これはケーシングを起こすものの、拘束力は強くなく、領域内においても運動することを示唆している。実際に結晶化領域面積(図 3-2 6 B)はレーザー照射開始から 120 s 秒後も増加を続け、これは結晶化領域内での運動によって徐々に拡張されていることを示している。それゆえ、密度 ϕ (図 3-2 6 C)は時間経過とともに減少を続ける。

高周波数時(青プロットおよび紫プロット)では継続的な直線性の強い自己推進運動が見られた。そのため TAMSD は $\Delta < 10$ s で常に大きな傾きを維持している。結晶化領域面積(図 3-2 6 B)はレーザー照射開始時から急激に増加し、また密度 ϕ (図 3-2 6 C)も速やかに減少していることが分かる。これはレーザー照射直後においては結晶化領域に誘引されず、無秩序な自己推進運動により領域が徒らに拡張されるためである。しかしながら時間経過とともに結晶化領域面積(図 3-2 5 B)は飽和の傾向が見られ、また密度 ϕ (図 3-2 6 C)は一定値に落ち着いている。これはヤヌス粒子の自己推進方向に秩序が生まれ、軌跡の共有が起こったことを意味する。共有された結晶化軌跡上に運動が限定されるため、新たな領域の開拓は起こらないようになる。

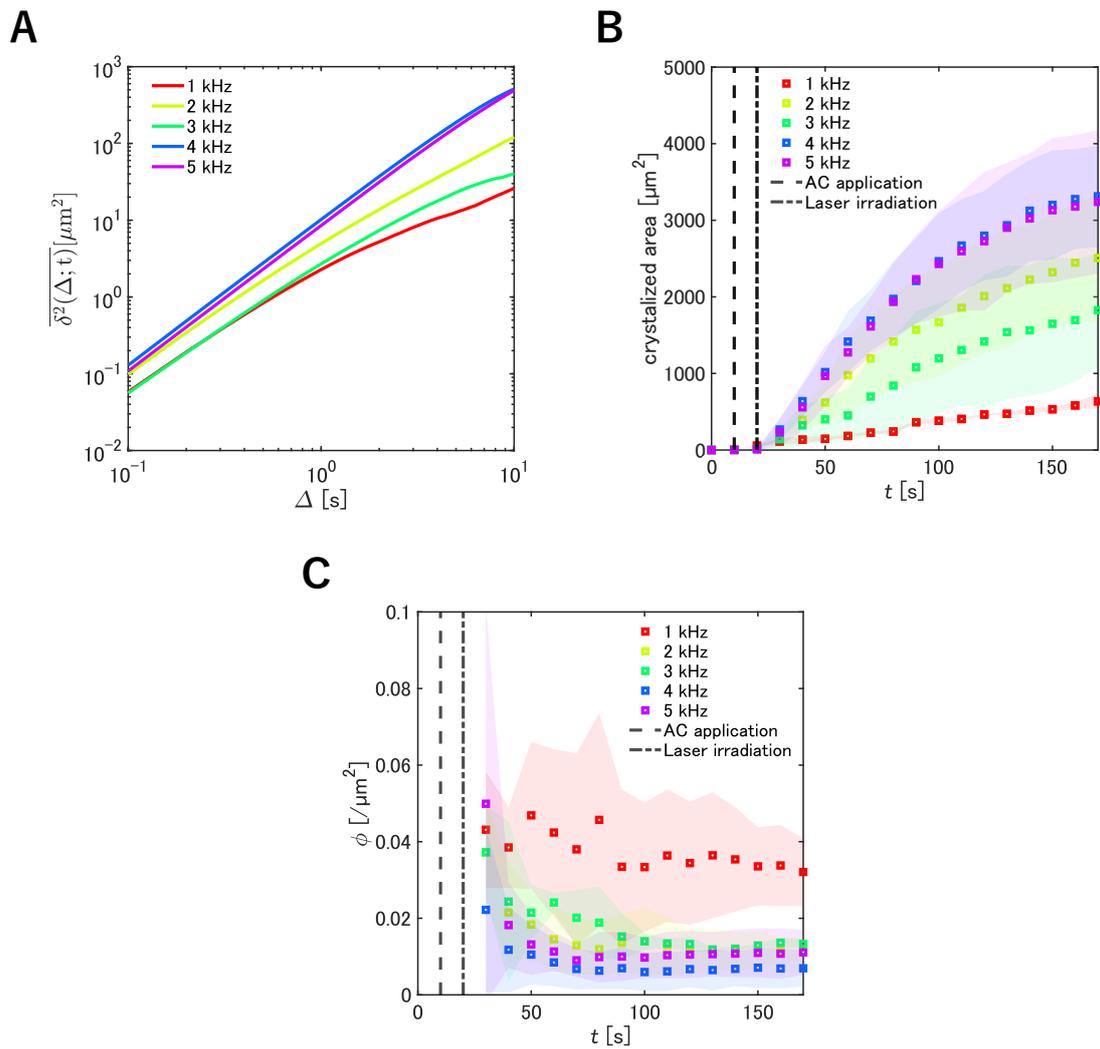


図 3-26. 周波数による集団運動性の定量 (A) 集団運動観察から得られたトラッキングデータを基に解析した TAMSD. (B) 結晶化領域面積および (C) 結晶化領域上の粒子密度の時間発展。それぞれの周波数につき計 3 回の測定を行った。破線は電界印加、一点鎖線はレーザー照射開始時刻を示している。 V_{ac} : 4 V, フルエンス: $7.0 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ の条件下で測定を行った。

これら異なる運動相が発現する起源は3-2-4「誘引感度 χ 」で述べた χ の差にあると考えられる。これを基にそれぞれの運動相のメカニズム(図3-27)について以下に説明する。

低周波数時、ヤヌス粒子がレンズ効果によって結晶化領域を形成すると強い ACEO 流が発生する。このとき粒子が自己推進によって抜け出そうとしても流れによって領域に引き戻される。すると結晶化領域は再び粒子によってアニールされ結晶化深度 d が増加する。流れはますます強化され粒子はケーシングを起こす。また偶発的に結晶化領域を共有できたヤヌス粒子群においても、自身の直下の結晶化が強化され続けるため移動は起こりづらい。そのため近くの粒子と位置を入れ替える挙動は示さない。このメカニズムによって点秩序が発生すると考えられる。この運動は、バクテリアが自身のフェロモンに誘引され局在するダイナミクスを想起する。

また中周波数時、レンズ効果で形成された結晶化領域に流れ込む流れは比較的に強いいため、ケーシングの傾向を示すものの、自己推進の揺らぎによって偶発的に粒子は領域を脱出することができる。そのため局在化は起こらない。また境界に到達した際、結晶化領域を拡張しながらの運動が可能になる。するとヤヌス粒子は結晶化領域を拡大させながら近傍の他の領域と一体化する。このとき他の粒子と位置を入れ替えながら領域内部を移動できる。この間、各々の粒子が境界を開拓しながら領域の拡大が継続され、粒子の運動は面内に制限されることになる。この運動は、朽木を蝕みながら生息を拡大するシロアリのコロニーに見られる運動に似ている。

一方高周波数時では ACEO 流は弱い。そのため粒子が通過し結晶化した軌跡に引き寄せられにくい。しかしながら、偶発的に軌跡が重複し結晶化が繰り返された領域(強化領域)には強い浸透流が発生する。この浸透流は他の粒子を誘引し、周辺に強化領域を新たに形成する。すると後続の粒子たちはこの強化領域を結ぶようなパスを生み出し、継続する粒子通過によってますます強化される。最終的にはアリの行列に見られるような強い空間相関を持つ線秩序が発展する。

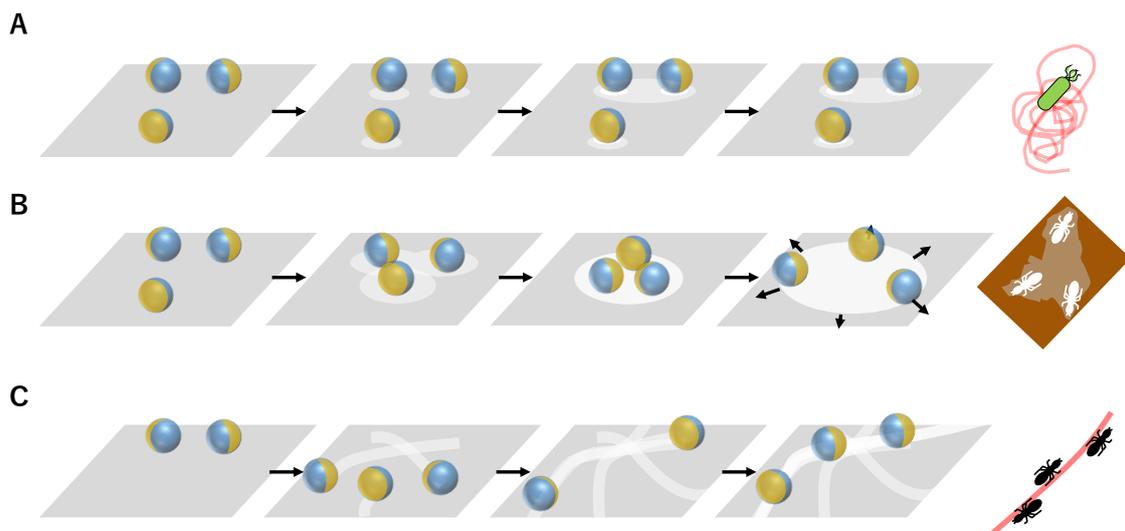


図3-27. 点・面・線秩序相発現メカニズム (A)低周波数時の点、(B)中周波数時の面および(C)高周波数時の線秩序相の発生メカニズムの図解。

ここで、それぞれの周波数で見られた運動相とそれら生物学的意義を考える。

粒子に働くフェロモン相互作用の力 $F_{\text{attraction}}$ は以下の式(3, 6)で表現することが可能である。

$$F_{\text{attraction}} = \chi\rho(t)e^{-Dt} \quad (3, 6)$$

ここで、 χ はフェロモン感度、 ρ はフェロモン濃度(結晶化深度 d)、 D はフェロモン拡散係数である。本研究においては結晶化した領域は自発的にアモルファス相に戻ることがないため、 $D = 0$ である。その一方で、 χ を変調させることが可能であり、これにより異なる集団運動を創発した。

ここで式(3, 6)を見ると、 χ を増加/減少させることは仮想的に D を減少/増加させることと対応する。もし仮に、一定のレートで均一にアモルファス化させる技術を利用することができれば、 χ を固定しながら D を変更し、同様に集団運動相を制御できると考えられる。

しかし、一般に現存する生物においては χ と D は独立ではなく、生物の身体スケールに制約を受けているように見受けられる。これはフェロモン相互作用がフェロモンという有限なサイズを持つ化学分子の利用に基づくためであると考えられる[25]。例えば、アリは分子に比べて十分身体が大きい(図3-28A)。そのため拡散するフェロモンの濃度勾配を容易に認識できる。逆にアリが拡散係数 D の小さいフェロモン物質を用いたとすると、局在化したフェロモンを探索により発見することは非常に困難となる。一方で細菌の身体は小さい。そのためよく拡散するフェロモンの濃度勾配を認識することは難しい(図3-28B)。フェロモンを活用するためにはあまり拡散しない、つまり D の小さいフェロモン物質を利用するよう選択圧を受けることになる。同様に身体サイズは χ にも影響を及ぼす。アリは身体が大きいためフェロモンを感知する器官と分泌する器官が空間的に十分離れている。そのため自身のフェロモンに対する感度 χ は必然的に小さくなる(図3-28C)。一方で細菌の場合、フェロモン分子が相対的に大きいため、自身が残したフェロモンに容易に誘引される(図3-28D)。

これらの要因によって、アリのように大きな生物は D が大きいフェロモン物質を、 χ を小さくすることで行列形成のために利用し、その一方で細菌のような小さな生物は D が小さいフェロモン物質を、 χ を大きくしながらコロニー形成や局在化のために利用するように適応したと考えることができる。

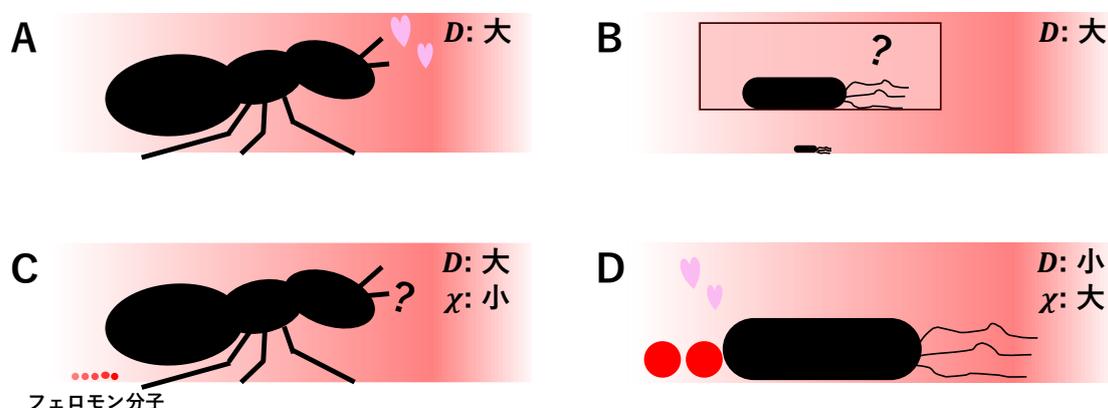


図3-28. フェロモン相互作用におけるスケール制約

生物界および本物理実装系におけるフェロモン相互作用の特徴を表3-3にまとめる。

表3-3. 化学/物理フェロモン相互作用の特徴

	アリ	バクテリア	コロイド
分子に対する身体の大きさ $2a$	大きい	小さい	-
フェロモン蒸発レート D	大きい	小さい	0
フェロモン感度 χ	小さい	大きい	可変
集団運動の秩序	線	点	点, 面, 線

このように、生物界においてはスケールに適応したフェロモン相互作用の活用が存在することが考えられる。裏を返せば、スケールを限定すると特定の集団運動状態しか存在しないともいえる(図3-29A)。一方で、本研究において提案した物理実装系はフェロモンのような化学物質を用いない。そのため身体のスケーリングは重要でない。結晶化領域は自発的に再アモルファス化することがないため $D = 0$ を固定しながら、その一方で χ は周波数 f をパラメータとしてコントロールすることができる。その結果として、バクテリアの集団運動に見られる点秩序相を模倣したほか、自然界におけるマイクロスケールでは見られない面秩序相や線秩序相を創発することができたと考えられる(図3-29B)。

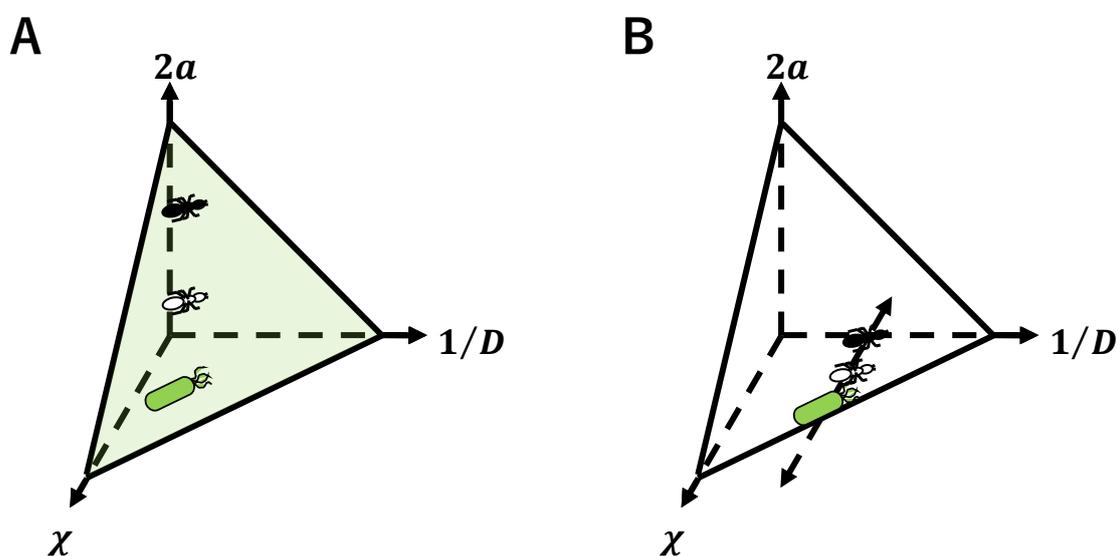


図3-29. 化学/物理フェロモン相互作用におけるスケール制約の概要図 (A)自然界においてはフェロモン分子を用いた化学的な相互作用が行われており、創発される集団運動相はスケールの制約を受ける。よって集団運動は緑色で貼られた領域において存在が許される。ここで $2a$ は生物身体サイズである。(B)本研究における物理実装系においてスケール制約はない。結果としてマイクロスケールにおいて異なる3種類の運動相が創発されたと考えられる。

興味深いことに、「3-2-4 誘引感度 χ 」で高周波数帯において孤立粒子を観察した際には結晶化軌跡による誘引が粒子運動に影響を与えなかった(図3-22)。それにもかかわらず、集団にすると誘引相互作用誘起の線秩序が見られた(図3-25C)。これは単体粒子では相互作用することが困難であった自身の軌跡が、集団になることで容易に他者と相互作用し効率よく強化が行われたためであると考えられる。

この結晶化の強化による誘引力の増強を可視化するために微小なトレーサ粒子($2a = 0.5 \mu\text{m}$)を混入させ、ACEO流の動的な変化を観察したところ、トレーサは結晶化深度が浅い領域から深い領域に移動した(図3-30A)。結晶化領域が周辺にないトレーサ粒子はブラウン運動を示した。しかしヤヌス粒子通過により結晶化領域が形成されるとそこに誘引された(図3-30B, $t = 3.9 \text{ s}$)。トレーサ粒子はその領域にしばらくトラップされる(図3-30B, $t = 10.8 \text{ s}$)が、付近の結晶化領域が強化されるとそちらに向かって移動した(図3-30B, $t = 18.3 \text{ s}$)。この運動は、結晶化の強化によって強められるACEO流によるものだと考えられる。

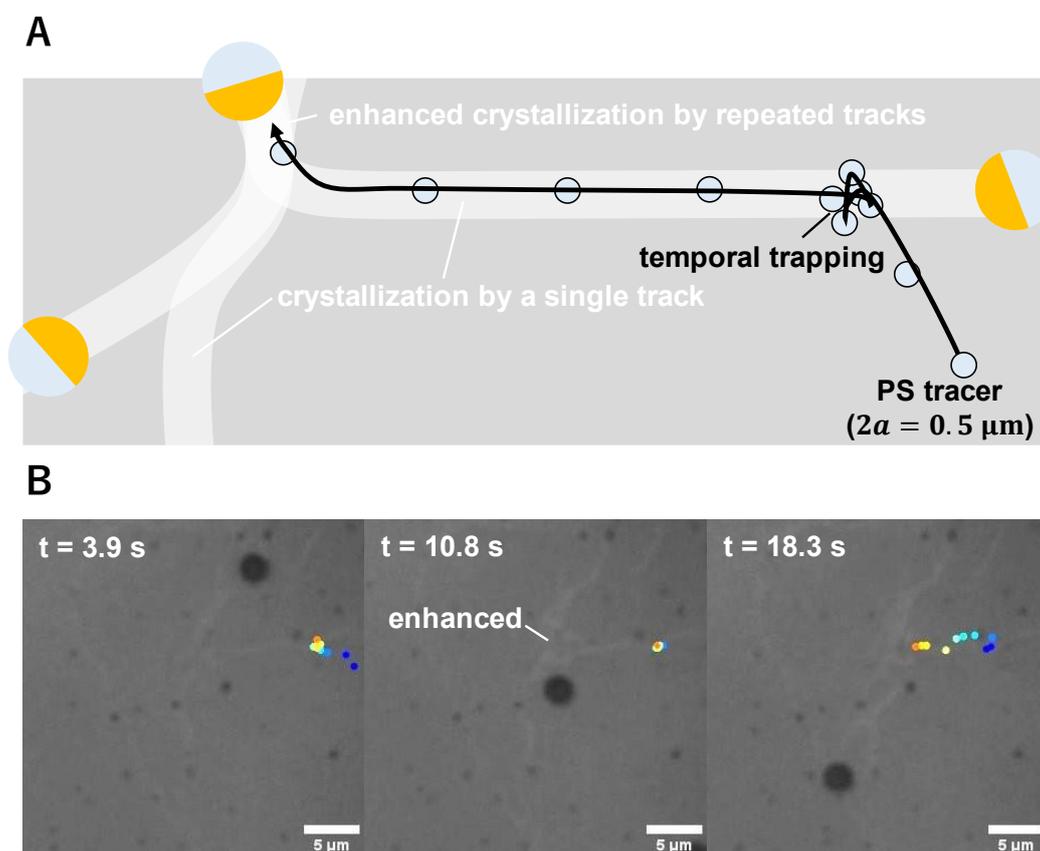


図3-30. ACEO流強化の動的観察 (A) 微小トレーサ粒子($2a = 0.5 \mu\text{m}$)を用いたACEO流の動的変化観察の概要図。(B) ACEO流の動的変化観察により得られたスナップショット像。プロットの色は粒子の過去10フレーム(0.34 s)間の軌跡を表している。暖色のプロットは新しい座標を反映している。

ここで結晶化の強化に着目して以下の解析を行った。得られた動画像から結晶化領域を抽出する際の二値化に用いる閾値を高く($th = 9$)設定した。この閾値設定により単一ヤヌス粒子が1回の通過に残す結晶化軌跡は除外され、複数回の通過を経験した結晶化領域、すなわち強化領域だけが抽出される。この強化面積を画面内の粒子数で割ることで得られる値を強化係数 κ とする。図3-3 1 A は κ の時間変化を示したものである。これまでの結果と同様、周波数帯で違いが見られた。特に $f = 4$ kHz は大きな κ を示した。一見、誘引感度 χ の小さい $f = 4$ kHz でもっとも強化領域が形成されたことは矛盾に感じられるが、小さい χ が結果的にヤヌス粒子の運動性を阻害することなく、広い領域での正のフィードバックを可能にしたと解釈できる。

また閾値を低く設定して全ての結晶化領域面積を測定した図3-2 6 B の結果とは異なり、レーザー照射から 30 s 程は緩やかな増加が見られる。そして $t = 60-70$ s で最大の増加を示し、 $t > 100$ s からは飽和する様子が見られた。このような特徴的な S 字カーブはシグモイド関数 $g(x) = \alpha / (1 + \exp(-\beta(x - \gamma)))$ によってフィッティングされる。シグモイド関数は、人口増加モデル[83]や神経回路モデル[84]、また核成長モデル[85]など、制約がある正のフィードバックによる現象に対して広く適用される。

これにより得られたシグモイドフィッティング曲線を α および γ で規格化したものが図3-3 1 B である。 β はこのシグモイドカーブの収束の時定数を表し、これが大きいほど急峻な傾きを持つ。低周波数時には大きな β を示す一方、中周波数時に小さな値をとる。また高周波数にはこれら低周波数および中周波数の間の値をとる。

この収束の速さ β は誘引感度 χ に依存すると予想される。ここで感度の理論マップ(図3-2 1 B, $V_{ac}: 4$ V)から得られる χ の周波数特性およびシグモイドフィッティングで得られる β の周波数特性を図3-3 1 C に示す。例えば大きな χ を示す低周波数帯($f = 1$ kHz)では大きな値の β をとる。これは大きなパッシブ成分により粒子の局在化が起これ強化領域の拡張は程なくして生じなくなるためである。一方周波数を上げていくと χ は小さくなり β も減少する。これはヤヌス粒子が局在化から抜け出すことができるようになり、強化領域拡張の機会が増えるためと推測できる。興味深いことに、周波数増加に応じて単調に減少する誘引感度 χ に対して、 β は高周波数帯で再び増加する。この理由は現状不明であるが、考えられる原因としては粒子濃度の時間変化が挙げられる。低周波数時は粒子がケーシングを起こすためレーザースポットの内の粒子濃度は増加しにくい。一方で高周波数時には粒子は比較的自由に自己推進運動が可能であるため、スポット近傍を通過した粒子は強化領域に動員される。するとスポット内の粒子濃度が増加し領域の強化が促進される。結果的に強化領域面積 κ の収束が中周波数におけるそれと比べて早くなったためと考えられる。この予測の是非については数理モデルを構築し、シミュレートすることで調べることが可能である。 $\chi \rightarrow \beta$ の関係を明らかにし、孤立粒子の運動から集団運動をデザインすることが可能になると期待できる。

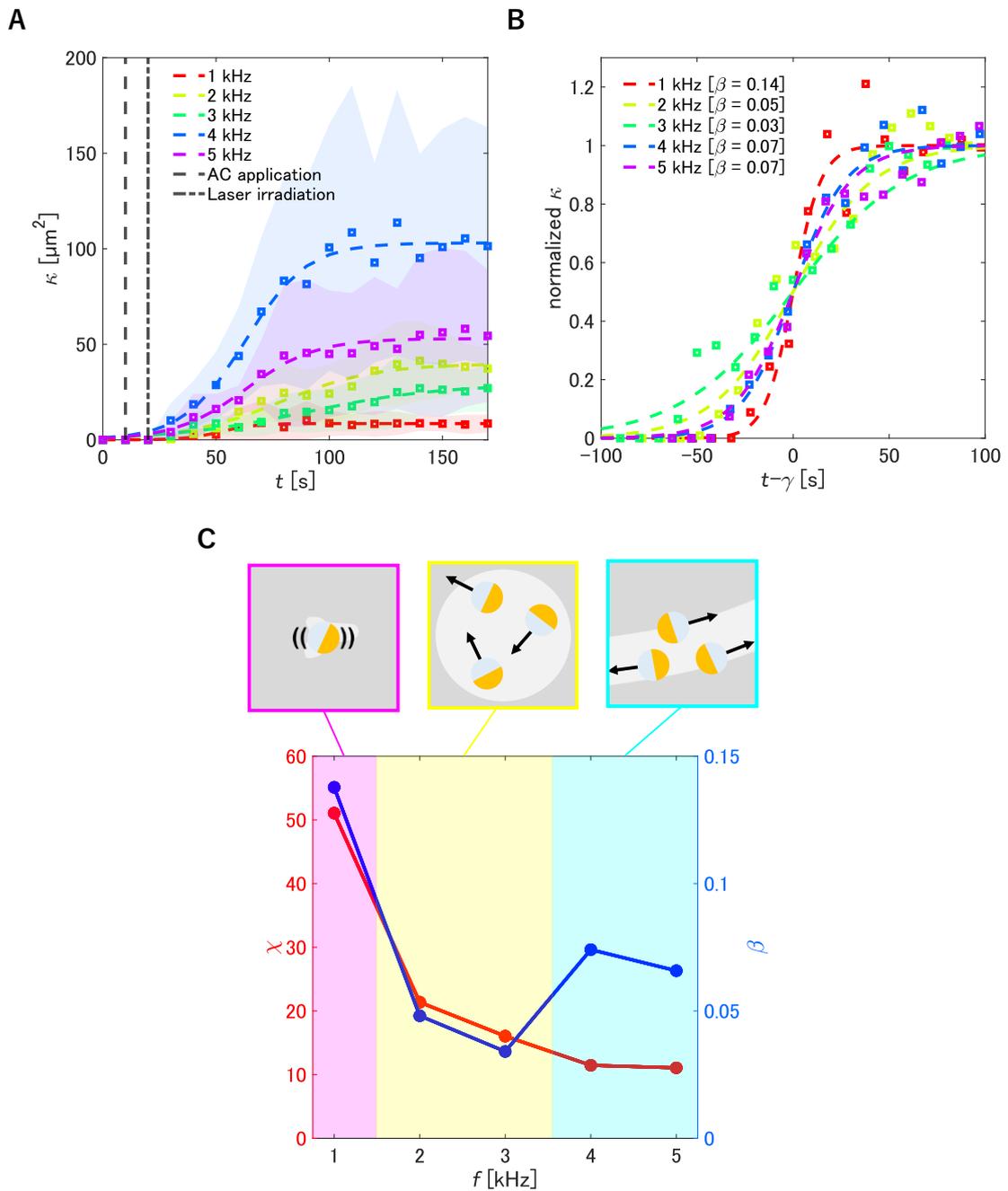


図 3-3 1. 強化領域面積 κ およびシグモイド関数フィッティングパラメータ β と運動相の対応 (A)強化領域面積 κ の時間発展および(B)規格化されたシグモイドカーブ。それぞれの周波数につき計 3 回の測定を行った。破線は電界印加、一点鎖線はレーザー照射開始時刻を示している。(C) χ および β の周波数依存性。マゼンタ色による網掛け領域は点秩序相を、黄色による網掛けは面秩序相を、シアン色による網掛けは線秩序相が見られる周波数帯を示す。

第4章 相変化ソフトマター-PNIPAM 局所相変化過程の観察法の実証と実装見積もり

第3章では相変化固体材料 GST を用いたアプローチについて述べた。GST が結晶化することで ACEO 流を発生させ、これによりヤヌス粒子は誘引された。ここで GST 結晶相は室温において安定であり自発的にはアモルファス相に戻らない。一方で自然界のフェロモンは時間経過とともに蒸発し濃度は薄くなる。そこで本章では、この蒸発機構の模倣のためのプラットフォームとして相変化ソフトマター-PNIPAM の導入を提案し、下地の PNIPAM の機械的な体積相変化応答の測定を行った。具体的には、PNIPAM の体積相変化を間接的に測定するため、反射光と散乱光の干渉による内部金ナノ粒子の発色変化を活用した。また金ナノ粒子は光熱効果を示すため熱源としても使用できる。ヤヌス粒子のレンズ効果により金ナノ粒子を加熱し PNIPAM の体積相変化を誘起する。これが形成する機械的な窪みを見積もりを行った。本章では相変化ソフトマターを使用する実験方法および実験内容について述べる。「4-1 実験試料の作製および実験方法」ではサンプルの作製方法や実験系についてまとめる。「4-2 実験内容」では金ナノ粒子の発色変化および PNIPAM の体積相変化観察について議論する。ここで改めて本章での実装スキームを図4-1に示す。

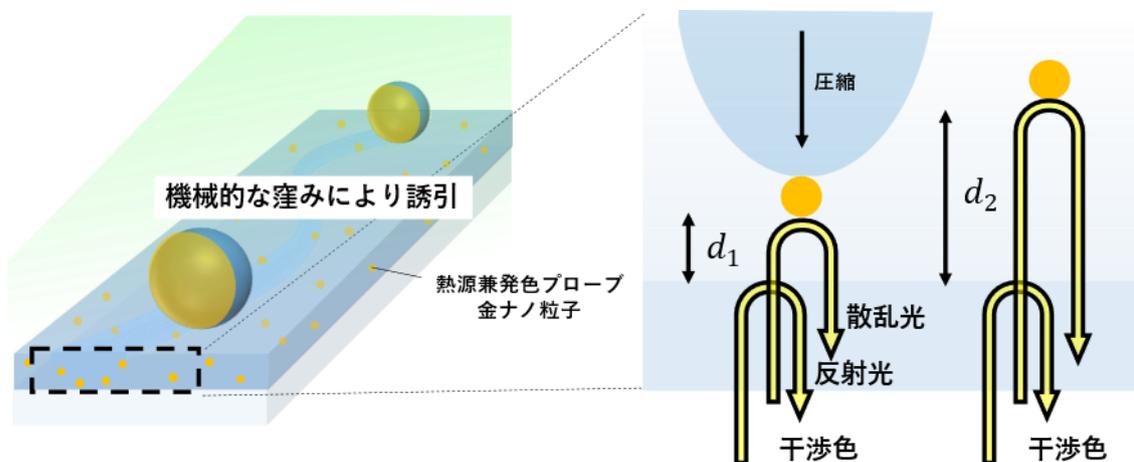


図4-1. 相変化ソフトマター-PNIPAM プラットフォーム上のフェロモン相互作用導入スキームおよび PNIPAM 体積相変化過程観察の手法 パルスレーザーがレンズ効果により集光される。これが直下にある金ナノ粒子を加熱し、この温度上昇により PNIPAM を局所的に相変化させる。この局所的な体積相変化を金ナノ粒子の干渉色変化によりプローブする。

4-1 実験試料の作製および実験方法

4-1-1 表面安定化金ナノ粒子の調製

高分子溶媒中における金ナノ粒子(AuNPs)の分散性を上げるため粒子表面のカルボキシル化ポリエチレングリコール(PEG)修飾を行った。まず直径 80 nm AuNPs 溶液(田中貴金属)の原液を 1 ml を取り出し超音波処理を行った。次に 2000 rpm×25 分の遠心分離を行ったうえで上澄み液を取り除き、同量の蒸留水(ナカライテスク)に置き換えた。この洗いの作業を 2 回繰り返した。のちに PEG(コスモバイオ)溶液を 1.6 μ l 加え、1 時間 50 °C でインキュベートすることで AuNPs の表面に修飾した。

4-1-2 金ナノ粒子含有 PNIPAM ハイドロゲルの作製

「4-1-1 表面安定化金ナノ粒子の調製」にて PEG 修飾された AuNPs 粒子溶液 500 μ l に対して 25 mg の *N*-イソプロピルアクリルアミド粉末(NIPAM)(Sigma Aldrich)を量り取り溶かし 5 wt% に調製した。NIPAM-AuNPs 混合溶液を 10 μ l 量り取りガラス基板(25 mm×25 mm, Matusnami)に滴下した。続いて 1.5 wt% *N,N*-メチレンビスアクリルアミド(BIS)(Sigma Aldrich)を滴下した。この際、滴下量を 1 μ l, 3 μ l, 5 μ l と変化させた。10 wt% ペルオキシ二硫酸アンモニウム(APS)(Sigma Aldrich)と *N,N,N,N*-テトラメチルエチレンジアミン(TEMED)(Sigma Aldrich)をそれぞれ 1 μ l 取り出し、ガラス基板に滴下しピペッティングにより混合した。最後に上から別のガラス基板(15 mm×15 mm, Matsunami)で溶液を挟み、周囲を封入剤で囲い固めた。これにより蒸発を防いだ。サンプルの構成を図 4-2 A に示した。

4-1-3 記録および解析法

実験系の構成を図 4-2 B に示した。AuNPs の像は独自で組み立てた実験系において USB カメラ(NO A 2000, WRAYMER)を用いて撮影された。観察は倍率 100 倍の対物油浸レンズを用いて観察した。PNIPAM の温度相変化を引き起こすためにサンプル上部からシートヒータ(スリ-ハイ)を接触させた。PNIPAM の相転移温度は体温近辺であることが知られているが、ヒータからの入力損失が大きいためさらに高温(60 °C 付近)に設定した。白紙に白色光(ハロゲンランプ)を照射したときの反射光をカラーカメラに取り込みカラーカメラのソフト上でホワイトバランス設定を行った。レーザー照射は第 3 章で用いたパルスレーザーと同じものを使用した(SNG-100P-1S0)。この際、レーザーを単一 AuNP に照射するためにスポット径が直径 1 μ m になるようにフォーカスした。粒子の座標や発色変化などは ImageJ ソフトウェアのマニュアルトラッキングや MATLAB 上で作製した独自の解析コードを用いることで解析した。

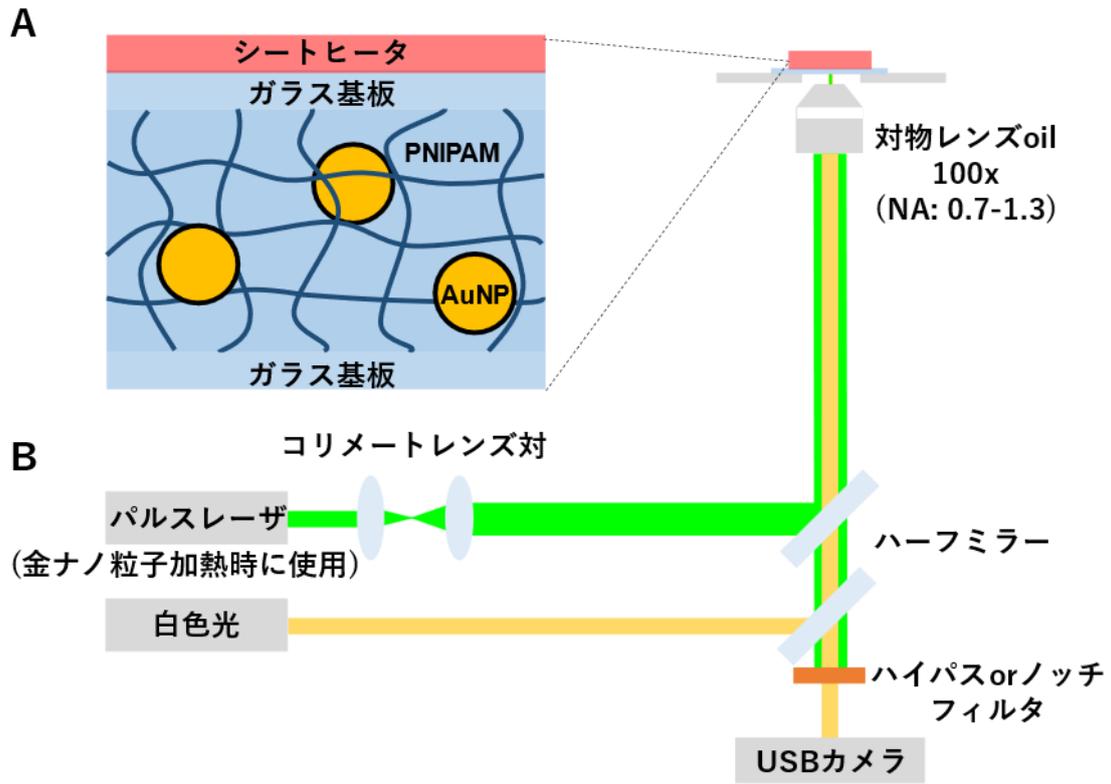


図 4 - 2. (A)実験サンプルの構成および(B)実験系の構成

4-2 実験内容

4-2-1 干渉効果のNA依存性・d依存性

ガラス基板/ハイドロゲル界面における反射光 E_r および金ナノ粒子からの散乱光 E_s を適切な比で干渉させるために、それぞれの光に対する対物レンズの受光量をコントロールする必要がある。ここで図4-3 A に示したとおり $NA = n \sin \theta$ であり(n は媒質の屈折率)、平面波である反射光 E_r (図4-3 B)と散乱光 E_s (図4-3 C)の受光効率のNA依存性が異なる。

E_r は平面波であるため半径NAの円の開口面で受光することになる。よって E_r の受光効率 η_r は $\eta_r \propto NA^2$ の依存性がある。一方で E_s は球面波であるため受光する立体角を考える。球の表面積 S_{all} に対する、球の頂点($\theta = 0$)から角度 θ_1 までの表面積 S_{θ_1} が占める割合は以下の式(4, 1)で表される。

$$\frac{S_{\theta_1}}{S_{all}} = \frac{\int_0^{\theta_1} 2\pi r^2 \sin \theta d\theta}{4\pi r^2} = \frac{1 - \sqrt{1 - \left(\frac{NA}{n}\right)^2}}{2} \quad (4, 1)$$

よって $\eta_r \propto \frac{1 - \sqrt{1 - \left(\frac{NA}{n}\right)^2}}{2}$ の依存性がある。

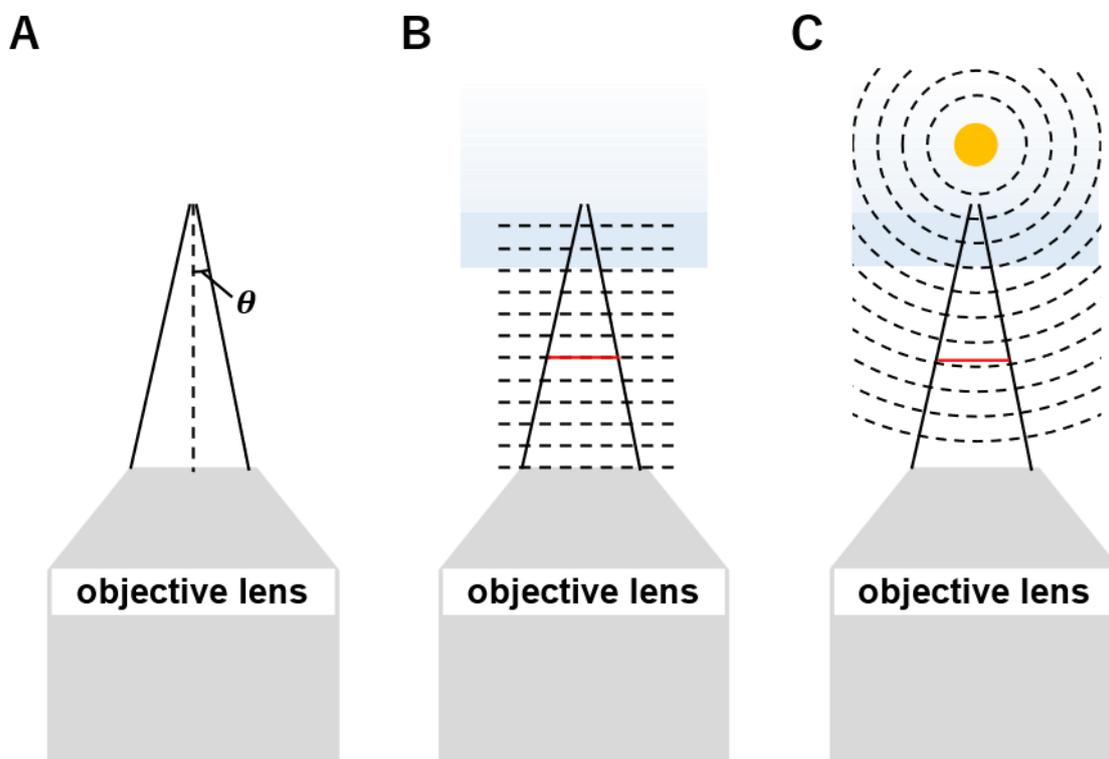


図4-3. (A)対物レンズのNA、(B)反射光 E_r および(C)散乱光 E_s の伝播

ここで、ガラス基板・水(PNIPAM の屈折率と相当)界面による反射光量およびオイル中の AuNPs の散乱光量の NA 依存性を実験的に調べた。まずガラス基板上に水を滴下し、NA を変化させながら顕微鏡像を記録することで反射強度を得た(図 4-4 A)。一方で、散乱強度は NA を変化させながら、油浸用オイル中の AuNPs 像を記録することで得た(図 4-4 B)。ここで反射を低減し AuNPs の散乱光のみを観察するために、ガラスと屈折率が相当するオイルを用いた。

それぞれの顕微鏡像からバックグラウンド反射および AuNPs の散乱輝度を解析したものが図 4-4 C である。NA を大きくしていくに従い、 E_r また E_s どちらの成分も増加する傾向が見られた。これは、それぞれの関係($\eta_r \propto NA^2$ および $\eta_s \propto \frac{1 - \sqrt{1 - (\frac{NA}{n})^2}}{2}$) から求まる理論曲線(図 4-4 D) と傾向が一致した。特に低 NA (=0.6) 時には $E_s < E_r$ であったが、高 NA ではこの大小関係が入れ替わった。また NA = 0.7 において両者は同程度の強度を示し、このとき干渉効果が最大になると推測される。

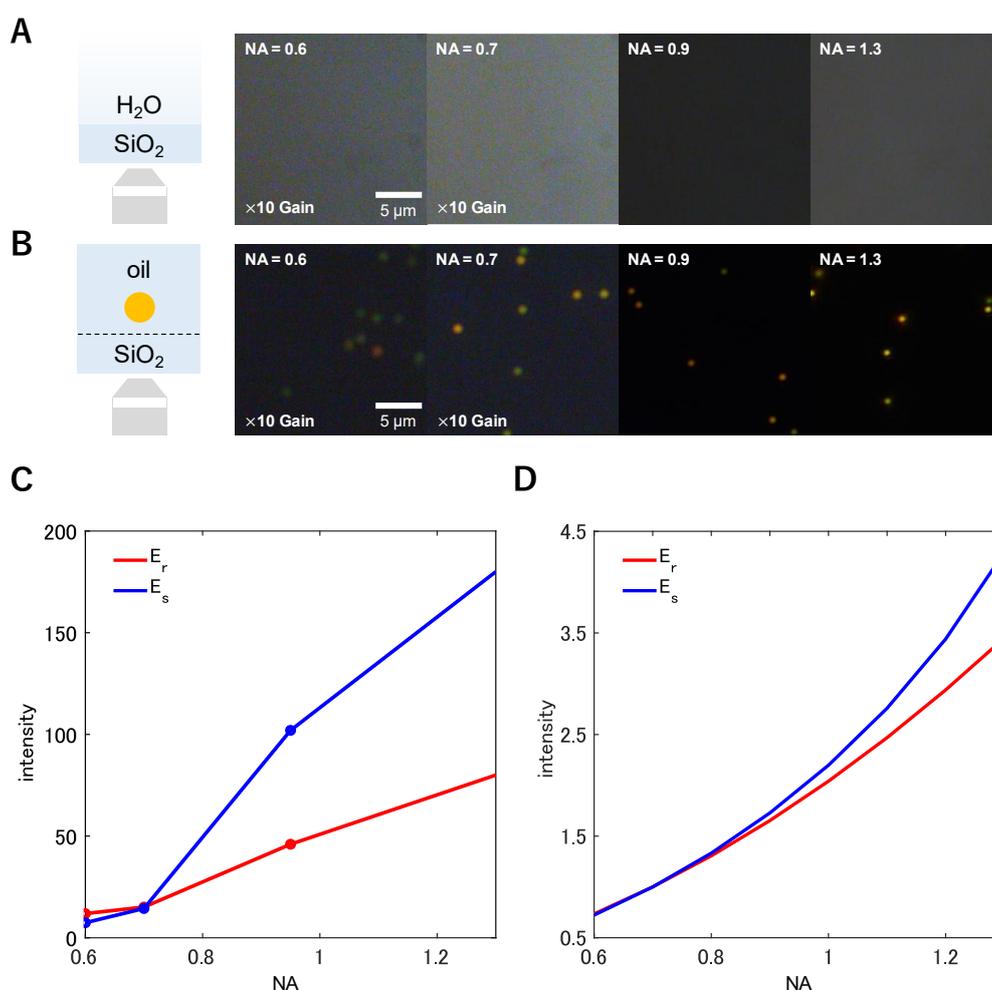


図 4-4. E_r, E_s の NA 依存性 NA を変化させた (A) E_r (B) E_s 記録像。NA (= 0.6, 0.7) 時は光量が少なかったため 10 倍のゲインをかけている。(C) 実験的 (D) 理論的に得られた NA 依存性。

ガラス基板/溶液界面における反射光 E_r と AuNPs による散乱光 E_s の干渉効果を調べるために、10 wt%界面活性剤 Pluronic F127 の高粘度溶液中をブラウン運動する AuNPs 像を取得した(NA は 0.7 に設定)。界面の AuNPs のスナップショット像を図 4-5 A に示す。すると粒子の発色が時間経過とともに変化していることが分かった。これは粒子の基板からの距離 d が揺らぎによって変化し、それにより E_r と E_s の間につく位相差が変化したためだと考えられる。一方で、バルクの粒子を観察するとプラズモン特性由来の黄色~黄緑色の発色のみが観察された(図 4-5 B)。これは距離 d が極端に大きい場合、干渉効果が弱まることを示唆している。

この発色変化を定量化するために金粒子の発色を回折格子により分光した。界面の AuNPs の 0 次および 1 次回折像のペアを複数示した(図 4-5 C)。ここで 0 次回折像には AuNPs の散乱色(黄色-黄緑色)を示すものもあれば、赤みの強いもの、青みの強いものも見られた。この粒子発色に変化するにしたがって 1 次回折像のスペクトルバンドも変化した。一方バルクの粒子については 0 次回折像および 1 次回折像ともに大きな変化を示さず、どちらも AuNPs の散乱特性を反映したものに限定された(図 4-5 D)。ここで界面およびバルクにおける 1 次回折像からそれぞれスペクトルを再構成した。すると、バルクにおいては AuNPs の散乱特性に相当するスペクトルが得られたことに対して、界面の AuNPs は波長ごとに大きな強度分散を持ったスペクトルを示した。これは界面における干渉により、広域の波長帯の強度が増減することに起因すると考えられる。

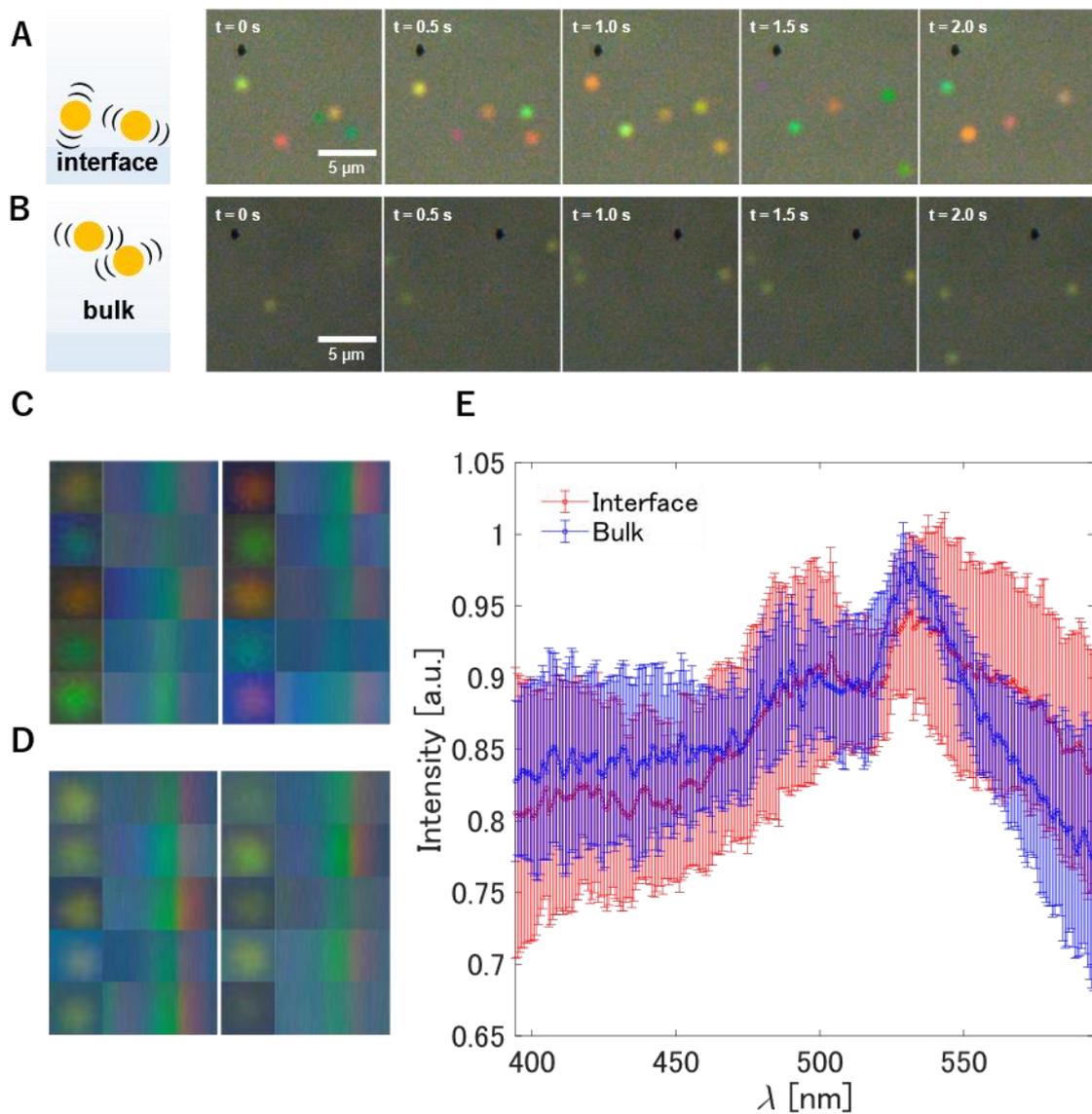


図4-5. AuNPs 発色の d 依存性 (A)界面付近および(B)バルクにおいてブラウン運動するAuNPsのスナップショット像。(C)界面付近および(D)バルクにおいてAuNPs像を回折格子により分光した際の0次回折像および1次回折像のセット。(E)1次回折像から得られるスペクトルバンドからスペクトルを再構成したもの。赤プロットが界面、青プロットがバルクにおけるAuNPsのスペクトルに対応する。ノッチフィルタ($\lambda = 488, 532, 633$ nm)を入れた際に欠ける位置をもとにスペクトルバンドの波長を推定した。

また、界面付近に見られたこの干渉効果の大きさは NA に依存した。異なる NA において得られたスナップショットを図 4-6 A, B, C に示した。NA を 0.6 に設定したとき AuNPs 発色は白色成分が強く色空間の白色原点 $(x, y) = (1/3, 1/3)$ に集中した(図 4-6 D)。ここで NA を 0.7 に設定すると発色帯は拡大し、色空間の広域をカバーした(図 4-6 E)。一方で NA を 1.3 まで大きくするとむしろ発色帯が狭まり、プラズモン特性由来の黄色~黄緑色域に縮退した(図 4-6 F)。

この傾向は図 4-4 A の結果を踏まえて以下のように解釈できる。NA が低いときは反射光の強度(白色光)が強いため白色原点に集中する。一方で NA が高いときは散乱光が主であり散乱色成分が強い。NA = 0.7 に設定した時、それぞれの成分比のバランスが取れ最もよく干渉し、結果として発色帯が広がったと考えられる。

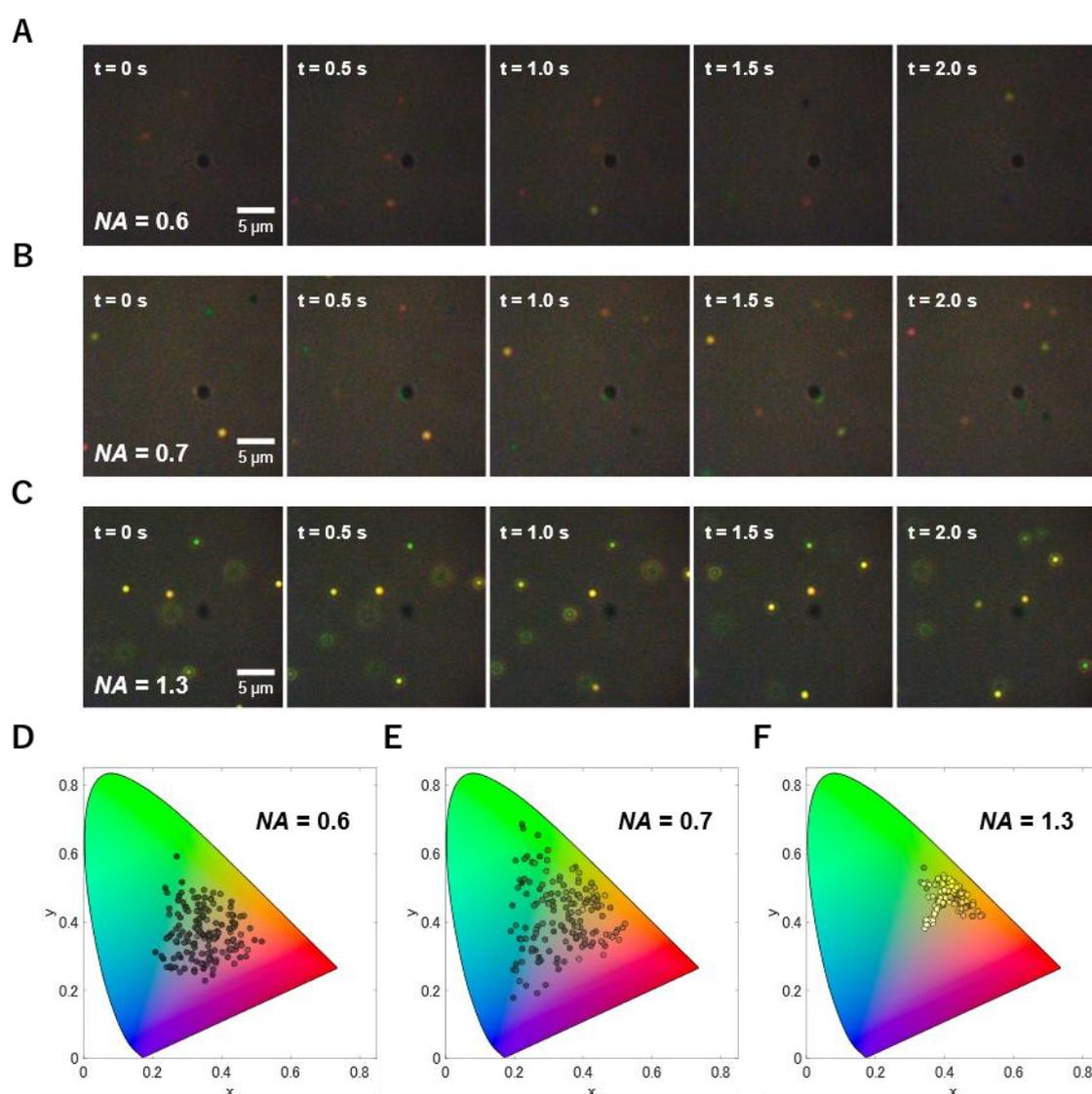


図 4-6. AuNPs 発色の NA 依存性 NA を変化させた際の界面付近をブラウン運動する AuNPs のスナップショット像(A-C)および色空間プロット(D-F)。

4-2-2 干渉効果の理論計算

「4-2-1 干渉効果の NA 依存性・ d 依存性」では、界面における AuNPs の発色が NA および d に依存することを示した。これがガラス基板・溶液界面における反射光 E_r と AuNPs による散乱光 E_s の干渉効果によるものであることを裏付けるために理論計算を行った。

モデルを図 4-7 A に示した。ガラス基板の上に水層があり、その水中に AuNP が距離 d の位置で固定化されている。入射光 E_i の一部はガラス/水界面で反射し E_r として、また AuNP に照射され散乱した光は E_s として受光される。この際両者の間には位相差が付いている。

それぞれのスペクトルを図 4-7 B に示す。 E_s は AuNP のプラズモン共鳴により特異的な散乱特性を示す一方で、 E_r はブロードな白色反射を示した。

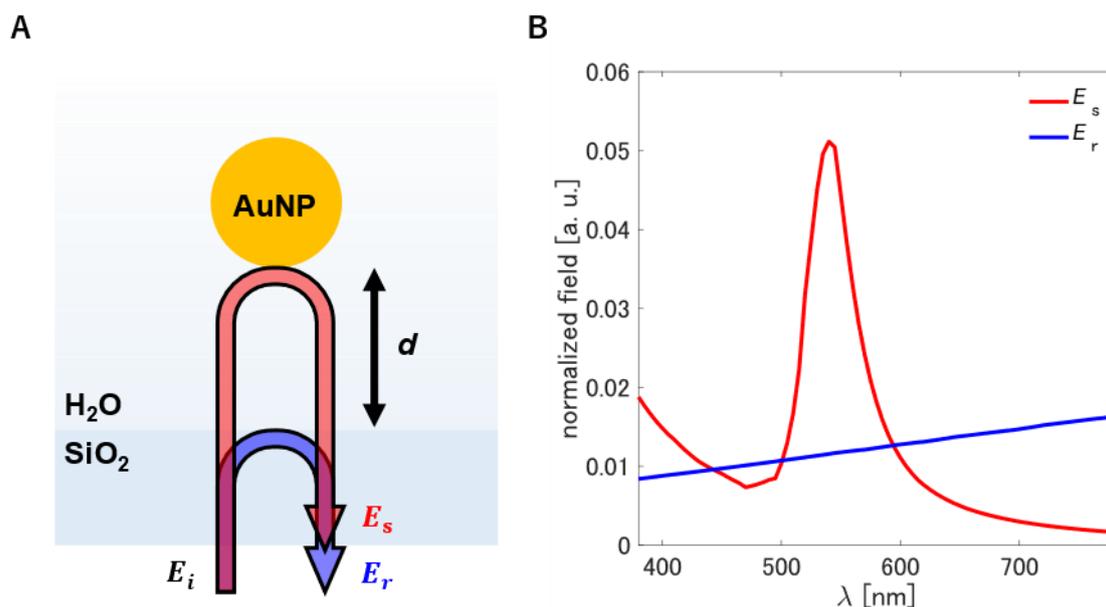


図 4-7. 干渉の理論計算 (A)用いた計算モデル。(B) E_s および E_r のスペクトル。ただしここで入射光 E_i はハロゲン光源を想定し、長波長ほど電界が線形に増加するものと仮定した。

ここで発色の d 依存性を調べるために以下の干渉の式(4, 2)を用いてスペクトルを計算した。

$$I_D = |E_r + E_s|^2 = E_i^2 \left| r + \eta s e^{-i2\pi \frac{2nd}{\lambda}} \right|^2 \quad (4, 2)$$

ただしここで散乱受光効率 η を 4×10^{-1} に設定した(後述)。

得られたスペクトルが図 4-8 A である。 $\lambda = 532 \text{ nm}$ 付近に AuNP の散乱ピークがあるが、 d 増加に伴いピークが低くなり、また復帰するという変化をおよそ 250 nm 間隔で繰り返していることが分かった。

またこのスペクトルを RGB 値に変換し色空間にプロットしたものが図 4-8 B である。 d を増加させるにしたがい発色を変化させた。また複数の波長における強め合いが起こることによってマゼンタ色などの混色が生じることが分かった。ここで白色原点 $(x, y) = (1/3, 1/3)$ を中心に

した際のプロットの偏角 θ を解析すると、図4-8C に示すように d 増加とともに θ が減少していることが分かった。これは色空間内で時計回りの変化をしていることを示す。また d が0-500 nmの間で変化する間に θ が720°以上減少しているがこれは色空間で2周していることを示す。

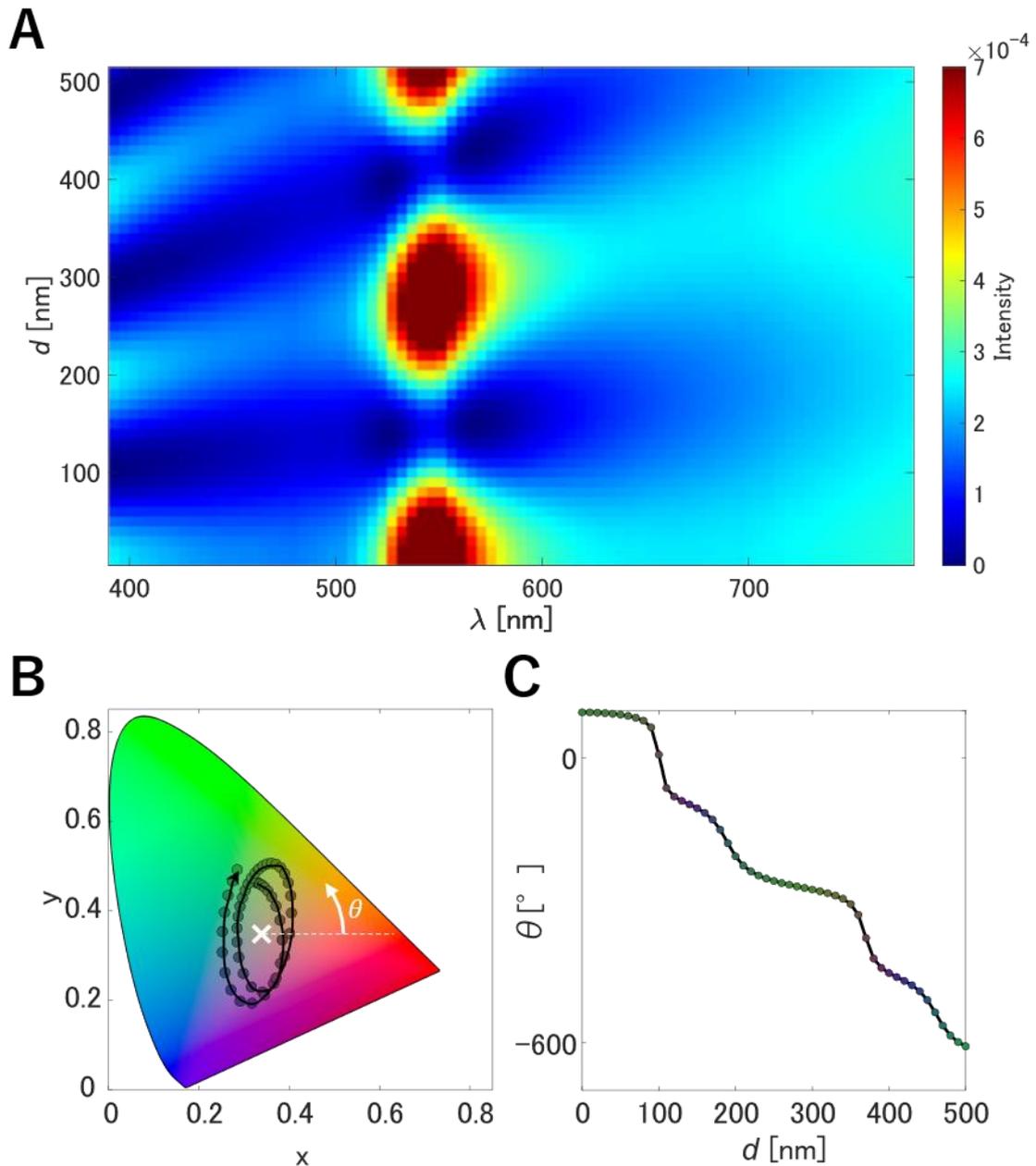


図4-8. 理論計算によるAuNP発色の d 依存性 (A)理論計算により得られた干渉スペクトル。色は受光強度を示している。(B) d を0 nm から500 nm まで10 nm ずつ変化させたときの色空間プロット。黒実線矢印は d 増加によるプロットの変化向きを示す。また白マーカーは白色原点 $(x, y) = (1/3, 1/3)$ を示し、反時計回りに θ が増加するように偏角を定義した。(C) d と θ の関係。プロットの色はその d における発色と対応している。

ここで発色帯の η 依存性を調べた。 η は E_r に対する E_s の重みであり、どれだけ散乱成分を干渉させるかを決定する。 d を0 nm から 500 nm まで変化させながら $\eta = 4 \times 10^{-2}, 4 \times 10^{-1}, 4 \times 10^0$ としたときそれぞれの色空間プロットを図4-9Aに示した。 $\eta = 4 \times 10^{-2}$ のとき、プロットは白色原点に集中し発色変化は小さい。また $\eta = 4 \times 10^0$ のときはAuNPの散乱色に集中しこちらも変化が小さい。一方で $\eta = 4 \times 10^{-1}$ の条件下では色空間を広くカバーし、 d にตอบสนองして発色を変化させることが分かった。この η 依存性は以下により説明できる。 η が小さいときは反射光 E_r が支配的で白色成分が強い。そのため白色原点にプロットが集中する。一方 η が大きいとき、今度は散乱光 E_s が主となり反射光 E_r による干渉の寄与が小さい。そのためプロットが散乱色周辺に限定される。ここで η を最適化することで干渉効果を最大化し、広い発色帯をカバーできることになる。

この発色帯カバーの指標として、 $d = 0 - 500$ nm の間の色空間におけるカバー面積 S を計算した。すると S は $\eta = 4.4 \times 10^{-1}$ で最大値を取ることが分かった(図4-9B)。この結果は、実験により得られた発色バリエーション(図4-6D, E, F)のNA依存性と同一傾向を示し、加えて $\eta = 4.4 \times 10^{-1}$ は実験におけるNA = 0.7時の E_s/E_r 比に対応する。また図4-4Cから得られる $\sqrt{E_s/E_r}$ は η に比例するため、以上より $\eta = 3.6 \times 10^{-1}$ がNA = 0.6、また $\eta = 6.8 \times 10^{-1}$ がNA = 1.3に対応する。

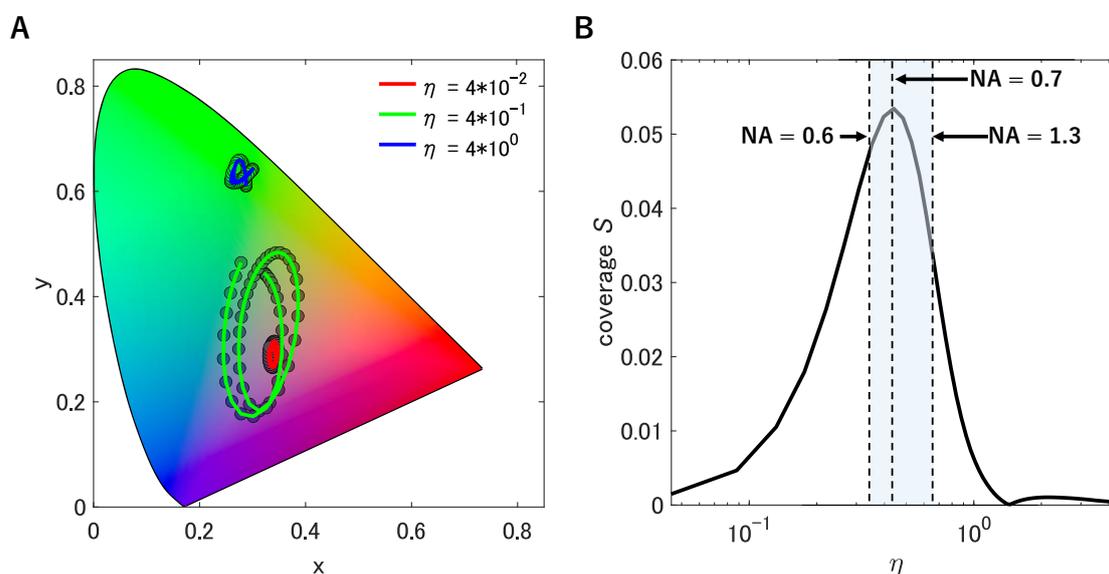


図4-9. 理論計算によるAuNP発色の η 依存性 (A) η を 4×10^{-2} (赤), 4×10^{-1} (緑), 4×10^0 (青)と変化させた際の色空間プロット。ここで $d = 0 - 500$ nmである。(B)異なる η に対する、 $d = 0 - 500$ nm間のカバー面積 S 。網掛け領域は実験上のNAが調節できる範囲と対応する。

ここで対応するNAと η における、図4-6 D, E, F に示された発色帯および図4-9 B に示されたカバー面積の間に乖離があるように見られる。特に図4-9 B のNA = 1.3 時において、比較的広いカバー面積が予言される一方で、図4-6 F では非常に限定化された発色帯を示している。この理由として、NAを変更したことによる焦点深度の変化が考えられる。焦点深度が NA^2 に反比例することから、NA = 1.3 と大きく設定した際には界面から近距離の AuNPs の観察に限定される。よってカバー面積は図4-9 B の見積もりよりも小さくなるはずである。

ここで、NAを変更したことによる焦点深度の変化を加味した場合の、 $\eta = 3.6 \times 10^{-1}$, 4.4×10^{-1} , 6.8×10^{-1} (それぞれ NA = 0.6, 0.7, 1.3 に対応する)時の発色帯を理論計算により求めた(図4-10)。図4-10 A および B の間には発色帯に大きな差が見られず、この傾向は実験結果(図4-6 D, E)と一致する。また図4-10 C は非常に狭い発色帯を示し、図4-6 F と良い一致を示した。

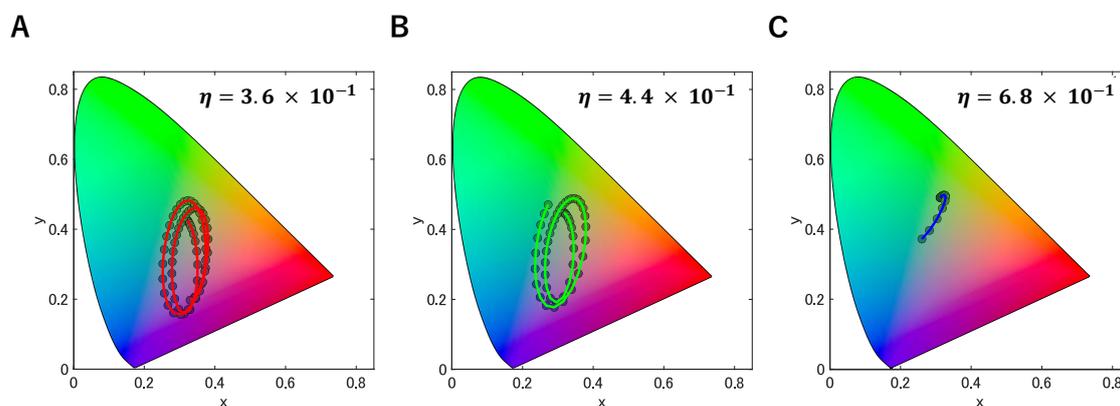


図4-10. 実験におけるNAレンジとの対応 (A) NA = 0.6に対応する $\eta = 3.6 \times 10^{-1}$ における色空間プロット。ただし $d = 0-680$ nm である。(B) NA = 0.7に対応する $\eta = 4.4 \times 10^{-1}$ における色空間プロット。ただし $d = 0-500$ nm である。(C) NA = 1.3に対応する $\eta = 6.8 \times 10^{-1}$ における色空間プロット。ただし $d = 0-140$ nm である。

4-2-3 PNIPAM ハイドロゲル中における干渉効果

「4-2-1 干渉効果の NA 依存性・ d 依存性」では液中 AuNPs のブラウン運動により発色が変化することが分かった。また「4-2-2 干渉効果の理論計算」より、 η を最適化したうえで AuNPs とガラス基板の距離 d が変化すると粒子の発色が大きく変わることを理論により明らかにした。

ここでこの章では AuNPs を PNIPAM ハイドロゲル中に含んだ状態で体積相変化させ、それにより連続的に変化する d を AuNPs の発色変化より間接的に測定する。動的な発色変化を観察することで、スペクトル取得では困難な、リアルタイムでの局所 PNIPAM 相変化状態の観察が可能になる。

まず初めに PNIPAM ハイドロゲル内部の AuNPs の静的発色を観察した。NA を最適値(0.7)に固定したときの複数の AuNPs の像を図4-1 1A に示した。これら AuNPs は PNIPAM ハイドロゲルのメッシュによって固定化され、平面方向にも垂直方向にも揺らぎを示さなかった。発色として散乱色から大きく離れたものが見られた(図4-1 1B)。さらに粒子ごとに発色が異なり、これは AuNPs 初期位置のばらつきによりそれぞれの粒子ごとに異なる d で干渉が起きているためだと考えられる。

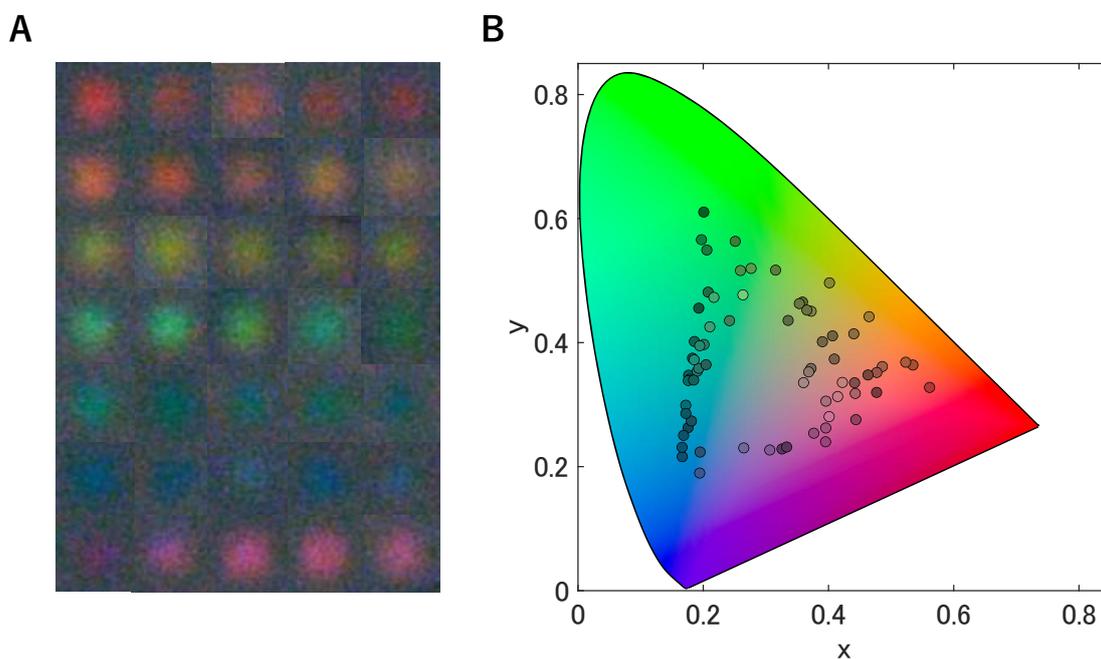


図4-1 1. PNIPAM 中に固定化された AuNPs の静的発色 (A)異なる AuNPs の像。(B)それぞれの発色の色空間プロット。

次に AuNPs を含む PNIPAM ゲルにシートヒーターを接触させ、図 4-1 2 A に示すように $T=62-66\text{ }^{\circ}\text{C}$ の間で周期的に変化する温度を入力した。ここで、一般的な PNIPAM の体積相転移温度 ($\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) よりも $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度高い温度を設定している理由として、サンプルへのシートヒーターのアタッチメントが完全でなく熱損失が大きいことが挙げられる。

昇温時における同一の AuNP の発色のスナップショットを図 4-1 2 B に示す。発色が黄色から緑色、青色を経由し最終的には赤色に変化した。色空間においては反時計回りに 1 周する変化を示した(図 4-1 2 C)。一方で降温の過程においては、昇温の発色変化とは逆の変化を示した(図 4-1 2 D, E)。

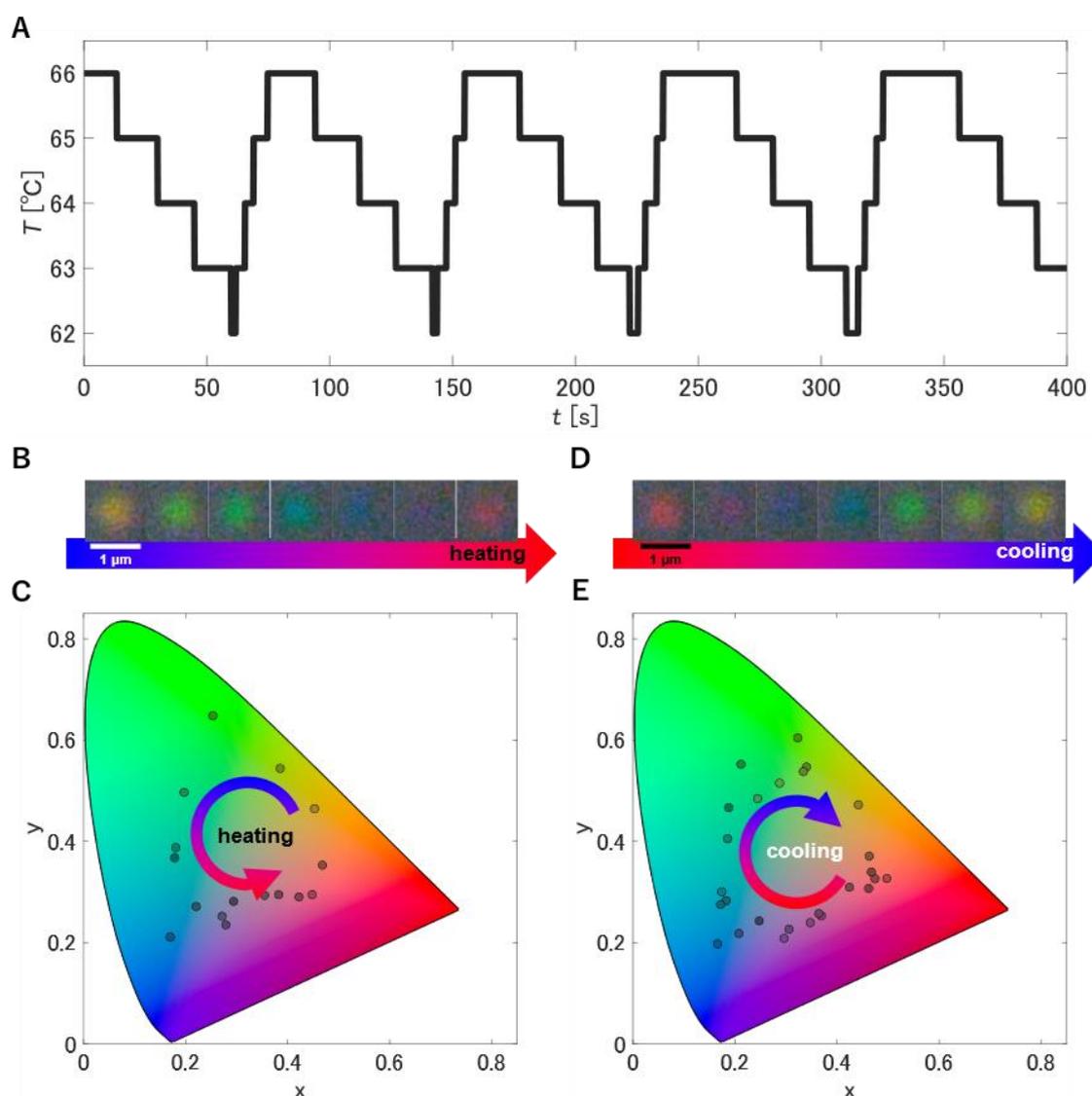


図 4-1 2. 温度変化による発色変化 (A)シートヒーター温度の時間変化。昇温過程における発色の(B)スナップショットおよび(C)色空間プロット。降温過程における発色の(D)スナップショットおよび(E)色空間プロット。色空間上の環状矢印は発色の変化の方向を示している。

この発色変化は PNIPAM の体積相変化による d の変化に起因すると考えられる。低温状態の PNIPAM ゲルは膨張しているため d が大きい(図 4-1 3 A)。しかし高温状態になると PNIPAM が圧縮し d が減少する(図 4-1 3 B)。この d の変化によって位相差が連続的に変わり、その結果発色が変化したものと考えられる。

この体積相転移は可逆的であり、高温から低温に温度が下がれば再び体積は復帰する。そのため発色も元のものに戻ると考えられる。図 4-1 3 C は 2 サイクル分の発色および色空間における偏角 θ の変化を示したものである。ここで温度が上昇すると θ が増加した。これは色空間においては反時計回りの推移を示す。一方で温度が低下すると θ は減少し、時計回りの変化を示した。この変化は可逆的であり、サイクルに依存せず繰り返し可能であることが示された。

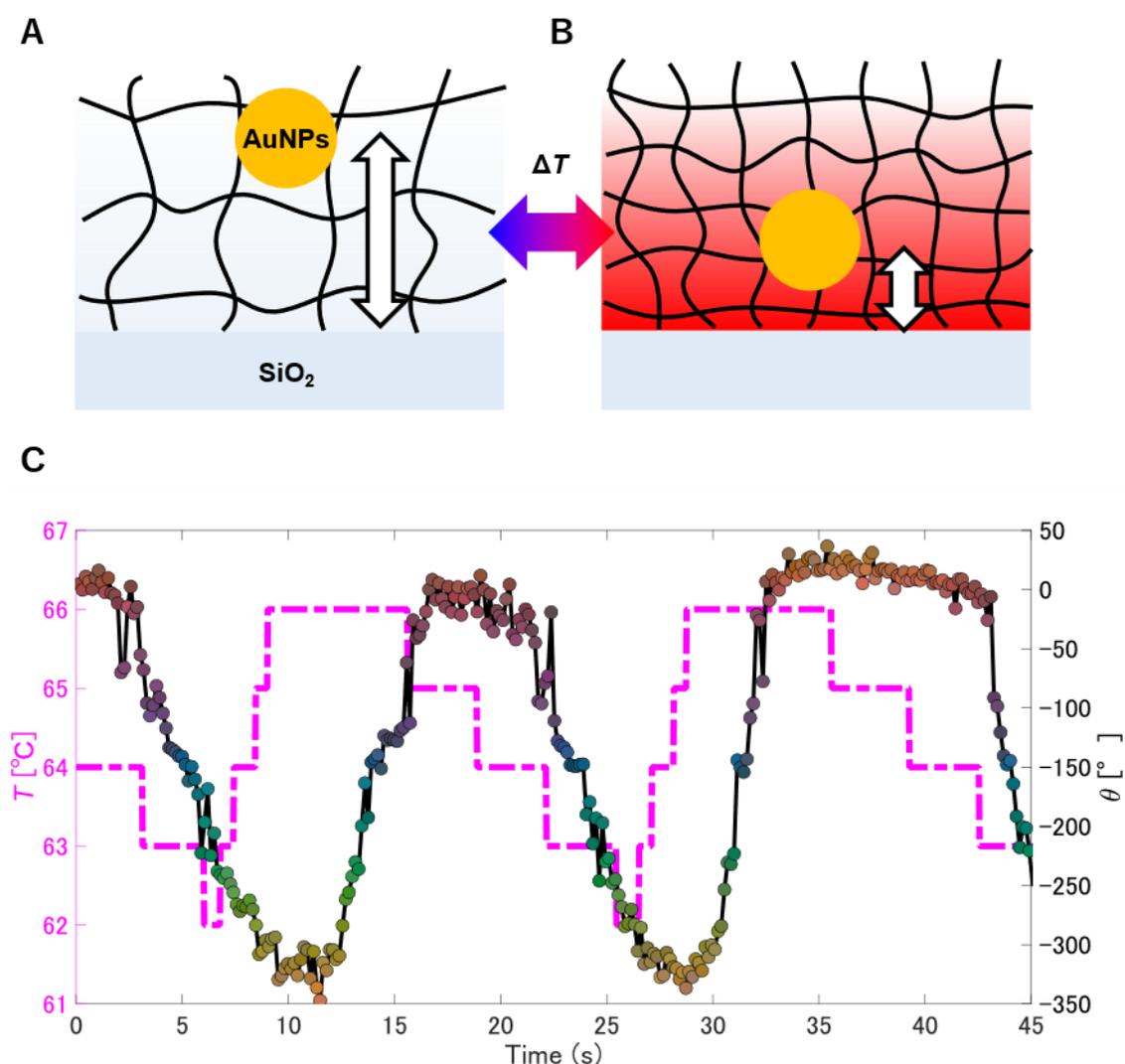


図 4-1 3. 発色変化の可逆性 (A)低温時(B)高温時の PNIPAM および AuNP 状態の概要図。(C)周期的な温度変化が与えられた際の AuNP 発色および色空間における偏角 θ の変化。プロットはその時刻に対応する AuNP の発色を示している。また破線はシートヒーターの温度である。

4-2-4 初期位置と発色変化の関係

興味深いことに温度変化による発色変化は粒子ごとに差が見られた。図4-14Aに同一観察領域に存在した複数粒子の発色偏角の時間変化を示した。図4-13C同様、周期的な変化が見られる中で、粒子ごとに偏角のベースライン θ_{initial} および偏角の変化量 $\Delta\theta$ に違いがあった。

この差はPNIPAM水ゲル中のAuNPsの初期位置 d のばらつきに起因すると考えられる。PNIPAMの体積相変化がその体積内で均一であるという仮定の下、体積圧縮率を R_s 、AuNPの初期位置を d_{initial} とすると、体積相変化による位置の変位 Δd は以下の式(4,3)で表される。

$$\Delta d = R_s \times d_{\text{initial}} \quad (4,3)$$

よって、同一 R_s 下においては Δd は d_{initial} に比例する(図4-14B)。同時に、 d_{initial} は初期色 θ_{initial} 、 Δd は発色変化量 $\Delta\theta$ に対応する。

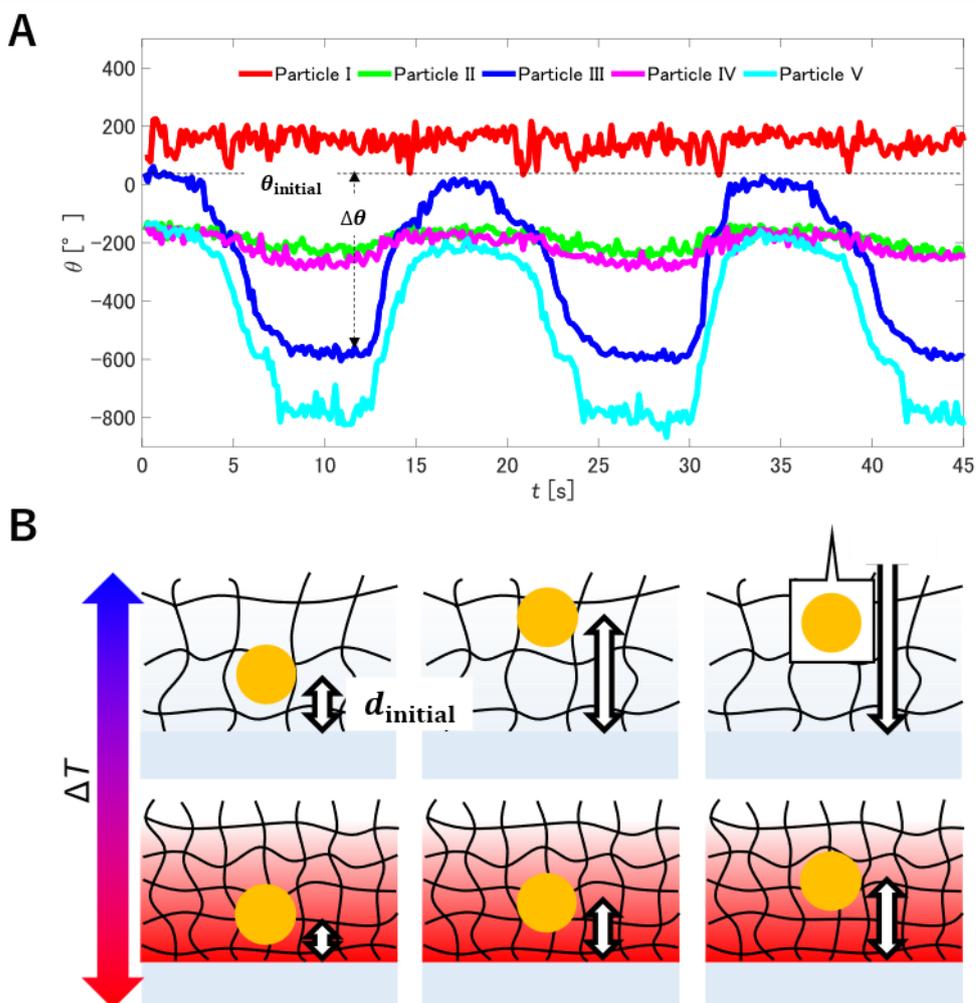


図4-14. AuNPsごとの発色変化のばらつき (A)同視野内5粒子の発色偏角の時間変化。破線は低温時の偏角 θ_{initial} 、破線矢印は偏角の変化量 $\Delta\theta$ を表している(Particle IIIについて)。(B) d_{initial} に比例する Δd の概略図。

ここで初期色 θ_{initial} および発色変化量 $\Delta\theta$ の間に相関があると考え、以下の解析を行った。複数の視野における AuNPs の発色変化を記録し、それぞれについて θ_{initial} および $\Delta\theta$ を測定しプロットした結果を図4-15に示す。得られたプロットは左肩上がりの傾向、すなわち負の相関を示した。この傾向は以下のように説明できる。図4-8Cにも示したように d_{initial} が大きくなるとまず θ_{initial} は減少する。また d_{initial} の増加は式(4,3)より Δd を大きくする。さらに Δd の増加は $\Delta\theta$ を増加させる。よって θ_{initial} と $\Delta\theta$ は負の相関を持つことが推測される。

ここで異なる R_s を仮定した際、 d - θ 理論曲線から導き出される θ_{initial} - $\Delta\theta$ 理論曲線を図4-15に加えた。すると発色プロット群は一つの理論曲線にフィッティングされるよりも、むしろ複数の理論曲線の範疇に含まれることが分かった。例えば、大きな圧縮率 $R_s = 0.8$ の理論曲線に乗るほど大きな発色変化を示す粒子(図4-15中の①で示された粒子)がある一方で、小さな圧縮率 $R_s < 0.4$ の理論曲線にしか含まれない粒子群(図4-15中の②で示された粒子群)が見られた。これは PNIPAM のゲルネットワークがサンプル内部平面方向、または/かつ垂直方向に不均一である可能性を示唆している。もしくは PNIPAM の圧縮過程が式(4,3)で示されるほど単純でなく、非線形性が強い可能性があることが考えられる。

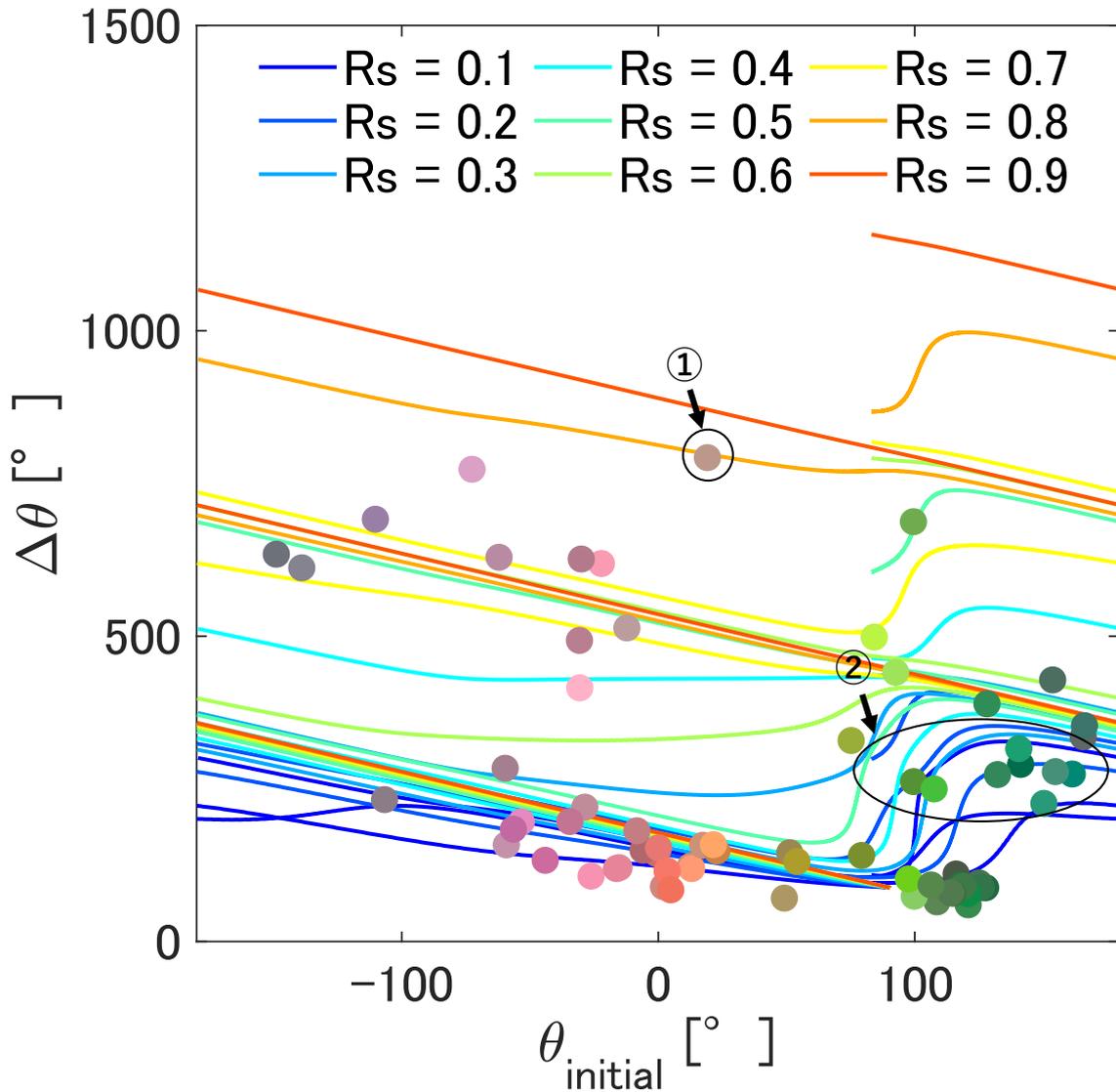


図4-15. $\theta_{\text{initial}}-\Delta\theta$ の関係および理論曲線 散布図のマーカーの色は AuNPs のそれぞれの初期発色を示している。①で示された AuNP は $R_s = 0.8$ の理論曲線に乗り、これは大きな圧縮率の体積相変化をプローブしたことを示す。一方で、②で示された AuNPs 群は $R_s < 0.4$ の理論曲線によってのみ包含され、これは小さな圧縮率の体積相変化をプローブしたことを示す。

圧縮率 R_s が空間的に大きなばらつきを持つ可能性が示されたが、同時に架橋剤 BIS の添加量にも大きな依存性を示す。一般的に BIS を多く含む PNIPAM ハイドロゲルは圧縮率が小さいことが知られている(図4-16A)。

そのため、本実験においても発色変化が BIS の量によって制御できると考えた。BIS の添加量に対する複数粒子の $\Delta\theta$ の分布を図4-16B に示す。BIS の添加量が少ないときは $\Delta\theta$ は大きな平均値を示したうえ分散が大きかった。これは大きな R_s により PNIPAM が圧縮されたため、 Δd が大きくなったと推測される。一方で BIS の添加量を増やすと R_s が低下し、結果的に $\Delta\theta$ の平均

値は減少した。また添加量 3.0 μl と 5.0 μl の間には大きな差が見られなかった。この理由は、大量の BIS によって NIPAM の架橋点が充足したためと考えられる。

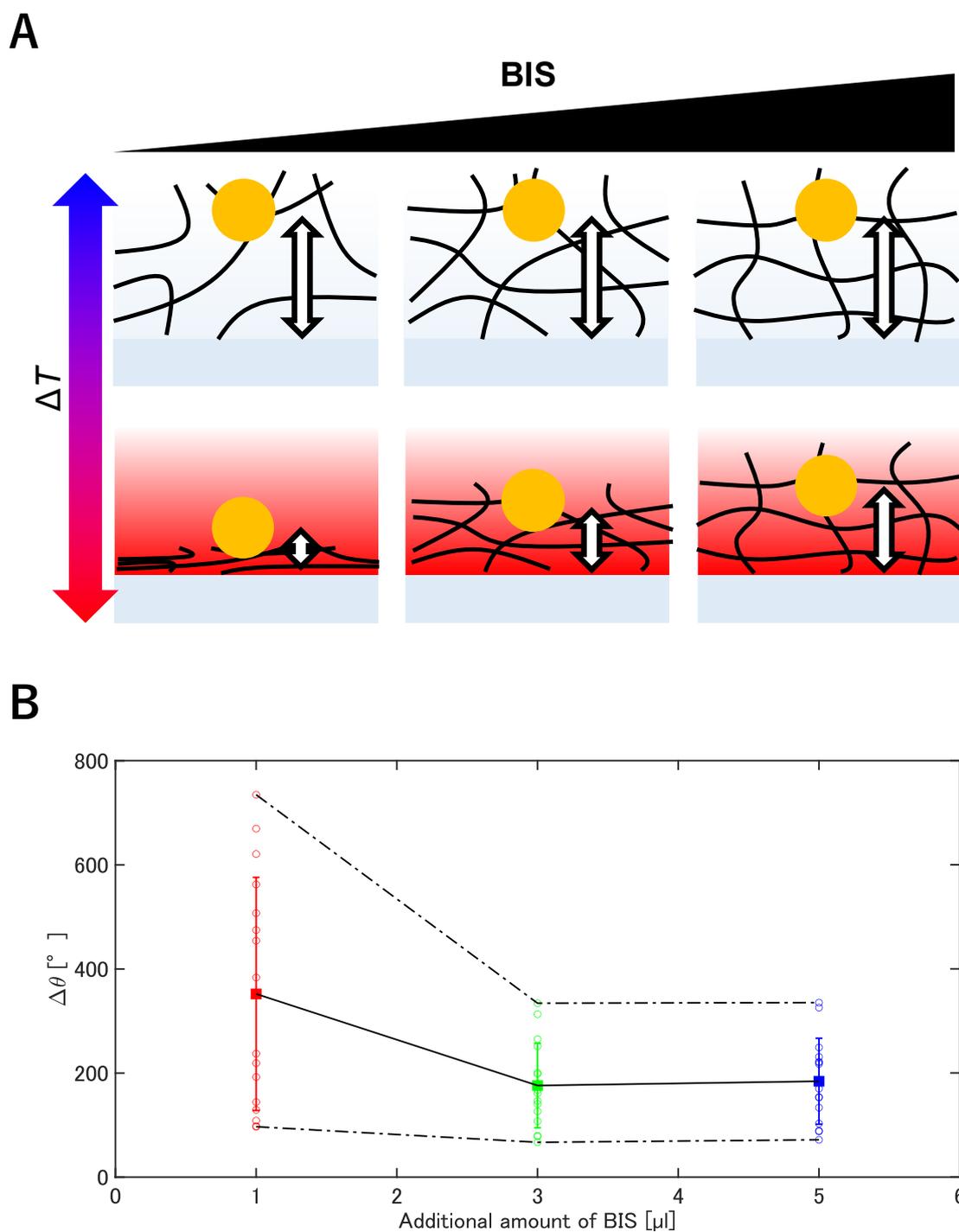


図 4-16. 架橋剤 BIS 添加量による発色変化量制御 (A) BIS 添加量による PNIPAM 圧縮率 R_s 変化の概略図。(B) 異なる BIS 添加量(1.0, 3.0, 5.0 μl)にて作製された PNIPAM 中 AuNPs が示した $\Delta\theta$ の分布。

4-2-5 ピンポイント加熱による発色変化

「4-2-3 PNIPAM ハイドロゲル中における干渉効果」および「4-2-4 初期位置と発色変化の関係」においてはシートヒーターを用いて広域の温度制御を行った。その結果、PNIPAM の体積相変化によって AuNPs と基板の間の距離 d が変化し、これが発色変化を誘起した。この際 AuNPs はそのサイズの小ささより体積相変化過程の時間的・空間的な観察を可能にした。しかしながら本目的としては、PNIPAM をアクティブコロイドのプラットフォームとして利用することを想定しているため、局所的な加熱によって体積相変化するか否かに関心がある。

そこで AuNP にレーザ照射した際の光熱効果によって局所的な体積相変化が誘起されるか検証を行った。絞ったパルスレーザを AuNP に照射したときのスナップショットを図4-17Aに示す。スポットから数 μm 程の外れた近距離にある AuNP(Particle I)は発色を変化させなかったのに対し、スポット内の AuNP(Particle II)の発色がレーザ照射と同時に変化する様子が観察された。この変化は色空間において反時計回りの変化と対応する(図4-17B)。これは d が減少したことを示唆し、つまり圧縮が起きたことが推測される。偏角 θ の時間変化を見る(図4-17C)と、この発色は照射と同時に変化し始め数秒のうちに変化が止まっていることが分かった。

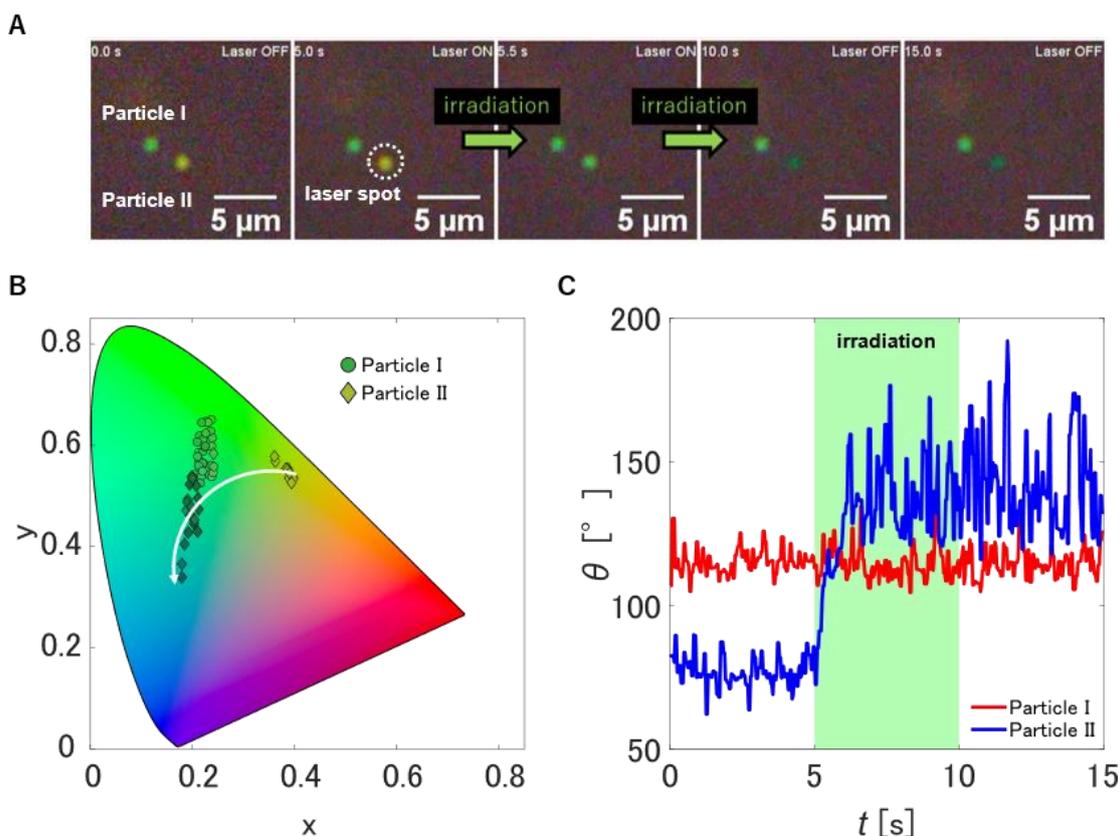


図4-17. レーザ照射による単一 AuNP 発色変調 (A)パルスレーザ照射時のスナップショット。破線で囲われた領域はレーザスポットを示している。(B)色空間プロットおよび(C) θ の時間変化。網掛けされた領域はレーザ照射が行われた時間帯に対応する。

ここで注意したいこととして、レーザ照射を止めた後も AuNP の発色が変化したまま維持されていることがある。一般に大きなフルエンス($\sim 1 \text{ J/cm}^2$)のパルスレーザが照射されると AuNP が非常に高温になることが知られている。ここで COMSOL シミュレーションによって単一 AuNP にパルスレーザが照射されたときの温度変化を計算した(図 4-18 A)。AuNP はその光熱効果によりパルスが照射されている期間(750 ps)加熱が起こり、パルスが途絶えると大表面積での水への接触による放熱によって急激(数 ns 以内)に温度が低下することが分かった。また使用しているパルスレーザの出力範囲を考慮したフルエンス(レーザパワー $< 30 \text{ mW}$, レーザスポット直径: $1.0 \mu\text{m}$)を与えた際の温度変化を計算したものが図 4-18 B である。フルエンスによっては数 100°C の温度上昇が瞬時的に起こることが示された。これによって PNIPAM の組織が局所的に相分離を起こし[86]、AuNP の発色は不可逆的に変化したものと考えられる。この現象を利用することで、PNIPAM ゲル内の任意の箇所に AuNP を配置し、ピクセルグリッドを作製できると期待している。

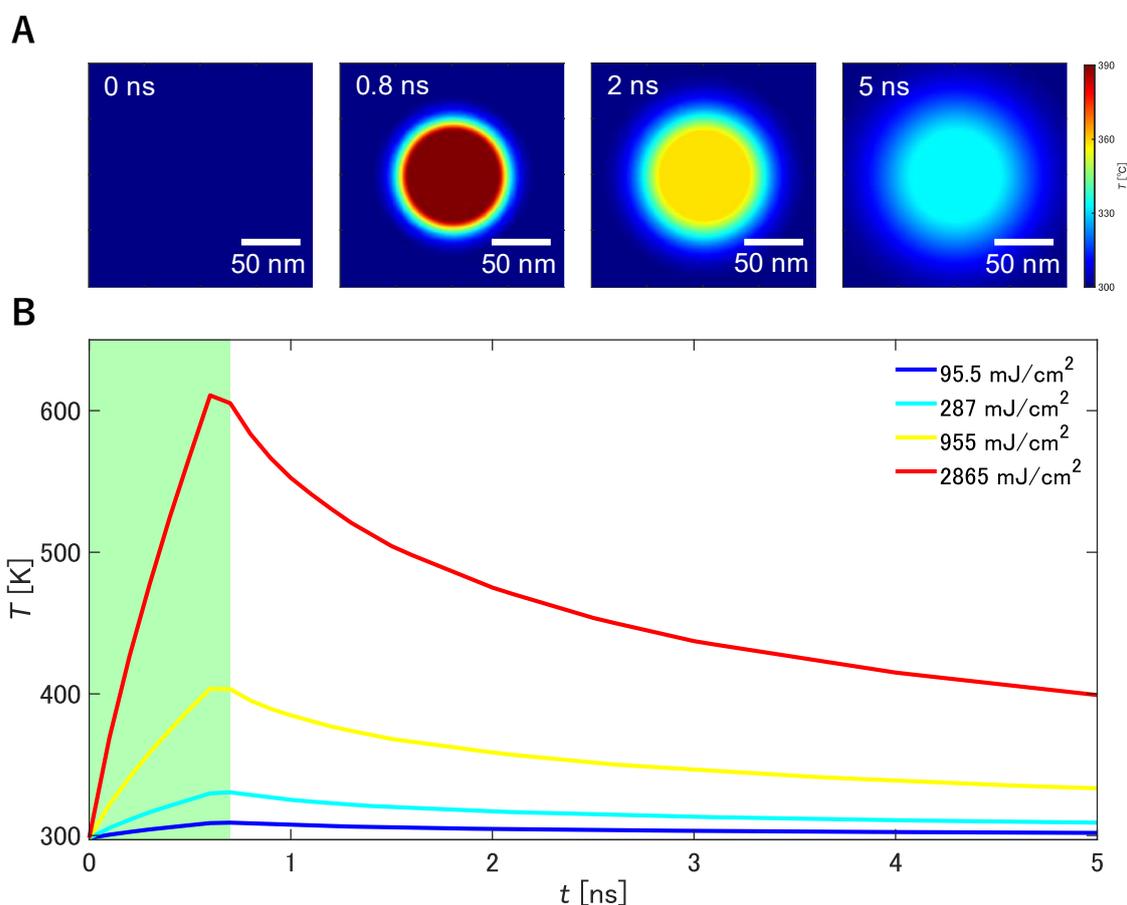


図 4-18. パルスレーザによる AuNP 加熱シミュレーション (A)フルエンスを 955 mJ/cm^2 に設定した際の単一 AuNP 周辺の温度シミュレーション結果 ($t = 0, 0.8, 2, 5 \text{ ns}$)。レーザのハルス幅は 750 ps である。(B)使用したレーザの出力範囲に対応するフルエンス($95.5, 287, 955, 2865 \text{ mJ/cm}^2$)における AuNP の温度変化。網掛けされた領域は照射された時間領域を示している。

一方で、相分離を起こさないような加熱をするためには CW レーザの利用が考えられる。パルスレーザーほど高くないパワーのレーザー照射により継続的に AuNPs を加熱し、定常温度付近で PNIPAM 体積相変化を誘起することを目指す。

ここで、ヤヌス粒子に CW レーザを照射した際にそのレンズ効果により形成される増強場が AuNPs を十分に発熱させるか、見積りを行った。図 4-19A に示すように、ガラス基板に製膜された PNIPAM ハイドロゲル上のヤヌス粒子に対して CW レーザ($\lambda = 532 \text{ nm}$)を照射するモデルを作成した。ここで粒子の下地の PNIPAM はその構成の大半が水分であるため、複素屈折率は水のそれに近似できる。図 4-19B にヤヌス粒子のレンズ効果が形成する光強度分布を示す。ここで粒子の直下を拡大するとおよそ $1 \mu\text{m}$ の幅を持つ領域に、最大 20 倍程度の増強場が形成されることが分かった。以降、この増強場を直径 $1 \mu\text{m}$ の CW レーザスポットと仮定して光熱効果による発熱の見積もりを行った。

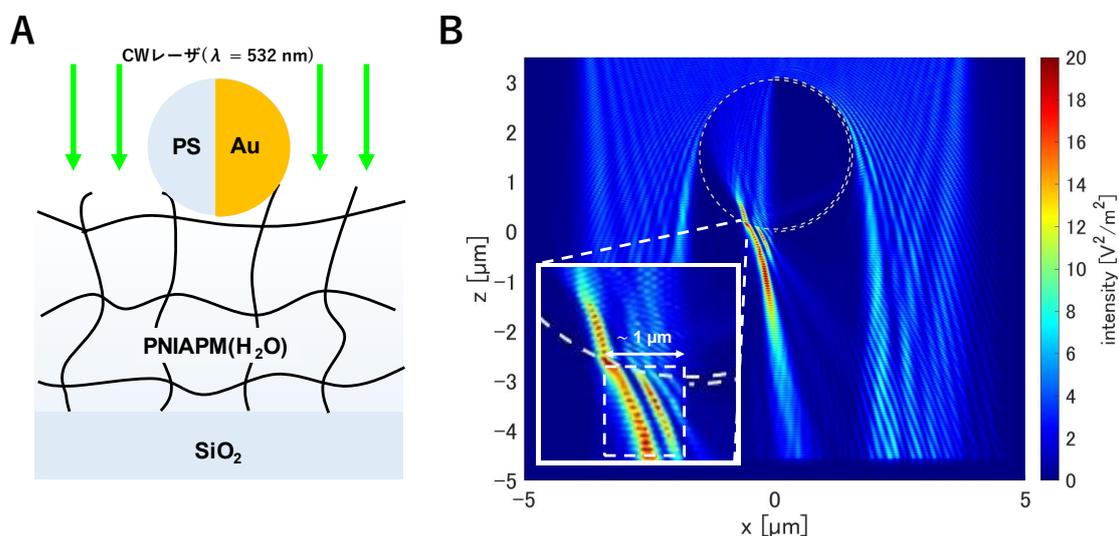


図 4-19. PNIPAM プラットフォーム上ヤヌス粒子によるレンズ効果シミュレーション (A)計算モデルの概要図。PNIPAM の複素屈折率は水のそれに近似できる。(B)ヤヌス粒子のレンズ効果によって形成される光強度分布。カラーバーは光強度を示している。入射光の強度は 1 とした。

図 4-19B の光増強場による AuNPs 加熱の見積もりを行う。ここで増強がない場合とある場合それぞれについて、AuNP が形成する温度場の定常状態を求めた。レンズ効果による増強がない場合、AuNP に顕著な温度上昇は見られなかった(図 4-20A)。一方で増強場においては AuNP 自身が 315 K 以上まで加熱され、また周囲 $0.5 \mu\text{m}$ においては PNIPAM の相変化温度である 308 K 以上に温度が上昇している(図 4-20B)。

ここで注意したいこととして、ヤヌス粒子は自己推進することがある。そのため約 $1 \mu\text{m}$ 程度の幅を持つ増強場は常に移動し、AuNP はその通過時間内において加熱される。よってこの期間

内に周囲 PNIPAM を相変化するまでに十分な加熱がされるか調べる必要がある。ここでヤヌス粒子の自己推進速度を $1.5 \mu\text{m/s}$ と仮定したとき、 $1 \mu\text{m}$ 移動するために必要な時間はおよそ 0.67 s である。これに対して AuNP はより早く定常を迎える。図 4-20 C はレーザ照射開始からの AuNP 中心部の温度の時間変化を示し、 0.1 s 後には十分定常温度に達していることが分かる。この結果より、PNIPAM は十分に加熱され体積相変化が効果的に起こることが予想された。

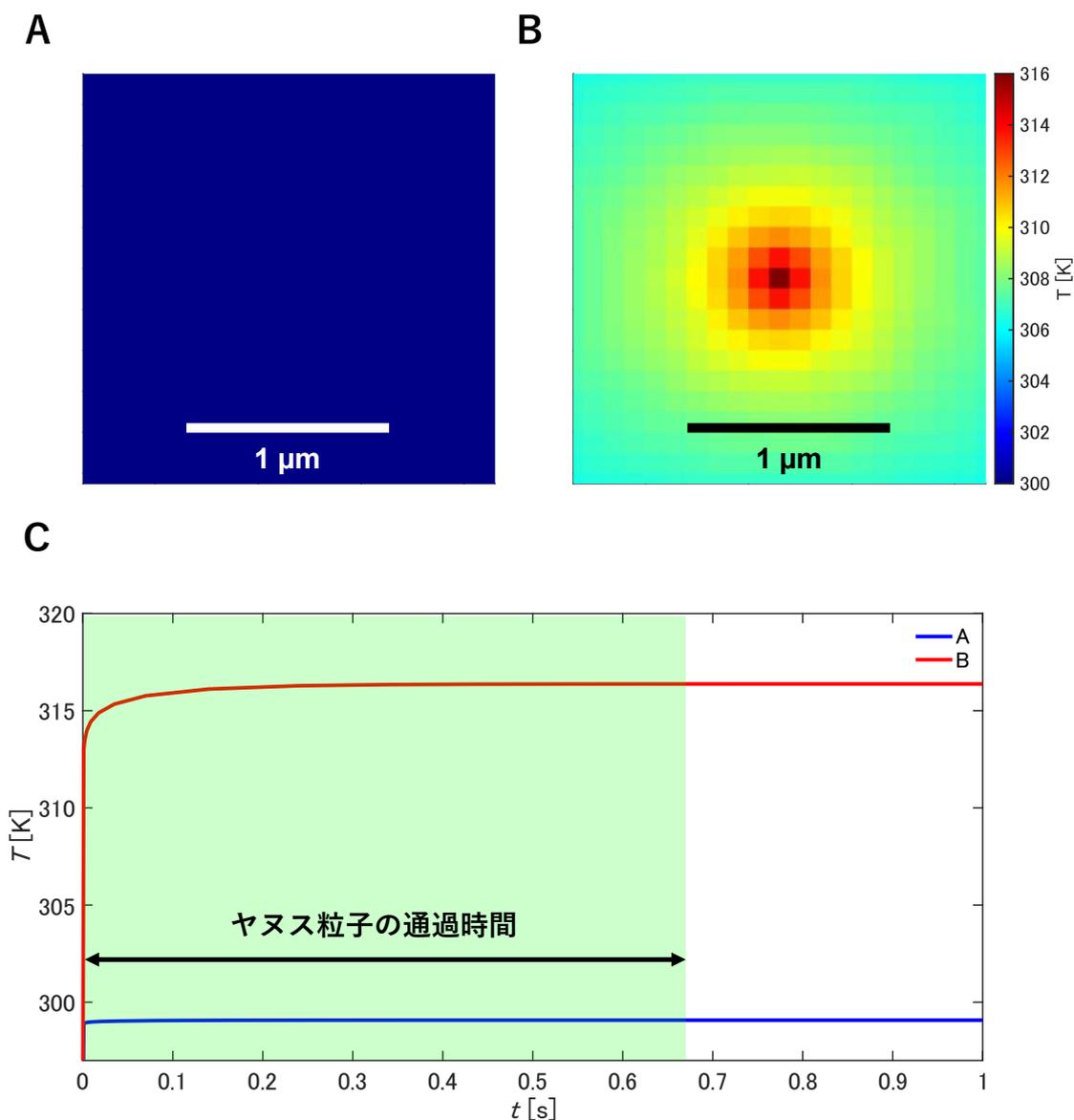


図 4-20. CW レーザによる AuNP 加熱シミュレーション (A)増強場外、(B)増強場内に AuNP を配置した際の定常時の温度分布。カラーバーは温度に対応する。(C) 増強場内外の AuNP 中心部の温度変化。レーザパワーは 150 mW 、スポット径は $100 \mu\text{m}$ とし、レンズ効果によって 20 倍増強されると仮定し、パワー密度は 38 kW/cm^2 とした。緑色で網掛けされた領域はヤヌス粒子の通過時間を示している。

以上に基き、フェロモンプラットフォームとしての AuNPs 含有 PNIPAM ハイドロゲルの設計を行う。まず、ヤヌス粒子が自己推進する PNIPAM 表面の窪みをプローブするために、AuNPs は PNIPAM 表面にのみ配置する(図4-2 1 A)。ここで PNIPAM 膜の厚みを対物レンズの焦点深度 500 nm($NA = 0.7$ 時)に合わせることで、生じる窪みを最大化しながら AuNPs の干渉色の変化を最も効率よく観察することができる。また、面内の AuNPs 間の距離を小さくすることで連続的かつ効率的な発熱が起きると期待される。一方で、粒子間距離を AuNP の干渉像の大きさよりも小さくすると、複数粒子の発色を分解することが困難になることが予想される。そのため干渉像のサイズ($\sim 1\mu\text{m}$)程度空けて配置する必要がある(図4-2 1 B)。

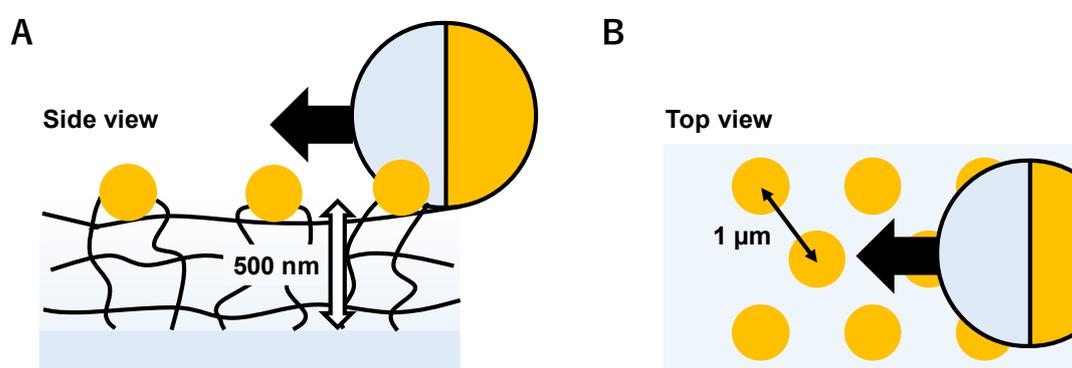


図4-2 1. フェロモンプラットフォームの AuNPs 配置案 (A)配置案の正面図。AuNPs は 500 nm 膜厚の PNIPAM ハイドロゲルを隔ててガラス基板上に配置する。(B)配置案の上面図。AuNPs 間隔は干渉色分解のため $1\mu\text{m}$ に設定する。

以上の配置案に基づき、 $1\mu\text{m}$ 間隔の AuNP 対に対して、移動するヤヌス粒子レンズ効果による増強場を模したレーザスキャンを行った際の温度上昇過程をシミュレートした。そのために図4-2 2 A に示すモデルを作成した。得られた温度分布の時間変化を図4-2 2 B に示す。レーザが通過すると照射された AuNP が発熱し、 $0.5\mu\text{m}$ 周囲を PNIPAM 相転移温度以上に加熱することが分かった($t = 0.00\text{ s}, 0.68\text{ s}$)。またレーザが通り過ぎると温度が低下する様子が見られた($t = 1.13\text{ s}$)。加えて、AuNP 対が同様の温度分布を形成する瞬間が存在し($t = 0.43\text{ s}$)、PNIPAM 体積相変化が空間的に連続する可能性が示された。この際、500 nm の PNIPAM が加熱され 80%体積が減少すると仮定すると、最大で 400 nm の窪みが形成されることになる。これは直径 $3\mu\text{m}$ のヤヌス粒子のおよそ 13%の深さの窪みに相当し、十分な誘引が起これると期待される。さらに体積変化を大きくするためには、架橋剤 BIS の添加量をさらに少なくすることが考えられる(図4-1 6 B)。また体積復帰を遅らせるためには、PNIPAM に疎水基を修飾し、温度応答特性にヒステリシスを与えることが有効であると考えられる。

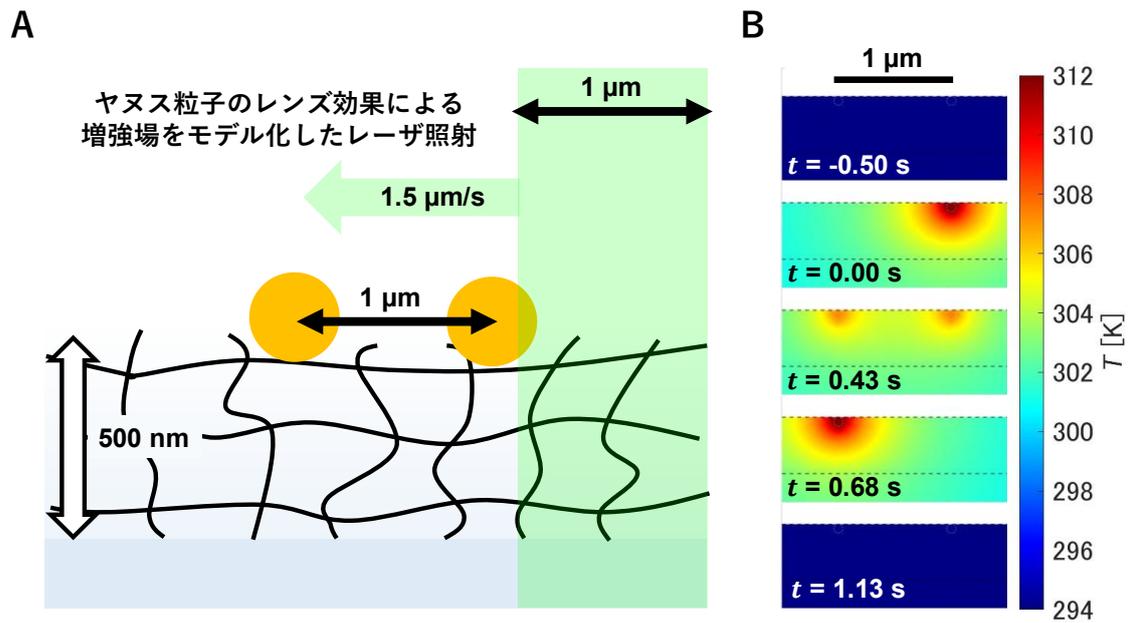


図4-2 2. フェロモンプラットフォームによる温度変化の見積もり (A)用いたシミュレーションモデルの概要図。膜厚 500 nm の PNIPAM 層(シミュレーションにおいては水層を仮定)上に 1 組の AuNP 対を配置する。このとき粒子間の距離は 1 μm に設定する。これに対して 1.5 $\mu\text{m}/\text{s}$ の速度でパワー密度 38 kW/cm^2 のレーザーをスキャンさせる。これはヤヌス粒子のレンズ効果による増強場を模擬している。(B)それぞれの時刻における AuNP 対近傍の温度時間変化の様子。カラーバーは温度を示している。

第5章 本論文の結論と今後の展望

5-1 本論文の結論

第1章では、集団運動模倣の意義と、模倣におけるアクティブコロイドの有用性について述べた。また相変化によるフェロモン相互作用実装およびフェロモン蒸発機構実装に向けた本研究の戦略をまとめた。

第2章では、相変化固体材料・相変化ソフトマター使用によるフェロモンプラットフォーム導入に関する理論について述べた。具体的には、交流電界によるヤヌス粒子の自己推進、コロイド粒子のレンズ効果、相変化固体材料 GeSbTe(GST)の相変化、交流電気浸透流、相変化ソフトマターポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM)の相変化、金属ナノ粒子のプラズモン、また光の干渉効果による発色変化、以上の現象のメカニズムについて述べた。

第3章では、GST 相変化によるフェロモン相互作用実装の実証を行った。交流電界印加時に自己推進するヤヌス粒子にパルスレーザ光を照射することでレンズ効果が起こる。これに起因する局所アニーリングがプラットフォームアモルファス GST の結晶化を誘起することを示した。また結晶化に伴う抵抗値低下により電界集中が起こる。これにより交流電気浸透流が発生し、間接的な誘引相互作用として利用できることを示した。この交流電気浸透流の流れの大きさは GST の結晶化深度に比例し、フェロモン濃度に対応させることができた。また交流電気浸透流の周波数依存性を利用することで、誘引感度をコントロールすることができる。この変調によって孤立したヤヌス粒子、また集団ヤヌス粒子の運動相が制御可能であることを実証した。

第4章では、PNIPAM の局所相変化過程の観察法を提案し実証を行った。局所的な体積相変化を観察するために、固液界面における反射光および金ナノ粒子による散乱光の干渉効果を利用した。対物レンズの開口数 NA を最適化することによってブラウン運動する金ナノ粒子はその散乱色から逸脱した幅広い発色を示した。この現象を理解するため、干渉モデルを組み理論計算を行った。その結果、金ナノ粒子の発色は粒子と基板の間の距離 d および散乱受光効率 η に依存し、 η を最適化することで発色帯が最大化することを明らかにした。また PNIPAM の体積相変化による連続的な d の変化により金ナノ粒子の発色が可逆的に変わることが観察され、PNIPAM の局所相変化過程の観察法を実証した。

5-2 今後の展望

本論文を通して、相変化材料の相変化が誘起するフェロモン相互作用の導入を行った。

相変化固体材料 GST は結晶化による電気特性の変化により、粒子間の相互作用を導入することができた。しかし結晶相の GST は室温において安定で自発的には相が戻らず、フェロモンの蒸発機構を導入することは困難である。一方で相変化ソフトマテリアル PNIPAM は可逆的かつ揮発的な体積相変化を示し蒸発機構導入に期待できる。しかし、局所加熱による相変化の空間ス

ケールが未知であり、また機械的な窪みによるフェロモン相互作用の導入についても検証する必要がある。将来的には、GST 相変化の視認性の良さ(光学的コントラスト)、制御性の良さ(電気的コントラスト)、また PNIPAM 相変化の揮発性を兼ね備えた材料をプラットフォームに導入することが望まれる。例えば、二酸化バナジウム VO_2 は GST 同様、温度変化により反射率および抵抗率が変化する[87]。加えて、温度変化に応じて揮発性相変化を示す。これによって自然界に現存するフェロモン相互作用により近い間接的誘引相互作用をアクティブコロイド間に導入できると期待される。

第3章でも述べた通り、相互作用をコントロールすることでアクティブコロイド集団において複数の運動相が見られた。実験結果を裏付け深く理解するために、また新たな運動相の存在を予言するために、今後はこの相互作用をモデル化した計算機シミュレータを構築する必要がある。粒子の自己推進力、相変化によって形成されるポテンシャルの深さ、また蒸発レートなどのパラメータを振ることで運動相図を得ることができ、これは実験条件にフィードバックすることができる。また実験上では制御が困難である粒子濃度に関しても、シミュレーション上では固定させることが可能であり、より詳細な調査が行える。

GST プラットフォーム上では、ヤヌス粒子のレンズ効果が GST 結晶化を誘起し、マイクロスケールの交流電気浸透流を発生させた。この流れによってマイクロ粒子を結晶化領域上に誘導できた。これを活用して、ヤヌス粒子が自律的に仮想マイクロ流路を作製し、物質の輸送を行うシステムが構築できると考えている。また結晶化によって抵抗値が下がるため、ヤヌス粒子の軌跡は電氣的な導線になる。そこでヤヌス粒子の自己推進によってマイクロ配線を行う技術も可能になると考えられる(図 5-1)。

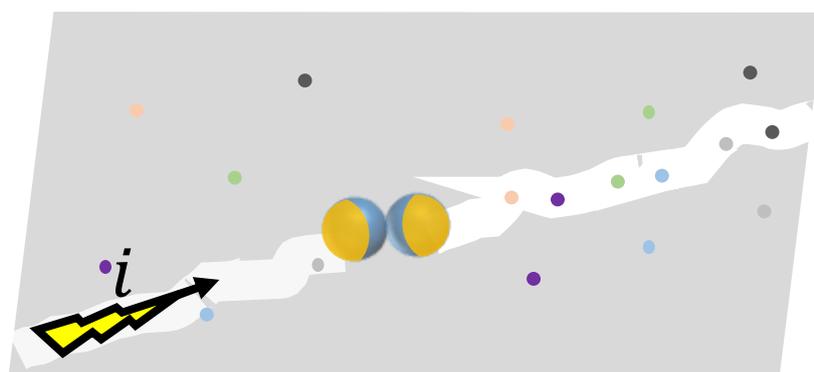


図 5-1. コロイド粒子-相変化材料システムの自律的マイクロ流路/電気回路作製デバイスへの応用概要図 ヤヌス粒子が GST を結晶化することで電気抵抗の低い導線を作製する。また交流電気浸透流によって微小な粒子を結晶化領域に誘導し運搬する。

蒸発機構と併せて実装することによって、この流路や配線が自律的に最適化され、可逆的に消去できる仕組みを導入できる。またこれを応用することで、アントコロニー最適化に触発された新奇な組み合わせ最適化物理計算機を開発できると期待している (図 5-2 A) [87]。現状、蒸発

機構は未実装であるが蒸発しないフェロモン相互作用にも一定の有用性があると考えられる。一般にフェロモンの蒸発は遠回りの経路を淘汰し最短経路のみを残すための機能を有する。ここで仮に経路が分断されるとエージェントは散らばり、再び経路の探索からやり直すことになる。一方で蒸発しないフェロモンを用いることで、最短ではないものの比較的短いサブパスを複数本有しながら、有事に切り替えることが可能になる。また複数のパスを利用することで物流を最大化することが可能になると考えられる。このように、注目する評価関数を捉え直しながら、利用価値のある集団運動を設計することが重要になると考えている。

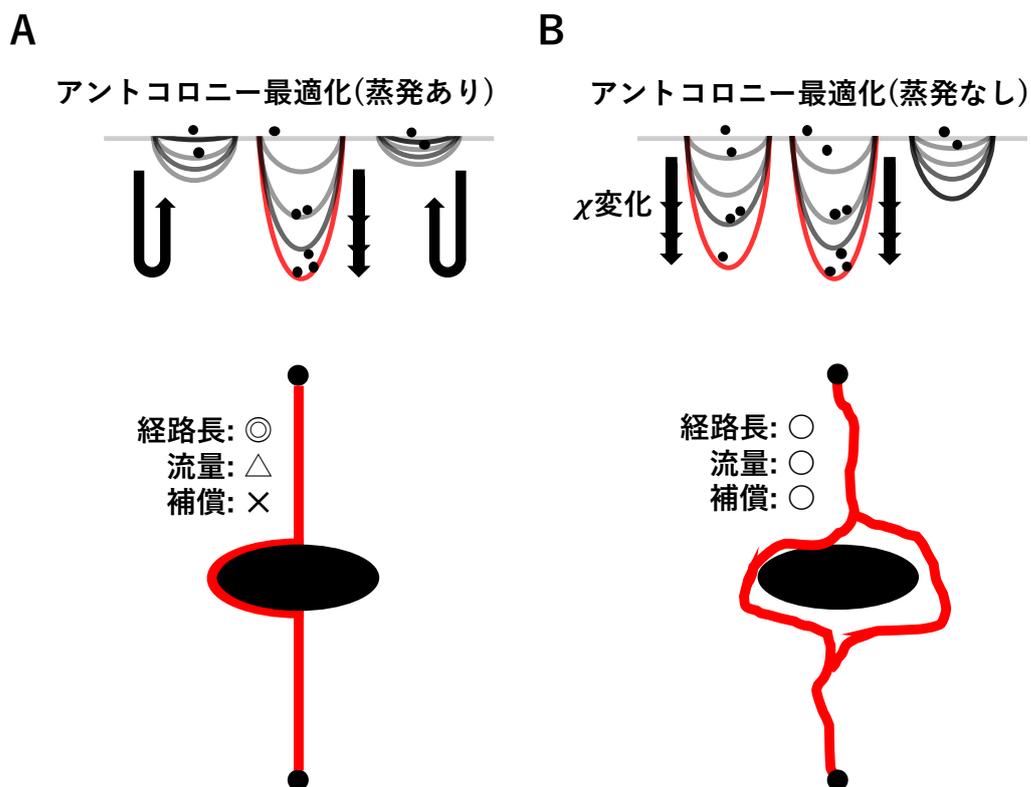


図5-2. 蒸発するフェロモン相互作用および蒸発しないフェロモン相互作用の有用性 (A)フェロモンによる強化によって最適解のみのエネルギーが低くなる。一方でフェロモンの蒸発によってその他の解はエネルギーが高くなる。結果的に最短経路が導かれ効率の良い物流ができる。(B) フェロモンによる蒸発がなく、複数の解のエネルギーが低くなる。よって湾曲や枝分かれの多い経路が複数本残る。これらによって流量を大きくしながら、また有事におけるサブパスとして利用することで補償を有する物流が可能になる。

謝辞

本論文の執筆にあたりご協力いただいた皆様にこの場を借りて感謝申し上げます。

指導教員である慶應義塾大学 理工学研究科総合デザイン工学専攻の齋木敏治教授のもとで学士課程1年間、修士課程2年間、博士課程3年間の計6年間研究を行いました。研究室配属当時に提案頂いたこの素晴らしい研究テーマは、私を魅了し、魅了し続け、本研究を遂行する原動力であり続けました。本研究テーマをここまでやり遂げ、こうしてまとめ上げた経験は、今後の私の拠り所になると思います。心から感謝申し上げます。また同専攻の嘉副裕准教授、木下岳司准教授、野田啓教授、フォンスポール教授、および開放環境科学専攻の荒井規允准教授には本論文の作成にあたり副査として適切なお助言を賜りました。深く感謝いたします。

総合デザイン工学専攻の山本詠士専任講師には研究方針や論文投稿の相談などで大変お世話になりました。「本当に自分がやりたい研究はなにか」という研究活動の核となる問いを頂きました。その問いによって自身の研究を深く見つめ直すきっかけを頂き、心から面白いと思える研究にこうして没頭できたと思います。心から感謝いたします。

同専攻の蛭田勇樹専任講師には相変化ソフトマターの提案を頂きました。化学系の知識が欠如している私にも分かりやすく教えて頂きました。心から感謝いたします。

北海道大学電子科学研究所の三友秀之准教授には金ナノ粒子の表面修飾の相談やゼータ電位測定装置の使用などでお世話になりました。ディスカッションのお伺いの際も常に快く迎えて下さりました。心から感謝いたします。

国立研究開発法人 産業技術総合研究所エレクトロニクス・製造領域 デバイス技術研究部門 システムティックマテリアルズデザイングループの齊藤雄太氏、畑山祥吾氏、牧野孝太郎氏にはスパッタ装置の利用でお世話になりました。また日頃から研究のご相談に乗っていただきました。心から感謝いたします。

齋木研究室のメンバーには大変お世話になりました。特に江刺家恵子研究員および納谷昌之研究員、小野雅司博士には良く面倒を見てもらいました。グループこそ違いましたがお互いの視点から深い議論ができました。石井裕武修士とは日頃から関りが多く、趣味が近いことから特に親しかったメンバーでした。黙々と研究に取り組む姿勢から常に刺激を受けました。同自然知能グループの遠藤博紀学士、高橋廣守学士、江藤翔太氏、長瀬暉氏とは同じ課題に取り組む同志として、共に研究が出来たことを嬉しく思います。この先の自然知能グループをよろしく願います。

天野工業技術研究所、科学技術振興機構および日本学術振興会には多大な研究支援を賜りました。心から感謝いたします。

最後になりますが、私の最大の理解者・応援者であります家族に最大級の感謝を贈ります。

参考文献

- [1] D. J. T. Sumpter, "The principles of collective animal behaviour," *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, **361**(1465), 5–22(2006).
- [2] T. Vicsek and A. Zafeiris, "Collective motion," *Phys. Rep.*, **517**(3–4), 71–140(2012).
- [3] Z. Lin *et al.*, "Collective motion and dynamic self-assembly of colloid motors," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **35**, 51–58(2018).
- [4] V. Schaller and A. R. Bausch, "Topological defects and density fluctuations in collectively moving systems," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **110**(12), 4488–4493(2013).
- [5] M. Akter *et al.*, "Cooperative cargo transportation by a swarm of molecular machines," *Sci. Robot.*, **7**(65), 1–11(2022).
- [6] J. J. Keya *et al.*, "DNA-assisted swarm control in a biomolecular motor system," *Nat. Commun.*, **9**(1), 4–11(2018).
- [7] D. Jin, J. Yu, K. Yuan, and L. Zhang, "Mimicking the Structure and Function of Ant Bridges in a Reconfigurable Microswarm for Electronic Applications," *ACS Nano*, **13**(5), 5999–6007(2019).
- [8] M. J. Krieger, J. B. Billeter and L. Keller, "Ant-like task allocation and recruitment in cooperative robots," *Nature*, **406**(6799), 992–995(2000).
- [9] M. Rubenstein, C. Ahler, N. Hoff, A. Cabrera, and R. Nagpal, "Kilobot: A low cost robot with scalable operations designed for collective behaviors," *Rob. Auton. Syst.*, **62**(7), 966–975(2014).
- [10] S. Garnier, F. Tâche, M. Combe, A. Grimal, and G. Theraulaz, "Alice in pheromone land: An experimental setup for the study of ant-like robots," *Proc. 2007 IEEE Swarm Intell. Symp. SIS 2007*, 37–44(2007).
- [11] M. Beekman, D. J. T. Sumpter, and F. L. W. Ratnieks, "Phase transition between disordered and ordered foraging in pharaoh's ants," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **98**(17), 9703–9706(2001).
- [12] D. Nishiguchi, K. H. Nagai, H. Chaté, and M. Sano, "Long-range nematic order and anomalous fluctuations in suspensions of swimming filamentous bacteria," *Phys. Rev. E*, **95**(2), 1–6(2017).
- [13] H. P. Zhang, A. Be'er, E. L. Florin, and H. L. Swinney, "Collective motion and density fluctuations in bacterial colonies," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **107**(31), 13626–13630(2010).
- [14] J. L. Deneubourg, S. Aron, S. Goss, and J. M. Pasteels, "The self-organizing exploratory pattern of the argentine ant," *J. Insect Behav.*, **3**(2), 159–168(1990).
- [15] A. Gelimson, K. Zhao, C. K. Lee, W. T. Kranz, G. C. L. Wong, and R. Golestanian, "Multicellular Self-Organization of *P. aeruginosa* due to Interactions with Secreted Trails," *Phys. Rev. Lett.*, **117**(17), 178102(2016)
- [16] K. Zhao *et al.*, "Psl trails guide exploration and microcolony formation in *Pseudomonas aeruginosa* biofilms," *Nature*, **497**(7449), 388–391(2013).
- [17] C. W. Reynolds, "Flocks, herds, and schools: A distributed behavioral model," *Proc. 14th Annu. Conf. Comput. Graph. Interact. Tech. SIGGRAPH 1987*, **21**(4), 25–34(1987).
- [18] L. W. McKeehan, "A contribution to the theory of ferromagnetism," *Phys. Rev.*, **26**(2), 274–279(1925).
- [19] T. Vicsek *et al.*, "Novel type of phase transition," *Phys. Rev. Lett.*, **75**(6), 1226(1995).
- [20] C. Bechinger, R. Di Leonardo, H. Löwen, C. Reichardt, G. Volpe, and G. Volpe, "Active particles in complex and crowded environments," *Rev. Mod. Phys.*, **88**(4), 045006(2016).
- [21] 西口 大貴, 佐野 雅己, "自己駆動粒子の集団運動: 群れから始まる非平衡統計力学 (特集 数理モデルと普遍性)," **54**. 39–44(2016).
- [22] I. Prigogine and R. Lefever, "Symmetry breaking instabilities in dissipative systems. II," *J. Chem. Phys.*, **48**(4), 1695–1700(1968).
- [23] M. Dorigo, E. Bonabeau, and G. Theraulaz, "Ant algorithms and stigmergy," *Futur. Gener. Comput. Syst.*, **16**(8), 851–871(2000).

- [24] M. Dorigo, V. Maniezzo, and A. Colorni, "Ant system: Optimization by a colony of cooperating agents," *IEEE Trans. Syst. Man, Cybern. Part B Cybern.*, **26**(1), 29–41(1996).
- [25] W. T. Kranz, A. Gelimison, K. Zhao, G. C. L. Wong, and R. Golestanian, "Effective Dynamics of Microorganisms That Interact with Their Own Trail," *Phys. Rev. Lett.*, **117**(3), 038101(2016).
- [26] B. Yang, Y. Ding, Y. Jin, and K. Hao, "Self-organized swarm robot for target search and trapping inspired by bacterial chemotaxis," *Rob. Auton. Syst.*, **72**, 83–92(2015).
- [27] T. Ichimura and Y. Douzono, "Altruism simulation based on pheromone evaporation and its diffusion in army ant inspired social evolutionary system," *6th Int. Conf. Soft Comput. Intell. Syst. 13th Int. Symp. Adv. Intell. Syst. SCIS/ISIS 2012*, 1357–1362(2012).
- [28] Z. Mokhtari, R. I. A. Patterson, and F. Höfling, "Spontaneous trail formation in populations of auto-chemotactic walkers," *New J. Phys.*, **24**(1), 013012(2022).
- [29] A. Barbier-Chebbah, O. Bénichou, and R. Voituriez, "Self-Interacting Random Walks: Aging, Exploration, and First-Passage Times," *Phys. Rev. X*, **12**(1), 011052(2022).
- [30] C. Jin, C. Kru-ger, and C. C. Maass, "Chemotaxis and autochemotaxis of self-propelling droplet swimmers," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **114**(20), 5089–5094(2017)
- [31] B. V. Hokmabad, J. Agudo-Canalejo, S. Saha, R. Golestanian, and C. C. Maass, "Chemotactic self-caging in active emulsions," **119**(24), e2122269119(2022).
- [32] D. P. Singh, U. Choudhury, P. Fischer, and A. G. Mark, "Non-Equilibrium Assembly of Light-Activated Colloidal Mixtures," *Adv. Mater.*, **29**(32), 1–7(2017).
- [33] R. Soma, B. Nakayama, M. Kuwahara, E. Yamamoto, and T. Saiki, "Phase-change Janus particles with switchable dual properties," *Appl. Phys. Lett.*, **117**(22), 221601(2020).
- [34] J. Yan, M. Han, J. Zhang, C. Xu, E. Luijten, and S. Granick, "Reconfiguring active particles by electrostatic imbalance," *Nat. Mater.*, **15**(10), 1095–1099(2016).
- [35] A. Kaiser, A. Snezhko, and I. S. Aranson, "Flocking ferromagnetic colloids," *Sci. Adv.*, **3**(2), 1–11(2017).
- [36] A. Bricard, J. B. Caussin, N. Desreumaux, O. Dauchot, and D. Bartolo, "Emergence of macroscopic directed motion in populations of motile colloids," *Nature*, **503**(7474), 95–98(2013).
- [37] A. Bricard *et al.*, "Emergent vortices in populations of colloidal rollers," *Nat. Commun.*, **6**(1), 7470(2015).
- [38] J. Grauer, H. Löwen, A. Be'er, and B. Liebchen, "Swarm Hunting and Cluster Ejections in Chemically Communicating Active Mixtures," *Sci. Rep.*, **10**(1), 5594(2020).
- [39] M. Dorigo, M. Birattari, and T. Stutzle, "Ant colony optimization," *IEEE Comput. Intell. Mag.*, **1**(4), 28–39(2006).
- [40] P. I. Lazarenko *et al.*, "Electrical properties of the Ge₂Sb₂Te₅ thin films for phase change memory application," *AIP Conf. Proc.*, **1727**(1), 020013(2016).
- [41] T. Siegrist, *et al.*, "Disorder-induced localization in crystalline phase-change materials," *Nat. Mater.*, **10**(3), 202–208(2011).
- [42] K. V. Sreekanth, *et al.*, "Ge₂Sb₂Te₅ - based tunable perfect absorber cavity with phase singularity at visible frequencies," *Adv. Mater.*, **30**(21), 1706696(2018).
- [43] D. Kim, H. Kim, E. Lee, K. S. Jin, and J. Yoon, "Programmable Volume Phase Transition of Hydrogels Achieved by Large Thermal Hysteresis for Static-Motion Bilayer Actuators," *Chem. Mater.*, **28**(23), 8807–8814(2016).
- [44] F. G. Downs *et al.*, "Multi-responsive hydrogel structures from patterned droplet networks," *Nat. Chem.*, **12**(4), 363–372(2020).
- [45] S. Cormier, T. Ding, V. Turek, and J. J. Baumberg, "Actuating Single Nano-Oscillators with Light," *Adv. Opt. Mater.*, **6**(6), 1–5(2018).
- [46] S. Bang, J. Kim, G. Yoon, T. Tanaka, J. R.- Micromachines, and undefined 2018, "Recent advances in tunable and reconfigurable metamaterials," *mdpi.com*, **9**(11), 560(2020)
- [47] D. Nishiguchi and M. Sano, "Mesoscopic turbulence and local order in Janus particles self-propelling under an ac electric field," *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, **92**(5), 1–11(2015).

- [48] A. Boymelgreen, G. Yossifon, and T. Miloh, "Propulsion of Active Colloids by Self-Induced Field Gradients," *Langmuir*, **32**(37), 9540–9547(2016).
- [49] K. Yamaguchi, E. Yamamoto, R. Soma, B. Nakayama, M. Kuwahara, and T. Saiki, "Rapid Assembly of Colloidal Crystals under Laser Illumination on a GeSbTe Substrate," *Langmuir*, **35**(19), 6403–6408(2019).
- [50] T. Kawano, Y. Niidome, T. Mori, Y. Katayama, and T. Niidome, "PNIPAM gel-coated gold nanorods for targeted delivery responding to a near-infrared laser," *Bioconjug. Chem.*, **20**(2), 209–212(2009).
- [51] S. Murphy, S. Jaber, C. Ritchie, M. Karg, and P. Mulvaney, "Laser Flash Photolysis of Au-PNIPAM Core-Shell Nanoparticles: Dynamics of the Shell Response," *Langmuir*, **32**(47), 12497–12503(2016).
- [52] R. A. Álvarez-Puebla, R. Contreras-Cáceres, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, and L. M. Liz-Marzán, "Au@pNIPAM Colloids as Molecular Traps for Surface-Enhanced, Spectroscopic, Ultra-Sensitive Analysis," *Angew. Chemie*, **121**(1), 144–149(2009).
- [53] Y. Yan *et al.*, "Plasmonic nanoparticles tuned thermal sensitive photonic polymer for biomimetic chameleon," *Sci. Rep.*, **6**(1), 1-9(2016).
- [54] S. Samai, Z. Qian, J. Ling, K. N. Guye, and D. S. Ginger, "Optical Properties of Reconfigurable Polymer/Silver Nanoprism Hybrids: Tunable Color and Infrared Scattering Contrast," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**(10), 8976–8984(2018).
- [55] S. Daqiqeh Rezaei *et al.*, "Tunable, Cost - Effective, and Scalable Structural Colors for Sensing and Consumer Products," *Adv. Opt. Mater.*, **7**(20), 1900735(2019).
- [56] Y. Wang *et al.*, "Stepwise-nanocavity-assisted transmissive color filter array microprints," *Research*, **2018**, (2018).
- [57] J. Peng *et al.*, "Scalable electrochromic nanopixels using plasmonics," *Sci. Adv.*, **5**(5), eaaw2205(2019).
- [58] S. Cormier, T. Ding, V. Turek, and J. J. Baumberg, "Dynamic- and Light-Switchable Self-Assembled Plasmonic Metafilms," *Adv. Opt. Mater.*, **6**(14), 1–5(2018).
- [59] T. Ding *et al.*, "Fast Dynamic Color Switching in Temperature-Responsive Plasmonic Films," *Adv. Opt. Mater.*, **4**(6), 877–882(2016).
- [60] B. Liu *et al.*, "pH and Temperature Dual-Responsive Plasmonic Switches of Gold Nanoparticle Monolayer Film for Multiple Anticounterfeiting," *Langmuir*, **34**(43), 13047–13056(2018).
- [61] B. Nakayama, T. Nakabayashi, K. Esashika, Y. Hiruta, and T. Saiki, "Interference-based wide-range dynamic tuning of the plasmonic color of single gold nanoparticles," *Opt. Express*, **29**(10), 15001-15012(2021).
- [62] J. Zhang, B. A. Grzybowski, and S. Granick, "Janus Particle Synthesis, Assembly, and Application," *Langmuir*, **33**(28), 6964–6977(2017).
- [63] A. Tsyrenova, K. Miller, J. Yan, E. Olson, S. M. Anthony, and S. Jiang, "Surfactant-Mediated Assembly of Amphiphilic Janus Spheres," *Langmuir*, **35**(18), 6106–6111(2019).
- [64] F. Mou, C. Chen, Q. Zhong, Y. Yin, H. Ma, and J. Guan, "Autonomous motion and temperature-controlled drug delivery of Mg/Pt-poly(*n*-isopropylacrylamide) janus micromotors driven by simulated body fluid and blood plasma," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**(12), 9897–9903(2014).
- [65] Y. Wu, A. Fu, and G. Yossifon, "Active particles as mobile microelectrodes for selective bacteria electroporation and transport," *Sci. Adv.*, **6**(5), 1–12(2020).
- [66] S. Gangwal, O. J. Cayre, M. Z. Bazant, and O. D. Velev, "Induced-charge electrophoresis of metallodielectric particles," *Phys. Rev. Lett.*, **100**(5), 1–4(2008).
- [67] M. S. Kilic and M. Z. Bazant, "Induced-charge electrophoresis near a wall," *Electrophoresis*, **32**(5), 614–628(2011).
- [68] R. E. Simpson *et al.*, "Interfacial phase-change memory," *Nat. Nanotechnol.*, **6**(8), 501–505(2011).
- [69] T. SAIKI, "Ultrafast Structural Change in A GeSbTe Thin Film Induced by A Single Femtosecond Laser Pulse," *Rev. Laser Eng.*, **38**(2), 96–100(2010).
- [70] H. Hwang and J. K. Park, "Rapid and selective concentration of microparticles in an

- optoelectrofluidic platform,” *Lab Chip*, **9**(2), 199–206(2009).
- [71] W. Liang, L. Liu, S. H.-S. Lai, Y. Wang, G.-B. Lee, and W. J. Li, “Rapid assembly of gold nanoparticle-based microstructures using optically-induced electrokinetics,” *Opt. Mater. Express*, **4**(11), 2368-2380(2014).
- [72] M. Lee *et al.*, “Dielectrophoretic Manipulation of Janus Particle in Conductive Media for Biomedical Applications,” *Biotechnol. J.*, **15**(12), 2000343(2020).
- [73] M. Onoda, T. Ueki, R. Tamate, M. Shibayama, and R. Yoshida, “Amoeba-like self-oscillating polymeric fluids with autonomous sol-gel transition,” *Nat. Commun.*, **8**(1), 1–8(2017).
- [74] M. Nakahata, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada, “Redox-responsive self-healing materials formed from host–guest polymers,” *Nat. Commun.*, **2**(1), 1-6(2011).
- [75] S. Sacanna, W. T. M. Irvine, P. M. Chaikin, and D. J. Pine, “Lock and key colloids,” *Nature*, **464**(7288), 575–578(2010).
- [76] D. Feldmann, S. R. Maduar, M. Santer, N. Lomadze, O. I. Vinogradova, and S. Santer, “Manipulation of small particles at solid liquid interface: Light driven diffusioosmosis,” *Sci. Rep.*, **6**(1), 1–10(2016).
- [77] P. K. Kundu *et al.*, “Light-controlled self-assembly of non-photoresponsive nanoparticles,” *Nat. Chem.*, **7**(8), 646–652(2015).
- [78] Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff, and M. Drechsler, “Thermosensitive core-shell particles as carrier systems for metallic nanoparticles,” *J. Phys. Chem. B*, **110**(9), 3930–3937(2006).
- [79] H. Mitchell, S. Schultz, P. Costanzo, and A. Martinez, “Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels for Storage and Delivery of Reagents to Paper-Based Analytical Devices,” *Chromatography*, **2**(3), 436–451(2015).
- [80] 岡本 隆之, 梶川 浩太郎, プラズモニクス-基礎と応用, 講談社, (2010).
- [81] 左貝 潤一, 光学の基礎, コロナ社, (1997).
- [82] E. Prokhorov, J. J. Gervacio-Arciniega, G. Luna-Bárceñas, Y. Kovalenko, F. J. Espinoza-Beltrán, and G. Trápaga, “Dielectric properties of Ge₂Sb₂Te₅ phase-change films,” *J. Appl. Phys.*, **113**(11), 113705(2013).
- [83] M. Tauti and M. Higashi, “Population growth of the water-flea, *Moina macrocopa* Strauss,” *Proc. Imp. Acad.*, **4**(9), 550–552(1928).
- [84] N. Prochnow and M. Schmidt, “Spontaneous activity of rat pretectal nuclear complex neurons in vitro,” *BMC Neurosci.*, **5**(1), 1–11(2004).
- [85] M. Avrami, “Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei,” *J. Chem. Phys.*, **8**(2), 212–224(1940).
- [86] I. Aibara, S. Mukai, and S. Hashimoto, “Plasmonic-Heating-Induced Nanoscale Phase Separation of Free Poly(N-isopropylacrylamide) Molecules,” *J. Phys. Chem. C*, **120**(31), 17745–17752(2016).
- [87] “Direct Cation- Cation Interactions,” *Phys. Rev.*, **1047**(1958), 1442–1451(1960).

業績リスト

1. 定期刊行誌掲載論文（主論文に関連する原著論文）
 - (1) Nakayama, B., Nakabayashi, T., Esashika, K., Hiruta, Y. and Saiki, T., “Interference-based wide-range dynamic tuning of the plasmonic color of single gold nanoparticles”, Optics Express Vol.29, No.10, pp. 15001-15012, (2021).
 - (2) Nakayama, B., Nagase, H., Takahashi, H., Saito, Y., Hatayama, S., Makino, K., Yamamoto, E. and Saiki, T., “Tunable Pheromone Interactions among Microswimmers”, Proceedings of the National Academy of Sciences [Accepted]

2. 定期刊行誌掲載論文（その他の論文）
 - (1) Yamaguchi, K., Yamamoto, E., Soma, R., Nakayama, B., Kuwahara, M. and Saiki, T., “Rapid assembly of colloidal crystals under laser illumination on GeSbTe substrate”, Langmuir, Vol.35, No.19, pp. 6403-6408, (2019).
 - (2) Soma, R., Nakayama, B., Kuwahara, M., Yamamoto, E. and Saiki, T., “Phase-change Janus particles with switchable dual properties”, Applied Physics Letters, Vol.117, No.22, 221601, 7 pages (2020).

3. 国際会議論文（査読付きの full-length papers）

なし

4. その他の国際会議発表
（以下 6 件 口頭発表）
 - (1) Nakayama, B.*, Yamamoto, E., Hiruta, Y., Kuwahara, M. and Saiki, T., “Dynamics of Colloidal Particles in a Temperature-Responsive Polymer Solution”, PCOS2018, Toyama, Japan, 2018/12/6~7.
 - (2) Nakayama, B.*, Nakabayashi, T., Esashika, K., Hiruta, Y. and Saiki, T., “Interference-Assisted Wide-Range Plasmonic Coloration of Single Gold Nanoparticles and Its Dynamic Control”, 2020 Material Research Society Fall, Online, 2020/11/27~12/4.
 - (3) Nakayama, B.*, Endo, H., Esashika, K., Hiruta, Y. and Saiki, T., “Interference-based wide-range dynamic tuning of the plasmonic color of single gold nanoparticles”, ICNN2022, Kanagawa, Japan, 2022/4/18~22.
 - (4) Nakayama, B.*, Takahashi, H., Nagase, H. and Saiki, T., “Mimicking the Pheromone Communication of Ant Swarm with Colloids and Phase Change Material”, EPCOS 2022, Oxford, United Kingdom, 2022/9/19~21.
 - (5) Nakayama, B.*, Nagase, H., Takahashi, H., Saito, Y., Hatayama, S., Makino, K., Yamamoto,

E., and Saiki, T., “Tunable Pheromone Interactions among Microswimmers self-propelling on a PCM Substrate”, PCOS2022, Online, 2022/11/18.

- (6) Nakayama, B.*, Nagase, H., Takahashi, H., Saito, Y., Hatayama, S., Makino, K., Yamamoto, E., and Saiki, T., “Tunable pheromone interactions among microswimmers self-propelling on a phase change material substrate”, The 3rd Workshop on Stochasticity and Fluctuations in Small Systems, Pohang, Korea, 2022/11/22~25.

(以下 7 件 ポスター発表)

- (7) Nakayama, B.*, Yamamoto, E., Yamaguchi, K., Soma, R., Hiruta, Y., Kuwahara, M., and Saiki, T., “Dynamics of Colloidal Particles in a Temperature-Responsive Polymer Solution”, Designer Soft Matter 2018, Singapore, 2018/6/6~8.
- (8) Nakayama, B.*, Yamamoto, E., Yamaguchi, K., Soma, R., Hiruta, Y., Kuwahara, M., and Saiki, T., “The Physical Implementation of Ants Swarm Intelligence With Colloidal Particles and T-Responsive Polymer”, Core-to-Core Japan Workshop 2018, Tokyo, Japan, 2018/7/5.
- (9) Nakayama, B.*, Yamamoto, E., Hiruta, Y., Kuwahara, M., and Saiki, T., “Dynamics of Colloidal Particles in a Temperature-Responsive Polymer Solution”, International Symposium on SSS Laser Processing, Kanagawa, Japan, 2019/2/27~3/1.
- (10) Nakayama, B.*, Yamamoto, E., Hiruta, Y., Kuwahara, M., and Saiki, T., “Dynamics of Colloidal Particles in a Temperature-Responsive Polymer Solution”, CIAiS International Symposium 2019, Tokyo, Japan, 2019/3/1.
- (11) Nakayama, B.*, Yamamoto, E., Kuwahara, M., and Saiki, T., “Physical Implementation of Swarm Intelligence in Colloidal Particles Systems”, Material Research Meeting, Kanagawa, Japan, 2019/12/10~14.
- (12) Nakayama, B.*, Esashika, K., Hiruta, Y., and Saiki, T., “Light Interference Assisted Widening the Wavelength Range of Gold Nanoparticles Coloring and Its Dynamic Control”, CIAiS International Symposium 2020, Online, 2020/2/28.
- (13) Nakayama, B.*, Endo, H., Hiruta, Y., and Saiki, T., “Interference-based Wide-range Dynamic Tuning of the Plasmonic Color of Single Gold Nanoparticles”, NFO16, Victoria, Canada, 2022/8/29~9/2.

5. 国内学会発表

(以下 9 件 口頭発表)

- (1) 中山牧水*, 山口慧, 山本詠士, 相馬僚, 桑原正史, 齋木敏治, “サブミクロン粒子をエージェントとした群知能の物理実装”, 第 65 回 応用物理学会 春季学術講演会, 東京, 日本, 2018/3/17~20.
- (2) 中山牧水*, 山口慧, 山本詠士, 相馬僚, 桑原正史, 齋木敏治, “サブミクロン粒子をエージェントとした群知能の物理実装”, 第 79 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 愛

知, 日本, 2018/9/18~21.

- (3) 中山牧水*, 中林誉仁, 江刺家恵子, 蛭田勇樹, 斎木敏治, “明視野観察における基板-粒子間距離による発色および温度応答性ポリマーゲルによる発色制御”, 第 80 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 北海道, 日本, 2019/9/18~21.
- (4) 中山牧水*, 中林誉仁, 江刺家恵子, 蛭田勇樹, 斎木敏治, “金ナノ粒子のプラズモン共鳴と薄膜干渉を融合したナノピクセルおよびその動的制御”, ナノオプティクス研究グループ 第 26 回研究討論会, 神奈川, 日本, 2019/12/9~10.
- (5) 中山牧水*, 高橋廣守, 三友秀之, 斎木敏治, “温度応答性ポリマーを用いた単一金ナノ粒子のゼータ電位スイッチング”, 第 82 回 応用物理学会 秋季学術講演会, オンライン, 2021/9/10~13.
- (6) 中山牧水*, 遠藤博紀, 江刺家恵子, 蛭田勇樹, 斎木敏治, “干渉効果を利用した単一金ナノ粒子のプラズモン発色の広波長域化とその動的制御”, 第 82 回 応用物理学会 秋季学術講演会, オンライン, 2021/9/10~13.
- (7) 中山牧水*, 高橋廣守, 三友秀之, 斎木敏治, “温度応答性 PEG 被覆された金ナノ粒子のゼータ電位スイッチング”, OPJ2021, 東京, 日本, 2021/10/26~29.
- (8) 中山牧水*, 高橋廣守, 三友秀之, 斎木敏治, “パルスレーザフラッシュによる金ナノ粒子のゼータ電位スイッチング”, 第 69 回 応用物理学会 春季学術講演会, オンライン, 2022/3/22~26.
- (9) 中山牧水, 高橋廣守*, 長瀬輝, 齊藤雄太, 畑山祥吾, 牧野孝太郎, 山本詠士, 斎木敏治, “相変化材料とコロイド粒子を用いたアリ群フェロモン相互作用の模倣”, 第 83 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 宮城, 日本, 2022/9/20~23.

(以下 3 件 ポスター発表)

- (10) 中山牧水*, 山本詠士, 山口慧, 相馬僚, 桑原正史, 蛭田勇樹, 斎木敏治, “マイクロ粒子と相転移ポリマーを用いた郡知能の物理実装に関する研究”, 第 18 回 レーザー学会東京支部研究会, 神奈川, 日本, 2018/3/2.
- (11) 中山牧水*, 高橋廣守, 三友秀之, 斎木敏治, “温度応答性 PEG 被覆された金ナノ粒子のゼータ電位スイッチング”, 第 72 回コロイドおよび界面化学討論会, オンライン, 2021/9/15~17.
- (12) 中山牧水*, 桑原正史, 齊藤雄太, 斎木敏治, “マイクロ粒子と温度応答性ポリマーを用いたアリ群知能の物理実装”, 第 21 回 SAT2022 テクノロジー・ショーケース, オンライン, 2022/1/27.

6. その他

- (1) 受賞 第 18 回 レーザー学会東京支部研究会 ポスター講演 最優秀賞.
- (2) 受賞 2020 年度コニカミノルタ光みらい学生奨励金.
- (3) 受賞 PCOS Award 2022.