

平成21年6月22日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008年度
 課題番号：19760145
 研究課題名(和文) エバネセント励起法によるナノ空間の粘性率・拡散係数センシング
 研究課題名(英文) MEASUREMENT OF MASS DIFFUSION COEFFICIENT IN MICRO AND NANO GAP
 研究代表者：山本 泰之 (Yasuyuki Yamamoto)
 独立行政法人産業技術総合研究所・計測標準研究部門・物性統計科・流体標準研究室・研究員
 研究者番号：00398637

研究成果の概要：

マイクロ流体デバイスや液体ナノテクノロジーの進展と共に、ナノ・マイクロ空間中の特異な液体物性の定量化が可及的課題となっている。本申請課題では、ナノ領域の固液極近傍における液体分子の運動量輸送性(粘性率)および物質輸送性(拡散係数)を測定可能なセンシング手法の研究開発を行った。開発した測定装置を用いて、水中のフォトクロミック分子の拡散係数測定を行い、60nmのナノギャップ中での拡散係数測定に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成19年度	2500000	0	2500000
平成20年度	700000	210000	910000
年度			
年度			
年度			
総計	3200000	210000	3410000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学・熱物性

キーワード：熱工学, 熱物性, 粘性率, 粘度, 拡散係数, ナノ空間

1. 研究開始当初の背景

ナノ空間における流体现象の特異性を利用したデバイスが提案され、微小流体デバイスの新しい展開として期待できる。例えば、固体壁面の電荷による静電遮蔽効果を利用したナノ流体回路が提案されている。提案されている多くのナノ流体デバイスは、液体のサイズがナノメートルになることにより、固体壁と液体との相互作用の影響が、バルク空間と比べて相対的に大きくなることを利用している。しかし、固体壁や気液界面の影響を受けるようなナノメートルサイズの空間で流体がどのような物性変化を起こすかはシミュレーションによる検討が多く、実測された例は少ない。例えば、静電遮蔽効果が及ぶ領域では液体中のイオンの濃度や組成に大きな変化が生じるとされてい

ることから、イオンの物質拡散係数などの物性にも変化が生じていると考えられる。しかし従来の測定法をナノスケールに適用することは困難であり、新しい測定原理の提案を必要としている。

以上のような背景から研究代表者は、ナノサイズの固体壁ギャップに挟まれた液体の物質拡散係数の測定を目指して、計測装置の開発に取り組んだ。本測定法はガラス壁に挟まれた空間での水溶液中のイオンの物質拡散係数を測定しようとするものである。この手法では粘性性質は測定できないので、ストークス・アインシュタイン式を用いて拡散係数から粘性率を推定する。本研究によってナノ空間の液体性質を測定できることが明らかとなることで、液体ナノテクノロジーの新しい分野が切り開かれることが期待される。

2. 研究の目的

固液界面近傍の数十 nm の空間で、拡散係数の測定が可能な測定装置の開発を目的とする。

3. 研究の方法

石英ガラスのプリズム表面に高精度平面板を接近させ、そのギャップに試料液体を注入し、拡散係数を測定する。試料としては、光照射によって異性体変化を起こすフォトクロミック分子を水溶液中に分散させた溶液を用いる。レーザーを照射することによって、フォトクロミック分子の異性体変化が発生し、屈折率の変化が生じる。異性体変化を起こした分子は液体中を拡散現象によって、散逸してゆくの、その過程を屈折率変化を介して検出することができる。屈折率の変化は、拡散係数と理論的に関係づけられることから、拡散係数の測定が可能となる。屈折率の変化の検出法として、反射率変化法を構築した。詳細は次節に記す。

4. 研究成果

(1)測定原理および装置

①測定原理

本手法では、石英ガラスの正三角プリズムと平面板をナノメートルクラスまで接近させ、その間にアゾベンゼン系のフォトクロミック材料(メチルレッドナトリウム)を添加した水溶液をいれ、メチルレッドの拡散係数を測定する。メチルレッドは光を吸収すると異性体変化を起こし、屈折率が大きく変化する。プリズムとガラス平板との間のメチルレッド水溶液にレーザービームのスポットを照射すると、照射領域のメチルレッドが励起され、ガウス分布の屈折率分布が生じる。レーザーの強度を変調すれば、励起された分子の分布は、ある位相差を伴って変調に追従する。この位相差の空間分布は物質の拡散係数に依存するため、位相分布を検出する事で拡散係数を求められる。このようにフォトクロミック分子をプローブとして用いて拡散性質を調べる方法は、Hervet と Urbach らが液晶などの特殊環境下での拡散係数測定法として適用した手法をもとにしたものである。

対象とする分子がフォトクロミック分子に限られてしまうという限界を持っているが、大きな屈折率変化によって濃度分布を検出でき、測定法として大変有利である。

②測定理論

ナノ間隙の液体を厚みのない平面とみなし、そこに正弦波状に強度変調したレーザースポットを照射して屈折率変化を生じさせる状況を想定する。この時の2次元拡散方程式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{12} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) + k(1 + \cos(2\pi f_0 t)) \exp\left(-\frac{2(x^2 + y^2)}{w^2}\right) \quad (1)$$

となる。ここで C は濃度 [g/l]、 D_{12} は拡散係数 [m^2/s]、 k は比例定数、 f_0 は時間周波数 [Hz]、 w はガウス半径 [m] である。(1)式を解くと中間解として、

$$C = \int_0^t \frac{w^2}{8D_{12}(t-\tau)} \exp\left(-\frac{2(x^2 + y^2)}{8D_{12}(t-\tau) + w^2}\right) (1 + \cos(2\pi f_0 \tau)) d\tau \quad (2)$$

が得られる。この積分の解は特殊関数となり初等的な関数で表わすことができない。そこで数値積分を用いて、計算を行うことにした。 $w = 10 \mu m$ 、 $f_0 = 1 \text{ Hz}$ とし、 k などの比例定数は1と規格化して、計算した。また物質拡散係数は、別に Urbach らと同等の実験装置を構築して、独自に測定した値、 $D_{12} = 0.757 \text{ m}^2/s$ を用いた。結果を Fig. 1 に示す。屈折率の変動に位相遅れが発生している。また中心から離れるほど位相遅れが拡大する。同じ状況での位相の空間分布を Fig. 2 に示す。位相遅れは中心部が最も小さく周辺部に向かって拡大する。また周波数をあげると位相差は拡大することがわかる。この位相分布を検出し、理論とフィッティングすることで拡散係数を算出できる。

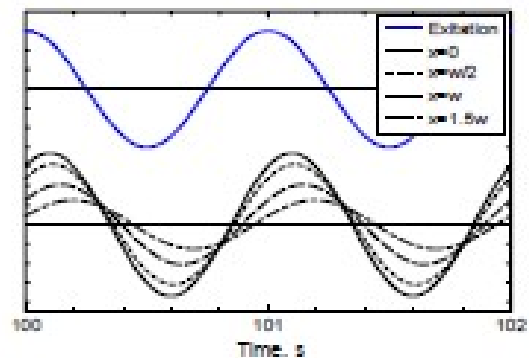


Fig.1 励起レーザーの中心点の強度変動(上グラフ)と、励起された濃度分布の時間変化(下グラフ)。濃度分布の時間変化は、ガウス分布上の位置によって異なることが分かる。

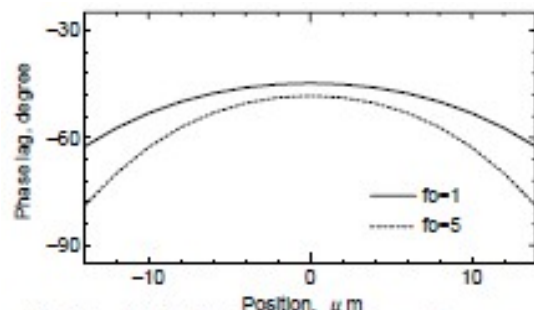


Fig.2 濃度分布の時間変動の位相差の空間分布。励起レーザーの位相を 0° とし、濃度分布の時間変動の位相差を示した。中心点で既に -40° 程度の位相ずれがあり、周辺に向かって緩やかに位相差が拡大する。

③測定装置

構築した実験装置を Fig. 3 に示す。励起レーザーは波長 488 nm の Ar⁺レーザー (3 mW) である。AOM (音響光学素子) を用いて正弦波状に強度変調し、ビームエキスパンダでビーム半径が $w = 4 \text{ mm}$ になるように調整した。その後、焦点距離 15 cm のレンズで集光して試料面に入射した。焦点での Gauss 半径は $8 \mu\text{m}$ である。加熱ビームはミラー5をマイクロアクチュエータで微動することで試料面上を動かすことができる。励起レーザーの入射による加熱の影響が懸念されるが、本研究では前もって Urbach らの測定系を作製して、信号波形に温度分布による屈折率変化の影響がほとんど含まれないことを確認している。

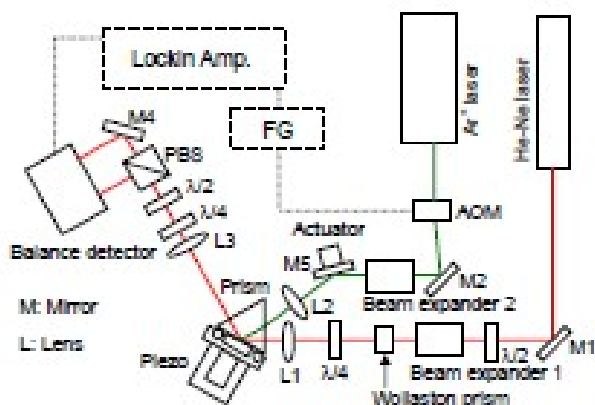


Fig. 3 実験装置

試料は波面精度 $\lambda/20$ のガラス基板と、波面精度 $\lambda/10$ のプリズムとの間隙に入れられ、周囲を O リングで封止されている。プリズムと平板の間隔はピエゾで調整され、前もって干渉計を設置して距離を測定し、静電容量センサの変位量をキャリブレーションしてある。

屈折率変化の検出には He-Ne レーザーを用いる。He-Ne レーザーの波長 633 nm はメチルレッドに吸収されない。ビームエキスパンダで半径 10 mm になるように調整し、ウォラストンプリズムに入射して偏光面が直行した 2 光束に分割する。Fig. 3 中では上下に分かれている。分割比は 1/2 波長板を用いて調整する。1/4 波長板で逆向きの円偏光に変換して、焦点距離 50 mm のレンズで集光して試料に入射する。焦点面でのサイズは $2.0 \mu\text{m}$ である。分割した 2 光束のうち上側が励起レーザーの照射領域に入射し、下側は 2mm 離れた位置に照射される。He-Ne レーザーは試料面に対し全反射角直前の角度で入射され、試料の屈折率変化を高感度に検出できる。反射光は 1/4 波長板で直線偏光に戻され、1/2 波長板で角度を調整した後偏光プリズムで各偏光面ごとに分けられ、バランスレシーバに入射される。バランスレシーバの一方は励起領域に

照射されたビームを、もう一方は非励起領域に照射されたビームを入射する。バランスレシーバは単純な差動出力を用いており、信号光と参照光の強度差が出力される。以上のような差動検出方式を構築することで、わずかな屈折率変化を低ノイズで検出できる。また 1/4 波長板と偏光ビームスプリッタによってナノギャップの裏面からの反射光は遮断される構成になっている。

バランスレシーバからの出力はロックインアンプに入力され、ファンクションジェネレータの TTL シンクロ出力にロックされ、位相差が検出される。ミラー5を微動しつつ、そのつどロックインアンプで位相を算出して PC で記録してゆくことで位相の空間分布を取得できる。

(2) 実験結果

構築した実験系を用いて位相分布の検出実験を行った。まずバルク空間での拡散係数を測定した。ギャップ間隔を $110 \mu\text{m}$ とし、周波数 1 Hz で実験を行った。結果を Fig. 4 に示す。中心部からなだらかに変化する位相分布が検出された。これに励起ビームの半径を理論的に予想して計算した値 $w = 8.0 \mu\text{m}$ を代入して位相分布の理論値を計算したものをあわせて示した。実際の励起光は試料に対し 80.7° で入射しており、励起領域は楕円形をしている。また観察用レーザーも 32.5° で入射しているため観察領域も楕円である。そのため単純に理論的に予想した Gauss 半径を用いても理論と実験は一致しない。そこで実効的な Gauss 半径を $12.0 \mu\text{m}$ と予想すると実線のように実験と一致した。このような操作を行ったため、本測定法はバルク空間の測定値を基準とした比較測定である。

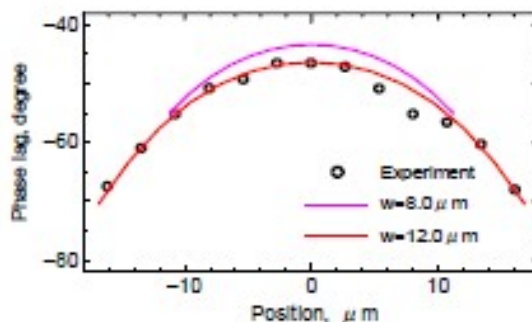


Fig. 4 位相分布の検出結果。ギャップ間隔は $110 \mu\text{m}$ (バルク)。

次に、ギャップ間隔を狭め、ナノメートルオーダーでの実験を行った。位相分布の測定結果を Fig. 5 に示す。ナノ空間でも十分な検出感度で位相分布が取得された。一見してバルク間隔とナノ間隔の位相分布に顕著な差は見られない。間隔を徐々に狭めて位相分布を取得し、拡散係数を算出した結果を Fig.

6に示す。明確な拡散係数の変化は無いように見える。今回の実験は、検証実験としてナノ空間の拡散係数の測定能力を実証する目的には十分な結果を挙げることができたが、実験結果からナノ空間の拡散係数について断定することができない。

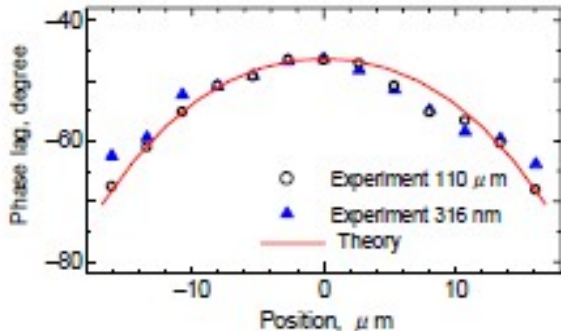


Fig. 5 ナノギャップでの位相分布の測定値と、バルク空間での位相分布の比較。

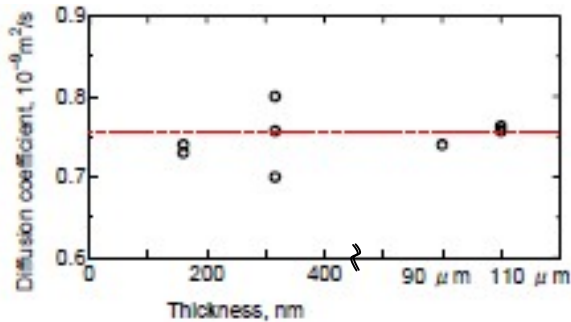


Fig. 6 ナノ空間の拡散係数の実験結果

(3) 国内外における位置づけと今後の展望

ナノ空間の物質拡散係数を測定するため計測技術を新たに提案した。実験装置を構築して検証実験を行い、ナノ空間での拡散係数の検出能力があることを確認した。この点は、これまでに国内において研究例はなく、海外においても数例のトレイボロジーに関する研究があるのみであることから、国際会議でも高い評価を得られた(ECTP2008)。しかし、斜め入射による楕円形化の問題や、試料の調整方法などを充分に見直した上で、改めてナノ空間の測定を行うことが今後の課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① 山本泰之, 産業界における液体粘度の測定ニーズと次世代粘度標準, 産総研計量標準報告, 7-3, 2009.

[学会発表] (計 4 件)

① Yamamoto, Y., “Measurement Method of Mass Diffusion Coefficient in Micro and Nano

Scale Gap,” Proceedings of European Conference on Thermophysical Properties, (ECTP2008, Pau, France), pp. 187-188, (2008).

② 山本泰之, “ソーレー効果を応用した非接触分子輸送技術の開発,” 日本伝熱シンポジウム講演論文集, (第45回日本伝熱学会, つくば), 45-1, pp. 113-114 (2008).

③ 山本泰之, “ソーレー効果を用いた溶質分子輸送技術,” 日本熱物性シンポジウム講演論文集, (第29回日本熱物性学会, 東京), 29, pp. 369-370 (2008).

④ 山本泰之, “マイクロ・ナノ間隙中の物質拡散係数測定,” 日本熱物性シンポジウム講演論文集, (第29回日本熱物性学会, 東京), 29, pp. 263-245 (2008).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 泰之 (Yasuyuki Yamamoto) (産業技術総合研究所・計測標準研究部門物性統計科・研究員) (研究者番号 00398637)

(2) 研究分担者

なし

(3) 研究協力者

田口 良広 (Yoshihiro Taguti) (慶應義塾大学・システムデザイン工学科・専任講師) (研究者番号 30433741)