

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22195

研究課題名（和文）光トラップした水滴のレーザー・放射光軟X線複合分析法の開発

研究課題名（英文）Laser-soft x-rays combined analysis of optically trapped aqueous droplet

研究代表者

火原 彰秀（Hibara, Akihide）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：30312995

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、マイクロ・ナノサイズの水表面の特異的物性を解析するレーザー分光・放射光X線分光複合解析法実現のために、テーブルトップ型準弾性レーザー散乱装置の開発、およびマイクロ気泡表面の表面張力を光学的に計測するマイクロデバイス・レーザー光学系開発を行った。テーブルトップ型準弾性レーザー散乱装置は、従来の大型レーザーを用いた装置と遜色ない性能を示す装置が開発された。また、マイクロ気泡測定では、新しい気泡生成法、気泡の光トラップ法、気泡表面のレーザー分光法が実証出来、高い学術的新規性を持つ成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

テーブルトップ型準弾性レーザー散乱装置の開発および気泡表面張力の測定は、物理化学・分析化学において過去に例のない研究であり、複合計測における実験技術の実証および、気液界面計測の新しい手法として有意義な結果が得られた。今後この研究が発展することにより、応用研究が進んでいるナノバブル表面の基礎科学解明が進むと期待される。この基礎過程解明は、半導体加工の洗浄過程やナノバブルの生態影響などの応用分野の発展にも寄与すると期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this project, a table-top quasi-elastic laser scattering apparatus was developed. The table-top apparatus had a sufficient ability to measure a gas-liquid interface, whose characteristics were comparable to that utilizing a lab-scale laser system. Furthermore, to analyze microscale bubble surface, a microdevice fabrication method for stable bubble formation was demonstrated. Next, an optical trapping method of the bubble was developed. Then, a quasi-elastic laser scattering measurement was demonstrated for the first time.

研究分野：分析化学

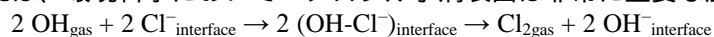
キーワード：レーザー分光 光散乱 光トラップ

1. 研究開始当初の背景

現代科学技術における気液界面の重要性

気液界面は界面活性(洗浄力)、乳化・分散、濡れ、浮選などさまざまな現象・応用の化学場として重要であることは論を待たない。基礎的にも応用的にもより深い理解が望まれる。

例えば、環境科学においてエアロゾル水滴表面は非常に重要な反応場である。



のような反応を考えたとき、水滴密度や水滴中の Cl^{-} 濃度だけでなく、 Cl^{-} の表面局在度合いが反応速度に直接影響する。ほかにも窒化物・硫化物の反応など多くの現象が水表面と関わっている。

また、水蒸気から雲粒ができる過程においても、塩や有機物が表面に存在するかどうかにより、Kelvin 効果(微小液滴で表面張力により飽和蒸気圧が変化する効果)の度合いが異なる。

以上のように、基礎化学や応用化学のみならず、気候予測や室内環境科学にも大きな影響を及ぼす現象に気液界面は深く関わっているが、単一層の化学に比べて解析法の欠如から進展が遅れている。

従来の気液界面解析法

気液界面における反応・吸着・分配などは、界面化学・物理化学として古くから研究されてきた現象である。表面過剰量(表面での濃度)とバルク液体の濃度の関係は、Langmuir 吸着等温式などの熱力学関係式として、長く議論されてきた。

ミクロスコピックな気液界面描像への挑戦と課題

近年、和周波発生(SFG)法のような非線形光学効果を利用する界面選択的レーザー分光法の発展、分子動力学(MD)法の発展などにより、分子レベルでの挙動解析が端緒についている。例えば2018年のDasらの報告では、MD法に基づき塩化物イオンの表面エントロピー変化・表面エンタルピー変化などの熱力学的解析とともに、表面変位現象なども議論が続いていることを論じている。SFG法とMD法の組合せにより、局在の程度や分子配向などの情報は解析可能になりつつあり、自然と発展していくと期待される。

しかし、エアロゾル水滴表面での反応のような、動的な気液界面化学現象の解析には、未だ飛躍的な発想に基づく転換が必要である。水滴表面を評価しつつ、溶質を超微視的に解析可能な手法の実現が望まれる。そこで

- 熱揺らぎ由来の界面運動や、表面張力(熱力学変数)の直接測定
- 数100 nm ~ 数10 μm 直径エアロゾル界面や内部の溶質の画像化(マッピング)
- 界面における水や溶質の電子状態解析

のうち複数の測定を実現する手法を実現し、気液界面化学を飛躍的に発展させることが必要不可欠である。

2. 研究の目的

本提案では、気液界面化学を大きく進展させるためのツールとして、液滴光トラップ・軟X線放射光顕微分光に適用可能なテーブルトップ型準弾性レーザー散乱(QELS)装置を開発することを目的とする。また、もう一つの興味深い気液界面系としてマイクロバブル・ナノバブルのレーザー計測法に向けた手法開発を目指す。

3. 研究の方法

テーブルトップ型装置の要件として、十分な検出能を確保した可搬装置を考えた。Thorlab社製の光ガイドや簡易顕微光学系を採用し、300 mm × 600 mm のボード上への集積を考えた。集積するのは、1) ダイオードレーザー光源、2) 落射型レーザー導入・透過後のレーザー検出をもつ顕微光学系、3) 電動ステージ、4) これらを繋ぐ光学部品群である。ダイオードレーザーの温度制御装置・光源制御装置は、安定した光学計測とは関係ないので、ボード外に設置することとした。ダイオードレーザーとしては長いコヒーレンス長をもつ分布帰還型ダイオードレーザー(LD785-SEV300-785 nm、波長785 nm、最大パワー300 mW)を、温度調整機構付きダイオードレーザーヘッドに装着して用いた。

マイクロバブル・ナノバブルのレーザー分光測定においては、ポリジメチルシロキサン(PDMS)製マイクロ流路デバイス内に気泡を発生させることを考えた。シリコンウェハー上に厚膜型ネガティブ光学レジストをスピコートし、流路パターン露光により硬化させた。この操作を2層にわたって繰り返すことにより、流路内にウェル構造をもつデバイスを作製した。流体の操作には、シリンジポンプあるいは、圧力コントローラを用いた送液を用いた。

準弾性レーザー散乱(QELS)測定では、界面を透過した光をアバランシェ型光ダイオード(APD)に導き、その出力を増幅した後、スペクトルアナライザー(Tektronix, RSA306B)にてパワースペクトルを取得した。

4. 研究成果

図1に構築したテーブルトップ型準弾性レーザー散乱 (QELS) 装置を示す。試料ステージの振動が計測上問題となる課題が発生したが、試料ステージの剛性向上により解決した。図2にこの装置により、1M NaCl 水溶液のセシル型液滴の QELS 測定結果を示す。これまでの研究により、空間制限されたマイクロ界面では自発的表面張力波共鳴が観測されることが分かっている。100 kHz 以下の周波数領域に現れている2つのピークは、この自発共鳴ピークと帰属され、その周波数と共鳴モード数から、表面張力値が得られる。この結果は、大型レーザーと顕微鏡を用いた従来装置と遜色のない測定結果であり、可搬型に組んだ光学系で、はじめて QELS 測定を実証した例である。

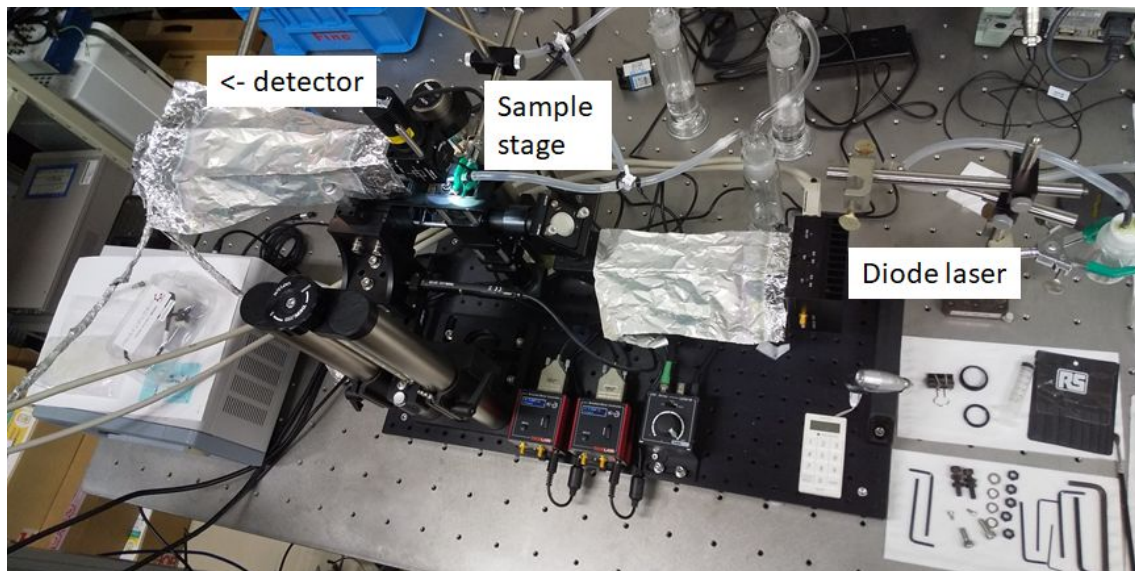


図1 テーブルトップ型準弾性レーザー散乱装置の概観。右から左へレーザーがすすみ、左端の光ダイオードで検出される。試料ステージ部では下から上へ進む倒立型配置とした。周辺に、湿度調整用の機器を配置している。

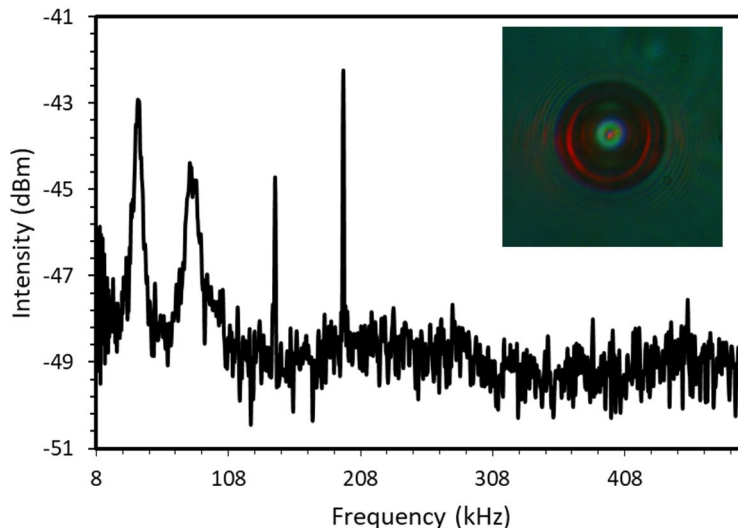


図2 テーブルトップ型 QELS 装置によるパワースペクトルの計測例。半径 13 μm の基板上セシル型液滴 (1M NaCl 水溶液) を試料とした。写真は下方から観測される液滴系である。100 kHz 以下の領域に明瞭な共鳴ピークが観測された。

マイクロ・ナノ気泡の表面張力計測では、まずマイクロ流体素子を用いた気泡生成とそのレーザー計測の実現を目指した。PDMS 製マイクロ流路を用いた。広い流路の天井にマイクロウェルをもつ構造に水を流した場合、ウェル内に気泡を孤立化させることができる (図3)。PDMS 表面は疎水的であり、そのままでは気泡は生成しなかった。そこで、流路・ウェル構造をもつ PDMS をガラスをプラズマ処理してガラスに貼り合わせた直後に、ポリビニルアルコール水溶液を導入して、PDMS 表面を親水化する方法を導入した。その結果、水導入後にマイクロウェルに孤立した気体が、数秒から数十秒後に気泡を形成することを見いだした (図4)。

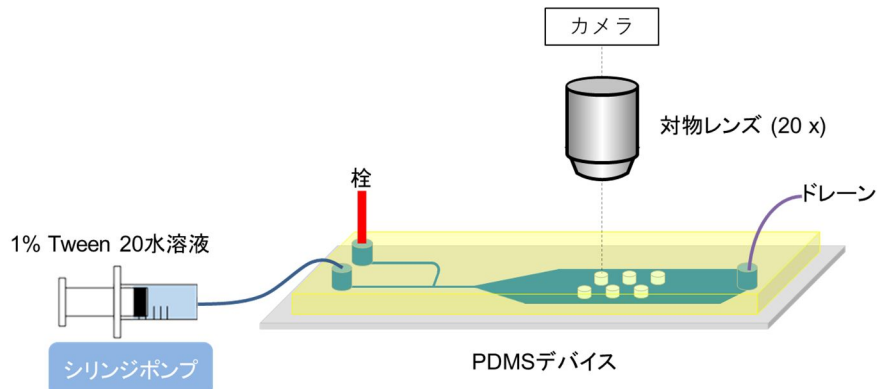


図3 マイクロウェルをもつマイクロ流路構造に水を導入する模式図

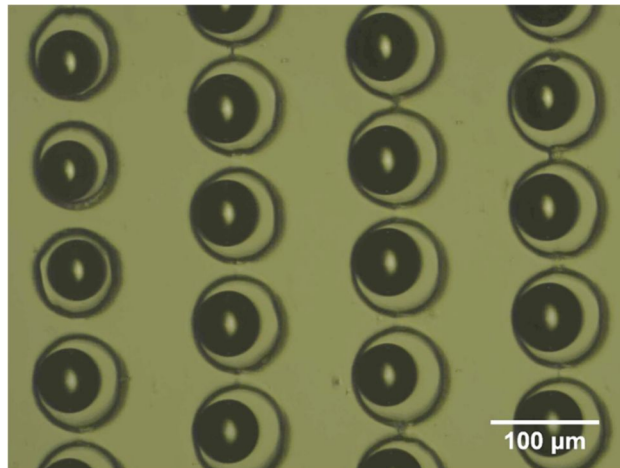


図4 生成したマイクロ気泡の例

次に、このように形成した気泡表面での表面張力波共鳴を計測することを目指した。これまでの研究でマイクロ水滴を光トラップできることを示してきた。マイクロ気泡の場合は、マイクロ水滴の場合と比べ球状構造内外の屈折率関係が逆転しており、単純な集光では光トラップはできない。そこで、図5のようにアキシコンレンズを用いて中空上に集光する光学系を用いて、斥力の壁でマイクロ気泡を集光した。

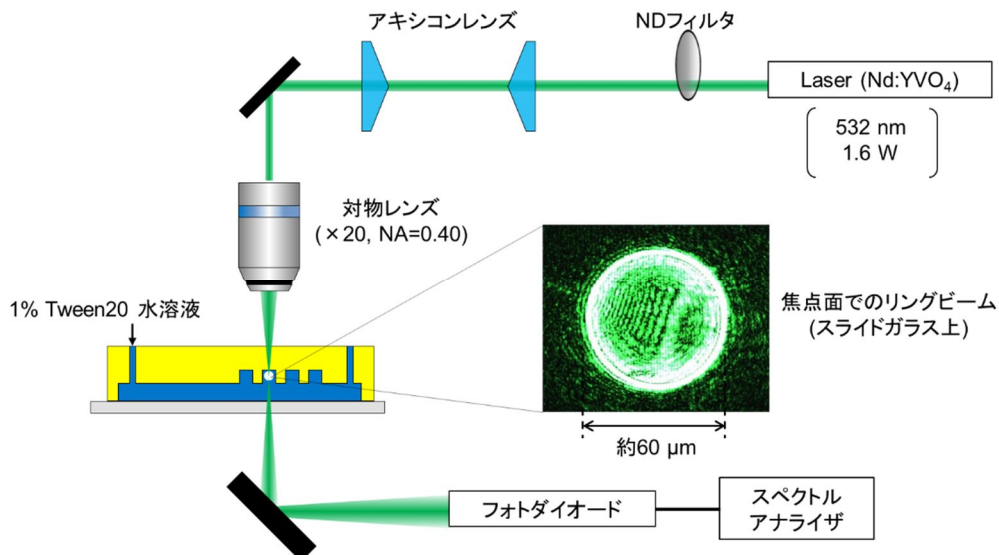


図5 アキシコンレンズを用いたマイクロ気泡トラップ光学系。そのまま QELS 測定装置となる。

図6に示すように、マイクロ気泡の気液界面での QELS 測定に初めて成功した。QELS スペクトル上には複数のピークが現れ、そのピーク周波数は気泡の大きさに依存してシフトしていることが観測された。このことはマイクロ気泡の気液界面においても表面張力波の自発共鳴現象が存在していることを強く示唆しており、QELS 法によるリモート表面張力測定が可能であることを示している。

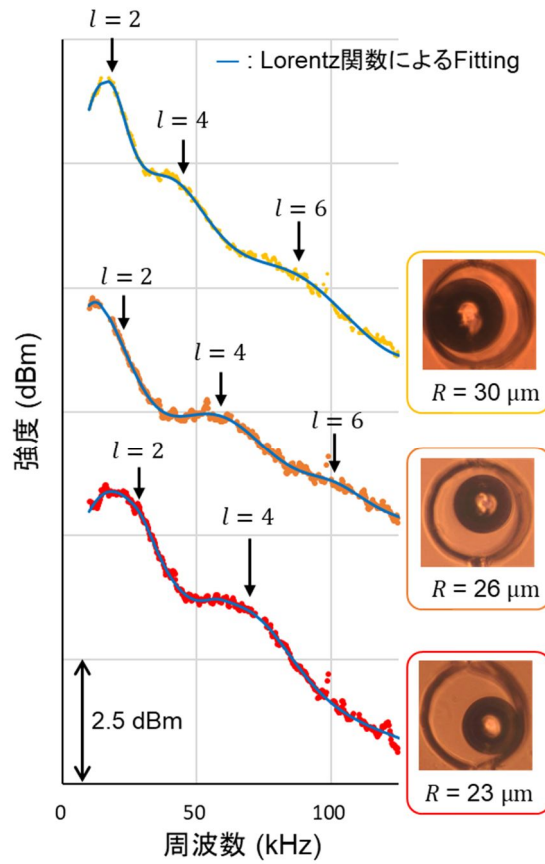


図6 マイクロ気泡を対象とした共鳴 QELS 測定の例

以上のように、本研究で目的としていたテーブルトップ型 QELS 装置開発、マイクロ気泡の QELS 測定に成功した。X 線による界面水の状態解析および画像化の計測準備も整っており、将来的に、レーザー分光との複合計測を行う基盤が整ったと言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 曾根ゆり、遠藤拓也、石原京平、福山真央、火原彰秀
2. 発表標題 マイクロ界面のミリ秒時間分解測定のためのスペクトル自動解析法
3. 学会等名 2019年度日本分析化学会東北支部若手交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桜庭 幹太, 曾根 ゆり, 福山, 真央, 火原 彰秀
2. 発表標題 マイクロバブル表面の光学的張力測定
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 火原 彰秀
2. 発表標題 エアロゾルや流路内気液・液液界面などの 微小界面を計測するレーザー分光法
3. 学会等名 日本分析化学会第68回年会（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	原田 慈久 (Harada Yoshihisa) (70333317)	東京大学・物性研究所・教授 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------