

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010 年度～2011 年度

課題番号：22655020

研究課題名（和文） 顕微鏡の非結像光を用いる液液界面単一会合体の回転拡散ダイナミクス計測法の開発

研究課題名（英文） Rotational diffusion dynamics measurements of single aggregates existing at liquid/liquid interfaces by using non-imaging light of optical microscope

研究代表者

塚原 聡 (TSUKAHARA SATOSHI)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50207338

研究成果の概要（和文）：大きさ 4–20 nm の金コロイドの、液液界面におけるブラウン運動の計測を検討した。我々が開発した薄層二相マイクロセル内に液液界面を作り、全内部反射レーザー散乱法により、金コロイドの液液界面への吸着を検討した。その結果、金コロイドが液液界面に吸着すること、またそこで会合することを見出した。さらに、複数の金コロイドが会合したものの回転ダイナミクスを追跡したところ、この会合体は、界面の面内方向だけでなく面外方向にも回転していることが見出された。

研究成果の概要（英文）：Gold colloids of 4–20 nm in size were used as samples in the present study. An organic solvent and the aqueous gold colloidal solution were put in a thin-layer two-phase microcell, and the adsorption and the Brownian motion of the gold nanoparticles were examined by the total-internal reflection laser scattering method. As the result, the gold nanoparticles were adsorbed to the interfaces and they were aggregated there. Furthermore, the rotational dynamics measurements of the single aggregates at the interfaces clarified that they were rotated in-plane and out-of-plane direction at the interfaces.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,100,000	0	2,100,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	300,000	3,400,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：液液界面、単一会合体、顕微鏡、回転拡散ダイナミクス、ブラウン運動、散乱スペクトル、金コロイド

1. 研究開始当初の背景

油水界面に代表される液液界面は、有機相と水相が接する境界であり、化学的に見ると、疎水性物質と親水性物質が互いに拡散して出合い、高い効率で反応するナノメートルの厚さを有する反応場である。計測という立場

から気固界面または固液界面と比較した場合、液液界面は次のような点で異なる。

- (1) 両相とも液体であるため、分子はその相内および界面内で拡散する
- (2) 界面の形態が自由に变化する

(3) 界面が有機相と水相で阻まれている

液液界面における分子や会合体は、固体表面と同様に配向性を示すことが予想される。また、液液界面では並進拡散と回転拡散があるが、だからこそ種々の特徴的な化学反応が起こると言える。以上のことから、液液界面に存在する物質は、配向性を有しながら、同時に並進拡散や回転拡散という運動も行っていると考えられる。したがって、拡散を無視した液液界面反応の計測や議論はナンセンスである。また、このような液液界面の特性を考えれば、*in situ* (その場) 測定を行わないと無意味である。

2. 研究の目的

本申請研究の研究機関は2年を予定している。この間に顕微鏡の非結像光の光学特性を計測することによって、液液界面に存在する単一会合体の方向、回転ダイナミクス、配向性とそのダイナミクスの情報を得ようとするものである。それによって、液液界面に存在する単一会合体について、次のような事項を明らかにする。

- (1) 単一会合体の構造や形状・大きさと回転拡散ダイナミクスの関係
- (2) 単一会合体の回転拡散ダイナミクスと液液界面の構造や粘性率の関係
- (3) 単一会合体の回転拡散ダイナミクスに及ぼす界面活性剤の添加効果、特に界面活性剤の化学構造や自己会合性との関連性

なお、本申請研究の単一会合体とは、数分子から数十分子が会合して、液液界面に存在しているもののことである。

世界的にみても、液液界面の研究は、多くの困難を伴うため他の界面に比べて極めて遅れている。その中で、日本国内の液液界面の研究は、国外より盛んで進んでいる。特に国内では、様々な分光法を用いた液液界面の分析法が開発されてきている。申請者らは、次の図1に示す薄層二相マイクロセルを作製し、世界に先駆けて液液界面の *in situ* 顕微計測を行ってきた。

顕微鏡は、本来結像させる光学機器であるが、液液界面という二次元的な面を測定し続けている間に、非結像光に重要な情報が含まれていることに気づいた。むしろ、結像させることでそれら有用な情報が失われており、非結像光を解析することで、新たな顕微法が確立できるのではないかと考えるに至っている。

3. 研究の方法

申請者らは、国内の液液界面研究の牽引車的役割を果たしてきた。例えば液液界面の蛍光性分子の時間分解蛍光異方性を検討し、2000年に報告している。また図1に示す薄層

二相マイクロセル内に調製した液液界面に、全内部反射条件でレーザー光を照射し、液液界面における単一の蛍光性界面活性分子の検出とその並進拡散について、2003年に世界で初めて報告した。これらの研究例は、本申請研究に密接に関係している。

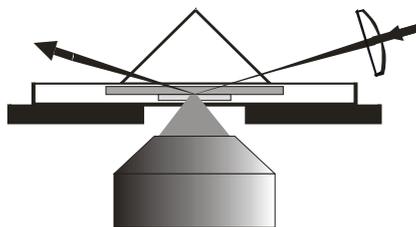


図1 薄層二相マイクロセルと全内部反射レーザー散乱法の模式図 下に水相、上に有機相が入る。

最近の顕微鏡の光学系を図2に示す。集光と結像の光学系が別々になっており、焦点位置から出た光は対物レンズによって集められた後に平行に進み、結像レンズによって像を結ぶ。図2の光路を見ると、平行光には様々な成分が含まれていることが判る。つまり、中心を通る光は、焦点位置からレンズに垂直に当たり、そのまま屈折することなく直進する。一方、中心から離れて対物レンズの端に入った光は、レンズ表面で屈折し、平行光となって進む。なお、対物レンズの性能の一つとして、開口数(NA)がある。これは、焦点位置から出た光をどれだけの角度で対物レンズに取り込むことができるかという指標であり、その集光角の最大値を θ とおくと $NA = n \sin \theta$ と表せる (n は物体と対物レンズの間の媒体の屈折率)。NAが大きいほど、焦点位置における情報をより多く含む。

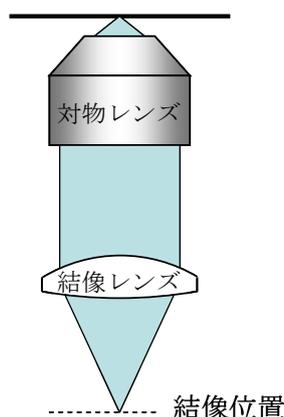


図2 顕微鏡の光学系の模式図

高速な時間分解能を得るために、図3(a)、(b)の非結像光の偏光特性に注目する。(a)、(b)の会合体の方向と非結像光の偏光方向も対応していることから、高い時間分解能で非結像光の偏光方向を測定する。それを実現するため、図4のような光学配置を採用する。図中の偏光ビームスプリッターとは、ある平行

光を互いに直交する直線偏光に分割するものであるが、それを非結像光（平行光）が通過する部分に配置し、得られる2つの直交する偏光を集光後、高感度かつ高時間分解能で、性能がほぼ同じである2台のアバランシェフォトダイオード検出器①②で同時に検出する。同時刻の①と②の光強度の比から、元の非結像光の偏光方向を知ることができる。これによって、高い時間分解能（最高 50 ns）で、液液界面における単一会合体の面内回転拡散ダイナミクスを測定することが可能になる。

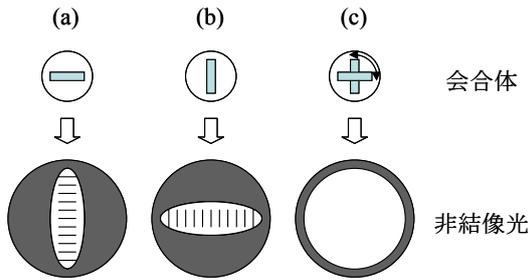


図3 焦点における会合体の方向（液液界面を上から見たもの）と非結像光の関係。非結像光中の線は偏光方向。

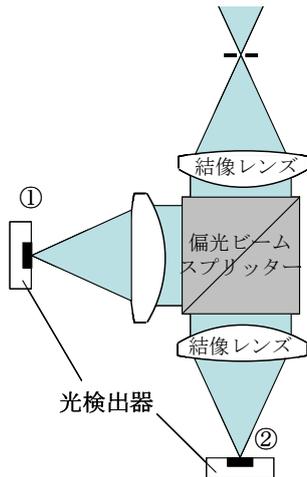


図4 高い時間分解能で非結像光の偏光方向を測定する装置の概略。

4. 研究成果

まず、本実験系に適した試料の探索を行った。金属金の表面は選択的に-SH基と化学結合することが知られ、ホルモンや抗原等の簡易検出に用いられている。また金の薄膜や金ナノ粒子（コロイド）は、界面において特殊な光学特性を示すため、それらが様々な分光法に応用されている。

そこで、まず大きさが4–20 nmである市販の金コロイドについて液液界面への吸着を検討した。このような極微な金コロイドのそれぞれ一つずつのダイナミクスを測定するため、前に示した薄層二相マイクロセルと全内部反射レーザー散乱顕微法を採用し、高

感度 CCD カメラで検出した。その結果、焦点位置から上下にずれることなく、金コロイドが継続して観察された。このことは、本来、界面活性を示さない金コロイドであっても液液界面に吸着することを意味している。また、その並進拡散の解析から、界面における金コロイドの拡散係数 D を求めたところ、界面において徐々に小さくなることが確認された。図5に一例を示す。この関係とアインシュタイン-ストークスの式から、このような金コロイドは界面において相互に会合することが判った

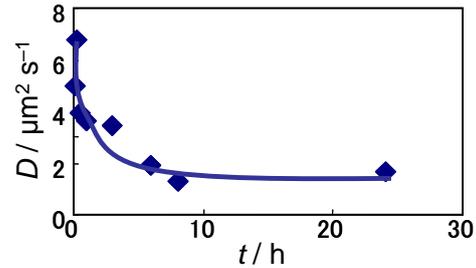


図5 液液界面に存在する単一金コロイドの拡散係数(D)の時間(t)変化。

このように、本来、界面活性を示さない金コロイドが、液液界面に吸着するのは、この吸着によって、熱力学的に不安定な液液界面の面積が減少するためであると考えられる。また、金コロイドが吸着することによって、界面の形状が若干ひずむが、そのひずみを減少させるために、会合するものと予想している。

数多くの金コロイドを測定したが、その中で図6のように、二つの金コロイドが会合した垂鈴形のものが確認された。そこで、その回転ダイナミクスを CCD カメラでさらに詳細に追跡した。その結果、この会合体は、界面の面内方向だけでなく面外方向にも回転していることが見出された。

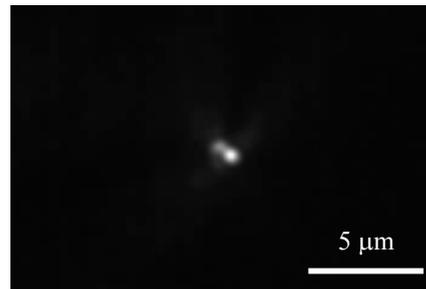


図6 液液界面で観測された単一金コロイド会合体の顕微画像。

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5件）

1. Satoshi Tsukahara, Yuji Matsumoto, Singo

- Urasaki, Masanori Muramatsu, Terufumi Fujiwara, "Charge Simulation Method Calculation of the Inhomogeneous Electric Field near the Dodecane/Water Interface Generated by Two Needle Electrodes," *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, **19**, 29-39, (2012), 査読有, <http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/index.html>.
2. Satoshi Tsukahara, Yuichi Shishino, and Terufumi Fujiwara, "Microscopic Measurements for Transient Formation of W/O Emulsions of Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate in Dodecane/Water Interfacial Region," *Langmuir*, **27**, 7392-7399 (2011), 査読有, DOI: 10.1021/la1045173.
 3. Tamer H. A. Hasanin, Yusuke Tsunemine, Satoshi Tsukahara, Yasuaki Okamoto, Terufumi Fujiwara, "Chemiluminescence from an Oxidation Reaction of Rhodamine B with Cerium(IV) in a Reversed Micellar Medium of Cetyltrimethylammonium Chloride in 1-Hexanol-Cyclohexane/Water," *Anal. Sci.*, **27**, 297-304 (2011), 査読有, DOI: 10.2116/analsci.27.297.
 4. Satoshi Tsukahara, Kazuaki Mukai, Shota Watanabe, Terufumi Fujiwara, "In Situ Fluorescence Microscopic Measurements of Phase Transition Behavior of Dipalmitoyl Phosphatidylcholine Monolayers Prepared at Hydrocarbon/Water Interfaces," *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, **18**, 149-158 (2011), 査読有, <http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/index.html>.
 5. Tamer H. A. Hasanin, Satoshi Tsukahara, Terufumi Fujiwara, "Acid-Base Behavior of Rhodamine B in a Reversed Micellar Medium of Cetyltrimethylammonium Chloride in 1-Hexanol-Cyclohexane/Water," *Anal. Sci.*, **26**, 1247-1254 (2010), 査読有, DOI: 10.2116/analsci.26.1247.

[学会発表] (計 8 件)

1. 塚原 聡, "液液界面現象の in situ 顕微分光計測," 分析技術研究会 2011 年度研究発表会, 2012 年 3 月 8 日, パナソニックリゾート大阪.
2. 塚原 聡, "In Situ Microscope Measurements of Dynamic Behaviors of Substances Existing at and near Liquid/Liquid Interfaces," 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2011 年 12 月 19-21 日, 波止場会館.
3. 塚原 聡, "液液界面における特異反応のリアルタイム顕微計測," 日本分析化学会近畿支部第二回講演会, 2011 年 12 月 9 日, 大阪科学技術センター.
4. 塚原 聡, "液液界面現象の in situ 顕微分光計測の現状と夢," 第 30 回溶媒抽出討論会,

2011 年 11 月 25-26 日, フェニックスシーガイアリゾート.

5. 橋本佑介・塚原 聡・岡本泰明・藤原照文, "液液界面での還元反応による金コロイドの生成挙動の in situ 顕微測定," 日本分析化学会第 60 年会, 2011 年 9 月 14-16 日, 名古屋大学.
6. 塚原 聡, "液液界面における特異反応の in situ 高時空間分解計測への挑戦," 日本分析化学会中国四国支部周南地区講演会, 2010 年 12 月 3 日, 徳曹会館.
7. 川原 那津子・塚原 聡・岡本 泰明・藤原 照文, "液液界面における金コロイドの動的挙動の in situ 顕微測定," 第 29 回溶媒抽出討論会, 2010 年 11 月 26-27 日, 広島大学東広島キャンパス.
8. 川原 那津子・塚原 聡・岡本 泰明・藤原 照文, "液液界面における金ナノロッドの動的挙動の in situ 顕微測定," 日本分析化学会第 59 年会, 2010 年 9 月 15-17 日, 東北大学川内北キャンパス.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/tsukahara/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚原 聡 (TSUKAHARA SATOSHI)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：50207338