

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23760154

研究課題名（和文）

2光子励起りん光の寿命法によるマイクロ流れの多変量同時計測法の開発

研究課題名（英文）

Development of multi-valuable measurement method based on lifetime method of two-photon induced luminescence

研究代表者

松田 佑 (MATSUDA YU)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：20402513

研究成果の概要（和文）：

マイクロ熱流体デバイス内部での流体现象を把握するため、2光子励起過程による機能性分子の発光寿命の変化を捉えることで温度等の物理量を取得する計測法の開発を行った。その結果、パルス幅がピコ秒程度のパルスレーザーを用いることにより、感温性の色素分子の2光子励起発光を確認し、その発光寿命の温度依存性を確認した。また計測の高精度化のために、新規のプロブ分子、粒子の探索を行った。特に近年注目されている量子ドットなどに代表されるナノ粒子の温度センサーとしての可能性を調査した。

研究成果の概要（英文）：

A measurement technique based on the lifetime method of two-photon induced luminescence was studied. Two-photon induced luminescence of temperature-sensitive dye was successfully observed by using pulse laser whose pulse duration was of the order of pico seconds. Moreover, it was revealed that the lifetime of the luminescence was a function of temperature. Some dyes, such as quantum dots, were investigated as a novel temperature-sensitive dye to improve measurement accuracy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：流体工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：2光子励起，熱流体計測，温度計測，ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

近年、ノート型PCあるいは携帯電話の電源としてPowerMEMSのもつ高いエネルギー密度の優位性が注目され、また医療および環境測定の分野から分析の簡素化・高速化の可能なMicro-TAS, Lab-on-a-chipの実用化が切望されるなど、マイクロ熱流体デバイスの研究開発が盛んに行われている。これまではデバイスの作製法や利用法に重点を置いた研究が盛んに行われてきたが、今後の実用化に当たってはデバイスの高効率化や高信頼性

化が必要不可欠である。マイクロ熱流体デバイスでは流体が重要な役割を果たし、流体をデバイス内でいかにハンドリングするかによって、その性能が大きく左右される。このため、高性能かつ高信頼性のデバイスを開発するには、デバイス内での流体挙動を正確に理解し予測することが必要不可欠である。熱流体解析においては汎用数値計算ソフトウェアが充実しており、数値解析が盛んに行われるようになってきたが、マイクロスケールでの解析においては、計算に使用する物理モ

デルの妥当性 (マクロな系と同じモデルが使用できるのか等), 計算結果の妥当性を評価する精緻な実験データの不足が大きな問題である。そこでマイクロデバイス内での熱流体挙動を理解するためには実験的解析が極めて重要となる。マイクロデバイスの場合は、デバイスひとつ当たりのエネルギー消費は小さく、その高効率化の恩恵は小さいように見えるが、携帯端末等の普及率を考えると将来的には大量のマイクロ熱流体デバイスが使用されるようになると考えられ、社会全体としては非常に大きな消費エネルギー低減につながるものと考えられる。

マイクロ流れの計測では、micro-PIV (Particle Image Velocimetry)による速度場計測が主であり、近年では多断面計測などにより3次元速度場計測も行われている。しかし、マイクロ熱流体デバイス内部における化学反応を伴う複雑な流れを詳細に知るためには、速度場だけでなく、反応物の濃度、温度、pHなどの挙動について高精度で高分解能に調査する必要がある。マイクロスケールでの速度場以外の計測法としては顕微鏡下でのLIF (Laser Induced Fluorescent)が知られており、LIFを用いた温度計測、pH測定などが行われている。LIFによる計測は流体中に溶解させた蛍光色素をレーザー光によって励起・発光させ、その発光強度がクエンチャーの濃度や温度あるいは電離状態に応じて変化することを用いて、濃度や温度あるいはpHを計測する手法である。LIFは分子をプローブとして用いるため、今後さらに小型化が進むと考えられるマイクロ熱デバイスの計測法として大変有力である。しかしLIFによる計測では、励起光であるレーザーの光路全体において色素が励起され発光するため、焦点面外での蛍光が光検出器に入射することにより励起光光路方向への空間分解能が悪化する。このような計測画像の悪化を防ぐために共焦点顕微鏡を用いた計測例もあり、これによりかなりの改善がなされているが、計測システムが複雑で高価になる。また励起光光路全体で色素が励起されるという問題を解決するわけではないため、壁面近傍では励起光の反射や散乱によって計測が困難になる、色素による励起光の吸収により励起光光路方向に励起光強度が減少し、励起光入射部から深部となる箇所での計測に際してはSN比の悪化が避けられない。さらにLIFによる計測は、強度法によるものが主であり、これは基準状態と計測対象となる状態での2つの発光強度が必要であるため、計測に時間がかかり、位置ずれ、励起光強度の時間変動及び迷光による計測誤差を招き高精度な計測には不向きである。

2. 研究の目的

著者らはこれまでPSP・TSP (Pressure-Sensitive Paint, Temperature-Sensitive Paint)に関する研究において、世界に先駆けて壁面上でのマイクロスケール流れでの圧力分布計測及び非定常溶存酸素濃度計測を行ってきた。

そこで本研究では、PSP・TSPでの研究で得られた知見を活かしLIFにおける上記の問題点を解決する新しい計測法の開発を行う。具体的には、プローブとなる色素分子にPSPで主に使用されるりん光分子を用い、励起光にピコ秒パルスレーザーを用い色素を2光子過程によって励起し、色素から発せられるりん光の寿命法による計測により、新しい熱流動場の計測法の開発を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 2光子励起過程による発光寿命計測

プローブとしてPSPで主に使用されるりん光分子を用い、励起光にピコ秒パルスレーザーを用い色素を2光子過程によって励起し、色素から発せられるりん光の寿命法による計測手法の開発を試みた。通常、LIFやPSPでは色素の励起は1光子励起過程による。すなわち、機能性分子は1つの光子を吸収して励起状態に遷移し発光する。しかし、2光子励起過程では、2つの光子が同時に1つの分子に吸収され、分子は励起状態へ遷移する。2つの光子が同時に作用しなければならないため、励起には非常に高い光子密度が必要であり、そのため焦点面極近傍のみでの励起・発光が可能となる。その代わりピコ秒やフェムト秒の短パルスレーザーを光源とすることで、高ピークパワーを得て励起効率を高めることができる。また1つ当たりの光子のエネルギーは1光子励起過程に比べ半程度でよいことになり、波長で考えると約2倍の波長の光を用いることになる。以上から、2光子励起過程を用いることにより、励起・発光が焦点位置極近傍に限定され、焦点面以外の発光などの間接光の影響を除いた高SN比計測が可能になると期待される。本研究では、りん光色素をピコ秒レーザーにより励起し、2光子励起発光の確認、発光寿命の温度依存性を確認した。

(2) 新規感温ナノ粒子の探索

一般に、感温性の機能性分子には有機化合物が用いられる。しかし、これらの分子は励起光の照射によって酸化、分解される等、計測の間に著しい特性の劣化を示すものも多く、これらは計測誤差につながる。

高精度な計測のためには温度感度が高く、また発光の量子収率が高いものが望ましい。そこで本研究では、ナノ粒子に着目し、その

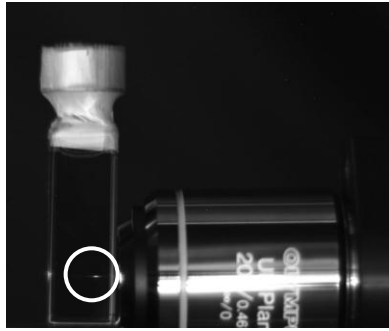


図1 2光子励起発光.

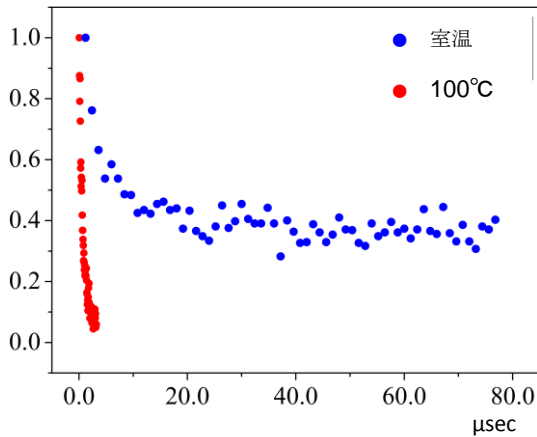


図2 発光寿命の変化.

温度感度を調査することにより、温度センサーとしての適用可能性を評価した。

4. 研究成果

(1) 2光子励起過程による発光寿命計測

本研究では、PtTFPPを色素分子とし、これを有機溶媒中に微量混合した溶液を準備し、発振波長1064 nmのピコ秒レーザーで2光子励起発光させた。なお、PtTFPPは400 nm, 530 nm付近の2つの波長に強い吸収帯を有しており、本研究では530 nm付近の吸収帯を励起している。図1に発光の様子を示す。図中、白丸内で示した輝点のように、対物レンズの焦点面近傍のみでの発光が確認できた。これは2光子励起発光に特有の現象であり、通常の1光子励起発光の場合は、光路全体で発光が見られることから、本研究で構築した光学系により確かに2光子励起発光が生じていることが確認できた。また室温下での発光寿命を計測した結果、PtTFPPの溶液において、1光子励起発光の際の文献値である10 µsec程度の発光寿命であることを確認した。一方、溶液を100°C程度に加熱した際、発光寿命が1 µsec程度まで大きく変化することを確認し、本計測法による温度計測の可能性を示すことができた(図2参照)。

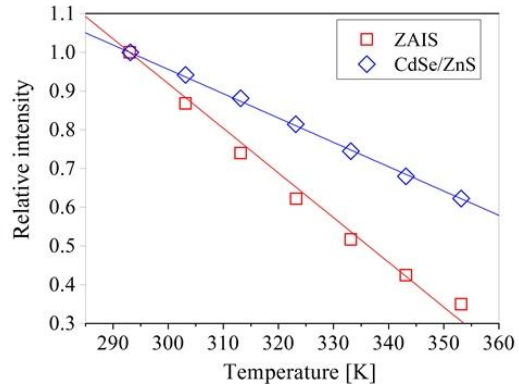


図3 発光強度の温度依存性の比較.

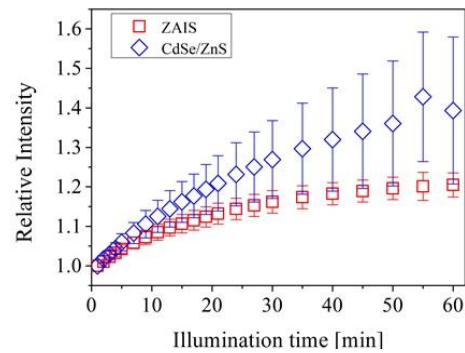


図4 発光強度の時間変化の比較.

(2) 新規感温ナノ粒子の探索

本研究では、Torimoto et al. 2007の開発したZnS-AgInS₂ (ZAIS)ナノ粒子の温度特性を調査した。本研究では、中心波長395nmの光を励起光としてZAISサンプルに照射し、ZAISサンプルからの発光をCCDカメラで撮影した。またZAISサンプルは、ペルチェ素子の上に設置し、熱電対でサンプル温度をモニターしながらペルチェ素子によって温度制御を行った。また比較のために従来良く用いられている量子ドットであるCdSe/ZnSと温度感度の比較を行った。結果を図3に示す。図は293Kでの発光強度で各温度の発光強度を規格化している。温度変化に応じて発光強度が大きく変わるほど温度感度が高いと言え、図のようにZAISナノ粒子がCdSe/ZnSに比べ明らかに温度感度が高いことを確認した。

また、図4に励起光を連続照射した際の発光強度の時間変化を計測した結果を示す。実験はサンプルを作り直し計6回繰り返した。図中のエラーバーは実験結果の標準偏差を表している。図4から、ZAISはCdSe/ZnSに比べ発光強度の変化量が少なく、またサンプル間のばらつきも少ないことが明らかとなった。これはZAISによる計測では、予め劣化の様子を調べておくことにより計測結果を補正し得ることを示している。

[参考文献]

T. Torimoto, et al., Journal of the American Chemical society 37 (2007) 12388.

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 Y. Matsuda, T. Torimoto, T. Kameya, T. Kameyama, S. Kuwabata, H. Yamaguchi, T. Niimi, ZnS-AgInS₂ Nanoparticles as a Temperature Sensor, Sensors and Actuators B: Chemical, 査読有, Vol. 176, 2013, pp. 505-508.
- ② Y. Matsuda, K. Ueno, H. Yamaguchi, Y. Egami, T. Niimi, Organic Electroluminescent Sensor for Pressure Measurement, Sensors, 査読有, Vol. 12, No. 10, 2012, pp. 13899-13906.
- ③ Y. Matsuda, F. Nagashima, H. Yamaguchi, Y. Egami, T. Niimi, Unsteady 2D Measurement of Dissolved Oxygen Distribution using Luminescent Sensor Film, Sensors and Actuators B: Chemical, 査読有, Vol. 160, No. 1, 2011, pp.1464-1467.
- ④ Y. Matsuda, R. Misaki, H. Yamaguchi, T. Niimi, Pressure-Sensitive Channel Chip for Visualization Measurement of Micro Gas Flows, Microfluidics and Nanofluidics, 査読有, Vol. 11, No. 4, 2011, pp. 507-510.
- ⑤ 松田佑, 山口浩樹, 江上泰広, 新美智秀, 感圧塗料計測における誤差評価, 日本機械学会論文集 B 編, 査読有, Vol. 77, No. 777, 2011, pp. 1189-1200.

[学会発表] (計 7 件)

- ① H. Maruyama, Y. Matsuda, T. Niimi, N. Uozumi, K. Nanatani, F. Arai, Measurement of Photosynthesis Activity Using Single Synecocystis SP. PCC 6803 on Micro-chambers Having Gas Barrier Wall and Fluorescence Oxygen Sensor, 2012 International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science, Nagoya, Japan, in CD-ROM (Nov. 2012).
- ② T. Kameya, Y. Matsuda, Y. Egami, H. Yamaguchi, T. Niimi, Combined Pressure and Temperature Sensor using Pressure- and Temperature-Sensitive Paints, 2012 International Symposium on Micro-Nano Mechatronics and Human Science, Nagoya, Japan, in CD-ROM (Nov. 2012).
- ③ H. Maruyama, S. Nakamura, R. Kariya, T. Masuda, Y. Matsuda, A. Honda, F. Arai, Ultra Long-Lifetime and High-Sensitive Fluorescent Measurement Using Difference

Compensation Method for Single Cell, 2012 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, Vilamoura, Algarve, Portugal, (Oct. 2012)

- ④ H. Maruyama, Y. Matsuda, N. Uozumi, K. Nanatani, F. Arai, Measurement of Photosynthesis using Single Synecocystis SP. 6803 on a Micro Chamber with Gas Barrier Wall, The 16th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, Okinawa, Japan, in CD-ROM W. 2. 46(1732) (Oct. 2012).
- ⑤ 松田佑, 丸山央峰, 長島史裕, 江上泰弘, 山口浩樹, 新井史人, 新美智秀, 酸素観応色素分子を用いた溶存酸素濃度計測, 可視化情報学会全国講演会, 姫路商工会議所 (Sep. 2012)
- ⑥ Y. Matsuda, H. Yamaguchi, T. Niimi, Development of Pressure Sensitive Channel Chip for Micro Gas Flows, 1st European Conference on Gas Micro Flows, Skiathos Island, Greece, (Jun. 2012).
- ⑦ Y. Matsuda, H. Yamaguchi, Y. Egami, T. Niimi, Pressure-Sensitive Molecular Film for Experimental Analyses of Micro Gas-Flows, ASME 2011 9th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels, Edmonton, Canada, in CD-ROM (Jun. 2011).

[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]

ホームページ等

<http://www.mech.nagoya-u.ac.jp/mtfe/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 佑 (MATSUDA YU)

名古屋大学・大学院工学研究科 助教

研究者番号: 20402513

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし