

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 11 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686024

研究課題名(和文) ナノチャネル異方性電気二重層空間における超解像流動計測

研究課題名(英文) Super-resolution flow measurements for nanochannels with electric double layer and anisotropic properties

研究代表者

嘉副 裕 (KAZOE, Yutaka)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20600919

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,900,000円

研究成果の概要(和文)：近年、光の波長よりも小さい10-100 nmの空間を利用したナノ流体工学が進展しつつあり、表面効果が顕在化する極微小空間の流動を理解するための時空間流動計測法が課題となっている。本研究では、ナノ空間で支配的な表面の効果を踏まえて、ナノ粒子と壁面近傍100 nmのエバネッセント光を用いたナノ流路の流速分布計測法を確立することを目的とした。ナノ流路を流れるナノ粒子を高精度で検出するための計測システムを開発した。これにより、ナノ粒子の非一様な濃度分布および拡散係数低下と拡散異方性など、ナノ空間ならではの粒子挙動を明らかにし、計測法確立に極めて重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Recently, a new fluid engineering field exploiting 10-100 nm space smaller than the light wavelength is in the initial stage. A spatially- and temporally resolved measurement method for this ultra small space is required to understand fluid flows where surface effects appear. The objective of this research project is to establish a measurement method for flow velocity distribution in nanochannels utilizing nanoparticles and evanescent wave light near the wall within 100 nm, considering dominant surface effect in nanospaces. A measurement system to accurately detect flowing nanoparticles was developed. By using this system, we could reveal unique behavior of nanoparticles in nanospaces such as nonuniform distribution of nanoparticles and anisotropically hindered nanoparticle diffusion. The knowledge obtained from this project is important for establishment of the measurement method.

研究分野：マイクロ・ナノ流体工学

キーワード：マイクロ・ナノデバイス 流体 流体工学

1. 研究開始当初の背景

マイクロ空間で様々な機能を実現するマイクロ流体工学が急速に発展しており、さらに近年では2-3桁小さい10-100 nmのナノ空間へと進展している。ナノ空間は表面の効果が空間全体を支配するため、流れの特性がmスケールとは全く異なる。このようなナノ空間ならではの特徴を活かした流体デバイス工学の創成が期待される。しかし、その基礎として重要なナノ流路での流動と物質輸送については、有効な時空間流動計測法がないため現象解明に至っていない。

微小空間の流速分布計測法としては、サブミクロン粒子をトレーサとして用いて、流れるトレーサ粒子の画像から得られた粒子の速度から流速分布を計測するマイクロ粒子画像流速計(マイクロPIV)が一般的である。しかし、ナノ空間は光の波長より小さいため、通常の光学系では計測が困難である。

一方、研究代表者は、光の全反射により壁面から数100 nmのみに発生するエバネッセント波を励起光として利用したナノPIVをはじめ、近接場光学にもとづく壁面近傍の流動計測法を開発してきた(Kazoe & Sato, Anal. Chem., 2007; Kazoe & Yoda, Langmuir, 2011など)。しかし、ナノ流路での流速分布計測には空間分解能をこれまでの数100 nmから1桁以上向上させる必要がある。さらに、壁面近傍にイオンが引き付けられて形成される電気二重層や、壁面と溶媒との相互作用による物性変化など、ナノ空間で支配的な表面効果がトレーサ粒子の挙動にも影響するため、トレーサ粒子が流れに追従するとは限らない。したがって、ナノ空間におけるトレーサ粒子の挙動を明らかにする必要がある。

そこで、図1のように、研究代表者独自のエバネッセント波を利用した方法にもとづき、10 nmオーダのナノ粒子をトレーサとして用いる。これにより、エバネッセント波の指数関数的に減衰する光強度を利用してナノ粒子1つ1つの位置を超高空間分解能で検出する。さらに、ナノ空間で支配的な表面の効果を踏まえて計測原理を確立する。これらにより、ナノ流路の時空間流動計測を実現できると着想した。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者が培ってきた壁面近傍数100 nmの流動計測法を基盤として、表面の化学的な効果を踏まえてナノ流路の時空間流動計測法を確立することを目的とする。具体的には以下の通りである。

- (1) ナノ粒子を用いたナノ空間PIVの開発
- (2) トレーサ粒子の最適化と電場の制御
- (3) ナノ流路の流速分布計測

3. 研究の方法

上述の研究項目にもとづき、以下の方法で研究を推進した。

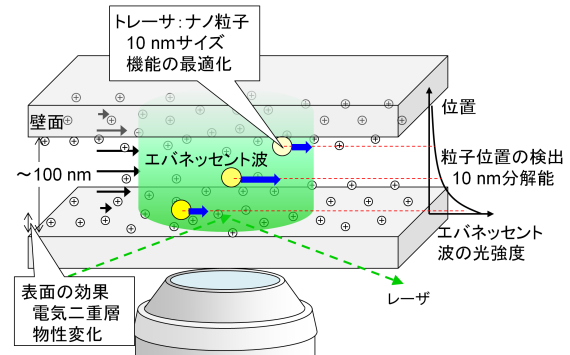


図1 ナノ流路の時空間流動計測法の概要

(1) 10 nm オーダのナノ粒子をトレーサとするナノ空間のPIVを開発する。光の波長よりも小さい10 nm オーダの空間分解能を達成するための装置と画像処理法からなる計測システムを構築する。

(2) ナノ空間におけるナノ粒子の挙動を測定する。また、流路内のイオン流に伴う電場の影響を評価する。得られた知見にもとづき、ナノ空間流動計測法を確立するための指針を得る。

(3) 開発した方法を用いて、ナノ流路での圧力駆動流の流速分布を計測する。

4. 研究成果

ナノ流路を流れるナノ粒子を高精度で検出する計測システムを開発することで、数100 nmの空間ならではのナノ粒子の挙動を明らかにして、ナノ空間の流速分布計測法の確立に極めて重要な知見を得ることができた。これは、計測法の確立だけでなく、ナノ空間の物質輸送を理解する上でも重要な知見である。本研究により得られた成果は、Analytical Chemistry (IF = 5.8)をはじめとする学術誌に掲載され、研究代表者が日本機械学会奨励賞を受賞するなど、高く評価された。以下、詳細を述べる。

(1) ナノ粒子を用いたナノ空間PIVの開発

ナノ流路の流速分布計測法を確立するために、流れるナノ粒子を高い精度で検出する高感度・高時空間分解能の計測装置と画像処理法からなる計測システムを開発した。

トレーサにナノ粒子を用いる場合、粒子からの蛍光や散乱光が極めて微弱であるため、高感度検出が必要となる。さらに、粒子サイズが10 nmオーダの場合、通常の撮像デバイスの時間分解能10 msではブラウン運動による粒子の拡散距離がナノ流路と同程度になるため、粒子の速度からナノ流路内の流速分布を得ることが困難になる。例えば、20 nmの蛍光ナノ粒子を用いる場合、拡散距離($(2D\Delta t)^{1/2}$)は700 nmであり、画像に撮像されるトレーサ粒子の挙動が流路全体の流速の平均値を反映したものになってしまう。

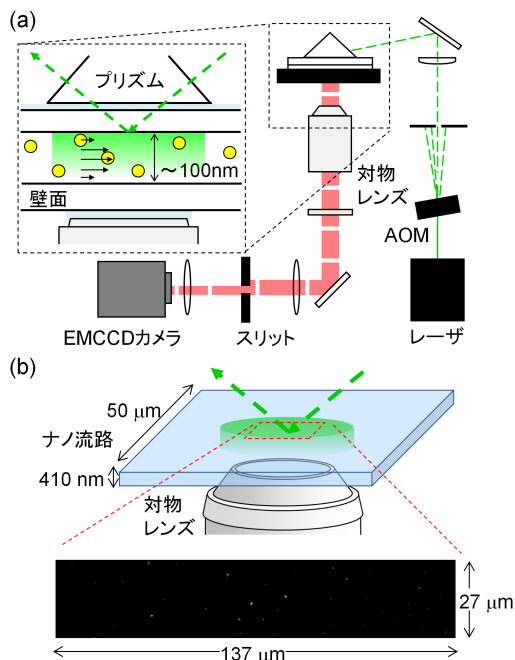


図 2 (a) 本研究で開発した計測システム、(b) 撮像された 64 nm 蛍光ナノ粒子の画像

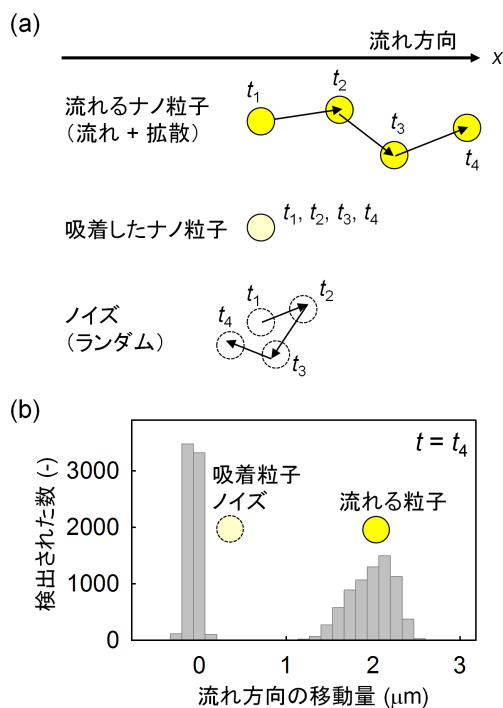


図 3 (a) 4 時刻間追跡による流れるトレーサ粒子の識別法の概要、(b) 4 時刻後の流れる粒子、吸着粒子およびノイズの移動量

従って、空間分布計測を実現するためには、拡散距離を 10 nm オーダに抑制するため 100 μs 程度の時間分解能が必要となる。以上にもとづき、図 2(a) に示すような計測システムを構築した。レーザをプリズムを介して入射させて、流路壁面と溶液の界面でのレーザの全反射によりエバネッセント波を発生させる。スリットにより高感度 EMCCD カメラの撮像領域を限定することで信号転送速度を向上させて、時間分解能 100 μs の高感度画像

計測を実現した。トレーサに 64 nm の蛍光ナノ粒子を用いた場合、時間分解能 260 μs で PIV に十分な高 S/N の画像を得ることができた (図 2(b))

得られた画像を用いて、トレーサ粒子の位置を 10 nm オーダの空間分解能で解析するための画像処理法を開発した。画像内のトレーサ粒子の識別には、通常ノイズ除去や 2 次元ガウシアン近似などの方法が用いられる。しかし、これだけでは粒子画像に酷似したノイズや壁面に吸着したナノ粒子などもトレーサ粒子として識別してしまい、計測誤差の要因となる。そこで、トレーサ粒子であると誤認識したノイズや吸着粒子などを除去するために、4 時刻画像間での粒子追跡によるトレーサ粒子識別法を構築した (図 3(a))。流れるトレーサ粒子は 4 時刻間でブラウン運動しながら流れ方向に進むが、壁面に吸着された粒子とランダムノイズの移動量はほぼゼロとなる。これにもとづき、画像から流れるトレーサ粒子のみを識別することに成功した (図 3(b))。識別したトレーサ粒子の光強度を用いて、エバネッセント波の指数関数的減衰と対応させることで、64 nm の蛍光粒子を用いた場合、ナノ流路を流れるトレーサ粒子 1 つ 1 つの位置を光の波長よりも 1 桁小さい 30 nm の空間分解能で測定することができた。また、蛍光ポリスチレン粒子では最小の 20 nm 粒子でも、空間分解能は低下するものの、測定が可能であることも確かめた。一方、蛍光を用いない金ナノ粒子をトレーサとする測定も試みたが、40 nm より小さい粒径ではレイリー散乱の効果で S/N が極めて低くなるため、現状のシステムではナノ空間 PIV への適用は困難であった。

以上、ナノ空間 PIV のための装置と画像処理法を開発し、計測システムを構築した。

(2) トレーサ粒子の最適化と電場の制御

開発した計測システムを用いて、表面の効果が空間全体を支配するナノ空間ならではのナノ粒子の挙動を明らかにした。

粒径が 20-60 nm の蛍光ナノ粒子を用いて、ナノ流路におけるトレーサ粒子の挙動を測定した。計測により得られたナノ流路内のナノ粒子の非一様な濃度分布 (図 4) から、壁面と粒子との相互作用により 0.1 pN 程度の静電反発力が働くことを明らかにした。これは、表面近傍数 10 nm に形成される電気二重層によるものである。この壁面 - 粒子間の静電反発力が 1 つの支配的要因となり、圧力駆動流によるナノ流路へのナノ粒子の導入率が 10-40% にまで低下することが判った。

さらに、ナノ流路内で蛍光ナノ粒子の拡散係数がバルクよりも低下しており、壁面に平行・垂直な方向で拡散異方向性が発現していることを見出した。特に、流路壁面と垂直方向の拡散係数は、古くから知られている粘性力による壁面の効果から予測された値の 1/2 程度であった。これは、従来の μm より大きい

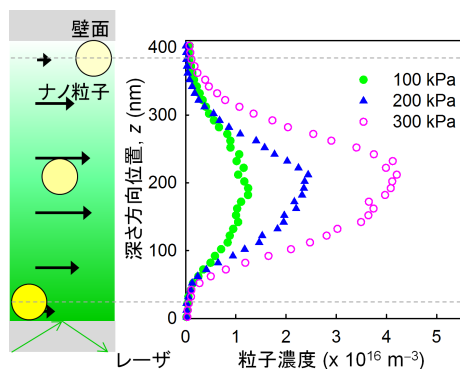


図4 410 nm の石英製ナノ流路の圧力駆動流における、蛍光ナノ粒子の深さ方向濃度分布

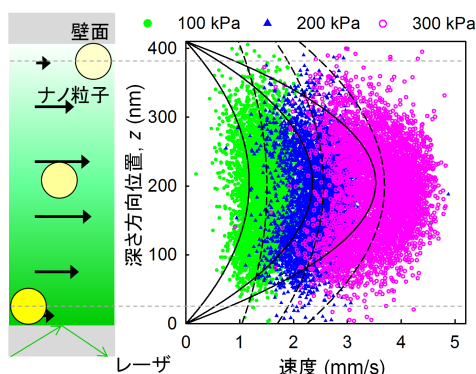


図5 410 nm の石英製ナノ流路における圧力駆動流の流速分布 (実線: ハーゲン・ポアズイユの式から計算された理論値、波線: 実験で得られた流速分布の近似曲線)

空間スケールの流体力学では考慮されていなかった電気二重層や溶液物性変化など、壁面近傍数 10 nm の表面効果が顕在化したためと考えられる。

一方で、ナノ流路内のイオンの流れによる電場 (流動電位) がナノ粒子の挙動に及ぼす影響は、ナノ粒子の速度の 1%程度であり、無視できるほど小さいことが判った。

以上、ナノ空間ならではの蛍光ナノ粒子の挙動を明らかにした。これは、流速分布計測における空間分解能の規定やトレーサ粒子と流体の速度差の見積りなど計測法の確立に重要である。例えば、図4に示すように、壁面近傍では電気二重層の影響によりトレーサ粒子の数が非常に少ないため、壁面近傍 50 nm 以下の流速分布計測は非常に困難であることが判る。一方で、ナノ流路内のナノ粒子の挙動に関する知見は、ナノ空間における物質輸送を理解する上でも非常に重要である。

(3) ナノ流路の流速分布計測

ナノ流路における圧力駆動流を計測し、ナノ流路の流速分布を得た。

図5に示すように、ナノ流路における流速は、バルクの理論からの予測値とほぼ一致した値であった。しかし、得られた流速分布の

近似曲線から壁面での速度を見積もったところ、壁面すべり速度を示唆する結果となった。さらに、溶液にイオンを添加した場合や、20 nm の蛍光粒子を用いた場合にも同様の傾向が得られた。従来の流体力学では、親水性の壁面ではすべりなしの境界条件が一般的であるが、実験結果はこれに反するものとなった。壁面境界条件は流動場を決定する支配的な因子であるため、これはナノ空間の流動を理解する上で非常に重要な知見である。

しかし、前述のように、ナノ流路壁面近傍ではトレーサ粒子の数が少ないため、現状では壁面近傍の速度は信頼性に乏しい。また、トレーサ粒子の大きさにも 10%程度のばらつきがあるため、計測原理上これが計測誤差の要因となる。さらに、トレーサ粒子の拡散異方性も測定された粒子の移動量に偏りをもたらす可能性がある。したがって、ナノ流路壁面のすべりなどの現象解明には、これら測定法と誤差の因果関係を定量的に明らかにすることが課題である。今後、本研究で開発した方法や知見にもとづきこれらの課題を解決していく。

以上、近接場光学にもとづく研究代表者独自の方法にもとづき、ナノ流路の時空間流動計測法を開発し、計測法の確立に極めて重要なナノ流路におけるナノ粒子の挙動に関する知見を得た。本手法と得られた知見は、ナノ空間を利用した流体工学だけでなく、生体でのウイルスや巨大タンパクの挙動や多孔質岩石中の流動の理解など、極微小空間の流動を扱う他分野にも大きく貢献すると期待される。

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13件)

Y. Kazoe, K. Mawatari, T. Kitamori, Behavior of nanoparticles in extended nanospace measured by evanescent wave-based particle velocimetry, Anal. Chem., 査読有, Vol. 87, 2015, pp. 4087-4091, DOI: 10.1021/acs.analchem.5b00485

Y. Kazoe, K. Iseki, K. Mawatari, T. Kitamori, Evanescent wave-based particle tracking velocimetry for nanochannel flows, Anal. Chem., 査読有, Vol. 85, 2013, pp. 10780-10786, DOI: 10.1021/ac401964h

Y. Kazoe, M. Yoda, Evanescent wave-based flow diagnostics, J. Fluid Engineering, 査読有, Vol. 135, 2013, 021305(11p), DOI: 10.1115/1.4023448

嘉副裕, 光の回折限界を超える超解像の流動可視化計測 - マイクロ流体工学からナノ流体工学への展開 -, 日本機械学

会熱工学部門ニュースレター, 査読無,
Vol. 67, 2012, pp. 2-7, URL:
<http://www.jsme.or.jp/ted/NL67/TED-67.pdf>

〔学会発表〕(計 28件)

Y. Kazoe, K. Mawatari, T. Kitamori,
Fluid properties of liquid confined in
extended-nanochannel, The
International Workshop on
Extended-nano Fluidics, 2015年3月
26日~2015年3月27日, The
University of Tokyo (Tokyo).

Y. Kazoe, K. Iseki, K. Mawatari, T.
Kitamori, Spatially-resolved
measurement of nanochannel flows by
evanescent wave-based particle
tracking, 8th US-Japan Joint Seminar
on Nanoscale Transport Phenomena,
2014年7月13日~2014年7月16日,
Santa Cruz (USA).

Y. Kazoe, Study of nanoscale fluid
dynamics for novel functional devices,
Seminar in University of Canterbury,
2013年11月22日~2013年11月22
日, Christchurch (New Zealand).

Y. Kazoe, K. Iseki, K. Mawatari, T.
Kitamori, A particle tracking
velocimetry for extended nanochannel
flows using evanescent wave
illumination, MicroTAS2013, 2013年
10月27日~2013年10月31日,
Freiburg (Germany).

嘉副裕, 井関恵三, 馬渡和真, 杉井康彦,
北森武彦, エバネッセント波を用いたナ
ノチャンネルの速度分布計測, 日本流体力
学会年会2012, 2012年9月16日~2012
年9月18日, 高知大学(高知).

〔図書〕(計 1件)

K. Mawatari, Y. Pihosh, H. Shimizu, Y.
Kazoe, T. Kitamori, A. Aota, T.
Kitamori, Springer-Verlag Berlin
Heidelberg, Micro and
extended-nano fluidics and optics for
chemical and bioanalytical technology
in “Progress in Nanophotonics” Ed.
Motoichi Ohtsu, 2013, 44.

〔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://park.itc.u-tokyo.ac.jp/kitamori/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

嘉副 裕 (KAZOE, Yutaka)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号: 20600919

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし