

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H02223

研究課題名(和文)ハイブリット非線形光学イメージング法による気液熱流動界面の分子選択的輸送現象解明

研究課題名(英文)On investigation of molecules selective transport at thermos-fluid gas-liquid interface by hybrid nonlinear optical imaging technique

研究代表者

佐藤 洋平 (SATO, Yohei)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：00344127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,000,000円

研究成果の概要(和文)：液体と固体とから成る界面の極近傍に存在する、分子やイオンの挙動は、熱を伴う流れと、界面、双方からの影響を受ける。現在まで、蛍光プローブ等を介さず、非侵襲にて計測する方法がなかったが、本研究では、分子やイオンからの、微弱なラマン散乱光を撮像し、開発した解析法を用いて、界面極近傍における、分子やイオンのダイナミクスを、把握することが可能となった。特に、ラマン不活性な金属イオンに関しては、間接的に、水分子からのラマン散乱光を解析することにより、金属イオンのダイナミクスを把握することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生物の細胞から、我々の周りの環境資源である水に至るまで、分子やイオンが、重要な役割を担っている。しかし、数値シミュレーションを用いても、未だに、そのダイナミクスは、完全には解明することは出来ず、ましてや、実験において解明することは不可能だと思われる。本研究では、ラマン散乱光において、水分子をノイズとして捉えるのではなく、微弱な光の情報の中から、分子やイオンの、振動モードや結合状態の情報を捉えることに成功し、本研究の成果は、癌細胞遊走や、水質浄化等に至るまで、貢献できることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Motion of molecules and ions in the vicinity of the interface between liquid and solid is always affected by both thermofluid dynamics and the interface. There have not existed the effective intrusive measurement techniques without fluorescence probes. In the present study, it is possible to investigate dynamics of molecules and ions in the vicinity of the interface based on the new analytical methods using the captured weak Raman scattering light from molecules and ions. Especially the dynamics of metal ions in solution were investigated using the analytical results based on Raman scattering light from water molecules, because the metal ions are Raman inactive.

研究分野：熱工学

キーワード：熱流動界面 水分子のダイナミクス イオンのダイナミクス エバネッセント波 ラマン散乱光イメージング CARS 非共鳴バックグラウンドノイズ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

熱流動を伴う界面極近傍における、分子やイオンの挙動を把握し、選択的輸送を可能とするために、主に分子動力学等の数値シミュレーションが用いられていた。光の回折限界により、界面極近傍の計測は、光の全反射によるエバネッセント波が用いられていたが、ラマン散乱光などの非侵襲計測には、向かないと思われていた。

2. 研究の目的

本研究では、レーザー光の全反射によるエバネッセント波を、液体と固体との界面に照射し、界面極近傍に存在する、水分子とイオンのダイナミクスを明らかにするために、ラマン散乱光に基づく非侵襲計測法の開発を行った。特に、今まで、内外の研究において、全く考慮されていなかった、ガラスからの微弱なノイズを、除去することにより、界面性状の違いによる、振動モードや結合状態の変化を、定量的に把握することが可能となった。

3. 研究の方法

図1示すように、石英ガラス内に、波長488nmを有するCWレーザー光を全反射させ、溶液にエバネッセント波を照射する。エバネッセント波の染み込み深さは、94nmであった。界面極近傍に存在している水分子やイオンからのラマン散乱光を、EM-CCDカメラにて撮像し、振動モード、水素結合状態、輸送率などを定量的に把握するために、様々な解析法の開発を行った。

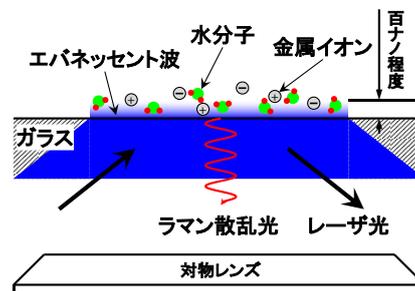


図1 エバネッセント波照射による、界面極近傍に存在する水分子やイオンからの、ラマン散乱光の撮像を行う概念図。

4. 研究成果

(1) 石英ガラスは、通常は、親水性であるが、フッ素系の樹脂を用いて疎水性処理を施し、表面性状の違いによる、水分子の振動モードの変化を明らかにした。図2に、水分子の振動モードの割合を示す。ここで、 ν_1 は対称振動、 $2\nu_2$ は変角振動、そして ν_3 は非対称振動を示す。表面性状が、親水性から疎水性に変化すると、対称振動が減少し、変角振動が増加することが明らかとなった。静止した水と、流動した水においても若干の違いが見られた。石英ガラス表面のシラノール基により、水分子の振動は、安定すると考えられる。これらの結果は、バルクにおける水分子の振動モードの結果とは異なることから、エバネッセント波照射領域である、約百ナノ程度の領域においても、水分子は界面の影響を受けていることが明らかとなった。

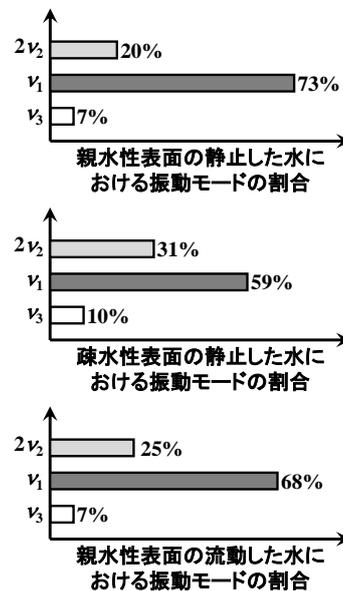


図2 表面性状の違いによる、水分子の振動モードの変化。

(2) 4種類の金属イオンを含む電解質溶液を用いて、石英ガラス極近傍における、水分子の水素結合状態の変化を明らかにした。図3に示すように、金属イオン濃度が増加すると、非水素結合が増加し、更にイオン価数によっても、変化することが明らかとなった。この傾向は、バルクにおいても同様であった。エバネッセント波照射によって、界面極近傍においても、ホフマイスター系列に従うことが明らかとなった。

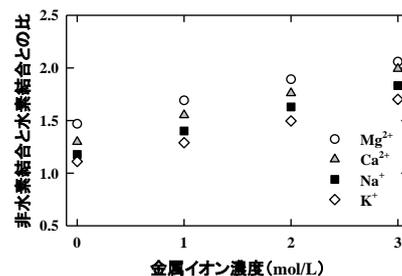


図3 界面極近傍における、金属イオン混入による、水分子の水素結合状態の変化。

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

(3) Na_2SO_4 溶液からのラマン散乱光を、2台のイメージング分光器によって、3つの波長域に分離し、バンドパスフィルターを装着した、3台のEM-CCDカメラにて撮像を行い、溶液の濃度と温度の時空間分布の同時計測を行った。図4に、 Na_2SO_4 溶液の濃度および温度分布を示す。それぞれのカメラに装着するバンドパスフィルターは、

- ①水分子の非水素結合領域である波長域
- ②水分子の水素結合領域である波長域
- ③硫酸イオンの結合領域である波長域

を選定した。そして、それぞれのカメラにて撮像した画像間の比を求め、濃度と温度に関する校正曲線を作成した。この校正曲線に基づいて、濃度と温度の空間分布を求め、更に時系列分布を求めた。蛍光プローブ等を用いず、イオンそのものの挙動を、時空間にて撮像するのに、世界で初めて成功した。これにより、イオンは、電解質溶液中では、熱拡散によって、輸送が著しく変化することが明らかとなった。また、水分子の非水素結合の状態を、基準にすることにより、金属イオンの挙動を、間接的に把握することが可能であることが明らかとなった。

(4) ラマン散乱光イメージング法では、デバイスを構成するガラスの材質により、ノイズが増幅されることが判った。図5に、ホウケイ酸ガラスと石英ガラスのラマンスペクトルを示すが、ラマン散乱光イメージング法で対象とするラマンシフトにおいては、石英ガラスの散乱光強度が小さく、ノイズが大幅に低減されることが判った。現在までは、ホウケイ酸ガラスからのノイズを全く考慮せずに、ラマン散乱光イメージングが行われてきたが、本研究では、ノイズを一つひとつ解析することにより、石英ガラスの優位性を初めて示した。

(5) 本研究で開発してきた計測法および知見が、細胞に適用できるかどうかを判断するために、照射法の違いによる、HUVEC 細胞の光毒による生存率の実験を行った。図6は、エバネッセント波照射、および体積照射による、HUVEC 細胞の生存率を示している。エバネッセント波照射の方が、生存率があまり変化しないことから、エバネッセント波照射による、ラマン散乱光を用いた、非侵襲計測は、細胞に適していることが判った。

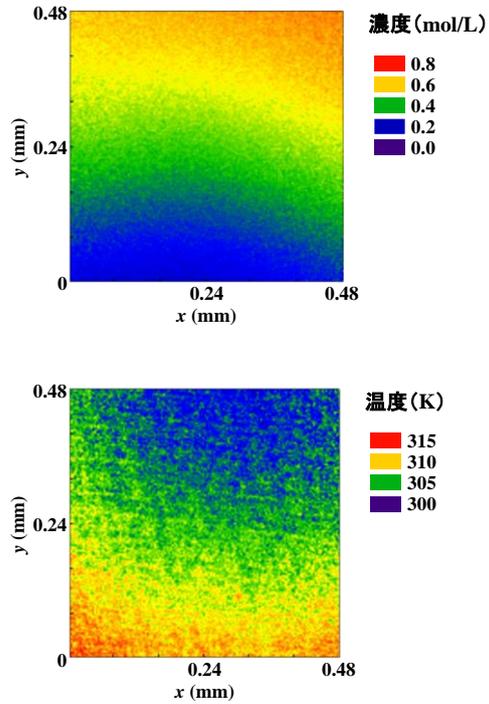


図4 三波長ラマン散乱光イメージング法による、 Na_2SO_4 溶液の濃度と温度の時空間分布の同時計測結果。

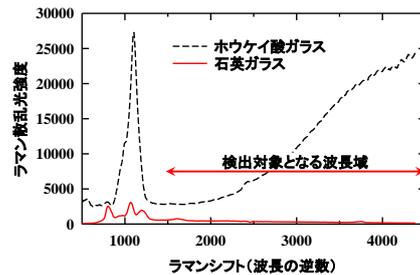


図5 ホウケイ酸ガラスと石英ガラスからのラマン散乱光強度分布。ラマン散乱光イメージング法では、石英ガラスを用いた方が、ノイズが大幅に低減される。

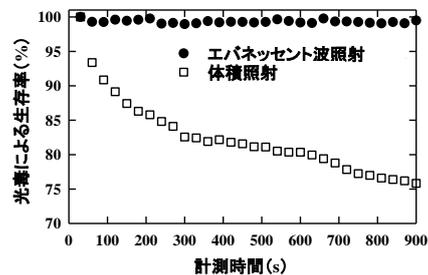


図6 エバネッセント波照射、および体積照射による、HUVEC 細胞の生存率変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Tomobe, K., Yamamoto, E., Kojic, D., Sato, Y., Yasui, M. & Yasuoka, K.	4. 巻 3
2. 論文標題 Origin of blue shift of water molecules at interfaces of hydrophilic cyclic compounds	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 e1701400
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.1701400	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計28件（うち招待講演 1件／うち国際学会 13件）

1. 発表者名 Takechi, M., Tanaka, M., Yamamoto, E. & Sato, Y.
2. 発表標題 Development of simultaneous measurement of concentration and temperature distribution in electrolyte solution using three-wavelength Raman imaging
3. 学会等名 The 26th International Conference on Raman Spectroscopy（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Sato
2. 発表標題 Sophisticated integration of laser measurement techniques and their expansion to nano/micro thermofluid dynamics
3. 学会等名 The First Pacific Rim Thermal Engineering Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 全反射試料証明装置	発明者 佐藤洋平, 漆谷真帆, 牧野秀介	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2016/055789	出願年 2016年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 全反射試料証明装置	発明者 佐藤洋平, 漆谷真帆, 牧野秀介	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特許第6062980号	取得年 2017年	国内・外国の別 国内

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----