

令和 3 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03078

研究課題名(和文)フレキシブル界面の局所界面張力測定を可能にする界面極微小変位量の計測法の新規開発

研究課題名(英文)Development of new methods for measuring small displacements of interfaces to enable local interfacial tension measurements at flexible interfaces

研究代表者

塚原 聡 (Tsukahara, Satoshi)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：50207338

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、大きさ一定の円形の容器に、様々な物性を有する液体を満たし、その表面振動の測定を通して、表面張力を決定しようとするものである。

本研究では、液体表面の励振方法として、断続的な気流、交流磁場、 piezo素子を用いた強制振動を採用した。その結果、いずれの方法を用いても、液体表面に有効な強制振動を起こすことができた。詳しい解析の結果、いずれの方法を用いて得られた共振周波数が励振方法に依存しないことがわかった。このことから、すべての測定において、液体表面特有の物性(つまり表面張力)が反映された表面振動を計測できていることが証明された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フレキシブルな界面は、世の中に数多く存在する。日々用いる水の表面や、洗剤による洗濯にも関係する。ドレッシングやマヨネーズなどの食品にも界面は存在するし、化粧品のクリーム等にも多くの界面活性剤が用いられている。医薬品を目的の器官まで届けるドラッグデリバリーシステムにおいても、医薬品を取り囲んでいる界面活性剤が重要な役割を果たしている。このような界面すべてに界面張力が関与しており、本研究の波及効果は計り知れない。

なお、本研究の方法を用いれば、極めて小さな大きさ(数十 μm)の極微小界面の界面張力でも原理的に測定可能であるため、極めて高価な試料でも有効な測定が可能である。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to determine the surface tensions of liquids of various physical properties by measuring their surface oscillations in a circular container of a constant size.

In this study, intermittent airflow, alternative-current magnetic field, and vibration using piezoelectric devices were employed as excitation methods for the liquid surface oscillation. As a result, it was found that all of these methods were able to induce effective forced oscillation on the liquid surfaces. Detailed analysis showed that the resonance frequencies obtained by all methods were independent of the excitation methods. This fact proves that all the measurements reflect the unique properties of the liquid surface (i.e. surface tension).

研究分野：分析化学，界面化学，コロイド化学

キーワード：表面・界面物性 界面張力 強制振動 界面微小振動

1. 研究開始当初の背景

気体と液体の界面（気液界面）や、互いに混じり合わない液体と液体の界面（液液界面）は、形状がフレキシブルで空間に固定できないため、振動したり変形したりする。ところで、界面の基本的および重要な物理量の1つに界面張力がある。界面張力から、ギブズの吸着等温式を用いて、物質の界面過剰量（界面濃度にはほぼ等しい）を求めることができる。また、界面化学の研究において、中心的な役割を担っている表面圧(π)と面積(A)の関係（いわゆる π - A 曲線）における表面圧は、界面張力から算出される。さらに、規則的に単分子層を積層できる重要な技術である Langmuir-Blodgett (LB)法において、積層前の単分子層の状態をモニターするために常に界面張力測定が行われる[1]。

これまでに用いられている界面張力の測定法は、(a) Wilhelmy 法のように界面にプローブを接触させ、そこに働く力を測定するもの、(b) 懸滴法や滴重法のように、プローブを用いずに湾曲した界面を作り、そこに働く力を測定するもの、に大別される。両者に属するほとんどの手法は、Young-Laplace の式に基づいた方法である。また、プローブを用いる方法では、それと界面の相性がしばしば問題になるため、プローブを用いない方法のほうが望ましいと言える。

ところで、上記のようなフレキシブルな界面には、熱振動によってリブロン波という定在波が存在する[2]。このリブロン波の波数と振動数を同時に測定して、界面張力を求める準弾性レーザー散乱(QELS)法が近年開発された。この方法は、非接触法であり、プローブとして弱いレーザー光のみを用いているため、有利な点が多く、今日広い範囲で研究が進んでいる。QELS 法の原理は、Young-Laplace の式の原理とは異なるものであり、界面張力測定法に新しい潮流を作ったと言える。

申請者らは、QELS 法とは全く別な経緯により、新しい界面張力の測定法を開発した[3]。自作の薄層マイクロセル内に作製した平滑な円形の気液界面に、周期的な外力（ここでは、電極による誘電力）を非接触で与え、界面を 10 μm ほど上下に振動させた。この外力の周波数を変えて、界面の縦方向の変位量を測定したところ、特定の周波数で共振が起こり、より大きな界面の変位が観察された。この共振周波数を振動工学の概念（主に円形の太鼓の振動）によって解析した結果、界面張力を求めることが可能であった。本法の原理は、Young-Laplace の式や QELS 法の原理とは異なるものであり、また1つ新しい潮流を作ったと言える。この成果を発表した論文は、その後いくつかの論文で引用され、手法の新しさが認められている。

[1] 近藤 保, “新版 界面化学”, 三共出版, 2001.

[2] H. Lamb, “Hydrodynamics”, 6th Ed., Cambridge University Press, London, 1932.

[3] S. Tsukahara, T. Tsuruta, T. Fujiwara, *Analyst*, **138**, 2110 (2013).

2. 研究の目的

これまでの研究で、気液界面の共振周波数(f_{rs})と界面張力(σ)の間には、溶媒によらず $f_{rs} \propto (\Lambda_{ij} \cdot \sigma^{0.5})/r$ の関係があることが明らかになった[3]。ここで Λ_{ij} は、円形の振動膜の振動モードに依存する固有値、 r は振動膜の半径である。本法と QELS 法を比較した場合、次のような長所と短所が挙げられる。長所：共振周波数のみの測定（波数は不要）、短所：周期的な外力が必要、変位測定の感度が低い、振動モードが必要。

本申請研究では、上記の短所を補うために、より高感度な界面の変位検出法を開発して組み合わせる。また、長所を伸ばして発展させ、最終的には、局所的な界面張力を測定できる新しい測定法の構築を目的にしている。

3. 研究の方法

本申請研究では、フレキシブルな気液界面および液液界面の振動現象を研究対象とし、次の4つの要素技術を開発する。

【1】数十 nm レベルの分解能を有する上下変位の高時間分解（約 1 ms）測定法の開発

これまでの光学系は、顕微鏡に光ファイバーをセットし、そこから光を照射して界面上で結像させ、界面が上下に変位すると、ピントがボケる現象を利用して、反射光の強弱から変位量を測定してきた[3]。この方法は、極めて簡単に光学系を構築できるという利点を有する一方、光ファイバーの出口の大きさが、上下変位の分解能を決める要因になっている。そのため現状では、変位の分解能は最高でも 1 μm である。

ところで、市販のレーザー顕微鏡は、最高で数 nm の上下方向の分解能を有する。このような高い分解能の理由は、レーザー光が点光源に相当する特性を持つため、焦点位置および検出位置において、光の回折限界まで高輝度のまま集光することができるからである。市販のレーザー顕微鏡は、物体の三次元構造を画像化することが目的であるため、本研究には適さない。そこで、

レーザー顕微鏡の光学系を独自に組み立て、高い時間分解能を有する高感度検出器(光電子増倍管)を用いて反射光強度を測定する。これによって、数十 nm レベルの上下方向の分解能を有する光学系が構築できる。なお、高い分解能を得るためには、短波長のレーザー光を用いる。

【2】新しい界面振動の励振方法の開発

以前の研究では、不均一電場によって発生する誘電力を用いて、気液界面の振動を励振させた[3]。この誘電力は、周波数を制御しやすい有効な外力であったが、力が弱いので、界面と電極の距離を数十 μm まで接近させる必要があった。また150 Vもの高電圧を印加する必要があった。そこで、本研究では、より簡便な強い外力として、以下の4種類を採用する。

a) 断続的な気流 この外力については、すでにいくつかの基礎検討を始めている。ガラス管から噴出させた窒素ガスを、オプティカルチョッパーを用いて断続的な気流に変え、気液界面に上から当てて周期的外力にしている。気流は、上記の誘電力に比べて強い力であり、容易に界面を周期的に振動させることができた。また、誘電力の結果とほぼ同様の界面張力の値を得ることができたことから、外力として極めて有効であることもわかった[4]。

b) パルス気流 a)のように気流が外力として有効なことが判ったので、パルス状の気流を界面に当て、複数の振動モードを同時に励振することを着想した。これは、楽器の太鼓を手で打つと、多くの音が同時に励振されることに相当する。振動の時間変化をオシロスコープで記録し、フーリエ変換によりそれぞれの周波数成分を取得する。

c) 音波 周波数特性が同一である太鼓を2つ並べて、一方の太鼓のみ叩くと、もう一方の太鼓が共振することはよく知られている。これを今回の界面に応用するために、界面近傍にスピーカーを設置し、音波による共振を試みる。音波のエネルギーは、気流のエネルギーに比べて小さいが、音の周波数は容易に変更可能であることや同時に複数の音を発生させることなど、制御しやすい外力である。

d) 圧電素子によるセルの振動 誘電力や音波は溶液内でも伝わるが、気流は気液界面以外には適用が難しい。c)に記載した共振は、機械的な振動でも起こすことが可能である。そこで、界面を作っている容器を、圧電素子の上に置き、圧電素子を微細に振動することを検討する。圧電素子は10~1,000 Hzで振動できる電子部品である。気液界面だけでなく、液液界面に振動を伝える有効な手段になる。

【3】界面の上下方向に対して数十~数百 nm レベルの変形の高速(約1 ms)画像化法の開発

上記のように、現在の測定システムでは、変位の分解能が最高で1 μm である。【1】の方法を用いることで、この分解能は飛躍的に改良されるが、【1】の方法は界面の一点の変位を測定する方法であり、界面の全体の変形は判らない。先にも触れたように、振動モードを知るためには、界面全体がどのように振動しているかの情報が必要であり、そのために界面の微小な変形を画像化する要素技術を開発する。以前は、測定位置をずらして、界面がどのような変形をしているかを確認したが[3]、多くの労力を必要とした。

フレキシブルな界面は、重力が均一にかかるため、極めて平滑な界面を有している。したがって、その上に、光学的に平滑な基板を平行に配置すると、界面と基板との間で、光の干渉現象が起こり、界面の変形が画像化できることを着想した。これを高感度・高速カメラで測定し、解析することで、振動モードと共振周波数が同時に測定可能になる。

上記のように、本要素技術の原理は極めて単純であるが、光の干渉現象は様々な反射面で起こるため、界面と基板の干渉のみを測定するためには、様々な困難が予想される。セルの底の面を斜めにするすることで、反射光の方向をそらすことを考えている。また、レーザー光を光源として用いると、可干渉性(コヒーレンス)が高いため、多くの干渉が現れ過ぎる。その場合は、キセノンランプ等からの白色光を単色光にしてから用いる予定である。

4. 研究成果

本研究では、断続的な気流、交流磁場、圧電素子を用いた強制振動を試みた。測定装置には、ほとんどの場合、先行研究で採用したものと類似の顕微鏡を使ったシステムを用いた。その結果、いずれの方法を用いても、液体表面に有効な強制振動を起こすことができた。

断続的な気流を用いた強制振動では、不揮発性または揮発性の低い液体の表面に、断続的に窒素ガスを当てて振動させるといったものであるが、先行研究と類似した結果を得ている。ただし、誘電力と比べて、この方法では、変形させる力が強いため、未解決のより多くの検討を行うことが可能であった。さらに、気流を使って、液体表面の自由減衰振動を測定する試みを行った。具体的には、液体表面に対してパルス的な気流を当て、その結果、生じる自由減衰振動を同様の顕微鏡を使用したシステムで測定するものである。これによって、外力を周期的に与えなくても、固有の振動数で自由振動する液体表面を測定することが可能であった。またその振動の減衰は、液体の粘性率と高い相関性を持っていることも明らかになり、多くのメリットを有した方法であることが判った。

交流磁場を用いた強制振動では、常磁性の金属イオン(Fe^{3+} , Mn^{2+})の塩を溶解した溶液に対して、電磁石に周波数を変化させた交流電流を印加して、表面の振動を励振させた。この方法でも、先行研究と類似した結果を得ている。

ピエゾ素子を用いた強制振動では、主に、用いる容器の大きさ（半径と深さ）を変化させて、共振周波数を測定した。その結果、表面張力が支配的になる大きさと重力が支配的になる大きさがあることが明らかになった。表面張力が支配的になる容器の大きさを用いて、ピエゾ素子を用いた強制振動の励振をさらに検討した。これまで、液体表面に直接的に力を作用させて、表面振動の励振を行ってきたが、液液界面のような上下に液体が存在する界面を励振することは難しいと予想される。そこで、試料を入れている容器自体を振動させ、それによって液体表面を間接的に振動させることを考えた。具体的には、薄いピエゾ素子を容器に接触させ、ピエゾ素子に外部から任意の電圧と周波数の交流電圧を印加し、上記の顕微鏡を使用したシステムで液体表面の振動を測定した。その結果、以前と類似の固有振動が得られ、この手法によっても液体表面の表面張力が測定可能であることが示された。

以上より、様々な励振法を用いて、液体表面の振動を有効に起こさせることが可能であったことが示された。また、それによって測定された共振周波数が励振方法に依存しないことから、すべての測定において、液体表面特有の物性（つまり表面張力）が反映されたものを計測できていることが証明された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6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 Satoshi TSUKAHARA, Shohei INOSHITA and Terufumi FUJIWARA	4. 巻 28
2. 論文標題 In Situ Fluorescence Microscope Measurements of the Phase Transfer Dynamics of Single DNA Molecular Ions with Dimethyldioctadecylammonium Chloride into Isooctane-Octanol mixture	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solvent Extraction Research and Development, Japan	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.15261/serdj.28.1	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 -
1. 著者名 Suwa Masayori, Uotani Akira, Tsukahara Satoshi	4. 巻 125
2. 論文標題 Alignment and small oscillation of superparamagnetic iron oxide nanoparticle in liquid under alternating magnetic field	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 123901-123901
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5079899	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazuya KATAYAMA, Satoshi TSUKAHARA	4. 巻 25
2. 論文標題 In Situ Microscope Measurements and Analysis of the Passing of Individual Paramagnetic Particles through the Interfaces of Aqueous Two-Phase Systems by Magnetic Force	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Solvent Extraction Research and Development, Japan	6. 最初と最後の頁 91-99
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.15261/serdj.25.91	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 -
1. 著者名 Fatma Yesil, Masayori Suwa, and Satoshi Tsukahara	4. 巻 34
2. 論文標題 Anchoring Energy Measurements at the Aqueous Phase/Liquid Crystal Interface with Cationic Surfactants Using Magnetic Freedericksz Transition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 81-87
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.7b03005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 諏訪 雅頼, 魚谷 明良, 塚原 聡	4. 巻 69
2. 論文標題 減衰振動磁場下における磁気ナノ粒子分散液の直線二色性変化に及ぼす粘性率の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 分析化学	6. 最初と最後の頁 679-684
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/bunsekikagaku.69.679	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 -

1. 著者名 Masayori Suwa, Akira Uotani, and Satoshi Tsukahara	4. 巻 116
2. 論文標題 Magnetic and viscous modes for physical rotation of magnetic nanoparticles in liquid under oscillating magnetic field	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 262403-262403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0010095	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 菱田 泰史・塚原 聡・長野 卓人
2. 発表標題 O/Wマイクロエマルションの界面に吸着したサーファクチンの物性の測定
3. 学会等名 日本分析化学会 第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 塚原 聡
2. 発表標題 液体の流れによって計測される液液界面反応
3. 学会等名 日本分析化学会 第67年会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Gong, Wanyun, Satoshi Tsukahara
2. 発表標題 Fe3O4/polystyrene Nanoparticles Tracking at the Oil/Water Interface by Total Internal Reflection Fluorescence Microscope
3. 学会等名 日本分析化学会 第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大井 未来・塚原 聡
2. 発表標題 液体表面の減衰自由振動の顕微測定と解析
3. 学会等名 日本分析化学会 第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黄 星・塚原 聡
2. 発表標題 Microscopic Observation of Liquid Surface Oscillation Induced by an Alternating Magnetic Field
3. 学会等名 日本分析化学会 第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 欠 絢香・塚原 聡
2. 発表標題 攪拌状態において測定された油 / 水界面に吸着した色素の光吸収スペクトルの解析
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 神保 直樹 ・ 山梨 祥人 ・ 塚原 聡
2. 発表標題 数 μm の微粒子および有機液滴の誘電泳動挙動の顕微測定
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020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

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