

平成21年3月31日現在

研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18686063
 研究課題名（和文） 回折光学素子の近接場光を用いたマイクロチップ用多機能ハイブリッド
 検出法の開発
 研究課題名（英文） Multi-functional hybrid detector for microchip applications using
 the near-field light of the diffractive optics
 研究代表者
 片山 建二（KATAYAMA KENJI）
 中央大学・理工学部・准教授
 研究者番号：00313007

研究成果の概要：

様々なマイクロチップ応用が進展する中、その微小空間内での化学種の計測手法の開発が遅れていた。そこで、本課題では回折格子を利用して新しい分光計測法を開発し、高感度にマイクロ流路内での①物質、②液体の流速、③化学種の反応ダイナミクス、④ナノサイズの物質のサイズ測定、⑤化学中間種のスペクトル測定などの情報を得られるようにした。さらに新しい計測法を用いて、光触媒反応・光還元ナノ粒子生成反応の過程を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2007年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2008年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	18,900,000	5,670,000	24,570,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、反応工学・プロセスシステム

キーワード：レーザー分光、マイクロ化学、回折格子

1. 研究開始当初の背景

近年、数センチ角のガラスやポリマー中にミクロンサイズの液体の流路を形成し、物質の混合・反応・抽出などの操作を集積化して合成・分析の操作を行うマイクロ化学の分野が急速に進展してきた。試薬・廃液の低減、比表面積の向上による反応・抽出効率の増加、密閉空間での操作による安全性の確保などの効果がある。急速な進歩により、取り扱える化学操作の種類は増加してきているものの、マイクロサイズにみあう、定性・定量す

る検出器や流体の主要パラメータである流速や圧力の検出技術が今後の開発課題である。現状では、チップ内での化学物質の検出は蛍光ラベル標識によるものがほとんどであるが、in-situ・非標識で高感度な検出法が望まれる。一方、近年、私は物質の光励起後のダイナミクスを計測するために、透過型回折格子と数個のオプティクスのみで構成する光学系が極めてシンプルな新しい分光計測法（近接場ヘテロダイン過渡格子（NF-HD-TG）法）を開発した。この方法で

は、図1に示すように、透過型回折格子を試料を近づけるだけで試料の時間分解応答や分光情報を得られる。この分光法を用いると、感度よく試料の分光情報を得られる点、小型化・集積化が容易である点に着目して、マイクロチップの検出器に応用することを着想した。また、後で述べるように、本分光法では、共通のプラットフォームで物質の定量・定性・流速測定・反応ダイナミクス測定など用途に応じてさまざまな化学情報を得られることが期待される。そこで、本研究では、マイクロチップ上に加工した透過型回折格子を使ってマイクロチップ用の小型多機能検出器を開発することを目的とした。

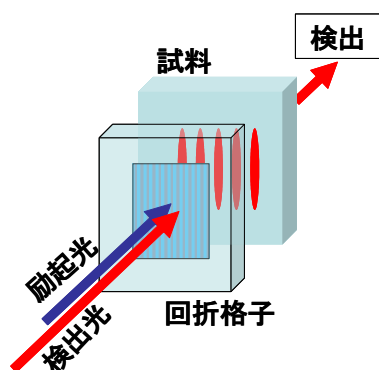


図1 近接場ヘテロダイン過渡格子法の模式図

2. 研究の目的

近接場ヘテロダイン過渡格子法をもとに、マイクロチップ上に作成した回折格子にレーザー光を照射してマイクロチップ内の分光計測を行う手法（近接場ヘテロダイン回折格子法）を開発する。この単一の分光手法を用いて、マイクロチップ内のさまざまな情報を測定できる検出器として高機能化する。開発目標のイメージ図を図2に示す。具体的な開発課題として、

- (1) 流路内の溶質の高感度な定量計測法として開発する。（目標検出濃度：100 nM）
- (2) 流路内の溶質のスペクトル計測（吸収スペクトルに相当するスペクトル）を行い、定性分析法として開発する。（波長領域：400-1600 nm）
- (3) 流速計測法として開発し、本流速計をつかって流量によるフィードバックシステムを開発する。（流速測定範囲：0.01-100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。）
- (4) 流路内でおこる光化学反応のダイナミクスを実時間で計測できる手法として開発する。（測定時間範囲：200 fs から 1 ms）
- (5) その他、同様の光学系で様々な分光計測法を探索する。

また、上記の開発した手法を用いて、マイクロ流路内でおこるさまざまな反応をモニタリングすることに取り組んだ。具体的に取り組んだ反応系としては、光触媒反応、光還元金ナノ粒子生成反応、アントラセン光二量化反応などである。

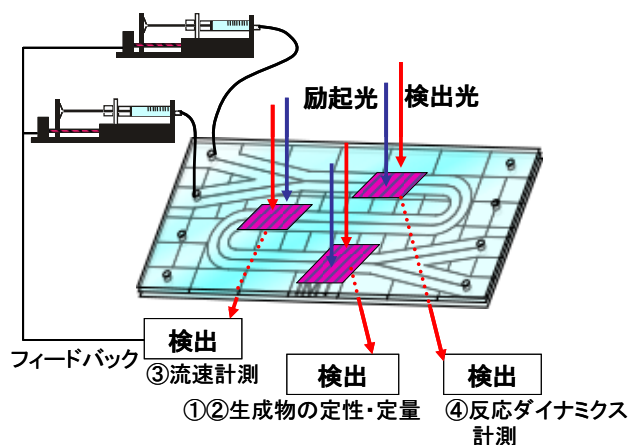


図2 近接場ヘテロダイン回折格子法適用したマイクロチップシステムのイメージ

3. 研究の方法
4. 研究成果

(1) マイクロチップ内濃度・流速測定

まず、NF-HD-TG法の光学系をマイクロチップに適用して、励起光・プローブ光を連続光源にした近接場ヘテロダイン格子（NF-HDG）法を開発した。この方法で、マイクロ流路内の濃度を測定した。濃度測定としては $1 \times 10^{-6} \text{M}$ 検出限界まで測定可能であった。また、マイクロ流路内の流速計測としては、最小量として、17 nL/minの流速測定が可能であることを示した。この流速は in-situ な流速測定としては世界最小量であった。

（発表論文 15、20）

さらに、流速測定において、NF-HDG法では、液体中に粒子など光散乱性のものがあると測定できない欠点を克服するために、NF-HDG法の光学系を変えずにドップラー効果を利用して流速測定する手法を開発した。この方法では、NF-HDG法の検出光のみを使って、粒子による散乱光をヘテロダイン検出することで高感度に流速計測を可能とした。これにより、透明・懸濁液両方とも同じ装置で流速測定を可能にした。

（発表論文 10）

NF-HDG測定を利用して、マイクロ流路内の化学物質の濃度をモニターすることで光化学反応の解析を行った。マイクロ流路を酸

化チタンでコーティングし、色素溶液を流しているところに UV 光を照射した。そこで起こる光触媒反応を in-situ にモニターすることで光触媒反応に 3 段階の反応が起きていることを明らかにした。

(2)NF-HD-TG 法による反応ダイナミクス計測

ナノ秒のパルス光を励起光、連続光をプローブ光として、信号を高速オシロスコープと取り込む NF-HD-TG 法のシステムを開発した。この方法で、さまざまな溶液内でおこる光化学変化のダイナミクスを計測した。従来の吸収変化などで観測できない化学種のダイナミクスを、屈折率変化を高感度に計測することで、計測できるようにした。

(発表論文 12、14)

NF-HD-TG 法をアントラセンの光二量化反応に適用した。光二量化反応では、一重項励起状態からエキシマーを経由して反応する経路と、三重項状態を経由して反応が進行する場合がある。本研究では、これまで観測できなかったエキシマーを直接観測することに成功し、反応はエキシマーを経由していることを明らかにした。

(発表論文 7)

NF-HD-TG 法を酸化チタンによる光触媒反応のダイナミクス計測に適用した。光触媒反応では、酸化チタンに UV 光が照射されると様々な活性酸素種が生成されることが知られている。しかし、これら活性酸素種を直接検出する手法はこれまでなかった。

NF-HD-TG 法を適用すると、活性酸素種を直接検出することが可能となった。また、活性酸素種が酸化チタンに吸着している状態で存在することを見出した。

(発表論文 2、6)

NF-HD-TG 法を光還元による金ナノ粒子生成反応に適用した。この反応は塩化金酸が光により多段的に還元され、粒子核が生成し、それらが凝集してナノ粒子ができる。これまで、反応中間体であるイオン種や粒子核を観測することはできなかったが、本手法により、これらイオン種や粒子核の生成ダイナミクスを直接観測することに成功した。また、ナノ粒子の生成反応に保護剤分子が反応初期段階からかかわっていることを見出した。

(発表論文 5)

(3)マイクロチップ流路内計測のための新しい分光計測法

マイクロ流路内での生体分子やナノ粒子

などナノサイズの物質のサイズを測定できる手法を提案した。従来、動的光散乱 (DLS) 法が用いられるが、従来法では感度の問題でマイクロ流路に適用することは難しい。そこで、回折格子を使ったヘテロダイン検出を用いて高感度化した回折格子動的光散乱測定法を開発した。

(発表論文 8)

NF-HD-TG 測定法においては、時間方向のダイナミクスをえるのに、検出光の波長が限られるために、時間軸方向の情報しか得ることができなかった。そこで、検出光に白色光を用いることで、スペクトル情報を得られるように改良した。このことにより、NF-HD-TG 法によって新たに観測できるようになった化学種のスペクトルを得ることができるようになった。

パルス光を強誘電体結晶に照射すると、格子振動と光子がカップリングしたフォノンポラリトン (PP) が励起される。この PP はテラヘルツ領域の振動数をもつ光としての性質を有し、さらに cm オーダーの距離を伝搬できる。そこで、PP をテラヘルツ光源としてマイクロ流路内のテラヘルツ応答を測定できる装置を開発することを着想した。

NF-HD-TG 法、およびそれを改良した方法を用いて PP の励起・検出を行い、さらにそれを使って様々な試料のテラヘルツ応答の検出に成功した。今後、マイクロ流路に適用する。

(発表論文 1、9、16)

総括

本研究課題としては、おおむね当初計画を達成することができたが、いくつかの数値目標を達成できなかった。しかし、当初予定していなかった新しい分光計測法として、ナノ粒子径測定、テラヘルツ分光計測を開発することに成功した。さらに、光触媒反応、光還元ナノ粒子生成反応の実際反応のアプリケーションを示すことに成功した。

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 25 件) (すべて査読有り)

1. Hayato Inoue, Qing Shen, Taro Toyoda, Keith A Nelson, *Kenji Katayama, "Terahertz reflection response measurement using a phonon polariton wave", *Journal of Applied Physics*, in press.
2. Mitsuhide Okuda, Toru Tsuruta, *Kenji Katayama, "Lifetime and diffusion

- coefficient of active oxygen species generated in TiO₂ sol solutions”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, in press.
3. “光化学反応における色のない反応中間体を測る”, 片山建二、化学と教育 2009年 57 巻 2 号 88-89、日本化学会
 4. Yoshikuni Kikutani, Kazuma Mawatari, Kenji Katayama, Manabu Tokyoshi, Takashi Fukuzawa, Mitsuo Kitaoka, *Takehiko Kitamori, “Flowing thermal lens micro-flow velocimeter” *Sensors and Actuators B Chemical* **113**(1) 91-96 (2008).
 5. Yuta Nakazato, Mitsuhide Okuda, *Kenji Katayama, “Formation dynamics of gold nanoparticles measured by single-shot near-field heterodyne transient grating method”, *Chemical Physics Letters*, **457**(1-3), 313-320 (2008).
 6. Toru Tsuruta, Mitsuhide Okuda, *Kenji Katayama, “Detection of active oxide species dynamics in TiO₂ sol solutions using single-shot near-field heterodyne transient grating method”, *Chemical Physics Letters*, **456** (1-3) 47-50 (2008).
 7. Mitsuhide Okuda, *Kenji Katayama, “Photochemical reaction dynamics measured using the near-field heterodyne transient grating method”, *Journal of Physical Chemistry A*, **112**(20) 4545-4549 (2008).
 8. Hiroko Nomura, *Kenji Katayama, “Development of heterodyne detection of dynamic light scattering enhanced by the Talbot effect”, *Analytical Sciences*, **24** 459-462 (2008).
 9. *Kenji Katayama, Hayato Inoue, Hisashi Sugiya, Qing Shen, Taro Toyoda, Keith A. Nelson, “Tunable phonon polariton generation and detection using single transmission grating”, *Applied Physics Letters*, **92**, 031906-1 - 031906-3 (2008).
 10. Mitsumasa Kuraya, *Kenji Katayama, “Hybrid flow velocimeter in a microchannel for transparent and turbid liquid using a transmission grating”, *Review of Scientific Instruments*, **79** 026102-1 – 026102-3 (2008).
 11. Qing Shen, Kenji Katayama, Tsuguo Sawada, *Taro Toyoda, “Characterization of electron transfer from CdSe quantum dots to nanostructured TiO₂ electrode using a near-field heterodyne transient grating technique”, *Thin Solid Films*, **516**(17) 5927-5930 (2008).
 12. 近接場ヘテロダイン過渡格子法の開発とその応用”, 片山建二、分析化学 57(5), 2008, 313-320、日本分析化学会
 13. Qing Shen, Makoto Yanai, Kenji Katayama, Tsuguo Sawada, *Taro Toyoda, “Optical absorption, photosensitization, and ultrafast carrier dynamic investigations of CdSe quantum dots grafted onto nanostructured SnO₂ electrode and fluorine-doped tin oxide (FTO) glass”, *Chemical Physics Letters*, **442**(1-3) 89-96 (2007).
 14. Mitsuhide Okuda, *Kenji Katayama, “Selective detection of real and imaginary parts of refractive index change in solutions induced by photoexcitation using near-field heterodyne transient grating method”, *Chemical Physics Letters*, **443**(1-3) 158-162 (2007).
 15. *Kenji Katayama, Hisato Uchimura, Hitomi Sakakibara, Yoshikuni Kikutani, and Takehiko Kitamori, “In-situ microfluidic flow rate measurement based on near-field heterodyne grating method”, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 083101-083107 (2007).
 16. *Kenji Katayama, Qing Shen, Taro Toyoda, and Keith A Nelson, “Phonon polariton generation and detection using near-field heterodyne transient grating method”, *Applied Physics Letters*, **90** 171117-171119 (2007).
 17. *Kohei Shibamoto, Kenji Katayama, and Tsuguo Sawada, “Ultrafast charge transfer in surface-enhanced Raman scattering processes using transient reflecting grating spectroscopy” *Chemical Physics Letters*, 433 (4-6), 385-389 (2007).
 18. Lina J. Diguna, Qing Shen, Akira Sato, Kenji Katayama, Tsuguo Sawada, and Taro Toyoda, “Optical absorption and ultrafast carrier dynamics characterization of CdSe quantum dots deposited on different morphologies of nanostructured TiO₂ films” *Materials Science and Engineering C*, **27**(5-8) 1514-1520 (2007).
 19. Isao Tsuyumoto, Kenji Katayama and Tomokazu Ohno, “Preparation of Highly Concentrated Aqueous Solution of Sodium Borate” *Inorganic Chemistry*

Communications, 10(1) 20-22 (2007).
January, Elsevier

20. Kenji Katayama, Yoshikuni Kikutani, and Takehiko Kitamori, "Detector using a photothermally induced grating for flow rate and concentration measurements in a microchip" *Analytical Sciences*, **23**(6), 639-644 (2007).
21. Qing Shen, Kenji Katayama, Tsuguo Sawada, Masahiro Yamaguchi, and Taro Toyoda, "Optical absorption, photoelectrochemical and ultrafast carrier dynamics investigations of TiO₂ electrodes composed of nanotubes and nanowires sensitized with CdSe quantum dots" *Jap. J. Appl. Phys.* 45, 6B 5569-5574 (2006).
22. Kenji Katayama, Masahiro Yamaguchi, Tsuguo Sawada, Qing Shen, and Taro Toyoda, "Carrier dynamics in porous silicon studied by near-field heterodyne transient grating method" *Chem. Phys. Lett.* **427** 192-196 (2006).
23. Kenji Katayama, Keisuke Morisima, Yoshikuni Kikutani, Mitsuo Kitaoka, and Takehiko Kitamori, "Dead volume free and user-friendly one touch lock and detachable microfluidic connector (2)" *Proceedings of mTAS 2006 Conference* 191-193 (2006). Society for Chemistry and Micro-Nano Systems
24. Kenji Katayama, Yoshikuni Kikutani, and Takehiko Kitamori, "In-situ flow velocimeter in microchip using near-field heterodyne grating method" *Proceedings of mTAS 2006 Conference* 1298-1300 (2006). Society for Chemistry and Micro-Nano Systems
25. Yoshikuni Kikutani, Kazuma Mawatari, Kenji Katayama, Yoshinori Matsuoka, Takashi Fukuzawa, Akihiko Hattori, Mitsuo Kitaoka, Manabu Tokeshi, and Takehiko Kitamori, "Flowing thermal lens micro flow velocimeter with on-chip microlens and detachable optical fibers" *Proceedings of mTAS 2006 Conference* 1271-1273 (2006). Society for Chemistry and Micro-Nano Systems

[学会発表] (計 43 件)

多数のため一部省略 (下記、研究室ホーム

ページを参照)。

1. 井上 隼仁、枕 青、豊田 太郎、キースネルソン、片山 建二、日本化学会第 89 年会 2009 年 3 月 27 日 "フォノンポラリトンを用いたテラヘルツ反射分光装置の開発"
2. 永徳 丈、中里祐太、谷口和矢、片山建二、日本化学会第 89 年会 2009 年 3 月 27 日 "近接場ヘテロダイン過渡格子法を用いた金ナノ粒子生成ダイナミクス計測"
3. 片山建二、奥田光秀、鶴田透、日本化学会第 89 年会 2009 年 3 月 27 日 "近接場ヘテロダイン過渡格子法を用いた酸化チタンゾルの光化学反応ダイナミクス (2) "
4. 小田教代、石坂有里、佐藤寿光、片山建二、日本化学会第 89 年会 2009 年 3 月 27 日 "酸化チタンマイクロリアクターを利用した光触媒反応の解析 "
5. 奥田光秀、鶴田透、片山建二、第 15 回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開 2008 年 12 月 2 日 "酸化チタンゾル中に生成した活性酸素種の寿命と拡散係数"
6. 小田教代、石坂有里、佐藤寿光、片山建二、第 15 回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開 2008 年 12 月 2 日 "酸化チタン固定化マイクロリアクター内における光触媒反応の解析"
7. 野村紘子、尾形博規、永徳丈、片山建二、第 2 回分子科学会 2008 年 9 月 24 日 "回折格子を用いた新しい動的散乱法によるナノ粒子計測"
8. 奥田光秀、鶴田透、永徳丈、片山建二、第 2 回分子科学会 2008 年 9 月 24 日 "近接場ヘテロダイン過渡格子法を用いた金ナノ粒子の光化学反応ダイナミクス計測"
9. 野村紘子、尾形博規、永徳丈、片山建二、日本分析化学会第 57 年会 2008 年 9 月 10 日 "近接場ヘテロダイン検出によるマイクロ空間内におけるナノ粒子の粒径測定 "
10. 庄子賢史、片山建二、日本分析化学会第 57 年会 2008 年 9 月 10 日 "近接場ヘテ

ロダイン過渡格子法を用いた機能性色素の光分解反応ダイナミクス計測”

11. 片山建二、奥田光秀、鶴田透、日本分析化学会第 57 年会 2008 年 9 月 10 日 “近接場ヘテロダイン過渡格子法を用いた TiO₂ ゴルの光化学反応ダイナミクス計測”
12. 小田教代、石坂有里、佐藤寿光、片山建二、日本分析化学会第 57 年会 2008 年 9 月 10 日 “酸化チタン固定化マイクロリアクター内における光触媒反応の解析”
13. 井上隼仁、沈 青、豊田太郎、片山建二、第 69 回応用物理学会学術講演会 2008 年 9 月 2 日 “フォノンポラリトンを用いたテラヘルツ分光装置の開発”
14. 大橋雄二、沈 青、豊田太郎、片山建二 第 69 回応用物理学会学術講演会 2008 年 9 月 2 日 “近接場ヘテロダイン過渡格子 (NF-HD-TG)法を用いた GaN の光励起キャリアダイナミクス計測”
15. 中里祐太、片山建二、第 69 回分析化学討論会 2008 年 5 月 15 日 “シングルショット近接場ヘテロダイン過渡格子法を用いた金ナノ粒子形成ダイナミクス測定”
16. 野村紘子、片山建二、第 69 回分析化学討論会 2008 年 5 月 15 日 “回折格子を用いた散乱光ヘテロダイン検出によるナノ粒子の粒径測定装置の開発”
17. 鶴田透、奥田光秀、片山建二、日本化学会第 88 春季年会 2008 年 3 月 26 日 “近接場ヘテロダイン過渡格子法を用いた TiO₂ ゴルの光化学反応ダイナミクス計測”
18. 奥田光秀、片山建二、日本化学会第 88 春季年会 2008 年 3 月 26 日 “近接場ヘテロダイン過渡格子法によるアントラセン光二量化反応ダイナミクス計測”
19. 中里祐太、奥田光秀、片山建二、日本化学会第 88 春季年会 2008 年 3 月 26 日 “シングルショット近接場ヘテロダイン過渡格子法を用いた金ナノ粒子の生成ダイナミクス測定”
20. 片山建二、日本分析化学会第 55 年会 2007 年 9 月 19 日 “近接場ヘテロダイ

ン過渡格子分光法の開発とその応用”

21. 奥田光秀、片山建二、日本分析化学会第 55 年会 2007 年 9 月 19 日 “近接場ヘテロダイン過渡格子法を用いた光化学ダイナミクス計測法の開発”
22. 中里祐太、片山建二、日本分析化学会第 55 年会 2007 年 9 月 19 日 “マイクロチップ内金ナノ粒子合成と光照射による影響”
23. 片山建二、井上隼仁、沈 青、豊田太郎、キースネルソン、第 68 回応用物理学会学術講演会 2007 年 9 月 4 日 “近接場ヘテロダイン過渡格子法を用いた強誘電体結晶内でのテラヘルツ波の発生と検出”
24. 奥田光秀、片山建二、日本化学会第 87 年会 2007 年 3 月 25 日 “近接場ヘテロダイン格子法を用いたワイドダイナミックレンジ時間分解分光法の開発”
25. 榊原仁美、内村久遠、片山建二、日本化学会第 87 年会 2007 年 3 月 25 日 “近接場ヘテロダイン格子法を用いたマイクロ空間内の分光計測”

[その他]

詳細な成果報告書は研究室ホームページ <http://www.chem.chuo-u.ac.jp/~spec/index.htm> に公開します。

6. 研究組織

(1)研究代表者

片山 建二 (KATAYAMA KENJI)
中央大学・理工学部・准教授
研究者番号：00313007

(4)研究協力者

豊田 太郎 (TOYODA TARO)
電気通信大学・電気通信学部・量子・物質工学科・教授

沈 青 (QING SHEN)
電気通信大学・電気通信学部・量子・物質工学科・助教

永徳 丈 (EITOKU TAKESHI)
中央大学・理工学部・応用化学科・助教