

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 10 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K18816

研究課題名（和文）表面プラズモン共鳴観察によるアクティブマターのメカニズムの解明

研究課題名（英文）Investigation of active matter mechanics by surface plasmon resonance observation

研究代表者

渡部 正夫（Watanabe, Masao）

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：30274484

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：アクティブマターは「自身が備える仕組みを利用して外界のエネルギーを運動エネルギーに変換して動く物質・物体」として定義される。金薄膜を蒸着した基板を設置した溶液の底部から臨界屈折率以上で光を入射すると光は基板表面で全反射し、液体側にエバネッセント波が染み出し、表面プラズモン共鳴（SPR）を励起する。本研究では、SPRの共鳴条件が個体表面近傍の物質の屈折率に敏感に変化することに着目し、3つの研究種目（漏れ全反射計測による壁面極近傍の液滴挙動観察、SPR計測による壁面極近傍の液滴挙動観察、SPR計測による分散質（液滴）と分散媒の挙動観察）を行い、固体表面極近傍の液滴挙動を考察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金薄膜を蒸着した基板を設置した溶液の底部から臨界屈折率以上で光を入射すると光は基板表面で全反射する。その際、液体側に染み出したエバネッセント波が、金属表面での自由電子の縦波振動である表面プラズモン共鳴（SPR）を励起する。本研究では、SPRの共鳴条件が個体表面近傍の物質の屈折率に敏感に変化することを利用して、基盤から数十nm程度の距離に存在する物質の輸送現象を約20 μs以下の時間間隔で観察することが可能となった。光学分解能の限界（約200 nm）よりも遥かに小さい領域での輸送現象の観察が可能である本計測法は、マイクロナノ流体力学の研究分野を大きく変革する潜在性を有している。

研究成果の概要（英文）：Active matter is defined as "a material that moves by converting the external energy into kinetic energy using its own mechanism." When light is incident at a refractive index higher than the critical refractive index from the bottom of a solution on which a substrate with a thin gold film is deposited, the light is reflected at the surface of the substrate, and evanescent waves seep out to the liquid side, exciting surface plasmon resonance (SPR). Focusing on the fact that the resonance condition of SPR changes sensitively to the refractive index of materials near the substrate, the following research (observation of droplet behaviour in the near-field of the substrate by total leakage reflection measurement, observation of droplet behaviour in the near-field of the substrate by SPR measurement, and observation of dispersive matter (droplet) and dispersant behaviour by SPR measurement) were conducted to elucidate the droplet behaviour in the near-field of the substrate.

研究分野：流体力学

キーワード：表面プラズモン共鳴 アクティブマター 表面極近傍流れ場 濃度分布計測 マイクロ流体システム

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) アクティブマターは「自身が備える仕組みを利用して外界からエネルギーを運動エネルギーに変換して動く物質・物体」と定義される。研究代表者らは、液滴衝突のダイナミクスについての研究の過程で、アクティブマターの一つである「STA+塩化塩水溶液内を自走する、ヨウ化カリウムで飽和したニトロベンゼン液滴」の存在を認識し、溶液中に存在する分散質（液滴）であるアクティブマターが、固体表面上もしくは固体表面極近傍に存在する物質と相互作用することにより、運動エネルギーを生成することを知るに至った。このアクティブマターの運動メカニズムを解明するためには、固体表面極近傍の分散質（液滴）の運動、および分散質（液滴）と分散媒との相互作用を観察することが必要不可欠であることを理解した。さらに、このメカニズムを解明することにより、非混和相中の流体の操作を行うマイクロ流体システムにブレークスルーをもたらすことに思い至った。

(2) このメカニクスを解明するためには、基板極表面での分散質（液滴）と分散媒の相互作用の時空間変化についての詳細な情報が必要不可欠である。研究代表者らは、基板表面に接する物質の屈折率によって表面プラズモン共鳴の励起条件が敏感に変化するため、表面プラズモン共鳴がバイオセンサ等に応用されていることに着目した。高速度カメラを用いて表面プラズモン共鳴を観察することにより、基板極近傍における分散質（液滴）と分散媒の相互作用の時間発展を得る斬新な手法を想起した。

### 2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、アクティブマターを用いたマイクロ流体システムを開発するために、アクティブマターのメカニズムを解明することである。液滴アクティブマターのメカニズムを解明するためには、分散質（液滴）と個体表面近傍での挙動、および分散質（液滴）と分散媒との固体表面上での挙動を解明する必要がある。液滴と分散媒が混和性の場合には、移流による物質移動と相互拡散による物質移動が発生するため、個体表面極近傍での液滴と分散媒の濃度分布を計測することが必要不可欠となる。

(2) この目的のため、金属表面での自由電子の縦波振動である表面プラズモン共鳴を用いる。表面プラズモンの励起条件は金属表面に接する媒質の屈折率に大きく依存し、入射光のエネルギーが効率よく励起に利用される共鳴条件においては全反射光の反射光強度が大きく変化する性質を利用して、固体表面極近傍での分散質（液滴）の挙動を観察する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 漏れ全反射計測による壁面極近傍の液滴挙動観察

① 本研究で使用する漏れ全反射計測法は、TIR (Total Internal Reflection) または FTIR (Frustrated Total Internal Reflection) とよばれ、非伝搬光である近接場光 (エバネッセント光) を利用した計測法である (Shirota ら, 2017)。

近接場光を生じさせる方法の一つに、光の全反射を利用する方法がある。異なる屈折率を有する2つの媒質の境界面に対し、高屈折率側から低屈折率側へと臨界角以上で入射した光 (電磁波) が全反射を生じる際、全反射面において、高屈折率側から低屈折率側へと漏れ出すように界面近傍に近接場光が局在する。この近接場光は界面鉛直方向に対してその光強度  $I$  が指数関数的に減衰することが知られている。

② 本研究では、コリメートされた単色光源をプリズム上面に入射し全反射を起こすことで近接場光を発生させている。液滴がこの染み出し深さよりも壁面近傍に接近した際に近接場光が液滴内部に吸収されるため、入射光の全反射における反射光強度が低下する。この反射光強度の低下を利用することで、衝突瞬間における壁面極近傍の空気薄膜の挙動を観察することが可能となる。この計測法のメリットは、光干渉法とは異なり入射光の波長に依存する回折限界を超えた  $z$  方向の解像度を得ることができる点にある。これは、近接場光強度が界面近傍で急激に減衰することを利用しているためである。

③ シリンジに取り付けた注射針から自由落下する液滴がプリズム上面に衝突する瞬間に、全反射を起こす入射レーザー光の反射強度が時間変化する様子を撮影した。カメラには PHOTORON 社製高速度カメラ FASTCAM Mini AX50 を使用し、顕微鏡レンズ (Leica Microsystems, マイクロ

スコープ Z16 APO) を用いて撮影した。なお、レーザー反射光の撮影はフレームレートを 76500 fps に固定した。液滴はシリンジに充填した純水がニードル先端から大気圧力下での自重による自由落下で滴下を行った。プリズム表面からニードル先端までの高さは 1.0 cm であり、このときの液滴の衝突速度は 10 回行った測定値の平均から  $V=0.34$  m/s と見積もられた。レーザー光源には波長 532 nm, 出力 1 mW の KOKUYO 社製半導体励起固体レーザーポインター ELP-G30N を用い、2 枚の凸レンズでレーザー直径を約 20 mm に拡大させプリズムに入射させた。入射光の入射角変化にはミラーを用い、常に入射角が  $14.33^\circ$  となるように固定した。また、プリズムには斜面部全長 35.4 mm の合成石英製直角プリズムを用いた。(Edmund, TS  $\lambda/20$  合成石英製直角プリズム 25MM 532NM AR)

## (2) SPR 計測による壁面極近傍の液滴挙動観察

① 表面プラズモン共鳴とは金属表面に対してある共鳴条件を満たした状態で光を入射した際に金属表面に存在する自由電子の集団的な粗密波(表面プラズモン)が入射光によって励起される現象である(Kim ら, 2017)。表面プラズモンを励起することで入射光はそのエネルギーを失い光強度は著しく低下する。また表面プラズモン共鳴条件は金属表面の屈折率に強く依存する。本研究では、近接場光(エバネセント光)を用いて表面プラズモンを励起させた。エバネセント光とは屈折率の異なる二つの界面間に光を全反射条件下で入射させた際に低屈折率側に染み出す光であり縦波の電場成分を有するため表面プラズモンを共鳴することが可能である。エバネセント光を用いた表面プラズモンの励起方法として Kretschman 配置を選択して、この方法ではプリズム全反射面から生じるエバネセント光を金薄膜表面に到達させることで金薄膜表面で表面プラズモン共鳴を発生させ、金薄膜表面での屈折率変化を非常に精度よく測定することが可能である。

② 表面プラズモンを発生させるための金薄膜として厚さ 50nm の金薄膜を有するスライドガラス(Platypus Technologies, Gold Coated Microscope Slides, AU. 0.500. ALSI)を用いた。プリズムには BK7 を材質とする直角プリズム(Edmund Optics, TECHSPEC, N-BK7 高精度直角プリズム)を用い、プリズム斜面部に金薄膜スライドガラスを張り付けて用いた。接着の際にはイマージョンオイル(OLYMPUS, イマージョンオイル, IO-08)をプリズム斜面部を用いた。表面プラズモン発生のための入射光源としては高出力コリメート LED 光源(Leimac, IHV-FX100A)を用いた。高速度カメラ(Photron FASTCAM Mini AX50)をしようし、光学顕微鏡レンズ(Leica Microsystems, マイクロスコープ Z16 APO)を用いて撮影した。

③ 液滴はシリンジに充填したエタノールがニードル先端から大気圧力下での自重による自由落下で滴下を行った。プリズム表面からニードル先端までの高さは 10 cm および 70 cm とした。プリズム入射光をエタノールの SPR 角度( $74.9^\circ$ )と固定した。撮影速度は 60,000 fps とした。

## (3) SPR 計測による分散質(液滴)と分散媒の挙動観察

① 分散媒中での分散質(液滴)の挙動観察を行うために、純エタノールを分散媒、純水を分散質(液滴)とした。自由落下する液滴が液膜に衝突する様子を観察し、固体表面極近傍での分散質(液滴)と分散の挙動を検討した。液膜と液滴との衝突実験を実現するために、スライドガラス(松浪硝子工業, M ICRO SLIDE GLASS S1112)を厚さ 50nm の金薄膜を有するスライドガラス(Platypus Technologies, Gold Coated Microscope Slides, AU. 0.500. ALSI)に接着することで直方体型の水槽を作成した。接着剤にはシリコンコーキング(信越化学工業, 一液縮合型 RTV ゴム KE42)を用いた。作成した水槽は底部が金薄膜蒸着スライドガラスとなっており、水槽の内側における底部面積は  $1672.0$  mm<sup>2</sup> であった。この値と水槽が正確な直方体形状であることを利用して、液膜厚さと水槽に注入する試料液体積との関係を計算した。液膜厚さを 0.1 mm ~ 1.0 mm とした。液滴直径は  $1.93 \pm 0.06$  mm, 衝突速度は  $1.4 \pm 0.02$  m/s とした。

② 水槽に注入後の液試料が金薄膜表面上で均一に広がり、水槽側面近傍でのメニスカスを除いて底部全体で一定の厚さを有するように、液試料注入後にプリズム固定台をゆっくりと回転させることで液体の均一分布を実現した。なおプリズムと水槽の勾配による厚さの不均一性が生じないように、4つの水平器(エビス, 丸型気泡管, 感度:  $0.50\text{mm/m}=0.0286^\circ$ )を同時に用いて正確な水平を実現した上で実験を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 漏れ全反射計測による壁面極近傍の液滴挙動観察

① 漏れ全反射計測による空気膜厚測定は、プリズムと球面レンズの間の気膜の厚さ分布を厚さ 0~200 nm の領域で測定することができた。この測定結果は近似的に求められた厚さ分布の理論

値との比較において概ね良好な一致がみられた。

② 液滴衝突時の入射光反射強度変化を撮影した画像を球面レンズの実験で得られた結果をもとに解析し、液滴衝突時の液滴-プリズム間の気膜厚さの空間分布と時間変化を推定することができた。その結果より、衝突から 100  $\mu\text{s}$  程度の非常に短い時間内で固体壁極近傍 100 nm 付近に空気層がトラップされることが推定された。固体壁極近傍 100 nm において液滴表面が固体壁に接近する速度は液滴全体の落下速度に比べて非常に小さいことが推定された。このことから、固体壁面極近傍においては液滴最下部周辺に対して、液滴の落下速度と逆向きの圧力が加わり、液滴の局所的な変形が生じている可能性が示唆された。

## (2) SPR 計測による壁面極近傍の液滴挙動観察

① 本研究では、エタノール（濃度 99.5%）の表面プラズモン共鳴角度（ $74.88^\circ$ ）に調整したため、金薄膜スライドガラス表面においてエタノールと接触する領域では表面プラズモン共鳴が生じ反射光強度が著しく低下する。そのため、得られる画像のうち最も明度が低い領域がエタノールと接触している領域であるということの意味している。フレームレート 60,000 fps で撮影したため、取得した画像間での時間間隔は 16.7  $\mu\text{s}$  程度である。落下液滴が固体表面極近傍領域に入ると、明度が低い領域として観察される。初めて液滴が観察された時刻を 0 s と定義した。液滴が視認されてから 30  $\mu\text{s}$  程度までは、落下高さによる液滴挙動の差異は確認されなかったが、50  $\mu\text{s}$  程度から液滴界面形状の差異が顕著となった。

②  $h=10$  cm からエタノール液滴を落下した場合には、液滴界面中央部が凹むため、液滴界面の固体表面最近傍部は円環状として確認された。液滴界面中央部の凹みをディンプル形状とよぶ。時間変化とともに液滴界面は同心円状に拡大していくことが確認された。 $h = 70$  cm からエタノール液滴を落下した場合には、ディンプル形状が形成されることはなく、その後も時間変化に従い液滴界面は歪な形状で拡大していくことが確認された。表面プラズモン共鳴観察によって観察される平均気膜厚さに関しては、液滴の落下高さによる差異は確認されず、最大で 10 nm 程度であり、時間変化とともに急激に減少していくことが確認された。

## (3) SPR 計測による分散質（液滴）と分散媒の挙動観察

① エタノール液膜に水液滴が衝突した直後に中心部付近に周囲反射強度よりも明るい白い楕円、あるいはドーナツ状の楕円が観察された。これはエタノール水溶液濃度が 100 % から低下し、90 ~ 60 % の濃度へと変化していることを表していると考えられる。時間経過とともに、濃度が変化している白い部分の範囲が水平方向に十分進展すると中央付近に黒いスポットが観察されるようになった。これはエタノール水溶液濃度がほぼ 0 % の、純水に近い領域であると考えられる。これらの結果より、水液滴がエタノール液膜と衝突した後は、完全に混合する前に、界面をある程度保ちながら液膜を排除して金薄膜表面上に到達することが示されたと考えられる。

② 液膜に対する衝突は混合が十分に行われる前段階である初期においては、固体壁表面を動く液滴面が 1 ms 程度のスケールを単位として現象が進行していくが、固体壁面に液滴が到達し、周囲エタノールとの混合が大きくなっていくと壁面近傍での変化はより長い時間スケールで行われていくことがわかった。衝突後 10 s 以上経過後においても純水液滴到達領域はあまり広がらず、固体表面との接触面をよく保っていることが観察された。30 s 前後の時間が経過すると液滴内に流入したエタノールと混合し、固体壁表面での濃度が減少した。したがって本実験での衝突速度では、膜厚が 0.2 mm 程度の衝突では固体壁表面の物性が液滴衝突現象に大きく影響すると示唆された。

③ 水液滴が壁面に到達してから最大半径に到達するまでの時間は液膜厚さに対して単調増加せず、無次元液膜厚さが 0.5 程度に極小値が存在した。また、無次元液膜厚さが 0.3 程度で壁面における純水領域の進展速度が最大となる。衝突液滴の直径がおおよそ 2.0 mm であることから、無次元厚さ 0.3 ~ 0.5 は、液膜厚さの 0.6 ~ 1.0 mm 程度に相当する。したがって、これらの液膜厚さにおける衝突時のエタノールと純水の混合濃度が挙動に影響を及ぼしている可能性がある。

### <参考文献>

① I. T. Kim, K. D. Kihm, Label free visualization of microfluidic mixture concentration fields using a surface plasmon resonance (spr) reflectance imaging, Experiments of Fluids, Vol. 41, 2006, 905-916.

② M. Shirota, M. A. J. Van Limbeek, D. Lohse, C. Sun Measuring thin films using quantitative frustrated total internal reflection (FTIR), The European Physical Journal E, Vol. 40, 2017, 54.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高橋 秀彦, 渡部 正夫, 小林 一道, 藤井 宏之
2. 発表標題 伝搬型表面プラズモン共鳴を用いた壁面極近傍の液滴衝突観察
3. 学会等名 日本機械学会第99期流体工学部門講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 秀彦, 渡部 正夫, 小林 一道, 藤井 宏之
2. 発表標題 壁面極近傍の衝突液滴界面の漏れ全反射計測
3. 学会等名 日本機械学会第98期流体工学部門講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畑 龍郎, 渡部 正夫, 小林 一道, 藤井 宏之
2. 発表標題 固体表面への液滴衝突時に固体表面-気液界面間に生じる気膜の挙動観察
3. 学会等名 日本機械学会北海道学生会第52回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高橋 秀彦, 渡部 正夫, 小林 一道, 藤井 宏之
2. 発表標題 漏れ全反射計測による壁面極近傍の液滴衝突観察
3. 学会等名 日本機械学会北海道学生会第49回学生員卒業研究発表講演会
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
研究 分担者	小林 一道  (Kobayashi Kazumichi)  (80453140)	北海道大学・工学研究院・准教授   (10101)	
研究 分担者	藤井 宏之  (Fujii Hiroyuki)  (00632580)	北海道大学・工学研究院・助教   (10101)	

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
---------	---------