

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14647

研究課題名（和文）界面分子濃度プローブと多光子吸収濃度変調によるマランゴニ対流の初生解明

研究課題名（英文）Experimental study of concentration Marangoni convection induced by multiphoton absorption concentration modulation

研究代表者

水嶋 祐基（Mizushima, Yuki）

静岡大学・工学部・助教

研究者番号：30844716

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：フェムト秒レーザーパルス（fsパルス）を活用した流体界面を非熱的に制御する手法（MCM）、および界面分子濃度を推定する光ファイバプローブ法（LMDP）の原理を開発した。

MCM開発においては、fsパルスを任意パターンに空間変調・集光して界面活性剤を失活させ、局所的な濃度勾配を形成、濃度差マランゴニ対流を起こす技術を構築し、その再現性を高めるfsパルスの照射面積や強度の指標を得た。

LMDP開発においては、界面活性剤の局所濃度に応じて変化する光強度を光ファイバーにて計測する技術を構築した。界面の分子濃度や微小距離、速度情報を取得する新しい測定技術の原理を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

濃度差マランゴニ対流は半導体結晶の高純度化や熱交換器の伝熱促進等、幅広い分野で応用が進む一方でその流動を明らかにする実験手法・実験条件は限定的である。

本研究は濃度差マランゴニ対流を光によって制御し、さらにその局所的な流れの様子を計測する手法を新たに確立した。いまだ不明な点の多い濃度差マランゴニ対流を多角的かつ実験的に明らかにする準備が整ったことは工学的に極めて有用であり、応用技術の高精度化や省エネに資する基盤研究として引き続き推進してゆく。

研究成果の概要（英文）：We have developed the principle of a method for non-thermal control of fluid interfaces (MCM, Multiphoton absorption Concentration Modulation) via femtosecond laser pulses (fs pulses) and a method (LMDP, LMDP, Liquid-surface Molecular Densitometry Probing) for estimating interfacial molecular concentrations via an optical fiber probe.

In the MCM development, we developed a technique to induce concentration Marangoni convection by inactivating surfactants by spatially modulating and focusing fs pulses in arbitrary patterns, which form a local concentration gradient.

In the development of LMDP, we constructed a technique to measure the light intensity that changes according to the local concentration of surfactant using optical fibers. The principle of a new measurement for molecular concentration, microscopic distance, and velocity at the interface was developed.

研究分野：流体力学

キーワード：濃度差マランゴニ対流 フェムト秒パルスレーザー レーザー誘起プラズマ 光ファイバプローブ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

気液二相流は地球規模の物質・エネルギー循環から工業プラント、生物まで普遍的に現れ、いずれも大小様々な流動が複雑に重畳したマルチスケール現象である。その計測技術の発展は各分野の問題解決や技術革新をもたらす。近年、従来の原理では検出不可能な極短・極小な時空間領域での流動現象の解明が求められている。気液・液液界面に生じる濃度差マランゴニ対流 (CoMC、 Concentration Marangoni Convection) は厚さ数 nm のごく薄い面内方向の濃度勾配が起こす流れで、ヒートパイプ内の液循環や半導体洗浄・乾燥等の応用研究が進んでいる。これら技術の高効率化や新たな技術展開に向け、CoMC 素過程の実験的解明が求められている。しかし CoMC を直接計測するには、界面の分子濃度を制御し、更なる局所濃度を μs オーダー (分子挙動が流れとして発現する時間) の分解能で計測する必要があり、現状これらを満たす方法は無い。

2. 研究の目的

CoMC の制御と直接計測に向けて、界面分子濃度プローブ (LMDP、 Liquid-surface Molecular Densitometry Probing) による近接場光を用いた MHz オーダー / ppm 分解能での界面分子濃度計測、および多光子吸収濃度変調 (MCM、 Multiphoton absorption Concentration Modulation) によるナノメートルオーダーでの光界面制御法の原理を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) MCM の基礎検討として、fs パルスと水の相互作用を明らかにする。fs パルスが集光された水中では、分子分解により水素と酸素などが生成される。生成物をガスクロマトグラフィーにて定量し、MCM 動作時のレーザー照射条件の足掛かりとする。具体的には下記項目を実施した。

レーザー誘起気泡の成分分析

変調パターン、パルスエネルギー、繰り返し周波数による生成物への影響

レーザーパターンの空間変調による生成物への影響

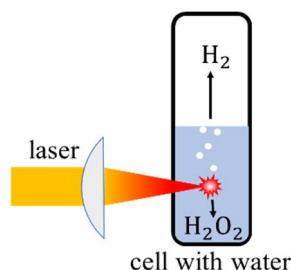
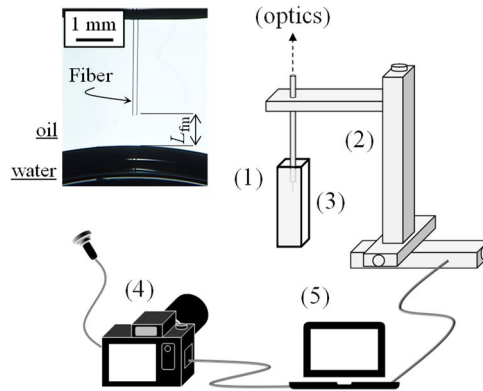


図1 : fs パルスと水の相互作用イメージ図

(2) LMDP の基礎検討として、界面近傍における光ファイバーの受光特性を明らかにする。光ファイバーにて気液界面からの反射光成分を捉え、シミュレーション結果との比較を行った。具体的には下記項目を実施した。

ファイバーの種類ごとの射出光特性の光学解析

界面とプローブ間の距離が受光特性に与える影響



(1) Fiber, (2) 3-axis motorized stage,
(3) Quartz cell, (4) Still camera, (5) PC

図 2 : 光ファイバー受光特性計測装置の概要

(3) MCM と LMDP による CoMC 直接計測【特許出願中】

4 . 研究成果

(1) パルスエネルギーと水素生成量（分子分解量）の関係

結果を下図に示す。青実線は $N_{H_2} = N (1 - \exp(-k(E - E_0)))$ で与えられる理論式であり、 N_{H_2} は単位パルス当たりの水素生成量、 N はパルスエネルギーが無窮大のときの水素生成限界、 E_0 はエネルギー閾値、 k はフィッティングパラメータである。パルスエネルギーに対し分子分解作用を示す H_2 の生成量は単調に増加していることが見て取れる。

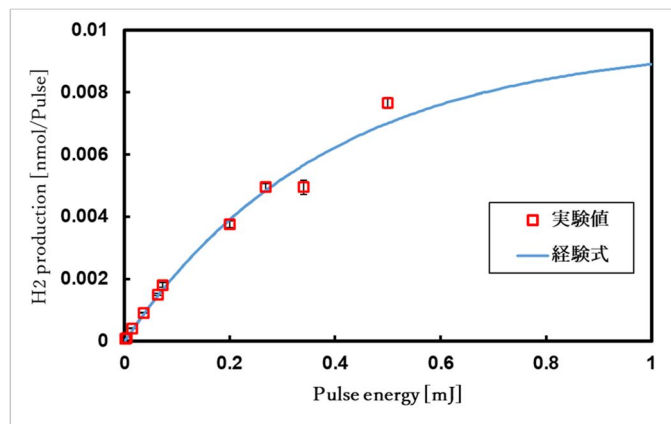


図 3 : パルスエネルギーに対する水素生成量

一方、同図縦軸を単位パルス当たりの水素生成量をパルスエネルギーで除したものが下図である。パルスエネルギーが 0.028 mJ の時が最も効率が良く、0.5 mJ に比べて効率は約 1.6 倍である。また、パルスエネルギーが 0.1 mJ を超えると効率が大きく低下することがわかる。これは、fs パルス集光部において生じるプラズマ体積中に存在する水分子の数が限られており、パルスエネルギーを大きくしても多光子吸収が起きる確率がこれ以上増加しないことを示唆する。これは熱的作用を誘発する原因となることから、分子分解を行う際はレーザーの照射領域を多数設けたビームパターンに成型し、エネルギーの供給過多を避けるようにする必要がある。

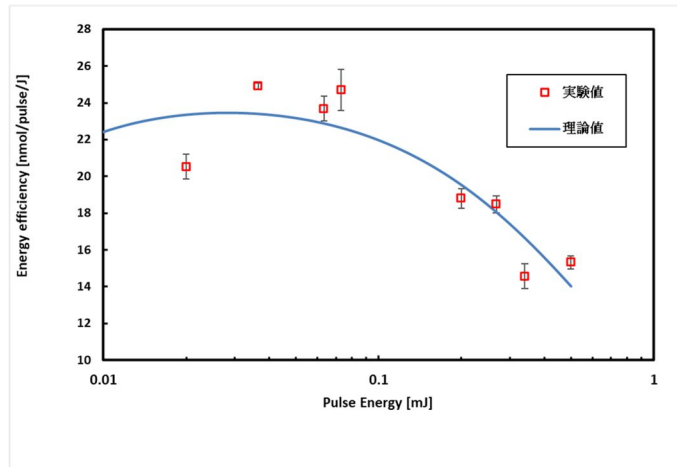


図 4：パルスエネルギーに対する水素生成効率

(2) ビームパターンと水素生成量（分子分解量）の関係

結果を下図および表に示す。光変調器にて fs パルスを 2~12 スポットに分けて水素生成量の分析を行ったところ、スポット数が少ない場合は生成量の増加が見られたものの、おおむね一定値となる傾向を得た。このことから、各スポットのエネルギーはスポット数でほぼ等分配され、各所で水と相互作用することが分かった。MCM を行う際は、fs パルスの出力と失活を起こす閾値がビームパターンの制約となることが分かった。この実験結果を解析することにより、MCM に使用する fs パルスの強度およびビームパターンを求めた。

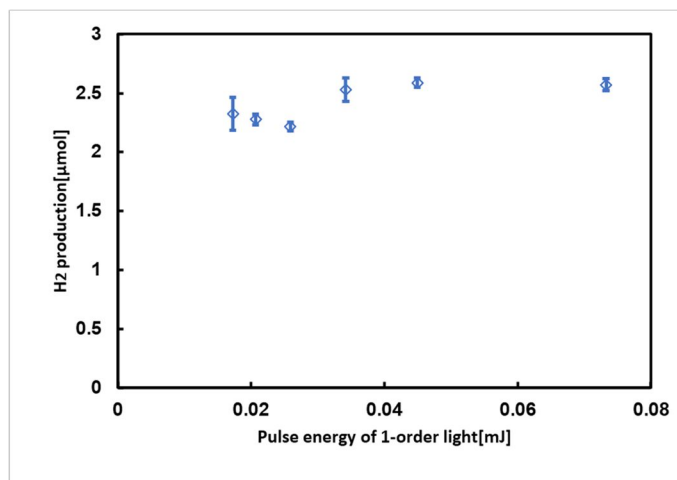


図 5：スポット数に対する水素生成量

表：スポット数とパルスエネルギーの関係

Number of spots	1-order light [mJ]
2	0.0730
4	0.0450
6	0.0322
8	0.0286
10	0.0232
12	0.0172

(3) ファイバーの種類ごとの射出光特性の光学解析

シミュレーションの結果を下図に示す。一般的な SI ファイバーと GI ファイバーを比較すると、SI ファイバーは先端面近傍に強い強度分布が見られ、GI ファイバーは比較的一様に分布する様子が見られた。この射出光特性は受光特性と同義であり、先端面近傍ほど受光感度が高いこ

とを意味する。

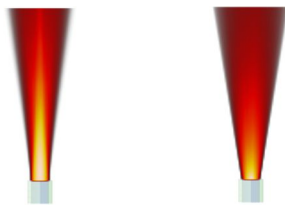


図6：ファイバーの射出光特性（左：SI、右：GI）

(4) 界面とプローブ間の距離が受光特性に与える影響

SIファイバーについてシミュレーションと実験を比較した結果を下図に示す。 I はファイバーが受光した光強度、 L はファイバーと界面までの距離をファイバー径で除した無次元距離である。同図よりシミュレーションと同様、界面近傍での受光強度が高いことが分かった。この結果をもとにLMDPに使用するファイバーの種類、先端径を求めた。

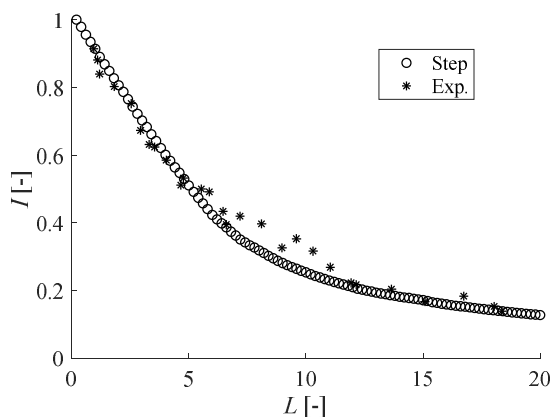


図7：SIファイバーの界面近傍における受光特性

(5) MCMとLMDPによるCoMC直接計測【特許出願中】

(6) まとめ

fsパルスの優れた時空間選択性を活用した、流体界面を非熱的に制御する手法(MCM)および界面反射光を高感度に計測し界面分子濃度を推定する光ファイバースロープ法(LMDP)、これらの原理を開発した。なお、現在特許申請準備中である。

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 1件）

1. 著者名 Yuki Mizushima	4. 巻 -
2. 論文標題 Newly Developed Method for The Liquid Thin-Film Thickness Measurement by Using Optical-fiber-based Reflective Probe	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nuclear Technology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Yoshia Miyachi, Hajime Furuichi, Toshiyuki Sanada, and Yuki Mizushima	4. 巻 93
2. 論文標題 Multipoint Gas-Liquid Phase Detection Method Based on a Thin-film Optical Waveguide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 65107
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0075435	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 Akira Kuwahara, Yuki Mizushima, Makoto Matsui, Tomoki Kozuka, Nobuyuki Mase	4. 巻 12
2. 論文標題 Electrodeless hydrogen production from seawater using femtosecond laser pulses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 9304-9309
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2RA01337A	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 Hajime Furuichi and Yuki Mizushima	4. 巻 241
2. 論文標題 Simultaneous measurement of film thickness and wave velocity in liquid-film flow with an optical fiber probe, micro-fabricated by a femtosecond pulse laser	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Science	6. 最初と最後の頁 1-14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ces.2021.116704	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9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 飯岡大貴, 真田俊之, 水嶋祐基
2. 発表標題 光ファイバースコープを用いた膜厚計測における界面形状と計測精度の関係
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 宮地慶亞, 真田俊之, 水嶋祐基
2. 発表標題 光ファイバースコープを用いた圧力測定におけるプローブ先端形状の検討
3. 学会等名 日本機械学会第100期流体工学部門講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺本悠二郎, 古市肇, 真田俊之, 水嶋祐基
2. 発表標題 フィルム型光導波路を用いた液膜流計測時の薄膜部検出に関する考察
3. 学会等名 日本混相流シンポジウム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 飯岡大貴, 真田俊之, 水嶋祐基
2. 発表標題 光ファイバースコープを用いた液膜計測における界面波検出信号に関する実験的検討
3. 学会等名 日本混相流シンポジウム2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Mizushima
2. 発表標題 Newly developed method for the liquid thin-film thickness measurement by using optical-fiber-based reflective probe
3. 学会等名 The 12th Japan-U.S. Seminar on Two-Phase Flow Dynamics 2022 (JP-US STPF '22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Okui, S. Mizumi, S. Tabata, T. Sanada, Y. Mizushima
2. 発表標題 Experimental and numerical assessment of liquid film thickness under high-speed gas flow
3. 学会等名 Turbomachinery Technical Conference & Exposition (ASME Turbo Expo 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Inoue, S., Kuwahara, A., Mizushima, Y., Matsui, M., and Mase, N.
2. 発表標題 Preliminary Experiments of Hydrogen Production from Water using Nano-second YAG Laser
3. 学会等名 15th International Workshop on Plasma Application and Hybrid Functionally Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 桑原 彬, 井上 柊, 水嶋 祐基, 松井 信, 小塚 智貴, 間瀬 暢之
2. 発表標題 フェムト秒レーザーを用いた海水からの直接水素製造法 の開発
3. 学会等名 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Mizushima Yuki, Kuwahara Akira, Matsui Makoto, Kozuka Tomoki, Mase Nobuyuki
2. 発表標題 A newly developed method of direct hydrogen production from seawater using femtosecond pulse laser
3. 学会等名 International Chemical Engineering Symposia 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 水素ガス製造方法および水素ガス製造装置	発明者 桑原彬、水嶋祐基、 松井信、間瀬暢之	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-188100	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

静岡大学教員データベース https://tdb.shizuoka.ac.jp/rdb/public/Default2.aspx?id=11281&l=0

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