

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 12 日現在

機関番号：25403

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550023

研究課題名（和文） 定量位相顕微鏡による石鹼薄膜中における
非平衡模様の生成と成長の研究研究課題名（英文） Nonequilibrium pattern formation and growth in a thinning soap film
studied by quantitative phase microscopy

研究代表者

藤原 久志（FUJIWARA HISASHI）

広島市立大学・情報科学研究科・准教授

研究者番号：40264949

研究成果の概要（和文）：純石鹼水にコの字型の針金の枠を浸し、上方に引き上げると枠内に石鹼膜が形成され薄膜化する。この垂直石鹼膜を反射干渉顕微鏡で観測すると、複雑な模様の生成と成長を観測できる。0.1 M オレイン酸ナトリウム水溶液など三種類の界面活性剤水溶液から作製した石鹼膜では、複雑な模様形成は見られなかった。また、0.1 M オレイン酸ナトリウム水溶液から作製した石鹼膜を定量位相顕微鏡で観測すると、400 nm を超える大きな段差の形成を見出した。

研究成果の概要（英文）：A vertical soap film was made by pulling rapidly a metallic frame out of an additive free soap solution. Nonequilibrium pattern formation and growth in the thinning soap film was observed on a reflection interference microscope. No nonequilibrium pattern was observed in soap films made from three types of surfactant aqueous solutions including 0.1 M sodium oleate aqueous solution. Quantitative phase microscopy allowed us to find emergence of a large step over 400 nm in a thinning soap film made from 0.1 M sodium oleate aqueous solution.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：物理化学、情報科学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：石鹼膜、定量位相顕微鏡、超薄膜、非平衡

1. 研究開始当初の背景

石鹼膜は、大科学者 Newton の眼に留まり、そして 1991 年にノーベル物理学賞を受賞した de Gennes を魅了した古くて新しい研究対象である。

今回、研究対象とする非平衡模様の生成・成長は、薄膜の顕微鏡観測法を開発中に、モ

デル系として石鹼膜を選択して見出した。純石鹼水にコの字型の針金の枠を浸し、上方に引き上げると枠内に石鹼膜が形成され薄膜化する。この垂直石鹼膜を横向きにした金属顕微鏡で観測すると、膜の反射干渉画像を記録出来る。記録された膜の画像を拡大表示・観察する事で、「研究成果」の図 5 に示すよ

うな興味深い模様が突如生成し、成長する現象を見出した。反射干渉計測の原理を参考に、灰～黒色を呈する石鹼膜の厚みは 5-50 nm と考えられた。

一方、私は近年、白血球系細胞の免疫機能を顕微鏡高速画像観測により研究してきた。その中で、定量位相顕微鏡（研究開始以前は、学外研究機関所有の装置を利用）を導入していた。定量位相顕微鏡は、光干渉技術に基づいて定量的な位相画像を得ることができ、ナノメートルの厚み感度とミリ秒の計測時間が期待できる（測定原理の詳細は、「研究の方法」を参照）。そして、本顕微鏡が上述の模様生成・成長の観測・記録にも適用可能と気づき、本研究を着想するに至った。

特に、本研究と同様な研究例としては、California Institute of Technology の Troian 教授のグループが、高分子を添加したドデシル硫酸ナトリウム水溶液で石鹼膜を作製し、その薄膜化の際に形成されるフラクタル模様を研究している（S. Berg et al., 2004, Physics of Fluids 16 S6）。Troian 教授らは模様形成に対する高分子添加の効果を重要視している。一方で、上述の予備実験では無添加の石鹼を用いているので、高分子の寄与は考えにくい。

こうした「試料の一般性」と「最新の計測手法（定量位相顕微鏡）」という二つの特長より、Troian 教授らと異なる視点から学術的に充分意義のあるデータを取得・発表可能と考えた。

2. 研究の目的

本研究では非平衡条件下にある石鹼薄膜中に生じる模様生成および成長機構の解明を目指す。具体的には、定量位相顕微鏡を組み込んだ石鹼膜作製・観測システムを構築し、石鹼膜作製条件を変えつつ、模様の生成と成長を高時空間分解能で記録・解析し、膜形成条件と模様生成・成長の動的挙動との関係を明らかにする。そして、現象の背後にある界面の物理・化学あるいは非平衡系の物理を明らかにしたい。

3. 研究の方法

(1) 垂直石鹼膜作製装置

図 1 に石鹼膜作製装置の模式図を示す。石鹼膜を作製・保持する金枠の位置制御に精密さと再現性を加えるために、4 台の自動ステージを導入した。

それぞれのステージの役割は以下の通りであ

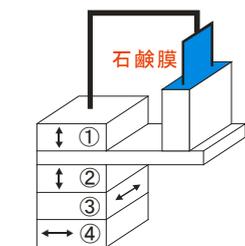


図 1 石鹼膜作製装置

る：(1) 1 台の垂直移動ステージは、石鹼水に金枠をつけ、引き上げる動きで石鹼膜を形成させる；(2) もう 1 台の垂直移動ステージと 2 台の水平移動ステージにより、石鹼膜の撮影位置（垂直方向および水平方向）を調節する。これら 4 台のステージを、自作ソフトウェアによりコンピュータ制御可能にした。

(2) 定量位相 - 反射干渉顕微鏡観測システム

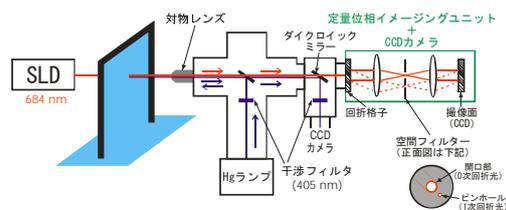


図 2 定量位相 - 反射干渉顕微鏡観測システム

図 2 に、定量位相 - 反射干渉顕微鏡システムの模式図を示す。同システムは、金属顕微鏡（対物レンズ：開口数 0.15, 5 倍）を中心に構成した。定量位相顕微鏡は、光源を 684 nm のスーパーluminescentダイオード（SLD）とし、金属顕微鏡に「定量位相イメージング（QPI）ユニット」および高精細 CCD カメラ（1600×1200 画素・30 枚/秒）を接続し構成した。SLD（ファイバ出力）と顕微鏡対物レンズ（コリメート用）の組み合わせにより、低コヒーレンスながら高輝度かつ直進性の高い照明用光源を実現した。これによりコヒーレントノイズの少ない干渉縞画像が得られた。また干渉縞画像の撮影用に画素大きさが比較的小さい（4.4 μm）CCD カメラを導入することで、空間サンプリング周波数を向上させた。

一方、反射干渉顕微鏡は、金属顕微鏡の落射照明（405 nm）による反射光（膜の前面と後面から）の干渉像をダイクロイックミラーで高速度 CCD カメラ（640×480 画素・200 枚/秒）に導く形で構成した。二台の CCD カメラの撮像データはハードディスクを利用した画像記録装置（自作）により長時間連続記録が可能である。

(3) 定量位相顕微鏡の原理

QPI 内の透過型回折格子に、SLD 光による石鹼膜像を結像させる（図 2 参照）。0 次回折光（実線）は、観察物体（石鹼膜）の位相情報を保持したまま、空間フィルターの開口部を通過し、撮像面上に再結像する。一方、1 次回折光（点線）は空間フィルターのピンホール部にて点光源に変換され、その後レンズにて平面参照波となって撮像面に照射される。こうして、撮像面には図 3 のような干渉縞像が形成される。なお、物体光と参照光が

共通光学系を通過する事で、振動等の外乱に影響されにくい測定が可能となっている。

何も物体がない時には、干渉縞は、撮像面上に等間隔で形成される。そして、試料

(位相物体) が存在する場合、図3のように干渉縞にズレが生じ、これを解析することにより試料透過による位相遅れを算出することが可能である。そして、QPIの回折格子に結像させる顕微鏡像の拡大倍率、および撮像面での干渉縞間隔を適切に調節することで、対物レンズの分解能(開口数に依存)と同等の空間分解能で定量的な位相情報を取得できる。実際の位相情報の抽出には、フーリエ変換を利用する(解析ソフトウェアは自作した)。得られた位相遅れと水の屈折率から膜厚変化を追跡可能である。

位相物体による縞のズレ

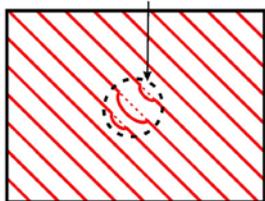


図3 撮像面に形成される干渉縞画像

4. 研究成果

(1) 構築した定量位相顕微鏡の性能

残念ながら所望の石鹸膜厚み測定分解能(1-2 nm)は達成できなかった。その原因として、照明用光波面の歪みが考えられ、その改善には空間位相変調器の導入が考えられる。

一方で、従来の反射干渉顕微鏡観測では難しい100 nmを超える段差を検出できることが実証できた。すなわち、試験的に0.1 M オレイン酸ナトリウム水溶液から作製した垂直石鹸膜を観察したところ、石鹸膜内で400 nm程度の急峻な膜厚変化が生じることが分かった(図4)。この膜厚変化は、これまで良く知られている「段階的薄膜化

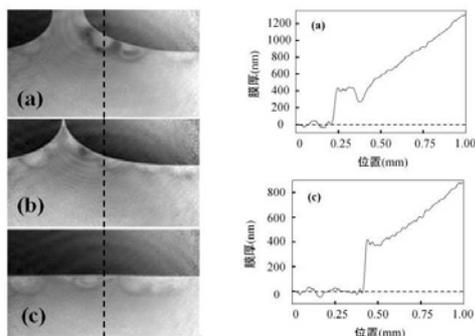


図4 オレイン酸ナトリウム水溶液から作製した垂直石鹸膜の定量位相画像(左側)とこれから計算した点線部分の厚み変化(右側)

(stratification)」での階段状の厚み変化(一段10-20 nm程度)に比べて遥かに大きく、石鹸膜研究における新たな知見と考えている。

(2) 垂直石鹸膜の作製と観測

① 純石鹸水より作製した垂直石鹸膜

図5に純石鹸水(ミヨシ石鹸製“無添加 食器洗いせっけん”)に水を加えて調製により作製した石鹸膜の反射干渉顕微鏡画像(金枠引き上げ後26秒に撮影)を示す。この画像は輝度がほぼ等しい幾つかの領域に分かれており、それぞれの領域は同じ厚みをもつと考えられる(図5参照)。このような階段状の層構造形成(stratification)は、これまでの石鹸膜研究でよく知られている。

その一方で、一般の人々も作製可能な垂直石鹸膜中にこのような興味深い複雑な模様の形成が確認できることは、界面の物理化学の観点からのみならず、科学啓蒙の観点からも意義深いと考えている。

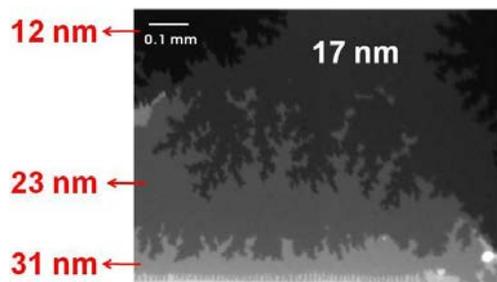


図5 純石鹸水より作製した垂直石鹸膜の反射干渉顕微鏡画像

② 0.1 M オレイン酸ナトリウム水溶液から作製した垂直石鹸膜

予備実験で用いた純石鹸の主成分はオレイン酸カリウム(含有率47%)である。このことから界面活性剤として入手が容易なオレイン酸ナトリウムを選択し垂直石鹸膜を

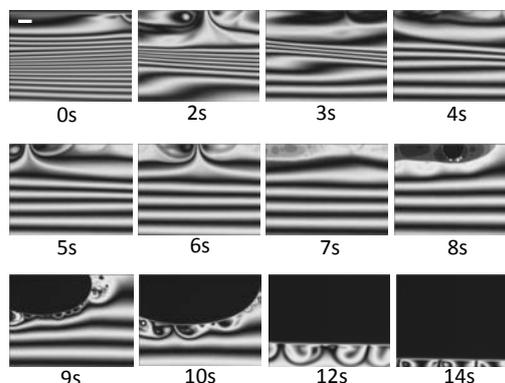


図6 0.1 M オレイン酸ナトリウム水溶液より作製した垂直石鹸膜の反射干渉顕微鏡画像(0sの画像の白線:0.1 mm)

作製した。図6に示すように、純石鹼のような複雑な模様（非平衡模様）形成は見られなかった。

③ 0.1 M ラウリン酸ナトリウム水溶液から作製した垂直石鹼膜

予備実験で用いた純石鹼の副成分はラウリン酸カリウム（含有率26%）である。このことから界面活性剤として入手が容易なラウリン酸ナトリウムを選択し垂直石鹼膜を作製した。図7に示すように、純石鹼のような非平衡模様形成は見られなかった。

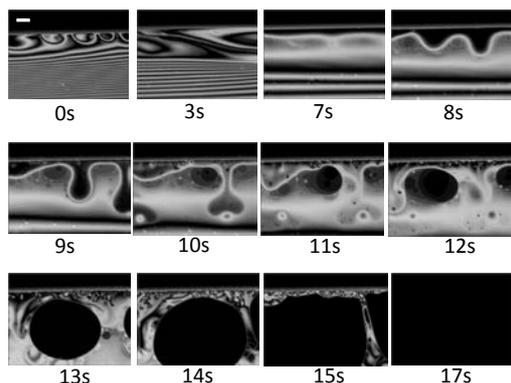


図7 0.1 M ラウリン酸ナトリウム水溶液より作製した垂直石鹼膜の反射干渉顕微鏡画像（0sの画像の白線：0.1 mm）

④ 0.05 M オレイン酸ナトリウムおよび0.04 M ラウリン酸ナトリウムの混合水溶液より作製した垂直石鹼膜

予備実験で用いた純石鹼の主成分および副成分を参考に、0.05 M オレイン酸ナトリウムおよび0.04 M ラウリン酸ナトリウムの混合水溶液から垂直石鹼膜を作製した。図8に示すように、純石鹼のような非平衡模様形成は見られなかった。

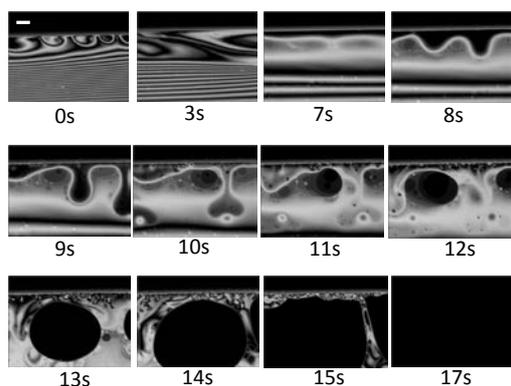


図8 0.05 M オレイン酸ナトリウムおよび0.04 M ラウリン酸ナトリウムの混合水溶液より作製した垂直石鹼膜の反射干渉顕微鏡画像（0sの画像の白線：0.1 mm）

⑤ 非平衡模様生成機構について

①から④で示したように純石鹼の主成分および副成分のみでは、複雑な非平衡模様は形成されなかった。実際の純石鹼には先述の二つを含めて数種類以上の界面活性剤が含まれており、今のところ、これらの複合作用によって非平衡模様が生じると推測している。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計4件)

- ① 信藤慎平、藤原久志、石渡孝、反射干渉顕微鏡による石鹼薄膜化の観測：画像表示・解析システムの開発、第5回分子科学討論会、2011年9月20日、札幌コンベンションセンター（札幌）
- ② 磯部耕兵、藤原久志、石渡孝、定量位相顕微鏡の厚み測定分解能の考察、第5回分子科学討論会、2011年9月20日、札幌コンベンションセンター（札幌）
- ③ 藤原久志、磯部耕兵、信藤慎平、石渡孝、垂直石鹼膜中における非平衡模様の生成と成長、第63回コロイドおよび界面化学討論会、2011年9月7日、京都大学（京都市）
- ④ 藤原久志、定量位相顕微鏡を用いた石鹼膜薄膜化観測、第4回分子科学討論会、2010年9月17日、大阪大学（豊中）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤原 久志 (FUJIWARA HISASHI)
 広島市立大学・情報科学研究科・准教授
 研究者番号：40264949