

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350038

研究課題名(和文) 共鳴界面張力波測定法の開発とナノ流体界面の測定

研究課題名(英文) Development of resonant capillary wave measurement method and its application to nanofluidic interfaces

研究代表者

火原 彰秀 (Hibara, Akihide)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30312995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：微小な液体の表面張力、あるいは油水界面張力を計測するため、界面張力波共鳴現象を利用した準弾性レーザー散乱(QELS)法により、微小液体表面・界面の張力を得る手法を研究した。共鳴QELS スペクトルでは、光学配置に依存しない特徴的なピークが現れ、このピークから表面張力を得ることができる。本研究では、QELS法理論の改良、QELS法の表面張力測定法へ応用する装置の開発、1ミクロンサイズの小さな界面を測定する可能性の検討を進めた。

研究成果の概要(英文)：A quasi-elastic laser scattering (QELS) method utilizing capillary wave resonance has been investigated for measuring surface or interfacial tension of microscale liquid interface. In the resonant power spectrum of QELS method, characteristic peaks which are independent of the optical setup were observed and could be utilized for determining the tension. In this study, we have improved the QELS theory for power spectrum prediction, investigated microfluidic devices and optical apparatuses, and discussed 1-micrometer-sized small liquid interfaces.

研究分野：分析化学

キーワード：マイクロ流体 ナノ流体 自由界面 界面張力波 光散乱 共鳴

### 1. 研究開始当初の背景

化学・生化学分析を数 cm 角の基板 (マイクロチップ) に集積化し、分析の高度化・高速化・並列化・自動化などを旨とする研究が盛んに研究されている。これまで、キャピラリー電気泳動の集積化をはじめ、各種の分析手法が集積化されており、高い注目を集める分野である。このマイクロ化学・生化学分析システム分野では、毎年 MicroTAS という国際会議が開催されている。

近年、1 細胞分析を旨とした研究や細胞から組織形成を旨とした細胞生化学的研究、ナノ構造 (1 マイクロメートル以下の空間や構造) を利用した分析法の開発やナノ空間内の液体の挙動の解明などの基礎科学的研究、簡易分析法を装置化してオンサイト分析 (環境やベッドサイドなど) に応用する研究などが進められている。

このうち特に、ナノ空間の分析法や基礎科学分野では、東京大学の北森教授・馬渡准教授や、名古屋大学の馬場教授・渡慶次准教授、MIT の J. Han 准教授などが研究を進めている。高度な加工と注意深い計測の結果、ナノ空間を用いたバイオ分子の分離や前処理など新しい分析原理などが提案されている。ナノ空間の基礎科学的研究は、新しい分析法・分析前処理法として大きな分野を形成する新分野として発展し続けている。

2 相以上の液体または気体を自由に接触・相分離するために、マイクロ流路の壁面の化学修飾法を開発し、その界面を準弾性レーザー散乱 (QELS) 法で解析してきた。この QELS 法では、入射光とローカル光を一定角度で交差させ、その角度への界面張力波からの散乱光をヘテロダイン計測することにより、界面張力波の周波数を決定する。この周波数と流体力学関係式より、界面張力を求めることができる。

QELS 法による微小界面計測には、計測原理上の限界があった。微小界面を計測するためにレーザーを集光する程、入射光とローカル光の角度精度が下がり、計測結果の精度低下を招くと同時に、信号強度も下がる点である。ところが近年当研究グループで界面張力波が、マイクロ流路壁面間で共鳴する現象を見いだした。つまり、流路幅が界面張力波の半波長の整数倍になる条件で共鳴し、非共鳴の波が素早く減衰することにより、QELS スペクトル上にこの共鳴に由来するピークが現れる。さらに、この現象が従来の二光束交差ではなく、単一集光により計測できることを明らかにした。

この発見の意義は、以下の点にまとめられる。

1 簡易な光学系により微小界面の張力が計測できる

2 空間との共鳴を利用しているため、光学系のずれや揺れに影響を受けず張力を計測できる

3 集光による計測窓の高周波化と計測する共鳴周波数の高周波化が同程度におこるので、ナノ界面計測への発展が見込める

これらの点を利用する手法の基礎科学と応用装置について研究を進めることを着想した。新しい分析装置の実現と、新しいナノ流体科学の解明という両面での成果を期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、ごく少量の試料から界面張力を決定する新しい分析法の原理を明らかにし、マイクロ界面分析装置を開発すること、および本分析手法をナノスケール界面に適用するための条件を明らかにし、1 マイクロメートルレベルの空間に閉じ込めた流体界面の特性を計測することである。

### 3. 研究の方法

界面に溶液中から溶質が吸着する場合の界面吸着濃度の決定には、界面張力 (表面張力) 測定がよく用いられる。界面張力  $\gamma$  は、界面過剰濃度  $\Gamma$  と Gibbs の吸着等温式

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad (1)$$

で結びつけられる。ここで  $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $C$  は液相濃度である。Eq. (1) より、界面張力がわかれば、吸着した溶質濃度を求めることができる。実験室レベルで界面張力を測定する方法としては、懸滴法 (ペンダントドロップ法) などが一般的である。

レーザーを用いて界面張力を測定する有力な方法に準弾性レーザー散乱法 (Quasi-Elastic Laser Scattering Method, QELS 法) がある。この方法では、気液界面や液液界面などの自由表面に発生している界面張力波 (英語では capillary wave) による光散乱を測定する方法である。界面張力波は、熱的に様々な波数・振動数の波がランダムに発生・伝搬・減衰する横波であり、純溶媒の場合の振幅は数オングストローム程度である。界面張力波を測定すれば原理的に、界面から 1 nm 程度の空間の情報を選択的に得ることが可能である。低粘度での界面張力波の波数  $k$  と振動数  $f$  との分散関係式は、ナビエ・ストークスの式から導かれるラムの式により与えられる。

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\gamma k^3}{\rho_1 + \rho_2}} \quad (2)$$

ここで  $\rho_1$  および  $\rho_2$  は界面を形成する流体 1 および 2 の密度である。

2 流体界面に波数  $K$  (波長  $2\pi/K$ ) のレーザー光を入射すると、光は界面張力波により散乱を受ける。この散乱は、運動量  $\hbar k$  の界面

張力波の準粒子(リブロン)による運動量  $hK$  の光子の散乱(あるいは, 波数  $k$  の界面張力波による波数  $K$  の光の回折)と見ることができる. この場合の散乱(回折)の条件は,

$$k = K \sin \theta \quad (3)$$

である. このとき入射光(波数  $K$ )の光周波数を  $F$  とすると, 界面張力波周波数  $f$  によりドップラーシフトを受け, 散乱光の周波数は,  $F \pm f$  となる. よって, 散乱光の光周波数を測定することで, Eq. (2)と Eq. (3)から界面張力を知ることができる.

可視光を用いる場合, 光周波数は数百 THz であり, この中の数 kHz~数 MHz のドップラーシフトを直接測定することは困難である. そこで, 周波数既知の参照光と散乱光を混合することで発生するうなり(ビート)を測定する光ヘテロダイン法により, ドップラーシフトスペクトルを得る. この時, Eq. (3)に示されるように, 参照光と入射光の角度を規定する必要がある. 図1のように, 回折格子を用いて散乱角を決定し, ビーカー中の水/ニ

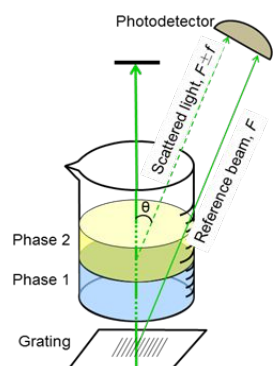


図1

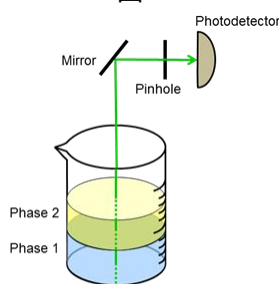


図2

トロベンゼン界面を測定すると QELS スペクトルが得られ, この周波数を  $f$  として Eqs. (2), (3)より界面張力が得られる.

図1では参照光を事前に分割したが, 入射光そのものを参照光として用い, 散乱光と参照光を入射光の光路内で混合する方法を図2に示す. この方法の装置構成は, 非常に単純でレーザー光を界面を透過させた後にピンホールを設置し, 光検出器でビート信号を検出するだけである. この配置により, レーザー中心部の直進成分が参照光の働きをして, ド

ップラーシフトをヘテロダイン法により検出できる. 以上の従来のバルクスケールの液液界面測定法を用いて, 界面活性剤の吸着現象, 油水界面の密度評価, 化学振動現象などが解析されている.

マイクロ流路の制限された空間における流路幅方向の界面張力波の伝搬を考えた. 界面張力波が流路壁面で反射する場合には, その波長と空間サイズ(流路幅)の関係が重要である. 空間サイズに対して非共鳴の波は素早く減衰するのに対して, 波の波長の整数倍が流路幅に一致する共鳴条件を満たす波は伝搬条件を満たすと考えた. この関係を波数  $k$ , 流路幅  $w$ , 自然数  $n$  を用いて表すと

$$wk = n\pi \quad (4)$$

となる. 実際に共鳴を起こすためには, もう一つ伝搬距離の問題がある. 流体の伝搬距離とマイクロ流路の幅の関係を調べたところ, チャンネル幅 100  $\mu\text{m}$  以下では十分共鳴が観測可能であり, その共鳴周波数が数百 kHz 程度以下となることがわかった.

図3のように, 単一ビームの QELS 装置の光路に対物レンズを入れた光学系を組み, ポリジメチルシロキサン (PDMS) 製流路中心付近の流体界面を通過したレーザー光のうち, 光軸から若干流路方向にずれた点にピンホールを設置して測定した. このピンホール配置により流路幅方向に伝搬する波からの散乱を

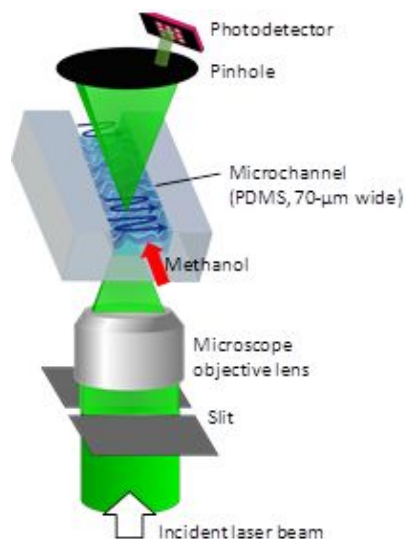


図3

計測できる. 幅 27~70  $\mu\text{m}$  のマイクロ流路内のメタノール/空気界面を測定した結果, 理論値と実験値がよい一致を示した.

界面張力の値を得る方法には, Eq. (4)の条件, および共鳴次数に定数が入る場合があることを考え, 2つの連続する中心周波数  $f_{n+1}$  および  $f_n$  から

$$\gamma = \frac{4(\rho_1 + \rho_2)w^3}{\pi} \left( f_{n+1}^{\frac{2}{3}} + f_n^{\frac{2}{3}} \right) \quad (5)$$

と界面張力を求めることができる。Eq. (5)を用いて、幅 70  $\mu\text{m}$  のメタノール / 空気界面の実測値から界面張力を求めたところ、21.2 mN/m (文献値 22.07 mN/m) が得られた。従来の QELS 法では、二つの平行ビームの交差配置をとるか、平行に近い単一ビームを用いていた。単一ビームの QELS 法において、空間分解能を求めて顕微鏡対物レンズによる集光を用いると、ビームの発散角が大きくなり、単一の特定波数を測ることができなくなり、広い波数幅の計測となってしまう。また、ビームの発散角やピンホール位置などの光学条件により、測定する中心波数が容易に変わってしまうので、単一ビーム法は適用できなかった。一方、本節で示した方法では、光学的には広い波数幅の計測であっても、計測する波の共鳴を用いるために空間サイズにのみ依存したピークが得られるという特徴がある。言い換えると、従来法では光学的精密さが求められていたが、新規手法では光学的セットアップはある程度ルーズに設定しても、界面張力波の共鳴という物理現象によりピーク位置がきまるためより簡便な手法が実現したと言える。

本研究では、この独自の手法である制限空間共鳴 QELS 法について研究を進めた。まず、光学配置から予測されるスペクトル形状予測法を原理に基づき提案・実証した。次に、これまでのチャンネルという 1 次元制限からアレイという 2 次元制限に共鳴 QELS 法を拡張した。さらに、1 ミクロンレベルの空間での共鳴の計測を目指した。

#### 4. 研究成果

(1) 液面に拡がりながら入射するレーザービームが、液面で散乱され、様々な角度から検出器に向けて進行する状況を考える。このような状況では、Eq. (3) に示すように散乱角により、測定される波数  $k$  が異なり、 $k$  によりスペクトルの中心周波数が異なる。そこで、図 4 のように散乱する液面の微小成分、検出器平面の微小成分を考えて重畳積分することで、観測されるスペクトル形状(ピーク位置)を予測する手法を提案した。図 5 に計算結果の一例を示す。この形状は実際のスペクトルとよく一致することを確認した。図 5 の例では空間制限による共鳴を考慮していないが、共鳴を考慮した場合には、共鳴由来ピークが現れることも確認した。この計算手法が確立したことにより、光学配置の最適化や、共鳴原理の研究が可能となった。

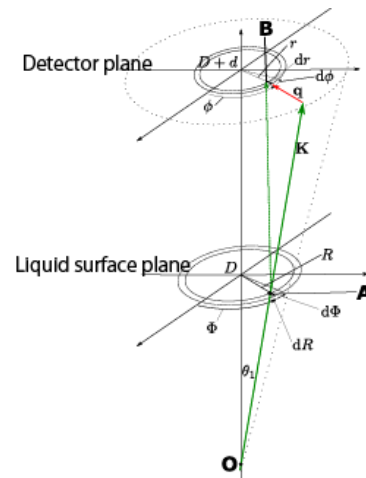


図 4

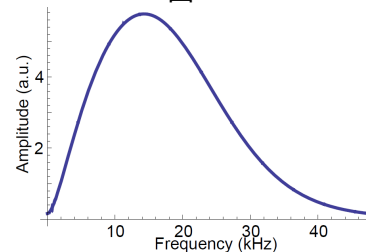


図 5

(2) 従来の空間制限共鳴 QELS では、直線流路の向かい合った壁面という 1 次元の共鳴を測定していた。これを円形や四角形などの 2 次元空間制限に拡張できれば、化学・バイオ分析で頻りに用いられるアレイ化分析の検出法としての展開も期待できる。

2 次元空間制限 QELS 法の実証のため、図 6 に示すような形の制御された開口を持つ PDMS 薄膜を作製し、水 / 空気の界面を計測した。直径 44 ミクロンの円形開口気液界面での QELS 測定結果の例を図 7 に示す。複数のピークをもつスペクトルが得られた。ピーク周波数の理論値は、太鼓膜振動のようなベッセル関数でスペクトルが説明できると仮定したときの値であり、実験値と非常によく一致している。また、大きさの異なる円形や四角形などの開口でも、共鳴ピーク周波数の理論値と実験値はよく一致した。円形開口の場合に界面活性剤を加えた場合には、張力の変化によるピーク周波数低下も観測された。この方法をさらに発展させ、微量試料の化学・バイオ分析へ応用していきたい。

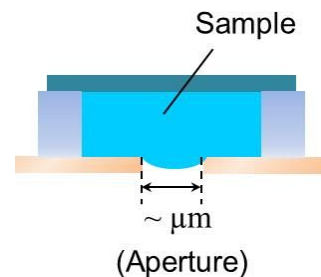


図 6



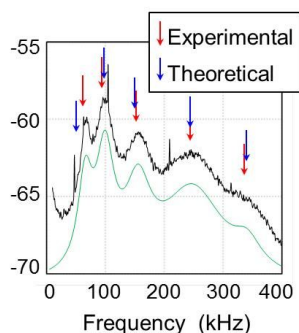


図 7

(3) ここまで独自の手法と発見に基づき、マイクロメートルスケールの気液界面を計測できることを明らかにしてきた。これまで計測の困難であったマイクロスケール界面を測定できるようになった点で、ナノ/マイクロ科学に大きな影響を与える手法になると期待しています。本研究では、さらにナノスケール界面計測に向けて空間スケールを小さくしていった。その結果 8 ミクロンの 1 次元 (チャンネル) 制限界面から 1.5 MHz 付近のピークを得ることに成功した。1 ミクロンスケールの界面を初めてレーザー分光にて計測することができた点で意義がある。さらに小さな界面を測ることで、ナノサイズの空間制限の硬化の有無などを検証できると期待できる。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

M. Chung, C. Pigot, A. Hibara, Micro/nanosurface tension measurement by 2D-capillary wave resonance, Proceedings of the 17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, 922-924 (2013). 査読有

T. Miyata, M. Fukuyama, A. Hibara, E. Okunishi, M. Mukai, T. Mizoguchi, Measurement of vibrational spectrum of liquid using monochromated scanning transmission electron microscopy energy loss spectroscopy, Microscopy, 63, 377-382 (2014). 査読有

<http://doi.org/10.1093/jmicro/dfu023>

火原彰秀, 微小スケールの液体界面と分析操作, 海洋化学研究, 27, 124-127 (2014). 査読無

[http://www.oceanchemistry.org/publications/TRIOC/PDF/trioc\\_2014\\_27\\_124.pdf](http://www.oceanchemistry.org/publications/TRIOC/PDF/trioc_2014_27_124.pdf)

〔学会発表〕(計 47 件)

鄭明夏, C. Pitot, 火原彰秀, マイクロスケール円形開口での表面張力測定, 第 27 回化学とマイクロ・ナノシステム研究会, 2013 年 5 月 24 日, 東北大学

鄭明夏, 火原彰秀, 空間制限条件下での界面張力波共鳴現象の解析, 日本分析化学会第

63 年会, 2014 年 9 月 18 日, 広島大学  
石川京平, 火原彰秀, 液体表面の自発共鳴を解析するマイクロデバイス作製法, 化学とマイクロナノシステム学会第 32 回研究会, 2015 年 11 月 26 日, 北九州国際会議場.

〔図書〕(計 3 件)

火原彰秀 (分担執筆, 分光化学分析法, pp. 179-203), "ベーシックマスター 分析化学", オーム社, 2013 年 8 月 ISBN:978-4274214257

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 界面張力の測定法および測定装置

発明者: 火原彰秀, クリスチャン ビゴ

権利者: 東京大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-112612

出願年月日: 2012 年 5 月 16 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 1 件)

名称: 界面張力の測定法および測定装置

発明者: 火原彰秀, クリスチャン ビゴ

権利者: 東京大学

種類: 特許

番号: 5850428

取得年月日: 2015 年 12 月 11 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://researchmap.jp/read0076918/>

<https://scholar.google.com/citations?user=kTMIJqkAAAAJ&hl=en>

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~okada/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

火原 彰秀 (HIBARA, Akihide)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 30312995

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし