

Title	ナノ・レーザ計測と粗視化モデルの相互補完解析法による界面フリイディクスの深化
Sub Title	Deepening of interfacial fluidics by mutually complementary analysis of nano-laser measurement and coarse-grained model
Author	菱田, 公一(Hishida, Kōichi) 佐藤, 洋平( Satō, Yōhei) 泰岡, 顕治( Yasuoka, Kenji)
Publisher	
Publication year	2019
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2018. )
JaLC DOI	
Abstract	固体・液体から成る界面極近傍に存在する水分子およびイオン群の挙動を明らかにするため、エバネッセント波照射による非侵襲計測技術、ならびに粗視化モデルに基づく分子動力学シミュレーションの開発を行った。固体表面性状やイオン混入によって、界面極近傍の水分子の振動モードおよび水素・非水素結合状態を実験的に明らかにし、水分子動態によって界面熱流動現象(イオン濃度や固体界面ゼータ電位)を把握することが可能となった。 Non-intrusive measurement technique using evanescent wave illumination and numerical simulation using coarse-grained model were developed in order to investigate dynamics of water molecules and ions in the vicinity of interface between liquid and solid. Experimental efforts revealed that the vibration modes and hydrogen/non-hydrogen bonding of water molecules in the vicinity of interface were significantly affected by hydrophilic/hydrophobic surface and ions. It can be concluded that it may be easy to understand the thermo-fluid dynamics in the vicinity of the interface using the water molecule dynamics.
Notes	研究種目：基盤研究(A)(一般) 研究期間：2014～2017 課題番号：26249022 研究分野：熱工学
Genre	Research Paper
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_26249022seika">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_26249022seika</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

令和元年5月24日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2014～2017

課題番号：26249022

研究課題名（和文）ナノ・レーザ計測と粗視化モデルの相互補完解析法による界面フュイディクスの深化

研究課題名（英文）Deepening of interfacial fluidics by mutually complementary analysis of nano-laser measurement and coarse-grained model

研究代表者

菱田 公一 (Hishida, Koichi)

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：40156592

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 31,600,000円

研究成果の概要（和文）：固体・液体から成る界面極近傍に存在する水分子およびイオン群の挙動を明らかにするため、エバネッセント波照射による非侵襲計測技術、ならびに粗視化モデルに基づく分子動力学シミュレーションの開発を行った。固体表面性状やイオン混入によって、界面極近傍の水分子の振動モードおよび水素・非水素結合状態を実験的に明らかにし、水分子動態によって界面熱流動現象（イオン濃度や固体壁面ゼータ電位）を把握することが可能となった。

## 研究成果の学術的意義や社会的意義

水分子からのラマン散乱光を取得し、振動モードおよび水素・非水素結合状態を計測可能としたことにより、界面極近傍熱流動現象の非侵襲計測技術の提案を行った点は、学術的にも社会的にも意義がある。更に、エバネッセント波照射による計測結果は、バルク領域とは異なる傾向を示していることから、シミュレーション領域の拡大をもたらす粗視化モデルの構築に貢献することが可能となった。

研究成果の概要（英文）：Non-intrusive measurement technique using evanescent wave illumination and numerical simulation using coarse-grained model were developed in order to investigate dynamics of water molecules and ions in the vicinity of interface between liquid and solid. Experimental efforts revealed that the vibration modes and hydrogen/non-hydrogen bonding of water molecules in the vicinity of interface were significantly affected by hydrophilic/hydrophobic surface and ions. It can be concluded that it may be easy to understand the thermo-fluid dynamics in the vicinity of the interface using the water molecule dynamics.

研究分野：熱工学

キーワード：熱流動相互補完解析法 自発ラマン散乱 エバネッセント波自発ラマンイメージング 分子動力学シミュレーション 粗視化モデル 振動スペクトル 界面熱流動ダイナミクス 界面フュイディクス

## 1. 研究開始当初の背景

液体・固体から成る界面の電位制御のみで高効率化を達成する界面フリイディクス開発のため、界面極近傍の現象を的確に表す物理パラメータおよび時空間スケールを抽出し、界面熱流動に関する理論の再構築を行う。

## 2. 研究の目的

界面極近傍に存在する水分子およびイオン群の挙動を明らかにするため、エバネッセント波照射による非侵襲計測技術、ならびに粗視化モデルに基づく分子動力学シミュレーションの開発を行う。

## 3. 研究の方法

- (1) エバネッセント波照射によるラマン分光計測システムの概略を図1に示す。波長532 nmを有するレーザ光をプリズムに導入し、デバイスを構成する石英ガラス・電解質溶液界面において全反射させた(Kazoe & Sato 2007)。2回目の全反射で発生したエバネッセント波を励起光として照射し、界面極近傍に存在する水分子からのラマン散乱光を、分光器を介してEM-CCDカメラにて撮像した。得られたラマンスペクトルにラマンMCR法を適用し、水分子の振動モードの割合を算出した。
- (2) 系の温度を298 K、液体分子数を10,000として分子動力学シミュレーションを行った。固体壁面は、実験にて用いた石英ガラスをモデル化として、結晶構造が六員環構造のみで構成された $\beta$ -クリストバライト・モデルを図2のように作成した。固体・液体界面の相互作用を再現する際に良く用いられている、結合の計算や原子の固定を必要としないポテンシャル関数であるCLAYFFモデルを使用した。固体表面は(111)平面にシラノール基(-SiOH)を附加した。水分子のモデルとして、上述のCLAYFFモデルがSPCモデルの水分子と固体の影響を表現するために構築されたモデルであることを考慮して、SPC/Eモデルを用いた。

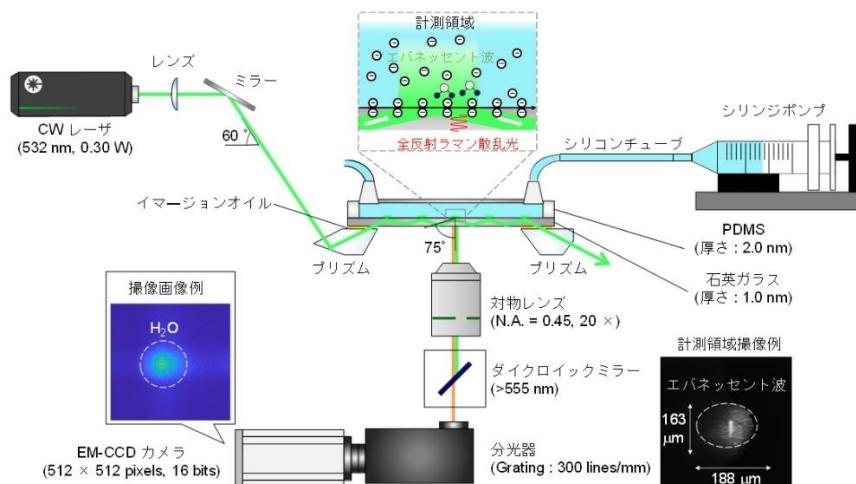


図1 エバネッセント波照射によるラマン分光計測システムの概略図。

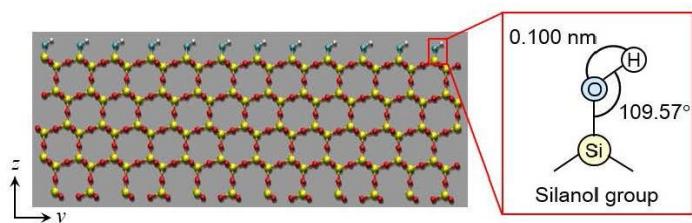


図2 石英ガラス表面の $\beta$ -クリストバライト・モデルの概念図。

## 4. 研究成果

(1) 界面極近傍の水分子のラマンスペクトルを図3に示す。これにラマンMCR法を適用し、水分子の振動モードの割合を算出する。石英ガラスを用いたデバイスにおいて、界面極近傍とバルク、そして親水性と疎水性に違いによる、水分子の振動モードの割合を図4に示す。ここで、 $\nu_1$ は対称伸縮振動、 $2\nu_2$ は変角振動、そして $\nu_3$ は非対称伸縮振動を示している。界面極近傍とバルクを比較すると、 $\nu_1$ が増加し、 $2\nu_2$ が減少している。これは水素結合状態にある水分子がバルクよりも増加していると考えられる。上述の現象は、疎水性に比べて親水性の方が顕著であることが判った。これは石英ガラスのシラノール基のよって、水素結合の状態が促進されていると考えられる。

(2) 塩化カリウム溶液の濃度変化による石英ガラス界面ゼータ電位変化と、水分子の振動モード変化に関する実験を行い、図5に計測結果を示す。縦軸は $\nu_1$ と $2\nu_2$ の比を示しており、横軸は塩化カリウム溶液濃度から算出した界面ゼータ電位(mV)を示している。これにより、水分子の振動モードの計測により、界面ゼータ電位の非侵襲計測が可能であることが示唆された。

(3) 界面極近傍とバルクにおける水分子の拡散係数を求め、図6に示した。拡散係数は壁面に近い領域ほど減少し、壁面から約1nmまでの領域においては、バルクと比べて約13%減少することが判った。これは、固体表面に付加されたシラノール基(-SiOH)に含まれる、極性を有するヒドロキシ基(-OH)と水分子が水素結合を形成し、固体壁面上にトラップされていると考えられる。

## &lt;引用文献&gt;

Kazoe, Y. & Sato, Y., Effect of ion motion on zeta-potential distribution at microchannel wall obtained from nanoscale laser-induced fluorescence, *Analytical Chemistry*, Vol. 79, 2007, 6727-6733.

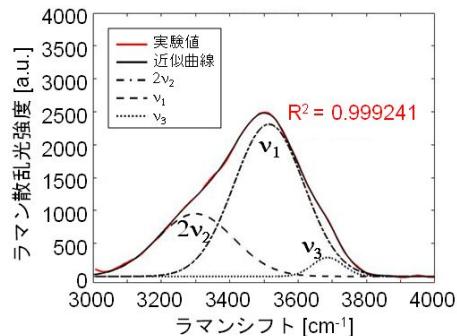


図3 界面極近傍の水分子のラマンスペクトル。

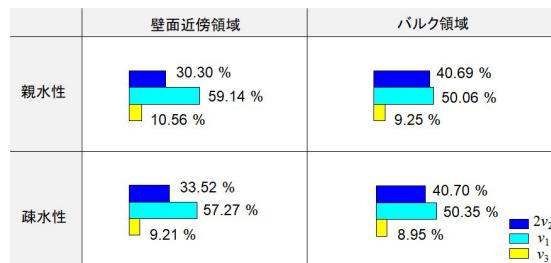


図4 水分子の振動モードの割合。

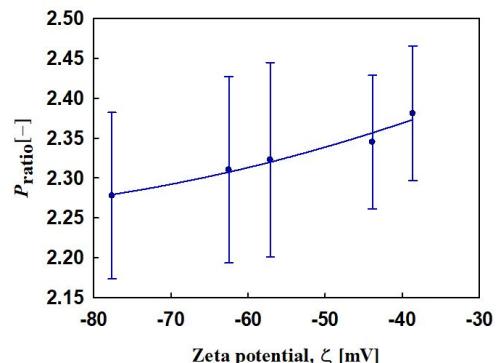


図5 石英ガラス界面ゼータ電位と水分子振動モードとの関係。

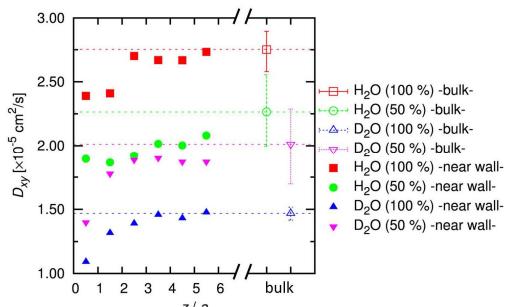


図6 分子動力学シミュレーションによる界面極近傍とバルクにおける水分子の拡散係数。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計3件)

Tomobe, K., Yamamoto, E., Kojić, D., Sato, Y., Yasui, M. & Yasuoka, K., Origin of blue shift of water molecules at interfaces of hydrophilic cyclic compounds, *Science Advances*, 査読有, doi: 10.1126/sciadv.1701400, 2017.

Hishida, K., Ichiyanagi, M., Kazoe, K. & Sato, Y., Combined laser-based measurements for micro- and nanoscale transport phenomena, *Heat Transfer Engineering*, 査読有, Vol. 35, No. 2, 2014, 125–141.

Kuriyama, R. & Sato, Y., An investigation of measurement condition for non-intrusive velocity determination based on thermal tracing by Raman imaging, *Journal of Thermal Science and Technology*, 査読有, Vol. 9, No. 2, 14–00351 (11pp), 2014.

### [学会発表](計12件)

Tanaka, M., Yamamoto, K., Sato, Y. & Hishida, K., Development of multi-wavelength spontaneous Raman imaging for ion concentration and temperature distribution in microfluidic device, *The First Pacific Rim Thermal Conference*, 2016.

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：佐藤 洋平

ローマ字氏名：( SATO, Yohei )

所属研究機関名：慶應義塾大学

部局名：理工学部

職名：教授

研究者番号(8桁)：00344127

研究分担者氏名：泰岡 顕治

ローマ字氏名：( YASUOKA, Kenji )

所属研究機関名：慶應義塾大学

部局名：理工学部

職名：教授

研究者番号(8桁)：40306874