

研究終了報告書

「ラマン温度イメージングによる分子選択的な熱分析」

研究期間：2017年10月～2021年3月

(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)

研究者：岡島 元

1. 研究のねらい

本研究のねらいは、不均一系や非平衡系における分子種ごとの熱の偏りを分子選択的に可視化するための新規分光イメージング技術を確立することである。このような分析技術は基礎科学だけでなく、材料科学、生命科学などの幅広い分野で求められている。例えば駆動中の導電性デバイスの温度を、分子を区別して測定することができれば、異常に発熱している分子種を判別することができ、そのデバイスの長寿命化に非常に有用な情報が得られる。このように光学測定での空間分解能を超えて特定の分子種に局在している熱を分析する新技术を構築することが本研究の目的である。本研究を通して、熱分布の不均一性を可視化し熱平衡化を追跡することにより「ナノスケールでの熱動態の基礎的理解」の達成に貢献する。

分子選択的な熱分析技術の確立を目指して、分子振動や格子振動の「ラマン温度」に注目する。ラマン温度はストークス・アンチストークスラマン散乱強度から定量できる熱分布温度である。異なる分子・結晶は異なる振動バンドを与えるため、それぞれを区別することで各分子・各結晶のラマン温度が計測できる。本研究では、低振動数領域のマルチチャンネル検出型ラマン分光を活用して、高い正確性で高速・高感度にラマン温度を計測し、その時々刻々の変化までも可視化できる分光イメージングシステムを開発する。さらにファイバープローブを用いた *in situ* 測定システムにより、幅広い試料に適用可能なラマン温度イメージングへ発展させる。

開発する新規熱分析技術を3つの系(反応場・結晶相転移・導電性デバイス)に適用することでこの分析の計測精度を評価し、新しい熱物性・熱物理現象への応用可能性を示すことも本研究の目標である。異なる場所、異なる分子・結晶、異なる格子振動におけるそれぞれの温度の相違やその時間変化は熱の流れに対応すると考えることができる。本研究を通して、「スペクトル学的理解」という観点から媒質分子を区別した温度の分析を行い、媒質分子間の熱輸送に関して新規の知見を得ることも目標とする。

このような研究を通して、ラマン温度分析を信頼性の高い温度計測として汎用化することや、分子選択的な温度計測あるいは熱分析の学術的意義を示す。「どの分子がどこにどれだけあるか」という分子情報を拡張し、分子選択的な温度情報を抽出することで、分子情報と熱情報を融合した新規分析分野の開拓を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究のねらいを達成するために、まず、ラマンスペクトルのストークス・アンチストークス強度比を高精度に測定すること、特にマイクロデバイスの分子温度をサブ μm スケールで *in situ* に測定することに特化した共焦点顕微ラマン分光装置を開発した。開発した装置を用いて下記の研究を進め、それと並行して、正確な温度決定のための補正法の検討や、装置のさらなる高感度化を行なった。

本研究の分析の対象として、マイクロリアクター中の *in situ* 温度計測に注力した。マイクロリアクターとは厚さや幅が μm スケールの微小流路によるフロー型の精密反応デバイスである。大きな比表面積によって効率的に熱交換し、内液を精密に温度制御できることはこのデバイスの有用な特徴のひとつである。たとえマクロスケールでは爆発的に発熱が生じてしまう反応であっても、マイクロリアクターを用いて安定に反応を制御でき、加熱による生成物の変性を防げることが報告されている。しかしながら、極めて小さいリアクター内部が実際にどのくらいの温度に達しているのかを測定する手法はほとんどない。

そこで本研究では、共焦点顕微装置の高い空間分解能と、ラマン分光による分子選択性を活かしてリアクター内部の温度計測を行った。まず、微小流路において、内液の温度を流路媒質と区別して計測することが可能であることを示し、加熱・冷却された流路を流れる水の温度が流路に追隨して変化する様子を実測した(図 1)。このような空間選択的な温度分析の有効性を示した後、発熱化学反応を対象にして、反応が起きているその場の、反応に関与している分子の温度を調べた(図 2, 3)。その結果、たとえ効率的な除熱効果が期待されているマイクロリアクターであっても、反応点近傍においては局所的な温度上昇が生じることが分かった。また、生成物が反応点近傍に局在するとき、その分子種のラマン温度が局所温度上昇を反映することも分かった。

このように、本さきがけ研究の実施により、マイクロデバイスの分子温度測定のための装置や解析法を新たに構築し、分子選択的な温度計測が、反応場での局所温度上昇を *in situ* に追跡するのに有効であることを示した。

新型コロナウイルス感染症の影響を受け6ヶ月間研究期間を延長した。その期間に、化学反応が進行している正にその場での、反応分子種選択的なラマン温度イメージングと、それに対応する数値シミュレーションを実施した。反応物が接触する界面に生成物が局在し、局在した生成物が周囲の他の反応分子種に対して系統的に高い温度をもつこと、すなわち生成物の変性に直接関係する局所温度上昇(ホットスポット)を実測することができた。

(2) 詳細

「微小空間のラマン温度分析のための高感度共焦点顕微ラマン分光装置の開発」

微小反応流路や微結晶のラマン温度を分析するための装置開発を行なった。633 nm 励起の顕微ラマン分光計を構築し、高感度な CCD カメラ検出器を用いることで、また、複数台の分光器を同期することで、ストークス・アンチストークスラマン散乱を精密に測定できるようにした。さらに、マイクロリアクターの温度分析を走査型で行えるよう、顕微鏡部分を独自に設計・製作した(図 1 a)。その結果、奥行き 100 μm の流路中の水に対しても、これまで行ってきた

測定(500 μm の毛細管中の水の測定)と同程度の精度でラマン温度を測定することができた。以降の研究で活用すると並行して、開発した装置に改良を加えることで、短波長(532 nm)励起での高感度な測定や、長波長(785 nm)での光ダメージの少ない測定が可能になった。(下記研究成果と共に、その他の成果-2にて発表)

「加熱・冷却マイクロリアクターを流れる水の温度分析」

上記の高感度共焦点顕微ラマン分光装置と加熱・冷却マイクロリアクターとを組み合わせたシステムを用いて、流路を流れる水の温度分析を行なった(図 1)。分子間振動に由来する低振動数領域のラマンスペクトルのストークス・アンチストークス成分の強度比から温度を決定する方法によって、流路中の水だけでなく流路媒質(ガラス)までも温度分析することができ、10 分間の測定時間で 1 K の精度での温度測定が可能である。連続フローシステムでの定常的な温度分布を観測した。流路中に水を送液して、流路内外でのラマン温度測定をすることで、媒質の温度勾配と、流路の加熱あるいは冷却方向に流れる水の温度分布とを計測することができ、送液する流速の増加に伴って水と媒質に温度差が生じることが分かった。例えば、流速 40 mm/s で流路中央での温度は水と媒質で異なっており、水の流れる方向が加熱側か冷却側かでも異なる。この結果は、流速が上がり流路内での滞留時間が短くなることで、内液が流路媒質と熱交換を充分に行うことができなくなり、その温度が周囲に追従できなくなること、すなわちリアクターによる温度制御が難しくなることを示している。以上のように、ラマン分光法を用いた温度計測によりマイクロリアクターでの温度制御を実測できることを示した。(その他の成果-2にて発表)

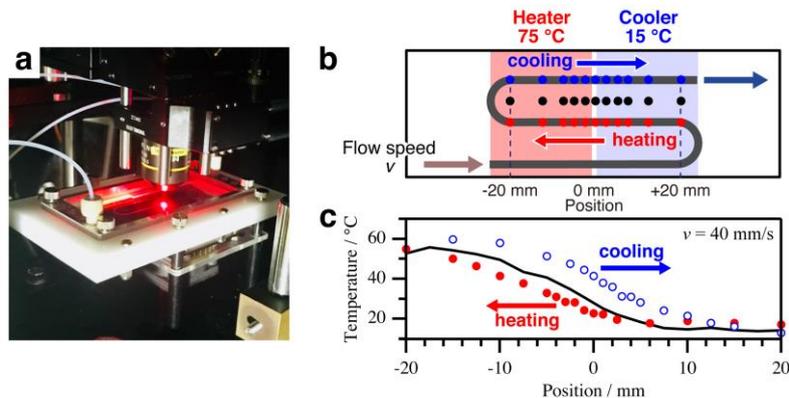


図 1: 加熱・冷却マイクロリアクターのラマン温度分析装置の写真(a)と流路のデザイン(b)、流路内液(水)と媒質(石英ガラス)の温度分布(c)。ラマンスペクトルのストークス・アンチストークス強度比から、流路を加熱方向に流れる水の温度分布(c 赤丸)と冷却方向に流れる温度分布(c 青白丸)、流路媒質の温度分布(c 黒実線)を計測した。それらの値が一致しないことは、流速が大きいため内液が完全には温度制御されていないことを意味する。

「マイクロ精密化学合成における局所温度の *in situ* 観測」

発熱量が非常に大きな反応であるイミダゾリウム系イオン液体の合成反応について、化学反応の進行や温度上昇を *in situ* に分析できることを示した。図 2 に示す反応は単純な 2 液混合反応であるが、発熱が膨大であるためマクロスケールではほとんど制御できない。マイクロ

リアクター内でこの反応を行い、局所的なラマン分光分析・ラマン温度分析によって、どの箇所ですべての生成物が生じているか、そこでの反応液がどのくらいの温度であるかを分析した。この結果により、マイクロリアクター内部でも、混合直後の箇所では局所的に温度上昇が生じていること、また、それより下流で温度制御がなされていることを実験的に確認した。

精度良くラマン温度を分析するために、上記の研究では、流路を横断する方向に平均した(ノイズレベルの少ない)スペクトルを扱っていたが、次の研究では、反応流路の各点を高感度に分析して、局所的な温度を正確に追跡した。図 3-a に示す反応もイミダゾリウム系イオン液体の発熱合成反応である。マクロスケールでは反応液の温度が 200 °C 以上に上昇するが、マイクロリアクターの効率的な除熱を利用して加熱による副生成物を防げることが知られている。しかしながら、反応流路内をラマン分光分析して反応物・生成物の温度を分析する本研究により、化学反応が進行している箇所(2液接触界面)において最大 30 °C もの局所温度上昇が生じていることが分かった(図 3-b)。このように、マイクロ空間においても反応温度が完全には制御されないことを実験的に明らかにすることは、送液条件や流路チップの改良により、より精密な反応制御のための基準を与えると考えられる。(その他の成果-4にて発表)

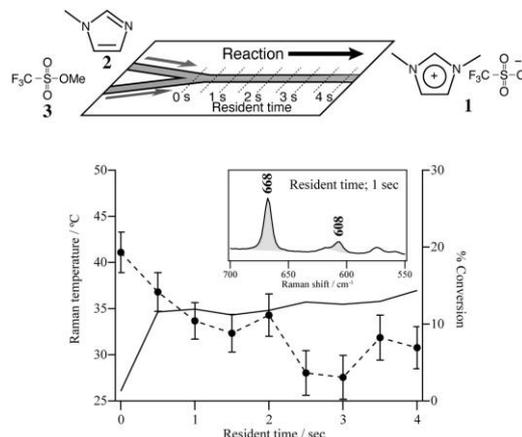


図 2: マイクロリアクターによる 1,3-dimethylimidazolium triflate(1)の合成反応. 上図のように 2 液を混合するリアクター内部を顕微ラマン分光によって分析することで、下図で示した反応物のラマン温度(黒丸)と生成物への変換比(実線)を調べた。

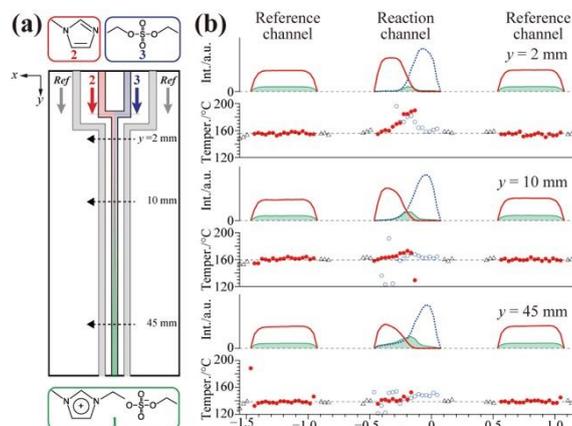


図 3:(a) 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate (1)の実験概略. T字型マイクロ流路にて 2

液を混合し、その近傍を流れる参照溶液との比較からラマン温度を精密に求めた。(b)反応管路の各箇所での反応物・生成物のラマンバンドの強度(実線, 存在量に相当)とラマン温度(丸印)。反応物(赤, 青)の接触面付近に生成物(緑)が局在し、反応が進行するその箇所の温度が周囲に比べ 30 °Cも上昇する。合流点から 2 mm 下流(混合後 0.2 秒に相当)で生じた 30 °Cの温度上昇は下流側では消失する。

3. 今後の展開

これまでの研究成果により、「反応箇所における反応に関与する分子そのものの温度」を測定することが可能になり、発熱化学反応の制御の指標となる実験的な知見を得ることができた。今後は、実測される局所温度上昇と生成物の熱変性・劣化との関係を調べることで、この(イミダゾリウム系イオン液体の)反応系における局所温度の重要性を確認する。さらに、本反応系以外の熱変性・劣化が問題となる反応系を分析し、局所温度の実測の正確性を確認するとともに、本手法の応用範囲を広げる。さらに、既存の方法(シミュレーション)での温度予測と実測のラマン温度とを比較することにより、実測のラマン温度からどのような伝熱パラメータ(例えば界面熱抵抗など)が決定されるかを検討し、実測から得られる熱情報を深化させる。また、これまでの研究では充分に行うことができなかった導電性デバイスについても、動作中そのデバイスのラマン温度分析の有効性・有用性を検証していく予定である。

4. 自己評価

研究目的は概ね達成できたと考える。この研究の主眼は、分子選択的な温度を高い信頼性で測定し、発熱箇所の温度について新規の知見を得ることであった。マイクロリアクター内の局所温度上昇を明らかにしたことにより、これは達成できた。一方で、分子選択的な温度の分布を「面」で捉えて可視化する高度なイメージング技術の構築については、実際に発熱系を測定してその有用性を示すには至っていない。また、当初の目的で想定していた3つの系(反応場・結晶相転移・導電性デバイス)のうち、社会的重要性が高いと判断した反応場への応用で成果を挙げることに注力したため、それ以外の系で知見を得ることはできなかった。研究の進め方としては、小規模の(個人研究的な)研究体制で実施していたために、幅広い応用系を網羅的に研究することは難しかったが、測定で生じた課題に応じて柔軟に装置改良を行うことができた。また、研究費は本研究の中核である測定システムの開発のために有効に執行できた。研究成果の波及効果としては、本研究で開発した新しい温度測定の有用性を示すことで新技術シーズを創出することはできた。創出した技術をさまざまな科学技術分野に波及させるために論文誌や特許としての公表が必要であったが、それは研究期間中に行えておらず、今後早急に進めるべきである。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 10 件

1. Hajime Okajima, Masahiro Ando, and Hiro-o Hamaguchi, "Formation of "Nano-Ice" and Density Maximum Anomaly of Water", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 991-997 (2018). doi: 10.1246/bcsj.20180052.

水の液体構造は、その重要性にも拘わらず未だ不明な点が多く、最もよく知られている 4 °C の密度極大の謎にも明確な答えが与えられていない。本論文では、温度を正確に決めたラマンスペクトルを多変量解析することにより、4 °Cでの水の密度異常を説明する新しい混合モデルを提案した。スペクトルの温度依存性は、異なる水素結合様式を持つ3つの成分の比率の変化として説明できる。過冷却温度に現れる第3の成分のスペクトル形状は nm サイズの氷と見なすことができ、その成分比により密度の温度変化を良く再現できることが示された。

2. Hajime Okajima, Teruo Shinmyozu, and Akira Sakamoto, "Selective resonance Raman enhancement of large amplitude inter-ring vibrations of [3₄](1,2,4,5)cyclophane radical cation; a model of π-stacked dimer radical ions", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 3395-3402 (2018). doi: 10.1039/C7CP06720H.

ベンゼン二量体のモデル分子であるシクロファンは、1電子酸化によりラジカルカチオンになると二つの芳香環に非局在化した電子を生じ、赤色の電子吸収を与える。その電子吸収に対応する波長を用いた共鳴ラマン分光によって、芳香環の面間隔を変える振動バンドが増強して観測され、そのホットバンドや倍音・結合音も十分な強度で観測されることを示した。非局在化した電子に着目することで、低振動数にみられるπスタックした芳香環二量体構造の大振幅振動を選択的に検出できることを示した。

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(特許公開前のものも含む)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 日本分光学会 奨励賞「高精度低振動数ラマン分光法の開発とその基礎物理化学的応用」(2019/5/15)
2. Hajime Okajima "Determination of solvent temperature in a micro fluidic device by low-frequency Raman spectroscopy", the 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (Auckland, New Zealand) (2019/6/8)
3. 招待講演: 岡島 元 「ラマン分光を用いた絶対的な温度決定」 Biothermology workshop 2019(日本、京都) (2019/12/27)
4. H. Okajima, A. Sakamoto "Micro-Raman imaging of fine chemical synthesis of imidazolium-based ionic liquids; *in situ* observation of molecular transformation and reaction temperature" 日本化学会第 101 春季年会(日本、オンライン) (2021/3/20)