

膜厚可変な液膜装置の開発とテラヘルツ分光測定への応用

(原子力機構)○近藤正人、大場弘則、板倉隆二、坪内雅明

Development of the thickness-variable liquid jet sheet for terahertz spectroscopy

(JAEA) ○Masato Kondoh, Hironori Ohba, Ryuji Itakura, Masaaki Tsubouchi

【序】溶液内化学反応において水素結合等の弱い分子間相互作用は重要な役割を果たす。これらのエネルギー領域はテラヘルツ (THz) 帯に位置するため、溶液の THz 分光実験は弱い分子間相互作用を直接観測する手段として注目されてきた。しかし、溶液測定では試料保持に用いる窓材が THz 波形に与える影響が度々問題となる。例えば、窓からの反射や窓による吸収のため、透過スペクトルの信号雑音 (SN) 比が低下することは大きな問題である。そこで本研究では、流体力学の分野で知られる液体薄膜 (液膜) を応用し、窓材を用いない新しい溶液測定法を開発することを目指した。

液膜には、ループ状のワイヤーガイドを取り付けたノズル[1]や、特殊な開口形状を持つノズル[2]から溶液を射出させることで生成する方法が知られている。しかし、これら単一型ノズルで生成される液膜は、膜厚を変えることが容易でない。膜厚可変であれば、濃度を変えることなく吸光度を調整でき、これは濃度で会合状態が変わる試料測定の際に大きな利点となる。また、レーザー光で生成した過渡種のように、膜の深さ方向に濃度勾配を持つ試料を測定する場合、膜厚を変化させながら吸光度を測定することは必須であり、膜厚可変な液膜装置が望まれる。そこで本研究では、二本のノズルから射出した液体ジェットを交差させることで生成される液膜に着目した[3]。この交差型ノズルでは、ノズルの交差角度を変えることで容易に膜厚を変えることができる。本研究では、THz 分光への応用を目的として交差型ノズルを用いた液膜発生装置を制作し、純水を対象として動作試験を行った。さらに、生成される液膜の膜厚評価法を確立させ、膜厚の可変範囲の確認を行った。

【実験】(i) 交差型ノズルを用いた液膜装置

本研究で新しく制作した交差型液膜装置の概要を図1に示す。ノズルには、長さ 100 mm、内径 1 mm のステンレス管の対を用いた。送液ポンプと脈動減衰器により安定な二本の層流を射出させ、これらの二等分面上に楕円状の液膜を形成させた。液膜のサイズは試料溶液の粘度、流速、交差角度に依存する。本研究で試料とした純水の場合、幅 5-15 mm、長さ 10-20 mm 程度の液膜が得られた。本装置では、ノズルの交差角度と液膜位置を、回転ステージと 3 軸並進ステージを用いて調整することで、膜厚の制御を可能とした。

(ii) 液膜の評価

生成した液膜の膜厚は、以下に示す二つの手法で評価した。

- ① 分光干渉法：ハロゲンランプで発生させた白色光を液膜に入射させ、反射光スペクトルをファイバ分光器で検出した。液膜表面と裏面からの反射光による干渉がスペクトルに現れ、膜が厚い場合は干渉縞の間隔が狭く、薄い場合には広がる。本手法は従来確立された膜厚決定法であるが、分光器の波長分解能の制約から、厚い液膜の測定は難しい。
- ② THz 光を用いた膜厚決定法：そこで本研究では新たに THz 光の液膜透過に伴う位相の遅

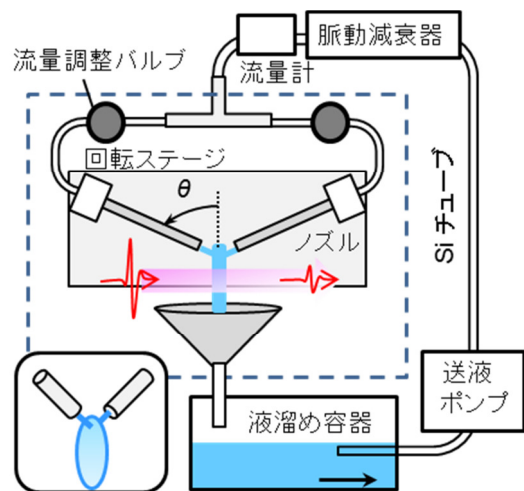


図1 交差型液膜装置の概要

れの測定に基づいた膜厚決定法 (THz 法) を開発した。手法の有効性を確認するために、まず液膜生成法として既に確立されている単一型ノズル (アライメントシステム社製 液膜ジェットノズル) による液膜の膜厚を、従来法である分光干渉法と本 THz 法で測定し、得られた結果を比較した。さらに、本手法を交差型ノズルにより生成する厚い液膜の膜厚評価に適用した。

【結果と考察】単一型ノズル、および本研究で作成した交差型ノズルを用いて発生させた純水の液膜を図 2 に示す。どちらのノズルでも、脈動のない安定な液膜が生成されることが確認された。

次に、生成された液膜の膜厚の決定を試みた。まず、単一型ノズルの膜厚を分光干渉法により測定したところ、 $8.4 \pm 0.5 \mu\text{m}$ (開口部からの距離 $r = 8 \text{ mm}$ の位置) と決定された。次に、THz 法により膜厚測定を行った。図 3 に液膜がないとき (灰色) および単一型液膜を透過後 (水色) の THz 波形を示す。観測された液膜透過 THz 波の位相の遅れは、液体の屈折率 n と吸収係数 k 、および膜厚を用いて記述される。純水の n, k の報告値[4]を用いて THz 法で決定した単一型液膜の膜厚は $8.0 \pm 1.6 \mu\text{m}$ ($r = 8 \text{ mm}$) であり、従来確立された膜厚決定法である分光干渉法で決定した値とよく一致した。このことから、今回新しく試みた THz 法による膜厚決定の信頼性が実証された。続いて、交差型液膜の膜厚決定を試みた。分光干渉法は、波長分解能の不足からスペクトルに干渉縞が観測されず、適用できなかった。しかし、図 3 に示すように、THz 法では液膜透過波形 (赤色) に位相の遅れが観測され、膜厚は $116 \pm 5 \mu\text{m}$ ($\theta = 30^\circ$) と決定された。

様々な交差角度 θ にて生成させた純水の液膜透過後の THz 波形を測定した結果を図 4 に示す。交差角度 θ を大きくするにつれて、透過 THz 波の振幅が増加し、位相が早い時間にシフトする様子が観測された。これは膜厚が薄くなったことに対応する。各交差角度で得られた膜厚を THz 法で決定した結果を図 5 に示す。本研究で開発した液膜装置では、膜厚を $50\text{-}120 \mu\text{m}$ の範囲で調整可能であることが示された。今後は本装置を応用し、種々の溶質、特に過渡種の THz 分光測定の実現を目指して研究を進める計画である。

【参考文献】 [1] M. J. Tauber et al. Rev. Sci. Instrum. 74, 4958-4960 (2003), [2] A. Watanabe et al. Opt. Comm. 71, 301-304 (1989), [3] Y. J. Choo et al. Experiments in Fluids 31, 56-62 (2001), [4] U. Møller et al. J. Opt. Soc. Am. B 9, A113-A125 (2009)

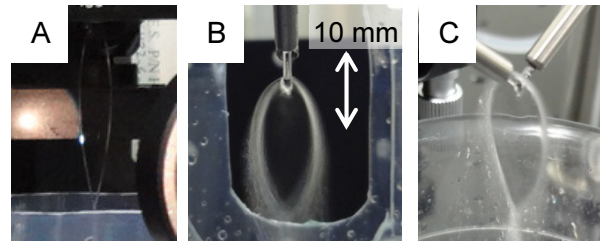


図 2 各ノズルで生成した純水の液膜
A : 単一型, B, C : 交差型

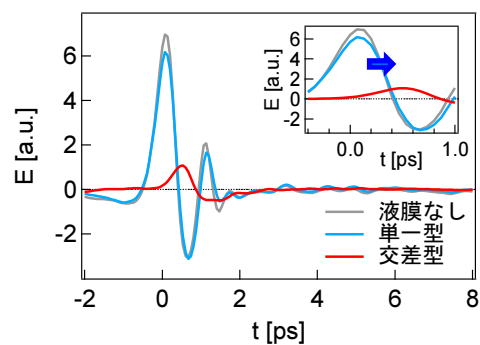


図 3 液膜なし、および、単一型、交差型液膜 ($\theta = 30^\circ$) を透過後の THz 波形

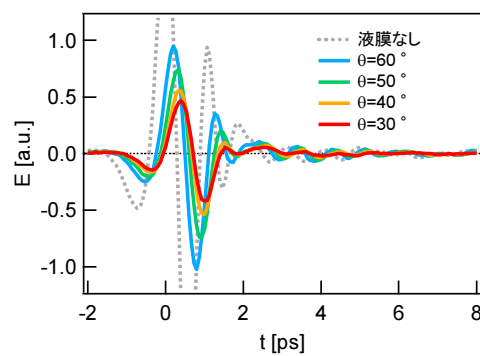


図 4 液膜透過 THz 波形の交差角度依存性

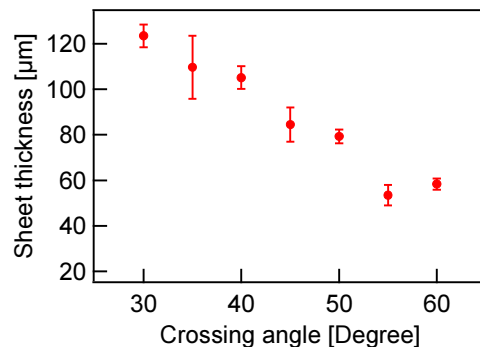


図 5 交差型液膜の膜厚の交差角度依存性