

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620119

研究課題名(和文) ミクロ構造体の振動分光学

研究課題名(英文) Vibrational spectroscopy of micrometer-scale structure

研究代表者

作花 哲夫 (Sakka, Tetsuo)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：10196206

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ミクロ構造体の振動の測定およびその振動数が決まる要因の解明の第一歩として油中の固体表面上の水滴の振動について研究した。水滴の振動を連続レーザー光の散乱光周波数シフトを光ヘテロダイン計測することにより求めることができた。水滴の振動数はその大きさ、界面張力だけでなく、基板との接触線における振動の境界条件にも左右されることを明らかにした。なお、光ヘテロダイン法はより小さな物体にも応用できると考えられるため、本研究手法の応用範囲は広いと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We study resonant frequencies of water sessile drops in various oils, as a first step toward the vibrational spectroscopy of micrometer-sized objects. The resonant frequency is experimentally obtained as a frequency shift of the scattered laser light using an optical heterodyne technique. The frequency of the water drops depend not only on the size and the interfacial tension, but also on the boundary condition at the contact line between the substrate. The optical heterodyne technique has an advantage that it can be applied to smaller objects, and hence, the present technique of the measurement must have wide range of potential applications.

研究分野：レーザー分光分析化学

キーワード：振動分光 ミクロ構造 光散乱 光ヘテロダイン計測 固有振動 液滴 界面張力波 境界条件

## 1. 研究開始当初の背景

振動は物体に普遍的な現象であり、物体の固有振動数はその大きさ、形状、力学的性質を反映する。分子の固有振動は基準振動と呼ばれ、その振動数は赤外光の振動数と同程度であるため、赤外吸収分光法で振動スペクトルが得られる。得られた基準振動数は分子構造および結合強度の情報を与え、分子の同定や分子構造の決定に広く利用されている。分子より大きな構造であるミクロ構造体(ナノメートルからマイクロメートルの大きさの構造体)でも原理的には構造解析および力学的性質の解明に振動分光を利用できるはずであるが、測定の困難さのために分光手法による研究例は皆無である。赤外スペクトルで分子性物質を分析できるのと同じように振動分光によってミクロ構造を分析できれば、ソフト界面やコロイドの研究には非常に有効である。

## 2. 研究の目的

本研究では、微小物体の振動の測定法、および固有振動の解析法の確立を目指すための萌芽研究として、各種油中の固体基板の上に滴下した水滴に着目し、その固有振動数を分光手法で実験的に求めること、また固有振動数がどのような要因で決まっているかを明らかにすることにより、微小物体の振動解析による分析の可能性を検討することを目的とした。

## 3. 研究の方法

振動している物体による散乱光の周波数は、物体の振動の振動数だけシフトする。本研究では、ダイオード励起 Nd:YAG レーザーの二倍高調波(波長 532 nm)を液滴に照射し、散乱光の周波数シフトを光ヘテロダイン計測によって測定することで液滴の固有振動数を求めた。マイクロメートル程度の大きさの物体の固有振動数は、分子などのナノメートル以下の大きさの物体とは異なり、固有振動数が光の周波数と比較して非常に小さい。したがって、光の周波数シフトを波長シフトとして分光器などで測定することは事実上不可能である。光ヘテロダイン法は、散乱前の光と散乱光を一つの検出器(アバランシェフォトダイオード)で同時に検出することにより、散乱による周波数シフトがうなりの周波数として測定される方法である。この方法を用いると、電気的な計測が可能な周波数範囲の振動であれば、その周波数測定が原理的に可能になり、幅広い物体群を計測対象とすることができると考えられる。なお、本研究で対象とした液滴の固有振動数は数十 Hz 程度と非常に小さいため、光ヘテロダイン法による周波数シフトの計測方法が有効である。

液滴は、5面透明セルに入っている油中に

沈んでいる固体上に水滴を滴下したものを対象とした。その水滴の固有振動は、セルをスピーカーに接触させて、セル全体を振動させる方法、および、油中の水滴に周囲の油をピペットで吹き付ける方法で励振させた。

得られた液滴の振動数は、液滴を半球と見立て、その子午線上に界面張力波が定在すると考えたときの理論振動数と比較して解析した。このとき、界面張力波が液滴の基板表面との接触線で満足すべき境界条件に着目した。

さらに、高速度カメラを用いて、固有振動をリアルタイムで観測し、振動の形状、特に界面張力波の境界条件に影響すると考えられる基板表面との接触線の近傍での振動の様子について詳しく調べた。

## 4. 研究成果

### (1) 光ヘテロダイン法による振動の検出

微小な物体の固有振動数(～1GHz 以下)を計測することを考えると、物体の振動にもなって光の反射方向や屈折方向が変動することを利用した計測法ではなく、物体の振動数を散乱光の周波数シフトとして計測できることが望ましい。本研究では、散乱光を光ヘテロダイン計測することによって、固体表面上の液滴の振動の測定とその固有振動数の解析を行った。用いた液滴のサイズはミリメートル程度であり、単一の液滴を測定対象とした。振動している物体によって散乱されたレーザー光の周波数は、物体の振動の振動数だけシフトすることを利用し、散乱前後での光の周波数の差を測定することにより、物体の振動数を得ることができた。

直径 1 mm から数 mm 程度までのさまざまなサイズの水滴を空気中およびビカン中のガラス基板上に滴下し、得られた水滴に力を加えることで加振し、それにより自由振動している水滴の振動数を測定した。測定された振動数は励振の方法に依存しなかったため、固有振動数が得られたと考えられる。また、散乱による光の周波数シフトのスペクトルに第 2、第 3 の周波数ピークが見られたことから、高調波も測定できることがわかった。

比較的大きな物体の振動は光の反射方向の変位を検出することで測定できることが知られている。本研究で用いた光ヘテロダイン法では、散乱による光の周波数シフトを検出するため、正反射方向が定義できないマイクロメートル程度の大きさの物体の振動も測定可能である。したがって、今後、本研究で対象としたサイズよりも小さな物体の振動数測定が実現できると期待できる。

### (2) 水滴の固有振動の解析

上記(1)の方法で測定された、平坦な基板上の液滴の振動を、ミクロ構造の振動解析のモデルケースとして解析した。水滴の振動が界面張力を復元力とする波である界面張力波の振動にもとづいて記述されると仮定す

ると、固有振動はキャピラリー波が共振状態になったものであり、水滴の円弧（子午線）を伝播する界面張力波が、境界条件によって束縛されて定在波になったものと考えられる。測定により得られた固有振動数は、円弧の端で適当な境界条件を設定することで説明できたが、空気中と油中（デカン中あるいはシクロヘキサン中）の水滴ではキャピラリー波が異なる境界条件のもとで存在していることがわかった。

キャピラリー波の振動数  $f$  と波長  $\lambda$  の関係は、水の密度  $\rho_1$ 、媒質の密度  $\rho_2$ 、界面張力  $\gamma$  を使って  $f = [2\pi\gamma/(\rho_1 + \rho_2)\lambda^3]^{1/2}$  と表される。両端を固定端とする境界条件では、水滴の円弧（子午線）の長さ  $l$  の中に半波長が整数 ( $n$ ) 個ある ( $2l/\lambda = n$ ) が、固定端条件からずれると  $n$  が整数でなくなる。つまり、振動数  $f$  と水滴の子午線の長さ  $l$  の関係は、

$$\left[ \frac{4(\rho_1 + \rho_2)}{\pi\gamma} \right]^{1/3} f^2 l = n' - \Delta n \quad (1)$$

となる。ここで、 $n = n' - \Delta n$  であり、 $n'$  は整数、 $\Delta n$  は整数からのずれを表しており、半波長の  $\Delta n$  倍だけずれた位置に波の節がある。固定端条件と自由端条件の中間的な境界条件は、 $\Delta n$  によって表すことができると考えた。ここでは、 $\Delta n$  をパラメータとしていくつかの系における  $\Delta n$  の値を求め、液滴の固有振動のキャピラリー波による統一的な説明の可能性を検討した。

$\Delta n$  の値は媒質や基板の材質だけでなく、表面形状によっても大きく変化することが明らかになった。そこで、平坦性および均質性が担保されている固体表面として、誘電体多層膜ミラーを基板とした。空気中、デカン中およびシクロヘキサン中のさまざまなサイズの水滴について、振動数  $f$  と円弧の長さ  $l$  を実験的に求め、両者の関係から  $\Delta n$  の値を求めたところ、空気中の水滴については  $0.47 \pm 0.05$ 、デカン中では  $0.20 \pm 0.04$ 、シクロヘキサン中では  $0.16 \pm 0.05$  であった。 $n$  の値は空気中では整数から大きくずれ、固定端条件を満足しないが、油中（デカン中、シクロヘキサン中）の水滴では、固定端条件を比較的良好に満足することを明らかにした。

### (3) 高速カメラでの撮影による振動の解析

水滴の固有振動の性質をさらに詳しく調べるため、水滴の振動を高速カメラで撮影した。水滴を撮影した画像の輪郭を抽出すると、その輪郭は円の一部（円弧）でよく近似できた。振動による変形で水滴の輪郭が円弧からずれたとき、このずれの大きさを円の半径方向の変位として求め、子午線角に対してプロットしたところ、水滴の周囲の環境によらず、いずれの場合も正弦波でよく近似できた（図1）。ただし、水滴が各種油中にあるときには、円弧の端、つまり基板との接触線

の位置が正弦波の節と一致したのに対し、空気中にある場合には円弧の端は正弦波の節から大きくずれたところに位置することがわかった。空気中と油中で異なる境界条件を考える必要があることが、高速カメラによる画像撮影でも裏付けられた。

微小な物体の固有振動では、力学的性質、大きさや形状だけでなく、振動の境界条件もその物体の固有振動の振動数に影響する重要な因子であり、物体が置かれている環境に依存することを明らかにした。

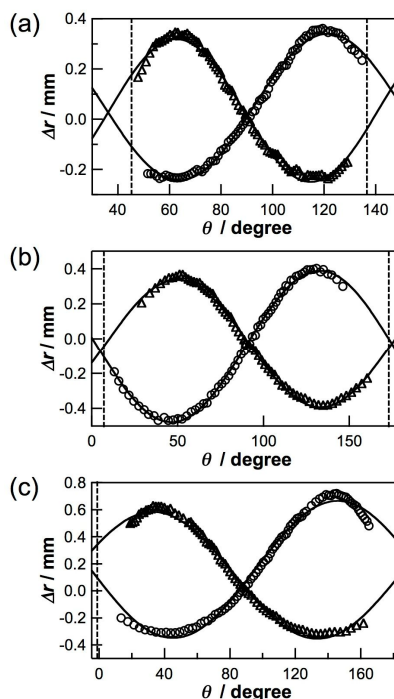


図1 液滴の側面から撮影された画像の輪郭の半球からのずれ ( $\Delta r$ ) の子午線角 ( $\theta$ ) に対するプロット。(a) 空気中、(b) デカン中、(c) シクロヘキサン中の水滴。(a)(b)(c) それぞれについて、左右の変位が最も大きかった画像各一枚を解析した結果あるいはでプロットしている。実線はサイン波によるフィッティング曲線である。図中の破線（縦線）は円弧（子午線）の端、つまり液滴と基板との接触線の位置を示している。

### (4) まとめ

水と互いに混じり合わない液体中に置かれた基板の上の水滴の固有振動を、レーザー散乱光の周波数シフトを光ヘテロダイン法で計測することによって求める方法確立した。また、高速カメラによる撮影の結果も含めて水滴の振動を解析し、振動のメカニズムの詳細を解明した。

水滴のようなマクロな物体においても、振動分光的手法による固有振動数の測定が、物体の性質の解明に役立つことを示した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

(1) Tetsuo Sakka, Shinji Yamashita, Ken-ichi Amano, Naoya Nishi, “Vibration of Water Sessile Drops in Various Oils”, Chemistry Letters (2017). (accepted) [査読あり]

〔学会発表〕(計3件)

(1) 山下慎二、天野健一、西直哉、作花哲夫、「光ヘテロダイン干渉法による空気中と各種油中の水滴の固有振動数の比較」、第67回コロイドおよび界面化学討論会、2016年9月22日～24日、北海道教育大学旭川校(北海道・旭川市)

(2) Shinji Yamashita, Ken-ichi Amano, Naoya Nishi, Tetsuo Sakka, “Measurement of resonant vibrations of small sessile water droplets and its application to the determination of surface tension”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, December 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii (USA)

(3) 山下慎二、天野健一、西直哉、作花哲夫、「光ヘテロダイン干渉法による空気中または油中の水滴の固有振動数計測」、第66回コロイドおよび界面化学討論会、2015年9月10日～12日、鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島県・鹿児島市)

〔その他〕

ホームページ等

機能性材料化学研究室ホームページ

<http://www.fm.ehcc.kyoto-u.ac.jp/Sakka/ab/research/research.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

作花 哲夫 (SAKKA, Tetsuo)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：10196206

(2) 連携研究者

西 直哉 (NISHI, Naoya)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10372567

(3) 連携研究者

深見 一弘 (FUKAMI, Kazuhiro)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60452322