

液体表面物性とリップロンスペクトロスコピー

Liquid Surface Physics and Ripplon Spectroscopy

酒井啓司*・高木堅志郎*

Keiji SAKAI and Kenshiro TAKAGI

リップロンスペクトロスコピーとは、液体表面波（リップロン）の伝搬挙動を広い周波数帯域で測定することにより、液体表面の動的な物性を研究する手段である。最近、光散乱技術を用いた高周波リップロン測定法が開発され、液体表面のダイナミクスが分子レベルで解明されるようになってきた。本解説では、最新のリップロンスペクトロスコピー技術と、その液体表面物性研究への応用例を紹介する。

1. はじめに

晴天の昼間、旅客機で海の上を飛んでいるとき注意して海面を観察すると、非常に複雑なパターンがウロウロとゆっくり変化しているのが見える。太陽からの平行光線が海面を照らすのを上空の一点から見ると、反射型シュリーレンの光学系に近くなっており、海面のわずかな傾きが明暗として感度よく画像化されるからである。潮流、海流、風などの自然現象や海中の魚の群れなどの準自然現象の影響で海面のある部分が偶発的に盛り上がり、一旦盛り上がった今度は表面波としてその分散関係に従い、伝搬しながら減衰する。これらの偶発的な凹凸と波の相関を持つ凹凸とが重なりあって、あのように微妙で有機的な変化を見せるのである。このように自然のエネルギーが励起する「ゆらぎの波」としては、弾性波である熱フォノンや光の熱フォトンなどがわれわれには身近である。フォノンやフォトンの場合そのゆらぎの場を実際に見ることは困難であるが、ジャンボ機から見る海面のパターンやその時間的変化は、ゆらぎの波をイメージする格好の助けとなる。

海面のパターンを見ていて少し不思議に思うのは、ある特定の波長成分の伝搬がそこに見えるような気がすることである。本来ゆらぎの波は、あらゆる波長の成分を白色的に含むはずで、一見ランダムなものである。しかし人間の視覚はそのランダムな信号に適当な相関処理を施し、ある特定の波長成分だけを抽出する機能を持つらしい。そしてこの成分の時間変化を追うと、ゆっくりした周期で伝わっていく波を感じるができる。それはさざ波のように見えるが、ジェット機の高度から計算すると波長100mにもなる巨大なうねりで、その周期は数秒程度の遅いものとなるはずである。さらに目を凝らし

て真剣にパターンを見つめていると、波長の異なる波も見えるようになる。しかし、これは最近流行の3D絵を解読するようなもので、相当な視神経の緊張を要する。

このような水面上のゆらぎの波は、非常に微視的な領域でも起こっている。たとえばコップに注いだ水の表面は鏡のようであるが、実は熱エネルギーにより励起されたマイクロな波で満たされ、海面と同様なパターンを示しているのである。このような波を、量子化されたさざ波というほどの意味でリップロン (ripplon) という。海面の大きな波が重力に支配されているのと異なり、リップロンは表面張力による波で、振幅も非常に小さい。いかに3D絵用斜視眼をもってしても直接見ることは困難であるが、次節で述べるリップロン光散乱法により、その伝搬や減衰を知ることができる。視覚が自然に行っていた相関処理や周波数分析などを人為的に行い、いろいろな波長のリップロンを取り出してスペクトルを得る。

リップロンの伝搬を決めるのは表面張力であり、液面1分子層の状態に影響される。さらに、広い周波数域のスペクトロスコピーから、表面およびその直下の分子の挙動を観察できる。このようなことから、最近リップロンスペクトロスコピーが液体表面近傍の分子物性研究手段として注目されてきた。本解説では、最新のリップロンスペクトロスコピーを構成するいくつかの技術について概説し、その液体表面領域の物性研究への応用例を紹介する。とりわけ最も直感的に理解しやすい例として、2次元での2相共存により形成されるラングミュア膜の不均一構造の観察について詳しく説明する。

2. リップロンスペクトロスコピー

2-1 広帯域リップロン光散乱法

リップロンスペクトロスコピーと銘打って分子レベルのダイナミクスを調べるためには、できるだけ広い周波数

*東京大学生産技術研究所 第1部

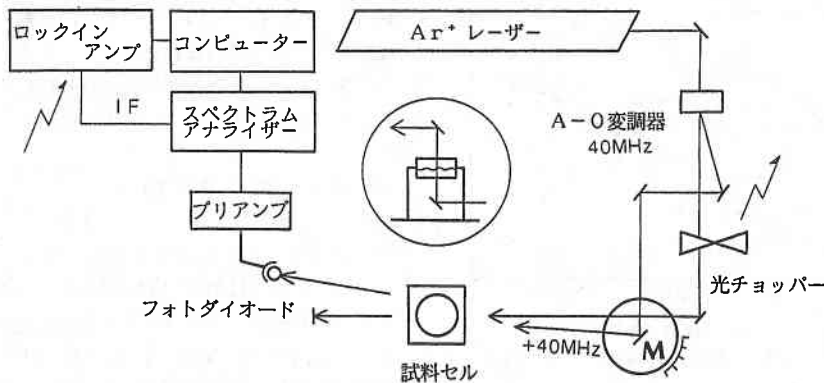


Fig. 1 広帯域リブロン光散乱法のブロック図

帯域、とりわけ高周波域での測定手段を確立しなければならない。われわれの研究はこの点を出発点としている。すでに1970年から1980年代にかけて、レーザーを光源とするリブロンの光散乱測定が試みられ、10kHz（波長200 μ m）程度のリブロン測定が行えるようになっていた¹⁾。われわれは透過型散乱法などの新しいヘテロダイン光学系の設計と、ロックイン検出を中心とする高感度受信・信号解析系の作製によって、この帯域を飛躍的に拡張し数 MHz 域までの測定を行うことに成功した²⁾。Fig. 1 に装置のブロック図を示す。光線はシングルモード Ar⁺ レーザーで、光ビームは A-O 変調器によって 100~200mW の入射光と 1mW 程度のローカル光にわけられる。両者はミラー M で正確に交差角を決められた後、液体試料表面において交差する。液面に入射した光子はリブロンによって散乱されるがこの時、両者の運動量とエネルギーの和は保存される。すなわち散乱に際して光子はリブロン 1 個分の運動量とエネルギーをやり取りするので、光の曲がり角（散乱角）から衝突したリブロンの運動量がわかり、またエネルギーシフトからリブロンのエネルギーすなわち周波数が得られる。散乱光の微細なスペクトルの構造は光ヘテロダイン分光法によって観察される。この系ではローカル光と、これと同一経路を進む散乱光が自動的に安定な光ヘテロダイン系を構成し、フォトダイオードの二乗検波作用によってビート成分が検出される。

この装置によって測定された高周波リブロンのふるまいから、流体力学の表面への適用限界を実験的に検証し、10⁻⁸秒程度の時間スケールでは純粋液体の表面は流体とみなせることを確認した³⁾。

2-2 励振表面波法

従来より、人工的に励振した表面波を光学的に観察する手段は、簡便な液体物性表面の測定手段として用いられていた。しかし kHz を越える周波数域では表面波の波長は 1 mm 以下、伝搬距離も mm 程度となるため、励振子が液面に接触して液面形状が歪む影響が無視でき

なくなる。こうして 1 kHz~10kHz が空白の領域として残されていた。

われわれは、直径20 μ m 程度の金属細線を液体表面の直下に張ることによって液面の湾曲を防ぎ、これをローレンツ力によって駆動し、さらに励振された表面波を収束させたレーザー光で検出することにより40kHz までの表面波励振・受信が行える装置を開発した⁴⁾。リブロン光散乱法と合わせて用いることにより10¹~10⁷Hz におけるリブロンスペクトルの測定が可能になったわけである。

以上に述べた表面波測定に加え、Wilhelmy 法をはじめとする静的な表面張力（表面エネルギー）測定を同時に行うことによって、表面粘弾性といった2次元に局在する力学物性を定量的にとらえることができる。

3. 表層分子ダイナミクス研究への応用例

リブロンスペクトロスコピー技術はこれまで、溶液表面吸着層の形成過程の観察やゲル状高分子の表層領域のダイナミクスの研究、2次元分子集合体の分子間相互作用の研究などさまざまな液体表面系の研究に用いられてきた。本節ではそのいくつかについて簡単に紹介する。

3-1 溶液表層の形成過程

溶液の表層領域には溶質分子と溶媒分子の親和性に応じた溶質の濃度勾配が表れる。界面活性剤水溶液では一般に活性剤分子が表面に正吸着して表面エネルギーを減少させる。この吸着層の形成には、溶液中から表面への分子の移動をとまなうために有限の時間を要する。リブロンが溶液の表面を伝搬する時、その周期がこのタイムスケールにより早いか遅いかで表面の力学的な応答関数が変化するため、リブロンのスペクトルに分散が表れる⁶⁾。すなわちリブロン緩和が観測される。この緩和スペクトルから表層近傍における溶質分子の拡散や、表面近傍のエネルギー状態に関する情報を得ることができる。Fig. 2 はペンタン酸水溶液において観測されたリブロンの緩和スペクトルで、溶質分子の並進拡散運動の凍結に

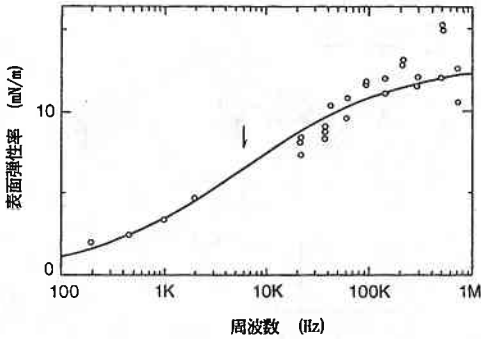


Fig. 2 ベンタン酸水溶液の表面弾性緩和スペクトル

ともなう表面弾性緩和の理論を実験的に検証した最初の結果である。

3-2 ゲルの表面ダイナミクス⁶⁾

ゼラチン溶液などが冷えてゲル化すると、溶液中にネットワークが形成され、ずり変形に対する復元力（ずり弾性）を持つようになる。そのためゲルは液体と固体の性質を合わせ持っているといわれる。ではその表面の運動はどのような力が支配するのだろうか。液体の表面波は表面張力を復元力として伝搬し、固体表面波は表面弾性波として知られている。この二つの波はそれぞれ周波数分散が異なるため、リブロンを広帯域スペクトルからゲルの表面の運動を支配する力を調べることができる。ゲル表面のリブロンスペクトロスコピー測定の結果は、遅い動きに対しては固体、速い動きに対しては液体としてふるまうことを示している⁶⁾。さらにその中間領域では、表面張力とずり弾性が競合する複雑な伝搬モードが表れることが明らかになってきた。

4. 走査リブロン測定によるラングミュア膜の不均一構造の観察

以上に述べたとおり、リブロンスペクトロスコピー技術は液体表層の動的な物性研究の手段として有効であるが、また非接触・非破壊という計測に適した利点を有している。本節では液体表層領域の、分子オーダーの厚みの構造観察手段として新たな可能性を持つ、走査リブロン測定について述べる。

4-1 ラングミュア膜

水に溶けない両親媒性分子が水面に展開して形成する単分子膜をラングミュア膜（以下L膜）と呼ぶ。L膜はその密度・温度などによって気相・液相・固相などさまざまな相状態をとるなど、2次元の凝集系として物性物理の興味深い対象である。L膜の2相共存における各相の形態や、相分離の動的過程を観察することは、L膜の物性研究にとって重要である。またL膜はLB膜の前駆体であり、その不均一構造の観察手段の開発は工業的にも強く要求されている。しかしL膜は分子1個の

厚みしか持たないため、その光学的な観察はきわめて困難である。そこでわれわれはリブロン光散乱測定装置に光走査系を組み込み、液体表面粘弾性の面内分布を調べることによってL膜の気-液共存状態を観察することを試みた。

4-2 走査リブロン光散乱測定

液面上で散乱点を走査できるようにリブロン光散乱装置に2次元光走査系を組み込み、測定を行った。レーザーのビーム径は約1mmで、これが空間分解能を決める。入射レーザー光とローカル光の交差角を固定したまま光を面内のXY方向に3mm間隔で走査した。一点の測定には数秒、全体の測定には1時間程度要するが、この間単分子膜は安定であった。試料はミリスチン酸およびステアリン酸単分子膜で、n-hexaneに溶解したものを円形水槽の中央部に滴下してL膜を形成する。気-液共存状態は滴下量を調整することによって実現した。

3次元物質における気-液共存状態と同様に、共存の平衡状態では表面圧は液膜・気膜部分で共通である。したがって古典的な表面張力測定では、膜が気体膜か液体膜かを判断することはできない。これに対し、リブロン伝搬は液体表面の有する表面粘弾性を反映する。液相と気相では弾性率は大きく異なるので、リブロン測定によって表面粘弾性の分布を測定することにより、液相と気相の相分離状態を観察することができる⁶⁾。Fig. 3にミリスチン酸単分子膜の共存状態における液相（上）および気相（下）を伝搬するリブロンパワースペクトルを示す。波数は 75255m^{-1} である。液体膜の有する表面弾性率のためにリブロン減衰が増加し、ピークの幅が広がる。水面上を走査して得られたリブロン減衰の分布をFig. 4に示す。また測定されたスペクトルに理論曲線をフィッティングすることによって得られた表面弾性

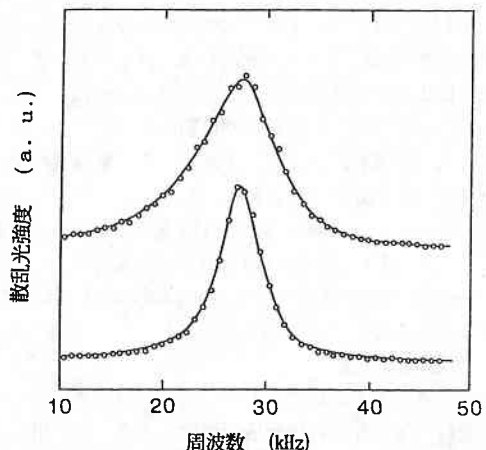


Fig. 3 ミリスチン酸ラングミュア膜において共存する液相(上)および気相(下)上を伝搬するリブロンパワースペクトル

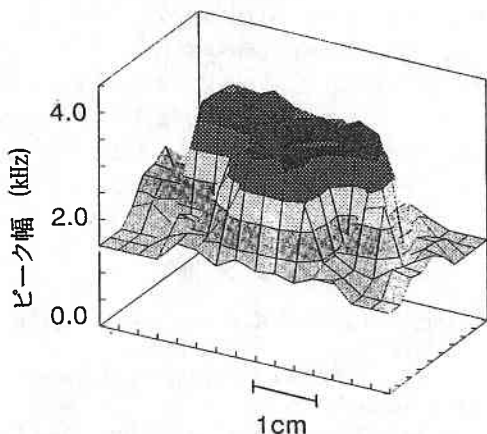


Fig. 4 ミリスチン酸ラングミュア膜で観察された不均一構造

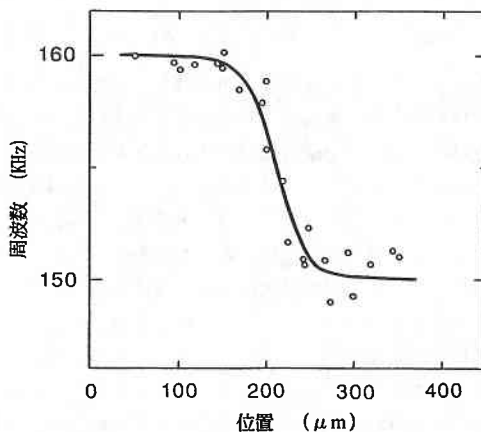


Fig. 7 ステアリン酸ラングミュア膜の気相-液相境界におけるリブロン周波数の変化

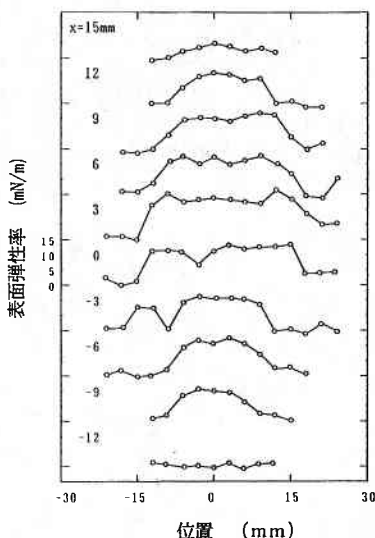


Fig. 5 気-液共存状態におけるミリスチン酸ラングミュア膜の表面弾性率分布

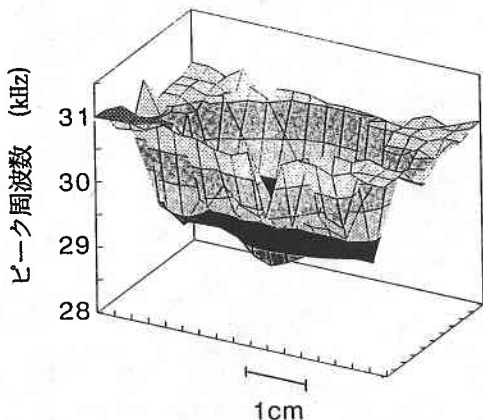


Fig. 6 ステアリン酸ラングミュア膜で観察された不均一構造

率の分布を Fig. 5 に示す。これらの図から、中央部に弾性率の大きい液膜が形成され、そのまわりを気相が取り囲んでいることがわかる。

ステアリン酸単分子膜では、同じ共存状態でありながら、液膜部分の弾性率がミリスチン酸単分子膜のそれに比べて大きいため、その影響はリブロンピーク周波数の方により敏感に現れる。ステアリン酸単分子膜の気体膜-液体膜の共存状態におけるリブロン周波数の分布を Fig. 6 に示す。

これらの分布図から求められた液相部分の面積は、滴下された試料の量から計算された値とよく一致している。また液膜部分の表面弾性率は、静的な π -A 曲線から得られる値と一致する。中心の「固い」部分が液膜であることは、こうして定量的にも裏付けられる。

4-3 相境界の高分解能測定

レーザービーム径を $80\mu\text{m}$ に絞ることによって測定分解能を高め、気相-液相の境界領域の微細構造の観察を行った。結果を Fig. 7 に示す。試料はステアリン酸の L 膜である。左から右へ、液相側から気相側へレーザーを走査した。ステアリン酸 L 膜では、表面弾性の増加によってリブロン位相速度が減少する。位相速度の遷移領域はレーザーの径とほぼ等しい $100\mu\text{m}$ であり、境界はこの分解能以上にシャープであることがわかる。

このように、L 膜中の 2 相共存状態における不均一構造を走査リブロン光散乱法によって観察することができた。この方法によって観察される L 膜のモルフォロジーは、今後 L 膜の研究を進める上で貴重な情報を与えられると思われる。理論的には観察の分解能は、測定可能なリブロン短波長側の限界（現在 $2\mu\text{m}$ ）まで高めることができる。今後は、信号処理の高速化、迅速測定にむけての S/N の向上などが課題として残されている。

5. ま と め

ジェット機から見える太平洋上の不思議なウロウロは大規模なリブロンである。したがって2節で述べたような光散乱手法で、定量的に測定することも可能である。たとえば静止衛星を2台使い、1つにレーザー（現実的にはより波長の長いマイクロ波）を載せて海面に当て、もう1つで散乱信号を受信する。波長を決める要素である散乱角は、2つの衛星間の距離から求まる。こうして得られるリブロンスペクトルは、重力を復元力とする表面波の分散関係を示すであろう。地球のサイズや太平洋のさしわたしが有限であることから定在波ができており、特定の波長成分の散乱が強く起こるかも知れない。また、長波長域では海底の影響を受けた分散が得られるはずである。

もちろん人工衛星を用いた実験を実際に行うことは不可能に近いが、これと同じことを 10^{-6} ~ 10^{-7} 縮小したレベルで行っているのが、われわれのリブロンスペクトロスコープである。そこで主役となるのは大小さまざまな分子や分子集団で、それらの形態や挙動を物理的に捕らえるのが液体の表面物性という新しい分野である。最近固体表面については研究手段がいろいろ開発され、本

特集にもあるようにすぐれた研究成果が次々と発表されている。それに対し液体表面への物理的アプローチはまだ緒についたばかりで、研究手段もまだ発展途上であり、またそのフィジクスについてすら何を考えるべきか模索中の段階である。当面はリブロンなどの波動測定を軸とし、新しい手法の開発と表面物性の両面から研究を進めていくつもりである。
(1993年8月11日受理)

参 考 文 献

- 1) J. C. Earnshaw and R. C. Macgovern: J. Phys. D. 20 (1987) 82.
- 2) K. Sakai, P.-K. Choi, H. Tanaka and K. Takagi: Rev. Sci. Instrum. 62 (1991) 1192.
- 3) K. Sakai, H. Tanaka and K. Takagi: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L2247.
- 4) K. Sakai, H. Kikuchi and K. Takagi: Rev. Sci. Instrum. 63 (1992) 5377.
- 5) K. Sakai and K. Takagi: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 2199.
- 6) H. Kikuchi, K. Sakai and K. Takagi: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1668.
- 7) K. Sakai and K. Takagi: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L1488.