

リプロンスペクトロスコピー法による
界面活性剤水溶液表面の
ダイナミクス研究

小 澤 あ つ み

目 次

第1章 序論

1-1	研究の背景と目的	1
	論文の構成	3
1-2	界面活性剤	3
1-3	吸着現象	5

第2章 水面波とリプロンの分散

2-1	地球上の水面波	9
2-2	リプロンの分散	11
	粘性がない場合	11
	粘性がある場合	14
2-3	リプロン分散の近似式	19

第3章 リプロンスペクトロスコピー

3-1	リプロン励振法	21
3-2	リプロン光散乱法	27
3-3	吊り板法	38
3-4	超音波測定	39
	パルスエコーオーバーラップ法	
3-5	測定系のまとめ	42

第4章 予備実験

4-1	純水のリプロン分散	43
4-2	アセトンおよびエタノールのリプロン測定	47
4-3	アルコール・水系のリプロンと超音波測定	49

第5章 SDS 水溶液における表面弾性の緩和現象

5-1	拡散によって決まる表面弾性の緩和	54
5-2	リプロンによる表面弾性率の測定	62
5-3	表面弾性率の測定結果	65

5-4	まとめ	71
第6章 CTAB水溶液のスローダイナミクス		
6-1	スローダイナミクスを観測するための予備実験	73
6-2	改良トラフ	75
6-3	遅い緩和の実時間測定	78
6-4	表面吸着量および擬似表面弾性	82
6-5	遅い緩和のメカニズム	88
6-6	まとめ	95
第7章 まとめ		
	まとめ	96
参考文献		99
謝 辞		101

第 1 章

序 論

1-1 背景と目的

日常生活の中では、車の窓ガラスのくもり防止・防水スプレー・調理器具のフッ素加工・洗剤・塗料など、あらゆる分野で表面をコーティングする製品が氾濫している。これらの製品の成分として含まれているものに、界面活性剤がある。この界面活性剤分子は疎水基と親水基を併せ持つ両親媒性分子であるため吸着機能をもつ。このため、液体表面や溶液中の異分子に吸着して、分子レベルの薄膜を形成する。この特性が先に述べたような様々な用途に活用される原因である。そこでこの界面活性剤水溶液表面の分子レベルのミクロな物性、特にそのダイナミクスを中心に解明したいと考えた。

液体の表面物性を研究するには、溶液表面ではその内部とはエネルギー的にも大きく異なるため、溶液内部ではなく溶液表面の観測が必須となる。一方、固体表面における物性の解明がスタートしてほぼ 20 年が経過している。表面・界面研究は物理、化学、生命科学などの基礎科学の観点からの関心が高く、近年では半導体や高感度センサーなどのエレクトロニクス分野でも表・界面の微視的解明、制御がクローズアップされてきている。これらは、バルク物性に関して確立された理論を基礎とした表面の理論的研究と結びついた表面測定手法の開発によるものである。しかし、固体表面と異なり溶液表面の情報のみを得ることは非常に困難である。

そこで本研究で注目したのが波動である。波動は空間的にも時間的にも周期的な現象であり、材料や物質の物性研究の手段として広く利用されている。媒質中を伝わる波は、そのミクロあるいはマクロな自由度と結合する。これは、波動に

は波数と周波数があるため、波数によりあるサイズの構造と結合し、また周波数ではある速さの現象とカップリングする。そしてこの波数や周波数の分散関係を測定することにより、これらの構造や現象の情報を得ることができる。また減衰からは、波のエネルギーが媒質内の自由度に流れ、最終的には熱に散逸していく過程をみることができる。

このような波動の大きな利点は、波長や周期を変えながら測ることによりいろいろな大きさや速さの現象を見ることができる点である。

現在物性研究にはレーザ、電場、超音波、フォノンなどいろいろな波動が利用されているが、そのなかで、表面張力を復元力として伝播する表面張力波、リップロンを選んだ。

ところで、我々の周囲で見られる波には、地球を半周するような津波や、海岸に打ち寄せる波や、航跡による波、風により生じるさざ波など様々な波がある。

波長が大きな波は重力を復元力とする重力波であるため、表面物性は反映していない。ところが、これに対して、波長が小さくなると、波の起伏の復元力が表面張力に依存する波となる。これが表面張力波であり、この研究ではリップロンと呼ぶことにする。このリップロンはさざなみの意味をもつリップルと量子化オンを結びつけた言葉であり、一般には Capillary Wave とも言われている。

リップロンが伝搬する液面では、表面及び表面近傍の溶液がその伝搬に寄与し、表面近傍より下の溶液中では何もなかったような静寂を保つ。

したがって、リップロン観測が行えれば、溶液表面のみの情報を得ることができ、液体表面物性の解明となる。

本研究では、表面波励振法・リップロン光散乱法という 2 つの測定装置を組み立てることにより、周波数 1kHz ~ 1MHz に及ぶ広帯域でのリップロン観測を行い、液体表面やその近傍における分子の挙動を解明することが目的である。

また、この手法をリップロンスペクトロスコーピー法と呼ぶ。

本論文はこの手法により界面活性剤水溶液表面のダイナミクスを観測し、検討を行った。

【論文の構成】

本論文は次のような構成をとる。

第2章では、水面波およびリプロンの分散式について述べる。

リプロンスペクトロスコピー法と題して測定法について第3章で述べる。リプロン励振法とリプロン光散乱法という2つの測定法組み立てた。また、液体表面と比較するためにバルク中の測定法として超音波測定を行ったのでこれについても述べる。

第4章では、これらの装置の検定として標準試料の純水及びアルコール・水系での測定結果について説明する。

次にこれらの装置を用いた界面活性剤水溶液での表面ダイナミクスの解明を第5章で、SDS 界面活性剤水溶液での表面弾性の緩和現象と題して述べる。

また、第6章では第5章とは対照に遅い現象を CTAB 界面活性剤水溶液での測定結果から考察検討する。そして、最後に第7章で本論文の結論をまとめる。

1－2 界面活性剤

界面活性剤の特徴は親水基、疎水基を併せ持つ両親媒性分子であることである。この特徴は次のような2つの基本的性質によるものである。

1. 界面活性剤分子は界面や表面にある配向をもって吸着し、その部分の性質を大きく変える。
2. ミセルと呼ばれる分子会合体を形成する。

界面活性剤分子は、分子状態で分散している濃度は低く、通常の使用濃度ではバルク中にミセルが存在している。このような界面活性剤は表 1-2-1 のように分類される。

界面活性剤		<ul style="list-style-type: none"> ・陰イオン ・陽イオン ・半極性結合 ・非イオン
	親水基	
	疎水基	<ul style="list-style-type: none"> ・飽和炭化水素基（単鎖、多鎖、脂環構造） ・不飽和炭化水素基（脂肪族、芳香族） ・その他（炭化フッ素、有機ケイ素）

表 1-2-1 界面活性剤の分類

疎水基の性質が存在する界面においては、表面張力、吸着、界面電気といった物性が上げられる^{1,2,3}。表面張力は表面をなるべく縮小しようとする力で、液体分子間の凝集力である。表面の分子は液体内部の分子との間の凝集力のために内部に強く引かれる。表面はその面積をなるべく狭くするような力を受けている。

界面活性剤水溶液の表面張力が低いことは、一般的によく知られている⁴。これは純水に比べ表面を広げるために必要なエネルギーが少なくてすむことを意味する。

このため、容易に薄い膜状に広がることができる。泡ができやすいことや、シャボン玉ができるのもこのためである。

次に吸着がある。これは、表面張力の低下が起きるのは、溶質からの分子の移動により、表面層濃度が内部に比べて大きくなる表面吸着である。界面活性剤による吸着膜については表面圧や表面粘弾性といった力学的情報を備えている。

また、吸着膜ができた界面においては、界面電荷の不均一分布が生じ、表面電位や電気二重層といった物性情報を含んでいる。

本研究で使用した界面活性剤は2種類である。1つは陰イオン性の界面活性剤の

代表であるドデシル硫酸ナトリウムである。SDS の名称で知られており洗剤などに広く使用されている。もう 1 種類は陽イオン性の界面活性剤である臭化アルキルトリメチルアンモニウム系列の界面活性剤である。CTAB の名称で知られており、塗料などに使用されているものである。それぞれの界面活性剤がミセルを形成する濃度を臨界ミセル形成濃度 CMC といい、それらの値を表 1-2-2 に示す。これらの界面活性剤の特徴は、濃度の増加とともに活性剤分子の表面への吸着量が増すが、CMC を超えると表面への吸着量は一定となり、表面に吸着できない分子はバルク中のミセル形成に寄与することである。また、臭化アルキルトリメチルアンモニウム系列については、疎水基の長さの違いに相当する炭化水素の数の違いによる C10TAB、C14TAB、C16TAB を選んだ。表からわかるように疎水基の炭化水素が 2 つ少なくなると CMC のモル濃度が約 1 桁ずつ高濃度側に移っていくことがわかる。

名称(日本名) 及び俗称	化学式	分子量	CMC (wt%) (mM)	ミセル半径 (nm)
ドデシル硫酸 ナトリウム SDS	$C_{12}H_{25}O_2SO_3Na$	288.38	0.90 2.6	1.70
臭化アルキル トリメチルアンモニウム				
デシル C10TAB	$[CH_3(CH_2)_9N(CH_3)_3]Br$	280.29	1.65 58.8	2.09
テトラデシル C14TAB	$[CH_3(CH_2)_{13}N(CH_3)_3]Br$	336.4	0.128 3.8	3.09
ヘキサデシル C16TAB	$[CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3]Br$	364.46	0.0327 0.90	3.82

表 1-2-2 本研究で用いた界面活性剤

1-3 吸着現象⁵⁾

本研究で扱う試料は主に両親媒性分子である界面活性剤分子である。界面活性剤水溶液の表面には分子が吸着し、膜構造を作る事が知られている。このような表面をリプロンが伝搬するとき、その分散は膜の存在によって影響を受ける。分子吸着によって表面張力が下がり、位相速度が下がるという静的効果以外に、吸着膜の2次元弾性と粘性およびそれらの緩和現象が大きな影響をもつことがある。

したがって、リプロンの分散測定から界面活性剤水溶液表面やその近傍における分子ダイナミクスを知ることができるのである。そのとき表面の単位面積当たりの界面活性剤吸着量が重要な物理量となるが、これの直接測定は困難である。これは、界面領域が小さい場合には、バルク層から界面領域を分離することが困難であり、また、これとは対照に、界面領域が大きい場合には、その界面領域の測定が難しいからである。このため、界面単位面積あたりの吸着量を表面張力の実測から、間接的に求められる。その結果、吸着議論については、一般的には、表面張力の濃度依存曲線から吸着量を理論的に求める方法がよく用いられている。

【Gibbs の吸着式】

吸着過程の基礎となるのが Gibbs の吸着式である。

吸着を熱力学的に考えると、表面張力と表面吸着量の間には、次のような関係式が成り立つ。

$$d\sigma + \Gamma d\mu = 0 \quad (1-3-1)$$

ここで μ は溶質の化学ポテンシャル、 Γ は単位面積当たりの吸着量、 σ は表面張力である。また、理想気体では濃度 C との間に

$$\mu = k_B T \ln C \quad (1-3-2)$$

という関係が成り立つので、これを (2-3-1) 式に代入して

$$d\sigma = -k_B T \Gamma d(\ln C)$$

したがって、

$$\Gamma = -\frac{C}{k_B T} \frac{d\sigma}{dC} \quad (1-3-3)$$

これが、Gibbs の吸着式である。

このように表面張力の濃度依存性がわかれば吸着量を求めることができる。

【Langmuir の式】

Gibbs の吸着式は吸着平衡のみを考慮した基本的な式で、理想気体と同等なものである。溶質間の相互作用はなく、分子の大きさは0と仮定されるものである。ところが、実際には、分子の表面密度が大きくなり、表面が吸着分子でほとんど占有されるようになると（中濃度域）、それ以降の吸着は困難になってくる。

したがって、吸着量の小さい、低濃度域では正しいが、吸着量が増大し表面が飽和状態になることを考慮すると、次のような Langmuir の式が導かれる。

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \alpha C (\Gamma_0 - \Gamma) - \beta \Gamma \quad (1-3-4)$$

ここで、 Γ_0 は飽和吸着量である。平衡状態においては右辺を0と置き、次のように Γ を求める事ができる。

$$\frac{\Gamma/\Gamma_0}{1 - \Gamma/\Gamma_0} = \frac{C}{a} \quad (1-3-5)$$

ただし、 $a = \frac{\beta}{\alpha}$ は定数である。

【Frumkin の式】

Langmuir の吸着式は、吸着分子同士の相互作用は考慮していないが、実際には、吸着分子の疎水基間に引力が働く。このことを考慮すると、以下のような Frumkin の式が得られる。この効果を考慮して導入された式が次に示す Frumkin の吸着式である。

$$\sigma_0 - \sigma = -RT \Gamma_0 \left[\ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_0} \right) + \frac{b}{RT} \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_0} \right)^2 \right]$$

$$\frac{\Gamma/\Gamma_0}{1-\Gamma/\Gamma_0} = \frac{C}{a} \exp\left(\frac{2b}{RT} \frac{\Gamma}{\Gamma_0}\right) \quad (1\cdot3\cdot6)$$

ここで、 a 、 b 、 Γ_0 がフィッティングパラメータである。

これらのパラメータを適当に決め、実験から得られる表面圧・濃度曲線に当てはめる。この3つのパラメータのなかで最も不確かなのが b で、分子量の小さい分子ではほとんどこれは0となる。 $b=0$ のとき(1·3·6)式の σ はGibbsの吸着式を満たす。このようにフィッティングすることにより、表面吸着量 Γ が濃度 C の関数として求められる。

第 2 章

液体表面を伝搬する波動⁶⁾

2-1 地球上の水面波

水の上の波は、重力および表面張力を復元力とし、水の質量の慣性との動的バランスによって伝わる。その分散関係は次式で示される。

$$\omega = \sqrt{(gk + \sigma k^3 / \rho) \tanh kh} \quad (2-1-1)$$

ここで、 ω 、 k は水面波の角周波数と波数、 σ は表面張力、 ρ は密度、 h は水深である。

水深が波長に比べて充分深い場合、次の近似が成立つ。

$$\tanh kh = 1 \quad (2-1-2)$$

したがって、分散は

$$\omega = \sqrt{gk + \sigma k^3 / \rho} \quad (2-1-3)$$

となる。

また、(2-1-2) 式と (2-1-3) 式を用いて波の位相速度 v は次のように定義できる。

$$v = \omega / k \quad (2-1-4)$$

これを計算したのが図 2-1-1 である。

波の伝播には重力と表面張力の 2 つの項が効いているが、波長が 10cm 以上では主に重力が復元力となり、位相速度は波長と共に急速に増大する。アメリカ西海岸で起こった長波長の津波が一晩で日本にやってくる

のはこのためである。

一方、波長が1 cm 以下では、復元力は主に表面張力となる。波長が短いほど位相速度は速くなる。したがって、位相速度は、波長約 1.7cm あたりにミニマムとなる。

本研究で観測するリップロンは波長が $7\mu\text{m}$ から 1.3mm の範囲のものである。

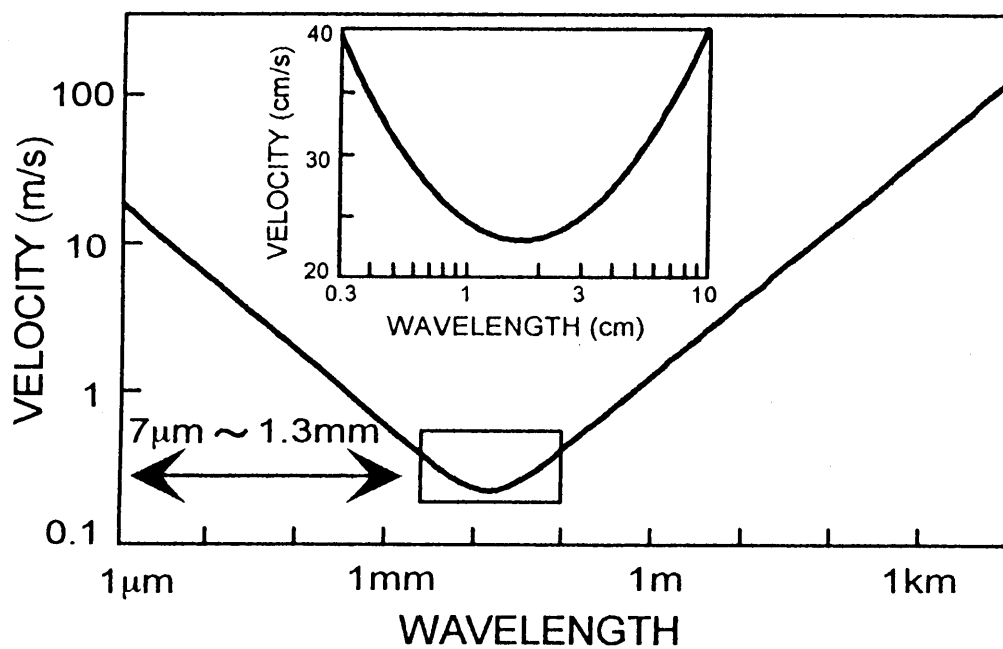


図 2-1-1 水面波の位相速度と波長の関係

2-2 リプロンの分散

液体表面の運動は古典流体力学の方程式に表面の境界条件を導入することによって記述することができる。まず、表面粘弾性など何もない液体表面の運動を考える。次に粘性がある場合の液体表面の運動について述べる。

【粘性がない場合】

粘性がない場合は流体の運動方程式は次式で示される。

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + g \quad (2-2-1)$$

ここで、 v は流速、 ρ は密度、 P は圧力、 g は重力加速度を示す。この式は運動量保存則でもある。また、質量保存則より

$$\nabla \cdot v = 0 \quad (2-2-2)$$

であり、 v に渦がない場合、つまり、 $\nabla \times v = 0$ のとき、 v はスカラーの速度ポテンシャル φ をもつので、

$$v = \nabla \varphi \quad (2-2-3)$$

とおくことができる。さらに、(2-2-2)式より

$$\nabla^2 \varphi = 0 \quad (2-2-4)$$

となる。(2-2-3)式を用いて(2-2-1)式を書き直すと

$$\nabla \frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + g$$

$$\nabla \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{P}{\rho} + gz \right) = 0$$

よって

$$P = -\rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \rho gz + F(t) \quad (2-2-5)$$

実際には $\nabla\varphi$ が問題になるため、 $F(t)=0$ としてよい。

x 軸方向に伝搬する直線波の場合、 $\varphi = f(z)e^{i(kx-\omega t)}$ を仮定して

$\nabla^2\varphi=0$ より

$$\frac{d^2 f}{dz^2} - k^2 f = 0 \quad (2\cdot2\cdot6)$$

$$f = Ae^{kz} + Be^{-kz} \quad (2\cdot2\cdot7)$$

$$\varphi = (Ae^{kz} + Be^{-kz})e^{i(kx-\omega t)} \quad (2\cdot2\cdot8)$$

$$v_x = \frac{\partial\varphi}{\partial x} = ik(Ae^{kz} + Be^{-kz})e^{i(kx-\omega t)} \quad (2\cdot2\cdot9)$$

$$v_z = \frac{\partial\varphi}{\partial z} = k(Ae^{kz} - Be^{-kz})e^{i(kx-\omega t)} \quad (2\cdot2\cdot10)$$

$$P = -\rho gz + i\rho\omega(Ae^{kz} + Be^{-kz})e^{i(kx-\omega t)} \quad (2\cdot2\cdot11)$$

となる。

ここで、液面の変位を表す関数 $\zeta(x, y, t)$ を用いると

$z = \zeta$ で

$$\frac{\partial\varphi}{\partial z} = v_z = \frac{\partial\zeta}{\partial t} + \frac{\partial\zeta}{\partial x} \frac{dx}{dt} \sim \frac{\partial\zeta}{\partial t} \quad (2\cdot2\cdot12)$$

よって

$$\zeta = \int \frac{\partial\varphi(x, 0, t)}{\partial z} dt = -\frac{ik}{\omega}(A - B)e^{i(kx-\omega t)} \quad (2\cdot2\cdot13)$$

ここで、底面の境界条件を考える。

リブロンは液体表面に局在した液体の運動なので、無限に深いところでは、液体は運動していないと考えることができる。

つまり、 $z \rightarrow \infty$ において $v \rightarrow 0$ である。

この条件を考慮すると

$$B = 0 \quad (2\cdot2\cdot14)$$

となる。

次に、表面の境界条件を考える。これは表面において圧力または応力がつりあっているということが条件である。表面における圧力のつりあいは次式で示される。

$$P + P_\sigma = P_0 \quad (2\cdot2\cdot15)$$

ただし、 $z = \zeta$ 、 P_σ は表面張力が存在するために生じる圧力、 P_0 は大気圧である。

$$P_\sigma = -\sigma \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \quad (2\cdot2\cdot16)$$

ここで、 σ は表面張力を示す。

(2·2·14)式と(2·2·16)式を(2·2·15)式に代入すると

$$-\rho \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \rho g \zeta + \sigma \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = P_0 \quad (2\cdot2\cdot17)$$

これを t で微分すると

$$-\rho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \rho g \frac{\partial \zeta}{\partial t} + \sigma \frac{\partial^3 \zeta}{\partial t \partial x^2} = 0 \quad (2\cdot2\cdot18)$$

さらに(2·2·12)式を用いて ζ を消去すると

$$-\rho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \rho g \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \sigma \frac{\partial^3 \varphi}{\partial z \partial x^2} = 0 \quad (2\cdot2\cdot19)$$

となり、(2·2·8)式をこの(2·2·19)式に代入して φ を消去すると

$$\rho \omega (A e^{kz} + B e^{-kz}) - \rho g k (A e^{kz} - B e^{-kz}) - \sigma k^3 (A e^{kz} - B e^{-kz}) = 0$$

となり、(2·2·14)式を代入すると

$$\omega^2 = gk - \frac{\sigma}{\rho} k^3$$

となり、(2·1·3)式が得られる。

【粘性を考慮した場合】

粘性の存在しない解を用いて粘性が存在する場合の液体表面の運動を考える。粘性の存在する場合の流体力学の基礎方程式は次式に示すように Navier-Stokes の方程式と連続の方程式で示される。

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \nabla^2 \boldsymbol{v} + \boldsymbol{g} \quad (2-2-20)$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{v} = 0 \quad (2-2-21)$$

ただし、 $\nu = \eta / \rho$ で示される動粘性係数と呼ばれる物理量で、粘性を密度でわった量である。(2-2-1)式は(2-1-1)式に比べて $\nu \nabla^2 \boldsymbol{v}$ だけ異なるので、粘性のない場合の解を用いて、

$$v_x = v_x^{(0)} + U_1 \quad (2-2-23)$$

$$v_z = v_z^{(0)} + U_2 \quad (2-2-24)$$

$$P = P^{(0)} \quad (2-2-25)$$

と表されるとする。添え字の (0) は粘性のない場合の解を表す。また、(2-2-25)式は粘性があっても圧力分布に変化はないということから導かれる。また、

$$\begin{aligned} v_x^{(0)} &= \frac{\partial \varphi}{\partial x} \\ v_z^{(0)} &= \frac{\partial \varphi}{\partial z} \end{aligned} \quad (2-2-26)$$

と表されるとすると、粘性のない場合にならって

$$\begin{aligned} \varphi &= A e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t} \\ \Omega &= -i\omega - \Gamma \end{aligned} \quad (2-2-27)$$

という形を仮定する。ここで、 ω は波動の角周波数、 Γ は時間的な減衰

率を表す。粘性のない場合は、 $\Omega = -i\omega$ で、減衰のない波動を表している。粘性を考慮する場合は減衰があるため、 Ω は複素数となり、角周波数と時間的な減衰率を統一的にあつかう。

$$U_x^{(0)} = \frac{\partial \varphi}{\partial x} = ikA e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t} \quad (2\cdot2\cdot28)$$

$$U_z^{(0)} = \frac{\partial \varphi}{\partial z} = kA e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t} \quad (2\cdot2\cdot29)$$

$$P^{(0)} = -\rho\Omega A e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t} - \rho g z \quad (2\cdot2\cdot30)$$

(2·2·21)式より

$$\frac{\partial U_1}{\partial x} + \frac{\partial U_2}{\partial z} = 0 \quad (2\cdot2\cdot31)$$

新たに流れ関数 $\psi(x, z, t)$ を導入することによって

$$U_1 = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad U_2 = \frac{\partial \psi}{\partial z} \quad (2\cdot2\cdot32)$$

と表すことができる。(2·2·28)式(2·2·29)式(2·2·30)式および(2·2·32)式を(2·2·20)式に代入すると

$$\begin{aligned} i\Omega kA e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial z} &= ik\Omega A e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t} \\ &+ \nu(-ik^3 A e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t} + ik^3 A e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t}) \\ &- \nu \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \end{aligned}$$

となり、これは

$$\begin{aligned} \Omega kA e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t} + \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \psi}{\partial x} &= k\Omega A e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t} + g - g \\ &+ \nu(-k^3 A e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t} + k^3 A e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t}) \\ &+ \nu \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \end{aligned}$$

となる。よって

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial t} - \nu \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \right\} = 0 \quad (2-2-33)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial t} - \nu \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \right\} = 0 \quad (2-2-34)$$

である。よって

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} - \nu \nabla^2 \psi = 0 \quad (2-2-35)$$

としてもよい。

$\psi = C e^{lz} e^{ikx} e^{\Omega t}$ を仮定すると

$$\Omega \psi - \nu (-k^2 + l^2 + \psi) = 0 \quad (2-2-36)$$

$$l^2 = k^2 + \frac{\Omega}{\nu}$$

$$v_x = ikA e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t} - \frac{\partial}{\partial z} (C e^{lz} e^{ikx} e^{\Omega t}) = (ikA e^{kz} - lC e^{lz}) e^{ikx} e^{\Omega t} \quad (2-2-37)$$

$$v_z = kA e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t} + \frac{\partial}{\partial x} (C e^{lz} e^{ikx} e^{\Omega t}) = (kA e^{kz} + ikC e^{lz}) e^{ikx} e^{\Omega t} \quad (2-2-38)$$

$$P = -\rho \Omega A e^{ikx} e^{kz} e^{\Omega t} - \rho g z \quad (2-2-39)$$

(2-2-37)式(2-2-38)式と(2-2-39)式は、x 軸方向に伝搬する直線波が通るとき、の流体の運動を表している。(2-2-3)式から(2-2-5)式において、粘性のない場合の解がすでに底面の境界条件を考慮しているため、(2-2-37)式から(2-2-39)式も自動的に底面の境界条件を満たしている。しかし、表面の境界条件に関しては粘性のない場合と異なり、未定係数 C が導入されているため、考慮しななければならない。表面の境界条件を考

慮して未定係数 Ω 、 A 、 C を決定する。表面の決定条件は次のとおりである。

$$P_{zz} = P_{\sigma} + P_0 \quad (2\cdot2\cdot40)$$

$$P_{zx} = 0 \quad (2\cdot2\cdot41)$$

また、

$$P_{zz} = -P + 2\eta \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (2\cdot2\cdot42)$$

$$P_{zx} = \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \quad (2\cdot2\cdot43)$$

(2·2·37)式から(2·2·39)式を(2·2·42)式と(2·2·43)式に代入すると

$$P_{zz} = \left\{ \rho\Omega A + \rho g \frac{kA + ikC}{\Omega} + 2\eta k(kA + ilC) \right\} e^{ikx} e^{\Omega t} \quad (2\cdot2\cdot44)$$

$$P_{zx} = \eta \left\{ (ik^2 A e^{kz} - l^2 C e^{lz}) + 2ik(kA e^{kz} + ikC e^{lz}) \right\} e^{ikx} e^{\Omega t}$$

$z = \zeta \approx 0$ とおけば

$$P_{zx} = \eta \{ 2ik^2 A - (l^2 + k^2)C \} e^{ikx} e^{\Omega t} \quad (2\cdot2\cdot45)$$

となり、(2·2·40)式と(2·2·44)式より

$$\begin{aligned} P_{\sigma} &= \sigma \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = -\sigma k^2 \frac{kA + ikC}{\Omega} e^{ikx} e^{\Omega t} \\ &= \left\{ \rho\Omega A + \rho g k \frac{A + iC}{\Omega} + 2\eta k(kA + ilC) \right\} e^{ikx} e^{\Omega t} \end{aligned}$$

$$\rho\Omega A + \rho g k \frac{A + iC}{\Omega} + 2\eta k(kA + ilC) = -\sigma k^3 \frac{A + iC}{\Omega}$$

$$\rho\Omega^2 A + \rho g k A + i\rho g k C + 2\Omega\eta k^2 A + 2i\Omega\eta k l C = -\sigma k^3 (A + iC)$$

$$(\rho\Omega^2 + \rho g k + 2\Omega\eta k^2 + \sigma k^3)A + i(\rho g k + 2\Omega\eta k l + \sigma k^3)C = 0 \quad (2\cdot2\cdot46)$$

$$(2\cdot2\cdot41)(2\cdot2\cdot45)式より \quad 2ik^2 A - (l^2 + k^2)C = 0$$

ここで、 $l^2 = k^2 + \frac{\Omega}{\nu}$ より

$$2i k^2 A - \left(2 k^2 + \frac{\Omega}{\nu}\right) C = 0$$

$$2i \nu k^2 A - (2 \nu k^2 + \Omega) C = 0 \quad (2-2-47)$$

$\omega_0^2 = \frac{\sigma k^3}{\rho} + gk$ を用いると、

$$(\Omega^2 + 2 \nu k^2 \Omega + \omega_0^2) A + i(\omega_0^2 + 2 \nu k l \Omega) C = 0 \quad (2-2-48)$$

$$2i \nu k^2 A - (\Omega + 2 \nu k^2) C = 0 \quad (2-2-49)$$

と表される。

$$\begin{vmatrix} \Omega^2 + 2 \nu k^2 \Omega + \omega_0^2 & i(\omega_0^2 + 2 \nu k l \Omega) \\ 2i \nu k^2 & -(\Omega + 2 \nu k^2) \end{vmatrix} = 0 \quad (2-2-50)$$

$$-(\Omega^2 + 2 \nu k^2 \Omega + \omega_0^2)(\Omega + 2 \nu k^2) + 2 \nu k^2 (\omega_0^2 + 2 \nu k l \Omega) = 0$$

$$-\Omega(\Omega + 2 \nu k^2)^2 - \omega_0 \Omega + 4 \nu^2 k^3 l \Omega = 0$$

$$l^2 = k^2 + \frac{\Omega}{\nu} \quad \text{より}$$

$$(\Omega + 2 \nu k^2)^2 + \omega_0^2 = 4 \nu^2 k^4 \sqrt{\frac{\Omega}{\nu k^2} + 1} \quad (2-2-51)$$

これが粘性をもつ場合のリプロンの分散関係である。

2-3 リブロン分散の近似式

粘性が十分に小さい場合、次式が成り立つ。

$$\nu k^2 \ll \omega, \quad \nu k^2 \ll |\Omega| \quad (2-3-1)$$

また、 $s = \nu k^2 / \Omega$ ($|s| \ll 1$) と定義して分散式に代入すると

$$(1+2s)^2 + \left(\frac{\omega_0}{\Omega} \right)^2 = 4s^{3/2}(1+s)^{1/2} \quad (2-3-2)$$

が得られる。ここで、 s は十分に小さいので

$$(1+s)^{1/2} \approx 1 + \frac{s}{2} \quad (2-3-3)$$

と展開することができる。また、(2-3-2)式と(2-3-3)式より

$$(1+2s)^2 + \left(\frac{\omega_0}{\Omega} \right)^2 \approx 4s^{3/2} + 2s^{5/2} \quad (2-3-4)$$

と近似できる。 s の $3/2$ 乗以上の項を無視すると、(2-3-4)式は

$$\Omega^2 + 4\nu k^2 \Omega + \omega_0^2 = 0 \quad (2-3-5)$$

となる。(2-3-5)式を Ω について解くと

$$\Omega = -2\nu k^2 \pm \sqrt{4\nu^2 k^4 - \omega_0^2} \quad (2-3-6)$$

となり、(2-3-6)式の平方根の中は

$$\nu k^2 \ll \omega_0$$

であるから、

$$\Omega = -2\nu k^2 \pm i\omega_0 \quad (2-3-7)$$

が得られる。よって、粘性が小さく、また、周波数が低い場合には、表面波の角周波数および時間減衰率は

$$\omega = \omega_0 = \sqrt{\frac{\sigma k^3}{\rho}}$$

$$\Gamma = 2\nu k^2 \quad (2\cdot3\cdot8)$$

で示される。これがリプロン分散の近似式である。このように、減衰率は必ず粘性率に比例し、また波数の2乗に比例する。

純水でのリプロン分散関係は、波数が 10^5m^{-1} 以上になるとこの近似式と厳密解は差が生じてくると言われる¹¹⁾。図 2-3-1 は純水でのリプロン分散を示す。破線が厳密解、実線が近似式を示す。測定結果は周波数、減衰ともに厳密解とよく一致する。

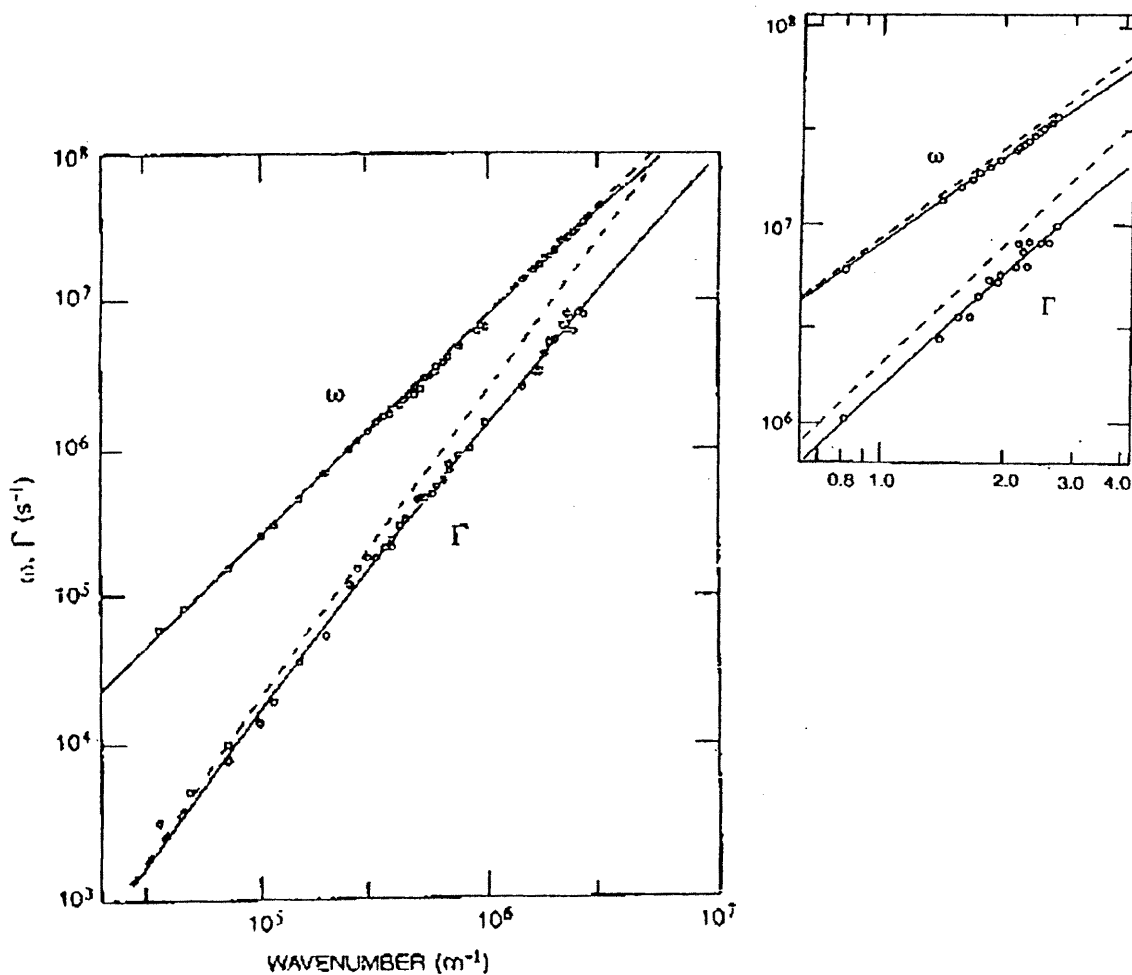


図 2-3-1 リプロンの分散と減衰¹¹⁾

第 3 章

リブロンスペクトロスコピー

リブロンスペクトロスコピーとは、広い周波数帯域でリブロン分散関係を測定して、液体表面の構造やダイナミクスを調べることである⁷⁾。1つの測定法で広い帯域すべてを測る事は困難である。このため、本研究では低周波領域用、高周波領域用の2種類の測定系を構築した。また、液体表面解析の際に必要な基礎的物理量の静的表面張力の測定として、吊り板法を用いた。以下にそれぞれの測定法について原理と実験の詳細を述べる。

3-1 リブロン励振法⁸⁾

周波数 10kHz 以下の低周波域のリブロン観測としてリブロン励振法を組み立てた。これはリブロンを人工的に励起し、その伝搬をレーザプローブで検出する方法である。

リブロン励振法の原理を図 3-1-1 に示す。細い金のワイヤーのトランスデューサを液体表面直下に設置して、リブロンを人工的に励起させる。このリブロンが伝搬している液面にレーザ光を入射させ、リブロンからの反射光又は透過光を検出するもので、この時、検出ポイントを変えながら、位相と振幅を測定することにより、リブロン位相速度と減衰を求めることができる。

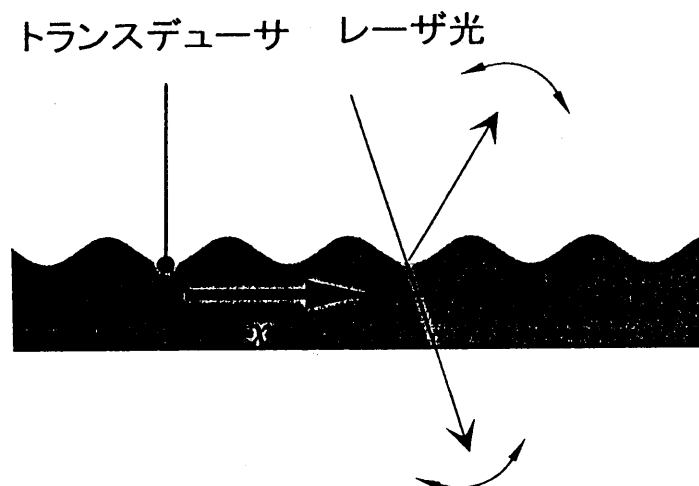


図 3-1-1 リプロン励振法の原理

励振源の原理は図 3-1-2 に示す。強力なネオジウム磁石を対向させて磁場を作る。この磁場方向と垂直な方向に細いワイヤーを張り、これに交流電流を流すとワイヤーはローレンツ力により上下に振動する。このワイヤーを液面直下に設置してリプロンを励起させる。この時、ワイヤーに流す交流電流の周波数がリプロンの周波数となる。ワイヤーには金線を用いた。この理由は金線が化学的に安定であり、また比抵抗が小さいからである。このため、ジュール熱による試料温度の上昇を抑えることができる。

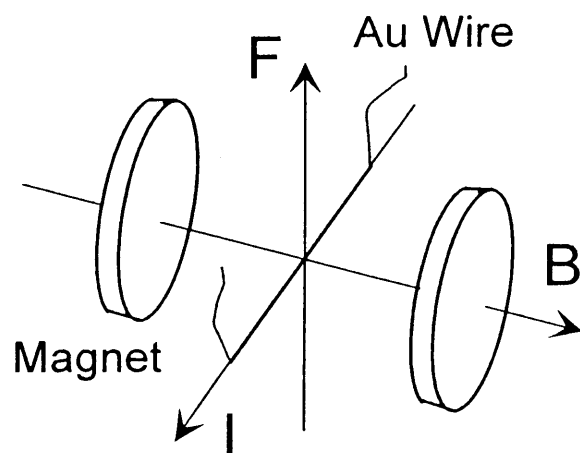


図 3-1-2 励振の原理

また、金線の径は $50\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ のものを用意した。この方法で励起できるリップルの最短波長は金線の径で決まる。リップル周波数が高くなると径が小さいほうが有利となる。

本研究で組み立てたリップル励振法のブロック図を図 3-1-3 に示す。ファンクションジェネレータからの出力をアンプで増幅してトランスデューサに流し、リップルを人工的に励起させる。光源には出力 10mW のヘリウムネオンレーザを用い、このレーザ光をレンズで液体表面に集光させる。液面からの反射光をポジション・センシティブ・ダイオード (PSD) で受ける。この PSD は受光面でのレーザのスポット位置の変位に比例した電流を出す素子である。このため、リップルによる液面の傾きに比例し、波形を微分したような信号となる。液面から PSD までの距離は 40cm とした。この距離が大きいほど信号強度は大きくなるが、レーザの指向性や S/N 比とのかねあいでこの値を選んだ。

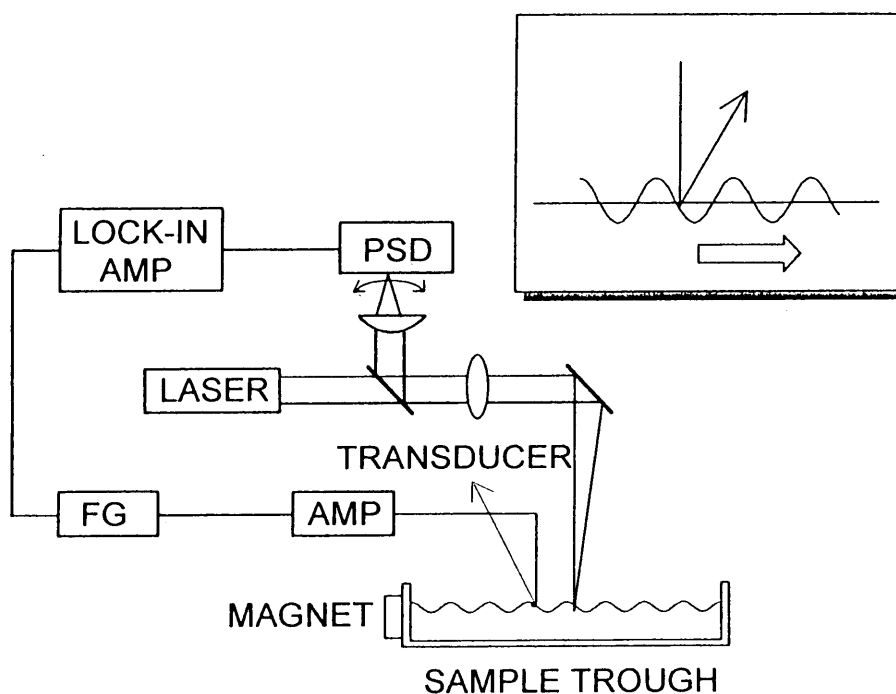


図 3-1-3 リップル励振法のブロック図

PSD からの出力はロックインアンプに送る。また、ファンクションジェネレータからの出力を参照信号としてロックイン検波する。これにより、高い S/N 比の信号を得ることができる。この測定系はトランスデューサを固定し、レーザのスポット位置を掃引する。掃引距離はリブロン周波数 500Hz では 10 波長で 10mm、5kHz になると、10 波長で 4mm と短くなる。

試料セルの上面・断面図を図 3-1-4 に示す。真ちゅう製の円筒容器の真中をくりぬき試料を入れる。その両端にマグネットを差し込む。リブロン周波数によって磁場の強度を変えることができるように、片側のマグネットが 3 段階で位置を変化させることができる。また、このセルは 2 重構造になっており、恒温槽からの循環水により温度制御ができ、その精度は $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ である。

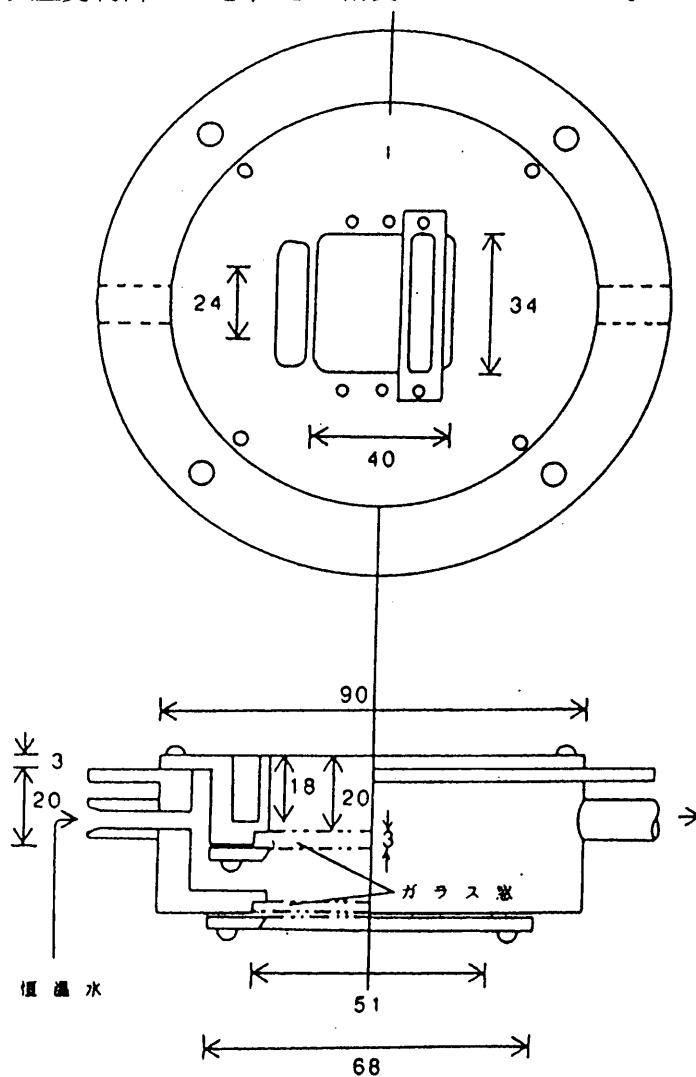


図 3-1-4 試料セルの上面図 (上) と断面図 (下)

図 3-1-5 は伝搬距離を変えながらロックインアンプのサイン成分をプロットした結果である。試料は純水で、リブロン周波数 1kHz、波長 0.77mm の場合である。リブロンが減衰しながら伝搬していることがわかる。

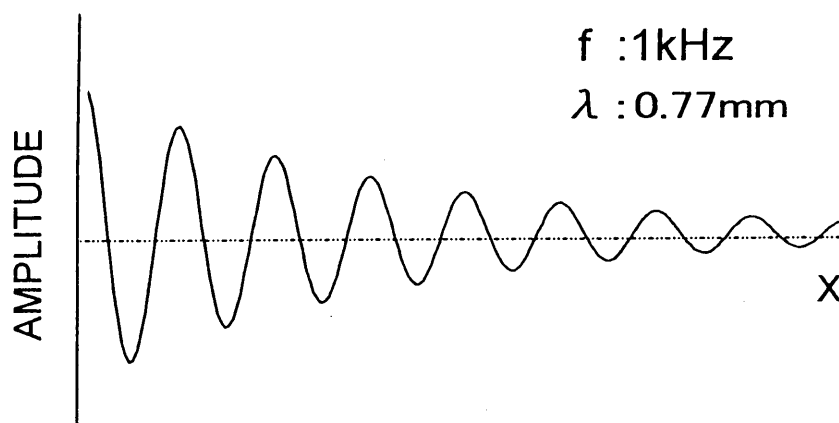


図 3-1-5 リブロン波形

また、図 3-1-6 (1,2) に伝搬距離による振幅変化と位相変化を示す。試料は純水で、リブロン周波数 500Hz (●) と 1kHz (○) の場合である。振幅より減衰が、位相より波長が求められる。

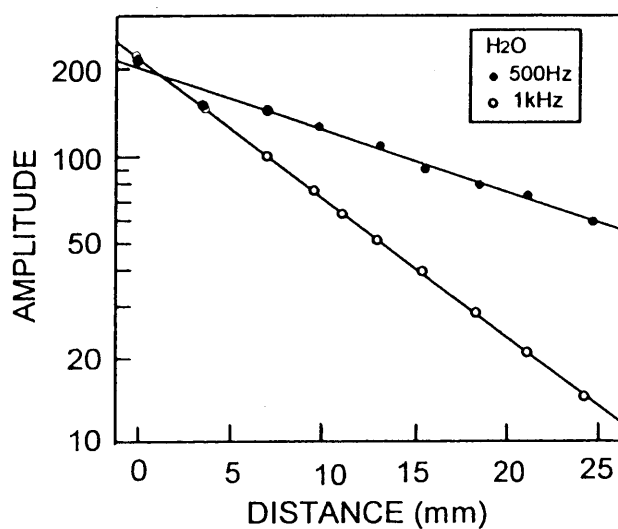


図 3-1-6 (1) 伝搬距離によるリブロン振幅変化

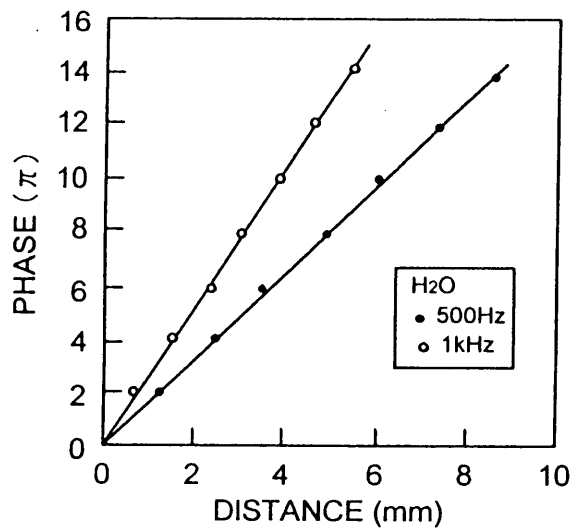


図 3-1-6 (2) 伝搬距離によるリプロンの位相変化

リプロンの分散関係を図 3-1-7 に示す。リプロン周波数 500Hz から 5kHz の場合である。実線はリプロンの分散式に水の密度と表面張力を代入して得られる理論曲線である。測定結果はこの理論曲線と良く一致し、位相速度は周波数の $1/3$ 乗に比例する。

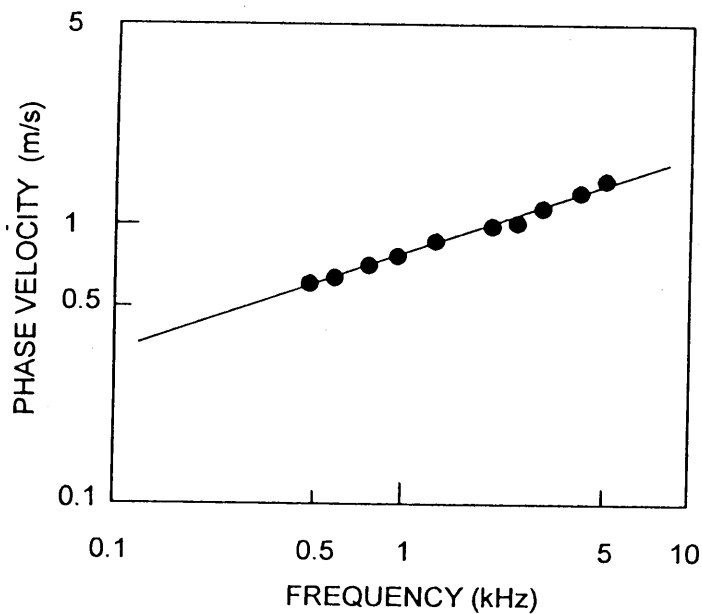


図 3-1-7 リプロンの位相速度と周波数の関係

3-2 リプロン光散乱法^{9,10,11)}

【測定原理】

周波数 10kHz 以上での高周波域では、リプロンの波長が短くまた減衰も強くなる。このため人工的にリプロンを励起して測定するより、自然に存在するリプロンを光散乱法で検出する方が有利になってくる。本研究で用いたリプロン光散乱法の原理を図 3-2-1 に示す。

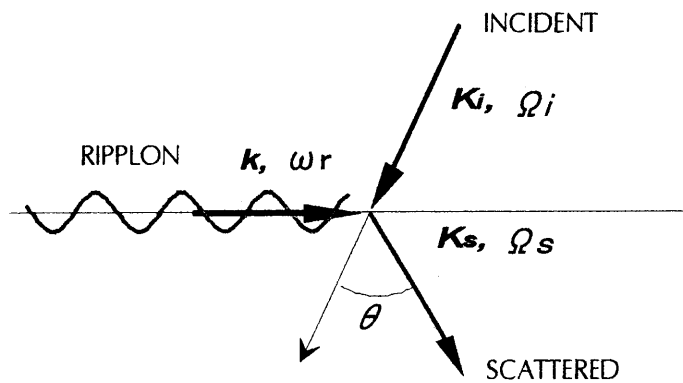


図 3-2-1 リプロン光散乱法の原理

一見、静かに見える液体表面にも熱的揺らぎによるリプロンがあらゆる方向にあらゆる波長で伝搬している。このような液面に光が入射すると、リプロンによる光散乱が生じる。波数 K_i の入射光が波数 k をもつリプロンによって θ の方向に散乱されたとすれば、水面で入射光、リプロンおよび散乱光の 3 つの波動は運動量保存則を満たしていなければならない。つまり、

$$k = 2K \sin \frac{\theta}{2} \quad (3-2-1)$$

となる。ここで k と K はそれぞれ k と K_i の絶対値である。この式は、光回折におけるブラッグ条件と同等なものである。したがって、波長の分かっている光源を用いて散乱角を決めることにより、リプロンの波数を求めることができる。

また、散乱光のパワースペクトルは図 3-2-2 のようなダブルレットとなる。

これは、散乱光がリップロンによってドップラーシフトを受けるため、周波数が ω_r だけシフトするからである。この時、散乱光の周波数を上げながら液面を右に走る成分と周波数を下げながら左に走る成分があり、これらのリップロンが等確率で存在するので、図のような左右対称なダブルレットとなるのである。また、これはエネルギー保存則であるので

$$\Omega_s = \Omega_i \pm \omega_r \quad (3-2-2)$$

となり、散乱光のパワースペクトルのシフト量からリップロンの周波数が求められる。また、その半値幅はリップロンの時間減衰（寿命）を反映しており、これからリップロン吸収が求められる。また、これらの測定値は次式の位相速度の式と吸収の式より表面張力や粘性を求めることができる。

$$v^3 = \frac{\sigma}{\rho} \omega_r \quad (3-2-3)$$

$$\Gamma = \frac{\eta}{\rho} k^2 \quad (3-2-4)$$

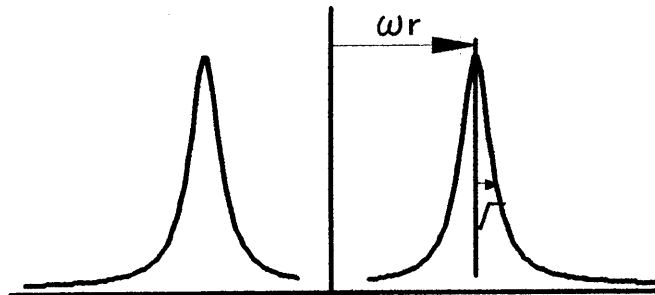


図 3-2-2 散乱光パワースペクトルの模式図

熱的に励振されたリップロンのパワースペクトルは、流体力学により厳密に計算することができる。しかし、その結果は explicit なものではなく、あまり見通しが良くない。リップロンの減衰があまり大きくないという仮定の下では、次のような近似式で示される。

$$S(\omega) \propto \frac{1}{1 + [(\omega - \omega_r)/\Gamma]^2} + \frac{1}{1 + [(\omega + \omega_r)/\Gamma]^2}$$

$$- \frac{\Gamma}{\omega} \cdot \frac{(\omega - \omega_r)/\Gamma}{1 + [(\omega - \omega_r)/\Gamma]^2} + \frac{\Gamma}{\omega} \cdot \frac{(\omega + \omega_r)/\Gamma}{1 + [(\omega + \omega_r)/\Gamma]^2}$$

(3-2-5)

このようにパワースペクトルの式は4つの項の和からなる。

また、このパワースペクトル図を図3-2-3に示すが、第1項がアンチストークス成分、第2項がストークス成分に対応し、いずれもリブロン周波数を中心としたローレンツ曲線となる。しかし3項、4項の非対称項があるために、スペクトル波形は内側が盛り上って両サイドがなだらかな形となる。

一般にはパワースペクトルのピークと幅からリブロン位相速度と吸収を求めるが、より厳密には得られたパワースペクトルに(3-2-4)をフィッティングして ω_r と Γ を決定する。

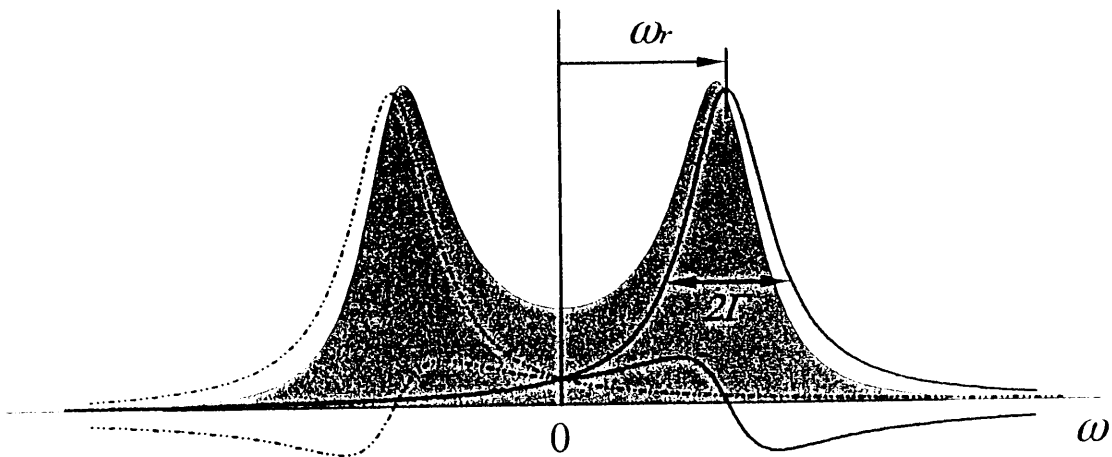


図3-2-3 リブロンのパワースペクトル

また、図 3-2-4 は、リブロンのパワースペクトルをスペアナ画面上で表示したものである。周波数は約 130 kHz、左側がアンチストークス、右側がストークス成分である。図 3-2-3 の理論曲線と同じ形をしている。中心は主に電氣的ノイズである。

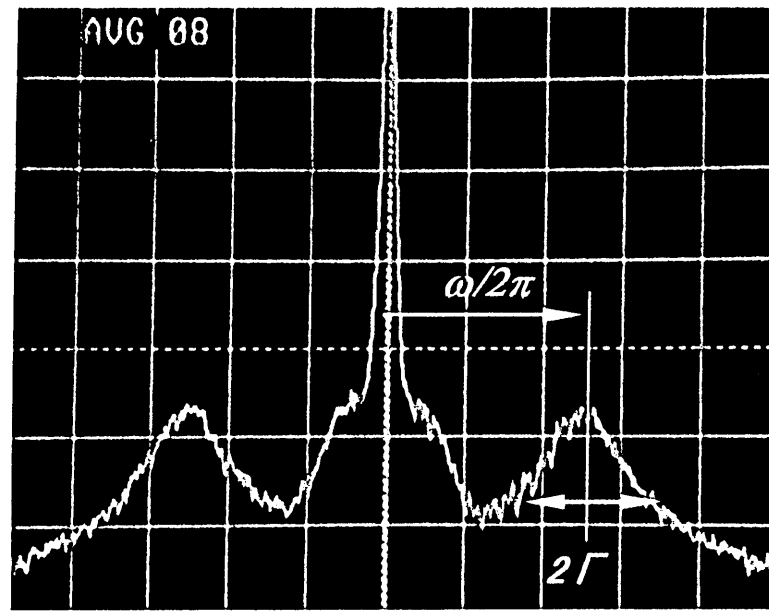


図 3-2-4 スペクトラムアナライザーに表示されたパワースペクトル

リブロンによる光散乱は、フォノンによるブリュアン散乱とまったくよく似た現象である¹²⁾。

図 3-2-5 は二硫化炭素で得られたブリュアンスペクトルの一例である。フォノンの場合、ストークス成分とアンチストークス成分の他に、レーリー成分と呼ばれる中心成分が現れ、ダブルレットではなく、トリプレットとなる点がリブロンと異なる。レーリー成分はエントロピー揺らぎに起因し、熱伝導や密度の拡散を反映する成分である。液体表面の揺らぎにはこれに相当するものがないため、中心成分は現れない。また、フォノンは位相速度がリブロンより約 3 桁高いので、一般にシフトが MHz から GHz と大きくなる。

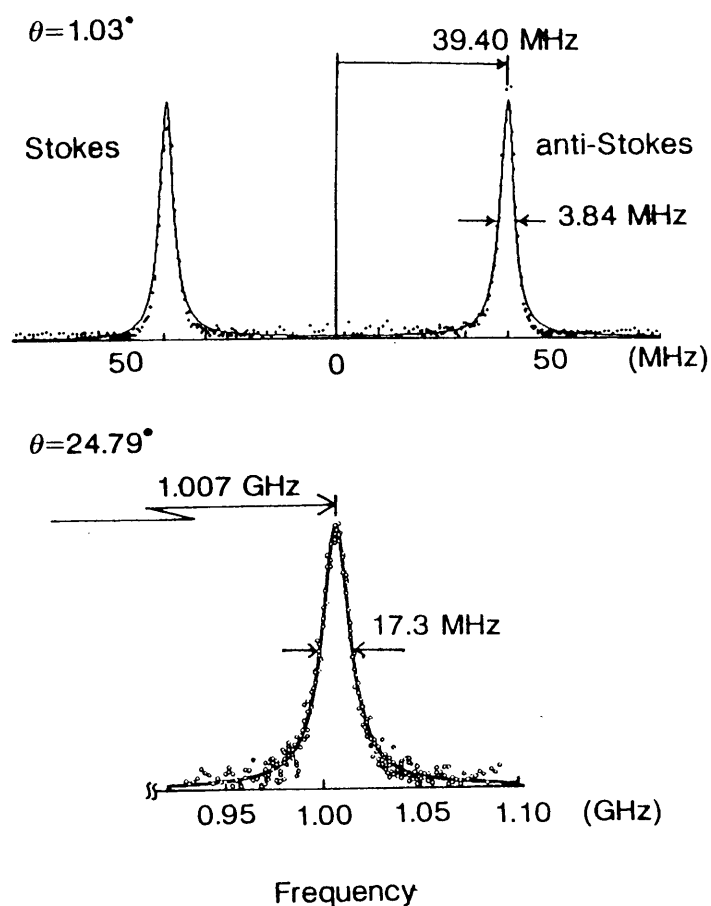


図 3-2-5 二硫化炭素で見られるブリュアン散乱の一例

【実験系】

散乱光の検出には、液面クロス型の光ヘテロダイン系を用いた。この理由は、光の周波数が 10^{14}Hz から 10^{15}Hz と非常に高いのに対して、リブロン周波数は 1kHz からせいぜい 1MHz であるため、パワースペクトルのシフト量は非常にわずかである。このため、非常に高い周波数分解能が要求される。光散乱実験では通常ファブリー・ペロ干渉計による分光が行われる。これは光学的分光としてはもっとも高い分解能を持つ方法であるが、リブロン分光には充分ではない。そこで、さらに高分解能が得られる電氣的分光法として光ヘテロダイン法を用いた。

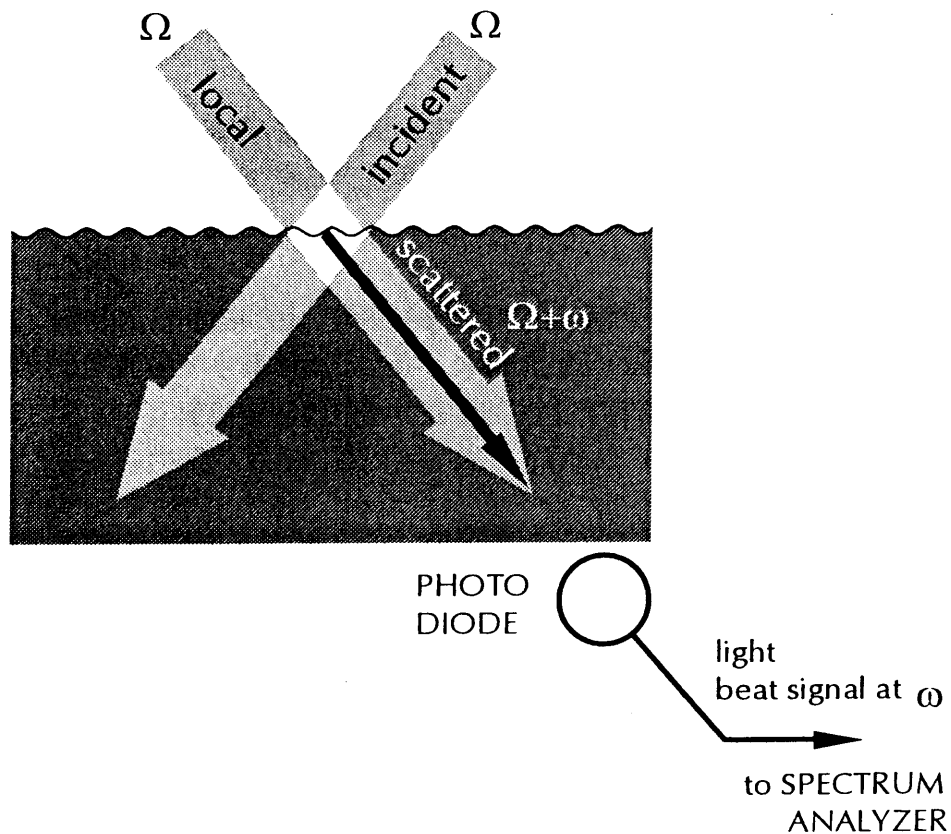


図 3-2-6 液面クロス型光ヘテロダイン系

この手法は、入射光の一部を取り分けてローカル光とし、散乱光と重ねて受光する。光電面の自乗特性によって2つの光の差の周波数である光ビート信号がでることを利用したものである。この光ビート信号をスペクトラムアナライザーで分析することによってリップロンのパワースペクトルが得られる。

本研究では、もっとも安定度の高い液面クロス型の光ヘテロダイン系を組み立てた。図 3-2-6 のように、入射光とローカル光を液面で交差させる。リップロンにより散乱された光のうちローカル光と同じ方向に進むものだけが、ローカル光と重なりフォトダイオードに入る。散乱光とローカル光の電場を

$$E_s \propto \sin(\Omega - \omega)t$$

$$E_l \propto \sin \Omega t$$

とすれば、フォトダイオードの2乗検波特性により、その出力電流は

$$(E_s + E_l)^2 \propto I_s + I_l + 2 E_s E_l \sin \omega t \quad (3-2-6)$$

で示される。この右辺第3項に2つの光の差の周波数成分が含まれ、これが光ビート信号となる。リブロン光散乱法では液面のゆれが問題となるが、この液面クロスビーム系では散乱光もローカル光も同期して揺れるので、光ビート信号は安定している。

また、散乱光の検出には、励振法同様に、反射法、透過法の2種類がある。従来の測定は反射法が主流であったが、本研究では透過法を用いた。これは、透過法の利点として、液体表面のゆれや振動に対して非常に安定であるからである。今、図3-2-4の左図のように液面がゆれて ϕ 傾いたとする。反射により回折される光は角度が 2ϕ 変化する。これに対して、図3-2-7の右図のように、透過により回折される光は、屈折を通して角度変化が起こるので、 $(n-1)\phi$ となる。 n は液体の屈折率である。これらの比をとると

$$\frac{\text{透過による角度ゆれ}}{\text{反射による角度ゆれ}} = \frac{(n-1)\Phi}{2\Phi} = \frac{n-1}{2} \approx 0.15$$

通常の液体の屈折率 $n:1.3$ を用いると、透過法のゆれは反射法のゆれの15%に抑えることができることになる。

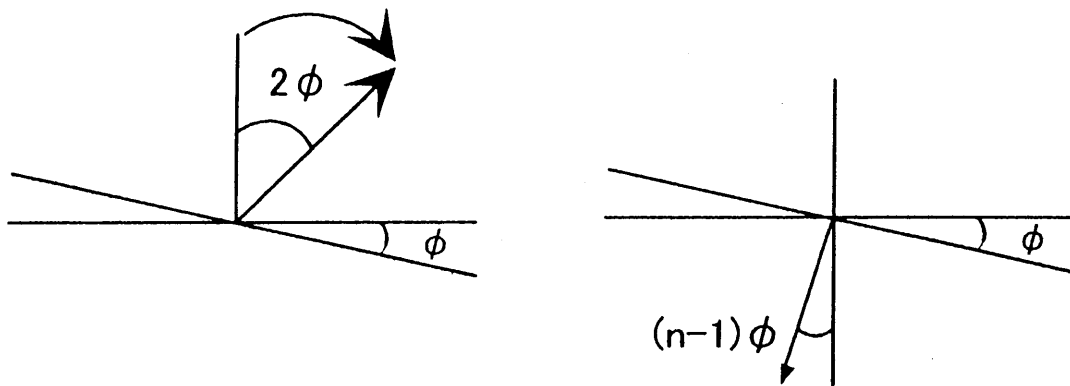


図3-2-7 反射法(左)と透過法(右)の比較

また、散乱光強度についても酒井らの試算により、透過法の強度は反射法の n 倍になることがわかっている¹¹⁾。つまり、透過法による強度の方が3割くらい高くなる。さらに、液面がゆれると散乱光とローカル光の光軸がずれて、ビートが起こりにくくなるが、透過型と液面クロスビーム法の組み合わせにより、この影

響を最小にとどめることができる。

この測定系では 80MHz の A-O 変調器の -1 次光をローカル光に用いた。これによって、ローカル光は入射光よりも 80MHz 低くなる。ローカル光が入射光と周波数が等しい場合、散乱で周波数上がるアンチストークス成分と下がるストークス成分とが同じビート信号となる。しかし、80MHz 下げているので、ビート信号は図 3-2-8 のように 80MHz を中心としてアンチストークスとストーク

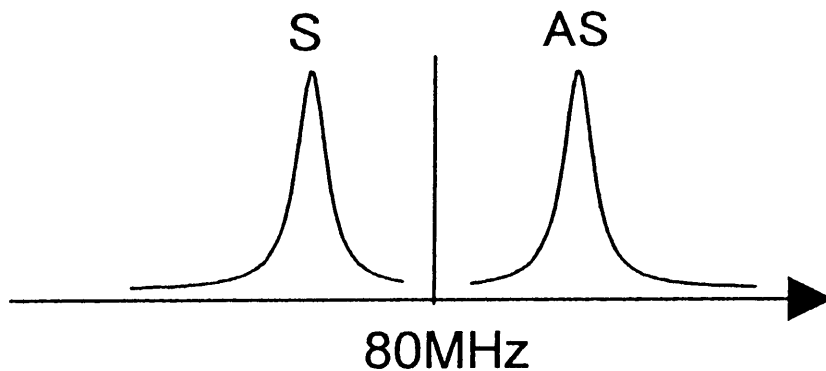


図 3-2-8 A-O 変調器を用いることによるスペクトル波形の違い

スが対称に現れる。

A-O 変調器を組み込まない場合、ビート信号は 1kHz から 1MHz の低周波域となる。この周波数域ではフォトダイオードの感度が大きく変わるため、正しいスペクトルが得られないことがある。A-O 変調器を組み込む利点は、フォトダイオード感度の周波数特性において、80MHz 付近での平坦な部分を利用することにある。また、電源回路周辺の低周波ノイズをカットできるという利点もある。

図 3-2-9 にリブロン光散乱法装置のブロック図を示す。光源には出力 100mW、波長 532nm の Nd-YAG レーザを用いた。レーザからの出力は A-O 変調器を通して約 95mW の強い 0 次光と、約 5mW の弱い -1 次光に分ける。0 次光を入射光、-1 次光をローカル光として用いた。ビート信号の効率としては、入射光とローカル光の比が 1:1 が最適だが、それではフォトダイオードに強い光が入りすぎて、破損するため、ローカル光は 5mW に抑えた。

入射光とローカル光を液体表面で交差させる。入射光は精密回転テーブル上のミラーを通してある。2つのビームが正確に液体表面で交差するように、慎重に光軸を調整する。この調整がずれているとまったく信号はでない。

トラフの底の窓を通ってきたローカル光を、フォトダイオードの光電面に集光させる。その出力をプリアンプで増幅し、スペクトラムアナライザーに送る。スペクトラムアナライザーは掃引を 8 回繰り返し、信号を積算処理してコンピュー

タに取り込む。コンピュータでは得られたパワースペクトルに理論曲線をフィッティングし、ピークの位置と幅から、リブロン周波数とリブロン寿命が求められる。また、このときのスペクトラムアナライザーのバンド幅は、リブロンピーク幅により、50Hz～500Hz を選択した。

受光素子としては、高感度で高速の浜松ホトニクス社製の Si-PIN フォトダイオードを用いた。

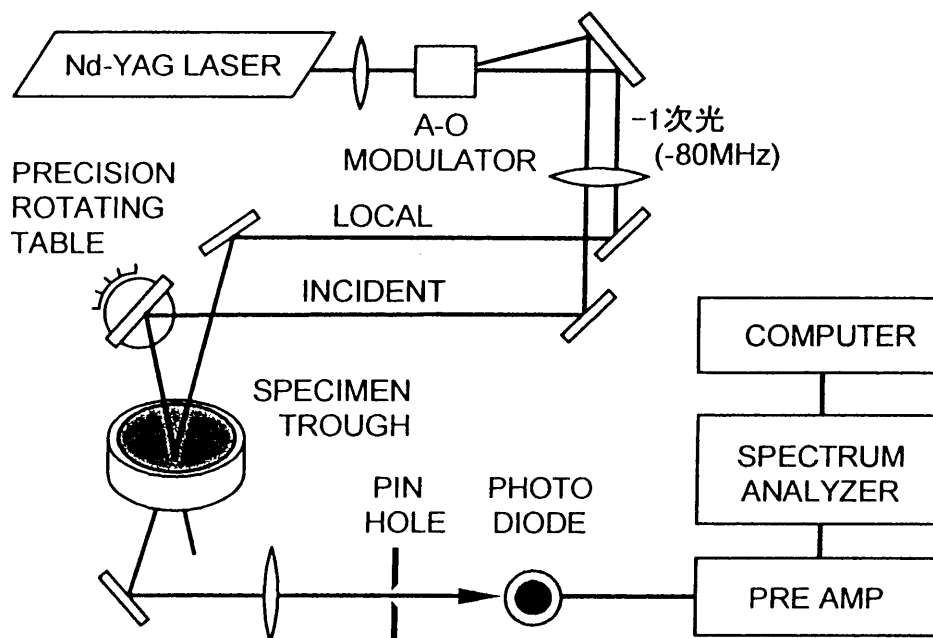


図 3-2-9 リブロン光散乱法のブロック図

サンプルトラフには円形のシャーレーと表面積が制御できる長方形のもの 2 種類を使用した。これについては後の章で述べる。

また、リブロン波数は交差角で決まるので、交差角は精度よく求める必要がある。ここでは純水を標準試料として、交差角を図 3-2-10 のように相対的に測定した。

- ① まずトラフに純水をいれてある適当な散乱角で光散乱を行い、そのリブロン周波数を求める。水の表面張力と密度は正確に測られているので、理論分散関係を用いて周波数から波数を決める。この波数から逆にそのときの散乱角 θ が分かる。

- ② その後純水を試料と置きかえる。このとき光学系はまったく触らない。
従ってこれで散乱角 θ のパワースペクトルが得られる。
- ③ この後精密回転テーブルを回して、次の散乱角をきめる。このようにして任意の散乱角を精度よく決める事ができる。回転テーブルの精度は

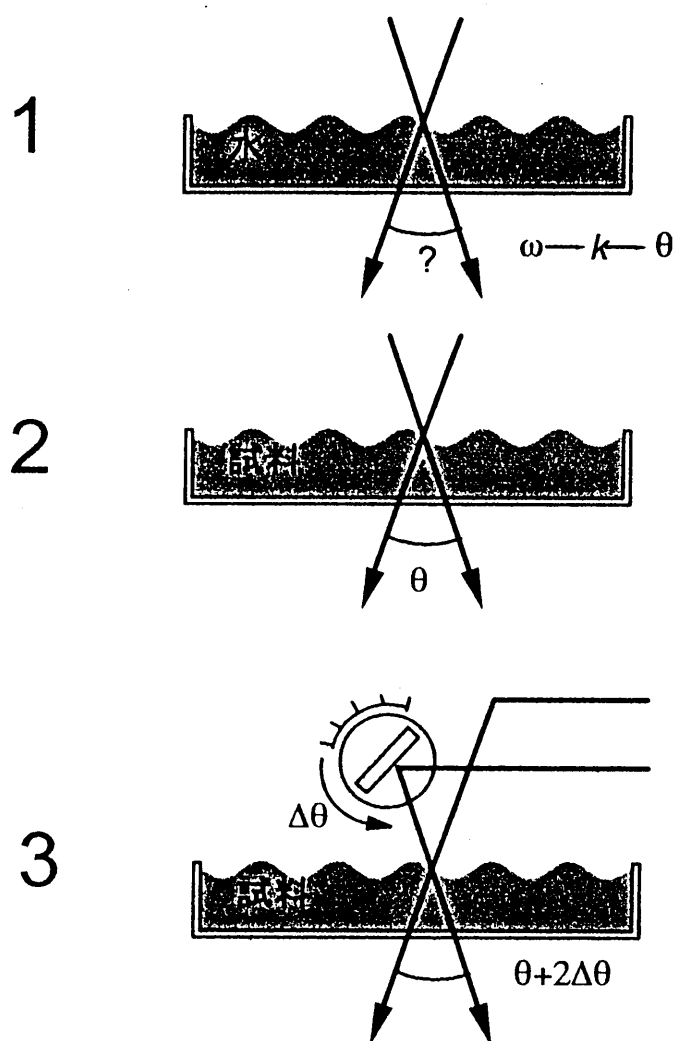


図 3-2-10 交差角の決め方

は 30 秒読みである。

また、リブロン光散乱を行う時の減衰測定と入射光の角度分布について簡単に述べる。入射光をレンズで絞って液体表面に当てる方が信号の SN 比が上がり、ピークが決め易くなる。したがって、表面張力の測定には、入射光を絞った方がよいわけである。しかし図 3-2-11 に示すように散乱角があいまいになるという欠点が生じる。散乱角が広がる分だけパワースペクトルも広がることになり、正確なスペクトル幅の測定が困難になる。これが減衰測定の誤差となる。したがって、減衰測定では入射光は絞らないほうがよいわけである。これらのことを考慮して集光レンズの焦点距離を適当に選ぶ必要がある。

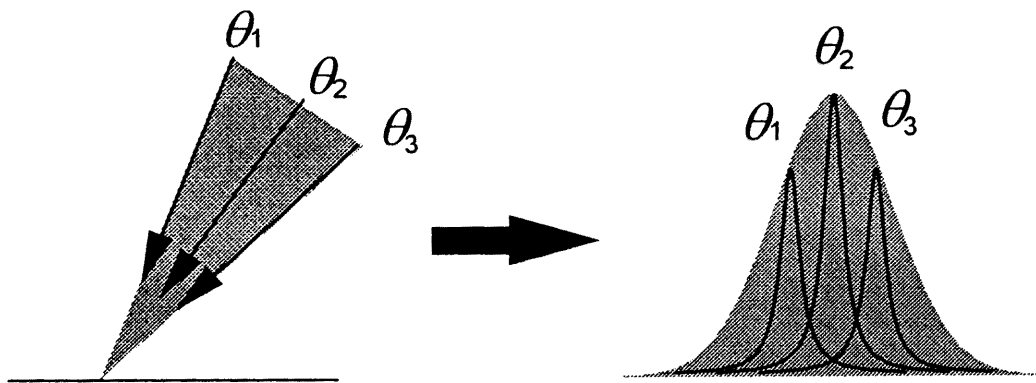


図 3-2-11 入射光の角度分布

3-3 つり板法

表面張力の測定法には毛細管上昇法や輪環法、液滴法、泡圧法などがあるが、この研究では、静的な表面張力の測定法としてつり板法を用いた。

つり板法は Wilhelmy 法とも呼ばれ、比較的精度の高い測定法として、古くから用いられている。この測定法は図 3-3-1 に示すように電子天秤による床下秤量法である。

鉛直につるしたプラチナ板を液体中に浸すと、液体とプラチナ板との接する周囲に沿って液体の表面張力が下向きに作用する。この値を天秤の床下秤量法で測定して表面張力を求める方法である。表面張力は液体の試料汚染が鋭敏に反応するので、プラチナ板は十分に洗浄後、さらに灼熱させ有機物を除去して使用した。

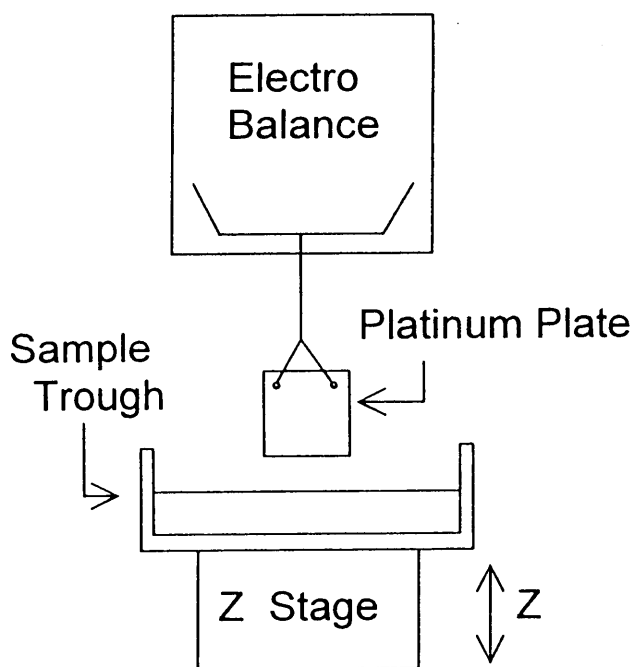


図 3-3-1 つり板法

3-4 超音波測定^{13,14)}

リブンスペクトロスコピーではないが超音波測定は、物質中の分子レベルのミクロな構造組織を音速や減衰などのパラメータから解明するのに有効な手段である。本研究では、液体のバルク中の分子挙動を知るために、超音波パルス・エコーオーバーラップ法を用いた。これは試料中に超音波パルスを伝播させ、伝播時間と伝播距離とから音速を、また伝播距離と振幅変化の関係から吸収係数を求める方法で、特に音速は0.1%以上の高精度で求めることができる測定法である。

装置のブロック図を図3-4-1に示す。試料をはさんで送波、受波2枚の水晶振動子を平行に固定し、一方の振動子に740Vの鋭いDCパルスを入力させて超音波パルスを励起する。用いた水晶振動子は基本共振周波数が3MHzなので、3MHzのキャリア周波数を持つ超音波パルスが試料中を走ることになる。パルスは2枚の振動子間で何回も反射を繰り返し、一連のパルスエコー列が受波される。超音波パルスどうしが試料中で干渉しあうと、波形が乱れるなどの問題がおきて誤差の原因となる。これを避けるため、一連のエコー列が完全に減衰しきってから、次のパルスを励振するよう分周期で1/10から1/100に分周した矩形波で、超音波パルスをトリガする。一方、オシロスコープは矩形波発振器からの波形のうち2周期分を取り出してトリガーする。

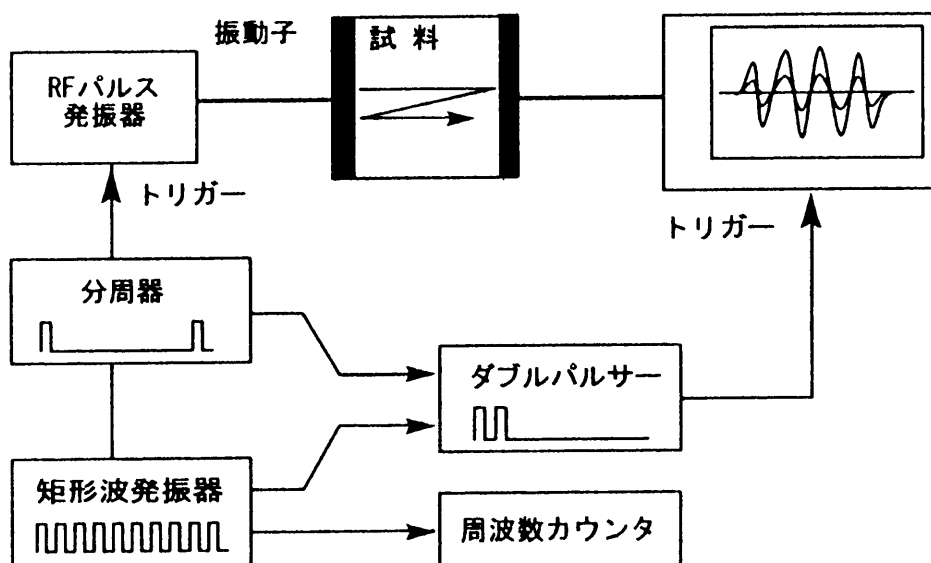
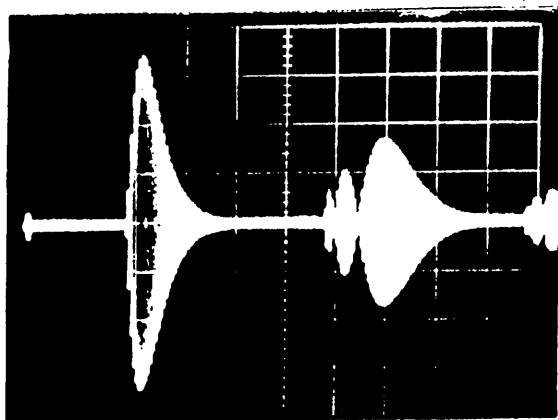


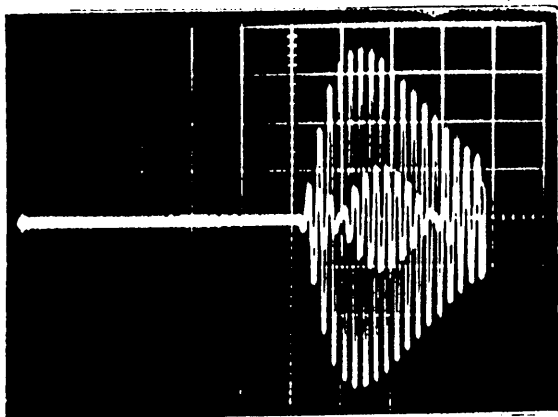
図3-4-1 パルス・エコーオーバーラップ法のブロック図

オシロスコープで観測されるパルス波形とエコー波形を図 3-4-2 に示す。

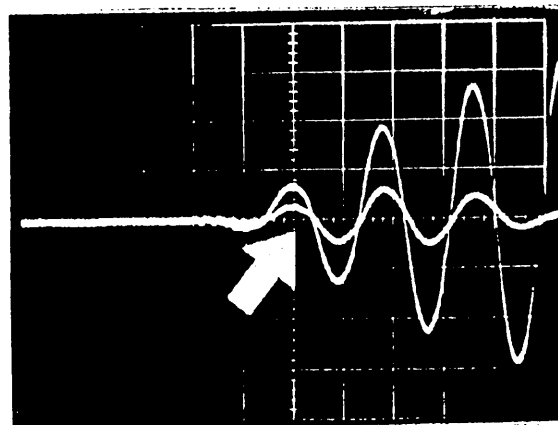
パルス波形である第一パルスとエコー波形の第二パルスが見える。この第一パルスと第二パルスを位相まで注意して重ね合わせ、オシロ画面上に表示すると、そのときのトリガー間隔が、パルスの往復伝搬時間となる。これから音速を求め



(a) パルス・エコー列



(b) 重ねられた第 1 パルスと第 2 パルス



(c) 重ねられたパルスの位相

図 3-4-2 パルス波形とエコー波形

る。この方法は非常に精度が高く、注意すれば0.05%の高精度がえられる。その時の周波数をカウンターで読み、伝播距離と伝播時間から音速を求める。精度よく音速を求めるには正確な伝播距離を知ることが不可欠となる。

図3-4-3に作製した液体測定用セルを示す。試料は真ちゅう製のセルに入れ、全体を恒温槽に置いて温度コントロールする。音速は温度に非常に敏感なので、 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以上の制御が必要である。

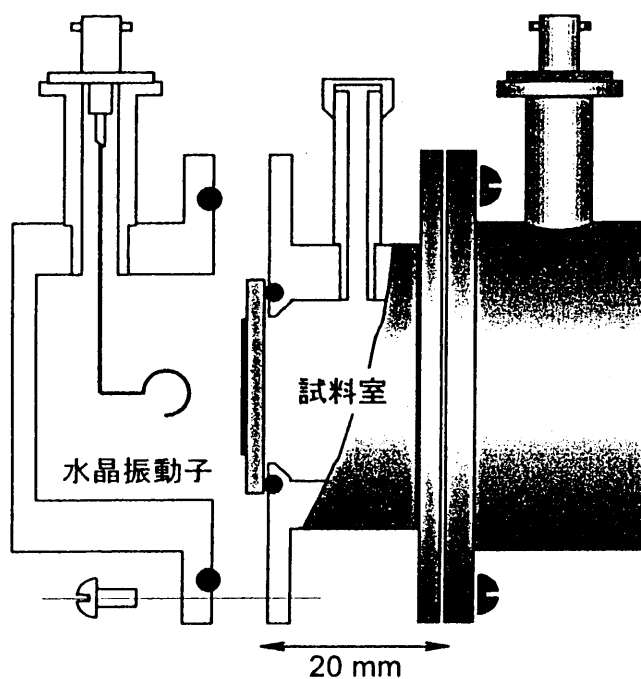


図3-4-3 超音波セルの断面図

3-5 測定系のまとめ

リブロンスペクトロスコーピー手法として低周波測定用のリブロン励振法、高周波測定用のリブロン光散乱法の2種類の装置を組み立てた。リブロン励振法は周波数を固定して位相速度と空間減衰率の周波数依存性を求めるものである。これに対して、リブロン光散乱法は非接触による測定法であり、波数を固定して位相速度と時間減衰率の周波数依存性を求めるものである。これら2つの測定法を用いることにより、広帯域での液体表面測定が可能となる。

また、液体表面の基礎的物理量である表面張力の静的測定としてはWilhelmy法を用いた。

さらに、これらの液体表面測定と対比するものとして、バルク中の測定として、超音波測定を行った。この目的のために音速測定などに高い精度が得られることで知られているパルス・エコーオーバーラップ法を組み立てた。

第 4 章

予 備 実 験

実際の試料である界面活性剤で測定を始める前に、これらの装置の特性や有用性を十分に検証しておく必要がある。このため、標準試料である純水について分散と減衰の波数依存性などを測定した。

また、純水以外に、アルコール類、アセトン、およびそれらの水溶液についてもリプロンスペクトロスコピーを行い、さらにアルコール・水系では超音波測定も行った。

4 - 1 純水のリプロン分散¹⁵⁾

純水で得られたリプロンのパワースペクトルの一例を図 4-1-1 に示す。散乱角は上から 1.49° , 2.70° , 4.54° で、散乱角が大きくなるほど波数が増加するのでダブルットの間隔は広くなる。また、リプロンの減衰も波数の 2 乗で増加するのでピーク幅が広がっている。一番下のスペクトルは周波数が 1 MHz 程度なので寿命が短くなっている事がわかる。また、周波数が大きくなるとリプロンのパワースペクトルの理論式である (3-2-4) 式の第 3 項、第 4 項がきいてくるため、ピークの形が非対称となる。

図 4-1-2 は純水で得られたリプロンの分散関係を示す。周波数域 500Hz から約 1 MHz までの非常に広い範囲の分散で、波長にし

ておよそ $1.3\text{mm} \sim 7\mu\text{m}$ の領域に相当する。500Hz から 5kHz の範囲はリ
 プロン励振法で測定し、それ以上の周波数域は、リブロン光散乱法を用
 いて行った。

2つの測定法を相補的に使用して、周波数3桁半という広帯域でのリブ
 ロン観測が実現した。この周波数域では、周波数は波数の $3/2$ 乗に比例
 し、(2-3-8)の近似式に従う範囲内であることが確認された。これは水
 の粘性があまり大きくなく、減衰が少ないためである¹¹⁾。

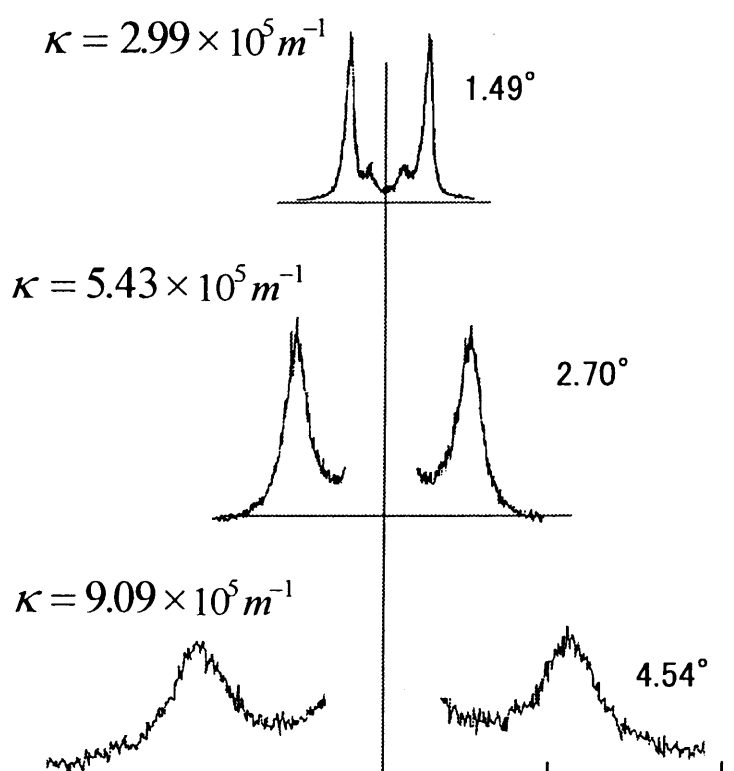


図 4-1-1 純水でのリブロンのパワースペクトル

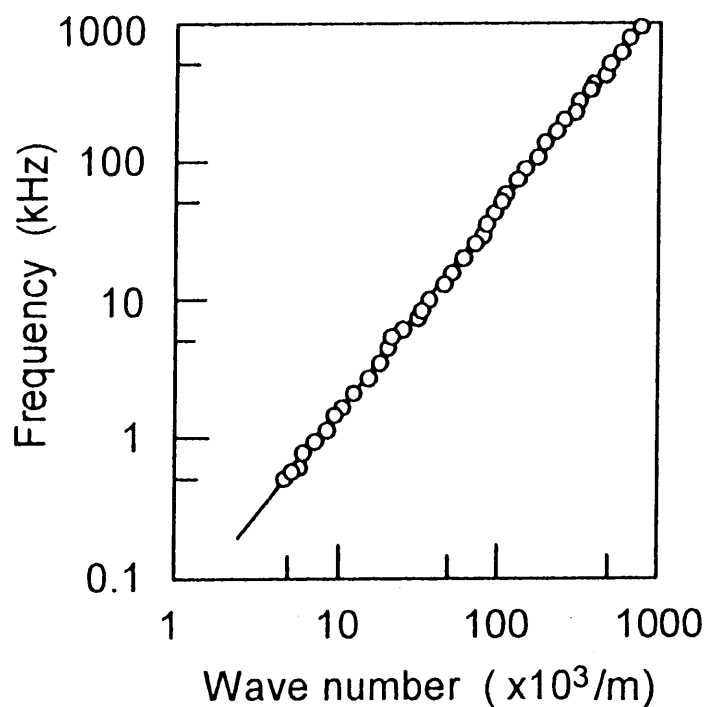


図 4-1-2 リプロンの分散関係

リプロンは非常に減衰の強い波動である。水の場合約 80MHz が波として伝搬する上限であり、それ以上では振動的な波動とはならない。したがって、原理的には測定の上限は 80MHz ということになる。しかし、実際には測定の上限は SN 比で決まり、この測定系では 1MHz が限界である。

図 4-1-3 は、リプロン周波数に対し位相速度をプロットした速度分散を示す。弾性波や音波は、位相速度が周波数に依らず一定となるが、リプロンでは (2-1-14) 式のように、位相速度は周波数の $1/3$ 乗に比例する。実線はすでに知られている水の密度と表面張力を用いて計算された理論曲線を示す。

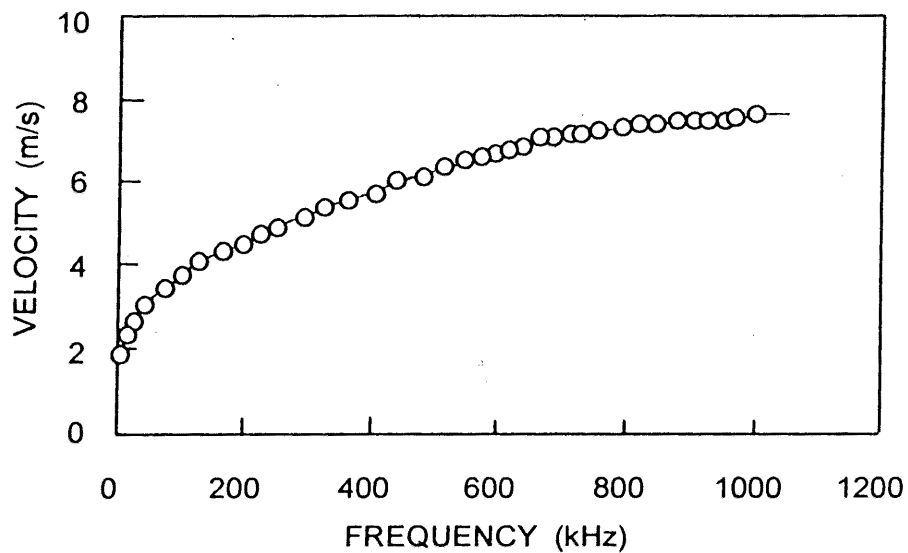


図 4-1-3 リプロンの速度分散

図 4-1-4 は、リプロンの寿命 Γ の波数依存性をプロットしたものである。リプロンの寿命は波数の 2 乗に比例するため、傾き 2 の直線に載る。これから求めた水の粘性率 η は 1.2cP で、よく知られた値とよく一致する。また、低波数側で、実験値が理論値より高くずれているのは、細いスペクトル幅に対して装置幅が無視できなくなるためである。装置幅の原因としては、スペクトラムアナライザのバンド幅と収束した入射光の角度分布が考えられる。バンド幅はこの測定系では 50Hz を用いており、スペクトル幅約 1kHz に対してほとんど無視してよいことになる。したがって、入射光の角度分布が主な誤差の原因と考えられる。

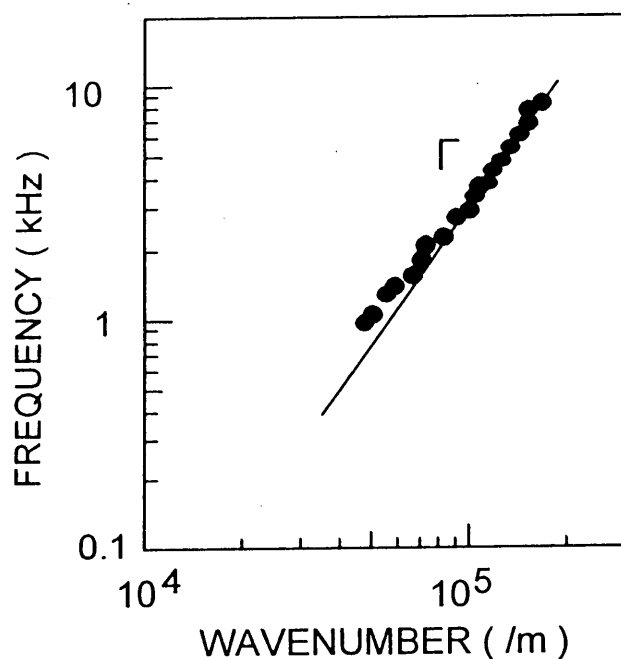


図 4-1-4 リプロンの寿命

4-2 アセトンおよびエタノールのリプロン測定¹⁶⁾

装置を検証するための予備実験として純水の他にアセトンとエタノールを用いた。エタノールについての光散乱測定は Robert らによって行われているが、彼らは回折格子によってローカル光を作り、フォトマルチプライヤーを用いて検出するという方法をとっている¹⁷⁾。

アセトンにおけるリプロンの速度分散と波数に対する時間減衰を図 4-2-1 に示す。また、同様にエタノールについて図 4-2-2 に示す。いずれも理論曲線とよく一致する。

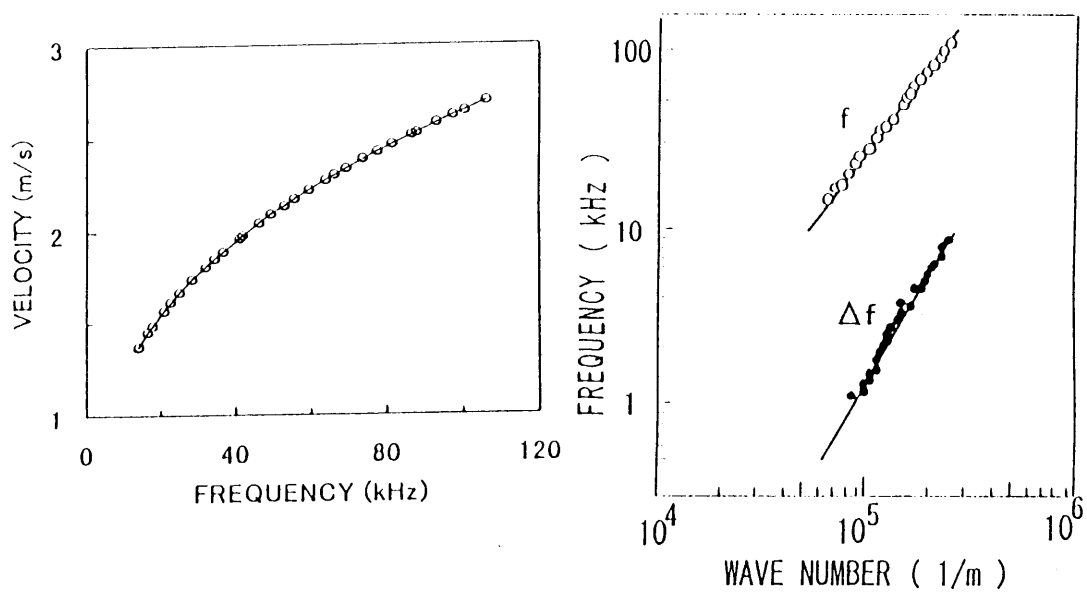


図 4-2-1 リプロンの速度分散と寿命 (アセトン)

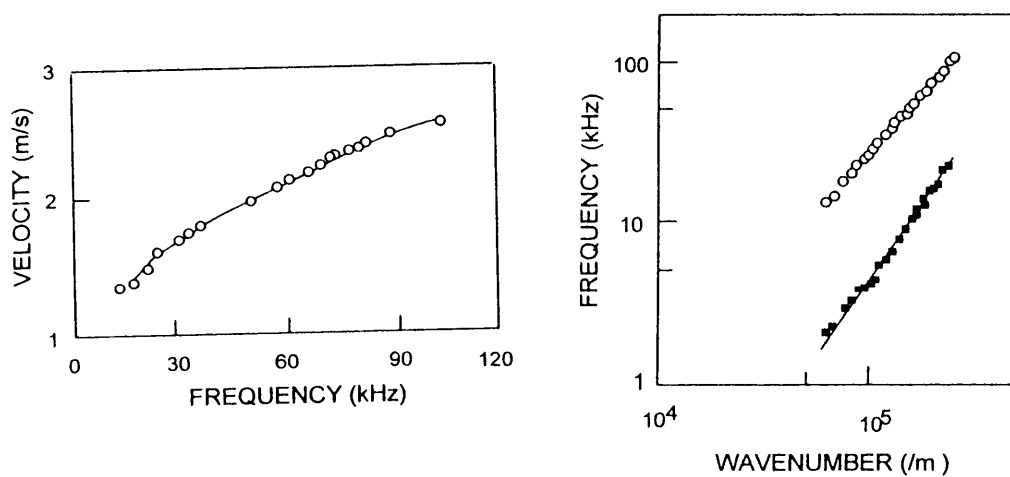


図 4-2-2 リプロンの速度分散と寿命 (エタノール)

リプロン分散測定より得られた、表面張力、粘性係数を表4-2-1に示す。文献値と比較すると、表面張力は1%の精度で、粘性は10%の精度で測定できることが確認された。

以上のように、3種類の純粋試料についてリプロンスペクトロスコピーを行った結果、本装置の有効性を確認することができた。

	表面張力 (mN/m)		粘性 (cP)	
	測定値	文献値	測定値	文献値
純水	72.00	72.75	1.19	1.00
アセトン	21.38	22.70	1.02	1.20
エタノール	23.30	23.30	0.374	0.310

表 4-2-1 表面張力と粘性の測定結果

4-3 アルコール・水系のリプロンと超音波測定¹⁸⁾

水は全ての液体の中でもっともありふれていながら、実はもっとも変わっている、という不思議な物質である。例えば、4℃で密度が極大となるという異常はよく知られている。また、表面張力も通常の液体では一番高い値をもつ。

超音波の音速も70℃付近に極大を持つが、これも他の液体には見られない異常である。このメカニズムについては、水のクラスター構造に関連して図4-3-1に示すような定性的な説明がなされている。バルクの水は図4-3-2に示すように、単体でいる水分子とかなりの数の分子が会合して作るクラスター構造とが共存したものである。温度が上がると、熱エネルギーによってクラスターが壊され、単分子が増える。単分子の方が密にパッキングしているので、圧縮率が小さく、音速が上がる。しかし、ある程度構造が壊れて単分子が増えると、普通の液体に近くなり、負の温度勾配が現れる。これら2つの効果がバランスした温度が約70℃である。

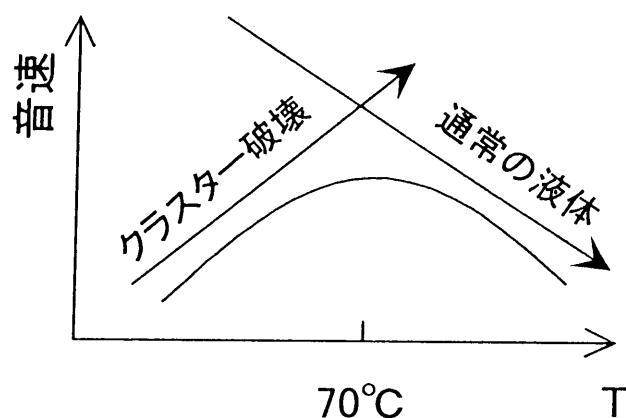


図 4-3-1 音速と温度の関係の概念図

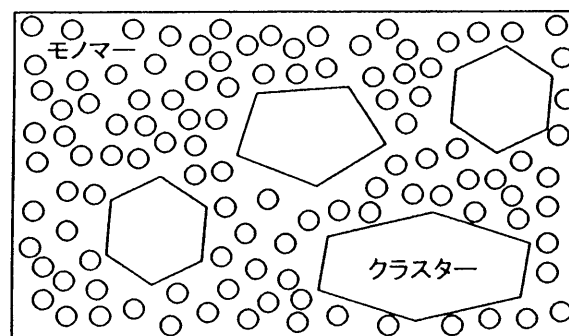


図 4-3-2 水の構造

このクラスターを壊すのは温度だけではない。例えばアルコール分子も水のクラスターを壊して、水とアルコールのハイブリッドな会合体を作ることが知られている。したがって、アルコール水溶液では、濃度を変えると音速のピークが現れる。これはバルクでの現象だが、水・アルコール系では表面でも異常があるのではないかという期待から、エタノール水溶液の濃度を変えながらリプロンスペクトロスコピーと超音波測定を行った。

図 4-3-3 にエタノール水溶液における超音波音速の測定結果を示す。周波数は 3MHz、濃度を 0 から 100%まで変化させると、密度は図のよう

になだらかに変化するのに対し、音速は途中で極大を持つ。
 低濃度での音速の増加は、エタノール分子が水のクラスターを壊すため
 であり、また、中濃度域からの減少はエタノール濃度が上がり、エタノ
 ール本来の音速に近づくためと思われる。この現象はいずれの温度でも
 生じ、また、温度が高くなるとピークは低濃度側にシフトしている。こ
 れは、温度が上がるとクラスター構造の破壊が活発になるからだと思わ
 れる。メタノール水溶液についても、ほぼ同様の結果が得られた。図
 4-3-4 に示す。

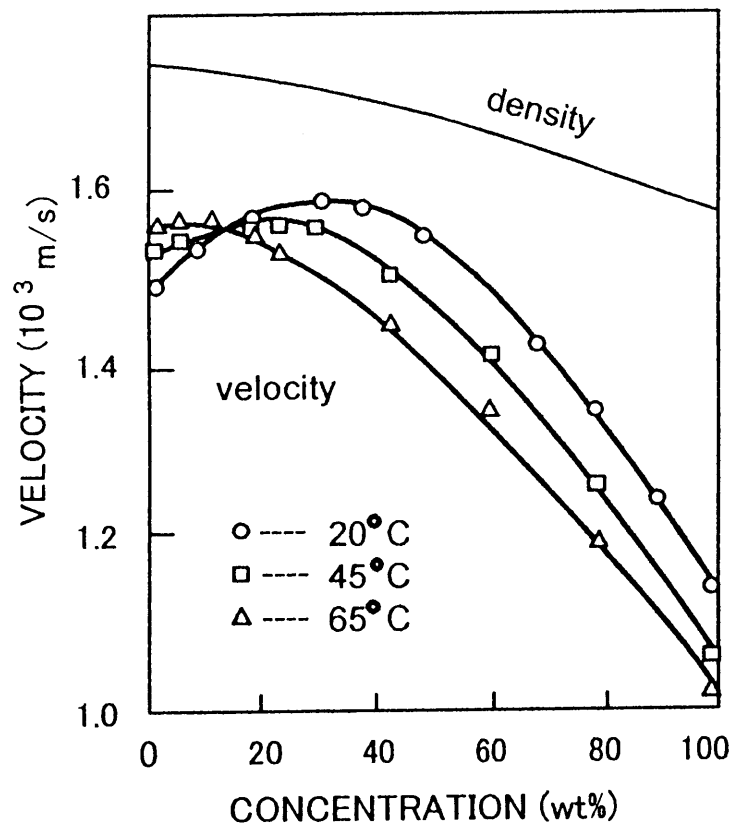


図 4-3-3 エタノール水溶液の音速測定

同じエタノール水溶液についてリブロン測定を行った結果を図4-3-5に
 示す。黒丸がリブロン有位相速度、白丸が超音波である。超音波の音速
 が極大を示すのに対し、リブロン速度は濃度とともに単調に減少して
 おり、期待したような異常は現れなかった。この原因の1つの可能性と
 して水やエタノールのクラスターは表面には存在せずリブロン伝搬
 には寄与していないことが考えられる。

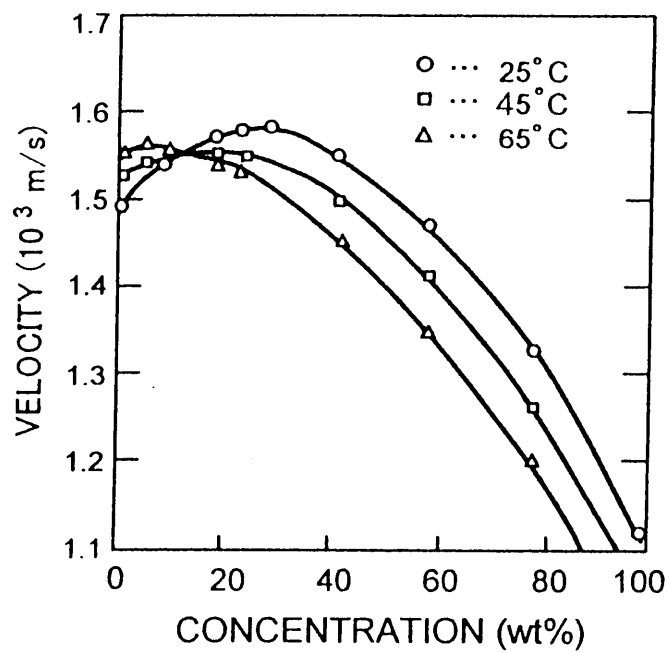


図 4-3-4 メタノール水溶液での音速測定

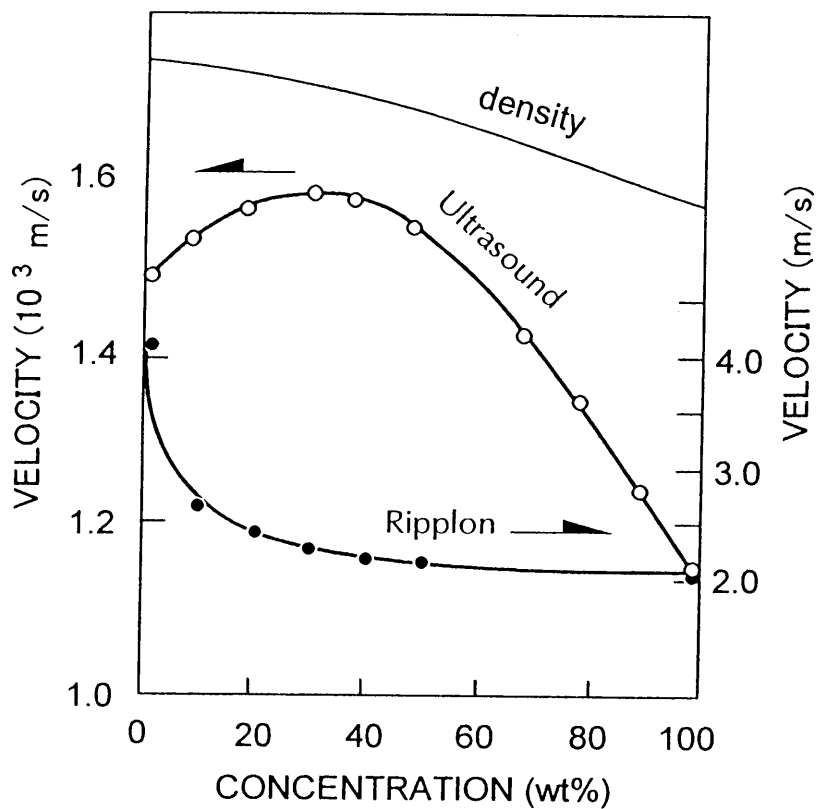


図 4-3-5 エタノール水溶液におけるリプロンと超音波の比較

第 5 章

SDS 水溶液における表面弾性の緩和現象¹⁹⁾

緩和とは、以下のような現象である。平衡状態にある系に外から広い意味の刺激、例えば電場、温度や圧力などの変化が加えられると平衡は乱されるが、その非平衡状態はある有限の時間(緩和時間)をかけて新しい平衡状態に移っていく。刺激が加えられた直後の緊張が次第に収まっていく過程を緩和現象と呼ぶ。その時間を決めるのは系内におけるその緩和に関係している自由度の動きの速さである。緩和過程の観察から物質内のミクロなあるいはマクロな構造のダイナミクスを知ることができる。

緩和過程の観測には2種類のアプローチがある。1つは急激に刺激を与え、その後の変化を時間的に観察するステップ応答的なやり方である。もう1つは刺激を周期的に与え、その周波数を変えながら周波数特性を観察するスペクトロスコピックな方法である。一般に緩和時間が長い場合には前者が有利であり、短い場合は後者を行うことが多い。

本章では陽イオン性界面活性剤である SDS 水溶液表面の分子緩和現象について述べる。緩和時間は後述のように 0.7ms 以下であり、周波数応答を観測するスペクトロスコピーが有効となる。また、緩和を引き起こす内部自由度は、この場合表面に吸着した両親媒性分子の移動である。なお、第6章で述べる緩和過程は、緩和時間が数十分以上長いので、その過程を実時間で観察するステップ応答的な手段がとられている。

5-1 拡散によって決まる表面弾性の緩和^{20~22)}

液体表面の単分子膜は表面粘弾性をもつ2次元物質のように振る舞う。この表面弾性とは単位表面変位によって引き起こされる表面圧の変化である。また表面圧とは2次元の圧力で、実際には表面張力の減少分として測定される。

この弾性膜は厚さnm程度で分子を1層並べたミクロな構造をしており、単位面積当たりの分子数（吸着密度）が変化するという内部自由度をもつ。したがって、密度の変動が膜面内の拡散により均一化されるという緩和が可能であるが、これらの分子が可溶性であるため、実際には基板である膜下のバルクの水溶液との分子交換によって緩和される。このような水溶液・吸着膜からなる媒質をリプロンが伝搬すると、単分子膜の密度に局所的な変動を加えることになる。その刺激に対する応答はリプロンの伝搬速度や吸収変化という物理量として検出することができる。たとえば、周波数を変化させながらリプロン測定を行うと、膜の表面弾性の緩和現象を観ることになる。

分子が吸着し、単分子膜を形成している水溶液表面にリプロンが伝搬する場合を考える。図5-1-1のように、ある時刻に山となった部分では表面が伸びて面積が増加するため吸着密度が瞬間的に減少し、谷となった部分では逆に圧縮され密度が増加する。このように、リプロンの伝搬により表面は密度変調を受ける。本来、水溶液濃度と吸着密度の間には平衡が成立っているが、リプロンによる変調によって平衡からずれることになる。したがって、たとえば吸着が希薄となる山の部分ではバルクから分子をすみやかに供給し平衡に戻る必要がある。しかし、半周期後には山の部分と谷の部分が入れ替わるため、今度はその部分の表面からバルクに分子を戻さなければならない。

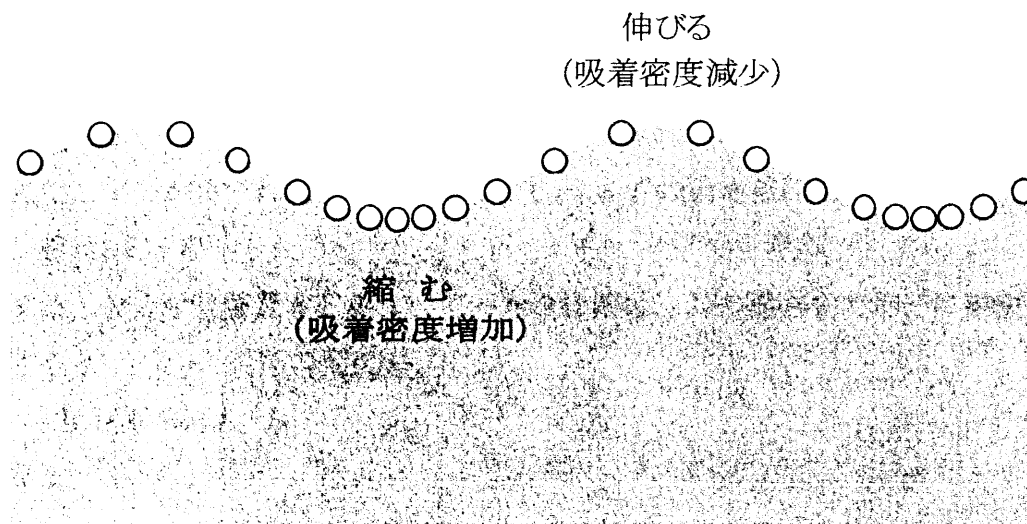


図 5-1-1 リプロン伝搬による変位と表面の伸縮

リプロンの周波数が低くその 1 周期内に分子交換が完了すれば、この系は常に平衡状態を保っていることができる。しかし、リプロン周期が短くなると、分子交換が間に合わなくなり非平衡状態が続くことになる。こうして分子交換が凍結されると、単分子膜は見かけ上不溶性のものとなり、伸縮に対して応力が応答する 2 次元の弾性膜として振る舞う。これが可溶性単分子膜における粘弾性緩和の基本的な概念である。つまり、リプロンの周波数を低い側から高い側に変えると、系は弾性率を持たない可溶性膜から弾性率をもつ不溶性膜に変化することになる。

【緩和時間の直感的な導出】

バルクと表面間でおこなわれる分子交換の速さを決める要素は分子拡散である。リプロンの 1 周期内に表面と交換できるのはバルク中の拡散距離 L までの深さにいる分子に限られる。拡散定数を D 、リプロン周波数を f とすると

$$L = \sqrt{D/2\pi f} \quad (5-1-1)$$

が得られる。

今、濃度 C_0 の水溶液表面に吸着量 Γ_0 の膜があり平衡状態にあるとする。リップロンの変調によって

$$\Gamma = \Gamma_0 + \delta \Gamma$$

に変化し平衡からずれたとする。また、 $\Gamma_0 + \delta \Gamma$ の吸着量にたいする平衡濃度を

$$C = C_0 + \delta C$$

とする。余分な吸着量 $\delta \Gamma$ がすべてバルクに溶け、 L の深さまで均一に拡散したとすると、バルク濃度の変化分 ΔC は

$$\Delta C = \delta \Gamma / L$$

となる。

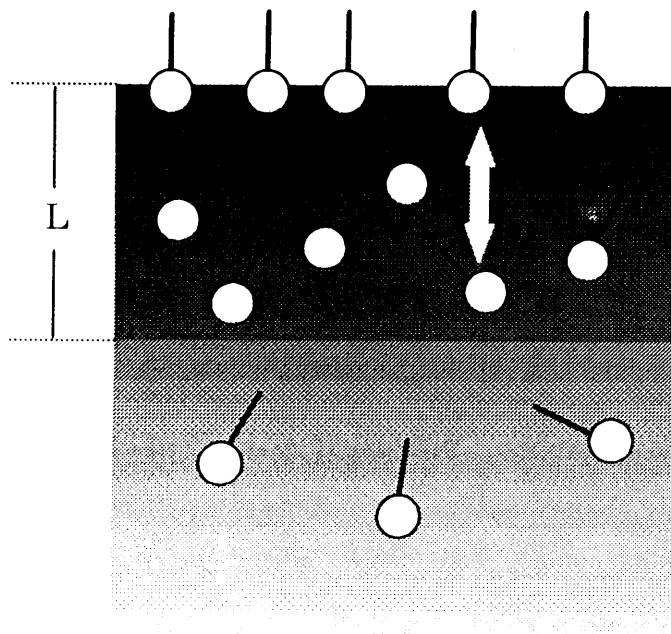


図 5-1-2 リップロン伝搬による表面吸着量の変化

L が充分大きく、 $\Delta C \ll \delta C$ が成り立てば、バルク濃度にほとんど影響をあたえることなく溶け込むことができ、平衡は維持される。一方、 L が小さく、 $\Delta C \gg \delta C$ の場合はまったく溶ける事ができず、非平衡状態となる。 L は(5-1-1)式のように $f^{1/2}$ に逆比例するので、周波数が増加すると平衡状態から緩和周波数を通過して非平衡状態に移ることになる。その緩和周波数として、余分な吸着量の $1/2$ が溶けこんだことによるバルクの濃度増 ($\delta \Gamma / 2 L$) とそのときの吸着量

$(\Gamma_0 + \delta \Gamma / 2)$ とが平衡する周波数を考えると

$$\frac{\delta \Gamma}{2} = \left[\frac{d\Gamma}{dC} \right]_{C=C_0} \frac{\delta \Gamma}{2L} \quad (5-1-2)$$

となる。(5-1-2) 式に (5-1-1) 式を代入すると

$$\frac{\delta \Gamma}{2} = \left[\frac{d\Gamma}{dC} \right]_{C=C_0} \frac{\delta \Gamma}{2} \sqrt{\frac{2\pi f}{D}} \quad (5-1-3)$$

となり、両辺を 2 乗して整理すると

$$1 = \left(\frac{d\Gamma}{dC} \right)_{C=C_0}^2 \frac{2\pi f}{D} \quad (5-1-4)$$

この周波数、つまり、緩和周波数 f_r は

$$f_r = \frac{D}{2\pi} \left[\frac{dC}{d\Gamma} \right]^2 \quad (5-1-5)$$

で示される。

【緩和スペクトル】

表面弾性の周波数依存性について厳密な計算を行う。波の伝搬方向を x 、水面に垂直な方向を z とし、バルク中の濃度 C を平衡値 C_0 とそれからの微小変化分 ΔC とで現すことにする。ただし、濃度は x 、 z 、 t の関数であり、またこのときの表面吸着量を $\Gamma = \Gamma_0 + \Delta \Gamma$ とすれば、表面吸着量は x 、 t の関数である。ここで、 Γ_0 : 吸着平衡値、 $\Delta \Gamma$: 吸着の変調分と表わすことにする。リプロンの振幅は

$$\xi = \xi_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad (5-1-6)$$

で与えられる。よって変調を受ける吸着量 $\Delta\Gamma$ 、濃度 ΔC とも $e^{i(kx-\omega t)}$ の因子をもつ。濃度の空間変化と時間変化は拡散方程式

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial z^2} \right] \quad (5-1-7)$$

で与えられる。 ΔC を

$$\Delta C = a e^{nz} e^{i(kx-\omega t)} \quad (5-1-8)$$

の形と仮定し、(5-1-8) 式の右辺定数を B とおいて微分すると

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \Delta C}{\partial t} &= -i\omega B \\ \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} (ikB) = -k^2 B \\ \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial z^2} &= \frac{\partial}{\partial z} (nB) = n^2 B \end{aligned} \right\} \quad (5-1-9)$$

となる。(5-1-9)式を (5-1-7) 式に代入すると、

$$-i\omega = D(-k^2 + n^2)$$

となり、 n の満たす条件として

$$n^2 = k^2 - \frac{i\omega}{D} \quad (5-1-10)$$

が導かれる。ここでリプロンの場合は、波長 $\lambda (=2\pi/k)$ よりも、拡散長 $L (=D/\omega)$ の方がずっと小さいので、 $k^2 \ll |\omega/D|$ の条件から (5-1-6) 式は

$$n = \sqrt{-\frac{i\omega}{D}} = \sqrt{\frac{\omega}{2D}}(1-i) \quad (5-1-11)$$

となる。

次に、拡散方程式 (5-1-6) 式を解くために必要な境界条件をさらに考える。この条件は「表面吸着量が増加した分だけ溶液中の濃度も変化する」という質量保存則によって与えられる。リプロンが伝搬している場合、吸着量 Γ は曲がった

表面に沿って数えた表面分子数にあたり、 x 、 z 方向に斜影するとその数は ΓA (A : 表面の単位面積) になる。

よって、表面吸着量の変化は $\delta(\Gamma A)$ で与えられる。ここで、 Γ は分子の浮き沈みによって変化し、 A は表面の凹凸の伝搬によって変化する。

今、普通の拡散方程式の境界値問題として表面を伸ばした場合を考えると、面積 A に単位時間に流れ込む分子の数は、 $\partial/\partial t(\Gamma A)$ である。拡散過程ではこの量は (拡散定数) \times (濃度勾配) \times (面積) であると定義されているので、

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Gamma A) = -DA \left[\frac{\partial \Delta C}{\partial z} \right]_{z=0} \quad (5-1-12)$$

で与えられる。こうして得られた (5-1-6)、(5-1-10)、(5-1-11) 式を用いて表面弾性率 ε^* (複素数)

$$\varepsilon^* = -A \frac{d\sigma}{A} = -\frac{d\sigma}{d \ln A} \quad (5-1-13)$$

を計算する。まず、

$$\begin{aligned} \frac{\ln \Gamma}{\ln A} &= \frac{\ln \Gamma}{\ln t} \bigg/ \frac{\ln A}{\ln t} = \frac{\Gamma'}{\Gamma} \bigg/ \frac{A'}{A} \\ &\left[\Gamma' = \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, A' = \frac{\partial A}{\partial t} \right] \end{aligned} \quad (5-1-14)$$

次に、(5-1-12) 式より

$$\begin{aligned} \Gamma' A + \Gamma A' + DA \left[\frac{\partial \Delta C}{\partial z} \right]_{z=0} &= 0 \\ \therefore \frac{A'}{A} &= -\frac{1}{\Gamma} \left[\Gamma' + D \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial z} \right)_{z=0} \right] \end{aligned} \quad (5-1-15)$$

これを (5-1-14) 式に代入すると

$$\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \ln A} = -\frac{\Gamma'}{\Gamma' + D \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial z} \right)_{z=0}} \quad (5-1-16)$$

また、

$$\Gamma' = \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma}{\partial C} \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial t} \right)_{z=0} \quad (5-1-17)$$

であり、(5-1-13) 式を変形すると

$$\varepsilon^* = -\frac{d\sigma}{d\ln A} = -\frac{d\sigma}{d\ln \Gamma} \frac{d\ln \Gamma}{d\ln A} \quad (5-1-18)$$

となるので、(5-1-18) 式に (5-1-16)、(5-1-17) 式を代入すると

$$\begin{aligned} \varepsilon^* &= \frac{d\sigma}{d\ln \Gamma} \frac{\Gamma'}{\Gamma' + D \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial z} \right)_{z=0}} \\ &= \frac{d\sigma}{d\ln \Gamma} \frac{1}{1 + D \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial z} \right) / \left[\left(\frac{d\Gamma}{dC} \right) \left(\frac{\Delta C}{t} \right) \right]} \end{aligned} \quad (5-1-19)$$

となる。ここで、(5-1-8) 式より

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial z} \right)_{z=0} &= n \Delta C_{z=0} \\ \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial t} \right)_{z=0} &= -i\omega \Delta C_{z=0} \end{aligned} \quad (5-1-20)$$

となるので、これを (5-1-19) 式に代入して

$$\varepsilon^* = \frac{d\sigma}{d\ln \Gamma} \frac{1}{1 + \frac{inD}{\omega} \left(\frac{dC}{d\Gamma} \right)} \quad (5-1-21)$$

但し、リブロンの場合は、 n の満たす条件として (5-1-11) 式が使えるので、これを (5-1-21) 式に代入して、

$$\begin{aligned} \varepsilon^* &= \frac{d\sigma}{d\ln \Gamma} \frac{1}{1 + (1+i) \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \left(\frac{dC}{d\Gamma} \right)} \\ &= \frac{d\sigma}{d\ln \Gamma} \frac{1}{1 + (1+i) \sqrt{\frac{D}{4\pi f}} \left(\frac{dC}{d\Gamma} \right)} \end{aligned} \quad (5-1-22)$$

さらに、緩和周波数 (5-1-5) 式を代入すると、求める表面弾性の周波数依存性は次式で示される。直感的に求めた緩和周波数(5-1-5)式を用いて

$$\begin{aligned}\varepsilon^* &= \frac{d\sigma}{d \ln \Gamma} \frac{1}{1 + (1+i)\sqrt{\frac{f_r}{2f}}} \\ &= \varepsilon_0 \left[\frac{1 + \sqrt{f_r/2f}}{1 + 2\sqrt{f_r/2f} + 2(\sqrt{f_r/2f})^2} - i \frac{\sqrt{f_r/2f}}{1 + 2\sqrt{f_r/2f} + 2(\sqrt{f_r/2f})^2} \right]\end{aligned}\tag{5-1-23}$$

$$\text{ただし、緩和強度は} \quad \varepsilon_0 = \frac{d\sigma}{d \ln \Gamma} \tag{5-1-24}$$

また、緩和周波数は (5-1-5) 式に示したように

$$f_r = \frac{D}{2\pi} \left[\frac{dC}{d\Gamma} \right]^2 \tag{5-1-25}$$

である。

(5-1-23) 式の実部が表面弾性率、虚部は表面粘性を表わす。

図 5-1-3 の実線はこの式の実部と虚部を数値計算した理論緩和曲線である。また、破線は音波緩和や誘電緩和でよくみられる単一緩和曲線である。拡散によってきまる表面の分子緩和は変化する領域が非常に広い周波数にわたっているのが特徴である。これは拡散過程が周波数の平方根の因子を含んでいるためである。

この理論式の重要なパラメータは緩和強度と緩和周波数である。これらはリプロンなどの測定によって実験的に求める事ができる。理論的には拡散定数のほかに表面張力の吸着量依存性と吸着量の濃度依存性が必要となる。しかし、表面吸着量は実験的に求める事ができないので、1 - 3 で述べた吸着の理論式を用いてこれらのパラメータを見積もることになる。

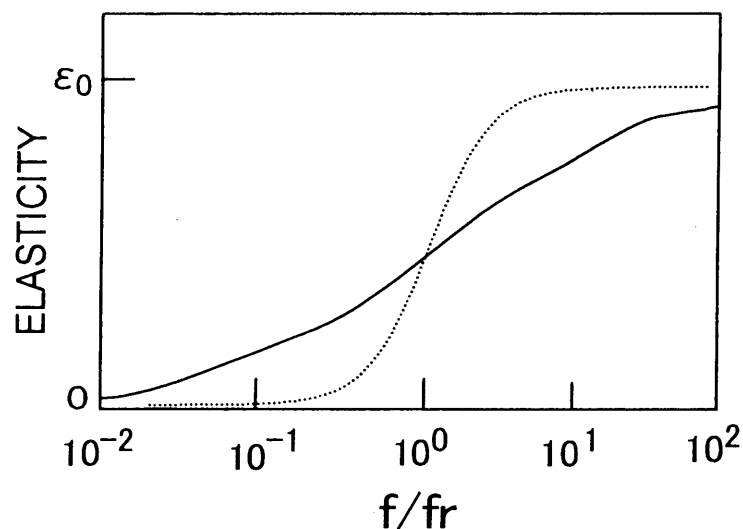


図 5-1-3 表面弾性の緩和現象の周波数依存性

5-2 リプロンによる表面粘弾性率の測定^{22~25)}

液体表面に単分子膜が吸着している場合、リプロンの伝搬は表面張力と粘性の他に膜の粘弾性によって大きく影響される。したがって、リプロンスペクトロスコピーを行い、分散測定から膜の力学的特性とそのダイナミクスを知ることができる。図 5-2-1 のように液体表面に厚さが無視できる弾性膜が密着している場合のリプロンの伝搬については理論的な解析がなされており、その分散は次式で示される。

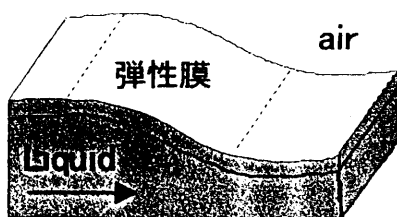


図 5-2-1 表面に弾性膜が密着している場合のリプロン伝搬

$$\left[(k+m) - \frac{\varepsilon^* k^2}{i\omega\eta} \right] \left[(k+m) \frac{m}{k} - \frac{\sigma k^2}{i\omega\eta} \right] - (k-m)^2 = 0 \quad (5-2-1)$$

$$m = \{k^2 - (i\omega\rho/\eta)\}^{1/2}$$

ここで、 k 、 ω はリップロンの波数および周波数、 ε^* は複素表面弾性率、 η が基板液体の粘性率、 σ が表面張力である。リップロンの減衰を考慮すると ω は複素数となり、時間減衰定数を Γ （表面吸着量ではないことに注意）として

$$\omega \Rightarrow \omega + i\Gamma \quad (5-2-2)$$

のように表される。また、 ε^* は表面弾性率 ε と表面粘性率 κ を用いて以下のよう表される。

$$\varepsilon^* = \varepsilon - i\omega\kappa \quad (5-2-3)$$

したがって、リップロンの周波数 ω と減衰定数 Γ の測定結果から(5-2-1)式を用いて表面弾性 ε と表面粘性 κ を一意的に決定することができる。

図 5-2-2 はリップロン波数 k (実数)を一定としたときの周波数 ω と減衰定数 Γ との関係を数値計算した結果である。試料は水を想定し、 $\sigma = 72 \text{ mN/m}$ ($\pi = 0 \text{ mN/m}$) とし、弾性膜の ε と κ をパラメータとして計算している。また、縦軸と横軸は純水における周波数と減衰で規格化した目盛となっている。このチャート上で、放射状の曲線群は表面弾性が等しい点を示し、右下から反時計周りに $\varepsilon = 0, 5, 10, 20, 50 \text{ mN/m}$ と増加する。また、実線で示す半円形の曲線群は表面粘性率の等しい点を示し、外側より、 $0, 10, 20, \dots, 200 (\mu\text{g/s})$ に対応する。このチャートを使えば ω と Γ の測定値から ε と κ を決める事ができる。たとえば、 $(\varepsilon/\varepsilon_0, \Gamma/\Gamma_0) = (1, 1)$ の点は、表面弾性も表面粘性もない純水表面に相当する。この研究で扱う膜ではほとんど表面粘性は0と考えてよく、したがって一番外側の曲線のみでよい。表面弾性率が現れ 10 mN/m 付近まででは

曲線はほとんど垂直であり、リプロンの減衰変化が表面弾性率に大きく影響する領域となる。ところが、15mN/m 前後では曲線は水平に近く、今度はリプロン周波数の変化が表面弾性に大きく作用してくる。そして、20mN/m 以上になると、再び減衰に影響されるが、その精度はおちてくる。以上はリプロン測定から表面弾性率を決める原理を述べたものであるが、実際には、この作業はチャートではなくコンピュータによる数値計算で行われる^{26,27)}。

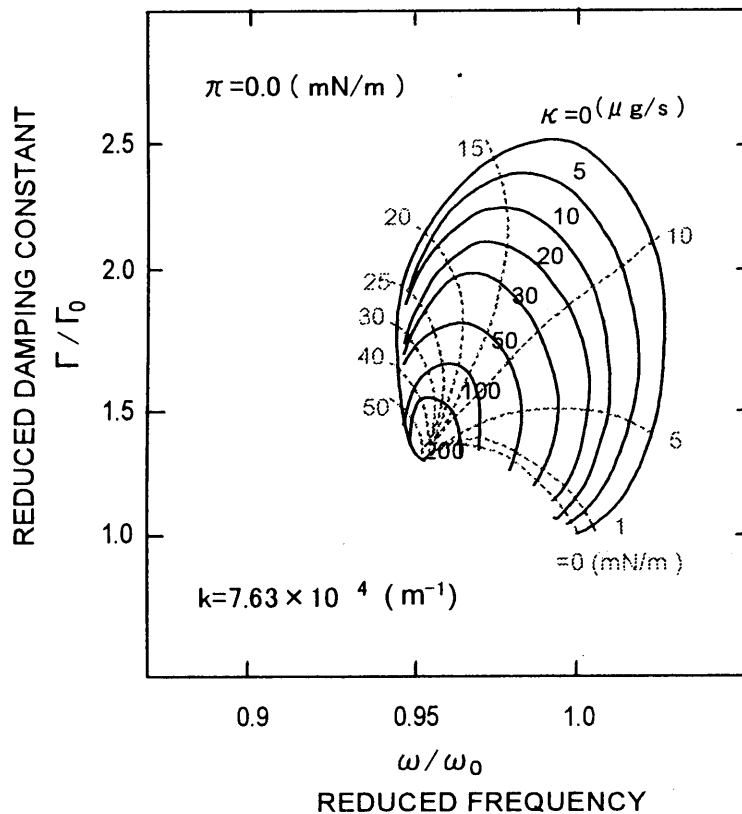


図 5-2-2 表面弾性、表面粘性の数値計算結果の一例

5-3 表面弾性率の測定結果^{28,29)}

【CMC 以下の希薄濃度域での表面弾性】

SDS 水溶液において測定された表面弾性の濃度依存性の結果を図 5-3-1 に示す。○は周波数 1kHz の結果である。0.1 mM 以下の低濃度域では表面弾性は無視できる位小さい値となっているが、濃度と共に急速に増加し、1.0mM 付近で最大値に達している。

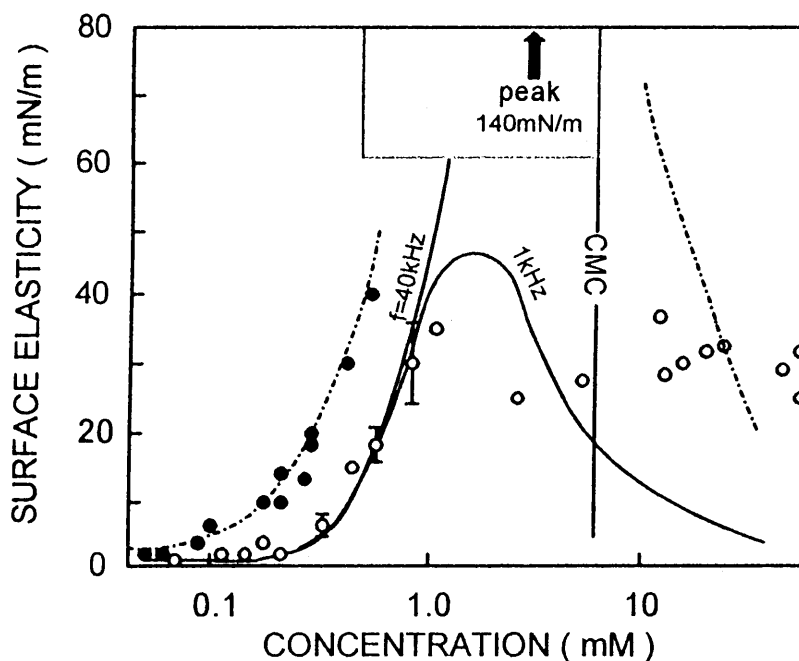


図 5-3-1 表面弾性率の濃度依存性。○は 1kHz における結果で実線は Frumkin の式を用いて計算した緩和曲線を濃度領域で表した曲線である。

緩和の測定では各濃度ごとに周波数を広く変えて測定するのが一般である。しかし、場合によっては周波数を固定し濃度を変えて測定しても同等な緩和の情報

が得られる。こうして濃度領域で観測された緩和現象を解析するためには、吸着の理論式を用いて緩和周波数と緩和強度を見積もる事が有効である。SDS の解析には 1 - 3 で述べた Frumkin の熱力学的吸着理論を用いて吸着量を求め、緩和周波数と緩和強度を計算し表面弾性率を求めることにする。

Frumkin の式には、 a, b, Γ_0 という 3 つのパラメータが含まれている。そこで、静的表面張力を実測し、これより得られる表面圧・濃度曲線 ($\pi \cdot C$ 曲線) にこの式をフィッティングして、パラメータを決定することにより、吸着量を求めることにする。Wilhelmy 法を用いて、SDS 水溶液の表面張力の濃度依存性を測定し、得られた $\pi \cdot C$ 曲線を図 5-3-2 に示す。実線がフィッティングした理論曲線である。

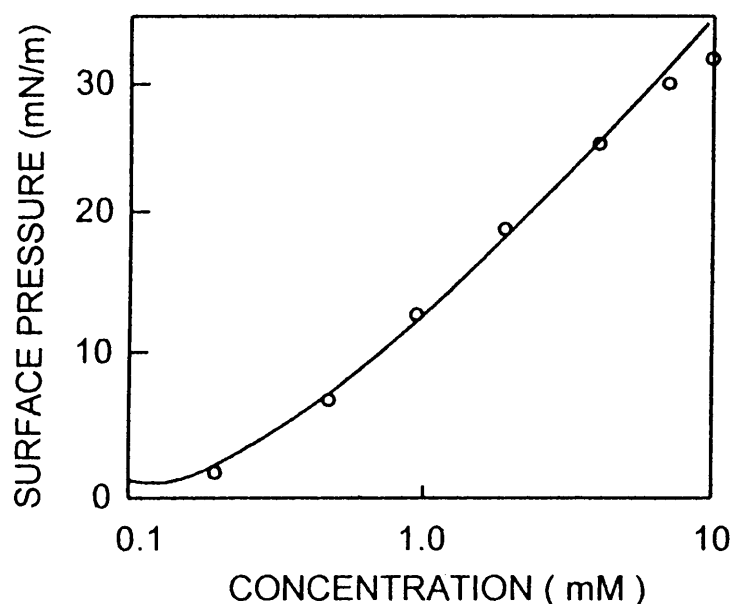


図 5-3-2 SDS 水溶液における $\pi \cdot C$ 曲線。実線は Frumkin の式によるフィッティング結果

これにより、パラメータは次のように決まる。

$$a = 1.0 \text{ mol/m}^3, \quad b = 0.5RT, \quad \Gamma_0 = 4.0 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

こうして、静的表面張力の値のみを用いて求めた吸着量 Γ の濃度依存性を図 5-3-3

に示す。これらの結果から (5-1-24) と (5-1-25) 式を用いて緩和強度と緩和周波数を見積もった。ここで、拡散定には $D=6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いた。SDS 水溶液での緩和周波数と緩和強度の概算結果を表 5-3-1 に示す。これらの緩和パラメータを用いて (5-1-23) の式の緩和曲線を決める事ができる。たとえば、濃度 $C=0.1$ 、 1.0 、 10mM における緩和曲線の 1kHz 付近を模式的に示したのが図 5-3-4 である。 $C=0.1\text{mM}$ から 10mM に変化したとき 1kHz における弾性率は図 5-3-5 のように増加から極大を経て減少に移行することがわかる。

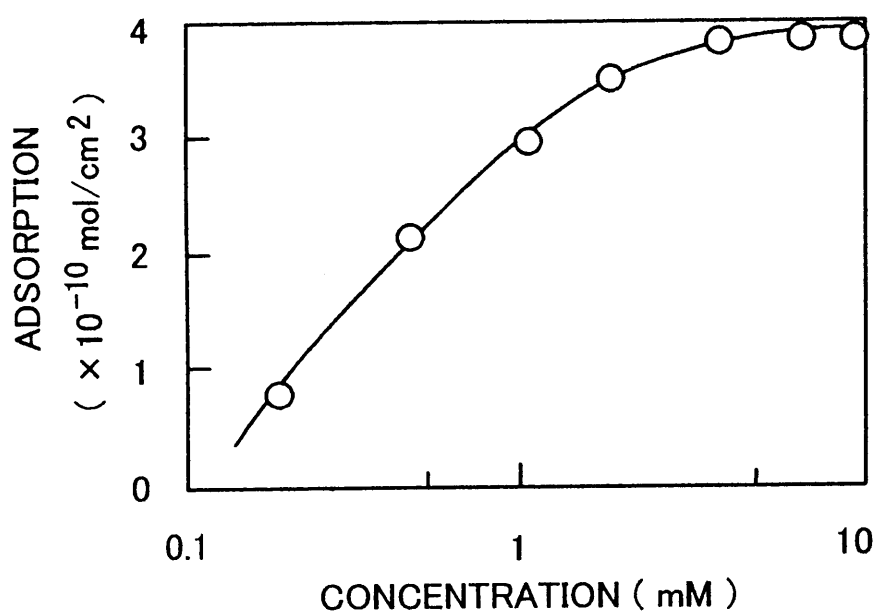


図 5-3-3 表面吸着量の濃度依存性

濃度 (mM/l)	緩和周波数 (Hz)	緩和強度 (mN/m)
0.1	2.2	1.25
0.5	4.3	8.1
1.0	36	25
3.0	3000	117

表 5-3-1 緩和周波数、緩和強度の概算

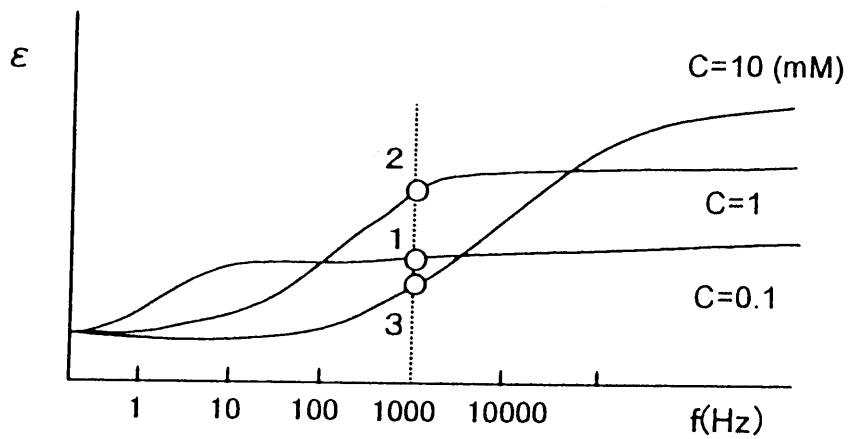


図 5-3-4 理論的に決まる表面弾性率の周波数依存性

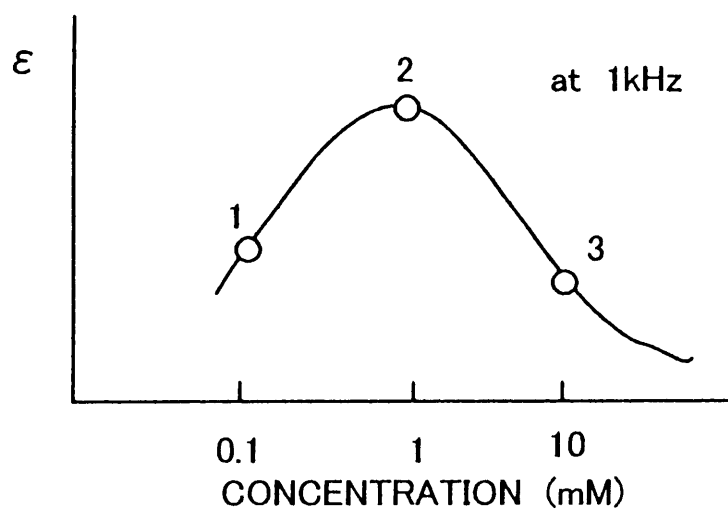


図 5-3-5 理論的に決まる表面弾性率の濃度依存性

図 5-3-1 中の極大をもつ実線は各濃度について緩和曲線を理論的に決定し、その 1kHz における弾性率を濃度に対して表したものである。実験値はこの理論曲線と非常によく一致した。特に、希薄領域では濃度依存性はもちろんのこと絶対値をも再現している。表面弾性率が 40mN/m 以上では、リブロン伝搬は表面弾性率にあまり依存しなくなり、表面弾性率の決定誤差が増加する。したがって 1mM 以上の濃度域では理論との一致はあまりよくない。

しかし、理論曲線は静的表面張力のみを用いて完全に独立に決められたもので、パラメータのフィッティングなどはいっさい行っていない。それにもかかわらず理論曲線は、表面弾性率の濃度依存とその絶対値をよく再現している。このように、1kHz での結果は拡散の緩和理論と表面吸着理論とでよく説明することができた。

一方、40kHz で行ったリブロン光散乱測定結果では表面弾性率 (●印) は理論値よりはるかに大きい値となった。細い実線は 40kHz での理論曲線を示す。緩和の理論によれば表面弾性率は決して ϵ_0 を超えることはない。しかし、実際は ϵ は ϵ_0 より 5~30mN/m 大きい結果となった。そしてその超過分は濃度と共に増加する。この矛盾は 1kHz~40kHz の間にもう一つの別の緩和が存在することを示唆していると思われる。第2の緩和機構については、現在まだはっきりしていないが、分子拡散や表面吸着などが主な原因とは考えにくい。Thominet³⁰⁾ らもまた、10kHz で表面弾性率を観測し、同様な矛盾を見つけている。

【 CMC 以上の濃度域での表面弾性 】

次に CMC 以上の濃度域についてふれる。CMC 以上では、表面弾性率が減少することを予想した。結果はこの予想と異なり 40mM まで表面弾性率は 15~40 mN/m という有限な値を保っている。その理由として、表面から脱離したモノマーは表面近傍層のミセルに直ちに吸収され、したがって有効的な拡散距離がほとんど無限大になると考えたが、これは誤りのようである。

CMC 以上でも表面弾性をもつ理由として考えられる可能性の 1 つは、SDS の

イオン性が考えられる。Lucassen の結果³¹⁾は本研究とは反対で、CMC 以上で ϵ が下がっているが、彼の試料は非イオン性界面活性剤であった。表面分子層とミセルの表面が同じ極性にイオン化していれば、電氣的反発力が表面吸着分子とミセルとの間に働き、ミセルは表面近傍層から追い出されてしまう。このため脱離したモノマーとミセルとの結合は不可能となる。

表面近傍での電氣的反発力は、塩の添加により制御することができる³²⁾。もしこの仮定が正しければ、CMC 以上での表面弾性はこれらの他のイオンに大変敏感となるに相違ない。ところが、塩を添加して測定を行ったが、添加塩濃度にかかわらず表面弾性率は依然として存在した。これについて、以下のように考察した。

ミセル中のモノマーの出入りは、図 5-3-6 に示すように、超音波緩和によれば $n s$ と非常に速いことがわかっている^{13,34)}。したがって、図 5-3-7 のようにミセルから次の平衡状態のミセルへの再編成過程には第一の速い過程とそれに続く第二の遅い過程が存在すると考えられる。つまり、過程 1 ではミセル数は変化せずにミセル中のモノマー数が変化して会合数の異なる準安定ミセルが形成される。

次に、過程 1 でできたミセルのうち一部のミセルは崩壊あるいは新たなミセルを生成し、SDS の場合、最終的には平均会合数 60 という安定したミセルの大きさに近づいていく。このように、2つの異なる時間的・空間的サイズをもつミセルとモノマーが共存している濃度域では、表面ダイナミクスは複合的な段階をたどると考えられる。

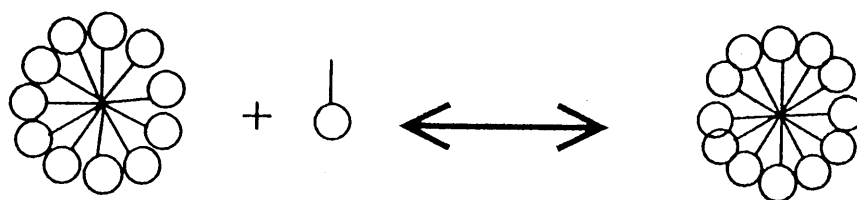


図 5-3-6 ミセル中のモノマーの出入り

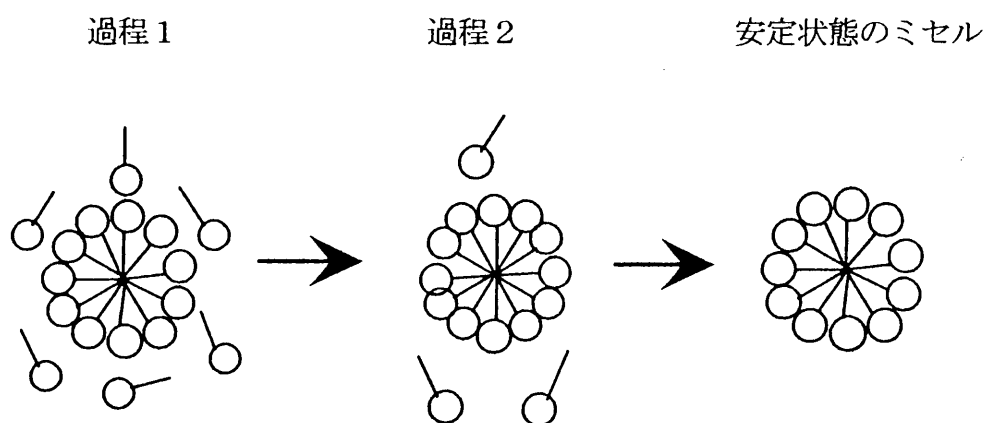


図 5-3-7 安定状態のミセルへの変遷

5-4 まとめ

代表的な界面活性剤である SDS 水溶液を用いて液体表面粘弾性について観測を行った。界面活性剤の分子が液体表面に吸着して膜構造を形成するときに表面に現れる粘弾性とその緩和現象について述べた。まずこの緩和について概念を述べ、吸着分子の拡散過程による緩和式を導出した。また、これとはまったく独立にリブロン観測によるリブロンが減衰と分散関係の測定結果から表面粘弾性を求めた。リブロン周波数 1kHz の測定結果は濃度 1mM 以下では上に記した 2 つの緩和理論は完全に一致した。したがって、低濃度域では分子の拡散過程で表面弾性の周波数依存性を説明することができた。ところが、40 kHz のリブロンの場合では測定結果は拡散理論よりも高い値となり、緩和過程に分子拡散の他のメカニズムが存在することを示唆していることがわかった。また、CMC 以上では、緩和理論からの予想に反して表面弾性の存在が観測された。これについては吸着脱離分子と近傍層ミセル中のモノマーとの交換に 2 段階の平衡過程が存在していることで考察された。

第 6 章

CTAB 水溶液のスローダイナミクス ^{35~37)}

純粋液体の場合、表面形成はほとんど瞬時に行われ、表面張力はすぐに平衡に達する。しかし、混合液や溶液では表面形成に分子移動や再配合を伴うので必ずしもそうとは限らない。たとえば界面活性剤水溶液では、前章の SDS 水溶液の場合のように、表面状態が平衡に達するまでに有限の時間を要する場合があります、その緩和過程はリプロンスペクトロスコーピーで観測することができた。一般に、この緩和は速く周波数にして 1kHz 以上、つまり ms より速い現象であることが多い。例外的に遅い緩和現象として、図 6-1 に示すように、デシルアルコール水溶液において表面張力が数十秒のタイムスケールでゆっくり変化するという報告がある ³⁸⁾。

ところで、これらはいずれも分子の拡散現象がその速さを決める緩和過程である。一方、ある種の界面活性剤水溶液では何日にも及ぶ非常に遅い変化があるらしいという報告がある ³⁹⁾。しかしこれらは 50 年前の測定で、その後これについての研究はまったくといっていいほどなされていない。液体中の分子ダイナミクスでこのように遅い過程があるということは非常に不思議なことである。

そこで、本章では、このような遅い現象が本当に存在するのか、またもしそうであれば、どのようなメカニズムによるものであるかに関心を持ち測定を行うことにした。実際に CTAB 系列の界面活性剤水溶液について表面計測を行ったところ、数時間にわたるスローダイナミクスが観測された。

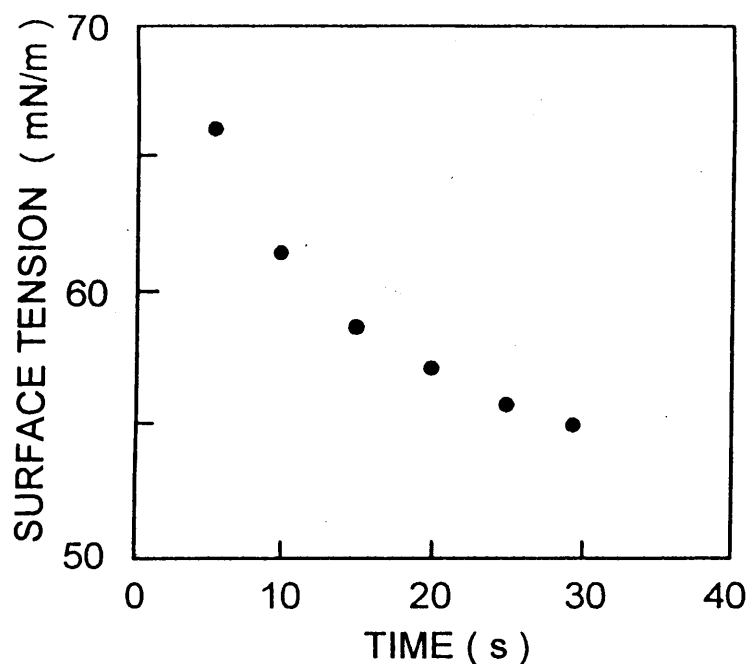


図 6-1 デシルアルコール水溶液での表面張力の時間変化³⁸⁾

6-1 スローダイナミクスを観測するための予備実験

CTAB 系列の界面活性剤水溶液の表面形成において、遅い現象が実際に存在するということを確認するための予備実験を行った。

濃度 0.3mM (0.01wt%) の C14TAB 水溶液をシリンジを用いて清浄なシャーレの中に入れ、リブロン光散乱法で表面張力を測定した結果を図 6-1-1 に示す。シリンジで試料をシャーレに流し入れた瞬間を、表面張力の時間変化の測定開始時間とした。図のように、3 時間以上に及ぶ非常に長い時間をかけて表面張力がゆっくりと減少していることがわかる。3 時間半後に、再びシリンジを用いて試料を吸引し、再度シャーレに戻して測定を再開すると、表面張力は最初の状態を再現し、またゆっくり減少し始める。このようなことは何度繰り返しても再現性

良く繰り返された。この予備実験は以下のようなことを示している。シリンジで一度吸引した水溶液をシャーレに戻した直後の表面は安定に同じ状態を再現する。その後直ちにふたをするため、表面の汚染や純水の蒸発などは起こりにくい。したがって、ここに現れた表面張力の時間変化は、表面形成過程を実時間で観察していると考えられる。

この簡単な予備実験の結果から、C14TAB 水溶液における表面形成において非常に遅い現象が存在していることが確認できた。しかし、この実験では表面の初期状態を明確にできないため定量的な議論はできない。測定を開始した最初の状態では、表面張力が清浄な水表面の値 72mN/m の半分位でしかなく、清浄な表面から表面形成が始まっていない事を示しているからである。

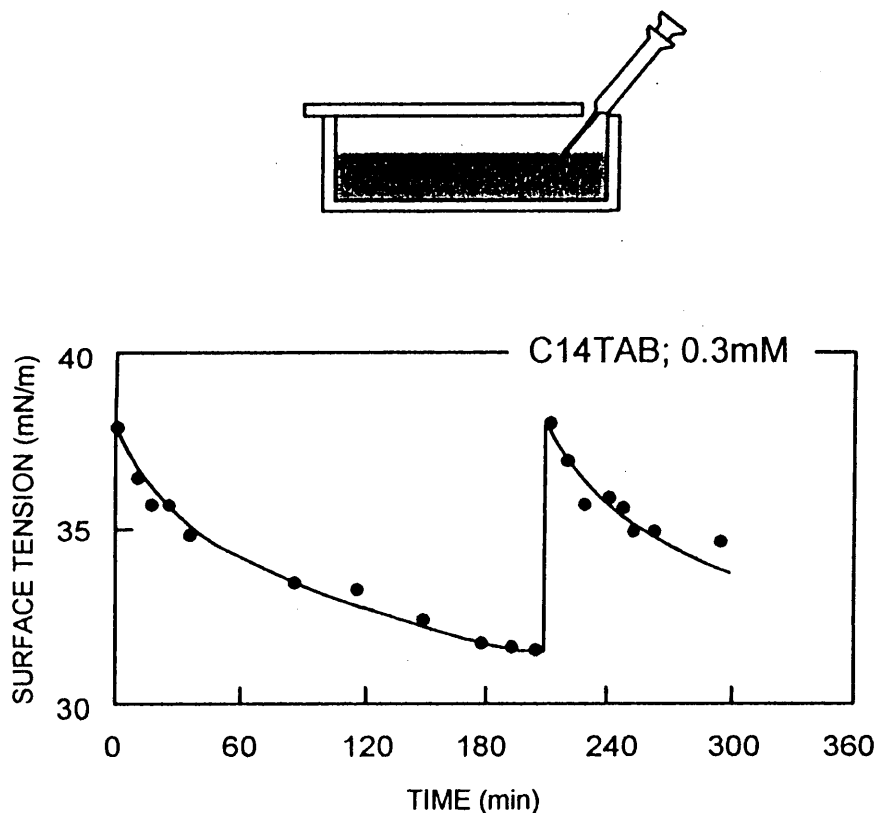


図 6-1-1 C14TAB 水溶液における表面張力の時間変化

6-2 改良トラフ

表面が形成されるとき、時間変化を観測するには、まず初期状態として純水と等しい清浄な液体表面を作成し、その後の経過を見ていくことが必要である。この目的のためには、これまで用いてきたシャーレ型トラフでは不充分である。新たにトラフを作製することが不可欠である。この目的のために表面積と表面状態を精度よく制御することができる新しいトラフを作製した。

作製したトラフの概要を図 6-2-1 に示す。サイズは、縦約 100mm、横 220mm で、深さ約 1cm の試料槽がほってある。材料はアルミニウムで全体にテフロンコーティングによる撥水加工を施した。透過型のリプロン光散乱測定を行うため、トラフの底面には光学窓を取り付け、それを通して散乱光とローカル光を受光する。このトラフに試料を入れ、試料表面にテフロンシート製の幅約 10mm の枠を浮かせる。切りこみをいれたテフロンシート製のバリアーを枠に組み込ませてピストン構造にする。バリアーを左端位置からワイヤーで静かに右方に引くと、バリアーの左側表面では吸着分子が掃引され、清浄な表面が現れる。これを測定表面とした。テフロンシートの厚さは $50\mu\text{m}$ のものを使用した。バリアーが掃引した表面が清浄であることは、掃引直後の表面張力が純水の値と一致する事によって確認した。バリアーの右側の表面は、掃引された分子が多く吸着しているため大きな表面圧が生じる。これがバリアーを左側に押し戻す力となる。これは実際に手で感じられるほどであるため、バリアー掃引後バリアーが引き戻されないようにするため、テフロンワイヤーにて固定しておく必要がある。

使用したリプロン光散乱法装置は、第 3 章の実験法で述べたものと基本的に同じである。トラフを組み込んだリプロン光散乱法のブロック図を図 6-2-2 に示す。このトラフの底面裏側にヒーターを接触させ、試料の温度を $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の精度で制御した。また、この測定は長時間に及ぶため、試料表面が汚染されたり、また、蒸発などによって試料濃度が変化することが懸念される。そこで、トラフ全体をアクリル板で作製したカバーで覆い、小さい窓を通してプローブレーザを入射するように工夫した。

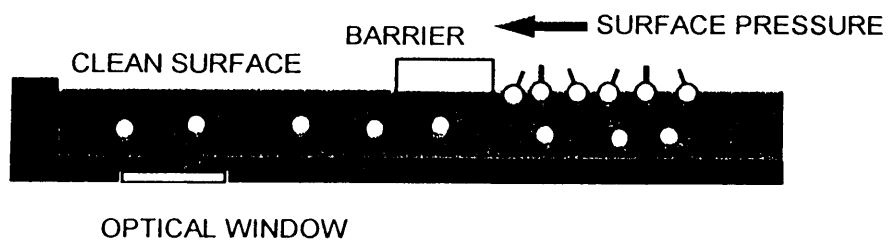
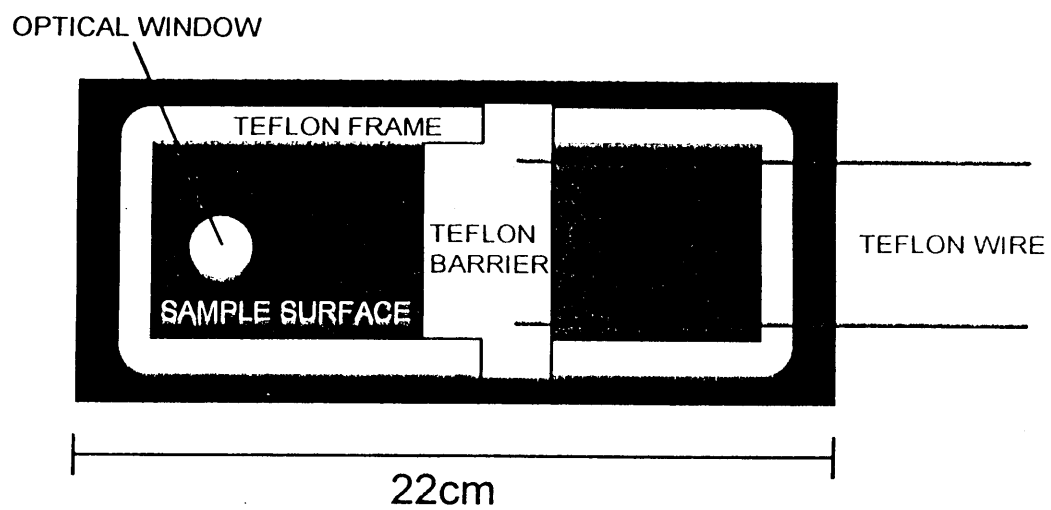


図 6・2・1 作製したトラフの上面（上）と断面（下）

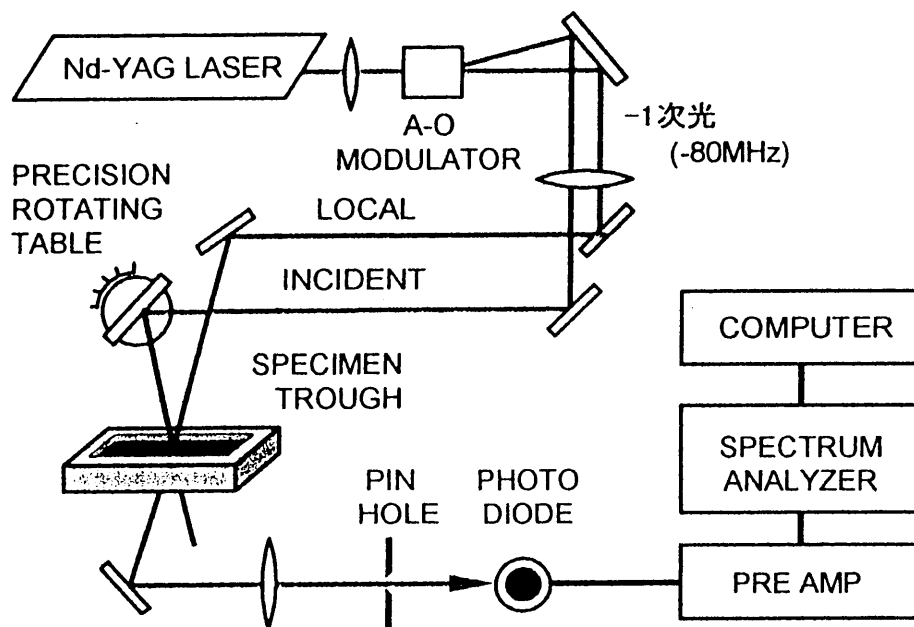


図 6-2-2 トラフを組み入れたリブロン光散乱法装置のブロック図

この作製したトラフの温度制御状態を確認するために、標準試料として純水を用いて表面張力と粘性の測定を行った結果を図 6-2-3 に示す。測定温度は 20℃ から 40℃ までである。実線は文献値を示すが、測定結果はどちらもよく一致する。測定精度は表面張力が 1 %、粘性率が 5 ~ 6 % である。試料温度が 40℃ になるとアクリルカバー内が蒸気で曇ってくるという問題点も生じ、今回は 40℃ が測定温度の上限となった。

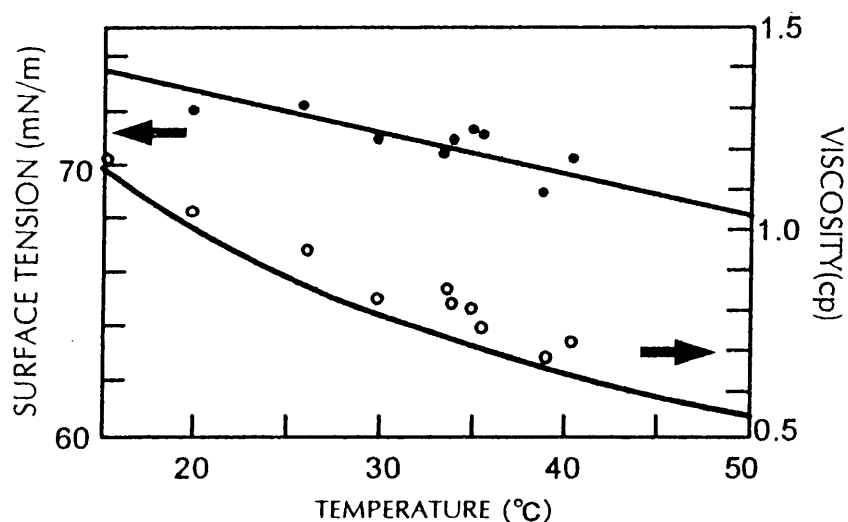


図 6-2-3 純水での表面張力と粘性の温度依存

6-3 遅い緩和の実時間測定

C14TAB および C16TAB 水溶液について、濃度を CMC より 2 桁低い低濃度域から CMC 以上まで変え、リブロン光散乱法によって表面状態の遅い変化を実時間で測定した。試料は和光純薬社製の純度 99.7% で CMC 以上である 0.37mM (C14TAB の場合) の水溶液を作成し、それを希釈して必要な濃度の試料を準備した。

図 6-3-1 は C14TAB 水溶液における表面張力の時間変化を観測した典型的な結果を示す。測定濃度は CMC 以下の希薄濃度領域である 0.074mM、0.19mM、0.37mM である。いずれの濃度も表面張力が非常にゆっくり減少していることがわかる。このうち低濃度側の 0.074mM、0.19mM の試料では、測定開始時刻の表面張力が純水表面と同じ値であり、明らかに清浄な表面から表面形成が始まり、それを観測していることがわかる。一方、0.37mM の濃度になると、バリアーを掃引してからデータをとるまでの数十秒の間に表面形成が進んで、表面張力が下

がったところからの観測になっている。これは濃度が高くなるにつれて緩和時間が急速に短くなることと対応している。したがって、0.37mM の濃度では緩和時間が短く、この測定法では表面形成過程の途中からしか測定できていない。

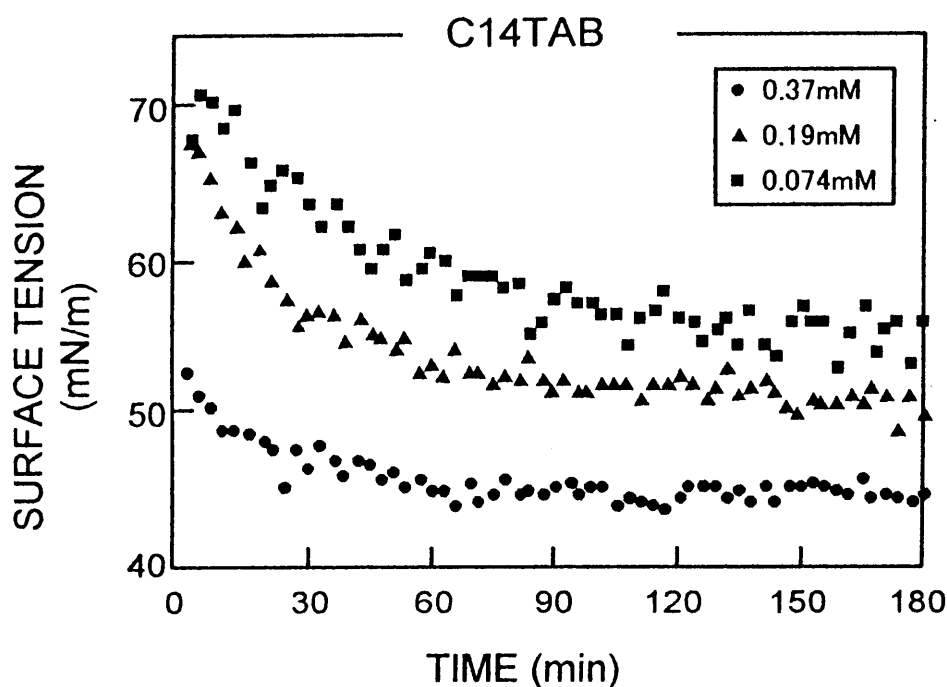


図 6-3-1 表面張力の時間変化

また、図 6-3-2 に濃度 0.19mM の C14TAB 水溶液において、30℃と 35℃の温度で測定した結果を示す。温度差が少ないため、時間変化の温度による違いは明確には観測されなかったが、温度の高い 35℃のほうが相対的にわずかに下側にシフトしており、温度上昇とともに緩和時間が短くなるという順当な結果を示している。温度依存性について詳細な考察を行うには、より広い温度範囲の測定が必要となるが、35℃以上では、試料の蒸発によりカバーに水滴がつくなどの問題が生じ測定が不可能となった。高温測定においてはこの問題点を解決する必要がある。

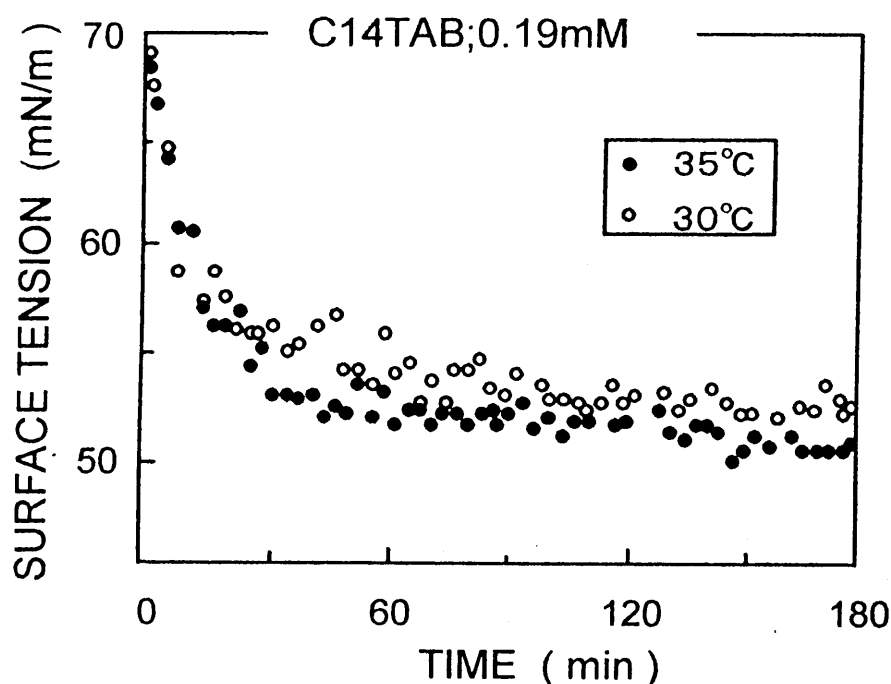


図 6-3-2 温度による表面張力の時間変化の違い

ここで観測された時間変化が、1つの緩和時間で記述される単一緩和現象であると仮定し、縦軸を対数目盛にとって表したものを図 6-3-3 に示す。縦軸は各時刻における表面張力と平衡状態の表面張力、つまり静的表面張力との差を表している。測定は静的表面張力の値としては吊り板法 (Wilhelmy 法) による測定値を用いている。これらの結果はいずれの濃度も1つの直線によくのっており、この表面形成の遅い現象が単一緩和過程であることがわかる。

緩和時間 τ は、それぞれの傾きから濃度が低い方から 46 分 (0.074mM)、42 分 (0.19mM)、35 分 (0.37mM) となり、緩和時間は濃度が高くなるにつれて短くなることがわかる。以上のようにして C14TAB については 0.008mM から 3.9mM までの濃度域で緩和時間を決める事ができた。

C16TAB 水溶液についても同様に各濃度における緩和時間を決定した。図 6-3-4 は C14TAB および C16TAB 水溶液における緩和時間と濃度の関係を示す。緩和時間は濃度の増加と共に短くなっている。また、C16TAB は C14TAB よりも疎水基の炭化水素が 2 個分長い試料であるが、緩和時間も長く、濃度依存性の

勾配も大きく濃度依存性が高いことがわかる。これらの結果より、CTAB 系水溶液では、表面張力が平衡に達するのに3時間以上という長い時間を要するものがあることがわかった。

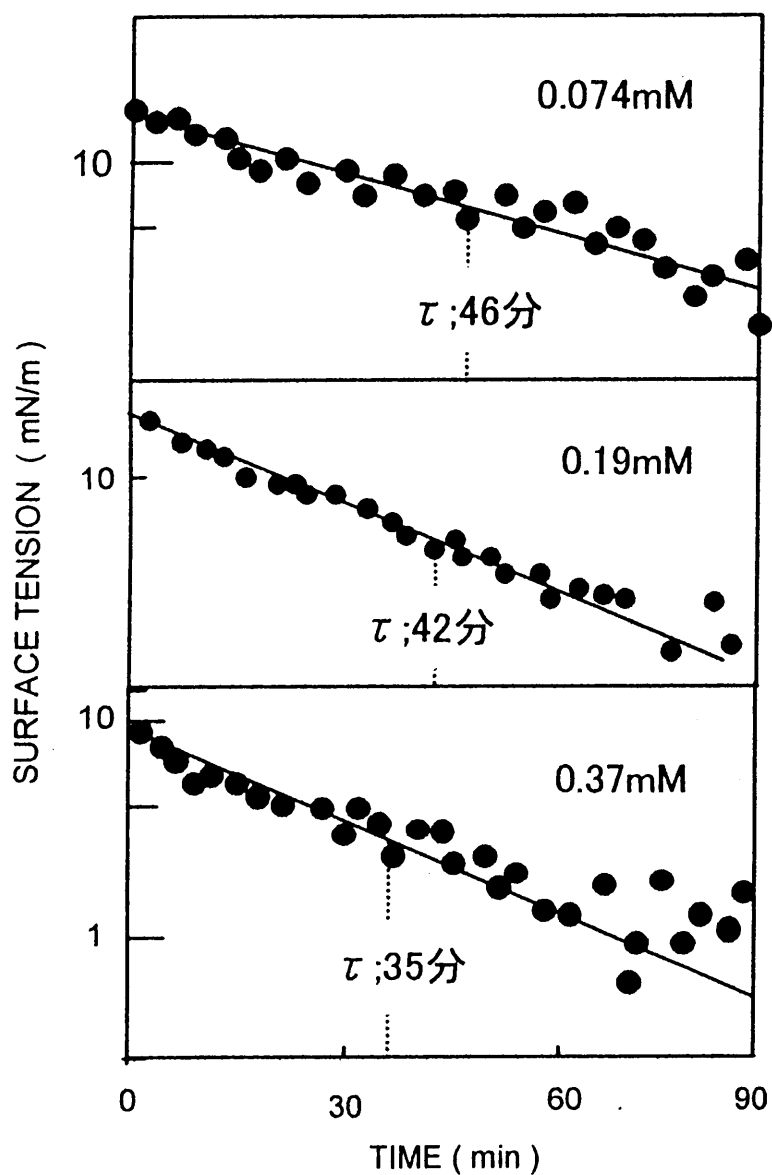


図 6-3-3 C14TAB 水溶液における緩和時間の決定

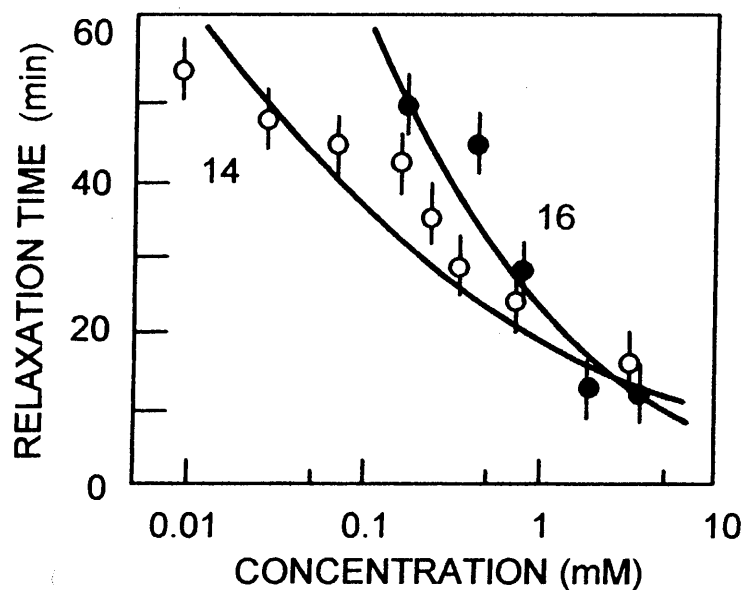


図 6-3-4 緩和時間の濃度依存性

6-4 表面吸着量および擬似表面弾性^{40,41)}

表面張力の濃度依存性から吸着式を用いて表面吸着量 Γ を求めることができる。図 6-4-1 はその基本データとなる平衡値の表面張力の濃度依存性を示したものである。測定には吊り板法を用いている。

試料は C14TAB と C16TAB 水溶液の 2 種類である。一般に表面張力は濃度とともに単調に減少する。しかし、CMC 以上になるとバルク中の過剰な分子はミセルを形成し、表面とバルクの間での吸着平衡はほとんど変化しない。したがって表面吸着量が一定となるため、表面張力も濃度に依存しなくなる。このことは第 5 章で述べた SDS 水溶液でも確認されているが、CTAB 水溶液でも同様な結果が得られた。この結果を用いて、表面吸着量を理論的に求めることが一般に行われている。

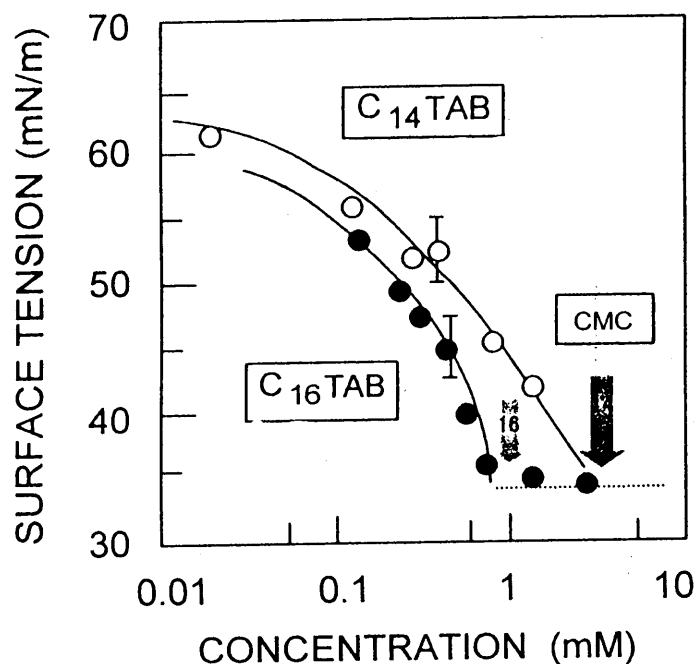


図 6-4-1 表面張力の濃度依存性

表面吸着量は液体の表面状態を決める重要な物理量で、表面の単位面積あたりに吸着されている分子の個数またはモル数として定義される。つまり、表面密度に相当する。不溶性の単膜分子膜では、表面積と展開した分子の数から吸着量を容易に求める事ができる。しかし、可溶性単分子膜の場合には、吸着量を直接実験的に決めることは困難である。そこでよくやられるのは、表面張力の濃度依存性から吸着式を用いて理論的に見積もることである。吸着の式で最も基本的なのが Gibbs の吸着式 (1-3-3) である。

ここではこれより 1 つ前の式

$$\Gamma = -\frac{1}{k_0 T} \frac{d\sigma}{d \log C} \quad (6-4-1)$$

を用いて、実験値から吸着量 Γ を見積もることにする。図 6-4-5 の傾きから $\frac{d\sigma}{d \log C}$ がわかるので Γ が求まる。Gibbs の式は吸着分子同士の相互作用を考慮していない

ため、高濃度域では適用できなくなるといわれている。そこで、CMC よりかなり離れた低濃度側の傾きからまず吸着量を決めた。この濃度域は、1 分子の占有面積が 300 \AA^2 以上あり、隣の分子までの距離が 60 \AA^2 以上離れているので、分子同士の相互作用は無視してよいと思われる。

前章の SDS 水溶液では、表面吸着量を求めるのに Frumkin の式を用いた。Gibbs の式が、単に吸着分子とバルク中の分子のエネルギー差だけに着目した基本式であるのに対し、Frumkin の式は、吸着分子が増えると吸着サイトが減って飽和してくること、および吸着した分子同士の引力相互作用が無視できなくなることを考慮した式である。したがって、パラメータが2つ含まれている。これらを下記に示す。一方、今回得られた表面張力の濃度依存曲線はほとんど直線であり、これに Frumkin の式をフィッティングして、2つのパラメータを決定する事は、物理的にほとんど意味をもたない。また、これらの式の間中に位置するものとして、Langmuir の式がある。これは、飽和吸着量の効果は考慮しているが、吸着分子同士の相互作用は考慮していない。したがって、パラメータは1つである。

C14TAB 水溶液では Gibbs の式があてはまると考えられる 0.01 mM において、まず吸着量を1つ求め、これを Langmuir の式に代入して飽和吸着量 Γ_0 を決めた。これを用いて各濃度における表面吸着量 Γ を決定した。

$$\text{Gibbs の式} \quad \Gamma = \frac{C}{k_0 T} \frac{d\sigma}{dC}$$

$$\text{Langmuir の式} \quad \pi = -RT\Gamma_0 \left[\ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_0} \right) \right]$$

$$\text{Frumkin の式} \quad \pi = -RT\Gamma_0 \left[\ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_0} \right) + \frac{b}{RT} \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_0} \right)^2 \right]$$

Gibbs	Langmuir	Frumkin
エネルギー平衡	飽和吸着	飽和吸着 吸着分子間の相互作用
パラメータ	パラメータ	パラメータ
0	1	2

このようにして得られた C14TAB および C16TAB 水溶液における吸着量の濃度依存性を図 6-4-2 に示す。ここに現れた飽和吸着量 Γ_0 はどちらの試料も文献値、 $\Gamma_0 = 2.7 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ (C14TAB) および $\Gamma_0 = 1.90 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ (C16TAB) とよく一致している。この吸着量の決め方は、やや厳密性にかけるものの非常に現実的で、ユニークに Γ を決めることができる利点を持つ。

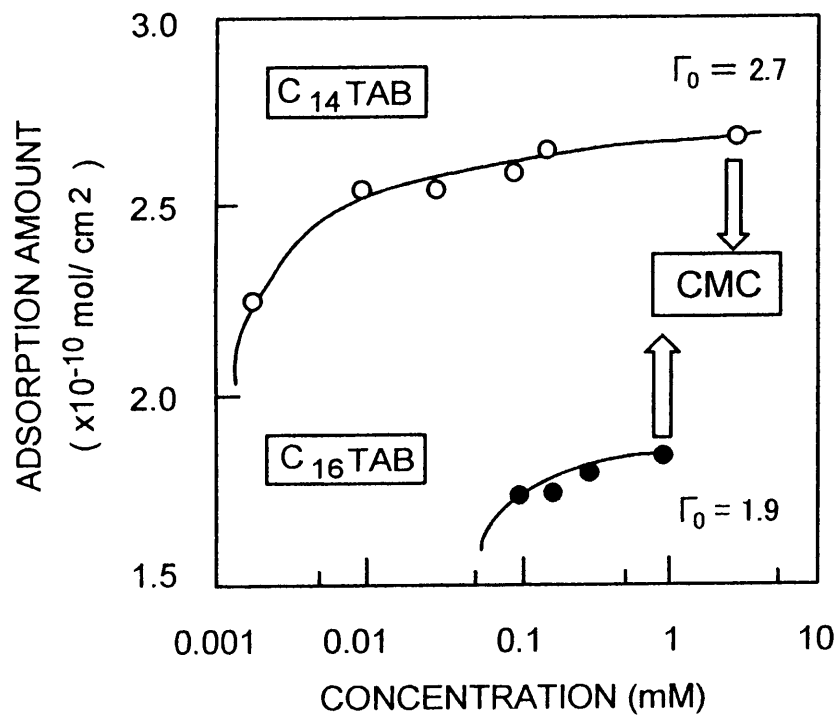


図 6-4-2 表面吸着量の濃度依存性

ところで、液体表面に吸着した分子は、2次元の物質と考える事ができる。表6・4・1に示すように、普通の3次元物質と2次元物質とは色々な物理量や法則についてよく対応がつく。例えば、3次元で真空と言われている状態は2次元では何もない清浄な水面に対応する。

3次元	2次元
真 空	清浄水面
圧力 P	表面圧 π
体積 V	表面積 A
$PV=kT$	$\pi A=kT$

表 6・4・1 3次元と2次元の比較

また表面圧 π は圧力 P に相当する。 V に対応するのが表面積 A と呼ばれるもので、これは1個あるいは1モルの分子が占有する面積のことである。理想気体では3次元では $PV=kT$ という状態方程式が成立するが、2次元では $\pi A=kT$ という状態方程式となる。図6・4・3はミリスチン酸単分子膜での $\pi \cdot A$ 曲線と呼ばれるもので、3次元の PV 曲線に対応する。

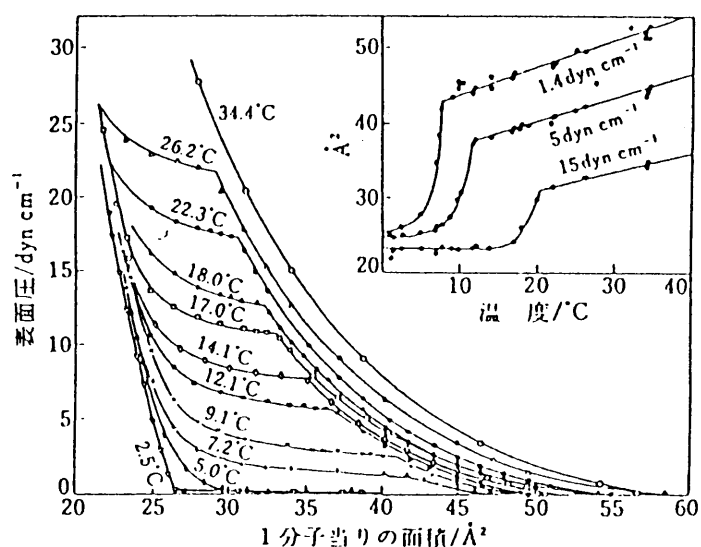


図 6・4・3 ミリスチン酸単分子膜の $\pi \cdot A$ 曲線

しかし、このような π -A 曲線は、主に不溶性の単分子膜について決められるものである。ところが今扱っているのは、界面活性剤のように水に溶ける分子で、たとえば、面積 A を小さくして圧縮すると、分子はいくらでもバルク中に溶け、圧力の増加は起こらない。したがって、可溶性の界面活性剤水溶液では、本来、このような π -A 曲線は意味を持たないはずである。ところがこの実験では、図 6-4-4 のように、まず濃度を決めて表面張力から表面圧 π を決めている。また、先に記したように、その濃度における吸着量 Γ も決めている。そして、 Γ の逆数が面積 A になっている。したがって、平衡値における π -A 曲線を得ることができる。

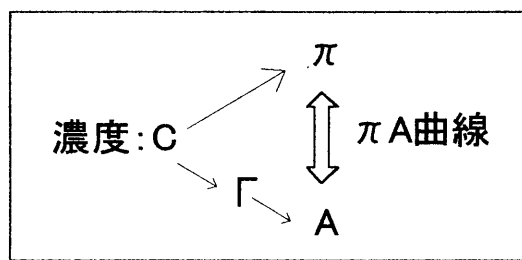


図 6-4-4 π -A 曲線のとらえ方

図 6-4-5 に示したのは、こうして得られた擬似 π -A 曲線である。実線は、2次元のボイルシャルルの法則である $\pi A = kT$ を示しているが、測定値よりは表面圧がかなり低くなっている。測定している2次元系は、この理想気体より密度の高い液体状態になっていることを示唆する。

この π -A 曲線の傾きから可溶性単分子膜の擬似的弾性率を決める事ができる。この弾性率は面積変化が非常にすばやく起きたときに感じる弾性率のはずである。先に述べたように準静的な面積変化に対しては、弾性率は現れない。ところが、この系は緩和時間が数十分以上と長く、遅いダイナミクスを持つので、普通の意味の変化、例えば、トラフのバリアーを手で動かす程度の速さでも擬似的な弾性率が現れる。バリアーが明らかに引き戻される弱い力が働いていることが感じられた。このため、実験ではテフロンのを固定しておく必要があった。しかし、

これは、平衡状態における擬似 π -A 曲線なので、2次元で現れる気液共存や相転移などがここに起きていないのは当然である。

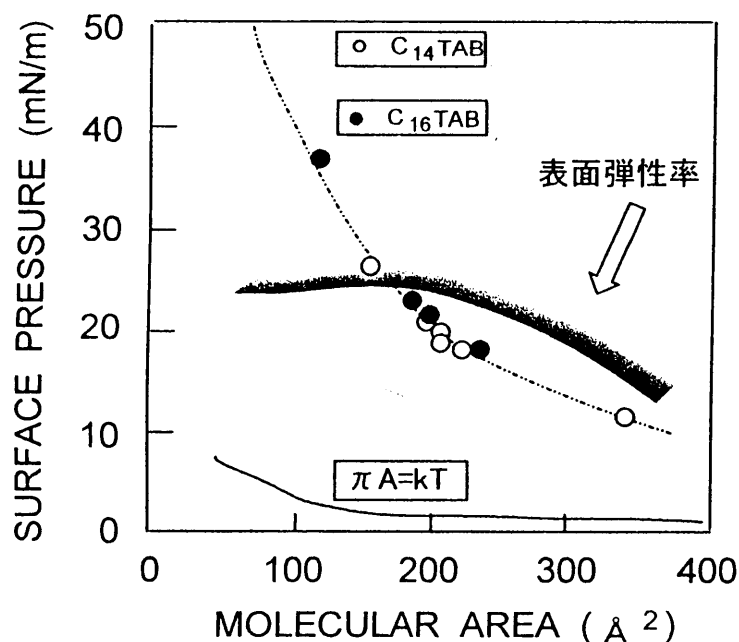


図 6-4-5 擬似 π -A 曲線

6-5 遅い緩和のメカニズム

以上のことから、C14TAB および C16TAB 水溶液の表面には、非常に遅い緩和があるということが確実になった。これは表面に活性剤分子が吸着し、平衡な表面が形成される過程であることは間違いない。そこで、この緩和がどのようなメカニズムによるものかについて考えてみることにする。しかし残念ながら現段階で明らかになっているわけではないので、1つの可能性を提案したい。

バルクにいる分子が表面に吸着するまでには、2つの過程を経なければならない (図 6-5-1)。まず、表面層までやってくる必要がある。そして、次に吸着状態

に遷移する。この表面層までやってくる過程は、分子の拡散である。ところがその分子が吸着状態になるまでには、あるポテンシャルバリアを超える必要がある。のでさらに有限の時間がかかる。このように拡散で決まる時間およびポテンシャルバリアを超えるのに必要な時間の和として、緩和時間が決まると考えられる。第5章で扱った SDS の緩和では、この拡散律速の A のプロセスがみえたわけである。

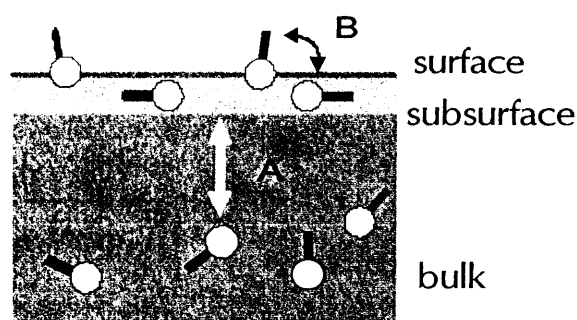
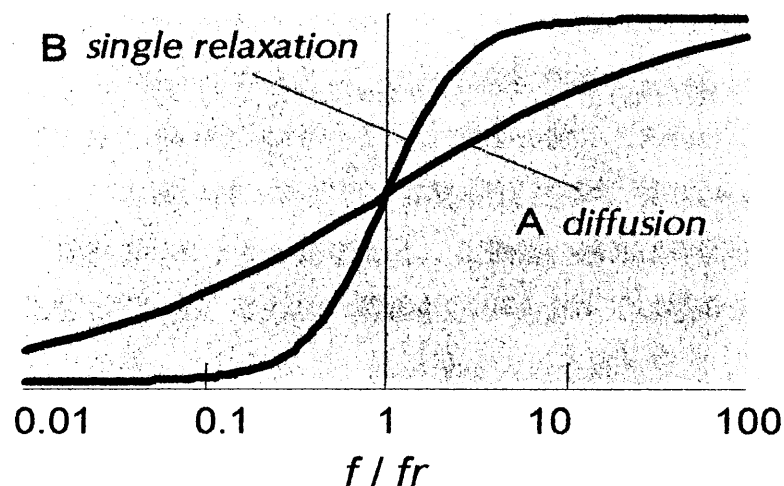


図 6-5-1 吸着分子とバルクの分子の交換過程

またこれは図 6-5-2 に示す緩和スペクトルの形のうち A の形を示しており、その変化は3桁以上に及ぶならかな周波数依存性を持つ。また、あるポテンシャルバリアを超えるためにおこる図 6-5-1 の B の過程は、図 6-5-2 の B の緩和式のようになり、スペクトルの形はよく知られた単一緩和になる。そのときのスペクトルは図に示すように、周波数がほぼ 1 桁で緩和が完了してしまう。一般には、これら2つのプロセスがシリーズにおこるので、緩和スペクトルは図 6-5-2 中の C の式で表される。 β は2つの緩和の緩和周波数の比である。2つの緩和周波数が大きく離れているときは、それぞれ独立に観測される。SDS の場合は、B のプロセスが拡散に比べて十分に速かったため、リブロン測定では観測されなかったのである。したがって、拡散律速の緩和だけが観測された。



$$A \quad \frac{(\omega/\omega_r)^2}{1 + (\omega/\omega_r)^2}$$

$$B \quad \frac{1 + \Omega + i\Omega}{1 + 2\Omega + 2\Omega^2} \quad \Omega = \sqrt{\frac{\omega_r}{\omega}}$$

$$C \quad \frac{1 + \Omega + 2\beta\Omega + 2\beta^2\Omega^2 + i\Omega(1 + 2\beta\Omega)}{(1 + \beta\Omega + \Omega)^2 + \Omega^2(1 - \beta)^2}$$

$$\beta = \omega_r(\text{diffusion})/\omega_r(\text{potential barrier})$$

図 6-5-2 緩和式とその形

C14TAB と C16TAB 水溶液で観測された遅い緩和が拡散律速によるものではないということは、以下に述べる 2 つの理由で明らかである。第 1 の理由は、緩和周波数の違いである。緩和周波数を (5-1-5) 式から見積もる事ができる。濃度 0.01mM の C14TAB 水溶液の場合を例にとる。拡散定数は界面活性剤分子の一

般的な値として $D=6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用い、 $dC/d\Gamma$ は測定値を使う。これから緩和周波数として $\nu_r=230\text{Hz}$ が得られる。これは緩和時間になると、 0.7ms となる。この章で観測された遅い緩和は数十分以上であったことから、これと比較して6桁以上異なる。この違いは大きすぎ、拡散律速とは考えにくい。

第2の理由は、緩和スペクトルの形である。この遅い緩和は時間軸で単一な指数関数となる変化をしている。これは、周波数スペクトルでは図6-5-2のBのような単一緩和曲線となる。したがって、拡散律速による緩和現象ではない。

したがって、この遅い緩和の原因としては、表面層に到達した分子が吸着状態に移るまでに、ある遷移状態（あるポテンシャルバリア）を超えなければならないということが考えられる。

そこで、図6-5-3のようなモデルを考えた。(a)のように、界面活性剤分子が水に溶けているとき、水が水素結合でキャップのような構造をつくり、その疎水基部分を覆っていることが知られている。この構造をとれば全体として、親水的に見え、水の中に安定に存在できる。これが、表面に吸着する前には一度キャップを取らないといけない。これが(b)であり、この状態は水分子が近づけないために、非常に大きなエネルギーをもつ。この状態を嫌うため、わざわざ左図のような構造をつくっている。吸着して、よりエネルギーの低い状態(c)に移るまでに(b)の状態を経過しないといけない。これがエネルギーの高い遷移状態の1つの可能性である。

また、下図の左側の谷部分が、疎水基がキャップ構造に覆われてバルク中に存在している(a)に相当する安定状態、右側の谷の部分が(c)に相当するポテンシャルバリアを超えた後の吸着安定状態を示す。この左側の谷の部分と右側のそれとの差が、表面エネルギーつまり表面張力に相当する。この2状態間の緩和時間は

$$\tau = \frac{1}{k_a} \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (6-5-1)$$

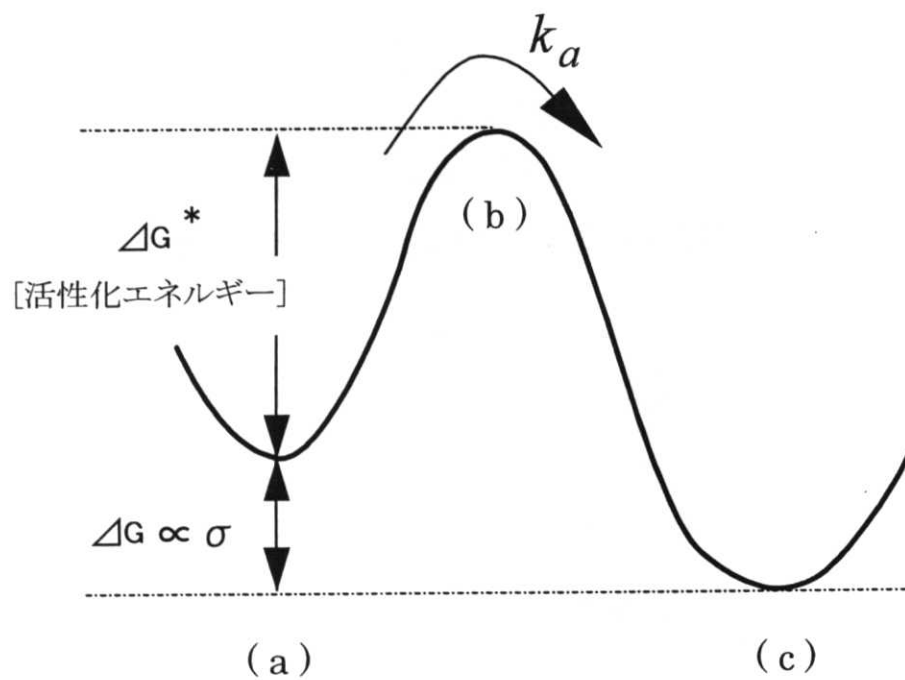
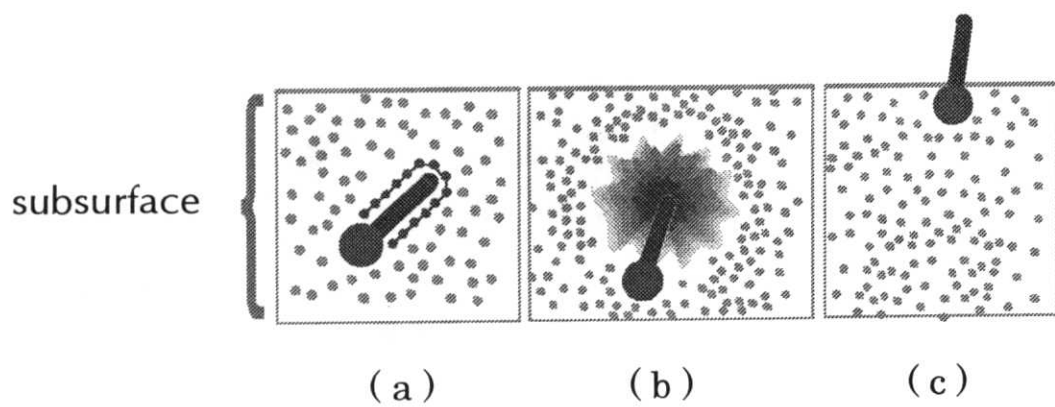
で示される⁴²⁾。ただし、 k_a は(a)状態から(b)状態への反応速度であり ΔG^* は活性化エネルギーである。ところが、このキャップを作る状態も決してエネルギーが低い状態ではない。図6-5-4に示すように、濃度が大きくなると耐えきれなくな

って、ミセルをつくる。つまり、濃度が上がると、バルクの状態のエネルギーも徐々に上がってきて、中図のように活性化エネルギーが小さくなる。その意味ではバリアーが越えやすくなって、緩和時間が短くなる。その様子が下の図の緩和時間の濃度依存性に現れている。また、疎水基が長くなるほど遷移状態のエネルギー（中図のピークの高さ）も高くなる。それは、濃度を CMC で規格化した下図で、14 より 16 のほうが緩和時間が長いという結果として現われている。

つまり、溶解した分子と吸着した分子との間に疎水基が剥き出しになった不安定な状態を考えることにより、今回の実験結果は一応矛盾なく説明できた。ただし、ここで、留意しないといけないことは、この緩和時間は水がキャップをつくったり、壊したりするのに要する時間ではないことである。あくまでもこの状態をとらないといけないということによる。というのは、水が会合体を作る速さは、まだ、観測されていないぐらい非常に速いものであるからである。では、この活性化エネルギーがどのくらい高いものであるかであるが、これを求めるには、

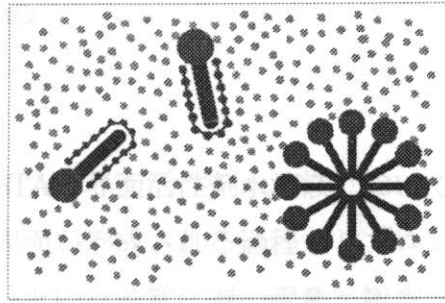
(6・3・1) 式からもわかるように、緩和時間の温度依存性を正確に測定しなければならない。しかし、残念ながら本研究では、温度変化については、わずかに 5℃ のみの測定であったため、活性化エネルギーを求めるまでには至らなかった。

この他に遅い緩和の原因として考えられるメカニズムに、まず長い疎水基が収縮した状態で吸着しそれが表面で伸張した状態に至る、という表面内で起こる緩和も考えられる。また表面層にある多くの分子が、協同運動で吸着状態に移るために長い時間を要するという考えもありうる。しかし、緩和時間の濃度依存性からはそれらのメカニズムは考えにくい。

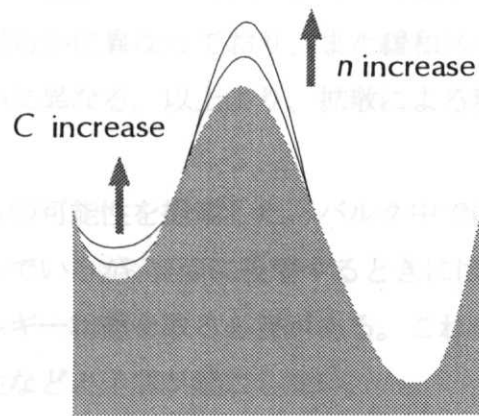


2状態モデルのポテンシャル

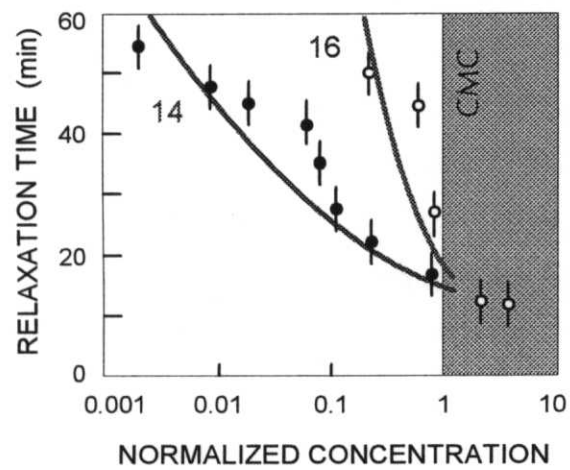
図 6-5-3



疎水基とミセル



濃度による活性化エネルギーの変化の概念図



規格化された濃度による緩和時間の比較

図 6-5-4

6-5 まとめ

C14TAB と C16TAB 界面活性剤水溶液において、人工的に清浄な表面を作り出した後、平衡な表面が形成される過程をリブロン光散乱法で実時間測定した結果、緩和時間数十分という非常に遅い現象が観測された。このスローダイナミクスは CMC 以下の濃度域で観測され、濃度が低くなるほど緩和時間が長くなることがわかった。この現象について次のように考察した。その緩和時間は拡散律則によるそれとは明らかに異なっており、また緩和スペクトルの形が拡散によるスペクトルと明らかに異なる。以上より、拡散による現象ではないことを明らかにした。

そのメカニズムの可能性を提案した。バルク中では疎水基の周りに水分子のキャップ構造が囲んでいるが、表面に吸着するときには一度このキャップをはずし、非常に高いエネルギー状態を取る必要がある。これを遅い緩和の原因として考えると、濃度依存性などと矛盾が起こらない。

第 7 章

ま と め

本研究は、波動を用いて界面活性剤水溶液表面における分子ダイナミクスを解明することを目的とした。波動表面の波動の伝搬は重力と表面張力の 2 つの物理量が復元力となるが、本研究ではそのうちの表面張力を復元力として伝搬する表面張力波・リップロンを選び、これを観測するためにリップロン励振法とリップロン光散乱法という 2 つの測定系を組み立てた。この測定系を用いて、界面活性剤水溶液表面における表面粘性・表面弾性の緩和現象の観測およびスローダイナミクスの存在を明らかにしこれについて検討を行った。

第 1 章「序論」では本研究に至る背景および本研究の目的や論文の構成、界面活性剤の一般論と本研究で用いる試料について述べた。また、界面活性剤の特徴の 1 つである吸着現象について述べた。

第 2 章「水面波とリップロンの分散」では、地球上に存在する波のうち、海洋波から始まってリップロンに至るまでの一般論を述べた後、リップロンの分散関係について、粘性がある液面を伝搬する波の厳密解及び、その近似解についてそれぞれ分散式を導出して述べた。本研究で観測するリップロンの波長範囲は $0.7\mu\text{m}$ から 1.7mm である。

第 3 章「リップロンスペクトロスコピー」では本研究に使用した測定系について述べた。 10kHz 以下の低周波測定としてリップロン励振法を組み立てた。この測定法は静磁場中のローレンツ力を利用してリップロンを人工的に励起させ、その位相と振幅からリップロンの位相速度と減衰を求める手法である。これに対して、 10kHz 以上 1MHz までの高周波測定

としてリブロン光散乱法を組み立てた。これは熱的揺らぎにより自然に生じるリブロンを液面クロス型の光ヘテロダイン系で検出する手法である。こうして周波数 1kHz から 1MHz という周波数帯域 3 桁半の広帯域でのリブロン観測を可能とするリブロンスペクトロスコーピー法が完成し、これによりリブロンが減衰と分散関係を求めることができるようになった。また、静的表面張力の測定として吊り板法・Whilhelmy 法を用いた。また表面の現象と対応させたバルク中の現象の観測として超音波測定を行い、測定系としてパルス・エコーオーバーラップ法による超音波測定を行った。

第 4 章「予備実験」では第 3 章で述べた測定系が有効に機能しているかを確認するためのリブロン測定を行った。標準試料として、純水・エタノール・アセトン等の純粋試料で測定を行い、周波数域 1kHz から 1MHz の広帯域で分散関係を観測することができた。また分散公式から導かれる表面張力や粘性率は文献値とよく一致する結果が得られた。さらに、アルコール・水系での超音波測定によるバルク中での現象とも比較検討した。

第 5 章「SDS 水溶液における表面弾性の緩和現象」では界面活性剤の分子が液体表面に吸着して膜構造を形成するときに表面に現れる粘弾性とその緩和現象について述べた。まずこの緩和について概念を述べ、吸着分子の拡散過程による緩和式を導出した。また、これとはまったく独立にリブロン観測によるリブロンが減衰と分散関係の測定結果から表面粘弾性を求めた。リブロン周波数 1kHz の測定結果は濃度 1mM 以下では上に記した 2 つの緩和理論は完全に一致した。したがって、低濃度域では分子の拡散過程で表面弾性の周波数依存性を説明することができた。ところが、40 kHz のリブロン伝搬では測定結果は拡散理論よりも高い値となり、緩和過程に分子拡散の他のメカニズムが存在することを示唆していることがわかった。また、CMC 以上では、緩和理論からの予想に反して表面弾性の存在が観測された。これについては吸着脱離分子と近傍層ミセル中のモノマーとの交換に 2 段階の平衡過程が存在していることで考察された。

第6章「CTAB 水溶液におけるスローダイナミクス」では CTAB 界面活性剤水溶液表面において CMC 以下の低濃度域で表面形成に数十分以上という非常に長い緩和時間をもつことが観測された。この現象を確認するとともに、その原因について検討し以下のように考察した。緩和時間や緩和スペクトルの形から分子拡散による緩和現象ではないことを明らかにした。その機構として、表面近傍層にきた分子が吸着するまでの間にあるポテンシャルバリアを超えなければならないことを仮定し、そのバリアとして活性剤分子の疎水基を取り囲む水分子のクラスター構造がはずされた高エネルギー状態を考え、定性的に説明した。

今後の展望として遅い緩和の原因として考えたモデルを実験的に検証していく必要がある。それにはまだ測定例が少ない。今回行った試料は、すべて炭素鎖 n が偶数のものばかりだったが、分子によっては n の偶奇によって性質が明確に異なるものがある。そこで、奇数の TAB に興味がある。現在、C11 と C15 の TAB についてサンプルを特注で合成し実験を開始している。もう 1 つの興味は n の小さい TAB でミセルを作らないような試料でどのような振る舞いが見えるかということである。これによって、この緩和へのミセルの寄与が解明できるのではないかと考えられる。

一方、測定系の改良に関しては、リプロンのダンピング測定における精度の向上を考えている。可溶性単分子であっても、先に述べたようにリプロン周波数域では見かけの粘弾性をもつ膜となる。表面張力の変化だけでなく、表面弾性という見地からこの現象をみていくことができると考えている。

参考文献

- 1) 北原文雄 他：界面活性剤（講談社）
- 2) 井本稔：表面張力の理解のために（高分子刊行会）
- 3) 小野 周：表面張力（共立出版）
- 4) 日本化学会：化学便覧基礎編（丸善）
- 5) 吸着：慶伊富長（共立全書）
- 6) 竹内均 訳：流体力学1（東京図書）
- 7) 酒井啓司、高木堅志郎：生産研究 45(11), (1993)774
- 8) K.sakai, H.Kikuti and K.Takagi: Rev. Sci.Instrum. 63(1992)5377.
- 9) A. Ozawa and A. Minamisawa: Jpn. J. Appl. Phys. 36(1997)2951.
- 10) Sverker Hard and Ronald D.Neuman: J. Colloid and Interface Sci., 115,1(1987)73.
- 11) 酒井啓司：博士論文 東京大学（1991）
- 12) Andreas P. Froba, Stefan Will, and Alfred Leipertz: Applied Optics. 36(1997)7615.
- 13) 根岸勝雄、高木堅志郎：超音波技術（東京大学出版会）
- 14) 超音波技術便覧：日刊工業新聞社
- 15) J.C. Earnshaw and D.J. Sharpe: J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92(1996)611.
- 16) Robert H. Katyl and Uno Ingard : Phys. Rev. Leters 20,6(1968)248.
- 17) Padetha Tin, J. Adin Mann, Jr., William V. Meyer, and Thomas W. Taylor: Applied Optics. 36(1997)7601
- 18) A.Ozawa, A. Minamisawa : Jpn. J. Appl. Phys. 37(1998)2799.
- 19) J.Lucassen and D.Gilles: J.Chem. Soc, (1974)217.
- 20) M. Van den Tenpel, M., and Lucassen-Reynders, E. M., : Adv, Colloid Interface Sci., 18(1983)281.
- 21) J. C. Earnshaw and D. J. Robinson: J. Phys., Condens. Matter 2(1990)9199.
- 22) J. C. Earnshaw and R. C. Mcgovern: J. Colloid and Interface Sci.,

- 123(1)(1988)36.
- 23) J.C.Earnshaw and E. McCoo: *Langmuir*. 11, 4(1995)1087.
 - 24) C.Stenvot and D.Langevin: *Langmuir* 4(1988)1179.
 - 25) D. Langevin: *J. Colloid and Interface Sci.*, 80,2(1981)412.
 - 26) Sverker Hard and Ronald D.Neuman: *J. Colloid and Interface Sci.*, 120,1(1987)15.
 - 27) Naoto Sakamoto, Keiji Sakai, and Kenshiro Takagi: *Phys. Rev.* E56(1997)1838.
 - 28) A. Ozawa and A. Minamisawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* 33(1994)1468.
 - 29) K.Sakai and K.Takagi: *Langmuir* 10(1994)257.
 - 30) V. thominet, C. Stenvot and D. Langevin : *J. Colloid and Interface Sci.*, 126(1),(1988)54.
 - 31) J. Lucassen and D. Giles : *J. Chem. Soc.* (1974)217.
 - 32) 近藤 保、大島弘行 訳：分子間力と表面力（マグロウヒル）
 - 33) 野村浩康 他：液体および溶液の音波物性（名古屋大学出版会）
 - 34) 日本化学会編：化学の原点 7. 界面化学（学会出版センター）
 - 35) Manilal Dahanayake, Anna W. Cohen, and Milton J. Rosen: *J. Phys. Chem* 90(11)(1986)2413.
 - 36) Karol J. Mysels: *J. Colloid and Interface Sci.*, 43(3)(1973)579.
 - 37) Karol J. Mysels: *Langmuir* 2(4)(1986)423.
 - 38) C. C. Addison and E. Hutchinson: *J. Chem. Soc.* (1949)3387.
 - 39) N. K. Adam and H.L.Shute: *Trans. Faraday Soc.*, 34(1938)758.
 - 40) 日本化学会編：化学の原点 7. 界面化学（学会出版センター）
 - 41) M.J.ローゼン著, 坪根和幸他 監訳：界面活性剤と界面現象（フレグランスジャーナル社）
 - 42) 音波物性：和田八三久（共立出版）

謝 辞

本研究は日本女子大学理学部数物科学科南澤研究室で行われました。
入学以来現在に至るまで心温まるご指導を頂いた南澤明子助教授に深く感謝申し上げます。

テーマの設定から研究発表に至るまで、的確なご指導を頂きつづけた東京大学生産技術研究所の高木堅志郎先生に深謝申し上げます。東京大学生産技術研究所の酒井啓司助教授には、研究理論および装置について貴重なご教示を頂き感謝いたします。

また、日本女子大学名誉教授竹中はる子先生には、このような環境を設けて下さったことや、女性として研究者としての多くのご助言を頂き、退職後もいつも温かく見守って下さったことを深く感謝申し上げます。そして、日本女子大学理学部数物科学科物理研究室の先生方にも深く感謝申し上げます。また、元日本女子大学教授岡田利弘先生には、助手として初めてご指導いただき、研究の取り組み方、研究方法などご指導いただきました。

東大名誉教授兵藤申一先生には研究を進める上での適切なご助言をいただき感謝申し上げます。研究当初の電子回路作製の際には東大生産技術研究所の小久保旭技官にご指導いただき感謝いたします。また、この研究を行うにあたり、南澤研究室の大学院生村岡梓さんはじめ、卒論生、卒業生に大変お世話になりました。以上お世話になった方々に感謝の意を捧げます。この他にも多くの方々のお陰でこのような環境で励むことができました。感謝いたします。

最後に、日常生活を支えてくれた家族に謝意を表して結びといたします。