

広帯域リブロン光散乱法の開発と
液体表面の動的物性研究

夏井 啓 司

①

広帯域リプロン光散乱法の開発と
液体表面の動的物性研究

酒井 啓司

広帯域リブロン光散乱法の開発と液体表面の動的物性の研究

目次

序論	1
研究の目的	1
論文の構成	2
I. 広帯域リブロン光散乱法	4
I-1 液体表面リブロン	4
I-2 リブロン光散乱法の原理	7
I-3 従来の光散乱測定	11
I-4 広帯域リブロン光散乱法の測定装置	15
i) 概説	15
ii) 光学系	15
iii) 検出系	34
iv) 試料セル	39
I-5 測定結果	42
I-6 リブロン振幅評価	45
I-7 まとめ	48

II. 純粋液体表面のダイナミクス	49
II-1 はじめに	49
II-2 リブロンの分散公式	51
II-3 表面粘性	57
II-4 測定	59
II-5 結果と議論	59
II-6 まとめ	64
III. 液体表面単分子膜とリブロンの分散	65
III-1 液体表面単分子膜	65
III-2 単分子膜の力学的性質	67
III-3 表面粘弾性の存在下でのリブロンの分散	71
i) 表面弾性膜モデル	71
ii) 表面粘性の影響	74
iii) リブロンの分散公式の導出	75
III-4 測定	80
III-5 これまでにおこなわれた光散乱実験	83
III-6 結果と議論	86
i) 表面弾性	89

ii) 表面粘性	92
III-7 まとめ	96
IV. ゼラチン水溶液のゾル-ゲル転移とリブロン分散	97
IV-1 ゼラチン水溶液のゾル-ゲル転移	97
IV-2 測定	98
IV-3 結果と議論	100
IV-5 まとめ	111
V. 結語	112
謝辞	114
参考文献	115

序論

研究の目的

液体の表面・界面における構造・物性、およびそれに伴う反応性は、液体内部とは大きく異なっている。液体表面物性については、従来より基礎的物性研究の立場から多くの研究がなされてきた。最近では機能性分子薄膜としてのLB膜の形成等、液体表面をデバイスとして積極的に利用する試みが行なわれるようになり、工学的にも強い関心が持たれている。

液体表面に固有な物性量としては表面張力、表面粘弾性、表面電位等がある。表面張力測定については毛管上昇法、輪管法など多くの方法が考案され実際に用いられているが、従来の精密測定法のほとんどは静的な状態の液体表面を対象と

するものであり、高速で運動する液体表面を観察する振動ジェット法などでもその時間分解能は高々 10^{-3} s 程度である。この程度では液体表面のダイナミクスを分子レベルから研究する手段としてはまったく不十分である。本研究では、最近盛んになりつつある「光散乱による液体表面波測定技術」を用いて、広い周波数領域にわたる、すなわち高時間分解能を有する液体表面物性研究の手段を確立することを目的とした。

論文の構成

本論文は以下のような構成をとる。

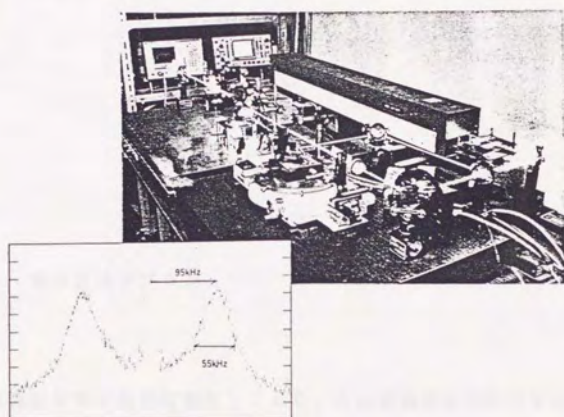
第Ⅰ章で、熱的に励起された表面張力波（リブロン）による光散乱の原理と、これまで行われてきた光散乱実験について述べた後、今回開発した広帯域リブロン光散乱法について説明する。

第Ⅱ章では水をはじめとする純粋な液体の表面における高周波のリブロンの伝搬について述べ、液体表面の高周波表面波物性について考察する。

第Ⅲ章では、水の表面に展開された両親媒性単分子膜について、リブロンの測定によってその高周波力学物性を調べた結果について述べる。

第Ⅳ章ではゼラチン水溶液のゾル-ゲル転移の前後での表面波の伝搬測定について述べ、ゲルの表面形状を支配する力について考察する。

い本論文の結論をⅤ章にまとめる。



広帯域リボン光散乱測定装置とエタノール表面を伝搬するリボンによる
散乱光スペクトル

第 I 章 広帯域リブロン光散乱法

I-1 液体表面リブロン

液体表面は常に熱的に変位しており、この表面変位のゆらぎは表面張力を復元力とする表面波となって伝搬する。この熱的表面張力波をリブロンと呼ぶ。

液体表面を伝搬する波の復元力としては、重力と表面張力の二つがある。Fig. 1-1 に純水表面上を伝搬する表面波の波数と位相速度の 2 乗との関係を示す。 $k < 1 \text{ cm}^{-1}$ の低波数領域では重力が支配的で位相速度は $k^{-0.5}$ に比例し、 $k > 1 \text{ cm}^{-1}$ の高波数領域では表面張力が支配的となり、位相速度は $k^{0.5}$ に比例する。¹⁾

表面張力波は表面から波長程度の深さまでの媒質の変位をともないながら伝搬

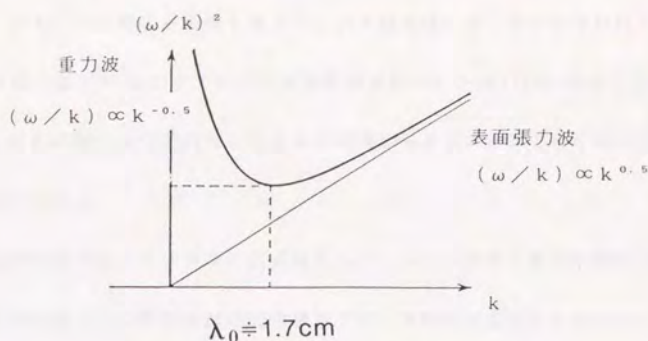


Fig.1 -1 水面上の表面波の分散

するため、液体のずり粘性が減衰の原因となる。流体力学からの予想によれば、表面張力波が波動として伝搬する限界、すなわち波長が減衰距離と同程度になる波数はおおよそ $k \sim 1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ である。表面張力波の存在する周波数帯域は、これらの波数の限界からきまり、およそ

$$10 \text{ Hz} < f < \text{数} 10 \text{ MHz}$$

の範囲である。したがって表面張力波の分散と減衰を広い周波数帯域で測定することにより、表面に局在する様々な物性・現象を $10^{-1} \sim 10^{-8}$ 秒程度の時間分解能で調べることができる。

最近、熱的に励起されたリブロンが伝搬する様子を光散乱法によって観察する試みがさかに行なわれている。²⁻¹²⁾ これは現在のところ表面張力を kHz 以上の周波数域で測定することのできるほとんど唯一の方法であり、また非接触法というもう一つの利点も持つ。しかしこれまで、その周波数スペクトルから表面の

ダイナミクスに関する情報を得ようという試みは、ほとんど行なわれていない。

これは、測定可能なリブロン周波数域が数kHz ～数10kHz 程度に限られており、表面の物性を分子レベルから研究するための帯域としては不十分であったことによる。

以下の節では、リブロン広帯域スペクトルから液体の動的な物性を研究することを目的として開発された広帯域リブロン光散乱法について述べる。この装置によって、現在6MHzまでのリブロン広帯域測定が可能となっている。

1-2 リブロン光散乱法の原理

光散乱によるリブロン測定の方法を簡単に述べる。Fig. 1-2 は、これまで一般的に行われてきた反射法による光散乱の模式図である。表面張力波は液体表面の凹凸が表面張力を復元力として伝搬するものである。この液面によって反射された光は無限遠方において液体表面形状のフーリエ回折像を結ぶ。一つの波数のリブロンに注目するとリブロンは一定の格子間隔をもった回折格子と見なすことができる。液面に角度 ϕ で入射したレーザー光はこの回折格子により

$$K (\sin \phi - \sin \phi') = k \quad (1-1)$$

で与えられる角度 ϕ' に散乱される。ここで K はレーザー光の波数、 k はリブロン波数である。

入射光は伝搬するリブロンによって回折されるので、回折の際にドップラーシ

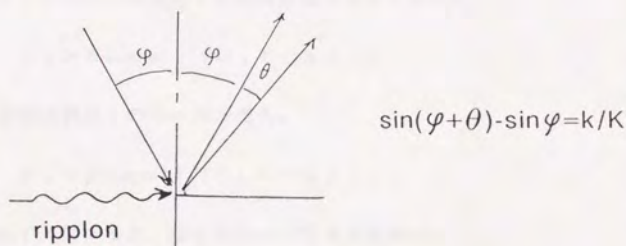


Fig. 1-2 反射型リブロン光散乱法の模式図

フトを受け、その周波数は変調される。したがって散乱光の周波数は、入射光の周波数に比べリブロン周波数だけずれた周波数をもつ。またリブロンは液体の粘性によって減衰する。この有限の寿命が光との相互作用の時間を制限し、散乱光スペクトルのピークに有限の幅をもたらす。(Fig. 1-3)

測定されるリブロン周波数はkHz ~ MHz の領域にある。この程度の周波数差

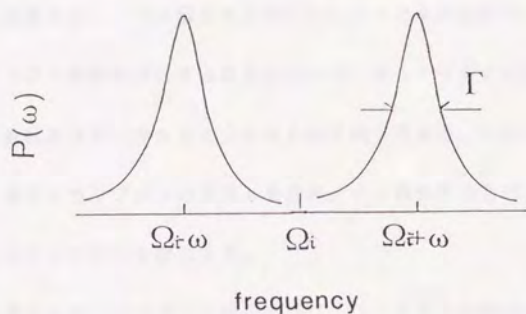


Fig. 1-3 リブロンによる散乱光のスペクトル

をもつ光の分光には、光ヘテロダイン分光法が適している。フォトダイオード、フォトマルなどの受光素子に周波数 Ω_s の信号光 E_s

$$E_s = E_{s0} \exp\{i(\Omega_s t - Kx)\}$$

および周波数 Ω_L のローカル光 E_L

$$E_L = E_{L0} \exp\{i(\Omega_L t - Kx)\} \quad (1-2)$$

を重ねて入射すると、受光素子の2乗検波特性により

$$\begin{aligned} I &\propto |E_s + E_L|^2 \\ &= E_{s0}^2 + E_{L0}^2 + 2E_{s0}E_{L0} \cos(\Omega_s - \Omega_L) \quad (1-3) \end{aligned}$$

なる出力電流 I を得る。このうち第3項がローカル光の電場と信号光の電場の積に比例した振幅と、それぞれの周波数の差成分の周波数をもつビート成分となる。この出力信号のパワースペクトルをスペクトラムアナライザなどによって調べることにより、散乱光スペクトルを電氣的に分光することができる。

この光散乱は、あらゆる方向に伝搬するリブロンによっておこる散漫散乱である。実験では、一つの散乱角方向にローカル光を固定する。これによってローカル光と同一経路を進行する散乱光のみが、光ヘテロダイン受信によって検出される。散乱角はローカル光と入射光のなす角で決まる。つまり光学的な構成によって、測定するリブロン の波長 k を決め、その散乱光のスペクトルの構造からリブロン のスペクトルを決定する。

厳密には光ヘテロダイン信号のパワースペクトルは流体力学によって

$$P(\omega') = \frac{k_B T}{\pi \omega'} \frac{k}{\rho} \tau_0^2 \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{D(i\omega' \tau_0)} \right\} \quad (1-4)$$

と与えられる。¹³⁻¹⁶⁾ ここで

$$D(S) = y + (1+S)^2 - \sqrt{1+2S}$$

$$S = i\Omega \tau_0, \quad y = (\sigma \rho) / (4\eta^2 k)$$

$$\tau_0 = \rho / (2\eta k^2),$$

σ : 表面張力、 η : 粘性、 ρ : 密度であり、 Ω はリブロン の角周波数 ω と減衰 Γ によって次のように定義される。

$$\Omega = i\omega - \Gamma \quad (1-5)$$

この式は液体表面の運動を決定するすべての物理量、すなわち表面張力、粘性、密度およびその周波数依存性などをパラメータとして含んでいる。液体表面にこれ以外の力学的性質、例えば表面粘弾性が存在する場合には当然これらを考慮したパワースペクトルを考える必要がある。しかし現実には(1-4)式中のパラメータを変化させながらフィッティングを行なうのは計算量からみても、また現象を直感的にとらえにくいという点からも賢明ではない。

そこで、得られたスペクトルを特長づけるピーク周波数とピーク幅という2つの量を取り出して議論する。これらは前にも述べたとおり、散乱に寄与したリブロン¹⁷⁻¹⁹⁾の周波数 ω と減衰 Γ とに直接にむすびつく。実際には熱的に励起された波動のパワースペクトルの近似式として知られる、

$$P(\omega') \propto \frac{1}{1 + [(\omega' - \omega) / \Gamma]^2} + \frac{1}{1 + [(\omega' + \omega) / \Gamma]^2} - \frac{\Gamma}{\omega} \frac{(\omega' - \omega) / \Gamma}{1 + [(\omega' - \omega) / \Gamma]^2} + \frac{\Gamma}{\omega} \frac{(\omega' + \omega) / \Gamma}{1 + [(\omega' + \omega) / \Gamma]^2} \quad (1-6)$$

を用いてフィッティングを行ない、 ω と Γ を決める。このリブロン¹⁷⁻¹⁹⁾の分散と減衰の周波数依存性から、表面の物性を議論するという手続きをとることにする。

1-3 従来の光散乱測定

ここで、これまで行なわれてきたリブロン光散乱測定法について簡単に述べる。

液体表面に光を入射すると散漫散乱を起こすことは、古くから知られていた。リブロンによる散乱光を分光して、リブロンスペクトルを最初に測定したのはIngardとKathylである。^{20, 21)} 彼らは当初、ファブリーペロー干渉計を用いて分光を試みたが、分解能の不足によりスペクトルを得るには至らなかった。その後、光ヘテロダイン分光法により散乱光のスペクトルを観察することに成功し、メタノール表面上のリブロン周波数と減衰を得た。

光散乱法が実際に盛んに用いられるようになったのは1970年以降のことである。これは安定したローカル光を作るために光の回折格子を用いる、いわゆるgrating法が開発されたためである。Fig. 1-4に光回折格子(grating)を用いた光散乱の模式図と、Hardらによる実験のブロック図を示す。⁴⁾ 入射光は液体表面の近傍に置かれた回折効率1/1000程度のごく弱い回折格子を通過し、格子の間隔によって決まるある角度に回折光を生じる。この回折光を光ヘテロダイン分光のローカル光として用いる。入射光は液面においてリブロンによって散乱されるが、そのうちローカル光と同一経路を進む散乱光のみが光電子増倍管で受光され光ヘテロダイン信号を生ずる。散乱に寄与したリブロン波長は散乱角から、すなわち格子の間隔から求めることができる。回折格子は高次の回折光も生ずる

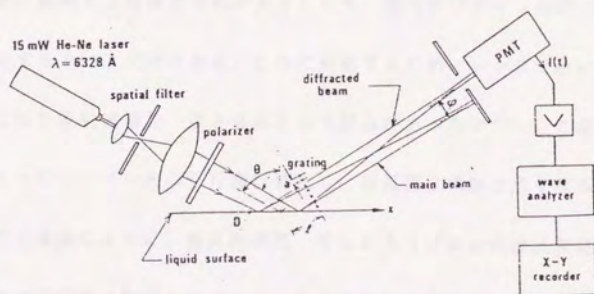
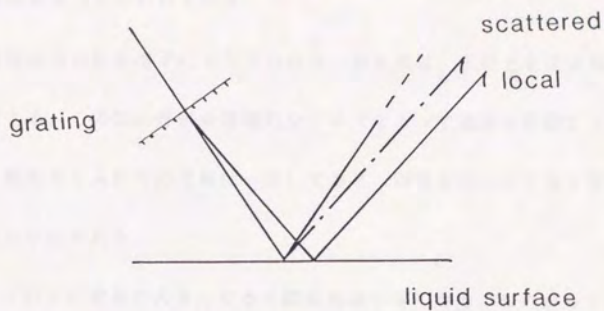


Fig.1 - 4 光回折格子を用いたリブロン光散乱法 (grating 法) の
模式図 (上) と Hardらによる実験のブロック図 (下) ⁴⁾

ので、測定可能な散乱角は基本散乱角の整数倍である。このgrating 法は次のような利点をもつといわれている。

(1) 液面近傍の回折格子により生じたローカル光は、入射光とほぼ同じ液面領域を照射する。このため外来の機械的なノイズによって液面が振動して光軸が揺れても、散乱光と入射光の光軸は一致しており、両者を広い受光面で受ければ信号の安定化がはかれる。

(2) リブロン¹⁾の波長が大きくなると散乱角は小さくなる。したがって散乱角から波長を決めようとするとき誤差が大きくなる。これに対し、grating 法では格子間隔からそのままリブロン¹⁾の波長が決まるので、むしろ長波長側で波長測定精度が良くなる。

しかし(1)については、高波長領域では散乱角が大きくなるため入射光とローカル光の照射する領域のずれが大きくなり、光ヘテロダイン系のコヒーレンシーが悪化するという欠点がある。これに対処するため、レンズでgrating の像を散乱点に作り照射領域を一致させるという試みがあったが²⁾、この方法ではレンズによってレーザー光の平行度は悪化し、波長測定精度は悪くなる。また(2)についても後述のように、散乱角測定、すなわちリブロン¹⁾の波長測定の精度はレーザー光の指向性で制限されており、ある程度以上格子間隔の測定精度を上げてても無意味である。このような意味からgrating 法には、波長測定を簡単に行なえるという以上の利点はないように思われる。

広帯域リブロン光散乱法の実験に先立って、従来法の追実験を行なった。回折

格子は半導体パターン形成用写真乾板を用いて、回折縞の幅を変えて数種類の回折効率のものを用意した。格子間隔は $1/30\text{cm}$ 、 $1/120\text{cm}$ の2種類である。光源には出力 25mW のHe-Neレーザー、受光素子には光電子増倍管(Hamamatsu R376)を用い、その出力をスペクトラムアナライザーで観察した。

格子間隔 $1/30\text{cm}$ の回折格子について、その4～5次の回折光による信号は十分な強度を有しており、パワースペクトルのピーク周波数、幅とも精度よく決定できる。これは波数にして $k = 10^5\text{ m}^{-1}$ 、ピーク周波数にして 50kHz 以下の領域である。ピークの存在は9次回折光による信号まで確認できたが、 S/N が悪く、積算処理してもピーク周波数およびピーク幅の測定は困難であった。

この測定領域は、光源の出力を考えれば、これまでに報告されている限界¹²⁾とほぼ同じである。したがって従来の光散乱法では、たとえ光源出力を数倍に上げたとしてもMHz域の測定は不可能であると判断した。

1-4 広帯域リブロン光散乱法の測定装置^{2,3)}

i) 概説

本節では本研究によって開発された広帯域リブロン光散乱測定装置の詳細について述べる。装置全体のブロック図をFig. 1-5に示す。装置は大きく光散乱光学系と、受信した電気信号の処理系とからなる。これに試料セルおよび試料の温度制御系、また光学系と信号受信系を同期させて行なうロックイン検出システムが加わる。本装置では、従来の光散乱法における主要な技術であったgrating法は用いていない。またこれまでにない技術がいくつか導入され、従来の装置とは大幅に異なったものになっている。今回新たに用いられた主な技術は、

(a) 透過型回折法

(b) 光音響変調器を用いた光ヘテロダイン受信

(c) 液面クロスビーム法

(d) フォトダイオードによる受信

などである。また電気的な受信系と光学系を同期させてロックイン受信を行なっている。以下の各節でそれぞれについて詳しく説明する。

ii) 光学系

光源はアルゴンイオンレーザー（スペクトラフィジックス165、2W）で、エタロン板が装着されシングルモード発振する。レーザーのパワーは最大で100

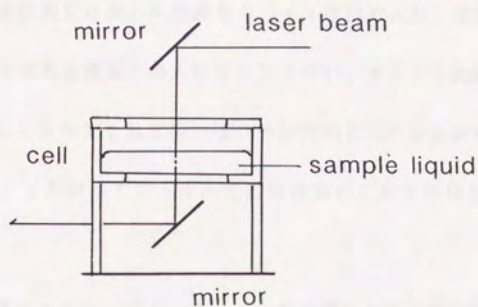
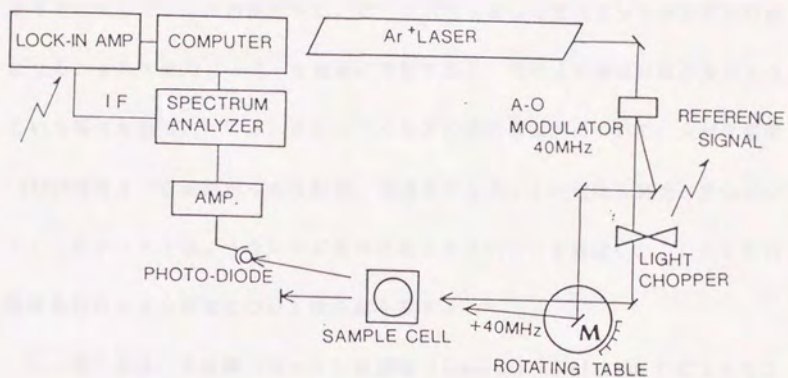


Fig. 1-5 広帯域リブロン光散乱法のブロック図

mW、またビーム径はおよそ2mmである。一般にパワーが大きいと試料中の光吸収によって試料温度が上昇するほか、光路中に温度勾配すなわち屈折率勾配ができて光に対してレンズの働きをし、ビーム形状を著しく変化させて測定が不可能になる。また大出力レーザーを液面に照射すると、光により液面形状が変化するという報告もある。²⁴⁾ 水、メタノールなどの透明な試料について、入射光強度200mW程度までは液面からの反射光、透過光のスポット形状は入射光と変化がなく、したがってこのようなレンズ効果は起こさないことを確認した。しかし光の吸収係数の大きな液体については注意を要する。

レーザー光は、光音響(A-O)変調器(Coherent model-3050)によって2つのビームに分割される。A-O変調器は音波による光のブラッグ反射を利用したもので、出力光は入射光と同じ周波数成分をもった0次回折光、および入射光より超音波の周波数だけ高い周波数をもつ+1次回折光が、空間的に分離して得られる。この0次光を液面への入射光として用い、また+1次回折光を光ヘテロダイン受信のローカル光として用いる。今回用いたA-O変調器の駆動周波数は40MHzであり、したがってローカル光の周波数は入射光の周波数より40MHz高い。

入射光は光チョッパー、アパーチャーを経た後、セル上部に置かれたミラーによって鉛直下方向に曲げられセル中の試料液体表面に垂直に入射する。アパーチャーは迷光や、A-O変調器による-1、-2次光を除去するためのもので、その口径はレーザー光のビーム径より十分大きく、回折効果でレーザー光の指向性

を下げることはない。

+1 次回折光は精密回転テーブル (Topcon2008) 上に取り付けられたミラーで反射された後、入射光と同様にセル上部のミラーで反射されて液体表面に入射し、ちょうど散乱領域で入射光と交差する。液面を透過したローカル光はアパーチャーを通り、レンズでフォトダイオードの受光面に集光される。液面からはリブロン散乱光が生じるが、これはサーマルリブロンによる散漫散乱であり、全立体角に広がっている。したがってローカル光を受光するだけでローカル光、およびローカル光と全く同一経路を通る散乱光の安定な光ヘテロダイン受信系が、自動的に構成される。

以下に、今回新たに用いられた光散乱技術を個別に解説する。

a) 透過型光散乱法

広帯域リブロン光散乱装置において、従来と最も大きく異なるのは、液面を透過する散乱光を受光していることである。リブロンは液面の凹凸であり、その一つの波数成分に注目すると、液体表面に入射した光に対し反射型の、または透過型の回折格子として働く。透過型光散乱の模式図をFig. 1-6 に示す。

従来行なわれたすべての光散乱実験は、リブロンによる反射回折光を受光していた。これに対し広帯域リブロン光散乱法では、液面を透過するときに生じる透過回折光を受光する。この透過型光散乱法には従来法にくらべて次のような二つの大きな利点がある。

(1) 液体表面のゆれ、振動に対する安定性。

液体表面での光散乱実験において最も問題となるのは、数Hz程度の長周期の液体表面のゆれ、振動である。この振動はおもに床の振動、あるいは騒音などによって機械的、音響的に励起される。セルのサイズで決まるいくつかの共振周波数の振動は、一度励起されると長時間にわたって減衰することなく残る。この液

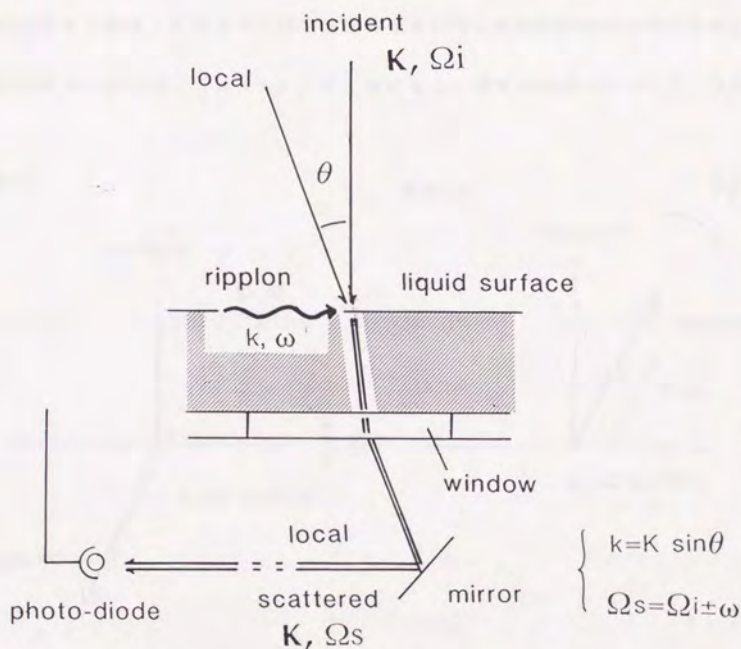
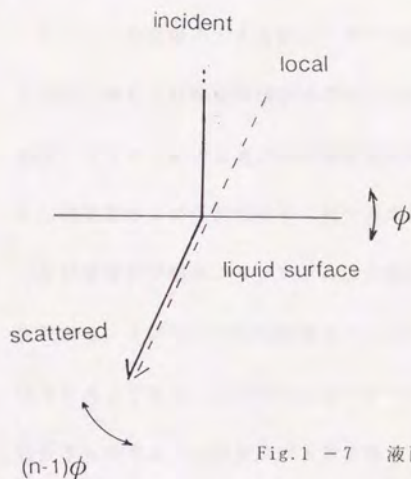


Fig.1 - 6 透過型リブロン光散乱法の模式図

体表面の長周期のゆれは、試料液体を防振台の上に設置しても除去不可能であった。防振台は一般に低周波にカットオフ周波数を持っており、数Hz以下の周波数の振動ノイズは除去することができない。むしろ重量の大きい定盤上にセルを設置するほうが有効である。

Fig. 1-7 に、液面のゆれが反射、透過それぞれの回折光に対して及ぼす影響を模式的に示した。液面が角度 ϕ だけ傾いたとき反射回折光はもとの光軸から 2ϕ 傾く。これに対し透過回折光のゆれは $(n-1)\phi$ である。ここで n は試料液体の屈折率である。このように同じ液面の傾きに対し透過回折光の光軸のゆれは反射回折光のその $(n-1)/2$ 倍になる。通常の液体では $n=1.3$ の

透過法



反射法

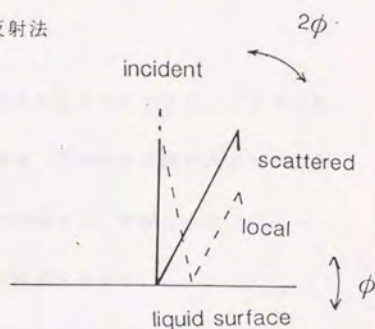


Fig. 1-7 液面のゆれの影響

程度であり $(n-1)/2 = 0.14$ となって、透過回折法により液面の振動の影響が大きく低減される。

光ヘテロダイン光学系の信号は、信号光とローカル光の波面の一致に極めて敏感であり、光軸を安定に保つことは信号を安定化させる上で必須の条件である。この方法により光軸のゆれに伴うノイズを大幅に減少させることができる。

またこれまでは光軸のゆれが大きく、これを受光するために光電面の十分大きい光電子増倍管が必要であった。しかし、透過法によって光軸の振動を十分小さく押えることが可能になった結果、光電面の小さいフォトダイオードを用いることができる。光ヘテロダイン検出系の受光素子としてフォトダイオードを用いることの利点については後述する。

(2) 散乱効率

リブロン振幅の大きさはレーザー光の波長よりはるかに小さく、リブロンは入射光に対して位相変調回折格子として作用する。この位相変調の大きさがわかれば、リブロンによる光の回折効率を定量的に評価することができる。Fig. 1-8 に透過型および反射型回折に対する光変調の模式図を示す。

反射型回折の場合、リブロン山の部分と谷の部分それぞれで反射された光の光路差は、リブロンの変位振幅を A とすると $4A$ であり、位相変調の大きさは $4KA$ である。ここで K はレーザー光の波数である。透過型の場合、液体の屈折率 n を考えて位相変調の大きさは $2A \cdot (n-1)K$ となる。液体と接する空気の屈折率は 1 とした。散乱光の強度は Raman-Nath 理論を用いて計算でき

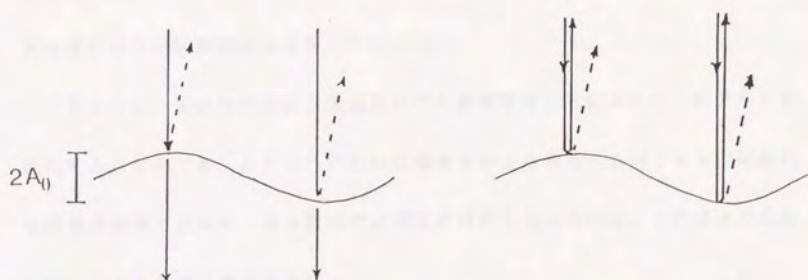


Fig. 1-8 リブロンによる光変調

る。²⁴⁾ 反射回折光の強度は、表面における光の反射率を r とすると

$$I_r = I_0 r J_1^2(4KA_0) \quad (1-7)$$

である。同様に透過回折光強度は表面の透過率 t を用いて

$$I_t = I_0 t J_1^2\{2(n-1)KA_0\} \quad (1-8)$$

となる。ここで J_1 は 1 次の Bessel 関数である。反射率 r 、および透過率 t は、

$$r = \{(n-1)/(n+1)\}^2 \quad (1-9)$$

$$t = \{4n/(n+1)^2\}$$

で与えられるから (1-7) ~ (1-9) 式よりそれぞれの回折光強度の比とし

て

$$I_t / I_r = n \quad (1-10)$$

が得られる。ここで $KA_0 \ll 1$ として、

$$J_1^2(x) \sim x^2/2 \quad (1-11)$$

の近似を用いた。一般に液体の屈折率は空気のそれよりも大きいので、透過回折光強度のほうが反射回折光強度よりも大きい。

このように、反射型回折から透過型回折に変更することによって、光学系を安定化することができ、またさらに光散乱効率を向上させることができる。定量的な評価は困難であるが、高波数域での測定が可能となったのは、この透過型回折法によるところが非常に大きい。

b) 液面クロスビーム法と精密回転テーブルによる散乱角測定

これまでの光散乱法で測定可能なリブロン波長の領域は $k < 2 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ であり、これに対応する散乱角は $\theta < 0.9^\circ$ である。grating 法を用いる一つの利点はこのような小角散乱の散乱角を容易に決定できることである。液面近傍に置かれた grating の格子間隔がそのままリブロン波長を与えるという点で、これはいわばリブロン波長測定であり、測定の精度はリブロン波長の長波長側で高くなる。一部の報告によれば、grating の間隔の測定精度を上げることによって、波数の精度はいくらでも向上するとしているが³⁾、これは誤りである。散乱角の誤差は実際にはレーザー光の指向性によって制限される。レーザー光の指向性は波長 Λ 、ビーム直径 D に対して

$$\delta \theta \sim \Lambda / D \quad (1-12)$$

で与えられる。 $D = 2 \text{ mm}$ 、 $\Lambda = 0.5 \text{ } \mu\text{m}$ の場合、 $\delta \theta \sim 50 \text{ s}$ となる。この $\delta \theta$ は、幅 D のスリットからの 0 次回折光強度が半分となる角度の約 2 倍であるから、実際には角度分解能としてこの $1/4$ 、 10 s 程度が期待できる。波数の測定精

度はこの10sの指向性により制限される。grating法には次のような欠点もある。 $k = 3 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ 程度の高波数域になると、回折格子を液面から2mm程度のところまで近づけても、ローカル光と入射光の照射領域ずれは0.5mm程度にもなり、光ヘテロダインの効率が下がる。

したがって微小角度の精密測定さえ可能であれば、grating法を用いる必然性は認められない。本測定法では、液面クロスビーム法によって10sという高い角度分解能を実現し、これによって $k < 1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ の低波数域でもgrating法と同程度の波数分解能を得ることができた。

散乱角は入射光とローカル光との交差角として与えられる。2つの光の交差角の決定は次のようにして行なう。はじめに、ローカル光の光軸が入射光軸に対し平行になるように調節する。(Fig. 1-9) まず2つの光を長焦点のレンズによって焦点面に集光し、これをフォトダイオードで検出する。ローカル光は精密回転テーブル上に取り付けられたミラーによって反射されている。テーブルを回転させ、またミラーのあおり角を調整して光軸関係を調整する。ローカル光と入射光の周波数はA-O変調器の周波数40MHzだけ異なるので、2つの光が平行になったとき、フォトダイオードの光電面上で重なり40MHzのビート信号を生ずる。光ヘテロダイン信号は2つの光の波面の一致に非常に敏感であり、この系において40MHzのビート信号が最大になるように調整することによって、レーザー光の指向性程度の高い平行度を実現することができる。

次にセル上部にミラーを置き、これを微調することによって、入射光が液面に

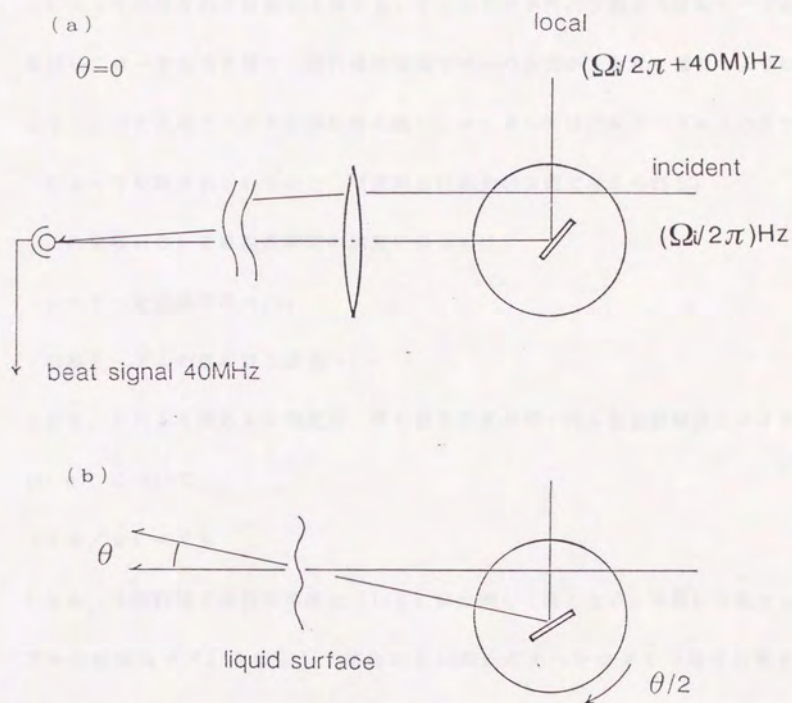


Fig. 1-9 散乱角の決め方

対して垂直に入射するようにする。これは液面からの反射光が、入射光と同一経路を通して戻るようにすることで容易に実現できる。2つの光はセル上部のミラーによって反射されて液面に入射する。2つの光が平行の状態から回転テーブルを回してローカル光を振り、試料液体表面でローカル光が入射光と重なるようにして、このときのテーブルの回転角を読む。ローカル光は回転テーブル上のミラーによって反射されているので、交差角は回転角の2倍で与えられる。

この過程において散乱角測定の見誤差になるのは、

- ・レーザー光の指向性 ~ 10 s
- ・回転テーブルの読み取り誤差 ~ 5 s

である。これより波数 k の精度は、最も測定精度の悪くなる低波数限界 $k = 4 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ について、

$$(\delta k / k) < 2\%$$

となる。高波数域では測定精度は $(1/k)$ に比例して高くなる。実際に回転テーブルの回転角 $\theta/2$ を掃引して得られた40MHzの光ヘテロダイン信号の例をFig. 1-10に示す。ピークの幅より約10秒の角度分解能が得られていることがわかる。

入射光とローカル光の間の角度関係は、光学素子として平面ミラーおよび平行平板を用いている限りは保証される。セル上部のミラーは面精度 $\lambda/10$ であり、散乱角に与える影響はほとんど無い。またセルの窓は、面精度 $\lambda/10$ 、平行度5秒以内の平行平板を使用している。

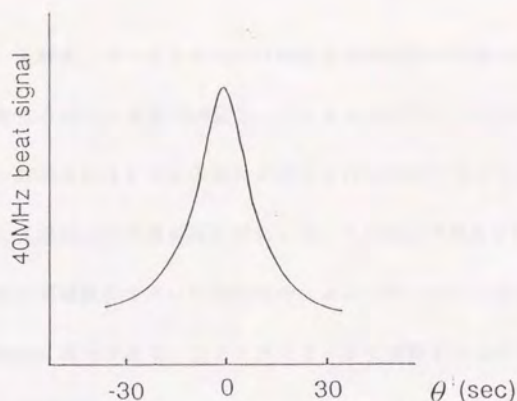


Fig. 1-10 40MHz ビート信号の角度依存性

散乱角を変えるためには入射光とローカル光の間隔を変えればよい。ミラーMは回転テーブル上に固定されたxステージ上に置かれており、これを動かすことによって間隔を変える。

$k > 10^6 \text{ m}^{-1}$ の高波数域では、散乱角は 5° 以上になるので、3m以上離れた場所における2つの光のスポットの間隔を1mm程度の精度で測定することによって、容易に1%程度の波数分解能は実現される。

c) A-O変調器を用いた光ヘテロダイン系

ローカル光およびこれと同一経路を進む散乱光は、フォトダイオードによって受光される。本装置では、ローカル光はA-O変調器からの+1次光を用いているため、その周波数は0次光である入射光の周波数より40MHzだけ高い。(Fig.

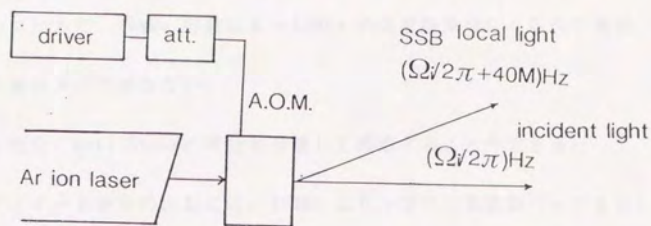
1-11-(a)) 入射光、ローカル光および散乱光の周波数の関係をFig. 1-11-(b)に示す。入射光のパワーは数10mW以上、ローカル光のパワーはたかだか1mWなので、リブロン散乱光はほとんど入射光が散乱されたものと考えてよい。散乱光にはリブロン生成および消滅過程に対応して、入射光より散乱に寄与したリブロン周波数だけ周波数の小さいStokes成分、および同じだけ入射光より周波数の高いanti-Stokes成分がある。フォトダイオードで受信する光のなかではローカル光のパワーが圧倒的に大きく、したがってフォトダイオードからの出力のスペクトルはFig. 1-11-(c)に示すように、ローカル光と自身およびその他の光とのコンボリューションとなる。

A-O変調器を光のビームスプリッターとして用いるのは以下の理由による。

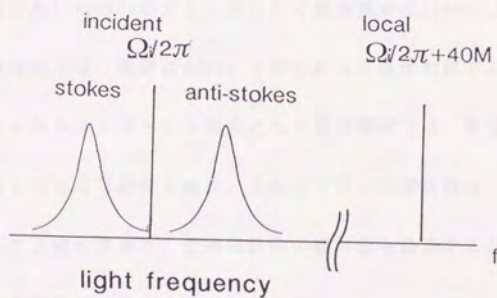
- (1) 検出の周波数特性が比較的平坦な、40MHz帯を使用できる。

一般にフォトダイオード、光電子増倍管などの光学素子の感度、あるいはアンプの特性などは1kHz～1MHzにかけて非常に変化が激しい。これまでの方法では、ローカル光も入射光と同じ周波数であったため散乱光との光ヘテロダイン信号はリブロン周波数と同じ周波数に現われる。得られるスペクトルは、この周波数域で大きく変化する感度の影響を受け、リブロンスペクトルを正確に再現しない。これに対し今回の方法では、光ヘテロダイン信号は40MHzを中心としたおよそ30MHz～50MHzの領域に観察される。この領域では、フォトダイオード、プリアンプ、スペクトラムアナライザーなどの感度、増幅度に周波数依存性はほ

(a)



(b)



(c)

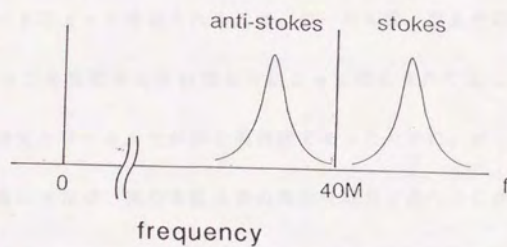


Fig. 1-11 A-O 変調器を用いた光ヘテロダイン系

とんどなく、リブロン周波数スペクトルを歪無く再現することができる。

またこれに加えて、40MHz 付近は 0 ~ 10MHz の周波数領域にくらべて電源ノイズなどの外来のノイズが少ない。

(2) Stokes 成分、anti-Stokes 成分を分離して観察することができる。

フォトダイオードからの出力には、40MHz よりリブロン周波数 ($\omega/2\pi$) だけ周波数の高い Stokes 成分と、同じだけ周波数の低い anti-Stokes 成分が含まれる。室温付近では、両者は 40MHz を中心にしてほぼ対称であるが、リブロンエネルギーが熱エネルギーと同程度になる低温領域では、両成分が非対称に現われ別の情報を与える可能性もある。またリブロン周波数は、2つのピークの差の半分として正確に求まり、受信周波数の絶対値を校正する必要がない。

(3) 迷光を電氣的に除去することができる。

フォトダイオードによって受信される光は、ローカル光、散乱光のほかに入射光がセルの窓ガラスや光路中の不純物などによって散乱されて生じる迷光がある。従来法では迷光とローカル光が同じ周波数であったために、ローカル光と少し異なる方向に進む迷光が、異なる散乱角の散乱光成分と光ヘテロダイン信号を生じる可能性がある。つまり迷光の影響はローカル光の指向性の低下と等価的で、測定の装置幅を拡大し分解能を下げる。従来法ではこれを除去することは不可能であった。A-O 変調光をローカル光に用いた場合、迷光によるゴーストは 1MHz 以下に現われる。つまり、迷光とローカル光をその周波数の違いによって、電氣的に分解することが可能になる。この技術は特に迷光の影響の大きい 1° 以

下の小角散乱の場合に重要である。

(4) ローカル光の出力の調節が容易である。

光ヘテロダイン信号の振幅は、ローカル光の電場と信号光の電場の積に比例する。すなわち、

$$V_{out} \propto E_{local} \times E_{signal} \quad (1-13)$$

したがって、出力はローカル光パワーと共に増大するが、実際には受光素子のダイナミックレンジによる制約を受ける。アバランシェフォトダイオードの場合、ビート信号とショットノイズとの比 (S/N) が最も大きくなるようなローカル光パワーはほぼ決まっている。grating 法では回折効率の異なる回折格子を何種類か用いていたが、A-O 変調器を使用する場合、その駆動パワーを変えることによってローカル光を最適値に調整することが可能である。

(5) 装置全体の周波数分解能を、実験的に求めることができる。スペクトルの中心に現われる 40MHz のピークは、主にローカル光と迷光との混合によって生じた光ヘテロダイン信号であると考えられる。この幅は、レーザーの指向性や受信側のアパーチャー径といった光学的な構成による装置幅および、受信機の持つ電気的なバンド幅を含む全体の装置幅を与える。これは装置幅の補正が必要な低周波領域での測定には必須の情報である。

grating を用いた装置でも同様の装置幅評価が可能であるが³⁾、実際には 0Hz 近傍には非常に大きな直流成分および低周波成分がノイズとして入ってくるので、光学的な構成によって決まる装置幅のみを反映しているとは言い難い。前節

の予備実験における評価では、スペクトラムアナライザー上で0Hz に現われるピークの幅は実際の装置幅よりかなり大きいものであった。

ローカル光の周波数を40MHz シフトさせることには以上のような多くの利点があるが、測定装置の感度が十分平坦で、装置幅がリブロンを持つ周波数幅に対して無視できるほど小さいような高周波領域 ($\omega/2\pi \sim 1\text{MHz}$) では、ビームサンプラーを用いた方法でローカル光を作っても差し支えない。(Fig. 1-12) ただしこのとき得られたスペクトルのうち、200kHz以下の部分は歪曲が大きいとして無視する。S/Nが非常に悪化する5MHz以上の高周波領域では、Stokesとanti-Stokesを重ねて観察して信号強度を2倍にする通常の光ヘテロダイン方式の方が優れている。

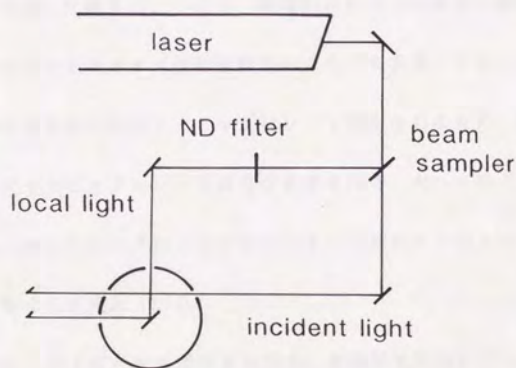


Fig. 1-12 ビームサンプラーを用いた光ヘテロダイン系

d) フォトダイオードを用いた光ヘテロダイン検出

従来の方法では、光軸の振動が大きいために受光素子として受光面の大きい光電子増倍管を用いざるを得なかった。また光検出感度は光電子増倍管のほうがフォトダイオードより数段優れているため、受光素子としては光電子増倍管が適していると信じられていたようである。

広帯域リブロン光散乱法では、透過型光散乱法を用いているため信号光やローカル光の向きが安定で振動が小さい。したがってレンズによって 0.2mm^2 程度の微小な受光面に安定に光を集光することが可能となり、受光素子としてフォトダイオードを用いることができる。フォトダイオードでの受光は従来の光電子増倍管にくらべて次のような利点がある。

光ヘテロダイン分光の出力は、ii-c) でも述べたとおりローカル光の電場と信号光の電場の積に比例する。つまり、原理的にはローカル光の強度を大きくすることによって光ヘテロダイン信号強度はいくらでも大きくすることができる。実際にはこれは受光素子のダイナミックレンジで制限されるため、素子の性能としては感度とダイナミックレンジの両方が要求される。光ヘテロダイン法の受光素子としては、ダイナミックレンジが大きいという意味でフォトダイオードの方が光電子増倍管よりすぐれている。

また、フォトダイオードを使用する場合、実験室を暗室にする必要がなく、実験を遂行するうえで非常に有利になる。

本実験において、A-O変調器を使った分光ではアバランシェフォトダイオー

ド (Hamamatsu S2382)を用いた。アバランシェフォトダイオードは数100MHzまでの帯域を有する高速・高感度フォトダイオードである。また $k = 1 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ のビームサンプラーによる変調されていないローカル光を用いる実験では、20MHzの周波数帯域を有する高感度Si-PINフォトダイオード (Hamamatsu S2858-01)を用いた。

iii) 検出系

a) 電気系

フォトダイオードからの出力は広帯域アンプ (HP8447E)によって増幅され、さらにスペクトラムアナライザー (Advantest MS2601A) によってその周波数スペクトルを得る。得られたデータはコンピュータ (NEC9801)に転送され、(1-6)式とのフィッティングによってリブロン¹の周波数 ω 、減衰 Γ を決定する。

フォトダイオードのDC出力はオシロスコープで観察され、ローカル光強度の調整を行なう。

b) ロックイン検出

信号強度が小さくなる高波数領域では、ロックイン検出を行なっている。この様子をFig. 1-13に示す。光チョッパーによって入射光をおよそ200Hzでon-offし、このチョッピングの信号を参照信号とする。

この場合、スペクトラムアナライザーは狭帯域の同調受信機として用いる。スペクトラムアナライザーの周波数を固定して、そのときのIF信号をロックイン

検出する。後で述べる理由により、IF信号は2乗検波されたのちにロックイン
 アンプに加えられる。ある周波数における信号強度を測定するときは、スペクト
 ラムアナライザの同調周波数を固定し、ロックインアンプの時定数より十分長
 い時間測定した平均値をとる。リブロン getSPECTRUMを得るときは、測定すべき
 周波数域を50~100程度に分割し、コンピューターによって各領域の中心にスペ

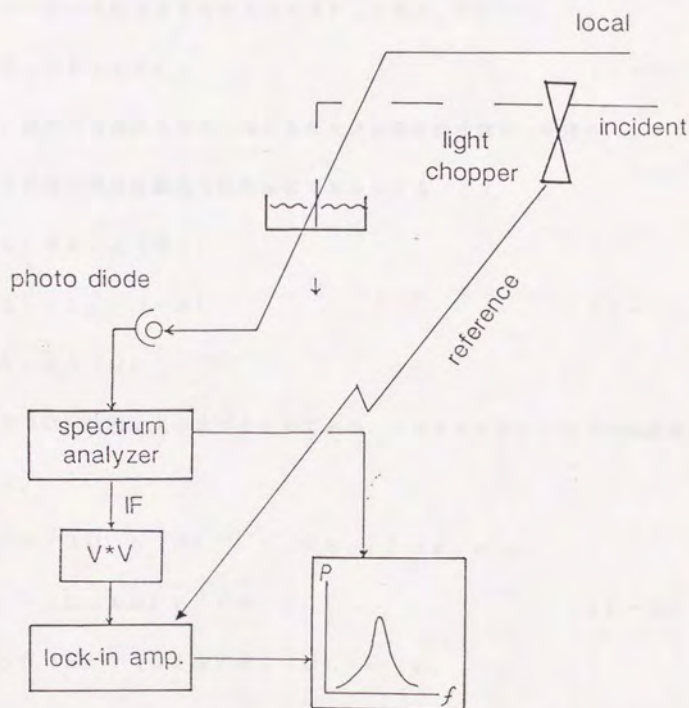


Fig. 1-13 ロックイン検出

クトラムアナライザーの同調周波数を合せこの測定を行なう。すべての分割点に
クける信号強度を記録して、CRT上に表示する。

ロックインアンプには、スペクトラムアナライザーのIF信号を2乗検波した
ものをを入力する。これは以下の理由による。

フォトダイオードで観測される信号は、おもに散乱光 E_s 、ローカル光 E_L 、
およびローカル光によるショットノイズ E_N である。すなわち、

$$E = E_s + E_L + E_N \quad (1-14)$$

ここで、理想的な条件を考え、ローカル光は安定な周波数 Ω_0 を持ち、ショット
ノイズは測定の周波数範囲で白色雑音であるとする。

$$E_L(\Omega) = E_L \delta(\Omega - \Omega_0)$$

$$E_N(\Omega) = E_N \quad (= N) \quad (1-15)$$

$$E_s(\Omega) = S(\Omega)$$

ここで $S(\Omega)$ は散乱光のスペクトルである。フォトダイオード出力の周波数 ω
の成分は、

$$\begin{aligned} V(\omega) &\propto \int d\Omega \{ E(\Omega) \cdot E(\Omega \pm \omega) \} + c. c. \\ &= E_s \cdot (\Omega_0 \pm \omega) E_L + c. c. \\ &\quad + \int d\Omega \{ E_s \cdot (\Omega \pm \omega) E_N(\Omega) + c. c. \\ &\quad + E_L \cdot E_N(\Omega_0 \pm \omega) + c. c. \\ &\quad + \int d\Omega \{ E_s \cdot (\Omega) E_s(\Omega \pm \omega) + c. c. \\ &\quad + \langle E_N \rangle^2 \end{aligned} \quad (1-16)$$

ここで $(E_s/E_L) \sim 10^{-7}$

$(E_N/E_L) \sim 10^{-3}$ であるから微小項は無視して

$$V \propto E_L (E_s^* + E_N^*) + E_L^* (E_s + E_N) + \langle E_N \rangle^2 \quad (1-17)$$

E_s と E_N の位相関係は全くランダムなので V の時間平均は、

$$\langle V \rangle_t \propto \langle E_L \rangle \sqrt{\langle E_s \rangle^2 + \langle E_N \rangle^2 + \langle E_N \rangle^2} \quad (1-18)$$

となる。入射光をチョップしてこれを直接ロックイン検出した場合、その出力は、

$$V_L \propto \langle E_L \rangle \{ \sqrt{\langle E_s \rangle^2 + \langle E_N \rangle^2} - \langle E_N \rangle \} \\ \propto \sqrt{S^2 + N^2} - N \quad (1-19)$$

となり、 S/N 比により V_L が変化し、散乱光のパワースペクトルを正確に再現しない。そこでスペクトラムアナライザの IF 出力を 2 乗検波し、これをロックイン検出することによって

$$V^{(2)}_L \propto \langle E_L \rangle^2 \langle E_s \rangle^2 \\ \propto S(\omega)^2 \quad (1-20)$$

を得、 S/N に関係なく散乱光のパワースペクトルを正しく得ることができる。

Fig. 1-14 に 2 乗検波器の回路図、Fig. 1-15 にその 2 乗検波特性を示す。Fig.

1-15 中の直線は、理想的な 2 乗検波特性を示す。

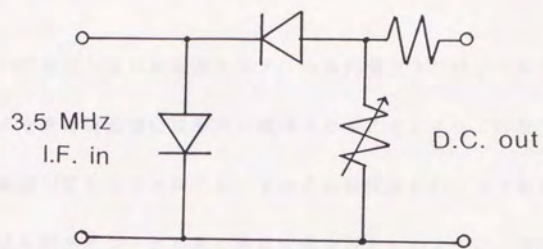


Fig. 1-14 2乗検波器の回路図

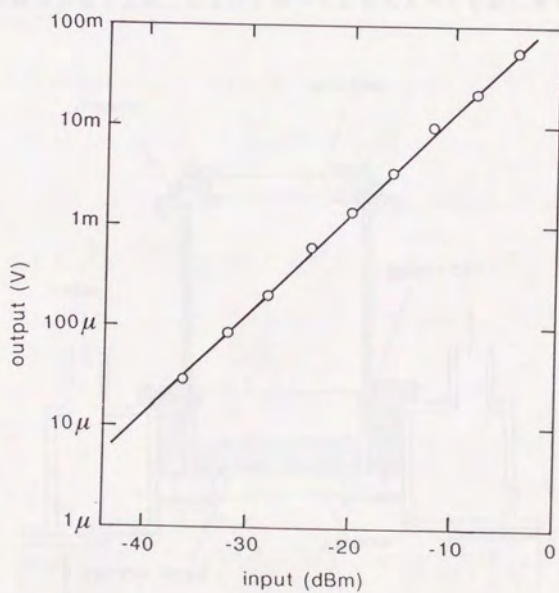


Fig. 1-15 2乗検波特性

v) 測定セル

Fig. 1-16に測定セルの断面図を示す。セル内壁はテフロンである。温度制御は、試料セルを囲む恒温槽に恒温水を循環させることによって行なう。温度は 5°C ~ 50°C の範囲で変えることができ、またその精度は $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ である。

窓ガラスは入射光とローカル光の角度関係を変えないように、平行度 $5''$ 、面精度 $\lambda/10$ の平行平板を用いている。上部窓の両面、および下部窓外側の、空気との境界には反射防止膜がコーティングされている。

入射光は液体表面の上部、および下部いずれから入れても差し支えない。しか

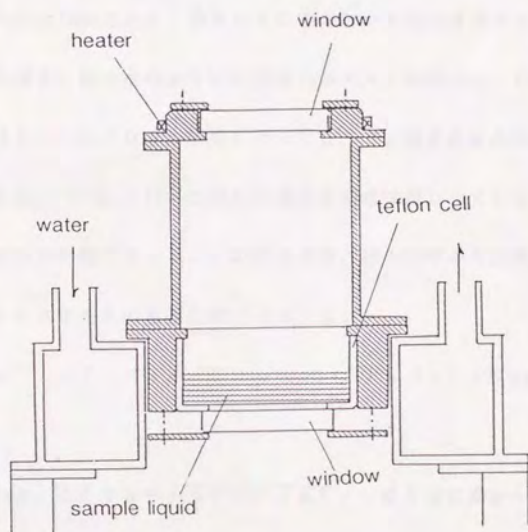


Fig. 1-16 測定セル

し下部からの入射の場合、試料セルが水平に対して傾いていると、試料液体とセル下部の窓がプリズムを形成して入射光とローカル光の交差角を変えてしまう可能性がある。これに対し上部から光が入射する場合は、液面の散乱領域を透過した後はローカル光だけに注目すればよいからこの問題がない。このため実際の実験では上部から光を入射させている。

セル内部の試料液体上部の空間は飽和蒸気圧にある。このため、セル上部の窓ガラスは非常にくもりやすい状態にある。そのくもり防止のため、上部窓付近のみが試料液体の温度より2～3℃高くなるようにヒーターで加熱する。試料液体の温度に影響を与えないように、上部窓は液面より6cm程離してある。

セルの内径は50mmであり、通常はその中央付近を光が透過する。セルに試料液体を入れた場合、特に水のように表面張力が大きい液体では、セル側面と液体の接触角はほとんど0になり、側面に近いところでは液体表面の形状が平面とは見なせなくなる。(Fig.1-17) このため液体表面自体がレンズとなって入射光の指向性と交差角に影響を与える。この表面形状は静水力学から計算できる。垂直な壁面の近くにおける水の表面形状 $z(x)$ は、

$$x = \sqrt{2} a^2 - z^2 - (a / \sqrt{2}) \operatorname{arccosh}(\sqrt{2} a / z) - 1.43 \times 10^{-3} [\text{m}]$$

(1-21)

で与えられる。ここで $a = \sqrt{(2\sigma / \rho g)}$ 、 x はセル壁面からの距離、 z は鉛直方向上向きにとった座標である。

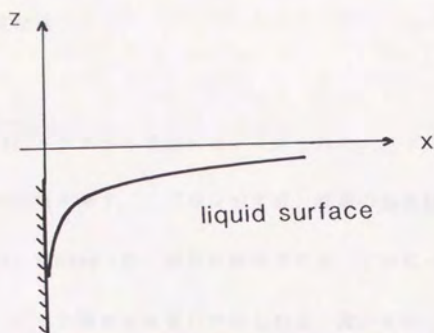


Fig. 1-17 セル側面近傍における液面の形状

実際に光が透過するセルの中央部、すなわち $x = 25\text{mm}$ の地点における水表面の曲率は (1-17) 式より約 7m と評価される。これをレンズとした場合の焦点距離は約 18m となって、散乱角の測定にはほとんど影響がない。

I-5 測定結果

Fig. 1-18にメタノール表面において得られた、リブロンによる散乱光のパワースペクトルの例を示す。リブロン生成、消滅の各過程に対応したStokes成分（左）と anti-Stokes（右）成分が観察される。このピーク位置からリブロン周波数 ω が、ピーク幅から減衰 Γ が得られる。図中実線は（1-6）式によるフィッティング曲線である。ピーク周波数および幅の測定精度は、 $k < 10^6 \text{ m}^{-1}$ の低波数領域では周波数について2%、減衰について5%である。しかし高波数域では周波数ピークの幅が大きくなるので、周波数の測定精度は必然的に低下する。さらに高波数域では S/N が悪化し、測定誤差が大きくなる。メタノールについて $k = 3 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ の領域で周波数の測定精度は5%程度である。

Fig. 1-19に、メタノール表面を伝搬するリブロン周波数と減衰の波数依存性を示す。一点鎖線は従来の測定法による測定限界 $k = 2 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ を示す。本装置による測定領域はメタノールについて、波数にして $k = 3 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ 、周波数にしておよそ6MHzである。測定値のフィッティングに用いられている図中の実線、破線については、第II章で説明する。

同様の測定を水、エタノール、*n*-ヘキサンについても行った。測定周波数の上限はリブロン減衰の強さでほぼ決まる。これを決めるのは液体のずり粘性率である。今回試料として用いた液体のずり粘性率はそれぞれおよそ1cPの前後であり、これらの低粘性液体についての測定限界は、ほぼ同じ程度である。

リブロン伝搬状態を広い周波数域で測定することによって、液体表面のダイナミクスを調べることができる。試料として用いた数種類の液体の高周波表面波物性については次章に詳述する。

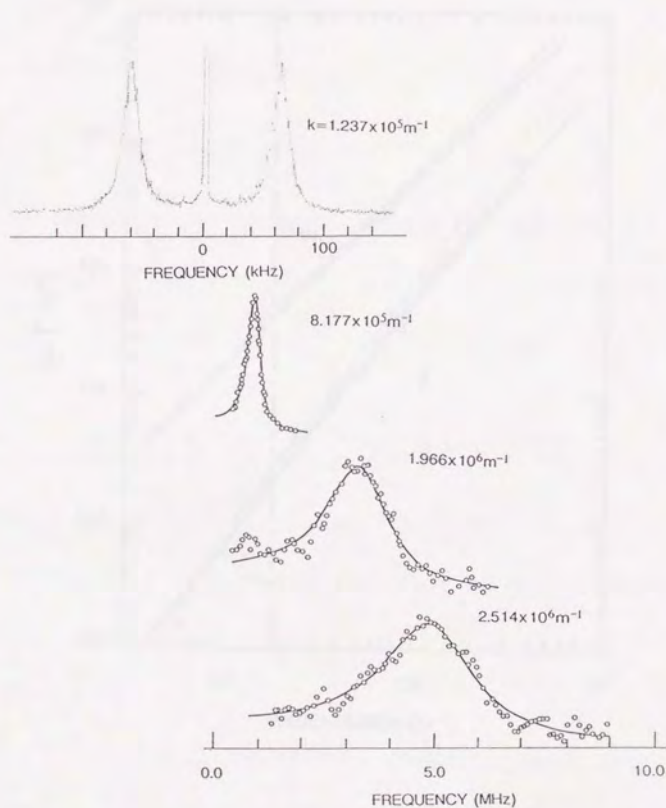


Fig. 1-18 メタノール表面について得られたリブロン散乱光の
パワースペクトル

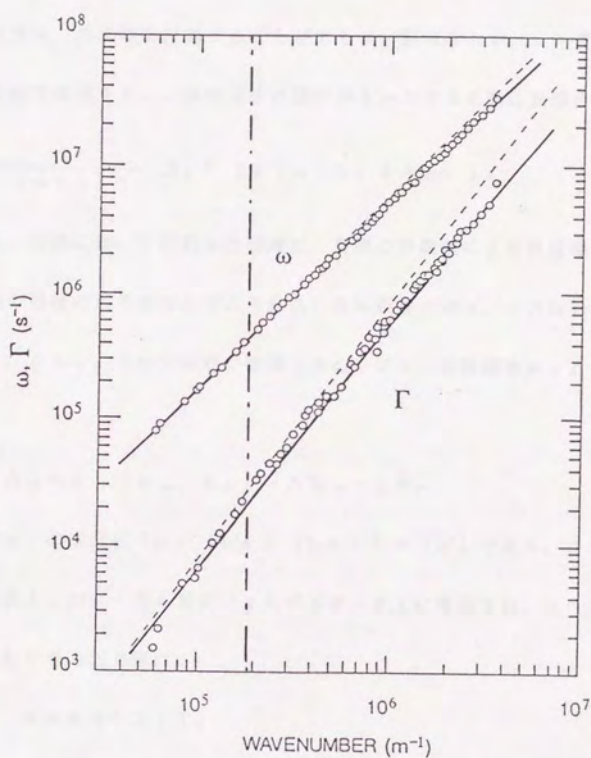


Fig. 1-19 メタノール表面上のリブロン分散と減衰

I-6 リブロン振幅の評価²³⁾

I-4-ii) の (1-8) 式、および実際に得られた光ヘテロダイン出力から、リブロン振幅の評価することができる。振幅を A_0 、レーザー光の波数を K 、入射光強度を I_0 、試料液体の屈折率を n とすると散乱光強度 I_s は、

$$I_s = \frac{4n}{(n+1)^2} J_1^2 \{ 2(n-1)KA_0 \} I_0 \quad (1-22)$$

となる。実際には、この散乱光強度は、有限の装置幅による角度幅から決まる波数領域の振幅の和であると考えられる。液体表面上の x 、 y 方向の波数分解能を Δk_x 、 Δk_y 、この分解能で観測できるリブロン振幅を a_0 、 Δk_x 、 Δk_y として

$$A_0 = a_0(k_x, k_y) \cdot \Delta k_x \cdot \Delta k_y \quad (1-23)$$

ここで a_0 の次元は $[m / (1/m) (1/m)] = [m^3]$ である。さて、この散乱光と強度 I_L のローカル光がフォトダイオード上に重畳され、光ヘテロダイン受信されたときの出力 W は、

$$W = RM^2 I_s I_L \quad (1-24)$$

となり、これより振幅 A_0 は I-4-ii) と同様に $J_1^2(x) \sim x^2/2$ の近似を用いて

$$A_0^2 = \frac{W(n+1)^2}{K^2 n M^2 R I_L I_0} \quad (1-25)$$

と表わされる。ここで、 M は（光電流）／（受光パワー）で与えられるアバランシェフォトダイオードの感度、 R は出力抵抗である。純水上の波数 $k = 4 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ のリブロンに対して得られたこれらの値は、 $W = 3 \times 10^{-11} [\text{W}]$ 、 $M = 20 [\text{A/W}]$ 、 $R = 50 [\Omega]$ 、 $I_L = 0.1 [\text{mW}]$ 、 $I_o = 60 [\text{mW}]$ 、 $2\pi/K = 488 [\text{nm}]$ 、 $n = 1.36$ であり、これから

$$A_o = 1 \times 10^{-11} [\text{m}] \quad (1-26)$$

を得る。装置幅による波数の幅は、レーザーの指向性、アパーチャーの直径などから

$$\Delta k_x \sim \Delta k_y \sim 3 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} \quad (1-27)$$

と求められた。これより a_o の値は $a_o = 7 \times 10^{-18} \text{ m}^3$ となる。

以上の計算は、散乱領域の液体表面がすべて同一の位相で振動すると仮定している。しかし実際の運動は熱的なものであるから、ある距離 l_c 以上離れた2点では振動のコヒーレンシーが失われる。散乱領域の面積を S とすると、散乱光は $N = S/l_c^2$ 程度の個数のランダムな振動の重ねあわせの結果である。ここで l_c としてリブロン の減衰距離をとると、

$$l_c \sim \omega / k \Gamma \sim 5 \times 10^{-4} \text{ m} \quad (1-28)$$

また散乱領域の面積は

$$S \sim 3 \times 10^{-6} \text{ m}^2$$

これより

$$N \sim 10$$

$s = 1 \text{ c}^2$ の微小な領域からの散乱光強度を i とすると、散乱光領域での振動が同一位相であるときその散乱光強度は、

$$I_s = N^2 i \quad (1-29)$$

であり、また微小領域の間で位相がまったくランダムであるとき、全体からの散乱光強度は

$$I_s = N i \quad (1-30)$$

となる。この効果を考慮すると、面積 s 程度の微小な領域でのリブロン振幅は

$$\begin{aligned} A' &= N A_0 \\ &\sim 1 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (1-31)$$

と見積もることができる。

本章では、広い周波数帯域にわたってリブロンの変遷を測定することができる広帯域リブロン光散乱法について述べた。透過型光散乱法、A-O変調光ヘテロダイン法など新たな光散乱技術を導入することにより、測定領域を大幅に拡張することができた。水、メタノールなどの低粘性液体について、測定領域の上限は波数で $k = 3 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ 、周波数にして6MHzであり、これは従来の高周波限界を2桁近く拡張するものである。

第2章 純粋液体表面のダイナミクス

II-1 はじめに

本章では、さきに紹介した広帯域リブロン光散乱法によって測定した、水をはじめとする純粋液体表面における高周波リブロン の伝搬について述べる。

II-2で、古典的な流体力学によるリブロン の伝搬公式を導入する。

最近のリブロン の研究から、純水表面のリブロン が高周波域で異常伝搬を示すという報告もあり¹⁻⁴⁾、またこれを説明するために表面粘性という概念が登場している。II-3でこの表面粘性について簡単に説明する。

II-4で、従来の測定周波数限界より2桁高い領域でリブロン の伝搬を測定した結果を示し、高周波表面波に対する流体力学の有用性⁵⁻¹¹⁾を調べる。また純

非圧縮性の粘性液体の運動方程式は

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + (v_i \text{grad}) v_i = -\frac{1}{\rho} \text{grad}(p) + \nu \Delta v_i + g \quad (2-1)$$

$$\text{div } v_i = 0$$

与えられる。ここで v_i は速度ベクトル、 ρ は液体の密度、 p は圧力、 ν は動粘性係数 ($\nu = \eta / \rho$)、 g は重力定数である。表面波の振幅 a が波長にくらべて小さいとき ($a \ll \lambda$)、左辺の第二項は他の項にくらべて十分に小さくなり、無視することができる。

液体表面に垂直に z 軸をとり、表面を $x-y$ 平面とし、 x 方向に伝搬する表面波を考える。 y 方向には一様であるとするとき (2-1) 式は、

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right)$$

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) + g \quad (2-2)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (2-3)$$

ここで v_x 、 v_y 、 v_z は v_i の各 x 、 y 、 z 成分である。さらに粘性が十分小さく

$$\omega \gg \nu k^2 \quad (2-4)$$

が成り立つとき (2-1) 式の右辺の第2項は無視できて、(2-1) 式は

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \text{grad}(p) + g \quad (2-5)$$

となる。例えば水の場合、(2-4) 式の条件はおおよそ $\lambda > 10 \mu\text{m}$ で満たされる。これらの条件において液体の表面波の分散は

$$\omega^2 = (\sigma/\rho) k^3 + gk \quad (2-6)$$

と表わされる。¹²⁾ さらに以下では、 k が十分大きいとして重力の効果 g は無視する。このとき速度ベクトルの各成分および圧力 p は

$$v_x^{(0)} = i k A \exp(kz) \omega \exp\{i(kx - \omega t)\}$$

$$v_z^{(0)} = k A \exp(kz) \omega \exp\{i(kx - \omega t)\} \quad (2-7)$$

$$p^{(0)} = -\rho A \exp(kz) \exp\{i(kx - \omega t)\} \quad (2-8)$$

(ただし $z < 0$) である。

さて、高波数域において (2-4) 式が満たされなくなると (2-1) 式の右辺第2項の粘性の影響が無視できなくなる。¹³⁾ この場合の表面波の分散式を考える。(2-1) 式の解を (2-2)、(2-3) 式を用いて

$$v_x = v_x^{(0)} + U_x$$

$$v_z = v_z^{(0)} + U_z \quad (2-9)$$

$$p = p^{(0)}$$

とおく。(2-3) 式、(2-9) 式より

$$\frac{\partial U_x}{\partial x} + \frac{\partial U_z}{\partial z} = 0 \quad (2-10)$$

となる。 U_x 、 U_z について速度ポテンシャル ψ が定義できて、

$$U_x = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad U_z = -\frac{\partial \psi}{\partial z} \quad (2-11)$$

v_x 、 v_z を(2-1)式に代入すると ψ について

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} - \nu \Delta \psi \right) = 0 \quad (2-12)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} - \nu \Delta \psi \right) = 0$$

これより、

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \nu \Delta \psi + C \quad (C: \text{任意の定数}) \quad (2-13)$$

実際の速度ベクトルは(2-11)式によってCの値に関係なく決まるので、こ

では $C=0$ とおいて差し支えない。(2-13)式の解として、

$$\psi = B \exp(lz) \exp(ikx) \exp(\Omega t) \quad (2-14)$$

が得られる。(2-9)式に代入して

$$l^2 = k^2 + \Omega / \nu \quad (2-15)$$

$$v_x = \{ ikA \exp(kz) - lB \exp(lz) \} \exp(ikx + \Omega t)$$

$$v_z = \{ kA \exp(kz) + ilB \exp(lz) \} \exp(ikx + \Omega t) \quad (2-16)$$

$$p = -\rho \Omega A \exp(kz) \exp(ikx + \Omega t) - \rho g z \quad (2-17)$$

表面張力の z 成分 p_s は表面の曲率に比例するので、表面に働く力は

$$\begin{aligned} p_{\perp} &= p_0 + p_s = p_0 + \sigma \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{v_z}{i\omega} \right) \\ &= p_0 - \frac{\sigma (k^3 A + i k^3 B)}{\Omega} \exp(i k z + \Omega t) \end{aligned} \quad (2-18)$$

で与えられる。

また流体中の応力テンソル T_{ij} は、

$$T_{ij} = \eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - p \delta_{ij} \quad (2-19)$$

であるから、表面での応力は

$$\begin{aligned} p_{zz} &= -p + 2\eta \frac{\partial v_z}{\partial z} \\ &= \{ \rho \Omega A + 2\mu k (k A + i l B) \} \exp(i k z + \Omega t) \end{aligned} \quad (2-20)$$

$$\begin{aligned} p_{xz} &= \eta \left\{ \frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \right\} \\ &= \eta \{ 2 i k^2 A - (l^2 + k^2) B \exp(i k x + \Omega t) \} \end{aligned} \quad (2-21)$$

となる。以上より表面における境界条件は

$$p_{zz} = p_s + p_0$$

$$p_{zx} = 0 \quad (2-22)$$

$A = B = 0$ 以外の解を与えるとして分散公式

$$(\Omega + 2\nu k^2)^2 + (\sigma/\rho) k^3 = 4\nu k^2 (1 + \Omega/\nu k^2)^{1/2} \quad (2-23)$$

が得られる。

ω についての近似式は (2-6) 式で与えられるが、ここでは (2-23) 式より ν が小さいときの Ω の近似式を Γ を含めて求める。 ν が十分小さいとき

$$\nu k^2 \ll \omega, \quad \nu k^2 \ll |\Omega| \quad (2-24)$$

が成り立つ。 $t = \nu k^2 / \Omega$ とおくと、 $|t| \ll 1$ であり、(2-23) 式は

$$1 + 4t + 4t^2 + (\sigma/\rho) k^3 / \Omega^2 = 4t(t^2 + t)^{1/2} \\ \sim 4t^{3/2} + 2t^{5/2} \quad (2-25)$$

となる。 t について、 t^1 より高次の項をすべて無視すると、

$$1 + 4t + (\sigma/\rho) k^3 / \Omega^2 = 0 \quad (2-26)$$

すなわち

$$\Omega^2 + 4\nu k^2 \Omega + (\sigma/\rho) k^3 = 0 \quad (2-27)$$

これを解いて、

$$\Omega = -2\nu k^2 \pm \sqrt{4\nu^2 k^4 - (\sigma/\rho) k^3} \quad (2-28)$$

(2-24) 式より

$$\Omega = -2\nu k^2 \pm i\sqrt{(\sigma/\rho)} k^{3/2} \quad (2-29)$$

となり、

$$\begin{cases} \omega = \sqrt{(\sigma/\rho)} k^{3/2} \\ \Gamma = 2\nu k^2 \end{cases} \quad (2-30)$$

を得る。

水についての諸量を用いて (2-30) 式の近似解と (2-23) 式の厳密解を計

算した結果をFig. 2-1に示す。²¹⁾ ここで

$$S_r = \Gamma / 2 \nu k^2, \quad S_i = \omega / 2 \nu k^2, \quad y = \sigma / 4 \nu^2 \rho k$$

である。これまでのリブロン測定域は $k < 2 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ であり、この領域では周波数についての両者の差は1%の程度で、実験的にはほとんど検出不可能であった。また減衰についての両者の差は5%程度であり、これも測定の誤差と同程度である。しかし、広帯域リブロン光散乱法によって測定域が $3 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ にまで拡張され、両者の差は検証可能となった。

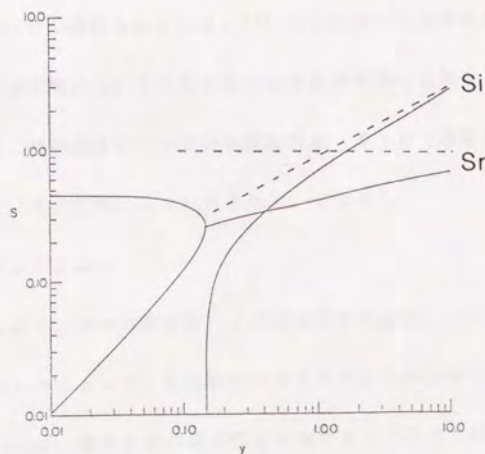


Fig. 2-1 純粋表面上のリブロン分散と減衰の計算値²¹⁾
 実線は(2-23)の厳密解、破線は(2-30)の近似解

II-3 表面粘性¹⁻⁴⁾

II-2で述べたとおり、リブロン分散の近似式と厳密解との差は、これまで測定が行なわれてきた $k < 1 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ の領域ではほとんど測定不可能である。減衰については、散乱光スペクトルのピーク幅に現われる差としては装置幅と同程度である。これまで装置幅を小さくすることによって、あるいはデコンボリューションによって周波数ピークの幅の測定精度を上げ、減衰の精密測定を試みた例がいくつかある。水についての数例の報告は、水面上のリブロンは古典的な流体力学で予想されるより大きい減衰を示すとしている。^{1-4, 15-18)} この余剰減衰は水の表面粘性によるものとされてきた。リブロン余剰減衰は常温の水銀表面についても報告されている。¹⁹⁾ ここに述べる表面粘性は、IV章で述べる液体表面単分子膜について一般に知られる表面粘性とは異なったものであり、注意を要する。純粋液体についての表面粘性は、まったく現象論的に表面張力を複素量と考え、その虚部として記述される。すなわち、

$$\sigma^* = \sigma_0 - i\omega\gamma \quad (2-31)$$

ここで ω はリブロン周波数、 γ が表面粘性である。この σ^* を (2-23) 式に代入することによって、表面粘性が存在するときの分散式を得る。

Goodrichは、液体表面の異方性を考慮するとこのような表面粘性が表われると指摘している。²⁰⁾ しかしこれまでのところ、その物理的な起源はまったく不明確なままである。

Fig. 2-2 に、Byrne らが30kHz までの周波数域で測定した純水表面上を伝搬するリブロン⁴⁾の減衰を示す。⁴⁾破線は(2-23)式の厳密解であり、測定点がすべて破線より上にあることから表面粘性が存在すると結論し、その値を $\gamma = 1.2 \times 10^{-8} \text{Ns/m}$ と見積もっている。しかしこの値の表面粘性による余剰減衰量は、 $k < 10^5 \text{ m}^{-1}$ の従来法の測定領域ではずり粘性による減衰の数%にすぎない。これは装置幅を考えれば誤差の範囲である。したがって、この実験結果の信頼性は低いといわざるをえない。

表面粘性の有無を検証する最も有効な方法は、高周波域でリブロン⁴⁾の伝搬を測定することである。粘性の効果は周波数に比例して増加するので、高周波域でリブロンが(2-23)式で予想されるより大きい余剰減衰を示すかどうかを調べればよい。

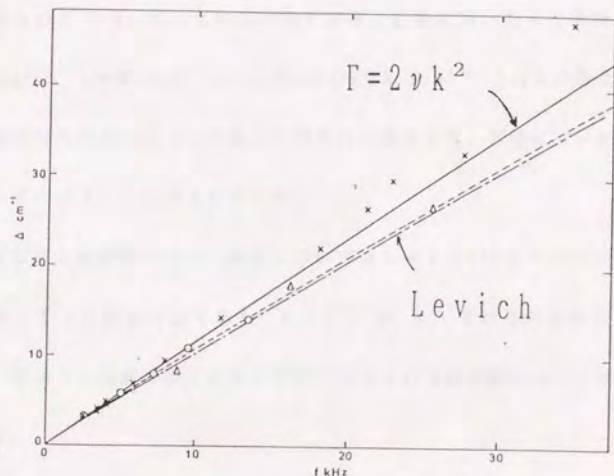


Fig. 2-2 Byrne らが測定したリブロン⁴⁾の減衰

II-4 測定

純水、メタノールについてリブロン分散および減衰の波数依存性を $4 \times 10^4 \text{ m}^{-1} < k < 3.0 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ の領域で測定した。温度は 25°C 、用いた試料は和光特級液体クロマトグラフ用蒸留水、および和光特級メタノールである。

II-5 結果と議論²¹⁾

純水上を伝搬するリブロン分散 ω および減衰 Γ の測定値を Fig. 2-3 に示す。図中破線は低波数域で成り立つ (2-30) の近似式、実線は数値計算によって得られた (2-23) 式の厳密解である。計算に用いた水の諸物性量は、 $\rho = 998 \text{ kg/m}^3$ 、 $\eta = 0.89 \text{ cP}$ 、 $\sigma = 0.07196 \text{ N/m}$ である。²²⁾ これらの量はリブロン伝搬測定以外の方法によって独立に得られた量であり、計算にはいかなるフィッティングパラメータも含まれていない。

近似式と厳密解の差は、減衰については $k = 2 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ の付近ですでに数%に達して十分測定可能であり、 $k = 1 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ ではその差は数10%にも達する。図から、減衰の測定結果は実線で表わされる厳密解とよく一致することがわかる。

周波数についての近似式と厳密解の差は、 $k = 1 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ 程度で数%になり測定可能になる。Fig. 2-4 に、Fig. 2-3 に示された測定結果の高波数域にお

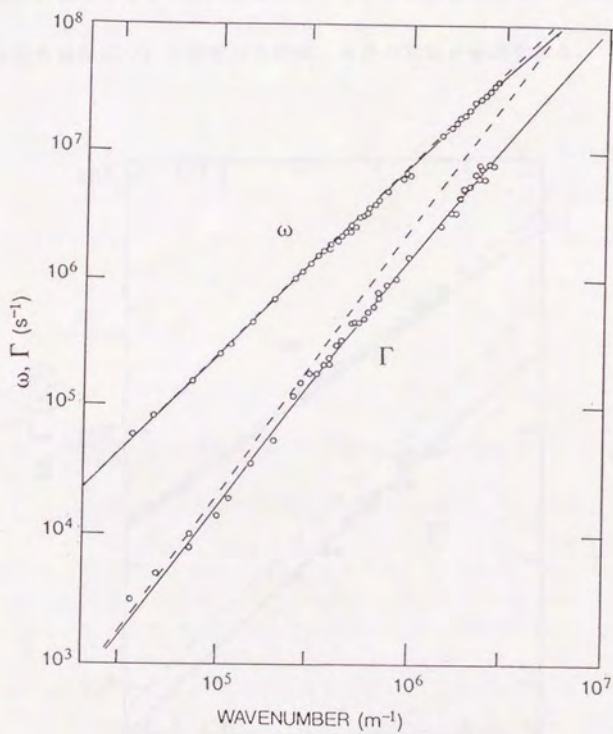


Fig.2-3 純粹表面を伝搬するリブロン分散と減衰

ける拡大図を示す。周波数についても、測定結果は厳密解と一致することがわかる。

(2-30) 式の近似解は、Navier-Stokesの方程式 (2-1) 中の粘性項 ($\nu \Delta v$) を無視することによって得られる。したがって実線と破線の差はこの粘性項の効果である。この効果がリブロン分散曲線に与える影響を、水のよ
うな低粘性液体について測定したのは、今回の実験が最初である。

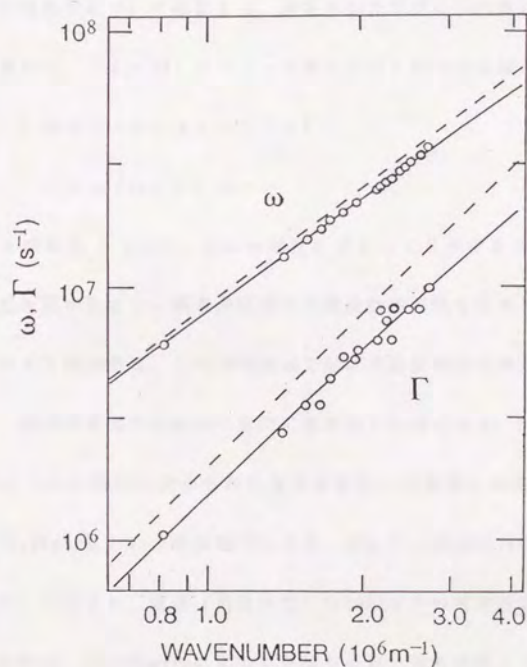


Fig.2-4 純粹表面のリブロン分散と減衰 (高波数域の拡大図)

メタノールについて25℃で測定されたリブロン分散と減衰の波数依存性は、すでに第I章Fig. 1-19に示してある。図中の実線及び破線は、水の場合と同様にそれぞれ厳密解と近似式の解を示す。用いた数値は、 $\rho = 798 \text{ kg/m}^3$ 、 $\eta = 0.61 \text{ cP}$ 、 $\sigma = 0.02255 \text{ N/m}$ である。メタノールについても、周波数、減衰ともに厳密解による予想と極めてよく一致することがわかる。以上の高周波域での測定結果は、分散公式(2-23)の有効性を示している。

次に表面粘性について検証する。測定されたリブロン周波数、および減衰の2つの量から、(2-31)式によって導入された複素表面張力

$$\begin{aligned}\sigma^*(\omega) &= \sigma_0(\omega) + i\sigma_1(\omega) \\ &= \sigma_0(\omega) + i\omega\gamma\end{aligned}\quad (2-32)$$

の実部と虚部を(2-23)式から独立に求めることができる。このときは、密度、粘性を既知量とし、複素表面張力の周波数依存性を決める。水、およびメタノールのずり粘性率は、この周波数域では周波数依存性を持たないことが知られており、複素表面張力の値は一意的に求めることができる。Fig. 2-5に純水上のリブロン伝搬から決められた複素表面張力の实部と虚部を示す。破線は、 $\sigma_0 = 71.96 \text{ mN/m}$ という表面張力を示す。図より、表面張力の实部は周波数によって変化しないこと、虚部(表面粘性)は6MHzまでの周波数領域では現われないことがわかる。Earnshawらによって見積もられた表面粘性 $\gamma = 1.2 \times 10^{-8} \text{ Ns/m}$ の存在を仮定したときの虚部の様子を破線で示す。

Fig. 2-6にメタノールの複素表面張力を示す。純水と同様に、異常は認めら

れない。

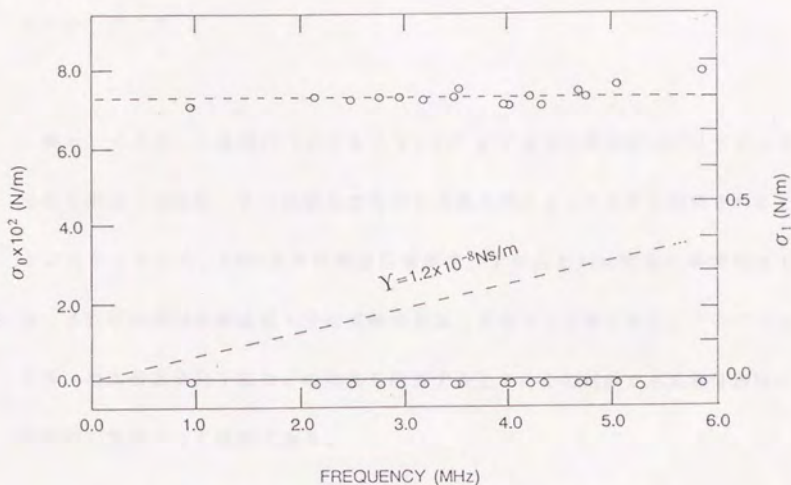


Fig.2-5 純粋の複素表面張力の周波数依存性

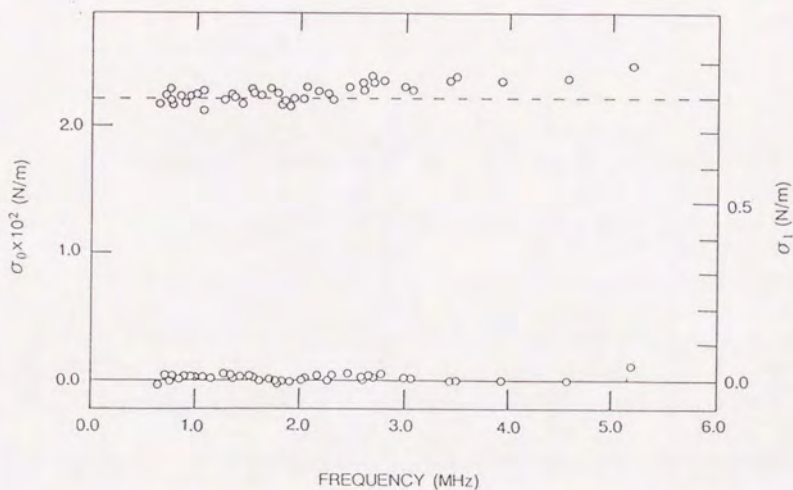


Fig.2-6 メタノールの複素表面張力の周波数依存性

II-6 まとめ

純水、メタノール表面について $k = 3 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ までの高波数域でリブロン分散を測定した結果、その伝搬は古典的な流体力学によって十分に説明されることが明かとなった。6MHzまでの周波数領域で、すなわち10ns程度の時間領域では、これらの液体の表面は十分に流体の表面と見なすことができる。このことは今後、液体表面単分子膜などの物性を研究する上で、その基板である液体表面の基本的な性質として重要である。

第Ⅲ章 液体表面単分子膜とリブロン分散

Ⅲ-1 液体表面単分子膜¹⁻³⁾

ある種の両親媒性分子は液体-気体、液体-液体界面において単分子膜を形成する。水面上で単分子膜を形成する物質としてはカルボン酸、アルコール、エステルなどがあり、これらの分子はカルボキシル基などの親水基を下方にむけて単層に配列する。水に不溶であるためには、疎水基がある程度長い必要があり、実際に安定な単分子層を形成するのは直鎖カルボン酸では炭素数約14以上の物質である。⁵⁾ これらの単分子膜の形成はLB膜の作成過程において重要なものであり、⁴⁾ 今日では工学的な見地からも膜の物性評価に対する要求が高まっている。

これら単分子膜が展開された水面は、純粋な液体表面とは力学的にも異なった物性を示す。Ⅲ-2で、液体表面単分子膜に固有な力学的性質である表面圧、表面粘弾性について述べる。またⅢ-3では、これらの力学的な性質が存在するときのリブロン伝搬について述べる。さらにⅢ-4以下でミリスチン酸単分子膜についてのリブロン光散乱の測定結果を、過去の低周波域の実験結果と比較しながら述べる。

III-2 単分子膜の力学的性質

水面上に展開された膜の分子は、水面上で広がろうとして水槽側面に圧力を及ぼす。この2次元圧力を表面圧と呼ぶ。表面圧は、見掛け上単分子膜の展開による水の表面張力の減少分として測定される。すなわち

$$\pi = \sigma_s - \sigma \quad (3-1)$$

ここで π は表面圧、 σ_s 、 σ はそれぞれ単分子膜を展開する前後での表面張力である。

表面圧の測定法としては釣り板法、フロート法などがある。³⁾ 今回の実験における表面圧測定には釣り板法を用いた。これは、白金板を液体表面につらし、その見掛けの重量から、板の重量と浮力を補正して表面張力を求める方法である。

表面張力は膜物質の密度によって変化する。密度は慣例によって、膜分子の1分子が占有する面積 A [\AA^2] によって表わす。表面圧 π を A の関数として表わしたものが $\pi-A$ 曲線である。Fig. 3-1に典型的な単分子膜の $\pi-A$ 曲線を示す。図に示されるとおり、単分子膜は密度によって様々な相をとる。この様子はバルクの物質の気相-液相-固相間の相転移と類似である。

十分に膜分子が希薄な状態では ($A > 100 \text{\AA}^2$)、膜は気体相の状態であり、その $\pi-A$ 曲線は

$$\pi (A - A_0) = k_B T$$

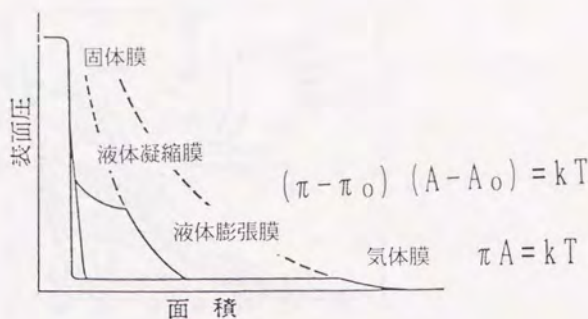


Fig. 3-1 典型的な単分子膜の $\pi - A$ 曲線

で表わされる。 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 A_0 は分子の大きさを考慮に入れた補正項である。 $A \sim 10 \text{ \AA}^2$ 程度の領域まで圧縮すると、膜は液体膨張相に相転移する。このときの状態方程式は、

$$(\pi - \pi_0)(A - A_0) = k_B T \quad (3-2)$$

となる。 π_0 は分子間の凝集力の大きさを表わす。さらに高密度領域で、液体凝縮層、中間層、固体層などの状態をとる。 $\pi - A$ 曲線の形は膜物質の種類、基板の液体の状態、温度などによって大きく異なる。

Fig. 3-2に、今回試料として用いたミリスチン酸の $\pi - A$ 曲線を示す。⁶⁾ 30°C において、 $30 < A < 50 \text{ \AA}^2$ の領域で膜は液体膨張相である。この状態の単分子膜は均一かつ等方的であると考えられている。

表面圧は面積 A に依存するので、膜は変形に対して弾性的にふるまう。単分子膜の面積を A から $A + \Delta A$ に増加させるために必要なエネルギーは、

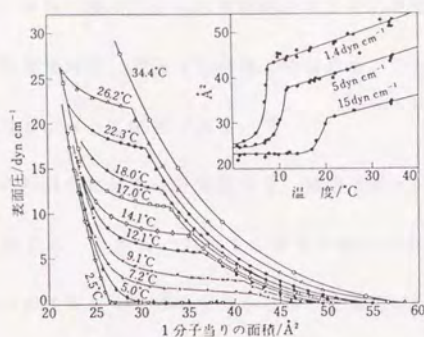


Fig. 3-2 ミリスチン酸単分子膜の $\pi-A$ 曲線⁶⁾

$$\Delta F = \int \sigma(A) dA$$

$$= \int (\sigma_s - \pi - \Delta\pi) dA$$

$$= (\sigma_s - \pi) \Delta A + \epsilon A (\Delta A / A)^2 / 2 \quad (3-3)$$

で与えられる。積分範囲は $A \rightarrow A + \Delta A$ 、 $\Delta\pi$ は面積変化にともなう表面圧変化、 ϵ は $\pi-A$ 曲線の傾きから求められる表面弾性率

$$\epsilon = -A (d\pi / dA) \quad (3-4)$$

である。(3-3)式の第1項は表面張力に対しての仕事、第2項は表面弾性率に対する仕事である。表面弾性率の測定法としては $\pi-A$ 曲線から求める静的な方法のほかに、低周波の表面波の伝搬速度から求める方法などがある⁷⁻¹⁰⁾

また凝集状態の単分子膜には必ず弾性率が存在し、面積変化を伴わない変形に対しても弾性的にふるまうことが知られている。

さらに、単分子膜のこれらの弾性率はそれぞれ粘性的な性質を有しており、それぞれ表面積粘性、表面ずり粘性と呼ばれる。これらは、回転表面粘度計、細隙流動法などによって測定できる。³⁾

これらの粘弾性は膜分子と基板分子、膜分子同士の相互作用などに起因するものと考えられる。しかしこれまでの単分子膜の表面粘弾性に関する研究において、これらの性質をミクロの立場から論じた報告は非常に少ない。広帯域リブロン光散乱法によって測定される数MHz にいたる単分子膜の力学物性の周波数スペクトルは、これらの研究に重要な情報を与えると思われる。

III-3 表面粘弾性の存在下でのリブロン分散¹¹⁾

i) 表面弾性膜モデル

ここでは、表面粘弾性を有する液体表面単分子膜のモデルとして液体表面を覆った薄い弾性膜を考え、これらの力学的性質を考えることによって単分子膜上のリブロン伝搬を求める。液体膨張相の単分子膜は、その面内において一様で等方的であると考えられている。以下、液面を $x-y$ 平面とし、液面に垂直な方向を z 、リブロン伝搬する方向を x にとる。この単分子膜のモデルとして、等方

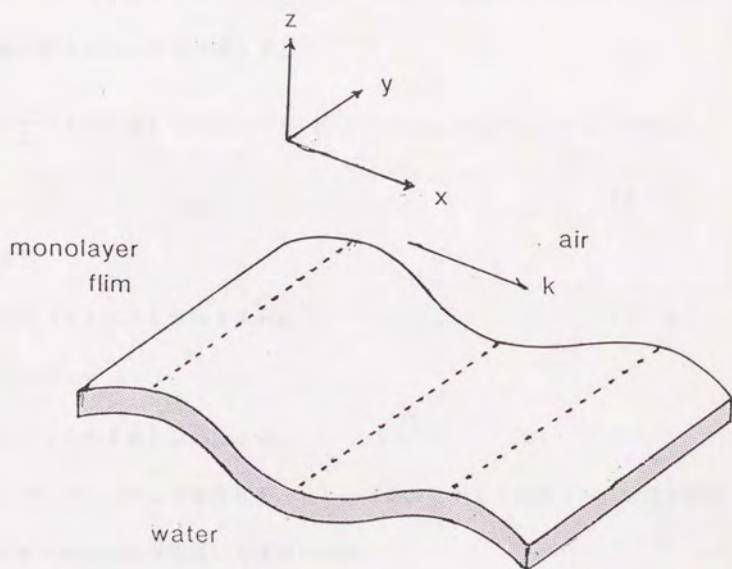


Fig.3-3 表面弾性膜モデル

的な薄膜が液体表面を覆っている状態を考える。(Fig. 3-3) この薄膜は面内に等方であるとする。実際には、薄膜は極めて薄く厚み方向の歪みは考えず、また曲げにともなう弾性は存在しない。すると、弾性エネルギーは次のように書ける。

$$F = \frac{1}{2} \lambda u_{ii}^2 + \mu u_{jk}^2 \quad (3-5)$$

ここで u_{ij} は変位 u_i に対して定義される歪みテンソルの成分

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (x_i, x_j = x, y, z) \quad (3-6)$$

であり、 λ 、 μ は Lamé の定数である。 z 方向の変位は十分小さいとして x 、 y 方向の歪みについてだけ考えると

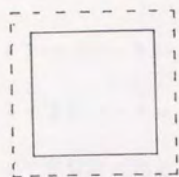
$$F_E = \frac{1}{2} (\lambda + 2\mu) (u_{xx}^2 + u_{yy}^2) + \lambda u_{xx} u_{yy} + \mu (u_{xy}^2 + u_{yx}^2) \quad (3-7)$$

これより

$$\begin{cases} T_{xx} = (\lambda + 2\mu) u_{xx} + \lambda u_{yy} \\ T_{xy} = 2\mu u_{xy} \\ T_{yy} = (\lambda + 2\mu) u_{yy} + \lambda u_{xx} \end{cases} \quad (3-8)$$

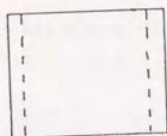
Fig. 3-4 に表わした面積変形 (a)、表面波に対する変形 (b) に対する弾性率はそれぞれ次のようにして求められる。

(a) 面積弾性率 ε



ε

(a)



K

(b)

Fig. 3-4 面積変形 (a) と表面波に対する変形 (b)

弾性率は次の式で定義される。

$$\varepsilon = -A (\Delta \pi / \Delta A) \quad (3-9)$$

ここで面積変形に対する歪みは

$$(\Delta A / A) = u_{xx} + u_{yy}, \quad u_{xy} = 0 \quad (3-10)$$

と表わされる。表面圧変化は

$$\Delta \pi = T_{xx} = T_{yy} \quad (3-11)$$

であるから、(III-8) ~ (III-11) 式から

$$\varepsilon = \lambda + \mu \quad (3-12)$$

となる。

(b) 表面波に対する弾性率 K

x 方向に伝搬する表面波は、 x 方向の圧縮変形だけを伴うので、歪みは

$$(\Delta A / A) = u_{xx} \quad u_{yy} = u_{xy} = 0 \quad (3-13)$$

と書ける。表面圧変化は

$$\Delta \pi = T_{xx} \quad (3-14)$$

(3-8) ~ (3-9)、(3-13) ~ (3-14) 式から

$$K = \lambda + 2\mu = \varepsilon + \mu \quad (3-15)$$

したがって表面波に対する弾性率 K は面積弾性率 ε と表面ずり弾性率 μ との和で表わされる。

液体相においては一般に、単分子膜はずり弾性率を有していないと考えられており ($\mu = 0$)、面積弾性と表面波に対する弾性率は一致する。しかし固体相ではずり弾性が存在するため、これを考慮する必要がある。また次節で述べるように、粘性に関しては液体相においてもずり粘性が存在することが確認されており、表面波にともなう変形に対する粘性は表面ずり粘性と表面面積粘性の和となる。

ii) 表面粘性の影響

前節で述べた2つの表面弾性率は、それぞれ粘性項を有していると考ええる。以下でそれらを複素表面弾性率として表わすことにする。すなわち、

$$\mu^* = \mu' + i\omega\mu'' \quad : \text{複素表面ずり弾性率}$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\omega\varepsilon'' \quad : \text{複素表面面積弾性率} \quad (3-16)$$

$$K^* = K' + i\omega K'' \quad : \text{複素表面波弾性率}$$

リブロン伝搬から決定されるのは複素表面波弾性率である。

これらの粘弾性率はいずれも低周波、あるいは静的な方法によって測定することが可能である。面積弾性率は、単分子膜の π -A 曲線の傾きから求めることが

できる。また面積粘性は、単分子膜の面積を $(1/A) (dA/dt)$ が一定になるように変えながら表面圧の平衡値からのずれを検出することによって求める。表面ずり粘性については回転振動法、細隙流動法などの測定法がある。これらは Hz 以下の低周波領域の測定法である。

iii) リブロン分散公式の導出

液体表面に弾性的な性質を有する単分子膜が存在するときのリブロン伝搬について説明する。液体表面が表面波によって変形したときのエネルギーは前節で述べた膜の弾性エネルギーと変形に伴う表面エネルギーの増加、 F_s の和で表わされる。 F_s は

$$F_s = \frac{1}{2} \sigma \left[\left(\frac{\partial u_z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_z}{\partial y} \right)^2 \right] \quad (3-17)$$

と書けるから、変形のエネルギーは、

$$F = \frac{1}{2} (\lambda + 2\mu) (u_{xx}^2 + u_{yy}^2) + \lambda u_{xx} u_{yy} + \mu (u_{xy}^2 + u_{yx}^2) + \frac{1}{2} \sigma \left[\left(\frac{\partial u_z}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_z}{\partial y} \right)^2 \right] \quad (3-18)$$

となる。 σ は単分子膜が存在する状態での表面張力である。このとき応力テンソル T_{ij} は

$$T_{ij} = \frac{\partial F}{\partial (\partial u_i / \partial x_j)} \quad (3-19)$$

$$= \begin{pmatrix} K(u_{xx} + u_{yy}) - 2\mu u_{yy} & 2\mu u_{xy} & 0 \\ 2\mu u_{xy} & K(u_{xx} + u_{yy}) - 2\mu u_{xx} & 0 \\ \pi(\partial u_z / \partial x) & \pi(\partial u_z / \partial y) & 0 \end{pmatrix}$$

で与えられる。この膜が液体との境界において、液体に対して x_i 方向に及ぼす力 P_i は、

$$P_i = \partial T_{ij} / \partial x_j \quad (3-20)$$

となる。

さて表面における粒子速度を $v_i(x, y, u_z)$ とすると

$$v_i(x, y, u_z) = \partial u_i(x, y) / \partial t \quad (3-21)$$

ここで、 z 方向の変位 u_z は十分小さいとして $u_z = 0$ と近似した。 x 方向に伝搬する波を考え、 u_i のフーリエ変換 $u_i(k_x, \omega)$

$$u_i(k_x, \omega) = \int \int \exp \{ i(kx - \omega t) \} u_i(x, y, t) dx dy dt \quad (3-22)$$

を用いて (3-19)、(3-20) 式から液体表面形状と、そこで液体に加わる力の関係が得られる。

$$\begin{aligned} P_x &= K k_x^2 u_x \\ &= - (K / i \omega) k^2 v_x \end{aligned} \quad (3-23)$$

$$P_y = - (\mu / i \omega) k^2 v_y \quad (3-24)$$

$$P_z = - (\pi / i \omega) k^2 v_z \quad (3-25)$$

これが液体表面における境界条件となる。単分子膜の存在する液体表面を伝搬する表面張力波の分散は、流体の運動方程式を(3-23)～(3-25)式の境界条件で解くことによって得られる。流体の運動方程式は、

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}, \quad (\sigma_{ij} = \eta \left[\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right] - \delta p_{ij}) \quad (3-26)$$

非圧縮性流体の場合、

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad (3-27)$$

であるから、これより

$$ikv_x + \partial v_z / \partial z = 0 \quad (3-28)$$

(3-28) 式を(3-26)式に代入すると

$$[-i\omega\rho + \eta(k^2 - \partial^2 / \partial z^2)] v_x = -ikp \quad (3-29)$$

$$[-i\omega\rho + \eta(k^2 - \partial^2 / \partial z^2)] v_y = 0 \quad (3-30)$$

$$[-i\omega\rho + \eta(k^2 - \partial^2 / \partial z^2)] v_z = -\partial p / \partial z \quad (3-31)$$

(3-28)～(3-31)式より

$$\partial^2 p / \partial z^2 = k^2 p \quad (3-32)$$

$z \rightarrow -\infty$ で $v \rightarrow 0$ となる解は、

$$v_z = -\frac{kA}{i\omega\rho} \exp(-kz) + B \exp(mz) \quad (3-33)$$

$$v_x = -(1/ik) (\partial v_z / \partial z)$$

$$v_y = C \exp(mz)$$

ここで $m = \{k^2 - (i\omega\rho/\eta)\}^{1/2}$ である。

表面の境界条件は、

$$P_z = T_{xz} \quad (\text{at } z = -0) \quad (3-34)$$

であるから、

$$P_y = -\frac{S}{i\omega} k^2 v_y = -\eta \frac{\partial v_y(z=-0)}{\partial z} \quad (3-35)$$

$$P_x = -\frac{K}{i\omega} k^2 v_x = -\eta \left[k^2 + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right] v_x(z=-0) \quad (3-36)$$

$$P_z = -\frac{\sigma}{i\omega} k^2 v_z = -2\eta \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right)_{(z=-0)} + p_{(z=-0)} \quad (3-37)$$

となる。まず一つの分散式として (3-35) 式より

$$[i\omega - (S k^2 / \eta m)] C = 0 \quad (3-38)$$

が得られる。これは表面内の変形であり、光との相互作用は極めて小さいと考え

られるので考慮しない。(3-36)、(3-37) 式から表面の圧縮、および z 方

向の変位をとめないながら伝搬する表面波の分散式として、

$$\left[(k+m) - \frac{K k^2}{i\omega\eta} \right] \left[(k+m) \frac{m}{k} - \frac{\sigma k^2}{i\omega\eta} \right] = 0 \quad (3-39)$$

を得る。 ω は一般に複素角周波数であり、今後 ω を $(\omega + i\Gamma)$ とおきかえる。

また、粘性項を考慮して K を $K^* (= K + i\omega\kappa)$ と置き換える。ここで $K^* =$

0 とすると、(3-39) 式は弾性的な性質を持たない液体表面におけるリブロン

の分散公式 (2-23) と一致する。

リブロン周波数 ω と減衰 Γ という2つの量から(3-39)式を用いて、表面粘弾性の実部と虚部を独立に求めることができる。(3-39)式に示される (ω, Γ) と (K, κ) の関係を、水の表面について $\pi = 0$ を仮定し、 $k = 7.63 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ について計算した結果をFig. 3-5に示す。

図からわかるとおり、表面弾性率の存在が必ずしもリブロン位相速度を増加させるわけではない。

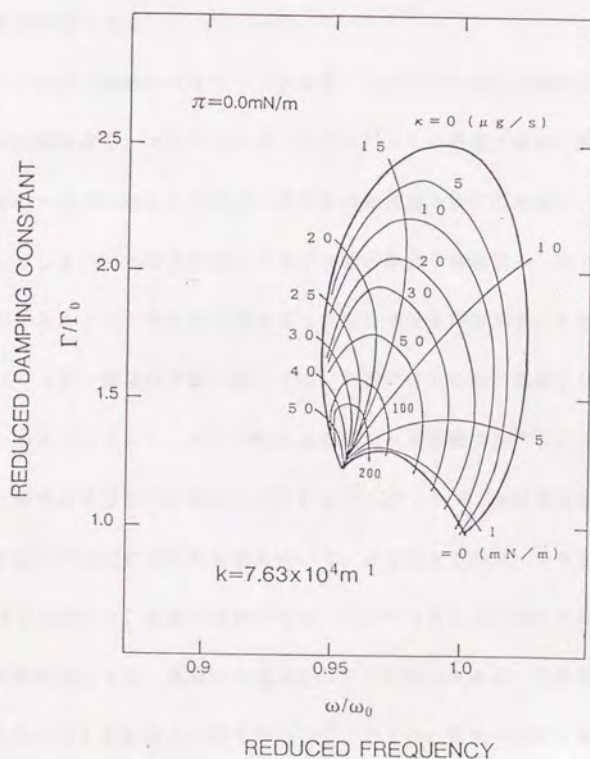


Fig.3-5 リブロン周波数、減衰と複素表面弾性率の関係

III-4 測定

単分子膜の試料として、直鎖カルボン酸の一種であるミリスチン酸

($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$) (和光特級、分子量228.37)を用いた。ミリスチン酸単分子膜の表面粘弾性については多くの研究がなされており、^{5, 6)} 静的な方法で、あるいは低周波領域のリブロンを用いて測定されたこれまでの結果との比較が容易である。

ミリスチン酸をn-ヘキサン (メルク スペクトル級) に溶かして濃度30mg/100 mlの溶液を作り、マイクロシリンジで0.1 μl の精度で液面に滴下する。溶媒であるn-ヘキサンは水に不溶で、滴下すると液面全体に広がるが、すぐ大気中に蒸発してしまい、水面上にはミリスチン酸の単分子層が残る。滴下する溶液の量を調整することで、任意の密度をもった単分子膜を作製することができる。

ミリスチン酸単分子膜に対しては、初期の研究から⁵⁾ 基板として0.01N 塩酸が用いられており、データの比較の必要性から本研究でもこれにならう。0.01N 塩酸と純水の表面張力の差は、20℃においておよそ 0.3%程度である。

表面圧の測定には釣り板法を用いる。白金板をアルコールランプで加熱して不純物を蒸発させ、表面を清浄にする。これをつるして下部を水面に接触させ、その重量を測定する。見掛けの重さから浮力を補正すると、白金板を水中に引き込む方向に働く表面張力の値を知ることができる。重量の計測は電気天秤で行なった。白金板の幅は 2cmであり、天秤の精度 1mgから表面張力を約0.3mN/mの精度

で測定することができる。Fig. 3-6 に、30℃で測定したミリスチン酸単分子膜の $\pi-A$ 曲線を示す。光散乱セルの断面積が小さいために ($\sim 20\text{cm}^2$)、溶液の滴下量から計算された膜分子密度の精度 (\sim 数%) より表面圧計測の方が精度が高いので ($< 1\%$)、膜の凝集状態を表わすパラメータとしては表面圧 π を用いた。しかし Fig. 3-6 の $\pi-A$ 曲線は十分大きい水槽において測定されたもので、この図を用いて表面圧を膜分子密度に変換することは差し支えない。

光散乱測定では、まず散乱角を決めて光学的な配置、調整を行なう。一つの波

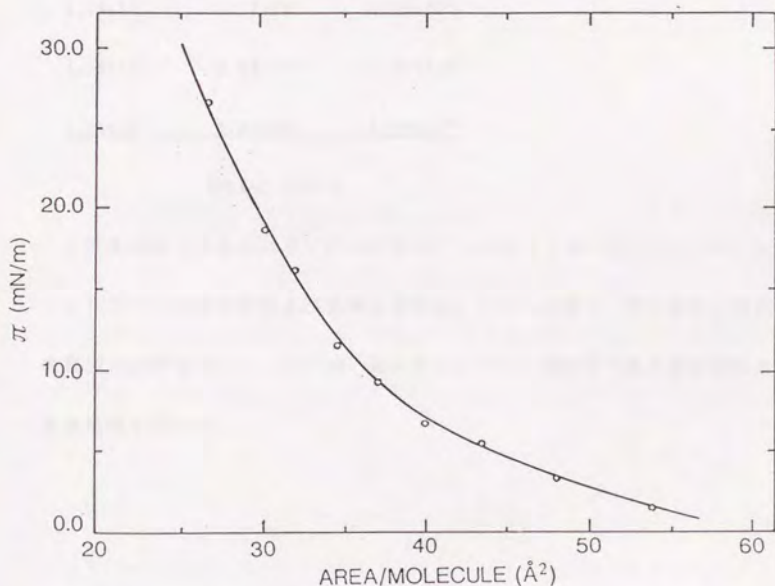


Fig. 3-6 25℃で測定されたミリスチン酸単分子膜の $\pi-A$ 曲線

数について膜分子の密度を変化させ、表面圧を測定したあとレーザーを入射して光散乱測定を行なう。この一連の測定をいくつかの波数について行なった。Table 3-1 に測定された波数、および膜が展開されていない状態でのリブロン
の周波数 ω_0 、減衰 Γ_0 を示す。

$k \text{ (}\mu\text{m}^{-1}\text{)}$	$\omega_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\Gamma_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
7.67×10^4	1.79×10^5	9.42×10^3
1.27×10^5	3.82×10^5	2.58×10^4
1.86×10^5	6.77×10^5	5.53×10^4
3.98×10^5	2.04×10^6	2.20×10^5
1.05×10^6	8.66×10^6	1.38×10^6

Table. 3 - 1

光散乱測定で得られたリブロンの特クトルを (1-6) 式にフィッティングして、リブロンの特波数および減衰を決める。これらの値と、釣り板法で測定した表面張力の値を用いて (3-39) 式からミスチン酸単分子膜の表面弾性および表面粘性を求めた。

III-5 これまでに行なわれたリブロン光散乱実験の結果¹²⁻¹⁷⁾

これまでにミリスチン酸単分子膜について、光散乱法によるリブロン の伝搬測定から単分子膜の高周波における力学的な性質を研究した結果が、いくつか報告されている。それらの測定波数、表面圧の範囲をTable 3-2 にまとめる。

	測定波数 (m^{-1})	表面圧の範囲 (mN/m)	周波数 (at $\pi = 0$) (kHz)
Byrne and Earnshaw ¹²⁾	3.75×10^4	0 ~ 20	10
Langevin ¹⁵⁾	3.16×10^4	0 ~ 20	7.6
Hard and Neuman ¹³⁾	5.61×10^4	0 ~ 20	18
	8.34×10^4 ¹⁴⁾	0 ~ 20	32
	1.39×10^5	0 ~ 20	69

Table 3-2

これらの測定はすべて数10kHz の低周波領域で行なわれており、また波数も一点ないし数点に限られている。実験の解析では、リブロン の分散から単分子膜の表面粘弾性の表面圧依存性を得、これを静的な測定法、あるいは表面粘度計による低周波表面粘性測定の結果と比較している。しかし表面粘弾性の周波数スペクトルを測定しようという試みではない。

3者のうちByrne らの結果とHardらの結果はほぼ同じであり、今回行なわれた低周波域での測定結果とも一致する。しかしLangevinの測定結果は他と大きく異なっており、リブロンは前章で行なった議論で説明できないふるまいをするとし

ている。Langevinはこの異常を、表面張力の虚部という新しいパラメーターを導入することで説明しようとしている。しかし他の報告、および今回行なわれた測定の結果からみて、この不一致は Hard らが指摘するとおり¹⁴⁾ Langevinらの実験の不備によるものであらうと思われる。

測定結果の例として、Hardらによって測定されたミリスチン酸単分子膜の π -A 曲線、表面弾性率および表面粘性率の膜分子密度依存性を Fig. 3-7 に示す。測定波数は $5.61 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 、温度は 20.9°C である。表面弾性率に関しては、 π -A 曲線の傾きから得られるのとはほぼ同じ値を得ている。また表面粘性に関しては、Hardらは表面粘度計で測定された値 ($\pi = 12.2 \text{ mN/m}$ において $\kappa \sim 200 \text{ } \mu\text{g/s}$) を挙げ、これが彼らのリブロンによる測定結果 ($60 < \kappa < 200 \text{ } \mu\text{g/s}$) と一致するとしている。したがって、数 10 kHz までの周波数領域で表面粘弾性に異常はないということになる。

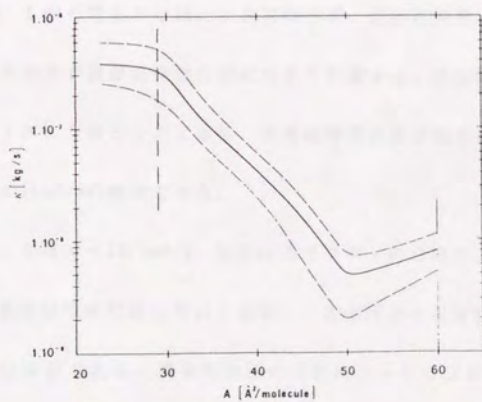
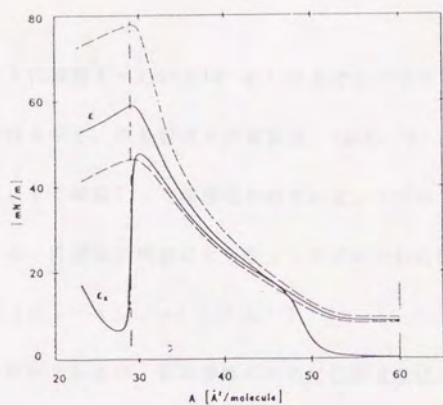


Fig.3-7 Hardらによって測定された表面弾性（上）と
表面粘性の密度依存性^{1,3)}

III-6 結果と議論

Fig. 3-8 に波数 $k = 7.67 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ におけるリブロン¹の周波数および減衰の表面圧依存性を示す。周波数および減衰は、Table 3-1 に掲げた膜のない状態での周波数 ω_0 と減衰 Γ_0 で規格化されている。リブロン¹の周波数は表面圧とともに減少する。表面圧の増加にともなってリブロン¹の位相速度が減少するのは

$$\omega/k \propto \{(\sigma_s - \pi)/\rho\}^{1/2} k^{1/2} \quad (3-40)$$

の関係から明かであるが、表面弾性のために位相速度はこれよりさらに小さいものとなる。減衰は $\pi = 3 \text{ mN/m}$ の付近で最大になり、その後表面圧とともに減少する。

Fig. 3-5 から明らかな様に、表面弾性率、表面粘性率が大きい領域ほど周波数、減衰の誤差が表面粘弾性の値に大きく影響する。周波数、減衰の測定誤差をそれぞれ 1%、5% としたときに、表面粘弾性の値が誤差 10% で求められるのはおよそ $\pi < 15 \text{ mN/m}$ の領域である。

Fig. 3-9 は $\pi = 10.0 \text{ mN/m}$ におけるリブロン¹の分散および減衰である。実線は、膜に表面粘性が存在しないと仮定し、表面圧のみを考慮に入れて計算された分散および減衰である。表面粘弾性の存在によってリブロン¹の伝搬は影響を受け、特に減衰についてその効果は大きい。以下、表面弾性、表面粘性についての解析結果を述べる。

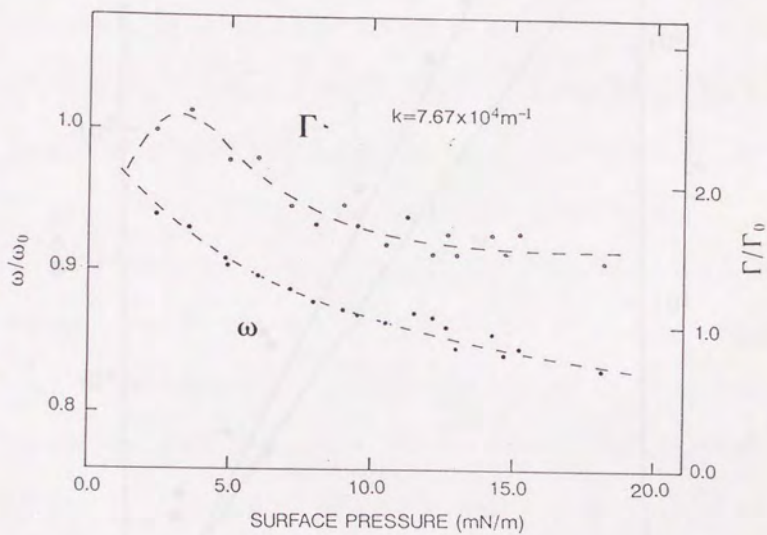


Fig.3-8 リプロンの周波数、減衰の表面圧依存性 ($k = 7.67 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$)

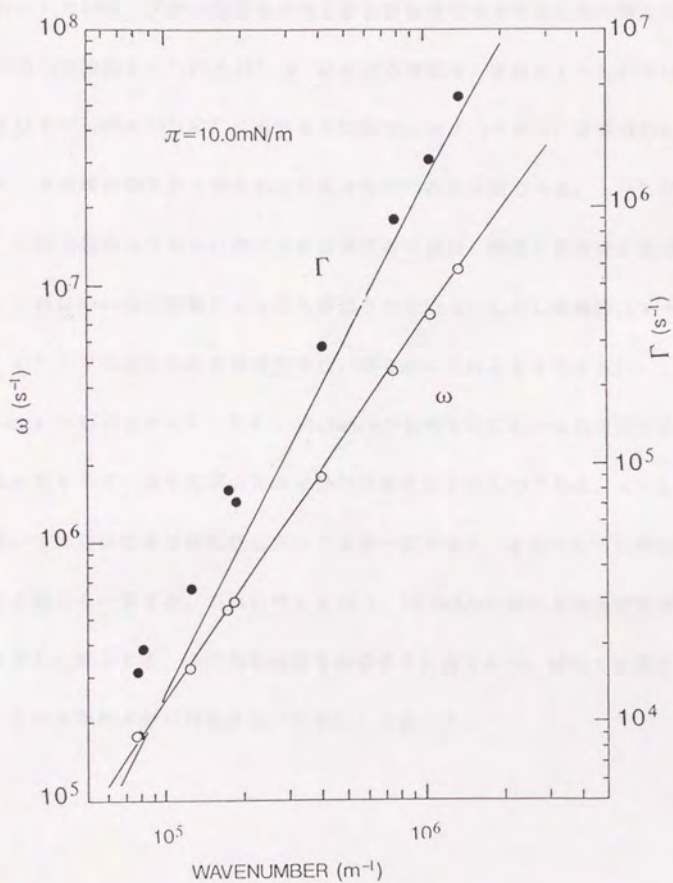


Fig.3-9 リプロンの分散と減衰 ($\pi = 10 \text{ mN/m}$)

i) 表面弾性

Fig. 3-10にリブロン測定から得られた表面弾性率の表面圧依存性を示す。図中の白丸は波数 $k = 7.67 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ における測定点、実線は $k = 7.67 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ および $k = 1.05 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ における平均的なふるまいである。破線はFig. 3-6の $\pi - A$ 曲線の傾きから得られた表面弾性率の静的な値である。 $k = 7.67 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ の低波数のリブロンに対する表面弾性率の値は、静的な測定値とほぼ一致する。これはHardらの実験によっても確認されている。しかし高波数 ($k = 1.05 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$) で測定された表面弾性率は、明らかにこれより小さい。

Fig. 3-11に $\pi = 5.0$ 、 7.5 、 10.0 mN/m の各表面圧における表面弾性率の周波数依存性を示す。図中左端の矢印は静的な測定によるものである。 $\pi = 5.0 \text{ mN/m}$ において表面弾性率は周波数に対してほぼ一定であり、またそれらは静的な測定による値とも一致する。これに対し $\pi = 7.5$ 、 10.0 mN/m における表面弾性率は周波数とともに減少する。この現象は通常の緩和とは逆であり、緩和では説明できない。この異常の原因の可能性の一つをii) で述べる。

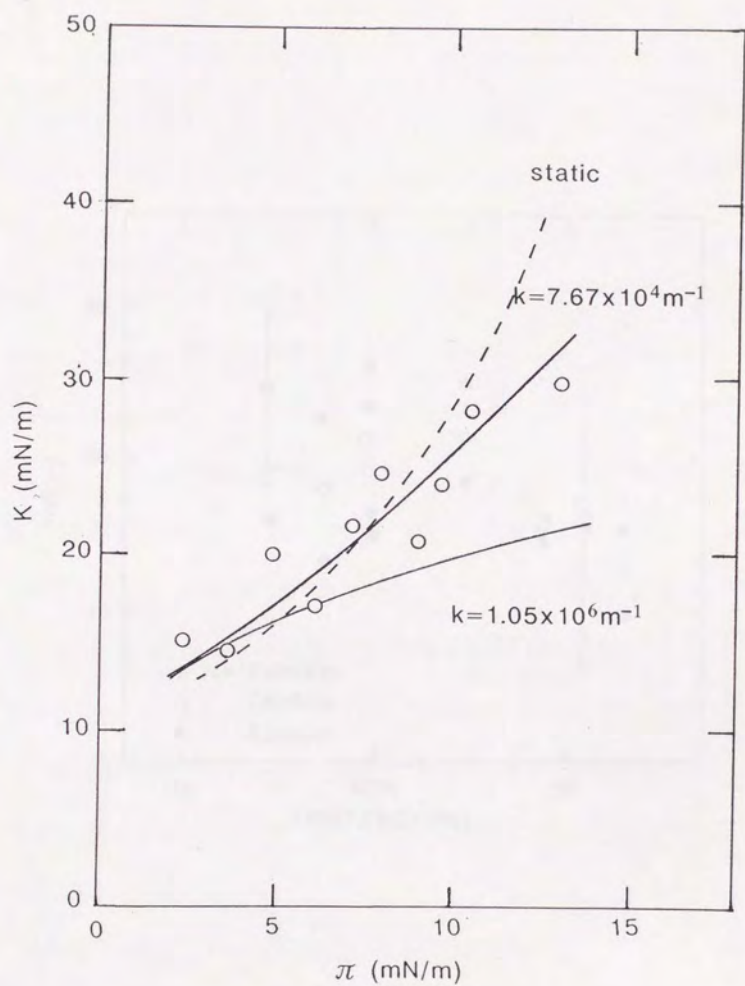


Fig. 3-10 表面弾性率の表面圧依存性

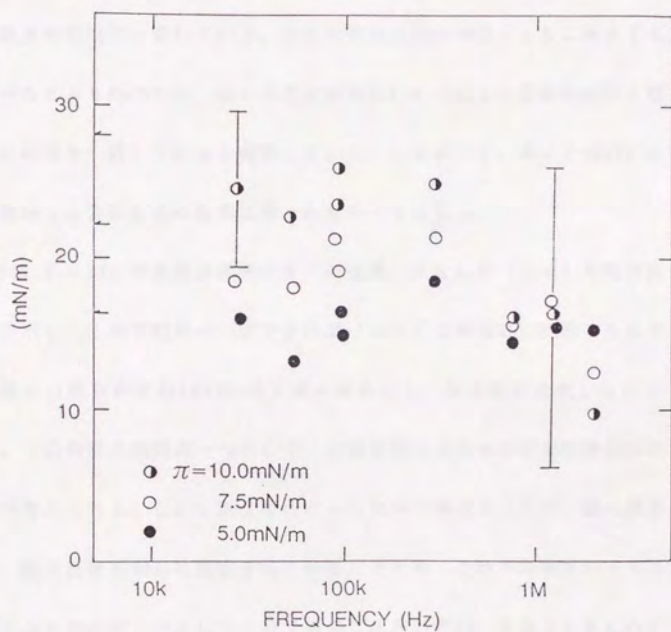


Fig.3-11 表面弾性率の周波数依存性

ii) 表面粘性

Fig. 3 - 12に表面粘性の表面圧依存性を示す。測定されたすべての波数域において表面粘性は表面圧とともに増加する。 $k = 7.67 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ における値は $\pi = 12.0 \text{ mN/m}$ で約 $60 \mu\text{g/s}$ であり、この値はHardらの $k = 5.61 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ における値と誤差範囲内で一致している。表面粘性は波数の増加とともに減少する。先にも述べたとおりHardらは、彼らの測定結果はLim らによる表面粘度計を使った低周波の結果と一致していると報告している。したがって、およそ30kHz までの周波数領域では表面粘性の緩和は現われないことになる。

Fig. 3 - 13に複素表面弾性率 K^* の虚部、すなわち $(\omega \kappa)$ を周波数を横軸として示した。表面粘性が一定であれば $(\omega \kappa)$ は周波数に比例するはずであるが実際には明らかに数100kHz域で最大値をとり、周波数に比例しないことがわかる。この異常の原因の一つとして、表面粘性に何らかの緩和機構が存在する可能性が考えられる。しかし測定を行なった単分子膜はミリスチン酸一種類だけであり、測定温度も30℃に固定されていることから、これらの異常のメカニズムを考察するためのデータとして十分であるとは言い難い。今後より多くのデータの蓄積が必要であろうと思われる。

表面弾性率について、周波数とともに弾性率が減少するという傾向が見られたが、この原因として次のことが考えられる。

第1に、Fig. 3-5 からわかるとおり、表面圧 π が 5 mN/m より大きい領域で急激に大きくなる表面弾性率の測定誤差の影響が考えられる。Fig. 3-11には測定誤

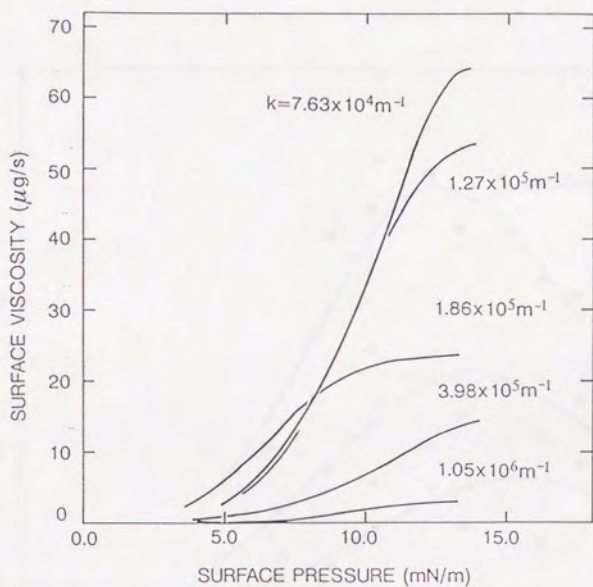


Fig.3-12 表面粘性の表面圧依存性

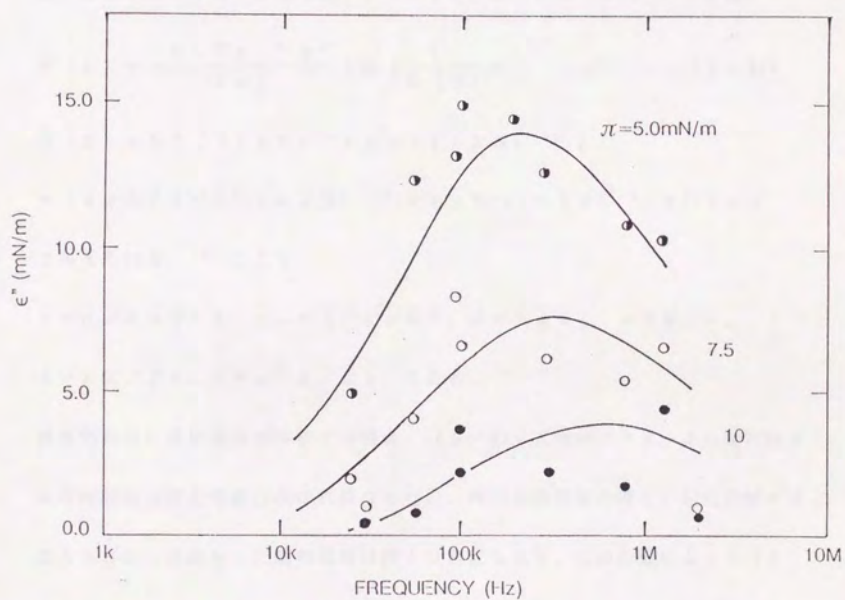


Fig.3-13 $(\omega \kappa)$ の周波数依存性

差にともなう表面弾性率の誤差をエラーバーで示してある。高波数域では周波数の測定精度が悪くなるため、表面弾性率の決定誤差は50%にも達する。しかし高周波域での弾性率の減少は、系統的におこっている。

第2に、散乱光の周波数スペクトルからリブロン周波数および減衰を求める際に、緩和の影響を考慮していないため正確な値が得られていない可能性がある。厳密にはリブロン散乱光のフィッティングに用いるべきスペクトルは、

$$P(\omega) = -\frac{k_B T \tau_0^2 k^2}{\pi \omega \rho} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{D(S)} \right\} \quad (3-41)$$

$$D(S) = S^2 \left[(1+S)^2 + y - (1+2S)^{1/2} \right] + (\alpha y + \beta S) [S^2 (1+2S)^{1/2} (y + \gamma S) \{1+2S\}^{1/2} - 1] + \gamma S$$

で与えられる。¹⁶⁾ ここで

$$y = \sigma / 4 \rho v^2 k, \quad \tau_0 = 1 / 2 \nu k^2, \quad S = i \omega \tau_0, \quad \alpha = K / \sigma,$$

$$\beta = \kappa k / 2 \eta, \quad \gamma = \mu'' k / 2 \eta \quad \text{である。}$$

表面粘弾性に緩和機構が存在する場合、(3-41)式中のパラメータに緩和による周波数依存性を考慮しなければならない。静的な弾性率の値と、粘性のピークの大きさから見積もった緩和強度は数10%にもなり、この影響によって(3-41)式の近似式からのずれが無視できなくなっている可能性がある。緩和まで考慮したリブロン光散乱スペクトルの解析は、今後の課題として残されている。

III-7 まとめ

広帯域リブロン光散乱法によってミリスチン酸単分子膜上のリブロン の伝搬を調べることに より、単分子膜が有する2次元の粘弾性を、広い周波数域で評価することができた。測定限界は周波数にして約2MHzである。

低波数域での測定の結果は、これまでに行なわれたリブロン光散乱の結果と一致し、またこれは静的な、あるいは数Hz程度の非常に低周波の測定結果とも一致する。しかし高波数域においては、リブロン の周波数にして数100kHzの領域で、表面粘性、表面弾性率ともに異常を示すことが明かになった。この原因の一つとして緩和が考えられる。しかし表面弾性率の異常については、従来の緩和理論をそのまま適用できるかどうか現在のところ不明である。

今後は、データの蓄積とともに、膜の運動に関する分子レベルの理論の展開も必要となるであろう。

第IV章 ゼラチン水溶液のゾル-ゲル転移とリブロン分散

IV-1 ゼラチン水溶液のゾル-ゲル転移

ゼラチン水溶液は、ある転移温度より高温側でゾル状態になり、また低温側でネットワークが形成されゲル状態になる。^{1), 2)}ゾルの形態は液体であるが、ゲル化すると一定の形状を有する一見固体のような状態になる。ゾル状態の水溶液表面を伝搬する表面波が、表面張力を復元力として伝搬していることは明らかである。しかしゲルの状態で表面波の伝搬を決めているのが弾性であるのか、表面張力であるのかは非常に興味ある問題である。

ゾル表面で観察される表面張力波の伝搬がゲル化によってどのように変化するかを調べれば、表面形状を支配している力の種類を知ることができる。すなわ

ち、表面張力波ではその分散関係は

$$\omega \propto k^{3/2} \quad (4-1)$$

で与えられ、³⁾またずり弾性率を復元力とする表面弾性波では

$$\omega \propto k \quad (4-2)$$

となるからである。⁴⁾

本章では、ゼラチン水溶液がゾル-ゲル転移をする過程で、表面波の伝搬がどのように変化するかを光散乱法によって調べた結果を述べ、ゲルの表面形状を支配する力について考察する。

IV-2 測定

試料としてはゼラチンの標準試料(DIFCO laboratories)を用いた。ゼラチン水溶液は濃度によってゾル-ゲル転移点が変わる。Fig. 4-1 にゼラチン水溶液の相図を示す。⁵⁾実験には5 wt% 水溶液を用いた。

まず十分温度の高い蒸留水にゼラチン試料を溶かし、真空中で脱気したあと光散乱セルに移す。セルの温度を35℃に制御し、ゾルの状態でリブロン光散乱測定を行なう。この状態は明らかに液体である。このあと温度を10分程度の時間で20℃にまで冷却した後、3時間放置してゲル化を進行させる。このゲル表面について、ゾルの表面の測定を行なったのと同じ散乱角で光散乱測定を行なう。この状態のゲルはセルを逆さまにしても流動することはない。

測定した波数域は $7 \times 10^4 < k < 1 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ である。

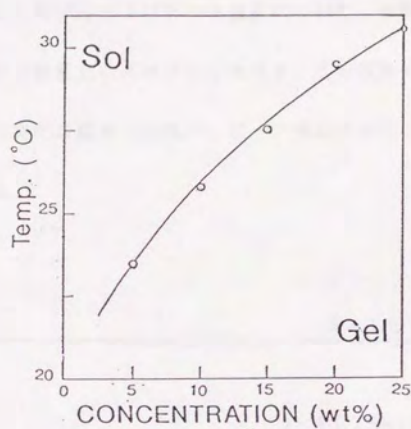


Fig.4-1 ゼラチンの相図

IV-3 結果と議論

Fig.4-2 に5%ゾルおよびゲルの表面について、波数 $k = 1.51 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ で得られたリブロン散乱光のスペクトルを示す。この波数では、ゲル化にともなうピーク周波数の変化は認められない。ピーク幅はゲル化にともなっておよそ2倍に増加している。

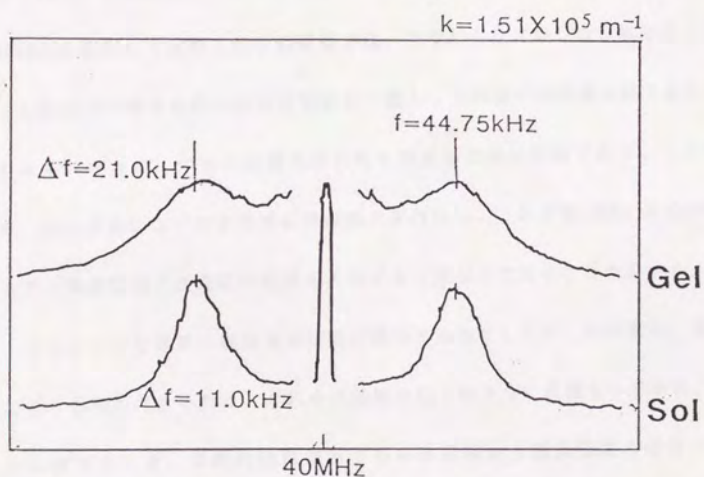


Fig.4-2 ゼラチンゾルおよびゲル表面について得られた散乱光のスペクトル

今回実験を行なった波数領域では、測定誤差内で低波数域の近似式が十分成り立つ。³⁾すなわち、

$$\omega = (\sigma / \rho)^{1/2} k^{3/2} \quad (4-3)$$

$$\Gamma = 2 \nu k^2$$

これより試料の表面張力および粘性を計算することができる。

Fig. 4-3 にゾル状態 (35°C) でのリブロン³⁾の分散と減衰を、Fig. 4-4 にゲル (20°C) の表面波の分散と減衰を示す。2つの図中の実線は表面張力の値 $\sigma = 35 \text{ mN/m}$ を仮定して計算された表面張力波、すなわちリブロン³⁾の分散曲線である。ゾル表面を伝搬する波の分散は実線と一致し、この波が表面張力波であることがわかる。さらに、ゲルの表面波の分散も表面張力波の分散である。この結果から、ゲル表面にはゾルと同様に表面張力が存在し、これが数10kHz から1MHz程度までの周波数域では表面の形状を決定する主要な力であることがわかる。

ゲルのような媒質の表面波の伝搬に寄与する力としては、表面張力、重力の他に、弾性が考えられる。これらの効果を以下のように見積もってみる。表面波が伝搬するとき、媒質の運動がおこるのは表面から波長程度の深さまでである。したがって一つの波数 k について考えたとき、慣性を担う質量の項は3つの波についてほぼ同じと見積もることができ、復元力の大きさはその位相速度の大きさから知ることができる。これら3つの波について、ゼラチンゲルの状態における表面張力の値および弾性率を用いてその位相速度を計算した。この結果をFig. 4-5に示す。

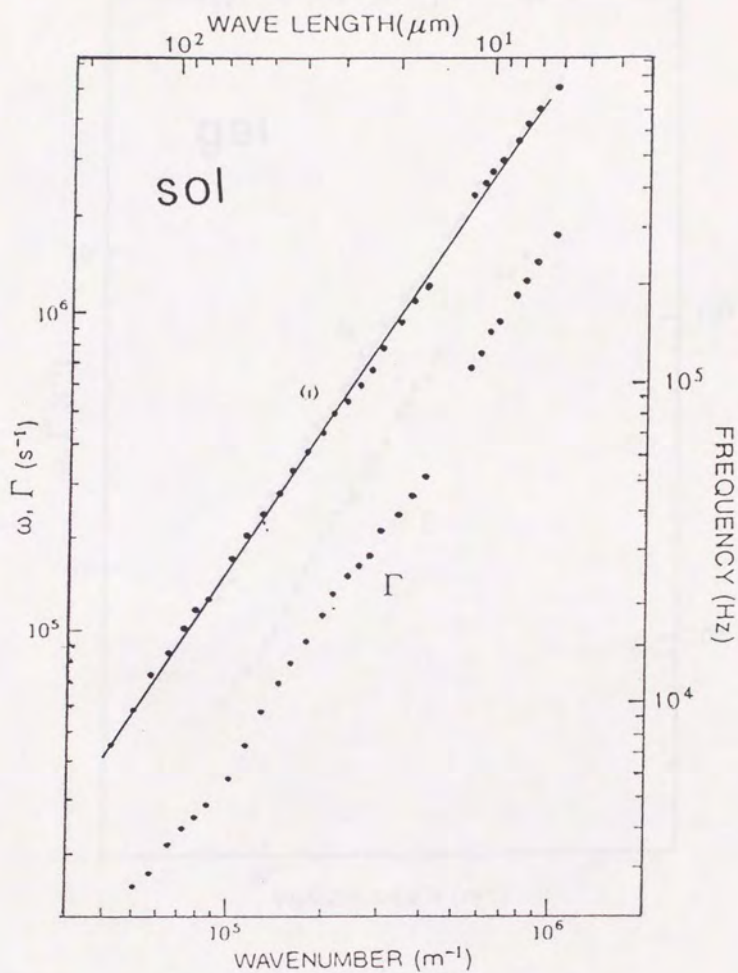


Fig. 4-3 ゼラチンゾルの表面波の分散と減衰

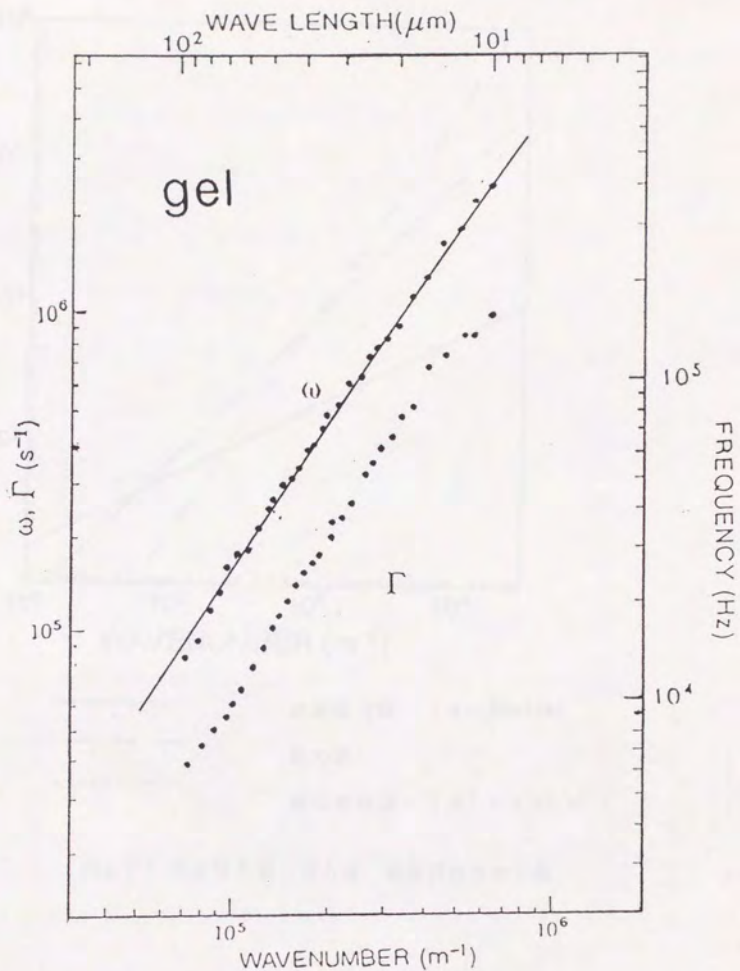


Fig.4-4 ゼラチンゲルの表面波の分散と減衰

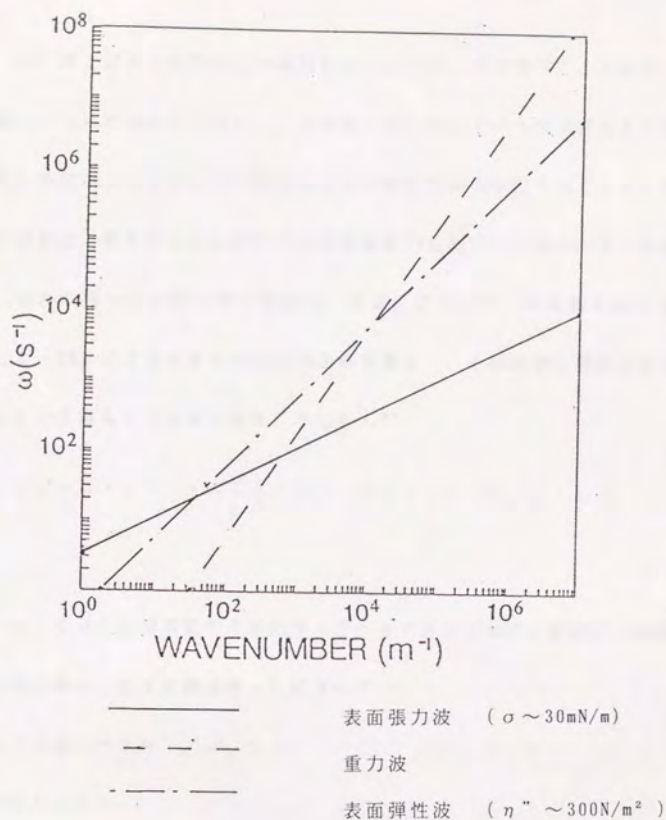


Fig.4-5 表面張力波、重力波、表面弾性波の分散

これより $k < 10^1 \text{ m}^{-1}$ の波数域では重力が、 $10^1 \text{ m}^{-1} < k < 10^4 \text{ m}^{-1}$ ではずり弾性力が支配的であり、 $k > 10^4 \text{ m}^{-1}$ のとき表面張力の効果が最も大きくなる。リブロン光散乱法による測定域は $k > 7 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ であり、この領域の表面張力はずり弾性による復元力にくらべて 2 桁近く大きい。これは今回の測定結果と矛盾しない。

逆に言えばある程度以上の高周波域でないと、ずり弾性力の方が大きく、表面張力の効果が現われてこない。本実験では、MHz という高周波域まで表面波の分散を測定することによって表面張力波の存在を明らかにすることができた。今回の測定は、筆者の知るかぎりゲルの表面張力を測定した最初の例である。

ゲルの持つずり弾性率の効果は、厳密にはリブロン伝搬を決める分散公式 (2-23) に含まれるずり粘性率を複素量とし、その虚部に弾性の項を導入することで見積もることができる。すなわち⁶⁾

$$(\Omega + 2\nu^* k^2)^2 + \frac{\sigma}{\rho} k^3 = 4\nu^{*2} k^4 (1 + \Omega / \nu^* k^2)^{1/2} \quad (4-4)$$

ここで ν^* は複素動ずり粘性率 $\nu^* = \eta^* / \rho$ であり、複素ずり粘性 η^* はずり粘性率 η' とずり弾性率 η'' によって

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' / \omega \quad (4-5)$$

で与えられる。

Table 4-1 に、田中らの低周波複素ずり弾性率測定法⁷⁾によって得られた5%ゼラチンゲルのずり弾性率の値 $\eta'' = 300 \text{ N/m}^2$ と (4-4) 式を用いて計算されたリブロン周波数、およびずり弾性率を $\eta'' = 0$ と仮定したときのリブロン周波数を示す。両者の差は3%以下であり、本実験の周波数測定精度では検出できないほど小さい。

$k \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$\omega_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\Delta \omega_0$	
	$\eta'' = 0 \text{ N/m}^2$	$\eta'' = 300 \text{ N/m}^2$	
1.5×10^5	3.37×10^5	3.28×10^5	2.7%
3.0×10^5	9.18×10^5	9.08×10^5	1.1%
1.0×10^6	4.90×10^6	4.89×10^6	0.2%

Table 4-1

この結果によると、ずり弾性率の存在によってリブロン周波数は減少している。弾性によって位相速度が下がるのは一見矛盾しているように思えるが、これは次のような効果によると思われる。

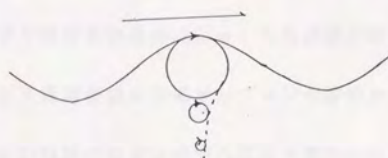
ずり弾性率を復元力とする表面弾性波にともなう媒質の変位は一般にだ円であり、表面近傍では波の進行方向と逆向きに回転する。だ円の離心率は表面からの深さとともに変化し、ある深さ以上では回転方向が逆転する。(Fig. 4-6) このように表面弾性波では、表面張力波にともなう媒質変位とはまったく異なる変位を行なうので、それぞれの力は波の位相に対して異なったものとなる。そのためずり弾性はリブロン周波数の減衰を増加させ、あるいは位相速度を低下させると考えられる。

またこれとは反対に、弾性体表面に表面エネルギーを持たせたモデルを考え、表面弾性波への摂動という形でその伝搬モードを計算したが、リブロン周波数域では意味のある解が得られなかった。これはずり弾性力が、それより圧倒的に大

きい表面張力を支えるとしたモデルが適切でなかったためと思われる。

1kHz程度の周波数では、表面張力とずり弾性力の大きさは同程度になる。この領域における表面張力波は弾性波モードで伝搬するという報告もあり、1～10 kHz 域でモードが変わるものと思われる。

表面張力波



表面弾性波

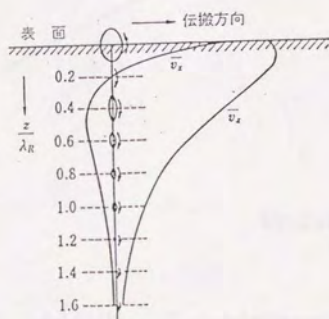


Fig. 4-6 表面張力波と表面弾性波の媒質の変位

次にリブロンの変衰の測定結果について述べる。変衰の大きさからゼラチン水溶液のずり弾性率を決めることができる。測定を行なったすべての領域で、ゲル化によって変衰は増加することがわかる。変衰の増加はずり粘性の増加によるものであり、これはゲル化にともなって形成されたネットワークの運動、あるいはネットワークとまわりの媒質の相互作用による損失と考えられる。

リブロンの変衰からゼラチン水溶液のずり粘性率を求めることができる。Fig. 4-7に、ゲルにおけるずり弾性率の虚部 ($\omega \eta$) を周波数の関数としてプロットした図を示す。20kHz より高周波側の結果がリブロンの変衰から求められたものである。1kHz以下の周波数領域の結果は田中らにより測定された、同じ試料にお

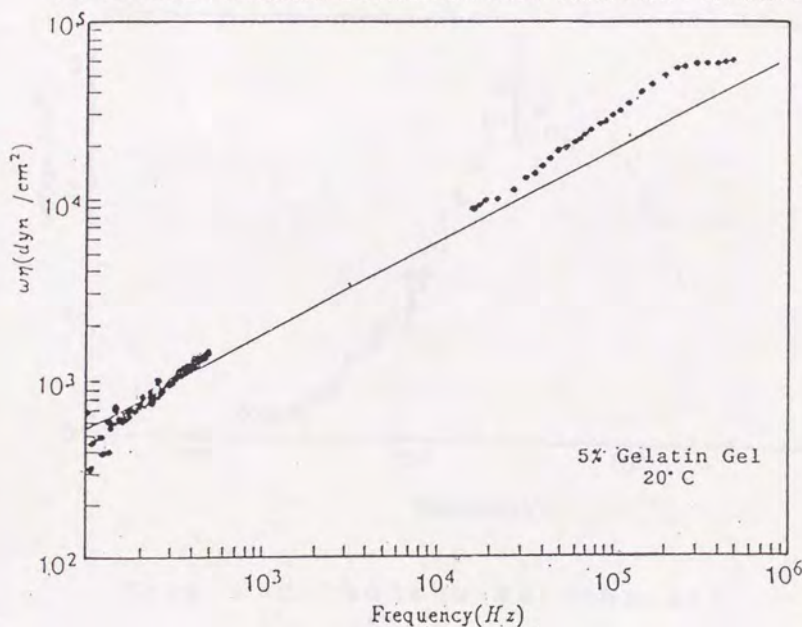


Fig. 4-7 ゲルにおけるずり弾性率の虚部 ($\omega \eta$) の周波数依存性

る低周波域でのずり粘性率の値である。⁷⁾

ゾル、ゲルそれぞれにおけるリブロンの変衰の差に注目すると、 $k = 10^5 \text{m}^{-1}$ 付近で2倍程度であったその差が、 10^6m^{-1} 付近では減少している。ネットワーク形成によるずり粘性の増加分が周波数とともに減少することから、この粘性機構は数100kHz域で緩和することを示唆している。Fig. 4-8に、低周波域から外挿された粘性 (Fig. 4-7 中の実線) を高周波域の粘性から引いた値を周波数を横軸にして示した。図中の破線は単一緩和曲線である。

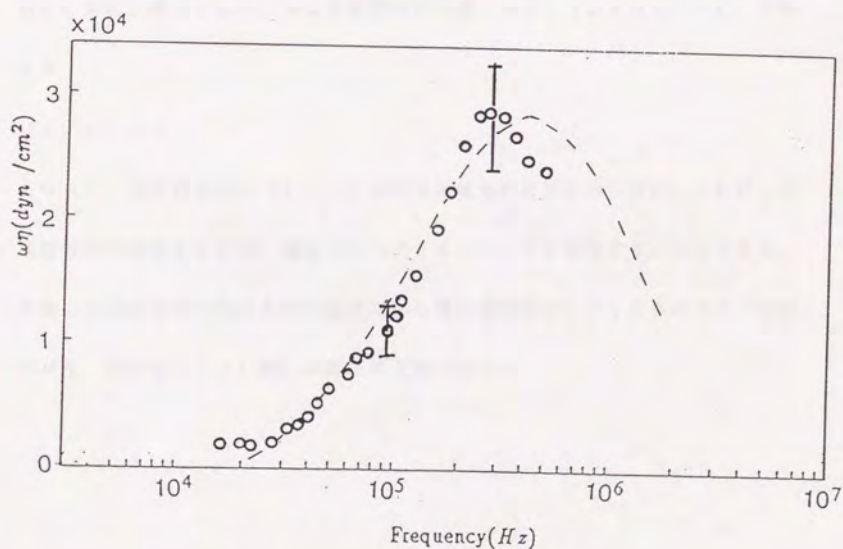


Fig.4-8 ゲル化にともなうずり弾性率増加分の周波数依存性

最後に、測定の高周波限界について述べる。Fig. 4-2に示したゲル表面波のスペクトルのピークは、 $k = 1.51 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ という低波数についてのものでありながらすでにかなり広い幅を持っている。リブロン[®]の周波数 ω は $k^{3/2}$ に比例し、減衰すなわちピーク幅 Γ は k^2 に比例するので、 (Γ/ω) は $k^{1/2}$ に比例して増加する。したがって高周波域では、 (Γ/ω) が大きくなって周波数測定精度が落ちる。しかしこれは、ずり粘性 η が周波数依存性を持たないとしたときの結果である。実際にはFig. IV-7に示すゼラチンゲルの粘性($\omega\eta$)は、周波数のほぼ0.6乗に比例しており、 η は高周波ほど小さくなる。 $(\omega\eta \propto \omega^{0.6})$ このとき

$$(\Gamma/\omega) \propto k^{-0.1}$$

となって、高波数域でも (Γ/ω) の大きさはそれほど変わらない。したがって高波数域の測定でも十分、散乱光スペクトルのピークを確認することができる。実際には高波数域で減衰の絶対値が増加し散乱光強度が小さくなるので S/N が下がり、現在のところ1 MHz が測定の上限である。

リブロン光散乱法によって、ゼラチン水溶液のゾルおよびゲルの表面を伝搬する表面波の分散および減衰を調べた。ゾル表面を伝搬する波は当然表面張力波であるが、ゲルの表面波も表面張力を復元力とする波であることが明らかになった。これにより、ゼラチンゲルの表面張力という物性量を測定することがはじめて可能となった。表面張力とずり弾性率の大きさを簡単に評価した結果、10kHz以上の高周波域では表面張力が表面形状を支配する主要な力であることがわかった。

リブロン光散乱法は、粘性測定法としても有効であり、ゾル-ゲル転移の前後での粘性率測定から、ゲルのネットワークに起因する粘性が、数100kHz域に何らかの緩和機構を有することが示唆された。

V. 結語

液体表面を伝搬する熱的表面張力波（リブロン）の伝搬を広い周波数帯域で調べることによって液体表面のダイナミクスの研究を行なう、リブロンスペクトロスコピーの技術を確立した。

新たに開発した広帯域リブロン光散乱法により、kHz ～MHz 域でリブロン周波数と減衰を測定することが可能となった。これは従来の測定限界を高周波側に2桁拡張するものである。

水、メタノール表面上の高周波リブロンの挙動は、古典流体力学によって説明できた。したがって10ns程度の時間領域では、それらの表面は流体の表面とみなすことができる。

リブロン測定によって、表面張力のみならず液体表面単分子膜が有する表面粘弾性などの力学物性も測定することができる。ミリスチン酸単分子膜についての測定結果から、それらが数100kHzで異常を示すことが明らかになった。

本測定法をゼラチンゲルに応用し、ゲル表面にも表面張力が存在することを確認した。ずり弾性を有することがゲルの一つの特長であるが、kHz より高い周波数領域で表面形状を支配する力としては、表面張力がずり弾性よりはるかに大きい。

またリブロン測定は、kHz ～MHz 域のずり粘性測定手段として有力である。ゼラチン水溶液のゲル化にともなって粘性は増加する。その周波数スペクトルが

ら、ゲルのネットワークに関係するずり粘性が、数100kHz域に緩和機構をもつ可能性が示された。

このように広帯域リブロン光散乱法は、液体表面のダイナミクスを分子レベルから解明する有力な手段である。本研究では純水液体、液体表面単分子膜、およびゾル・ゲルの3つの系について研究の実験を行なった。今後さらに様々な系に応用され、液体表面近傍の新しい物性研究に寄与することが期待される。

謝 辞

本研究は、東京大学生産技術研究所高木研究室において行なわれたものです。

高木 堅志郎教授には、筆者が大学院に入学して以来今日にいたるまで一貫して研究のご指導を頂いております。本研究の遂行にあたりましては、常に貴重なご教示とご助言を賜りました。ここに、心から感謝の意を表します。

東京大学生産技術研究所 田中 肇助教授には、研究を進める上での大変有意義なご助言を頂きました。誠に有難うございました。

明治大学 崔 博坤博士には、大学院当初より実験技術の初歩から丁寧なご指導を頂きました。また本研究の端緒となる貴重なご教示、さらには研究全般にわたる有効なご助言を頂きました。深く感謝いたします。

高木研究室 李孝雄氏、小久保旭氏、酒井春江氏に感謝いたします。大学院学生 松岡辰郎君、三浦俊明君に感謝します。またIV章の測定は、大学院学生 菊池啓記君と共同で行なわれたものであることを記し、謝意を表します。

第 I 章参考文献

- 1) H.Lamb: Hydrodynamics 6th ed. (Dover, New York 1932) 603.
- 2) J.Zollweg: Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1182.
- 3) L.B. Shih: Rev. Sci. Instrum. 55 (1984) 714.
- 4) S.Hard, Y.Hamnerius and O.Nilsson: J. Appl. Phys. 47 (1976) 2433.
- 5) S.Hard and R.D. Neuman: J. Colloid Interface Sci. 115 (1987) 73.
- 6) R.B. Dornshaw: J. Appl. Phys. 63 (1988) 1265.
- 7) J.C. Earnshaw: Appl. Opt. 24 (1985) 24.
- 8) R.V. Edwards: Appl. Opt. 21 (1982) 3555.
- 9) J.F. Chilly and J.C. Earnshaw: J. Phys. D18 (1985) 609.
- 10) I.J. Domingo: J. Colloid Interface Sci. 114 (1986) 330.
- 11) D. Byrne and J.C. Earnshaw: J. Phys. 12 (1979) 1133.
- 12) J.C. Earnshaw and R.C. McGivern: J. Phys. D. 20 (1987) 82.
- 13) M.A. Bouchiat and J. Meunier: J de Phys. 32 (1971) 561.
- 14) J. Meunier: C. R. Acad. Sci. Paris. B268 (1969) 422.
- 15) J. Meunier: C. R. Acad. Sci. Paris. B268 (1969) 92.
- 16) M.A. Bouchiat and D. Langevin: J. Colloid Interface Sci. 63 (1978) 193.
- 17) D. Mountain: Rev. Mod. Phys. 38 (1966) 205.
- 18) D.A. Pinnon, S.J. Landau, J.T. Lamacchia and T.A. Litovits: J. Acoust. Soc.

Am. 43 (1968) 132.

19) C.J.Montrose, V.A.Solovvey and T.A.Litovitz: J. Acoust. Soc. Am. 43 (1968)

117.

20) R.H.Katyl and U.Ingard: Phys. Rev. Lett. 19 (1967) 64.

21) R.H.Katyl and U.Ingard: Phys. Rev. Lett. 29 (1968) 248.

22) M.Sano and M.Kawaguchi: Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 1158.

23) K.Sakai, H.Tanaka and K.Takagi: Jpn. J. Appl. Phys. 29S-1 (1989).

24) J.Hartikainen, J.Jaarinen and M.Luukkala: Can. J. Phys. 64 (1986) 1341.

25) 超音波技術便覧、日刊工業新聞社1960.

第2章参考文献

- 1) J.C.Earnshaw:Nature292(1982)138.
- 2) M.A.Vila: V.A.Kuz and A.E.Rodriguez: J.Colloid Interfaxe Sci.107
(1985) 314.
- 3) J.A.Stone and W.J.Rice:J.Colloid.Interface Sci.61(1976)160.
- 4) D.Byrne and J.C.Earnshaw: J.Collid Interface Sci.74(1980)467.
- 5) R.C.Brown:Contemp.Phys.15(1974)301.
- 6) K.R.Atkins: Can.J.Phys.31(1953)1165.
- 7) P.A.Egelstaff:An Introduction to the Liquid State (Academic Press)
1967.
- 8) 小野 周:表面張力(共立出版)
- 9) 渡部 他:表面張力および界面(共立出版1973).
- 10) 北原:コロイドと界面の化学(広川書店1967).
- 11) 新実験化学講座18 界面とコロイド:日本化学会編(丸善1977).
- 12) H.Lamb:Hydrodynamics 6th ed.(Dover, New York 1932)p.627.
- 13) V.G.Levich:Physicochemical Hydrodynamics:(1962)591.
- 14) L.Kramer:J.Chem.Phys.55(1971)2097.
- 15) M.Baus:J.Chen.Phys.76(2003)1982.
- 16) M.Baus:J.Chem.Phys.78(1983)483.

- 17) C.F.Tejero, M.J.Rodriguez and M.Baus:Phys.Lett.98A(1983)371.
- 18) A.Hajiroo and J.C.Slattey:J.Colloid Interface Sci.112(1986)325.
- 19) J.C.Earnshaw:Phys.Lett.92A(1982)40.
- 20) F.C.Goodlich:Proc.Roy.Soc.Lond.A374(1981)341.
- 21) K.Sakai,H.Tanaka and K.Takagi:Jpn.J.Appl.Phys29(1989)L2247.
- 22) 化学便覧 (日本化学会 1975) .

第Ⅲ章参考文献

- 1) 渡部 他：表面張力および界面（共立出版1973）。
- 2) 北原：コロイドと界面の化学（広川書店1967）。
- 3) 新実験化学講座 18 界面とコロイド：日本化学会編（丸善1977）。
- 4) K.B.Vlodgett and I.Langmuir:Phys.Rev.51(1937)964.
- 5) G.C.Nutting and W.D.Harkins: J.Am.Chem.Soc.61(1939)1180.
- 6) N.K.Adam and G.Jessop: Proc.Roy.Soc.Lond.(A)12(1926)362.
- 7) B.M.Abraham, J.B.Ketterson, K.Miyano and A.Kuency:J.Chem.Phys.75
(1981)3137.
- 8) L.Ting, D.T.Wasen, K.Miyano and S-Q.Xu: J.Collid Interface Sci. 102
(1984)248.
- 9) K.Miyano, B.M.Abraham, Li Ting and D.T.Wasen:J.Collid Interface
Sci.92(1983)297.
- 10) C.H.Sohl, K.Miyano and J.B.Ketterson:Rev.Sci.Instrum.49(1987)1464
- 11) L.Kramer:J.Chem.Phys.55(1971)2097.
- 12) D.Byrne and J.C.Earnshaw:J.Phys.D.12(1979)1145.
- 13) S.Hard and R.Neuman: J.Colloid Interface Sci.83(1981)315.
- 14) S.Hard and R.Neuman: J.Colloid Interface Sci.120(1986)15.
- 15) D.Langevin:J.Colloid Interface Sci.80(1981)412.

16) V.Thominet, C.Stenvot and D.Langevin:J.Colloid Interfaxe Sci.126

(1988)54.

17) D.Langevin:Colloids and Interfaces 21(1986)313.

第IV章参考文献

- 1) 機能性ゲル (共立出版)
- 2) 北原: コロイドと界面の化学 (広川書店1967) .
- 3) H.Lamb:Hydrodynamics 6th ed. (Dover, New York 1932) p.627.
- 4) 柴山: 弾性表面波工学 (電子通信学会1973)
- 5) 鈴木: 水および水溶液 (共立全書)
- 6) V.G.Levich:Physicochemical Hydrodynamics: (1962) 591.
- 7) 田中、三浦、西: 音波の物性と化学討論会講演論文集 (1988) 49.

本研究に関してすでに発表されたもの

原著論文

- ・ K.Sakai, P.-K.Choi, H.Tanaka and K.Takagi: Measurement of thermal ripplon on liquid surface by light scattering technique.
Jpn.J.Appl.Phys.29S-1, 22
- ・ K.Sakai, H.Tanaka and K.Takagi: Dispersion of thermal ripplon on free surface of pure liquids measured up to 6MHz.
Jpn.J.Appl.Phys.29 (1990) L2247
- ・ K.Sakai, H.Tanaka and K.Takagi: A new light scattering technique for a wide band ripplon spectroscopy.
Rev.Sci.Instrum. (in press)

国際会議予稿

- ・ K.Sakai, H.Tanaka and K.Takagi: Wideband spectroscopy of liquid surface ripplon (1990 IEEE Ultrasonic Symposium)

学会発表

- ・ 酒井、田中、高木：液面リブロン の広帯域スペクトロスコピー
日本音響学会 (1989.10)
- ・ 酒井、田中、高木：サーマルリブロン の高周波異常分散
音波の物性と化学討論会：(1989.11)

- ・ 酒井、田中、高木：光ビート分光法による液面リブロン の広帯域測定
超音波エレクトロニクスシンポジウム (1989.12)
- ・ 酒井、田中、高木：リブロン光散乱法による表面張力の周波数分散
日本音響学会 (1990.3)
- ・ 酒井、崔、田中、高木：光散乱法による液面リブロン の広帯域分散測定
日本物理学会 (1990.3)
- ・ 酒井、田中、高木：液体表面単分子膜とリブロン の分散
日本音響学会 (1990.9)
- ・ 酒井、田中、高木：液体表面単分子膜上を伝搬するリブロン の分散
音波の物性と化学討論会 (1990.11)
- ・ 菊池、酒井、高木：ゼラチンゲル上表面波の光散乱測定
音波の物性と化学討論会 (1990.11)

