

リプロンスペクトロスコピーによる液体表面単分子膜の構造評価

Recent Progress in Ripplon Spectroscopy

酒井啓司*・坂本直人**・細田真妃子***・高木堅志郎**

Keiji SAKAI, Naoto SAKAMOTO, Maiko HOSODA and Kenshiro TAKAGI

1. はじめに

以前に本誌の解説でリプロンスペクトロスコピーを紹介してから、かれこれ10年が過ぎようとしている。¹⁾ 10年前に作った装置が一応きちんと働きつづけ、研究成果を出しつづけているということは、われながらなかなか立派であると思う。また「自己組織化」とか「複雑流体」とかいう言葉がおおはやりする昨今の風潮の中で、とりあえずその一翼を(かなりはずれのほうだが)担っている液体表面の研究が盛んだったこともあり、国内外にもそこそこにリプロン愛好者は増えている。装置としても、非接触で非破壊という光検出の特性を生かして様々な付加価値を備えたリプロン光散乱法が作製された。本稿では、この10年間のリプロンスペクトロスコピー技術の進展と、これを用いて行われた液体表面研究の概要を紹介し、また今後の展望についても触れてみたい。

2. リプロンスペクトロスコピー再び

もし10年前にお読みいただいた方がいたとしてもきっともうお忘れであろうから、ここで再び簡単にリプロンとは何か、これを光でどのようにして測定するか、を簡単に述べたい。²⁾ 表面張力波の伝搬が、液体表面の持つ様々な機械的物性を反映していることは周知のとおりである。実際、液体表面に吸着した単分子膜の物性を人工的に励起した表面張力波の伝搬状態から調べる試みは古くから行われている。しかし励振表面波の周波数をあまり高くできないという事情があり、分子が関与するような高速現象の解析には限界があった。この点、熱的に励起されたリプロンは、人工表面波測定の限界を超えた高周波領域において有効である。

たいていの方は水面をゆらゆらと伝搬していく表面波を

ご覧になったことがあると思うが、液体の表面波は波動の中でも最も波の概念を直感的に理解しやすい「でこぼこ」の伝搬である。光がこの凹凸のある面に入射すると、凹凸は光に対して回折格子として働く。光が空気中から液体表面に垂直に入射する場合、光の波数を K ($=2\pi/\Lambda$: Λ は光の波長)とすると、波数 k の凹凸は $k=K\sin\theta$ で与えられる方向に回折光を生む。これはいわゆる「運動量(波動の運動量は)の保存則」である。実際の液面は様々な波長のリプロンで覆われているため、光の散漫散乱を生じる。このとき光の散乱パターンは液面の凹凸のフーリエパターン、いいかえると振幅(の2乗)の波数依存性を表現していることになる。そこである特定の角度にやってくる光を検出すると、これは自動的にある波数のリプロンを取り出す光学系を構成していることになる。光源として可視光を用いた場合、波長 $1\mu\text{m}$ のリプロンによる散乱角は約30度である。

さて、表面張力波はある位相速度を持って動いているので、この表面の回折格子は一定の速度で表面を移動しつつある。このためこの回折格子による回折光はドップラーシフトの影響を受けて周波数が変化し、この変化分は光の散乱を引き起こしたリプロンの周波数と一致する。したがって散乱光の周波数が入射光のそれに比べてどれだけ変化したかを調べれば、リプロンの周波数を知ることができる。また液面を伝搬するリプロンは表面近傍の流れを伴うために液体の粘性による減衰を示し、このためその寿命 τ は有限である。これはすなわちリプロンと光が相互作用する時間が τ に制限されていることを意味し、この結果、レーザー光は液面への入射時点でのきわめて細い線スペクトルから、 $1/\tau$ の周波数幅を持つインコヒーレント光になる。つまりリプロンピークの幅からリプロンの減衰定数を求めることができるのである。微小な光周波数の変調状態を知るためには光ヘテロダイン法という分光法を使用する。あらかじめ入射光の一部を参照光として取り出してお

*東京大学生産技術研究所 材料界面マイクロ工学研究センター

**東京大学生産技術研究所 物質・生命部門

***東京農工大学 ベンチャービジネスラボラトリー

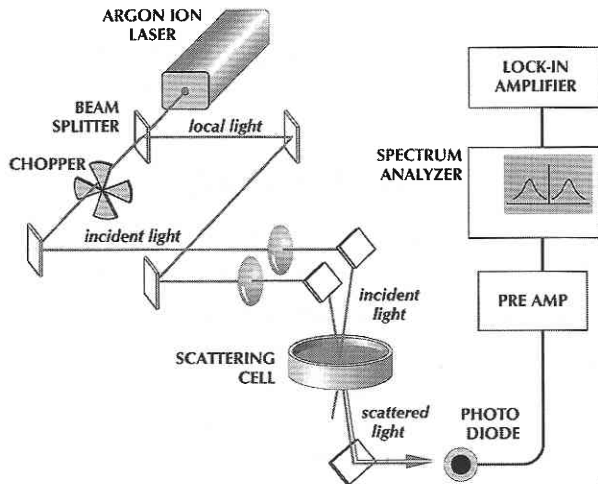


Fig. 1 Blockdiagram of the ripplon light scattering system.

き、これをリップロンによる散乱光と重ね合わせる。この両者をフォトダイオードなどで受信すると、その出力には二つの光の差周波数成分が現れる。この過程で圧倒的に大きい光の周波数は引き算によって差し引かれるため、スペクトル解析にはコリレーターやスペクトラムアナライザなどの電子機器をそのまま用いることができる。図1にリップロスペクトロスコピー装置の模式図を示す。

最近のレーザーの安価で高性能なこと、光ディテクターの圧倒的な進歩等々の技術発展の恩恵にさずかり、わがリップロン装置もそれなりの性能の向上を果たしている。最近では50 MHz程度のリップロン観察が可能になっている。この領域はもはや波動が過減衰を示す、すなわちリップロンが波とみなせなくなるぎりぎりの領域であり、われながらそんな一波長しか伝搬しない波がよく測定できるものだと感心する。もちろん測定には極めて慎重な注意と、ノウハウの蓄積と、熟達した技術が必要であるかというところというところはまったくなく、大学院生の最初の練習にちょうどついでつけ、という程度の難しさである。

3. リップロスペクトルと表面物性

このような装置でリップロンのスペクトルを観察すると、入射光の周波数を中心に左右二つのリップロンピークが現れる。このスペクトルの形を解析することで液体表面の高周波ダイナミクスを知ることができる。まず純粋な液体の表面のように表面張力のみが存在して、表面粘弾性が無いとき、波数 k のリップロン周波数 ω および減衰定数 Γ は、 σ を表面張力、 η を粘性、 ρ を密度として次の式で与えられる⁵⁾。

$$\omega = (\sigma/\rho)^{0.5} k^{1.5} \dots \dots \dots (1)$$

$$\Gamma = 2 (\eta/\rho) k^2$$

したがって ω と Γ を散乱角をいろいろに変化させながら測定すると、表面張力と液体のずり粘性の周波数依存性を調べることができる。この二つの式は100 kHz以下の低周波数領域で成り立つ近似式であり、厳密にはもうちょっと込み入った方程式を解かなければならないが、計算機を使えば大した問題ではない。いずれにせよ純粋な液体についてMHzを越える領域でリップロンの挙動を調べた結果からは、未だに表面張力の周波数依存性が発見されたという報告はなされていないようである。すなわち 10^{-8} 秒程度の時間領域では、液体表面は依然として流体として振舞っていることになる。この結果は、表面の上に二次元の粘弾性を持つ分子膜を載せたときの基板の性質として重要である。

次に液体表面に単分子膜が吸着している場合を考える。リップロンは表面の凹凸の伝搬であるが、実は表面の伸び縮みも伴って伝搬する。単分子膜は二次元の粘弾性である表面粘弾性を有しているため、表面の伸び縮みに対して応力が働く。液面の運動に対する境界条件としては、純粋液体では考えなかった表面接線の方向の力が加わるため、膜の存在によりリップロンが伝搬の様子が変化するのである。リップロスペクトルの形から表面粘弾性の値を定量的に求めるプロセスは多少複雑であるが、多少の根気をもって計算すればリップロン伝搬から単分子膜の表面粘弾性を定量的に求めることができる。

さて具体例を示す前に、ここで簡単に液体表面に吸着した単分子膜の性質について紹介する。ラングミュア膜と呼ばれる不溶性界面活性剤の単分子膜は、三次元の物質と同様に温度や圧力(表面圧)に応じて凝集状態が変化することが知られている。膜が十分希薄であれば、その π -A曲線は理想気体の振る舞いとして理解できる。これを圧縮してゆくと一部が液相に転移し始め、さらに圧縮すると膜全体が均一な液相に転移する。これより密度の大きい凝集状態には様々な液相・固相が出現することが知られており、話は込み入ってくるのだが、少なくとも最初の気液転移については3次元における流体の気-液転移とのアナロジーが成り立つと考えてよい。

この気相と液相が共存する領域は、従来の表面圧測定だけでは何が起きているのか判断することはできない。力学的な安定条件により液体表面ではいたるところ表面圧は共通だからである。一方、吸着分子の凝集状態の差は表面弾性には大きく影響する。たとえばミリスチン酸単分子膜の場合、気液共存状態における気相の表面弾性率はほぼ0であるが、液相においては10 mN/m程度の値を持つ。リップロン測定で気-液相分離を起こしている液体表面の局所的な表面弾性率を調べれば、そこが気相かあるいは液相かは容易に判断できるのである。このように肉眼では見ることのできない分子一層膜の凝集状態が、リップロン測定でははっきりと確認できる。

4. ラングミュア膜に見る2次元の相分離と臨界現象³⁾

このように気液共存状態における液膜、気膜それぞれの弾性率が評価できるということになると、単分子膜の相転移や臨界現象の研究に大いに役に立つ。たとえば光プローブを液面上を走査することによって、液面での相分離の様子を可視化することも可能となる。

さて3次元における物質の挙動から類推すれば、温度を上げることによって気液の共存線は徐々に近づいてゆき、最終的には気液の臨界点に達することが予想できる。これまでも π -A曲線の精密測定から、これら単分子膜の臨界点を求めようとする試みは数多く行われてきた。従来の表面変形に伴う表面圧の変化を測定するという方法で問題となるのは、実際に加える変形が微小とはいえかなりの大きさになることである。その点、リプロンによる弾性率測定では、歪みが $\delta A/A \sim 10^{-6}$ 以下のきわめて微小な変形に対する、数10kHz域の高周波の弾性率を測定していることになる。気液共存からさらに液化が進み全体が液膜に転移する点は、一般にはスピノーダル線の外側にあると考えられるため、リプロンによる摂動程度では、液膜中に気泡が生じる心配はない。この意味で、リプロン測定による高周波弾性率は、正しく気液共存点から立ち上がる π -A曲線の傾きを与えているのである。

では温度を変えながら測定した気膜・液膜の表面弾性率の振る舞いをFig. 2に示す。温度が上昇するのに伴って液膜の弾性率が減少していることがわかる。残念ながらリプロン測定では(静的な表面圧測定でも事情は同じだが)臨界点のごく近傍で0に収束してゆく表面弾性率の値を精密に測定するほどの精度には欠ける。したがって、観察された臨界挙動がいかなる臨界指数を持つか、あるいはどのユニバーサリティクラスに属するのかといった精度の高い

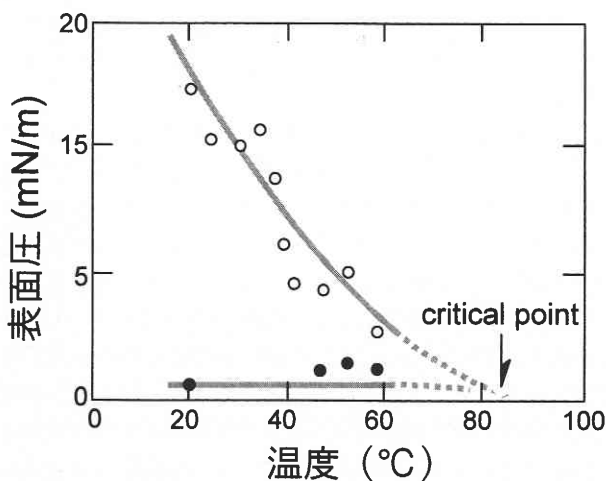


Fig. 2 Critical behavior of the surface elasticity in the myristic acid monolayer.

議論は不可能である。しかし物理モデルの種類によらず、臨界点に向かって表面弾性率が単調に減少してゆく傾向を追えば、その行き着く先が気液臨界点であるという事は間違いなさそうである。

5. 時分割リプロン測定⁴⁾

さてリプロン光散乱の大きな利点の一つに「非接触測定」である、という点がある。これはたとえば液体表面の形を変化させたり、あるいは表面に流れを作ったりしながら、そのダイナミックな応答を調べるときには非常に有利である。釣り板法のような接触測定では、プローブが液面に少なからぬ影響を与え、場合によっては表面の単分子膜を破壊してしまう。そこへいくとリプロン測定は、液面にレーザーを照てるだけであるから液面を乱すことも無い。ここはその応用のひとつとして、時分割リプロン光散乱法を紹介する。

液面への分子の吸着現象で興味深いのは、その典型的な時定数がたとえば 10^{-9} 秒 \sim 10^4 秒ときわめて広い範囲にわたることである。このため測定する対象に応じて適当な測定法を選ぶことになる。時定数が大体1秒前後であれば、液面の大きさを周期的に変動させて液面の応答を観察する方法が有力である。このため液体表面を掃いて表面積を変化させる可動バリアを周期運動させる。単分子膜が浮いているとこの変形に伴って表面の流れが起こり、釣り板などの表面探触子には余計な力を加えてしまうのだが、リプロン測定ではその心配はない。液面の周期変形のある位相での信号を得るために、エンコーダーで運動するバリアの場所を読み取り、ごくわずかの時間だけスペクトラムアナライザーが信号を取り込む。これを一周期にわたって行い、変形そのものの位相と比較する。(Fig. 3)表面弾性および粘性が、変形に追従して現れる表面張力変化の振幅と位相おくれから求められる。このような測定を面積変形の周波数を変えながら行くと、前と同様の表面粘弾性の周波数スペクトルが描ける。Fig. 4に示したのはデシルアルコール水溶液で観察された緩和スペクトルである。先程と同様の振る舞いを示しているが、現れる周波数はまったく異なっている。この緩和がまた厄介で、そのスピードには分子拡散過程と表面に形成されたエネルギー障壁の両方が寄与しているらしい。しかしたとえそう考えても、理論と実験は完全には一致しない。そうこうするうちに、溶液の可溶性表面吸着膜にも、不溶性単分子膜に見られるのと同様に気-液相転移があってもおかしくない、という理論まで現れた。先程の結果はこの未知なる相転移点を仮定するとうまく説明できるのだが、今のところそれでよいという確証はない。

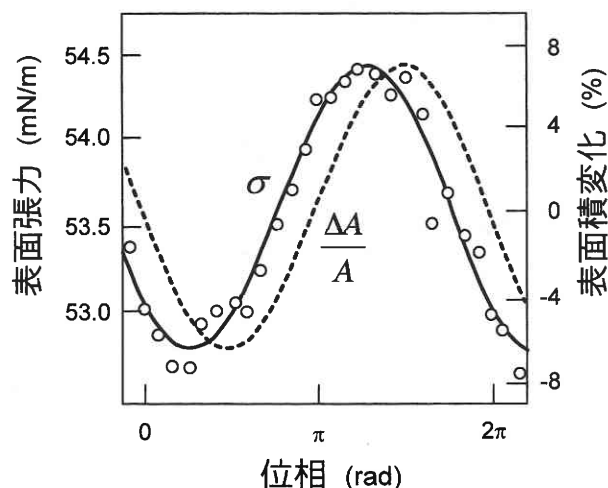


Fig. 3 Typical example of the time-dependent surface tension obtained by the time-resolved ripplon light scattering spectroscopy.

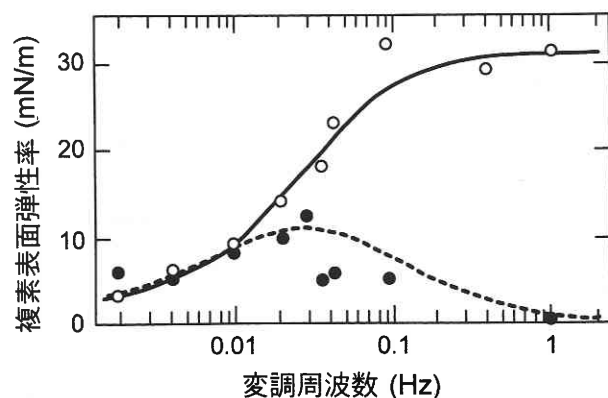


Fig. 4 Typical example of the surface relaxation spectrum obtained for the aqueous solution of decyl alcohol. Closed and open circles represent the real and imaginary part of the complex surface elasticity, respectively.

6. 非対称なリプロンスペクトル⁵⁾

最後に最近、試してみた実験について紹介しよう。リプロンのピークというのは中心対称に二つ現れるが、これらはそれぞれ表面上に描かれた散乱ベクトルにそって、つまりベクトルの矢印の方向に進むリプロンと、ベクトルとは反対向きに進むリプロンによる寄与である。つまり左右は別々のリプロンによって作られている。空間的な対称性が成り立っている場合には、右に進むリプロンと左に進むリプロンは同じ物理法則と同じ物理定数にしたがうため、その伝搬には区別がつかず、結果としてリプロンスペクトルは左右対称になる。ここでちょっといたづらをして、左向きと右向きの区別がつくようにする、つまり普段は安定したセルに入れてある液体試料を流してやる。こうすると流れにそって進むリプロンと、流れに逆らって進むリプロンでは静止系から見た伝搬速度は異なったものとなる。この

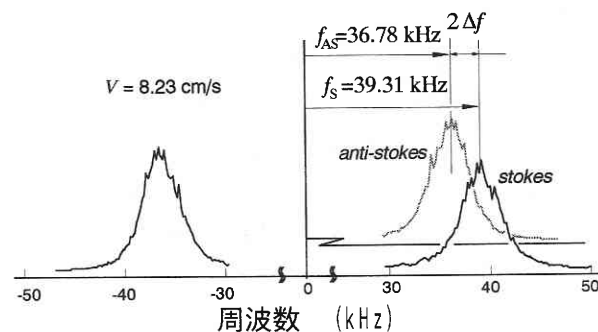


Fig. 5 Asymmetric ripplon spectrum observed for pure water surface under the surface flow.

とき当然の帰結として、リプロンスペクトルの左右対称性は破れてしまう。Fig. 5に流動する液体表面で実際に得られたリプロンスペクトルを示す。明かに左のピークは右側のそれより中心に近い。純粋な熱揺動現象の構造因子が、左右非対称に出てくるおもしろい(かつ単純な)例である。過去に筆者らは、サーマルフォノンによるブリュアンスペクトルが、温度勾配があって熱流が存在する条件下では左右非対称の大きさとなることを実験的に示した。⁶⁾ その時のうたい文句は「熱流とフォノンのカップリング」とか「非平衡系の熱揺動現象」とか、なにやら怪しげなものであった。今回のうたい文句は見事に簡単で「リプロン流速計」である。流速を測るのにわざわざワット級のレーザーを導入するのか疑問の方もおられようが、これには理由がある。我々が研究対象としている分子の吸着した表面は、動的に不均一な吸着現象のおかげで表面張力の局所的な不均一が生じ、これが表面近傍の流動を生じさせる原因となる。したがってこれらの膜がある場合、流れる水量から表面の流動速度を決めることができない。逆に表面が流動するにしたがって形成されていく吸着層の様子を、この表面流れの分布から調べることができる。

現在作製中の装置は、この流れるプールで分子が表面に浮いてくる様子を、リプロンによる流速と粘弾性の同時測定から精密に調べようというものである。じつにわかりやすい、また見ていて楽しいおもちゃのような装置だが、その性能には自信がある。成果をご期待頂きたい。

リプロンというのは変形の波、すなわち「力学的な波」で、そのもたらす情報もメカニカルなものである。これまで紹介してきたように、これ自体は非常に役に立つ情報なのだが、これだけでは液面単分子膜の姿を「垣間見る」程度のことしかできない。そこで最近では偏光解析などの分光学的手法とリプロン光散乱法を組み合わせ、表面の分子の凝集状態と力学的性質を同時に調べる試みなどが進められている。対象となる表面も、単分子膜から多層分子膜へ、あるいは液晶表面などに形成される秩序を持った表面

相などへと広がっている。さらに光測定の特長を生かして、高温・高圧などの極限環境への応用も可能である。

(2001年7月10日受理)

参考文献

- 1) 酒井 啓司, 高木 堅志郎: 生産研究 45 (1993) 774.
- 2) K. Sakai and K. Takagi : Rev. Sci. Instrum. **62**, 1192 (1991).
- 3) N. Sakamoto, K. Sakai, K. Takagi: Phys. Rev. E **53**, 6164 (1996).
- 4) D. Mizuno, K. Hattori, N. Sakamoto, K. Sakai, K. Takagi : Langmuir **16**, 643 (2000).
- 5) M. Hosoda: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L 231.
- 6) K. Hattori, K. Sakai and K. Takagi: J. Phys., Condens. Matter **10** (1998) 3333.