

博士論文(要約)

リボン光散乱による
複雑流体表面物性の研究

古賀 俊行

近年、マイクロカプセルや界面活性剤の単分子膜といったサイズの小さな液体構造物の作製についての研究が盛んに行われている。作製物の典型的な大きさは μm 程度であるため、表面張力をはじめとする表面物性が大きな役割を果たす。表面物性測定には、吊り板法をはじめ様々な測定法が知られているが、いずれも接触測定法であり、 mm オーダーまでのマクロな液体表面物性測定に限られ、 $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ サイズの液体構造物の測定には向いていない。一方、リプロンスペクトロスコーピーでは、表面の波の伝搬の様子を観察することで表面物性を知ることが出来ることから、微小な液体構造物の測定も可能である。本研究では、リプロンスペクトロスコーピーを用いて $\text{nm} \sim \mu\text{m}$ サイズの液体構造物の表面物性測定を行い、液体の微細構造に特有な現象の研究を行った。

複層液体表面の物性測定

インクジェット技術によりマイクロカプセルの作製は可能となったが、カプセル状のままの表界面測定は技術的にまだ困難を伴う。そこで、この基礎的な実験として、カプセルを平面状に開いた複層液体構造の表界面の物性測定を行った。具体的には、十分深い水の上に $1\mu\text{m} - 50\mu\text{m}$ の厚さの油を展開し、その表界面の波の伝搬モードの観察を行った。

この油薄膜の厚さは観察するリプロンの波長と同程度であるため、表面波の伝搬の性質から表面と界面の波と一緒に伝搬し、その伝搬は膜厚に依存する、というこれまでに見られなかった性質の伝搬が観察されると考えられる。そこで、実験に即した複層液体構造の波の伝搬モデルを立て、リプロンの分散を求めた。各層にナビエーストクス方程式、及び非圧縮条件を課し、表界面における鉛直方向の速度の連続性から各層の速度ポテンシャルを定める。さらに、境界条件として表界面における圧力のつりあいの式を立てて解くことで、複層液体構造における分散関係を得る。結果を図 1 に示す。伝搬モードが 2 つ存在し、 $kd=1$ の領域でモードの違いが明確になることがわかる。さらに、表界面の振幅比の計算から、高周波数側のモードは表界面が同位相で伝搬する一方で、低周波数側のモードは逆位相で伝搬することがわかる。そこで、2 つの伝搬モードを高周波数側から順に **bending mode**(高周波数側)、**squeezing mode**(低周波数側)と名付けた。また、複層液体構造のリプロンスペクトルは **bending mode** と **squeezing mode** それぞれのスペクトルの重ね合わせであると考えられ、以下、各モードの減衰係数及び散乱光強度を計算した。減衰係数は、ずり粘度によるエネルギー散逸 \dot{E} と表面エネルギー E_U とバルクの運動エネルギー E_K の和で表される全力学的エネルギーから、 $\dot{E}/2(E_U + E_K)$ により求めた。また、得られた減衰係数の値を利用して各モードの減衰比 (Γ/ω) を計算すると $\Gamma/\omega < 1$ であることが確認され、いずれのモードも波は伝搬すると考えられる。一方、散乱光強度の計算には **Raman-Nath** 回折理論を用いた。この理論によると、位相格子振幅(**Raman-Nath** パラメータという)を ν_{RN} とおくと、その散乱光強度 I は $I \propto \nu_{\text{RN}}^2$ で表される。リ

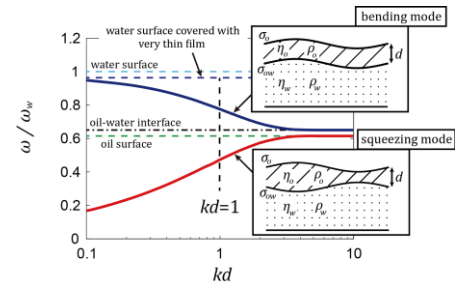


図 1. 複層液体構造の分散関係。

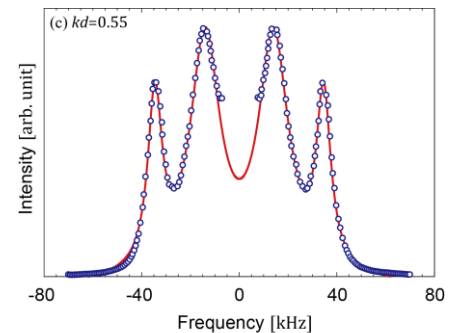


図 2. 複層液体構造のリプロンスペクトル。薄膜は 1 cSt シリコンオイルを用いた。

プロンも光に対して位相回折格子として働き、振幅が非常に小さい(1 Å)ためこの理論を適用することが出来る。また、各モードにはエネルギーが等しく分配されていることと、振幅に関する仮定を与えることで、各モードの散乱光強度比が計算される。

リプロン光散乱法により得られたスペクトルの一例を図 2 に示す。スペクトルから得られる周波数・減衰係数・散乱光強度比の測定結果を、理論計算と比較したところ、非常によく一致した。

さらに、表面波励振法を用いて **bending mode** のみを励起し、その位相速度を測定することで、**bending mode** が高周波数側であることを確かめた。

可溶性単分子膜の表面粘弾性緩和現象

疎水基と親水基の両方を持つ両親媒性分子を水に滴下すると、ナノサイズの厚さの単分子膜を水表面に形成する。この両親媒性分子において、親水基の影響が疎水基よりも大きい時、分子は水の中にも潜り込むことが出来る。この時、表面の分子密度とバルク内の濃度が平衡状態を保っており、バルクと単分子膜の分子同士の交換により緩和される。このような性質を持つ単分子膜を可溶性単分子膜と呼ぶ。この緩和機構は、緩和周波数と緩和強度によって特徴づけられ、表面粘性と表面弾性を調べることでその値が決定される。本研究では、これまで研究例の少ないカルボン酸塩のうち、ドデシル酸ナトリウム ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COON}_a$) を可溶性単分子膜として用い、表面粘弾性を測定して緩和周波数・緩和強度を決定し、理論との比較を行った。

可溶性単分子膜における表面の分子密度とバルク内の濃度との平衡関係は、**Frumkin** の吸着式で表される。これは表面張力と表面分子密度の関係を表すもので、この式中のパラメータを用いて緩和強度、及び緩和周波数が理論的に計算される。一方、可溶性膜の表面粘弾性スペクトルは、バルク内の拡散方程式と表面の分子の収支関係(境界条件)により、厳密に計算することが出来る。実験では、0.01 mM～5 mM まで 9 種類の濃度の水溶液を用意し、吊り板法により測定した各水溶液の表面張力の値から **Frumkin** の吸着式を用いてパラメータの値を求め、緩和周波数と緩和強度の値を理論的に予測した。また、各水溶液のリプロンスペクトルを取得し、スペクトルの厳密式でフィッティングして表面粘性と表面弾性の値を求め、緩和スペクトルから緩和強度と緩和周波数の値を決定した。粘弾性スペクトルの一例を図 3 に示す。各濃度に対して緩和強度と緩和周波数を実験的に決定し理論と比較したところ、実験結果は理論計算とよく一致した。

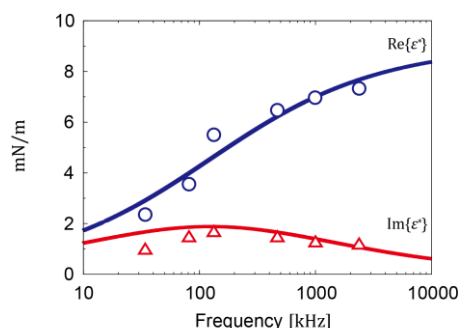


図 3.濃度 0.267 mM ドデシル酸ナトリウム水溶液の表面粘弾性スペクトル。

不溶性単分子膜の表面粘弾性緩和現象

両親媒性分子において疎水基の影響が大きい時、両親媒性分子は水中に潜り込むことが出来ず、水表面のみに存在する。このような膜を不溶性単分子膜という。本研究ではまず、不溶性単分子膜の表面弾性・表面粘性を測定した。試料には、これまで測定例のないピストン油のひとつであるミリスチン酸エチルを用いた。

表面弾性と表面粘性は厳密式を用いて計算により求めることが出来るが、他にも馬蹄図を描いて視覚的に求めることも出来る。馬蹄図とは、表面弾性と表面粘性の値の変化によるリブロンスペクトルの周波数と減衰係数の変化の理論値をチャートにしたものであり、測定したスペクトルの周波数と減衰係数を馬蹄図の中にプロットすることで、単分子膜の表面弾性と表面粘性を一意に求めることが出来る。本項ではこの手法を用いて表面弾性・表面粘性の値を求めた。これにより、緩和の存在が確かめられた。ここでは、Maxwell モデルによる緩和曲線を用いて緩和強度と緩和周波数の値を決定した。

不溶性単分子膜の場合は密度の変動が膜内の拡散により均一化される、という緩和機構が考えられ、破碎、二層化、核生成といった機構が知られている。本研究では、核生成と仮定して緩和周波数を見積もったところ、オーダーの一致した結果が得られた。

定常熱非平衡状態のリブロン伝播

ここまでは、試料の温度が一定の熱平衡状態におけるリブロンの測定であった。これに対し、温度勾配を持った熱非平衡状態における研究は、バルク中のフォノンに関しては実験・理論的考察共によく行われているのに対し、リブロンに関しては殆ど例がない。そこで、熱非平衡状態におけるリブロンの伝播について理論的に予測し、実験で確かめた。

リブロンは熱励起表面張力波であり、その伝播の数密度は絶対温度に比例する。従って、熱非平衡状態の場合、高温から低温に向かって伝播するリブロンの数密度は、逆向きに伝播するリブロンの数密度よりも多くなるため、その数密度の差が左右のリブロンピークの高さの差として現れる。

非対称度の計算についてはフォノンに関する研究で多くなされており、時間相関関数の温度に温度勾配項を加えたものをフーリエ変換することで、スペクトルに温度勾配項が残り、それが非対称項となる、というものである。この計算と同様にしてリブロンの非対称スペクトルを計算することも出来るが、リブロンはその励起率が絶対温度に比例し空間減衰を伴って伝播する、という性質に則って計算すれば、非対称パラメータをもっと簡単に計算することが出来る。この計算手法は、実際の測定系の状況を全て考慮に入れて簡単に計算出来るという特徴を持つ。また、一定温度勾配が無限に広がると仮定すると、過去の計算結果とも一致する。

試料には、単分子膜を純水表面に展開したものを用いた。純粋表面に不溶性の分子を展開すると、表面張力の勾配に応じて低温側に分子がより多く集まる。その結果、高温側と低温側の表面張力が等しくなり、マランゴニ対流を抑止することが出来る。これにより、定常熱非平衡状態を実現することが出来る。

結果の一例を、図 4、5 に示す。実験結果は理論計算とよく一致した。

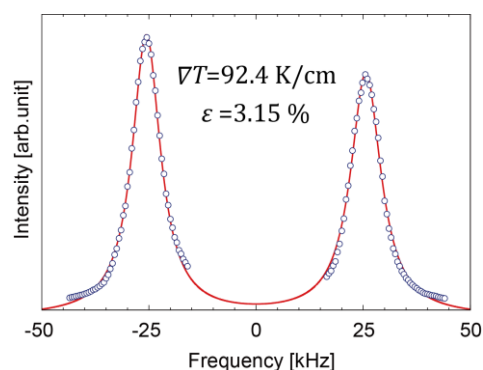


図 4.非対称スペクトル。

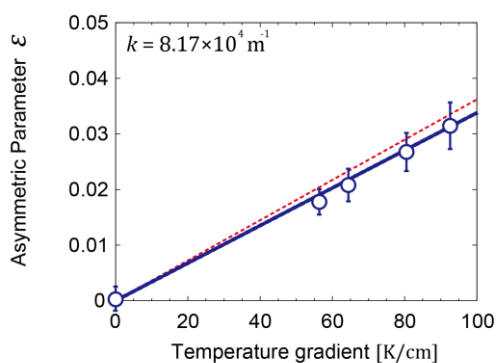


図 5. 実験結果と、理論計算との比較。実線は本研究における理論計算値、破線は先行研究による理論計算値を表す。

以上のリブロン測定により、水の上に波長と同程度のミクロンサイズの厚さの油膜を展開した複層液体構造の表界面における膜厚に依存した2つの新しい伝搬、単分子膜の表面粘弾性測定による緩和機構の観察から物質内の局所的な構造のダイナミクス、定常熱非平衡下のリブロン伝搬の測定から熱勾配に対応したリブロンの数密度の違い、という液体表面における新たな構造を解明することに成功した。