

論文の内容の要旨

論文題目 気液界面に形成される2次元分子集合体の相転移と臨界現象

氏名 坂本 直人

気体 / 液体 界面 (フリーサーフィス) に形成される、分子の長さ程度の厚みしかない膜を研究対象とする。これらの膜では、膜の平均密度や温度がある条件にあるとき、ヨコ方向には疎密の分布、タテ方向には層の積み重なりなど、さまざまな構造が生じる。本研究では、2つの手法、リブロン光散乱法と角度走査リフレクトメトリを用いて、各種の膜を観察し、上記の構造を相転移と臨界現象という視点から考察した。また、フリーサーフィス観察にあたっての両手法の有効性についても検討を行った。

以下では、測定手法を説明した後、4つの実験すなわち、ラングミュア膜の気液相転移と臨界現象、液晶ラングミュア膜の単層膜多層膜転移、リブロンスペクトルと液面反射率の同時測定によるラングミュア膜の構造の観察、等方相における液晶のフリーサーフィスの構造、について述べる。

リブロン光散乱法は、液面のさざなみ (リブロン) が光を散乱する現象を利用したものである。リブロン分散関係を得ることができる。この分散関係は、表面張力の大小や膜の有無によって異なってくる。本研究ではこの手法を、主に膜の2次元弾性率を求めるために用いている。リフレクトメトリは、液面にレーザー光を収束させつつ入射し、反射光断面の強度分布を測定する。膜の屈折率と厚さに関する情報を得ることができる。

ひとつめの実験は、ラングミュア膜の気液相転移と臨界現象に関するものである。L膜の気液共存領域から一様領域への転移の過程で現れる臨界現象について、従来の $\Pi - A$ 測定とは異なるアプローチを提案する。すなわち、リブロン光散乱法による表面弾性率 ε の温度依存性測定（図1）から臨界点に迫る試みである。

ミリスチン酸L膜について、実験結果にファンデルワールスの状態方程式

$$\Pi = \frac{k_B T}{A - b} - \frac{a}{A^2}$$

をフィッティングすることにより、臨界温度を85℃と推定した。

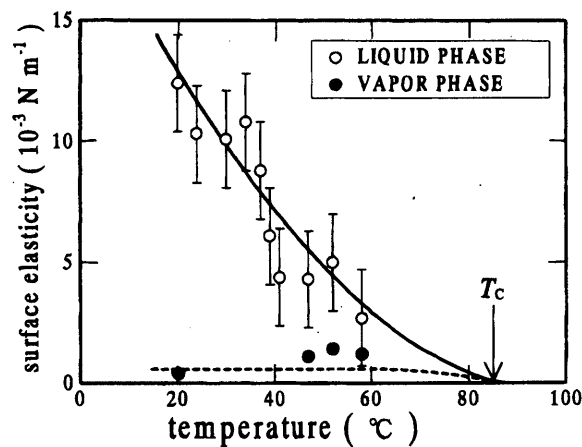


図1

ふたつめの実験は、液晶ラングミュア膜の単層膜多層膜転移に関するものである。液晶性分子8CBは、空気/水界面で単層膜3層膜転移を起こすといわれている。この様子を、リブロン光散乱法とリフレクトメトリで調べる。

いずれの手法でも、2相共存状態が観察できた。

リブロン光散乱法により3層膜と単層膜の表面弾性率を得た（図2）。両者の比は、それぞれの膜をバネにたとえるシンプルなモデルと矛盾しない。 $\Pi - A$ 曲線の測定結果とも整合する。

リフレクトメトリによる反射率測定（図3）の結果から、3層膜と単層膜の厚さの比が2.0であることが分かった。

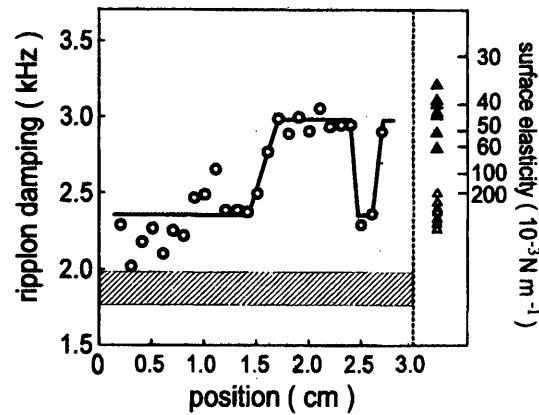


図 2

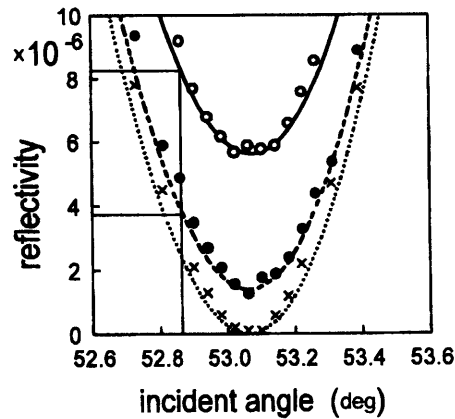


図 3

みつつめの実験は、リブロンスペクトルと液面反射率の同時測定によるラングミュア膜の構造の観察に関するものである。前述のふたつの実験ではいずれも、2相がそれぞれの程度のサイズをなして液面を占めているのか、また、2相の境界の移動速度はいかほどか、ということが問題になった。そこで、リブロン光散乱法とリフレクトメトリを、空間および時間分解能を考慮しつつ、効果的に組み合わせることを試みる。両手法の液面照射点を一致させた測定装置（図4）によりステアリン酸L膜の気液共存状態を観察し、両手法の測定結果が矛盾しないことを確認した。また、両手法をより直接的に組み合わせる、ブリュースター角入射リブロン光散乱法を試みた。

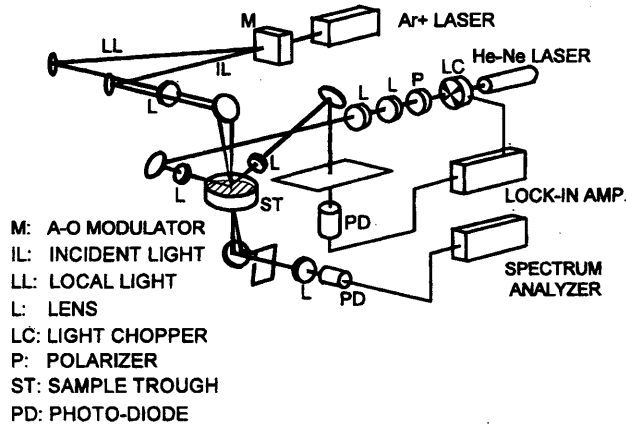


図 4

よつめの実験は、等方相における液晶のフリーサーフィスの構造に関するものである。液晶性分子 1 2 C B の等方相のフリーサーフィスにおける臨界的な積層過程を、リフレクトメトリで観察する。

リフレクトメトリは、多く用いられている反射型エリブソメトリに比べてシンプルな機構であるが、積層転移を観察するには十分な感度があることが分かった。

1 軸性の膜に関する反射率比の式

$$\bar{\rho} = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_0^2 + n_2^2}}{n_0^2 - n_2^2} \eta$$

に実験結果 (図 5) をあてはめ、1 層あたりの厚さを 3.42 nm と見積もることができた。

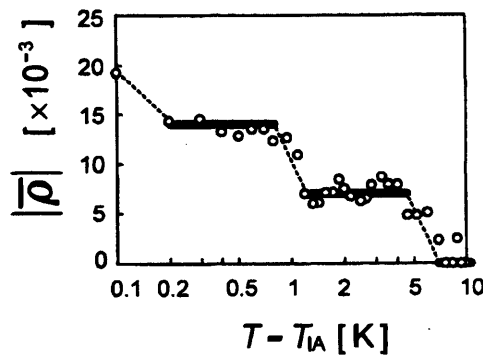


図 5