

論文の内容の要旨

論文題目 光による液体界面のマイクロ構造観察法の開発

氏名 美谷 周二朗

密度や屈折率などの性質の異なる液体同士を接触させるとラメラやエマルジョンのような複雑なマイクロ構造を形成することがある。このような構造は、温度や pH などの変化に伴って劇的に変化するという興味深い振る舞いを示す。たとえば相溶相分離現象などがよく知られている。こうした構造変化は分子間に働く力のわずかな変化によって生じるので、分子間相互作用や分子形状の解明といった観点から多くの研究が行われている。本研究の目的は、そうした液体界面構造の新たな観察方法の開発と、構造に関与する分子相互作用を解明することにある。構造自体の性質を観察する「コヒーレント後方散乱法」と、構造を作る要因となる界面張力を測定する「光界面マニピュレーション法」という2つの方法を構築した。

コヒーレント後方散乱法による液体界面構造変化の研究 直径1ミクロン程度の微粒子による光の多重散乱現象としてコヒーレント後方散乱現象というものがある。これは、多重散乱光同士が

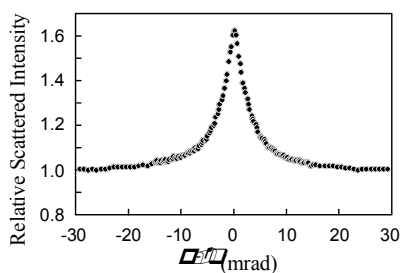


図1 ポリスチレンラテックスのコヒーレント後方散乱ピーク

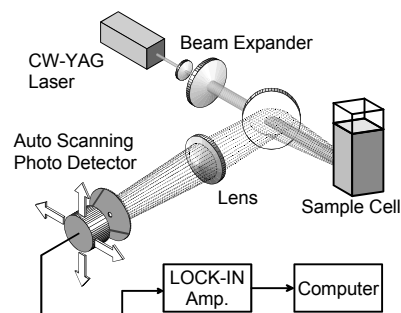


図2 コヒーレント後方散乱ピーク測定装置

干渉することにより、散乱光強度が図1のような角度依存性を示すというものである。縦軸は干渉のない散乱光強度に対する比となっている。散乱光が強く現れる部分をコヒーレント後方散乱ピークと呼ぶが、その角度幅は平均の散乱経路の長さ(輸送平均自由行程)に反比例する。輸送平均自由行程が散乱粒子の性質を反映するので、コヒーレント後方散乱ピーク幅を測定すれば散乱粒子の物性を得ることが出来る。図2のピーク測定装置を構築し、コヒーレント後方散乱法を確立した。

まず、この方法を確立するために、輸送平均自由行程が散乱粒子径や散乱体体積分率とどのような対応関係にあるかを明らかにした。輸送平均自由行程は

$$l^* = \frac{n}{s \bar{r}} \quad (1)$$

として定義される。 n 、 s 、 r はそれぞれ輸送平均散乱回数、1粒子当りの散乱断面積、散乱体数密度であり、これらは Mie 散乱理論を用いることで散乱粒子の物性値から理論的に求めることができる。計算結果を、ポリスチレンラテックスによる実験結果と比較したものが図3である。傾向が一致していることがわかる。このグラフによって、輸送平均自由行程と散乱粒子径の関係が明らかとなった。すなわち、粒径が入射波長より大きい時には粒径と輸送平均自由行程は正の相関を持ち、入射波長より小さいときには負の相関を示す。

また、輸送平均自由行程と散乱体体積分率との関係は、高い濃度においては散乱粒子の大きさによる数密度への影響(排除体積効果)が無視できなくなることが予想される。すなわち、輸送平均自由行程は体積分率 f により

$$l^* = \frac{4pR^3}{3} \frac{n(1+f)}{sf} \quad (2)$$

となる。 R は散乱粒子の半径である。実際に、体積分率と輸送平均自由行程の相関を調べる実験を、ポリスチレンラテックスを用いて行った結果(図4)、5%程度より高い濃度において排除体積効果が無視できなくなることが明らかとなった。

さらに、コヒーレント後方散乱法を用いた界面構造観察として、エマルジョンに働く界面張力の NaCl 濃度依存性の研究と、エマルジョン粒子の形状異方

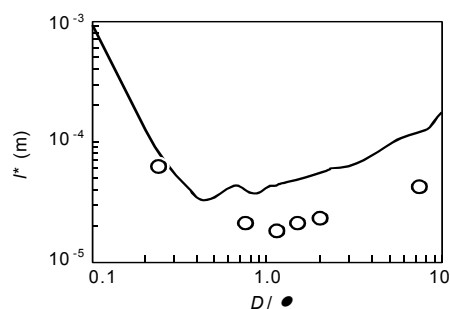


図3 輸送平均自由行程の粒子径依存性(横軸は入射波長に対する粒子径)

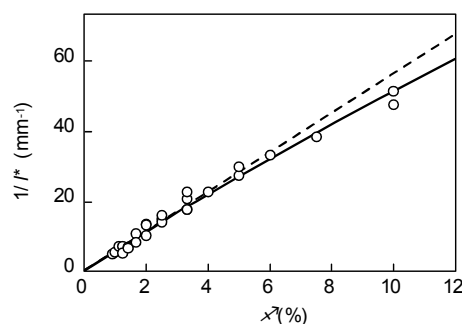


図4 実線は排除体積効果を考慮した関係、破線は効果がないときの関係

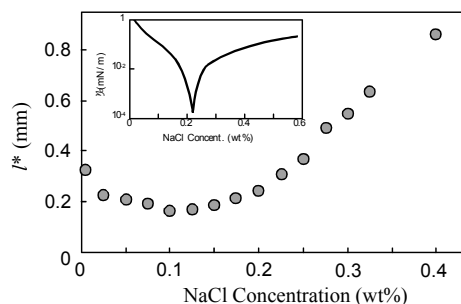


図5 輸送平均自由行程の塩濃度依存性(挿入図は界面張力変化)

性観察を行った。エマルジョンの生成粒子径は界面張力に比例することが知られている。本研究の成果の一つである輸送平均自由行程と散乱粒子径の関係を考慮することで、エマルジョンの界面張力変化を輸送平均自由行程の変化としてとらえることができる。AOT というイオン性界面活性剤を含むヘプタンと水の界面は、NaCl の添加量によって界面張力が劇的に変化することが知られているので、NaCl 濃度を变化させたエマルジョンを作製しコヒーレント後方散乱ピーク測定から輸送平均自由行程の変化を調べた(図5)。低濃度側では輸送平均自由行程変化と界面張力変化との対応がとれないように見えるが、粒子径を考慮することで説明することができる。また、形状異方性粒子の観察では、エマルジョンに流動場を加えると流れの方向に引き延ばされることを利用し、流れの方向とそれに垂直方向とで輸送平均自由行程を測定し、流速に対してそれらがどのように変化するかを調べた。図6に示す結果が得られ、輸送平均自由行程に異方性の表れることが確認された。

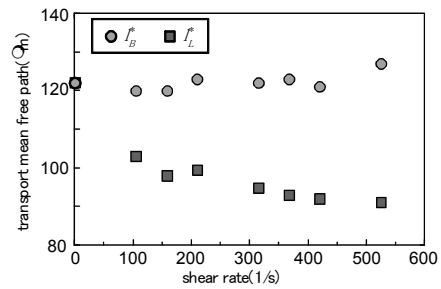


図6 エマルジョンにかけたざり速度と輸送平均自由行程の異方性

光界面マニピュレーション法による液体界臨現象の研究

屈折率の異なる2液体の界面

に光を伝搬させると、光の放射圧によって界面を変形させることが出来る(光マニピュレーション)。変形した界面には界面張力に比例したラプラス圧が働くので、光マニピュレーションによる界面変形と界面張力には相関がある。このことを利用して、界面張力を測定するものが光液面マニピュレーション法である。具体的には、一定の界面変形を励起して変位を測定する“界面変位量測定法”と、周期的に変形を励起し界面の応答を見る“界面応答スペクトロスコピー法”を考案した。

光マニピュレーションにおいて、レーザー光(ポンプ光)による界面変位 x は

$$x(r) = \frac{w^2 P_0}{4} \int_0^\infty \frac{k J_0(kr) \exp\left(-\frac{w^2 k^2}{8}\right)}{gk^2 + gVr} dk \quad (3)$$

と表される。ここで、 w は界面でのポンプ光のビーム半径、 J_0 は0次ベッセル関数、 g と Vr は2媒質間の界面張力と密度差、 P_0 はレーザーの強度に比例する量である。この変位を、変形した界面に照射したプローブレザーの反射光強度として図7の装置

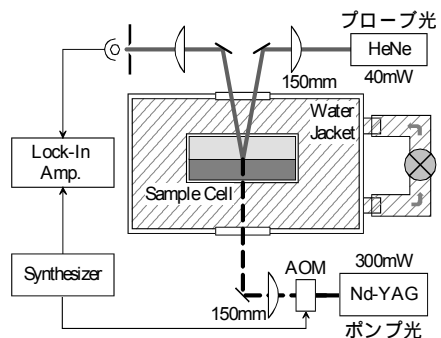


図7 エマルジョンにかけたざり速度と輸送平均自由行程の異方性

により検出する。回折計算により反射光強度と変位の関係を確定することで、変位から界面張力を得ることができる。これが界面変位量測定法であり、静的界面張力が得られる。オクタノール表面で 24.5mN/m (文献値 26.9mN/m)、オクタノール/水界面で 8.55mN/m (文献値 8.4mN/m) という結果が得られた。

一方、ポンプ光を周波数 w で強度変調したときの界面変形応答は

$$S(w) \propto \int_0^\infty \frac{k^3 J_1(kw) \exp(-k^2 w^2 / 8)}{w^2 - w^{*2}} dk \quad (4)$$

と表される。ここで w^* は波数 k に対して

$$\frac{1}{w^*} + \frac{2hk^2}{r} + \frac{gk^3 + Vrgk}{r} = \frac{4h^2 k^4}{r^2} + \frac{irw^*}{hk^2} \quad (5)$$

なる波の分散関係を満たす (h は粘性の和、 r と Vr は密度の和と差)。分散関係に界面張力の項があるので、界面応答スペクトル $S(w)$ を測定することで g が求められる。これが界面応答スペクトロスコピー法で、波を励起しているの、動的界面張力が得られる。この方法でも応答スペクトルは図7の測定装置により測定できる。図8は水表面での応答スペクトルであり、これから界面張力は 73.8mN/m (文献値 72.75mN/m) となった。

光液面マニピュレーション法を用いた界面現象観察として2つの研究を行った。まず、コヒーレント後方散乱法において確認されたAOTを添加したヘプタンと水の界面張力のNaCl濃度依存性を、エマルジョンを作らずに光液面マニピュレーション法によって確かめた。界面変位量測定法と界面応答スペクトロスコピー法を行い、静的・動的界面張力を測定した。結果を図9に示す。静的界面張力と動的界面張力との間に有意な差は見られず、どちらも文献値に一致した。続いて、AOTを添加したヘプタンと水の界面に対して、界面張力の温度依存性を調べた。温度依存性を顕著にするため 0.06mol/l のNaClを加え、界面エネルギーを低下させて界面張力を測定する。結果を図10に示す。 $30\sim 35^\circ\text{C}$ の領域で界面張力が減少している。これを相溶臨界現象とすると臨界指数は1.5となる。1次元濃度分布から界面自由エネルギーを求めると

$$g \propto (T_c - T)^{3/2} \quad (6)$$

となり、臨界指数が一致することから、この温度依存性が臨界現象であることが確認された。

以上のように、液体界面構造観察法として2つを構築した。構造を直接観察するコヒーレント後方散乱法と界面エネルギーを測定する光液面マニピュレーション法を組み合わせることで、複雑な液体界面現象を解明する有効な手段となる。

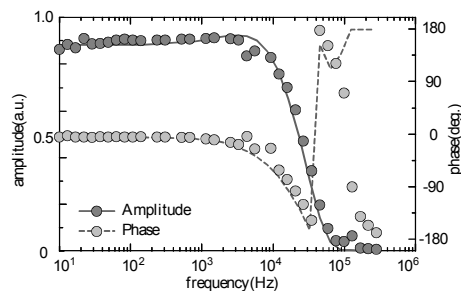


図8 水の応答スペクトル

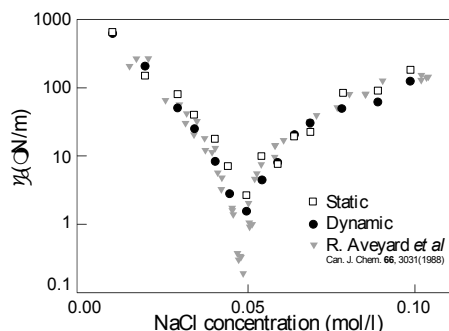


図9 界面張力の塩濃度依存性

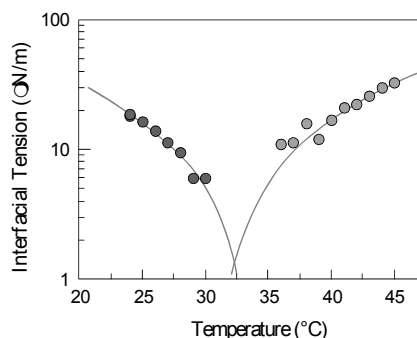


図10 界面張力の温度依存性