

機関番号：35403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540396

研究課題名（和文） 揺らぎの大きな流体系界面のダイナミクス

研究課題名（英文） Dynamics of interfaces on fluid systems with large fluctuations

研究代表者

大政 義典 (YOSHINORI OHMASA)

広島工業大学・工学部・准教授

研究者番号：30301229

研究成果の概要（和文）：イオン液体をはじめとする、大きな揺らぎを持つ液体の表面波のスペクトルを、動的光散乱法によって調べた。様々なイオン液体を系統的に調べることにより、その表面波にはクーロン相互作用と van der Waals 相互作用の両方が影響していることがわかった。また、イオン液体の表面波は室温付近で減衰振動から過減衰へ転移することが見出され、その転位近傍の過減衰領域では早い緩和と遅い緩和が、減衰振動領域ではバルク・シアモードの寄与が初めて観測された。さらに粘弾性液体表面波を理論的に調べ、表面張力波と弾性波モードとの間のクロスオーバーや、分散関係の詳細を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We studied surface waves on the liquids with large fluctuations, such as room temperature ionic liquids (RTILs), by using dynamic light scattering. We found that the surface waves on RTILs are systematically affected by both Coulomb and van der Waals interactions. We also found that the surface waves on RTILs transform from damped oscillation to overdamped behavior. We observed for the first time the fast and the slow damping modes in the overdamped region and bulk shear mode in the damped oscillator region near the critical damping. In addition, we studied the surface waves on the viscoelastic liquids theoretically, and details of the cross over between the capillary waves and the elastic wave modes and their dispersion relations were made clear.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：界面のダイナミクス、表面張力波、分散関係、ゆらぎ、イオン液体、表面局在モード、バルク・シアモード、部分分数展開

## 1. 研究開始当初の背景

気・液及び液・液間（総称して流体間と呼

ぶ）の界面は、被覆、摩擦、摩耗など、多くの応用において重要である。また、触媒現象など化学反応の反応場としての応用、さらに

は液体が溶媒としての機能を果たす際の物質移動も界面を通じておこることを考えると、溶液を用いた物質の選別等の応用にも重要な役割を果たす。さらに応用面のみならず、熱統計力学側面においても、系の2次元的性質が界面の熱揺らぎの効果を増大させるので、1つの表面や界面の物理は豊かで興味深い。

本申請者はこれまで、主として液体金属・半導体系と固体基板との間の「臨界点濡れ(wetting)現象」についての研究を行ってきた。これは、臨界点を持つ2種類の流体系(気体・液体共存系や2液相分離系など)が基板に接している場合、低温側から臨界点に近づくと、ある温度  $T_w$  (濡れ転移温度) を境にして、これより高温側では一方の流体が必然的に固体基板上に膜状に広がる現象である。

これらの現象が起こる臨界点近傍では、バルク流体の臨界揺らぎのため、外力に対して系が大きな応答を示す。これにより界面領域では、比較的弱い表面場の影響によっても濡れ層の形成あるいは消失という大きな構造の変化が生じる。すなわち、バルクの揺らぎが表面で増幅されているとすることが出来る。

バルク流体の構造揺らぎが、表面構造に大きな影響を及ぼす他の例として、**イオン液体**がある。イオン液体とは、室温近傍においても液体である塩のことであり、最近様々な分野で注目を集めている。イオン液体は正イオン(カチオン)と負イオン(アニオン)から成っている。特にイミダゾリウム系イオン液体では、正電荷を担うイミダゾリウム・リングと負電荷のアニオンからなる**極性部分**と、疎水性のアルキル鎖が束になっている**非極性部分**が、不均一な**ドメイン構造**を形成していることが中性子小角散乱や MD シミュレーションなどにより示唆されている。

このような液体が表面場の影響でどのような構造を作っているか、たいへん興味深い問題である。イミダゾリウム系イオン液体に対するX線反射率測定法(J. Am. Chem. Soc., 127, 7796 (2005))、赤外-可視和周波発生振動分光法(IV-SFG)(Chem. Phys. Lett. 389 (2004) 321)、準安定励起原子電子分光法(MAES)などにより、アルキル鎖から成る非極性部分がイオン液体表面に突き出していることが示唆されている。

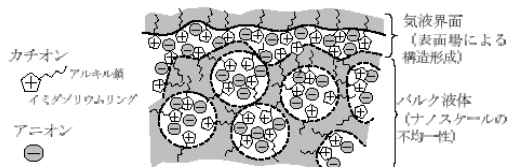


図1 イオン液体の不均一性(極性部分と非極性部分)と、希薄機械面での構造形成(模式図)

図1に、イオン液体のバルク領域の不均一性(極性部分と非極性部分)と、気液界面での構造形成との関係を模式的に示した。

このように、バルク液体に大きな揺らぎが存在するとき、その界面のダイナミクスにも影響すると期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、イオン液体系などの、大きな揺らぎを有する流体系での界面のダイナミクスを、動的光散乱法により研究する。

具体的には、流体間の界面に生じる表面張力波(リップロン)を動的光散乱法により検出し、その分散関係、すなわち振動数及び減衰定数を波数の関数として求める。これにより、界面張力やバルクの粘性、表面固有の緩和現象の有無を調べる。また、界面張力の温度依存性から表面エントロピーを求める。これらにより、バルク中の揺らぎと界面状態との相互作用の詳細を明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究では、流体間の界面に生じる表面張力波(リップロン)を動的光散乱法により検出し、その分散関係、すなわち振動数及び減衰定数を波数の関数として求める。図2に、表面反射型の動的光散乱装置[既存]を示す。レーザーからの入射光をミラーで流体界面に入射させ、散乱された光強度  $I(Q, t)$  の時間相関関数  $G(Q, t) = \langle I(Q, t) I(Q, 0) \rangle / \langle I \rangle^2$  を単一光子検出器およびコリレーターを用いて求める。ここで、 $Q$ は散乱波数、 $t$ は時間である。また  $G(Q, t)$  を時間に関してフーリエ変換すると表面波のパワースペクトラム  $P(Q, \omega)$  になる。

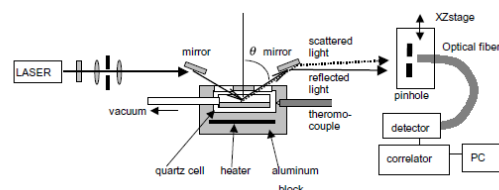


図2 表面反射型動的光散乱装置(模式図)

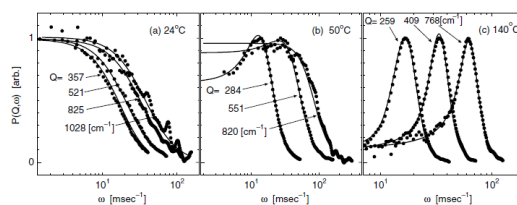


図3 イオン液体[bmim][TFSI]に対する表面波パワースペクトラムの測定例。黒丸は測定値、実線は理論式によるフィッティング結果。

## 4. 研究成果

(1) イオン液体の表面波スペクトルと構造揺らぎ

様々なイオン液体の表面波を測定し、イオン種の違いによる物性定数変化を系統的に調べた。図3に、イオン液体 [bmim][TFSI] に対する測定例を示す。黒丸は表面波パワースペクトラムの測定値、実線は理論式によるフィッティング結果である。これから表面張力 $\sigma$ と粘性 $\eta$ が求まる。また表面張力の温度依存性から、表面過剰エントロピー $S^\sigma$ 、表面過剰エンタルピー $H^\sigma$ が求められる。

また、以前に Halka らにより、イオン液体表面に電気双極子の層が存在するとの報告があったが、我々の解析によりその可能性は除外され、イオン液体表面には目立った大きさの電気双極子層は存在しないことが明らかになった。

様々なイオン液体について調べた結果、 $\eta$ と $S^\sigma$ は、アルキル鎖長 $n$ が大きくなるほど、またアニオンのサイズが小さくなるほど大きくなり、また $\sigma$ は $n$ が小さくなるほど、またアニオンのサイズが小さくなるほど大きくなることがわかった。これらの結果は、クーロン相互作用と van der Waals 相互作用の両方が効いていることを示す。

クーロン相互作用の目安として、Watanabe らによって導入された有効イオン濃度  $C_{\text{eff}}$  を用いる (J. Phys. Chem. B 110 19593 (2006))。図4 (a) は、30°C における各イオン液体の $\eta$ を  $C_{\text{eff}}-n$  平面上に記したものである。この図より、 $\eta$ は  $C_{\text{eff}}$  と  $n$  の両方と正の相関関係があることがわかる。実線は $\eta=50\text{mPa}\cdot\text{s}$ の等高線である。唯一の例外は [bmin][ $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ ] ( $\diamond$ 印) であるが、アニオンに含まれる炭素原子数まで考慮に入れると (+印) やはり同じ傾向があることがわかる。

図4 (b) は 30°C における各イオン液体の $\sigma$ を同様に  $C_{\text{eff}}-n$  平面上に記したものである。実線は $\sigma=33.8\text{mN/m}$ の等高線であり、 $\eta=50\text{mPa}\cdot\text{s}$ の等高線(破線)よりも傾きが急であることから、イオン液体の $\sigma$ には主としてクーロン相互作用が影響していることがわかる。また、アニオンが同じならば  $n$  が大きいほど $\sigma$ が減少する傾向がみられる。これは、アルキ

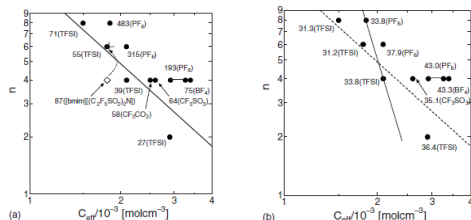


図4 30°C における各イオン液体の(a)粘性 $\eta$ および(b)表面張力 $\sigma$ を有効イオン濃度  $C_{\text{eff}}$ -アルキル鎖長  $n$  平面上に記したものである。実線は(a) $\eta=50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 及び(b) $\sigma=33.8\text{mN/m}$ の等高線。

ル鎖が表面垂直方向に向かって配列しているため、鎖が長くなるほど表面垂直方向の密度勾配が小さくなるため $\sigma$ が小さくなるという描像で説明することができる。

(2) 臨界減衰近傍での表面波スペクトル (理論及び実験)

イオン液体は温度を下げることにより、粘性係数が急速に増大する。これに伴い、その表面波は室温付近で減衰振動から過減衰へ転移する。

表面張力・粘性などを正確に求めるためには、表面波のスペクトル形状に関する正確な理解が不可欠であるが、減衰振動から過減衰への転移付近では表面波の自己相関関数  $G(Q, t)$  が単純な指数関数や減衰振動型の関数などでは表せず、振動の分散関係を求める際の妨げとなっていた。

そこで、臨界減衰近傍での表面波スペクトルについて、実験及び理論の両面から研究をおこなった。

表面波の自己相関関数  $G(Q, t)$  について、線形化 Navier-Stokes 方程式と揺動散逸定理を用いて検討した結果、これらは表面に局在したモードと、バルク・シヤモードに分解できることを理論的に見いだした。また、表面局在モードは臨界減衰よりも過減衰側では早い緩和モードと遅い緩和モードの和で表せること、減衰振動側では単純な減衰振動型の関数で表せることがわかった。さらに、バルク・シヤモードについても解析的な表式を導くことができた。

これらの理論的な予測は、イオン液体の表面波の  $G(Q, t)$  について実験的にも確かめることが出来た。図5 (a) の白丸は、イオン液体 [TPMA][TFSI] の  $G(Q, t)-1$  の測定値であるが、これは早い緩和(一点鎖線)と遅い緩和(点線)の和(実線)でフィットすることが出来る。こうして求めた表面波の分散関係が図5 (b) である。ここで、 $\Gamma_f, \Gamma_s$  は過減衰領域の早い緩和と遅い緩和の減衰定数、 $\omega_0, \Gamma_0$  は減衰振動領域での角振動数と減衰定数である。

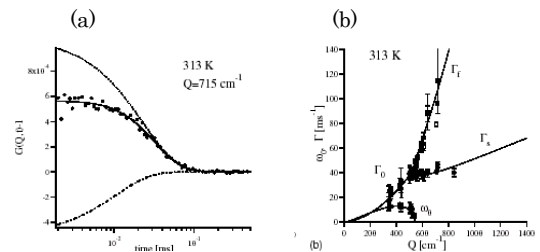


図5 313K における [TPMA][TFSI] の表面波の(a)自己相関関数  $G(Q, t)-1$  及びそのフィッティング結果、(b)分散関係。

図6は温度50°C、様々な波数におけるイオン液体[bmim][TFSI]の表面波  $G(Q, t)-1$  である。測定結果(黒丸)は減衰振動型の表面局在モード(青破線)とバルク・シアモード(白丸、緑実線)に分解でき、これらは理論の予測ともよく一致した。

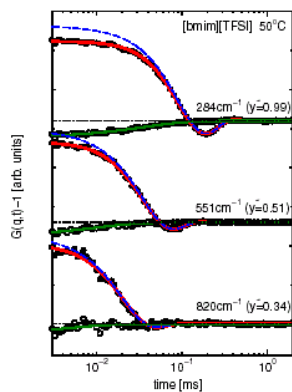


図6 温度50°C、様々な波数におけるイオン液体 [bmim][TFSI]の表面波の自己相関関数  $G(Q, t)-1$ 。黒丸は測定結果、青破線は表面局在モード、緑実線はバルク・シアモードの計算結果。赤線はこれらの和。白丸は測定値と表面局在モードの差。

このように、液体の表面波を様々なモードに分解できることを実験的に示せたのは、全ての液体を通じて初めてのことである。

### (3) 粘弾性液体の表面波スペクトル (理論)

今回我々が測定したイオン液体は、粘性係数の緩和時間が表面波の周期や減衰時間に比べてはるかに短いため、ほぼ Newton 流体とみなしてよかった。しかし、より複雑な液体の場合には、液体の粘弾性緩和時間が表面波の周期に近くなり、表面波のスペクトルや分散関係がより複雑になる。このような場合、表面張力波と表面弾性波とのクロスオーバーや複数のピークの出現などの現象が見られるが、それぞれのピークの物理的な意味などは必ずしも明らかではなかった。

我々はこのような場合の表面波の挙動について理論的に調べた。

図7の実線は粘弾性流体の表面波スペクトルの計算例である。粘性係数に関しては Maxwell 型を仮定した。横軸は無次元化された角周波数である。

スペクトルは表面局在モード(図7(a)の破線)とバルク・シアモード(図7(b)の破線)に分解できる。前者はスペクトル関数の極に、後者はブランチ・カットに対応する。さらに、部分分数展開により、これらをさらに複数のモードに分解できることがわかった(図の点線)。例えば図のピーク c は表面張力波モードに、図のピーク b は弾性波モードに同定される。これらを解析することにより、表面張力波と弾性波モードとの間のクロスオーバーや、分散関係の詳細が明らかになった。

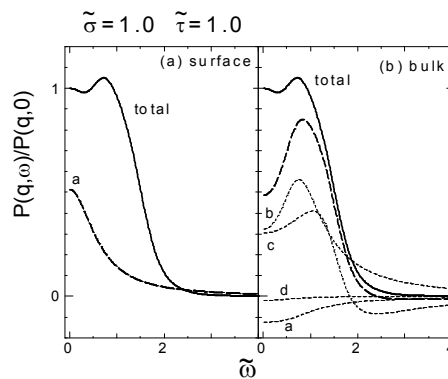


図7 粘弾性流体表面波スペクトルの計算例。

このように表面波スペクトルを様々なモードに分解することにより、その物理的な意味を明快にすることができると期待される。さらに、このような分解は、今後様々な複雑液体の表面波スペクトルの実験データの解析においても有用であると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計14件)

① "Meso-scale fluctuations in liquid chalcogens near the metal-nonmetal transition", Y Ohmasa, K Fujii, T Hoshino and M Yao, J. Phys.: Conf. Ser. 98 (2008) 012009 1-4、査読有

② "Critical point dewetting: competition between the gravity and the dispersion force", Y Ohmasa, S Takahashi, K Fujii and M Yao, J. Phys.: Conf. Ser. 98 (2008) 062026 1-5、査読有

③ "Surface waves at the liquid-vapor interface of ionic liquid [bmim][TFSI]", Y. Ohmasa, T. Hoshino, R. Osada, M. Yao, Chem. Phys. Lett. 455 (2008) 184-188、査読有

④ "Analysis of the optic-type collective mode in liquid selenium to determine the local structure", A. Chiba, Y. Ohmasa, S. M. Bennington, J. W. Taylor, and M. Yao, Phys. Rev. B 77 (2008) 132202 1-4、査読有

⑤ "Ellipsometric Spectroscopy of Liquid Selenium-Thallium Mixtures", K. Fujii, Y. Ohmasa, S. Takahashi, T. Katayama, W. Makino, and M. Yao, J. Phys. Soc. Jpn. 77



(2008) 044708 1-6、査読有

⑥ "Study of Liquid Metals as a Basis for Nanoscience", M. Yao and Y. Ohmasa, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 20, 114101-1 - 114101-6 (2008)、査読有

⑦ "Dispersion relation of capillary waves on ionic liquids: Observation of the fast overdamped mode", T. Hoshino, Y. Ohmasa, R. Osada, and M. Yao, Phys. Rev. E 78, (2008) 061604 1-8、査読有

⑧ "Surface tension of room temperature ionic liquids measured by dynamic light scattering", R. Osada, T. Hoshino, K. Okada, Y. Ohmasa and M. Yao, J. Chem. Phys. 130, 184705 1-8 (2009)、査読有

⑨ "Bulk shear-mode contribution to thermally generated capillary waves on a room-temperature ionic-liquid surface", Y. Ohmasa, T. Hoshino, R. Osada, and M. Yao, Phys. Rev. E 79, 061601 1-11 (2009)、査読有

⑩ "Contactless measurements of charge migration within single molecules", K. Nagaya, H. Iwayama, A. Sugishima, Y. Ohmasa and M. Yao, Appl. Phys. Lett. 96, 233101 (2010)、査読有

⑪ "Coulomb explosion imaging of bromobenzene and bromophenol molecules following Br K-shell ionization", H. Iwayama, K. Nagaya, H. Murakami, Y. Ohmasa, and M. Yao, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 43: 185207, (2010)、査読有

⑫ "Surface Waves on non-Newtonian viscoelastic Liquids", Y. Ohmasa and M. Yao, Phys. Rev. E 83, 031605, (2011)、査読有

⑬ "接続型教育を目指して 第3報 基礎物理演習の教育効果", 鈴木貴、尾崎徹、井上光、大政義典、細川伸也、北野保行、広島工業大学紀要 教育編 第9巻、pp.19-25、2010、査読無

⑭ "接続型教育を目指して 第4報 基礎物理科目から専門科目への接続の調査と改善", 尾崎徹、鈴木貴、大政義典、北野保行、細川伸也、広島工業大学紀要 教育編 第9巻、pp.27-36、2010、査読無

[学会発表] (計 10 件)

① 長田領介, 星野大樹, 大政義典, 八尾誠、室温イオン液体の表面張力波 II、日本物理学会、2008年9月、岩手大学

② 星野大樹, 長田領介, 大政義典, 八尾誠、室温イオン液体の表面張力波における振動・過減衰転移、日本物理学会、2008年9月、岩手大学

③ 大政義典, 星野大樹, 長田領介, 八尾誠、イオン液体表面の表面張力波: パルクシアモードの寄与について、日本物理学会、2009年3月、立教大

④ 星野大樹, 岡田光太郎, 長田領介, 大政義典, 八尾誠、室温イオン液体の表面張力波 III、日本物理学会、2009年3月、立教大

⑤ 大政義典, 八尾誠、粘弾性液体の表面張力波、日本物理学会、2010年3月、岡山大

⑥ 細川伸也, 乾雅祝, 松田和博, 梶原行夫, 大政義典, F. Demmel, W.-C. Pilgrim, 筒井智嗣, A. Q. R. Baron、熔融 NaI 中の光学モード、日本物理学会、2010年3月、岡山大

⑦ 細川伸也, 乾雅祝, 梶原行夫, 松田和博, 大政義典, 八尾誠, 筒井智嗣, A. Q. R. Baron、横波モードは液体金属に普遍的に存在し得る?、日本物理学会、2010年9月、大阪府大

⑧ 大政義典, 八尾誠、動的光散乱による複雑液体の表面張力波、日本物理学会、2011年3月、新潟大学

⑨ 細川伸也、乾雅祝、梶原行夫、松田和博、大政義典、A. Q. R. Baron、熔融 NaI の光学フノンモード、第 23 回日本放射光学学会・放射光科学合同シンポジウム、2010年1月6-9日、イーグレひめじ

⑩ 大政義典, 八尾誠、動的光散乱法による複雑液体の表面張力波の研究、文部科学省科学特別研究費補助金特定領域研究「ソフトマター物理」研究会、2011年1月、東京大学

[図書] (計 1 件)

井上光、鈴木貴、尾崎徹、中西助次、細川伸也、大政義典、東京教学社、工科系のための基礎力学 第2版、2010、237

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大政 義典 (YOSHINORI OHMASA)

広島工業大学・工学部・准教授

研究者番号: 30301229