

Langmuir 単分子膜の Kelvin-Helmholtz 不安定性

九州工業大学情報工学部 好村滋行、岩山隆寛

水に溶けにくい界面活性剤分子は、気体と液体の間の界面に吸着して単分子膜を形成する。このような膜は「Langmuir 単分子膜」と呼ばれ (以下、L 膜と略す)、二次元系としての興味深い現象や物性を示す。近年、L 膜の三次元的な振舞いが実験的にも理論的にも注目を集めている。そのきっかけとなった仕事は、Milner らによる L 膜の座屈現象 (buckling) の理論的予測である [1]。水の表面張力を γ_0 、L 膜の表面圧力を Π とすると、L 膜の実効的な表面張力は $\gamma = \gamma_0 - \Pi$ となる。彼らの予測では、 Π を大きくして γ が負になると、L 膜の座屈が生じる。しかし実験によると、気相状態の L 膜では座屈現象は観察されず、 γ が負になる以前に L 膜がつぶれて多層膜を作ってしまう。現在までに、固相状態の L 膜や重合化された L 膜での座屈現象が報告されている。これまでの L 膜の不安定性に関する議論は静的なものに限られていた。ここでは、動的な不安定性の一つとして L 膜の「Kelvin-Helmholtz 不安定性」 (以下、KH 不安定性と略す) の可能性について議論する。一般に KH 不安定性とは、お互いに接している流体が相対的に運動しているときに、流体間の界面が不安定になる現象である。

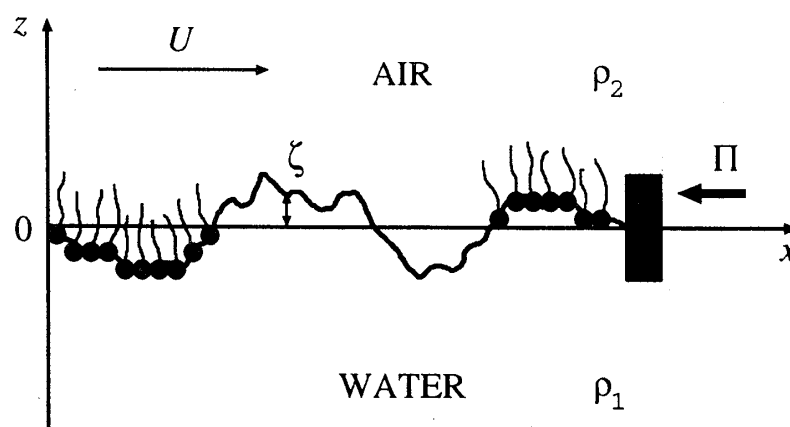


図 1: 表面天秤の水面上の Langmuir 単分子膜

まず図 1 のような表面天秤を考える。表面圧力 Π は x 方向にかけるとし、 U は x 方向の空気の相対速度、 $\zeta(x)$ は界面の z 方向への変位を表す。ここで、水も空気も非圧縮性流体と仮定する。界面での力の釣り合いに関しては、界面に活性剤分子が吸着していることから、Helfrich によって与えられた膜面の弾性エネルギー

$$F = \gamma \int dA + \frac{\kappa}{2} \int (c_1 + c_2 - c_0)^2 dA \quad (1)$$

を用いる。ここで、 dA は面積要素、 κ は曲げ剛性率、 c_1 と c_2 は主曲率、 c_0 は自発曲率である。水と空気の圧力はそれぞれ Bernoulli の方程式を用いて計算する。また、平らな界面

からの変位を考えているので、L 膜の圧縮性は高次の効果となり考慮しなくてもよい。変位 $\zeta(x)$ を $\zeta = a \sin(kx - \omega t)$ の形におき、分散関係を求めると、

$$\omega = \frac{k\rho_2 U}{\rho_1 + \rho_2} \pm \sqrt{\frac{k f(k)}{\rho_1 + \rho_2}} \quad (2)$$

$$f(k) = \kappa k^4 + \left(\gamma + \frac{\kappa c_0^2}{2} \right) k^2 - \bar{\rho} U^2 k + \Delta \rho g \quad (3)$$

となる。ここで、 $\bar{\rho} = \rho_1 \rho_2 / (\rho_1 + \rho_2)$ や $\Delta \rho = \rho_1 - \rho_2$ を用いた。ただし、 ρ_1 と ρ_2 はそれぞれ水と空気の密度、 g は重力加速度である。 ω が正の虚部をもつ複素数のときに、界面は不安定になり、KH 不安定性が起こる。この後は簡単のために、 $c_0 = 0$ の場合を考えることにする。

(2)、(3) の結果から、以下のような特別な場合について議論することができる。まず最初に、空気が静止している場合、すなわち $U = 0$ のときを考える。表面張力が $\gamma < \gamma_c = \gamma_0 - \Pi_c = -2(\kappa \Delta \rho g)^{1/2}$ を満たすと、ある波数で $f(k)$ は負となる。最も不安定なモードはこの時 $k_c = (\Delta \rho g / \kappa)^{1/4}$ で与えられる。この状況は Milner らが考えた座屈に対応している。不安定性が生じるための表面張力は、絶対値は非常に小さいが負の値をとらなければいけないことに注意する必要がある [1]。活性剤分子が界面に存在しないときには、状況は古典的な KH 不安定性に帰着され、界面の性質は水の表面張力 γ_0 のみによって支配される。この場合、 $U > U_{c1} = (4\gamma_0 \Delta \rho g / \bar{\rho}^2)^{1/4}$ に対して $f(k)$ は負の値をとり、最も不安定なモードは $k_{c1} = (\Delta \rho g / \gamma_0)^{1/2}$ で与えられる。典型的な値 ($\rho_1 \sim 1 \text{ g/cm}^3$, $\rho_2 \sim 10^{-3} \text{ g/cm}^3$, $\gamma_0 \sim 74 \text{ dyn/cm}$) を代入すると、 $U_{c1} \sim 730 \text{ cm/s}$ and $k_{c1} \sim 3.6 \text{ cm}^{-1}$ ($2\pi/k_{c1} \sim 1.7 \text{ cm}$) と求まる。

活性剤分子が界面に吸着しているときに、 Π を大きくして γ_0 に近づけると、界面は主に曲げ剛性率で κ で支配されるようになる。原理的にはどの γ に対しても速度の臨界値 U_c が存在し、それ以上の値で不安定性が起こる。ここでは簡単のために $\gamma = 0$ の場合を考える。このとき速度の臨界値は

$$U_{c2} = (2/3^{3/8}) \kappa^{1/8} \bar{\rho}^{-1/2} (\Delta \rho g)^{3/8} \quad (4)$$

で、最も不安定のモードは $k_{c2} = (\Delta \rho g / 3\kappa)^{1/4} = k_c / 3^{1/4}$ となる。前に使った値と $\kappa \sim 10^{-13} \text{ erg}$ を用いると $U_{c2} \sim 13 \text{ cm/s}$ および $k_{c2} \sim 7.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($2\pi/k_{c2} \sim 8 \times 10^4 \text{ \AA}$) となる。これらの値は現在の実験技術で観測可能である。また前述の界面活性剤が存在しない場合の値と比較すると $U_{c1} \gg U_{c2}$ および $k_{c1} \ll k_{c2}$ が成り立ち、界面活性剤の存在が界面の性質に大きな影響を与えることがわかる。このようにして、表面圧力 Π を変化させることで、界面の性質が表面張力によって支配される領域から曲げ剛性率によって支配される領域へのクロスオーバーが起こる。詳細については文献 [2] を参照していただきたい。

参考文献

- [1] S. T. Milner, J.-F. Joanny, and P. Pincus, Europhys. Lett. **9**, 495 (1989).
- [2] S. Komura and T. Iwayama, to be published in J. Phys. II France (1997).