

壁を這い昇る表面流

阪大・教養・物理 佐々木 祥 介

(1987年5月11日受理)

1. はじめに

ビーカーに入れられた液体が壁面を這い昇り、こぼれ出す現象は、液体 He II 以外でも起ることが分りました。例えば、室温でも、壁面をうまく選ぶと、メタノール、アセトン、水、などが這い昇ります。これを報告すると共に、その表面流の運動方程式の解を求めます。さて、詳しい分析に移るまえに、まず表面流が壁を這い昇る理由を説明します。それは、分子・分子間には、数百 Å ~ 数万 Å 位離れても、なお、弱い引力が働いているからです。そして、液体分子・液体分子間の引力に比べ、液体分子・壁の固体分子間の引力の方が大きい時には、液体が壁に近づこうとして表面流が生じます。

図 1 に見られるように、液体薄膜の表面上の分子 A が受けるポテンシャルエネルギーを分析してみます。この液体分子 A は近くの液体から分子間力を受けるだけでなく、壁を作っている固体分子からも分子間力を受けます。

一方、図 1 に於て、水平部の表面上の液体分子 B は、まわりが液体分子だけでとりかこまれているので、液体分子間の力のみを受けています。そこで、液体分子 A の受ける分子間ポテンシャルエネルギーと、液体分子 B の受ける分子間ポテンシャルエネルギーとの差を求めるために、図 1 の A の近くの部分を 90° 左へまわして、B の近くの図と並べて、図 2 に書いてみます。

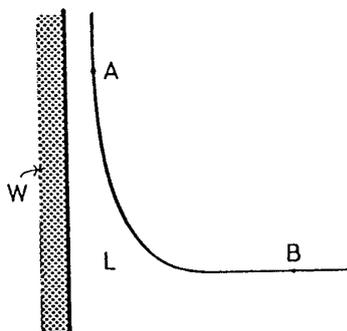


図 1 静止液体の表面
L : 液体, W : 壁

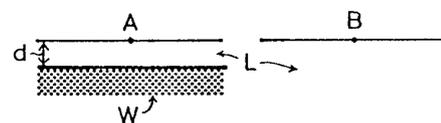


図 2 分子間ポテンシャルの比較
d : 膜厚

佐々木祥介

この二つの図を見ると、Aの分子は、Bの分子に比べて、液体の膜厚 d より遠くの所が全て固体分子に置き換っています。そこで、A、B分子の受ける分子間ポテンシャルエネルギーを V_A 、 V_B と書くと、 $V_A - V_B$ は液体分子と固体壁分子の分子間ポテンシャルから、液体・液体間の分子間ポテンシャルを引いたものを、厚さ d より遠い部分に対して積分したものになります。それ故、液体・固体分子間のポテンシャルが液体・液体分子間のポテンシャルに比べて、より負の時には、 $V_A - V_B$ は負になります。この時、液体分子は、他の液体分子に近づくより固体壁に近づいた方がエネルギーが下るため、壁を濡します。

次に、重力を含めた等ポテンシャル面を考えます。静止液面はこの等ポテンシャル面になっています。この面上の2点A、Bで、重力と分子間力を合せたポテンシャルが一致するためには、

$$V_A + mgh = V_B \quad (1)$$

(但し、 m は液体分子の質量、 g は重力加速度、 h はA、B間の高さの差。)

が成立していなければなりません。

次に液体が流れている時の液面を図3に示します。図3で、点線が等ポテンシャル面、実線が流れている時の液面を表わしています。図から分るように、流れている時は、静止液面(等ポテンシャル面)に比べて、上へ行く程液体膜が薄くなっています。このため、液体表面の分子は、より固体に近づき、その分だけ分子間ポテンシャルがより負になります。結局、等ポテンシャル面と比べると、ポテンシャルエネルギーが上へ行く程、小さくなっており、液体はポテンシャルが低い方、すなわち、上へ上へ移動しています。これが表面流が壁を這い昇る理由です。

この現象が起るためには、式(1)が高さ h の正值に対して成立する必要がある、 $V_A < V_B$ でなければなりません。この時は、壁面が、その液体により濡れるようになります。

次に、表面流を、より直感的に表現してみます。今、接触角が、完全に0である固体表面と液体との組合せを持ってくると、その固体表面を水平に保つなら、液体はその表面全体に拡がっていきます。その時、少し面を斜めにしても、その下部を液体につけると、液は上へ上へと這い昇るはずで、これが表面流です。

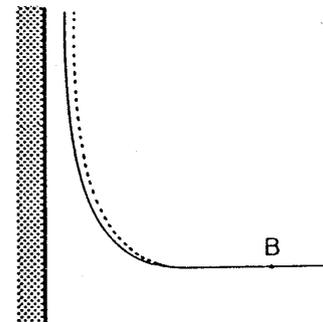


図3 流動する表面流
点線：等ポテンシャル面
を表わす

さて、液体 He II での表面流の分析は、40 年以上も前に、Frenkel¹⁾、永宮健夫先生²⁾が行っておられ、静止膜の膜厚の計算をされています。しかし、流動する時の流体力学の分析は行われておらず、又室温で壁面物質を選ぶと、通常液体が表面流となって這い昇るのが観測できることも分っていませんでした。そこでこの論文でこれを明らかにします。

2. 表面流の運動方程式

今、図 4 の如く垂直な平面状の壁面を飽和蒸気のもとで這い昇る表面流を考える。図の如く固体面に垂直な方向を x 軸にとり、固体壁面と液体との境界面を $x=0$ に選ぶ。又重力と反対方向（上向き）を z 軸を選び、図 4 で紙面に垂直、向こう向きを y 軸を選ぶ。場所 x, y, z での液体の流速を $\boldsymbol{v}(x, y, z)$ 、密度を $\rho(x, y, z)$ とする。このとき連続の方程式は、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \boldsymbol{v}) = 0 \quad (2)$$

で与えられる。液体では圧縮率が小さいため ρ を定数として扱えるので (2) 式は

$$\operatorname{div} \boldsymbol{v} = 0 \quad (3)$$

となる。

次に壁からうける分子間ポテンシャルを考える。今、位置 (x, y, z) にいる液体分子 1 個が壁からうける分子間ポテンシャルの総和を液体水平面上の 1 分子を基準として測った値を $U(x, y, z)$ と書く。すると位置 (x, y, z) 近くの単位体積の液体が受ける力 $\boldsymbol{f}(x, y, z)$ は重力と個体壁からの分子間力の和であるから、

$$\boldsymbol{f}(x, y, z) = -\rho g \boldsymbol{e}_z - (\rho/m) \operatorname{grad} U \quad (4)$$

となる。（但し g は重力加速度、 m は液体分子の質量、由って (ρ/m) は液体分子の数密度を表わす。 \boldsymbol{e}_z は z 方向の単位ベクトルである。）このとき液体の圧力を $P(x, y, z)$ 、粘性係

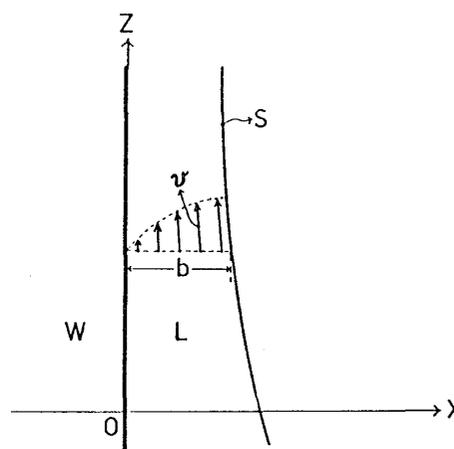


図 4 表面流の流速

W : 固体壁, L : 液体,
S : 液表面, b : 液体膜厚,
 \boldsymbol{v} : 流速ベクトル

佐々木祥介

数を η とすると、表面流の運動方程式 (ナビエーストークス equation) は、

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho (\mathbf{v} \cdot \text{grad}) \mathbf{v} = - \text{grad } P + \mathbf{f} + \eta \Delta \mathbf{v} \quad (5)$$

となる。

ここで、固体壁・液体間の境界、及び、蒸気・液体間の境界での数分子層においては、R. C. Tolman³⁾ や J. G. Kirkwood et al.⁴⁾ で示されているように、応力テンソルの境界面に垂直な方向の成分と平行な方向の成分が異なった大きさをもつ。しかし現在問題にしている数 100 Å から数万 Å の厚さの表面流に対しては、この違いを無視できる。したがって式 (5) の如く、応力テンソルをスカラー量の圧力と置くことができ、通常のナビエーストークスの運動方程式 (5) を得る。以下、定常流の解を扱うこととし、又流速 \mathbf{v} は表面流では非常に小さいので、2 次以上の項を無視すると (5) 式は次のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} \eta \Delta \mathbf{v} &= \text{grad } P - \mathbf{f} \\ &= \text{grad } P + \rho g \mathbf{e}_z + (\rho/m) \text{grad } U \end{aligned} \quad (6)$$

(但し (4) 式を用いた。)

図 4 の如き表面流では流れが $x-z$ 面内方向にあり、且つ y 方向の速度変化がないから、流速 \mathbf{v} を成分に分けると、

$$\mathbf{v} = v_z(x, z) \mathbf{e}_z + v_x(x, z) \mathbf{e}_x \quad (7)$$

とかける。(但し \mathbf{e}_x は x 方向の単位ベクトル。) そこで (7) 式を考慮しながら (6) 式を各成分ごとに表示すると、

$$\eta \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) v_z = \frac{\partial P}{\partial z} + \rho g + \frac{\rho}{m} \frac{\partial U}{\partial z} \quad (8)$$

$$\eta \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) v_x = \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\rho}{m} \frac{\partial U}{\partial x} \quad (9)$$

となる。(y 成分の式は P, U の y 依存性がないので恒等的に成立している。) ここで、液体が水平部の高さから少し高くなると、表面流の膜厚は数 μm 以下になり、その膜厚は数 mm の間では大きく変化しないため、流速はほとんど z 方向を向いている。このため、 $|v_x|$ は小さくて無視できる。このことを使うと (9) 式は、

$$\frac{\partial (P + \rho U / m)}{\partial x} = 0 \quad (10)$$

となり、関数 $(P + \rho U / m)$ は x 座標に依存せず、 z のみの関数であることがわかる。すなわち、新しい関数 Q を下式で定義すると

$$Q(z) \equiv P(x, z) + \frac{\rho}{m} U(x, z) \quad (11)$$

Q は x -依存性がない。この (11) 式を (8) 式に代入すると、

$$\eta \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) v_z = \rho g + \frac{dQ}{dz} \quad (12)$$

となる。ここで (3) 式の連続の方程式で、 v が y に依存しないことをつかうと、

$$\frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{\partial v_x}{\partial x}$$

となり、 $|v_x|$ は前述の如く非常に小さいため、 v_z の z 方向の偏微分は非常に小さくなる。そこで (12) 式の左辺で、 v_z の z についての偏微分の値を x についての偏微分の値に比べて無視することができ、次のように変形できる。

$$\eta \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} = \rho g + \frac{dQ}{dz} \quad (13)$$

さて、(13) 式は x についての偏微分方程式であるが右辺は x に依存しないため、すぐ x についての積分ができて、

$$v_z(x, z) = \frac{1}{2\eta} \left(\rho g + \frac{dQ}{dz} \right) x^2 + Ax + B \quad (14)$$

を解として得る。(但し、 A, B は積分定数。)ここで固体壁との境界面上、すなわち $x=0$ のときには流速は 0 となるため、

$$v_z(0, z) = 0 \quad (15)$$

又、高さ z の所の表面流の膜厚を $b(z)$ と書くと、境界面 $x = b(z)$ 上では、飽和蒸気との摩擦が無視できるため、

$$\left(\frac{\partial v_z(x, z)}{\partial x} \right)_{x=b(z)} = 0 \quad (16)$$

となる。この (15) (16) 式の境界条件を (14) 式に代入すると、

$$v_z(x, z) = \frac{1}{2\eta} \left(\rho g + \frac{dQ}{dz} \right) (x^2 - 2xb(z)) \quad (17)$$

を得る。

このように x 依存性が完全に決定できた。残された未知関数は $Q(z)$, $b(z)$ でその z 依存性を決めればよい。そのために、連続の方程式の積分形、すなわち定常流における各部分の流量の不変性を使う。

今高さ z の所での水平断面を考え、それを下から上へ通過する流量を考える。図4の場合、 y 方向の変化がないため y 方向の単位長さ当りの巾を這い昇る表面流に対する流量を σ とすると、

$$\begin{aligned} \sigma &= \int_0^{b(z)} v_z(x, z) dx \\ &= \frac{1}{2\eta} \left(\rho g + \frac{dQ}{dz} \right) \int_0^{b(z)} (x^2 - 2xb(z)) dx \\ &= -\frac{1}{3\eta} \left(\rho g + \frac{dQ}{dz} \right) [b(z)]^3 \end{aligned} \quad (18)$$

飽和蒸気下で、表面流からの蒸発がないからこの単位長さ巾当りの流量 σ は、高さ z に無関係で一定となっている。すなわち (18) 式は下式の如く書き直せる。

$$\frac{dQ(z)}{dz} = -\rho g - \frac{3\eta\sigma}{b^3(z)} \quad (19)$$

さて、関数 Q は (11) 式で定義されており、 x に依存しないため $x = b(z)$ での (11) 式を書く

$$\begin{aligned} Q(z) &= P(b(z), z) + \frac{\rho}{m} U(b(z), z) \\ &= P_0 + \frac{\rho}{m} U(b(z), z) \end{aligned} \quad (20)$$

但し、 $x = b(z)$ は液体と蒸気の境界のため、その圧力は飽和蒸気 P_0 に等しいことを使った。

[注：もし他の空気等のガスが共存しているときはガス全体の全圧力を P_0 とすればよい。]

これを (19) 式に代入すると、

$$\frac{\rho}{m} \frac{dU(b(z), z)}{dz} = -\rho g - \frac{3\eta\sigma}{b^3(z)} \quad (21)$$

を得る。

さて、このポテンシャルエネルギー U は、その膜厚 b の関数として具体的な形に表わすことができる。これは次の節で実行され、その結果を (21) 式に代入すると、未知関数 $b(z)$ の微分

方程式が得られ、 $b(z)$ を求めることができる。

3. 壁から受けるポテンシャルエネルギー

液体膜の厚さは約100 Å～数万Åで、その膜厚は、 z 方向の高さ数mmに対してそれほど大きく変化しない。そこで、ポテンシャルエネルギー U の計算においては、図5の如く、液体膜厚 b が一様な値の条件でポテンシャルエネルギー U を以下で計算する。このとき $U=0$ となる基準点は第一節での議論の時と同じく、図1の液体水平面上のB点に選ばれる。

今、A点の位置ベクトルを \mathbf{r}_A 、固体壁中の微小体積の位置を \mathbf{r}_C と書くと、相対ベクトル $\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_C$ の成分は、

$$\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_C = (X, Y, Z) \quad (22)$$

となり、 \mathbf{r}_C が固体壁中にある条件は、

$$X \geq b \quad (23)$$

で表わされる。結局、ポテンシャルエネルギー $U(b)$ は、第1節の考察を参考にすると、

$$U(b) = \int_b^{\infty} dX \int_{-\infty}^{\infty} dY \int_{-\infty}^{\infty} dZ [\tilde{\rho}_S u_{SL}(X, Y, Z) - \tilde{\rho}_L u_{LL}(X, Y, Z)] \quad (24)$$

となる。(但し、 u_{SL} は固体分子1個と液体分子1個の間の分子間ポテンシャル、 u_{LL} は液体・液体分子間の分子間ポテンシャルを表わし、 $\tilde{\rho}_S$ 、 $\tilde{\rho}_L$ は固体、液体それぞれの分子の数密度を表わす。)ここで、引力ポテンシャルの積分は、 $X \geq b$ の所のみであることに注意してほしい。エネルギーの基準値を図1B点に選んだため、 $0 \leq X < b$ の所の液体分子からの引力は、bulk liquidの水平面の時も共通に現われ、差をとると消えてしまうのである。このため、2体分子間のポテンシャル u_{SL} 、 u_{LL} は、距離 b 以上に離れた時の関数値のみが寄与することになる。

一方、J. G. KirkwoodとF. P. Buff⁴⁾は、液体表面エネルギーの計算を、厳密な取扱い、

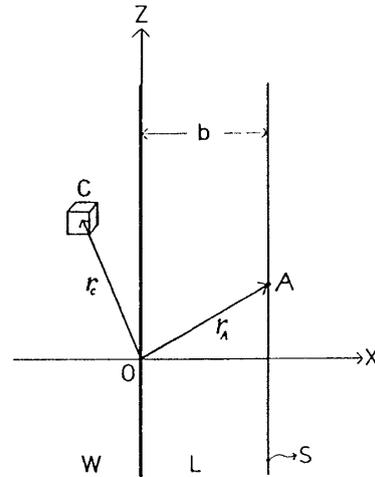


図5 ポテンシャル U の計算
W: 固体壁, L: 液体,
S: 液表面, \mathbf{r}_A : 表面液体分子位置ベクトル, \mathbf{r}_C : 固体部の微小体積の位置ベクトル

佐々木祥介

すなわち、(数密度) × (2体相関関数) × (2体間ポテンシャル) を積分するやり方で行なった。現在のポテンシャルもこのやり方に従って計算すればよいが、2体相関関数が厚さ b 以上の距離の所のみきき、液体の2体相関関数は数 10 Å 以上離れた所では、非常に 1 に近いので、結局 (24) 式の如く、平均数密度 $\tilde{\rho}_S, \tilde{\rho}_L$ で書いた式が成立することになる。

さて、ここで、2体分子ポテンシャル u_{SL}, u_{LL} は、各分子の種類に応じていろいろな関数形をもっている。例えば、双極子・双極子相互作用、四重極子・双極子相互作用、ファンデワールス相互作用等があり、それぞれの場合 u の形が変わってくる。ファンデワールス・ポテンシャルは、London⁵⁾、Casimir and Polder⁶⁾、Dzyaloshinskii et al.⁷⁾ 等により、計算されており、ファンデワールス力を生じる遷移の過程での光の波長を λ とすると、

$$u_{SL} \propto R^{-6} \quad (R \lesssim \lambda \text{ のとき}) \quad (25)$$

$$u_{SL} \propto R^{-7} \quad (R \gtrsim \lambda \text{ のとき})$$

(但し、 R は 2 分子間の距離)

となっている。そこで、この論文では、 u_{SL}, u_{LL} が次の形の時に U を計算する。

$$u_{SL}(R) = -\frac{\alpha_{SL}}{R^n} \quad (26)$$

$$u_{LL}(R) = -\frac{\alpha_{LL}}{R^n}$$

これを (24) 式に代入すると、

$$U(b) = \int_b^\infty dX \int_{-\infty}^\infty dY \int_{-\infty}^\infty dZ \frac{-(\tilde{\rho}_S \alpha_{SL} - \tilde{\rho}_L \alpha_{LL})}{(X^2 + Y^2 + Z^2)^{n/2}} \quad (27)$$

ここで球面極座標 (R, θ, φ) を使って (X, Y, Z) を次の如く表わす。

$$X = R \cos \theta$$

$$Y = R \sin \theta \cos \varphi$$

$$Z = R \sin \theta \sin \varphi$$

$$dX dY dZ = R^2 dR d \cos \theta d \varphi \quad (28)$$

積分領域は,

$$\begin{aligned} b &\leq R \leq \infty \\ \frac{b}{R} &\leq \cos \theta \leq 1 \\ 0 &\leq \varphi \leq 2\pi \end{aligned} \quad (29)$$

のため,

$$\begin{aligned} U(b) &= 2\pi \int_b^\infty R^2 dR \int_{(b/R)}^1 d \cos \theta \frac{-(\tilde{\rho}_S \alpha_{SL} - \tilde{\rho}_L \alpha_{LL})}{R^n} \\ &= -2\pi \frac{\tilde{\rho}_S \alpha_{SL} - \tilde{\rho}_L \alpha_{LL}}{(n-3)(n-2)} \frac{1}{b^{n-3}} \end{aligned} \quad (30)$$

となる。すなわち次のようにまとめることができる。

$$U(b) = -\frac{\alpha}{b^l} \quad (31)$$

但し,

$$\alpha = \frac{2\pi(\tilde{\rho}_S \alpha_{SL} - \tilde{\rho}_L \alpha_{LL})}{(n-3)(n-2)}, \quad l = n-3 \quad (32)$$

ここで, $\tilde{\rho}_S \alpha_{SL} > \tilde{\rho}_L \alpha_{LL}$ の時は液体・固体壁間の引力ポテンシャルの方がより負となっているため, (30)式で表わされるポテンシャル U は負の値になり壁表面を液体が濡らす。

以上でポテンシャル U の形が決定できたので, いよいよ表面流の膜厚 $b(z)$ の関数形を決定しよう。

4. 表面流の膜厚と流量

前節で分ったポテンシャル U の形を(21)式に代入すると,

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{m} \frac{l\alpha}{b^{l+1}} \frac{db}{dz} &= -\rho g - \frac{3\eta\sigma}{b^3} \\ \frac{db}{dz} &= -\frac{m\rho g b^{l+1} + 3m\eta\sigma b^{l-2}}{\rho l\alpha} \\ \frac{db}{dz} &= -\frac{mg}{l\alpha} \alpha^{l-2} (b^3 + \zeta^3) \end{aligned} \quad (33)$$

佐々木祥介

但し,

$$\zeta^3 = \frac{3 \eta \sigma}{\rho g} \quad (34)$$

となり, 変数分離形の微分方程式になるので積分できて,

$$\int \frac{db}{b^{\ell-2}(b^3 + \zeta^3)} = -\frac{mg}{l\alpha} \int dz \quad (35)$$

を得る。ここで左辺の積分を関数 $I_\ell(b, \zeta)$ として書くと,

$$I_\ell(b, \zeta) = -\int_b^\infty \frac{db}{b^{\ell-2}(b^3 + \zeta^3)} \quad (36)$$

で表わされる。 I_ℓ の具体的な形は表 1 に示す。

表 1 関数 I_ℓ の例

ℓ	$I_\ell(b, \zeta)$
2	$\frac{1}{6\zeta^2} \log \left \frac{(b+\zeta)^3}{b^3 + \zeta^3} \right + \frac{1}{\sqrt{3}\zeta^2} \left(\arctan \frac{2b-\zeta}{\sqrt{3}\zeta} - \frac{\pi}{2} \frac{\zeta}{ \zeta } \right)$
3	$\frac{1}{3\zeta^3} \log \left \frac{b^3}{b^3 + \zeta^3} \right $
4	$-\frac{1}{\zeta^3 b} - \frac{1}{6\zeta^4} \log \left \frac{b^3 + \zeta^3}{(b+\zeta)^3} \right - \frac{1}{\sqrt{3}\zeta^4} \left(\arctan \frac{2b-\zeta}{\sqrt{3}\zeta} - \frac{\pi}{2} \frac{\zeta}{ \zeta } \right)$

これを使うと膜厚 $b(z)$ の決定式は (35) (36) より,

$$I_\ell(b, \zeta) = -\frac{mg}{l\alpha} (z - z_0) \quad (37)$$

となる。ここで積分定数 z_0 の物理的意味を考えよう。(36) 式の関数 I_ℓ は $b \rightarrow \infty$ で 0 となっているから, (37) 式で決められる膜厚 b と液の高さ z との関係は, $z = z_0$ で $b \rightarrow \infty$ となることを示している。すなわち, z_0 は表面流が這い昇ってくる下部の液体水平面の高さを表している。

結局, 図 6 の如く表面流がビーカー内壁を這い昇り, 外へこぼれ出す現象では, z_0 はビーカー内の水平液面の高さ z_{in} を表わす。すなわち内壁面を這い昇る表面流の高さ z の所での膜厚 $b_{in}(z)$ は,

(這い昇る時)

$$I_l(b_{in}(z), \zeta) = -\frac{mg}{l\alpha}(z - z_{in}) \quad (38)$$

で与えられる。さて、一般の l の値に対しては、数値的に I_l の逆関数を求めて $b_{in}(z)$ の値を決定すればよいが、ファンデワールスポテンシャルの $n=6$ (すなわち、 $l=3$) の場合は、表1より次のように解ける。

$$\begin{aligned} 1 + \frac{\zeta^3}{b_{in}^3(z)} &= \exp\left[\frac{\zeta^3 mg}{\alpha}(z - z_{in})\right] \end{aligned}$$

すなわち、 $l=3$ で這い昇る表面流の膜厚は

$$b_{in}(z) = \sqrt[3]{\frac{\zeta^3}{\exp[\zeta^3 mg(z - z_{in})/\alpha] - 1}} \quad (39)$$

となる。

流れのない静止膜の時は $\sigma=0$ すなわち、 $\zeta=0$ となり、この極限では (39) 式は (静止膜厚)

$$b(z) = \sqrt[3]{\frac{\alpha}{mg(z - z_0)}} \quad (40)$$

となり、Frenkel¹⁾、永宮²⁾の答と一致している。

次にこぼれ出した表面流がビーカーの外壁を流下する場合の解をさがす。これは今までの (18)~(21) 式中の σ を $-\sigma$ にしさえすればよく、又 (35)~(37) 式の ζ を $-\zeta$ にすればよい。

(注：(34) 式はもとのまま) 結局、膜厚は、

(流下する時)

$$I_l(b_{out}(z), -\zeta) = -\frac{mg}{l\alpha}(z - z_{out}) \quad (41)$$

となる。 $n=6$ ($l=3$) の時は簡単に変形でき

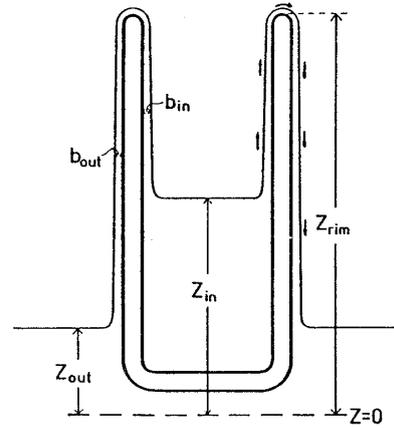


図6 表面流の膜厚

b_{in} : 内壁面膜厚
 b_{out} : 外壁面膜厚

$$b_{\text{out}}(z) = \sqrt[3]{\frac{\zeta^3}{1 - \exp[-\zeta^3 m g (z - z_{\text{out}}) / \alpha]}} \quad (42)$$

を得る。

さてここで数値 ζ の決め方を考える。(ζ がわかると (34) 式より流量 σ を決めることができる。) ビーカーの最上端部での膜厚 b が内壁面と外壁面で同じなら、上端部でこの2つの流れをうまく接続できる。すなわちビーカー最上部の高さを z_{rim} とかくと、

$$b_{\text{in}}(z_{\text{rim}}) = b_{\text{out}}(z_{\text{rim}}) \quad (43)$$

が境界条件として要求される。この条件から流量 σ (又は ζ) が決定される。

<流量の計算の具体例>

$l = 3$ の時は、この流量の決定方程式 (43) は (39), (42) 式より次のようになる。

$$\begin{aligned} & \exp[\zeta^3 m g (z_{\text{rim}} - z_{\text{in}}) / \alpha] - 1 \\ & = 1 - \exp[-\zeta^3 m g (z_{\text{rim}} - z_{\text{out}}) / \alpha] \end{aligned} \quad (44)$$

この式から、実験で設定された $(z_{\text{rim}} - z_{\text{in}})$ 及び $(z_{\text{rim}} - z_{\text{out}})$ の値を用いて ζ を決めるには数値的計算を行えばよいが、以下の特殊な場合は答を簡単に求めることができる。

Case 1 $(z_{\text{rim}} - z_{\text{out}}) \gg (z_{\text{rim}} - z_{\text{in}})$ の時

$$\zeta^3 \approx \frac{\alpha \log 2}{m g (z_{\text{rim}} - z_{\text{in}})} \quad (\text{但し } l = 3 \text{ の時}) \quad (45)$$

$$\sigma \approx \frac{\rho \alpha \log 2}{3 m \eta (z_{\text{rim}} - z_{\text{in}})} \quad (\text{但し } l = 3 \text{ の時}) \quad (46)$$

Case 2 $(z_{\text{rim}} - z_{\text{in}}) \gg (z_{\text{in}} - z_{\text{out}})$, $l = 3$ の時

$$\zeta^3 \approx \frac{\alpha (z_{\text{in}} - z_{\text{out}})}{m g \{z_{\text{rim}} - (z_{\text{in}} + z_{\text{out}}) / 2\}^2} \quad (47)$$

$$\sigma \approx \frac{\rho \alpha (z_{\text{in}} - z_{\text{out}})}{3 m \eta \{z_{\text{rim}} - (z_{\text{in}} + z_{\text{out}}) / 2\}^2} \quad (48)$$

となる。

以上は $l=3$ の時の流量の計算の具体例を示したが、一般の l の時も $(z_{\text{rim}} - z_{\text{out}}) \rightarrow \infty$ の場合は簡単に求めることができる。

Case 3 $(z_{\text{rim}} - z_{\text{out}}) \rightarrow \infty$ の時

$b_{\text{out}}(z_{\text{rim}})$ の値は任意の l に対して (41) 式より決定できる。今の場合は (41) 式の右辺は $-\infty$ となるので I_l の定義式 (36) をつかうと

$$I_l(b, \zeta) = -\int_b^{\infty} \frac{d b}{b^{l-2}(b^3 - \zeta^3)} \rightarrow -\infty \quad (49)$$

となればよい。このようになる b の値は $b \rightarrow \zeta$ であればよい。よって

$$b_{\text{out}}(z_{\text{rim}}) = \zeta \quad (50)$$

となる。これを (43) 式に代入すると、

$$b_{\text{in}}(z_{\text{rim}}) = \zeta \quad (51)$$

を得る。これを (38) 式に代入すると

$$I_l(\zeta, \zeta) = -\frac{m g}{l \alpha} (z_{\text{rim}} - z_{\text{in}}) \quad (52)$$

となる。ここで左辺は (36) 式より

$$\begin{aligned} I_l(\zeta, \zeta) &= -\int_{\zeta}^{\infty} \frac{d b}{b^{l-2}(b^3 + \zeta^3)} \\ &= -\frac{1}{\zeta^l} \int_1^{\infty} \frac{d t}{t^{l-2}(t^3 + 1)} \\ &= -\frac{A_l}{\zeta^l} \end{aligned} \quad (53)$$

但し A_l は定数で次の定積分値を表わす。

$$A_l \equiv \int_1^{\infty} \frac{d t}{t^{l-2}(t^3 + 1)} \quad (54)$$

(52) 式の左辺に (53) 式を代入して ζ^l を求めると

$$\zeta^l = A_l \frac{l \alpha}{m g} \frac{1}{z_{\text{rim}} - z_{\text{in}}}$$

これを (34) 式に代入して流量 σ を求めると

$$\sigma = \frac{\rho g}{3 \eta} \zeta^3 = \frac{\rho g}{3 \eta} \left(\frac{A_l l \alpha}{m g} \right)^{3/l} \frac{1}{(z_{\text{rim}} - z_{\text{in}})^{3/l}} \quad (55)$$

の如く求まる。

この結果は effective な分子間ポテンシャル U の距離依存性を実験的に決定するのに利用できる。すなわち、 $(z_{\text{rim}} - z_{\text{out}})$ が充分大きくなるようにした上で、その表面流量が $(z_{\text{rim}} - z_{\text{in}})$ の値にどのように依存するかを測定し、その依存性から l の値をきめることができる。一方 (32) 式より $n = l + 3$ なので、この l の値から n の値、すなわち分子間ポテンシャルの遠距離での effective な形を決定できる。

<解のまとめ>

(44)~(55) 式で示した如く、いくつかの例では流量を決定できた。一般の場合は (38), (41), (43) 式から数値的に σ を決定できる。この値を用いて、膜厚 $b_{\text{in}}(z)$, $b_{\text{out}}(z)$ は (38), (41) 式から決めることができる。最後に高さ z の所での流速は、これを (19) 式に代入し、それを (17) に再代入すると、

(這い昇る時)

$$v_z(x, z) = -\frac{3 \sigma}{2 b_{\text{in}}^3(z)} (x^2 - 2 x b_{\text{in}}(z)) \quad (56)$$

(流下する時)

$$v_z(x, z) = \frac{3 \sigma}{2 b_{\text{out}}^3(z)} (x^2 - 2 x b_{\text{out}}(z)) \quad (57)$$

となる。以上、表面流の運動が解析できたので、このような流れの実測例を次節で示すことにする。

5. 室温での簡単な実験

(1) パーフルオロケロシンでの実験

表面流の現象を観測するには、固体壁を濡らす液体を見つける必要がある。最初は、固体壁をパイレックスガラスにきめておき、液体を色々変えてみた。よく濡れるにはポテンシャル U ができるだけ負で且つその絶対値が大きい物質を選べばよい。固体が決められているので液体・液体間の力ができるだけ弱い液体を選んでみた。すなわち、表面張力が特に小さな物質であるパーフルオロケロシンを選んだ。これは鎖状炭化フッ素の混合物で、純物質がほしかつたけ

れど入手できなかつたため、混合物を用いた。

図7の如く、保温箱Sの中に、温度変化をできるだけなくすために保温用の水を入れたビーカーを置く。そして三角フラスコ内に小ビーカーをつらし、小ビーカー内、及びフラスコ下部にパーフルオロケロシンを入れ密封したものを大ビーカーの水中に断熱材Hをして固定した。保温箱Sは外からの光による蒸発を防ぐためのシールドをかね、この一部に窓をあけ時々ぞいて液滴が落下するのを観察した。2ヶ月の観察で20滴の落下を観測し約3日に1滴のわりで落ちることが分った。この際、パイレックスガラスの小ビーカーの表面状態をきれいにするため、小ビーカーを赤熱処理したものを利用し、表面の有機物の影響をできるだけ軽減するよう努力した。

次に化学教室の方に協力していただいて、固体壁を種々の物質に変えて表面流が多く流れる例を調べた。この予備的な実験の結果を報告する。

(2) 吉村彰雄さんとの実験

表面状態をより平面に近づけるため、この実験では図8のような外形をした巾5cmのX線フィルムを使い、これを図9のようにセットしてこのフィルムの表及び裏を這い昇る表面流を観測した。図9を参照しながら装置を説明する。一番外側の水槽に水(W)が保温用に満されており、その中に密閉容器(C)が固定されている。その中には置台(A)の上に液体(L)の入った上部容器が置かれており、その中にX線フィルム(F)の一端がつかっている。フィルム最上部

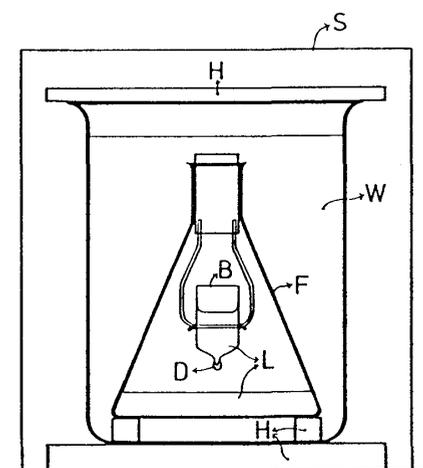


図7 パーフルオロケロシンでの簡単な実験
S: 保温箱 H: 断熱材 W: 保温水
F: 三角フラスコ B: 小ビーカー
L: パーフルオロケロシン D: 液滴

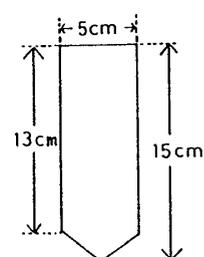


図8 X線フィルムの形状

*) 大阪大学教養部化学教室 吉村彰雄。

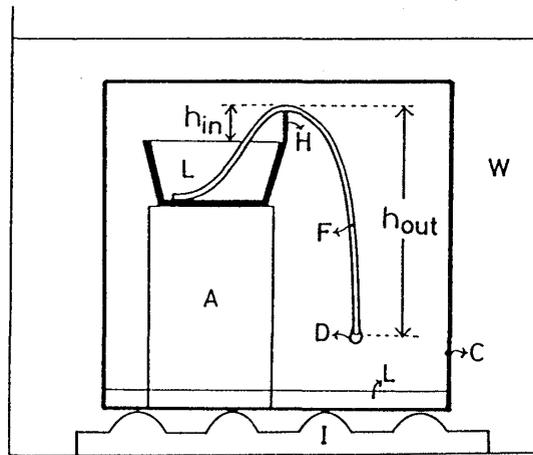


図9 種々の表面流の実測装置

W：保温水 I：断熱材 A：置台
 C：密閉容器 L：液体 D：液滴
 H：高さ保持金具 F：X線フィルム

の高さを保つため、保持線(H)で(F)を固定し、上部液面から最上部までの高さを h_{in} に保っている。そこからX線フィルムはたれ下りその下端と最高部までの高さは h_{out} に保たれている。そしてこの密閉容器(C)内は液体(L)の飽和蒸気で満たされている。以上の装置をセットすると、上部容器内の液体(L)はX線フィルム(F)の表、裏の両面を這い昇る。そして最高部を通り流下し液滴(D)となって落下する。この液滴の落下をビデオカメラで撮影し、落下時間間隔を測定した。

液体には、メタノール、アセトン、水を選んで実験した。X線フィルムの表面のよごれを落とす目的で、メタノール、水の場合は次のようなアルカリ処理を行なった。

<アルカリ処理>

X線フィルムを1NのNaOHアルカリ液に30秒つけその直後使用する液体で洗い、十分洗った膜を使って実験した。

又、アセトンの場合はアルカリ処理は行わず、製品そのままを使用した。

フィルムの処理状態による比較、 h_{in} の多くの値に対する測定等、やらねばならないことが残されているが、種々の液体に対する表面流を知っていただくために、予備的実験ではあるがその結果を表2～4に示す。ここで特に注意したことは、X線フィルムをセットした時の初期状態による依存を除くため、約1日放置した後の滴下状態をビデオカメラで撮影し、実測値としている。

パーフルオロケロシンの時に比べて流量がはるかに大きいのは、壁の固体分子と、液体分子との間に強い双極子・双極子相互作用が働いているからではないかと思う。

表2 メタノール

(X線フィルム：さくらXレイフィルムタイプN)

アルカリ処理済みフィルム使用

$$h_{\text{out}} = 100 \text{ mm}$$

h_{in}	落下時刻	一滴の滴下時間	保温水の温度
10mm	9時39分43秒	57分27秒	17.9℃
"	10:37:10	56:58	↓
"	11:34:08	57:39	
"	12:31:47	58:31	
"	13:30:18	59:05	
"	14:29:23	59:25	
"	15:28:48		
20mm	10:17:53	2時間3分45秒	
	12:21:38	2:8:05	↓
	14:29:43	2:13:24	
	16:43:07		

一滴の液滴の質量 $43.6 \pm 0.6 \text{ mg}$

表3 アセトン

(X線フィルム：さくらXレイフィルムタイプN)

無処理，製品のまま使用

$$h_{out} = 88\text{mm}$$

h_{in}	落下時刻	一滴の落下時間	保温水の温度
4.7 mm	9時49分47秒		17.6 °C
"	10 : 19 : 45	29分58秒	↓
"	10 : 49 : 34	29 : 49	
	⋮	⋮	
"	16 : 50 : 22	30 : 21	
"	17 : 20 : 43	29 : 23	
"	17 : 50 : 06	30 : 34	
"	18 : 20 : 40		
10 mm	15 : 56 : 01		18.9 °C
	17 : 40 : 23	1時間44分22秒	↓
	19 : 27 : 25	1 : 47 : 20	
	21 : 18 : 00	1 : 50 : 35	
	23 : 16 : 34	1 : 58 : 34	
	1 : 20 : 10	2 : 03 : 36	

一滴の液滴の質量 $32.2 \pm 0.1 \text{ mg}$

表4 水

(X線フィルム：さくらXレイフィルムタイプN)

アルカリ処理済みフィルム使用

$$h_{\text{out}} = 91 \text{ mm}$$

h_{in}	落下時刻	一滴の滴下時間	保温水の温度
5.8 mm	10時13分52秒	48分33秒	18.9 °C
"	11 : 02 : 25	48 : 25	↓ 19.0 °C
"	11 : 50 : 50	48 : 47	
"	12 : 39 : 37	48 : 50	
"	13 : 28 : 27	48 : 40	
"	14 : 17 : 07	48 : 40	
"	15 : 05 : 47		

6. おわりに

よく知られている表面張力という巨視的な見方は、接触角が0以外の角度を持つ固体壁と液体との関係を、うまく説明できます。しかし接触角0の固体壁と液体との関係は、固体に接する液体の最高部の位置（接触点）が存在せず（表面全体をおおうため）、表面張力という巨視的見方だけでは理解できません。そこでこの論文で展開してきたような見方をおぎなう必要があると思います。特に液体が水の時は、水によく濡れる表面が問題になりますが、それを最もよく利用しているのが、生命体の組織だと思います。例えば、植物では水の通路に当たる導管がこれだと思われます。10mをこえる木の最上部まで水が吸い上げられる原因は、現在までの植物生理の定説では、DixonとJolyの説⁸⁾が有力で、「水分子は細胞壁と付着しており、… … 管の中の水の形を自由に変えることができず、凝集力により、木部の中の液体は固い棒のようになっている。葉の表面から水が蒸散すると葉中の水が減少し、木部の末端にある水は木部からひっぱり出される。…… このひっぱり上げる力は、水の凝集力により植物全体に伝わり、固い棒をひっぱり上げるようにして水を上の方にひき上げる。」とされています。しかしこの説の凝集力をこの論文のポテンシャル U に換ると、水は固い棒ではなく、表面流のように普通の水のまま、ポテンシャルに引かれて、上部へ移動できるのではないかと思います。これを確かめてみたいと思います。又今回の実験に用いたX線フィルム表面は、ゼラチンで

佐々木祥介

きており、これは動物の蛋白質コラーゲンから作られたものです。そして一般に蛋白質は水と親和性がよく、このため、生命が水の中で育ってきたのだと思います。それ故、細胞の原形質流動のような微小部での水の動きに対しては、ここで示した壁面とのポテンシャル U は、無視できないと思います。この表面流の現象が、いろいろな分野での類似の現象を理解する助けにでもなれば、本望です。

謝 辞

X線フィルムでの表面流の測定を、協同してやっていただいた吉村彰雄さんに深く感謝致します。又、この仕事をやる間中、励まして下さった砂川重信先生、斉藤晴男先生、大塚穎三先生、同僚の癸生川武次、北野保行、大山忠司、諸兄をはじめとして大阪大学教養部物理教室の方々に感謝致します。更にこの表面流の仕事に関心をもたれた多くの方々からお手紙をいただき、色々興味ある現象を教えていただいたことをここに報告し、合せて心から感謝致します。

参 考 文 献

- 1) J. Frenkel: J. Phys. Moscow **2** (1940) 365.
- 2) 永宮健夫「液体ヘリウム」(物理学集書7)昭和22年 河出書房
- 3) R. C. Tolman: J. Chem. Phys. **16** (1948) 758.
- 4) J. G. Kirkwood and F. P. Buff: J. Chem. Phys. **17** (1949) 338.
- 5) F. London: Z. Phys. **60** (1930) 491.
- 6) H. B. C. Casimir and D. Polder: Phys. Rev. **73** (1948) 360.
- 7) I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii: Adv. Phys. **10** (1961) 165.
- 8) W. スタイルズ, E. C. コッキング著 倉石晋, 西成典子訳「植物生理学入門 上」東京大学出版会 221~222ページ。