

流体の架橋による二表面間の引力について

坂入信之 (SAKAIRI, Nobuyuki)*

平成 17 年 2 月 17 日

目次

1	序章	1
1.1	研究の背景	1
1.2	目的	2
1.3	本論文の構成	3
2	理論的研究	3
2.1	基礎方程式	3
2.2	弧長-偏角系での数値計算	4
3	数値計算と実験結果の比較	9
3.1	直交座標系での Young-Laplace 方程式の導出	12
3.2	直交座標系での解析解	15
4	実験との比較	19
4.1	概要	19
4.2	実験材料	20
4.3	実験装置	21
4.4	実験方法	21
4.5	結果と考察	23
5	結論	28

1 序章

1.1 研究の背景

近年の環境問題への興味の高まりから河川や湖沼の水質に対して注目が集まっている。湖沼での水質を代表する物質は多くあるが、それらのうち水の汚濁に関与するものは無機の粘土鉱物の凝集体、有機高分子、生物であるアオコや藻等が挙げられる。

*筑波大学理工学研究科 (Univ. of Tsukuba, Master's Program on Science and Engineering)

主に懸濁物質はアオコなどの生体高分子と、粘土鉱物が無機塩類により静電的に凝集したものや、それに高分子電解質が加わることによる大規模な構造を取ることによって生じる。

それらの汚濁物質は湖沼のような流れの小さい場では内部に蓄積され、水の濁度が上がり、アオコの繁殖などを通して貧酸素状態になり、湖沼の生態系を破壊する一つの要因となっている。

そこで、それらの懸濁物質を除去するための手段として曝気することによって懸濁物質を気泡に吸着させ、浮上、除去するという手段が取られている。最近の研究ではその曝気する際の気泡がマイクロメートルに及ぶ、所謂マイクロバブルを発生させることにより洗浄効率が更に上昇することが示唆されている。

また、懸濁態を形成する無機の粘土鉱物の凝集体の凝集構造はその基板となる物質に依存する。これまでは粘土などのコロイドの凝集挙動は静電的な反発力と van der Waals 引力によって DLVO 理論として説明されて来た。

しかし、最近の研究で粒子間の距離がナノメートルのオーダーになった際に、DLVO 理論で説明できないほどの強力な引力が作用していることが明らかになった。現在のところその引力に対して矛盾の無い説明を与えられるものは石田ら [1] [2] と Attard [4] によるナノバブルによる粒子の架橋により引力が生じるとのものは無い。

それらの研究では実験による粒子の架橋による引力の測定には成功したが、それと気泡の吸着力を理論的に計算したものとの結果は一致していない。特にナノメートルのオーダーの実験では気泡の体積や気泡の内部の圧力など不明な要素が多い。また、気泡の内部の気体の状態変化を記述する構成則も微細な気泡の場合は明らかでないため解析的な計算により理論的な計算結果と実験結果の一致をはかることは困難である。

一方で、Horn [3] らによりナノバブルの存在の存在を考慮した際の粘土の凝集体の沈積体積についての研究によると、粘土の凝集体はナノバブルが存在する場合には粘土分子のケイ酸の端の部分にナノバブルが吸着し、他の粘土分子のケイ酸の端面と架橋することにより沈積体積が大きくなる構造を形成することが報告されている。

1.2 目的

気泡の架橋についての既往の研究において、気泡が架橋することによって生じる引力を表面間の距離と関連付けて理論的に、また統一的に解釈した研究は少ない。そこで本研究では架橋による引力全般についての解析を行うこととした。

架橋による引力を測定するに当たって、液相中での気泡による固体表面の架橋による引力の他に、架橋現象において最も簡単なモデルである液架橋についても同時に実験と計算を行うことで気泡による架橋の特性を実験的に検証する。

また、理論的な研究に於いては、気泡や液滴などの界面の形状を示す基礎方程式である Young-Laplace 方程式が非線型方程式で、解析解を得ることが困難であることから数値解析により解析を行った。そこで算定された引力を実験結果と比較することにより架橋現象の理論的な解析を試みる。

1.3 本論文の構成

以下の各章では4章に於て実験から架橋力についての研究を行い、2章に於て、その実験結果と表面張力についての支配方程式によって得られる架橋力の比較を行う。

4章では、力の測定を行った。実験では、気泡による架橋については、気泡の体積、液相中での気泡の接触角、気泡中の期待の従う構成則など不明な点が多いので、気泡による架橋との比較対象として架橋についての最も簡単な系である液架橋による実験も気泡による架橋の実験と共に行った。液架橋による実験を気泡による架橋の実験と共に行うことで架橋力一般についての実験上の性質を調べた。

2章では4章に於いて得られた実験結果を理論的な計算によって算出することを目的とした。そこでの支配方程式はYoung-Laplace方程式である。Young-Laplace方程式は非線型方程式で、解析解を得ることが難しいため、解析解の他に数値計算によって架橋力を評価する方法を提案し、実験と比較した。

2 理論的研究

2.1 基礎方程式

気泡、あるいは液滴などのふたつの物性の異なる流体間の界面の満たす運動方程式は変分法によって導出される。[5] 二流体間の界面には、圧力、表面張力が作用する。ここで二流体間の圧力差による仮想仕事は、

$$\int (p_2 - p_1) dA \delta \zeta \quad (1)$$

によって与えられる。ここで A, ζ はそれぞれ界面の面積、界面の法線方向の距離である。

また、流体間の界面に作用する表面張力係数を γ とすると、全仮想仕事は(1)に表面張力の項を足し合わせ、

$$\delta W = \int [(p_1 - p_2) dA \delta \zeta + \gamma \delta A] \quad (2)$$

となる。仮想仕事の原理から、仮想仕事 δW は0になる。

流体間の界面上の面積 A は鉛直方向の弧長 s_1 、周方向の弧長 s_2 の積によって $A = s_1 s_2$ と与えられる。ここで界面の法線方向の移動による、界面の面積の仮想変化 δA は、それぞれの弧長の仮想変化によって与えられる。その場合の模式図を図1に示した。界面のその鉛直方向への仮想的な移動 $\delta \zeta$ による弧長の仮想的な変化は弧の曲率半径に依存し、曲率を R とすると、仮想変化は、鉛直方向と周方向に対してそれぞれ

$$\delta s_1 = \frac{\delta \zeta}{R_1} ds_1 \quad \delta s_2 = \frac{\delta \zeta}{R_1} ds_2 \quad (3)$$

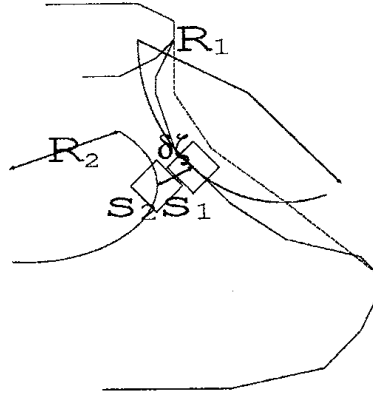


図 1: メニスカスの仮想変位

となり、界面の仮想変化 $\delta\zeta$ による面積の仮想変化 δA は

$$\delta A = A(\zeta + \delta\zeta) - A(\zeta) \quad (4)$$

$$= \left(1 + \frac{\delta\zeta}{R_1}\right) ds_1 \left(1 + \frac{\delta\zeta}{R_2}\right) ds_2 - ds_1 ds_2 \quad (5)$$

$$\simeq \left(\frac{\delta\zeta}{R_1} + \frac{\delta\zeta}{R_2}\right) dA \quad (6)$$

これを仮想仕事 δW を表す (1) に代入すると、

$$\delta W = \int \left[(p_1 - p_2) + \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] dA \delta\zeta \quad (7)$$

この方程式は常に成り立っていなければならず、よって

$$(p_1 - p_2) + \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = 0 \quad (8)$$

となり、この方程式は Young-Laplace 方程式として、

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta p \quad (9)$$

により与えられる。ここで $\gamma, R_1, R_2, \Delta p$ はそれぞれふたつの流体間の表面張力係数、界面の高さ方向の曲率半径、周方向の曲率半径、二相間の圧力差である。

2.2 弧長-偏角系での数値計算

二つの平板を架橋する液滴、気泡の表面張力による引力は Young-Laplace 方程式を解くことにより得られる。重力を考慮した Young-Laplace 方程式は二つの流体間の圧力差と界面上での表面張力の釣合を考えることにより得られる [7]。

ここで下の平板の位置を $z=0$ とし、ブリッジは軸対称であるとし、ブリッジの中心を $y=0$ とする。また $z=0$ での静水圧を p_0 とする。このとき高さ z での水圧 p は Bernouilli の定理から、

$$p + \rho g z = p_0 \quad (10)$$

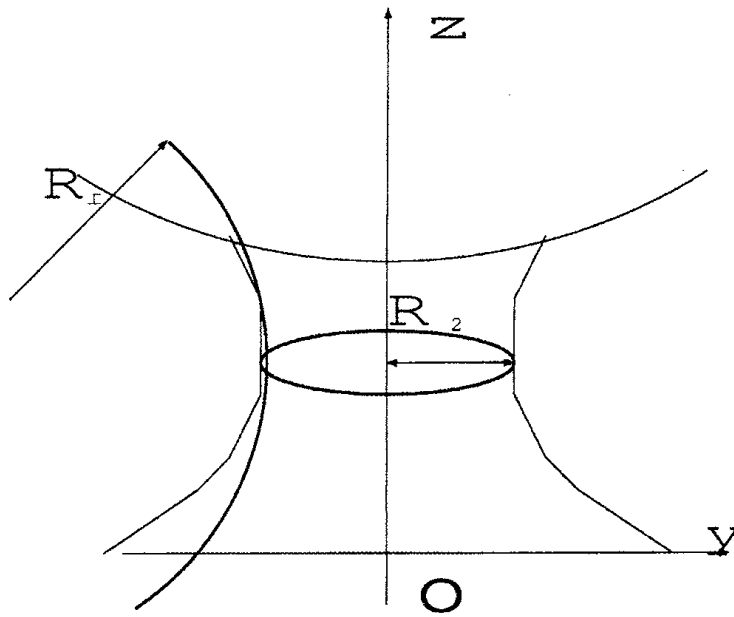


図 2: メニスカスと曲率半径

である。ここで ρ 、 g はそれぞれ水の密度、重力加速度である。

メニスカスの界面上での水圧と気泡内の圧力と表面張力の釣合は、表面張力を気泡に対して作用するものとする、

$$p_b = p_0 + \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (11)$$

となる。ここで R_1, R_2 はそれぞれメニスカスのある点での接点の縦方向の曲率半径、横方向の曲率半径を示す。今回想定する系は図 2.2 に図示した。

この (11) に (10) を代入することで

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta p + \rho g z \quad (12)$$

を得る。これは重力を考慮にいれた Young-Laplace 方程式である。また、ここで

$$p_b - p_0 = \Delta p$$

とした。

Young-Laplace 方程式は直交座標系では二階の非線型方程式となり解析的に解を得ることが可能で、解の形式は楕円積分の重ね合わせとなるが、与えられた初期境界条件によって解が複雑に分岐する。実際に全ての分岐について考察を行うことはほぼ不可能であることから、理論的な解析に於てはより一般的に解を導出することが可能な弧長と偏角による座標系での数値計算を行うことで解を得た。

Young-Laplace 方程式をメニスカス上のある点の始点からの距離を s 、メニスカスの接線の偏角を α と置いた座標系で表現する。このときの偏角 α と弧長 s の定義と曲率半径の関係は図 2.2 に示した。

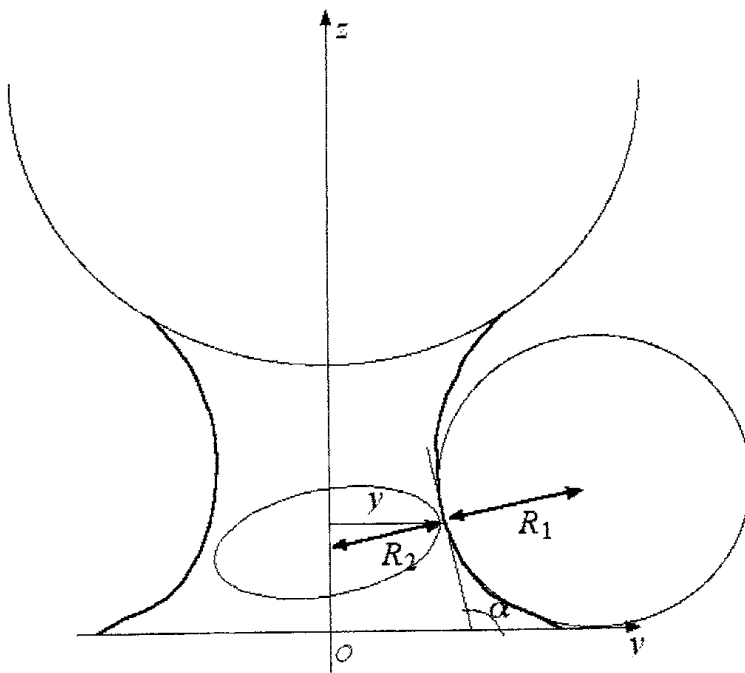


図 3: 弧長、偏角と曲率半径の関係

図 2.2 から、曲率半径 R_1, R_2 と弧長と偏角 (s, α) の間に以下の様な関係が成り立つことが分かる。

$$R_1 d\alpha = ds \quad (13)$$

$$R_2 \sin \alpha = y \quad (14)$$

これらの関係を (12) に代入することで弧長と偏角によって決まる Young-Laplace 方程式が導出される。

$$\gamma \left(\frac{d\alpha}{ds} + \frac{\sin \alpha}{y} \right) = \Delta p + \rho g z \quad (15)$$

次に (15) を上部の球の半径 R と表面張力係数 γ で無次元化する。無次元化された変数は以下のように決まる。

$$\bar{y} = \frac{y}{R} \quad (16)$$

$$\bar{z} = \frac{z}{R} \quad (17)$$

$$\Delta \bar{p} = \frac{R \Delta p}{\gamma} \quad (18)$$

$$\bar{s} = \frac{s}{R} \quad (19)$$

この無次元化により (15) は

$$\frac{d\alpha}{d\bar{s}} + \frac{\sin \alpha}{\bar{y}} = \Delta \bar{p} + \beta \bar{z} \quad (20)$$

となる。ここで β は重力として

$$\beta = \frac{\rho g}{R^2}$$

である。

また弧長と偏角 (s, α) と直交座標 (y, z) の関係は上の運動方程式に対する補助に

$$d\bar{y} = d\bar{s} \cos \alpha \quad (21)$$

$$d\bar{z} = d\bar{s} \sin \alpha \quad (22)$$

として与えられる。

以上の Young-Laplace 方程式と、補助的な方程式 2 本によって方程式が閉じる形式になる [8]。以下、無次元化された量を意味する (-) を省略し、 s, y, z, p はそれぞれ無次元化された量を示す。

数値計算は以下で述べる二次の前進差分によって行った。四次の差分解法である Runge-Kutta 法は微分方程式を解く際に良く使われるが、Young-Laplace 方程式を解く際には精度が良好ではないことが解析解と数値解の比較によって判明した。一方、二次の前進差分の方が Runge-Kutta 法よりも精度が良好であったため、本研究では二次の前進差分を計算方法として採用した。

初期境界条件を固液界面での接触角を θ_c 、固液界面での y 座標を y_0 とすると、

$$\alpha|_{s=0} = \frac{180 - \theta_c}{180} \pi, \quad y|_{s=0} = y_0, \quad z|_{s=0} = 0 \quad (23)$$

となる。これを二次の前進差分により解く。実際の数値計算は、弧長と偏角 (s, α) の関係は、弧長の微小変化を Δs とすると、Taylor 展開の二次の項まで取り、

$$\alpha(s + \Delta s) = \alpha'(s)\Delta s + \frac{1}{2}\alpha''(s)\Delta s^2 + o(\Delta s^3) \quad (24)$$

の差分を取っていくことで得られる。

ここで、 $\alpha(s)$ は Young-Laplace 方程式 (20) より二階微分を計算し、

$$\frac{d^2\alpha}{ds^2} + \frac{\cos \alpha}{y} \left(\frac{d\alpha}{ds} - \frac{\sin \alpha}{y} \right) = \beta \sin \alpha \quad (25)$$

より算定する。また、座標 (y, z) は補助的な関係 (73, 22) によって与えられる。

この前進差分をパラメータとして Δp と Y_0 をそれぞれ振って実行することで図 4 のようなメニスカスを描くことが出来る。

図 4 中に於いて上方の球との接点での接触角が下の平板との間の接触角と同じものが実際に数学的に実現される解であるとするので今回解く二点境界値問題の解とした。図 4 は石田 [1] によってナノバブルが観察された際の条件である上の球の半径が $8 \mu\text{m}$ と、接触角 65 度を例とした。また図 4 で平板と球の距離は 30nm としているが、これを平板と球が接触する 0nm から、ナノバブルによって引力が観測された 300nm まで繰り返し計算を行う。

これによって無次元化された圧力差 Δp と無次元化された体積 V の間各 y_0 に対して Young-Laplace 方程式を満たす関係を得ることが出来る。それを図 5 に示した。凡例中の数字はそれぞれのプロットでの無次元化された表面間距離を示す。ここで図 5 の表面間距離 H に於いて気体の構成則と交差する点でのパラメータの組 $(\Delta p, Y_0)$ が実際の物理現象に反映されていると仮定した。本研究では気体の構成則として等容変化を仮定した。ここで得られた値

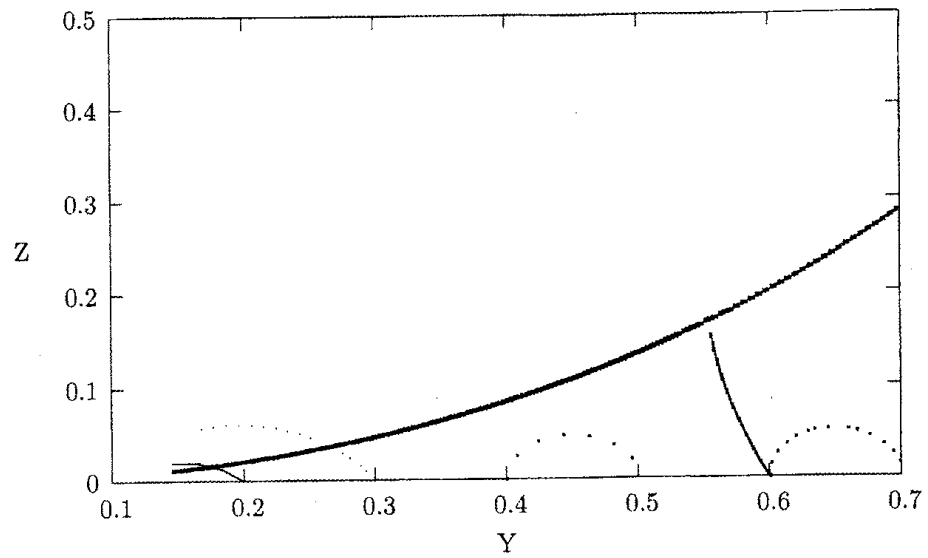


図 4: shooting method(ねらい撃ち法) による Young-Laplace 方程式の解 (例)

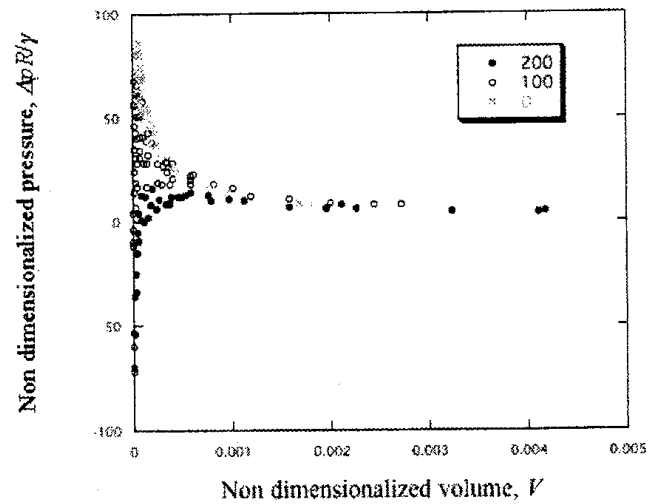


図 5: 圧力差と体積の関係

γ_0 をパラメータとした変化。凡例は無次元化された表面間距離 H/R

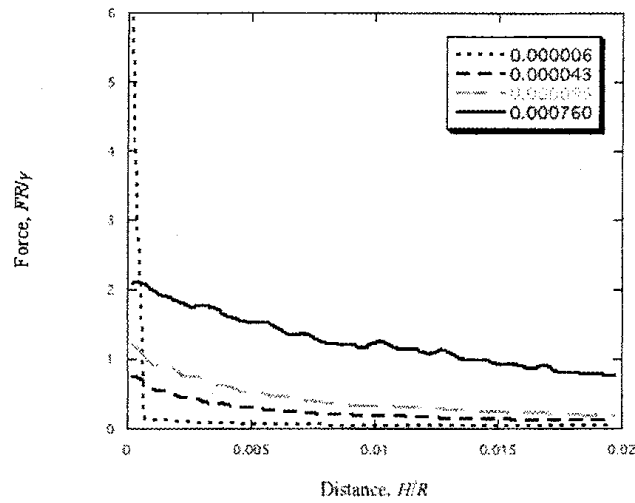


図 6: 接触角 107 度での架橋力の計算値

を用いて、表面張力係数 γ とレンズの曲率半径 R によって無次元化された架橋力 F は

$$F = \pi \Delta p \sin^2 \phi + 2\pi \sin \phi \sin \alpha \quad (26)$$

となる。これによってそれぞれの表面間距離に対する架橋力を算定することが可能となる。この方法による計算結果をそれぞれの接触角で、と同じ無次元化体積を気泡と液滴で計算を行った。結果を図 6-8 に示す。図中に於ける凡例の値は無次元化された体積の値を示す。表面間の距離の増加に対して架橋力が減少する傾向にあるが、これは実験での結果と一致する傾向である。

3 数値計算と実験結果の比較

実験結果と数値計算の結果を比較したものを図 9-11 に示す。ここで実験でのデータは再現性がよいことと、流体の体積が小さく、重力の影響が小さいと考えられることから、レンズの径 36mm、架橋する流体の体積が $0.5\mu\text{L}$ の場合の結果を用いた。実験結果として、表面間距離が離れる場合にメニスカスが安定であると実験結果から示唆されたので、数値計算との比較では表面間距離が離れる場合の実験結果を用いた。また図中の凡例での "experiment 1", "experiment 2", "experiment 3" はそれぞれの実験での試行の番号を示す。図 9, 10 の液架橋の結果では計算と実験値による架橋力よりも下回り、図 11 での気泡の架橋力の結果は計算値と実験値が概ね一致した。これらの結果から、気泡の場合の架橋力は数値計算と一致し、液滴の架橋での場合は数値計算の結果が実験結果を下回る結果になった。

この液滴の架橋と気泡による架橋の差は、実験での考察と同様に前進接触角と後退接触角の差によるものであると考えられる [9]。数値計算の際に適用

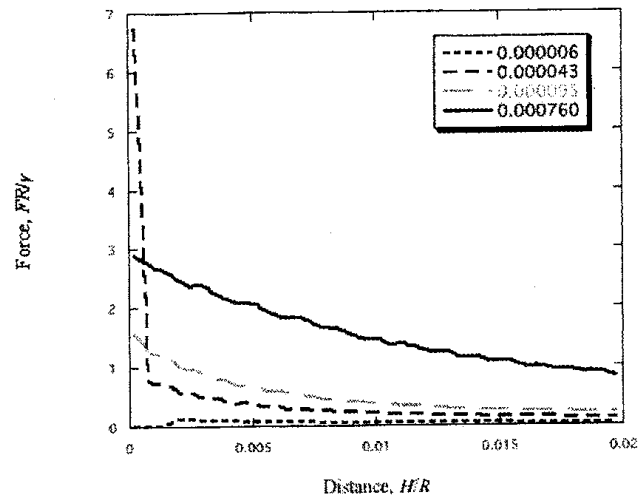


図 7: 接触角 70 度での架橋力の計算値

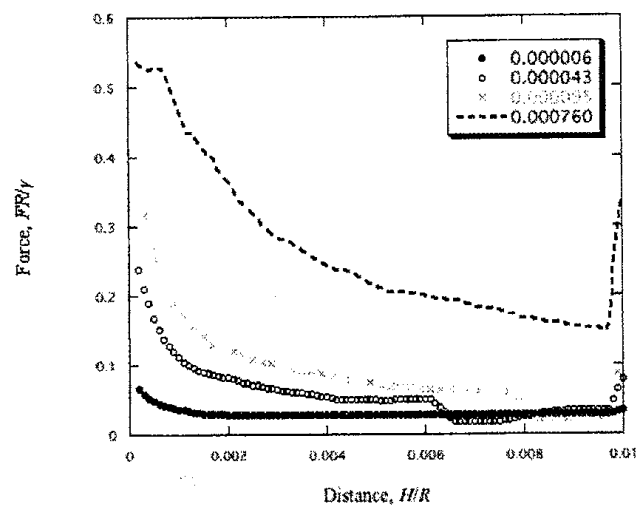


図 8: 接触角 85 度での架橋力の計算値

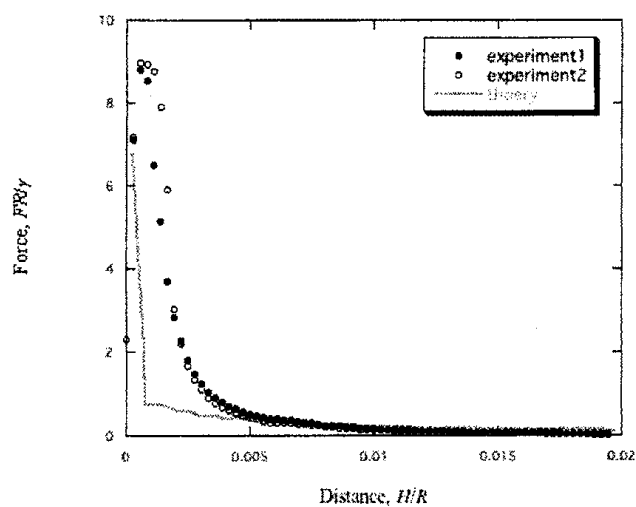


図 9: 架橋力の数値計算と実験の比較

接触角 70 度での、レンズの半径 36mm、液滴の体積 $5\mu\text{L}$ での結果

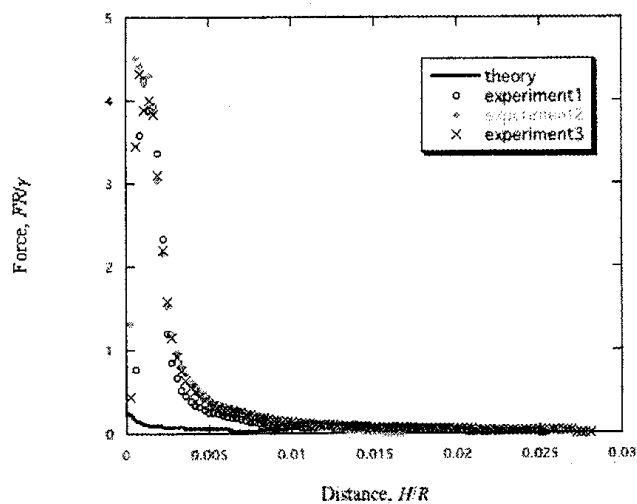


図 10: 架橋力の数値計算と実験の比較

接触角 85 度での、レンズの半径 36mm、液滴の体積 $5\mu\text{L}$ での結果

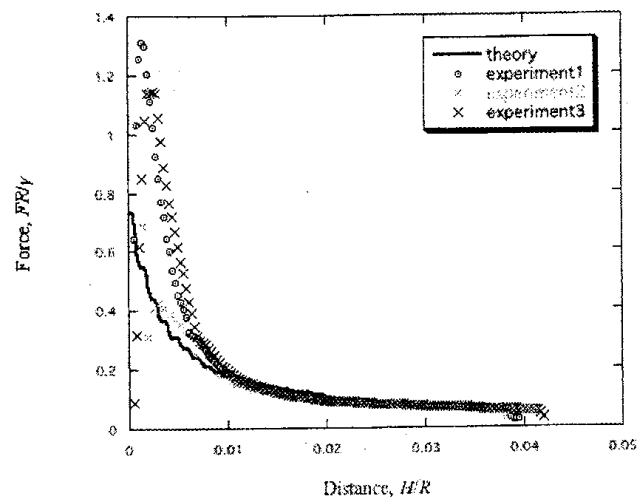


図 11: 架橋力の数値計算と実験の比較

接触角 107 度での、レンズの半径 36mm、液滴の体積 $5\mu\text{L}$ での結果

した接触角は、接触角の測定時に前進接触角を測定している。しかし、液架橋の架橋力の実験では、表面間距離が離れる際には固液界面の面積は小さくなり、接触角は後退接触角となる。また、気泡での架橋力の測定では、気体と固体の間の界面の面積は減少する。よって、気泡での架橋力の測定で表面間距離が離れる場合固体の表面は濡れ拡がり、接触角は前進接触角をとる。その場合の模式図を図 3 に示した。

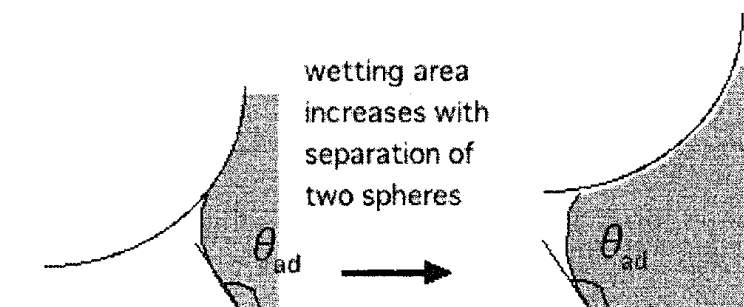
以上の考察より、気泡の架橋の場合は固液界面での接触角は前進接触角をとっていると考えられる。また、接触角を測定する際に測定にかかる接触角は前進接触角である。前進接触角を取ると考えられる気泡の架橋の実験と、前進接触角を系の接触角とした数値計算の結果は図 11 より、良く一致する。従って、架橋の実験での接触角が正確に測定できる場合は Young-Laplace 方程式によって得られるメニスカスの形状によって架橋による引力を表せることがわかった。

3.1 直交座標系での Young-Laplace 方程式の導出

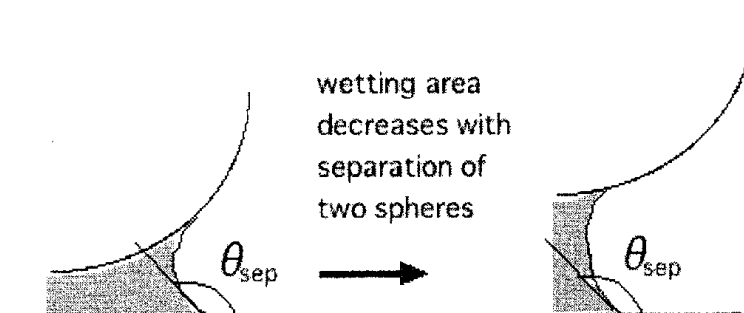
Young-Laplace 方程式の直交座標系での表式は一般的な Laplace の表式と同様に変分原理により導出される。今、系の Lagrangean は、前節と同様に

$$L = \Delta p V - \gamma A \quad (27)$$

として与えられる。ここで V, A はそれぞれ体積と表面積である。[6] Lagrange 関数の直交座標系での表式は、体積と表面積を考えることによって与えられ



In the case of bubble bridge



in the case of water bridge

図 12: 液架橋と気泡による架橋での接触角の相違

る。それぞれ

$$V = \int \pi y^2 dz \quad A = \int 2\pi y \sqrt{1 + y_z^2} dz \quad (28)$$

となる。よって、直交座標系での Lagrangean の表式は、

$$L = \int \left[\Delta p \pi y^2 - 2\gamma \pi y \sqrt{1 + y_z^2} \right] dz \quad (29)$$

となる。

ここで Lagrangean を高さと傾きにより決まる関数 $L = L(y, y_z)$ とすると、その第一変分は、

$$\delta L = \int \frac{\partial L}{\partial y} \delta y + \int \frac{\partial L}{\partial y_z} \delta y_z \quad (30)$$

となる。今、二流体間の界面の境界での仮想変化は無いことを仮定しているので、境界で $\delta y = 0$ という条件をこの Lagrange 関数に対して課することができる。よって、 δL を仮想変位 δy についてだけの関数とするための変形を施す。傾きについての変分を仮想変位についての関数とすることでこの作業は行えて、

$$\int \frac{\partial L}{\partial y_z} \delta y_z = \int \frac{\partial L}{\partial y_z} \frac{d}{dz} \delta y \quad (31)$$

$$= \underbrace{\left[\frac{d}{dz} \frac{\partial L}{\partial y_z} \delta y \right]}_{=0} - \int \delta y \frac{d}{dz} \frac{\partial L}{\partial y_z} \quad (32)$$

となる。ここで得られた (32) を (30) に代入すると、

$$\delta L = \int \left[\frac{\partial L}{\partial y} - \frac{d}{dz} \frac{\partial L}{\partial y_z} \right] \delta y \quad (33)$$

となる。

ここで Lagrangean の仮想変化が仮想変位 δy に対して 0 であるには、

$$\frac{\partial L}{\partial y} - \frac{d}{dz} \frac{\partial L}{\partial y_z} = 0 \quad (34)$$

が成立する。これによって二流体間の界面の Euler-Lagrange 方程式が導かれる。実際の直交座標系での運動方程式の表式を得るには Euler-Lagrange の運動方程式に、Lagrange 関数 (29) を代入することで可能である。

以下順次その計算を実行する。

$$\frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \int \left[\Delta p \pi y^2 - \gamma \pi y \sqrt{1 + y_z^2} \right] dz \quad (35)$$

$$= \int \left[\Delta p 2\pi y - \gamma \pi \sqrt{1 + y_z^2} \right] dz \quad (36)$$

$$\frac{d}{dz} \frac{\partial L}{\partial y_z} = \frac{d}{dz} \frac{\partial}{\partial y_z} \int \left[\Delta p \pi y^2 - 2\gamma \pi y \sqrt{1 + y_z^2} \right] dz \quad (37)$$

$$= -2 \frac{d}{dz} \int \gamma \pi \frac{y y_z}{\sqrt{1 + y_z^2}} dz \quad (38)$$

$$= -2 \int \gamma \pi \frac{(y y_{zz} + y_z^2) \sqrt{1 + y_z^2} - \frac{1}{2} y y_z (1 + y_z^2)^{-\frac{1}{2}} \frac{d}{dz} y_z^2}{1 + y_z^2} dz \quad (39)$$

$$= -2 \int \gamma \pi \frac{(y y_{zz} + y_z^2) \sqrt{1 + y_z^2} - \frac{1}{2} y y_z (1 + y_z^2)^{-\frac{1}{2}} 2 y_z y_{zz}}{1 + y_z^2} dz \quad (40)$$

$$= -2 \int \gamma \pi \frac{y y_{zz} + y y_{zz} y_z^2 + y_z^2 + y_z^4 - y y_z^2 y_{zz}}{(1 + y_z^2)^{\frac{3}{2}}} dz \quad (41)$$

$$= -2 \int \gamma \pi \frac{y y_{zz} + y y_{zz} y_z^2 + y_z^2 + y_z^4 - y y_z^2 y_{zz}}{(1 + y_z^2)^{\frac{3}{2}}} dz \quad (42)$$

$$= -2 \int \gamma \pi \frac{y y_{zz} + y_z^2 + y_z^4}{(1 + y_z^2)^{\frac{3}{2}}} dz \quad (43)$$

$$= -2 \int \gamma \pi \left[\frac{y y_{zz}}{(1 + y_z^2)^{\frac{3}{2}}} + \frac{y_z^2}{(1 + y_z^2)^{\frac{1}{2}}} \right] dz \quad (44)$$

こうして得られた (36) と (44) を (34) に代入すると、

$$2\pi \int \left[\Delta p y - \gamma \left\{ \sqrt{1 + y_z^2} - \frac{y y_{zz}}{(1 + y_z^2)^{\frac{3}{2}}} - \frac{y_z^2}{(1 + y_z^2)^{\frac{1}{2}}} \right\} \right] dz = 0 \quad (45)$$

$$- \frac{\Delta p}{\gamma} y = -\sqrt{1 + y_z^2} + \frac{y y_{zz}}{(1 + y_z^2)^{\frac{3}{2}}} + \frac{y_z^2}{(1 + y_z^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (46)$$

$$- \frac{\Delta p}{\gamma} y = \frac{y y_{zz}}{(1 + y_z^2)^{\frac{3}{2}}} + \frac{y_z^2 - 1 - y_z^2}{(1 + y_z^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (47)$$

$$- \frac{\Delta p}{\gamma} y = \frac{y y_{zz}}{(1 + y_z^2)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{(1 + y_z^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (48)$$

$$\frac{\Delta p}{\gamma} y = \frac{1}{(1 + y_z^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{y y_{zz}}{(1 + y_z^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (49)$$

$$\frac{\Delta p}{\gamma} = \frac{1}{y(1 + y_z^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{y_{zz}}{(1 + y_z^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (50)$$

3.2 直交座標系での解析解

付録 3.1 より、直交座標系の Young-Laplace 方程式は次のように与えられる。

$$\frac{1}{y(1 + y_z^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{y_{zz}}{(1 + y_z^2)^{\frac{3}{2}}} = \lambda \quad (51)$$

ここで、

$$\lambda = \frac{\Delta p}{\gamma} \quad \Delta p = p_b - p_a$$

である。

式 (51) は非線型の方程式であるが、次のような変数変換を施すことで解析

的に解を得ることが出来る。

$$z = z(y) \quad (52)$$

$$\frac{dy}{dz} = \frac{1}{z_y} \quad (53)$$

$$\frac{d^2y}{dz^2} = -\frac{z_{yy}}{z_y^3} \quad (54)$$

この変数変換式 (52)-式 (54) を式 (51) に代入すると、

$$\frac{1}{y \left(1 + \frac{1}{z_y^2}\right)^{\frac{1}{2}}} + \frac{z_{yy}}{z_y^3 \left(1 + \frac{1}{z_y^2}\right)^{\frac{3}{2}}} = \lambda \quad (55)$$

$$\frac{1}{\frac{1}{|z_y|} y (1 + z_y^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{z_{yy}}{\frac{z_y^3}{|z_y|^3} (1 + z_y^2)^{\frac{3}{2}}} = \lambda \quad (56)$$

式 (56) について、 $|z_y|$ を z_y の正負によって場合分けをすることで簡略化する。 $|z_y|$ は、

$$|z_y| = \begin{cases} z_y & (z_y > 0) \\ -z_y & (z_y < 0) \end{cases} \quad (57)$$

式 (57) を式 (56) に適用すると、Young-Laplace 方程式は、

$$\begin{cases} \frac{z_y}{y(1+z_y^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{z_{yy}}{(1+z_y^2)^{\frac{3}{2}}} = \lambda & (z_y > 0) \\ \frac{z_y}{y(1+z_y^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{z_{yy}}{(1+z_y^2)^{\frac{3}{2}}} = -\lambda & (z_y < 0) \end{cases} \quad (58)$$

となる。ここで式 (58) はそれぞれの場合について一回積分可能である。式 (58) の左辺について、 $f(y)(1+z_y^2)^{-1/2}$ の導関数であることが推測されることから、 $(1+z_y^2)^{-1/2}$ の導関数を求めると、

$$\frac{d}{dy}(1+z_y^2)^{-1/2} = -(1+z_y^2)^{-3/2} z_y z_{yy} \quad (59)$$

となる。更に、 $z_y(1+z_y^2)^{-1/2}$ の導関数を求めると、

$$\frac{d}{dy} z_y(1+z_y^2)^{-1/2} = z_{yy}(1+z_y^2)^{-1/2} - z_y^2 z_{yy}(1+z_y^2)^{-3/2} \quad (60)$$

$$= (z_{yy} + z_y^2 z_{yy} - z_y^2 z_{yy})(1+z_y^2)^{-3/2} \quad (61)$$

$$= z_{yy}(1+z_y^2)^{-3/2} \quad (62)$$

となる。ここで修飾的な関数 $f(y)$ を $f(y) = y$ とすると、

$$\frac{d}{dy} y z_y(1+z_y^2)^{-1/2} = z_y(1+z_y^2)^{-1/2} + z_{yy}(1+z_y^2)^{-3/2} \quad (63)$$

となる。よって、式 (58) の積分に式 (63) を代入すると、

$$\begin{cases} \frac{y z_y}{\sqrt{1+z_y^2}} - \frac{1}{2} \lambda y^2 + C = 0 & (z_y > 0) \\ \frac{y z_y}{\sqrt{1+z_y^2}} + \frac{1}{2} \lambda y^2 + \tilde{C} = 0 & (z_y < 0) \end{cases} \quad (64)$$

となる。

次に、 y, z をある点での切片の偏角 θ を媒介変数として、

$$z_y = \tan \theta \quad (65)$$

として式 (64) を表す。 y については、

$$\begin{cases} y \sin \theta \frac{1}{2} \lambda y^2 + C = 0 & (z_y > 0) \\ -y \sin \theta + \frac{1}{2} \lambda y^2 + \tilde{C} = 0 & (z_y < 0) \end{cases} \quad (66)$$

である。また、 z については、 z の θ についての一回微分を考えることで求められる。

$$z_y = \tan \theta \quad (67)$$

$$\frac{dz}{d\theta} = \frac{dy}{d\theta} \frac{dz}{dy} = \frac{dy}{d\theta} z_y = \frac{dy}{d\theta} \tan \theta \quad (68)$$

と、

$$y_\theta = \frac{1}{\lambda} \left\{ \cos \vartheta - \frac{\sin \theta \cos \theta}{\sqrt{\sin^2 \theta + 2\lambda C_\iota}} \right\} \quad (69)$$

ここで、 C_ι について、 ι はメニスカスの偏角 θ によって場合分けされる領域を意味する。 $\iota = \{I, II\}$ とし、 $\iota = I$ のときに $C_\iota = C_I, 0 < \theta < \pi/2$ 、 $\iota = II$ のときに $C_\iota = C_{II}, \pi/2 < \theta < \pi$ とする。これらを z_θ に代入すると、

$$\frac{dz}{d\theta} = \frac{1}{\lambda} \left(\cos \theta - \frac{\sin^2 \theta}{\sqrt{\sin^2 \theta + 2\lambda C_\iota}} \right) \quad (70)$$

となる。式 (70) を一回積分することで z を媒介変数 θ の関数として表現することが可能となる。

次に、それぞれの積分定数 $C, \tilde{C}$ を求めるために境界条件を式 (64) に代入する。式 (64) から、それぞれの積分定数は陽的に表現できて、

$$\begin{cases} C = \frac{1}{2} y^2 - \frac{y z_y}{\sqrt{1+z_y^2}} & (z_y > 0) \\ \tilde{C} = -\frac{1}{2} y^2 - \frac{y z_y}{\sqrt{1+z_y^2}} & (z_y < 0) \end{cases} \quad (71)$$

となる。これに境界条件

$$\begin{cases} y|_{z=0} = y_0 \\ \theta|_{z=0} = \theta_c \end{cases} \quad (72)$$

ここで θ_c は接触角である。そして、式 (72) を式 (71) に代入する。ここで $(1+z_y^2)^{-1/2}$ について、 $z_y = \tan \theta$ とすることができるが、 $1/(1+\tan^2 \theta) = \cos^2 \theta$ を適用する際に $|\cos \theta|$ の値についての場合分けが必要となる。

$$|\cos \theta| = \begin{cases} \cos \theta & (0 < \theta < \frac{\pi}{2}) \\ -\cos \theta & (\frac{\pi}{2} < \theta < \pi) \end{cases} \quad (73)$$

であることから、偏角 θ の値によって場合分けが必要となる。ここでそれぞれの cosine についての場合分けは ι の場合分けと一致している。ここで

$$\Gamma \equiv \frac{1}{2} y_0^2 - y_0 \sin \theta_c \quad (74)$$

とすると、 $C = \Gamma, \tilde{C} = \Gamma$ となり、これを式 (66) に代入すると、

$$\begin{cases} y \sin \theta - \frac{1}{2} \lambda y^2 + \Gamma = 0 & (z_y > 0) \\ -y \sin \theta + \frac{1}{2} \lambda y^2 - \Gamma = 0 & (z_y < 0) \end{cases} \quad (75)$$

となる。ここで偏角 θ を媒介変数とする y の解は式 (75) の二次の代数方程式の解として得ることが出来る。その際の解の存在条件は二次方程式の判別式の値によって与えられる。ここで判別式を D とすると、

$$D = \sin^2 \theta + 2\lambda\Gamma \quad (76)$$

となる。今、 $\lambda, \Gamma < 0$ がそれぞれ与えられており、また、 $\sin^2 \theta > 0$ であることから、常に判別式は正の値をとり、解は常に存在する。また、物理的な条件から、 $y > 0$ の場合を考えているので、 $y < 0$ の場合を除外する。式 (75) から、

$$y = \frac{\sin \theta \pm \sqrt{\sin^2 \theta + 2\lambda\Gamma}}{\lambda} \quad (\text{for all } \theta \text{ region}) \quad (77)$$

となる。ここで、式 (77) の分子に注目する。また、 $\lambda < 0$ であることから、

$$\sin \theta - \sqrt{\sin^2 \theta + 2\lambda\Gamma} < 0 \quad (78)$$

$$y = \frac{\sin \theta - \sqrt{\sin^2 \theta + 2\lambda\Gamma}}{\lambda} \quad (\text{for all } \theta \text{ region}) \quad (79)$$

となる。

次に式 (70) を積分することにより θ を媒介変数とする z を求める。式 (70) より、

$$z_\theta = \frac{1}{\lambda} \left(\cos \theta - \frac{\sin^2 \theta}{\sqrt{\sin^2 \theta + 2\lambda\Gamma}} \right) \quad (80)$$

$$= \frac{1}{\lambda} \left(\cos \theta - \frac{\sin^2 \theta + 2\lambda\Gamma - 2\lambda\Gamma}{\sqrt{\sin^2 \theta + 2\lambda\Gamma}} \right) \quad (81)$$

$$= \frac{1}{\lambda} \left(\cos \theta - \sqrt{\sin^2 \theta + 2\lambda\Gamma} + \frac{2\lambda\Gamma}{\sqrt{\sin^2 \theta + 2\lambda\Gamma}} \right) \quad (82)$$

となる。ここで、第一種、第二種の楕円積分 F, E 、第一種、第二種の完全楕円積分 K, E をそれぞれ

$$F(k, \theta) = \int_0^\theta \frac{d\phi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \phi}} \quad (83)$$

$$E(k, \theta) = \int_0^\theta d\phi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \phi} \quad (84)$$

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\phi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2 \phi}} \quad (85)$$

$$E(k) = \int_0^{\pi/2} d\phi \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \phi} \quad (86)$$

と置くと、式 (75) による z は

$$z = -\frac{1}{\lambda} \left[\cos \theta + \kappa \left\{ E\left(\frac{1}{i\kappa}\right) - K\left(\frac{1}{i\kappa}\right) + F\left(\frac{1}{i\kappa}, \theta\right) - E\left(\frac{1}{i\kappa}, \theta\right) \right\} \right] \quad (87)$$

と表せる。ただし、ここで κ は

$$\kappa \equiv \sqrt{2\lambda\Gamma} \quad (88)$$

である。

以上の式 (79), (87) を媒介変数 θ を変化させることでメニスカスを描き、2.2 節で行ったことと同様の計算を行うことで同様の計算結果を得ることが可能であると考えられる。

4 実験との比較

4.1 概要

二流体間の界面形状は Young-Laplace 方程式

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta p \quad (89)$$

により支配される。式 (89) は表面張力係数 γ のみをパラメータとして含む。従って、二つの表面を架橋する二種類の流体が水と空気であった場合には、大気中の液架橋と水槽中の気泡による架橋の形状は固体と界面での接触角 θ_0 が同一の場合は同じ形状をとると示唆される。そこで、実験による研究では、水と空気の二相間の架橋を総合的に考察するために、液相中の気泡による架橋と、気相中の水による架橋の実験を比較することで気泡による架橋の特性を考察した。また、二表面間を架橋する場合の架橋力 F は、上部の球表面上に於いて、

$$F = \pi(R \sin \phi)^2 \Delta p + 2\pi R \sin \phi \sin \alpha_0 \quad (90)$$

となる。ここで、 R, ϕ, θ_0 は図 13 に示す通りである。また、圧力 Δp は二相

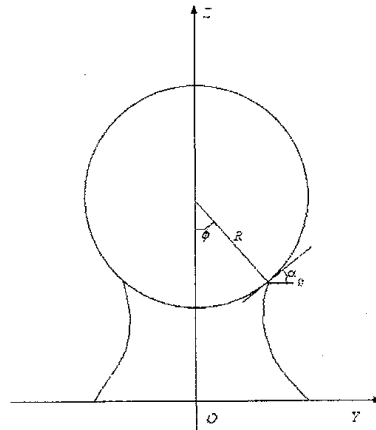


図 13: 球表面上の接点での架橋力を決定する係数

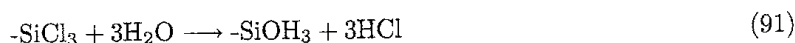
界面の間の圧力差である。式 (90) 中の 2 つの項は表面張力による内部の圧力減少による力、表面張力による引力である。以上のことから、接触角 θ_0 と表面張力係数 γ が同一の架橋は、二つの表面間での距離に対する架橋力は同一

の値を示すことが予想される。そこで、本研究では水と空気の二つの相の間の界面の架橋力を、水中での気泡による架橋と、大気中での水滴による架橋による架橋力が同じ値を示すことを測定することにより架橋力の性質を調べることにした。

4.2 実験材料

気泡と液滴が付着する表面はモデル粒子として石英ガラス ((株) シグマ光機) によるレンズとシリコンウェハーを用いた。石英レンズは、レンズの曲率半径がそれぞれ 18mm, 36mm, 92mm のものを用いた。レンズの半径はいずれも 10mm である。

表面の接触角はシランカップリング剤で表面を改質することで変更した。シランカップリング剤は官能基にシラノール基-SiCl₃ をもつ物質で、シラノール基が有機溶媒中に微小に含まれる水と加水分解反応



を起こし、そこで生成された-SiOH₃ がシリカ表面上で共有結合を起こし、また、表面上に吸着したシラノール基同士も水素結合することでネットワークを形成し、強固なコーティングが形成される。ここでの一連の反応は図 14 に示した。気泡による架橋と、液架橋での固体表面上の接触角が同じになる表

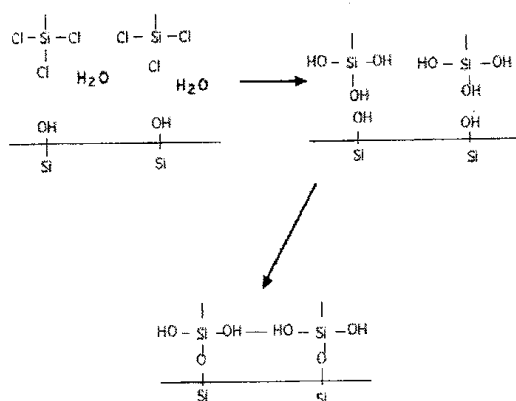


図 14: シラノール基により表面が改質される際の模式図

面を精製するため、接触角 90 度を中心として、そこからの差が同一となる接触角を持つように表面が改質される薬品を用いた。

表面の改質に用いた材料は Octadecyltrichlorosilane(オクタデシルクロロシラン、以下 OTS)、Propyltrichlorosilane(プロピルトリクロロシラン、以下 PTS)、3-Methacryloxypropyldichloromethylsilane(3-メタクリルオキシジクロロメチルシラン、以下 MPDS) で、それぞれの薬品により、接触角が 107 度、85 度、70 度の表面が作成された。

表面の改質に際して、石英の表面へのシランカップリング剤の吸着を向上させるため、石英のレンズを強酸により 30 分間 70 度で煮沸し、その後水酸化ナトリウム溶液に浸した。上記の処理を行った石英レンズと、シリコンウェハーをプラズマクリーナーにより洗浄した。

改質に用いる溶液の調製は、薬品を溶媒であるトルエン 50mL に OTS, PTS, MDPS のそれぞれを 2mM 添加し、攪拌することによって行った。そこで作製した溶液に石英レンズとシリコンウェハーを浸すことで、シランカップリング材を表面に吸着させた。浸漬時間はそれぞれ OTS, PTS, MDPS について 1 時間、5 分、2 時間であった。

4.3 実験装置

実験装置の概略を図 15 に示した。アクリル板によって作られたチャンバ内に x-y ステージと、電動ステージ (シグマ光機)、水槽をそれぞれ設置し、チャンバの上部に電子天秤 (Metlar-Toledo) を設置した。チャンバ上部の電子天秤から針金によってレンズを吊った。

液滴の測定を行う際には、液滴周辺の湿度を高くすることにより、液滴の蒸発散による体積減少を防ぐため、チャンバ内にデシケータを設置した。そのデシケータ内に x-y ステージ、z ステージを設置した。また、デシケータ上部に直径 1mm 程度の穴を開け、そこに針金を通すことでレンズを吊り下げた。測定の際には z ステージ上に改質されたシリコンウェハーを設置した。

気泡による架橋の測定を行う場合は、チャンバ内に x-y ステージ、z ステージを設置し、z ステージ上にアクリル製の水槽を設置した。水槽に水を満たし、その中に表面をコーティングされた直方体の鉄の重りの上部にシリコンウェハーを設置した。また、測定に際して、水槽中の水には超純水を用いた。

z ステージを上方に移動させることにより液滴、または気泡が上部の石英レンズと架橋する条件を作成した。そして、平板とガラス球が接触したら上向きのステージの移動を停止し、下向きの運動に切替えた。その際の表面張力による架橋の引力を上部の天秤で測定し、そのデータを PC に転送することでデータを記録した。また実験結果において架橋力としたものはステージを下方に移動させた際に計測された値である。

4.4 実験方法

液滴、気泡、いずれの実験を行う場合も、最初にレンズとシリコンウェハーは、超音波洗浄により表面の無機性の汚れを除去し、その後アセトンとアルコールで表面を拭くことにより有機性の汚れを除去した。

洗浄後、液架橋の実験の場合はシリコンウェハーとレンズはデシケータ内に設置し、液架橋の場合は、シリコンウェハーは水層内に設置し、レンズはチャンバ内に下げた針金に吊った。

測定は、ステージ上に設置されたシリコンウェハーの上に液滴、または気泡をシリンジにより付着させ、ステージを上方に移動させ、二つの表面を接近させることで架橋される条件を作った。レンズの下端とシリコンウェハーが接した時点で表面間の距離を 0 とした。その後、ステージを下方に移動させることで表面間の距離を広げた。液滴、または気泡の架橋が切れた時点で測定を終了させた。

この実験をそれぞれの曲率半径と、接触角の表面で、気泡、または液滴の体積を変化させ、くり返し行った。また、上部のレンズの接触角とシリコンウェハーの接触角は全ての測定において同じものを用いた。

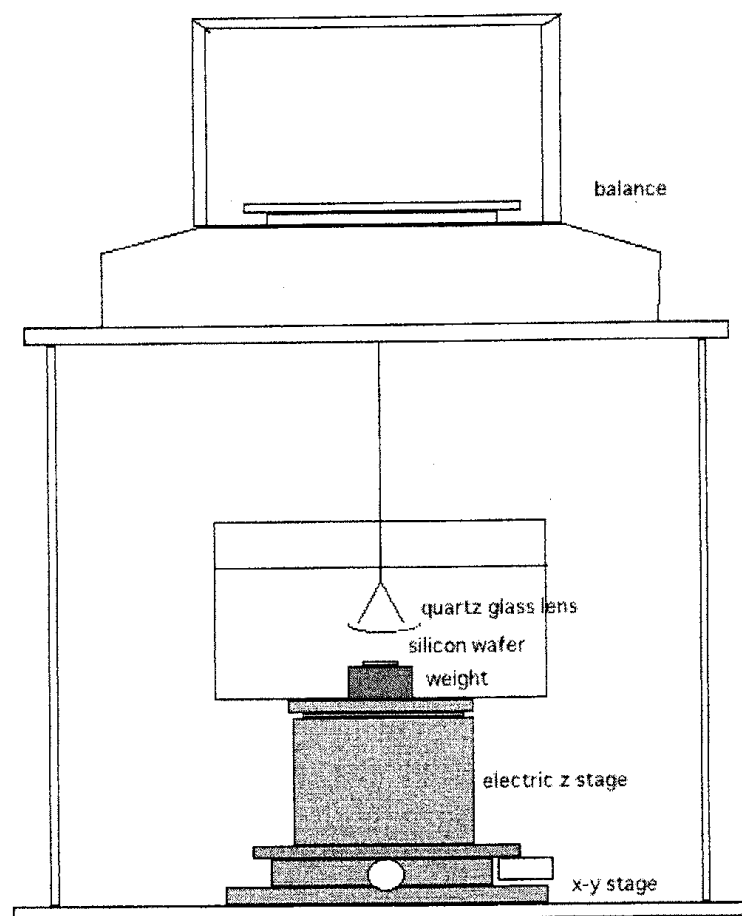


図 15: 実験装置の模式図

4.5 結果と考察

接触角 70 度と 85 度の表面による液架橋による架橋力の実験結果を図 16、図??にそれぞれ示した。それぞれの測定において、液滴の体積と、レンズの曲率半径を組合せて測定した。また、表面が近付く場合の架橋力と、遠ざかる場合の架橋力両方を測定し、図示した。

気泡による架橋力の実験結果を図??に示した。ここで気泡の架橋力に用いた表面の水に対する接触角は 107 度であった。気相中で 107 度の接触角を取ることから、液相中での気泡の接触角は 83 度であることが示唆される。測定時のレンズの径と気泡の体積は液架橋の場合と同様である。

図中の横軸はレンズの曲率半径 R によって無次元化された表面間の距離 H/R 、縦軸は表面張力係数とレンズの曲率半径によって無次元化された架橋力 FR/γ である。また、図中横軸の正の領域は表面が離れる場合、負の領域は表面が近付く場合をそれぞれ示す。

それぞれの接触角での実験において、36mm のレンズと $0.5\mu\text{L}$ の液滴を用いた。また、図中の凡例での番号は実験での試行の番号に対応する。

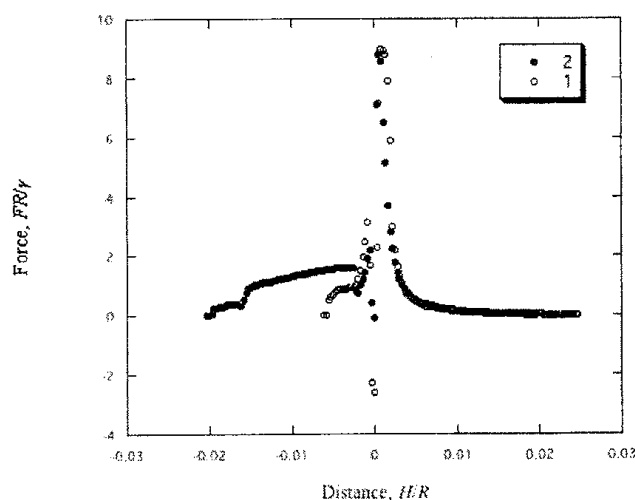


図 16: 液滴の架橋力

接触角 70 度, 曲率半径 36mm, 体積 $0.5\mu\text{L}$, 無次元化体積 4.3×10^{-5}

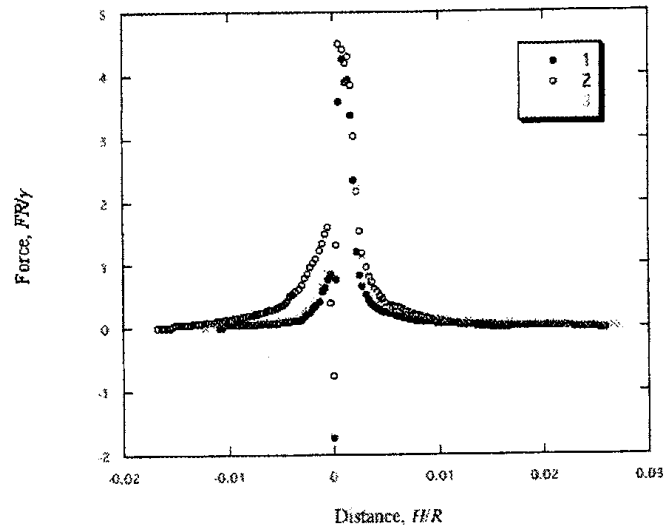


図 17: 液滴の架橋力

接触角 85 度, 曲率半径 36mm, 体積 $0.5\mu\text{L}$, 無次元化体積 4.3×10^{-5}

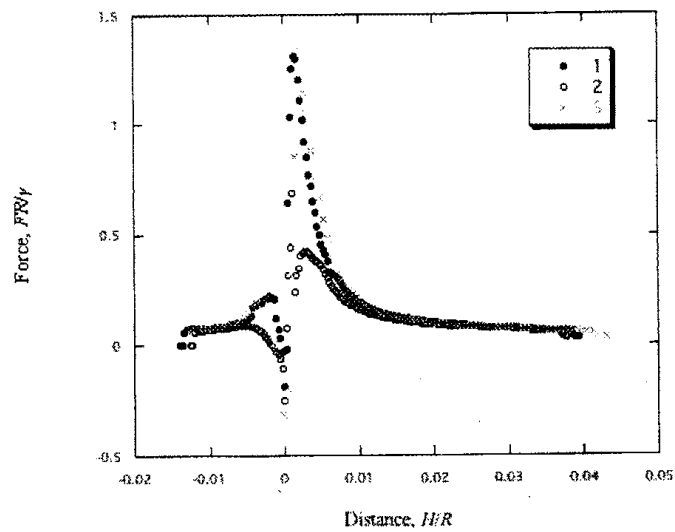


図 18: 気泡の架橋力

接触角 107 度, 曲率半径 36mm, 体積 $0.5\mu\text{L}$, 無次元化体積 4.3×10^{-5}

架橋の実験結果図 16-18 から、流体による二つの表面間の架橋は引力的に作用することが示された。

実験結果はそれぞれの接触角で無次元化体積の大きい順に並べたが、図より無次元化体積が小さくなるほど二表面間が接近した場合の引力が大きくなり、ある程度表面間に距離がある場合には引力が小さくなる傾向が示された。

表面が接触する周辺の距離で、それぞれの接触角での実験において、二表面が近づく際の架橋力と、遠ざかる際の架橋力では遠ざかる場合の架橋力が近づく場合の架橋力よりも大きい値をとった。これは前進接触角と後退接触角の差位によって生じる差であると考えられる。この場合の模式図を図 19 に示した。二つの表面が近づく場合、液滴の接触角は前進接触角をとり、遠ざかる場合は後退接触角を取る。また、一般的に前進接触角よりも後退接触角の方が小さい。固体表面上で周長 l の液滴が表面に接する面積を大きくさせるための力 F は

$$F = \gamma l \cos \theta_c \quad (92)$$

である。ここで θ_c は接触角である。一般的に後退接触角は前進接触角よりも小さいことが知られている [9]。そして、式 (92) から、前進接触角を θ_{ad} とし、後退接触角を θ_{sep} とすると、 $\theta_{ad} > \theta_{sep}$ であることから、 $\cos \theta_{sep} > \cos \theta_{ad}$ となる。よって、

$$F_{sep} < F_{ad} \quad (93)$$

となり、後退接触角を取る場合の接触角をとる固液界面の方が前進接触角を取るものよりも固液界面の周長を長くするための力が大きく作用する。よって、後退接触角を取る場合の、二つの表面が遠ざかる場合の架橋力が大きい値をとることが説明付けられる。

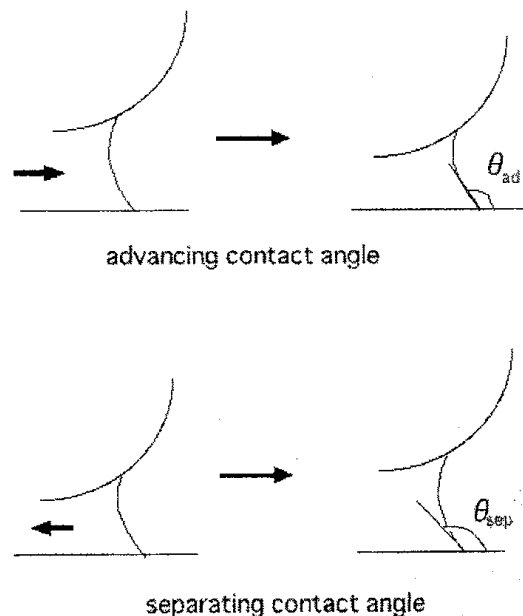


図 19: 前進接触角と後退接触角

図 16-18 の全てに於いて、二つの表面が接近し、接触する場合に架橋が反発力を示している。特にこれは気泡の場合と、接触角が 85 度の場合の液架橋で顕著であり、また、接触角 70 度の液架橋ではこの傾向はほぼ見られなかった。この現象は、測定に際して z ステージの移動による平板の接近によりそれぞれの距離での架橋力を測定したため、測定に於いてそれぞれの平衡状態での値を観測している訳ではないことに起因すると考えられる。測定時に顕微鏡による観察を同時に行ったが、表面が近付き、接触する付近では気液界面（以下、メニスカス）が固体表面から離れた場所で正の曲率を持つことが観察された。Young-Laplace 方程式より、メニスカスが正の曲率を持つ場合はその曲率による力は斥力として作用することが分かるが、鉛直方向の曲率が正の曲率を持つ場合に架橋力は反発力として作用した。そのときの模式的な図を図 20 に示した。以上の考察から、架橋力の強さを考える場合には接近す

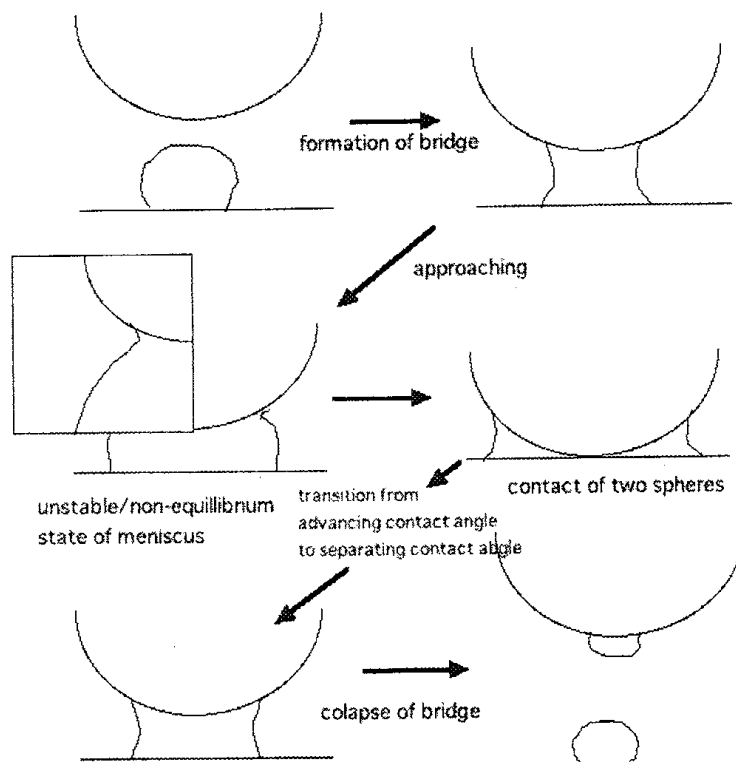


図 20: 架橋の形成から離脱までの模式図

る場合はメニスカスのエネルギー状態が不安定、または非平衡な状態にあることが示唆される。よって、系が Young-Laplace 方程式で仮定している平衡状態にないと考えられる。また、二つの表面が接触し、離れる後に架橋力が増加し、ある程度離れた場所で極大に達していることが、図 16-18 で観察される。このことより、表面が接触し、離れ始めた直後に表面の接触角が前進接触角から後退接触角に転移すると考えられる。

従って、架橋力を評価する場合には表面が離れていく場合にメニスカスが安定な形状をとる。よって、接触角、液架橋と気泡の架橋による差位を考察するには後退する場合をサンプルとして採用することが再現性の面からも妥当であると考えられる。そこで、接触角による架橋力の違いを検証する際に

は表面が離れていく場合のデータを用いた。

図 21 に接触角による架橋力の実験結果を示した。気泡についての実験を

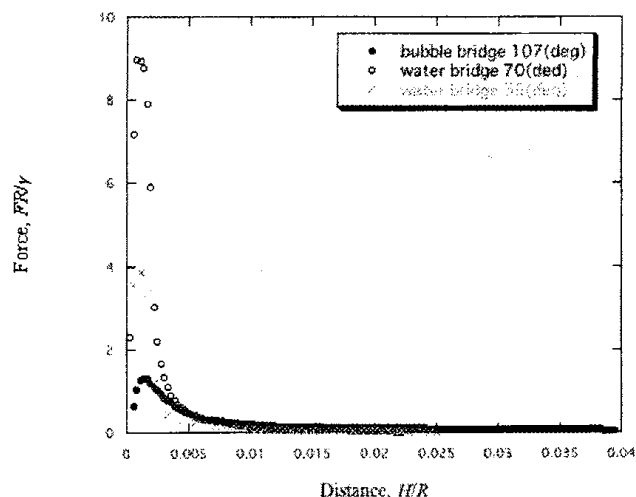


図 21: 接触角に対する架橋力の相違

レンズの曲率半径 36mm, 体積 $0.5\mu\text{L}$, 無次元化体積
 4.3×10^{-5} でのそれぞれの接触角の架橋力の結果。

行った表面の接触角は 107 度だったが、これは水中での気泡の接触角 73 度に相当する。従って気泡の架橋による結果と、70 度の液架橋の結果が同じになることが予想されたが、実際には表面間の距離が小さい場合には架橋力は 5-10 倍程度の差が生じた。また、表面間距離が小さい場合には気泡による架橋の引力は 85 度の液滴の引力よりも小さい値を取った。接触角 85 度は引力としては小さい値を取ることが予想されたが、気泡による架橋はそれよりも小さい値しか表面間距離が小さい場合にはとらなかった。

しかし、接触角が無次元化距離が 0.005 付近で 70 度の液架橋と気泡の架橋の引力は近い値をとり、気泡による架橋の引力は 85 度の液架橋での引力を上回る。これは表面間距離が減少する際に架橋力が反発的に作用することと対応し、メニスカスが不安定な状態から安定な状態に遷移する過程での特異な現象であると考えられる。表面間距離が減少し、接触し、その後増加する過程で、図 20 に示したように接触角が前進接触角から後退接触角に転移する際の表面自由エネルギー (3.1 章参照) の不安定に相当すると考えられる。また、液相中での気泡の接触角は気相中での水滴の接触角とは異なることが原因として挙げられる。

以上のことから、実験からは表面間距離がある程度大きい場合には空気と水による架橋による引力は流体の種類によらないことが分かった。また、同時に表面間距離が小さい場合には気泡の架橋力は液架橋による引力よりも小さくなることが分かった。

5 結論

疎水性の表面間に作用する気泡の架橋による引力の特性が調べられていないことから、本研究では流体による架橋力を統一的に解釈することを目的とし、実験と数値計算による解析を行った。

4章では実験により架橋力を測定した。実験結果より、表面間距離の増加に伴い、架橋力が指数関数的に減少する傾向が示された。また、液体による架橋と気泡による架橋の間で同一の接触角でも異なる架橋力が現れることを確認した。気泡による架橋の場合よりも接触角の大きい、85度の液架橋での架橋力の引力が、気泡による架橋による引力を上回る結果が得られた。

表面間距離が大きい場合には架橋による引力は流体の種類によらず接触角だけに依存することが分かった。そして、表面間距離が小さい場合に気泡による架橋力よりも、液滴による架橋力の方が大きい値を取ることが示された。

2章では数値計算による流体による架橋の引力を算定する方法を提案した。2章で用いた方法は、実験での接触角を正確に与えることが可能な場合には数値的に求めた架橋力は実験から得られた架橋力と一致した。そこで気泡の架橋による場合の接触角は、接触角の測定時に測定にかかる前進接触角であることから、気泡による架橋力の結果と数値計算による結果が良く一致した。

以上、4, 2章より、流体による架橋力は表面間距離の増加に伴って減少する結果が得られた。また、実験による架橋力の値を数値的に算出する方法を提案し、その方法により、架橋力について妥当な値を計算することが可能となった。

参考文献

- [1] N. Ishida *et al.*, *Langmuir*, (2000) vol. 16, no. 16, pp. 6377-6380
- [2] N. Ishida *et al.*, *Langmuir*, (2000) vol. 16, no. 13, pp. 5681-5687
- [3] G. Horn *et al.*, *Colloid and Surfaces A* (2003), 222, pp.323
- [4] J. L. Parker, Per M. Claesson and P. Attard, *J. of Phys. Chem.*, 1994, 98, pp. 8468
- [5] エリ・ランダウ, イェ・リフシッツ著, 竹内均訳, 流体力学, 東京書籍, 1978, P. 450
- [6] ドウジェンヌ、ケレ、プロシャール著、奥村剛訳、表面張力の力学、吉岡書店, 2003, P. 294
- [7] M. S. Longuet-Higgins, B. Kerman and K. Lunde, *J. of Fluid Mech.* (1991), vol. 230, pp. 365-390
- [8] E. Pitts, *J. of Fluid Mech.* (1974), vol.63, part 3, pp. 487-508
- [9] P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3rd edition, Revised and Expanded, 1997 Marcell Dekker/NewYork, P. 650