

界面近傍のブラウン運動の計測

酒井 啓司・細田真妃子・高木堅志郎

液体や液晶・高分子などの柔らかい物質（昨今ではソフトマテリアルなどとよばれる）が固い固体壁に接すると、その壁近くの構造や物性は壁の影響でしばしばバルク中とは異なったものとなる。例えば布で一方向にこすったガラスに液晶を挟むと、その方向に分子の向きがそろってしまう。これらの現象は界面からの距離がナノメートルからマイクロメートルの領域に現われるため、界面近くの物質の観測では非常に薄い部分からの情報を抽出する必要がある。この用途に格好なプローブがエバネセント光である。光の全反射時に生じる光の染み出しを、高い空間分解能を有する界面プローブとして用いようというわけである。エバネセント光の染み出し厚さは数 10 nm しかないため、薄い領域の測定に有効なのである。

もちろんこれまでもエバネセント光を用いたさまざまな界面観察手法が提案されているが、これを動的な光散乱に用いて界面近傍におけるダイナミックな力学物性を知る、というところにこの手法の特徴がある。媒質中の密度ゆらぎやミセル、コロイドなどの微小粒子は光を散乱する。このときの光の曲がり方、すなわち散乱角によって観測するゆらぎの構造の大きさを選択することができる。また散乱光の強度のゆらぎを解析すると、その大きさの構造に対応する熱ゆらぎ現象の時間的なふるまいがわかる。微小粒子のブラウン運動もこの手法によって調べることができる。さらに粒径や形状のわかった粒子をトレーサーに用い、そのブラウン運動を観測することによって、粘性や弾性などに代表される物質の局所的な力学物性を知ることも可能となる。

この解説ではエバネセント光をプローブとした新しい界面物性測定法である広帯域エバネセント光散乱法について

紹介し、この装置によって明らかになった界面近傍における微小粒子のブラウン運動の抑制効果について説明する。

1. ブラウン運動はどこでも同じか

水中に浮かぶ小さな花粉のランダムな運動がイギリスの植物学者ブラウンによって発見されたのは 1827 年のことである。アインシュタインは 1905 年、純粋に理論的な考察から、流体中の微小粒子が溶媒分子の衝突によって顕微鏡で観察できるほどのランダム運動を行い得ることを指摘した。この理論が主張するところは、分子による突つきというマイクロな擾乱を受けた粒子の運動の（統計的な）姿は、結局マクロな粘性で記述できる、というものである。液体中では粒子にぶつかってくる粒子はせいぜい数 オンゲストローム離れたところからやってくる。このようなごくマイクロな運動とマクロな物性を直接結び付けてしまってもよいのかという疑問は当時からあった。もちろんこれは実験的に正しいことが証明されて、現在ではむしろ「マクロな輸送係数は微視的なゆらぎの相関として直接に関連づけられる」ということが定理として認められている。これが揺動散逸定理である。

それにしても不思議なものである。例えばブラウン粒子が壁の近くにあったらどうであろう。1 μm ほどの大きさの粒子でも、それにぶつかってくるのはせいぜい数 オンゲストローム向こうの分子である。粒子はそれ以上遠くにある壁の存在など知るべくもなく、しかも衝突してくる分子による「突つき揺動」に変わりはない。ところが「応力/速度勾配」で決められるマクロな（みかけの）粘性は、壁と粒子の相互作用によって増大することが知られている。この場合、分子の突つきのみにより駆動されるブラウン運動も抑制されるのであろうか。

2. エバネセント光散乱法

2つの等方性誘電体が接する界面での光の反射，屈折を考える（図1）．屈折率の大きい媒質1（屈折率 n_1 ）から小さな媒質2（屈折率 n_2 ）へ光が入射するとき，スネルの法則より一般に屈折角は入射角より大きくなる．そして $\theta_c = \sin^{-1}(n_1/n_2)$ なる臨界角以上の入射角で界面に侵入した光は，もはや透過光を生成することなくそのすべてのエネルギーが界面で反射され，いわゆる全反射となる．

全反射条件での界面近傍の電場の様子は，界面という境界条件でマクスウェル方程式を解けば計算できるのだが，ここではきわめて直感的な説明を試みよう．屈折という現象を形式的に解釈すると，図1において波数ベクトル $(k_1 \sin \theta_1, k_1 \cos \theta_1)$ が，屈折によって透過光ベクトル $(k_2 \sin \theta_2, k_2 \cos \theta_2)$ に変換されるものと考え，いま考えている空間は界面に沿った方向に対して対称なので，反射・屈折に際しても水平方向の光の運動量は保存される．この条件がいわゆるスネルの法則となる．いま入射角 θ_1 が臨界角 θ_c より大きい場合にもこの関係が形式的に成り立つとすると，スネルの法則は $\sin \theta_2 = (n_1/n_2) \sin \theta_1 > 1$ となる．もちろん θ_2 に実解は存在しない．これに目をつぶったまま透過光の波数ベクトルを考えると， $\cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1$ の公式はつねに成り立つから波数ベクトルは $(k_x, k_z) = ((n_1/n_2) \sin \theta_1, (1 - (n_1/n_2)^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2})$ となる．すると界面に沿った波数 k_x は実数，面に垂直な波数 k_z は純虚数ということになる． k_x は具体的には媒質2を透過してゆく光の波数ベクトルの界面への射影成分である．すなわち x 方向については通常の伝搬光と同じく位相をもって伝搬する光であると考えることができる．一方 z 方向については， k_z が純虚数となるため，これを波動の伝搬を表す式に形式的に代入すると， z 方向の電場のプロファイルは $\exp(-z/\xi)$ で表される．これは z 方向（界面から離れる方向）に対して電場の大きさが指数関数的に減衰することを示す．ここで，電場の侵入長 ξ は $\xi = k_0^{-1} \{ \sin^2 \theta_1 - (n_2/n_1)^2 \}^{-1/2}$ である（ k_0 は真空中の光波長）．つまり全反射条件においては媒質2側に ξ 程度の光の染み出しが存在することがわかる．この光の染み出しがエバネセント光である．ちなみにこのように導出されたエバネセント光のプロファイルはマクスウェル方程式をきちんと解いて出てくる答と一致する．複素数というのは実に便利なものである．結局，全反射条件において媒質2側に染み出す光の電場は次のように書ける．

$$E(x, z, t) = E_0 \exp\{i(\omega t - k_1 \sin \theta_1 x)\} \exp(-z/\xi) \quad (1)$$

さて媒質2が光学的に均一であるとすると，先に述べたと

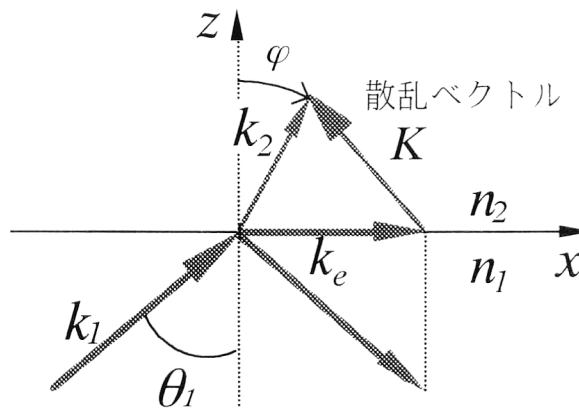


図1 エバネセント光による光散乱．

おり光のエネルギーはすべて界面で反射される．しかし密度の熱ゆらぎや微小散乱体などによって壁の向こう側の媒質内になんらかの屈折率の不均一が生じると，全反射はこの不均一によって乱され，エバネセント波は部分的にエネルギーを運ぶ伝搬光に変換される．ここで媒質2の中に微小粒子が分散しているとして，この微小粒子によるエバネセント光の散乱を考える．界面近傍の液体側に光を散乱する粒子が多数存在している場合を考え，界面を x - y 平面にとり， N 個の粒子についてその位置を $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ ， $(1 \leq i \leq N)$ で表す．この散乱光を角度 ϕ の方向の無限遠で観測するとき，その電場は

$$E_i(\phi) = E_0 \exp(i\omega t) \exp(-1/\xi + ik_2 \cos \phi) z_i \times \exp\{i(-k_e + k_2 \sin \phi) x_i\} \quad (2)$$

で与えられる．ここで K を散乱ベクトル

$$K = (K_x, K_z) = (-K_e + k_2 \sin \phi, k_2 \cos \phi) \quad (3)$$

とすると，散乱光強度は各粒子からの散乱光電場の重ね合わせの2乗であり，

$$I = E_0^2 \sum \exp(-2z_i/\xi) + E_0^2 \sum \exp\{-2(z_i + z_j)/\xi\} \exp\{iK \cdot (r_i - r_j)\} \quad (4)$$

で表される．この式の第1項は散乱領域に粒子が存在するために生じる散乱光強度の平均値を表す．粒子が z 方向に運動することにより，この項は変化し時間ゆらぎを示すが，そのゆらぎの大きさは全体に比べ $N^{-1/2}$ の程度であり，散乱領域に多数粒子が存在する場合にはその時間ゆらぎは十分小さいとして無視することができる．一方，第2項は粒子の位置関係を反映した散乱光の強弱で，光の干渉による効果を表す．これは通常のホモダイン光散乱法の強度ゆらぎと同じものである．この第2項には散乱光強度がエバネセント場の大きさを反映し，界面からの距離に対して指数関数的に減衰する効果が含まれている．以上のとおり，エバネセント場が界面近傍に局在しているという効果

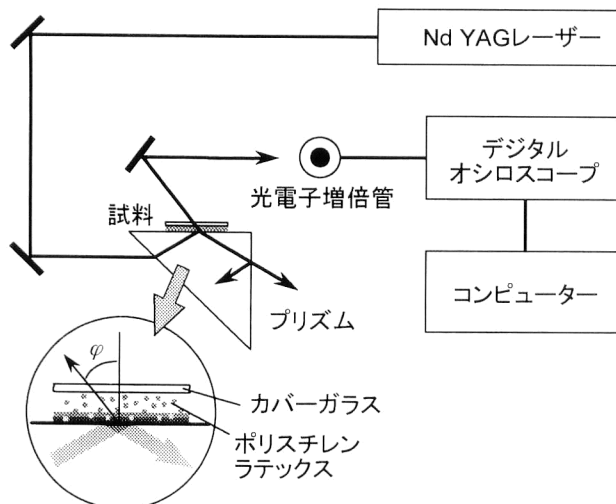


図2 エバネセント光散乱法のブロック図。

を除けば、散乱条件は通常の光散乱と同様に、入射光、散乱光の波数ベクトルおよび散乱ベクトルが空間において三角形を形成するという、いわゆる運動量保存の条件として表現できる (図1)。

ところで今回の観測では界面近傍を漂う粒子を扱う。この場合、壁に平行な方向および垂直な方向に対して運動が異方的になる、すなわち拡散定数が異方性をもつことが予想される。この場合でもそれぞれの運動の間に結合がなければ、相関関数はそれぞれの運動を反映する相関関数の積で表されるため、適切な処理によってそれらを分離することが可能となる。

実際に作製したエバネセント光散乱装置について紹介しよう。システムのブロック図を図2に示す。光源は400 mW、波長532 nmの連続発振YAGレーザーで、出力時において直線偏光である。試料は直角プリズムの上面に展開している。用いたプリズムはガラス製(BK7)で、屈折率は1.52であり、純水(屈折率1.33)との界面において臨界角は62.5°となる。試料を展開したプリズム上面に全反射を起こす角度で光を下側から入射させると液体試料側にエバネセント波が生じ、界面に沿って伝搬する。実際の測定での入射角は78°で、これは邪魔な迷光を消し去る特別な角度である¹⁾。このときのエバネセント波の波長は360 nmであり、また侵入長は140 nmである。つまり界面からわずか100 nm程度以下の距離にある粒子のみが観察されることになる。

試料として用いたのはポリスチレンのラテックスである。これは粒径のそろったポリスチレン球が水に分散したもので、粒径が精度よく決められている。直径は0.1~9 μmのいく種類かのものを用意した。この試料をプリズム上面に厚さ0.5 mmで展開し、カバーガラスでふたをす

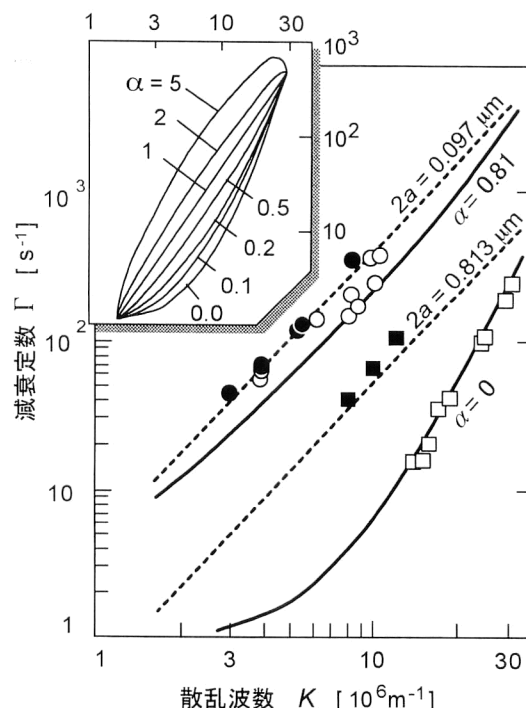


図3 減衰定数 Γ の散乱波数依存性。

る。散乱光の検出器は光電子増倍管で、これで受信された信号は電流アンプで約40 dB増幅された後、デジタルオシロスコープに送られる。得られた散乱光強度ゆらぎの自己相関関数はコンピューターによって計算する。

3. 壁近傍でのブラウン運動

このエバネセント光散乱法によって壁近くのブラウン運動の相関時間の逆数である減衰定数の散乱波数依存性を調べた結果を図3に示す。比較のためバルク中粒子の拡散も通常の動的散乱法により測定した。

図3中における●と■がレイリー散乱による自由空間でのブラウン運動の測定結果で、点線はアインシュタイン-ストークスの関係式により導出される理論値である。このように実験値は理論値とよく一致しており、測定系が精度よく働いていることが確認できる。

○と□はエバネセント光散乱による界面近傍の結果である。ここで散乱波数としているのは散乱波数ベクトルの大きさであり、そのx成分 k_x 、z成分 k_z より $K = (k_x^2 + k_z^2)^{1/2}$ で与えられる。実験結果の大きな特徴としては、 Γ の値がバルクより小さくなることが挙げられる。これは壁の影響を受けて、運動が抑制されるためと考えられる。また、特に直径0.813 μmの結果に顕著に表れているが、分散が曲がっていることがわかる。一般に自由空間においては Γ と K は拡散定数を D と置くと $\Gamma = 2DK^2$ と表される。つまり両対数のこのグラフでは傾き2の直線になる。

これが曲がるということは、拡散運動が抑制されることは別の効果が現われていると考えなければならない。この結果をどう解釈するかが次章のテーマである。

4. 壁は熱運動を抑制するか？

ブラウン運動は液体中において熱エネルギーによって引き起こされる粒子のランダムウォークである。相互作用しない個々の粒子の運動を全体的にみると（つまり統計的にみると）拡散的なふるまいになり、その拡散の特徴的時間はミクロな分子の熱運動とマクロな輸送係数との比で決定される。このため粒子の拡散定数を測定すると、粒子をとりまく液体試料の局所的な力学物性に関する情報を得ることができる。

ところで固体界面近傍では、粒子と界面との間の流体的相互作用による影響でみかけの粘性が増大し、かつ x 方向と z 方向の運動が同じではない、つまり異方的となることが予想される。具体的にいうと、例えば粒子が壁に対し垂直に近づく場合、粒子と壁との間の流体を外側に排除しながら運動しなければならないために、粒子に加わる力と粒子速度の比で表されるみかけの粘性率は増大する。こういう「壁があるときにみかけ上どういう粘性が働くか」という問題は、過去の数値流体計算家の格好の研究テーマであつたらしく、きわめて精度の高い研究がなされている²⁾。とはいえ物理的には固体壁の近くで粒子が壁からどのような力を受けるかを直感的に理解するほうが重要である。物理屋の大雑把な考え方を以下に簡単に紹介する。

4.1 球が無限大の平面壁に垂直に運動する場合

壁に近づきつつその間の距離が s に達した球を図4中のイラストのように円板で近似する。その半径は、図のように高さが $(3/2)s$ の程度になる位置の半径と等しいとする。つまり $r = \sqrt{as}$ である。球の接近に伴い隙間の流体は排除される。壁、および円板の表面で流体のすべりが無いとすると、流速 v_r は中心からの距離 r の関数、 $s = ds/dt$ として $v_r = 6_r s z (s-z)/s^3$ と計算できる。このとき圧力はストークス方程式から $\text{grad}P = \eta \Delta v$ で与えられる。円板の端で圧力が開放されゼロになるという境界条件から、 $P = 6\eta s (as - r^2)/s^3$ となる。この圧力を面全体に積分することにより球にかかる抗力は $F = 3\pi\eta a^2 s s$ と計算でき、これによりみかけの粘性 η_z は

$$\eta_z = (a/s)\eta \quad (5)$$

と求められる。これによりみかけの粘性は壁と球との距離がゼロに近づくにつれて無限大に発散することがわかる。また粘性の増加は (a/s) の1次に比例する。

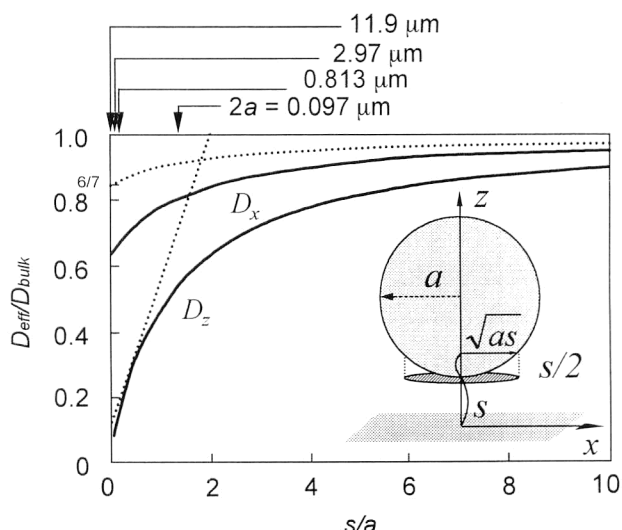


図4 壁近傍の粒子の拡散係数。

4.2 球が無限大の平面壁に沿って移動する場合

また界面に平行に運動する場合も、壁と粒子との間に生じる速度勾配はバルク中のそれよりも大きくなるため、みかけの粘性率は増加するものと考えられる。これを同様のモデルを用いて近似的に求めてみる。

先程と同様に、界面近傍の球の底部を円板で近似する。界面と底部の間隔は s 、底部の半径は (s/a) の1次まで展開して $r = \sqrt{as} (1 - s/8a)$ である。球が水平方向に速度 V で運動しているとき、底部と壁との間に生じるずり変形速度は V/s であり、このとき底部には $\eta V/s$ の応力が加わる。球に対する抗力は $\pi r^2 (\eta V/s) = \pi \eta V (a - s/2)$ となる。よって球に加わるみかけの粘性は、自由空間における球の等速運動に対する抗力 $6\pi\eta a v$ を考慮して

$$\eta_x = (7/6 - s/12)\eta \quad (6)$$

となる。この結果より、 $s \rightarrow 0$ の極限でも水平運動に対するみかけの粘性は発散することなく、漸近的に定常値に近づくことになる。実は流体力学に基づいた精密な計算により出てくる結果も、定性的にはいま導いた近似解法による結果、すなわち垂直方向の拡散係数はゼロとなり、水平方向ではちょっとだけ小さくなる、という結果を与える。大雑把な考えというのもほどほどには役に立つ、ということである。

ところで実際の実験の解析には、せっかくだから専門家がちゃんと計算して導出した結果を使わせてもらうことにする。これを用いて、壁の近傍で予測される粒子の拡散係数を図4に示す。ここで D_{bulk} は自由空間での拡散定数を表す。横軸は「すきま」/「粒子半径」の s/a 、縦軸は D_{bulk} に対する D_x 、 D_z それぞれの比を示している。図中、破線は球を円板と近似して導出した拡散係数のふるまいを示

す。エバネセント波は侵入長 ξ が非常に小さいため、光散乱に寄与する粒子の存在領域を界面近傍に限定してしまう。粒子の直径がこの ξ より小さい場合には、 s/a の値がゼロから1以上の値の間に広く分散することになる。その場合ブラウン運動は図4からわかるように $0 < s/a < 1$ の範囲においては界面の効果を受けて、バルク中とは大きく異なった値を示す。これは特に界面に垂直な方向の拡散において顕著である。

ここでエバネセント光散乱法で観察されるブラウン運動が、粒径とエバネセント侵入長との関係によりどのように変化するかを考えてみよう。粒径がエバネセント侵入長 ξ よりも小さい場合 ($2a < \xi$) は、光散乱測定によって観察されるブラウン運動では拡散定数が粒子と隙間の距離に依存性をもち、かつ x 方向、 z 方向でそれぞれ異なった拡散定数をもつことになる。

また粒径がエバネセント侵入長 ξ よりも大きい場合 ($2a > \xi$) は、自分の直径よりも界面との距離がずっと小さい粒子のみが光散乱に寄与している。このときブラウン運動の抑制効果は実に顕著であり、垂直・水平両方向についての拡散定数が小さくなる。図4に示されるように垂直方向に関しては $s/a = 0.1$ のとき拡散定数の値はバルク中の値の10分の1以下になる。つまりこの条件の下では垂直方向の運動は凍結してしまっていると考えてよいので無視することにする。一方水平方向においては、 s/a がゼロになってもバルク中の値の25分の16が最小値であるということが流体力学的に示されている。つまりこの $2a > \xi$ の場合においては、 x 方向の運動のみが散乱光強度の時間的ゆらぎを引き起こしているわけである。

ここで拡散定数の異方性を簡単に表すために次のパラメータを導入する。

$$\sigma = D_x/D_{\text{bulk}}, \quad \alpha = D_z/D_x \quad (7)$$

σ はバルク中に比べ x 方向の拡散が抑制される効果を表し、抑制因子とよばれる。抑制がないとき $\sigma = 1$ であり、また壁近傍で期待されるようにブラウン運動が抑制される時 $\sigma < 1$ となる。 α は z 方向の拡散と x 方向の拡散が異なることを表し、異方性因子とよばれる。両者の間に差異がないとき $\alpha = 1$ である。前の議論により一般に z 方向の拡散のほうが x 方向に比べ遅くなることが期待され、このとき $\alpha < 1$ となる。 x 方向および z 方向の拡散運動が同時に観察される場合、自己相関関数の減衰定数 Γ は $\Gamma = D_x k_x^2 + D_z k_z^2$ で与えられる。

この式より、ブラウン運動の抑制効果ならびに異方性が $\Gamma \cdot k$ の分散関係に与える影響を考えてみる。図3の左上に示した分散がそれである。これを簡単に説明しよう。エ

バネセント光散乱では散乱角 φ を掃引することにより、散乱波数 K の大きさのみならず、その x 方向、 y 方向の比率も変えることができる。 $\varphi = \pm \pi/2$ では波数ベクトルは完全に横向きであり、これは面方向の運動のみが観察されることを意味する。これに対し中間領域 $-\pi/2 < \varphi < \pi/2$ では、ある程度面に垂直な方向の運動が混ざって観察される。

抑制の効果、すなわち σ が1より小さくなることの影響は、単に拡散定数が小さくなることに対応し、このため両対数で表された $\log \Gamma \cdot \log k$ 直線は下側に平行移動する。これに対し異方性の効果は、 z 軸方向の運動が大きく寄与する $\varphi = 0$ の付近で遅い z 方向拡散の影響を大きく受けて、 $\log \Gamma \cdot \log k$ が下側に凸になることで現われる。前章で述べたとおり、粒子と壁の隙間 s 、粒子半径 a の比 s/a が2以下になって壁に近づくと、 σ は0.64に、 α はゼロに漸近する。したがって、 $s/a = 1$ 前後でこれらの因子がどのように変化するかを調べれば、界面近傍において筆者らが予想したブラウン運動のふるまいを検証することができる。一方、実験的には人為的に粒子と壁との隙間を制御し、あるいは選択することは不可能である。そこで粒子の直径を変えることによって s/a を変化させる。エバネセント侵入長が固定されている場合、散乱領域に存在する粒子は平均して侵入長 ξ の程度壁から離れていると考えることにする。図4中の矢印は、 $s = \xi$ として今回用いた試料がどの辺りの s/a に位置するかを示している。

ここで再び図3の分散に注目していただきたい。直径 $0.097 \mu\text{m}$ という粒子は、壁との距離が自分の大きさ程度離れている粒子である。壁に沿った方向にも、また壁に垂直な方向にもそこそこ運動できる。このため拡散に顕著な異方性は現われず、その減衰係数 Γ は波数 K の2乗にほぼ比例したものとなる。しかしある程度は壁に近いために、バルク中に比べればその拡散は少しだけ遅い。一方、直径 $0.813 \mu\text{m}$ の粒子は、壁との隙間が自分の大きさの10分の1程しかない。こうなると壁に近づいたり遠ざかったりという運動はきわめてゆっくりとしたものになる。横方向は依然としてするする動けるので、拡散の異方性が顕著になる。このため分散 ($K \cdot \Gamma$ 曲線) は下側に大きく凸に曲がる。詳しい解析をすれば、それぞれの方向に対する拡散係数を求めることができる。その結果は、理論とよい一致をみせ、「壁の近くではブラウン運動が抑制される」という結論を得る。これが本解説の最初の質問に対する答えである。

もちろんエバネセント光散乱法は、壁の近くのブラウン

運動を観察するためだけに作られたわけではない。壁の影響で整列させられている液晶分子の配向ゆらぎや濡れ層の構造，壁に吸着した高分子の運動（海底にはえた昆布の集団的なゆれ，みたいなもの）など，興味深いが薄すぎてみえにくいものはたくさんある。これについては今後の課題としたい。

文 献

- 1) M. Hosoda, K. Sakai and K. Takagi: "Measurement of anisotropic Brownian motion near an *interface* by evanescent light-scattering spectroscopy," *Phys. Rev. E*, **58** (1998) 6275-6280.
- 2) H. Brenner: "The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface," *Chem. Eng. Sci.*, **16**, (1961) 242-252.

(2001年2月9日受理)