

界面上の微粒子にはたらく普遍的2次元力

永山 國昭

〈総合研究大学院大学生理学研究所 444-8585 岡崎市明大寺町字西郷中 38 e-mail: nagayama@nips.ac.jp〉

Peter Kralchevsky

〈LTPH, Faculty of Chemistry, Sofia University, Sofia, Bulgaria

e-mail: Kralchevsky@hotmail.com and pk@ltpb.bol.bg〉

界面や膜中に分散して存在する物体間には、表面張力を介して界面と平行な方向に力がはたらく。これを横毛管力 (lateral capillary forces) と名づけ、精密に研究した。この力はスケールを問わずあらゆる物体間にはたらく普遍的な力で、2次元世界の重力または電気力に相当する。物体の大きさとぬれの性質に依存し、引力にも斥力にもなり、かつ微粒子に対しては距離依存性が逆1乗則に従う。また種々の力のバリエーションが生まれる。元来この力はモノが水表面上で集まるという常識的事実の裏側に隠されていたもので、理論先行で始まったが、力の実測で科学となった。横毛管力は力の起源が目に見える形で理解されるので、重力理論の2次元モデルとしてもわかりやすい教育的素材を提供している。

1. はじめに一空間の歪み

7年前「力を設計する」というテーマで談話室に寄稿した(“プランニバースの創出と特許”).¹⁾ そのときは発明の権利化が念頭にあったので多少自己矛盾的に、「設計可能な科学法則」について性急な話をしたのだが、今回はそのとき述べた力の本性について7年後の“科学的な報告”をしたい。

まず恒例により先人たちの足跡をしのぶことで稿を起そう。その先人の名はニュートン、クーロン、キャベンディッシュ、アインシュタイン。ニュートンは公理的に万有引力(重力)の逆2乗則を与え、惑星運動を説明した。この逆2乗則はクーロンにより電荷間の力として再発見される。クーロンはねじり秤を用いて1784年実験的にクーロン則を導いたのである。²⁾ 10数年後の1798年、キャベンディッシュは実験的に重力の逆2乗則を証明した。³⁾ これらは3次元世界の力であり、特に重力は力の遮閉がないので最弱の力ながら長距離力として宇宙の動力学現象を支配している。

ところでニュートンの重力はアインシュタインにより一般相対論として再定義された。⁴⁾ そのときアインシュタインは重力による時空の歪み(計量テンソル)を考え、その歪みにより力の発生の説明を行っている。この歪みは日常

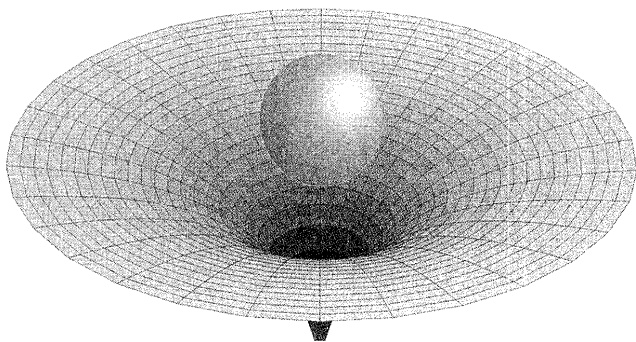


図1 重力ポテンシャルの説明図。アインシュタインの重力理論では、ポテンシャル曲面は物体重力による空間の歪みと理解される。本当は3次元空間の歪みはこのように曲面を用いては視覚表現できない。この図はむしろ、物体による実在界面の歪みを表しており、本稿で多用されることになる。

よく見かける毛管現象に譬えられる。例えば水表面はガラス壁のそばで平面からメニスカスに変形する。そして一般相対論の説明としてよく図1のような空間の変形イメージが用いられる。重力による空間(3次元)の歪みをメニスカスと同じような界面(2次元)における歪みとして、日常卑近なイメージになぞらえて解釈しようというわけである。

アインシュタインが重力の直感的説明として、卑近な2次元界面を持ち出したのは達見であった。⁵⁾ ところで、はたしてアインシュタインは、本当にこの界面の歪みが2次元力を生み出すことまで見ぬいていたのだろうか。毛管現象を記述した1901年の彼のfirst paperからほぼ100年が過ぎた今、彼も見落としていた界面における2次元力の報告を行いたい。次元が下がっている分、力の発生の背後の機構が(空間の歪みと重畳原理)が手にとるようにわかるのである。

2. 毛管現象

日常最もよく見かける界面の毛管現象は細いガラス管内で水が重力に抗してはい上がる現象である(図2(a)参照)。大学教養の物理で解いた最初の力学問題の1つが、この毛

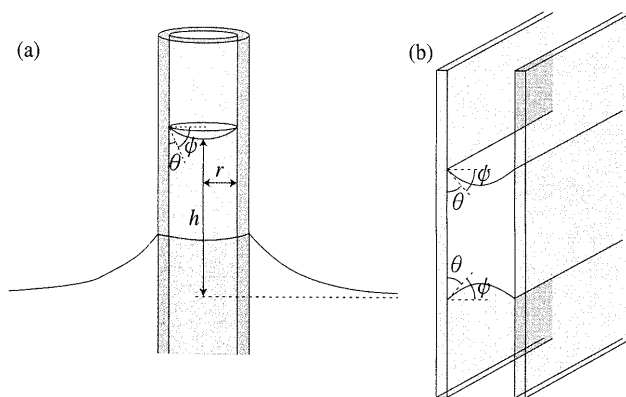


図2 毛管現象2例。(a) 細いガラス管中を水がはい上がる例。普通毛管現象はこれを指す。タオルが水に容易にぬれるのもこれ。(b) 平たいガラス板の間の水による引力の例。これも日常しばしば経験する。

管現象（毛細管現象ともいう）における水の高さの導出だった。高さは水の表面張力と重力とのバランスにより定まる。例えば図 2(a) を参考にすれば毛管内部の水の重力 ($\pi r^2 \rho g h$) = 水表面張力の垂直成分 ($2 \pi r \sigma \cos \theta$) となる。したがって高さ h は以下の式で与えられる。⁶⁾

$$h = 2\sigma \cos \theta / r \rho g. \quad (2.1)$$

ここで σ は水の表面張力, r は毛管の半径, ρ は水の密度, g は重力加速度である。 θ はガラスと水とのぬれの角度（ぬれ角）であり、物体と水との組み合わせで決まる固有の量である（図 2(a) 参照）。一般に物体のぬれはこのぬれ角で定義される。例えば $\theta = 0^\circ$ は完全なぬれに対応し、液体は物体面上を大きく広がる。また $\theta = 180^\circ$ は完全な撥水性に対応し、水は油の上のように水滴となる。このぬれ角自体はぬれの境界線における 3 者の力、水の表面張力、水と物体の界面張力、物体の表面張力のバランスで定まる。

ところでガラスと水との間の引力（ぬれ）は垂直方向だけでなく、当然 $\sigma \sin \theta$ という横方向の成分も作り出している。しかしこの力は毛管内の接触線の周囲積分となり、キャンセルして、表に現れない。この横方向の毛管力が明確になるのが、図 2(b) の 2 枚の板ガラスの間に水が入ったときにはたらく引力である。このとき板ガラス間には距離に無関係に次の単位長あたりの力がはたらく。

$$F = 2\sigma \sin \theta. \quad (2.2)$$

この力は水が入ったときに引き合う 2 枚の平らな板の現象として、日常的によく経験するところである。

2 枚の平板間の力を界面科学では、架橋力 (bridge force) と呼ぶが、実は液体表面に浮かぶ 2 粒子の間にもはたらくのである。例えば川面を見ているとよくゴミが一方所に集まっている。またキッチンでも洗いオケの中のゴミが水面上の一方所に集まるのをよく見かける。これらはいずれも表面張力と物体のぬれが引き起こす毛管現象の 1 種である。研究してみるとこれら日常的現象の背後には思わぬ普遍力のあることがわかった。その力について、理論、実験の両面にわたって詳しく報告したい。

3. 浮体力、液浸力そしてプラニバース

毛管力 (capillary force) の第 1 の例は毛管内部に見られる水面の上昇（親水的壁面, $0 < \theta < \pi/2$) または下降（疎水的壁面, $\pi/2 < \theta < \pi$) であった。そしてこの現象を生み出す原因と同じものが界面の接線方向に対しては物体間の引力、または斥力を生み出す。端的に表現すれば、この力の源は物体の存在により誘起される水面の変形である（界面エネルギーの変化）。これを私たちは横毛管力 (lateral capillary

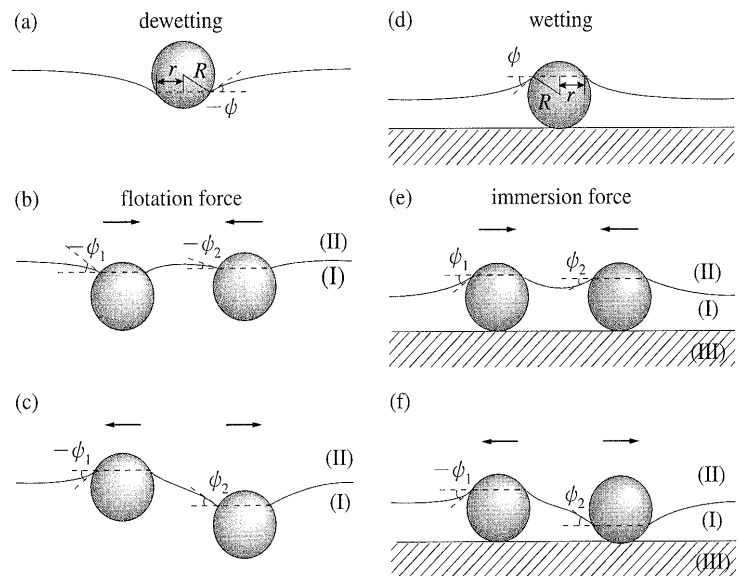


図 3 物体のぬれによる界面変形（歪み）。(a) 水をはじく（撥水性、疎水性）プラスチックはしばしばこのように水に浮く。(b) 水をはじく 2 物体間にはたらく引力（浮体力, flotation force）。(c) 水にぬれる物体とはじく物体間にはたらく斥力（浮体力, flotation force）。(d) 水にぬれる（親水性）ガラス玉のまわりではこのように水が変形する。(e) 基板上的の水にぬれた 2 物体間にはたらく引力（液浸力, immersion force）。(f) 基板上的の水にぬれる物体とはじく物体間にはたらく斥力（液浸力, immersion force）。

forces), さらにより一般的に毛管相互作用 (capillary interactions) と名づけた。⁷⁾ 界面の変形が大きいほど相互作用も強くなる。

先に述べたように水の表面に浮いた物体（浮体）の凝集は日常的に観察されることがらである。日常的であるがゆえに歴史的に見ると、この浮体の力、浮体力 (flotation force) が最初に研究された。⁸⁻¹²⁾ この引力は、2 物体間の（浮力-重力）ポテンシャルエネルギーが両者の接近により小さくなるような水面の変形によってもたらされる（図 3 (a), (b), (c) 参照）。水面に垂直にはたらく重力の一部が界面の変形を通して水平方向 (lateral) にトレードされたのである。

ところで、浮体ではなく固体基板にのっており、かつ基板面上の液層中に閉じこめられた 2 物体にはどのような力がはたらくのだろうか。答えはそれらが部分的に液漬しているときのみ強い力がはたらく（図 3(d), (e), (f) 参照）。この力も物体のぬれに伴う界面の変形によって媒介されるが、その力の源は界面に垂直にはたらく基板からの抗力（ぬれに伴う物体の基板面への圧力に抗する力）の横方向へのトレードと考えられる。この力を我々は液浸力 (immersion force) と名づけた。¹³⁻¹⁶⁾

これら 2 種の力は同じような力の距離依存性（後述）を示すが、物体の大きさ依存性と界面張力の大きさに対しては大変異なる様相を呈する。両者ともに引力、斥力が存在することは同等であり、それは物体のぬれの性質に依存している。ぬれの性質はメニスカス傾斜角 ϕ （垂直壁の場合

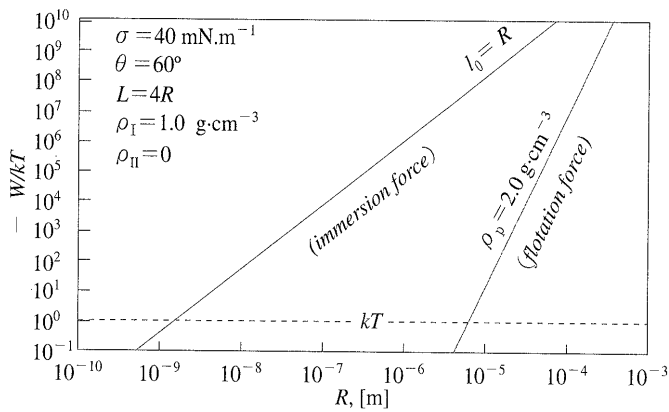


図4 浮体力 (flotation force) と液浸力 (immersion force) の物体 (球状粒子) の大きさに対する依存性. 物体の大きさと物体間距離の比を一定にし, 相似的に変化させたときの両者の力の変化を両対数プロットした. また浮体力の場合は比重2の粒子を, 液浸力では液膜の厚さとして粒子の半径を想定した. 横軸は粒子半径, 縦軸は相互作用エネルギー (kT 単位).

ぬれ角 θ を用いて $\phi = \pi/2 - \theta$ となる. 一般には境界におけるメニスカス面の接線方向と変形のないときの液面とがなす角度) で定義される. 簡単にいえば, 同種粒子 (図3 (b), (e) のようにメニスカスの傾斜角 ϕ が同符号) のとき引力, 異粒子 (図3 (c), (f) のように ϕ が異符号のとき) は斥力である. 浮体力の場合, 泡を含め軽い粒子は $\phi > 0$, 重い粒子は $\phi < 0$ となる. 一方, 液浸力の場合, 親水表面では $\phi > 0$, 疎水表面では $\phi < 0$ となる. ここでぬれやすさ (ϕ の正負) が力の正負を決めるのではなく, 電荷と同じように2つの粒子のぬれ性の同種, 異種が引力, 斥力の区別を与えることに注意してほしい.

$\phi = 0$ のとき, すなわちメニスカスの変形がない場合, 毛管力はもちろんゼロとなる. したがって浮体力の場合, 物体が小さくなり, 水面が変形しなくなると毛管力も消失する. 大きさの下限は約 $5 \mu\text{m}$ と見積もられている (図4 参照). 一方, 液浸力はメニスカス変形を液膜の厚さで調節できるので, 非常に小さな微粒子に対してもこの力が有効にはたらくのである. しかも液膜としては固体基板上のみならず, 液体上に張られた膜や脂質膜, 生体膜のような自由な膜でもよい (図10 参照).

理論的解析 (後述) から, この2つの毛管力の距離依存性は L だけ離れた2粒子 (半径 R) に対し, 以下の近似式で与えられることがわかった.^{11, 12, 16-18)}

$$F = -2\pi\sigma Q_1 Q_2 q K_1(qL), \quad r_i \ll L, \quad (3.1)$$

$$Q_i = r_i \sin \phi_i, \quad (i=1, 2). \quad (3.2)$$

ここで σ は界面張力, r_1, r_2 は界面接触線の半径である (図3 参照). $K_1(x)$ は1次の変形ベッセル関数である. 上式の Q_i は毛管電荷 (capillary charge) と呼ばれ, 電荷と同じように粒子の個性を表す. 名前の由来については後に述べたい. また q は毛管定数 (capillary constant) と呼ばれ, 水面のメニスカス変形の広がり (壁からの変形の到達距離) の逆数であり, (3.3) 式で与えられる. この毛管定数は次章で述

べる界面のラプラス方程式においてより明確に定義される.

$$q^2 = \Delta\rho g / \sigma. \quad (3.3)$$

ここで $\Delta\rho$ は界面をはさむ上下の流体の密度差, g は重力加速. (3.1) 式は L の小さいところ ($qL \ll 1$) でさらに見通しの良い近似式を与える ($K_1(x) \cong 1/x$, $x \ll 1$).

$$F = -2\pi\sigma Q_1 Q_2 / L, \quad r_i \ll L \ll q^{-1}. \quad (3.4)$$

この形式の距離依存性は重力, クーロン力の2次元空間版, すなわち逆1乗則である. そして Q_1 と Q_2 の積の正負, したがって力の正負は, 2つの粒子がぬれに対し同種か異種か ($\phi > 0$ または $\phi < 0$, 図3 参照) で決まる. このようにメニスカス傾斜角 ϕ の正負が電荷の正負に対応することになるので, Q に毛管電荷の名を与えた.

Q の定義式に入ってくる半径 r は物体の大きさに関係するので, 毛管力は一般に物が大きくなると強くなる. この物体の大きさに対する力の依存性を液浸力と浮力で比較しよう. ぬれが同等であるとして, 2つの粒子の大きさ (R) を変えると, 同種粒子に対し力の大きさ依存性は次式のようになった.^{12, 16-18)}

$$F \propto (R^6/\sigma) K_1(qL): \text{浮体力}, \quad (3.5)$$

$$F \propto \sigma R^2 K_1(qL) : \text{液浸力}.$$

まず界面張力 σ への依存性が両者で反対であり, 液浸力が σ に比例して大きくなるのに対し, 浮体力は反比例して小さくなっている. さらに興味深いのは, 粒子の大きさ R に対する6乗と2乗の依存性の差である. このことが実際何を意味するのか, ぬれ角 θ , 表面張力 σ , 物体間距離 L を与え水に対して具体的な数値を計算した. その結果を図4のグラフに示した. 横軸は球の半径で, 2球の中心距離を常に半径の4倍にとってある. 縦軸は力そのものではなく相互作用エネルギーを示した. 熱エネルギー kT ($T=300 \text{ K}$) を単位として示している. さらに液浸力の計算の場合, 液膜の厚さを決める必要があり, 非変形時の液膜の厚さを半径と同じにとった.

図4の具体的な数値から液浸力が十分に小さな世界にまで影響を及ぼしうることがわかる. すなわち 1 nm の粒径でも kT オーダーの相互作用となり, この力がナノメートルスケールの界面 (2次元) 世界の秩序化の駆動力となりうることを示している. もちろん液浸力が小さな世界でも有効なのは大きさの依存性の指数2からくる. 一方, 浮体力は本質的には重力なので, 2球間の力は重力 ($\propto R^3$) の2乗すなわち6乗となり, R が小さくなると急速に0となる. 私のかかわったプロジェクト (ERATO 永山たん白集積プロジェクト, 1990-1995) においてこの力が研究された. そのとき観察された蛋白質, 微粒子の2次元結晶化や脂質膜, 細胞表面に見られる蛋白質結晶化の際には, こうした力がはたらいたと考えられている.¹⁹⁾ それらの数例を図5に示した.²⁰⁾

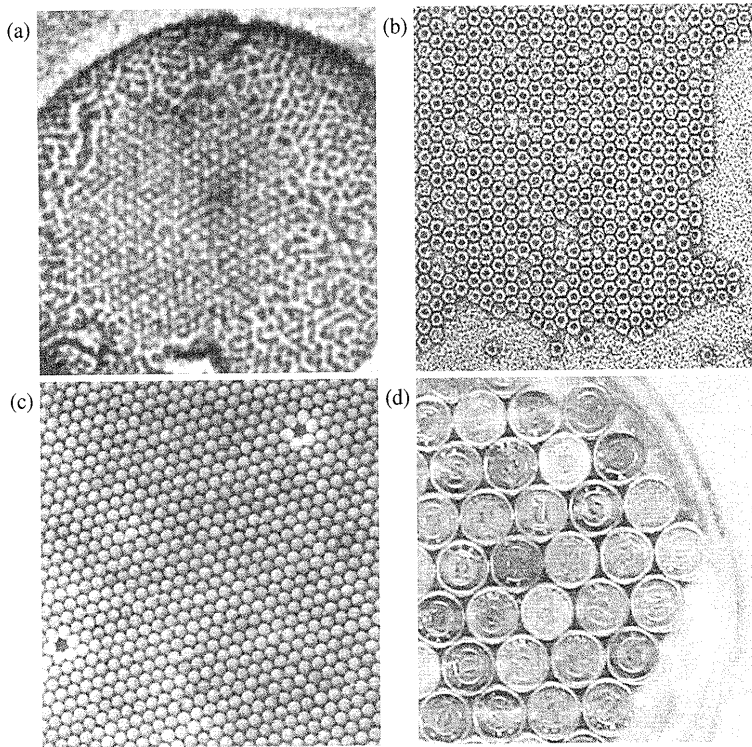


図5 横毛管力による物質凝集の事例。(a) バクテリオロドプシン (~3 nm) の人工細胞膜 (リポソーム) 中の凝集。(b) 蛋白質フェリチン (~12 nm) の水銀面上の水膜中の2次元結晶。(c) ポリスチレン球 (1 μm) のガラス面上の水膜中にできた六方格子。(d) 水面に浮いた一円玉の六方格子。

私がかつてプラニバース (平面宇宙) と談話室で呼んだのは,¹⁾ こうした界面における秩序化世界であり, 私たちの宇宙に重力, クーロン力があるように, その世界の力の基本は横毛管力だと主張した。もちろん2次元世界の住人にとってこの力は単に逆1乗的力としか感じられないはずだ。横という接頭語は3次元世界の我々が界面内にはたらく力を限定して命名したにすぎない。

図5の最初の例は人工生体膜表面にならんだバクテリア由来の色素蛋白質, バクテリオロドプシンである (図5(a), 直径約3 nm)。この蛋白質は死海に住む好塩菌の表面から採取される。しかもその表面を2次元結晶で覆っている。次の例は水銀面上の超薄な水膜中で作られた鉄含有蛋白質, フェリチン (直径約12 nm) の2次元結晶 (図5(b)) である。この蛋白質の2次元結晶の結晶形制御がかつてのプロジェクトの重要テーマであった。第3の例は, ガラス面上の水膜中で作られたポリスチレン微粒子 (1 μm) の2次元結晶 (図5(c))。こうした微小世界はいずれも秩序化に液浸力を用いていると推測される。一方, 巨視的世界では浮体力による秩序も観測される。第4の例は水表面に浮かんだ1円アルミ質が作る六方格子の例である (図5(d))。これらはすべて横毛管力による自己集積現象の例である。具体的内容は文献19に詳しい。

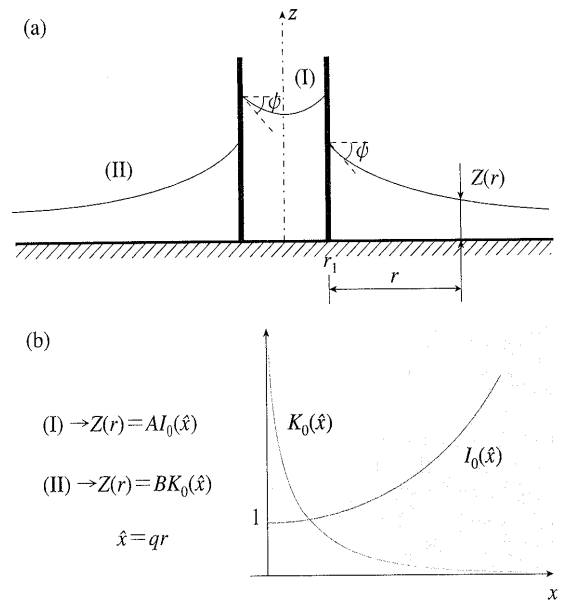


図6 界面の歪みの形。(a) 毛細管を水に浸したとき生まれる内外の界面の変形 (メニスカス)。(b) 変形の具体的な形 (曲面関数) は変形ベッセル関数の回転体となる。

4. 逆1乗則の導出

ここで前節で示した横毛管力の距離依存性を直観的に導いてみたい。まず水表面の変形が力の第一原因なので, めねに伴うメニスカスの形, すなわち曲面関数 $z=Z(x, y)$ を知る必要がある。これは古来有名な膜の極小曲面問題と通じている。極小曲面の場合, ラグランジュによって平均曲率が0となる極小曲面方程式が与えられた。ところで膜の内外の圧力差があると, その圧力差 Δp を作り出す平均曲率 H が必要となり, いわゆる界面のラプラス方程式が得られる。²¹⁾

$$\Delta P = \sigma H. \quad (4.1)$$

ここで σ は液体の表面張力である。ところで曲率 H は $|\Delta Z|^2 \ll 1$ (小変形近似) のとき以下の近似式で与えられる。

$$H(x, y) = \nabla^2 Z(x, y), \quad \nabla^2 = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y} \right). \quad (4.2)$$

ここで ΔP の具体的評価を行うため, 図6(a) のような毛細管による水表面変形を考えよう。このとき空気と水との圧力差は, 十分遠方の $z=0$ での水の圧力を P_0 とすると, アルキメデスの原理で以下となる。

$$\Delta P = P - P_0 = \Delta \rho g Z(x, y). \quad (4.3)$$

(4.1)–(4.3) よりメニスカス曲面の形を決定する線形化ラプラス方程式 (小変形近似) が導かれる。

$$\nabla^2 Z(x, y) = q^2 Z(x, y), \quad q^2 = \Delta \rho g / \sigma. \quad (4.4)$$

ここで q^{-1} は長さの次元をもち, 前節で出てきた毛管定数である。こうして毛管定数は上記固有値問題の固有値と関係することがわかる。(4.4) 式は規格化動径距離 $\hat{x} = qr$ ($r = (x^2 + y^2)^{1/2}$) を変数とすると, 以下のように無次元化さ

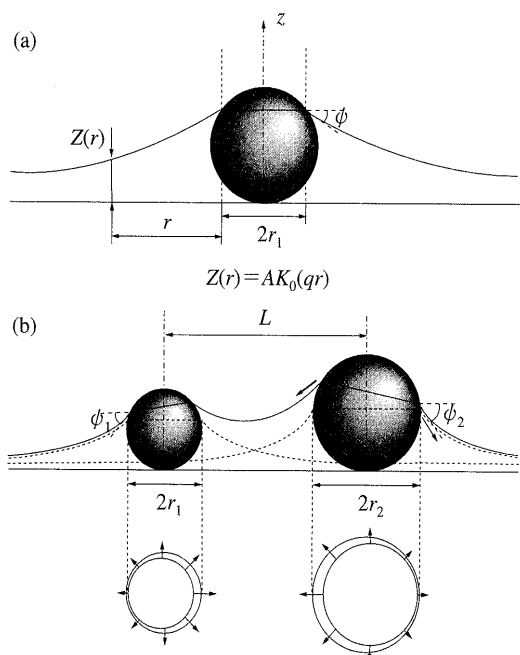


図7 界面変形と横毛管力の生成。(a) 親水のな1粒子のまわりの界面変形。(b) 親水のな2粒子のまわりの界面変形。重量原理の成立とそれに伴う非対称的界面(したがって横方向の非対称的力場)の発生。

れる

$$\nabla^2 Z(\hat{x}) = Z(\hat{x}). \quad (4.5)$$

(4.5) 式をぬれ角が $\theta = \pi/2 - \phi$ であるという条件で解くと、図6(b)に示されている2つの変形ベッセル関数が得られる。図2(a)に示した毛管内の水のメニスカス曲面は、実は球面の一部ではなく、変形ベッセル関数 $I_0(\hat{x})$ のかたちをもっていたのである。

ところで本稿で関心があるのは、むしろ毛細管の外側に広がるメニスカスのかたちである。これは $K_0(\hat{x})$ で与えられる変形ベッセル関数となった。この結果を用いて次に横毛管力を導こう。

球形粒子の場合、上記の円筒形毛細管で得た結果をそのまま使える。粒子による変形は、粒子と水との接触線の角度、メニスカス傾斜角 ϕ が与えられると、その傾斜角度から出発する変形ベッセル関数 $K_0(x)$ で与えられる。図7(a)にこの事情を示した。ではこのように水表面を変形させる2つの粒子が水面上にある場合、変形の重なりが何を招来するのか。

線形物理学の本質である重量原理 (superposition principle) をあてはめると、2つの粒子が水面上で接近すると図7(b)のような状況が生まれるだろう(ここではぬれ角 θ) 一定の条件が前提にされている)。ここでお互いの変形が線形に重なるとする。すると合成変形により1粒子では左右バランスしていたぬれの横方向の力 $\sigma \cos \phi$ に不均衡が生まれる。この事情は図7(b)の下に水接触線にはたらく力として表示されている。この場合、水表面張力の横方向

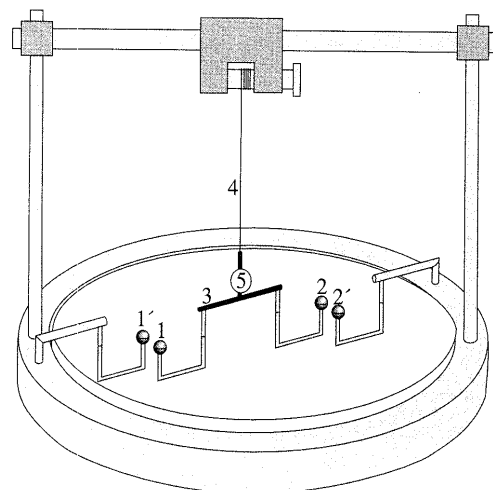


図8 ねじり秤(白金線)による横毛管力(この場合液浸力)計測。1, 1', 2, 2': ガラス球, 3: 天秤, 4: 白金線, 5: 鏡。鏡にレーザー光をあてねじり角を測定。

の周回積分はゼロとならない。その積分を実行すると力はメニスカス傾斜の横成分の変化分 ($\sin \phi$) と接触線の半径 r を用いて $r \sin \phi$ に比例することがわかる。また距離依存性だが、0次の変形ベッセル関数 $K_0(\hat{x})$ の粒子の大きさにわたる変化分が、図7(b)に示すぬれ引力の不均衡を与えるから、 $K_0(\hat{x})$ の微分 $K_1(\hat{x})$ に比例することになる。以上をまとめると、2粒子間にはたらく力は以下のように与えられることがわかる。

$$F \propto (r_1 \sin \phi_1)(r_2 \sin \phi_2) K_1(\hat{x}). \quad (4.6)$$

正確に計算すると力 F は(3.1)式の形で与えられることがわかった(小変形近似)。

$K_1(\hat{x})$ は $\hat{x} \ll 1$ で $1/\hat{x}$ となる。 $\hat{x} = qr$ であったから q^{-1} より十分小さな微粒子の系では力は最終的に(3.4)式の逆1乗則で近似できることになる。すなわち横毛管力、特に液浸力は微粒子(1 nm から 0.1 mm ぐらいの大きさまで)の住む界面世界で現象を決定する逆1乗則に従う普遍力となる。

5. 横毛管力の計測

この横毛管力が理論的に導出した距離依存性を示すことを実証しなければならない。力の証明は「はじめに」のところで述べたように、物理学の最も荘重な儀式である。横毛管力は物の大きさに比例するので、大きな粒子では十分巨視的な力として測定可能である。私たちは最初細いガラス棒のバネ力を用いて測定したが、²²⁾ 精度を高めるためキャベンディッシュのひそみにならない、最終的にはねじり秤を適用した。²³⁾ やはりその方が精度が高かった。

そのねじり秤は図8のような外観をしており、白金線の先に天秤をつり、その両端に測定したい物体をつけ、固定した相方の物体との間に生ずる力を白金線のねじり角から

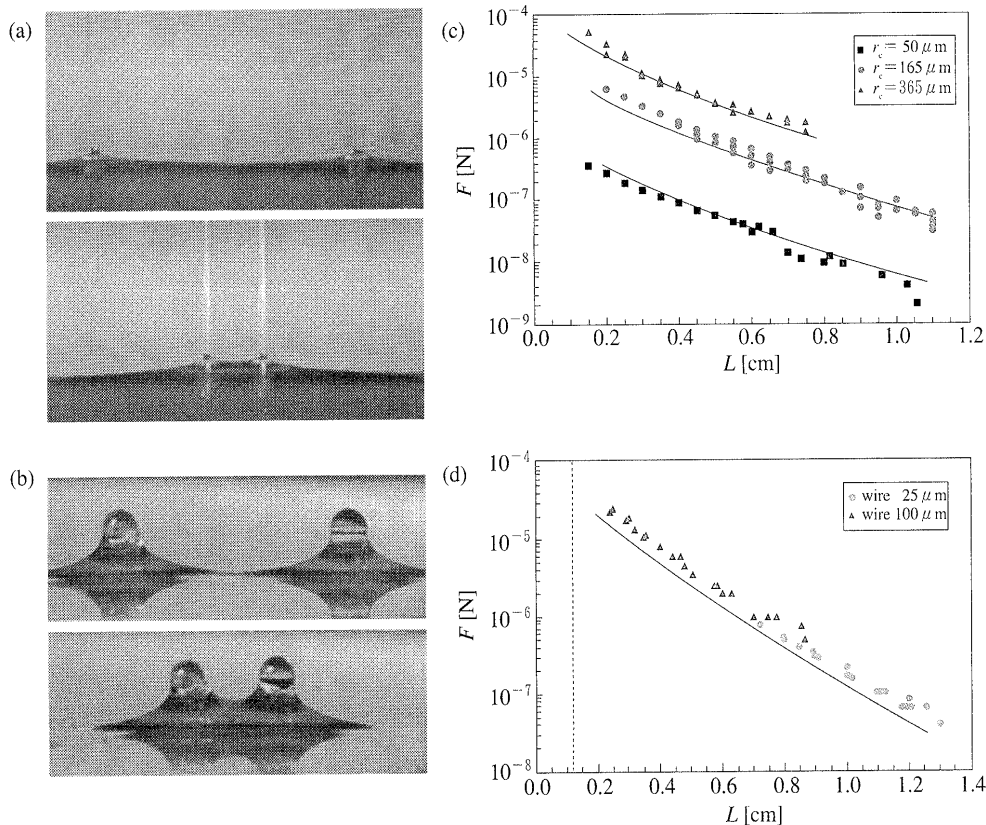


図9 横毛管力の実測例. (a) ガラス棒(半径 $50 \mu\text{m}$) 間の横毛管力の計測時の写真. (b) ガラス球(直径 1.2 mm) 間の横毛管力の計測時の写真. (c) ガラス棒の横毛管力の力対距離関係の実測値と理論値(実線). (d) ガラス球の横毛管力の力対距離関係実測値と理論値(実線).

測定した. この力計測は液浸力の測定を目的としたので, 図3(e), (f) のような液膜中と同等の実験をするための工夫が必要であった. 問題は液膜中での力計測が摩擦力のため非常に困難だということである. ところで基板面からの抗力で球を支えるのが液浸力である. そこで抗力を与え, かつ動きやすいようにするため, 図8のようにコの字形のガラス棒で下から球を支持した. こうすると2球間(1と1' および2と2' のペア)の動きにつれ, 支持の高さを一定としながら支持棒が動き, 液浸力の測定が容易となる. さらに力を図のように中心対称的に測ることで, まわりの壁からくる毛管力の影響もキャンセルすることができた. この方法で白金線の太さを変え ($\phi = 10 \sim 25 \mu\text{m}$), $10^{-4} \sim 10^{-9} \text{ N}$ の力を測ることができた.²³⁻²⁵⁾

図9(a), (b) は力を実測しているときの写真である. (a) は2つ円柱間の力の計測の例(球に比べこの測定は容易)を, (b) は2つの球体間の力の計測例を示している. 物体間の距離は 1.5 mm から 10 mm の範囲をとった. この場合 $qL \ll 1$ の条件が満たされていないので, 残念ながら(3.4)式に示す逆1乗則の力距離依存性にはならない. しかし物体の大きさは q^{-1} より小さく, かつ物体間距離より小さいので, 小変形近似が適用でき, (3.1)式で示す一般形が成立し, 実験との定量的な比較ができる.

円柱の場合の結果は図9(c)に, 球の場合の結果は図9

(d)に載せてある. (c)と(d)を比べると円柱の方が水面の変形が小さく, 小変形近似を満たしており, 実測と理論式(3.1)の一致の良さが期待される. 実際, 図9(c)に示すように, 太さの異なる3本の円柱共に両者の一致は良かった. ただし距離 L が q^{-1} より小さくなると両者の不一致が目立つ. これは円柱間距離が近いので, 近似式的前提である重畳原理がくずれるためである. またメニスカスが大きく変形すると小変形近似が成り立たなくなり, 実測と理論曲線の間には系統的なズレが生まれる. 図9(d)の2球体間の例がそれである. 系統的なズレはあるが, 距離依存性は(3.1)式から予測される K_1

(x)の依存性をうまく再現している. いずれの場合も, 片対数プロットで実測値はほぼ直線的依存性を示すが, これは $K_1(x)$ の漸近式 $x^{-1/2} e^{-x}$ ($x \gg 1$) の反映である. 界面活性剤を入れ, ぬれ角を小さくし, 小変形近似の適用精度を上げると円柱, 球ともに実験と理論の一致はさらに完璧になった.²⁴⁾

逆1乗則が期待される $100 \mu\text{m}$ 以下の微粒子の場合, 力の実測はまだ行われていない. この場合, レーザーピンセットで力の実測は可能だが, 毛管電荷 Q を決定するのが困難になる. ぬれの接触線の半径とメニスカス傾斜角の測定が, そのような微粒子で実測しにくいからである.

6. 横毛管力のバリエーション

クーロン力が分子構造や物体構造の異方性, 粒子系の構成の仕方などにより種々の3次元的な力のバリエーション, いわゆる分子間力(双極子結合, 単極子-多極子結合, ファンデルワールス力, 疎水間力)や表面間力(イメージ力, DLVO力), を生み出したように,²⁶⁾ 横毛管力も物体の形, 基板の形また物の置かれた環境により様々な力のバリエーションを生む. 液浸力と浮体力の2例についてはすでに報告した. ここでその他のバリエーションについて触れる.

図10(a)は自由な液膜, セッケン膜中に粒子が置かれた場合である. セッケン膜中での蛋白質およびポリスチレン

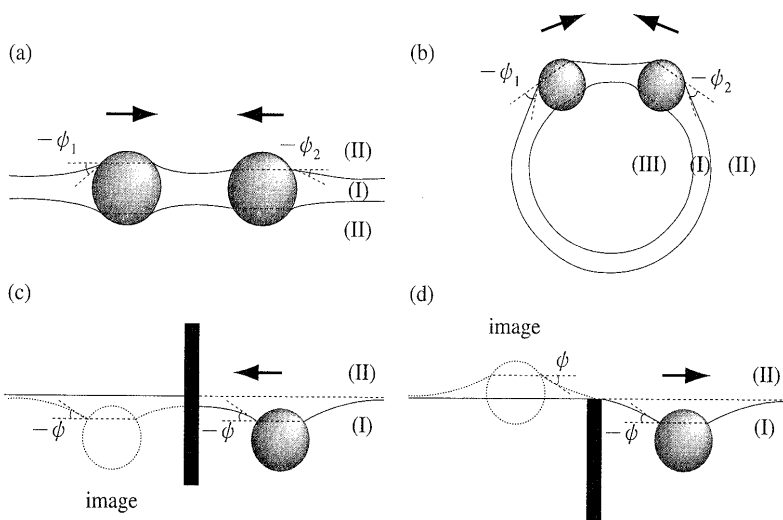


図10 横毛管力のバリエーション。(a)自由膜中の引力, (b) エマルジョンまたは細胞膜上の引力, (c) 毛管イメージ引力, (d) 毛管イメージ斥力。

球の人工的2次元結晶化については観察報告がある。²⁷⁻²⁹⁾ 図10(b)は球殻膜(ベシクル)中での粒子間引力を示している。こうした例は生体膜中に見られる。膜蛋白質の集積の例はすでに図5(a)に示した。またエマルジョンなどの化学工業においてもこうした例がしばしば見られる。³⁰⁻³²⁾ 図10(c), (d)は板と物体との間にはたらく横毛管力で、電荷と金属板の間にはたらくイメージ力と同じように引力または斥力が誘起される。電気力におけるイメージ電荷の類推から、このケースは毛管イメージ力と名づけられた。³³⁾ やはり引力(c)、斥力(d)の両方が条件次第で生まれ、その大きさが実測されている。³⁴⁾

曲率のある膜中での横毛管力の扱いは、平面上または平面膜中での扱いに比べ、理論的に困難であった。そもそも2粒子間の横毛管力は平面の場合、二極座標系(bipolar coordinates)を適用することで厳密に扱える。^{7, 12-18)} すなわちラプラス方程式(4.4)を2粒子系において解析的に解くことは、二極座標を用いて初めて可能である。この二極座標の扱いが私たちにより最近球面に拡張された。³⁵⁾ 球面の場合には二錐面座標系(biconical coordinates)と名づけられ、これを用いて球面上のラプラス方程式が初めて厳密に解かれた。³⁵⁾

7. 横毛管力の普遍性

横毛管力の理論的実験的研究および、通常よく見かける界面上の分子、粒子、物体の凝集現象から考え、このような2次元力は普遍的なものと考えられる。力の発生は次のような共通の機構をもつのであろう。

まず界面の存在が必要。界面としては気体/液体でも液体/液体とでも固体/液体の組み合わせでもよい。界面があると必ずそこに界面エネルギーが生まれ、界面は常にその面積を小さくしようとして、極小曲面が生まれる。一般に

はこの極小曲面を決める方程式には界面張力以外に外場や外力が入り、それらの力のつりあいとして常に(4.1)式のようなラプラス方程式が成立する。ところで界面に物体が来るとこの極小曲面は変形する。その変形が(ぬれ)という境界条件と界面張力のみで定まる場合、物体間に横方向(界面方向)の力は生まれない。

しかし界面の変形が、物体にはたらく第2の力(外場や外力)を入れて定まる場合、物体には横方向の相互作用が生まれる。その発生メカニズムの詳細は3章の直感的導出で述べた考えを踏襲すればよい。すなわち界面近傍で物体にはたらく力が界面に垂直な外場、外力であるとき、その力の一部が界面の重畳変形を通じて横方向にトレードされるのである。

ここまでくると液浸力と浮体力の差がなぜ生まれたのか、もっと直観的に理解できる。すなわち浮体力の起源は界面の粒子にはたらく重力である。界面の変形がこの重力により引き起こされたときのみこの力は生ずる。一方、液浸力の力の起源は基板(または図8のように支持棒)から粒子が受ける抗力であり、その抗力自体がぬれ接触線における界面張力の垂直成分に対抗して生まれている。したがって完全に重力と無関係であり、粒子と界面との相互作用(ぬ

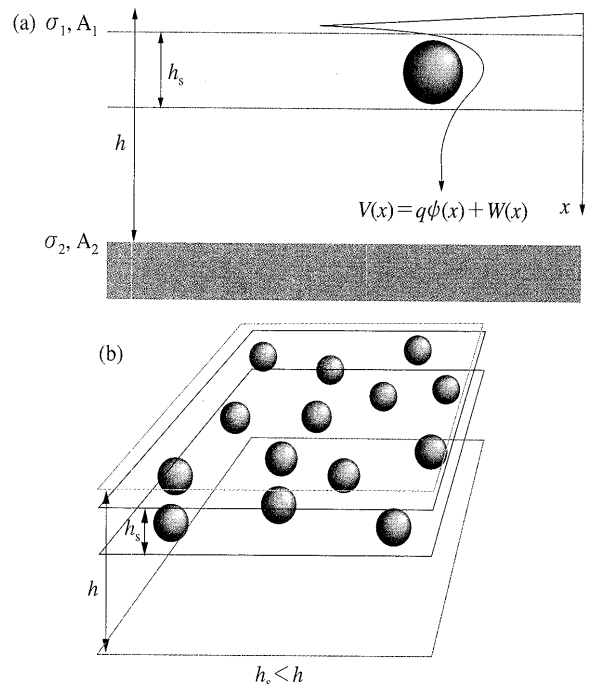


図11 厚い液膜中のできる仮想的薄膜。(a) 静電相互作用 $q\phi(x)$ とファンデルワールス相互作用 $W(x)$ の結合ポテンシャルは条件によっては界面から離れたところに2次極小を作る。(b) 2次極小は界面から一定の距離にできるので、仮想的2次膜を作るを考えてよい。その中で微粒子の凝集と結晶化が起こる。

れ)の垂直成分が基板との抗力を通じ横方向にトレードされたのである。

このように考えると横毛管力は普遍的である。事実、私達の一連の研究において、気体/液体(気液)界面以外のいろいろな場に多くの横毛管力の例を見出した。先の図5で示したものの以外に、以下のものが知られている。i) 電極界面: 電極に電気泳動で引き寄せられた微粒子の電極表面での凝集(電場という外場の存在).³⁶⁾ ii) 厚い液膜中に完全に液浸した粒子の凝集.³⁷⁾ iii) 固液界面: 粒子の固体面への吸着に伴う粒子の凝集(単純な吸着力).³⁸⁾

ただし最後の例は条件が難しい。一般に吸着力が強すぎると横方向の力があっても(上に述べた理由で必ずその力は吸着引力より弱い)摩擦力のため運動が阻害され、凝集が生じないからである。その点 i) と ii) は粒子と界面の強い化学的吸着ではないので横方向の移動が容易である。i) は電場という外場による引力による、ii) はファンデルワールス力と静電力相互作用のバランスにより界面から離れたところに生まれた2次極小安定点への粒子の凝集である(図11参照)。i), ii) の場合はともに粒子が自由に動けるため弱い横毛管力で2次元凝集が可能となる。

図11は完全に液浸したフェリチン蛋白質で見られた2次元凝集を説明する模式図である。³⁷⁾ 荷電の溶液系蛋白質-荷電界面間の斥力相互作用と界面-蛋白質間のファンデルワールス力(引力)との和(DLVO力)は、条件によってはポテンシャルの2次極小点を生じる。図11(a)に実線で示すポテンシャルは静電相互作用($q\phi(x)$)とファンデルワールス相互作用($W(x)$)の和であり、水面から離れたところに2次の極小が生じ、そこに電荷粒子(蛋白質など)がトラップされることを示している。これはいわば界面から離れたところに粒子が自由に動ける仮想的膜があるのと同様である。この薄い膜世界(これもプラニバース)で粒子間に横毛管力が生まれると考えられる(図11(b))。

本稿で紹介した横毛管力は、界面におけるコロイド粒子の凝集、分散現象に対し、^{19,39)} 直観的な説明を与えることができた。特に界面に垂直な方向と平行な方向とを分離して見通しよく解析できるところに新しさがあり、界面内での運動や非平衡現象に統一的視点を与えるものと信じている。

8. おわりに——他の力とのアナロジー

この横毛管力の発見と定式化の研究を通じ、私は昔習った重力、電気力を原理から勉強し直すことになった。そして一般に力の存在をアприオリに仮定するのではなく、ここで示した横毛管力のように他の力または他の要因にその発生源を求められないかと自問した。このような根源的な問いは実はニュートン以来たえず物理屋の心に生じていた

のである。近接力、遠達力の問題はその典型であり、エーテルの問題もそこに起源をもつ。ここで浅学非才を顧みず敢えて横毛管力の起源の特徴を他の2つの力と比較してみたい。

まず電気力だが、ファラデー以来電気力線、電場という近接力的考えが主流である。そしてこの場合自身が実在し、かつ空間の各点に張力、圧力をもつ(マクスウェル応力)と考える。⁴⁰⁾ この場合、電気力は界面張力 σ のように空間に偏在している。ただし本稿で議論する実在の界面張力は、その大きさが変わらず、場所依存性をもたない。一方、マクスウェル応力は電場から導かれるので、場所により変化する。この変化自体がいわば電気力の起源ということになる。横毛管力の場合、一定の界面張力と界面の変形がカップルして粒子間の力を生んでいる。その意味で「1. はじめに」に述べたように横毛管力はアインシュタインの説明する重力に近い。

アインシュタインの論文では重力場というアприオリの場を空間の歪み(計量テンソル)を導入することで消し、力の起源を空間の歪みの傾きとして記述した。^{4,41)} その際、変分原理より測地線方程式を求め、次にニュートンの運動方程式を導いている。またニュートンの重力の式(逆2乗則)は物質のエネギー-運動量テンソルを仮定することで、いわばトートロジーとして導き出されている。この点を改良すべく後年、相対性の要求(一般共変形式)と等価原理のみに立脚した重力場方程式を提出した。^{4,42)} 物質条件として、特異点である物質を囲む空間の面積条件を加えることにより、実に一挙にニュートンの運動方程式と重力の逆2乗則を導いている。

アインシュタインのアプローチはあまりにも数理依存的で、私には物理が見えない。ともかく次元が高く(4次元)かつ高階(4階テンソル)である。これに引きかえ横毛管力は低次元でかつスカラー的である。その分直感的で物理が前面に出ている。重力場方程式に対応するのがラプラス方程式、質量に対応するのが毛管電荷である。また面積分条件に対応するのが物体のぬれ方の条件(ぬれ角一定またはぬれ接触線固定など)である。時間を含まないで横毛管力の導出は運動方程式は与えない。しかし空間の歪みが重畳原理とぬれ条件でどのように引力、斥力を導いたか、ここで再び本文を見ていただきたい。私の本稿を書いた動機を理解していただけることと思う。確かに横毛管力は高度な重力理論のオモチャを提供している。

本稿の見やすい図はすべて総研大院生の R. Danev により作製された。記して感謝する。

文 献

- 1) 永山国昭: 日本物理学会誌 47 (1992) 582-585.

- 2) 霜田光一:『歴史を変えた物理実験』パリティブックス (丸善, 1996).
- 3) 黒田和明: パリティ **11** (1996) No. 8, 17—重力定数 G の測定は正しいか?
- 4) 湯川秀樹, 内山龍雄:『アインシュタイン選集2, 一般相対性理論および統一場理論』(共立出版, 1970).
- 5) 事実は逆である. アインシュタインの最初の論文は, Ann. Phys. (Leipzig) ser. 4, **4** (1901), "Folgerungen aus den Capillaritätserscheinungen" (毛管現象の起結)である. その中の説明および友人グロスマンへの手紙 (G. Holton: *Einstein, History and other Passions* (Am. Inst. Phys. Press, New York, 1995) から類推して, アインシュタインは分子間力の問題を重力とのアナロジーで考えていたように思われる.
- 6) 金原寿郎:『大学演習一般物理学』(裳華房, 1961).
- 7) 総合報告として次を参照. P. A. Kralchevsky and K. Nagayama: Adv. Colloid and Interface Science (1999) 印刷中—Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes.
- 8) M. M. Nicolson: Proc. Cambridge Philos. Soc. **45** (1949) 288.
- 9) W. A. Gifford and L. E. Scriven: Chem. Eng. Sci. **26** (1971) 287.
- 10) M. A. Fortes: Can. J. Chem. **60** (1982) 2889.
- 11) D. Y. C. Chan, J. D. Henry and L. R. White: J. Colloid Interface Sci. **79** (1981) 410.
- 12) V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, I. B. Ivanov and K. Nagayama: J. Colloid Interface Sci. **157** (1993) 100.
- 13) P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, I. B. Ivanov and K. Nagayama: J. Colloid Interface Sci. **151** (1992) 79.
- 14) V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, I. B. Ivanov and K. Nagayama: Colloids Surf. **67** (1992) 119.
- 15) P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, N. D. Denkov, I. B. Ivanov and K. Nagayama: J. Colloid Interface Sci. **155** (1993) 420.
- 16) P. A. Kralchevsky and K. Nagayama: Langmuir **10** (1994) 23.
- 17) P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, N. D. Denkov, K. Nagayama: J. Colloid Interface Sci. **167** (1994) 47.
- 18) P. A. Kralchevsky: Adv. Biophys. **34** (1997) 25–39.
- 19) S. Ebashi and K. Nagayama, ed: Adv. Biophys. **34** (1997), *Protein Array; An Alternative Biomolecular System*.
- 20) 永山國昭:『自己集積の自然と科学』パリティブックス (丸善, 1997).
- 21) P. S. Laplace: *Traite de mecanique celeste, supplements au Livre X* (1805). 現在の教科書では, R. Finn: *Equilibrium Capillary Surfaces* (Springer-Verlag, New York, 1986).
- 22) O. D. Velev, N. D. Denkov, V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky and K. Nagayama: Langmuir **9** (1993) 3702.
- 23) C. D. Dushkin, P. A. Kralchevsky, H. Yoshimura and K. Nagayama: Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 3454.
- 24) C. D. Dushkin, H. Yoshimura and K. Nagayama: J. Colloid Interface Sci. **181** (1996) 657.
- 25) C. D. Dushkin, P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, H. Yoshimura and K. Nagayama: Langmuir **12** (1996) 641.
- 26) J. N. イスラエラチヴィリ著, 近藤 保, 大島広行訳:『分子間力と表面力』(マグロウヒル, 1991).
- 27) N. D. Denkov, H. Yoshimura, K. Nagayama and T. Kouyama: Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 2354.
- 28) N. D. Denkov, H. Yoshimura and K. Nagayama: Ultramicroscopy **65** (1996) 147.
- 29) N. D. Denkov, H. Yoshimura, T. Kouyama, J. Walz and K. Nagayama: Biophys. J. **74** (1998) 1409.
- 30) O. D. Velev, K. Furusawa and K. Nagayama: Langmuir **12** (1996) 2374.
- 31) O. D. Velev, K. Furusawa and K. Nagayama: Langmuir **12** (1996) 2385.
- 32) O. Velev and K. Nagayama: Langmuir **13** (1997) 1856.
- 33) P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, N. D. Denkov and K. Nagayama: J. Colloid Interface Sci. **167** (1994) 47.
- 34) O. D. Velev, N. D. Denkov, V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky and K. Nagayama: J. Colloid Interface Sci. **167** (1994) 66.
- 35) P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov and K. Nagayama: J. Fluid. Mech. **299** (1995) 105.
- 36) C. Dushkin, T. Miwa and K. Nagayama: Chem. Phys. Lett. **285** (1998) 259.
- 37) E. Adachi and K. Nagayama: Langmuir **12** (1996) 1836.
- 38) L. Haggerty and A. M. Lenhoff: Biophys. J. **64** (1993) 886.
- 39) K. Nagayama: Supromol. Sci. **3** (1996) 111.
- 40) 高橋秀俊:『電磁気学』(裳華房, 1965).
- 41) A. Einstein: Ann. Phys. (Leipzig) ser. 4, **49** (1916) 769.
- 42) A. Einstein, L. Infeld and B. Hoffmann: Ann. Math. **39** (1938) 65.

非会員著者の紹介: Peter Kralchevsky 氏は 1956 年ブルガリア生まれ, 1981 年ソフィア大理論物理卒, 1985 年ソフィア大学博士課程を修了し, Ph. D 取得. 1985 年ソフィア大学熱力学, 物理化学流体力学研究所助手, 1990 年より同助教授. 1991~1992 年 ERATO たん白集積プロジェクトに参加のため日本に滞在. 数理能力を生かしたコロイド界面科学の革新的理論研究を行っており, 特に薄膜系の物理化学, コロイド粒子間力, 生体膜モデル, そして横毛管力を中心に 100 近い論文を発表している.

(1999 年 3 月 12 日原稿受付)