

# 表面張力

## Surface Tension

正 吉田 英生 (京都大)

Hideo YOSHIDA, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

Surface tension, which was first introduced by an English physician, Thomas Young, is one of the important subjects in thermodynamics. In this lecture, fundamental characteristics of surface tension are discussed from the view point of mechanical equilibrium as well as that of thermodynamics. In addition to the conventional explanation of the working mechanism of surface tension, an explanation is given in terms of anisotropic pressure on the basis of statistical thermodynamics.

*Key Words:* Surface Tension, Surface Energy, Contact Angle, Young's Equation, Laplace's Formula

### 1. はじめに

「表面は、非常に薄い、しかも厚さがある」というのは、小野周先生の「表面張力」<sup>(1)</sup>のはしがきにある言葉である。ここでの「厚さ」は単に物理的な長さを指しているのだが、筆者には同時に、表面張力に関する物理の「厚み(底知れぬ深さ)」も示唆しているように思われてならない。

以前から小野先生の「表面張力」には目を通していたが、難解な本だと思っていた。今回、本セッションのオーガナイザーを担当した関係で、最近関心を寄せていた表面張力について理解を深めてみようということになり、この分野を真剣に調査してみて、初めてその理由が理解できた。この書の基礎となるのは、小野先生ご自身の「Molecular Theory of Surface Tension in Liquids (液体中における表面張力の分子論)」<sup>(2)</sup>という統計力学の研究で、総ページ数 147、総式数 920 という大論文である。また、同論文にもしばしば引用され、この分野の代表的な著作の一つとなっている「Surface Tension and Adsorption (表面張力と吸着)」<sup>(3)</sup>には、400 ページに及ぶ詳細な熱力学的記述がなされている。(なお、この書の著者の一人は、現代を代表する非平衡熱力学の大家プリゴジンである。)物理学では比較的特殊な問題ではないかと思っていた表面張力に関し、これほどの世界が広がっていることを今まで知らずにいたことを恥ずかしく感じた。

講師として申し訳ないことであるが、浅学の筆者は、このような「厚み」のある表面張力につき、極めて「表面的」な理解しか持っていない。そのことを最初におことわりした上で、表面張力の理解に不可欠な必要最小限と考えられる項目につき、力の及ぶ範囲で解説させていただく。

### 2. 表面張力の力学

#### 2.1 表面張力の概念の導入

1805 年、イギリスのトーマス・ヤング (図 1 <sup>(4)</sup>) は「An Essay on the Cohesion of Fluids (液体の凝集に関する論文)」<sup>(5)</sup>を公表した。章の構成は以下のとおりである。

- I. General Principles.
- II. Form of the Surface of a Fluid.
- III. Analysis of the simplest Forms.
- IV. Application to the Elevation of particular Fluids.
- V. Of apparent Attractions and Repulsions.
- VI. Physical Foundation of the Law of superficial Cohesion.
- VII. Cohesive Attraction of Solids and Fluids.

この論文は、全 23 ページ中、IV 章に表が一つあることを

除けば、他に式も図も皆無で、筆者には退屈かつ難解である。ただ、ピーコックが 1855 年に編集したヤングの業績集<sup>(6)</sup>(筆者は入手できなかった)では、ヤングの考えを式で説明した補足がなされているとのことである。ヤングの論文は、表面張力の存在を明らかにした最初の論文であり、今日の我々の理解の出発点ともなっている。

ヤングの論文は、毛細管現象と表面張力のかかわりから話が始まる。ヤングは力学的視点から、二つの流体の境界に厚さの無視できる架空の膜が存在し、しかもこの膜には張力が作用するというモデルを考えた。すなわち、図 2 <sup>(7)</sup>に示すように、液体表面と交わる平面 ABCD を考えたとき、表面の接線方向の単位長さ  $d/l$  当たり  $g$  の力が作用していると考え、この力を表面張力とよんだ。次元は  $[N/m]=[J/m^2]$  となる。



Fig.1 Thomas Young (1773-1829) <sup>(4)</sup>

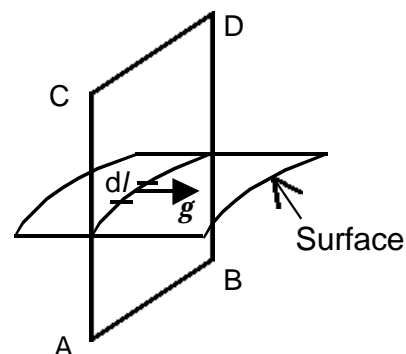


Fig.2 Surface tension considered by Young <sup>(7)</sup>

2.2 実際の界面とモデル化された界面

実際の界面（習慣的に、気液の境界面は「表面」、液液の境界面は「界面」とよぶが、後者は前者を含む）は、極めて薄いけれども有限厚さで二つの相が連続的に変化して部分がある。二つの相の界面近傍の圧力  $p'$ ,  $p''$ , 張力  $t$ , 表面張力  $g$  として、現実的に表現すると図 3 (a) となり、ヤングのモデルは図 3 (b) のようになる。なお、両図で、 $\alpha$  が液体で  $\beta$  が気体と考えてもよいし、あるいは  $\alpha$  と  $\beta$  が種類の異なる液体と考えてもよい。

ここで、図 3 に関連して、実際の界面では各相の濃度が単に連続的に変化するだけでなく、相互作用のために各相の濃度がバルクより高くなったり低くなったりすることを付け加えておこう。文献 (3) のタイトル中にも見られる吸着というのがまさにこの現象である。

ところが、後述の熱力学的扱い（ギブズにより提案された扱い）では、ヤングのモデルと同様に、二相の中間的なものを考えず、理想化した二成分が明確に分離される分割面を考える（図 4）。そこで、このようなギブズの取り扱いと実際の現象との橋渡しのために、表面過剰という概念を導入する。上述の吸着現象では分子数が直接関係する物理量であるが、もっと一般的に示量変数を  $X$  とし、分割面まで均一な  $\alpha$  相と  $\beta$  相の  $X$  の値をそれぞれ  $X^a$ ,  $X^b$  とすると、 $X$  の表面過剰  $X^s$  は次式で与えられる。

$$X^s = X - (X^a + X^b) \tag{1}$$

図 4 のようなモデルで、示量変数として体積  $V$  を考えると表面過剰は  $V^s=0$  であるが、その他の示量変数の表面過剰は正または負になる可能性がある。

2.3 気液界面における力学的平衡

まず、気液界面を対象として最も基礎的な力学的平衡を考えよう。図 5 に示すように、液体中に半径  $R$  の気泡が存在し平衡状態にあるとき、気泡内の圧力を  $p$ , 液体内の圧力を  $p'$  とすれば

$$ppR^2 = p'pR^2 + 2pRg \tag{2}$$

より、次式のような表面張力、曲率半径、圧力差の関係が得られる。

$$p - p' = \frac{2g}{R} \tag{3}$$

球面でない場合にこの関係を一般化するには、主曲率半径  $R_1$  と  $R_2$  から求まる平均曲率半径  $R_m$

$$\frac{1}{R_m} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{4}$$

を用いて

$$p - p' = \frac{2g}{R_m} \tag{5}$$

となる。式(3) と式(5) をラプラスの方程式とよぶ。

なお、図 5 のような力のバランスを、シャボン玉に適用する場合には、石けん膜の外側と内側に気液界面が二つ存在するので、表面張力の値を 2 倍することを忘れないように注意が必要である。

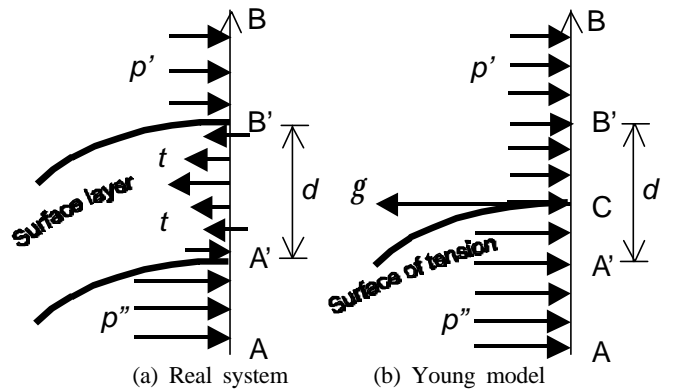


Fig.3 Schematic representation of distribution of pressures in an interfacial layer (3)

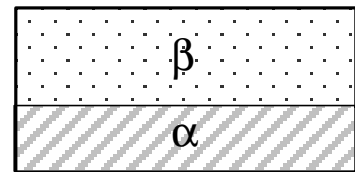


Fig.4 Equilibrium of two phases and dividing plane (1)

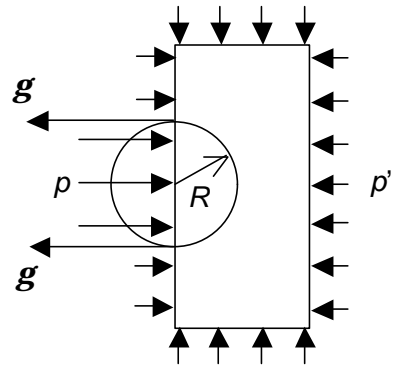


Fig.5 Equilibrium of spherical bubble (1)

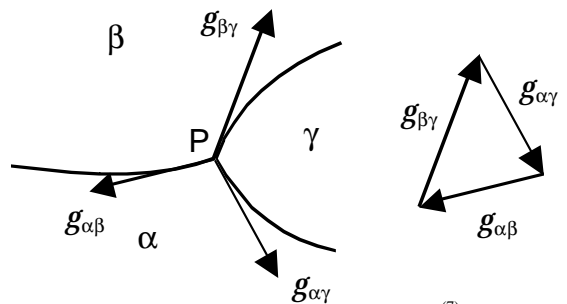


Fig.6 Equilibrium at a line of contact (7)

2.4 三つの相の接触点での力学的平衡

次に、図 6 に示すように、三つの相が 1 点 P で接触している場合を考えよう。三つの相は全て液相でもよいし、二つが液相で一つが気相でもよい。現象は二次元的、すなわち紙面垂直方向に一様であるとする。このような三相の平衡は、次節の固液界面での平衡を考える前段階として重要である。

この場合、三つの界面張力  $g_{\alpha\beta}$ ,  $g_{\beta\gamma}$ ,  $g_{\alpha\gamma}$  が点 P で釣り合うので、これらは図のような閉じた三角形をつくる。この三角形をノイマンの三角形とよび、ベクトル表示で釣り合いを表現すると次式のようになる。

$$g_{ab} + g_{bg} + g_{ag} = 0 \tag{6}$$

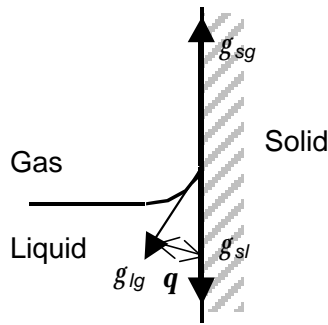


Fig.7 Definition of contact angle and forces acting at a solid-liquid-gas contact line

## 2.5 固相と液相と気相の接触点での力学的平衡

ヤングの業績のもう一つの柱は、固体表面における液体の濡れの問題に関して、図7のような接触角の概念を導入したことである。固体と液体が接触するとき、接触点でなす角度を液体の内側で計ったものが接触角である。接触角は、固体の表面状態に敏感に依存するので、特定するのが難しい量であるが、ガラスと水では  $0^\circ$ 、ガラスと水銀では  $140^\circ$  程度といわれている。

固体は液体や気体とは異なって動かないので、今まで考えてきたような気液界面や液液界面のような力学的平衡がそのまま適用できるかどうかよくわからない。けれども、前節のノイマンの三角形で示唆されるように、少なくとも気液界面に沿った界面張力  $g_{lg}$  が接触点に作用していることは疑いの余地がなく、また接触点が固体面上のある一点で静止しているという事実を認める限り、固液界面と固気界面にも、それぞれ界面張力  $g_{sl}$  と  $g_{sg}$  とが作用して平衡していると考えるのは自然であろう。このように仮定して、固体表面に平行な成分の力学的平衡を考えると、接触角を  $q$  として

$$g_{lg} \cos q + g_{sl} = g_{sg} \quad (7)$$

となる。これをヤングの式という。

ヤングはこの式に関し、固体面に垂直方向の力  $g_{lg} \sin q$  との釣り合いに言及していない（その意味で図7には明らかな不備がある：ノイマンの三角形のように閉じさせるには固体が液体を支えている垂直方向の力を加える必要がある）ことも含め、「以後150年以上にわたって論争の種になる点を残した」<sup>(1)</sup> そうだが、最終的には、二次元的な接触面（接触線が直線）の場合には、式(7)は厳密であることが証明されている。

## 2.6 固体の表面張力

固体の表面張力は、液体の場合と同様に、表面を単位面積だけ等温可逆的に増加するときに必要な仕事と考えればよい。これを評価するためには、弾性力学の知識を導入する必要がある。すなわち、表面応力テンソルと、スカラー量である表面張力との関係を導く必要がある。導出は長くなるので代表的な結果だけを示すと

$$f_{xx} = g + \frac{f_{gg}}{e_{xx}}, f_{yy} = g + \frac{f_{gg}}{e_{yy}}, f_{xy} = \frac{f_{gg}}{e_{xy}} \quad (8)$$

ここで、 $f_{ij}$  は表面応力テンソル、 $e_{ij}$  ではひずみテンソルである。液体の場合は、式(8)の微分項を0とおけばよいので簡単になる。しかし、固体の場合には、長い距離にわたって規則的に並んでいる原子が、変形時に俊敏に再配置できないので、式(8)の制約下で複雑に変化する。

## 3. 表面張力の熱力学<sup>(1)-(3), (8)-(11)</sup>

### 3.1 ヘルムホルツの自由エネルギー

熱力学の多くの教科書には次のような記述がなされている。

「温度を一定に保った系の熱平衡を取り扱う場合は、内部エネルギーそのものよりも自由エネルギーを用いるのが便利である。

そして、温度に加えて体積も一定の場合には、ヘルムホルツの自由エネルギー  $F$

$$F = U - TS \quad (9)$$

が便利である。

一方、温度に加えて圧力も一定の場合にはギブズの自由エネルギー  $G$

$$G = U + pV - TS = H - TS \quad (10)$$

が便利である。」ここで、 $U$  内部エネルギー、 $T$  温度、 $S$  エントロピー、 $p$  圧力、 $V$  体積、 $H$  エンタルピーである。

多くの教科書においてちょっと不親切なのは、「自由」の自由たる所以を必ずしも陽に説明してくれない点である。そこで、ヘルムホルツの自由エネルギーを例にとり、考えてみる。

熱力学第1・第2法則より、熱を  $Q$ 、仕事を  $W$  とすると、

$$dQ = dU + dW \leq TdS \quad (11)$$

ゆえ

$$dW \leq -(dU - TdS) = -dF - SdT \quad (12)$$

である。

したがって、温度を一定にした過程では

$$dW \leq -dF \quad (13)$$

となり、等号は可逆過程の場合に成り立つ。このとき可逆的に吸収した熱量は

$$dQ = TdS = d(TS) \quad (14)$$

となる。すなわち、可逆等温過程で外に仕事をするときには、内部エネルギーの減少のうち、 $-dF$  が仕事になり、 $-d(TS)$  は熱として外に出ることになる。 $F$  を自由エネルギーとよぶのは、等温変化の場合に、仕事として自由に外に取り出せるという意味で

$$U = F + TS = (\text{自由エネルギー}) + (\text{束縛エネルギー}) \quad (15)$$

と考えることができる。

### 3.2 表面張力と表面エネルギーと表面エントロピー

液体の表面積を  $A$  とするとき、液体の表面積を  $dA$  だけ可逆的に増加させるときの仕事は

$$dW = -gdA \quad (16)$$

である。ここで負符号は、外部から系にする仕事を表す。

ここでは、液体に表面があることによって現れる内部エネルギー  $U$  とエントロピー  $S$  を考えることにする。すなわち、これらは2.2節で説明した表面過剰という量に相当するもので、それぞれ表面エネルギー、表面エントロピーとよぶ。(なお、従来からもっぱら対象としてきた、バルクの内部エネルギーやエントロピーも考えないと落ち着かない人は、これらを例えば  $U_b$  や  $S_b$  という記号で表して、以下

の式に線形的に加えればよい.)

可逆変化に対して、熱力学の第1法則より

$$TdS = dQ = dU + dW = dU - g dA \quad (17)$$

したがって、

$$dU = TdS + g dA \quad (18)$$

ヘルムホルツの自由エネルギー

$$F = U - TS \quad (19)$$

の変化を考えると

$$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT = -SdT + g dA \quad (20)$$

ゆえ次式が導かれる。

$$g = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_T \quad (21)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_A \quad (22)$$

式(21) から、表面張力は温度を一定に保つときの単位面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーに他ならないので、

$$g = \frac{F}{A} \quad (23)$$

と書ける。式(23) を式(22) に代入すると

$$S = -A \frac{dg}{dT} = -A \frac{dg}{dT} \quad (24)$$

となる。ここで、表面張力の温度微分を偏微分から常微分に書き換えたのは、一成分系を想定してのことである。後述するように、表面張力の実測値は温度が高くなると小さくなるので、表面エントロピー  $S$  は必ず正となる。すなわち、液体の表面は内部に比べて無秩序になっていることを示している。

単位面積あたりの表面エネルギーを

$$u = \frac{U}{A} \quad (25)$$

として、式(23)-(25) を、式(19) に代入すると

$$Ag = Au + TA \frac{dg}{dT} \quad (26)$$

ゆえ、

$$u = g - T \frac{dg}{dT} = -T^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{g}{T} \right) \quad (27)$$

となる。式(27) の中辺第2項 ( $>0$ ) のために、表面エネルギー (左辺) は表面張力 (中辺第1項) よりも大きい。表面張力はときどき単位面積あたりの表面エネルギーと解されることがあるが、これは誤りで、単位表面積あたりのヘルムホルツの自由エネルギーと表現すべきである。

また、式(21) と式(22) から、以下の広義の Maxwell の関係式が得られる。

$$\left( \frac{\partial S}{\partial A} \right)_T = - \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_A = - \frac{dg}{dT} \quad (28)$$

以上から理解できるように、表面張力は表面積を小さくしてヘルムホルツの自由エネルギーが小さくなるように作用する。液滴が球になろうとするのはこのことに対応している。

### 3.3 表面張力の温度依存性

液体の表面張力は、温度が高くなると減少する。極限的な場合を考えると、臨界温度に達すれば、表面そのものがなくなるのだから、液体の表面張力が臨界温度に近づくにつれて減少することは直感的に理解できる。なお、表面張力是对応状態の法則に概ね従うことがわかっている。

経験的な近似式としては次式に示す片山・グッゲンハイムの方程式が、ネオン、アルゴン、窒素、酸素などの液体に対しては実測値と非常によく一致する。

$$g = g_0 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{9/11} \quad (29)$$

ここで、 $T_c$  は臨界温度、 $g_0$  は液体によって決まる定数である。

表面張力の温度依存性により、界面に温度分布があると表面張力の不均衡が生じて、ちょうど綱引きをするような現象が生じる。伝熱学では、このような表面張力の不均衡のために誘起される対流をマランゴニ対流とよんでいる。温度分布が駆動力となっている点では、一種の自然対流といえるが、重力の有無によらず生じる点が特徴である。なお、多成分からなる液体の表面張力は、成分割合 (濃度) によっても変化するので、このような場合にもマランゴニ対流が生じる。

## 4. 力学と熱力学の議論の後に表面張力をかえりみて

### 4.1 表面張力は力なのかエネルギーなのか

以上説明してきたように、表面張力は二つの顔を持っている。一つは2章で見た「力」としての顔であり、もう一つは3章で見た「エネルギー」としての顔である。このことは、2.1節で表面張力の次元を二通り ( $[N/m]$  と  $[J/m^2]$ ) に表現できたことにも端的に現れている。

世の中にはエネルギー的な側面に重点をおくあまり、表面張力を「useful fiction (有益な虚構)」とまで表現する人も少なからずいるようである。しかし筆者自身は、そのような二者択一を迫ることに、ほとんど意味がないように感じている。

### 4.2 力学的視点に立つ一般的説明への疑問

議論の順序が前後する気もしないではないが、そもそも表面張力がなぜ作用するかということについて、理解できそうに理解できない点があるのも事実であろう。

ほとんどの教科書で、表面張力の定性的説明に用いられるのは図8のようなものであり、「液体中の分子は周囲か

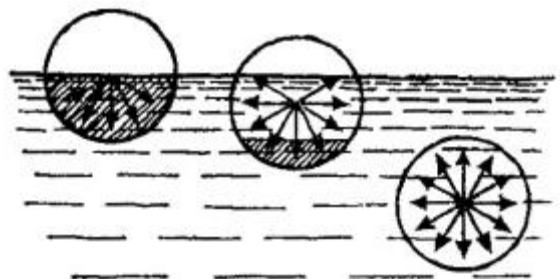


Fig. 8 Schematic of typical explanation on surface tension <sup>(12)</sup>

ら均等に引力を受けるために合力はゼロになるが、表面の分子は下半分からしか引力を受けないので液体内部へ引き込まれようとし、結果的に表面積を小さくする力、すなわち表面張力が作用する」という類の説明がなされる。このような静力学的な説明に対し、「それでも表面の分子が静止しているとするならば、釣り合いがとれるような別の力を考慮しないとおかしい」<sup>(12)</sup> <sup>(13)</sup> とか、「液体内部に向かう力だけでは界面に平行な張力を説明できない」<sup>(13)</sup>と疑問を投げかける記事もある。もともと、このような直感的な説明は、世の一般人に「わかった気にさせる」親切心から出たものだろうから、その論理的欠陥に対して目くじらを立てるほどのことでもないかもしれないが、気になるところではある。

#### 4.3 力学的視点に立つより厳密な説明

そこで、このようなあいまいな点を排して、力学的側面から厳密にとらえるためには、分子の集合体としての液体中の「圧力」を考えればよいであろう。実は、その考え方の片鱗は、圧力や張力の分布を模式的に描いた図3に既に示されていた。

二相が釣り合って静止している場合を考える。界面に平行な方向を  $x, y$ 、垂直な方向を  $z$  とすると、圧力テンソルは次式のように対角成分だけとなる。

$$\begin{bmatrix} p_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & p_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & p_{zz} \end{bmatrix} \quad (30)$$

ここで、界面近傍を除くと、圧力は等方的であるから

$$p_{xx} = p_{yy} = p_{zz} = p \quad (31)$$

である。しかし、界面では接線方向と垂直方向の等方性がくずれると考えられるから、接線方向については

$$p_{xx} = p_{yy} = p_T(z) \quad (32)$$

と表される。一方、垂直成分は、液体中でも界面でも唯一  $p_{zz}$  のみが作用するから

$$p_{zz} = p_N(z) = p = \text{const.} \quad (33)$$

となる。したがって、界面がある場合とない場合の接線方向圧力の積分値の差が表面張力になると考えて

$$g = \int_{-\infty}^{\infty} [p - p_T(z)] dz \quad (34)$$

と表される。

この式を統計力学的に計算することにより、アルゴンなどの単原子物質には、定量的にも比較的精度よく表面張力が得られている<sup>(1)</sup>。また、文献(13)は、このような統計力学的な操作を、直感的に解説している。(同時に、ヤングの固液界面の力学的平衡に関し、固体面に垂直方向の平衡が成立していないことに対しても、物申している。)

#### 5. むすび

表面張力は、「特異面」というべき境界領域の現象であり、その理解の難しさは奥行きと深さの裏返しでもある。

筆者が表面張力に興味をもったきっかけは、マイクロマシンの世界で、長さの3乗に比例する体積力に対して、長さの2乗に比例する表面力が相対的に支配的になるという事実に触発されてであった。ただし、筆者はこのように述べつつも、表面張力は、表面力というべきなのか、それとも表面に作用する線力というべきなのか、迷いを捨てきれないでいる。いずれにせよ、摩擦力や静電力などのように単純に面積に比例する面積力とは一線を画す性質があるのは確かであろう。

表面張力は、このようなマイクロマシンに関する研究や、無重力下でのマランゴニ対流など、熱工学分野における新たな研究領域として重要性を増しつつある。また、われわれ人間自身は表面張力に振りまわされることはまずないが、ミズスマシやアメンボなどの小さな水生昆虫にとっては、太古の昔から生死にかかわる一大事である<sup>(14)</sup>。

以上、表面張力という境界領域の現象に対し、文字通りに表面的な解説となってしまったのは心残りである。しかし個人的には、先日桂離宮の池でみた多数のアメンボや、保津川急流下りで目の当たりにした水しぶきを思い浮かべながら、残暑厳しいお盆の時期に原稿執筆したので、楽しく涼しく過ごすことができた。このレクチャーで各位にお会いする岡山では、秋の深まりの中で、盃にこんもりとついでお酒をいただき表面張力を味わうのが楽しみである。

#### 参考文献

- (1) 小野周, 表面張力, (1980), 共立出版.
- (2) Ono, S., and Kondo, S., Molecular Theory of Surface Tension in Liquids, Handbuch der Physik, X (1960), 134, Springer-Verlag.
- (3) Defay, R., Prigogine, I., Bellemans, A., translated by Everett, D. H., Surface Tension and Adsorption, (1966), Longmans, Green & Co Ltd.
- (4) <http://micro.magnet.fsu.edu/optics/timeline/people/young.html>
- (5) Young, T., An Essay on the Cohesion of Fluids, Phil. Trans. Roy. Soc. London, 95 (1805), 65.
- (6) Works of Dr. Young, ed. Peacock, 1 (1855), 418.
- (7) Hudson, J. B., Surface Science, An introduction, (1998), John Wiley & Sons, Inc.
- (8) 小野周, 熱力学, (1975), 194, 307, 岩波書店.
- (9) 原島鮮, 熱力学・統計力学, (1978), 79, 培風館.
- (10) 原島鮮, 熱学演習 熱力学, (1979), 115, 127, 148, 裳華房.
- (11) 戸田盛和, 分子運動 30 講, (1996), 102, 朝倉書店.
- (12) ロゲルギスト, 物理の散歩道, 表面張力あれやこれや, (1964), 58, 岩波書店.
- (13) Berry, M. V., The Molecular Mechanism of Surface Tension, Physics Education, 6 (1971), 79.
- (14) さーもふいじすと (M & A), 水の国から '98 冬・夏, 熱物性, 12-4 (1998), 231.