液滴形状からの逆関数としての表面張力評価式*

李 燦*¹, 宮田 寛*²Inverse Problem Analysis for Evaluation
of Surface Tension of Liquid

Chahn LEE and Hiroshi MIYATA

A function which represents the surface tension of a liquid based on the configuration of a droplet is obtained theoretically. Behavior of a droplet of liquid is governed by a nonlinear differential equation which can be solved numerically by setting its initial condition and surface tension. In order to solve the inverse problem of this equation, a formal solution is suggested as a series function, and a norm on the function space of droplet configurations is defined. Under the measure of this norm, a sequence of coefficients of the formal solution is determined from the observed droplet configuration. The inverse function of which variables are the sequence of coefficients that represents a drop configuration is obtained by using potential theory on the basis of the analytical representation of droplet configuration. It is also shown that convergence of the inverse function of finite series is sufficiently good for practical use.

Key Words: Inverse Problem, Surface Tension, Droplet of Liquid, Potential Theory, Norm

1. 緒 言

液体の表面張力の工学的応用は多岐にわたっている。特にぬれを伴う現象は、半導体の焼付け、金属の表面処理、溶接、ろう付け等の工程に、また、はんだ、界面活性剤、潤滑油等の材料特性として、その他、印刷関係、撥水处理などに応用されている。しかし、ぬれ現象を伴う分野は他の工学分野のように定量的に扱われていない。そのおもな原因の一つは、基本的物理量である液体の表面張力の測定がかなり難しく、さらにぬれ張力はこの基本量である表面張力が与えられなければ決まらないことにある。

表面張力の測定法の中で、静滴法(Sessile Drop Method)またはペンダント法(Pendant Drop Method)⁽¹⁾は実験の容易さにより最も一般的に使用されている。それらの方法は、固体に付着した液滴の輪郭から表面張力を逆算することである。しかし、この液滴が満たすべき方程式には数値解しか与えられておらず、全体の理論的把握が難しく、液滴の輪郭の測

定などの満たすべき条件の設定がかなり困難である。

本研究では、このような難点を解決するため、まず液滴が満たす方程式の形式的な解を仮定し、その形式解が液滴の解析解になるための条件を導く。その条件の下で、観測された液滴の形状から表面張力を与える関数すなわち液滴が満たすべき方程式の逆関数を導き出す。具体的には、従来方法のLaplace方程式⁽²⁾から液滴が満たすべき非線形微分方程式を導き、その問題点を考察する。次いで、その微分方程式の解の形すなわち形式解を仮定し、観測される液滴の形状と形式解の関係を与える尺度として、液滴形状空間上にノルムすなわち位相を定義する。また、この形式解を新たな液体形状予測理論(ポテンシャル理論)に適用し、形状解析問題から逆に形状から表面張力を与える逆問題を解き表面張力評価関数を導き出す。最後に、表面張力評価関数と非線形微分方程式の関係を考察し、その収束性について例を挙げて評価する。

2. 液滴支配の非線形微分方程式と
その形式解

液体の自由表面に働く外部との圧力差 ΔP は、Laplace方程式⁽²⁾により次式で与えられている。

* 原稿受付 1995年9月19日。

*¹ (株)日立製作所日立研究所 (〒319-12 日立市大みか町7-1)。*² 正員、(株)日立製作所日立研究所。

Fig. 1 A sessile or pendant drop on cylindrical coordinates

$$\Delta P = \nu \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 ν は液体の表面張力、 R_1, R_2 はそれぞれ液体表面上の点の直交する二つの主曲率半径である。液滴の中心と円筒座標系の原点を一致させた図1の液滴において、いま重力以外の外力を受けないと仮定し、液滴の外部との圧力差を ΔP_0 とすると表面に働く力の釣合いの条件から次式を得る。

$$\nu \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho g (h_{\pm} \pm z) + \Delta P_0 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 ρ は液体の密度、 g は重力の加速度である。式(2)の中で $\pm$ の記号は重力の z 方向を表し、静滴法の場合は一方向、ペンダント法では+の方向で、また $h_{\pm}$ は図1に示すように、それぞれ液滴中心から頂点または底面までの距離である。以後、式(2)の対称性を考慮し、静滴法を対象として議論する。

さて、液滴頂点($\{z, y\} = \{h_-, 0\}$)でも圧力差は ΔP_0 であることから、頂点での曲率半径を B とすると、 ΔP_0 を $2\nu/B$ に置き換え表示することができるので、次式を得る。

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} - \frac{\rho g}{\nu} (h_- - z) - \frac{2}{B} = 0 \dots\dots\dots (3)$$

液滴の輪郭を表す y 軸の座標 y が z の関数 $y = y(z)$ であるとし、曲率半径と曲線の関係式

$$\frac{1}{R_1} = \frac{y''(z)}{\{1 + y'(z)^2\}^{3/2}} \dots\dots\dots (4)$$

および、図1から $\tan \varphi = 1/y'(z)$ を考慮した次式

$$\frac{1}{R_2} = \frac{\sin \varphi}{y(z)} = -\frac{1}{y(z)} \frac{1}{\{1 + y'(z)^2\}^{1/2}} \dots\dots\dots (5)$$

を用い、また $\eta = \rho g/\nu$ と置くと、次の微分方程式(6)を得る。ここで、

$$y'(z) = \frac{\partial}{\partial z} y(z)$$

である。

$$\frac{y''(z)}{\{1 + y'(z)^2\}^{3/2}} - \frac{1}{y(z) \{1 + y'(z)^2\}^{1/2}} - \eta (h_- - z) - \frac{2}{B} = 0 \dots\dots\dots (6)$$

式(6)は非線形微分方程式であるため現在まで解析

解は見つかってない。そのため100年前のBashforth Adams⁽³⁾から近年のRotenbergら⁽⁴⁾まで、あらかじめ広範囲にわたって表面張力と頂点の曲率の値に対応する液滴の形状を求めて置き、観測された液滴形状に最も近い形状を与える表面張力を解として採用してきた。したがって、表面張力評価に当たって観測上の誤差と評価計算上の誤差の分離が不可能であった。また、上述の「最も近い形状」の「近い」すなわち数学でいう観測形状と計算形状の距離を与えるノルムの定義に任意性が残り、逆問題の安定性(観測の誤差が小さければ、対応する表面張力値の誤差も小さくなる)が定まっていないことも誤差の内容を複雑にしていた。この結果、評価精度がどこまで保証されているか判断が困難であった。このような問題を抱えているのが静滴法およびペンダント法であった。

非線形微分方程式(6)をそのまま考察するには見通しが悪いため、式(3)を図1が示すような座標表示 $\{z, y(z)\}$ ではなく、長さパラメータ t を用い $\{z(t), y(t)\}$ で表現する。

この表現を用いると式(4)と式(5)は、

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{R_1} &= \frac{y''(t)z'(t) - z''(t)y'(t)}{\{y'(t)^2 + z'(t)^2\}^{3/2}} \\ \frac{1}{R_2} &= -\frac{1}{y(t)} \frac{z'(t)}{\{y'(t)^2 + z'(t)^2\}^{1/2}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

と与えられ、式(3)は次のように変換される。ここで、

$$y'(t) = \frac{\partial}{\partial t} y(t)$$

である。

$$\frac{y''(t)z'(t) - z''(t)y'(t)}{\{y'(t)^2 + z'(t)^2\}^{3/2}} - \frac{z'(t)}{y(t)} \frac{1}{\{y'(t)^2 + z'(t)^2\}^{1/2}} - \eta \{a - z(t)\} - \frac{2}{B} = 0 \dots\dots\dots (8)$$

ここで、式(6)の液滴の頂点の値 h_- の代わりに a を用いた。式(8)の解空間は式(6)の解空間を含んでおり、式(6)の性質は式(8)を解析することによってすべて解明される。

さて、液滴が無重力場($\eta = 0$)に置かれているとすると、式(8)は次式となる。

$$\frac{y''(t)z'(t) - z''(t)y'(t)}{\{y'(t)^2 + z'(t)^2\}^{3/2}} - \frac{z'(t)}{y(t)} \frac{1}{\{y'(t)^2 + z'(t)^2\}^{1/2}} - \frac{2}{B} = 0 \dots\dots\dots (9)$$

この式の特解は $\{z(t) = a \cos t, y(t) = a \sin t\}$ である。この解を式(9)に代入すると、 $a = B$ の関係が得られ、特解は半径 B の球を表す。液滴は無重力場では明らかに球であり、固体に付着した場合には冠球形状を示す。

そこで、図1の液滴の形状すなわち式(8)の解析解

Fig. 2 Domain and range of the differential operator, and its operating

が、無重力場の特殊解を含む次のような展開式により表現可能であると仮定する。

$$\left. \begin{aligned} z(t) &= a \cos t \\ y_n(t) &= \sum_{i=0}^n b_i \sin^{2i+1} t \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

以後、便宜上 b_0 は b と表示する。展開式(10)が非線形微分方程式(8)の解析解を表すということは次のことを意味する。まず任意の一組の境界条件 $\{\eta, B\}$ が与えられた場合、展開式(10)の係数 $\{a, b, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n\}$ を一意的に決定する方法が存在し、それらの係数からなる展開式(10)が任意の t に対し微分方程式(8)を恒等的に満たすことである。さらに、液滴の観測値から表面張力評価を行うためには、次の二つのことを示さなければならない。一つは、係数 $\{a, b, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n\}$ が与えられた場合、その係数を与えた境界条件 $\{\eta, B\}$ の η の値を逆に与える逆関数を導き出すこと。もう一つは、観測された液滴の輪郭から、その逆関数の変数である係数 $\{a, b, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n\}$ を算出する方法を与えることである。これに関しもっと詳しく論議する。

液滴の場合、微分方程式(6)の境界条件 $\{\eta, B\}$ がもち得る範囲は $0 \leq \eta < \infty, 0 \leq B < \infty$ である。また、任意の $\{\eta, B\}$ に対する微分方程式(6)、(8)の液滴の輪郭の解を $\{z, Y(z; \eta, B)\}$ とした場合、図2が示すように微分方程式(6)、(8)は、定義域 $\{0 \leq \eta < \infty, 0 \leq B < \infty\}$ から値域 $\{z, Y(z; \eta, B) | 0 \leq \eta < \infty, 0 \leq B < \infty\}$ への非線形作用素である。前者すなわち逆関数の問題は、作用素の定義域と値域の間に1対1が保証されれば解析可能であり、微分方程式(6)、(8)の構造から明らかである。後者は、係数列と解の間の関係として前者ともかわるが、前述の逆問題の安定性にかかわり、ほぼ同一の形状の液滴はほぼ同一の表面張力値を与えるか否かである。この場合の判断基準は実数上の位相すなわち絶対値で表す二次元ベクトル空間のノルムに基づけばよいので、液滴の形状空間すなわち $\{z, Y(z; \eta, B) | 0 \leq \eta < \infty, 0 \leq B < \infty\}$ の空間上の位相すなわちノルムの定義が必要である。また、この

Fig. 3 Configuration of a sessile drop by measurement

形状空間上のノルムを用いて、観測された液滴の輪郭から係数 $\{a, b, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n\}$ が算出される。逆関数が連続であるか否かはこのノルムをもって判断することができる。そこで、次にノルムを定義し、観測された液滴の輪郭から係数を決める方法を検討する。

3. 液滴に対する表面張力評価式

ここでは、観測される液滴の形状から係数 $\{a, b, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n\}$ を求める方法を示す。

図3のような液滴の輪郭の測定において、液滴の高さ h とそのときの液滴幅 w が $k+1$ の観測点

$$S_{\text{dis}} = \{\{h_0 = h, 0\}, \{h_1, w_1\}, \{h_2, w_2\}, \{h_3, w_3\}, \dots, \{h_k, w_k\}\}$$

で与えられる場合、または、液滴の輪郭が連続な関数 $Y(z)$ を用い $\{z, Y(z)\}$ で与えられる観測値

$$S_{\text{con}} = \{\{z, Y(z)\} | z \in [h_-, h']\}$$

が得られる場合、展開式(10)の係数 $\{a, b, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n\}$ を観測値に一致するように決める必要がある。一般にノルムは二乗積分により与えられるが、この場合積分の測度の自由度が残る。そのため測度を次のように与える。

いま、図3で液滴の面積を考える。

$$\int_{h'}^{h_-} Y(z) dz \dots\dots\dots (11)$$

この式を展開式の変数である t で表すと、次のようになる。

$$\begin{aligned} \int_{h'}^{h_-} Y(z) dz &= \int_{\theta'}^0 Y(h - \cos t) d(h - \cos t) \\ &= \int_0^{\theta'} Y(h - \cos t) h - \sin t dt \end{aligned}$$

ここで、 $\theta' = \cos^{-1}(h'/h_-)$ 。この積分において、積分測度は $h - \sin t dt$ である。一方、展開式(10)によれば面積は次のように与えられ、

$$\begin{aligned} \int_{\theta'}^0 \sum_{i=0}^n b_i \sin^{2i+1} t d(h - \cos t) \\ = \int_0^{\theta'} \sum_{i=0}^n b_i \sin^{2i+1} t (h - \sin t dt) \end{aligned}$$

その測度も $h_- \sin t dt$ である。両者とも面積において同一の測度 $h_- \sin t dt$ をもつため、これに基づき二つの液滴の輪郭を表現する関数 ϕ, φ の距離を次のように定義する。

$$\|\phi - \varphi\| \equiv \int_0^{\theta'} |\phi(t) - \varphi(t)|^2 h_- \sin t dt \cdots \cdots (12)$$

観測値 $S_{\text{con}} = \{z, Y(z)\}$ と展開式の距離 δ_n は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \delta_n &= \left\| Y(h_- \cos t) - \sum_{i=0}^n b_i \sin^{2i+1} t \right\| \\ &= \int_0^{\theta'} \left| Y(h_- \cos t) - \sum_{i=0}^n b_i \sin^{2i+1} t \right|^2 h_- \sin t dt \\ &\cdots \cdots \cdots (13) \end{aligned}$$

離散点

$$S_{\text{dis}} = \{\{h_0 = h, 0\}, \{h_1, w_1\}, \{h_2, w_2\}, \{h_3, w_3\}, \cdots, \{h_k, w_k\}\}$$

対しては、 $h_i = h_- \cos t_i$ を満たすように次のように定義する。

$$\begin{aligned} \|S_{\text{dis}} - \sum_{i=0}^n b_i \sin^{2i+1} t\| \\ \equiv \sum_{j=1}^k \left| w_j - \sum_{i=0}^n b_i \sin^{2i+1} t \left[\cos^{-1} \left(\frac{h_j}{h_-} \right) \right] \right|^2 \\ n \leq k \cdots \cdots \cdots (14) \end{aligned}$$

図3で最大半径からの液滴の高さ h_- は式(10)の a と一致する ($a = h_-$)。残りの $\{b, b_1, b_2, b_3, \cdots, b_n\}$ は式(13)の距離 δ_n を最小にするように選ばなければならない。すなわち、

$$\frac{\partial}{\partial b_i} \delta_n = 0 \quad i=0, 1, 2, \cdots, n \cdots \cdots (15)$$

これを式(13)に用いると、あらゆる i に対し次式を得る。

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^n \frac{2^{(i+j+1)}(i+j+1)!}{[2(i+j)+3]!!} b_j \\ - \int_0^{\theta'} Y(h_- \cos t) \sin^{2i+2} t dt = 0 \\ i=0, 1, 2, \cdots, n \cdots \cdots (16) \end{aligned}$$

式(16)は $n+1$ 個の変数をもつ $n+1$ 個の連立一次方程式であり、液滴の観測値から係数列 $\{b, b_1, b_2, b_3, \cdots, b_n\}$ が求められる。

次に、境界値条件 $\{\eta, B\}$ から係数列を求める方法を示し、逆に係数列から境界値である表面張力を評価可能な液滴形状空間上の逆関数を求める。これに当たっては以下に示すポテンシャル理論を活用する。

ポテンシャル理論は、液体の静的形状を求めるための Euler-Lagrange 変分法⁽⁵⁾ の積分内のエネルギー項を最小化する方法である。液滴の形状にかかわるエネルギーは次のように与えられる。

$$E = \nu S_\nu + \mu S_\mu + \rho g M_g \cdots \cdots (17)$$

S_ν : 液滴の自由表面積

S_μ : 液滴と固体との接触面積

M_g : 微小体積 ΔV とその基準点からの高さ h の

積の積分 $\int_V h \Delta V$

ν : 表面張力

μ : めれ張力

ρ : 液体の密度

g : 重力の加速度

表面張力は単位として N/m で与えられるが、J/m² でもある。すなわち熱力学的立場から、表面張力は「単位自由表面を作るために必要なエネルギー」と定義できる。したがって自由表面の面積と表面張力の積は、自由表面全体を作るために必要なエネルギーを示す。また、めれ張力は「液体が固体の単位面積をぬらすために必要なエネルギー」である。式(17)の右辺の第3項は液滴の位置エネルギーを示す。

液滴の静的安定形状はエネルギー最小条件で決定される。しかし、固体に付着した液滴は明らかに体積零の液滴がエネルギー最小になることから、式(17)の境界条件として液滴の体積 V 一定が必要である。ちなみに、微分方程式(6)、(8)では液滴の頂点での曲率半径 B が境界条件である。

ここでは表面張力だけを問題にしているので、液滴の最大幅の上部すなわち図1の $z \geq 0$ の部分だけを考慮する。液滴幅最大のところはまさにめれ張力が零の固体上と同等の振る舞いを示すことになるので、一般性を失うことなく式(17)のめれ張力を除いて議論することが可能である。したがって、 $E' = E/\nu$ と定義すると、式(17)は次のようになる。

$$E' = S_\nu + \frac{\rho g}{\nu} M_g = S_\nu + \eta M_g \cdots \cdots (18)$$

微分方程式(6)では一組の $\{\eta, B\}$ が境界値であったが、式(18)においては、体積 V と表面張力にかかわる η が境界値となる。液滴の体積 V は、展開式(10)の変数 t の範囲が $0 \leq t \leq \pi/2$ であることを考慮すると、

$$\begin{aligned} V &= \int_0^{\pi/2} \pi y_n(t)^2 d[-z(t)] \\ &= a\pi \sum_{i,j=0}^n \frac{[2(i+j)+2]!!}{[2(i+j)+3]!!} b_i b_j \cdots \cdots (19) \end{aligned}$$

これから、式(10)の定数 a は次のように与えられる。

$$a = \frac{V}{\pi F(b_n)} \cdots \cdots (20)$$

ここで、

$$F(b_n) = \sum_{i,j=0}^n \frac{[2(i+j)+2]!!}{[2(i+j)+3]!!} b_i b_j$$

と定義した。

式(20)を考慮し、式(10)の展開式により式(18)を表

現すると次式を得る。

$$\begin{aligned} E_n(b, b_1, b_2, \dots, b_n; \eta, V) \\ = S_n^r(b, b_1, b_2, \dots, b_n; V) \\ + \eta M_\theta^n(b, b_1, b_2, \dots, b_n; V) \dots\dots\dots (21 \cdot a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_n^r(b, b_1, b_2, \dots, b_n; V) \\ = \int_0^{\pi/2} 2\pi y_n(t) \sqrt{z'(t)^2 + y_n'(t)^2} dt \dots\dots (21 \cdot b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_\theta^n(b, b_1, b_2, \dots, b_n; V) \\ = \int_0^{\pi/2} \pi a^2 y_n(t)^2 \cos t \sin t dt \dots\dots\dots (21 \cdot c) \end{aligned}$$

ここで、

$$y_n'(t) = \frac{\partial}{\partial t} y_n(t)$$

である。液滴の安定形状は式(21)のエネルギーを最小にする条件

$$\frac{\partial}{\partial i} E_n(b, b_1, b_2, \dots, b_n; \eta, V) = 0$$

$$i = 0, 1, 2, 3, \dots, n \dots\dots\dots (22)$$

において導かれる係数 $\{b, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n\}$ に関する $n+1$ 個の連立方程式を解くことにより求められる。結局、展開式(10)を用い液滴の形状が記述可能であり、式(22)により係数 $\{b, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n\}$ が求められ、かつ式(21)の境界条件である $\{\eta, V\}$ を用い $B = B(\eta, V)$ が与えられるならば、式(10)は一組の境界条件 $\{\eta, B\}$ をもつ非線形微分方程式(8)の解といえる。

もし液滴の輪郭の測定により、一連の未定係数 $\{a', b', b'_1, b'_2, b'_3, \dots, b'_n\}$ が得られるならば、これはある $\{\eta, V\}$ の境界条件の下での解であるので、式(22)を満たし、 $i=0$ の場合、次式となる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial b} S_n^r(a, b, b_1, b_2, \dots, b_n) \Big|_{\{a, b, b_1, b_2, \dots, b_n\} = \{a', b', b'_1, b'_2, \dots, b'_n\}} \\ + \eta \frac{\partial}{\partial b} M_\theta^n(a, b, b_1, b_2, \dots, b_n) \Big|_{\{a, b, b_1, b_2, \dots, b_n\} = \{a', b', b'_1, b'_2, \dots, b'_n\}} = 0 \dots\dots\dots (23) \end{aligned}$$

ここで、変数 V は式(20)を用い a に置き換えている。体積 V 一定の下で、式(23)の第1項は形状変数 b を変化した場合の表面張力によるエネルギーの変分、第2項は同じく位置エネルギーの変分であり、その和が零であるということは液滴の表面に働く力の和が零の条件でもあることを示している。したがって式(23)より導かれる次式は、液滴が安定平衡であるときにもつべき η を与えている。

$$\eta_n(a', b', b'_1, b'_2, \dots, b'_n) = - \frac{\frac{\partial}{\partial b} S_n^r(a, b, b_1, b_2, \dots, b_n)}{\frac{\partial}{\partial b} M_\theta^n(a, b, b_1, b_2, \dots, b_n)} \Big|_{\{a, b, b_1, b_2, \dots, b_n\} = \{a', b', b'_1, b'_2, \dots, b'_n\}} \dots\dots\dots (24 \cdot a)$$

ここで、展開式(10)の展開次数を考慮にして、 η を η_n と表現した。式(24)の分子、分母を具体的に示すと次式となる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial b} S_n^r(a, b, b_1, b_2, \dots, b_n) &= \frac{\partial}{\partial b} \int_0^{\pi/2} 2\pi y_n(t) \sqrt{z'(t)^2 + y_n'(t)^2} dt \\ &= 2\pi \int_0^{\pi/2} \sin t \sqrt{a^2 \sin^2 t + \left[\sum_{i=0}^n (2i+1) b_i \cos t \sin^{2i} t \right]^2} dt \\ &\quad + \pi \int_0^{\pi/2} \left\{ \left(\sum_{i=0}^n b_i \sin^{2i+1} t \right) \left[2 \cos t \sum_{i=0}^n (2i+1) b_i \cos t \sin^{2i} t - \frac{4a^2 \sin^2 t \sum_{i=0}^n \frac{2^{(i+1)}(i+1)!}{(2i+3)!!} b_i}{F(b_n)} \right] \right\} \\ &\quad / \sqrt{a^2 \sin^2 t + \left[\sum_{i=0}^n (2i+1) b_i \cos t \sin^{2i} t \right]^2} dt \dots\dots\dots (24 \cdot b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial b} M_\theta^n(a, b, b_1, b_2, \dots, b_n) &= \frac{\partial}{\partial b} \int_0^{\pi/2} \pi a^2 y_n(t)^2 \cos t \sin t dt \\ &= -\pi a^2 \left(2 \sum_{i=0}^n \frac{2^{(i+1)}(i+1)!}{(2i+3)!!} b_n \sum_{i,j=0}^n \frac{b_i b_j}{(i+j+2)} - \sum_{i=0}^n \frac{b_i}{(i+2)} \right) \dots\dots\dots (24 \cdot c) \end{aligned}$$

この表面張力評価式(24)または展開式(10)にはまだ次数 n の自由度が残る。そこで、展開式(10)が微分方程式(8)の解になるための条件、あるいはもし展開式(10)が漸近的に解析解に収束するのであれば、その収束性およびそのときの表面張力評価式(24)の安定性に関して調べる。次いで、微分方程式(8)の境界条件 $\{\eta, B\}$ とポテンシャル理論の $\{\eta, V\}$ との関係について示す。

4. 表面張力評価式の収束性および安定性

まず、微分方程式(8)における境界条件 $\{\eta, B\}$ と、ポテンシャル理論の液滴の解析条件 $\{\eta, V\}$ の関係を導く。解はあらゆる t に対して、微分方程式(8)を満たす必要があり、式(8)に展開式(10)を代入したものは、 $t=0$ でも成り立たなければならない。すなわち、

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left[\frac{y_n''(t)z'(t) - z''(t)y_n'(t)}{[y_n'(t)^2 + z'(t)^2]^{3/2}} - \frac{z'(t)}{y_n(t)} \frac{1}{[y_n'(t)^2 + z'(t)^2]^{1/2}} + \eta(a - z(t)) - \frac{2}{B} \right] = 0 \quad (25)$$

これより、次の関係を得る。

$$B = \frac{b^2}{a} \quad (26)$$

さらに、式(20)を用いると、曲率半径 B と体積 V の関係が与えられる。

$$B = \frac{b^2 \pi F(b_n)}{V} \quad (27)$$

いま、式(10)を式(8)に代入し、あらゆる t に関して式(8)を満たす係数列 $\{a, b, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n\}$ が存在すれば、その係数をもつ展開式(10)が式(8)の解析解である。そこで、微分方程式(8)に式(10)を代入した絶対値を次のように定義する。

$$G_n(a, b, b_1, b_2, \dots, b_n; \eta, B; t) = \left| \frac{y_n''(t)z'(t) - z''(t)y_n'(t)}{[y_n'(t)^2 + z'(t)^2]^{3/2}} - \frac{z'(t)}{y_n(t)} \frac{1}{[y_n'(t)^2 + z'(t)^2]^{1/2}} + \eta[a - z(t)] - \frac{2}{B} \right| \quad (28)$$

この関数 G_n の値はあらゆる t に対し零とならなければならない。式(28)の見通しをよくするため、右辺に $y_n(t)[y_n'(t)^2 + z'(t)^2]^{3/2}$ を乗じて変数 t に対し変数分離を行い再度除すと、次式を得る。

$$G_n(a, b, b_1, b_2, \dots, b_n; \eta, B; t) = \frac{\tilde{G}_n(a, b, b_1, b_2, \dots, b_n; \eta, B; t) \sin t}{y_n(t)[y_n'(t)^2 + z'(t)^2]^{3/2}} \quad (29 \cdot a)$$

$$\begin{aligned} \tilde{G}_n(a, b, b_1, b_2, \dots, b_n; \eta, B; t) = & \left| F_n^0(a, b; B) + F_n^1(a, b, b_1; \eta, B) \sin^2\left(\frac{t}{2}\right) \right. \\ & + F_n^2(a, b, b_1, b_2; \eta, B) \sin^4\left(\frac{t}{2}\right) + \dots + F_n^n(a, b, b_1, b_2, \dots, b_n; \eta, B) \sin^{2n}\left(\frac{t}{2}\right) \\ & \left. + F_n^{n+1}(a, b, b_1, b_2, \dots, b_n; \eta, B) \sin^{2(n+1)}\left(\frac{t}{2}\right) + F_n^{n+2}(a, b, b_1, b_2, \dots, b_n; \eta, B) \sin^{2(n+2)}\left(\frac{t}{2}\right) + \dots \right| \quad (29 \cdot b) \end{aligned}$$

ここで、式(29・b)の $F_n^0(a, b; B)$, $F_n^1(a, b, b_1; \eta, B)$ 等は係数 $\{a, b, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n\}$ と境界値 $\{\eta, B\}$ の関数である。あらゆる t の値に対し $\sin t/[y_n(t)[y_n'(t)^2 + z'(t)^2]^{3/2}] > 0$ であるため、展開式(10)が解であるためには式(29・b)のすべての係数関数を零にしなければならない。係数列 $\{a, b, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n\}$ の自由度に対し零にできる係数関数は $F_n^0(a, b; B)$ から $F_n^{n+1}(a, b, \dots, b_n; \eta, B)$ までである。いい換えれば、無限の n をもち、式(29・b)のあらゆる係数関数を零にする係数列からなる展開式(10)は式(8)の解

析解といえる。この意味において、式(20)および式(22)により求められる係数列 $\{a, b, b_1, b_2, b_3, \dots, b_n\}$ からなる展開式(10)は、式(12)のノルムにおいて解析解に漸近的に収束する近似解である。

以上の考察により、液滴の形状空間と境界値空間の間に連続的な逆関数が定義されたことから、逆問題としての安定性が保証されたことになる。

実際の問題として液滴の観測値が与えられた場合、表面張力評価式(24)および式(16)の収束性を、例を用いて検討する。

有効けた数を6けたとし、微分方程式(6)をルンゲ・クッタ法(Runge-Kutta Method)で演算精度16けたを用い数値解を解く。

(1) まず、 $\eta=20, B=1$ すなわち境界値 $\{\eta, B\} = \{20, 1\}$ の下で微分方程式(6)の解として、最大半径 $b' = 0.511528$, 最大半径から頂点までの高さ $h = 0.296231$ の液滴(図4)を得る。

(2) この数値解を $z \in [0, 0.296231] \rightarrow Y(z)$ の連

Fig. 4 Configuration of a sessile drop $\{\eta, B\} = \{20, 1\}$

続関数とみなし、式(16)から、

(i) $n=0$ の場合には、 $b=0.515\,690$ を得る。この組合せ $\{a, b\}=\{0.296\,231, 0.515\,690\}$ を式(24) ($n=0$ の場合)に代入すると、 $\eta=21.260\,7$ が求められる。 $\eta=20$ に対し 5.9% の誤差を有している。

(ii) $n=1$ の場合は、 $\{a, b, b_1\}=\{0.296\,231, 0.537\,073, -0.026\,729\,6\}$ を得て、 η は 19.891 8 となり、誤差は 0.54% で収束が 1 けたよくなっている。

(iii) $n=2$ のときには、 $\{a, b, b_1, b_2\}=\{0.296\,231, 0.544\,652, -0.053\,255\,1, 0.019\,894\,1\}$ が得られ、 $\eta=19.995\,0$ で、誤差は 0.025% である。

(iv) $n=3$ の場合には、 $\{a, b, b_1, b_2, b_3\}=\{0.296\,231, 0.543\,500, -0.045\,482, 0.005\,643\,47, 0.007\,719\,10\}$, $\eta=19.998\,6$ で、誤差 0.007% と計算される。

このように収束性は n が一つ増えるにつれ、精度は約 1 けた向上する。

5. 結 言

液体の挙動を把握するうえで基本的物理量として注目されている液体の表面張力の評価に関して理論的な検討を加え、下記の結果を得た。具体的には、

(1) 液滴を支配する非線形微分方程式に対する、適切な係数列を含む形式解を提示した。

(2) 液滴の形状空間でのノルムを定義し、形式解

の係数列を観測された液滴の輪郭から決定する方法を示した。

(3) 次いで、ポテンシャル理論を活用し、解析解としての上記の係数列の導出方法を示し、その係数列(液滴の形状を指定)から、逆にその基となる境界値である表面張力の評価を可能とする逆関数を導いた。

(4) さらに、形式解の解析解への収束性は、形式解の展開次数 n が一つ上がるとともに精度が約 1 けた向上することを示し、表面張力の評価式の安定性についても評価した。

以上により、従来の測定法である静滴法またはペンダント法で問題となっていた表面張力評価の安定性、すなわち観測誤差と評価誤差の分離が不可能であったなどの問題点を解決した。

文 献

- (1) Adamson, A. W., *Physical Chemistry of Surfaces*, (1990), 28-36, John Wiley & Sons, New York.
- (2) de Laplace, P. S., *Mechanique Celeste*, Supplement to Book 10 (1806).
- (3) Bashforth, F. and Adams, J. C., *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action*, (1883), University Press, Cambridge.
- (4) Rotenberg, Y., Boruvka, L. and Neumann, A. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **93** (1983), 169-183.
- (5) Schechter, R. S., *The Variational Method in Engineering*, (1967), McGraw-Hill, New York.