

<研究ノート>

水面上の油膜から単分子膜 概念の成立へ (I)

From the Oil Film on the Water Surface
To the Formation of the Concept
“Monomolecular layer” (Part I)

永 平 幸 雄

水面上の単分子膜の概念は、1917年の Irving Langmuir の論文^① “The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids II. Liquids.” で確立する。その単分子膜の概念は、固体表面にも広げられ、様々な界面における物理・化学現象を扱う界面化学の基礎的概念となっていく。

ここでは、水面上の油膜から、どのようにして水面上の単分子膜概念に到達していったのか、関連する科学者の仕事を追跡していく。単分子膜概念成立にとって重要と思われる論文、文献より、必要部分を訳出し、引用する。若干の解説も加えながら、単分子膜概念成立へ向けての界面化学の発展過程の一端を明らかにしたい。

水面上の油膜については、すでに Benjamin Franklin (1706-1790) が、その波消し効果に注目したり、ロンドンの近くの池で油膜を作り、その挙動を観察したりしている^②。しかし水面上の油膜に関して、本格的な実験的研究を始めたのは Lord Rayleigh (1842-1919) と Agnes Pockels である。

まず、1890年3月27日に発表された Lord Rayleigh の論文から、必要部分を訳出し、引用する。以下すべての引用文における実線の下線部分は、私によるものである。Lord Rayleigh は非常に少量の汚れ、油が水面上の樟腦の動きを止めてしまうことに注目している。分子の大きさの決定に大きな役割を演ず

る可能性を述べるなど、卓抜した推測を行なっている。そして水の表面に落した油の重さを測り、その密度と広がった面積から、樟腦の動きを止めるのに最低限必要な油膜の厚さを算出している。その算出値 16.3\AA は、現在わかっているステアリン酸単分子膜の厚さ 25\AA と非常に近いものである。Lord Rayleigh はこの時、すでに油の単分子膜の厚さを算出していたことになる。

水面上における樟腦の小さなけずりくずの動き、この現象は数世代にわたって研究者を悩ませてきた現象である。しかし Van der Mensbrugghe によって、満足のいく説明が与えられた。その説明によると、水の表面張力が、樟腦をしみこむことにより減少したとしている。活発な回転を得るためには、Tomlinson によって示されたように、最大限、清浄な状態が要求される。容器の内側表面をあらかじめ濃硫酸で処理しておくことが、清浄な表面を作るいい方法である。指を触れると、水表面に脂の膜を伝えてしまい、普通は樟腦の動きを止めてしまう。このようにして、水の表面張力が下がった場合、樟腦が水に溶ける度合の違いによる表面張力の差が、もはや小さいものとなり、動き回る効果を出すことができなくなる。

樟腦の動きを止めるのに必要な脂の量が、極端に少量でよいことはすぐにわかる。非常に少量であるため、普通の実験条件下では、測定手段にキャッチされそうにないぐらいである。しかし分子の大きさを決定することに重大な関心がある場合には、この問題は非常に価値ある研究テーマであるように思える。水表面を十分に広くすれば、必要な脂の量は簡単に、感度の良い天秤の測定範囲に入ることがわかる。

今回の実験で使われた油脂は一つだけである。オリーブ油である。非常に薄い膜にまで広げるためには、使われる物質は不溶性、不揮発性で、すぐに酸化されないものでなければならない。選択の幅を大きく狭める条件である。

いくつかの予備的実験を行なった。その結果をもとに、必要な油膜の密度を決定する方法をここで述べる。特製の大きさをもつスポンジ水槽に水を入れる。ジャロと連結した天然ゴムのパイプで、水を浅く入れる。円形

の表面の直径は 84 cm である。都合良い形にした、短くて細い白金線に油を付ける。個々の操作の後、白金線を赤くなるまで熱し、白金線を清浄にする。そして天秤で釣り合うようにする。それから少量の油を付け、目盛りの差を読み取る。白金線のそれぞれの状態に対して 2 回、天秤での測定がなされた。油の重さの推定値は少なくとも 1/20 ミリグラムの正確さがあった。準備完了後、樟腦のけずりくずを水表面上に互いに離れるようにして 2、3 カ所にのせる。するとすぐに活発な動きに入っていく。この段階で、白金線の油の付いた先端を注意深く下ろし、水に接触するようにする。油膜はすぐに水表面上を進んでいく。ほこりや樟腦のかげらが油膜に出会うと、油膜はそれらを押しやる。油の付いている白金線のすべての部分を水表面と接触させる。こうして油を白金線から完全に除去する。2、3 の場合には、残りの油を加えても、樟腦の動きを完全には止めることができず、たった数インチ平方の表面上で、樟腦が動き回っていることがあった。

結果を示す方法として、一つの場合、例えば 12 月 17 日の 2 回目の実験値の計算の詳細を説明することが、最も良い方法であろう。その時の実験では、0.81 ミリグラムの油が動きを止めるのに十分な量に非常に近い値とわかった。立方センチメートル単位での油の体積は 0.00081 を比重すなわち 0.9 で割れば得られる。この体積の油が広がっている表面は

$$1/4\pi \times 84^2 \text{ 平方センチメートル}$$

である。そのため油膜の厚さは、その密度が普通の集合状態での密度と同じであると仮定して計算すると

$$\frac{0.00081}{0.9 \times \frac{1}{4} \pi \times 84^2} = \frac{1.63}{10^7} \text{ cm}$$

となる。1.63 マイクロ・ミリメートルである。相当な時間間隔において観察した。その結果を表に集めておく。比較に便利のように、日付ではなく膜の密度の順に並べかえられている。

水面上の油膜から単分子膜概念の成立へ (I) (永平)

A Sample of Oil, somewhat decolorised by exposure.

Date.	Weight of oil.	Calculated thickness of film.	Effect upon camphor fragments.
Dec. 17...	0.40 mg.	0.81	No distinct effect.
Jan. 11...	0.52	1.06	Barely perceptible
Jan. 14...	0.65	1.32	Not quite enough.
Dec. 20...	0.78	1.58	Nearly enough.
Jan. 11...	0.78	1.58	Just enough.
Dec. 17...	0.81	1.63	Just about enough.
Dec. 18...	0.83	1.68	Nearly enough.
Jan. 22...	0.84	1.70	About enough.
Dec. 18...	0.95	1.92	Just enough.
Dec. 17...	0.99	2.00	All movements very nearly stopped.
Dec. 20...	1.31	2.65	Fully enough.
A fresh Sample.			
Jan. 28...	0.63	1.28	Barely perceptible.
Jan. 28...	1.06	2.14	Just enough.

油量を最もシャープにテストするには、樟腦の動きが、ほとんど止まってはいるが、完全には止まっていない時が良いようである。「nearly enough」で示されているように、正確さに少々の不確定さがある。条件が違えば少し変化する。しかし結果ははっきりしている。条件が整えば、良く一致した結果が出る。樟腦の動きを止めるのに必要な膜の厚さは1ミリメートルの100万分の1から2の間にあります。いくらか精確に言えば、1.6マイクロ・ミリメートルと見積もれる。面積のもっと小さい水表面での予備実験の結果と完全に整合している。

Messrs, Reinold と Rücker によって見つけられた石けん膜の黒い部分の厚さは12マイクロ・ミリメートルであった。今回の結果と比較すると非常におもしろい事実である。

(文献③より)

上述の論文を発表して翌年の1891年1月に、Lord Rayleigh は若いドイツ人

女性 Agnes Pockels 嬢から手紙を受け取った。Agnes Pockels は家庭的な道具を使って、水面上の汚れ、油膜に関する実験を行っていた。ただ、Agnes Pockels は家庭の仕事をこなすだけで、科学論文を発表できる立場にはなかったため、Lord Rayleigh にその実験結果を伝えたのである。Agnes Pockels は前年の Lord Rayleigh の論文のことを聞いていたのである。Lord Rayleigh はその手紙を英訳し、そのまま Nature に掲載した。1891年3月のことである。

その手紙は非常に重要な点を二点持っていた。一つは仕切り棒の使用である。水面上に清浄な表面を作り、その面積を自由に変えるには、この仕切り棒の移動が必要である。簡単なことだが、液体表面上の油膜の定量的実験のため、必要不可欠な装置となった。もう一つは、表面張力が仕切り棒の移動とともに明白に区別された二つの状態を取ることである。この現象は油膜が連続的な厚さをとることでは説明しえず、単分子膜という不連続な厚さの膜の想定につながるのである。以下にその手紙の一部を訳出する。^④

拝啓。この手紙はドイツ語で科学的な問題について書かれています。そのことで閣下をわずらわせる無礼をお許し下さい。今までほとんど理解されていなかった水表面の性質について、閣下は昨年すぐれた研究を行いました。そのことを聞いて、この問題に関する私自身の観察を知ってもらうことは、閣下に興味を与えることになるのではないかと考えました。いろいろな理由により、私は科学雑誌に掲載できる地位にはありません。それ故、最も重要な部分を閣下に伝えるという、この方法を私はとりました。

まず私が数年間、使ってきた簡単な方法を述べたいと思います。その方法によって、液体の表面を任意に大きくしたり、小さくしたりできます。表面の純粋度を思いのままに変えることができます。

.....
.....

I. 水の表面張力のふるまい——ひどく汚れた水の表面張力を変化させることができます。つまり表面の大きさを変えればよいのです。私の天秤

では、表面を狭くすることによって得られる重さの最小値と最大値は52 : 100の割合でした。

表面張力の最大値が得られた後、表面をさらに広げても、その重さはかわりません。この結果は油、ブドウ酒、他の普通の液体で同じです。しかし仕切りを表面張力の増加が終る地点にまですぐに戻すと、再び重さは減少し始めます。

このように水表面は二つの明白に区別された状態をとることができません。その一つ、普通状態では、仕切りの移動は表面張力になんの影響も与えません。もう一つ、異常状態では仕切りの移動は表面張力を変えます。

II. 動き——水表面の動きは表面の純粋度に依存しています。その結果、一度動き出した波の持続性も水表面の純粋度に依存することになります。しかし水表面が異常状態にある限り、波の減衰は一定です。ちょうど表面張力が変化し終る純粋度の地点で、減衰の減少が始まります。

もし表面張力が作用している最大の重さに、天秤がちょうど調整されており、重さがなくなるまで普通の表面を収縮するならば、表面の収縮前と後の長さの割合で相対的な汚れの度合いが測定できます。というのは表面が純粋であればあるほど、異常状態に入り始める前に、減少される表面の部分は小さくなるにちがいないからです。相対的汚染度の違った状態で、水槽の端の小さな棒で波を起こします。30 cm の長さに調節された表面を、波が見えなくなる前に、何回通過したかを数えます。その結果、通過数としておおそ次のような数を得ました。

Relative contamination	0	5	10	15	20	25	30
Number of visible wave passages.....	17	17	17	17	12	8	3

上列の数は表面が、全体の長さの30分の1の単位で、異常となる時の長さを示しています。二列目の数は多くの観察の平均ではあるけれども、想像されるごとく不確実な値です。とくに大きい数字はそうです。表面を最も収縮した時ですら、表面張力が一定である完全に清浄な表面は調整可能な水槽でほぼ作ることができます。仕切りを完全に端におき、そこからま

ん中へ、その仕切りを押せばよいのです。片方の表面が液体の内部から完全に新たな形で作られます。

（文献④より）

Lord Rayleigh は水面上の油膜の挙動に関して実験を進めていく。1892年4月の論文^⑤では、水面上に散りばめた粉末を使って、油の広がりの様子を観察している。

最初、粉末を中央の小さな部分におく。そしてその部分に、ごく少量の油を内側から接触させる。すると粉末は円形に広がり、続いてかすかだが、まぎれもない反発の動きがおこる。その効果は表面がはじめ非常にきれいである時におこるように見える。その説明は幾分困難である。すべての場合において、最初の汚れが原因であると考えたい。その汚れは急速に前進する円の前面に集まっていて、外部の全領域に等しく拡散する時間がないのである。内部の影響の下で中心領域の広がりが進みすぎてしまい、その表面張力がすぐ周辺部分の表面張力より大きくなってしまいうのである。

（文献⑤より）

Agnes Pockels の実験^④によると、水面上の油膜はその表面積を収縮していくと、表面張力は最初、全く変化しないが、ある地点で急激に変化し、異なった値になり、またほとんど変化せずに進む。Lord Rayleigh はこの現象に興味を持った。この問題を理論的に考えてみようとした。油膜を完全に連続的な流体と考えるヤングとラプラスの原理に従って計算した結果、表面張力の低下は厚さの平方に比例するとの結論を下した^⑥。

実験観察* の示唆するところによると、水の表面張力の油膜による低下は膜を薄くした時、膜自身の厚さから考えられるよりもはるかに急速に起こる。私はこの問題を理論的に確かめてみようと思った。その結果、ヤン

グとラプラスの原理に従えば、非常に薄い膜による表面張力の低下は膜の厚さに比例するのではなく、厚さの平方に比例することが示された。

*たとえば Miss Pockels on Surface Tension, Nature vol. xliii, No. 1115, 437 (1891)を見よ。

（文献⑥より）

Agnes Pockels も実験を続けていく。1892年9月に発表された論文^⑦では、いくらかの研究の進展が見られる。油を揮発性溶媒に溶かして水表面に滴下することにより、油量のより正確な測定が可能となった。しかし一方で、現象の解釈に苦しんでいる様子もありありと現われている。

汚れた水面上の見えない油膜の厚さに関する Lord Rayleigh と Roentgen 教授の実験をもとに、私は幾分違った方法で、この測定を繰り返した。おそらく、述べるに価値あるものであろう。また同時にいろいろな物質の汚れ効果の比較も行なった。

ごく少量を正確に分けるために、水表面の汚染物質を揮発性溶媒に溶かす Lord Rayleigh のやり方を採った。しかしエーテルのかわりに、私はベンジンを使った。そして溶液の小滴を直接水から蒸発させた。Lord Rayleigh が行なったように小滴を金属板上で蒸発させ、水面に入れるということは行なわなかった。

水表面の広さを固定した条件のもとで、Lord Rayleigh は樟脳破片の動きが止まる時の表面張力を決めた。しかし私の研究目的に、より適するようにと、より汚染度の小さい状態を見つけた。その状態はいつでも正確に固定しておくことができる。すでに述べたように (Nature, vol. xliii, No. 1115, p. 437)、表面張力の低下は汚染の開始とともに徐々に始まるのではなく、汚染がある一定値に到達した時、突然起こる。それからは表面張力の低下が非常に早く進む。表面張力一定の状態に対し、私は normal と名づけ、変化する表面張力の状態に対し、anormalous と名づけた。

ある一定の大きさの表面を anormalous 状態にするのに、ある物質のど

のくらいの量が必要かを調べるのが、それ故、私の仕事となる。あるいはある一定量の物質で *anormalous* になる表面の面積を見つけることが私の仕事となる。後者の方法をとった。なぜなら私にはその方が都合がいいからである。

.....

.....

いろいろな物質で得られた結果が、以下の表に集められている。

Substance.	qcm. per mg.	mg. per qcm.
Provence oil.....	8460	0.000118
Ordinary olive oil	8565	0.000117
Oleine ¹	8137	0.000123
Rape-seed oil	7388	0.000135
Poppy oil	8994	0.000111
Tallow	9636	0.000104
Spermaceti	5568	0.000179
Stearic acid	4711	0.000212
Resin (colophony)	8105	0.000123
Turpentine oil (clear)	107	0.009346
Turpentine oil (older)	2944	0.000339

表の示すところによると、表面張力を低下させるに必要な量は物質によって異なる。一方で、また、表は流体と固体との面白い比較を与えてくれる。もし表面張力低下の原因が表面上に広がった脂の流体の膜であるならば、固体の汚染効果は固体表面あるいは固体内部に含まれている少量の流体によるものとしか説明しえない。この説明は多くの場合にはあてはまるが、ステアリン酸と *spermaceti* の効果からすると、その重さの半分以上が油からなっているかのようである。*colophony* はベンジンに完全には溶けないが、強い効果を示す。*tallow* はその流体成分である *oleine* の等量より強く作用する。この結果は私には注目すべきことのように思える。

この実験の後では、汚染物質は凝集膜に広がるのではなく、むしろ表面の水分子間に非常に細かく分布した状態、いわゆる *emulsion* や *solution* 状態にある可能性が高いように思える。

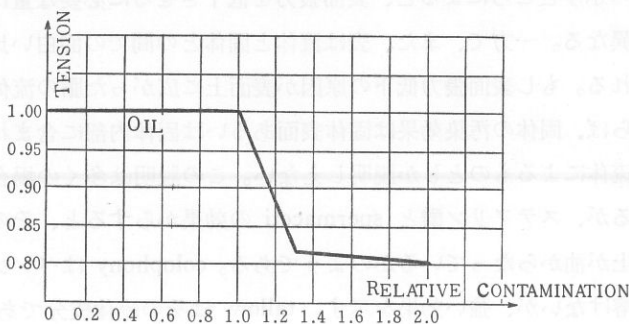
しかしある有機物質だけが、この種の surface-solutions を作る。そのように思える。一方、金属や塩の効果は以前私が観察していたが、清浄の不完全さに依存している。このことはこれからの研究で示される。

最後に、仮説の油膜の厚さに関して、いくらか述べたいと思う。olive oil での観察から計算された厚さは、anormalous 状態のはじめの点で $1.3 \mu\mu$ である。他の表面状態での厚さをこの数字から導き出すためには、その状態に相応する相対的汚染度、すなわち表面の割合をこの数字にかけてやればよいのである。私の装置で測定できた相対的に最も小さな汚染度 ($=\frac{1}{35}$) の膜の厚さは $37 \times 10^{-8} \mu\mu$ である。

(文献⑦より)

1893年6月の Agnes Pockels の論文^⑧では、相対的汚染度の変化による表面張力の変化がグラフ化され、その不連続性が明白になっている。油膜を連続的な流体と仮定しての理論的予測とのくい違いが大きく明確になっている。

油で汚れた表面のカーブは、下のカーブでよくわかる。



純粋な脂だが、他の物質たとえば soap、松やに、パルミチン酸によって水表面が汚染された時、表面張力は全く違ったふるまいをする。

強く収縮した表面では、すべての物質は小さなばらばらの粒子からなる堅く目で見える薄膜を与えるように見える。

いくつかの物質の特質を述べておく。

(1)colophony とパルミチン酸による汚染は連続的に減少していく。最後にそのまま消えていくように見える。mastic（しっくい的一种）はそうはならない。

(2)他方、表面がしばらく一片の石けんと接触すれば、石けんの除去後も、汚れは増加し続ける。

(3)ステアリン酸は、表面張力が低下し始めるや否や、水表面を堅くする。

(4)オリーブ油により、24時間にわたり、anormalous にされた表面は、ある変化を起こす。その変化のため、表面張力のカーブは完全にかわってしまう。

全体として現象はかなり複雑である。表面張力は単位面積あたりの汚染度によっては決して決定されない。今後、研究さるべき諸条件に相当依存している。いろいろな物質の極端な濃度で得られる最終的な表面張力に関連する実験では、はっきりした結果を得ることに成功しなかった。

（文献⑧より）

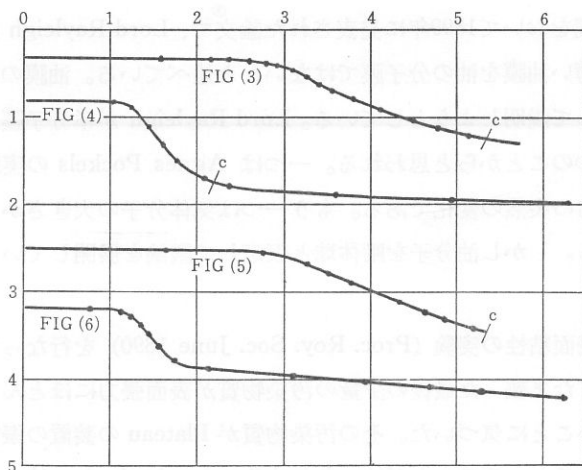
しばらく間をおいて1899年に発表された論文で、Lord Rayleigh ははっきりと水面上の薄い油膜を油の分子膜ではないかと述べている。油膜のふるまいを単分子膜として説明しようとしている。Lord Rayleigh が単分子膜と考えたのは、次の二つのことからと思われる。一つは Agnes Pockels の実験をもとにした表面張力の突然の変化である。もう一つは気体分子の大きさからの油分子の類推である。しかし油分子を剛体球と仮定して議論を展開している。

水の表面粘性の実験（Proc. Roy. Soc. June 1890）を行っていた時、私はたまたま残った最後の少量の汚染物質が表面張力にほとんど影響を及ぼさないことに気づいた。その汚染物質が Plateau の装置の振動針の前で圧縮されると、そのことがはっきりすることに気づいた。続いて私は次の

ことを示した (Phil. Mag., vol. xxxiii, p. 470, 1892)。すなわち物質を連続的なものとする毛管のラプラス理論に従えば、純水の表面張力を消す、薄い表面膜の効果は、膜の厚さの平方であらわされる。

わずかに汚染された表面の張力は Pockels 嬢の特別な実験 ('Nature,' vol. xliii, p. 437, 1891) の課題となった。彼女は水表面が二つのはっきりと区別できる状態をとることを示した。普通の状態、この状態では仕切りの移動（汚染の濃度をかえる）は表面張力になんの影響もあたえない。異常な状態、この状態では面積の増減は表面張力をかえる。Pockels 嬢の文章に十分な意義を私が認識できたのは、私が同じ方向に沿って実験していたからである。表面張力によって判断しうるのであるが、汚染の効果が突然にあらわれるという結論は相当重要なことのように思える。最近得られた結果をも含め、そのことを実際のカーブでさらに示していきたいと思う。

表面上のにせられた樟腦の小さな粒子の運動が停止するのは、このカーブのどの地点でかを調べるのは興味深いことである。以前にも私は油脂の



性質がどうあれ、樟腦の運動の停止は表面張力がある特定の値にまで落ちていることを示していると述べた (Phil. Mag., vol. xxxiii, p. 366, 1892)。今回の実験方法では、樟腦点と呼ばれる地点を、簡単になんの困難もなく決定できる。しかし二つの点で注意が必要である。樟腦を実験装置の近くで取り扱わないことと、あまり大量にもちいないことを避けることが望ましい。樟腦の添加はしばしば表面張力を低下させ、油脂による点よりも低い値とするように思える。必要とされる二番目の注意は平衡板を上げることである。その注意がないと、重さが測定されるとき、油脂の密度がかかってしまう。ひまし油や、その他の油でいくつかの試みを行なうと、樟腦点は清浄な水より 0.9 g 表面張力が低下した点に相応することがわかった。このようにして、きめられた点が図3と図4に記号 c として書かれている。

この段階では以前の結果との、ある相違点が明白になる。さざ波法によって、私は樟腦点は純水の表面張力の0.72に相応する、すなわち28%の低下を示した。しかし 0.9 g は純水の計算値 4.1 g の22%にすぎない。この割合では72%が78%になっている。判断基準の変更で、はんばな数はほとんど無視しようと考えると、この違いは大きすぎるように思われる。

カーブを調べて導かれる最も重要な結論の一つは、樟腦点をすぎた後、すぐにあらわれる表面張力の低下の緩やかさである。おおまかに見ると、それはあたかも二番目の限界が近づいているように見える。しかし実際には、油をさらに加えることによって、この考えを確証することはできなかった。たとえ大量の油がすでに存在していても、その上にさらに油を加えれば、表面張力はゆっくりと低下してしまう。しかし限界に到達できないのは、均一性の要求に答えていないからであることを示唆する一つの特徴が油のふるまいにある。最初の広がり、すでに油でおおわれた表面上に油滴がおかれると、円盤状になる。そしてまもなくこわれ、余分の油は小さなレンズ群に集められていく。このことはよく知られたことである。この段階に至った後は、次のように考えることが自然であろう。油に対する表面の親和力が十分飽和してしまい、もはやさらに表面張力が変化する

ことは起こらない。事実、平衡計は普通、直接的な効果のないことを示している。しかし加えた油がより効率よく広がるように、表面を広げ、そして再び収縮すれば、表面張力の低下はほとんど常に観測される。表面はあたかも次のような親和力をもっているかのように見える。表面の親和力が主成分に関しては飽和してしまっている、親和力を引き出しうる、ある副次的な成分に対しては、なお親和力を保持している。

現在の結果と以前の結果の比較は、分子の大きさに関して面白い光を投げかける。樟脳点に相応する、オリーブ油の膜の厚さは、連続的であるとして計算すると $2.0 \mu\mu^*$ となることが以前示され

$$* \mu\mu = \text{micromillimetre} = 10^{-6} \text{ mm}$$

た (Proc. Roy. Soc., March 1890)。一方現在のカーブからすると、表面張力が低下し始める点は、その約半分の $1.0 \mu\mu$ となる。さてこの数字は気体分子の仮定された直径に適当な倍数をかけたものにすぎない。おそらく油分子による直径をほとんど上まわるものではない。この現象は物質を連続的なものとみなす Laplace のような理論の範囲をはるかに越えたものである。説明には分子の直接的考慮が必要となることは明白である。

水表面上の油分子の数が十分小さいと仮定して始めると、すべての油分子は水にいくらでも近づくことができるのみならず、油分子間の反撥力も使い尽くされることになるであろう。この条件下では、表面の収縮に対抗するものはなにもない。すなわち表面張力は純水の表面張力と同じになる。

考えねばならない次の問題は、どの地点で収縮に対する抵抗力が生ずるのかである。その解答は油分子間に働くと仮定される力によらねばならない。もし油分子が気体理論のでこぼこのない剛体球のようにふるまえば、油分子が密に詰めこまれるまで、なんの力も働かないであろう。この考えにしたがえば、表面張力は二層が形成され始める地点まで一定であろう。それから突然変化し、二層が完成するまで、また新しい値で一定値をとり続けていくであろう。表面張力の実際のカーブは上の描写とは若干、大きくそれている。しかしそれは恐らく、せいぜい油の不均一性によって説

明されうるにすぎないであろう。その不均一さによって、ある分子は他の分子に比べて、より簡単に上に乗ることができるであろう。また完全に無視はできない分子運動を参考とすることによっても、その逸脱は説明される。もし我々がこの見解を本質的に正しいとして受け入れるならば、表面張力の最初の低下は単分子層の厚さをもつ完全な層に相応し、油分子の直径は約 $1.0 \mu\mu$ となる。

Laplace 理論で仮定されたような、分子直径の多数倍にもなる距離に広がる分子間引力は上述の説明にさからうものとならないことは明らかであろう。本質的に異なった結果からして、分子間反撥力が要求されているように思える。その分子間反撥力は、最初の層が完成するずっと前から、濃縮に抵抗する。この場合には反撥力が働くに十分なほど、濃度が大きくなるや否や、表面張力が低下し始める。この見解は全体として、前の見解より妥当性がないように見える。この見解では分子直径が $1.0 \mu\mu$ をはるかに越えるので、なおさらにそのことが言える。

(文献⑨より)

Lord Rayleigh はその後、この問題に関する論文を、基本的には出してはいないが、その「水面上の単分子膜」概念は生き続けていった。次に引用する 1913 年の W. B. Hardy の論文^⑩では、そのことがよく示されている。W. B. Hardy はオレイン酸の油膜の厚さを、実験から 13\AA と計算した。そして油分子を球とみなして計算した理論値 4.8\AA との違いに苦しむ。次の段階では分子の形の考察が必要となってきたことを示している。

表面張力 T_{AB} の測定は、このカーブの異常な形にいくつかの光を投げかけるものであった。レンズの形成を避けることによって (すなわち、核がないため表面に蒸気が濃縮することを許すことによって)、表面積あたりの A の量を連続的に増やしていくことが可能であるとまず仮定してみよう。純粋な A の独立した表面が形成された時、一つの点に到達する。それ故、カーブは $T_S = T_B$ で始まり、 $T_S = T_A + T_{AB}$ で終る。両方の点とも、

実験で決定できる。間に入っているカーブの中でも、最初の部分 AB は水平であるか、若干起伏している。Lord Rayleigh の解釈では、そのカーブの部分では、表面におかれた A の量が連続的なシートを作るのに不十分な領域にある。この解釈の欠陥は実験からくる分子の大きさにある。たとえば、純粋なオレイン酸をとり上げると、B 点での酸の膜の深さは $13 \times 10^{-8} \text{ cm}$ のオーダーである。 10^{-8} を水素原子の大きさとおくと、球とみなされる酸の分子は Barlow-Pope 理論によって、たった $4.8 \times 10^{-8} \text{ cm}$ の大きさをもつことになる。おそらく困難さからの脱出の道は、B 点を表面の電氣的極性の臨界点として扱うことによって、最後には見つけることができるかもしれない。また A の膜の計算された厚さは、実際の厚さより大きく上まわるかもしれない。というのは A と B が完全に混合しないということは仮定できないからである。B への拡散によるいくらかの損出は起こるにちがいない。

Lord Rayleigh の述べるところによると、膜の収縮において「本質的に異なった結果は、抵抗する（油の）分子間反撥力を要求しているように見える」。私がすでに指摘したように、表面上に広がった油は水に対して異なった電気ポテンシャルにあることを示す証拠がある。それ故、個々の油分子の電荷による反撥が存在するにちがいない。しかしこのことは単に困難さを増すだけである。というのは、そのような接線方向の力は、それだけが働くならば、油の連続膜が表面上に形成される前に、表面張力の低下をもたらす。油の効果の一つは、水表面でのできごとの状態、すなわち内部方向への引力の影響下での水分子自身の平均的配向、をゆるめることであり、それによって水の表面張力を増大させるとの仮定は我々に受け入れやすい考え方である。しかし確かな事実をはるかに越してしまう仮説は、Lord Rayleigh によって示された直接的説明ほど満足できるものではない。

（文献⑩より）

References

- ① I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **39**, 1848-1906 (1917).
- ② C. H. Giles, Chemistry and Industry, November **8**, 1616-1624 (1969).
- ③ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc., London, **47**, 364-367 (1889-90), "Measurements of the Amount of Oil necessary in order to check the Motions of Camphor upon Water."
- ④ Agnes Pockels, Nature, **43**, 437-439 (1891), "Surface Tension."
- ⑤ Lord Rayleigh, Phil. Mag., **33**, 363-373 (1892), "Experiments upon Surface Films."
- ⑥ Lord Rayleigh, Phil. Mag., **33**, 468-471 (1892), "On the Theory of Surface Forces. —III. Effect of Slight Contaminations."
- ⑦ Agnes Pockels, Nature, **46**, 418-419 (1892), "On the Relative Contamination of the Water-Surface by Equal Quantities of Different Substances."
- ⑧ Agnes Pockels, Nature, **48**, 152-154 (1893), "Relations between the Surface-Tension and Relative Contamination of Water Surfaces."
- ⑨ Lord Rayleigh, Phil. Mag., **48**, 321-337 (1899), "Investigations in Capillarity: —The Size of Drops.—The Liberation of Gas from Supersaturated Solutions. —Colliding Jets.—The Tension of Contaminated Water-Surfaces."
- ⑩ W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. A, **88**, 313-333 (1913), "The Tension of Composite Fluid Surfaces.—No. II "