

# 解説

## 表面波でやわらかい物質を調べる\*

崔 博 坤 (明治大学理工学部)\*\*

43.35.Pt ; 43.80.Ev

### 1. やわらかい物質とは

ここで言う“やわらかい”という意味は、文字どおり手で触ってやわらかいということである。手の触覚を数式で表そうという試みはいろいろ行われているが、なかなか難しい。触覚は単なる弾性ではなく、粘性やその応答時間依存性、非線形などがからんだ複雑な量だからである。

やわらかい物質の一例としてゲル (gel, ジェルともいう) を考えてみよう。ゲルとはゼラチン、寒天、こんにゃく、豆腐などのようなもので、形は保っていて固体のようであるが、中身は液体とほぼ同じ、というものである。最近では保水材や衝撃材、医療材料、アクチュエータなどへ応用され、多くの分野で活躍が期待されている物質である。ゼラチンの場合でゲル化の現象を説明してみる。豚の皮などを処理して得られるコラーゲンというタンパク質をバラバラにし、60°C 程度の水 (溶媒) に溶かす。温度を下げるとタンパク質の形態がランダムに拡がった状態からヘリックスといううずまきバネ状に徐々に変化し、それらが互いに結合してクラスタというかたまりを作る。クラスタが集合すると、3次元のネットワーク構造が形成される。その中には水が含まれている。ネットワークの大きさが成長してサンプル全体にまで大きくなると、手で硬さが感じられるようになる。液体状態 (ゾルという) から硬さの感じられるゲル状態に転移する温度をゲル化点とかゲル化温度と呼ぶ。デザートとして食するゼラチンでは 20°C 前後がゲル化温度である。冷やせば冷やすほど硬くなる。

硬さ、あるいはやわらかさを最もよく表す弾性

率は何であろうか。それはずり弾性率 (剛性率とも言う) であると想像される。プリンやこんにゃくを横から手で突つくと、そのプルプルした感触から硬さが分かる。それはずり応力が働いてその応答を感じているからである。ゲルは、ずり弾性率が固体の場合 ( $\sim 10^{10}$  Pa) と比べて何桁も小さいのが大きな特徴である。もちろん液体はずり弾性率がゼロである。一方、MHz 域の超音波測定から得られる体積弾性率という量があるが、ゲルでは液体と同じ  $10^9$  Pa のオーダーで、固体より 1 桁小さいだけである。

弾性表面波はテレビや携帯電話のフィルタに応用され、産業界で大いに活躍していることはよく知られている。この表面波はレイリー波とも呼ばれ、主にずり弾性率でその速度が決まっている。そこでこの表面波をゲルに応用すると、表面波の速度、吸収からやわらかい物質のずり弾性率の情報が得られる。本解説では表面波でゲル状物質のやわらかさを調べた最近の研究結果について述べる。また、生体組織もゲルの一種と考えられ、やわらかい物質の典型的な例である。牛心臓で表面波速度を測った例についても紹介する。

### 2. 表面波の種類

液体や固体を伝搬する表面波の性質はよく分かっている。液体の場合は波の復元力に依存して 2 種類の表面波がある。海辺に押し寄せる波長の長い波は重力波であり、池にできる波長の短い波は表面張力波である。波長が小さいほど、表面張力が支配的になる。固体の場合は、表面張力よりはるかに大きな弾性が復元力になっている。

それでは、ゲルなど柔らかい物質の場合の復元力はどうなるだろうか。波の基本式である固体の波動方程式から考えよう。等方体に対する一般的な波動方程式は、変位を  $u$  とすると

\* Surface waves propagation on soft materials.

\*\* Pak-Kon Choi (Department of Physics, School of Science and Technology, Meiji University, Kawasaki, 214-8571)

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = (M - G) \text{grad}(\text{div} \mathbf{u}) + G \Delta \mathbf{u} \quad (1)$$

で与えられる。 $\rho$ は密度、 $M$ は縦波弾性率、 $G$ は必ずり弾性率である。表面波であるから半無限平面を考え、表面に垂直な法線方向及び接線方向の応力をゼロとするのが固体のレイリー波の取り扱いである。しかし、我々の場合は必ずり弾性率と表面張力項が同程度の大きさで、しかも両者は縦波弾性率 ( $10^{10}$  Pa のオーダー) よりずっと小さいので次のような境界条件が必要である。すなわち、表面の法線方向の応力  $T_{zz}$  をゼロではなく表面張力  $\gamma$  による復元力と等しいとおく。深さ方向の変位を  $u_z$  とし、 $x$  方向にのみ波が伝搬するならば

$$T_{zz} = \gamma \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} \quad (2)$$

が成り立つ。これを使って(1)式を解くと、最終的に角周波数  $\omega$  と波数  $k$  との間の分散関係

$$\rho \omega^2 = \gamma k^3 + \frac{4Gk^2 \chi_t}{k + \chi_t} \quad (3)$$

$$\chi_t^2 = k^2 - (\rho/G)\omega^2$$

が得られる。(3)式からどのような表面波が伝搬できるのかを予想することができる。Onodera<sup>1)</sup>によると、二つの表面波モードがゲル上を伝搬することが分かった。一つはレイリー波モードで、その速度は、固体の場合の式でポアソン比を 0.5 とおいて得られる

$$v = \sqrt{\frac{0.91G}{\rho}} \quad (4)$$

で十分よく近似される。このモードは必ずり弾性率のみで決まる。もう一つのモードは表面張力と必ずり弾性が混在したもので擬似表面張力波、あるいは漏洩表面張力波 (Leaky capillary waves) と呼ばれる新しいモードである。その速度は近似的に

$$v = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho} k + 4 \frac{G}{\rho}} \quad (5)$$

で与えられる。漏洩表面張力波という名前は、バルク中に横波を放射しながら表面を伝搬することから付けられた。これら二つのモードは(4)、(5)式から分かるように速度がほぼ2倍異なる。3.3節で述べるように、パルス状の表面波を伝搬させることによって二つのモードを分離して観測することができる。なお、(3)式は固体の波動方程式から出発したが、液体の流体力学的方程式か

ら出発しても粘弾性を取り入れることにより同じ分散関係を導くことができる<sup>2)</sup>。

### 3. ゲルを伝搬する表面波

ゼラチンの温度が下がってゾル状態からゲル状態になると硬くなる。このとき超音波音速が増加してもよさそうに思えるが、実際に測ってみるとほとんど変化しないことが分かっている<sup>3)</sup>。硬くなることの原因が必ずり弾性率の増加であるとするなら、上述の理論からゲル化によって表面波速度が増加することが予想される。表面波速度・吸収の測定結果について以下に述べる。

#### 3.1 測定法

表面波の測定装置<sup>4)</sup>を図-1に示す。表面波を励起するにはPZTのバイモルフを用いる。バイモルフ先端を試料に接触させ、周波数250~750 Hz、波の数4波のバースト信号を入力する。バイモルフはその先端が表面をパタパタとたたくような振動をするので、表面波が励起される。1~2 cm離れた点に上方からレーザー光を入射させると、一部は表面で反射される。伝搬している表面波のために角度が $\theta$ 傾くとレーザー光は反射角が $2\theta$ だけ変化する。つまり反射角の変化が表面波振幅の微分に比例することになる。反射光のふれは位置敏感素子 (PSD) という光ダイオードで検出する。この光でこの原理は非常に感度が高く、原子間力顕微鏡でも使われている。光の位置を固定しておいて試料とバイモルフを一緒に移動ステージに載せておき、ステージを動かすと伝搬距離が変わる。そのときのオシロスコープ上で観測される信号の位相変化、振幅変化から表面波速度と吸収を求めることができる。

#### 3.2 ゼラチンゲルの必ずり弾性率

ゼラチン濃度5%の試料で表面波速度、吸収の

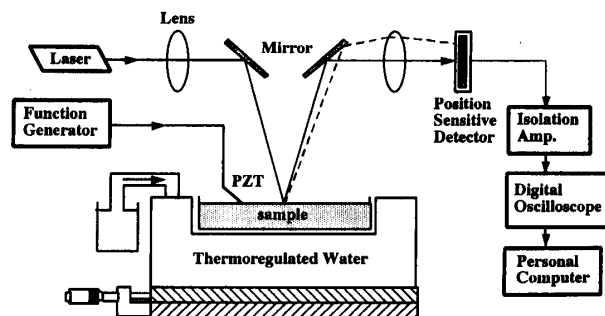


図-1 表面波測定装置のブロック図

温度変化を測定した結果を図-2に示す。測定周波数は250 Hzである。40°Cくらいの高温状態では、まだ固まっていないゾル状態である。温度をゆっくり下げていくと、○印で表した表面波吸収値は徐々に増加し、ゲル化点である25°C付近で最大となる。温度を下げゲル化が進むと、吸収値は減少するようになる。一方、速度は高温のゾル状態ではほぼ一定で、ゲル化に伴い徐々に増加することが分かる。このように表面波速度と吸収にゲル化の影響が顕著に表れることは、MHz域の超音波音速、吸収測定でゲル化による影響が少ないことと対照的である。図-2の現象は次のように説明される。ゾルは液体状態であるから表面波は表面張力と粘性率 $\eta$ に支配され、速度 $V_i$ と吸収 $\alpha$ は次式で表される<sup>5)</sup>。

$$V_i = \sqrt{\frac{\gamma k}{\rho}}, \quad \alpha = \frac{8\pi\eta f}{3\gamma} \quad (6)$$

ここで $k$ は波数、 $f$ は周波数である。ゾルからゲルに近づくと、粘性率 $\eta$ は次式で表されるように増加することがパーコレーション理論<sup>6)</sup>から知られている。

$$\eta \propto (T - T_g)^{-s} \quad (7)$$

$T$ は温度、 $T_g$ はゲル化温度、 $s$ は臨界指数と呼ばれ約0.7の値である。 $T_g$ に近づくほど粘性率は増大し、従って(6)式から吸収も増加することが分かる。しかし、表面張力はほとんど変化しないので、速度は一定である。

ゲル化すると全く状況が変わる。2章でゲルを伝搬する表面波には二つのモードがあることを示したが、漏洩表面張力波は振幅が小さく、図-2はざり弾性のみが支配するレイリー波を観測した結果である。やはりパーコレーション理論による

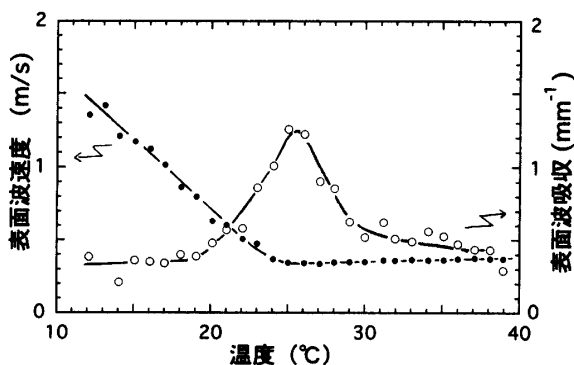


図-2 ゼラチン濃度5%の表面波速度・吸収の温度変化  
測定周波数は250 Hz。

と、ざり弾性率 $G$ はゲル化点より低い温度で次のように増加する。

$$G \propto (T_g - T)^t \quad (8)$$

$t$ は臨界指数で1.8程度の値をとる。表面波速度は(4)式に従うから、速度はざり弾性率の増加に伴い上昇することになる。一方、レイリー波の吸収は

$$\alpha = 2\pi^2 \sqrt{\frac{\rho}{0.91}} \frac{\eta f^2}{G^{1.5}} \quad (9)$$

となり、 $G$ の増加と共に減少することが分かる。粘性率はゲル化後も増加するがその変化はそれほど大きくはない。そのため吸収はゲル化点付近で最大値をとる。図-2の実験結果から逆に臨界指数の $s$ や $t$ を求めてみると理論値と一致する。以上のように表面波速度、吸収の結果をざり弾性率や粘性率の変化と結びつけて説明することができる。得られたゼラチンゲルのざり弾性率の大きさを温度15°C、濃度3, 5, 7%について図-3に示した。 $G$ の大きさは $10^3$  Paのオーダーで、固体に比べて非常に小さいことに注目されたい。濃度が濃いほど $G$ は大きく、周波数依存性もありそうである。

いま出てきたパーコレーション理論とはどんなものか、簡単な例で説明してみよう。アルミ箔に針で小さな穴をランダムに空けるとする。穴が非常に多くなると穴同士がつながって空洞になる。これをクラスタと呼ぶ。更に穴を空けて空洞が上下、左右でつながっていくと最終的には箔全体を縦断あるいは横断して、ついには破れてしまう。このような状態を臨界点と考え、そのときの穴の密度を臨界密度という。ゲルの場合でいうと、穴

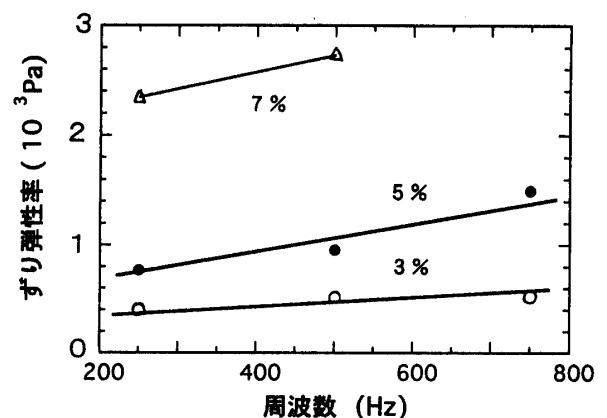


図-3 表面波速度から求めたゼラチン濃度3,5,7%のざり弾性率。温度は15°C。

が大きくなることはヘリックス状態の高分子が互いに結合していき、クラスタを作ることに相当する。クラスタが大きく成長してネットワークになり、ネットワークが無限に大きくなったときがゲル化点である。このようなパーコレーションの考えは電気伝導や多孔質物質中の石油の浸透など、多くの例に応用されている。

### 3.3 二つの表面波モードの観測

3.2 節ではゲル上のレイリー波に注目したが、もう一つのモードである漏洩表面張力波を初めて観測した例を示そう<sup>7)</sup>。このモードとよく似た漏洩弾性表面波が異方性のある固体媒質中で伝搬することはよく知られているが、漏洩表面張力波は今まで知られていない。(5)式から分かるようにこの表面波の速度は横波音速  $\sqrt{G/\rho}$  よりも大きいから、位相整合するために深さ方向に横波を放射することになる。

この表面波を検出するには、短いパルス波を伝搬させてレイリー波よりも速度の早いモードを見つければよい。今度はアガロース（寒天の主成分）を試料にして図-1と同じ装置を用いた。ただし1波の表面波パルスを励起した。オシロスコープ上に観測された表面波の時間波形を図-4に示す。図-4(a)は35°Cでの波形である。アガロースの場合、ゲル化温度は約38°Cなのですでにゲル化は始まっているが、ずり弾性の寄与は小さく表面張力が支配的である。35°Cでは一つのモー

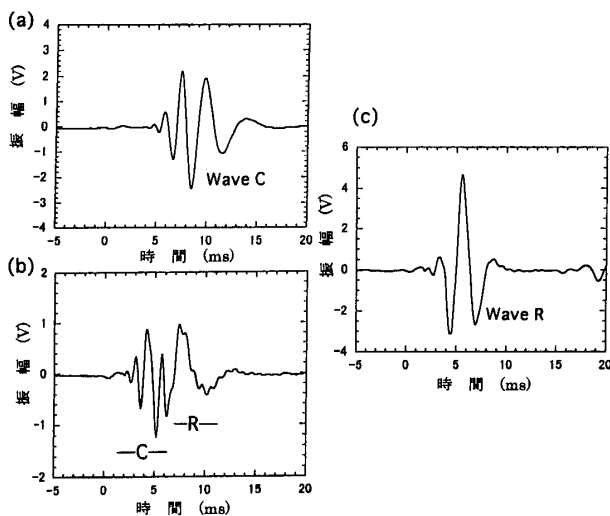


図-4 アガロース 0.5%で測定されたオシロスコープ上の表面波波形  
(a)は35°Cで、Wave Cは漏洩表面張力波を示す。  
(b)は27.5°Cで、Wave Rはレイリー波を示す。(c)は18.2°Cでの結果である。

ドのみが観測され、これが漏洩表面張力波 (Wave C と名付ける) であることが速度の大きさから分かる。(5)式によると速度は波数に依存している、つまり分散があるから位相速度と群速度が一致しないはずである。漏洩表面張力波の温度変化を観測していると、波束の中の最大ピークが順次隣のピークに移っていくのが分かる。この波形変化はまさに位相速度と群速度が一致しないことを示している。温度を下げていくと、30°Cくらいから新たなモード、すなわちレイリー波 (Wave R) が時間軸の遅い位置に出現してくる。図-4(b)は27.5°Cでの波形である。このレイリー波は徐々に振幅が大きくなり、一方漏洩表面張力波は急激に小さくなる。図-4(c)は18.2°Cでの波形を表している。温度の低下、すなわちゲル化進展と共にレイリー波は大きく成長し、漏洩表面張力波は減衰して見えなくなっている。レイリー波は振幅以外は波形変化がない、つまり分散がないことを示唆している。

以上の結果を観測された表面波モードのタイプに基づいてまとめると、次のようになる。30~41.7°Cの温度範囲では表面張力が支配的で、漏洩表面張力波のみが観測された。25.5~30°Cでは表面張力とずり弾性が競合しているので、漏洩表面張力波とレイリー波の二つのモードが観測された。18.2~25.5°Cではずり弾性が支配的なためレイリー波のみが観測された。図-5は二つのモードの速度の実験値と、理論値を比較したものである。レイリー波速度 (白丸) から得られるずり

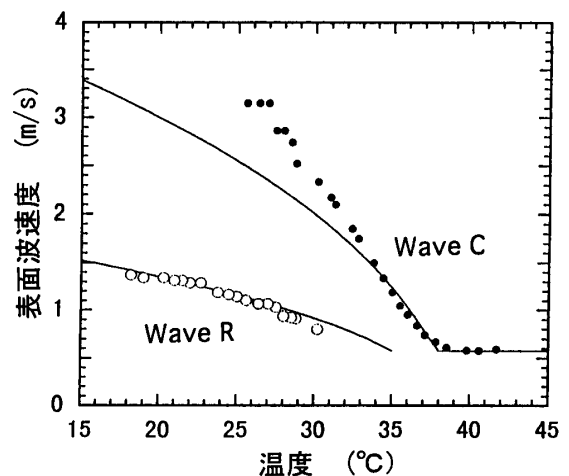


図-5 アガロース 0.5%で測定された表面波速度の実験値と理論値との比較  
実線は(4)、(5)式の理論値を表す。

弾性の値をもとに計算すると、実験値は(4)、(5)式の理論値(実線)と大略一致していることが分かる。

最近 Monroy and Langevin<sup>8)</sup> は、同じアガロースゲルでレイリー波モードと表面張力波モードを実験的に同時に観測している。我々の結果と最も異なる点は、彼らがゲルでも純粋な表面張力波が伝搬するとしているのに対し、我々は漏洩表面張力波がゲル上を伝搬するとしている点である。その速度は(5)式で表されるように、表面張力のみならず弾性率にも依存している。

ゲル上でどんな表面波が伝搬可能かという問題は物理的に大変興味深い。上の例は数百 Hz という低い周波数であったが、数 kHz 以上の場合事情が異なってくる。周波数が高くなると表面波振幅は深さ方向に小さくなり、表面にますます局在するようになる。すると相対的に弾性より表面張力の影響が大きくなり、レイリー波は影をひそめてしまう。高周波リップロン(ripploon, 表面波を量子化したもの)を使った実験では弾性の影響は観測できないことがすでに報告されている<sup>5)</sup>。

#### 4. 生体組織のずり弾性率

生体組織、特に人体組織の柔らかさ、硬さを知ることが医用診断において重要な意味を持っている。いま盛んに行われている超音波画像診断ではがんなどの硬さを直接知ることはできない。それに対して低周波数の振動を人体内に加えて、その変位応答から硬さの分布を測るという Sonoelasticity Imaging<sup>9)</sup> が注目されているが、これなどはずり弾性率を利用する一つの方法である。

生体組織に横波、あるいは表面波を伝搬させてその速度・吸収からずり弾性率を求める研究は1951年の Oestreicher<sup>10)</sup> に始まって、多くの例がある。しかし、いまだに確立されたものとはなっていない。その理由の一つは、組織中では横波吸収が非常に大きく数波長程度しか伝搬しないことが挙げられる。従って、ずり弾性率の実部と虚部が同程度のオーダーになり解析も複雑になる。Royston ら<sup>11)</sup> は最近表面波伝搬の詳しい解析を行っている。

人の腕の横波速度は200~2,000 Hz で10~12 m/s であることが報告されている<sup>12)</sup> が、筋肉組

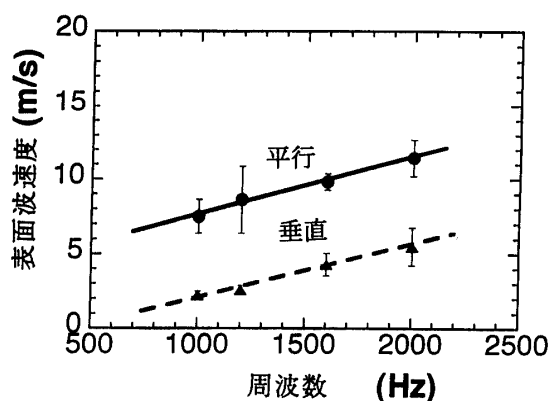


図-6 牛心臓の表面波速度の周波数依存性  
筋繊維方向に平行な場合は垂直な場合より速度は約2倍大きい。

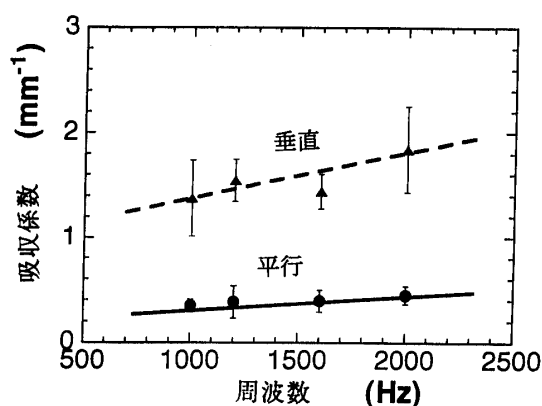


図-7 牛心臓の表面波吸収の周波数依存性  
筋繊維方向に平行な場合よりも垂直な場合の方が伝搬しにくい。

織は繊維状であるから異方性があるはずである。牛心臓の表面波速度・吸収の異方性を測定した例を図-6, 7に示そう<sup>13)</sup>。測定原理は3章で述べたものと同じだが、レーザ反射ではなく、励起に用いたパイモルフ振動子を検出にも用いた。表面波伝搬方向が筋繊維に平行な場合は、周波数1~2 kHzで速度が7~12 m/sと大きい、垂直な場合は2~6 m/sと小さい。吸収の方は反対に、筋繊維に平行な場合は小さく、垂直な場合は大きい。この結果から異方性を考慮したすべての弾性定数を定めることができる。図-6に示されるように、表面波速度では伝搬方向により2倍以上異なるが、縦波超音波速度では方向による差は数%しかない。このことは、超音波測定では得られない硬さ情報を表面波測定が与えてくれることを示唆している。

## 5. おわりに

表面波を用いてずり弾性を調べる方法はやわらかさを知る一つの方法だと思うが、やわらかさは多様であり、定量化するにはいろいろなアプローチが必要である。しかし、表面波を用いる方法はシンプルであり、励起方法を工夫すれば、種々の物質の硬化過程をリアルタイムでモニタするなどはすぐに可能であろう。

### 謝 辞

最後に、共同研究者の小野寺嘉孝教授や高橋尚史君はじめ多くの学生達、議論の中で多くの示唆を戴いた東京大学酒井啓司助教授、高木堅志郎教授、九州大学岡部弘高博士に謝意を表します。

### 文 献

- 1) Y. Onodera and P.-K. Choi, "Surface-waves modes on soft gels," *J. Acoust. Soc. Am.* **104**, 3358-3363 (1998).
- 2) J.L. Harden, H. Pleiner and P.A. Pincus, "Hydrodynamic surface modes on concentrated polymer solutions and gels," *J. Chem. Phys.* **94**, 5208-5221 (1991).
- 3) 山本晃央, 崔 博坤, "ゼラチンのゲル化による超音波音速・吸収変化," *音響学会誌* **53**, 179-184 (1997).
- 4) H. Takahashi and P.-K. Choi, "Sol-gel transition in gelatin observed with surface waves," *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 2939-2943 (1996).
- 5) H. Kikuchi, K. Sakai and K. Takagi, "Complex propagation of surface modes on soft gels," *Phys. Rev.* **B49**, 3061-3065 (1994).
- 6) 小田垣孝, *パーコレーションの科学* (裳華房, 東京, 1993).
- 7) P.-K. Choi, E. Jyounouti, K. Yuuki and Y. Onodera, "Experimental Observation of pseudocapillary and Rayleigh modes on soft gels," *J. Acoust. Soc. Am.* **106**, 1591-1593 (1999).
- 8) F. Monroy and D. Langevin, "Direct experimental observation of the crossover from capillary to elastic surface waves on soft gels," *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3167-3170 (1998).
- 9) L. Gao, K.J. Parker, S.K. Alam and R.M. Lerner, "Sonoelasticity imaging: Theory and experimental verification," *J. Acoust. Soc. Am.* **97**, 3875-3886 (1995).
- 10) H.L. Oestreicher, "Field and impedance of an oscillating sphere in a viscoelastic medium with an application to biophysics," *J. Acoust. Soc. Am.* **23**, 707-714 (1951).
- 11) T.J. Royston, H.A. Mansy and R.H. Sandler, "Excitation and propagation of surface waves on a viscoelastic half-space with application to medical diagnosis," *J. Acoust. Soc. Am.* **106**, 3678-3686 (1999).
- 12) J.M. Pereira, J.M. Mansour and B.R. Davis, "Analysis of shear wave propagation in skin; application to an experimental procedure," *J. Biomech.* **23**, 745-751 (1990).
- 13) 崔 博坤, 高橋尚史, 小野寺嘉孝, "生体組織の表面波伝搬特性からのずり弾性率評価," *Tech. Rep. IEICE US* 97-62, 7-13 (1997).