

平成 21 年 4 月 8 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2006 ～ 2008

課題番号：18740231

研究課題名（和文） 非平衡系における界面張力の物理学

研究課題名（英文） Physics on interfacial tension under nonequilibrium conditions

研究代表者

氏名（ローマ字）：北畑 裕之（HIROYUKI KITAHATA）

所属機関・部局・職：千葉大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：20378532

研究成果の概要：

表面張力という概念は、身近な現象にも多く見られ、古くから研究されてきた。しかしながら、その研究対象はほとんどが時間変化しない系に対してのものであった。時間変化する系、すなわち非平衡系において表面張力をどのように理解すればよいかという問題は非常に重要である。そこで、本研究において、表面張力が時間変化し、かつ制御・観測が容易な実験系を構築した。また、その数理モデル化などを通して、非平衡系における表面張力の理解に迫り、流体方程式との組み合わせによってある程度は評価できることを示した。

交付額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2006 年度 | 1,300,000 | 0 | 1,300,000 |
| 2007 年度 | 1,200,000 | 0 | 1,200,000 |
| 2008 年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 300,000 | 3,800,000 |

研究分野： 非線形非平衡物理学

科研費の分科・細目： 物理学 数理物理・物性基礎

キーワード： 界面張力、反応拡散系、非平衡開放系、自発運動、Marangoni 対流

1. 研究開始当初の背景

表面張力に関する研究は、19 世紀にはすでに始められており、古くは 1855 年に Thomson が「ワインの涙」という日常的に見られる現象について、表面張力と蒸発熱や濃度勾配との関係という観点から議論している。それ以降もさまざまな研究がなされ、平衡系における界面張力の物理的な記述については、ほぼ完成された理論がある。

しかし現在に至るまで、界面が動的に変化

する系であっても界面張力は平衡系で定義された物理量として用いられており、その非平衡性はほとんど考慮されていない。たとえば、水・アルコール系における界面張力振動が Kovalchuk（ウクライナ）らによって観察されており、彼らは、その原因が界面張力差による対流であると報告している。また、三池（山口大）・甲斐（九州大）・猪本（九州大）・桜井（東海大（開始当時）、現在、千葉大）らは、BZ 反応において、化学波のスケール

よりも十分に大きなサイズのグローバルな対流現象や、その影響による化学波の加速的な進行を観察しているが、現在のところ平衡での界面張力を用いた説明が行われている。このように、平衡系での界面張力については広く研究され、完成された感があるが、非平衡条件下での界面張力はほとんど研究されていないという状況であった。

2. 研究の目的

上記のような状況のもと、われわれは、化学反応や流体現象における非線形・非平衡現象についての研究を進めてきている。具体的には、非平衡開放系におけるリズム発現、パターン形成、引き込み現象、化学-機械エネルギー変換などについて実験モデル系をデザインし、その実験結果を元に理論的な解析を行ってきた。

そのような非平衡条件下での界面不安定性による対流運動の生成に関する研究を進めていく中で、単純に界面張力の空間勾配を考えるだけでは実験結果を説明できないことが明らかとなった。従来の考えでは、界面現象に関して、平衡論の枠組みで界面張力の影響が考慮されることがほとんどであった。一方、非平衡条件下、時間変化する濃度勾配があるとき、平衡系での界面張力の概念を超えた理論的枠組みを考える必要があると感じた。

そこで、本研究では、(1)界面張力が時間変化する実験系のデザインおよび観察、(2)非平衡系における界面現象の物理モデル構築、(3)モデルに基づいた数値計算と実験結果の比較、の3つの方法論を同時に進めていくことによって、非平衡系における界面現象のダイナミクスについて統合的な理解を進め、その根源に潜む物理の解明することを目指した。その延長として、最終的に、非平衡系における界面現象をミクロな考察からマクロな記述までを統一的に理解することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究を遂行する上で、理論・実験・数値計算を互いに有機的に結びつけながら研究を進めた。そのため、実験を行っていても常にその理論的な意味を考え、逆に、初期の実験計画にこだわらず、臨機応変にその場での発想に基づいて実験を行うことを心がけた。また、積極的に共同研究を行い、さまざまな研究者と議論することにより、物理、数学、化学といった多面的な視点から現象を捉え、理解していくことも重視した。

具体的には、当初の研究計画にほぼ沿いながら、次のような研究を行った。

- (1)化学振動反応系における界面運動
- (2)水-樟脳系での表面張力・水面の振動
- (3)水性二相分離系でのレーザー照射による μm スケール液滴の消滅
- (4)水-アルコール系での液滴運動モデル構築

4. 研究成果

3で述べたような方法で研究を進めた結果、次にあげるような成果が得られた。

(1)化学振動反応系における界面運動

化学振動反応として知られている BZ 反応は、酸化状態と還元状態で表面張力が数 mN/m のオーダーで変化することが知られている。そこで、この表面張力差により引き起こされる Marangoni 効果を利用して物体を cm のスケールで輸送することに成功した。また、化学波の発生を制御することにより、その物体を化学波が衝突した位置で止めることにも成功した (図 1)。

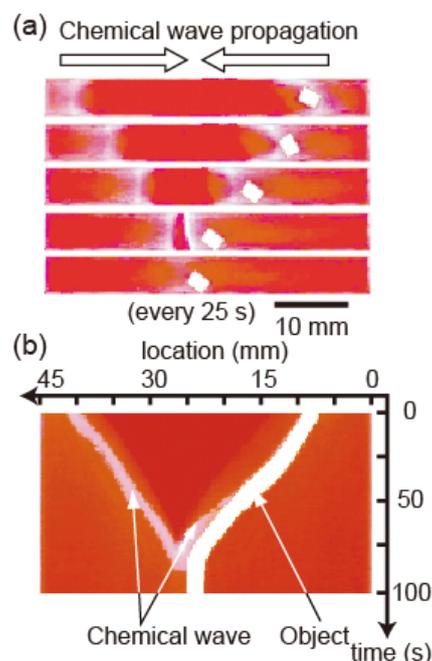


図 1 : BZ 反応の化学波による物体の輸送。右から伝播する化学波に物体が運ばれている。中央部で左から伝播してきた波と右から伝播してきた波が衝突し、化学波は消滅する。その位置で右から運ばれてきた物体は静止する。(a)25 s ごとのスナップショット。(b)縦軸に時間を、横軸に空間を示した時空間プロット。(J. Phys. Chem. C, 2008 (文献⑥))

この発展として、光感受性触媒を用いた BZ 反応を用いることにより光による物体の輸送制御が可能であると考え、実験を行っている。これが可能になると、化学波の生成、進行、消滅をより詳細に制御できるようになり、また、基礎的なメカニズムの解明にも役立つ

と考えられる。現在、光感受性 BZ 反応を用いた物体輸送は、予備的な実験に成功した段階にあり、より適切な実験条件の探索を進めている。

(2)水-樟脳系での表面張力・水面の振動

樟脳は防虫剤などに用いられた物質であり、樟脳舟が自発的に運動することなどもよく知られている。また、樟脳粒を水面に浮かべても自発的に運動することが知られている。今回、系をより単純にするため、樟脳粒の運動がないときの、粒回りの水面の挙動を観察した。樟脳粒を白金線で水面に固定し、少し引き上げてメニスカスをつくると、樟脳粒まわりの水面が自律的に振動する現象が見られた(図2)。純水の表面に直径3mmの樟脳の円盤を接触させた場合、振動数は約5~6 Hzであった。また固定している白金線にかかる力も同様に振動していた。

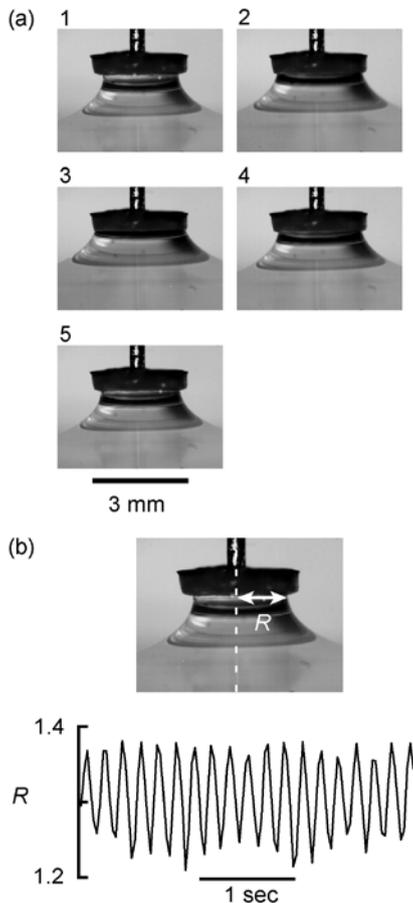


図2: 水面に固定した樟脳粒の自律振動。樟脳の円盤の直径は3 mmであり、水面につけてからもう一度引き上げてメニスカスを作っている。(a) 40 ms ごとのスナップショット。(b) 接触線の半径 R の時間変化。(Chem. Phys. Lett., 2008 (文献⑤))

純水のかわりに界面活性剤水溶液を用いることによって、振動数を小さくすることが

でき、この状態で接触線半径 R と白金線にかかる力を同時観測することができた。その結果より、この現象はリミットサイクル振動であると考えられる。

現在、このようなメカニズムを考慮した数理モデルの構築ならびに数値計算、また、2つ以上の樟脳粒を水面に固定することによる相互作用などについて研究を進めている。さらには、この分子的な視点からの議論もできれば非平衡系における界面張力のダイナミクスの解明につながるものと考えている。

(3)水性二相分離系でのレーザー照射による μm スケール液滴の消滅

水に2種の親水性高分子を混合すると、高分子の性質により相分離する現象が見られる。本実験では、ポリエチレングリコール(PEG)とデキストランを水溶性高分子として用いた。このような水性二相分離系においては、界面張力が小さいためマイクロメートルスケールの液滴が準安定に存在する。この液滴に集光レーザーを照射することにより、液滴の消滅が観察された(図3)。

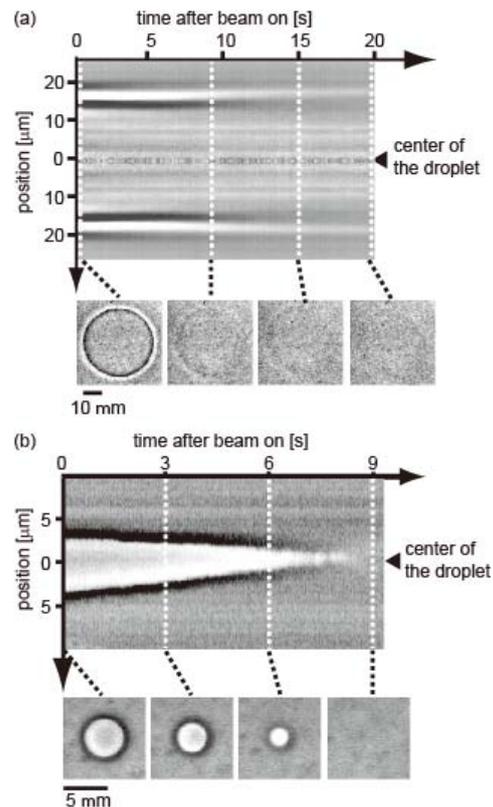


図3: (a)デキストラン-リッチ相中のPEG-リッチ液滴にレーザーを照射したとき。(b)PEG-リッチ相中のデキストラン-リッチ液滴にレーザーを照射したとき。横軸はレーザー照射後の時間、縦軸は空間(位置)を表す。(Phys. Rev. E, 2008 (文献③))

興味深いのは、PEG-リッチ相にあるデキ

ストラン-リッチな液滴はレーザーを照射した際、液滴サイズはほとんど変わらず界面がぼやけて消滅したのに対し、デキストラン-リッチ相中にある PEG-リッチな液滴はサイズが小さくなっていった消滅したことである。

この違いの原因について、誘電率(屈折率)の違いがレーザー照射による影響を変えようと、簡単な相分離の理論モデルを構築して議論した。

このような現象は、時間変化する界面張力と大きな関係があり、連続体モデルで表面張力(界面張力)をどのように表現するかを考える際に大きなヒントとなると考えられる。

(4)水-アルコール系での液滴運動モデル構築

アルコールとして、炭素鎖が 4~5 以上のものを用いると、水と完全溶解しないため、水-アルコール系でも相分離現象が見られる。本実験では、炭素鎖の長さが 5 のペンタノールを用いた。水にペンタノールを加えると約 2%程度は溶解するが、その後ペンタノールは溶解せず液滴を作る。アルコールは界面活性剤としても働くため、液滴のまわりからアルコールが水面に拡散し、気中に蒸発する。このため、アルコール液滴のまわりに表面張力勾配が発生し、そのせいでアルコール液滴が自発的に運動することが知られている。この系は水とアルコールのみの 2 成分系であるため、非常にシンプルに非平衡系での界面張力の議論ができ、本研究には非常に有用である。

これまで、希薄なペンタノール水溶液上に浮かべたペンタノール液滴の自発的運動について報告し、そのメカニズムとして、界面の不安定性を考慮して議論してきた。この要素を取り入れた数理モデルを構築するとともに、ペンタノール液滴を動かさないようにして実験することにより界面の不安定化に着目して実験と数値計算を比較し、どのように界面が不安定化するのかを非線形領域まで観察、解析した。その結果は論文として報告する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

① High-aspect-ratio gold nanorods synthesized in a surfactant gel phase, *Y. Takenaka and H. Kitahata, *Chem. Phys. Lett.*, **467**, 327-330 (2009). (査読あり)

② Homogenization of a phase-separated droplet in a polymer mixture caused by the dielectric

effect of a laser, H. Toyama, *K. Yoshikawa, and H. Kitahata, *Phys. Rev. E*, **78**, 060801 (2008). (査読あり)

③ Rhythmic oscillation and dynamic instability of micrometer-sized phase-separation under continuous photon-flux by a focused laser, K. Sadakane, H. Kitahata, H. Seto and *K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E*, **78**, 046214 (2008). (査読あり)

④ The Influence of a Gradient Static Magnetic Field on an Unstirred Belousov-Zhabotinsky Reaction, *H. Okano, H. Kitahata, D. Akai, and N. Tomita, *Bioelectromagnetics*, **29**, 598-604 (2008). (査読あり)

⑤ Oscillation of a water surface in contact with a fixed camphor disk, H. Kitahata, K. Kawata, Y. Sumino, and *S. Nakata, *Chem. Phys. Lett.*, **457**, 254-257 (2008). (査読あり)

⑥ Micro-freight delivered by chemical waves, T. Ichino, T. Asahi, H. Kitahata, N. Magome, K. Agladze, and *K. Yoshikawa, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3032-3035 (2008). (査読あり)

⑦ Large-scale on-off switching of genetic activity mediated by the folding-unfolding transition in a giant DNA molecule: An hypothesis, *Y. Takenaka, H. Nagahara, H. Kitahata, and K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E*, **77**, 031905 (2008). (査読あり)

⑧ Plastic bottle oscillator: Rhythmicity and mode bifurcation of fluid flow, M. I. Kohira, N. Magome, H. Kitahata, and *K. Yoshikawa, *Am. J. Phys.*, **75**, 893 - 895 (2007). (査読あり)

⑨ Characteristic Features in the Collision of Chemical Waves Depending on the Aspect Ratio of a Rectangular Field, M. Matsushita, *S. Nakata, and H. Kitahata, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 5833 - 5838 (2007). (査読あり)

⑩ Survival versus collapse: Abrupt drop of excitability kills the traveling pulse, while gradual change results in adaptation, M. Tanaka, H. Nagahara, H. Kitahata, V. Krinsky, K. Agladze, and *K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E*, **76**, 016205 (2007). (査読あり)

⑪ Blebbing dynamics in an oil-water-surfactant system through the generation and destruction of a gel-like structure, Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, and *K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E*, **76**, 055201 (2007). (査読あり)

⑫ Spontaneous motion of a droplet coupled with a chemical reaction, *H. Kitahata, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **161**, 220 - 223 (2006). (査読あり)

⑬ Change in the Mode of Spontaneous Motion of an Alcohol Droplet Caused by a Temperature Change, K. Nagai, Y. Sumino, H. Kitahata, and *K. Yoshikawa, *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **161**, 286 - 289 (2006). (査読あり)

⑭ Interactive Propagation of Photosensitive Chemical Waves on Two Circular Routes, *S. Nakata, S. Morishima, and H. Kitahata, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3633 - 3637 (2006). (査読あり)

⑮ Chemical Reaction-Inspired Crystal Growth of a Coordination Polymer toward Morphology Design and Control, S. Masaoka, D. Tanaka, H. Kitahata, S. Araki, R. Matsuda, K. Yoshikawa, K. Kato, M. Takata, and *S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 15799 - 15808 (2006). (査読あり)

⑯ Coexistence of Wave Propagation and Oscillation in the Photosensitive Belousov-Zhabotinsky Reaction on a Circular Route, *S. Nakata, S. Morishima, T. Ichino, and H. Kitahata, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 13475 - 13478 (2006). (査読あり)

[学会発表] (計 17 件)

① 「非平衡系における界面張力変化と Marangoni 対流」北畑裕之, 日本物理学会第 64 回年次大会 (2009 年 3 月 27 日～30 日) 立教大学池袋キャンパス

② 「レーザー場上での高分子混合溶液系の相分離ダイナミクス」北畑裕之, 第 17 回非線形反応と協同現象研究会 (2009 年 1 月 10 日) 同志社大学京田辺キャンパス

③ 「ロウソクの燃焼における自律振動と同期現象」北畑裕之, 日本物理学会 2008 年秋季大会 (2008 年 9 月 20 日～23 日) 岩手大学上田キャンパス

④ 「Oscillation and synchronization in the combustion of candles」H. Kitahata, *Dynamics Days Asia Pacific 5* (2008 年 9 月 9 日～12 日) 奈良県新公会堂

⑤ 「化学波により誘起される Marangoni 対流とその制御」北畑裕之, 第 61 回コロイドおよび界面化学討論会 (2008 年 9 月 7 日～9 日) 九州大学六本松キャンパス

⑥ 「水-樟脳系における界面振動現象」北畑裕之, 川田紘平, 住野豊, 中田聡, 日本化学会第 88 春季年会 (2008 年 3 月 26 日～30 日) 立教大学池袋キャンパス

⑦ 「非平衡系における界面振動現象」北畑裕之, 川田紘平, 住野豊, 中田聡, 日本物理学会第 63 回年次大会 (2008 年 3 月 22 日～26 日) 近畿大学本部キャンパス

⑧ 「パターン形成における環境変化や境界条件の影響: BZ 反応を用いて」北畑裕之, 第 17 回「非線形反応と協同現象」研究会, 2008 年 1 月 12 日 千葉大学西千葉キャンパス

⑨ 「反応拡散系と対流の結合によるパターン形成」北畑裕之, 日本物理学会第 62 回年次大会 (2007 年 9 月 21 日～24 日) 北海道大学札幌キャンパス

⑩ 「Pattern Formation in Reaction-Diffusion-Convection Systems」H. Kitahata, Summer School "Morphogenesis through the interplay of nonlinear chemical instabilities and elastic active media" (2007 年 7 月 2 日～14 日) Institut d'Etudes Scientifiques de Cargese, Cargese, France

⑪ 「BZ 反応微小液滴の自発的運動」北畑裕之, 日本化学会第 87 春季年会 (2007 年 3 月 25 日～28 日) 関西大学千里山キャンパス

⑫ 「BZ 反応液滴の自発運動の機構と制御」北畑裕之, 日本物理学会 2007 年春季大会 (2007 年 3 月 18 日～21 日) 鹿児島大学

⑬ 「水・樟脳系における界面の振動」北畑裕之, 川田紘平, 中田聡, 第 16 回非線形反応と協同現象研究会 (2007 年 1 月 13 日) 慶応義塾大学

⑭ 「Spontaneous motion coupled with reaction-diffusion system」H. Kitahata, Y. Sumino, K. Nagai, and K. Yoshikawa, International Workshop on Synchronization: Phenomena and Analyses 2006 (2006 年 10 月 3 日～6 日) 東京大学駒場キャンパス

⑮ 「非平衡系における表面変形のダイナミクス」北畑裕之, 日本物理学会 2006 年秋季大会 (2006 年 9 月 27 日～30 日) 千葉大学

⑯ 「水-樟脳系における界面振動現象」北畑裕之, 中田聡, 第 59 回コロイドおよび界面化学討論会 (2006 年 9 月 13 日～15 日) 北海

道大学

⑰ 「Spontaneous motion of a droplet driven by chemical potential or photon flux」 H. Kitahata and K. Yoshikawa, 4th International Symposium "Engineering of Chemical Complexity" (2006年6月7日～9日) Fritz-Haber-Institut, Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Germany

6. 研究組織

(1)研究代表者

北畑 裕之 (HIROYUKI KITAHATA)

千葉大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：20378532

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし