

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月12日現在

機関番号： 12501  
 研究種目： 若手研究 (B)  
 研究期間： 2009 ~ 2011  
 課題番号： 21740282  
 研究課題名 (和文) 非平衡系における界面張力：マランゴニ対流構造のダイナミクス  
 研究課題名 (英文) Surface tension in nonequilibrium systems: Dynamics of the Marangoni convection  
 研究代表者  
 北畑 裕之 (KITAHATA HIROYUKI)  
 千葉大学・大学院理学研究科・准教授  
 研究者番号：20378532

## 研究成果の概要 (和文)：

界面活性をもつ物質の濃度勾配が引き起こす Marangoni 対流の時間発展の観察、数値モデル化を目指して研究を行ってきた。その結果、界面活性のある樟脳を水面に固定した時に形成される Marangoni 対流のロール構造が別の界面活性剤の添加によって非線形な応答を示すことが明らかになった。また、内部の化学反応に起因して生み出された界面張力勾配により動く液滴について、その内部の対流構造を流体力学を基にして理論的に明らかにすることができた。

## 研究成果の概要 (英文)：

We have studied on the dynamics of the Marangoni convection and its mathematical modeling, which is induced by the concentration gradient of the surface active materials. As a result, We have clarified that the magnitude of the Marangoni convection roll around a camphor disk fixed at a water surface is nonlinearly dependent on the surfactant concentration added to the aqueous phase. We have also analyzed the convection structure inside the droplet based on the hydrodynamics, which is driven by the interfacial tension gradient induced by the chemical reaction inside it.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野： 数物系科学

科研費の分科・細目： 物理学、数理解物理・物性基礎

キーワード： 非平衡・非線形物理学、パターン形成、表面張力、マランゴニ効果、分岐現象

## 1. 研究開始当初の背景

界面張力（表面張力）に関する研究は、18世紀にはすでに始められており、ラプラス、ヤングらによって、界面（表面）をできるだけ小さくする力であるということが見出された。それ以降も、界面張力に関して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。それに対し、非平衡系における界面の取り扱いについての理論はまだ確立されていない。しかし、現実の系を考えると時間的に変化する系、不均一な系がほとんどであり、また、その性質を調べることは、さまざまな分野において重要なことである。近

年、ノーベル賞受賞者であるフランスの de Gennes らは、主に非平衡な系におけるさまざまな界面現象について主にオーダーエスティメーションの方法を用い、マクロスコピックな量を用いて物理的に記述している。しかし、彼らは、界面張力により引き起こされる対流、すなわち Marangoni 対流についてはほとんど言及していない。Marangoni 対流自体は 19 世紀にはその存在が知られており、温度差、または界面活性のある物質の濃度差に起因する界面張力差によって引き起こされるものであるが、その理論的な取り扱いが困難である。固定した境界条件のもとでは、近似を用いた理論計算や数値計算によって流れの様子を知ることができるが、移動境界条件では非常に難しい問題となる。

そのような中、非平衡系における界面張力が重要な役割を果たす系として、樟脳を水面に浮かべた系がある。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でもよく知られている。近年になって、実験とともに数理モデルが構築され、その自発的運動の特徴について議論された。樟脳粒を水面に浮かべると樟脳粒から溶け出した樟脳分子が水面に拡散し表面張力を下げる。そのような状態は摂動に対して不安定であることが数学的に示され、そのため、わずかな不均一性や外部からの揺らぎにより自発的に運動を始めることが明らかになった。これらの研究をうけ、われわれはこれまでに、樟脳粒を固定することにより、表面拡散と昇華のために生成される樟脳の表面密度勾配が表面張力の勾配を引き起こし、Marangoni 対流を発生させることを明らかにした。

## 2. 研究の目的

1 にあげた、樟脳粒を固定した際の Marangoni 対流に関する研究を行うなかで、実験結果を数値実験で再現させる際、プロファイルを得るには、Navier-Stokes 方程式に基づいて計算することによって再現することは可能であるが、対流が起こる本質を理解したとは言い難いと感じた。特に、非平衡条件にある時間変化する系の性質、特徴を知るためには、縮約された理論が必要であるといえる。そこで、界面活性をもつ物質の濃度勾配が引き起こす Marangoni 対流の時間発展の観察をさらに精密に行い、少数の変数だけで記述できるような数理モデル化を行う必要があると感じ本研究を着想した。

すなわち、本研究においては、Marangoni 対流のダイナミクスの詳細な観察、および、そのような対流構造の数理モデル化を行うことによって、非平衡状態において、Marangoni 対流の構造を端的に理解すること

を目的とした。

## 3. 研究の方法

まずは、数学的に取り扱いやすく、かつ、これまでにまだそのメカニズム、ダイナミクスが完全に明らかにされていない実験系として、水-樟脳系における Marangoni 対流の構造、対流の生成・消滅の時間的構造を取り上げる。対流の構造としては、水深や容器の形状による影響は重要である。今回、これらの条件を変えたときの対流構造の変化を実験的に観察するとともに、数理モデル構築、数値計算を援用して解析を行う。その際、容器の深さなどを変化させたときに対流構造が質的に変化する(=分岐)ことが予想される。このような分岐を調べることは系の性質、特徴を調べるのに非常に重要である。また、対流の生成・消滅過程を見ることにより、定常流を見ているだけではわからない時定数などを知ることができる。定常状態の考察だけでは、濃度勾配も定常であるため、分子のミクロなレベルでの輸送がどのような特徴的なタイムスケールで起きているのか、などを知ることができない。そこで、非定常で、かつシンプルな Marangoni 対流を観察することによって、新たな知見を得ることができると考える。

具体的には、まず対流構造のモード変化に着目した実験的研究を行う。この結果を受け、マクロなレベルで反応拡散移系を用いて数理モデルを構築する。さらには、ミクロな分子視点と、エネルギーやエントロピー生成といった熱力学的な視点から考察し、非平衡系の記述についてミクロな視点とマクロな視点はどうつながるのかを、界面張力を題材として考察する。

## 4. 研究成果

以上に述べた目的のため、非平衡系における Marangoni 対流の構造に関する実験および理論的考察を行った。当初予想していた水-樟脳系での Marangoni 対流構造の実験観察および数理モデル化に関する成果が得られた。さらには、樟脳と同様に界面活性を持つフェナントロリンを用いた研究や Belousov-Zhanbotinsky 反応と呼ばれる化学振動反応を用いた系においても Marangoni 対流の構造を明らかにすることができた。また、2 種の界面活性剤の会合体による液滴の変形、界面活性剤水溶液中での金ナノロッド成長に関する成果も得られた。以下にそれぞれ詳しく紹介する。

(1) 樟脳は界面活性を持ち、その粒を水面に浮かべると自発的に運動することが知られ

ている。1つの樟脳粒を固定すると、その代わりに Marangoni 対流のロール構造ができる。また、樟脳粒を1つにして、水相にイオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を加えたときの対流挙動を観察した。その結果、SDS を加えるに従って対流構造が弱くなっていった。しかし、臨界ミセル濃度よりもさらに濃い SDS 水溶液にすると、対流の強さが強くなっていく現象が見られた (図 1)。これは、樟脳分子の拡散スピードと SDS ミセル中への樟脳分子の取り込み、水面から水相へと溶解していくスピードの競合によるものと考えられる。

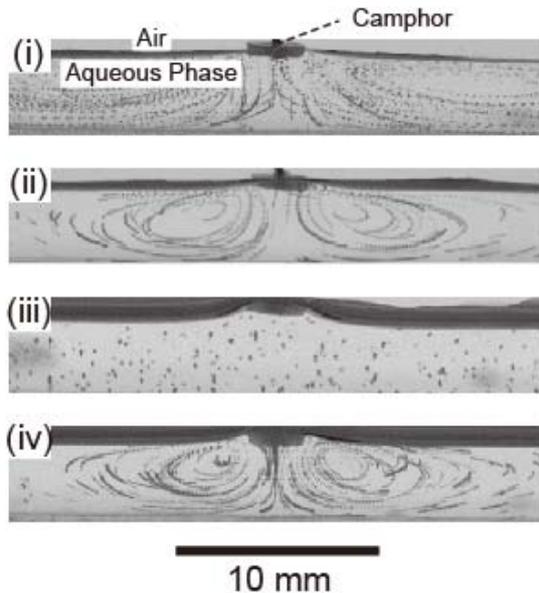


図 1: 水相中の SDS 濃度が (i) 0 mM、(ii) 1 mM、(iii) 7 mM、(iv) 300 mM の場合の Marangoni 対流。

(2) (1) で紹介した水-樟脳系において、樟脳粒を水面に接触させたときにその周りの水面の高さが周期的に振動することをすでに報告していた。この粒を2つ並べて水面に接触させると粒間の距離に応じて、その振動の位相が同期することが明らかになった (図 2)。またこの同期現象に関して、Marangoni 対流構造を調べると、同期している場合としていない場合について構造が質的に変わることが明らかになった。

(3) 界面活性をもつフェナントロリンは硫酸鉄と反応し、フェロインという水溶性の物質になる。このフェナントロリンの粒を硫酸鉄水溶液に浮かべると、フェナントロリンが界面に溶け出し、界面張力を局所的に変化させることにより粒が運動する。その際、水溶液中の硫酸鉄と反応するが、硫酸鉄濃度により、等速で運動したり、間欠的に運動する現象が観察される。反応拡散方程式をもとに数理モデルを構築し、現象のメカニズムを解明した。

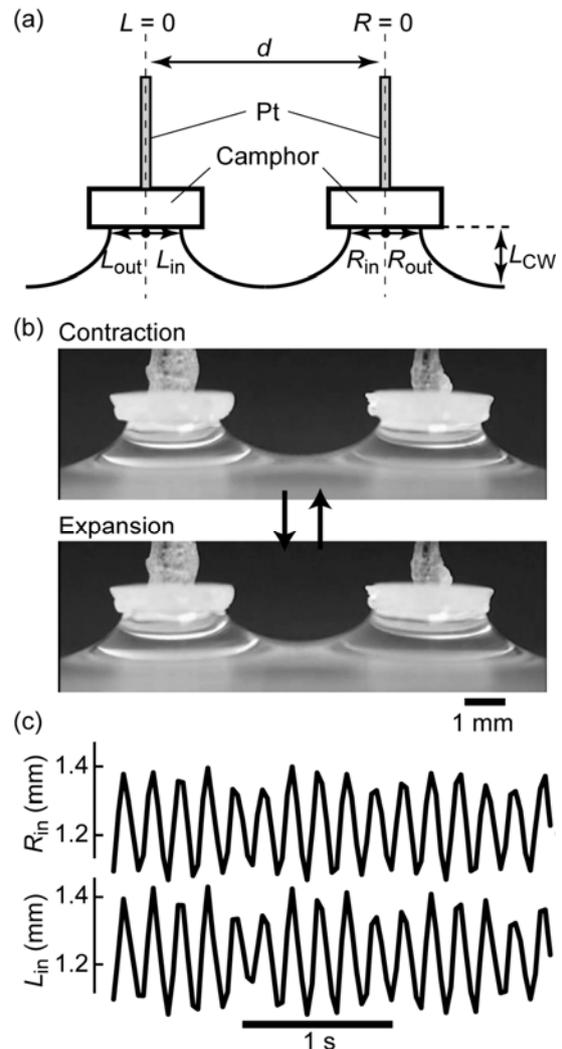


図 2: 水面に距離  $d$  だけ離して固定した樟脳粒の周りの水面の振動。(a) 模式図。(b) スナップショット。(c) 模式図中に示した  $L_{in}$ 、 $R_{in}$  の時間変化。

(4) 系 (液滴) の内部で自発的に発生するパターンが Marangoni 効果を通して系自体の運動を生み出す機構を、液滴内外での流れが十分に遅いと仮定する Stokes 近似のもとで流体力学的に扱った。具体的には、任意の界面張力勾配を与えた液滴において、対流が生成し、その対流によりどのような運動が引き起こされるかについて解析した。また、この結果を化学振動反応である BZ 反応の溶液を液滴にし、油中に沈めた場合の運動を実験的に観測し、その実験結果を理論の結果と比較して議論した (図 3)。

(5) カチオン性界面活性剤の水溶液に、アニオン性界面活性剤を油に溶かした溶液を液滴として置くと、界面でこぶを作りながら、変形、運動する現象が観察される。この現象は、二種の界面活性剤がラメラ状の構造を界

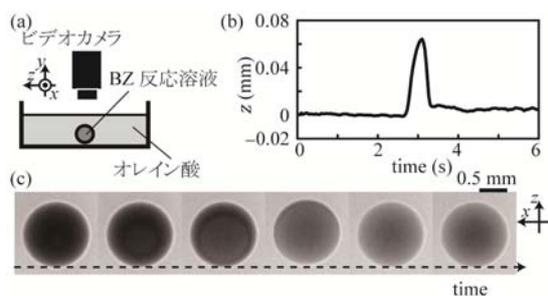


図 3: BZ 反応液滴の自発的運動の実験。(a)実験系の模式図。(b)液滴の重心運動。水平方向の軸に沿う重心の移動を時間変化で表したものである。(c)液滴の1sおきのスナップショット。暗い部分が還元状態(実際には赤色)、明るい部分が酸化状態(実際には青色)である。液滴内で化学波が進行するとともに液滴内で Marangoni 対流が発生し、液滴が運動している。

面で生成し、その構造が生成、破壊を繰り返すことにより起こることが明らかになった。カチオン性界面活性剤の水溶液とアニオン性界面活性剤のテトラデカン(油)溶液を接触させると、界面が自発的に揺らぎ、またミリメートルスケールの界面活性剤複合体でできた柱を形成する。この柱を構成するマイクロな構造を同定するため、マイクロビームによる小角 X 線散乱実験を行ったところ、複合

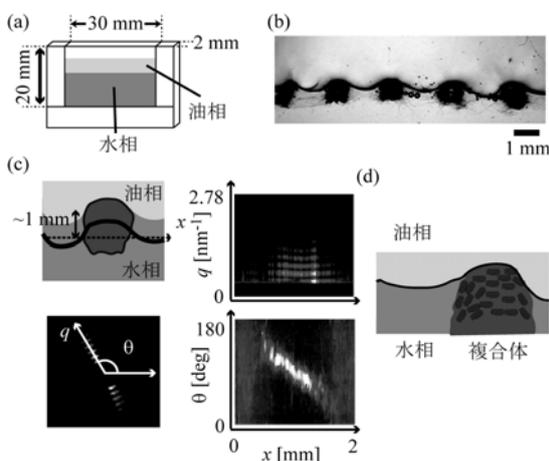


図 4: 油水界面で生成される会合体の構造解析。(a)実験系の模式図。(b)油水界面に生成される会合体のスナップショット。実験開始後 4000 s のもの。(c)会合体の SAXS 測定の結果。繰り返し周期が 30 nm 程度の積層構造を持つことがわかる。また、 $\theta$  は油水界面に対する積層構造の配向方向を示す。会合体の位置と積層構造の配向方向に相関があることがわかる。(d)油水界面にできる会合体の模式図。会合体の中にある黒色の領域は界面活性剤の配向した構造を示す。

体の柱は数十ナノメートルの繰り返し距離を持つ界面活性剤のラメラ状構造から成り、また、ラメラ状の構造の向きが、柱の位置によって異なることが明らかとなった(図 4)。

(6) カチオン性界面活性剤の水溶液中で塩化金酸を還元することにより、金のナノ～マイクロメートルスケールの棒状結晶(金ナノロッド)が生成することが知られている。炭素鎖の長いオクタデシルトリメチルアンモニウムブロマイドを用いることにより、溶液中での界面活性剤の構造形成と、生成される棒状結晶の形状の相関を調べた。また、この棒状結晶が成長している過程を途中で止め、形状を観察することにより、成長メカニズムについて考察した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 18 件)すべて査読有

①Y. Sumino, H. Kitahata, Y. Shinohara, N. L. Yamada, and H. Seto, "Formation of a multi-scale aggregate structure through spontaneous blebbing of an interface", *Langmuir*, **28**, 3378-3384 (2012).

DOI:10.1021/la204323t

②M. I. Kohira, H. Kitahata, N. Magome, and K. Yoshikawa, "Plastic bottle oscillator as an on-off-type oscillator: Experiments, modeling, and stability analyses of single and coupled systems", *Phys. Rev. E*, **85**, 026204/1-9 (2012).

DOI:10.1103/PhysRevE.85.026204

③Y. Ikura, R. Tenno, H. Kitahata, N. J. Suematsu, and S. Nakata, "Suppression and Regeneration of Camphor-Driven Marangoni Flow with the Addition of Sodium Dodecyl Sulfate", *J. Phys. Chem. B*, **116**, 992-996 (2012).

DOI: 10.1021/jp210990a

④T. Ohzono and H. Kitahata, "Phase-Separated Binary Polymers Spin Coated on Microwrinkles", *RCS Adv.*, **2**, 2395-2398 (2012).

DOI: 10.1039/c2ra01020h

⑤Y. Takenaka, H. Kitahata, N. L. Yamada, H. Seto, and M. Hara, "Gelation Effect on the Synthesis of High-aspect-ratio Gold Nanorods", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 714-718 (2012).

DOI: 10.1166/jnn.2012.5405

⑥H. Kitahata, N. Yoshinaga, K. H. Nagai, and Y. Sumino, "Spontaneous motion of a droplet coupled with a chemical wave", *Phys. Rev. E*, **84**, 015101/1-4 (2011).

DOI: 10.1103/PhysRevE.84.015101

⑦ S. Nakata, M. Matsushita, T. Sato, N. J. Suematsu, H. Kitahata, T. Amemiya, and Y. Mori, "Photoexcited chemical wave in the ruthenium-catalyzed Belousov-Zhabotinsky reaction", *J. Phys. Chem. A*, **115**, 7406-7412 (2011).

DOI: 10.1021/jp2012057

⑧ Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto and K. Yoshikawa, "Dynamical blebbing at a droplet interface driven by instability in elastic stress: a novel self-motile system", *Soft Matter*, **7**, 3204-3212 (2011).

DOI: 10.1039/c0sm00906g

⑨ Y. Takenaka, H. Kitahata, N. L. Yamada, H. Seto and M. Hara, "Growth of gold nanorods in gelled surfactant solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, **356**, 111-117 (2011).

DOI: 10.1016/j.jcis.2010.12.042

⑩ S. Nakata, K. Kashima, H. Kitahata, and Y. Mori, "Phase wave between two oscillators in the photosensitive Belousov-Zhabotinsky reaction depending on the difference in the illumination time", *J. Phys. Chem. A*, **114**, 9124-9129 (2010).

DOI: 10.1021/jp105204n

⑪ H. Kitahata, K. Kawata, S. Takahashi, M. Nakamura, Y. Sumino, and S. Nakata, "Synchronized motion of the water surfaces around two fixed camphor disks", *J. Colloid Interface Sci.*, **351**, 299-303 (2010).

DOI: 10.1016/j.jcis.2010.07.036

⑫ N. J. Suematsu, Y. Ikura, M. Nagayama, H. Kitahata, N. Kawagishi, M. Murakami, and S. Nakata, "Mode-Switching of the Self-Motion of a Camphor Boat Depending on the Diffusion Distance of Camphor Molecules", *J. Phys. Chem. C*, **114**, 9876-9882 (2010).

DOI: 10.1021/jp101838h

⑬ K. Iida, N. J. Suematsu, Y. Miyahara, H. Kitahata, M. Nagayama, and S. Nakata, "Experimental and theoretical studies on the self-motion of a phenanthroline disk coupled with complex formation", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1557-1563 (2010).

DOI: 10.1021/jp101838h

⑭ M. Tsutsumi, H. Kitahata, S. Nakata, Y. Sanno, M. Nagayama, and M. Denda, "Mathematical analysis of intercellular calcium propagation induced by ATP", *Skin Res. Tech.*, **16**, 146-150

(2010).

DOI: 10.1111/j.1600-0846.2009.00420.x

⑮ Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, S. Nakata, and K. Yoshikawa, "Spontaneous deformation of an oil droplet induced by the cooperative transport of cationic and anionic surfactants through the interface", *J. Phys. Chem. B*, **113**, 15709-15714 (2009).

DOI: 10.1021/jp9037733

⑯ M. Tanaka, A. Isomura, M. Horning, H. Kitahata, K. Agladze, and K. Yoshikawa, "Unpinning of a spiral wave anchored around a circular obstacle by an external wave train: Common aspects of a chemical reaction and cardiomyocyte tissue", *Chaos*, **19**, 043114/1-5 (2009).

DOI: 10.1063/1.3263167

⑰ H. Kitahata, T. Fujio, J. Gorecki, S. Nakata, Y. Igarashi, A. Gorecka, and K. Yoshikawa, "Oscillation in penetration distance in a train of chemical pulses propagating in an optically-constrained narrowing channel", *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10405-10409 (2009).

DOI: 10.1021/jp903686k

⑱ Y. Takenaka and H. Kitahata, "Analysis of the growth process of gold nanorods with time-resolved observation", *Phys. Rev. E*, **80**, 020601/1-4 (2009).

DOI: 10.1103/PhysRevE.80.020601

[学会発表] (計 29 件)

① H. Kitahata, "Spontaneous motion of a droplet coupled with chemical reaction", International conference on Mathematics and Sciences, 2011 年 10 月 12 日～13 日, Hotel Majapahit, Surabaya, Indonesia.

② 北畑裕之, 義永那津人, 永井健, 住野豊, 「マランゴニ効果による液滴の運動」, 第 49 回 日本生物物理学会年会, 2011 年 9 月 16 日～18 日, 兵庫県立大学, 姫路市.

③ 北畑裕之, 「化学反応によって駆動される液滴運動」, 第 71 回 形の科学シンポジウム 2011 年 6 月 17 日～19 日, 千葉市科学館, 千葉市.

④ H. Kitahata, N. Yoshinaga, Y. Sumino, K. Nagai, "Spontaneous motion of a droplet driven by interfacial tension gradient", Pacificchem 2010, 2010 年 12 月 15 日～20 日, Honolulu, Hawaii,

USA.

⑤北畑裕之, 「表面張力により駆動される液滴運動とその数理モデル」, 2010年度日本数学会応用数学分科会2010年9月22日~25日, 名古屋大学, 名古屋市.

⑥H. Kitahata, "Spontaneous motion of a droplet driven by interfacial tension gradient", International Workshop Emerging Topics in Nonlinear Science, 2010年9月12日~18日, Schloss, Goldrain, Italy.

⑦H. Kitahata, N. Yoshinaga, Y. Sumino, and K. Nagai, "Spontaneous motion of a droplet driven by interfacial tension gradient coupled with chemical reaction", Gordon Research Conference: Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems, 2010年7月4日~9日, Il Ciocco Hotel and Resort in Lucca, Italy.

⑧北畑裕之, 「界面張力により駆動される自発運動」, 第19回「非線形反応と協同現象」研究会, 2010年1月9日~10日 横浜国立大学, 横浜市.

[その他]

ホームページ

<http://cu.phys.s.chiba-u.ac.jp/~kitahata/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

北畑 裕之 (KITAHATA HIROYUKI)  
千葉大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号: 20378532

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし