

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 7 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24740256

研究課題名(和文) マランゴニ効果により駆動される液滴運動と変形

研究課題名(英文) Motion and deformation of a droplet driven by Marangoni effect

研究代表者

北畑 裕之(Kitahata, Hiroyuki)

千葉大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20378532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：生物のように、エネルギーを利用して運動するものはアクティブマターと呼ばれ、近年、研究が進んでいる。そのような運動に関する一般的な知見をえるため、物理的に解析のしやすい系に着目しそのメカニズムを議論した。具体的には、周囲の表面張力を下げながら自らが作り出した表面張力の勾配により運動する樟脳粒や、液滴内部で化学反応を起こし界面で張力勾配を作ることにより運動する化学反応液滴を用いた。それらの系の運動のメカニズムを提案し、特に形状と運動の関係性について議論した。その結果、物体の形状が運動に大きく影響することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Active matters, which can move through energy dissipation like living organisms, have been actively investigated. We adopted simple systems which can be simply discussed from the viewpoint of physics in order to obtain general understanding for such motion. For example, we investigated a camphor particle, which makes surface tension gradient around itself and moves due to the gradient, and a droplet of chemical reaction medium where interfacial tension gradient arises due to the chemical reaction inside it. We proposed the mechanism of these systems, and discussed the relation between the shape and motion. As a result, we found that the shape of the object essentially affects the motion.

研究分野：非線形物理学

キーワード：アクティブマター マランゴニ効果 自己駆動粒子 表面張力 液滴 反応拡散系 化学反応波 分岐

1. 研究開始当初の背景

生命現象は古来より科学者の大きな興味の対象の一つであったが、生命現象において物理量を効果的に測定する手段に乏しく、物理学として扱うのは困難であった。ところが、近年では技術の発展により、生体現象においても、分子レベルでの挙動が明らかにされるようになってきた。それに伴い、物理学としてもさまざまな手法を用いて生命現象にアプローチできるようになった。しかしながら、物理的な立場から生命を理解しようとする時、生命現象を包括的に扱うことは非常に難しい。そこで、生命現象に特徴的なある側面を理解することが重要になってくる。

その中で、生物の運動挙動に焦点を当てた研究が盛んになってきており、「アクティブマター」という術語を用いて議論されている。ここで、アクティブマターとは、自発的に運動する素子、およびその集団を指し、「エネルギーを消費しながら自発的に運動する」という特徴を持つ。このような自発的に運動する素子としては大腸菌、バクテリアなど、その性質がわかっており、物理的に理解しやすい挙動をする生物を用いられることが多い。

しかし、生物や生体材料を用いなくても、自発的に運動する素子をデザインすることもでき、粒子に異方性を持たせることにより運動方向が規定される Janus 粒子 (2 種類の表面が半分ずつ粒子を覆っている粒子) や自発的に対称性を破って表面張力勾配を生み出し、その勾配により自発的に運動する粒子を用いた研究もなされている。これらアクティブマターに関する研究は、大きく分けると、一つや少数の粒子の運動のメカニズムに関する研究と、自発的に運動する素子を多数分布させた時の運動の統計性に関する研究に大別される。

実験的研究ばかりではなく、自発的な運動に関する理論的な研究も、盛んに行われてきた。非平衡系でのパターン形成と関係する反応拡散方程式において、自発的に運動するパルスについて報告された研究がある。パルスは厳密には粒子ではないが、うまく対応を考えると、粒子の自発的運動系と考えることができる。さらには、対称性を基に運動と変形の関係を議論した研究や、パラメータの変化に伴う自発的な運動の質的な変化を議論するために分岐理論を用いた研究なども報告されている。そのような理論においては、変形できる液滴が自発運動する際に、どのように変形し、運動するかについての議論がなされている。また、集団運動に関しては、異方性を持った粒子が相互作用しながら自発運動する系に関して、相転移的な挙動が見られることも示されていた。

研究代表者は、十年余りにわたって、界面張力の変化により自発的に運動する粒子や液滴に関する研究を進めてきていた。具体的には、液滴の中で Belousov-Zhabotinsky (BZ)

反応と呼ばれる化学振動反応が起こり、その反応に伴う化学物質の変化によって液滴界面の界面張力が変化して液滴が油の表面で自発的に運動するような系、界面活性剤を含む系において液滴が自発的に変形しながら運動する系などが挙げられる。これらの系においては、界面張力の空間的不均一がある際に対流が駆動される Marangoni 効果が重要となってくる。研究代表者は非平衡状態において Marangoni 効果による対流の構造がどのように変化するかを H21 年度～H23 年度にかけて若手研究(B)による補助を受けて研究してきた。それらの研究を進めるなかで、界面張力により駆動される Marangoni 対流を流体力学的に取り扱うことに成功し、また、実験的に Marangoni 対流をうまく測定する方法などを見出してきた。

2. 研究の目的

以上に述べた背景のもと、これまでに得られた知見を利用して、アクティブマターとして実験的に扱いやすい化学反応系を含む液滴を用いて、(i)界面張力勾配が生み出す Marangoni 効果によって駆動される液滴の運動や変形を実験的に観察すること、(ii)流体力学や反応拡散系をベースとして、液滴の運動や変形のメカニズムを議論することを発想した。

具体的には、以下の3つの具体的な目的を立てて研究を進めた。

- (1) 変形と形状の関係を明らかにするため、形状が固定された粒子の自発的運動について実験的、理論的に調べる。つまり、液滴あるいは粒子の形状を変えると、駆動される自発的運動がどう変化するかについて反応拡散系、および流体力学の立場から考察する。
- (2) 変形せず球形または円形のまま界面張力勾配によって運動する液滴の挙動について調べ、流体力学をベースとしたモデルの検証を行う。
- (3) 界面張力勾配により変形しつつ運動する液滴に関して、反応拡散系や流体力学をベースとしたモデルを構築し、実験結果と解析結果を比較・検討することによりメカニズムを議論する。

3. 研究の方法

界面張力勾配に伴う Marangoni 効果が引き起こす液滴の運動と変形についての実験を行い、そのメカニズムを物理的に議論することが本研究の目的であるが、並進運動と変形が結合する系は複雑になるため、まずは、形状が決まっている粒子や変形を起こさず並進運動のみを行う液滴系がどのように運動するかに関して実験と理論の対応を考える。前者には楕円型の樟脳粒の水面での運動、後者には球形の BZ 反応液滴の油相中での運動を考える。その結果に基づいて、並進運動と変形が結合した系をデザインし、実験的に実現する。具体的には、変形しながら水面を動

くアルコール液滴の運動や、界面活性剤を吸着・脱離しながら運動する液滴系を用いる。また、流体力学や反応拡散系の枠組みから、並進運動と変形の結合に関する単純で有用な方程式を導出する。

4. 研究成果

以上の研究方法に基づいて研究を進めた結果、以下の成果が得られた。

(1) 変形を起こさない自己駆動粒子として樟脳粒を用いた。樟脳粒を水面に浮かべると、樟脳粒から樟脳分子が水面に展開し、界面張力を下げ、界面張力変化が Marangoni 対流を引き起こし、また樟脳の粒にかかる力のバランスを崩すため樟脳の粒自体の運動も引き起こすことが知られている。粒子の形状が運動に及ぼす影響を議論するため、変形のもっとも単純なモードでかつ並進運動に寄与する異方性をもたない楕円形状の樟脳粒の運動について解析を行い、実験や数値計算結果

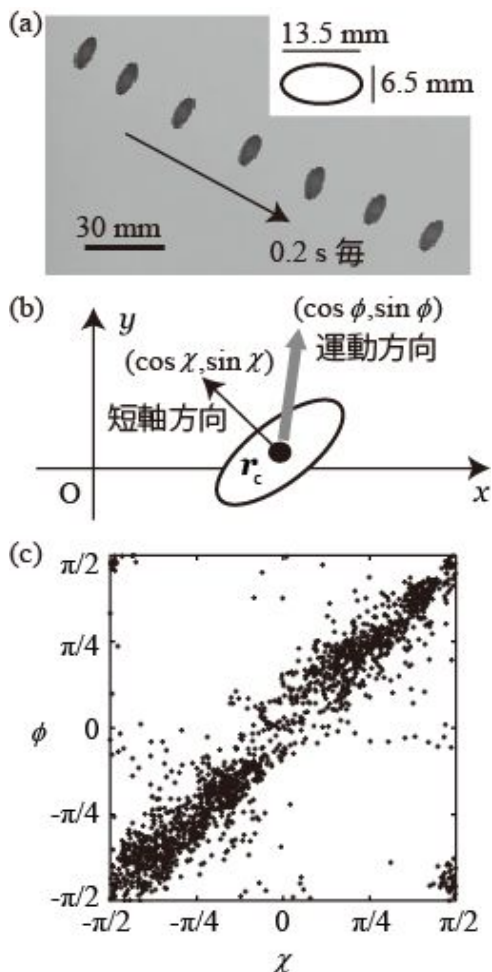


図 1 : 楕円形樟脳粒の運動の実験。(a) 0.2 秒ごとのスナップショットを重ね書きしたもの。(b) 楕円形樟脳粒の運動方向 ϕ と短軸方向 χ の定義。(c) 楕円形樟脳粒の運動方向と ϕ 短軸方向 χ の相関。楕円形樟脳粒は短軸方向に運動していることが見て取れる。

とも比較した。

具体的には、樟脳粒から樟脳分子が溶けだし、濃度場に従って粒子が力を受けるとするモデルを構築した。そして、樟脳粒が静止している定常状態の解を求めた。樟脳粒が完全な円形の際の定常状態の解は変形ベッセル関数を用いて解析的に書き下すことができる。そこで、樟脳粒の形状は円からわずかにずれた楕円であるとして摂動的に定常解を求めた。さらに、樟脳粒が微小な速度を持つとして摂動的に解を求めることにより、樟脳粒にはたらく表面張力由来の力を計算することができた。ここから樟脳粒にかかる力を計算したところ、短軸方向に運動している時の方がより大きな力はたらく、短軸方向に運動しやすいことが示唆された。

そこで、数値計算を行った結果、短軸方向に運動することが得られた。さらに実際に楕円形の樟脳粒を水面に浮かべて実験を行ったところ、楕円形の短軸の方向に運動し、解析結果をサポートする結果が得られた(図 1)。

また回転運動についての解析も行い、粘性がある閾値以下の場合には自発的に回転することも明らかにした。

これらの結果は、論文、および、学会発表⑦、⑨、⑪、⑫、⑯～⑳において発表した。

(2) これまでに化学振動反応として有名な Belousov-Zhaotinsky (BZ) 反応液滴を油に浮かべた系で、液滴内部での化学反応波の進行に伴い界面張力の空間勾配が発生し、Marangoni 対流が起こることによって液滴が運動することを示してきた。しかしながら、これまでは、化学反応波は自発的に発生したものを

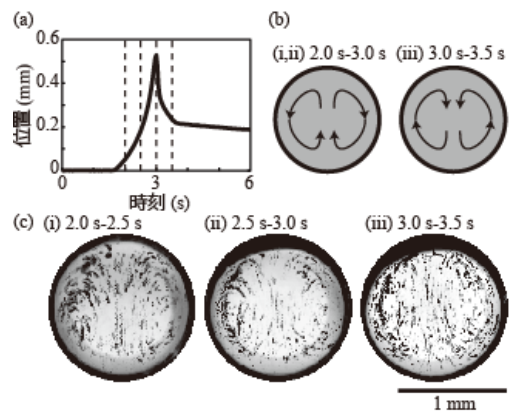


図 2 : BZ 反応液滴内に発生する Marangoni 対流。(a) BZ 反応液滴の重心運動の時間変化。液滴内で化学反応波が起こるとともに液滴が運動し始め、波が液滴の端に到達すると液滴の運動方向が反転する。(b) (a) に対応する各時刻における液滴内部の対流の向きの模式図。(c) (a) に対応する各時刻における液滴内部の対流の向きを動画の重ね合わせにより示した図。液滴内に 1 対のロール構造ができ、液滴の運動方向の反転とともに、対流の向きも反転した。

おり、制御することができなかつた。そこで、光による液滴運動の制御を目指して実験を行った。光感受性の触媒である Ru 触媒を用いて BZ 反応を起こすことにより液滴内部のパターンを制御することができた。

また、研究代表者らは、この BZ 液滴の運動について、液滴内外の流体場のダイナミクスと液滴内の反応拡散場を考慮したモデルを提案し、流体場を Stokes 近似することで簡単化した数値計算により、実験で観測できる運動を再現していた。そこで、実際にそのような対流構造が発生しているのかを観察するため、可視化粒子を分散させて実験を行った。その結果、液滴内部において1対のロール状の対流ができ、その向きが液滴の運動方向と相関することが明らかとなった。これは、これまでに提案したメカニズムが正しいことを示唆する結果である。

これらの成果は論文、および、学会発表③～⑤、⑧、⑭、⑮、⑳、㉒において発表した。

(3) 界面活性剤の吸着・脱着とともに水相中を運動する油滴に関して、液滴の運動と変形の相関に関する解析を行った。その際、実験により得られた画像から、楕円変形のモードを抽出するアルゴリズムの開発を目指した。これまで変形が小さい場合にはモーメントを計算することにより変形が大きさが得られることを明らかにしていたが、変形が大きな場合においても、楕円形に近似することで変形の度合いを定量化し、速度との関係を議論することが可能になった。今後は変形と速度の変化の時間相関などを測定することにより、運動と変形がそれぞれどのように互いを駆動、または、抑制しているのかを議論することができるかと期待している。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計14件)

S. Miyazaki, T. Sakurai, and H. Kitahata, "Coupling between a chemical wave and motion in a Belousov-Zhabotinsky droplet", *Curr. Phys. Chem.* (査読あり) in press.

S. Nakata, M. Nagayama, H. Kitahata, N. J. Suematsu, and T. Hasegawa, "Physico-chemical design and analysis of self-propelled objects that are characteristically sensitive to interfacial environments", *Phys. Chem. Chem. Phys.* (査読あり) Vol.17, 2015, pp.10326-10338.
doi: 10.1039/C5CP00541H

N. J. Suematsu, T. Sasaki, S. Nakata, and H. Kitahata, "Quantitative estimation of the parameters for self-motion driven by difference in surface tension", *Langmuir* (査読あり) Vol.30, 2014, pp.8101-8108.
doi: 10.1021/la501628d

S. Nakata, T. Ueda, T. Miyaji, Y. Matsuda, Y. Katsumoto, H. Kitahata, T. Shimoaka, and T. Hasegawa, "Transient reciprocating motion of a self-propelled object controlled by a molecular layer of a N-Stearoyl-p-nitroaniline: Dependence on the temperature of an aqueous phase", *J. Phys. Chem. C* (査読あり) Vol.118, 2014, pp.14888-14893.
doi: 10.1021/jp501180h

K. Iida, H. Kitahata, and M. Nagayama, "Theoretical study on the translation and rotation of an elliptic camphor particle", *Physica D* (査読あり) Vol.272, 2014, pp.39-50.
doi: 10.1016/j.physd.2014.01.005

S. Nakata, M. Hata, Y. S. Ikura, E. Heisler, A. Awazu, H. Kitahata, and H. Nishimori, "Motion with memory of a self-propelled object", *J. Phys. Chem. C* (査読あり) Vol.117, 2013, pp.24490-24495.
doi: 10.1021/jp409172m

R. Tanaka, T. Nomoto, T. Toyota, H. Kitahata, and M. Fujinami, "Delayed response of interfacial tension in propagating chemical waves of the Belousov-Zhabotinsky reaction without stirring", *J. Phys. Chem. B* (査読あり) Vol.117, 2013, pp.13893-13898.
doi: 10.1021/jp4079458

S. Nakata, T. Ezaki, Y. S. Ikura, and H. Kitahata, "Chemical wave propagation preserved on an inhibitory field in the Ruthenium-catalyzed Belousov-Zhabotinsky reaction", *J. Phys. Chem. A* (査読あり) Vol.117, 2013, pp.10615-10618.
doi: 10.1021/jp408080y

Y. Takenaka, Y. Kawabata, H. Kitahata, M. Yoshida, Y. Matsuzawa, and T. Ohzono, "Effects of surfactant concentration on formation of high-aspect-ratio gold nanorods", *J. Colloid Interface Sci.* (査読あり) Vol.407, 2013, pp.265-272.
doi: 10.1016/j.jcis.2013.06.008

K. H. Nagai, F. Takabatake, Y. Sumino, H. Kitahata, M. Ichikawa, and N. Yoshinaga, "Rotational motion of a droplet induced by interfacial tension", *Phys. Rev. E* (査読あり) Vol.87, 2013, pp.013009/1-5.
doi: 10.1103/PhysRevE.87.013009

H. Kitahata, K. Iida and M. Nagayama, "Spontaneous motion of an elliptic camphor particle", *Phys. Rev. E* (査読あり) Vol.87, 2013, pp.010901/1-4.
doi: 10.1103/PhysRevE.87.010901

S. Kitawaki, K. Shioiri, T. Sakurai, and H. Kitahata, "Control of the self-motion of a

Ruthenium-catalyzed Belousov-Zhabotinsky droplet", *J. Phys. Chem. C* (査読あり) Vol.116, 2012, pp.26805-26809. doi: 10.1021/jp308813m

N. Yoshinaga, K. H. Nagai, Y. Sumino, and H. Kitahata, "Drift instability in the motion of a fluid droplet with a chemically reactive surface driven by Marangoni flow", *Phys. Rev. E* (査読あり) Vol.86, 2012, pp.016108/1-8. doi: 10.1103/PhysRevE.86.016108

H. Kitahata, N. Yoshinaga, K. H. Nagai, and Y. Sumino, "Spontaneous motion of a Belousov-Zhabotinsky reaction droplet coupled with a spiral wave", *Chem. Lett.* (査読あり) Vol.41, 2012, pp.1052-1054. doi: 10.1246/cl.2012.1052

[学会発表](計22件)

北畑裕之, 義永那津人, "Marangoni 対流を考慮した実効的拡散係数", 日本物理学会 2015 年年次大会, 2015.3.21-24, 早稲田大学早稲田キャンパス.

北畑裕之, 義永那津人, "マランゴニ対流を考慮した実効的拡散係数", 第 24 回「非線形反応と共同現象」研究会, 2014.12.7, 東京電機大学千住キャンパス.

H. Kitahata, "Spontaneous Motion Driven by Surface Tension Gradient", 3rd Japanese-German Workshop "Emerging Phenomena in Spatial Patterns", 2014.9.22, Magdeburg, Germany.

北畑裕之, 宮崎信吾, "化学振動反応による界面張力勾配が駆動する液滴運動", 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014.9.7-10, 中部大学春日井キャンパス.

H. Kitahata, "Droplet motion coupled with pattern formation", Gordon Research Conference: Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems, 2014.7.13-18, Gerona, Spain.

北畑裕之, 田中類比, 松本聡, 西成活裕, 渡辺正, 長谷川浩司, 金子暁子, 阿部豊, "回転する浮遊液滴のダイナミクス: 単純な力学モデルを用いた解析", 日本物理学会 2014 年年次大会, 2014.3.27-30, 東海大学湘南キャンパス.

H. Kitahata, "Elliptic particle motion driven by surface tension gradient", International Workshop on Spatiotemporal Pattern Formation in Biological and Active Matters, 2014.3.2, お茶の水大学.

H. Kitahata, "Spontaneous motion driven by surface tension gradient", 18th Harz Seminar "Pattern Formation in Chemistry and Biophysics", 2014.2.16-18, Goslar, Germany.

H. Kitahata, K. Iida, M. Nagayama, "Surface-tension-induced motion of an elliptic camphor particle", XXXIII Dynamics Days US, 2014.1.2-5, Atlanta, USA.

北畑裕之, 田中類比, 松本聡, 西成活裕, 渡辺正, 長谷川浩司, 金子暁子, 阿部豊, "回転する浮遊液滴のダイナミクス: 単純な力学モデルを用いた解析", 第 23 回「非線形反応と共同現象」研究会, 2013.12.7, 北海道大学.

北畑裕之, 飯田溪太, 長山雅晴, "表面張力勾配により駆動される粒子の形状と運動の相関", 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013.9.25-28, 徳島大学常三島キャンパス.

北畑裕之, 飯田溪太, 長山雅晴, "界面張力勾配により駆動される楕円形樟脳粒の運動", 第 64 回コロイドおよび界面化学討論会, 2013.9.18-20, 名古屋工業大学.

H. Kitahata, Y. Sumino, Y. Shinohara, N. L. Yamada, H. Seto, "Formation of a Multiscale Aggregate Structure through Spontaneous Blebbing of an Interface", 27th Conference of European Colloid and Interface Society, 2013.9.1-6, Sofia, Bulgaria.

H. Kitahata, "Spontaneous Motion of a Droplet Driven by Interfacial Tension Gradient", Joint US-Japan Workshop for Young Researchers on Interactions among Localized Patterns in Dissipative Systems, 2013.6.3-7, Minneapolis, USA.

北畑裕之, "Marangoni 効果を介した化学反応と液滴運動のカップリング", 日本物理学会 2013 年年次大会, 2013.3.26-29, 広島大学東広島キャンパス.

H. Kitahata, K. Iida, M. Nagayama, "Spontaneous motion of an elliptic camphor particle", The International Symposium on "Self-organization and Emergent Dynamics in Active Soft Matter", 2013.2.18-20, 京都大学北白川キャンパス.

北畑裕之, 飯田溪太, 長山雅晴, "楕円形樟脳の自発運動", 第 22 回「非線形反応と協同現象」研究会, 2012.12.8, お茶の水女子大学.

H. Kitahata, K. Iida, M. Nagayama, "Spontaneous motion of an elliptic camphor

particle”, 2012 International Conference on Modeling, Analysis and Simulation, 2012.11.6-9, 明治大学駿河台キャンパス.

北畑裕之, 飯田溪太, 長山雅晴, “表面張力勾配による楕円形樟脳粒の運動”, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012.9.19-22, 横浜国立大学.

H. Kitahata, N. Yoshinaga, K. H. Nagai, Y. Sumino, “Spontaneous motion of a droplet coupled with pattern formation”, Dynamics Days Europe XXXII, 2012.9.2-7, Gothenburg, Sweden.

②1 H. Kitahata, K. Iida, M. Nagayama, “Spontaneous motion of a droplet coupled with pattern formation”, Gordon Research Conference: Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems, 2012.7.15-20, Waterville, USA.

②2 H. Kitahata, N. Yoshinaga, K. H. Nagai, Y. Sumino, “Droplet motion coupled with chemical reaction through the Marangoni effect”, International Association of Colloid and Interface Scientists 2012, 2012.5.13-18, 仙台国際センター.

〔図書〕(計 1 件)

H. Kitahata, N. Yoshinaga, K. H. Nagai, and Y. Sumino, "Dynamics of Droplets", in "Pattern Formations & Oscillatory Phenomena" ed. by S. Kinoshita, 263 ページ(pp.85-118) (Elsevier, 2013) (分担執筆).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

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

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