

平成 30 年 5 月 15 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05199

研究課題名(和文) マランゴニ効果を利用したアクティブマター系の構築と解析

研究課題名(英文) Design and analysis of active matter systems coupled with Marangoni effect

研究代表者

北畑 裕之 (KITAHATA, HIROYUKI)

千葉大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：20378532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：非平衡条件下で自由エネルギーを変換して運動を生み出す系としてアクティブマターの概念が提唱され、研究が盛んに進められている。本研究では物理化学系を用いたアクティブマターを用いて、系の対称性と運動方向の関係性を実験的、理論的に理解することを目指した。具体的には樟脳粒や液滴などを用いた自己駆動系において、実験系に即したモデルを構築し、そこから簡単な少変数の力学系に縮約することにより分岐理論に基づいた議論を行った。

研究成果の概要(英文)：The system in which free energy is transduced into motion is called active matter, which has been intensively studied. In this project, we considered the active matter composed of physico-chemical systems, and studied the relation between the system's symmetry and direction of spontaneous motion both experimentally and theoretically. We considered camphor disks and droplets as self-propelled objects and constructed a mathematical model. Then we reduced it into a dynamical system with a small number of variables.

研究分野：非線形物理学

キーワード：マランゴニ効果 表面張力 樟脳 アクティブマター 反応拡散系 分岐現象 力学系 自己駆動粒子

1. 研究開始当初の背景

運動は、生物の特徴の中でも最も興味深いものの一つであり、運動のメカニズムに焦点を当てた研究が盛んに行われてきている。生物の運動に関しては生物学の分野で観測的に行われることが一般的であったが、運動のメカニズムを物理学的な興味からとらえる研究も近年盛んに行われるようになってきた。このような生物の運動と関係した系は「アクティブマター」という言葉を用いてまとめられる。アクティブマターは物理学的には、非平衡条件下で自由エネルギーを運動エネルギーに変換する系と考えられる。アクティブマターの研究としては、個々の運動メカニズムが議論されるもののほか、自己駆動する素子を多数個集めた集団の挙動に関する研究も盛んにおこなわれており、状態転移が現れることなどが報告されている。

アクティブマターの研究には、生体材料を用いた研究が多く行われているが、生物材料を使わない系においても、非平衡条件下で自由エネルギーを利用して運動を生み出すことができる。生物系に比べて、非生物系、特に物理化学系を用いると、それぞれの過程に関する理論的扱いが確立されているものが多いため、どのようにして系の自由エネルギーを運動に変換しているかについて、物理的に考察しやすいという利点がある。

このようなアクティブマターを物理的に考える上で、系の対称性から大きく二種類に大別できる。一つは、系そのものに非対称性、つまり、方向性があり、運動方向がその非対称性によって決まるものである。それに対して、もう一つは、系そのものは対称であるが、パラメータを変えていくと対称な状態が不安定になり自発的に対称性が破れて運動する系である。これら二種類のアクティブマターは対称性の面から考えると運動のメカニズムが大きく異なる。そこで、この2種類を比較しつつ議論することで、アクティブマターの運動メカニズムに関する一般論を導くことが期待される。

われわれはこれまで、物理化学系におけるアクティブマターに関する研究を進めてきた。その際に用いられるメカニズムはさまざまであり、表面張力の勾配を利用するもの、粘弾性をもつ複合体の生成によるもの、温度変化による相分離が誘起するものなどさまざまである。その中でも、表面張力の勾配が運動を引き起こす系は多く知られており、申請者もそれらについて研究を進めてきた。表面張力の勾配による流れの生成はマランゴニ効果と呼ばれ古くから知られており、流体力学でも境界条件の応力のつりあいとして取り入れることができるため、表面張力勾配により運動する系は物理的に厳密な取り扱いができる利点がある。

しかしながら、これまでに研究されてきた様々な系について、それぞれのモデルが提案されてはいるが、統一的に理解されたとは言

い難い状況にある。また、アクティブマターの対称性について、具体的な系を基礎とした議論はほとんどなかった。それは、表面張力が直感的にある程度理解できるので、現象論的な議論が多くなされてきたためであろう。しかし、アクティブマターの一般論を構築する上では、対称性、エネルギーの流れ・散逸を加味し、物理現象からボトムアップ的に構築したモデルが必要となる。

2. 研究の目的

上記背景のもと、申請者がこれまで研究対象として扱ってきた樟脳・水系、アルコール・水系に関して、流体力学をベースとし、対称性、自由エネルギーの流れを考慮した定量的なモデルの構築をすることで、問題を解決できるのではないかと考えた。樟脳・水系は樟脳が固体であるため変形はしないが、アルコール・水系は液滴の運動系であるので変形も起こるといった違いがある。しかし、メカニズムはどちらもマランゴニ効果に起因するもので、変形の有無以外は同じであると期待される。そこで、これらと比較することにより、表面張力を駆動力とするアクティブマターに関して、定量性を満たし、対称性を含む構造が明らかなモデル系を構築でき、アクティブマターの一般論への第一歩になるのではないかと考えた。

そこでわれわれがこれまで研究対象としてきた樟脳・水系、アルコール・水系について流体力学的な定式化をする。流体力学のNavier-Stokes方程式を用いて数値的に解くだけであれば本質的に理解したとは言えないので、できるだけ少変数の系で、しかも定量性、本質を失わないモデルの構築を考える。そのうえで、そのモデルの縮約を考え、これまでに考察されていたモデルがどのように位置づけられるのかを議論する。また、マランゴニ効果を利用したアクティブマターとしてより理論的にアプローチしやすい新規の系の構築を考える。アクティブマターは、系自体が非対称でその非対称性に比例して運動するものと、もともと対称で自発的に対称性を破って運動するものの2つに分類できることを考慮して、それぞれに対してシンプルかつ議論しやすい系のデザインを行う。そして、実験的に実現することでそのモデルを検証することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では以下の二つの柱を考えた。一つ目は、樟脳・水系、アルコール・水系をベースとして流体力学に基づいたモデルを構築し、そのモデルの縮約を行って、現象論的なモデルとの比較を行うこと、二つ目は、マランゴニ効果を利用したアクティブマターについて、対称性を考慮したモデリングに理想的な新規な実験系を構築することである。これらは独立に行われるものではなく、密接に関連し合い行うべきものである。すなわち、

モデル構築、縮約をするうえで行う近似がより成り立ちやすい系を実験的にデザインすること、実験に対するモデリングの精度をあげていくことを繰り返して研究を進展させることで、大きな成果が期待できる。

4. 研究成果

上で述べた方針のもと研究を遂行し、一つ目の柱に関して、(1) 水・樟脳系における水面の変形、(2) 対流による物質の輸送を実効的拡散で表す方法、(3) 実効的拡散で表した際に樟脳粒が拘束された状況で示す運動のモデリングとその縮約、についての成果を得た。また、二つ目の柱に関して(4) 水面で界面張力により変形・分裂しつつ運動する液滴のモデリング、(5) 油滴が変形しながら運動する実験系の解析についての研究成果を得た。以下にそれぞれの成果を詳細に示す。

(1) 水・樟脳系における水面の変形

樟脳の粒を水面に近づけると、樟脳粒から昇華した樟脳分子が水面に吸着され、表面張力を下げるためマランゴニ対流が発生することが知られている。水面に小さなプラスチック片を浮かべた状態で、樟脳粒を水面に近づけるとマランゴニ対流のために樟脳粒から遠ざかる。これは従来の描像で説明できる。ところが、樟脳粒を遠ざげるとプラスチック板が元の位置に戻る方向に運動する現象が発見された(図1)。これは、マランゴニ効果により圧力勾配が発生するために樟脳粒直下で水面がくぼんでおり、そのくぼみが戻る際の流れによるものと示唆される。実際、レーザー変位計により測定した結果、数ミクロン程度樟脳粒近くで水位が低いことが明らかとなった。また数値計算により圧力勾配の存在も示すことができた。(5項の[雑誌論文]11)

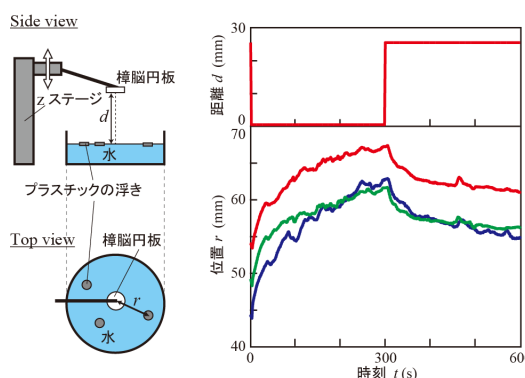


図1：樟脳粒と水面の距離の時間変化および水面に浮かべたプラスチック片の運動。

(2) 対流による物質の輸送を実効的拡散で表す方法

上述の樟脳の円板を水面に浮かべると樟脳分子が溶けだし、表面張力差を生み出すためマランゴニ対流が発生する。このマランゴニ対流による輸送のため、樟脳分子はバルク中の拡散と比べて非常に速く広がる。このマランゴニ効果による輸送を拡散係数に組み

込めないかと考え、理論体系を構築した。第一段階として樟脳粒が固定されている場合を考え、定常状態での流れ場と樟脳分子の濃度場を考えて、それを実効的な拡散係数を用いて表すことを試みた。その結果、波数には依存するもののマランゴニ対流による樟脳分子の輸送を実効的な拡散係数で近似できることを示した。(5項の[雑誌論文]1)

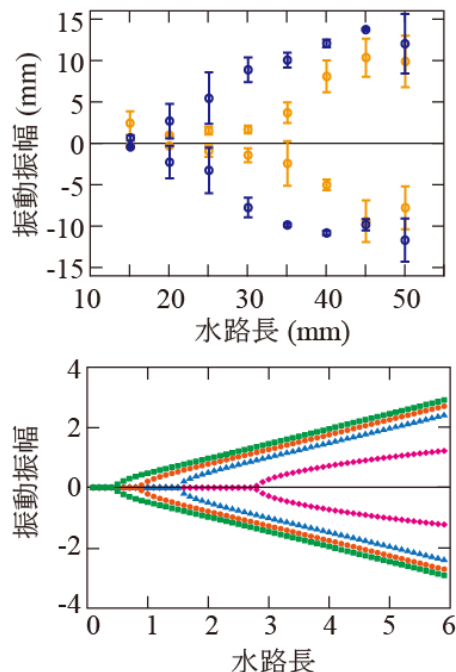


図2：水路長に依存した静止状態から振動運動への転移。(上：実験結果、下：数値計算結果)

(3) 実効的拡散で表した際に樟脳粒が拘束された状況で示す運動のモデリングとその縮約

(2)で示した樟脳分子の輸送を実効的な拡散係数で表せるという仮定のもと、領域内に閉じ込められたり、運動の自由度を拘束されたりする樟脳粒の運動について議論した。

まず、1次元の有限長さの領域でのみ運動が可能な樟脳粒の運動を考えた。樟脳分子の濃度の時間変化に関する偏微分方程式と樟脳粒の位置の変化に関する常微分方程式から成るモデルを考え、それを常微分方程式に縮約した。その結果、溶液の粘性を下げる、あるいは、領域の長さを長くすることにより、1次元領域の中心に静止する状態から、その周りで振動運動する状態へとHopf分岐を起こすことが明らかになった。また、この結果は実験とも比較し妥当であることを示した。(図2、5項の[雑誌論文]12)

また、2つの樟脳粒を剛体棒でつなぎ、その中心の位置を固定して回転運動のみを許すような系についても考察した。樟脳の運動は二次元状に広がる樟脳分子の濃度場を考えないといけなため、方程式の縮約にはBessel関数による展開(Hankel変換)を用いる必要があったが、常微分方程式に縮約することができた。その結果、2つの樟脳粒をつ

なく剛体棒の長さにより静止する状態から等速回転する状態へと pitchfork 分岐を示すことが明らかとなった。また、数値計算や実験においても同様の依存性を確認した。(5項の[雑誌論文]8)

さらにその延長として、2次元の円形の領域内に閉じ込められた樟脳粒の運動について議論した。離散化した Hankel 変換を用いて、1次元の場合と同様に樟脳濃度場および樟脳粒の位置についての微分方程式を少変数の常微分方程式に縮約した。その結果、円形領域に閉じ込められた樟脳粒は、中心を通る往復運動ではなく、円周に沿った回転運動を示しやすいことが明らかとなった。また実験によってもその理論的解析の妥当性が明らかとなった。本結果は論文として投稿準備中である。

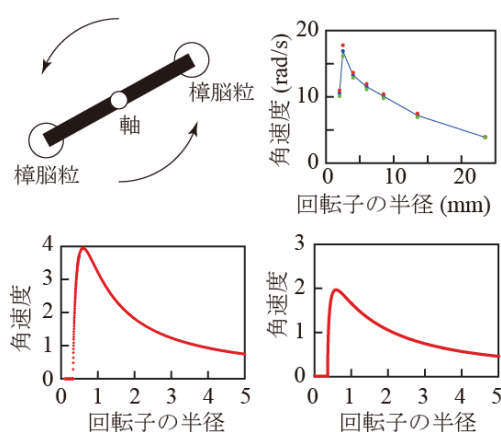


図3: 2個の樟脳粒を剛体棒でつないだ回転子の運動。(左上: 模式図、右上: 実験結果、左下: 数値計算結果、右下: 解析結果)

(4) 水面で界面張力により変形・分裂しつつ運動する液滴のモデリング

水面上に表面張力を下げる物質を拡散することにより運動する液滴に関して、界面張力や重力エネルギーを考慮して、液滴形状の汎関数として自由エネルギーを与え、その自由エネルギーを減らす方向に動くという解釈のもと、液滴の運動を記述するモデルを考案した。液滴の融合や分裂を数理モデルで記述するのは困難であるが、界面の扱いを工夫することにより、液滴が分裂、融合する現象も再現することができた。(5項の[雑誌論文]17)

(5) 油滴が変形しながら運動する実験系の解析

電解質を含んだカチオン性界面活性剤水溶液中において、アルデヒドとアルコールを混合したマイクロメートルサイズの油滴が、変形しながら方向転換して泳ぐアメーバ様の動きを見出した。電解質濃度、界面活性剤濃度ならびに油滴成分の組成を変えた際の顕微鏡観察と、アメーバ様の動きをする油滴の運動・形状の解析および周囲の流れ場解析から、油滴の後方に形成される急峻な界面張力勾配と油滴内部の局所的な対

流構造による運動機構を提案した。また、その変形の様子を楕円形と考え速度と楕円変形の相関を解析した。その結果、速度の変化に追従して変形が起こっていることが明らかとなり、その時間遅れは約0.1s程度であった。(5項の[雑誌論文]15)

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計19件)

- 1) H. Kitahata and N. Yoshinaga, "Effective diffusion coefficient including the Marangoni effect", *J. Chem. Phys.*, **148**, 134906/1-8 (2018). (査読有)
DOI: 10.1063/1.5021502
- 2) S. Nakata, K. Kayahara, H. Yamamoto, P. Skrobanska, J. Gorecki, A. Awazu, H. Nishimori, and H. Kitahata, "Reciprocating motion of a self-propelled rotor induced by forced halt and release operations", *J. Phys. Chem. C*, **122**, 3482-3487 (2018). (査読有)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12089
- 3) R. Tenno, Y. Gunjima, M. Yoshii, H. Kitahata, J. Gorecki, N. J. Suematsu, and S. Nakata, "Period of oscillatory motion of a camphor boat determined by the dissolution and diffusion of camphor molecules", *J. Phys. Chem. B*, **122**, 2610-2615 (2018). (査読有)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11903
- 4) M. Kuze, H. Kitahata, O. Steinbock, and S. Nakata, "Distinguishing the dynamic fingerprints of two- and three-dimensional chemical waves in microbeads", *J. Phys. Chem. A*, **122**, 1967-1971 (2018). (査読有)
DOI: 10.1021/acs.jpca.7b12210
- 5) S.-I. Ei, H. Kitahata, Y. Koyano, and M. Nagayama, "Interaction of non-radially symmetric camphor particles", *Physica D*, **366**, 10-26 (2018). (査読有)
DOI: 10.1016/j.physd.2017.11.004
- 6) A. S. Mikhailov, Y. Koyano, and H. Kitahata, "Hydrodynamic effects in oscillatory active nematics", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86**, 101013/1-9 (2017). (査読有)
DOI: 10.7566/JPSJ.86.101013
- 7) K. Nishi, S. Suzuki, K. Kayahara, M. Kuze, H. Kitahata, S. Nakata, and Y. Nishiura, "Achilles' heel of a travelling pulse subject to a local external stimulus", *Phys. Rev. E*, **95**, 062209/1-8 (2017). (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevE.95.062209
- 8) Y. Koyano, M. Gryciuk, P. Skrobanska, M. Malecki, Y. Sumino, H. Kitahata, and J. Gorecki, "Relationship between the size of camphor driven rotor and its angular velocity", *Phys. Rev. E*, **96**, 012609/1-8 (2017). (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevE.96.012609
- 9) J. Gorecki, H. Kitahata, N. J. Suematsu, Y. Koyano, P. Skrobanska, M. Gryciuk, M. Malecki, T. Tanabe, H. Yamamoto, and S.

- Nakata, "Unidirectional motion of a camphor disk on water forced by interactions between surface camphor concentration and dynamically changing boundaries", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 18767-18772 (2017). (査読有)
DOI: 10.1039/c7cp03252h
- 10) N. Ueno, T. Banno, A. Asami, Y. Kazayama, Y. Morimoto, T. Osaki, S. Takeuchi, H. Kitahata, and T. Toyota, "Self-propelled motion of monodisperse underwater oil droplets formed by a microfluidic device", *Langmuir*, **33**, 5393-5397 (2017). (査読有)
DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00092
- 11) H. Kitahata, H. Yamamoto, M. Hata, Y. S. Ikura, and S. Nakata, "Relaxation dynamics of the Marangoni convection roll structure induced by camphor concentration gradient", *Colloid. Surface. A*, **520**, 436-441 (2017). (査読有)
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.01.048
- 12) Y. Koyano, T. Sakurai, and H. Kitahata, "Oscillatory motion of a camphor grain in a one-dimensional finite region", *Phys. Rev. E*, **94**, 042215 (2016). (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevE.94.042215
- 13) S. Nakata, H. Yamamoto, Y. Koyano, O. Yamanaka, Y. Sumino, N. J. Suematsu, H. Kitahata, P. Skrobanska, and J. Gorecki, "Selection of rotation direction for a camphor disk resulting from a chiral asymmetry of a water chamber", *J. Phys. Chem. B*, **120**, 9166-9172 (2016). (査読有)
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05427
- 14) Y. Koyano, H. Kitahata, and A. S. Mikhailov, "Hydrodynamic collective effects of active proteins in biological membranes", *Phys. Rev. E*, **94**, 022416/1-11 (2016). (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevE.94.022416
- 15) T. Banno, A. Asami, N. Ueno, H. Kitahata, Y. Koyano, K. Asakura, and T. Toyota, "Deformable self-propelled micro-object comprising underwater oil droplets", *Sci. Rep.*, **6**, 31292/1-9 (2016). (査読有)
DOI: 10.1038/srep31292
- 16) Y. Matsuda, N. J. Suematsu, H. Kitahata, Y. S. Ikura, and S. Nakata, "Acceleration or deceleration of self-motion by the Marangoni effect", *Chem. Phys. Lett.*, **654**, 92-96 (2016). (査読有)
DOI: 10.1016/j.cplett.2016.05.008
- 17) K. H. Nagai, K. Tachibana, Y. Tobe, M. Kazama, H. Kitahata, S. Omata, and M. Nagayama, "Mathematical model for self-propelled droplets driven by interfacial tension", *J. Chem. Phys.*, **144**, 114707/1-9 (2016). (査読有)
DOI: 10.1063/1.4943582
- 18) M. Horie, T. Sakurai, and H. Kitahata, "Experimental and theoretical approach for the clustering of globally coupled density oscillators based on phase response", *Phys. Rev. E*, **93**, 012212/1-9 (2016). (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevE.93.012212
- 19) Y. Sumino, N. L. Yamada, M. Nagao, T. Honda, H. Kitahata, Y. B. Melnichenko, and H. Seto, "Mechanism of spontaneous blebbing motion of an oil-water interface: Elastic stress generated by a lamellar-lamellar transition", *Langmuir*, **32**, 2891-2899 (2016). (査読有)
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b00107
- [学会発表](計21件)
- 1) H. Kitahata, "Hydrodynamic coupling between active matters and pattern formation", 2017年11月20日-23日、International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2017, 仙台国際センター(宮城県・仙台市)
- 2) H. Kitahata, "Spontaneous Motion of a Droplet under Nonequilibrium Condition", 2016年12月13日-14日、17th RIES-Hokudai International Symposium on "柔", ガトーキングダム札幌(北海道・札幌市)
- 3) H. Kitahata, "Droplet motion coupled with pattern formation inside it", Interdisciplinary applications of nonlinear science, 2016年11月3日-6日、鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)
- 4) H. Kitahata, Y. Koyano, and A. S. Mikhailov, "Hydrodynamic collective effects of active proteins in biological membranes", International Workshop on Hydrodynamic Flows in/of Cells, 2016年11月24日-25日、首都大学東京南大沢キャンパス(東京都・八王子市)
- 5) H. Kitahata, "Spontaneous motion driven by interfacial tension gradient", Current and Future Perspectives in Active Matter", 2016年10月28日、東京大学(東京都・文京区)
- 6) H. Kitahata, "Spontaneous motion driven by surface tension gradient", International conference Patterns and Waves 2016, 2016年8月1日-5日、北海道大学(北海道・札幌市)
- 7) H. Kitahata, T. Sasaki, N. J. Suematsu, and T. Sakurai, "Spontaneous recurrence of deposition and dissolution of a solid layer on a solution surface", Gordon Research Conference: Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems, 2016年7月17日-22日、Stoweflake Conference Center, ストー(アメリカ合衆国)
- 8) H. Kitahata, "Motion of a Belousov-Zhabotinsky reaction droplet coupled with pattern formation", Pacificchem 2015, 2015年12月15日-20日、ホノルル(アメリカ合衆国)

- 9) H. Kitahata, “Spontaneous motion of an elliptic particles induced by surface tension gradient”, XXXV Dynamics Days Europe 2015, 2015年9月6日-10日, エクセター (イギリス).

〔その他〕

ホームページ等

北畑裕之のページ

<http://nonlinear.s.chiba-u.jp/~kitahata/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北畑 裕之 (KITAHATA, Hiroyuki)

千葉大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：20378532