

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 6 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05616

研究課題名(和文) マランゴニ対流生成消滅にともなう自己組織化膜形成ダイナミクスの研究

研究課題名(英文) Dynamics of self-organization induced by Marangoni instability

## 研究代表者

矢野 陽子(藤原陽子)(Yano, Yohko)

近畿大学・理工学部・准教授

研究者番号：70255264

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：生命活動には、心臓の鼓動や呼吸などのように、リズムを刻む現象が数多く見られます。このようなリズム運動は、非平衡な状態の中では非常に安定な定常状態として実現されています。今回我々は、このようなリズム運動の起源を探るために、マランゴニ対流発生に伴う表面張力の自発振動に着目しました。我々は、この振動現象が、2種類の界面活性剤が相互作用することによって起こっていることをつきとめました。また、最近開発した高速X線反射率測定装置によって、マランゴニ対流が発生するたびに、分子が規則的に並ぶことを見つめました。

## 研究成果の学術的意義や社会的意義

今回観測したリズム現象は、2種類の界面活性剤がそれぞれ別の役割を担うことによって発生しています。ドナー分子がマランゴニ対流を発生させ、その運動エネルギーがアクセプター分子の弾性エネルギーに変換されます。その弾性エネルギーは、アクセプター分子の運動エネルギーとなって、元の状態に戻るわけです。このように、それぞれ異なる機能を持つ分子を上手く組み合わせることによって、生命のリズムも生まれているに違いありません。

研究成果の概要(英文)：Regularly recurring phenomena are a common and important part of life activity. Such rhythmic behaviors are often seen in non-living systems under far-from-equilibrium conditions. The study of simple non-living systems provides clues to understand the origin of biological rhythms. Here, we focus on the spontaneous oscillation of surface tension associated with an intermittent Marangoni convective flow generated by two types of surfactants, partially soluble and insoluble in water. In this system, we find the collective motions of two surfactants interact with each other in a systematic manner to control a stable periodic motion. Recently developed time-resolved X-ray surface scattering technique enable the dynamical structure of the water surface under flow to be determined. We have repeatedly observed that lipid molecules at the air-water interface become regularly oriented normal to the surface at every onset of the Marangoni convective flow.

研究分野：化学物理

キーワード：マランゴニ対流 自発振動 水面上単分子膜 X線反射率法

## 1. 研究開始当初の背景

『水面上の分子のリズミカルな運動を直接観測—生命活動をつかさどるリズムの起源に迫る』

生命活動には、心臓の鼓動や呼吸などのように、リズムを刻む現象が数多く見られます。例えば、心臓の鼓動は2つのペースメーカー組織がカルシウムイオンをキャッチボールのように受け渡すことによってリズムが生まれています。このようなリズム運動は、移りゆく(非平衡な)環境の中では非常に安定な定常状態として実現されています。固定した系につながれたおもりを想像してみましょう。何もしなければ、おもりは静止していますが、おもりを糸がたわまないように少し持ち上げてから手を離すと、おもりは振り子のように振動し始めます。空気抵抗などが無ければ、おもりは安定に振動し続けます。このように、刻々と変化し続ける非平衡な環境の中で、我々生物はリズムを刻むことによって安定に生命活動を営んでいると言えます。ですので、リズムがどのようなしくみによって発生するかを調べることは、生命活動を理解する上で非常に重要です。

## 2. 研究の目的

今回私たちは、リズムを刻む非常にシンプルな系について着目しました。この系は、水と2種類の界面活性剤から成ります。界面活性剤というのは、洗剤などのような、水と油の両方に溶ける物質です。水に少量の界面活性剤をたらすと、界面活性剤の液滴は水面上を駆け回ります。これは『マランゴニ対流』と言って、界面活性剤をたらした部分の表面張力が局所的に小さくなり、表面張力の大きい部分に引っ張られることによって、水面に流れが生じる現象です。昔からある『樟脳船』という玩具は、船尾に載せた樟脳が水面に溶けだすことによって発生したマランゴニ対流を推進力にして走る船です。

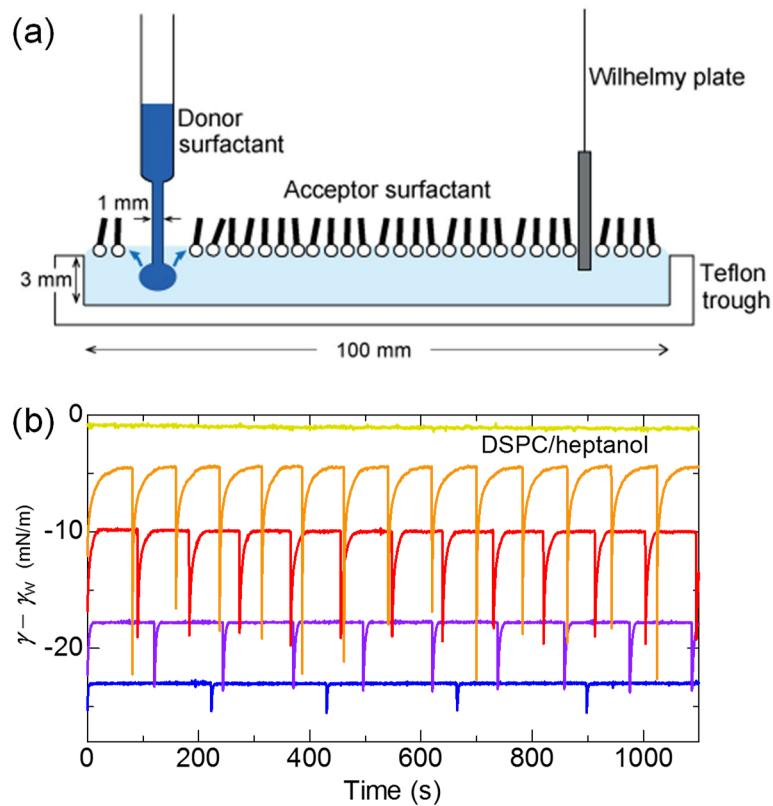
界面活性剤の液滴は、水面上に均一な界面活性剤の膜ができるまで駆け回ります。樟脳船もそうになったら止まってしまいます。ところが、界面活性剤を水中に沈めておくと、マランゴニ対流を半永久的に起こすことができます。このとき、水面の表面張力を測ってみると、表面張力が周期的に増減を繰り返していることがわかりました。この現象は、『表面張力の自発振動』と呼ばれ、2000年前後にかけて、精力的に研究されました。その結果、水中の界面活性剤が水面に浮上することによって水面にマランゴニ対流を発生させ、再び水中に溶けることを繰り返していることがわかりました。すなわち、この現象は、界面活性剤(マランゴニ対流の発生源となりますので、これ以後ドナー分子と呼びます)がわずかに水に溶けることが重要になります。それ以外にも、水を入れた容器の形状も現象に大きくかかわることがわかってきました。一方、水面にあらかじめ水に溶けない界面活性剤(アクセプター分子と呼びます)を展開しておくこと(図1(a))、『表面張力の自発振動』が、起こりやすいこともわかりました(図1(b))。ですが、何故起こりやすくなるか、については謎でした。

## 3. 研究の方法

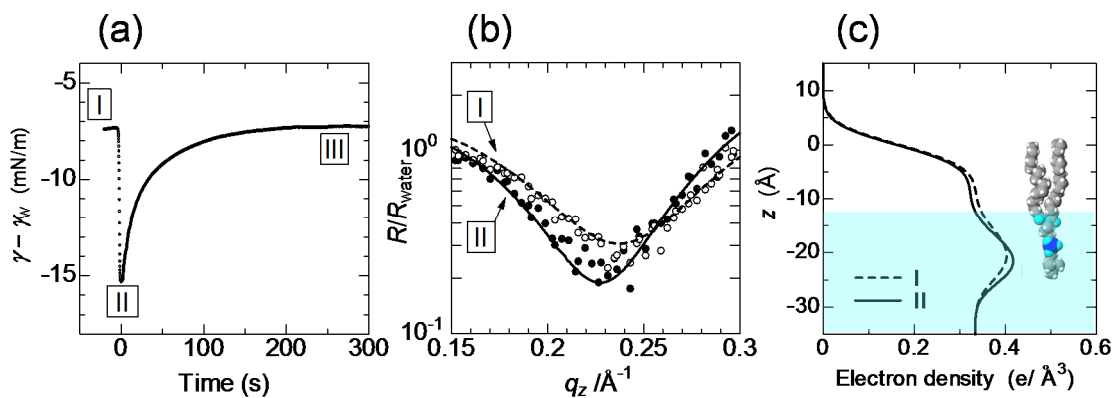
私たちは、X線を水面に照射し水面で反射する割合(反射率)を計測することによって、水面の構造を分子レベルで観測しました。X線反射率法は、表面に対する入射角を変えながら反射率を測定する方法が一般的で、測定に時間がかかります。ですが、元物質構造科学研究所(物構研)副所長であり、名誉教授の松下 正先生(享年72歳)が開発した(<https://www2.kek.jp/ja/newskek/2008/marapr/rainbow.html>)装置は、入射角の代わりに様々な波長をもつ虹色のX線を水面に集光することによって、従来の1万分の1の時間での測定を可能としています。

## 4. 研究成果

私たちは、『表面張力の自発振動』が、起こっている水面のX線反射率測定を行いました。図2(a)は表面張力の時間変化です。状態(I)では表面張力は一定ですが、ある瞬間に急激に減少し(状態(II))、その後ゆっくりと回復して元の状態に戻ります(状態(III))。図2(b)はX線反射率曲線、図2(c)は(b)から求めた水面深さ方向の密度分布を表しています。水面にはアクセプター分子としてリン脂質を展開しています。リン脂質は、水に溶ける部分(親水基)が水中にもぐり、水に溶けない部分(疎水基)を空気中に突き出すように並んでいます。図2(c)から、状態(II)は状態(I)よりも密度のコントラストがはっきりしていることがわかります。すなわち、状態(II)は、状態(I)よりも分子が直立して規則構造を形成していることがわかりました。



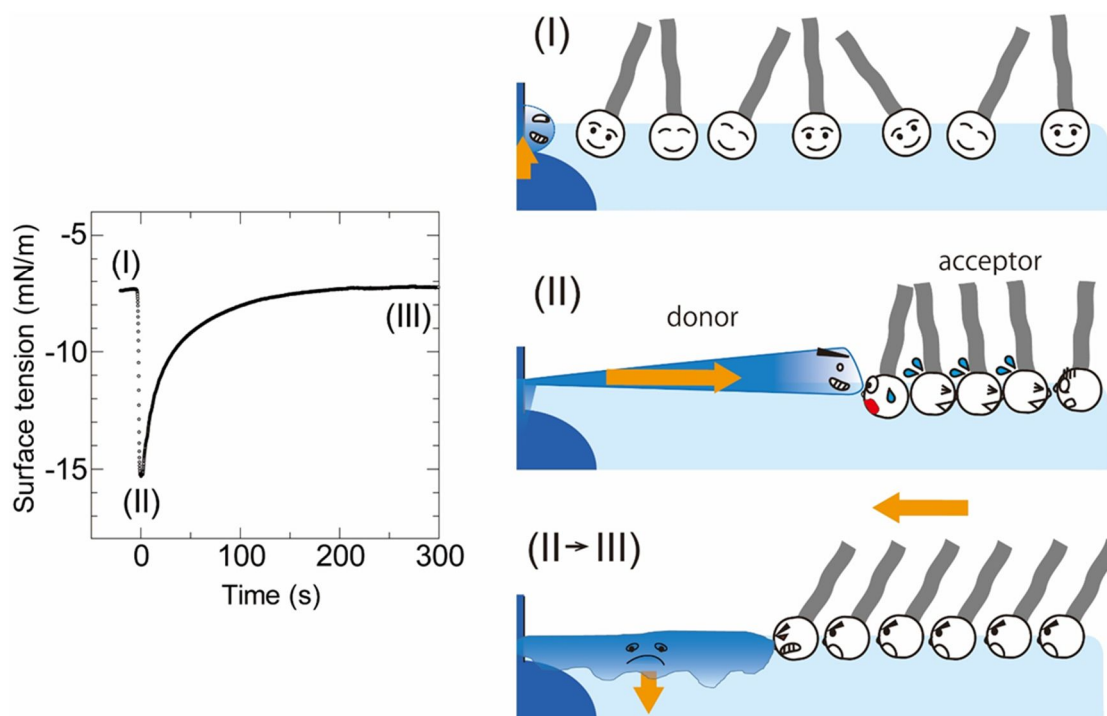
**Fig. 1** (a) Experimental setup. The surface tension is measured using a Wilhelmy plate. (b) Oscillations of surface tension produced by 1-heptanol in the presence of a spread monolayer of DSPC with different initial surface pressure,  $\Pi_0$ .  $\gamma - \gamma_w$  is the difference of the surface tension with that for water,  $\gamma_w$ . Yellow:  $\Pi_0 = 0$  mN/m (25  $\mu$ L of  $10^{-3}$  mol/L DSPC); Orange:  $\Pi_0 = 5$  mN/m; Red:  $\Pi_0 = 10$  mN/m; Purple:  $\Pi_0 = 17$  mN/m; Blue:  $\Pi_0 = 23$  mN/m.



**Fig. 2** (a) Surface tension for DSPC/octanol averaged over 41 oscillations under the condition of  $\Pi_0 = 7$  mN/m. (b) X-ray reflectivity curves of DSPC films taken at states I (open) and II (closed) divided by that of water. The dashed and solid curves are the reflectivity curves for the “static” DSPC monolayers formed under the conditions of  $\Pi_0 = 6.4$  and 14 mN/m, respectively. These curves coincide with those for the monolayers with Marangoni flow, which indicates that the monolayer was compressed to give a highest surface pressure at state II. (c) Electron density profiles corresponding to the fits of the reflectivity curves

under the conditions of  $\Pi_0 = 6.4$  (dashed) and 14 mN/m (solid). The z-axis is taken normal to the water surface. The peaks originate from the phosphor group of DSPC penetrated in the water.

以上のことより、次のようなことが起きていると言えます。はじめは、水中の液滴からドナー分子が水面に浮上します(I)。ある程度の濃度に達すると、水面に表面張力差ができてマランゴニ対流が発生します。このとき、水面上のアクセプター分子が対流に押し流されるために、個々の分子は直立します(II)。圧縮されたアクセプター分子は、縮められたバネのように元に戻ろうとします。その一方で、水面に広がったドナー分子は、水中に溶けていきます(II) (III)。このような過程が1サイクルとなって、リズムカルな運動が起こっていることがわかりました。さらに、ドナー分子の水への溶けやすさが表面張力の自発振動の周期を決め、アクセプター分子が形成する膜の弾性率が振幅を決めていることもわかりました。



**Fig. 3** Schematic illustration of the behaviour of the donor and acceptor surfactants during the spontaneous oscillation of surface tension. (I) The Marangoni flow of the donor surfactant compresses the acceptor surfactant. (II - III) The acceptor surfactant expands while the donor surfactant dissolves in water.

今回観測したリズム現象は、2種類の界面活性剤がそれぞれ別の役割を担うことによって発生しています。ドナー分子がマランゴニ対流を発生させ、その運動エネルギーがアクセプター分子の弾性エネルギーに変換されます。その弾性エネルギーは、アクセプター分子の運動エネルギーとなって、元の状態に戻るわけです。このように、それぞれ異なる機能を持つ分子を上手く組み合わせることによって、生命のリズムも生まれているに違いありません。

この研究成果は、J. Phys. Chem. Lett. に投稿中です。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 奥野真里, 江畑翔一, 西川寿規, 小川裕彌, 矢野陽子	4. 巻 50
2. 論文標題 X線回折 / 赤外分光同時測定システムの開発とココアバター の融解過程の観測	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 X線分析の進歩	6. 最初と最後の頁 161-168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 奥野真里, 江畑翔一, 西川寿規, 小川裕彌, 矢野陽子
2. 発表標題 X線反射率 / 赤外分光同時測定システムの開発
3. 学会等名 X線分析討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢野陽子, 井上雄介, 新田優斗
2. 発表標題 アルコール / 水界面で生じるマランゴニ対流
3. 学会等名 溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

生命のしくみを解き明かせ～液体界面で起こる特異な現象の観測～  
[http://www.kindai.ac.jp/sci/research/forefront\\_research/yano\\_yohko.html](http://www.kindai.ac.jp/sci/research/forefront_research/yano_yohko.html)

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----