

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05444

研究課題名(和文) 界面張力・流れ分布計測による自己駆動系の運動機構評価

研究課題名(英文) Study of the mechanisms of self-propelled systems by interfacial tension and surface flow distribution measurements

研究代表者

野本 知理 (NOMOTO, Tomonori)

千葉大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：00510520

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では当初、界面変形を伴わない界面張力勾配の形成・界面張力・流れ分布評価を試みたが、得られた系の界面張力変化が小さく流れも弱かったり、界面張力値も本来の値と乖離する場合があった。そこで測定系の工夫により界面変形の影響を受けにくくするのではなく、界面変形が起きてもその影響を補正可能な測定法の考案・構築を行い、樟脳船の運動機構について界面張力・表面流速の観点から議論を行った。今回開発した手法は本研究で目的とした界面張力をその変化源直近から評価するための手法としても汎用性が高く、不均一な界面張力と表面の流れの時間依存性・空間依存性の研究の応用範囲を今後さらに広げることが可能になると期待している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では界面の傾斜に対応した界面張力測定法としてQELS法を拡張した手法を開発し、自走系の駆動メカニズムについての議論を行うことができた。純水表面の樟脳船の測定のように、界面変形に影響されない界面張力・表面流速測定法の開発により従来測定できなかった自走系の駆動力測定を実現したことは、自走系のメカニズムの理解に大いに資するものである。本研究の当初の目的である界面張力変化源近傍の評価についても、本研究により汎用性が高い手法をもたらすことができた。ゆえに本研究の成果をきっかけとして、不均一な界面張力分布・表面对流を伴う界面の研究に対する新しい視点をもたらされることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we initially attempted to form and analyze an interfacial tension gradient with Marangoni flow without surface deformation. However, there were cases where the observed interfacial tension differences and flows were small that was inappropriate for analysis. Therefore, instead of making the measurement system less susceptible to the effects of interfacial deformation, we constructed an interfacial tension/flow measurement method that could be applicable to the surfaces with interfacial inclinations. We discussed the driving forces of self-propelled camphor boat on pure water using the developed system. The method developed in the current study has high versatility as a method for evaluating the interfacial tension with deformation. We expect that these results can expand the application range of research on non-equilibrium phenomena involving interfacial tension and surface flow.

研究分野：物理化学・分析化学

キーワード：界面 界面張力 マランゴニ流 アクティブマター 自己駆動系 ソフトマター 光散乱

1. 研究開始当初の背景

近年,自己駆動の仕掛けを内包した物質・複合系の構築と,その光照射,濃度勾配等による制御など,化学反応を駆動力とした自己駆動系の構築が盛んになっている。こうした自己駆動系は細胞や生命活動の人工モデルとして,また薬物送達システムや分離分析の媒体としてなど,幅広い応用が期待される。

これらの系が置かれるミリメートル以下のスケールにおいて,主要な役割を果たしている力は界面張力であり,界面張力を利用した自己駆動系としても様々なメカニズムが提唱されている。たとえば代表的な自己駆動系である樟脳船(プラスチックシートに固体の樟脳を張り付け水に浮かべた自走系,図1(a))の場合,樟脳が溶解・吸着する後方と船前方に掛かる界面張力の差を駆動力として自走がおきる。ほかにも,駆動される物体の前方に界面張力勾配由来の流れ(マランゴニ対流)を生じさせ,粘性力で流れに乗せることで駆動されるもの(図1(b))や,自己駆動される液滴表面の吸着分子密度を偏らせることでマランゴニ対流を発生させ,その反作用により駆動するもの(図1(c))などが提案されている。

一方,こうした自己駆動系構築の研究において,実際の駆動機構は深く議論されないことも多く,提案されているメカニズムが実際に起きているとは考え難い例も多い。液滴の分裂など想定外の挙動になる場合もある。これは系が非平衡系である上に,界面張力変化等の実測をもとに評価するための手法が確立されておらず,さらには駆動の源である不均一な界面張力分布とマランゴニ対流の関係についても,測定手法的な制約からこれまで実験的に検証されてこなかったためである。こうした系の運動機構を実験的に評価できるようにするには,不均一な濃度・温度分布と界面張力分布・流れ分布の関係を定量的に評価する手法が不可欠といえる。

2. 研究の目的

界面が関与する自己駆動系メカニズムについての従来のアプローチとしては,界面張力の実測を伴わない動画観察の結果に理論やシミュレーションを組み合わせでの議論がほとんどである。プローブや界面変形を利用する一般的な界面張力測定手法では,プローブ自身の影響により時間と共に刻々と変化していく動的な界面の測定に適していないためである。一方,申請者らが開発を進めてきた準弾性レーザー散乱法(QELS法)による方法では,界面の揺らぎに伴う界面張力波の周波数から界面張力・流速を得るため,一般的な手法とは違い界面張力・流れの分布の非侵襲測定が可能である(図2)。

自己駆動系周囲の界面張力分布については,ある程度離れた位置(>1 cm)であるならば申請者らによる計測が行われてきた¹⁻⁵。一方,自己駆動系の駆動力となる,界面張力不均衡の源であ

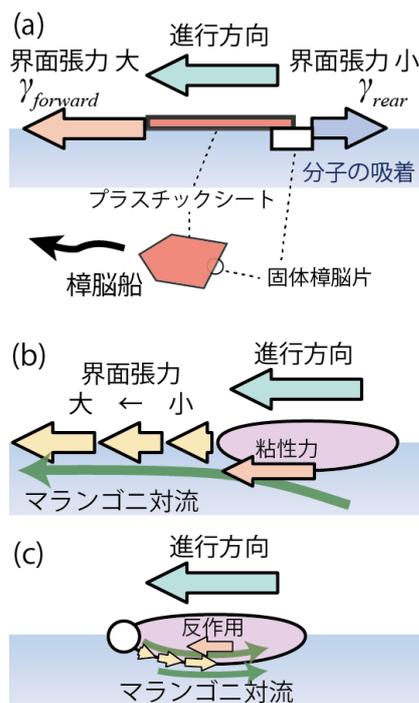


図1: 界面張力による自己駆動系の例と運動機構の例。

る吸着分子源・熱源直近，数ミリ以内については，運動の鍵となる箇所であるにもかかわらず，界面変形の影響が大きく測定されたことがない。ゆえに本研究では，自己駆動系の運動の鍵となる界面張力分布と流れの関係について，界面張力変化の要因となる固体・熱源等の直近から時間・位置依存性を評価できる手法の開発を目的とした。

3. 研究の方法

界面張力・表面流速測定法としては，申請者らが開発した QELS 法の測定装置を用いた。自己駆動系の駆動機構として図 1 で示した 3 種類の過程のうち，(a)，(b) については申請者らの研究により界面張力分布が明らかになっている。これらの系では QELS 法による時間分解界面張力測定から駆動機構についてある程度は議論できるようになってきた。しかしこれらの系においても，メニスカスによる界面変形が大きな自走系周囲については測定困難な場合も多い（図 3 (a)）。そこで本研究では当初，光反応で界面活性が変化する分子を用い，界面変形を伴わない界面張力勾配・マランゴニ対流の検出を試みた（図 3 (b)）。

近年，アゾベンゼン誘導体を濾紙に含ませ，シス体・トランス体の界面張力差と光異性化により駆動させる系⁶が報告されていることをヒントに，本研究では逆に水溶性アゾベンゼン誘導体を水中に溶解させ，界面活性分子の吸着状態の不均衡を光反応で生成させて光照射領域からその周辺領域に至る界面張力位置依存性と，濃度勾配に伴うマランゴニ対流の測定を試みた。

光異性化分子としてアゾベンゼン 3,3'-ジカルボン酸(ADC)を用い，トランス体水溶液に紫外光を照射したり，シス体水溶液に可視光を照射しながら表面張力測定や粒子観察を行ったところ，水面の流れや表面張力の低下・上昇が観測された。シャーレに入れた ADC(10 mM)，NaOH 水溶液(0.1 M)について，あらかじめ紫外線(365 nm)で cis 体にした後に青色光(442 nm)を照射しながら表面張力測定を行ったときの表面張力測定結果を図 4 に示す。2 mN/m 程度の表面張力上昇が観測されたが，これは青色光照射に伴う cis-trans 異性化と trans 体脱離によって表面張力が上昇したことによると考えられる。しかし ADC 水溶液の測定系においては，表面張力変化が小さく，自走系で重要とな

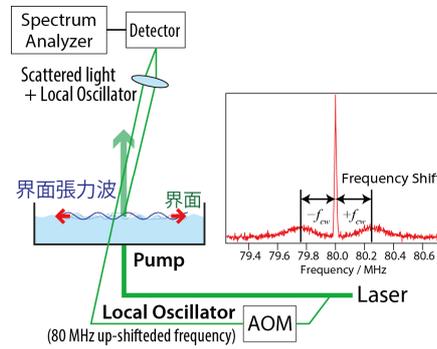


図 2：準弾性レーザー散乱法(QELS 法)の概要。界面の熱揺らぎに伴う光散乱の周波数から界面張力を算出する。

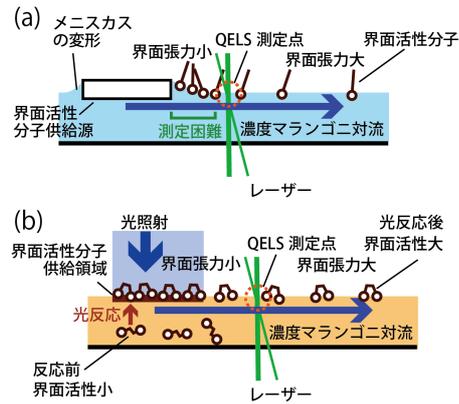


図 3：QELS 法による (a) 界面活性剤供給源 (固体) 付近の界面変形下の界面張力・流速測定と (b) 光異性化分子を用いた界面張力勾配の形成・界面張力測定

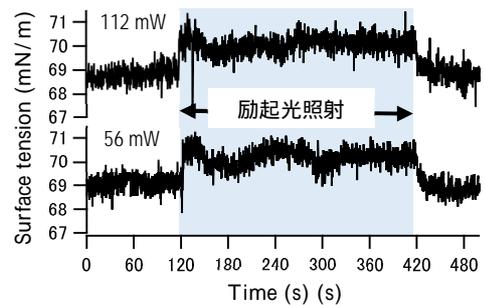


図 4：青色光(442 nm)照射前後の ADC(10 mM)-NaOH(0.1 M)水溶液の表面張力時間変化。あらかじめ UV 照射で cis 体に変換した水溶液に青色光を照射すると照射領域内において cis-trans 異性化とそれに伴う吸着状態の変化が起き，2 mN/m 程度表面張力が上昇した。光照射を止めると元に戻った。

るマランゴニ対流を十分に誘起することが難しかった。

そこで本研究では測定系の工夫により界面変形の影響を軽減する当初の方針から、界面変形の影響を受けても信頼できる測定値を得ることができる手法の開発へと方針転換して研究を進めることとして、QELS 法における界面傾斜時の散乱光挙動・界面張力波周波数変化の確認、およびフィードバック光学系を使った界面傾斜対応型 QELS 測定系の開発を行った。

4. 研究成果

界面変形が QELS 法に及ぼす問題点としては、検出器に散乱光が入らなくなってしまう問題と界面変形によって散乱角が変化してしまう問題があった。ここで光ヘテロダイン検出法を用いて行う実際の測定系を踏まえて界面の傾斜を考えると、界面の傾斜が起きても同時に入射する参照光の方向を追跡しながら測定を行うことで界面変形の影響を軽減できることが分かった。ゆえに今回、図 5 (右下) に示すような装置系を用いることで参照光(reference)が常に検出器に導入されるようなフィードバック光学系を構築した。実際に得られた水のメニスカスの傾斜に伴う見かけの界面張力変化を図 5 (左上グラフ) に示す。レンズ・フィードバック光学系共に使用せず検出器に入射した場合(青印)は界面傾斜で界面張力が本来の値(72 mN/m)から著しくずれたのに対し、フィードバック光学系を用いた結果(緑印)では本来の値からのずれは小さい。さらに界面傾斜を考慮した補正を行うと 6 度の傾斜まで本来の値を維持した(赤印)。これにより、数度程度のメニスカス変形であれば、界面張力や界面流速が問題なく得られることが確認された⁷。

ここまでの研究により、従来法では測定困難な界面にも適用範囲を広げることができたことから、今回、これまで測定できなかった純水表面を自走する樟脳船の運動機構について検証を行った。シャーレ内の純水表面を自走する樟脳船について QELS 法による時間分解界面張力・表面流速分布測定、および変位計による水面高さの時間分解測定を行い、樟脳船前後の位置分布としてあらわした結果を図 6 に示す。樟脳船前方では変化が少

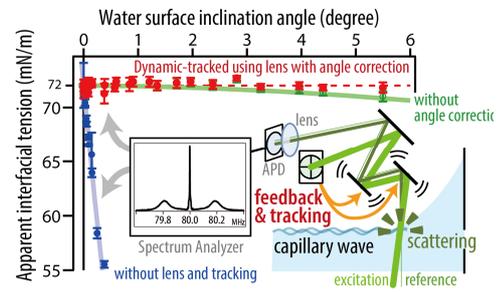


図 5：フィードバック動作により界面傾斜を補償するタイプの QELS 測定系の概要図(右下)と、純水のメニスカスに適用した場合の見かけの界面張力(左上グラフ)⁷

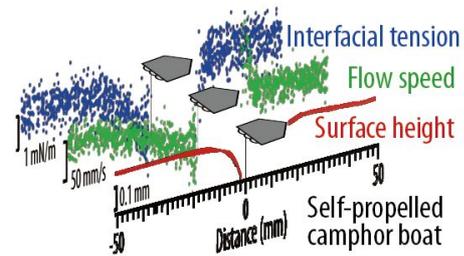


図 6：界面傾斜対応型 QELS 測定系で取得した自走樟脳船前後の界面張力(青)、表面流速(緑)分布、および変位計で同時測定した液面高さの位置分布(赤)⁷

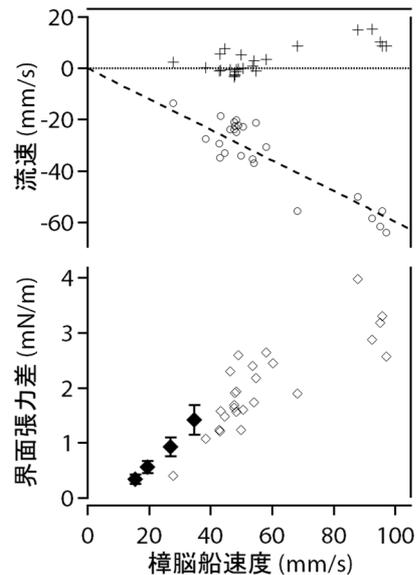


図 7：自走樟脳船前後の流速・界面張力差の樟脳船速度依存性⁷。黒色菱形は以前測定された樟脳溶液上の樟脳船の界面張力差⁵、白丸が今回測定された後方流速、+印が前方流速、白抜き菱形◇が界面張力差である。

ないのに対し、樟脳船後方では界面張力の低下と大きな後方対流、および水面高の低下が観測された。さらに、これらの結果から樟脳船速度依存性を算出した結果が図7になる。前後の界面張力差と後方の流れについては樟脳船速度と明らかな相関がある。これらの結果を基に運動方程式を考えることで、純水表面の樟脳船についても、その駆動力は前後の界面張力差に由来するということを実験的に示すことができた。以上の結果は従来の30倍の時間分解能のQELS測定を実現し、樟脳船周囲の界面変形に影響されない界面張力・表面流速測定法を開発できたことではじめて得られた成果である⁷。

以上のとおり、本研究では界面の傾斜に対応した界面張力測定法としてQELS法を拡張した手法を開発し、自走系の駆動メカニズムについての議論を行うことができた。本研究の当初の目的である界面張力変化源直近を評価するための方法としても、今回開発した手法はより汎用性が高くなった。ゆえに本研究の成果により、不均一な界面張力と表面の流れの時間依存性・空間依存性の研究の応用範囲を今後さらに広げることが可能になると期待している。

参考文献

1. Y. Watahiki, T. Nomoto, L. Chiari, T. Toyota, and M. Fujinami, *Langmuir*, **2018**, *34*, 5487.
2. Y. Karasawa, T. Nomoto, L. Chiari, T. Toyota, and M. Fujinami, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2018**, *511*, 184.
3. S. Oshima, T. Nomoto, T. Toyota, and M. Fujinami, *Analytical Sciences*, **2014**, *30*, 441.
4. T. Nomoto, T. Toyota, and M. Fujinami, *Analytical Sciences*, **2014**, *30*, 707.
5. Y. Karasawa, S. Oshima, T. Nomoto, T. Toyota, and M. Fujinami, *Chem. Lett.*, **2014**, *43*, 1002.
6. Y. Norikane, S. Tanaka, and E. Uchida, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 7225.
7. T. Nomoto, M. Marumo, L. Chiari, T. Toyota, and M. Fujinami, *J. Phys. Chem. B*, **2023**, *127*, 2863.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nomoto Tomonori	4. 巻 98
2. 論文標題 Color-Observable Simple Raman Spectroscopy for Live Exhibitions Using a Consumer Digital Camera	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Chemical Education	6. 最初と最後の頁 3356 ~ 3361
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jchemed.1c00584	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Nomoto Tomonori, Marumo Mizuki, Chiari Luca, Toyota Taro, Fujinami Masanori	4. 巻 127
2. 論文標題 Time-Resolved Measurements of Interfacial Tension and Flow Speed of the Inclined Water Surface around a Self-propelled Camphor Boat by the Quasi-elastic Laser Scattering Method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 2863 ~ 2871
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpccb.3c00466	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8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 高山壮太・藤浪真紀・野本知理・Chiari Luca・末松信彦
2. 発表標題 準弾性レーザー散乱法による水面自己駆動しょうのうシートの運動分岐の機構解明
3. 学会等名 第82回分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤浪真紀・荒木道備・野本知理・Chiari Luca
2. 発表標題 表面張力・対流速度測定による水表面上のしょうのう船集団運動の機構解明
3. 学会等名 第82回分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野本知理
2. 発表標題 デジタル一眼カメラを使った分光実験ライブ演示用簡易分光器
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒木 道備 ・ 野本 知理 ・ Chiari Luca ・ 藤浪 眞紀
2. 発表標題 準弾性レーザー散乱法を用いた樟脳船自己駆動運動の機構解明のための表面張力・対流速度測定
3. 学会等名 第81回分析化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤浪 眞紀・若佐 怜慧・高山 壮太・野本 知理・Chiari Luca・末松 信彦
2. 発表標題 水面自己駆動しょうのうシートの運動分岐
3. 学会等名 日本分析化学会第70年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野本知理
2. 発表標題 実験室から配信する分光実験ライブショー
3. 学会等名 第十回日本サイエンスコミュニケーション協会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 若佐 怜慧・綿引 靖人・Chiari Luca・野本 知理・豊田 太郎・藤浪 真紀
2. 発表標題 液液界面において集団運動する自己駆動粒子周囲の界面張力と対流
3. 学会等名 日本分析化学会 第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉田 伸之介・野本 知理・Chiari Luca・豊田 太郎・藤浪 真紀
2. 発表標題 膜張力・流動性計測によるイオン-脂質二重膜間相互作用のアニオン効果
3. 学会等名 日本分析化学会 第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究協力者	藤浪 真紀 (FUJINAMI Masanori) (50311436)	千葉大学・大学院工学研究院・教授 (12501)	
研究協力者	豊田 太郎 (TOYOTA Taro) (80422377)	東京大学・大学院総合文化研究科・准教授 (12601)	
研究協力者	キアリ ルカ (Chiari Luca) (20794572)	千葉大学・大学院工学研究院・助教 (12501)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	木村 春樹 (KIMURA HARUKI)	千葉大学・大学院融合理工学府・大学院生 (12501)	
研究協力者	塚本 大輝 (TSUKAMOTO DAIKI)	千葉大学・工学部・学生 (12501)	
研究協力者	丸茂 瑞希 (MARUMO MIZUKI)	千葉大学・大学院融合理工学府・大学院生 (12501)	
研究協力者	落合 時生 (OCHIAI TOKIO)	千葉大学・工学部・学生 (12501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関