

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 21 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (特設分野研究)

研究期間：2014～2016

課題番号：26520205

研究課題名(和文) 変分原理に基づいた界面張力の概念の普遍化と測定への応用

研究課題名(英文) Interfacial tension from the view point of variational principle

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：平衡状態にある系においては界面張力の概念は確立しており、それを基盤として現象を変分問題として数学的に定式化できる。しかしながら、界面張力に空間的な勾配や空間的な不均一がある系に関しては、まだ確定的な知見がない。そのため、界面張力が異方的な液滴系、基板との接触面と自由表面とで界面張力が異なるような楔形基板に挟まれた液滴、表面で界面活性剤が移動することにより変形する界面、などについて、モデルを構築しその数理的解析や数値計算をすることにより研究を進めた。

研究成果の概要(英文)：In equilibrium systems, the concept of interfacial tension has already been established, and many phenomena can be mathematically formulated based on variational principle considering it. In nonequilibrium systems, such as those with nonuniform interfacial tension, however, we have not yet constructed definite formulation. In order to approach it, we studied on several systems such as a liquid droplet with anisotropic interfacial tension, a droplet in contact with the wedge-shaped substrate, interface deformed by the convection induced by surfactants on the surface.

研究分野：非線形物理学

キーワード：界面張力 変分原理 マランゴニ効果 自己駆動液滴 極小曲面 微分幾何学 表面張力

## 1. 研究開始当初の背景

界面張力(表面張力)の概念は、18世紀にはすでに知られており、Laplace、Youngらにより、界面(表面)をできるだけ小さくする性質であるということが見出された。de Gennesらは、著書「表面張力の物理学」(原題: "Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves")の中で表面張力に関連するさまざまな物理現象を紹介し、その定式化を行っている。界面張力を「界面があるために余分に得られる単位面積あたりの自由エネルギー」と考え、系全体の自由エネルギーを、界面上で界面張力を積分したものと定義することにより、変分問題として数学的に定式化できる。このような定式化により、接触点での界面形状を決める Laplace-Youngの式は3枚の界面が接触した点における変分問題の極小解として捉えることができ、Laplace 圧は、変分問題に体積保存が拘束条件として加わった時の Lagrange の未定定数に相当するものとして捉えることができる。このように一様な界面張力がある場合の界面形状に関する議論はすでに確立されているが、界面張力が局所的に異なるような場合についての取り扱いはまだ確立されていない。しかし、そのような状況は、現実の現象によく現れるのでその定式化は重要である。

一方で、界面形状の問題は数学、特に微分幾何学分野でも古くから扱われており、界面エネルギーが一定の場合には、全エネルギーが極小になる自己交差しない閉曲面は球面しかないことが証明されている。また、閉曲面でない場合は、いくつかの曲面の種類に場合分けされている。一方、界面エネルギーが界面の法線方向の向きによってエネルギーが異なる場合のエネルギー極小曲面が議論される。このような場合、界面エネルギーの和が最小になる閉曲面はもはや球ではなくなる。このような閉曲面で自己交差しないものは Wulff 図形と呼ばれる。また、一般的に界面エネルギーの和が最小になる曲面は非等方的平均曲率一定曲面と呼ばれ、Wulff 図形と関連付けて議論することができることが知られている。2010年には、分担者である小磯らにより、「非等方的表面エネルギーの臨界点で種数0の閉曲面は Wulff 図形に限る」ことが証明されている。このような Wulff 図形の概念は、結晶の平衡系などにおいては物理学に導入されているが、気液あるいは液液界面の形状を考える際に、Wulff 図形の考え方をを用いた議論はこれまでされていなかった。

代表者である北畑は平成21年度~24年度まで JST さきがけ「数学と諸分野の協働によるブレークスルーの探索」の助成を受けて「非平衡系における界面張力の数理物理学」のテーマのもと研究を進めてきた。研究分担者である小磯も同じさきがけプロジェクトに参画し、「幾何学的変分問題の解の大域解析とその応用」というテーマで平成20年度

~23年度まで研究を進めてきた。北畑は物理学の出身であり、主に非平衡条件下で、自発的に運動する粒子や液滴について、実験と数理モデリングを基礎とした研究を行ってきた。特に界面張力を自発的に変えながら運動する液滴の数理モデルの解析などを行った。一方、小磯は数学の出身であり、変分問題を用いた極小曲面に関する研究を微分幾何学の立場から行ってきた。そのため、JST さきがけのプロジェクト以前は知り合う機会は無かったが、JST さきがけの会議の際に顔を合わせて以来、議論を重ねてきた。その中で、物理学で扱っている界面張力の考え方は、微分幾何学と非常に相性がよく、数学の立場から見直すことにより、数学としての新たな問題提起につながる可能性があることに気付いた。さらに、得られた知見を応用することにより、界面張力の測定技術の向上や非平衡の界面張力の物理的考察を新たな段階にステップアップさせることが期待される状況にあった。

## 2. 研究の目的

上述したように、平衡系においては、微分幾何学に基づいた変分問題と物理学における界面張力の考え方に基づいた界面の形状の議論は矛盾しない。ところが、系を非平衡状態にまで拡張した際、界面張力が位置による場合の界面形状は物理的には流体力学を考慮しながら議論する必要がある。それに対して、微分幾何学では、確立された Wulff 図形という概念がある。ただし、この場合、流れの効果は考えていないので、両者の結果は一致しない。そこで、物理学と微分幾何学の両面からアプローチすることにより、新たな知見が得られると考えられる。

また、微分幾何学の問題として、位置によって変化する体積あたりのエネルギーを導入した問題がある。これは、実際の系では、空気中で液滴を作った時に重力の影響を受けて球形から変形する場合に相当する。この形状を解析することにより、界面張力を測定する方法は懸滴法として知られているが、微分幾何学による知見を用い、かつ、画像解析のアルゴリズムを工夫することにより、より界面張力測定の精度を上げることができると期待される。

そこで、数学と物理学の両面から、界面張力に関係する現象の記述を行い、特に界面張力が位置や向きによって異なるような非平衡状態にある系における界面張力の概念を普遍的に理解することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究の中では、界面張力に空間的な勾配がある系に関して、具体的な系の物理学的数学的な記述を行う中で、一般的な理解を得ることを目指した。そのため、界面張力が異なる液滴系、基板との接触面と自由表面とで界面張力が異なる楔形基板に挟まれた液滴、

表面で界面活性剤が移動することにより変形する界面、などについて、モデルを構築しその数理解析や数値計算をすることにより研究を進めた。

#### 4. 研究成果

上述したように、本研究においては、空間的に勾配がある系や、位置・方向によって界面張力が異なる系について、具体的な系についてのモデリング、数値計算を通して研究を進めてきた。以下にそれぞれの課題に関して述べる。

##### (1)界面張力勾配のある非圧縮性の液滴

本研究の開始以前に、界面張力勾配のある非圧縮液体の例として Belousov- Zhabotinsky 反応の液滴系の研究を進めていた。この系において、自発的に化学波が発生することで界面に界面張力勾配ができ、運動するは既に報告していた。そこで、その発展として、本年度は、理論的に予測されている液滴内部でのマランゴニ対流を可視化し、液滴の運動の向きの変化とともにその対流の向きが変わることを見出し、報告した。これは、理論モデルにより予想されるものと定性的に一致していた。さらに、理論的に、マランゴニ対流のために起こるエネルギー散逸が、界面でのストレスにより得られる仕事とバランスすることも導いた。(5項の[雑誌論文]15)

##### (2)界面張力差により自発的に運動する液滴の数値モデリング

水面上に界面活性のあ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考え、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。一般的に数値モデルで液滴の融合や分裂を記述するのは困難であるが、界面をうまく扱うことにより、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]9)

##### (3)界面活性を持つ物質による対流の発生と界面の変形

界面活性と昇華性をもつ樟脳の粒を水面に近づけると、樟脳分子が水面に吸着され、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板を浮かべておくと、樟脳粒を水面に近づけたときマランゴニ対流のために樟脳粒から遠ざかる。ところが、樟脳粒を遠ざけるとプラスチック板がもともと樟脳粒があった位置に近づく現象が見られた。これは、マランゴニ効果により水面がマイクロメートルオーダーでくぼんでおり、そのくぼみが戻る際の流れによるものだと示唆される。この現象について実験的、理論的な考察を行った。(5項の[雑誌論文]4)

(4)Marangoni 対流を考慮した実効的拡散係数  
樟脳など界面活性を持つ物質を固めた円板を水面に浮かべると界面活性を持つ分子が溶けだし、マランゴニ対流が発生する。そのため、バルク中の拡散と比べて、水面で分子は非常に速く広がる。そこで、樟脳の濃度勾配によるマランゴニ効果を拡散係数に組み込めないかと考えた。また、樟脳粒の運動のモデルとの関係についても議論した。本研究は論文にまとめ、現在投稿中である。

##### (5)楔形基板に挟まれた液滴の安定形状

楔形基板に張り付いた液滴の安定な形状について変分原理の立場から理論的な研究を行った。具体的には、楔形の基板を考え、その基板に任意の接触角で濡れる液体を考えその液体の安定形状を変分原理をもとに考察した。その結果、濡れ性および楔の開き角によって安定な形状が異なることが明らかとなった。現在その結果を論文として準備しており、間もなく投稿する予定である。

##### (6)基板上の液滴の形状の測定

基板上を動いている液滴の形状を正確に測定することは難しい。そこで、形状を実験的に測定することを目指した系の構築を行った。具体的には、液滴を構成する液体の屈折率の違いを用いて格子状の模様かのように歪んで見えるかを測定することによって、液滴の形状を計算した。その結果、平衡形状では理論から予想される形状に近い値が得られ、この方法が妥当であることがわかった。そこで、運動している液滴に関して測定を行い、どのような変形が起きているかを求めた。理論との比較を意味ある精度にするには、形状測定の精度を上げる必要があり、そのための工夫は今後の課題である。

##### (7)懸滴法における液滴形状と理論モデルとの比較

界面張力の測定法として知られている懸滴法に関して、微分幾何学で得られる知識を用い、液滴形状を考察することで精度を上げることができると考えている。そのためには測定した液滴形状から液滴の母線の長さを精度よく測定することが必要である。そのため、物体の周長を精度よく測定できる画像処理方法についての考察を行った。具体的には、画像処理において、物体の内部の最近接点からの距離が一定値以内である領域の面積を求めることで、精度よく周長が測定できるのではないかと考え、実装し検証した。今後とも継続して本課題に取り組む予定である。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 18 件)

- 1) A. Honda, M. Koiso, and K. Saji, “Fold singularities on spacelike CMC surfaces in Lorentz-Minkowski space”, *Hokkaido Math. J.*, in press. (査読有)
- 2) M. Koiso, B. Palmer, and P. Piccione, “Stability and bifurcation for surfaces with constant mean curvature”, *J. Math. Soc. Jpn.*, in press. (査読有)
- 3) A. Honda, M. Koiso, M. Kokubu, M. Umehara, and K. Yamada, “Mixed type surfaces with bounded mean curvatures in 3-dimensional space-times”, *Differential Geometry and its Applications*, **52**, 64-77 (2017).. (査読有)  
DOI: 10.1016/j.difgeo.2017.03.009
- 4) 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.
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 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
- 8) 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
- 9) 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
- 10) 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
- 11) H. Sugiura, M. Ito, T. Okuaki, Y. Mori, H. Kitahata, and M. Takinoue, “Pulse-density modulation control of chemical oscillation far from equilibrium in a droplet open-reactor system”, *Nature Commun.*, **7**, 10212/1-9 (2016). (査読有)  
DOI: 10.1038/ncomms10212
- 12) J. Choe and M. Koiso, “Stable capillary hypersurfaces in a wedge”, *Pacific J. Math*, **280**, 1-15 (2016). (査読有)  
DOI: 10.2140/pjm.2016.280.1
- 13) M. Koiso, B. Palmer, and P. Piccione, “Bifurcation and symmetry breaking of nodoids with fixed boundary”, *Adv. Calculus Variations*, **8-4**, 337-370 (2015). (査読有)  
DOI: 10.1515/acv-2014-0011
- 14) S. Nakata, M. Nagayama, H. Kitahata, N. J. Suematsu, and T. Hasegawa, “Physicochemical design and analysis of self-propelled objects that are characteristically sensitive to interfacial environments”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 10326-10338 (2015). (査読有)  
DOI: 10.1039/c5cp00541h
- 15) S. Miyazaki, T. Sakurai, and H. Kitahata, “Coupling between a chemical wave and motion in a Belousov-Zhabotinsky droplet”, *Curr. Phys. Chem.*, **5**, 82-90 (2015). (査読有)  
DOI: 10.2174/1877946805999150514114700
- 16) Y. Koyano, N. Yoshinaga, and H. Kitahata, “General criteria for determining rotation or oscillation in a two-dimensional axisymmetric system”, *J. Chem. Phys.*, **143**, 014117/1-6 (2015). (査読有)  
DOI: 10.1063/1.4923421
- 17) T. Sasaki, N. J. Suematsu, T. Sakurai, and H. Kitahata, “Spontaneous recurrence of deposition and dissolution of a solid layer on a solution surface”, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 9970-9974 (2015) (査読有)  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03413
- 18) H. Kitahata, R. Tanaka, Y. Koyano, S. Matsumoto, K. Nishinari, T. Watanabe, T.

Kanagawa, A. Kaneko, and Y. Abe, "Oscillation of a rotating levitated droplet: Analysis with a mechanical model", *Phys. Rev. E*, **92**, 062904/1-8 (2015). (査読有)  
DOI: 10.1103/PhysRevE.92.062904

〔学会発表〕(計 65 件)

1) M. Koiso, "Stability and bifurcation for surfaces with constant mean curvature", OIST Mini Symposium: Viscoelasticity and Dissipative Dynamics of Rods and Membranes", 2017年3月6日-8日、OIST (沖縄県・恩納村)。

2) M. Koiso, "Stability and bifurcation for surfaces with constant mean curvature", Geometry Seminar, 2017年2月26日、アトランタ(アメリカ合衆国)。

3) M. Koiso, "Stability and bifurcation for surfaces with constant mean curvature", Workshop "Differential Geometry, Lie Theory and Low-Dimensional Topology", 2016年12月19日-21日、メルボルン(オーストラリア)。

4) M. Koiso, "Stability and bifurcation for surfaces with constant mean curvature", Workshop on "Geometric Inequalities on Riemannian Manifolds", 2016年11月21日-23日、プサン(韓国)。

5) 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)。

6) 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)。

7) 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)。

8) M. Koiso, "Stability and bifurcation for surfaces with constant mean curvature", Twelfth Taiwan Geometry Symposium, 2016年5月14日、新竹(台湾)。

9) 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)。

10) M. Koiso, "Local structure of the space of all triply periodic minimal surfaces in  $\mathbf{R}^3$ ", Geometric aspects on capillary problems and related topics, 2015年12月14日-17日、グラ

ナダ(スペイン)。

11) 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)。

12) H. Kitahata, "Modeling for droplet motion driven by interfacial tension gradient", 8th International Congress on Industrial and Applied Mathematics, 2015年8月10日-14日、北京(中国)。

13) M. Koiso, "On bifurcation and local rigidity of triply periodic minimal surfaces in the three-dimensional Euclidean space", 8th International Congress on Industrial and Applied Mathematics, 2015年8月10日-14日、北京(中国)。

14) H. Kitahata, "Droplet motion coupled with pattern formation in it", EMN Meeting on Droplet, 2015年5月8日-11日、プーケット(タイ)。

15) M. Koiso, "Stable capillary hypersurfaces in a wedge and uniqueness of the minimizer", Conference "Asymptotic Problems: Elliptic and Parabolic Issues", 2015年6月1日-5日、ビルニュス(リトアニア)。

16) 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 年 3 月 21 日-24 日、早稲田大学(東京都・新宿区)。

17) 小磯深幸, "3次元ユークリッド空間内の三重周期極小曲面の剛性と分岐", 金沢大学理学談話会, 2015年2月17日、金沢大学(石川県・金沢市)。

18) 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年12月7日、東京電機大学(東京都・足立区)。

19) 小磯深幸, "効率の良い形は美しいか? --- 曲面の変分問題と応用 ---", 九州大学テクノロジーフォーラム 2014, 2014年12月3日、東京国際フォーラム(東京都・千代田区)。

20) M. Koiso, "On bifurcation and local rigidity of triply periodic minimal surfaces in  $\mathbf{R}^3$ ", Colloquium, 2014年11月19日、プサン(韓国)。

〔図書〕(計 1 件)

1) M. Koiso, "Stability analysis for variational

problems for surfaces with constraint”, pp.81-87  
in “A Mathematical Approach to Research  
Problems of Science and Technology -  
Theoretical Basis and Developments in  
Mathematical Modeling” (Eds. R. Nishii, S. Ei,  
M. Koiso, 他 4 名) Springer (2014).

〔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・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：20378532

(2)研究分担者

小磯 深幸 (KOISO, Miyuki)

九州大学・マス・フォア・インダストリー

研究所・教授

研究者番号：10178139