

# 研究報告書

## 「非平衡系における界面張力の数理物理学」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 北畑 裕之

### 1. 研究のねらい

界面張力(表面張力)に関する研究は 18 世紀にはすでに始められており、Laplace、Young らによって、界面張力とは界面をできるだけ小さくする力であるということが見出された。それ以降も、界面張力に関してさまざまな研究がなされ、平衡系における界面張力の数学的・物理的な記述についてはほぼ完成された理論がある。すなわち、界面張力とは「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」と考えることができる。これに基づいて、系の自由エネルギーに関する変分問題を解くことによって、界面張力についてよく知られているヤング-ラプラスの式やラプラス圧の関係式が得られる。

平衡系においては、界面張力はどこでも一様であり、そのような場合については、界面張力に関する議論はすでに確立されている。しかし、界面張力に勾配があったり、界面張力が時間変化するような非平衡系においては、界面の取り扱いについての理論はさまざまな取り扱いが提案されているが、まだ確立されているとは言い難い。しかし、現実の系を考えると時間的に変化する系、不均一な系がほとんどであり、その性質を調べ、その普遍的・統一的な記述を得ることは、さまざまな分野において重要である。

そこで本さきがけ研究では、非平衡系における界面張力に関して数学および物理の立場からどのように記述できるかを探ることを目的とした。具体的には、「流体力学としてのマランゴニ効果の理解」(研究テーマ A)と「界面活性剤の界面における非線形拡散とその数理物理学的記述」(研究テーマ B)の二つを柱とした。前者は、界面に界面張力の勾配があるような液滴が自発的運動を引き起こすような系について流体力学をベースとして解析的な記述を目指す理論的研究を主とし、後者は界面における界面活性剤のふるまいがいろいろな点で重要であるため、実験と数理モデリングを行うことにより、新たな知見を得ることを目指した実験的・数値的研究を主としていた。もちろん、この 2 つのテーマは独立したものではなく、相互にフォローアップするものであり、これらの 2 つの柱により、最終的には、時間変化したり空間的に非一様な場合の界面張力を取り扱える数理・物理の構築を目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

非平衡系における界面張力に関して、「流体力学としてのマランゴニ効果の理解」(研究テーマ A)と「界面活性剤の界面における非線形拡散とその数理物理学的記述」(研究テーマ B)の二つの柱に沿って研究を進めた。

研究テーマ A においては、界面張力勾配のある液滴の運動挙動について、レイノルズ数が小さい時に流体力学の基礎方程式となるストークス方程式を用いて議論を進めた。その結果、液滴内で化学波が伝播するような場合の液滴の運動に関して、流体場を解析的に求めることに

より、周囲の表面張力をルジャンドル展開したときの 1 モードの係数に液滴の運動速度が比例することを明らかにし、実験と比較してその妥当性を確かめた。さらには、流体場を考慮したときの液滴の分岐構造や、液滴の回りに界面活性剤を供給するような粒をつけたときの液滴の回転の挙動についても同様のアプローチで議論できることを示した。これらの成果の中で、(i) 化学波と結合した液滴の運動、と(ii)界面活性剤粒子が接触している液滴の回転の 2 つのテーマについて詳しく紹介する。

研究テーマ B においては、数理モデリングをベースとして界面活性剤の界面での拡散挙動や対流の生成、粒子の自発運動への影響を研究した。その中で、特に昇華性と界面活性を持つ樟脳を使った実験を行った。まず、水面に樟脳粒を固定した時に発生するマランゴニ対流に関して実験的に測定するとともにその数理モデリングを行った。この際、別の界面活性剤を水に混ぜることにより、樟脳分子の界面活性が対流に与える影響が変化するため、その効果を議論した。さらには、樟脳粒を水面においたときに自発的に界面張力の勾配を回りに作って運動するが、その際の粒の形状の影響を議論した。詳細では、おもに(iii)樟脳粒の形状が自発的運動に与える影響について詳しく紹介する。

## (2) 詳細

以下に二つの研究テーマそれぞれに関して、計 3 つの研究について具体的に得られた研究成果を詳しく紹介する。

### 研究テーマ A 「流体力学としてのマランゴニ効果の理解」

#### (i) 化学波と結合した液滴の運動

われわれは液滴内に自発的に発生する化学波と液滴自体の重心運動が結合するようなモデル系を提案した。すなわち、パターン形成は反応拡散移流系で記述され、そのパターンを構成する化学物質の濃度が界面張力を変化させることにより、マランゴニ効果を介して液滴内外の対流構造を生み出すとともに液滴の運動を駆動する。液滴の運動が十分遅いと仮定すると、界面張力プロファイルを決めれば液滴の運動が一意的に決まるため、パターンの結合と運動をうまく関連付けて議論できる。界面張力が非一様な液滴について、その液滴内外での流れが十分に遅いとしてストークス近似のもとで流体力学的に取り扱うことを試みた。すなわち、任意の界面張力勾配を与えた液滴において、対流が生成し、その対流によりどのような運動が引き起こされるかについて解析した。具体的には、レイノルズ数が小さいとしてストークス方程式

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p = 0,$$

( $\mathbf{v}$  は流速、 $p$  は圧力、 $\eta$  は粘性係数) で近似する。さらに液滴の形は球形を保ち、等速で液滴が運動していると仮定すると、液滴内外の流れ場の一般解は重調和関数を用いて求められる。液滴の表面に界面張力の勾配があるとして境界条件を適用すると、液滴自体の運動速度が得られる。今、界面張力  $\gamma$  は極座標で表した時の極方向からの偏角  $\theta$  のみの関数であるとすると、液滴は極を結ぶ軸の方向に運動し、その速さ  $u$  は

$$u = -\frac{2}{3(3\eta^{(i)} + 2\eta^{(o)})} \Gamma_1,$$

と求められる。ただし、 $\Gamma_1$  は  $\gamma(\theta)$  のルジャンドル変換

$$\gamma(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \Gamma_n P(\cos \theta),$$

の 1 モードの係数であり、 $\eta^{(i)}$ 、 $\eta^{(o)}$ は、それぞれ液滴の内外の粘性係数である。

この議論を BZ 反応液滴の運動の実験と対応させて考察した。BZ 反応の色の变化は酸化状態と還元状態の違いに対応し、酸化状態のほうが還元状態よりも界面張力が大きいことが知られているため、上に述べた議論を適用して運動を議論することができる。BZ 反応のモデル式としては、Oregonator と呼ばれる常微分方程式が化学反応の時間発展を適切に表すことが知られている。そこで、液滴内での化学反応を Oregonator モデルを用いて計算し、そこから液滴の運動速度、位置の変化を計算した。その結果、実験と定性的に一致するような結果が得られた(図 1)。

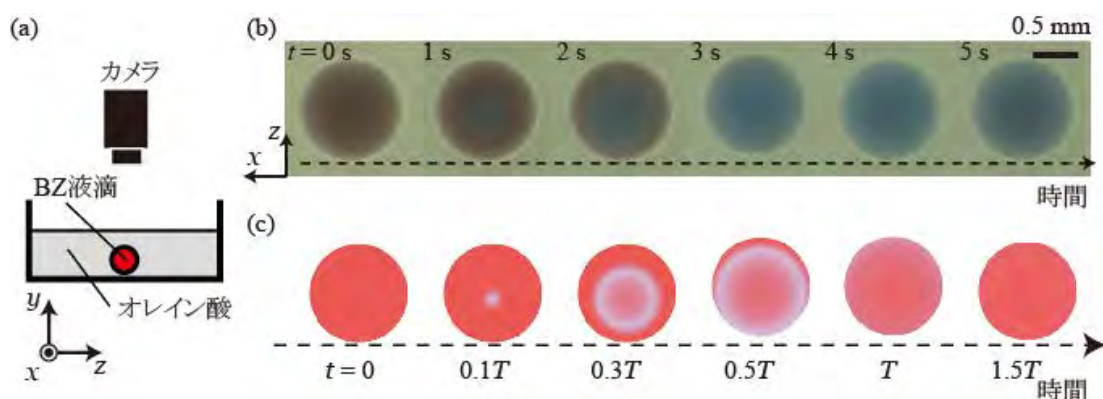


図 1: 化学波と結合した液滴の運動。(a) 実験装置図。(b) 実験のスナップショット。 $t \sim 2$  s で円状に広がった青い化学波が液滴の下側に接触し、液滴は上側に動き始める。 $t \sim 3$  s で液滴全体に化学波が広がり、液滴は反対側に動き始める。(c) Oregonator モデルとストークス方程式の解を用いた数値計算の結果。実験結果と定性的に一致する結果が得られた。

## (ii) 界面活性剤粒子が接触している液滴の回転

(i)で行ったストークス方程式に基づく議論を 2 次元平面で行うことにより、並進運動とともに運動の基本的なモードである回転運動について考察した。3 次元の場合と同様に 2 次元の液滴の界面での界面張力分布を仮定し、液滴内部の対流構造と液滴の重心運動速度をストークス近似のもと計算する。2 次元で考えることにより、軸対称を仮定しなくても簡単に解が得られるため、2 次元面内での重心の運動を記述することができる。

実験において界面活性剤の粒子を界面につけたときに油滴が水面を回転しながら運動する現象が報告されている。この現象を界面での界面活性剤の濃度に着目してモデル化した。その際、界面活性剤の粒の位置を固定した座標系に乗って考えると議論がわかりやすくなる。結果として、粒子の位置を基準として界面活性剤の濃度分布の対称成分と非対称成分が重要であることが明らかとなった。回転速度は濃度分布の非対称成分に起因することが明らかとなり、また、回転運動がピッチフォーク分岐によって起こることが示唆された。

研究テーマB 「界面活性剤の界面における非線形拡散とその数理物理学的記述」

### (iii) 樟脳粒の形状が自発的運動に与える影響

樟脳の粒を水面に浮かべると樟脳粒から樟脳分子が水面に拡散する。拡散した樟脳分子は水面の表面張力を低下させる。また、樟脳分子は気相中に昇華する。つまり、樟脳の表面濃度を  $u$  とすると

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\nabla^2 u - au + f,$$

という時間発展方程式で考えることができる。右辺第1項は水面での樟脳分子の拡散、第2項は気相への昇華、第3項は樟脳粒からの供給を表す。 $f$  は、樟脳粒が存在する領域でのみ値を持つような関数である。表面張力  $\gamma$  は樟脳濃度の関数であるとし

$$\gamma = \gamma(u),$$

と書ける。ただし、実験による知見から  $\gamma(u)$  は減少関数である。樟脳粒は表面張力の境界での積分により力を受けて動くとする。すなわち

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\eta \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \oint \gamma \mathbf{e}_n dl,$$

と書ける。ここで  $r$  は樟脳粒の重心座標、 $m$  は樟脳粒の質量、 $\eta$  は摩擦係数である。また一周積分は樟脳粒の周囲に関する積分とする。このような樟脳粒を水面に浮かべると等方的な形状であっても、わずかな揺らぎにより対称性が破れ、一方向に運動することが知られている。1次元系においては長山らにより分岐解析がなされており、例えば摩擦係数を変えることで静止状態が安定状態から不安定化することが示されている。そこで、形状の変化を考えるため、2次元で樟脳粒を円形およびそこから、摂動的に変化させた場合についての安定性の解析を行った。特に楕円形状へと変化させた場合に、どの方向への運動がまず駆動されるかについて解析を行った。その結果、樟脳粒が楕円形状の場合、必ず楕円の短軸方向に動くことが解析的に求められた。数値計算や実験によっても同様の結果が得られ、最も単純な場合に樟脳粒の形状が運動に対してどのように影響するかを求める方法を示すことができた。図2に実験結果を示す。他の微小変形の場合にも同様の方法により、運動方向を議論できると考えられる

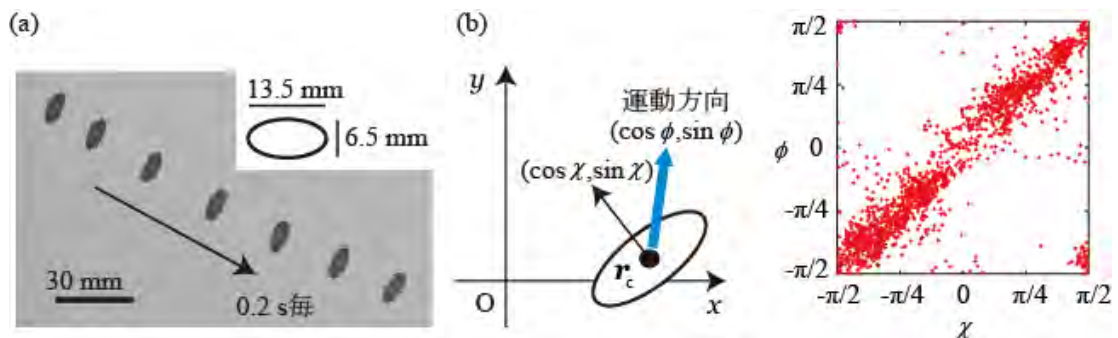


図2: 楕円形樟脳の自発運動の実験結果。(a) 0.2 s おきの楕円形樟脳のスナップショットを重ねたもの。(b) 短軸方向の角度  $\chi$  と運動方向の角度  $\phi$  の相関。(a)、(b) とともに、楕円形の樟脳粒が短軸方向に運動していることを示している。

### 3. 今後の展開

研究テーマ A の流体方程式を基礎とした液滴運動の記述に関しては、これまでは液滴の変

形は考えてこなかった。しかしながら、液滴の界面に界面張力の勾配があるとき、そのルジャンドル展開の2以上のモードの係数は液滴の変形を引き起こすことが示唆されている。そのため、今後の展開として、液滴の形状の変化についての議論、また液滴が変形しながら運動するときの相関関係についての議論を進めていきたいと考えている。このような研究が進めば、近年、盛んに研究されている生物の運動を抽象化したアクティブマターの研究に重要な知見を与えることが期待される。

研究テーマBに関しては、実験的に界面における界面活性剤分子の挙動を捉えることを工夫して進めていきたいと考えている。直接観測するのは非常に困難であるので、数理的、物理的な考察を通して、間接的に観察することも視野に入れつつ進めていきたいと考えている。また、界面活性剤を放出する粒子の形状が運動に与える影響に関しては、これまでは形状を円からの微小なずれとして取り扱ってきたが、大きく変形した時についての解析的、数値的な取り扱いについても確立していきたい。特に2モードの変形に関しては、楕円座標系で議論することにより、運動についての理解が深まるだけでなく、Mathieu 関数と呼ばれる特殊関数についての数学的知見を新たに得ることもできるのではないかと期待している。

#### 4. 自己評価

上に述べたように当初、得られると予想された結果に関してはほぼ期間内に達成することができた。ただし、長期的な視点として申請時に書いていた、非平衡系における界面張力に関する普遍的な記述、またそこから数学に資する結果は十分に得られたとは言えない。そのような点では、当初描いていた目的、研究方針に関しては最低限の目標は達成できたのではないかと考える。また、今回得られた結果は、長期的目標に向かうマイルストーンとなるべきものであり、長期的目標に向かって今後も研究を進めていきたいと考えている。

また、さきがけ研究を通して、他のさきがけ研究者と議論を進める中で新たなテーマが生まれ、当初予想していなかったような研究の方向性が得られた。まだ論文や特許の形での公開まではいたっていないが、今後、共同研究を続けることで論文や特許の形で公表できる成果になると確信している。

#### 5. 研究総括の見解

界面張力を介して2、3次元の場合の形の変形とそれに伴う運動の統一的理解を目指す研究で、近年注目を集めている active matter と密接に関係する。実験、モデリング、シミュレーションがうまく融合した興味深い研究である。整理されてゆけば、一般の変形可能な自走系に対する形と動きの数学理論につながると期待される。これは3次元で特に興味深い。また界面張力が空間的に不均一な液滴系に対して、微分幾何学者との協働も推進しているようで、さきがけの場の力をさらに有効利用し、単独ではできない相互作用の面白さを結果として是非残していきたい。

#### 6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. <u>Hiroyuki Kitahata</u> , Natsuhiko Yoshinaga, Ken H. Nagai, and Yutaka Sumino, "Spontaneous motion of a droplet coupled with a chemical wave", <i>Phys. Rev. E</i> (2011) <b>84</b> , 015101/1-4.
2. Yumihiko Ikura, Ryoichi Tenno, <u>Hiroyuki Kitahata</u> , Nobuhiko J. Suematsu, and Satoshi Nakata, "Suppression and Regeneration of Camphor-Driven Marangoni Flow with the Addition of Sodium Dodecyl Sulfate", <i>J. Phys. Chem. B</i> (2012) <b>116</b> , 992-996.
3. <u>Hiroyuki Kitahata</u> , Natsuhiko Yoshinaga, Ken H. Nagai, and Yutaka Sumino, "Spontaneous motion of a Belousov-Zhabotinsky reaction droplet coupled with a spiral wave", <i>Chem. Lett.</i> , (2012) <b>41</b> , 1052-1054.
4. <u>Hiroyuki Kitahata</u> , Keita Iida, and Masaharu Nagayama, "Spontaneous motion of an elliptic camphor particle", <i>Phys. Rev. E</i> (2013) <b>87</b> , 010901/1-4.
5. Ken H. Nagai, Fumi Takabatake, Yutaka Sumino, <u>Hiroyuki Kitahata</u> , Masatoshi Ichikawa, and Natsuhiko Yoshinaga, "Rotational motion of a droplet induced by interfacial tension", <i>Phys. Rev. E</i> , (2013) <b>87</b> , 013009/1-5.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表:

1. Hiroyuki Kitahata, Natsuhiko Yoshinaga, Ken H. Nagai, and Yutaka Sumino, "Spontaneous motion of a droplet driven by interfacial tension gradient coupled with chemical reaction", Gordon Research Conference: Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems, July 4-9, 2010, Luicca, Italy.
2. Hiroyuki Kitahata, Natsuhiko Yoshinaga, Ken H. Nagai, and Yutaka Sumino, "Spontaneous motion of a droplet driven by interfacial tension gradient", PacifiChem 2010, Dec. 15-20, 2010, Honolulu, USA.
3. Hiroyuki Kitahata, "Spontaneous motion of a droplet coupled with chemical reaction", Gordon Research Conference: Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems, Oct. 12-13, 2011, Surabaya, Indonesia. (Invited talk (Keynote Lecture))
4. Hiroyuki Kitahata, Keita Iida, and Masaharu Nagayama, "Motion of an elliptic camphor disk driven by surface tension", Gordon Research Conference: Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems, July 15-20, 2012, Waterville, USA.
5. Hiroyuki Kitahata, Natsuhiko Yoshinaga, Ken H. Nagai, and Yutaka Sumino, "Spontaneous motion of a droplet coupled with pattern formation", Dynamics Days Europe XXXII, Sep. 2-7, 2012, Gothenburg, Sweden.