

千葉大学大学院融合理工学府
博士論文

自己駆動する液滴の変形と分裂

令和3年1月提出

先進理化学専攻
物理学コース

岡田 理秀

概要

非平衡系では物質やエネルギーの流入出により、多彩な挙動が現れる。非平衡系の具体例として近年、自発的に駆動・変形する液滴系の研究が盛んに行われている。これらの系の多くで、化学ポテンシャル差が界面張力差として現れ、駆動・変形が生じると考えられている。先行研究により、自己駆動のメカニズムはおおよそ明らかになったが、大変形や分裂のメカニズムはいまだ解明されていない。大変形や分裂は、生命機能との関係も示唆されており、そのメカニズムの解明は重要な課題である。そこで、本研究では以下の2つの系を用いて、非平衡条件下での液滴の変形・分裂挙動にアプローチした。

カンフェンを溶解させたパラフィンオイルの液滴を水面に滴下した系では、水との界面張力差を利用して、界面の変形や分裂が生じる。カンフェン濃度により、界面変形の波数が変化するので、界面の安定性と分裂を引き起こす大変形の関係性の解明に適していると考えられる。実験観察により、界面に現れる波数モードとカンフェン濃度の関係性を示唆する結果が得られた。

また、パルミチン酸 (PA) を溶解させたテトラデカンの液滴も、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド (STAC) の水溶液の上に滴下すると自発的に変形・分裂する。この現象は極性の異なる PA と STAC のイオン会合体の膜の生成と崩壊によって引き起こされており、界面張力差で駆動する系とは定性的にメカニズムが異なる。この系において変形挙動と分裂挙動を解析し、変形速度が分裂挙動に最も強く影響を及ぼすことを見出した。

目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.1.1	非平衡系	1
1.1.2	界面張力	2
1.1.3	界面活性剤	4
1.1.4	自己駆動系	6
1.1.5	分裂	9
1.2	目的	10
第 2 章	界面張力差を利用する液滴の変形	11
2.1	研究背景	11
2.2	実験方法	13
2.3	結果	13
2.4	考察	27
2.5	結論	27
第 3 章	膜の生成と破損が引き起こす液滴の変形と分裂	29
3.1	系の説明	29
3.2	分裂挙動の観測	31
3.2.1	実験方法	31
3.2.2	結果	31
3.3	変形挙動の観測	39
3.3.1	実験方法	39
3.3.2	結果	39
3.4	考察	45
3.5	結論	48
第 4 章	結論	49
	参考文献	53
付録 A	カンフェン・パラフィンオイル液滴のスナップショット	55

付録 B	カンフェン濃度ごとの、カンフェン・パラフィンオイル液滴の形状と波数モードの関係	63
付録 C	分裂前後の変形挙動	75
付録 D	こぶ形成と時空間プロットの対応関係	79
付録 E	自己相関関数から算出される変形の相関時間について	81
付録 F	時空間プロット及びその二次元 FFT 画像の対応関係	83

第1章

序論

1.1 研究背景

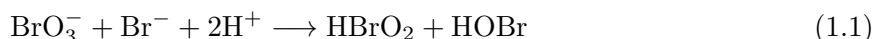
1.1.1 非平衡系

熱力学では、よく熱力学的平衡状態を仮定して議論が行われる。ここでいう熱力学的平衡とは熱平衡・力学的平衡・化学的平衡の3つの平衡状態の総称である。熱平衡は熱の移動が無いこと、力学的平衡は力が釣り合っていることを表し、化学的平衡は、化学反応による成分の変化や、物質の移動が無いことを表す。熱力学で状態変化を議論する際、始状態と終状態の二つの平衡状態のみに注目し、非平衡状態にある途中過程については議論しないことが多い。状態を変化させる際も準静的な変化、つまり平衡状態とみなせる状態を維持しながら系の状態を変化させる場合が多く、熱力学では平衡状態を強く意識して議論が行われている。しかし、現実には熱力学的な平衡状態のみを議論できるものは少なく、現実の系の多くは非平衡系であるといえる。非平衡系では物質やエネルギーの流入出が起こるため、平衡系と比較すると複雑で多彩な挙動を示すことが多い。

非平衡系特有の現象は数多く存在し、そのメカニズムもさまざまである。鍋で水やみそ汁を加熱すると、鍋の底から水面に向けて、温められた水が沸きあがるような流れが現れる。これはベナール対流と呼ばれており、小さな対流構造(対流ロール)が複数出現する。この系では鍋の底面から加熱(熱エネルギーの注入)が行われ、液面から熱の放出(エネルギーの散逸)が行われており、熱的平衡状態が崩れている。この系では、系が熱的な非平衡状態にあることで、対流ロールが複数存在する状態が定常状態となる。

通常の化学反応には、水素と酸素が結合し水が生成される燃焼反応や、塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を混合することで食塩水が生成される中和反応などがある。これらの反応では反応が完全に終了した終状態が安定状態となる。水から酸素と水素を生成する反応や、食塩水から塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を生成するには電気分解など、別の反応を起こさなければならず、人為的な操作なしに状態を自律的に変化させ続けることは通常は起こりえないと考えられていた。しかし、BZ(Belousov-Zhabotinsky)反応などは、人為的な操作なしに状態が自律的に変化し続けるという現象が実際に発生した例である [1]。BZ反応はイオンの酸化反応と還元反応が自律的に繰り返し行われる反応である。どのイオンの酸化・還元反応を起こすかで用いる物質は異なるが、反応が視覚的に分かりやすいことから、フェロイン ($[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]\text{SO}_4$) が用いられることが多い。フェロインの水溶液のほか、臭素酸ナトリウム水溶液 (NaBrO_3)、硫酸 (H_2SO_4)、マロン酸水溶液 ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$)、

臭化ナトリウム水溶液 (NaBr)(及び水) を用いることで、BZ 反応が引き起こされる。この溶液では $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^{2+}$ の還元状態 (赤色) と $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^{3+}$ の酸化状態 (青色) に交互に変化する。スターラーなどで溶液を攪拌し、溶液の状態を一様にしておくと、溶液全体の色が周期的に赤 → 青 → 赤 → ... と変化することが確認できる。これは $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^{2+}$ が臭素酸イオン BrO_3^- によって酸化され、 $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^{3+}$ がマロン酸によって還元されることによって引き起こされる。以降は $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^{2+}$ を Fe^{2+} 、 $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^{3+}$ を Fe^{3+} と略記する。またこの系では



という反応によって生成される HBrO_2 が増える自己触媒反応



が発生する。この反応によって HBrO_2 が生成され、生成された HBrO_2 が周囲に拡散する。拡散された先でさらに式 (1.2) の反応が発生する。酸化された Fe^{3+} はその後すぐに還元される。そうした挙動は視覚的には青色の反応波が伝播していくさまとして見ることができる。反応波の伝播には特徴的な伝播パターンが存在し、ある点から同心円状に広がる青色の反応波が周期的に現れるターゲットパターンや、らせん状の反応波が現れるスパイラルパターンなどがよく知られている。これらの現象は平衡系ではみられない特異な現象であり、自律的に酸化状態・還元状態が変化し続けるという、化学平衡に無いからこそ観測できる現象といえる。

力学的平衡が崩れる系も非平衡系には存在する。水に油の液滴を静置した場合など、単に物質を静置しただけでは物体は駆動しない。力が釣り合っている、つまり力学的平衡状態にあるために、動かさず変形もしないと考えることができる。一方、BZ 反応を示す液滴 (BZ 液滴) をオレイン酸という油の中に滴下した系 [2] について考える。この系では、化学物質の拡散により、反応が伝播する。例として、液滴全体が還元状態であるときに、液滴のある場所が酸化状態になった場合を考える。酸化反応によって反応波は周囲に伝播するが、伝播にはある程度の時間がかかるため、液滴内部で物質濃度に偏りが生じる。物質濃度の偏りによって液滴内部で酸化状態・還元状態が偏在することになる。物質の濃度勾配が生まれることから物質の拡散が発生し、それに伴い液滴内部に流れが生じる。すると、それまで流れがない状態 (力学的平衡状態) にあった系の力の均衡が破れ、液滴がオレイン酸内で駆動し始める。このように、非平衡系では系の力学的平衡状態が崩れる場合や、それに伴い物体の駆動が現れる場合がある。

1.1.2 界面張力

第 1.1.1 章で BZ 液滴の駆動 [2] について説明した。BZ 液滴の駆動の際に、液滴内部に発生する流れは界面張力と呼ばれる力によって引き起こされている。この章で界面張力について説明する。

重力の影響により、床などの支えがなければ物体は下へと落ちていく。水などの液体にも重力の影響は現れる。液体は形状の変化が可能のため、地面などに接触してもその高さを低くするために横へと広がっていく。しかし、液体は重力により極限まで薄く引き伸ばされるわけではなく、ある程度の範囲にしか広がらない。こうした液体の挙動は重力以外に界面張力が作用していることが原因である。界面張力とは文字通り界面に作用する張力で、物質同士が接触した境界面 (界面) で発生する。この例の場合、重力によって液体は横に広がり、表面積が大きくなっていく。詳細は後述するが、界

面張力はこの場合液体の表面積を最小にするために液体の広がりを妨げるように作用する。その結果、重力と界面張力が釣り合う状態になった時点で、液体は広がらなくなる。

水分子を例に、この界面張力について考えてみる。分子と分子の間には分子間力と呼ばれる力が作用している。イオン間相互作用や水素結合など、分子間力にはさまざまな種類がある。水分子は電氣的な偏り (極性) を持つ。水中では水分子中の酸素原子が持つ非共有電子対 (− の極性) と、それに隣接する水分子中の水素原子 (+ の極性) が水素結合を行うことで自由エネルギーを減らしている。一方、水面ではそれが行えない箇所が生まれるため、自由エネルギーが大きくなり、水中と比べてエネルギー的に不安定な状態になる。水の表面積が増えれば増えるほど、自由エネルギーが大きくなりエネルギー的に不安定な状態となるため、液体は表面積を減らすように変形する。この時に発生する、変形を引き起こす力を界面張力と呼ぶ。この界面張力については、液体を変形させて表面積を変化させる場合を考えることで定義できる。先述の通り界面には表面積を最小にする力が作用しており、界面の至るところでこの力が発生している。変形させる場合はこの力に逆らう必要がある。ここで、表面積を dA だけ広げるのに必要な仕事を dW とすると、

$$dW = \gamma dA \quad (1.3)$$

と表現できる。この式で γ は界面張力であり、この式によって界面張力を定義する。この例では、界面に仕事をしたことにより水の表面積が変化し、それにより自由エネルギーが変化しているはずである。表面積が変化する際の自由エネルギー F の変化から、

$$\gamma = \left[\frac{\partial F}{\partial A} \right]_{T,V,n} \quad (1.4)$$

と記述できる。ここで、 n は分子数、 V は全体積、 T は温度であり、これらの変数は変化しないことをこの式では仮定している。式 (1.4) において、界面張力 γ の次元は J/m^2 となるが、これは N/m と等しいことが示され、単位長あたりにはたらく力と同じ次元となる。

ここまでは変形しやすいこともあり液体 (主に水) と気体 (空気) の界面張力について言及してきた。上述したように、水に界面張力がはたらくのは表面積を小さくすることで、自由エネルギーを下げるためである。こうした界面のエネルギーの状態の議論は気体でも固体でも行うことができる。ガラスと水、水と油など、二つの物質の界面にも同様の力がはたらく。

図 1.1 は清潔なガラス基板上に純水を滴下した場合の模式図である。この系では、ガラス・空気・水の 3 つの物質について考える。図中の θ は接触角と呼ばれる角度で、ガラス基板と水面 (水と空気の界面) がなす角である。水と空気の界面張力を γ 、ガラスと水の界面張力を γ_{SL} 、空気とガラスの界面張力を γ_{SO} とする。この液滴の一番端 (接触線) は三つの界面張力が作用する。式 (1.3) 同様、この接触線を移動させるために必要な仕事を考える。界面張力の次元は J/m^2 であり、単位長あたりに作用する力としても扱うことができるため、その考えをもとに接触線に作用する力を考える。接触線はガラス面に沿って移動するため、接触線に作用する力について、その水平方向成分を考える必要がある。ガラスと空気、ガラスと水の界面張力の水平方向成分はそれぞれ γ_{SO} 及び γ_{SL} であり、水と空気の界面張力の水平方向成分は $\gamma \cos \theta$ である。ガラスが乾いているとき、その界面には空気とガラスの界面張力が、濡れているときは水がある部分にガラスと水、水と空気の界面張力が作用することから、力の向きは $\gamma \cos \theta$ および γ_{SL} が同方向、 γ_{SO} がそれらと逆方向となる。以上から接触線に作用する力を考える。これらの力に逆らいながら接触線を dx だけ右側に移動させることを考える

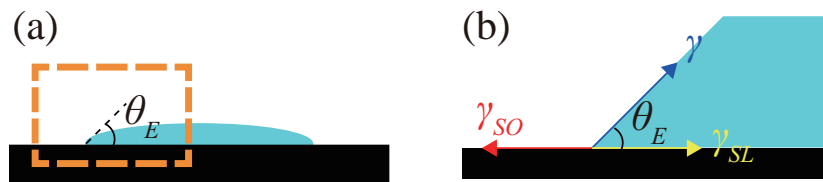


図 1.1 ガラス基板上的の水滴の模式図。(a) 全体図。(b) 拡大図 ((a) 点線部分)。これらの図は液滴の形状が安定な時を表しており、 θ_E は (平衡) 接触角と呼ばれる。この図における接触角はガラスと空気の界面張力 γ_{SO} 、空気と水の界面張力 γ 、水とガラスの界面張力 γ_{SL} の値によって決定される。

と、その時必要な仕事は「仕事 = 力 × 距離」より

$$dW = (\gamma_{SO} - \gamma_{SL} - \gamma \cos \theta) dx \quad (1.5)$$

となる。式 (1.5) は、界面を単位長だけ移動させるのに必要な仕事を表す。力がつりあっている場合は、 $\gamma_{SO} - \gamma_{SL} - \gamma \cos \theta_E = 0$ が成立し、自発的な接触線の移動は起こらなくなる。この時の角度 θ_E を接触角 (厳密には平衡接触角) と呼ぶ。

逆に接触線での力のつり合いが成立しなければ、界面は移動することになる。接触線での力のつり合いは、三つの界面張力の差を考えることに相当する。先述の通り界面張力は物質界面のエネルギー状態に由来する力である。物質によって分子構造は異なり、分子構造が違えば界面でのエネルギーにも違いが現れる。その為、界面張力は界面を作る物質によって異なる値となる。界面張力が変化すれば、力のつり合いは成立しない。力のつり合いが崩れれば、それに応じて接触線はいずれかの向きに力を受けることになる。単に水に別の物質が混入した場合、界面張力 γ_{SO} 、 γ_{SL} 、 γ の値が変化した後、界面 (接触線) が移動することで接触角 θ_E も変化するので、結果的に力のつり合いは成立した状態になる。しかし、何らかの方法で常に物質の流入出が起これ続けると、常に 3 つの界面張力のいずれかが変化し続けるため、力はつり合わずに界面は動き続ける。

1.1.3 界面活性剤

水の界面張力を下げる物質として有名なのが、界面活性剤である。これは両親媒性分子と呼ばれる物質の一種である。両親媒性分子は親水基及び疎水基の両方を持ち合わせる分子のことであり、その性質から水にも油にも溶解させることができる。界面活性剤は一般的には洗剤として用いられており、その性質から油汚れを落とすために使用されている。その原理を解説したのが図 1.2 である。このような模式図において、両親媒性分子は丸がついた棒状の分子として記載されることが多い。模式図における丸の部分が親水基、棒の部分が疎水基である。図 1.2(a) は洗剤が溶けた水溶液中で、油汚れを落とそうとしているところの模式図である。水溶液中 (もしくは油中) の界面活性剤濃度によっては、親水基同士・疎水基同士を接触させた状態 (ミセル) を形成する場合がある。図 1.2(a) では、界面活性剤分子が球状ミセルと呼ばれる状態になっている場合を仮定している。油汚れを落とす場合、まず図 1.2(b) のように、油に界面活性剤分子が吸着する必要がある。油水界面では、水分子は水素結合が行えず、油の分子も疎水性相互作用が行えないため、共に水中・油中よりもエネルギーが高い状態になる。界面活性剤分子が界面に展開されると、油と疎水基の親和性が高いため、吸着した分子

は疎水基を油側に、親水基を水溶液側に向ける。界面活性剤分子の親水基は電離を行うことで水分子と電気的な相互作用を行うことが可能となる。疎水基についても、油の分子と疎水性相互作用を行うことが可能となる。これらの相互作用を行うことによって、界面の水分子・油分子両方のエネルギーが低くなる。その為、界面活性剤分子が展開された領域において、界面張力が下がる。一般に壁に接着している状態よりも、油水界面に界面活性剤分を吸着させている状態の方が自由エネルギーが低く安定する。その為、油水界面に界面活性剤分子を吸着させ、水溶液中を漂っているのが図 1.2(c) である。この状態になれば、あとは蛇口などから水を流すだけで油汚れを洗い流すことができる。

界面活性剤を用いることで、このように本来水となじまない疎水性の物質を水溶液中に分散させることが可能になるほか、界面張力を変化させて溶液の流れを引き起こすことも可能である。水は空気との間で水素結合などの電気的な相互作用を行えないため、第 1.1.2 章にて記述したとおり自由エネルギーが比較的高い状態にある。界面活性剤分子はこの界面では親水基を水側に、疎水基を空気側に向ける。この時親水基と水が電気的な相互作用を起こし自由エネルギーを下げるため、水面に展開される界面活性剤濃度が高くなると、水・空気の界面張力はその分下がる。しかし、水面に展開できる分子数は限られており、界面活性剤濃度が一定以上になると、それ以上水面に界面活性剤分子を展開できなくなる。この時の濃度を臨界ミセル濃度と呼び、臨界ミセル濃度前後で系の振る舞いは大きく変化する。臨界ミセル濃度を下回っている場合は界面活性剤濃度が高くなるほど界面張力は下がる。一方臨界ミセル濃度を上回っている場合、界面活性剤濃度が高くなったとしても、それ以上界面張力は下らない。このように界面活性剤を用いた系では界面活性剤濃度によって挙動が大きく変化的ことが確認されている。

臨界ミセル濃度を超過した際の液中での界面活性剤分子の振る舞いも多種多様である。図 1.2 では界面活性剤分子が球状に凝集した球状ミセルを例示しているが、すべての界面活性剤分子が球状ミセルを形成するわけではない。分子構造によって、分子中に親水基が占める割合と疎水基が占める割合は異なるが、この親水基と疎水基の割合によって、分子の凝集体が取りやすい構造も異なる。よく知られている構造は、図 1.3(a) の球状ミセル、図 1.3(b) のひも状ミセル、図 1.3(c) のラメラ構造の三種類である。安定な構造の違いから、分子によって異なる凝集の仕方をする。単体では球状ミセルになりやすい分子であったとしても、異なる分子を混合させることで、他の構造が安定状態となる場合もある [3]。

また、界面活性剤が界面張力を下げる作用に注目した研究も存在し、シラン化合物を溶解させたアルカンの液滴をガラス状で駆動させる研究が報告された [4]。アルカン液滴の駆動メカニズムから着想を得た研究として、臨界ミセル濃度を超過した界面活性剤濃度の水溶液中にニトロベンゼンの液滴を滴下した系の研究が存在する [5,6]。ニトロベンゼン液滴は水溶液中 (液面或いは容器底面) で自発的に駆動するが、そのメカニズムは液滴が界面活性剤分子を取り込み、取り込まれた箇所により再び界面活性剤分子が拡散されるなど、定常的な物質の移動が発生しており、それに伴い液滴周囲の界面張力も変化する事で液滴は駆動し続けるというものである。このように、界面活性剤などの界面張力を下げる物質を用いて、物体の駆動を引き起こす研究が数多く行われている。

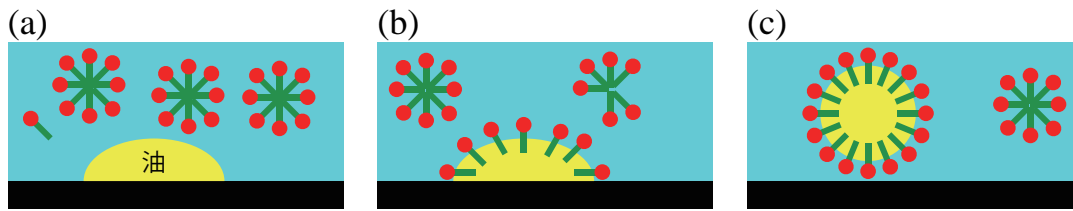


図 1.2 界面活性剤によって、油汚れが落ちる模式図。(a) 水中に油と界面活性剤分子が存在している状態。棒と丸で表現されているのが界面活性剤分子である。丸の部分が親水基、棒の部分が疎水基を表す。水中で界面活性剤分子が凝集し、疎水基同士を接触させ、親水基を外側に向けるミセルと呼ばれる構造をとることがある。(b) 界面活性剤分子が油に吸着していく状態。(c) 油汚れを剥離した状態。ミセルの中に油を取り込んだような状態である。

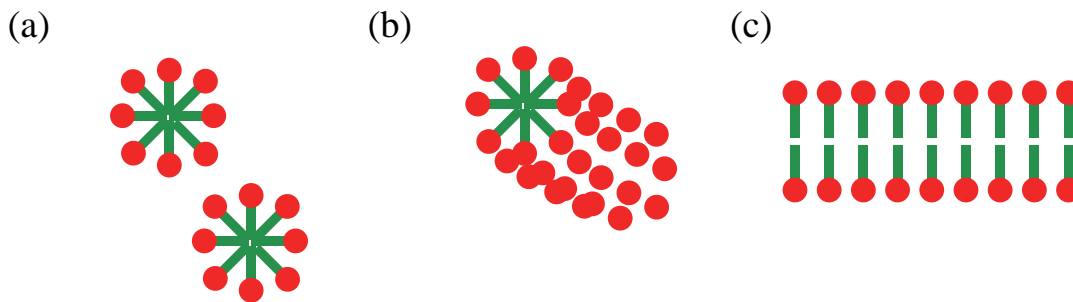


図 1.3 界面活性剤分子が作り出すミセルの形状の模式図。(a) 球状ミセル。界面活性剤分子が球状に凝集した形態。(b) ひも状ミセル。界面活性剤分子が円柱状(ひも状)の構造を作るような凝集を行った状態。(c) ラメラ構造。界面活性剤分子が層状に凝集した形態。図は一層だが、同様の構造が何層も並ぶこともある。

1.1.4 自己駆動系

自己駆動系は物体が自発的に駆動する系のことである。第 1.1.1 章で取り上げた非平衡系において、多彩な挙動を示すと記述したが、その多彩な挙動の一つにはこの自己駆動系の運動も含まれている。分かりやすい例は生物である。外部からエネルギーを取り込み、老廃物を放出しながら、駆動力などを獲得している。エネルギーを獲得する際には、クエン酸回路(1953 年、ドイツの化学者ハンス・クレブスがこの研究でノーベル生理学・医学賞を受賞)と呼ばれる機構が用いられている [7]。これは第 1.1.1 章で例として紹介した BZ 反応の着想のもととなった反応であり、この回路(反応)の一部過程では、10 種類程度の化学反応が順番に繰り返して発生している。これによってエネルギーの供給の他、アミノ酸の合成の準備などを行っている。このクエン酸回路は酸素呼吸を行う生物全般に見られる現象で、物質の流入出を行うことで、つまり化学的平衡が崩れていることで、活動のためのエネルギーの獲得や、アミノ酸の合成などを行っている。

このような機構によって得られたエネルギーは生物が移動する際にも使用される。真正粘菌と呼ばれる単細胞生物も、エネルギーを取り込んで自発的に駆動を行う。この真正粘菌は特定の波長の光を嫌う傾向にあり、照射光の強度と真正粘菌の運動の関係を、ブラウン運動と対比させて評価した研究が報告されている [8]。ブラウン運動は、液体や気体中に存在する物質が、周囲の分子(水分子など)

と衝突することで、不規則に運動する現象である。このブラウン運動は

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -m\gamma\mathbf{v}(t) + \mathbf{R}(t) \quad (1.6)$$

という運動方程式で記述でき、この式は特にランジュヴァン方程式と呼ばれる。式中の文字はそれぞれ m : 粒子の質量、 $\mathbf{v}(t)$: 粒子の速度、 γ : 抵抗係数、 $\mathbf{R}(t)$: 揺動力である。揺動力は物体に作用するランダムな力で、物体周囲にある水分子などが熱揺らぎによって物体と衝突した際に物体に与える力のことである。揺動力については以下の三つの性質を仮定している。

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0 \quad (1.7)$$

$$\langle R_i(t)R_j(t') \rangle = 2D_u\delta_{ij}\delta(t-t') \quad (1.8)$$

$$\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{R}(t) \rangle = \langle \mathbf{v}(0) \rangle \cdot \langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0 \quad (1.9)$$

ここで、 $R_i(t)$ は $\mathbf{R}(t)$ の i 番目の空間成分を表し、 D_u は揺動力の強さを、 δ_{ij} はクロネッカーデルタを表す。式 (1.7) は揺動力が等方的に物体に加わることを、式 (1.8) は揺動力に時間・空間相関がないことを、式 (1.9) は物体の初速度と揺動力に相関がないことを表している。また、式 (1.8) より揺動力の内積は

$$\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(t') \rangle = \sum_{i=1}^N \langle R_i(t)R_i(t') \rangle = 2ND_u\delta(t-t') \quad (1.10)$$

となる。ここで N は次元数を表し、この研究 [8] では二次元平面内の運動を仮定しているため、 $N = 2$ となる。ブラウン運動は熱揺らぎに起因する運動であり、移動方向はランダムになるため、平均の移動距離や速度はゼロとなる。その為、時間 t の間の変位の二乗である、平均二乗変位 $\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle$ と呼ばれる量で、その運動様相を議論することが多い。更に粒子の速度が時間に依らず一定であることを仮定し、式 (1.7)–(1.10) の仮定及び N 次元理想気体単原子分子の運動エネルギー

$$\frac{1}{2}m\langle |\mathbf{v}(t)|^2 \rangle = \frac{N}{2}k_B T \quad (1.11)$$

の関係式を用いて式 (1.6) を変形させると、参考文献中 [9] の式 (4.59) によく似た式

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle = \frac{2Nk_B T}{m\gamma^2} (\gamma t + e^{-\gamma t} - 1) \quad (1.12)$$

という形式に変形できる。ここで新たに出てきた記号は k_B : ボルツマン定数、 T : 温度である。参考文献 [9] の式 (4.59) は 3 次元でのランジュヴァン方程式を考えているので、そちらでは右辺の分数の分子が $6k_B T$ になっているが、 $N = 3$ を代入すれば式 (1.12) と同じということが分かる。さらにアインシュタインの関係式

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma} \quad (1.13)$$

を用いて式 (1.12) を変形する。先行研究 [8] では、式 (1.13) と有効拡散係数 D 及び新たな変数 $P = 1/\gamma$ を用いて、真正粘菌の平均二乗変位を

$$\langle |\mathbf{x}(t)|^2 \rangle = 2ND(t - P(1 - e^{-t/P})) \quad (1.14)$$

という式でフィッティングし、真正粘菌の運動を評価している。有効拡散係数 D がどの程度 (真正粘菌が) 移動できるか、 P が真正粘菌がどの程度直線運動を続けやすいかを表す指標である。

真正粘菌のように、自己駆動系は数理的なアプローチから現象の理解を試みる研究も多い。そうした数理的なアプローチを行い現象の理解を試みることは、非生物系であっても同じことである。生物の場合は進行方向をある程度自分自身で決めることができる。非生物の場合は知能が存在しない分、何かしらの方法で進行方向を決める必要がある。非生物の場合、揺らぎなどによってどこか特定の方向に強い力を生み出すことができれば、その方向に駆動することができる。非生物系が駆動力を生み出すメカニズムはさまざまである。

自己駆動する非生物系の具体例の一つとしては、水面上に置かれた樟脳粒 [10–12] があげられる。樟脳は防虫剤などにも用いられる物質で、水分子と水素結合するため、疎水性が強い分子だが多少の親水性も持ち合わせる。水面上に樟脳粒が静置されると、まず水面上に樟脳分子が拡散される。水面上に展開された樟脳分子は親水基を水分子側に、疎水基を空気に向ける。すると、水分子は樟脳分子と水素結合することができ、直接空気と接触する場合と比べて自由エネルギーが低くなる。樟脳が展開された部分は他の直接空気と接触している水面上よりも界面張力が低い状態となる。先行研究の一つでは、勾玉型など樟脳粒の形状に異方性を持たせている [12]。勾玉型の場合、くぼんでいる箇所が存在する (図 1.5(a))。くぼんでいる箇所に周囲から樟脳が展開され続けるため、他の箇所に比べてこのくぼんでいる箇所だけ、樟脳濃度が高くなる。展開されている樟脳濃度が高いほど、界面張力は小さくなる傾向があるため、くぼみの周辺の界面張力が低くなる。他の箇所はくぼんでいる箇所と比較して、相対的に樟脳濃度が低く、界面張力は相対的に高くなる。その為、樟脳粒に作用する界面張力にも異方性が生まれる。その結果力のつり合いが崩れて樟脳粒は界面張力の強い方向へと牽引される。物体周囲の界面張力の差や、物体の形状によって物体の駆動の仕方は異なり、図 1.5(b) のような勾玉型では回転運動が頻発し、図 1.5(c) のようなバナナ型では直進運動が現れやすくなる。樟脳粒の運動は運動方程式を仮定した理論の構築や、その理論の妥当性を検証するような数値計算が行われている [10, 11]。このように、自己駆動系では形状と運動様相の関係なども研究の対象とされてきた。

駆動する物体が固体の場合は形状変化は起こらないが、駆動する物体が液体の場合は駆動とともに形状が変化し、形状の変化に応じて運動性能も変化する場合がある。自己駆動する液滴の研究も数多く行われており、シラン化合物を溶解させたアルカン液滴のガラス板上の運動 [4]、水溶液上に滴下されたヨウ化カリウムニトロベンゼン液滴 [5]、水面上に滴下されたペンタノール液滴の系 [13] などが知られている。このうちのペンタノール液滴の系を例にあげ、界面張力と液滴の駆動の関係について説明する。ペンタノールはアルコールの一種なので水溶性が有る。しかし、水となじまない性質 (疎水性) も持ち合わせるため、水面上に滴下してもしばらくは完全に水に溶解することなく、液滴の形を維持し続ける。水面上に滴下されたペンタノール液滴からは、周囲にペンタノール分子が溶解・拡散する。形を比較的自由に成型できる固体とは異なり、液体は表面積を最小にするため、滴下直後は円形になる。この場合周囲へのペンタノールの拡散も等方的に行われるのだが、実際には揺らぎの影響が現れる。揺らぎによりペンタノールの拡散に異方性が出ると、それに応じて周囲のペンタノール濃度にも異方性が生まれる。ペンタノールも樟脳同様高濃度になるほど界面張力は下がる。そうして液滴周囲にはたらく界面張力に差が生まれることで、液滴を牽引する駆動力が生まれる。このような液滴の駆動系の場合は固体と異なり、形状を変化させやすいため、滴下後の挙動は固体の自己駆動系以上に複雑になることも多い。

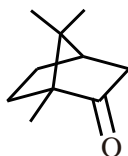


図 1.4 樟脳分子の模式図。分子内にある酸素原子には非共有電子対が存在し、水分子の酸素原子同様に水素結合を行うことができる。

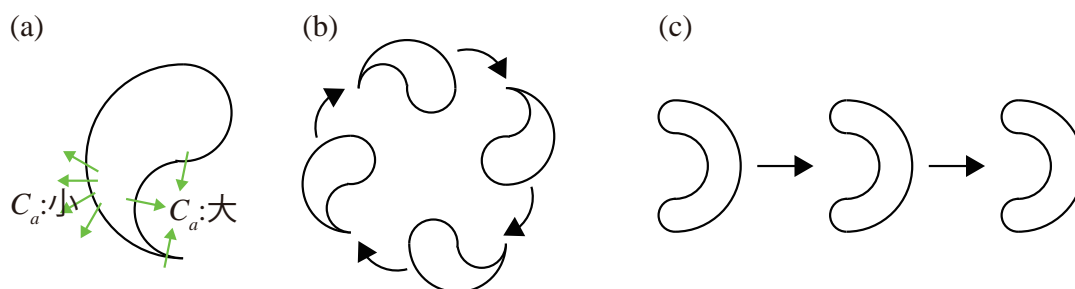


図 1.5 水面上の樟脳粒の運動。先行研究 [12] をもとに樟脳粒の挙動を模式図で表した。(a) 勾玉型の樟脳粒周辺の、樟脳濃度 C_a 勾配。くぼんでいる部分は、周囲から樟脳分子が展開されるため、 C_a が大きく上がりその分界面張力が下がる。一方、他の箇所は集中して樟脳分子が展開される要因がないため、 C_a がくぼんでいる箇所以上に上がらず、界面張力もくぼんでいる箇所以上に低くはならない。(b) 勾玉型の樟脳粒の挙動。この形の場合、粒にトルクがかかるため回転運動がよく観測される。(c) バナナ型の樟脳粒の挙動。こちらは粒にトルクがはたらかない、直線的な動きがよく観測される。

これら二つの例では、界面張力差によって粒・液滴が移動する。これらの系では粒・液滴の周りにも物質濃度差が発生する。こうした局所的な物質濃度差によって、界面張力差が生まれ、流体（液体や気体のような物質）の流れが生じるが、これをマランゴニ効果と呼ぶ [14]。BZ 液滴の駆動時に、液滴内部で観測される流れ [2] も、マランゴニ効果によって発生するものである。界面張力差が物体の駆動力を生むが、それ以外に物体周囲の流体内にも濃度差があることから、界面張力に異方性が生まれる。これにより例えば樟脳系の場合は樟脳濃度が高い方から低い方への流れが生ずる。また、液滴系であれば液滴内部にも同様の流れが発生し得るほか、厳密には樟脳は昇華性を持ち、ペンタノールも揮発性が有ることから、蒸発や昇華による熱の移動なども考慮することもできる。液滴の駆動は樟脳やペンタノールが周囲の水に溶解し、溶解した物質が拡散し続けている間、つまり、物質の移動が起こり続けており、化学的平衡が成立しない間継続されることになる。化学的平衡などが成立しないことから、これらの系は非平衡系に分類することができ、平衡系の熱力学ではこれらの挙動を記述しきれない。系の挙動に関与していると考えられる要素が先述の通り多岐にわたることから、こうした自己駆動系の研究はより多くの研究・議論が必要とされる分野である。

1.1.5 分裂

分裂現象は非常にありふれた現象である。われわれ人間を含む生物が成長・増殖するうえで、細胞分裂は必要不可欠な現象である。また、がん細胞は細胞分裂を必要以上に発生させている細胞であ

り、生物細胞の分裂の研究はがん治療などの医療方面でも、期待がもたれている研究である。

非生物系においても分裂は普遍的にみられる現象である。第 1.1.4 章で例示したペンタノール液滴の系 [13] においても、分裂現象が現れる場合がある。この系では揺らぎによって、液滴界面に細かな凹凸が発生する場合がある。樟脳粒の系 [12] でも形状と界面に作用する力の関係についての説明は行ったが、ペンタノール液滴界面についても同様の議論が行える。凹凸の凹部分では周囲からペンタノールが拡散され、ペンタノール濃度が高くなる。凸部分では逆に周囲にペンタノールが拡散される。その為凹部分の方が凸部分よりもペンタノール濃度が高くなり、その分界面張力も下がる。相対的に凸部分の界面張力が高くなり、凸部分にはより外側へ広がるような力が作用する。こうして一部界面が外側に牽引され続け、最終的には液滴がその引き伸ばされた部分から分裂する。このような分裂現象は液滴体積が大きいほど発生しやすい。なぜなら同時に二か所以上牽引されなければこうした分裂は発生しないが、体積が小さい場合そもそも二か所以上同時にペンタノール濃度に差がある領域を作れないからである。体積が小さい液滴の場合界面形状が比較的安定しているということでもあり、形状の安定性と関連付けて、液滴系の分裂の議論が行われることも多い。

1.2 目的

第 1.1.4 章で挙げたペンタノール液滴の系 [13] など、液体の分裂についての議論も行う研究が数多く存在する。物体の分裂メカニズムの解明は、自己駆動系の現象の理解において非常に重要となる。細胞分裂は生命活動において非常に重要な現象であり、そのメカニズムの解明は生物学的・医学的にも重要な課題である。しかし、個体差の影響もあり、生物細胞の分裂の普遍的なメカニズムの解明は一筋縄ではいかない。そこで、非生物系の研究は個体差の影響が生物系と比べて少ないという利点に注目して、非生物系の分裂の研究結果から、生物系の分裂のメカニズムの解明を目指す動きもある。非生物系の分裂という個体差の影響を最小限に抑えた分裂現象と比較することにより詳細なメカニズムの解明が行えると期待できる。

このように、自己駆動系における分裂のメカニズムの解明は物理学のみならず、工学・生物学・医学など、他分野の研究においても重要な課題であるといえる。しかし、自己駆動する液滴系の分裂のメカニズムの議論ははまだ発展途上であり、メカニズムの解明にはより多くの議論を要する。特に物体の分裂は変形と密接な関係にあるが、変形と分裂の相関の議論は難しく、相関の議論を今後の研究課題としている先行研究も存在する [15]。そこで、本研究では液滴の分裂及び、分裂を引き起こす変形挙動の解析を行った。研究対象としたのは二つの系である。一つ目は水面に滴下したカンフェンパラフィンオイルの液滴系で、界面張力差を利用して駆動・変形・分裂する系である。二つ目はステアリルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液の液面に滴下されたパルミチン酸テトラデカン溶液の液滴の系で、こちらでは液滴の周囲に膜が生成され、その膜の生成と破損が液滴の変形・分裂を引き起こす系である。一つ目の系について第 2 章で、二つ目の系について第 3 章で詳細な説明を行う。そしてメカニズムの異なる二つの液滴系の分裂挙動を比較し、その違いなどを議論する。

第2章

界面張力差を利用する液滴の変形

2.1 研究背景

第 1.1.4 章で説明した系をはじめ、自己駆動系には数多くの系が存在する。ヒマワリ油の上に浮かべたアルコールの水溶液の系 [15] も、分裂する液滴系の一つである。この系では液滴内のアルコールが蒸発することでマランゴニ効果により液滴の内側から外側へ向かう流れが生じる。それにより液滴界面を外側に引き伸ばす力が生じる。揺らぎにより液滴界面は同心円状に引き伸ばされることはなく、細かい凹凸が生まれる。この突起部分が界面張力によってさらに外側に引き伸ばされ、細かい液滴となって次々と分離していく。分離した後の液滴もそのまま駆動し続けるが、内部のアルコールが揮発することで、水溶液・油間及び空気・水溶液間の界面張力が変化し続け、アルコール濃度が一定値を下回った際に、界面張力差による駆動ができなくなる。その結果、分離した液滴はある程度駆動し、元の液滴から離れたところで動きを止める。最終的には分裂前の液滴が存在したところを中心として、分裂によって生まれた細かい液滴が同心円状に並ぶ様子が観測されるようになる。この系 [15] では水溶液内のアルコール濃度に依存した界面張力を測定し、液滴の広がり方とアルコール濃度との関係を調べられている。しかし、理論式とのフィッティングがうまくできていない点があるほか、液滴周囲に発生する凹凸の発生と成長について、十分な研究がなされていない。また、界面に出現する凹凸が非常に細かく、解析が困難でもある。

水面に浮かべたアルコール液滴の系 [13] では液滴の周囲にアルコールが溶解することで界面張力が下がり、駆動力が生まれる。この系 [13] の分裂挙動に関しては先行研究で界面に現れる波数と形状の安定性の議論が行われている。アルコール液滴の分裂については理論式の構築と、その式に基づいた数値計算を行った研究がある [16]。この研究では変形した液滴が複数の液滴に分離する様子や、分裂後の液滴同士が近くにいる場合の挙動の再現が行われている。また、二つの液滴が一つに融合する挙動や、接触するも融合せずに二つの液滴が別々の方向へ駆動する様子などが数値的に再現されている。ただし、この系は本来液滴は重力の影響で水中にも沈み込んでいるはずだが、簡略化のため水の上に完全に浮いている状態を仮定して数値計算を行っているため、現実とは異なる仮定をしている影響を考慮すべきである。また、アルコール液滴は激しく形状を変化させることも多いが、そのような変形については詳しく議論がなされていない。

以上の先行研究 [13, 15, 16] については、いずれも界面張力差を利用して変形しており、同様の変形挙動は他の系でも確認ができる。類似する系が数多く存在することから、変形メカニズムについて



図 2.1 カンフェンの分子構造の模式図。分子構造は樟脳と類似しているが、酸素原子及び非共有電子対が存在せず、水素結合を行えない。その為樟脳と比べると、親水性が極端に低い。

理論が構築されており、数値計算による検証 [16] など、理論の検証も行われている。しかし、界面張力差を利用して変形・分裂する液滴系であっても、その変形挙動の解析が完了していない系も依然として存在する。それが樟脳とオイルレッド O(染料) を溶解させたパラフィンオイルを水面に滴下した系 [17] である。この樟脳と染料を溶解させた液滴系では、樟脳のみならず染料にも親水性があるために、他の液滴系と比較して非常に複雑な変形・分裂挙動を示す。先行研究 [17] では、樟脳及び染料濃度に依存した液滴挙動を調べ、相図としてまとめている。他の液滴同様、界面張力差で変形・分裂が誘起されていると考えられるのだが、界面張力差のみで他の液滴とは異なる変形・分裂様相を示すことができるのか、それともほかの要因があるのかについて、関心が向けられている。

しかし、樟脳及び染料を溶解させた液滴の挙動を観測する場合、いくつか問題点がある。一つ目はパラメータと運動の関係性の議論が複雑になることである。樟脳と染料両方の濃度に依存して液滴の挙動が変化するため、二つの物質それぞれが液滴の運動に及ぼす影響について考慮する必要がある。二つ目は樟脳の反応性についてである。樟脳は水分子と水素結合を行える。その為水の界面張力を下げる作用が強く、樟脳を溶解させた液滴の変形速度も比較的高くなる。変形速度が高い場合、カメラでの観測が難しくなるほか、速度の微妙な調整も難しくなるなど、データを取得するうえで問題となる点が多くなる。

上記二つの問題点を解消するため、まずは液滴に染料を溶解させないこととした。これにより、一種類の溶質の濃度依存性にのみ注目して、系の運動性について議論が行えるようになる。次に溶解させる物質を樟脳ではなくカンフェンという別の物質に置き換えた。カンフェンは分子構造が樟脳と似ている。分子構造に関して大きく異なる点はカンフェン分子は水分子と水素結合が行えず、親水性を持たない点である。それ以外の面に関しては、パラフィンオイルに溶解する点、カンフェン分子が水面に展開されると水の界面張力を下げる点、昇華性を持つ点など、樟脳と共通する性質を持つ。実際、カンフェン粒や樟脳とカンフェンを混合し、成形したものを水面に浮かべた場合にも、界面張力差によってそれらの粒や成形物が自発的に駆動することが報告されている [18, 19]。ただし、親水性を持たないため水への溶解性は悪く、樟脳と比較して水に溶解しにくい。カンフェンを溶解させた液滴の変形速度は、樟脳を溶解させた液滴の変形速度よりも低いことが多い。変形速度が低ければ、液滴の挙動をカメラで撮影し易くなるため、液滴挙動の観測・解析も行いやすくなる。また、水への溶解性が悪い点、液滴の変形速度を大きくするためには、比較的大量のカンフェンが必要となる。液滴内部のカンフェン量が多少変化しても、液滴の運動性能にほとんど変化がないため、誤差の影響を抑えられる。誤差の影響が少ないため、特定の運動挙動を狙って引き起こすことも容易であると期待できる。樟脳は親水性が有るため、周囲の水への溶解することで、液滴の挙動にも影響があると考えられるが、カンフェンには親水性がないため、周囲の水への溶解の影響を無視できよう点も、研究が十分に進められていない現象へアプローチするうえでは都合がよい。以上の理由により、本章ではカンフェンを溶解させたパラフィンオイルの液滴を、水面に滴下した系について観測・議論を行う。

2.2 実験方法

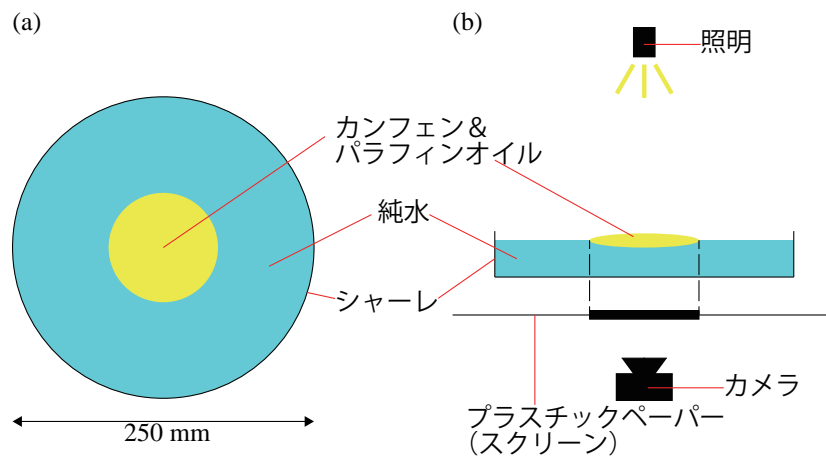


図 2.2 実験の模式図。(a) 上方から見た系の模式図。シャーレの内径は約 250 mm。(b) 側面から見た系の模式図。

本実験ではカンフェン (Sigma-Aldrich) とパラフィンオイル (Sigma-Aldrich) を使用した。更に Elix UV 3(Merck) によって精製した純水を用いた。現象の観測は図 2.2 のように行った。図 2.2(a) は上方から見た模式図、(b) は横から見た模式図である。内径 250 mm のシャーレに 200 ml の純水を注ぎ、カンフェンを溶解させたパラフィンオイルの液滴を 100 μl 滴下した。液滴を上方からライトで照射し、液滴界面の影を作り出した。作り出された影を、容器下方に敷いたプラスチックペーパー (TAMIYA、楽しい工作シリーズ No.208 PLA-PAPER 0.1mm B4 SIZE(3PCS.)) に投影させて、投影された影を USB カメラ (DMK 24UJ003: Imaging Source) で撮影することで、液滴の挙動を観測した。撮影は 5 fps で行った。各濃度で 3 回ずつ実験を行い、その結果を解析した。

2.3 結果

本研究においては、カンフェン濃度 C_a : 1.17–3.95 mol/L の液滴で観測を行った。各 C_a ごとの液滴の挙動については、図 2.3–2.7 に示した通りである。なお、図 2.3–2.7 の四つの濃度以外での挙動については、付録 A に別途記載した。液滴を完全に滴下し終えた時点を $t = 0\text{s}$ とした。 C_a の値は 1.17–3.95 mol/L である。カンフェン濃度 C_a が低い場合 (1.95 mol/L 以下の場合) は、滴下直後は変形速度が低く、ある程度時間が経過したのちに、急激な変形を起こした。カンフェン濃度が中間程度 2.27–3.64 mol/L の場合は滴下後同心円状に広がった後、界面に凹凸状の起伏が発生し、その起伏が激しくなった後、その起伏の先端が分離した。カンフェン濃度が大きい 3.74–3.95 mol/L の場合、滴下した液滴が同心円状に広がった後に界面に起伏が発生するが、その起伏の数が中間程度の濃度の時よりも多くなった。起伏の先端が分離するが、起伏自体が中間程度の濃度のものと比較して規模が小さいため、分離する液滴のサイズが他の濃度の液滴と比較して小さくなった。また、図 2.3–2.7 を通して、 C_a の値が大きいほど短い時間で液滴が膨張し、分裂する傾向が確認できた。

次に、液滴の形状の時間推移を調べるため、図 2.8 のように、液滴の画像上の重心位置を原点とした極座標を設定し、各 θ について原点から最も離れた界面位置を $r(\theta, t)$ を取得した。各時刻の平均半径 $\langle r(t) \rangle$ を C_a ごとにプロットした結果が図 2.9 である。平均半径 $\langle r(t) \rangle$ は時刻 t において、 $r(\theta, t)$ を θ 方向で平均をとった値である。本研究では θ 方向に $N_c = 1024$ 個のデータを取得しているため、

$$\langle r(t) \rangle = \frac{1}{N_c} \sum_{k=0}^{N_c-1} r\left(\frac{2\pi k}{N_c}, t\right) \quad (2.1)$$

という表式で、 $\langle r(t) \rangle$ を定義する。図 2.9(a) は $C_a : 1.17\text{--}3.95 \text{ mol/L}$ の実験結果すべてを記載している。 C_a の値が低い場合は長時間かけてゆるやかに $\langle r(t) \rangle$ が増加する一方、 C_a の値が高い場合は短時間で $\langle r(t) \rangle$ が増加する傾向があることが確認できる。図 2.9(b) は図 2.9(a) に記載した結果のうち、 $C_a : 2.44 \text{ mol/L}$ 以上の液滴の結果を抜粋した図である。それぞれの濃度条件で、3 回ずつ実験を行ったところ、液滴サイズの時間推移は再現性の良い濃度依存性を示した。一部例外はあるものの、おおむね C_a の値が大きくなるにつれ、 $\langle r(t) \rangle$ の増加速度が大きくなる傾向が確認できた。

ここまではグラフの形状から変形速度について漠然と評価してきたが、変形の速さの C_a 依存性を定量的に示すことについて考える。図 2.9(a)、(b) の結果を取得する際に、同時に半径の θ に関する標準偏差 $r_{\text{st}}(t)$ についても計測する。液滴界面が変形すると、 $r_{\text{st}}(t)$ の値が増加する。ただし、液滴の平均半径が異なると、同じ $r_{\text{st}}(t)$ の値であっても、液滴サイズと比較した液滴界面の起伏の大きさは大きく異なる。その為、 $r_{\text{st}}(t)$ を同時刻の平均半径 $\langle r(t) \rangle$ で規格化した値を液滴形状の複雑さの指標とし、この値が一定値 (基準値) を超えた時刻を用いて、変形の時間スケールを議論する。液滴形状の複雑さ $r_{\text{st}}(t)/\langle r(t) \rangle$ の時間推移は図 2.10 のようになる。 $r_{\text{st}}(t)/\langle r(t) \rangle$ の値は増減を繰り返しており、形状が複雑になり始めたと判断する基準値が小さいと、何度も基準値付近を前後する場合があり、基準として不適切となる。基準値が高すぎると、その基準値に一度も到達しない場合がある。基準値が高過ぎず低過ぎない値に設定する必要があるが、本研究では基準値を 0.05 に設定し、

$$\frac{r_{\text{st}}(t)}{\langle r(t) \rangle} \geq 0.05 \quad (2.2)$$

を満たす最小の t を、液滴形状が複雑になり始めた時刻 t_r として定義する (図 2.10 青破線の時刻)。ただし、実験の性質上、液滴を滴下した直後は液滴形状が楕円形になっている場合があり、その場合滴下直後の段階で式 (2.2) を満たしてしまう可能性が有る。滴下時に液滴が楕円形になっていた場合、 $r_{\text{st}}(t)/\langle r(t) \rangle$ が再び 0.05 を超えた時刻を t_r として定義する。図 2.11 より、 C_a が高いほど短い時間で液滴が膨張することが分かる。

また、図 2.7 の 20 s のように、この液滴の界面には変形に伴い起伏が出現することがある。図 2.3–2.7 の結果から、起伏の個数と、その後の分裂挙動に相関があると考えられ、本研究では界面に出現する起伏の個数を調べるため、フーリエ級数展開を用いた。これは先行研究 [13] において、変形する液滴界面に出現する波数と液滴形状の安定性の相関を議論していたため、その手法を今回のカンフェン・パラフィンオイル系においても適用できることを期待したためである。フーリエ級数展開は、先ほど定義した時刻 t_r における液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ に対して適応した。まずは界面位置 $r(\theta, t_r)$ を、角度 θ で平均した平均半径 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化する。

$$R(\theta, t_r) = \frac{r(\theta, t_r)}{\langle r(t_r) \rangle} \quad (2.3)$$

上式における $R(\theta, t_r)$ は規格化した界面位置である。規格化された界面位置 $R(\theta, t_r)$ に対してフーリエ級数展開を行う。

$$R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t) e^{ik\theta} \quad (2.4)$$

上式において、 k は波数モード、 A_k は波数 k における複素振幅を表す。 k 及び A_k 共に無次元量である。

図 2.12–2.15 は各 C_a における (a) 時刻 t_r における液滴の形状、(b) その時の $r(\theta, t)$ 、(c)(b) に対してフーリエ級数展開を適応した結果となる。本文では代表的な C_a における解析結果のみを記載し、そのほかの C_a における結果は付録 B に別途記載した。図 2.12–2.15(a) 及び (b) の結果から、規模や長さの大小は有れど、界面に起伏が生じ始めた時刻として t_r を扱うことに、大きな問題はないと考えられる。この時刻の $r(\theta, t)$ に対してフーリエ級数展開を適応した結果が図 2.12–2.15(c) であり、 C_a が高くなるにつれ、より高い k にピークが出現ような傾向が確認できた。これは C_a が高くなるにつれ、界面に出現する起伏の個数が増える傾向とも合致する結果である。時刻 t_r の $r(\theta, t)$ の解析によって、各波数 k における振幅 $|A_k|$ を取得することが可能となったため、ピーク位置となる波数 $k = k_p$ の C_a 依存性について調べた結果、図 2.16 のような結果が得られた。図 2.16 においては、時刻 t_r において、 $k = 2-50$ の範囲で振幅 $|A_k|$ の最大値を検出し、最大値が検出された波数 $k = k_p$ の値を記録した。図 2.15(c) のように、起伏の個数が多い場合でも $k = 2$ の振幅 $|A_k|$ が最大となるような結果も存在する。 $k_p = 2$ となる結果は頻出したが、 C_a が高くなるにつれ、より高い波数にピークが出現する傾向が確認できた。実際の現象になぞらえると、 C_a が高くなるにつれ、界面に出現する起伏の個数が増えるという傾向を、定量的に示したことになる。

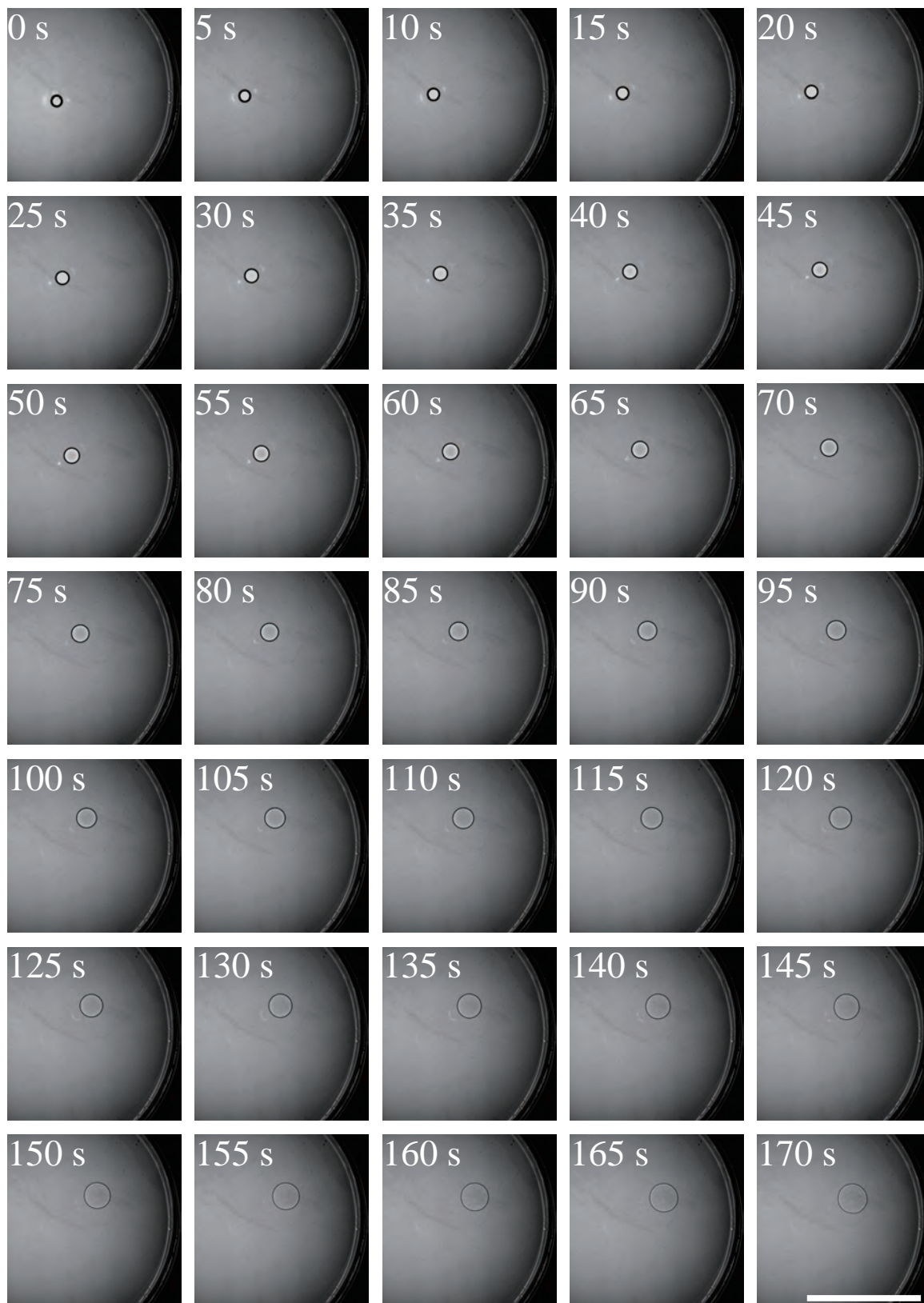


図 2.3 $C_a : 1.17\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット (0–170 s)。今回観測を行った液滴の中では、この濃度の液滴の変形が最も遅かった。分裂までに要する時間についても、この濃度の液滴が最も長かった。スケールバーは 100 μm 。

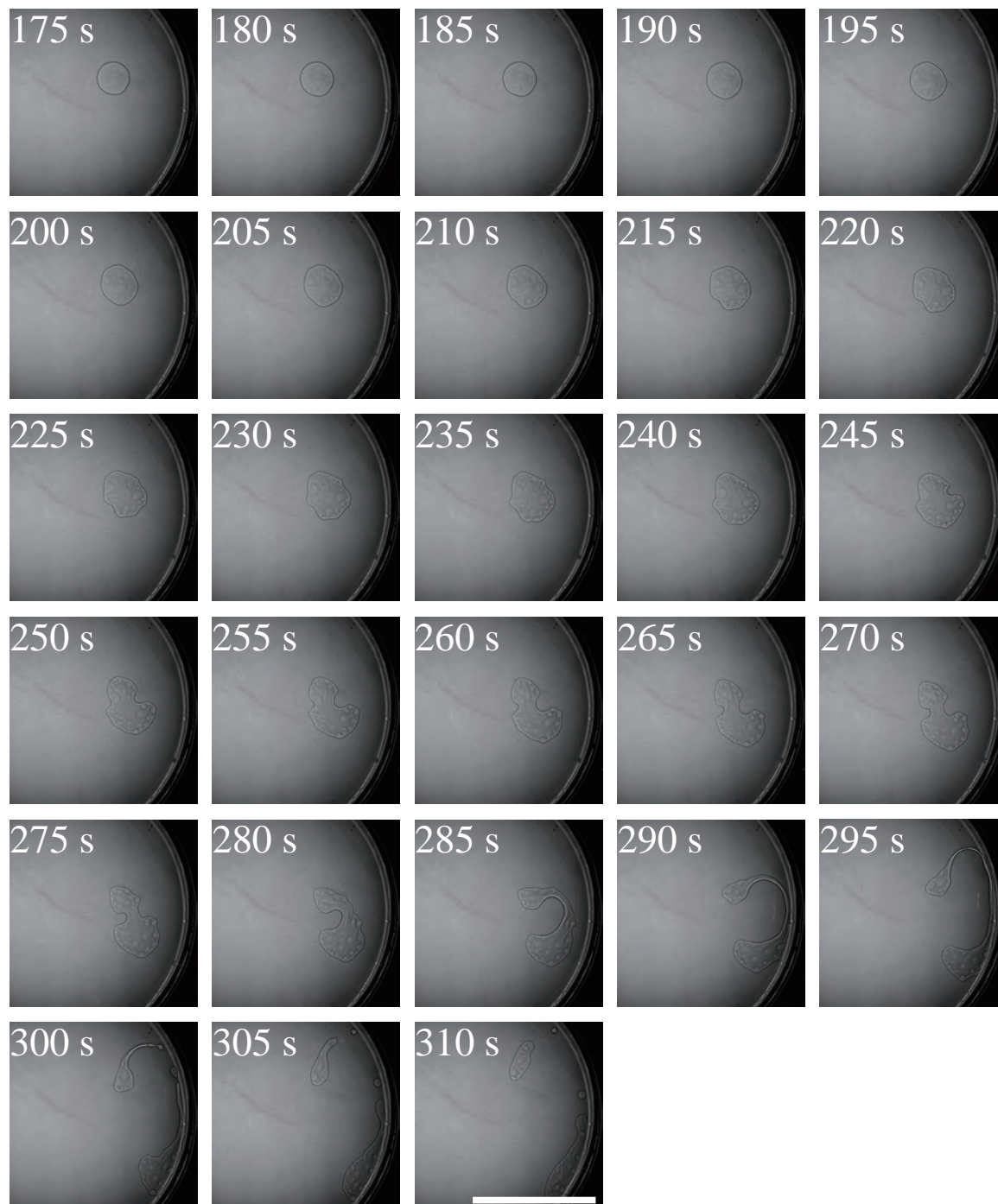


図 2.4 $C_a : 1.17\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット (175–310s)。今回観測を行った液滴の中では、この濃度の液滴の変形が最も遅かった。分裂までに要する時間についても、この濃度の液滴が最も長かった。スケールバーは 100 μm 。

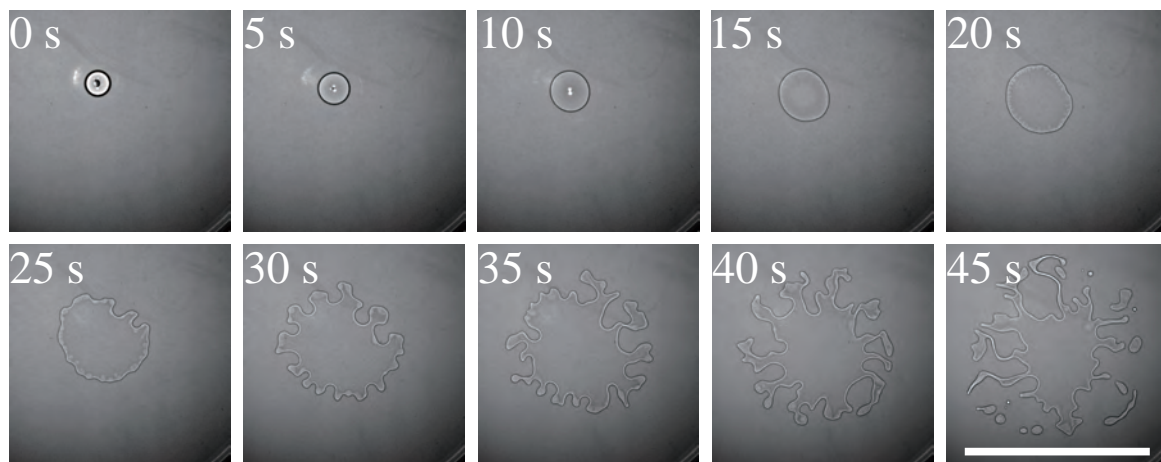


図 2.5 $C_a : 2.77\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット。スケールバーは 100 μm 。

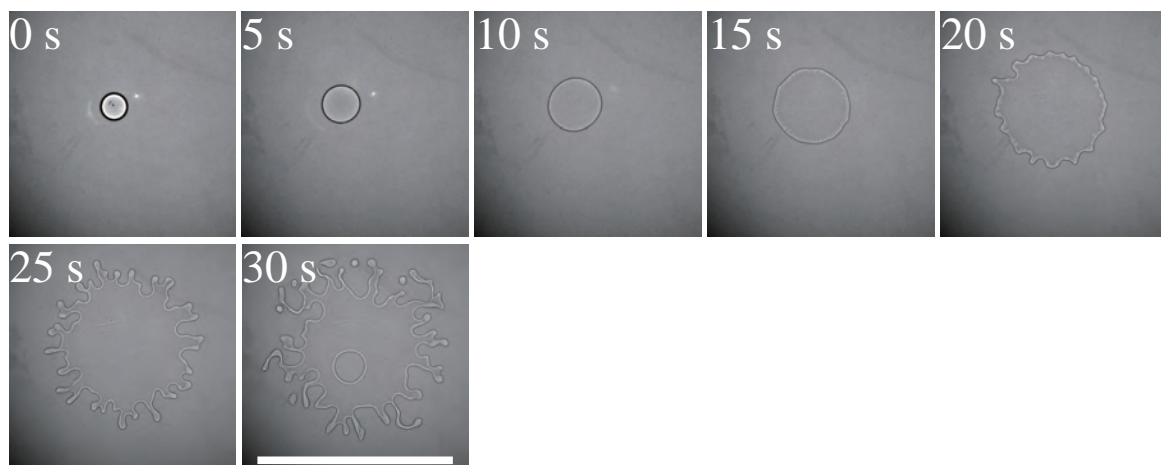


図 2.6 $C_a : 3.48\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット。スケールバーは 100 μm 。



図 2.7 $C_a : 3.95\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット。スケールバーは 100 μm 。

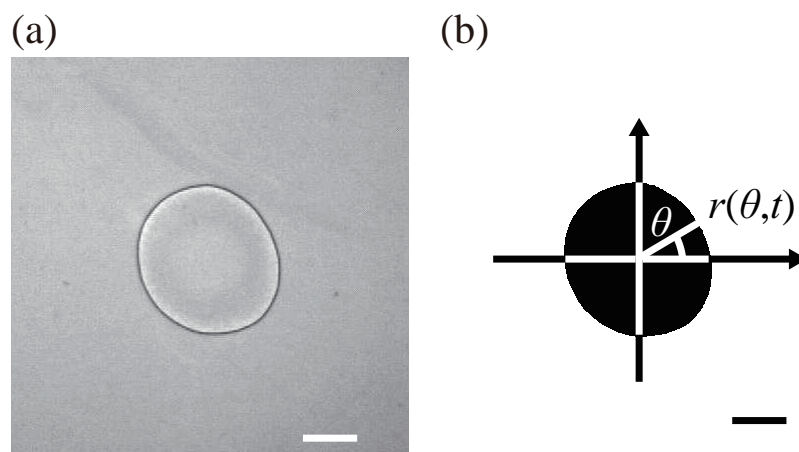
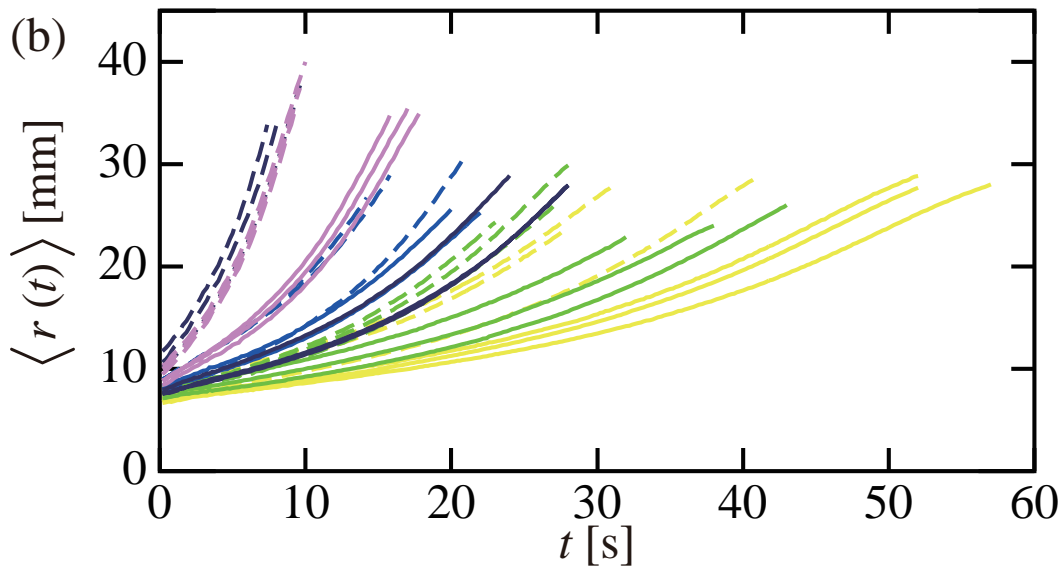
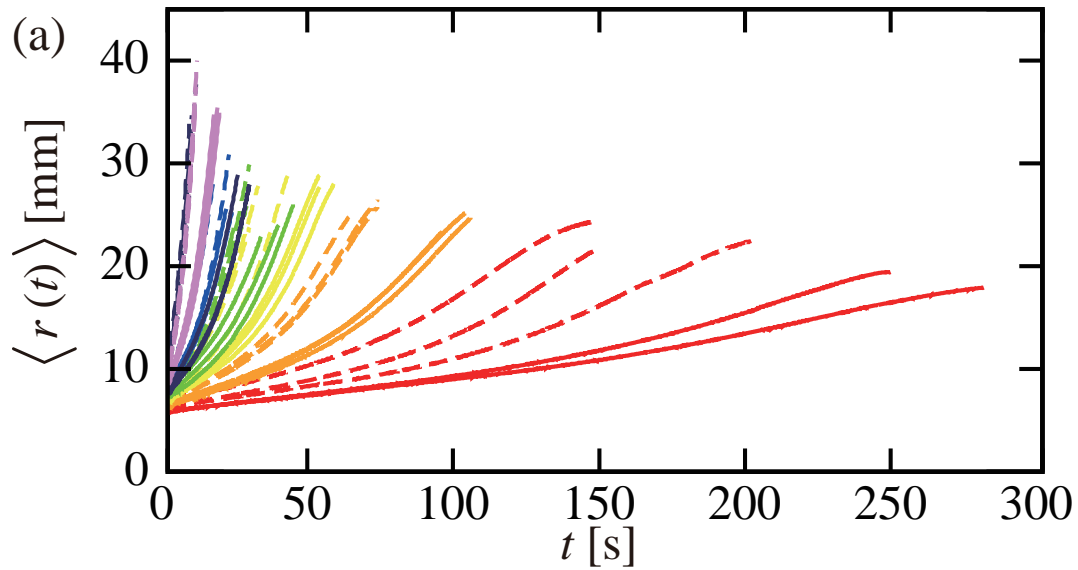


図 2.8 液滴のスナップショットと、その時の界面座標 $r(\theta, t)$ 。(a) $C_a : 2.77 \text{ mol/L}$ の液滴のスナップショット。 $t = 15 \text{ s}$ 。(b) (a) の二値化画像。液滴が存在する領域を黒、それ以外を白として、画像上の液滴の重心位置を原点とした極座標を設定する。そして界面位置 $r(\theta, t)$ の値を記録する。スケールバーは 10 mm 。



C_a (mol/L)	1.17	—	1.56	- - -	1.95	—
	2.27	- - -	2.44	—	2.77	- - -
	3.15	- - -	3.39	—	3.48	- - -
	3.74	- - -	3.86	—	3.95	- - -

図 2.9 液滴の平均半径の時間推移。(a) 濃度ごとの平均半径の時間推移。濃度が低い液滴ほど、平均半径の増加速度が遅いことが確認できる。(b) $C_a : 2.44$ mol/L 以上の液滴の平均半径の時間推移。濃度によって多少速度は前後するが、おおむね濃度が高い液滴ほど、平均半径の増加速度が大きくなる傾向が確認できる。

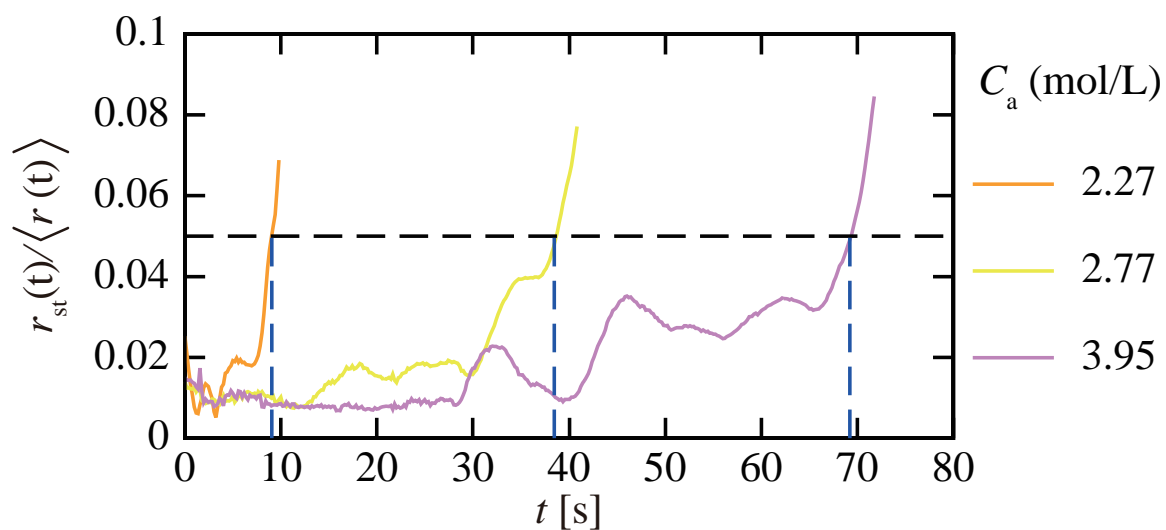


図 2.10 液滴半径の標準偏差の時間発展。グラフは時刻 t における液滴半径の標準偏差 $r_{st}(t)$ を、同時刻の平均半径 $\langle r(t) \rangle$ で規格化した値の時間推移を表す。値は増減を繰り返しており、形状が複雑になり始めたと判断する基準値が低すぎると不適格だと考えられる。本研究では基準値を 0.05 に設定した (図中黒破線)。最初に基準値を上回った時刻 (図中青破線) に注目する。 C_a の値はそれぞれ、2.27, 2.77, 3.95 mol/L となる。

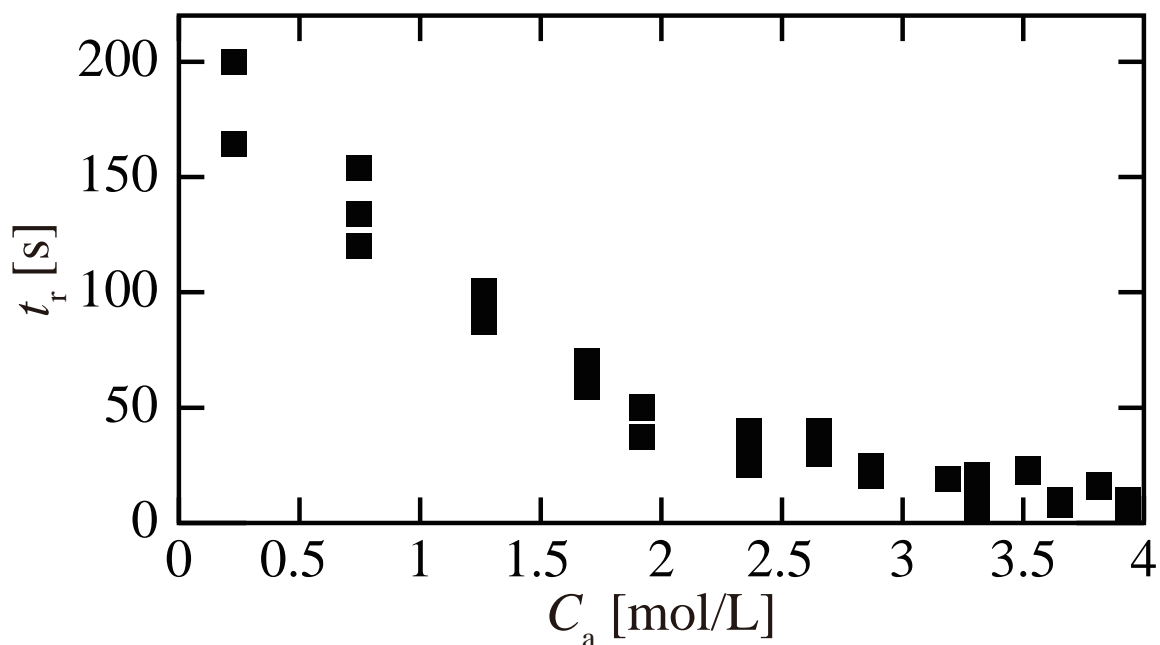


図 2.11 界面に起伏が生じ始めた時刻 t_r のカンフェン濃度依存性。時刻 t における液滴の半径の標準偏差を $r_{st}(t)$ とした時、 $r_{st}(t)/\langle r(t) \rangle = 0.05$ となる最初の時刻を t_r と定義した。

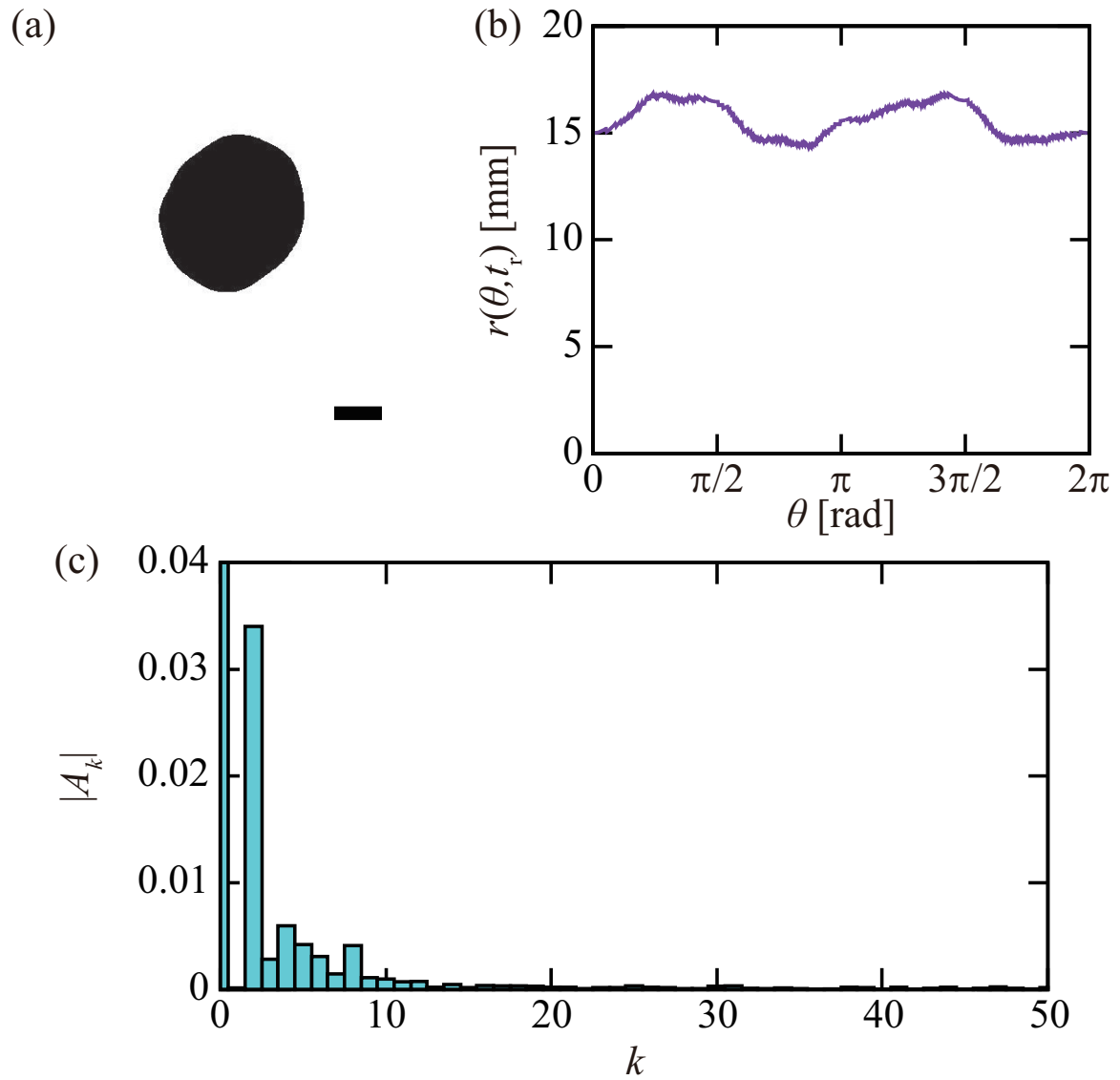


図 2.12 $C_a : 1.17 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 199.6 \text{ s}$)。 (a) 変形した液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t_r)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

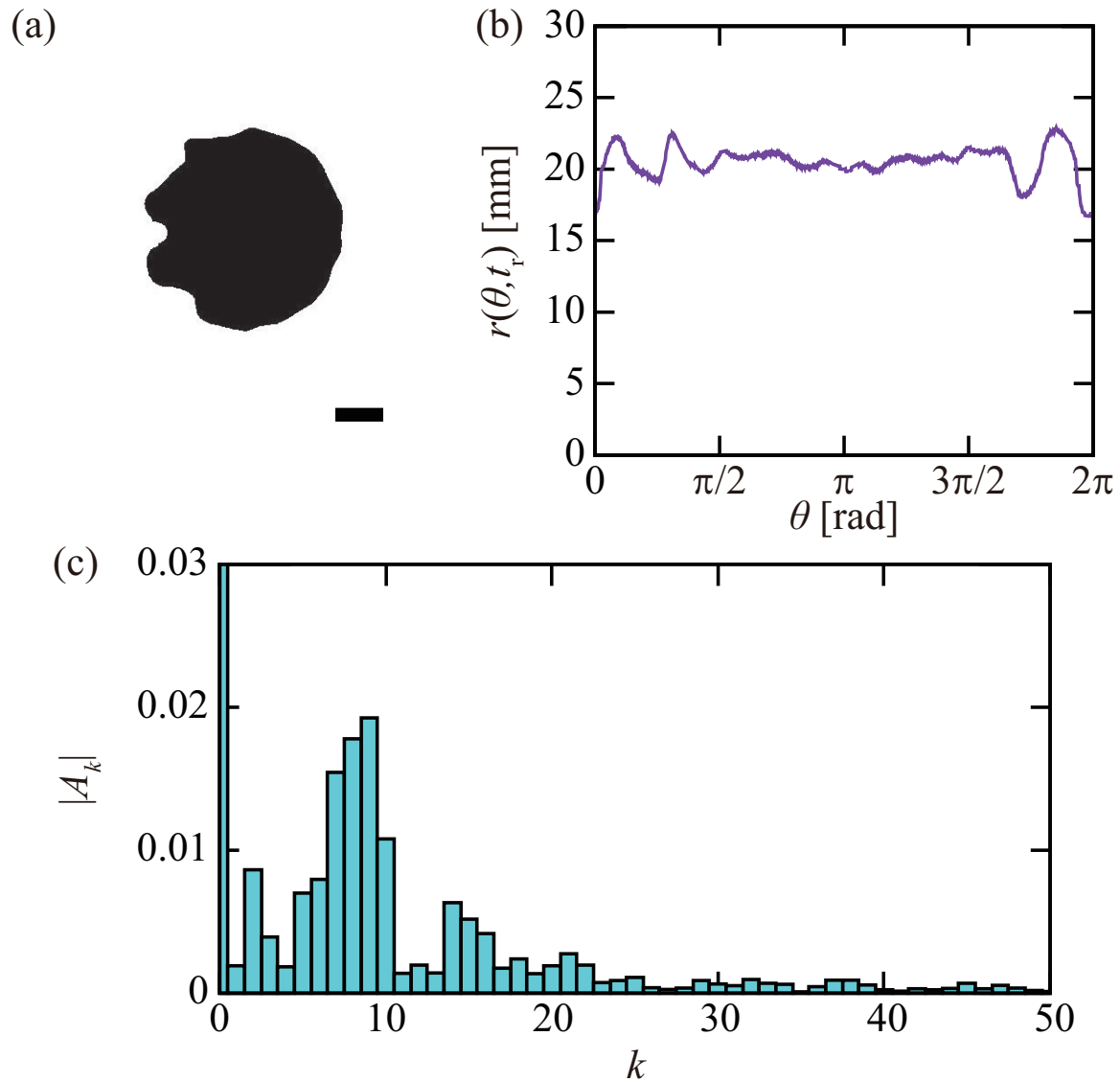


図 2.13 $C_a : 2.77 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 24.6 \text{ s}$)。 (a) 変形した液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm 。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t_r)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

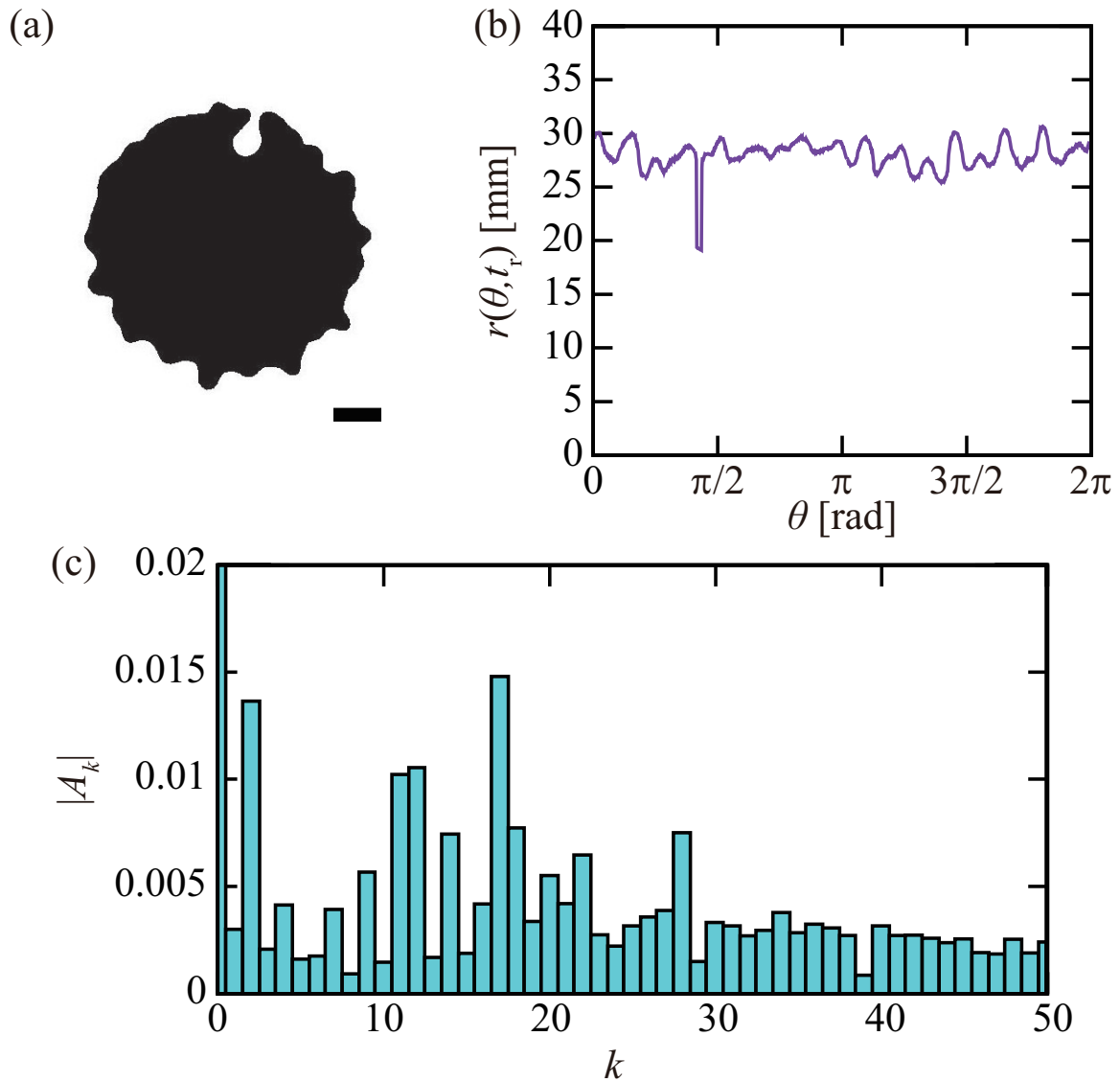


図 2.14 $C_a : 3.48 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 15.6 \text{ s}$)。 (a) 変形した液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

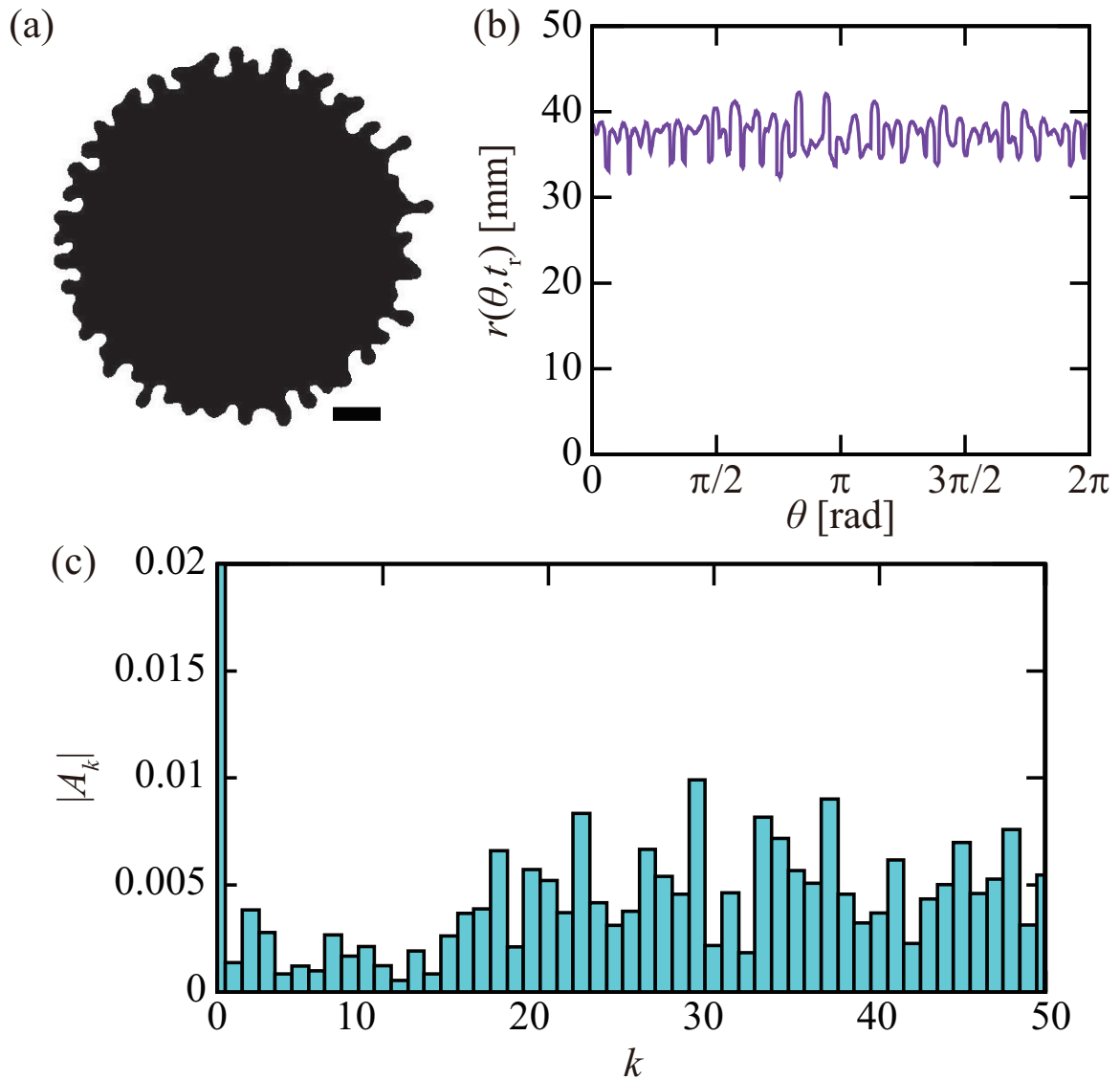


図 2.15 $C_a : 3.95 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 8.8 \text{ s}$)。 (a) 分裂直前の液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t_r)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

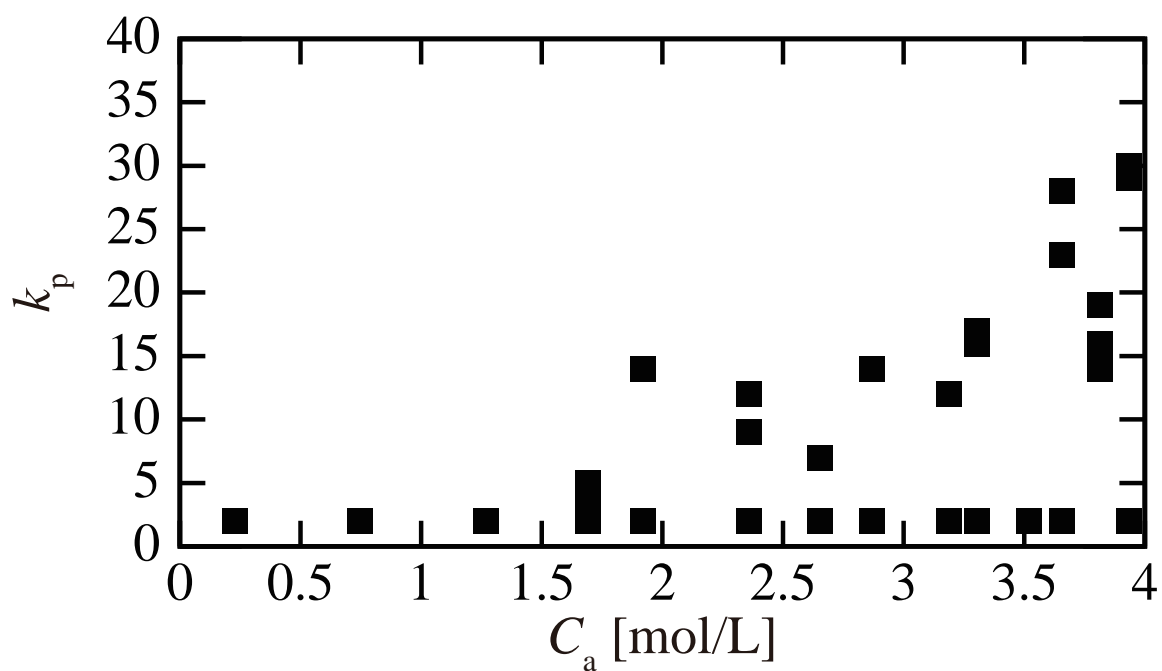


図 2.16 時刻 t_r において振幅が最大値を取る波数 k_p のカンフェン濃度依存性。時刻 t_r における界面位置 $r(\theta, t_r)$ に対してフーリエ級数展開を適応すると、図 2.12–2.15(c) のように、各波数 k ごとの振幅 $|A_k|$ を取得できる。界面に出現する起伏の個数との関係から、 $k = 2-50$ の範囲に出現するピークの位置が重要であると考えられるため、その範囲で $|A_k|$ が最大となる k の値を k_p とし、カンフェン濃度 C_a ごとにプロットした。

2.4 考察

この系の分裂挙動に関しては、図 2.3–2.7 にあるように C_a の値が大きくなるにつれ、分裂するまでに要する時間が短くなる傾向が確認できる。図 2.9 に示した $\langle r(t) \rangle$ の時間推移及び、図 2.11 に示した、界面形状が複雑になり始める時刻の C_a 依存性から、 C_a の値が大きくなるにつれ、液滴の膨張速度が大きくなり、それに伴い液滴の変形速度が大きくなり、分裂に要する時間も短くなったと考えられる。

また、この液滴では C_a が高くなるにつれ、変形時に界面に出現する起伏の個数が増えていく傾向が図 2.3–2.7 にて確認できる。界面に出現する起伏の個数の C_a 依存性についても、図 2.16 の結果から、 C_a が高くなるにつれて、変形時に液滴界面に出現する起伏の個数は多くなることが確認できた。

以上から、液滴の C_a が高くなるにつれ、液滴の変形速度は大きくなり、それに応じて界面に出現する起伏の個数が増える、つまり界面がより複雑に変形すると考えられる。

図 2.3–2.7 より、 C_a が高くなるにつれて、液滴の分裂回数が増え、より細かい液滴に分裂する傾向も確認できる。こちらの結果については、現在定量的な結果を示すことはできていないが、上記の考察と関連付けると、 C_a が高くなるほど、より速く・より複雑に変形し、多くの分裂が発生するため、液滴の変形速度が速く、変形が複雑なほど、液滴の分裂回数が増え、細かい液滴が分離するようになると予想できる。

2.5 結論

この章では界面張力差による液滴の変形挙動のカンフェン濃度依存性を調べた。この液滴系では、液滴に溶解しているカンフェン分子が、液滴周囲の水面に展開されると考えられている。カンフェン分子が展開されることにより、水面の自由エネルギーが減少し、界面張力が下がる。水面の界面張力が下がることにより、液滴界面には外側に広がる方向の力が作用することになる。水面に展開されるカンフェン濃度が高くなると、その分界面張力は減少し、液滴界面に作用する力はさらに大きくなる。滴下する液滴のカンフェン濃度が高くなると、その分周囲に展開されるカンフェン分子の量も多くなり、液滴界面にはより大きい力が作用する。液滴のカンフェン濃度が高くなるにつれ、液滴界面に作用する力が大きくなり、その結果液滴界面の膨張速度が大きくなり、より短い時間で液滴の分裂が発生するようになった。その為、界面の変形速度の大きさが、液滴の分裂のしやすさに関与していると考えられる。なお、液滴の溶質濃度が高くなるにつれて、液滴の駆動速度が速くなる傾向は、他の液滴系 [4] においても確認されており、この点においては界面張力差を利用する液滴系としての特徴がよく現れていると考えられる。この液滴は液滴の一部もしくは全体が外部に引き伸ばされるように膨張することで分裂しており、分裂直前には突起と呼べるような起伏が界面に生じている。液滴のカンフェン濃度が高くなるにつれ、液滴界面に出現する起伏の個数が多くなるという結果も得られている。その為、液滴のカンフェン濃度が高くなるにつれ、界面により多くの起伏が生じる、つまり界面形状がより複雑になると考えられる。

液滴の分裂挙動に関しては定量的な結果は得られていないが、分裂する液滴のスナップショットより、カンフェン濃度が高いほど、多くの分裂を起こす傾向が見られる。同時に、カンフェン濃度が高

いほど、分裂時に分離する液滴サイズも小さくなっている傾向が見られる。

以上をまとめると、液滴のカンフェン濃度が高くなるにつれ、液滴の変形速度は大きくなり、形状も複雑になることが確認でき、液滴の変形速度が大きく、変形が複雑であればあると、液滴の分裂が頻発し、より細かい液滴が分離するようになると考えられる。

界面張力差を利用して駆動する液滴の先行研究において、運動方程式を仮定するほか、仮定した運動方程式をもとに数値計算を行うなどのアプローチが行われていた [13, 16]。本研究においても今後、界面張力差を利用する他の液滴系の研究をもとに、運動方程式の構築やそれをもとに行う数値計算などによって、液滴の変形速度と挙動の変化の相関についてより詳細な議論が行えると期待ができる。

第3章

膜の生成と破損が引き起こす液滴の変形と分裂

3.1 系の説明

第2章では界面張力差を駆動力として変形・分裂する液滴系について紹介してきたが、自己駆動する液滴系すべてが、界面張力差を利用するわけではない。界面張力差を利用しない系として、本研究ではステアリルトリメチルアンモニウムクロリド (stearyltrimethylammonium chloride、以降 STAC) の水溶液上のパルミチン酸テトラデカン溶液の液滴の系を対象として研究を行う。この系でも液滴は自発的に変形・分裂することが知られている [20, 21]。ただし、その変形様相は他の液滴系とは大きく異なり、先行研究では blebbing と名付けられている。bleb は界面に現れる円形・球形のこぶであり、その bleb が形成及び収縮されることを blebbing と呼んでいる。本研究では bleb を「こぶ」、blebbing を「こぶ(の)形成」と呼称する。このようなこぶ形成は生物細胞の変形・分裂時にも確認されている [22]。この液滴系では後述の通り、界面に形成された膜に液滴内部から静水圧が加わることで変形・分裂している。界面張力差を利用する液滴系では界面に静水圧が加わるわけではない。力の作用の仕方が違うため、界面張力差を利用する液滴系では図 2.3 のように、界面が外側に引っ張られるような変形をしている。細胞におけるこぶ形成も静水圧が作用した結果、円形のこぶが膨張する現象であり、この液滴の変形は他の系の変形挙動よりも生物細胞のこぶ形成に類似している。この系については、溶液内部の STAC 及びパルミチン酸 (以降 PA) 分子が、液滴と水溶液の界面にラメラ構造を持つゲル状の膜を形成することによってこぶ形成が行われていることが、小角 X 線散乱を用いた先行研究によって確認されている [23, 24]。

先行研究によると、この系のこぶ形成のメカニズムは以下の通りである。まず、液滴界面で STAC と PA がイオン会合体を生成し、生成された会合体は液滴界面で凝集し、ラメラ構造 (図 1.3(c) 参照) を持つゲル状の膜になる (図 3.1(a)→(b))。この膜の生成は液滴界面と膜の間で行われる [23]。この結果、すでに生成されていた膜に力がはたらく。この時、液滴が湾曲しているためゲル状の膜が持つ弾性的な性質により、液滴内側の方向に力がはたらき、内圧が上昇する (図 3.1(b))。この際、揺らぎなどによって膜に構造的に弱い場所があった場合、上昇した圧力により、その弱い場所に圧力が集中し、その場所が膨張を始め、こぶを形成する (図 3.1(c))。圧力由来の膨張のため、その箇所では同心円状にこぶが成長する (図 3.1(d))。膨張により、こぶの周囲の膜は時間とともに薄く引き伸ばされ

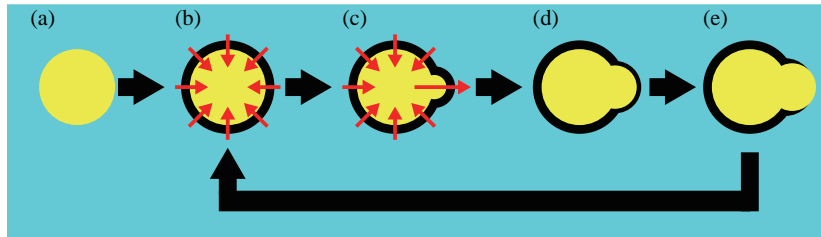


図 3.1 液滴の変形メカニズムの模式図。(a) STAC 水溶液上に滴下した直後の状態。液滴界面で STAC と PA のイオン会合体の膜生成が始まる。(b) 液滴周囲に会合体の膜が生成された状態。ゲル状の膜の性質により、液滴内側に圧力がかかる。(c) 界面の膨張が始まった状態。(b) の段階で上昇した内圧により、構造的に弱い部分にその圧力が集中した結果、界面が膨張している。(d) 界面の膨張が続いている状態。膨張によって界面に生成された膜が引き伸ばされており、膜厚が薄くなっている。(e) 界面の膨張により、膜が破損した状態。膜の破損により、液滴と STAC 水溶液の界面張力が作用し始め、それまで膨張していた箇所が収縮する。

る。最終的に膜が一部でも破損した場合、PA テトラデカン溶液と STAC 水溶液が接触することになる (図 3.1(e))。すると、それまで膜が存在したことにより考慮する必要がなかった、STAC 水溶液及びパルミチン酸テトラデカン溶液間の界面張力差の影響が現れる。界面張力差により、これまで膨張していた箇所は収縮を始める。そして STAC 分子と PA 分子が会合体を生成することで、膜が破損した場所に再び膜が形成される (図 3.1(b))。こうした界面の膨張と収縮がこぶ形成のメカニズムであり、これが時間・空間的に断続的に発生する。滴下後短時間の間に限れば、この系は円形に近い形を保ちながらこぶ形成を行う。しかし、こぶ形成を行いつつ続けることによって、次第に液滴全体の形は崩れていき、液滴が分裂する場合もある [20, 25]。なお、こぶ形成のタイムスケールは $\sim 10^1\text{--}10^3$ s 程度であり、第 1.1 章で挙げた系が利用するマランゴニ効果による変形のタイムスケール $\sim 10^0\text{--}10^1$ s とは明らかに違うことが分かる (どちらも mm スケールの系で比較)。この系に関しては、こぶ形成による界面の変形速度の詳細な解析が行われた [26]。それによるとこの系のこぶ形成は時間・空間的に無秩序に起こることが確認された。この系は STAC 及び PA の濃度によって挙動が変化することも確認されている [25]。その研究によると、濃度組成によってこの液滴の挙動は大きく以下の 3 種類に分類される。一つ目はこぶ形成によって液滴全体が変形・分裂する挙動、二つ目は液滴が円形に近い形を保ちながらこぶ形成を繰り返す挙動、三つ目は液滴が白濁し、激しい変形をしなくなり分裂も一回程度しか発生しない挙動である。

これら先行研究では主に、分裂を起こさない条件、もしくは分裂を起こす前の液滴の変形挙動に注目されることが多かった。しかし、この液滴は変形した結果分裂を起こしているようなふるまいを示しており、変形挙動と分裂挙動の間に何らかの相関があることが予想できる。第 1.1 章で挙げた先行研究などでは、液滴の分裂に関しては液滴の変形挙動と関連付けて考察されることが多かった。しかし、この系の場合、変形挙動と分裂挙動の関係性についての議論が行われていない。他の系とは変形のメカニズムが異なるため、分裂挙動にも違いがあると考えられるが、現段階では他の系との分裂挙動の違いを議論することができない。その為、本研究では、この液滴の変形挙動と分裂挙動の関係性について調べた。具体的には、溶液の濃度組成を変化させることで、変形挙動と分裂挙動を変化させ、それら二つの関係性を議論する。それにより、液滴が膜に覆われている場合の、変形挙動と分裂挙動の関係性を調べる。

3.2 分裂挙動の観測

3.2.1 実験方法

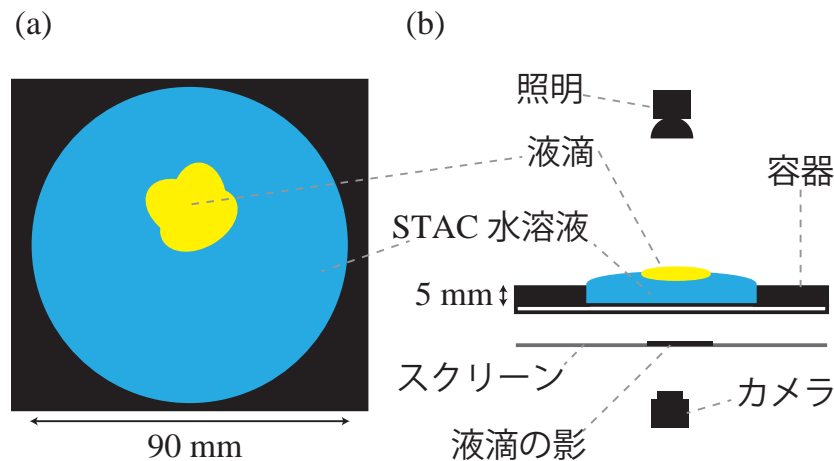


図 3.2 実験装置の模式図 [27]。(a) 上から見た場合の模式図。(b) 側面図。容器は直径約 90 mm、厚さ 5 mm の孔をあけたテフロン板と、無色透明の亚克力板を接着して作成した。このくぼみの中に STAC 水溶液を約 38 ml 注ぎ、さらにその上に液滴を 800 μ l 滴下した。

本実験で使用する薬品は STAC(東京化成工業株式会社)、PA(東京化成工業株式会社)、およびテトラデカン (Sigma-Aldrich) の 3 つである。更に Elix UV 3(Merck) によって精製した純水を用いる。これらの溶液を入れる容器として、円形にくり抜いたテフロン板 (円の直径: 約 90 mm/ 厚さ: 5 mm) を接着した亚克力板を用意する。この容器内に STAC の水溶液 (濃度 C : 0.2–5 mM (= mmol/L)) を 38 ml 注いだ。その後、PA を溶解させたテトラデカンの液滴 (C : 20 mM) を 0.8 ml 滴下した (図 3.2)。滴下された液滴の様子を 2 時間撮影した。この時、STAC 水溶液の比重は最大で 1.03 程度に対し、液滴の比重は 0.77 程度なので、液滴は常に水溶液の表面を漂う。テフロン板が撥水性を持つため、水溶液を多少多めに容器に注いでも水溶液は容器からこぼれない。この時水溶液の表面の形状は上に凸の状態になっている。これにより、液滴が容器の壁面と接触することを防いでいる。液滴と水溶液の界面はこのままでは判別しにくいから、まず液面上方からライトで液滴を照射した。すると両溶液の屈折率が異なることから、界面に影が生まれる。その影は亚克力板を透過するため、容器の下にトレーシングペーパー (DAISO、トレーシングペーパー A4 サイズ 20 枚入り、商品コード: 4984343820319) を敷いて置くと、その影がトレーシングペーパーに投影される。その投影された影を USB カメラ (DMK 24UJ003: Imaging Source) で撮影した。今回の撮影では、フレームレートは 1 fps であり、室温 (23.5 ± 1.5 °C) で観測を行った。

3.2.2 結果

液滴を水溶液の液面に滴下した直後、液滴は 10 s 程度変形せずに水溶液の液面を漂う (induction time [20])。induction time が終わると、数秒間液滴は円形のまま同心円状に広がり、その後急激な

収縮を起こす [25]。こうしたふるまいの後、こぶ形成が起これ始める。これにより、液滴の界面の至るところで緩やかな円形の膨張をしたのち、急速な収縮を繰り返す挙動が不規則に発生する [20]。今回の研究ではこぶ形成を開始したタイミングを時刻 $T = 0\text{s}$ とした。こうした時間・場所的に不規則なこぶ形成が繰り返されることで、液滴は分裂することがある。STAC 水溶液の濃度にもよるが、1200–4200 s 程度時間が経過すると、分裂は起こらなくなる。分裂が起こらなくなるまでの時間は STAC 濃度が高くなるにつれ、長くなる傾向が見られた。

STAC 濃度 C による液滴の挙動の違いを大まかに示したのが図 3.3 である。このスナップショットから、濃度にかかわらず数 100 s 程度で液滴はダイナミックに変形しはじめることが確認できる。そして、そうした変形により、液滴が分裂していく様子も、図 3.3 の $T \leq 360\text{s}$ のスナップショットから確認することができる。その後 1000–4000 s 程度経過すると分裂しなくなるのは前述の通りだが、その後も変形はし続ける。図 3.3 の $T = 7200\text{s}$ の時点でも、液滴は緩やかながら変形はしていた。どの程度分裂が発生するか、どのタイミングから分裂が活発になるかを定量的に示すため、液滴を滴下してからの時間と、その時の液滴の個数を調べたのが図 3.4 である。この図は $C = 2\text{mM}$ の時の実験結果である。細い線が一回一回の実験結果を表す。横軸は時刻 T を、縦軸は液滴の個数 $N(T)$ を表し、滴下直後は一つだった液滴が、分裂によって個数を増やしていく様子が確認できる。これらのデータから、 $N(T)$ のおおよその挙動を知るために各時刻 T で個数の平均値を $\langle N(T) \rangle$ として計算し、グラフ中の太線で表した。

この系の実験結果に関して、まずは実験開始から終了までの 7200 s の間に発生した現象に注目し、その挙動の特徴について議論する。液滴の挙動の体積依存性を、 C ごとに観測した。まず初めに注目したのは、分裂前後の液滴の体積の関係である。液滴は分裂する場合、完全に同じ大きさの液滴二つに分裂することはほぼあり得ない。その為、分裂した後大小二つの液滴が新たに生まれることになる。そのどちらに注目しても結果に変化はないので、本研究では小さい方の液滴に注目した。なお、この液滴の厚さが、液滴の体積に依らず一定とみなせることは、先行研究 [26] で確認されている。液滴の厚さの C 依存性についても、画像上の面積と滴下した液滴の体積から算出した液滴の厚さが C に依らずおよそ 1.7 mm で一定であることを今回確認している。液滴の大きさはシステムの都合上、下から観測した時の面積でしか判断できないが、体積・ C に依らず液滴の厚さが一定なので画像上の面積と実際の液滴の体積が比例すると考えられることから、本研究では液滴の大きさを面積で表記している。分裂前の液滴の面積を A_{ini} 、分裂後小さい方の液滴の面積を A_s とし、それら二つの関係を調べたのが図 3.5(a) である。この液滴の分裂に際し、分裂後の液滴の大きさ A_s に、特徴的な値は確認できなかった。また、分裂前後のサイズ比 A_s/A_{ini} についても、特徴的な値は確認できなかった。

また、液滴の分裂の方法としては、大まかに三通りの方法が考えられる。図 3.6(a) にある通り、大きな液滴から、小さな液滴が分離し続ける場合である。これを分離型と名付ける。二つ目は図 3.6(b) にあるように、どの液滴も等しく分裂の機会を持つ場合である。これをネズミ算型と名付ける。分裂の際に何かしらの秩序があるのであれば、この二つのうちのどちらかの様相を示すと考えられる。これら二つの分裂様相では、直前にどの液滴が分裂したかによって、次に分裂する液滴が決まる。一方、直前に分裂した液滴に関係なく、次に分裂する液滴がランダムに決定される場合も考えられる。この場合を無相関型と名付ける。これら三つの場合のうち、液滴の分裂がどれに当たるのかを判別する方法として、ここでは液滴の世代の値 g という概念を導入する。図 3.6 の模式図の中に書かれている数字がそれに該当する。これは「液滴が何回の分裂を経験したか」を示す値で、滴下後は分裂をし

ない限り値は0となる。そして分裂するたびに値が1ずつ増えていく。この時、液滴の個数が等しくても、分離型、ネズミ算型そして無相関型で値の分布が異なることが分かる。系全体の液滴の個数を N とすると、分離型の場合、等差数列の和の公式を利用して、 g の合計値は

$$\begin{aligned} 1 + 2 + \dots + (N-1) + (N-1) &= \frac{1 + (N-1)}{2} \times (N-1) + (N-1) \\ &= \frac{N+2}{2} \times (N-1) \end{aligned} \quad (3.1)$$

となるため、これを液滴数 N で割れば、液滴数 N の時の g の平均値 g_N は

$$g_N = \frac{N+1}{2} \times \left(1 - \frac{1}{N}\right) \quad (3.2)$$

と算出できる。

ネズミ算型の場合は、液滴の個数が $N = 2^n$ の形で増えていると考えることができる。この n が何回分裂したかを表しており、本研究の g の平均値と一致する、つまり g_N に相当しているため、

$$g_N = \log_2 N \quad (3.3)$$

で計算が可能となる。

無相関型については、分裂によって液滴の個数が N から $N+1$ に増えた場合を考える。 g は $N-1$ 個の液滴が g_N 、分裂により生まれた新たな液滴二つが g_N+1 となることから、 g の合計値は

$$g_N + g_N + \dots + g_N + (g_N + 1) + (g_N + 1) = g_N \times (N-1) + (g_N + 1) \times 2 \quad (3.4)$$

$$= g_N \times (N+1) + 2 \quad (3.5)$$

となる。これを液滴数 $N+1$ で割ればよいので、液滴数 $N+1$ の時の g の平均値 g_{N+1} は、

$$g_{N+1} = g_N + \frac{2}{N+1} \quad (3.6)$$

という漸化式の形式で記述できる。 $g_1 = 0$ のため、この漸化式も値を求めることが可能となる。 g_N の値を用いて、分裂挙動を判別することを試みた結果が図3.5(b)である。図中の黄色の実線がネズミ算型の場合の g_N の振る舞いで、青色の実線が分離型の場合の g_N の振る舞い、そして緑色の破線が無相関型の場合の g_N の振る舞いを表す。濃度に依らず、ネズミ算型もしくは分離型に結果が偏ることが無く、無相関型に近い値を示す結果が多かったため、この系の分裂様相は無相関型に近いことが分かった。

更に、液滴が分裂を起こしてから、次の分裂が発生するまでの時間間隔について考える。ただし、図3.4にあるように、液滴はいずれ分裂しなくなる。同じ面積値でも、分裂した液滴としなかった液滴の二種類が存在する。液滴が分裂までに要した時間から、液滴の面積と分裂のしやすさの相関を調べる際、分裂しなかった液滴のデータをどのように表現するかが非常に難しい。極端な例として、面積 100 mm^2 の液滴が 100 s で分裂したというデータ 10 個と、面積 50 mm^2 の液滴が 10 s で分裂したデータ 1 個と実験終了時点まで分裂しなかったデータ 9 個取得できた場合を考える。分裂に要した時間の平均値は 100 mm^2 の場合 100 s となり、 50 mm^2 の場合は 10 s になってしまう。実験終了時点まで分裂しなかった液滴のデータの処理方法を決めなければ、得られるデータと実際の液滴の挙動が対応しなくなる。そこで、本研究では時間間隔の逆数である、分裂周波数 $f_c(A_{\text{ini}})$ を考える。

分裂を起こした場合、例えば次の分裂まで F_s かったとすると、 $f_c(A_{ini}) = 1/F$ Hz となる。その後分裂を起こさなかった液滴に関しては、 $f_c(A_{ini}) = 0$ Hz として扱うことにする。分裂周波数の面積依存性を表したグラフが図 3.5(c) 及び (d) である。図 3.5(d) は (c) の拡大図である。低面積側を見ると、 $f_c(A_{ini}) = 0$ の点が密集している領域があることが確認できる。ここから、これ以上の分裂は困難な、安定な大きさが液滴に存在することは確認できる。しかし、同じ面積であるにもかかわらず、分裂できた液滴とできなかった液滴の二つが混在していることが、図 3.5(c),(d) にて確認できる。また、低面積の液滴で、 $f_c(A_{ini})$ の値が小さい結果が多くみられることから、液滴が小さい方が $f_c(A_{ini})$ が小さくなる傾向、つまり分裂に要する時間が大きくなることが確認できる。

以上の結果を総括すると、「液滴の分裂は無相関 (無秩序)」であり、「分裂前後の液滴の大きさや、分裂周波数は値の振れ幅が大きい」という性質が確認できたことになる。これらもこの系の特徴であるが、図 3.3 よりこの液滴には何らかの C 依存性があることは明らかである。現に、図 3.5(c),(d) において、 $f_s(A_{ini}) = 0$ となる A_{ini} の最大値を C ごとにプロットすると、図 3.7(a) のような結果が得られた。中間的な濃度の時により細かく分裂するという、図 3.3 で見られた特徴と合致する結果が得られた。こうした C 依存性について何か定量的に結果を示すことができないかを調べた結果、分裂が終わった終状態の結果に、明確な C 依存性が確認できた。図 3.7(b) は液滴の初期体積 V_{ini} と、実験終了段階での液滴の面積の平均値 A_{fin} の関係を表したグラフである。平均値・標準偏差ともに液滴の初期体積に関係なくほぼ同じ値を示している。ただし、 A_{fin} の値は C によって異なる。その為、分裂挙動で分かりやすく濃度依存性が確認できるため、本研究では主に実験終了段階のデータを利用することにした。なお、面積の値はカメラの画質由来のピクセルノイズなどの影響が出るが、液滴の個数にはそのような誤差は現れない。その為、これ以降液滴の分裂挙動は、液滴の個数で評価することとする。

まずは各濃度において、10 回ずつ実験を行い、図 3.4 のような $N(T)$ の時間推移のグラフを作成する。各濃度ごとの $\langle N(T) \rangle$ の推移は図 3.8(a) にある通りである。 $C = 0.2-2$ mM の範囲では、始めの 1000 s 程度で急速に値を増やし、その後緩やかに増えていく様子が確認できる。一方で $C = 3-5$ mM の範囲では、始めの 1000 s では緩やかに増え、その後徐々に値を増やしていく様子が確認できる。また、 $T = 4000$ s 付近から値が横ばいになることが確認できる。実験終了時点の、最終的な液滴の個数を $N_{fin}(= N(T = 7200))$ の C 依存性を示したのが図 3.8(b) である。 $C = 0.2-2$ mM の範囲では N_{fin} は C に対して正の相関があり、 $C = 3-5$ mM の範囲では負の相関があることが確認でき、 $C = 2$ mM の時にピークを持つことが確認できた。

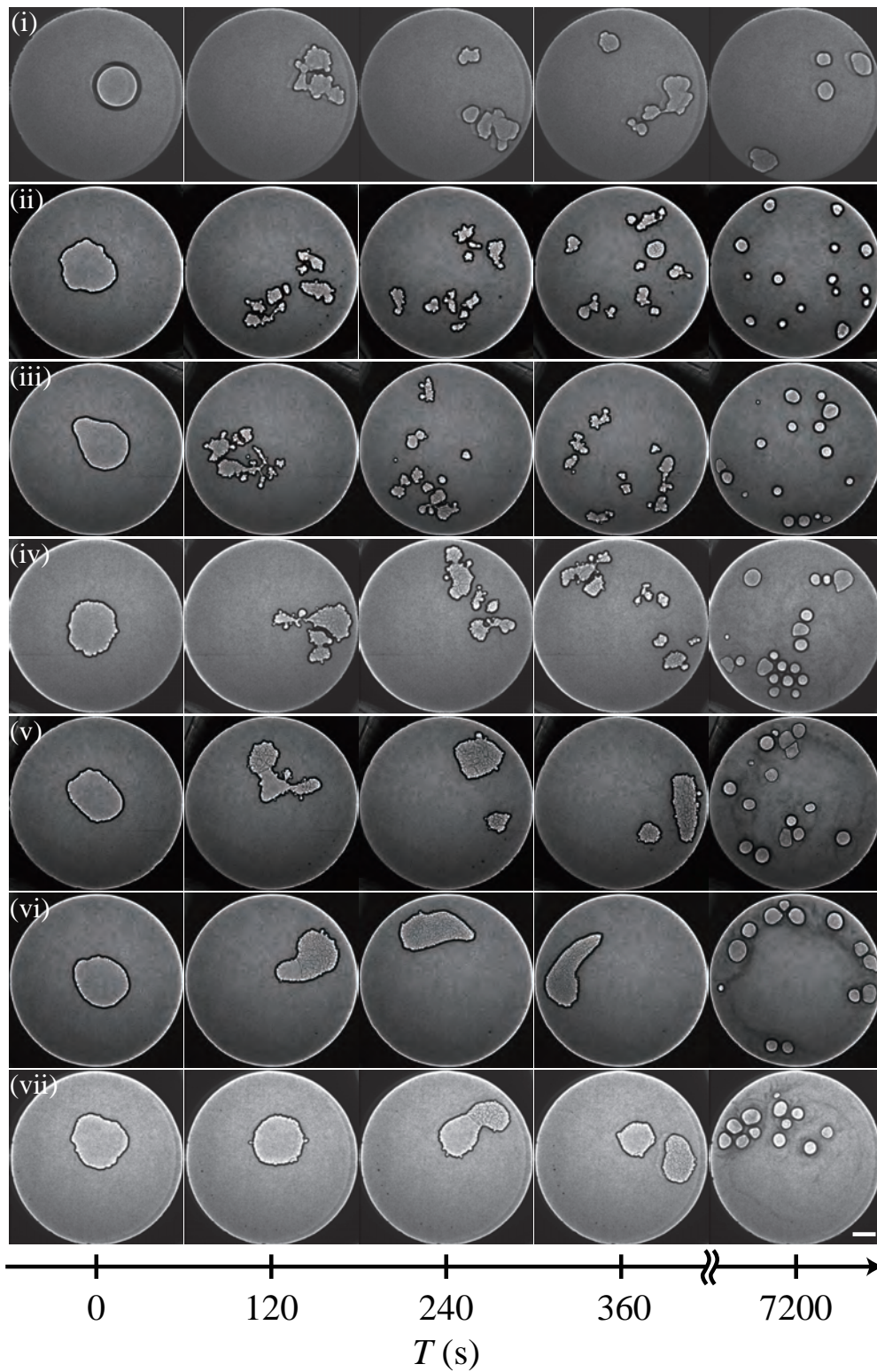


図 3.3 分裂する液滴のスナップショット [27]。スケールバー:10 mm。STAC 濃度 C は上から (i) 0.2 mM、(ii) 0.5 mM、(iii) 1 mM、(iv) 2 mM、(v) 3 mM、(vi) 4 mM、(vii) 5 mM となる。

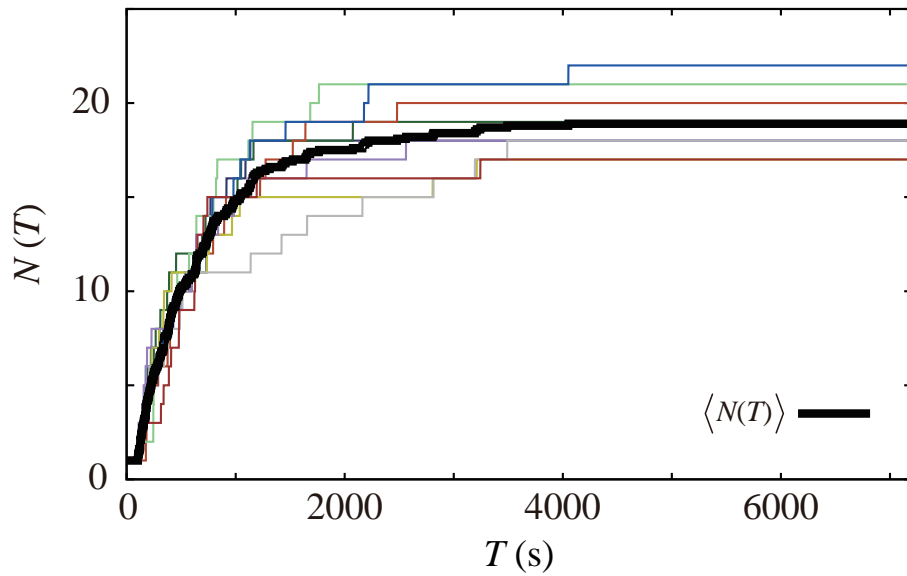


図 3.4 $C = 2 \text{ mM}$ の時の液滴の個数の時間推移 [27]。薄い線が個々の実験データ (全 10 回) を表し、太い線は各時刻における液滴の個数の平均値を表す。

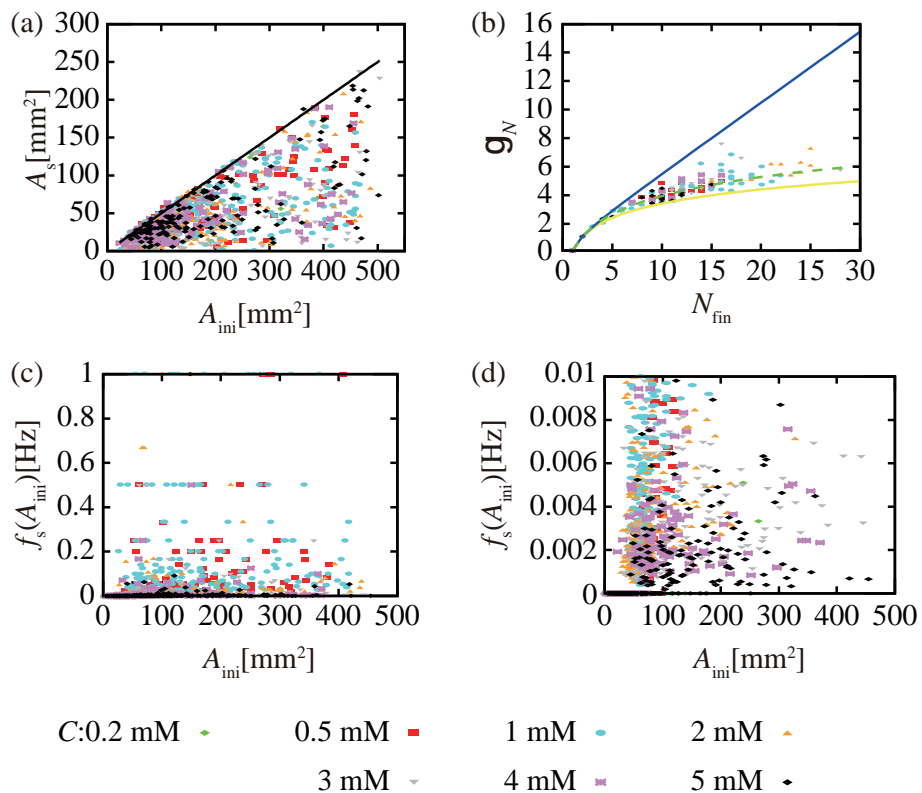


図 3.5 分裂過程で観測できる結果。(a) 分裂前後の面積比。横軸が分裂前の面積 A_{ini} 、縦軸が分裂後、小さい方の液滴の面積 A_s を表す。(b) 最終的な液滴の個数 N_{fin} と g_N のグラフ。各点が個々の実験結果で、黄色い実線はネズミ算型 (本文参照) の場合の g_N の推移、青い実線は分離型 (本文参照) の g_N の推移で、無相関型 (本文参照) の場合の g_N の推移が緑色の破線である。(c) 分裂周波数 $f_s(A_{ini})$ の面積依存性のグラフ。(c) (d) の拡大図 ($f_s(A_{ini}) < 0.01$ の範囲)。

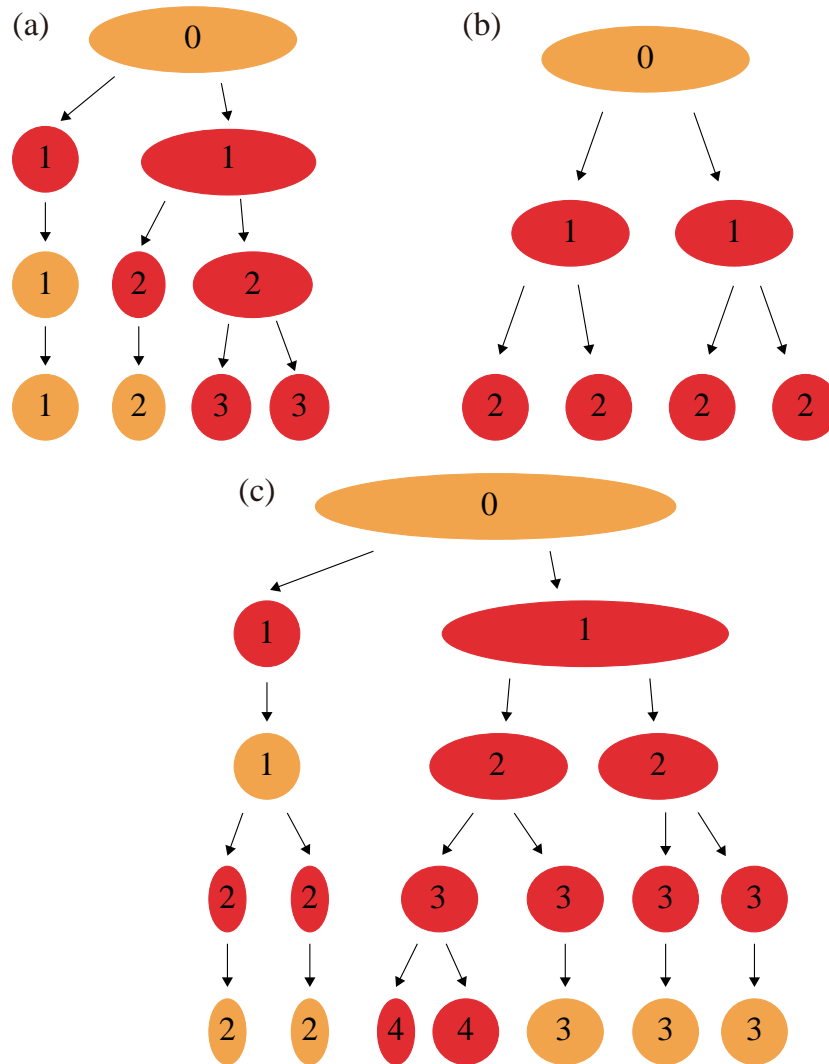


図 3.6 分裂様相と、その時の世代数 g の増え方の模式図。(a) 大きい液滴から、小さい液滴が分離し続ける場合 (分離型)。 $g_N = 2.25$ 。(b) どの液滴も均等に分裂し続ける場合 (ネズミ算型)。 $g_N = 2$ 。液滴内の数字はその液滴の g を表し、分裂を経験するごとに値が 1 増える。(c) 固有の分裂様相を持たない場合 (無相関型)。直前の分裂様相とは無相関に分裂を繰り返す。 $g_N = 3$ 。いずれの場合も、分裂により g の合計値は増えていくが、増え方によって g_N の値は異なる。

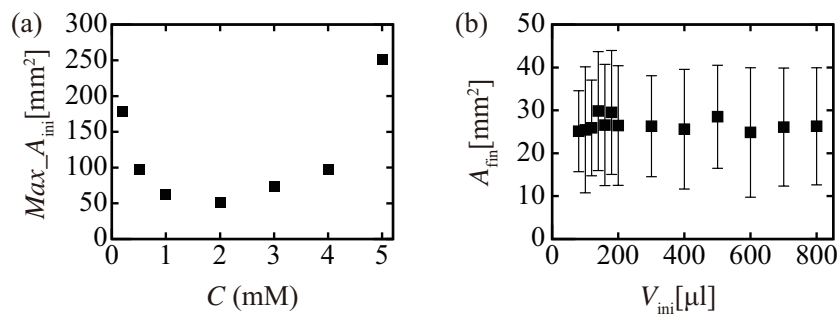


図 3.7 (a) $f_s(A_{ini}) = 0$ となる A_{ini} の最大値の C 依存性。STAC 水溶液濃度に依存して、液滴がどの程度細かく分裂するのか、その違いがうかがえる。(b) $C = 1$ mM における、液滴の最終面積の初期体積依存性。はじめに滴下した液滴の量に依らず、ほぼ一定の大きさになるように分裂していることがうかがえる。10 回の実験結果の平均をとっており、エラーバーは標準偏差を表す。

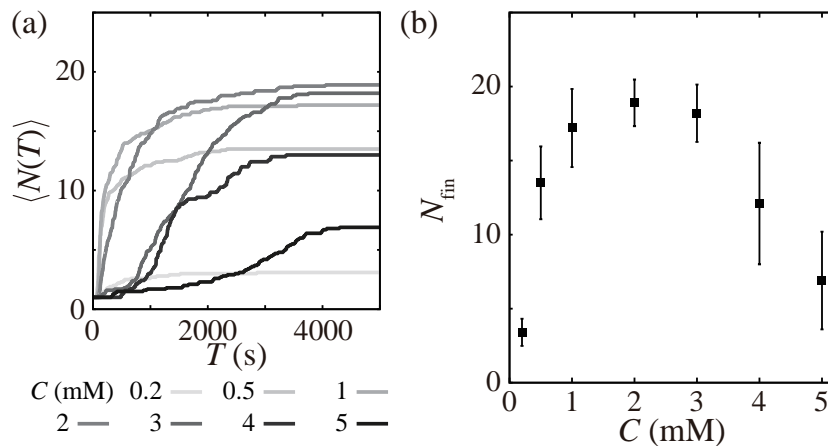


図 3.8 液滴の個数の濃度依存性 [27]。(a) 液滴の個数の平均値 $\langle N(T) \rangle$ の時間推移の C 依存性。(b) 最終的な液滴の個数 N_{fin} の C 依存性。 N_{fin} は $C = 2$ mM の時にピークを持つ。エラーバーは標準偏差を表す。

3.3 変形挙動の観測

第 3.2 章の実験から、図 3.8(b) にあるように $C = 2 \text{ mM}$ の時に N_{fin} がピークを持つことが確認された。 N_{fin} が最も大きくなる、つまり最も分裂が頻繁に発生する要因について調べるため、次に液滴の変形挙動に注目をした。なぜなら、図 3.3 でも見られるように、STAC 濃度 C によって、液滴の変形挙動も大きく変化しているように見えるからである。

3.3.1 実験方法

液滴の変形挙動の観測方法については、基本的に第 3.2.1 章と同様である。異なる点の一つはフレームレートであり、分裂挙動の観測では 1 fps だったものを、変形挙動の観測では 30 fps に設定した。また、時刻についても定義をし直しており、ここでは液滴を水溶液に滴下し始めたタイミングを時刻 $t = 0 \text{ s}$ とし、データの解析には $t = 15 \text{ s}$ 以降のデータを使用した。なお、分裂直前ではなく分裂を起こさない滴下直後の変形挙動と、分裂挙動の相関をここでは議論した。なぜ分裂直前の分裂挙動を観測しないのかについては、解析が困難でありなおかつ滴下直後と分裂直前の変形様相に大きな違いが確認できないためであり、その詳細については付録 C を参照されたい。また、解析を $t = 15 \text{ s}$ から開始している理由は、induction time [20] の存在である。induction time の間はこぶ形成を起こさないため、induction time 中の変形を解析しても今回取得したいデータは得られない。induction time は C が低いほど長い傾向があるが、 $C = 0.2 \text{ mM}$ の場合およそ 12 s 程度持続する。その為、本研究では $t = 15 \text{ s}$ から解析を行った。

3.3.2 結果

変形挙動の解析方法は以下のように行った。まず画像処理により、液滴が存在する領域のみを抽出し、その画像における液滴の重心位置を原点とする極座標 (r, θ) を設定する (図 3.9)。そして、原点から最も離れた界面の位置を、各方向 $(\theta = \theta_n) \cdot$ 時刻 $(t = t_m)$ における界面の位置 $r(\theta, t)$ として記録する。ここでは、 $\theta_n = 2\pi n/N_\theta$ [rad] ($n = 0, 1, \dots, N_\theta - 1$)、 $t_m = m/30$ [s] ($m = 0, 1, \dots, N_t - 1$) であり、 $N_\theta = 1024$ 、 $N_t = 1024$ である。滴下直後なら液滴の形状は円に近いため、極座標表記 $r(\theta, t)$ で液滴の界面の位置を正しく記述できる。界面の位置を測定できれば、そこから各位置 $(\theta = \theta_n) \cdot$ 時刻 $(t = t_m)$ における界面の変形速度 $v_r(\theta, t)$ を、 $v_r(\theta_n, t_m) = [r(\theta_n, t_{m+1}) - r(\theta_n, t_m)] / (t_{m+1} - t_m)$ から算出できる。このようにして算出した $v_r(\theta, t)$ の時空間プロットが図 3.9(b) であり、先行研究 [26] と同様の結果が得られた。図 3.9(c) は図 3.9(b) 点線部分の拡大図であり、こぶ形成における膨張と収縮に対応した箇所である。界面が膨張する際、液滴の界面の変形速度 $v_r(\theta, t)$ は正の値を持つ。この時、時空間プロットには白い三角形の領域が現れる。時空間プロットに白い領域が三角形の形で現れることから、図 3.9(d) に見られるように、こぶが円形に大きくなっていくことが分かる。また膨張時よりも短い時間でこぶが収縮するため、時空間プロットの白い三角形の領域に隣接して、黒い (その三角形の領域よりも) 小さい領域が現れることが確認できる。時空間プロットに出現する空間パターンと、こぶ形成のダイナミクスの対応関係から、白い領域 (及び黒い領域) の横軸方向の長さの最大値が、こぶの見込み角 θ の最大値に対応することが分かる。同様にして白及び黒い領域の縦

軸方向の長さの最大値が、それぞれ膨張及び収縮に要した時間に対応する。このような白い三角形とそれに隣接した黒い領域の空間パターンは、時空間プロット上に図 3.9(b) のように多数出現する。このような空間パターンが時空間プロット上に多数出現するのは先行研究 [26] と同様である。本研究では、こうした局所的な変形に注目し、液滴全体の変形には注目しない。ここでいう「液滴全体の変形」とは、こぶ形成よりも時間・空間的に大きなスケールで行われる変形のこと、こぶ形成と異なり、界面の膨張が発生した後、必ず収縮が発生するとは限らないのが特徴である。なお、この解析方法においていくつか明確にしておきたい点がある。「なぜ $r(\theta, t)$ を原点から最も離れた界面の位置と定義したのか」については液滴の形状が複雑になった場合に、同じ方向 (θ) に液滴の界面が複数存在する可能性があるためである。「なぜ分裂と相関があると考えられる変形の解析に、分裂直前の液滴を用いないのか」の理由については分裂直前の液滴は形状が非常に複雑になり、今回の方法では正確に変形の特徴量を計測できないこと、そして滴下直後と分裂直前で液滴のこぶ形成に大きな違いが確認できなかったためであり、その詳細は $r(\theta, t)$ の定義の理由とともに付録 C にて説明を行う。また、時空間プロットの見方についての説明は付録 D にて行う。

形成されるこぶの大きさの特徴量を調べるため、変形速度 $v_r(\theta, t)$ の自己相関関数

$$g(\Delta\theta) = \langle v_r(\theta, t)v_r(\theta + \Delta\theta, t) \rangle_{\theta, t} \quad (3.7)$$

を、図 3.10(a) のように計算した。ここでは、 $\Delta\theta$ は角度差、 $\langle \cdot \rangle_{\theta, t}$ は角度・時間で平均を取ったことを表す。変形の角度相関 θ_c は $g(\Delta\theta)/g(0) = 0.01$ を満たす最小の $\Delta\theta$ で定義する。図 3.10(b) は θ_c の C 依存性を表したグラフである。このグラフから、 θ_c は C と負の相関があることが分かる。

変形の空間スケールの特徴量が分かったので、次に変形時間に関する特徴量を調べる。今回注目している変形について、膨張と収縮で、二つの異なる特徴量があるように思われる。図 3.3(vii) の $C = 5 \text{ mM}$ のスナップショットを見ると、他の濃度の時と異なり、60 s 以上円形に近い形を維持しているおり、他の濃度条件の時と比較して、膨張の挙動をあまり激しく示さなかった。このこともあり、本章の系の分裂挙動に強く影響を及ぼすのは収縮ではなく膨張であると考えたため、本研究では液滴の膨張の持続時間に注目した。先程の変形の相関角度同様に、時間差 Δt を変数とした自己相関関数

$$h(\Delta t) = \langle v_r(\theta, t + \Delta t)v_r(\theta, t) \rangle_{\theta, t} \quad (3.8)$$

を利用して変形の持続時間を算出すれば良いと考えた。しかし、式 (3.8) を用いた方法では今回取得したい膨張の持続時間は算出できない (付録 E 参照)。先行研究 [26] でも、変形の相関時間については議論できておらず、今回は以下の方法で始めて算出することに成功した。まず膨張の持続時間を t_c とし、変形の相関角度 θ_c との間に、

$$\theta_c = \alpha t_c \quad (3.9)$$

の関係が成り立つと仮定する。式 (3.9) の α は界面の膨張率を表し、界面の変形速度に相当する量である。図 3.9(b),(c) などを見ると、一回のこぶ形成の際の膨張率は一定であるような振る舞いを示す。その為、式 3.9 で変形の相関角度と膨張の持続時間を関係づける。次に、図 3.9(b) のような時空間プロットに二次元 FFT を適用し、図 3.11(a) のような画像を取得する。時空間プロットでは、白い三角形の領域という形で白い斜め線が存在していたが、特定の時刻に注目すると、その斜め線

の白色濃度が最大となる。そして時空間プロットの白い斜め線に直交する白い斜め線が FFT 画像に現れる。ちなみに FFT 画像に存在している白い縦線は、時空間プロットの白い三角形の領域に隣接している黒い領域に対応している。白い斜め線の傾きは上記のような FFT 画像と時空間プロットの間に対応関係から、油滴の界面の膨張率 α に対応する (付録 D 参照)。FFT 画像から α を算出し、 $t_c = \theta_c / \alpha$ の関係式から、 t_c も算出する。また、先述した時空間プロットと FFT 画像の対応関係については、付録 F にて詳細な説明を行う。

図 3.11(b) は界面の膨張率 α の C 依存性のグラフである。このグラフから、 α は $C < 2\text{mM}$ の範囲で C と正の相関があり、 $C > 2\text{mM}$ の範囲ではほぼ $\alpha \approx 0.06\text{ rad/s}$ を維持している。図 3.11(c) は膨張の持続時間 t_c の C 依存性のグラフである。その挙動は θ_c のグラフ (図 3.10(b) 参照) と類似している。形成されるこぶの大きさ V も、変形挙動を表すパラメータの一つとして考え、その C 依存性を図 3.11(d) に示した。 V の算出方法は、こぶは円形のまま同心円状に膨張するという仮定の下、 $V = R^2 \theta_c t_c \alpha$ で計算している。 R は液滴の平均の半径であり、油滴の画像上の面積を S とすると、 $R = \sqrt{S/\pi}$ で計算しており、 C に依らず $R \approx 12\text{ mm}$ となる。この V のグラフの振る舞いもまた、 θ_c のそれに類似している。

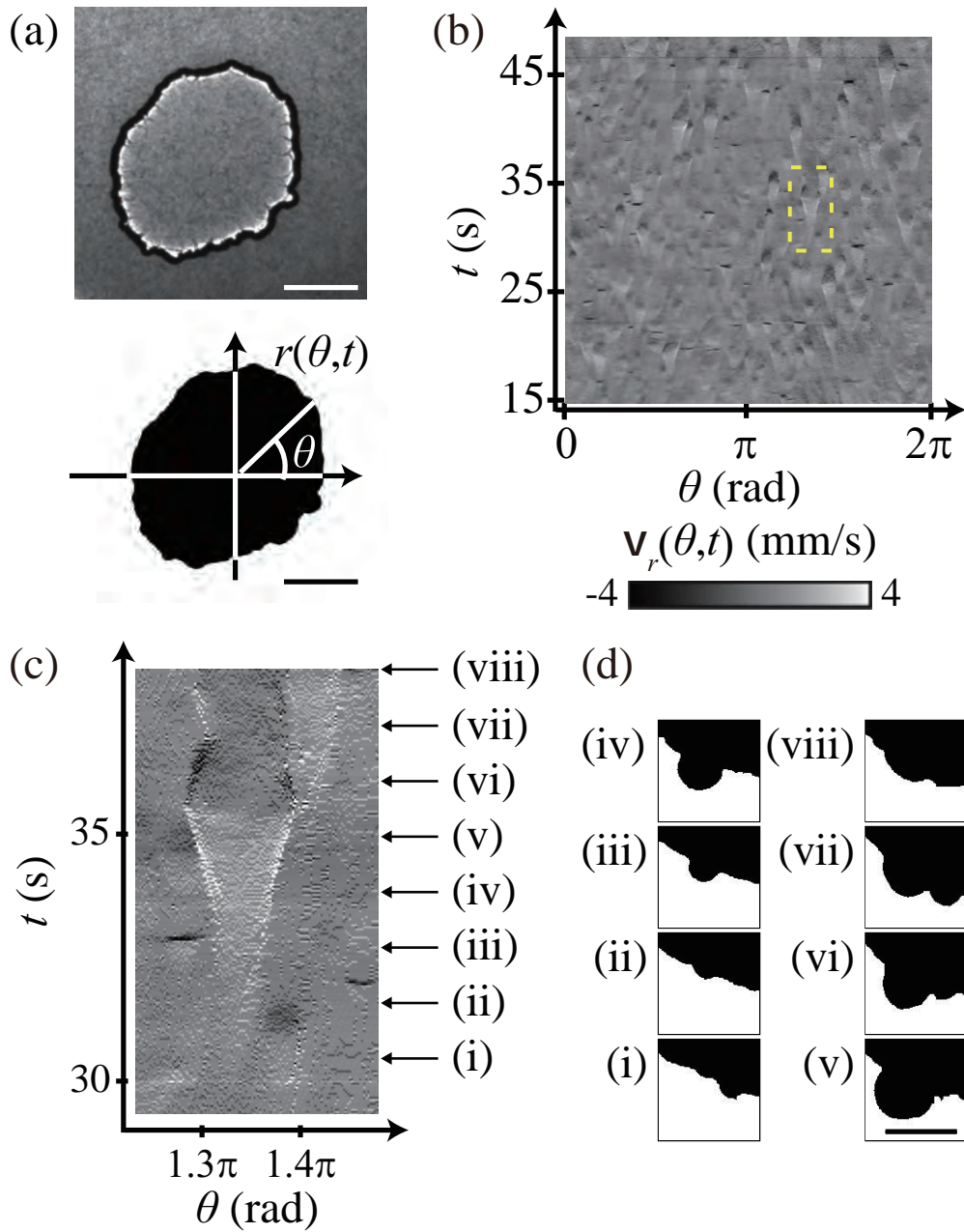


図 3.9 $C = 4 \text{ mM}$ における液滴のダイナミクス [27]。(a) 液滴の画像 (上) とその二値化画像 (下)。画像上の液滴の重心位置を原点とする極座標を設定している。スケールバーは 10 mm 。(b) 界面の変形速度 $v(\theta, t)$ の時空間プロット。(c) (b) 点線部の拡大図。(d) 二値化画像のスナップショット (1 s 間隔)。こぶ形成によって、界面が膨張してから収縮するまでの様子を表す。(c) の時空間プロットにおいて、(i)-(viii) の各時刻とスナップショットの番号が対応している。ここでのスケールバーは 5 mm 。

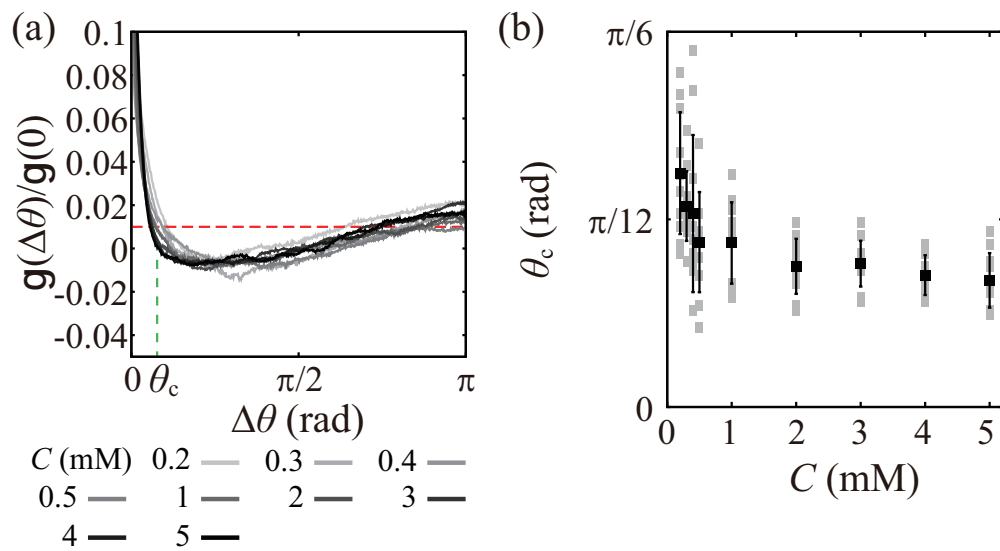


図 3.10 界面の変形速度の自己相関関数及び変形の相関角度のグラフ [27]。(a) 各濃度 C における界面の変形速度 $v_r(\theta, t)$ の自己相関関数 $g(\Delta\theta)$ 。 $g(\Delta\theta)$ の詳細は本文第 3.3.2 章を参照されたい。相関角度 θ_c は $g(\Delta\theta)/g(0) = 0.01$ を満たす最小の角度差 $\Delta\theta$ で定義される。(b) 変形の相関角度 θ_c の C 依存性。このグラフから、 θ_c は C と負の相関があることが確認できる。

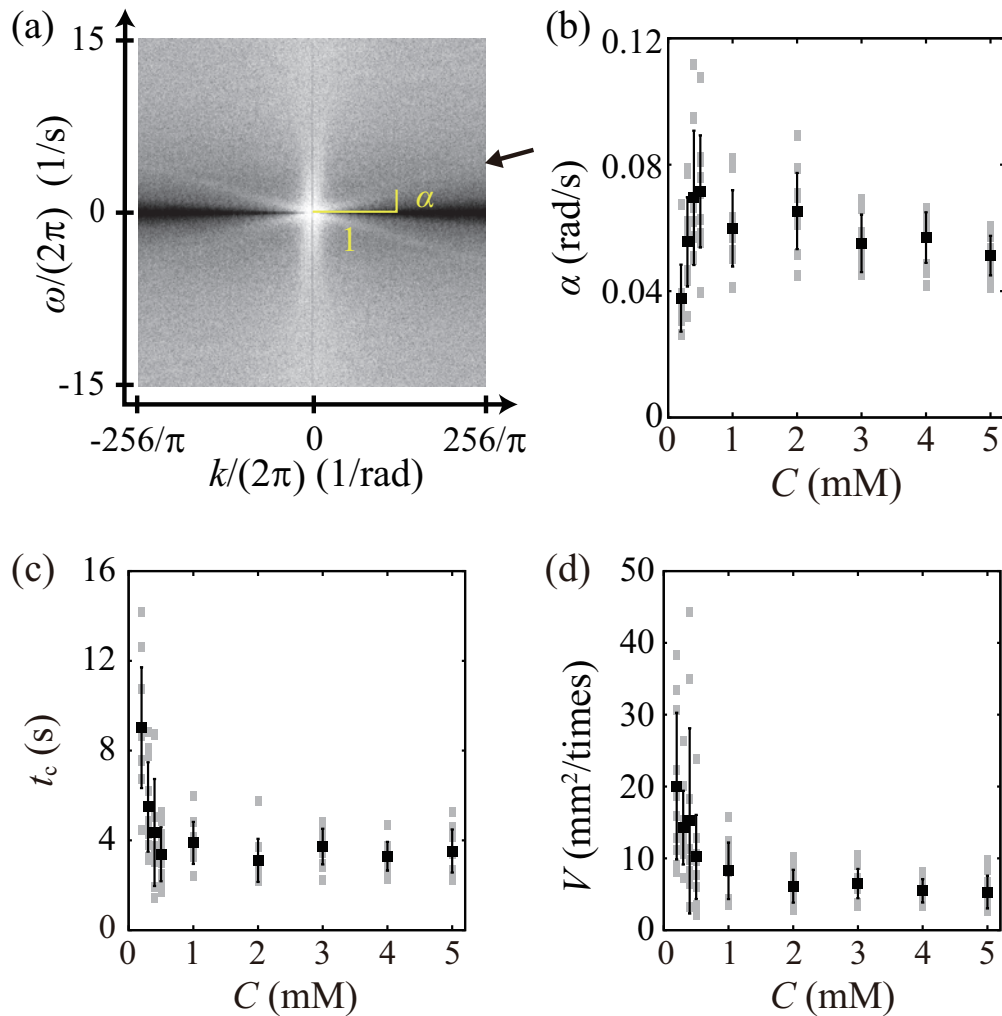


図 3.11 FFT 画像を用いたこぶ形成の挙動の解析 [27]。(a) 図 3.9(b) の FFT 画像。画像の中心を通る、二本の白い斜め線の傾きが、液滴の膨張の速度に対応する。画像外側に矢印で示した方の白線の傾き α をこの画像から計測する。なお、画像内で縦方向に伸びる白い線は、液滴界面の収縮によって現れるものである。また、この画像は斜め線を視認しやすいようにコントラストを調整している。画像の輝度値は FFT のパワースペクトル強度に対応し、白いほど強い正の値を示す。(b) 界面の膨張率 α の C 依存性。(c) 膨張の持続時間 t_c の C 依存性。(d) こぶの大きさ V の C 依存性。(b)–(d) のエラーバーはすべて標準偏差を表す。

3.4 考察

分裂挙動の C 依存性のデータ同様に、変形挙動の C 依存性のデータも取得できたため、これらをもとに分裂挙動と変形挙動の相関について考える。分裂挙動を表す 4 つのパラメータ θ_c, α, t_c, V について、それぞれ分裂挙動を表すパラメータ N_{fin} との相関係数を計算した結果が図 3.12 である。相関係数の計算方法についてここで説明しておく。2 変数 $\{x\} = \{x_1, x_2, \dots, x_l\}$ 及び $\{y\} = \{y_1, y_2, \dots, y_l\}$ について、その相関係数 $S_{xy}/(S_x S_y)$ を計算することを考える (l は母数)。 S_{xy} は x, y の共分散で、

$$S_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^l (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{l} \quad (3.10)$$

となる。式内の \bar{x}, \bar{y} はそれぞれ x, y の平均値であり、

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^l x_i}{l} \quad (3.11)$$

及び

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^l y_i}{l} \quad (3.12)$$

で定義される。 x 及び y の標準偏差 S_x, S_y についても、それぞれ

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (x_i - \bar{x})^2}{l}} \quad (3.13)$$

及び

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (y_i - \bar{y})^2}{l}} \quad (3.14)$$

で定義される。今回は変数 x が N_{fin} 、 y が θ_c, α, t_c, V に対応し、上記の式によって図 3.12 にある相関係数を算出している。

4 つの相関係数を比較すると、 N_{fin} と α の相関係数のみが、正の値を持っており、絶対値も最も大きい。他の相関係数は、それよりも絶対値が小さく、負の値である。これらの結果を踏まえて分裂挙動と変形挙動の相関について考えると、 α の値が一番液滴の分裂挙動に影響を及ぼしていると考えられる。念のため学生 t 検定 [28] の考え方をもとに、 p 値 (有意確率) を計算する。学生 t 検定では図 3.12 のような結果に対して、否定したい主張・仮説である帰無仮説と、本来主張したい仮説である対立仮説の二つを考える。 p 値は本研究においては、帰無仮説が成立する場合に図 3.12 のような結果が得られる確率を表す。そして p 値の結果から、帰無仮説を棄却し、対立仮説の有意性を示す。本研究では「 N_{fin} は、4 つの変形パラメータそれぞれと相関がある」という対立仮説の有意性を示すため、「 N_{fin} は 4 つの変形パラメータのいずれとも相関を持たない」という帰無仮説を仮定する。 p 値の計算方法は参考文献 [29] をもとに、以下の通りに計算した。相関が 0 の母集団から大きさ n の任意標本 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ を取り出すことを考える。今回の場合、 $\{x\} = x_1, x_2, \dots, x_n$ を $\{N_{\text{fin}}\}$ とした場合、 $\{y\}$ が $\{\theta_c\}, \{\alpha\}, \{t_c\}, \{V\}$ のいずれかである。大

長さ n の任意標本の相関係数 (本研究では図 3.12 にある相関係数の値) を r_c とする。相関係数の確率密度関数 $f(r_c)$ は、参考文献 [28] 中の式 (10.28) より

$$f(r_c) = \frac{\Gamma(\frac{n-1}{2})}{\sqrt{\pi}\Gamma(\frac{n-2}{2})}(1-r_c^2)^{\frac{n-4}{2}} \quad (3.15)$$

となる。ここで式 (3.15) 中の $\Gamma(\cdot)$ はガンマ関数を表す。式 (3.15) で与えられる確率密度関数を用いると、相関が 0 の時に相関係数が r_c 以上となる確率は $|r_c| \leq 1$ の範囲で $f(r_c)$ を積分すればよい。その積分値が p 値である。 θ_c, α, t_c, V の p 値はそれぞれ 0.295, 0.074, 0.128, 0.199 であり、 α の p 値が最も小さい。つまり帰無仮説を仮定した場合、 α の相関係数が図 3.12 のような結果が得られる確率が 0.074 ということである。この結果から N_{fin} との相関がある確率が一番高いのが α であり、相関係数の結果と合わせて、最も N_{fin} と強い相関を持つことが確認できた。

$C < 0.4 \text{ mM}$ の低濃度の範囲では、STAC 濃度 C が大きくなるにつれてこぶの見込み角 θ_c も小さくなり、界面の膨張率 (変形速度) α は大きくなった。 $C > 2 \text{ mM}$ の高濃度の範囲では、 C が大きくなるにつれて θ_c 及び α は小さくなる傾向が見られた。以上の結果からこの系の分裂メカニズムを考察すると以下ようになる。低濃度の範囲では、液滴を覆うゲル膜の厚みは薄くなる傾向がある [25]。膜が薄いと、変形時に膜に大きな力を作用させることはできないが、膜自体は変形しやすい。比較的弱い力が長時間作用し続けたことにより、大きい θ_c や t_c 及び V の値、小さい α の値という結果として現れたと考えられる。同様に高濃度の範囲では、膜は厚くなることも確認されている [25]。膜が厚い場合、膜に作用する力は大きくなるが、それと同時に膜の変形がしにくくなる。変形しにくい分膜の変形範囲は比較的小さいが、その領域に大きな力が作用したため、 α はほぼ変化せず、 θ_c などは低い値を維持していたと考えられる。こうした膜の変形・駆動力の増加と硬さの増加が競合しあうことで、界面の変形速度に相当する値 α の C 依存性が図 3.11(b) のような振る舞いを示していると考えられる。その為、界面の膨張率 α が一番液滴の分裂挙動に影響を及ぼしていると考えられる。現にそれ以外のパラメータとの相関係数は α のものに比べて絶対値が小さい値しか持たない。今後、変形の駆動力と膜の柔軟性の相関についてより詳細な研究を行うことで、液滴の変形・分裂のメカニズムの解明に貢献できると考えられる。

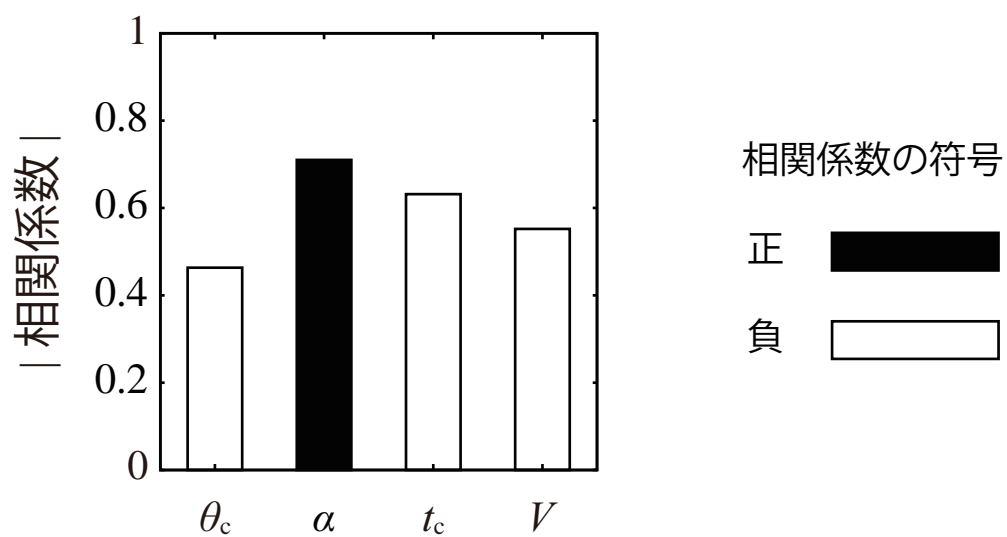


図 3.12 最終的な油滴の個数 N_{fin} と、変形挙動を表す 4 つのパラメータ (θ_c , α , t_c , V) との相関係数の絶対値の比較 [27]。グラフの白色と黒色はそれぞれ値の正負を表している。

3.5 結論

この章では、STAC と PA(及びテトラデカン) を用い、膜の生成と破損が引き起こす液滴の変形と分裂について研究を行った。個々の分裂挙動に関しては無相関に行われており、分裂後の液滴の面積や分裂周波数は値の振れ幅が大きく、特徴的な値がないことが確認できた。また、終状態に着目すると、最終的な液滴の個数の濃度依存性が確認できた。最終的な液滴の個数は STAC 濃度 C に対してピークを持つことが確認できた。次に、液滴の変形はこぶ形成によって引き起こされているため、液滴のこぶ形成の挙動を調べ、変形と分裂の相関を調べた。変形の見込み角、膨張の持続時間、界面の膨張率(変形速度)、変形の大きさの四つの特徴量の C 依存性を調べたところ、界面の膨張率が最も分裂挙動との相関が強く、なおかつ唯一正の相関を持つことが確認できた。他三つについては、それなりに大きい負の相関を持っていた。以上からこの系では、急速なかつ小規模で短時間の変形を行うことで、分裂が頻発すると考えられる。

ここで扱った系において、液滴周囲に形成される膜は粘性体及び弾性体両方の特徴を持つと考えられており、こうした粘性と弾性両方を持ち合わせる物質は粘弾性体と呼ばれる。粘弾性体の物性測定法としてマイクロレオロジーと呼ばれるものがある [30]。先行研究 [30] では水に 1-ヘキサノールや n -ドデシルペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル ($C_{12}E_5$) を溶解させた系で測定を行っている。 $C_{12}E_5$ は水中でラメラ構造をとる界面活性剤である。STAC 及び PA が水溶液中でイオン化が可能なのに対し、 $C_{12}E_5$ はイオン化しないなどの違いはあるが、水溶液中でラメラ構造をとる界面活性剤という共通点があることから、本研究のゲル状の膜においてもマイクロレオロジー [30] の手法は有効であると考えられる。液滴界面に形成されるゲル状の膜の物性を測定することで、液滴の変形挙動についてより詳細な議論が行えると期待できる。

第4章

結論

本研究では分裂する液滴系について、その分裂挙動を変形挙動と関連付けて考察を行った。液滴が変形する際のメカニズムは系によって異なり、本研究では界面張力差を利用する系と、液滴界面に発生する膜の生成と破損を利用する系の二種類に注目した。

界面張力差を利用する系として、本研究では水面に静置したカンフェン・パラフィンオイル液滴の系を使用した。この系では揺らぎなどによって界面に波打つような凹凸が発生する。カンフェン濃度が高くなるにつれ、この凹凸の個数が増えることが確認できた。また、液滴のカンフェン濃度を高くすると、その分液滴界面の膨張速度が大きくなり、分裂までに要する時間も短くなる。液滴の分裂に関しては、カンフェン濃度が高くなるにつれ、分裂回数が増えると予想される。また、カンフェン濃度が高くなるにつれ、分離する液滴サイズも小さくなると予想される。以上から、カンフェン・パラフィンオイル液滴は変形が速く、複雑になるほど、分裂回数が増え、分離する液滴のサイズも小さくなると予想できる。特にこのカンフェン・パラフィンオイル液滴系は、他の界面張力差を利用して駆動する液滴系と比較すると溶質及び溶媒が周囲の液体に溶解しにくいという特徴を持っている。その為他の液滴系で起こりうる、物質の移動による液滴挙動への影響を最小限に抑えることができると考えられる。この系の挙動の解析を行うことにより、他の液滴系の駆動における、物質の移動が液滴の挙動に及ぼす影響について解明できると期待できる。

膜の生成と破損を利用する系として、本研究では STAC 水溶液上に静置した PA テトラデカン溶液の液滴の系に注目した。この系の分裂挙動を STAC 濃度 C : 0.2–5 mM の範囲で調べたところ、最終的な液滴の個数は C が中間程度の時に最も多くなるという傾向が確認できた。この液滴の変形挙動を調べるため、まずは界面の変形速度の時空間相関を求めた。その後変形挙動を表す 4 つのパラメータ (界面に発生するこぶの見込み角、こぶの膨張率、こぶが膨張し続ける時間、こぶの面積) を速度の時空間相関データをもとに算出した。これら 4 つのパラメータと最終的な液滴の個数の相関係数を調べたところ、こぶの膨張率のみが最終的な液滴の個数と強い正の相関を持ち、他 3 つのパラメータはそれよりも弱い負の相関を持つことが確認できた。このことから、この系においては小規模かつ短時間の素早い変形を起こすことで、液滴の分裂が頻発すると考えられる。特にこの系はアクティブなゲル膜の生成と破損によって挙動が引き起こされるが、アクティブゲルが引き起こす駆動・変形・分裂挙動は生物系にも確認できる [31–34]。この系の分裂挙動の解析は、こうした他の系の研究にも役立つことが期待できる。

両方の系を比較すると、どちらの系においても、界面の変形速度が大きくなるにつれ、分裂回数が

増え、分離する液滴のサイズも小さくなるような傾向が確認できる。他の液滴系の分裂について調べることで、この傾向が他の系にも確認できる普遍的なものであるのか否かが確認できる。自己駆動系の移動に関しては、現在も活発に研究が行われている。自己駆動系の移動の研究は生物の移動と関連付けて行われる場合もあるほか、物体が自発的に駆動するという点も注目されている。自発的に駆動するという性質を利用して、物質を特定の場所に移動させ選別するなど、工業的な応用も検討できる。自己駆動系の移動の研究も、学術的・工業的に非常に重要な研究課題となる。移動の研究を行う際には液滴などが分裂すると当初単一系で行っていた実験が多体系に変化するなど、議論が複雑になる。本研究のように複数の系で共通してみられる、液滴の分裂に関する傾向を研究することで液滴の分裂を制御できるようになると考えられる。分裂を制御することで、液滴の移動に関する研究を行いやすくなるなど、自己駆動液滴系の研究に貢献できることが期待できる。

一方でカンフェン・パラフィンオイルの液滴系では、スナップショットから、一回目の分裂の時点で、分離する液滴サイズにカンフェン濃度依存性があるように見える。しかし STAC 及び PA の液滴系では個々の分裂は無秩序に行われているため、一回目の分裂であっても、そこに STAC 濃度依存性は確認できない。液滴の分裂挙動の STAC 濃度依存性は、終状態の情報にのみ現れる。カンフェン濃度依存性や STAC 濃度依存性が、液滴の分裂挙動に影響を及ぼすまでに要する時間が大きく異なるということだが、その物理的・物理化学的なメカニズムは未解明であり、今後解決されるべき課題となっている。

本研究で扱った二つの系において明確に異なる点は、界面が膜に覆われているかという点である。本研究のようにメカニズムの異なる二つの系の分裂を比較することで、膜の有無が分裂挙動の制御にどのように関与するのかを調べることができると期待される。膜で覆われた状態で分裂する系の代表格としては生物細胞がある。生物細胞も自身の分裂挙動を何らかの方法で制御して細胞分裂を行っており、膜の有無と分裂挙動の制御の相関を調べることができれば、生物細胞の分裂などの研究にもおおいに貢献できると考えられる。

謝辞

本博士論文の作成にあたり、私の所属研究室を主宰されている北畑裕之教授、伊藤弘明助教、東京理科大学の住野豊准教授、山口芸術短期大学の櫻井建成教授、そして所属研究室の方々に感謝いたします。

北畑教授には、修士2年生からの4年間大変お世話になりました。試薬の使用方法に始まり、学位論文の作成に至るまで、手厚く指導してくださいました。特に学術論文を作成するにあたり、英語での文章作成、論理の構築、図表の作成や論文投稿の手順など、北畑教授には幾度となく指導をしていただきました。既公表論文及び本博士論文作成にあたり、多くの方々のお世話になりましたが、お世話になった方々の多くは、北畑教授のご紹介により、出会えた方々であります。本博士論文が完成に至れたのも、ひとえに北畑教授及び教授にご紹介していただいた皆様のお力添えがあればこそです。

伊藤助教には、およそ2年半の間お世話になりました。論文作成にあたり、生物学の知識が希薄な私が、自身の研究を生物学の研究と関連付けることができたのは、伊藤助教の指導あってのことです。

住野准教授には、特に論文作成の際にお世話になりました。STAC水溶液及びPAテトラデカン液滴の系の研究を行うにあたり、住野准教授と議論を行うことができたことは私にとってとても幸運なことでした。お忙しい中私と議論を行う時間を設けていただいたおかげで、無事論文の公表を行うことができました。

櫻井教授には、学部4年の及び修士1年の2年間指導していただきました。櫻井教授のご指導により、私は博士課程に進学する決意ができました。

最後に、所属研究室OGの小谷野さんをはじめ、所属研究室の方々、私と研究について議論をしてくださった方々、そして大学院での生活を支えてくださった私の家族に感謝の意を述べ、本博士論文の締めとさせていただきます。

参考文献

- [1] A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinsky, *Nature* **225**, 535 (1970).
- [2] H. Kitahata, N. Yoshinaga, K. H. Nagai, and Y. Sumino, *Chem. Lett.* **41**, 1052 (2012).
- [3] 今井正幸 ソフトマターの秩序形成 (丸善出版 2007).
- [4] F. D. D. Santos and T. Ondarçuhu, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2972 (1995).
- [5] N. Magome and K. Yoshikawa, *J. Phys. Chem.* **100**, 19102 (1996).
- [6] Y. Sumino, N. Magome, T. Hamada, and K. Yoshikawa, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 068301 (2005).
- [7] ハーパー・生化学 原書 21 版 監訳:上代淑人 (丸善出版 1988).
- [8] B. Rodiek and M.J.B. Hauser, *Eur. Phys. J. ST* **224**, 1199 (2015).
- [9] 北原和夫 非平衡系の統計力学 (岩波書店 1997).
- [10] M. Nagayama, S. Nakata, Y. Doi, and Y. Hayashima, *Physica D* **194**, 151 (2004).
- [11] S.Nakata, M. Nagayama, H. Kitahata, N. J. Suematsu, and T. Hasegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 10326 (2015).
- [12] S. Nakata, Y. Iguchi, S. Ose, M. Kuboyama, T. Ishii, and K. Yoshikawa, *Langmuir* **13**, 4455 (1997).
- [13] K. Nagai, Y. Sumino, H. Kitahata, and K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E* **71**, 065301 (2005).
- [14] L. E. Scriven and C. V. Sterling, *Nature* **187**, 186 (1960).
- [15] L. Keiser, H. Bense, P. Colinet, J. Bico, and E. Reyssat, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 074504 (2017).
- [16] K. H. Nagai, K. Tachibana, Y. Tobe, M. Kazama, H. Kitahata, S. Omata, and M. Nagayama, *J. Chem. Phys.* **144**, 114707 (2016).
- [17] R. J. G. Löffler, J. Gorecki and M. Hanczyc, *Artificial Life Conference Proceedings* **30**, 574 (2018)
- [18] S. Nakata, Y. Doi and Y. Hayashima, *J. Phys. Chem. B* **106**, 11681(2002).
- [19] R. J. G. Löffler, M. M. Hanczyc, and J. Gorecki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 24852 (2019).
- [20] Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, and K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E* **76**, 055202 (2007).
- [21] Y. Sumino, in *Self-Organized Motion: Physicochemical Design Based on NonlinearDynamics*, edited S. Nakata, V. Pimienta, I. Lagzi, H. Kitahata, and N. J. Suematsu (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2019).
- [22] G. T. Charras, *J. Microsc.* **231**, 466 (2008).
- [23] Y. Sumino, H. Kitahata, Y. Shinohara, N. L. Yamada, and H. Seto, *Langmuir* **28**, 3378

- (2012).
- [24] Y. Sumino, N. L. Yamada, M. Nagao, T. Honda, H. Kitahata, Y. B. Melnichenko, and H. Seto, *Langmuir* **32**, 2891 (2016).
- [25] Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, S. Nakata, and K. Yoshikawa, *J. Phys. Chem. B* **113**, 15711 (2009).
- [26] Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, and K. Yoshikawa, *Soft Matter* **7**, 3204 (2011).
- [27] M. Okada, Y. Sumino, H. Ito, and H. Kitahata, *Phys. Rev. E* **102**, 042603 (2020).
- [28] N. A. Rahman, *A Course in Theoretical Statistics*, (Charles Griffin and Company, London, 1968).
- [29] 岸根卓郎 理論応用統計学 (養賢堂 1966)
- [30] D. Mizuno, Y. Kimura, and R. Hayakawa, *phys. Rev. Lett.* **87**, 088104-1(2001).
- [31] T. J. Mitchison and L. P. Cramer, *Cell* **84**, 371 (1996).
- [32] J. Condeelis, *Trends Cell Biol.* **3**, 371 (1993).
- [33] G. T. Charras, J. C. Yarrow, M. A. Horton, L. Mahadevan, and T. J. Mitchison, *Nature* **435**, 365 (2005).
- [34] J. Prost, F. Jülicher, and J-F. Joanny, *Nat. Phys.* **11**, 111 (2015).

付録 A

カンフェン・パラフィンオイル液滴のスナップショット

カンフェン・パラフィンオイル液滴はカンフェン濃度 C_a に依存して挙動が変化する。その挙動の変化の C_a 依存性について、本文第 2.3 章に記載しきれなかったものを図 A.1–A.11 に記載する。一部例外があるものの、 C_a が高くなるにつれ、液滴の変形速度が大きくなり、界面も複雑に変形し、より細かく分裂する傾向があることがうかがえる結果となった。

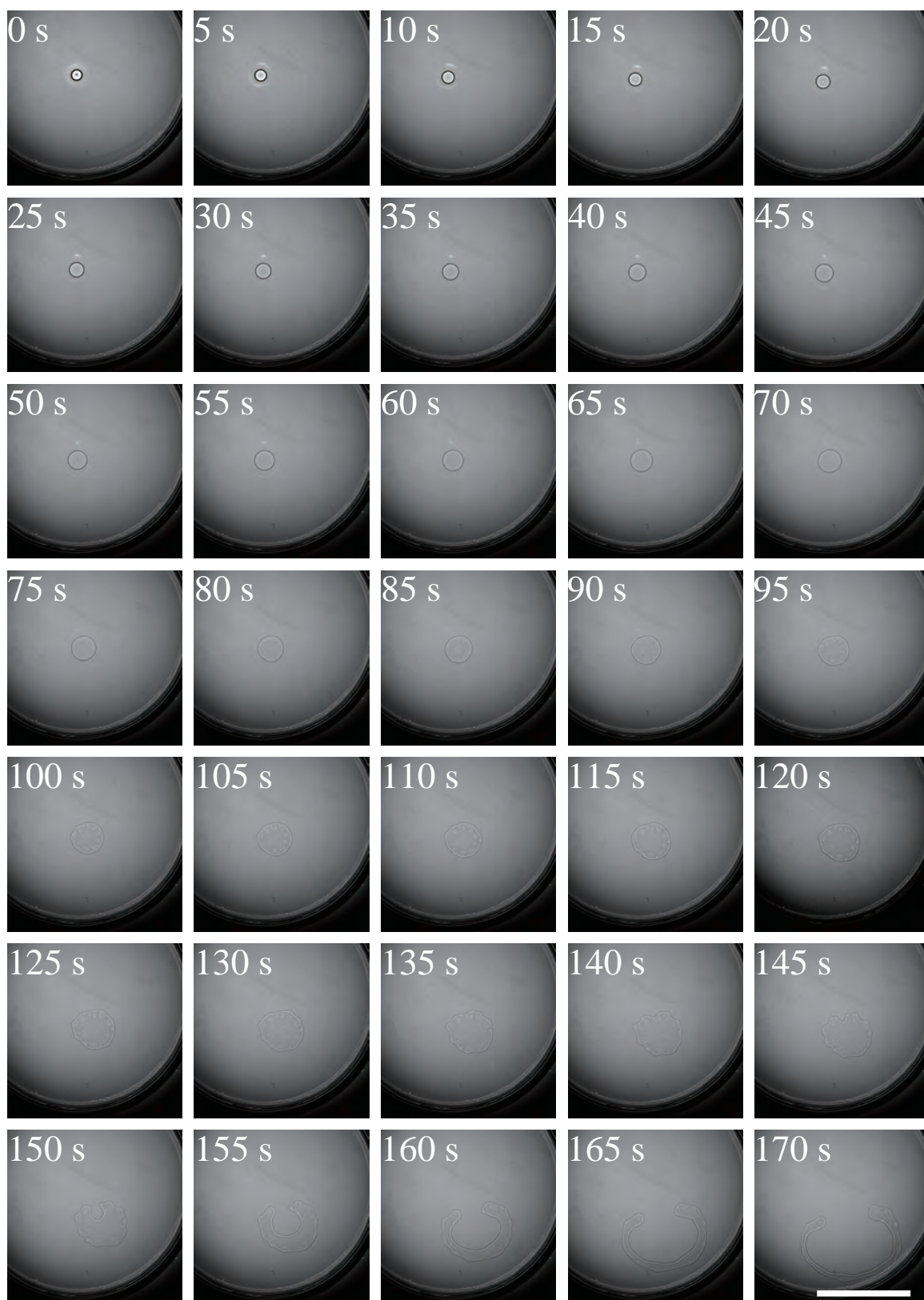


図 A.1 $C_a : 1.56\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット (0-170 s)。スケールバーは 100 mm。

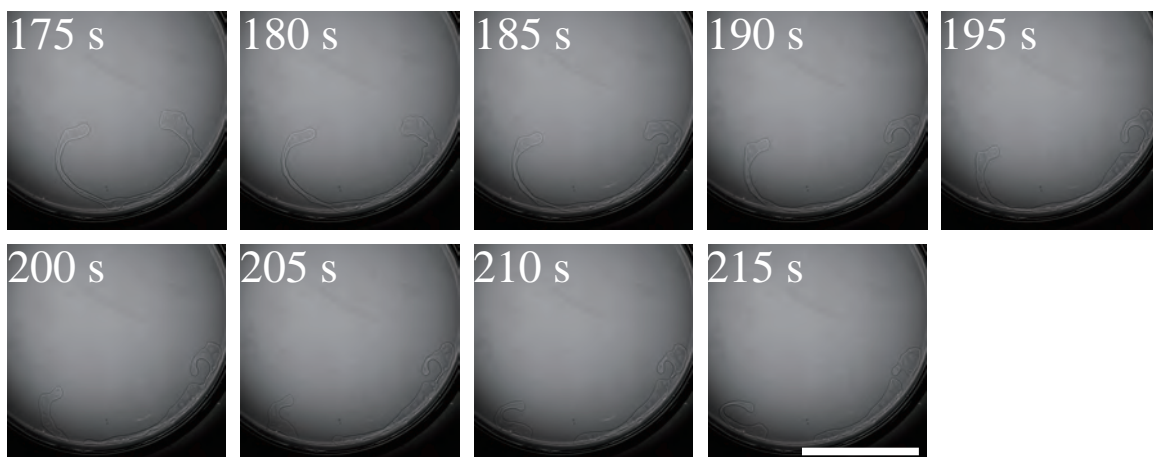


図 A.2 $C_a : 1.56\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット (175–215 s)。スケールバーは 100 mm。

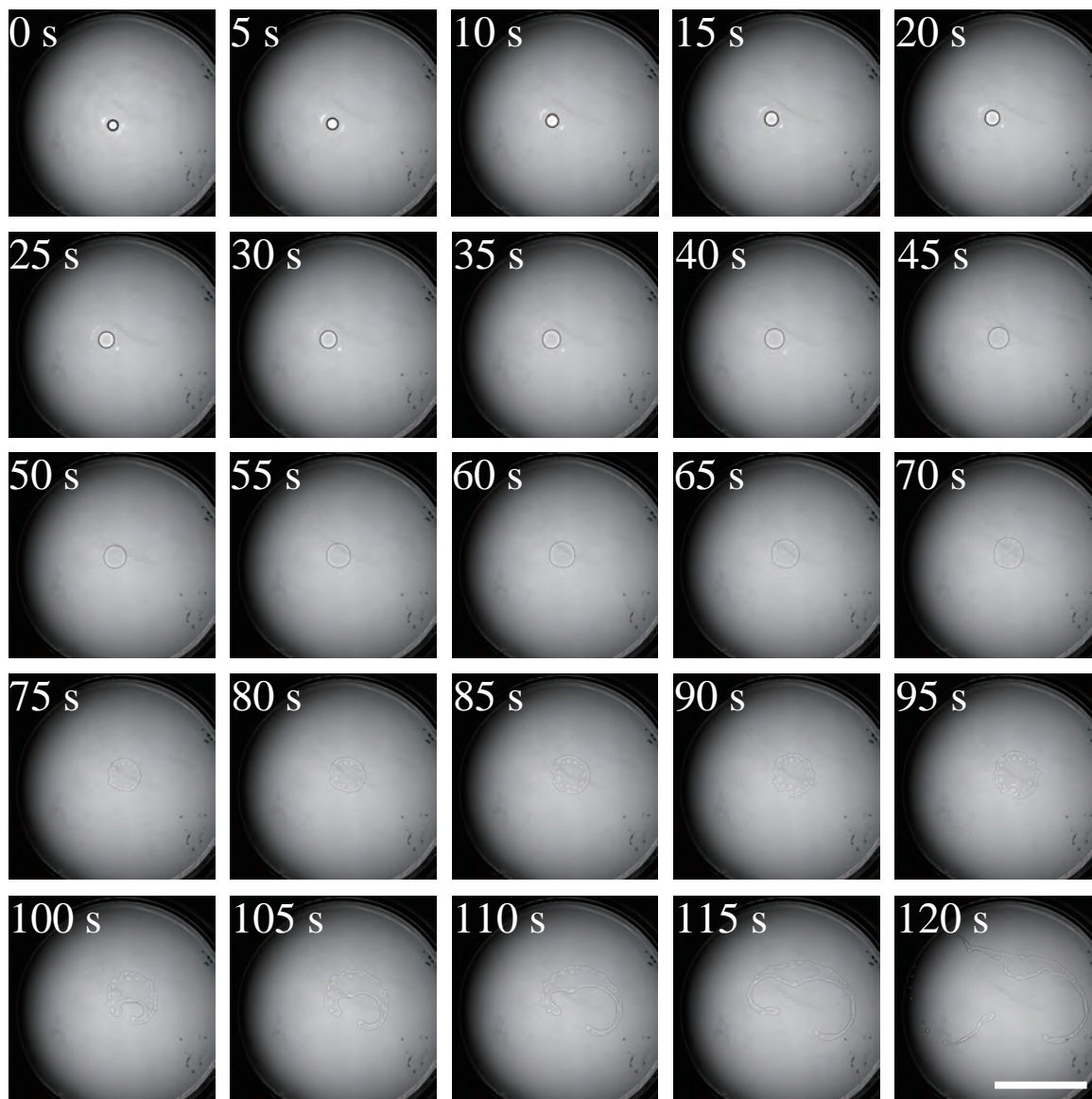


図 A.3 $C_a : 1.95\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット。スケールバーは 100 μm 。

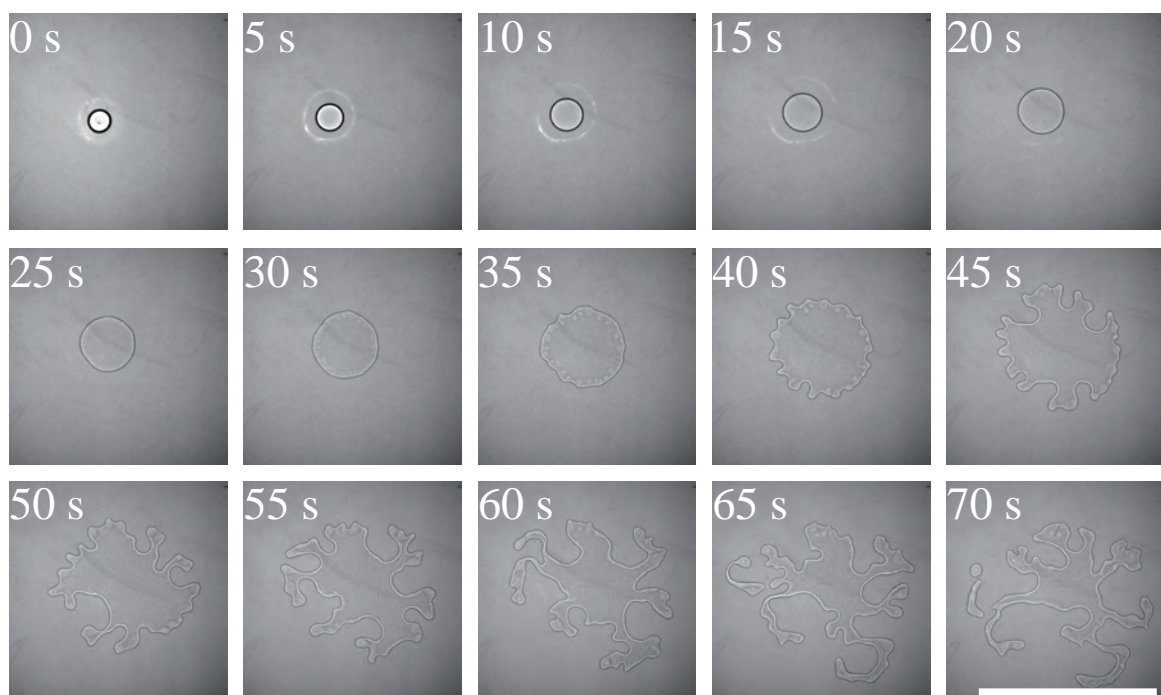


図 A.4 $C_a : 2.27\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット。スケールバーは 100 μm 。

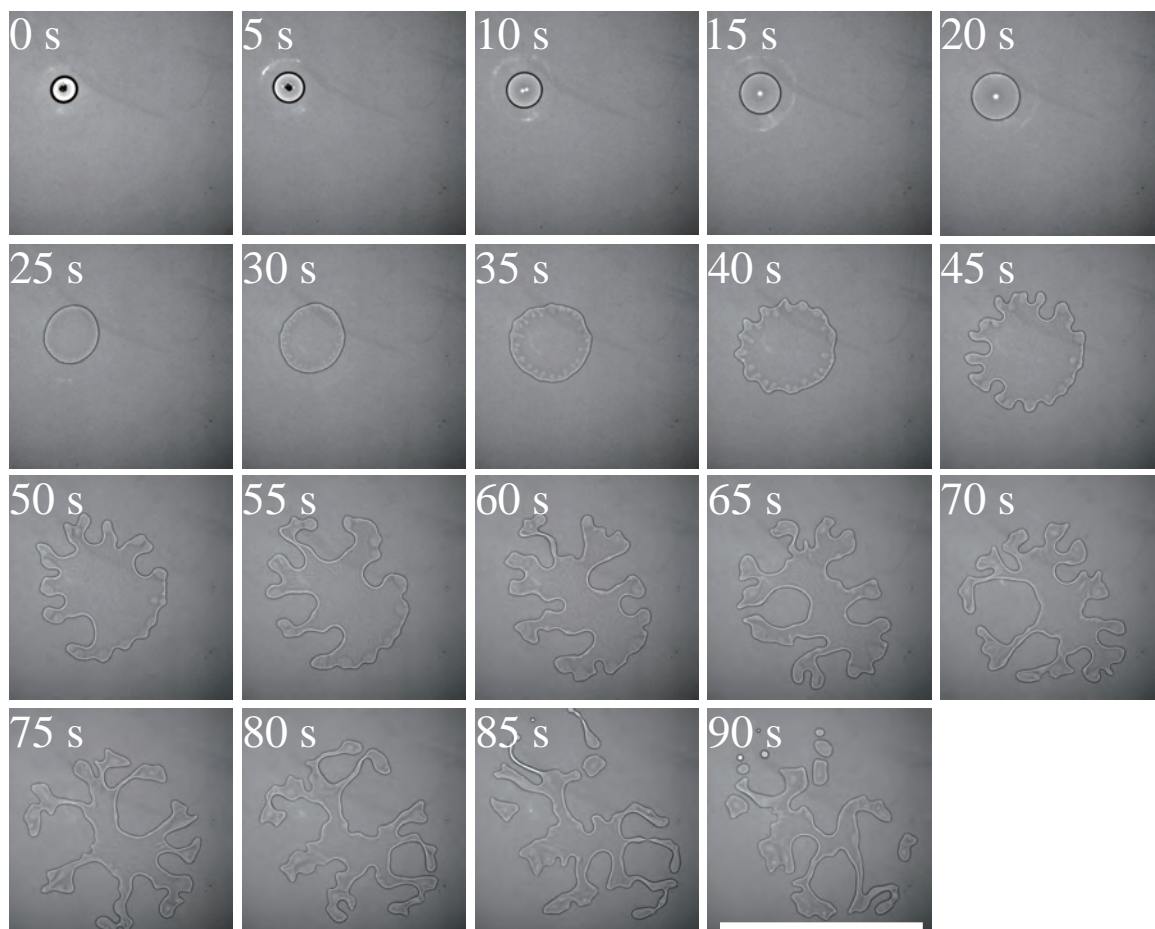


図 A.5 $C_a : 2.44\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット。スケールバーは 100 μm 。

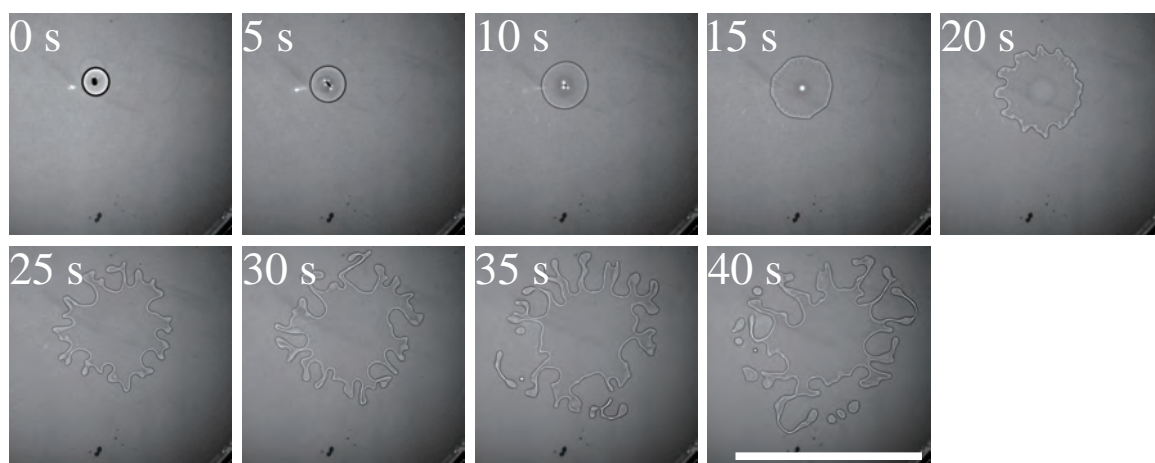


図 A.6 $C_a : 2.99\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット。スケールバーは 100 μm 。

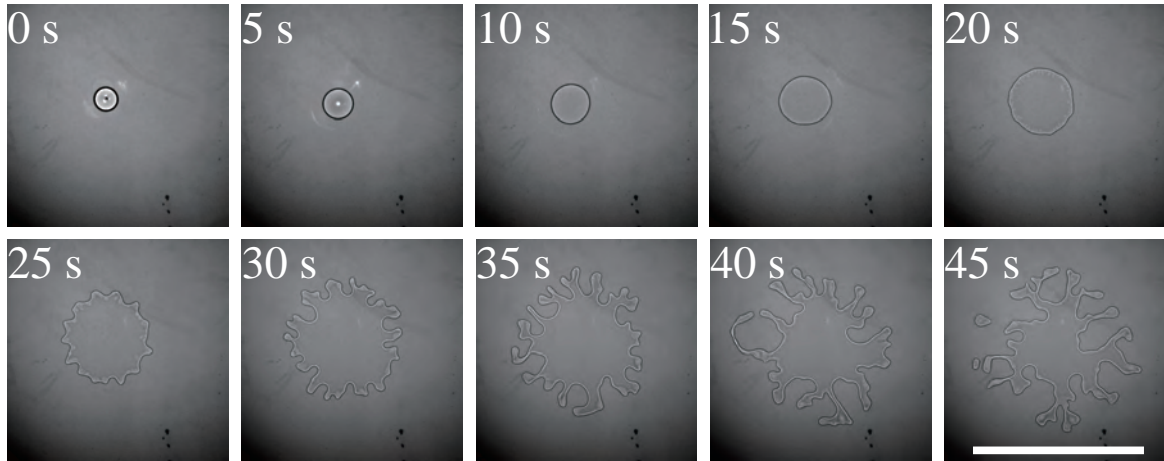


図 A.7 $C_a : 3.15\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット。スケールバーは 100 μm 。

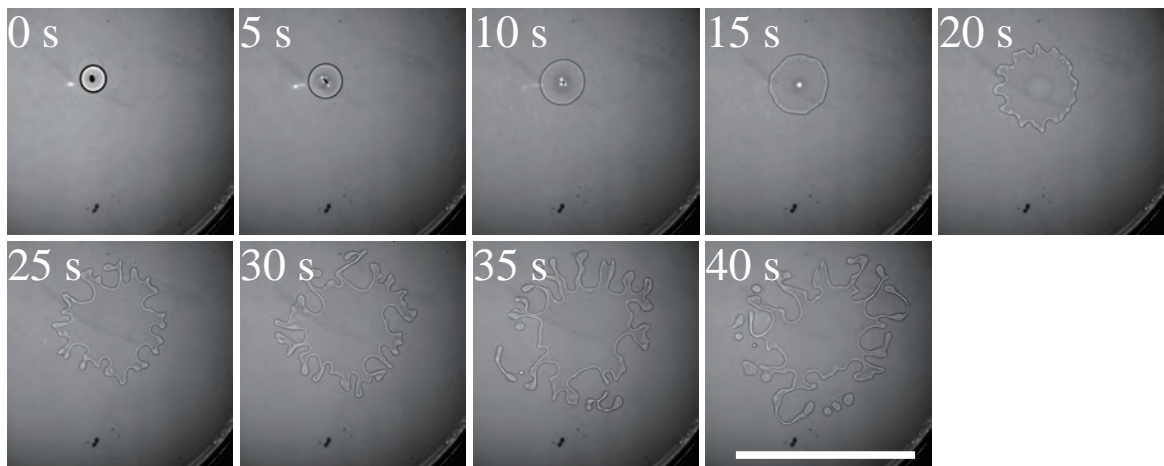


図 A.8 $C_a : 3.39\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット。スケールバーは 100 μm 。

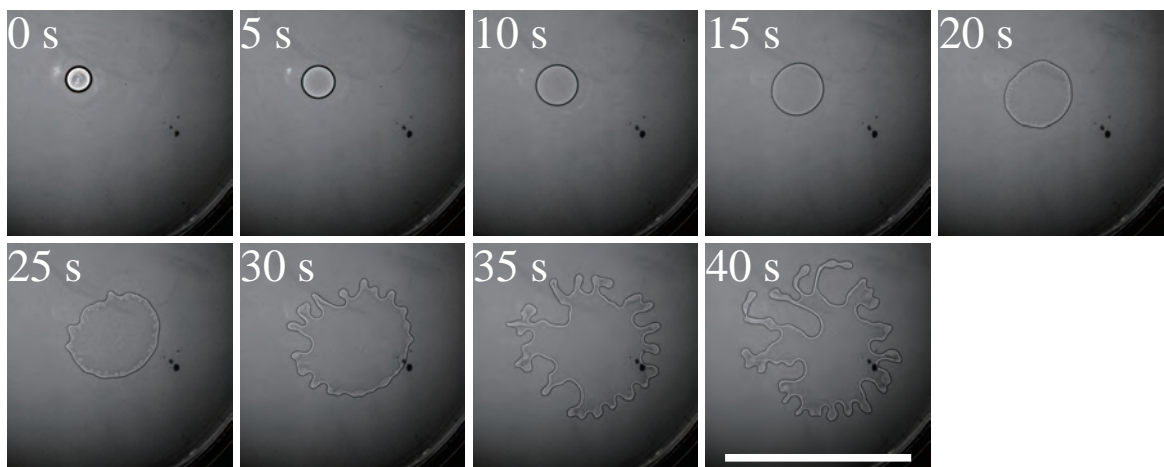


図 A.9 $C_a : 3.64\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット。スケールバーは 100 μm 。

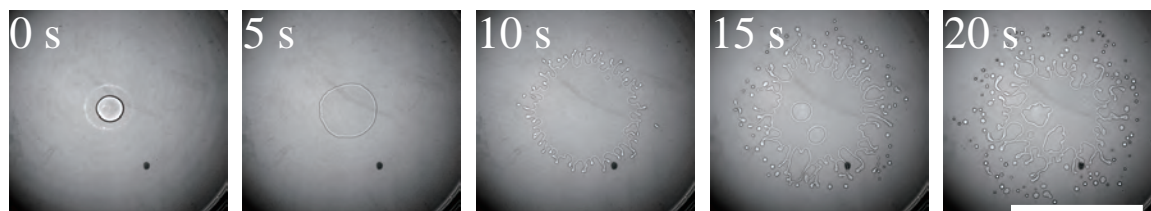


図 A.10 $C_a : 3.74\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット。スケールバーは 100 μm 。



図 A.11 $C_a : 3.86\text{mol/L}$ 液滴のスナップショット。スケールバーは 100 μm 。

付録 B

カンフェン濃度ごとの、カンフェン・パラフィンオイル液滴の形状と波数モードの関係

本文第 2.3 章に、カンフェン濃度 C_a ごとに、液滴の形状とその時の波数の振幅を記載した。第 2.3 章に記載しなかった C_a の液滴の結果に関しては、付録 A 同様図 B.1–B.10 に記載することとした。本文同様 $t = t_r$ 時点での $r(\theta, t_r)$ に対してフーリエ級数展開を適用している。

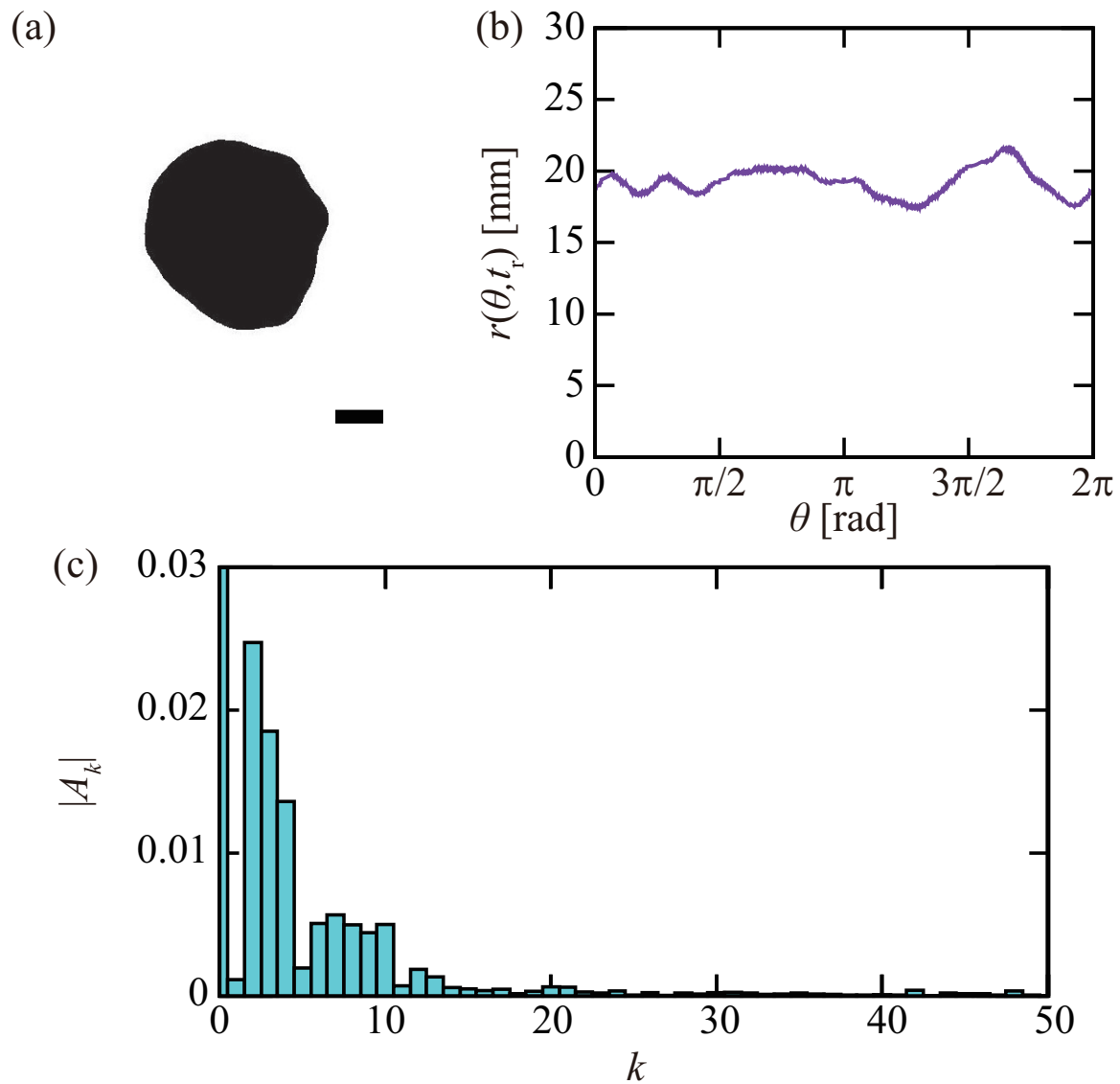


図 B.1 $C_a : 1.56 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 133.8 \text{ s}$)。 (a) 変形した液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t_r)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

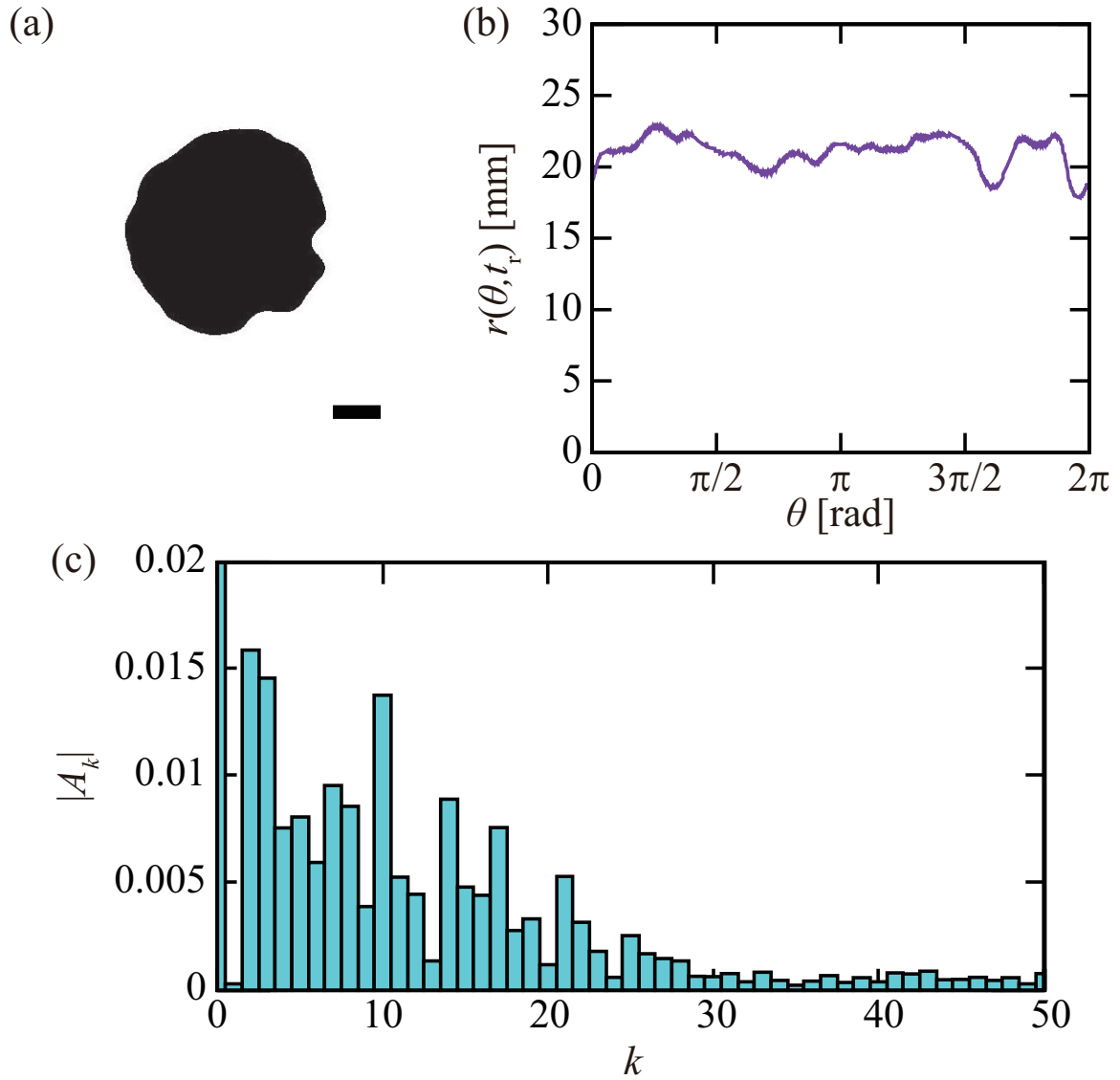


図 B.2 $C_a : 1.95 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 100.2 \text{ s}$)。 (a) 変形した液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm 。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t_r)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

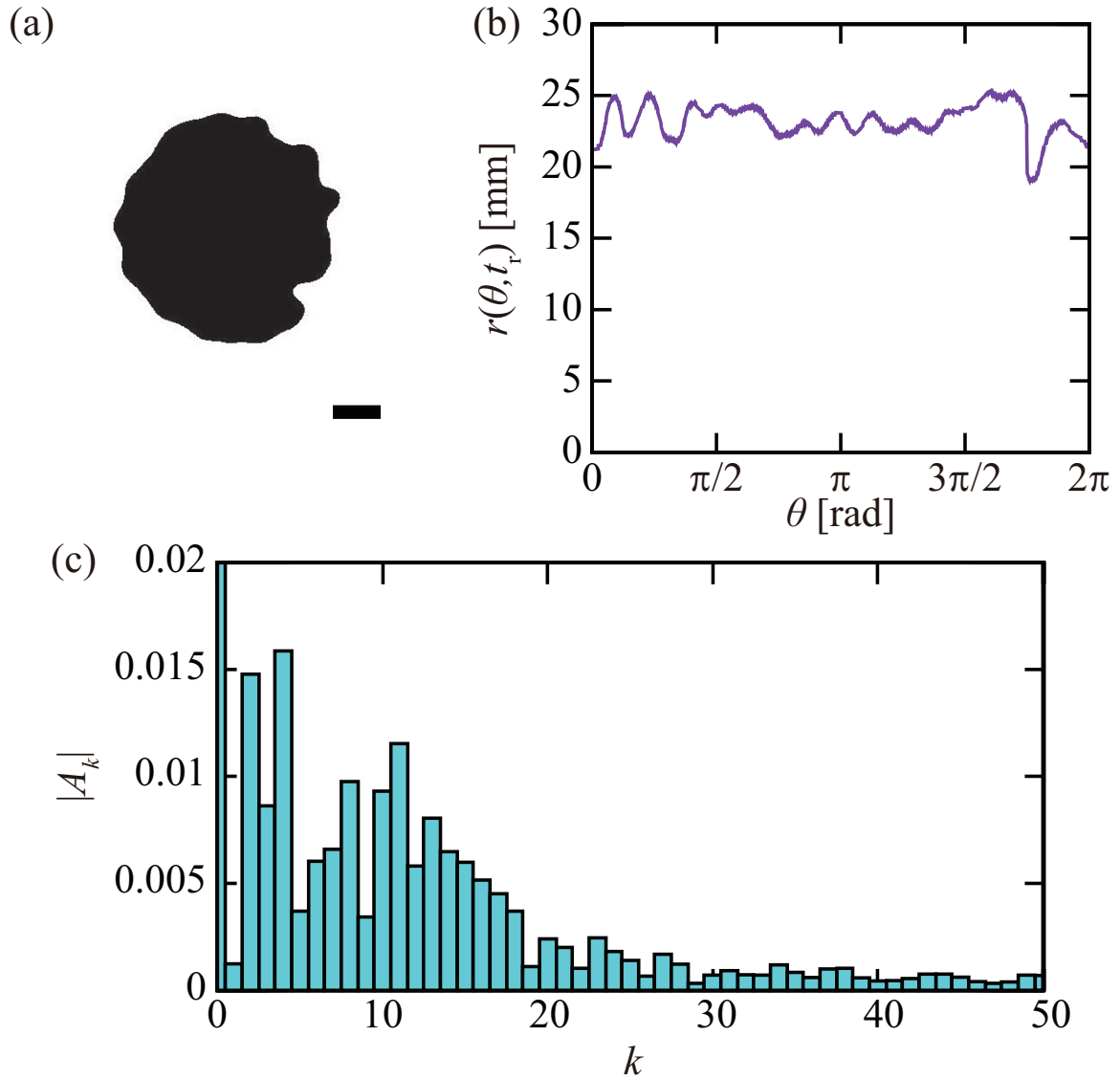


図 B.3 $C_a : 2.27 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 58.4 \text{ s}$)。 (a) 変形した液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t_r)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

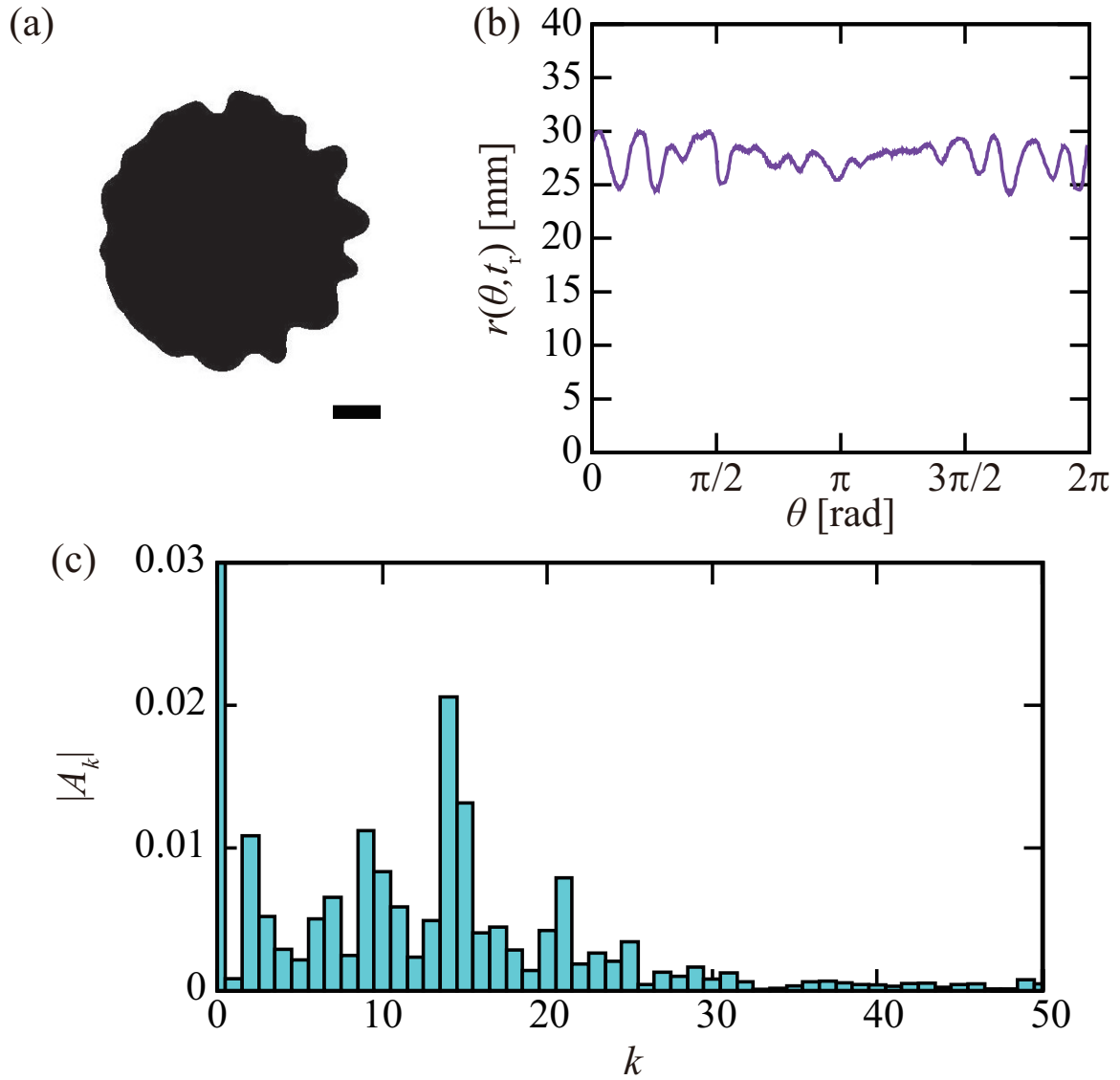


図 B.4 $C_a : 2.44 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 49.8 \text{ s}$)。 (a) 変形した液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t_r)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

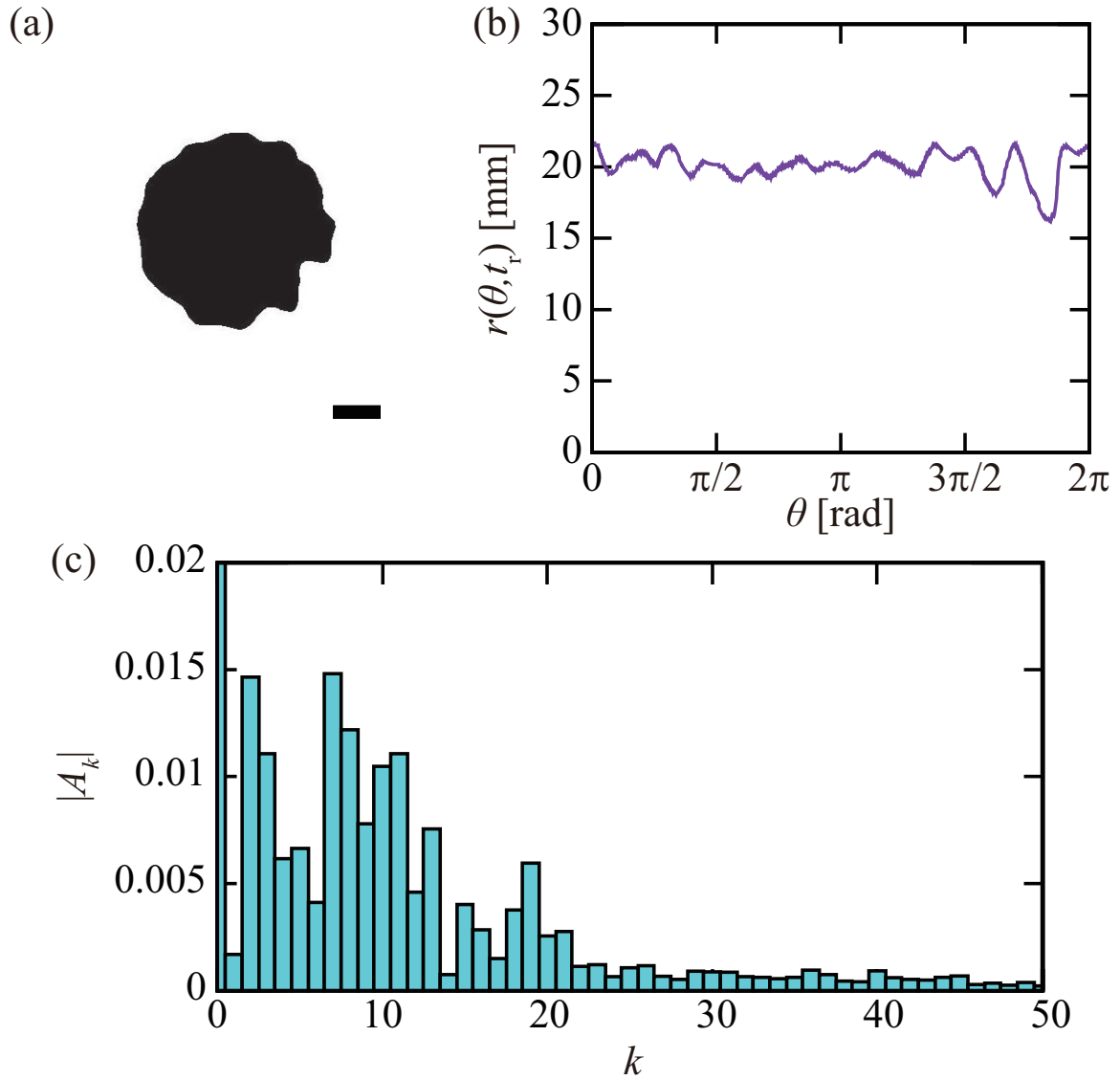


図 B.5 $C_a : 2.99 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 32.4 \text{ s}$)。 (a) 変形した液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t_r)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

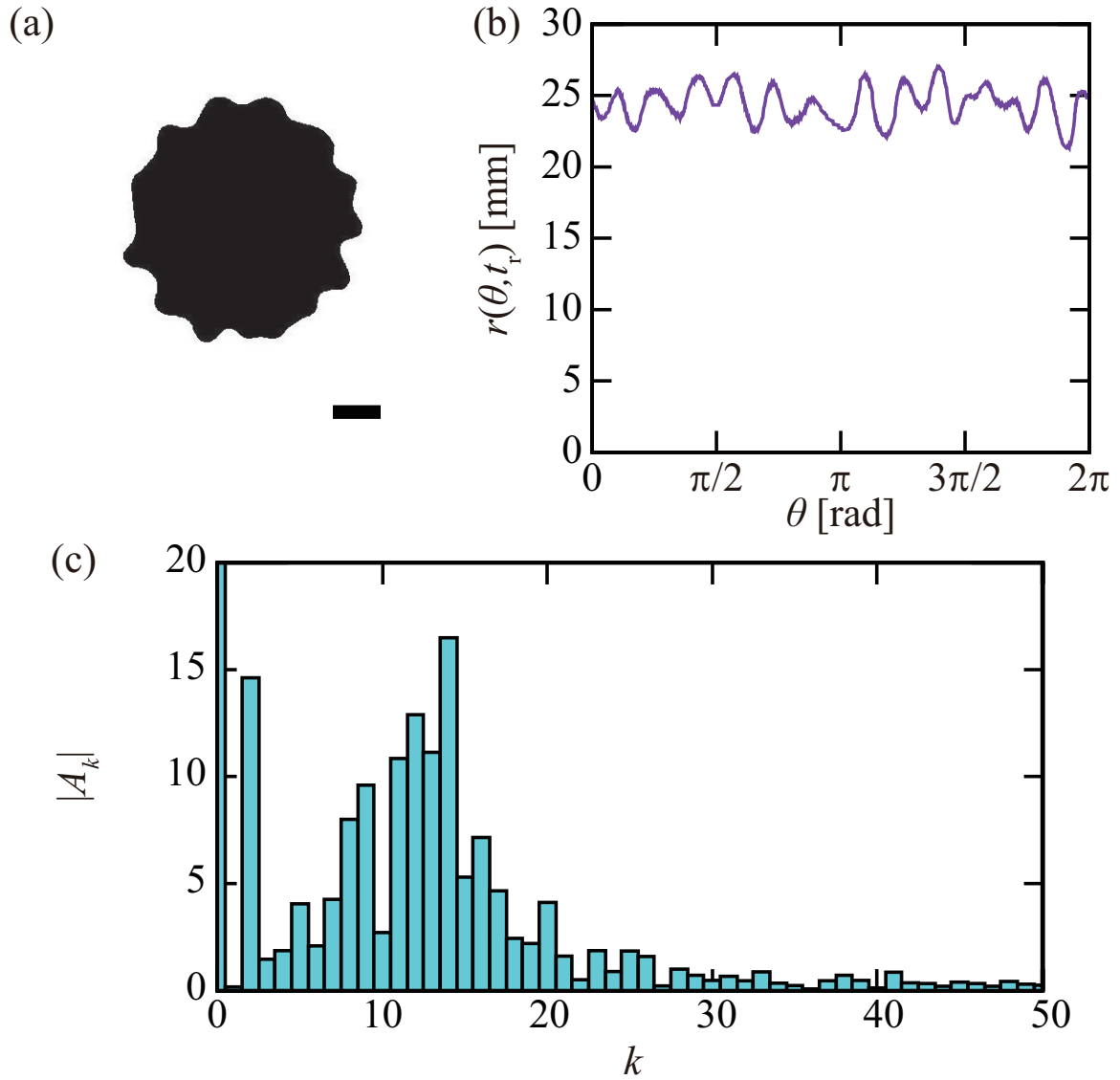


図 B.6 $C_a : 3.15 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 24.0 \text{ s}$)。 (a) 変形した液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm 。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t_r)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

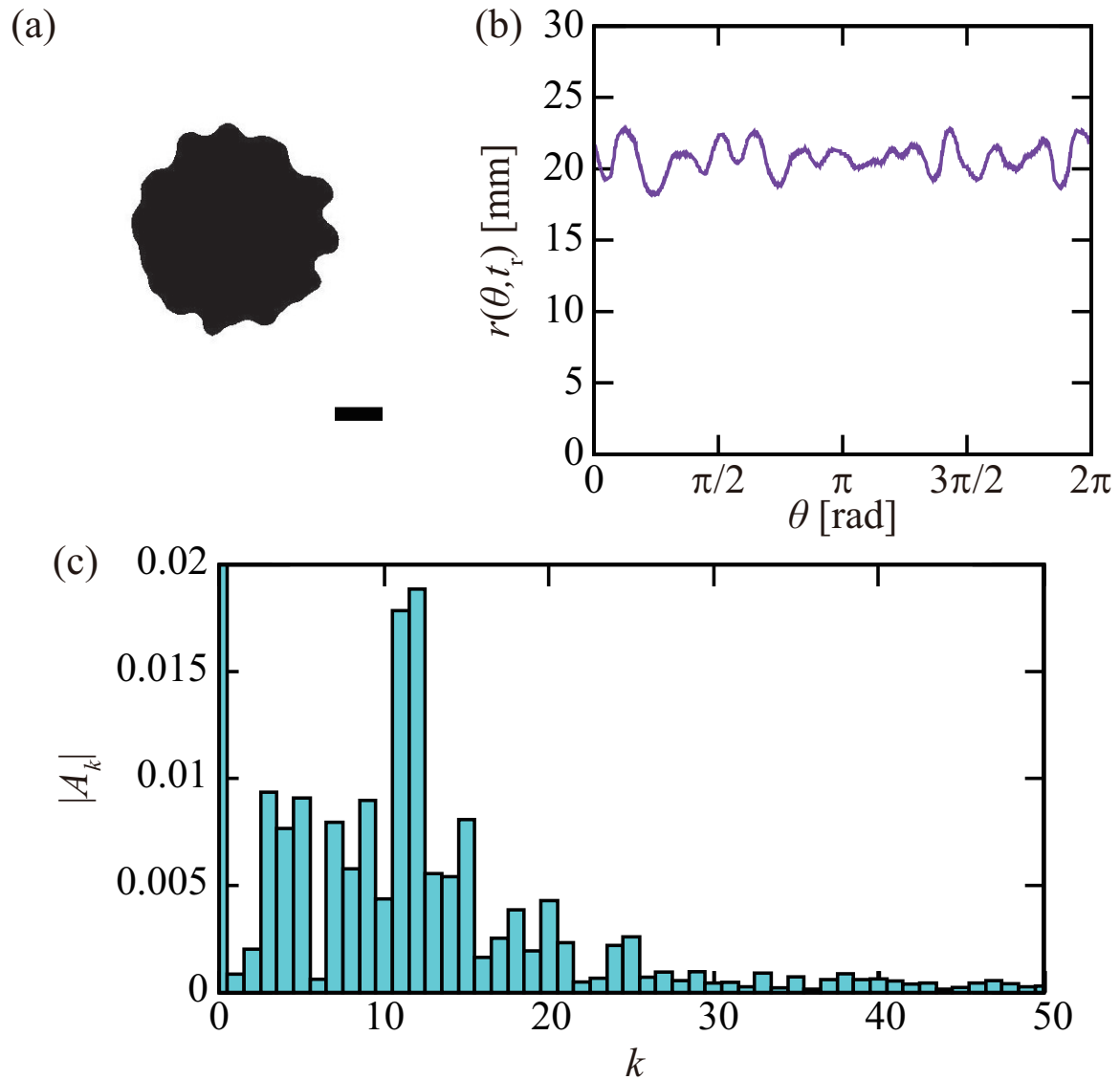


図 B.7 $C_a : 3.39 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 18.4 \text{ s}$)。 (a) 変形した液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t_r)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

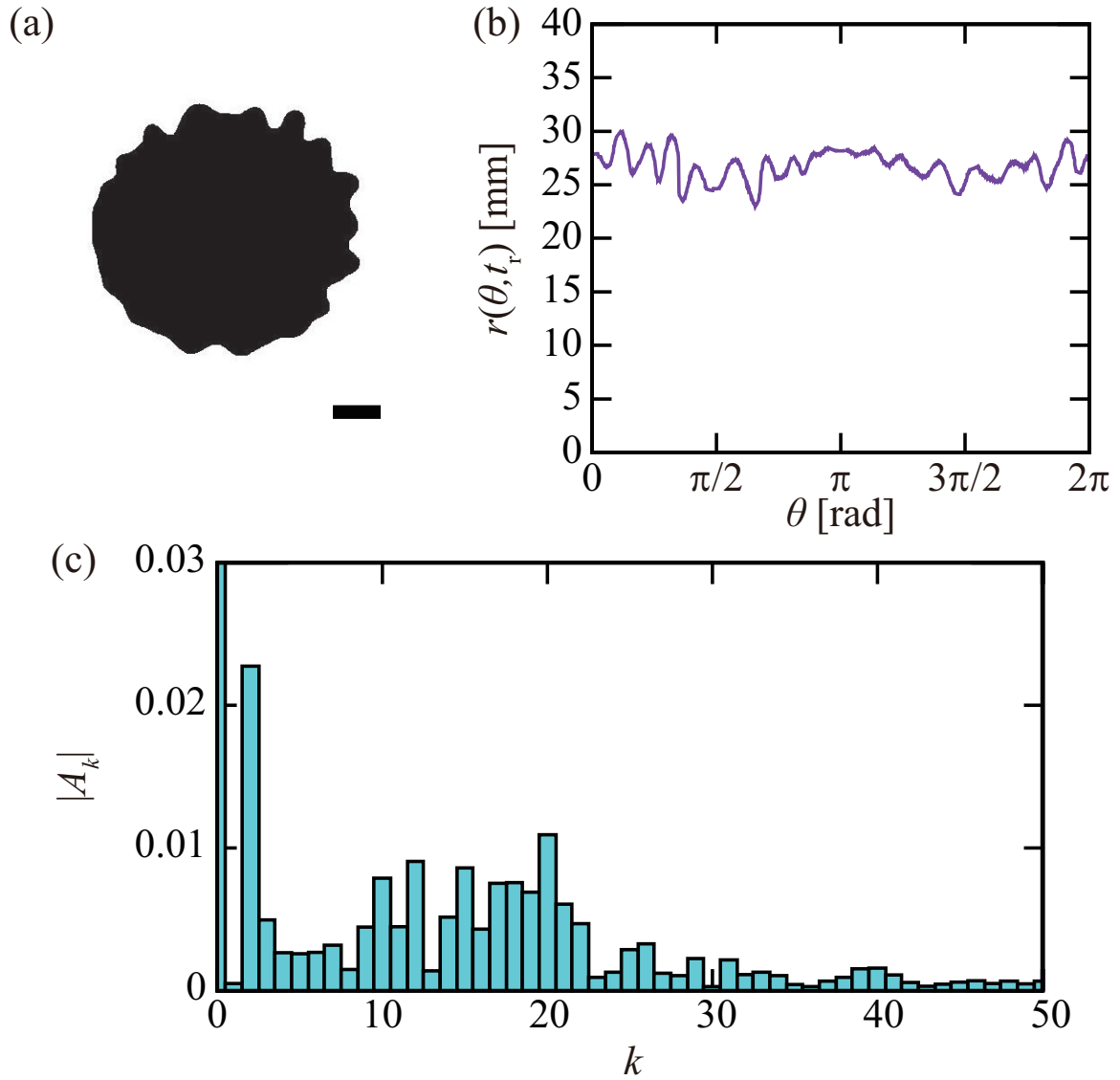


図 B.8 $C_a : 3.64 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 22.6 \text{ s}$)。 (a) 変形した液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t_r)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

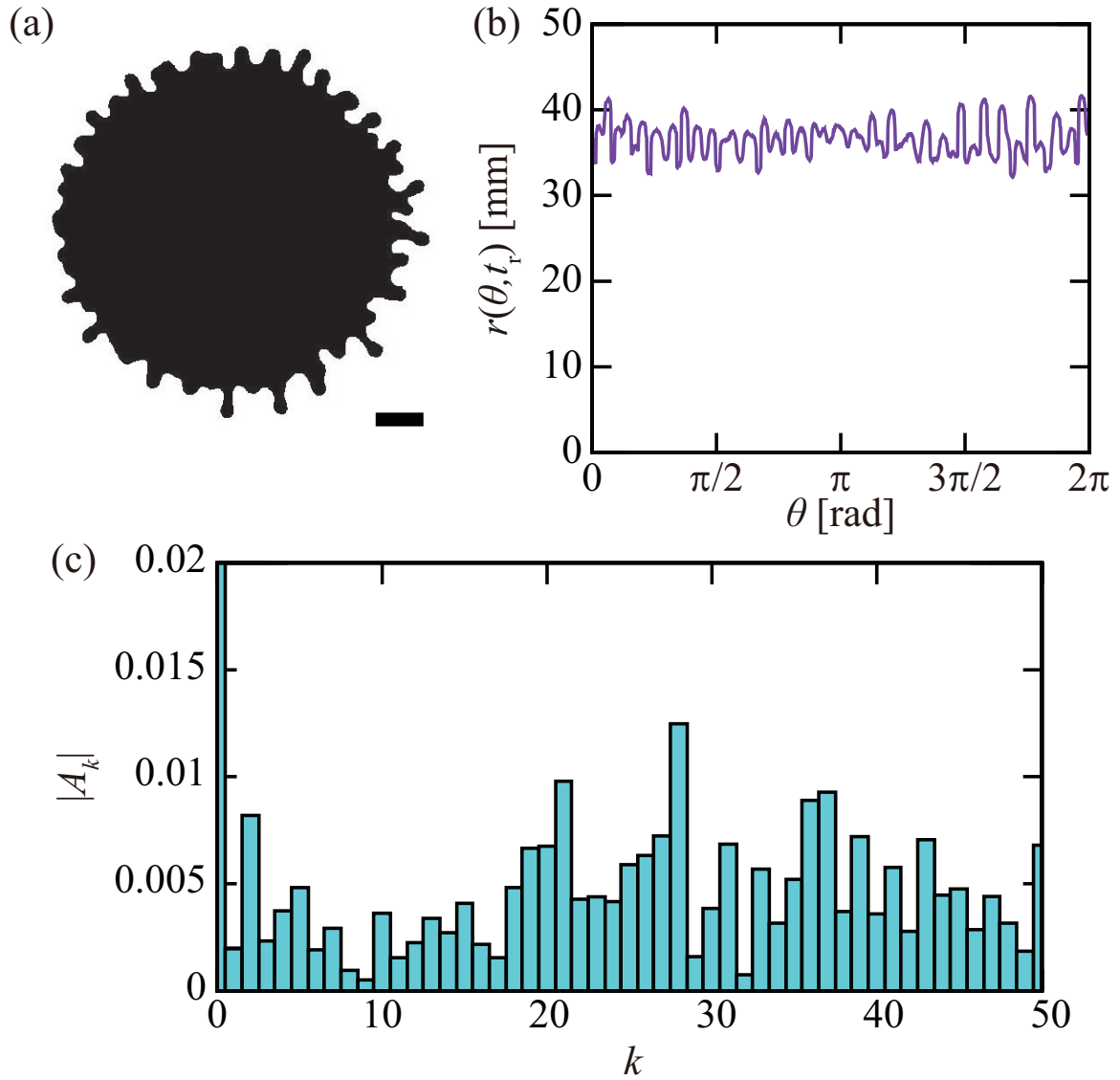


図 B.9 $C_a : 3.74 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 9.4 \text{ s}$)。 (a) 変形した液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t_r)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

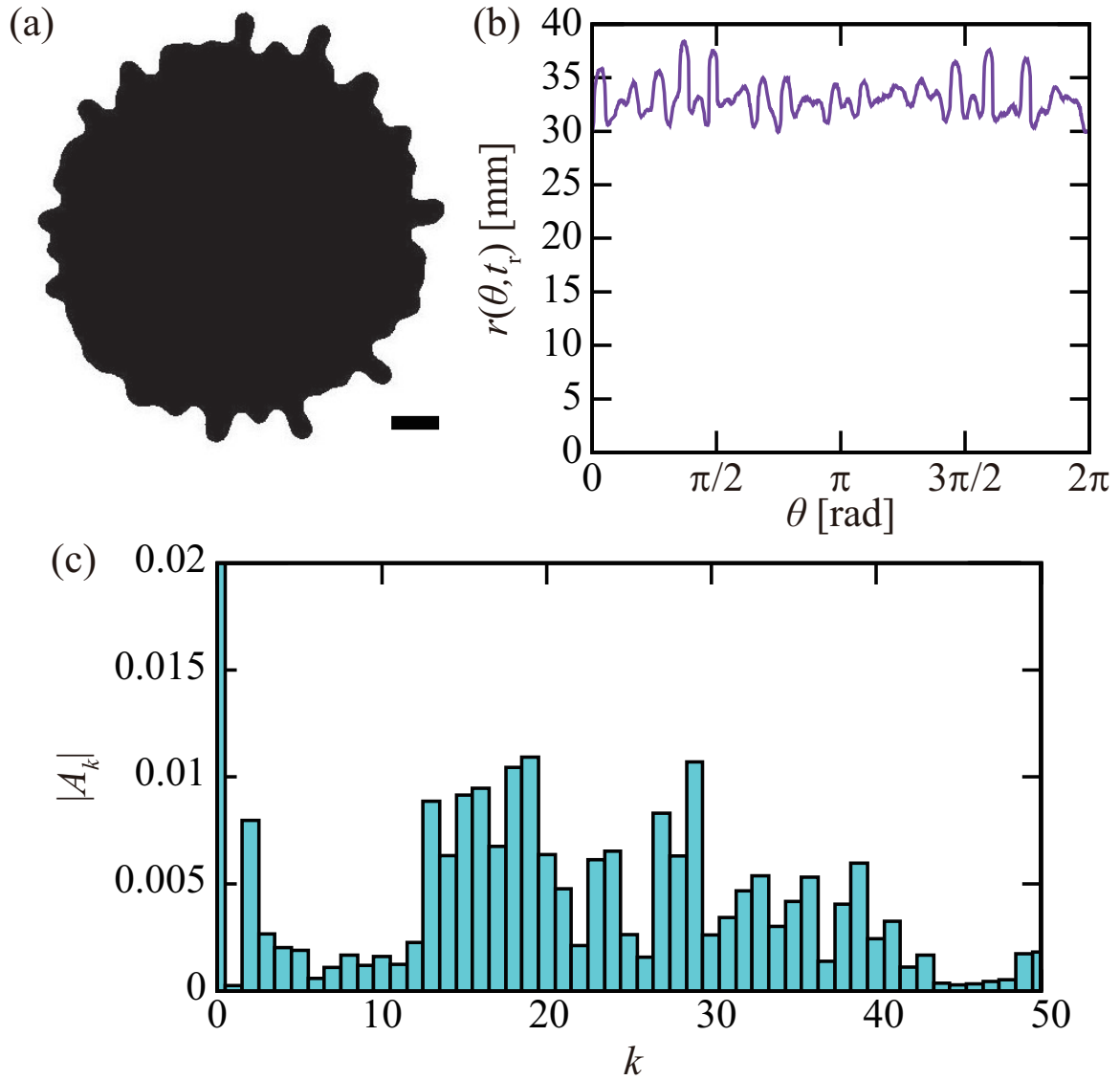


図 B.10 $C_a : 3.86 \text{ mol/L}$ の液滴の界面位置 $r(\theta, t_r)$ のフーリエ級数展開の結果 ($t_r = 15.2 \text{ s}$)。 (a) 変形した液滴の形状 (二値化画像)。スケールバーは 10 mm。 (b) (a) から取得した $r(\theta, t_r)$ の値の θ 依存性。 (c) 界面形状のフーリエ級数展開の結果。 (a) 及び (b) にて求めた $r(\theta, t_r)$ を平均値 $\langle r(t_r) \rangle$ で規格化した界面位置 $R(\theta, t_r) = r(\theta, t_r) / \langle r(t_r) \rangle$ に対してフーリエ級数展開 $R(\theta, t_r) = \sum_k A_k(t_r) e^{ik\theta}$ を行い、各波数 k の振幅 $|A_k|$ をプロットした結果である。

付録 C

分裂前後の変形挙動

STAC 水溶液及びパルミチン酸テトラデカン溶液の液滴系において、本研究ではこぶ形成によって液滴は大きく変形し(大変形)、大変形の結果分裂が生じると考えている。その為、分裂を誘起するこぶ形成のダイナミクスについて解析を行った。液滴を水溶液の液面上に滴下し始めた時間を $t = 0\text{s}$ としてこぶ形成のダイナミクスを解析した。この章では $t = 15\text{s}$ (初期) から解析を行った場合と、分裂する直前(直前期) から解析を行った場合について比較・検証する。それによってなぜ、第 3.3.2 章で分裂に参与する変形について、直前期ではなく初期の変形解析を行ったのかについて説明する。

図 C.1–C.3 は初期及び直前期の時空間プロットとスナップショットである。滴下直後は円形に近い形を保っている(図 C.1(b)、C.2(b)、C.3(b): 15 s) が、分裂直前には大変形を起こしていることが分かる(図 C.1(a): 85.6 s)。

第 3.3.2 章で説明したとおり、液滴の画像上の重心位置を原点とする極座標を用いて、液滴の界面位置 $r(\theta, t)$ を定義した。C.1(a) の 85.6 s の画像のように、円形から形が大きく崩れてしまった場合、 $r(\theta, t)$ が多価になる場合がある。そのため $r(\theta, t)$ を一価の関数にするために、「重心(座標原点)から最も遠い界面の位置」で $r(\theta, t)$ を定義した。そして時間差分から界面の変形速度 $v_r(\theta, t)$ を求め、時空間プロットを作成した。本研究ではこうした手順で時空間プロットを作成したが、形状が円形から大きく崩れた場合に、 $v_r(\theta, t)$ を利用した液滴挙動の解析に不具合が生じる。円形から大きく形が崩れた場合、液滴界面の膨張方向は、図 C.1–C.3(b) のように必ず向心方向とは限らない。また、こぶの周囲長は $r\theta_c$ で計算可能である。直前期のような形状をしていた場合、方向によって r の値が大きく変わってしまう。その為、こぶの大きさが同じでも、方向によって θ_c の値が大きく変化してしまう。図 C.1–C.3 のスナップショットを見比べて、初期と直前期でこぶの大きさに大きな違いはないと考えられることもあり、以上の理由により本研究では直前期ではなく初期の変形挙動の解析を行った。

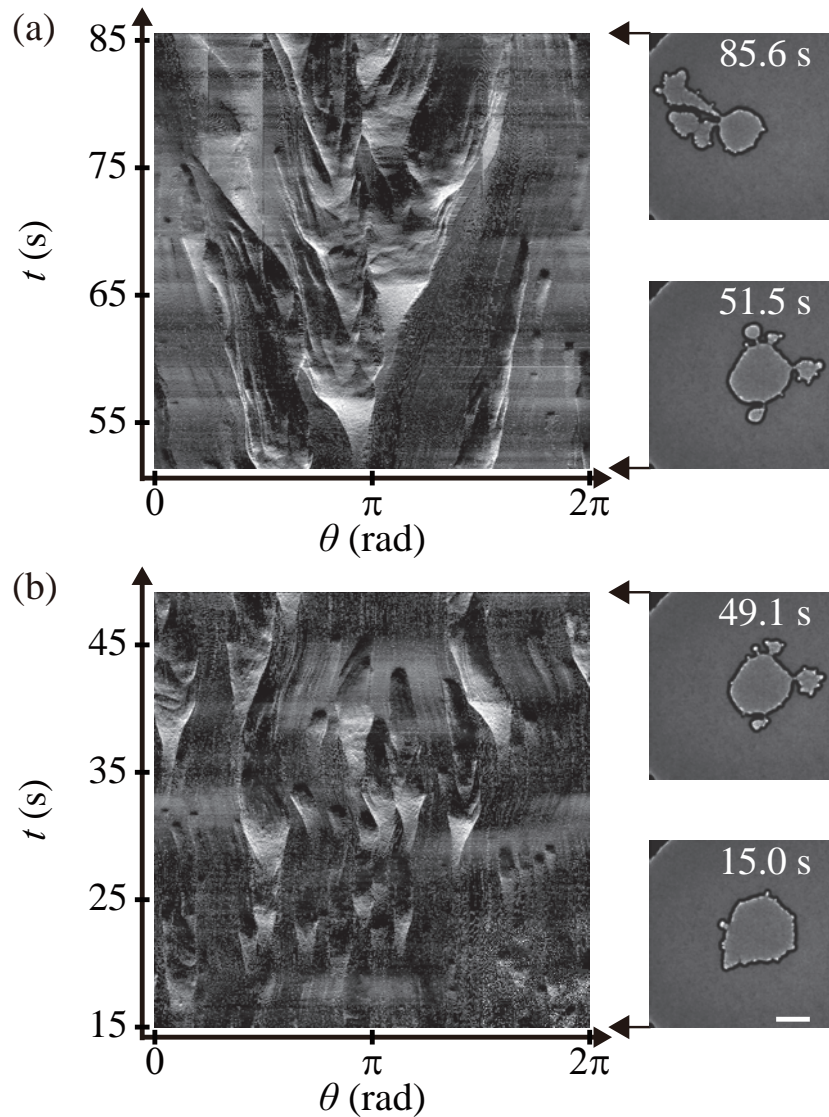


図 C.1 $C = 0.5 \text{ mM}$ の時空間プロットと液滴のスナップショット [27]。(a) 分裂直前の時空間プロット及びスナップショット。第 3.3.2 章同様、液滴を水溶液に滴下し始めた時点をも $t = 0 \text{ s}$ として定義している。(b) $t = 15 \text{ s}$ からの時空間プロット及びスナップショット。(a)、(b) どちらにも、こぶ形成による白い三角形の領域は出現している。スナップショットで見ると、(a) の $t = 85.6 \text{ s}$ 及び (b) の $t = 15 \text{ s}$ など、こぶの大きさに目立った違いは確認できない。スケールバーは 10 mm 。

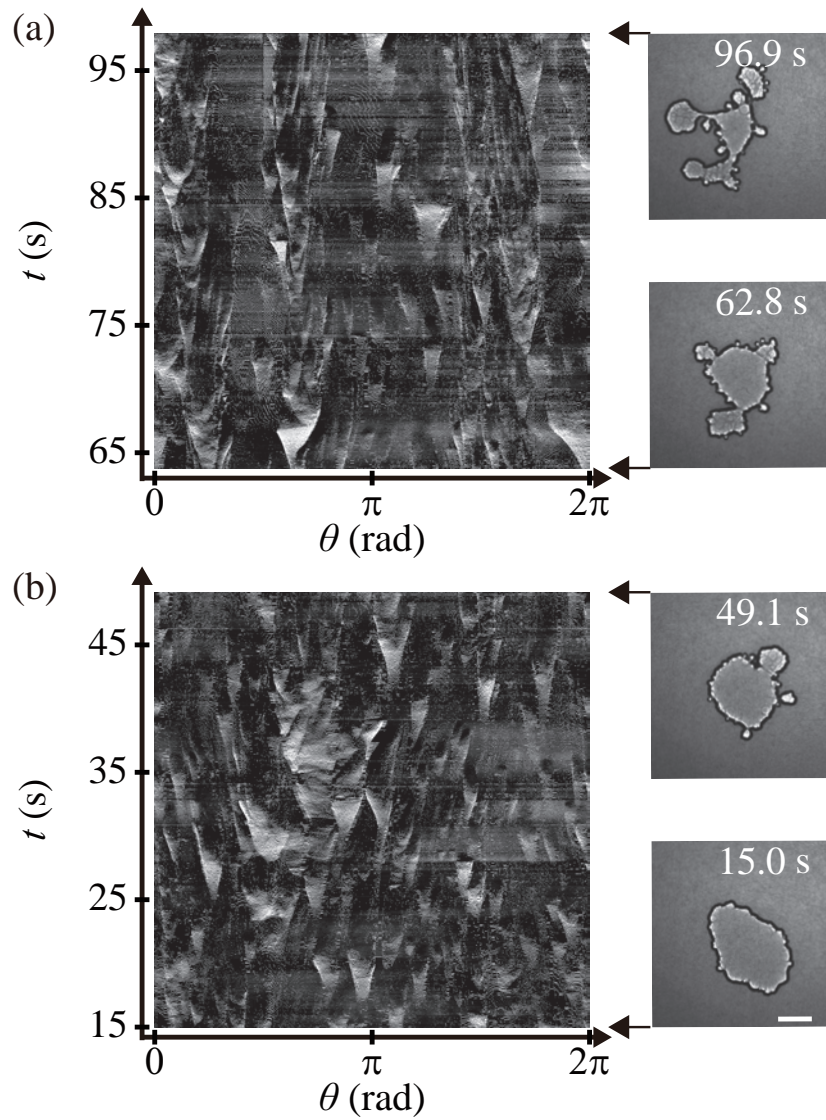


図 C.2 $C = 2 \text{ mM}$ の時空間プロットと液滴のスナップショット [27]。(a) 分裂直前の時空間プロット及びスナップショット。第 3.3.2 章同様、液滴を水溶液に滴下し始めた時点をも $t = 0 \text{ s}$ として定義している。(b) $t = 15 \text{ s}$ からの時空間プロット及びスナップショット。(a)、(b) どちらにも、こぶ形成による白い三角形の領域は出現している。スナップショットで見ると、(a) の $t = 96.9 \text{ s}$ 及び (b) の $t = 15 \text{ s}$ など、こぶの大きさに目立った違いは確認できない。スケールバーは 10 mm 。

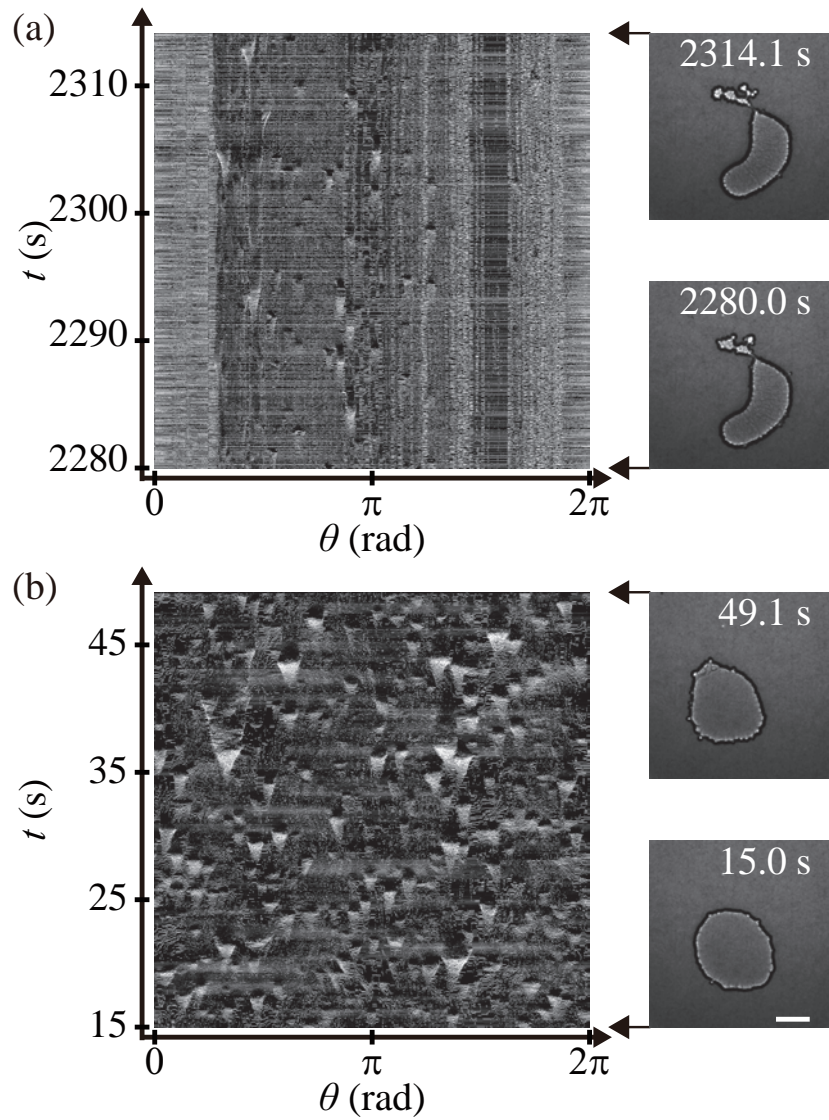


図 C.3 5 mM の時空間プロットと液滴のスナップショット [27]。(a) 分裂直前の時空間プロット及びスナップショット。第 3.3.2 章同様、液滴を水溶液に滴下し始めた時点をも $t = 0$ s として定義している。(b) $t = 15$ s からの時空間プロット及びスナップショット。(a)、(b) どちらにも、こぶ形成による白い三角形の領域は出現している。スナップショットで見ると、(a) の $t = 2314.1$ s 及び (b) の $t = 15$ s などで、こぶの大きさに目立った違いは確認できない。スケールバーは 10 mm。

付録 D

こぶ形成と時空間プロットの対応関係

第 3.3.2 章では、液滴のこぶ形成の挙動について、界面の変形速度 $v_r(\theta, t)$ の時空間プロットと対応して議論を行っていた。この節では、液滴界面の挙動と、時空間プロットの対応関係について詳しく説明を行う。

図 D.1 は液滴界面のこぶ形成の模式図と、時空間プロットの対応関係を示したものである。時空間プロットの白い領域は $v_r(\theta, t) > 0$ 、黒い領域は $v_r(\theta, t) < 0$ 、灰色の領域は $v_r(\theta, t) \simeq 0$ であることを表す。まず図右側にある模式図の挙動について説明すると、(i) 直前まで界面の膨張が起これいない状態、(ii) 界面が膨張している状態、(iii) 界面が膨張しきった状態、そして (iv) 膨張していた界面が収縮した状態となる。それぞれの図に記されている破線部分はこのこぶの見込み角の大きさを表している。時空間プロットは図 3.9(b) にあるように縦軸が時間、横軸が角度である。時系列順に整理すると、この時空間プロットをしたから上に見ていくことになる。まず直前まで変形していないという仮定のため、下の方は灰色一色となる。そして (i)→(ii)→(iii) と界面が膨張することになるが、界面が膨張しているとき、界面は $v_r(\theta, t) > 0$ となっている。そして正の値を持つ領域はこぶの部分のみであり、そのこぶの部分の見込み角が (i)→(ii)→(iii) と界面の膨張に従って大きくなっている。この見込み角が大きくなるにつれ、正の値を持つ範囲、つまり時空間プロットでは横軸方向の長さが時間とともに大きくなることになる。これにより白い領域が時空間プロット上に、三角形として現れる。そして (iii)→(iv) で、それまで膨張していた界面が急速に収縮する。今度は界面が収縮しているため、時空間プロット上には黒い領域が出現する。膨張時に比べ、界面の収縮は短い時間で行われるため、縦軸方向の長さは白い領域の方が黒い領域よりも長くなる。これにより、界面のこぶ形成が発生すると、それに応じて時空間プロット上に白い三角形の領域と、それに付随した小さい黒い領域が出現することになる。

図 D.1 のような時空間プロット上に出現する空間パターンがこぶ形成に対応しているため、この空間パターンはこぶ形成時の特徴量に対応している箇所がある。図中の線分の長さに関しては、線分 AB の長さが変形の相関角度 θ_c 、線分 CD の長さが膨張の持続時間 t_c に対応する。そして (i)→(ii)→(iii) の変形にかかる時間が長ければ長いほど、線分 CD の長さが長くなり、角 BCD が小さくなる(角度がより鋭くなる)。その為、角 BCD の大きさが界面の膨張率 α に対応する。また、三角形 ABC または ABE の面積はこぶの大きさ V に対応し、三角形 ABC の方は正の値、ABE の方は負の値になる。

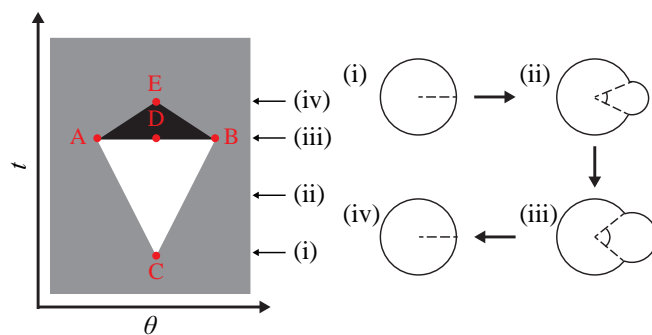


図 D.1 時空間プロットとこぶ形成の挙動の対応図 [27]。図中の線分 AB 及び CD の長さは、それぞれ変形の相関角度及び膨張の持続時間を表す。界面の膨張率 α に対応するのは、角 BCD の大きさである。

付録 E

自己相関関数から算出される変形の相関時間について

この章では変形の時間の特徴量を解析する際に注意したことについて解説する。第 3.3.2 章では、変形の相関角度は速度の自己相関関数 $g(\Delta\theta)$ を用いていた。変形時間に関しても、同様の手法で解析できると考えやすいが、それは間違いであることを説明する。

時間に関する速度の自己相関関数 $h(\Delta t) = \langle v_r(\theta, t)v_r(\theta, t + \Delta t) \rangle_{\theta, t}$ について考える。図 E.1(a) は $h(\Delta t)$ のグラフである。変形の相関角度に倣って、 $h(\Delta t)/h(0) = 0.01$ となる時間差 Δt を変形の相関時間と定義したいが、まず角度相関の場合 (図 3.10(a)) と比較して、グラフの形が大きく異なる。相関値が急激にマイナスに大きく振れているのである。これは測定誤差の影響が多分に現れている。撮影時の細かいゴミなどの影響により、変形していない界面でも、一ピクセル程度の増減が発生しうる。そのような増減は長時間続くわけがないため、一フレーム間だけ、界面が変形したことになるが、この一フレーム分の変形はさまざまな時刻・位置で頻発しうる。すると、一フレーム間だけ変形が持続した扱いになる。こうしたノイズの影響が多分に現れたため、短時間で相関が急激に落ち込むという挙動となって現れる。

仮にこのピクセルノイズの影響を排除できたとしても、自己相関関数から膨張の持続時間を抜き出すことはできない。 $h(\Delta t)/h(0) = 0.01$ を満たす三番目に小さな Δt を、変形の相関時間 t_{cs} とする。図 E.1(b) は t_{cs} の C 依存性を表したグラフである。膨張の持続時間 t_c の C 依存性を表した図 3.11(c) と比べて、値に差があまりないほか、エラーバーも大きい。このような結果になってしまうそもその原因は、膨張の持続時間と収縮の持続時間が異なる点にある。

図 3.9(b) の時空間プロットを見ると、膨張した時間と同じ時間かけて収縮しているわけではないことが分かる。特に収縮時間は膨張時間よりも短いように思われる。膨張時より短い時間で、膨張していた箇所が収縮しているため、 $v_r(\theta, t)$ の絶対値の値は膨張時よりも収縮時の方が大きいことが予想される。自己相関関数 $h(\Delta t)$ の挙動には、膨張時の挙動以上に、収縮時の挙動が強く影響していると考えられる。その為、 t_{cs} の結果には膨張の持続時間以上に、収縮の持続時間を強く反映している。第 3.3.2 章でも述べたが、この系の分裂には、収縮以上に膨張が強く影響していると考えられる。速度の自己相関関数では、膨張の特徴を抜き出せないと判断したため、本研究では自己相関関数を用いずに、変形時間の特徴量を調べた。

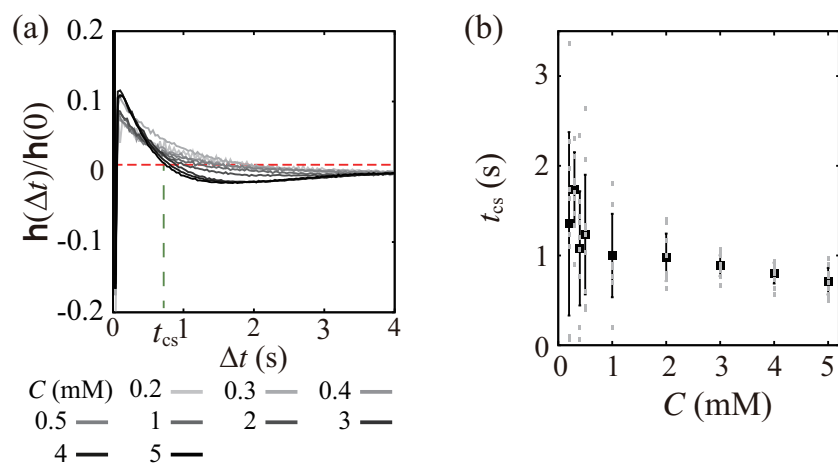


図 E.1 界面の変形速度の自己相関関数及び変形の相関時間のグラフ [27]。(a) 速度の自己相関関数 $h(\Delta t)$ のグラフ。 $h(\Delta t)$ の詳細は付録 E を参照されたい。ここでは変形の相関時間 t_{cs} を、 $h(\Delta t)/h(0) = 0.01$ を満たす三番目に小さい Δt と定義した。グラフの曲線は、各濃度ごとに 10 個のデータの平均値から出力している。(b) t_{cs} の C 依存性のグラフ。エラーバーは標準偏差を表し、灰色の点は個々の実験データを表す。

付録 F

時空間プロット及びその二次元 FFT 画像の対応関係

本研究では、液滴のこぶ形成の持続時間の特定に、時空間プロットの二次元 FFT 画像を使用した。この節では、その具体的な方法について記述する。

図 F.1(a)(b) は、時空間プロットの模式図である。図 D.1 同様、白い領域は $v_r(\theta, t) > 0$ 、黒い領域は $v_r(\theta, t) < 0$ 、そして灰色の領域は $v_r(\theta, t) \simeq 0$ を表す。図 3.9(c) や図 D.1 のような、こぶ形成時に現れる特徴的な空間パターンを、時間的・空間的にランダムに 100 個分布させた。(a) と (b) の違いは白い領域の縦軸方向の長さのみであり、それぞれ 35 ピクセル 及び 45 ピクセルである。黒い領域 (三角形) の縦軸方向の長さは 5 ピクセル で、この空間パターンの横軸方向の長さは 40 ピクセル である。パターンを 100 個分布させた後、半径 2 ピクセル のガウシアンフィルターを施したのが図 F.1(a)(b) である。

図 F.1(a)(b) それぞれの二次元 FFT 画像が図 F.1(c)(d) である。時空間プロットにピクセルノイズが存在しないことや、すべて同じ空間パターンであり差がないことなどから、図 3.9(b) よりも、色の濃淡がはっきり表れている。フーリエ変換の特徴から、時空間プロットの空間パターンと直交する向きに、線状のパターンが現れる。どちらの画像にも二本の斜め線と、一本の縦線が出現している。縦線の方は時空間プロットにおける黒い領域の特徴を反映させている。二本の斜め線は白い三角形の領域の特徴を反映させており、図 F.1(a)(b) で三角形の傾きが異なるため、図 F.1(c)(d) の二本の斜め線も、傾きがそれに応じて変化している。このように、二次元 FFT 画像上に現れる斜め線は、時空間プロットに現れる空間パターンの特徴を反映させている。実際の時空間プロットは図 3.9(b) のようにあまりきれいな画像ではないが、それでも図 3.11(a) のように、その特徴を二次元 FFT 画像によって抜き出すことが可能である。付録 D で触れたように、白い三角形の領域の傾きは界面の膨張率 α に対応するため、本文第 3.3.2 章では二次元 FFT 画像を用いて α を求め、その結果をもとに膨張の持続時間 t_c を算出した。

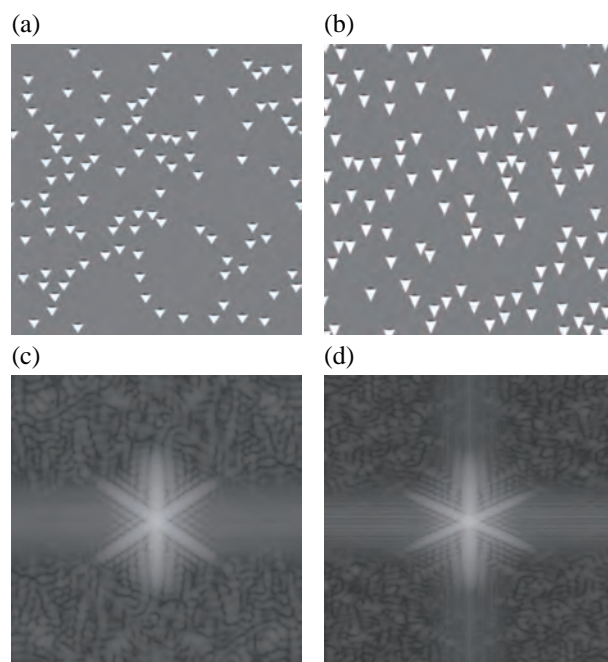


図 F.1 時空間プロットの模式図及びその FFT 画像 [27]。(a)、(b) 模式的に作成した時空間プロット。白い三角形の縦軸方向の長さ、つまり膨張の持続時間のみを 2 つの間で異なる。具体的な説明は付録 F に記述した。(c)、(d) 上段 (a)、(b) をもとに作成した FFT 画像。