

液体の自発的運動と非線形現象

Spontaneous liquid motion and non-linear phenomena in chemistry

南齋 勉

Ben NANZAI

神奈川大学工学部物質生命化学科

〒221-8686 横浜市神奈川区六角橋 3 - 2 7 - 1

Tel 045-481-5661 ex. 3880

E-mail : nanzai@kanagawa-u.ac.jp

Abstract

Spontaneous motion such as biotic heart stroke, self-assembled structure of living organisms, and microbial movement using flagellum are widely found in nature. In previously, it was suggested that temporal rhythm and spatial ordering causes spontaneously in the system under far-from-equilibrium condition. Today's presentation shows a novel spontaneous liquid motion and nonlinear phenomena under such a non-equilibrium condition and their application potentiality for the environmental analyses.

はじめに

自然界には、生物の心筋拍動、自己組織化（形態形成）や微生物の鞭毛による運動など「自発的に動く」現象が数多く見られる。これまでの研究で、平衡から著しく離れた系では、時間的なリズムや空間的な秩序の形成が、非生物の系においても自発的に生じることが明らかになってきた。生物の自発運動メカニズムを理解するために、これらの人工的な系における現象を研究することは重要である。

一つ目のトピックとして、液膜の自発振動現象について紹介する。生体内での刺激伝達メカニズムの解明に向けて、多くの人工液膜が研究されてきた¹⁻³⁾。水-油-水の三相を配し、一方の水相にのみ特定の溶質と界面活性剤を加える。すると、液液界面において生物の心臓拍動のようなリズムカルな振動が自発的に発生し、これと同時に、水相間の電位が自励振動する現象が観察された。この電位振動は生物に刺激を与えた際に神経で見られる波形と似ている。Yoshikawa⁴⁾らは、ヒトが甘味、塩味、苦味、酸味を感じる成分を溶質として加えると、異なる特徴を持つ電位振動がそれぞれ得られることを報告している。しかしながら、これらの現象メカニズムの詳細解明には未だ至っておらず、研究の余地がある。我々は、現象をよりシンプルにとらえるために新たな水-油-水3相液膜

系を提案し、発生する振動現象に一定の法則性を見出し発生メカニズムについて、その一端が明らかになってきたので紹介する。

二つ目のトピックとして、液滴の自発運動現象について紹介する。自励振動を発生する液膜振動系のひとつとして、水相に陽イオン性界面活性剤 TSAC (トリメチルスチアリルアンモニウムクロリド) 水溶液、油相であるニトロベンゼンにヨウ素とヨウ化カリウムを加えた系が報告されている⁴⁾。シャーレに満たした上記の水相に、この油相を滴下するとシャーレ底面のガラス上を油相液滴が自発的に走行する現象が確認された。この現象の詳細解明は化学エネルギーから運動エネルギーへのエネルギー変換という観点から興味深い。

蒸気機関のような人工機関では、化学エネルギーは熱エネルギーを介してから運動エネルギーへと変換され、そこでの熱力学的なエネルギー損失は避けられない。これに対して、生物の体内では化学エネルギーを直接的に運動エネルギーへと変換している。たとえば、筋肉細胞内のモーターたんぱく質が、ATP (アデノシン三リン酸) の加水分解によって生じる化学エネルギーを運動に変換する過程が挙げられる。上記の液滴の自発的運動は、生体内と同様に化学エネルギーが運動エネルギーに直接変換されることによっ

て生じる。我々は、この液滴運動を定量化することにより系内で起こる化学反応と運動との関係を明らかにした。この運動メカニズムが明らかになってきたので紹介する。

三つ目のトピックとして、現在、このような非平衡系における非線形現象を環境分析へ利用することを検討しているので紹介する。

リーゼガング現象は、1896年にR. E. Liesegangによって報告されたゼラチン溶液中で二つ以上の物質が反応した際に、周期的な縞状の沈殿（リーゼガング環）が形成される非線形な現象である。この現象を利用した雨滴成分の定量分析について紹介する。雨滴中の成分と沈殿を形成する物質をあらかじめゼラチン中に含有させ、そのゲル上へ雨滴を滴下することで、リーゼガング環を形成させる。この結晶を解析することによって、雨に含まれる成分の定量分析を目指した。

研究結果

① 液膜振動現象

人工膜における電位振動・界面拍動現象の代表的な実験系として、U字ガラス管の中に、水相としてイオン性界面活性剤とアルコールの混合水溶液、液膜（油）相としてニトロベンゼン、逆側の水相として純水を配置し、両側の水相に電極を挿入した3相系が用いられてきた。この系では、イオン性界面活性剤の液液界面における単分子層の形成と崩壊の連続が振動として現れると提案されているが、我々は全く異なった系を考案し電位振動現象をシンプルにとらえることで基本原理の解明を試みた。

我々は、クラウンエーテルによる金属イオンの液膜分離の研究を行っていた際に、液膜が振動する現象を発見し、この振動現象について詳細を解明するために、以下に示すような新しい3相液膜系を提案した⁵⁾。下のFig.1に示すように、2つの水相にはエタノール水溶液と超純水を配し、その間に油相としてベンジルアルコールを配した。油相には、非イオン性の界面活性剤であるポリエチレングリコール＝モノ＝ノニルフェニルエーテル（POE）を加える。

この3相液膜系と従来の振動液膜系の大きな違いとして、①油相としてニトロベンゼンに代えてベンジルアルコールを用いた ②界面活性剤をイオン性から非イオン性に変えた ③界面活性剤は生体内の界面活性物質を模して油相内に配した ④ガラス管を直線型のものに変えた などが挙げられ、振動現象をよりシンプルに捉えることを念頭に置いて設計している。

両水相間の電位差の時間変化を測定したところ、界面活性剤を非イオン性に代えたにもかかわらず従来の系と同様に電位は周期的に増大減少を繰り返す、上に凸のスパイク状ピークを連続的に示す振動現象を示した。このことから、界面活性剤の電荷が電位差発生の原因ではないことが明らかとなった。ちなみに、エタノールや界面活性剤を含まない系では電位振動は見られなかった。Figure 2に電位振動の一例として、水相のエタノール初期濃度を変化させた場合の結果を示す。振幅はいずれの系でも時間の経過とともに減衰し、エタノール初期濃度との関係性は見られず同程

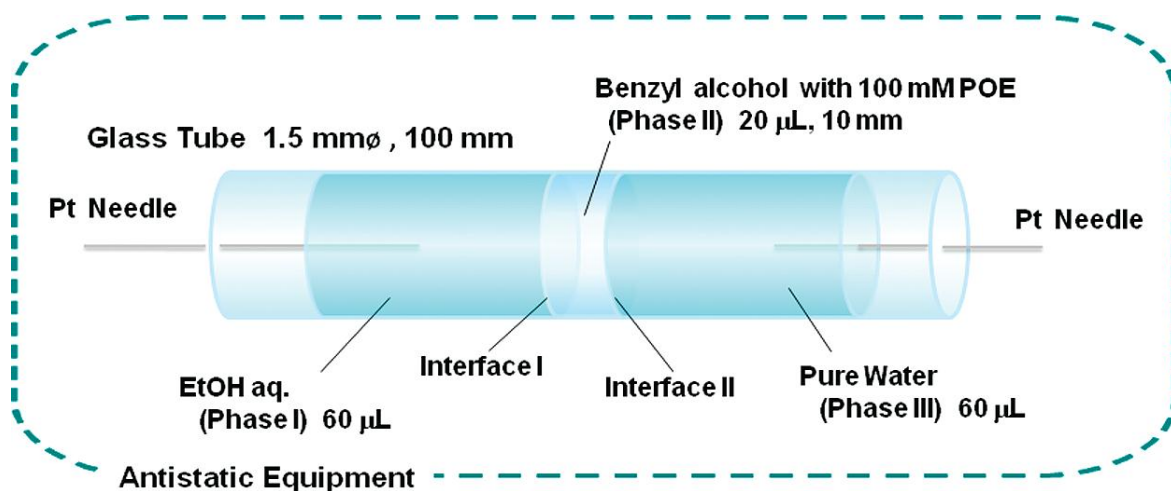


Figure 1 電位振動を示す3相液膜系（エタノール水溶液／ベンジルアルコール＋非イオン性界面活性剤／超純水）を1.5 mm径のガラス管内に配置し、両水相間の電位差を測定した。

度の大きさとなった。振動の頻度に関しては、エタノール初期濃度とともに振動頻度は増大した。エタノールの代わりにメタノールや 1-プロパノールを添加した場合も同様な結果となり、アルコール初期濃度と振動頻度の関係はいずれのアルコールも類似した傾向を示した。また、同じ濃度で比較するとメタノール<エタノール<1-プロパノールの順に大きな頻度となった。このような特徴の原因については界面における吸着、脱離の影響が考えられるが詳細は未解明である。

電位測定と同時にマイクロスコープを用いて、液液界面の目視観察を行った結果、Figure 1 中の Interface I では不規則な激しい揺らぎが見られ、Interface II では周期的でリズムカルな拍動のような界面振動が見られた(次頁 Figure 4)。この拍動は電位振動の周期と一致しており、電位振動はこの Interface II における界面拍動に由来することが明らかとなった。これらの結果から考えて、振動現象の発生には、Interface II におけるアルコールの存在が影響していることが考えられ、アルコールが界面に吸着・透過・脱離することが振動現象を引き起こすと予想した。

また、Figure 2 を見ると、電位振動が発生するまでに一定の導入期間が存在することが確認できる。この導入期間は Figure 3 に示すように、エタノール濃度が高くなるほど短くなった。この傾向は、ほかのアルコールでも同様であった。我々は、この

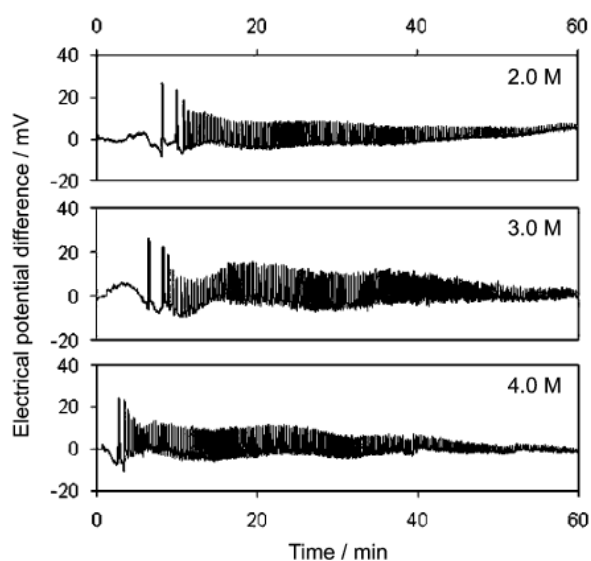


Figure 2 水相のエタノール初期濃度を 2.0-4.0 mol/L で変化させたときの水相間の電位差の時間変化。

導入期間を水相のエタノールが油相を拡散して界面 (Interface II) に達するまでに要する時間であると考えた。このことを検証するために、界面活性剤を含んだベンジルアルコール溶液に最初からアルコールを添加し、超純水の水相と並べて配した 2 相液膜系を作製して電位振動現象を観察した。このように予めアルコールを油相に含ませることで、油相中の拡散過程を除いて考えることができる。その結果、電位の振動は 2 相の形成後すぐに表れた。この結果から、振動までの導入期間はアルコールが油相中を拡散するのに要する時間であることが確認された。また、この 2 相液膜における振動現象では、油相に含まれるアルコール濃度がある一定の値を超えると振動現象が発現した。つまり、振動現象の閾値となるアルコール濃度が存在することが分かった。

以上の知見をもとに、アルコールの水相から界面 (Interface II) への油相中の拡散について検討した。つまり、アルコールはまず Interface I において水相から油相に分配し、油相中を Interface II に向かって拡散する。拡散の結果、Interface II におけるアルコール濃度が振動現象の閾値に達すると振動が発現し、この間の時間が Figure 3 に示すような振動開始までの導入期間となると考えた。

これらのファクターを次頁の式(1)に示す Fick の拡散第二法則に当てはめると油相におけるアルコールの拡散係数が導かれる。

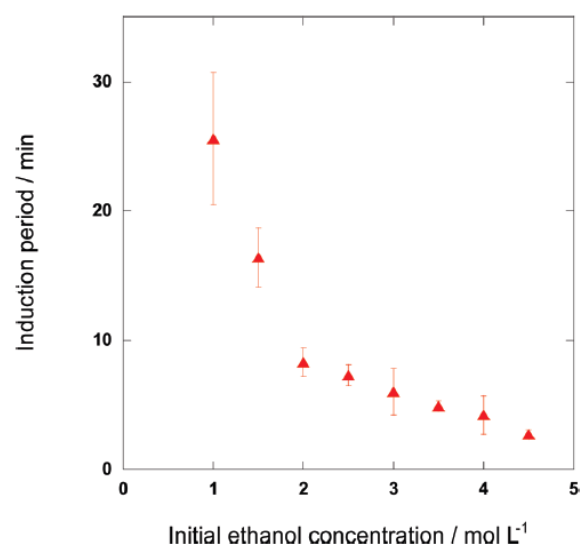


Figure 3 水相のエタノール初期濃度と電位振動開始までの導入期間の関係。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

$$c = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int e^{-x^2/4Dt} dx \quad (2)$$

$$c = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3)$$

(1)式はエラー関数である(2)式のように展開され、変換すると(3)式のように表される。

ここで、 c は Interface II のアルコール濃度として、先で求められた閾値濃度、 D は拡散係数、 x は拡散距離として油相の長さ、 c_0 は Interface I のアルコール濃度として、初期濃度と水ーベンジルアルコールの分配係数との積、そして t には拡散時間として振動開始までの導入期間を代入した。この結果、拡散係数は $4.5\text{--}5.2 \text{ mm}^2 \text{ min}^{-1}$ と算出され、この値はベンジルアルコール中のエタノールの拡散係数の数十倍と非常に大きく見積もられた。これは、下の Figure 4 に示すように Interface I に生じた激しい揺らぎが原因と考えられる。

水相アルコールの種類をメタノールやプロパノールに変えて振動現象解析し、同様に拡散と振動現象の関係性を検討した結果、各アルコールの水相における初期濃度と振動開始までの導入期間には関係性が見られなかったが、水ーベンジルアルコールの分配係数との積；油相 Interface I における界面濃度 c_0 として、その関係を見ると、アルコールの種類に関係なく油相界面濃度と振動までの導入期間に一定の関係が得られた (Figure 5 参照)。

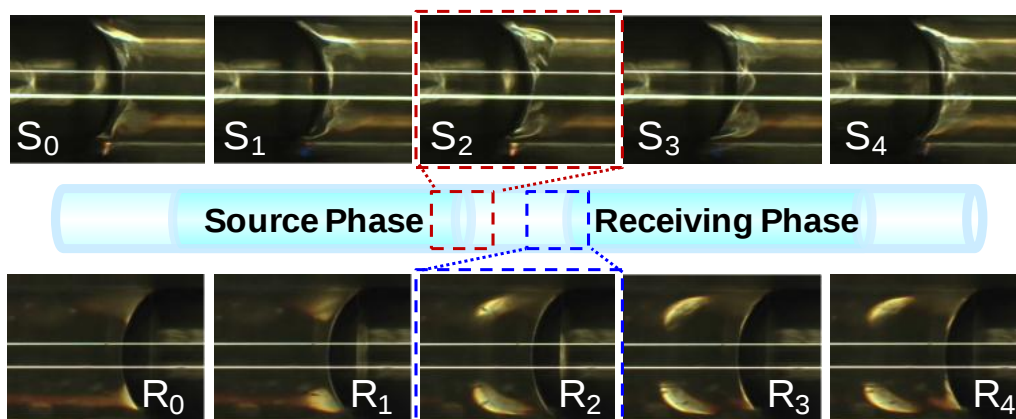


Figure 4 3相液膜系の各液液界面 (S: Interface I; 上, R: Interface II; 下) における挙動 (0.1 sec / frame). 上図の Interface I では不規則で激しい揺らぎ, 下図の Interface II では整った拍動による波が確認できる。

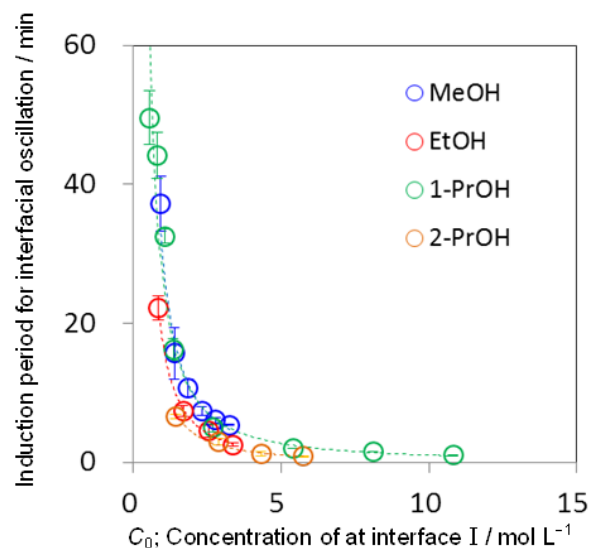


Figure 5 各種アルコールの初期濃度と分配係数の積と電位振動開始までの導入期間の関係。

さらに、複数のアルコールを混合した場合の振動について見ると、各アルコールの初期濃度と各々の分配係数の積を足し合わせたものを c_0 としたとき、各系における振動開始との関係は全て Figure 5 の曲線状に乗り、アルコールの種類には依存しないことが明らかとなった。

このことは、水相から油相への分配係数はアルコールごとに異なるが、その結果の油相界面の濃度が等しい場合、振動現象の発現までにかかる時間は等しい、つまり、拡散係数に違いがないあることを意味する。これは、先に述べたように拡散係数が通常より数十倍大きく、アルコールの違いによる拡散の違いは無視できるためと考えられる。

そのほかにも、油相溶媒や界面活性剤の種類や濃度が振動挙動に与える影響について検討を進めている。

② 液滴の自発運動現象

前項で紹介した振動現象を発生する液膜系として水相に陽イオン性界面活性剤TSAC (トリメチルステアリルアンモニウムクロリド), 油相であるニトロベンゼンにヨウ素 I_2 とヨウ化カリウム KI を加えた系が良く知られており, もとはFigure 4に示したような界面が振動する現象について研究されてきた.

この界面振動のメカニズムとしてマランゴニ現象に起因するものが提案されており, これは界面に存在する界面活性剤の吸着脱離によって界面圧が不均一化し, その結果, 界面活性剤が周囲の溶液を巻き込んでマランゴニ流と呼ばれる界面上の流れを引き起こす現象である⁶⁾.

この液膜振動系の油相を液滴として, シャーレに溜めた水相内に滴下すると, この油滴は外力を加えていないにも関わらず滴下直後からシャーレのガラス底面上を走り回るという自発的な走行運動を示す. この現象に関して, 数理的に解析した報告はあるが, 化学的なアプローチは少なく, 本研究では接触角や界面張力の測定に加えて成分濃度の変化などについて考察することにより運動の発生メカニズムに関する検討を行ったので紹介する.

本研究では, Figure 6に示すようにガラスシャーレ内に水酸化ナトリウムNaOHで塩基性にした10 mLのTSAC水溶液を注ぎ, その中にドーナツ型の平板状ガラス板を沈めた. シャーレのガラス底面上に滴下した場合, 油滴の運動は非常に不規則であり運動を定量的に見積もることが困難である上, 最終的にはシャーレの壁面に付着して運動が停止する. このことから, 内径26 mm 幅3.5 mmのドーナツ型ガラス板上で油滴を走行させることにより, 油滴の運動距離や速度などの運動パラメータを定量的に見積もることを試みた.

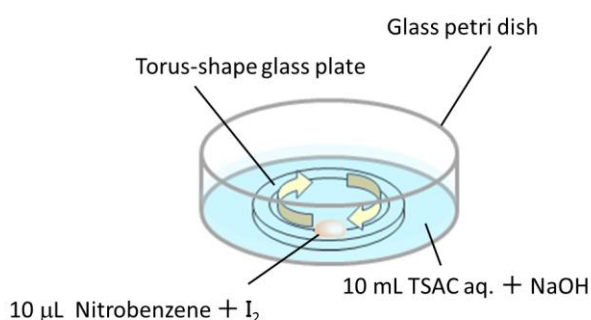


Figure 6 油滴の自発運動現象を解析するための実験条件 (ドーナツ型のガラス板上を油滴が走る)

滴下する油相は, 従来のニトロベンゼンにヨウ素 I_2 とヨウ化カリウム KI を加えたものから, ヨウ素 I_2 のみを添加したものに変わった. 従来, ヨウ化カリウム KIは飽和濃度にして用いていたが, 今回は成分濃度の測定が主な目的の一つであることから不安定な条件を除いた. また, 運動におけるKIの役割について不明確であったことから, これについても検討することを目的とした. この油滴10 μ Lをドーナツ型ガラス板上に滴下し, 運動距離と運動時間を解析した.

油滴は水酸化ナトリウムNaOHを添加した塩基性条件では運動を示したが, 中性・酸性条件では自発的運動は見られなかった. Figure 7に添加したNaOH濃度と走行距離と運動時間の関係を示す. 1 mMまでの低濃度の条件では, 走行と停止をランダムに繰り返す間欠的な運動が見られたが, それ以上の濃度では連続的な走行運動が見られた. また, NaOH濃度が増大するとともに走行距離が増大することが分かる. これに対して, 運動時間は連続走行運動ではほぼ一定となった. この結果から, 塩基性条件におけるヨウ素 I_2 と水酸化物イオン OH^- の間に下式(4)に示すような不均化反応が生じることが考えられる⁷⁾.



今回, 系を塩基性条件にしないと運動が起こらないことと, 油相内にヨウ化カリウム KI を加えていないことを併せて考えると, 運動の発生と継続には塩化物イオン I^- の存在が必要であり塩基性条件にすることで I^- が生成することが予想される. 油滴運動の発生メカニズムにおいて, この I^- が担う役割については, 後述の接触角の結果とともに示す.

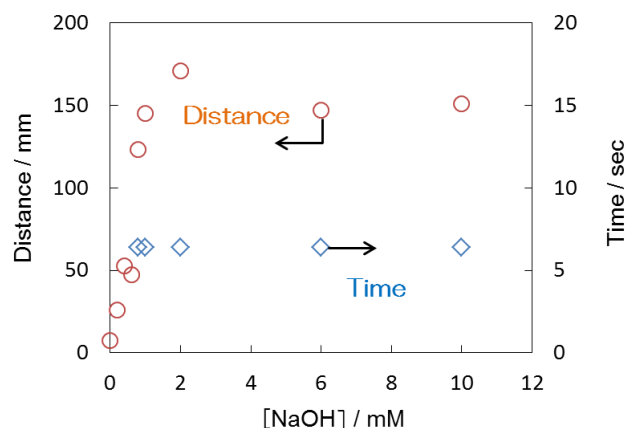
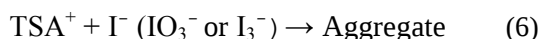


Figure 7 水相中の水酸化ナトリウム NaOH 濃度が油滴の自発運動に及ぼす影響

式(4)の反応およびヨウ化物イオン I^- の生成を確認するために油滴中のヨウ素 I_2 濃度と水相中のヨウ化物イオン I^- 濃度の分析を行った結果、水相中の水酸化ナトリウム $NaOH$ 濃度の増大とともに、ヨウ素 I_2 濃度は低下、水相中のヨウ化物イオン I^- 濃度は増大した。これは油滴中の I_2 が油水界面で OH^- と反応し、 I^- や IO_3^- として水相中に溶解することを示しており、下式(5)のような I_2 と I^- との反応によって生成する I_3^- の存在も同様に確認された。



これらのヨウ素のイオン種の生成は界面活性剤 $TSAC$ の存在下では確認されず、以下の(6)式に示すような陽イオン界面活性剤とヨウ素の陰イオンの反応が示唆される。



今回の分析では、これらのイオン会合体の同定には至らなかったが、油滴の自発運動の進行とともに油水界面には白濁物質の生成が目視で確認されており、イオン会合体の生成との関係が予想される。

界面上での界面活性剤の存在について検討するため、油滴のガラスに対する接触角や、油相や水相の表面張力、油水界面張力などを測定した。

この結果、水相の表面張力、ガラスへの接触角や油水界面張力に対しては、水相中の水酸化ナトリウム $NaOH$ 濃度による影響はほとんどな

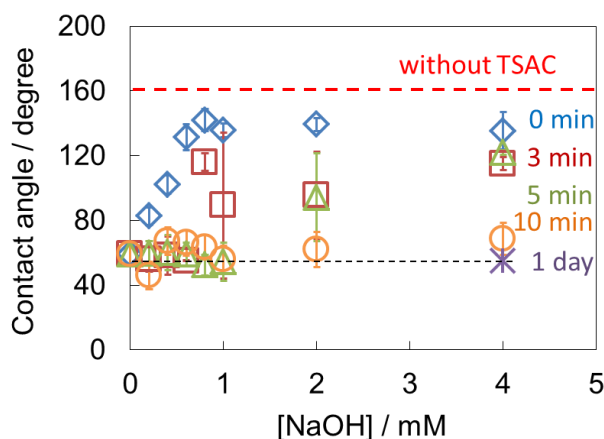


Figure 8 水相中の水酸化ナトリウム $NaOH$ 濃度と油滴のガラスへの接触角との関係とその経時変化

かった。しかしながら、水相中における油滴のガラスへの接触角については Figure 8 に示すように、水相 $NaOH$ が低濃度のときに、 $NaOH$ 濃度とともに増大した。また、増大した接触角は時間の経過とともに減少し、滴下後 10 分以上経過すると、 $NaOH$ を加えていない条件下での接触角まで低下した。さらに、界面活性剤 $TSAC$ を含まない系における接触角を測定したところ、 $NaOH$ 添加によって増大した接触角と同程度の値となった。これらの結果を踏まえて、油滴における化学反応と接触角との関係について考察すると、式(6)に示した界面活性剤 TSA^+ とヨウ素のイオン種との反応は水相 $NaOH$ 濃度が増大するほど促進され、その結果、 TSA^+ の界面活性は失われて、 TSA^+ は油ガラス界面から脱離する (Figure 9 左図)。これによって油ガラス界面における界面自由エネルギーは高まり、油滴の接触角は増大する。これによって Figure 8 における接触角の増大は説明できる。さらに、接触角の低下については以下のように考えられる。時間の経過とともに式(4)に示す反応が進行し、 I_2 濃度は低下していく。この結果、式(4)~(6)の反応は抑制され、油ガラス界面上の TSA^+ は界面から脱離されずに留まる。この状態の油ガラス界面における界面自由エネルギーは低く、接触角は低下すると考えられる (Figure 9 右図)。

次に、油滴運動と接触角との関係について考える。Figure 7 と Figure 8 の結果から油滴の運動促進と接触角の増大の間の関係が予測できるが、これを検証するために、油滴周囲にかかる力について検討した。

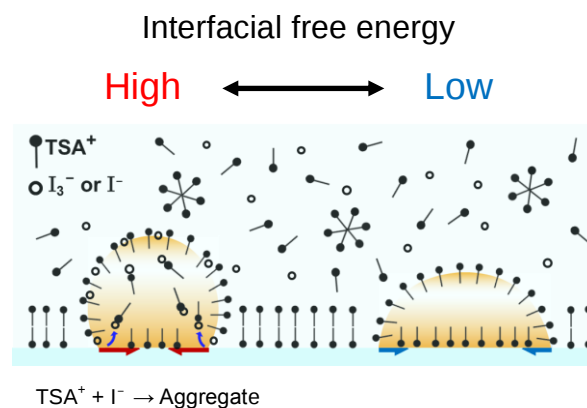


Figure 9 ヨウ素イオンとの反応による界面活性剤 $TSAC$ のガラス界面への吸着と脱離と接触角の変化

水相中の油滴周囲の界面張力と接触角は次式(7)に示した Young の式で表される。

$$\gamma_{ow} \cos \theta_{wso} + \gamma_{so} = \gamma_{sw} \quad (7)$$

ここで、 γ_{ow} は【油－水の界面張力】、 γ_{sw} は【ガラス－水の界面張力】、 γ_{so} は【ガラス－油の界面張力】、 θ_{wso} は【水溶液中での油滴のガラスに対する接触角】を表す。通常の状態では、これらの力のはり合っているが、今回の系では以下の式(8)のようにその均衡が崩れ、その結果、運動が生じると考えられる。そこで、油滴にかかる力の差は式(9)のように表される。

$$0 \neq \gamma_{sw} - \gamma_{ow} \cos \theta_{wso} - \gamma_{so} \quad (8)$$

$$\Delta F = \gamma_{sw} - \gamma_{ow} \cos \theta_{wso} - \gamma_{so} \quad (9)$$

上式中で、実際に測定できる値は、 γ_{ow} と θ_{wso} のみで、ガラス基板との間の界面張力である γ_{sw} と γ_{so} は測定できない。そこで、気相中の水滴、油滴それぞれについて Young の式を立てると、それぞれ式(10)、(11)のように表される。

$$\gamma_{sw} = \gamma_{sa} - \gamma_{aw} \cos \theta_{asw} \quad (10)$$

$$\gamma_{so} = \gamma_{sa} - \gamma_{ao} \cos \theta_{aso} \quad (11)$$

ここで、 γ_{sa} は【ガラス－空気の界面張力（臨界表面張力）】、 γ_{aw} は【空気－水の界面張力（つまり水相の表面張力）】、 θ_{asw} は【空気中での水滴のガラスに対する接触角】であり、 γ_{ao} は【空

気－油の界面張力（つまり油相の表面張力）】、 θ_{aso} は【空気中での油滴のガラスに対する接触角】である。これらの各値は、それぞれの 2 相間に生じる界面張力であり、その値は式間で共通するはずである。そこで、(10)、(11)式を(7)式に代入すると、

$$\Delta F = \gamma_{ao} \cos \theta_{aso} - \gamma_{ow} \cos \theta_{wso} - \gamma_{aw} \cos \theta_{asw} \quad (12)$$

となる。各条件における値をそれぞれ測定して、代入すれば力の差 ΔF が算出できる。

Figure 10 に水相に水酸化ナトリウム NaOH を添加した塩基性条件と、塩化ナトリウム NaCl を添加した中性条件での力の差 ΔF をそれぞれ示す。油滴が自発的運動を示した塩基性条件下では、濃度が 1 mM 程度になるまで NaOH 濃度の増大とともに力の差も大きくなることが示された。これに対して、運動が起こらなかった中性条件では、油滴のガラスへの接触角に関しては NaCl の添加とともに増大を示したが、力の差は NaOH 添加時ほど大きな値にはならなかった。

この力の差の運動への影響を考えるため、運動距離との関係を Figure 11 に示す。力の差 ΔF と運動距離の間には直線的な関係が得られ、運動の継続に対して力の差 ΔF には閾値が存在することが示され、その値はおおよそ 23.5 mN m^{-1} と算出された。中性条件での油滴にかかる力の差が、この閾値を下回る値で算出されたことから、油滴の運動発生と継続には油滴にかかる力の均衡が崩れ、ある一定の大きさになることが必要であることが示唆された。

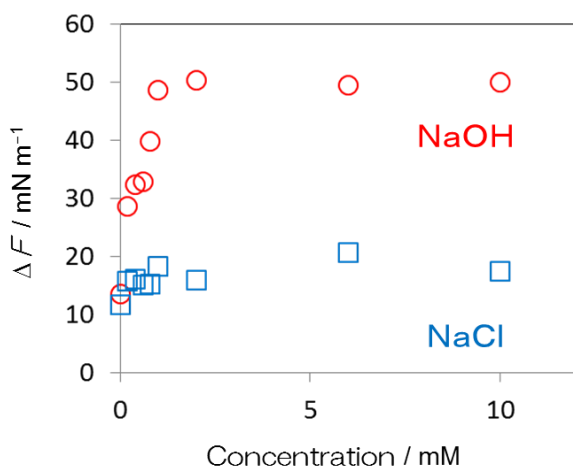


Figure 10 水相に水酸化ナトリウム NaOH と塩化ナトリウム NaCl をそれぞれ添加した場合の力の差 F

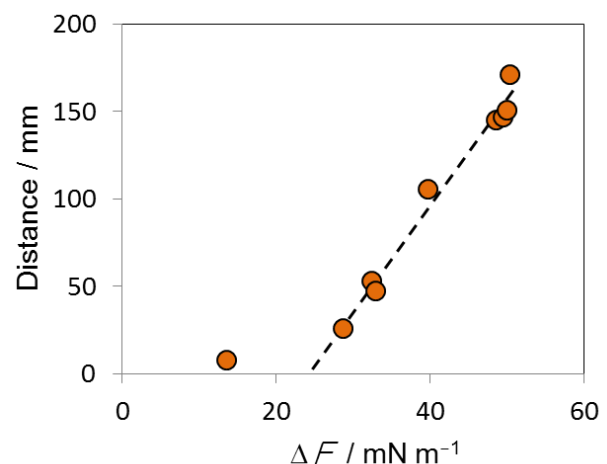


Figure 11 塩基性条件下における油滴にかかる力の差 ΔF と油滴の自発運動の運動距離の関係

o-トルイジン油滴の間欠運動

ここまで紹介してきた油滴の自発運動に関して、ニトロベンゼン以外の油相を用いた例は報告されておらず、われわれは油相成分を変えて油滴の自発運動を研究してきた⁸⁾。その結果、ユニークな運動が見られたので紹介する。

水相には陽イオン性界面活性剤 TSAC (トリメチルステアリルアンモニウムクロリド)、油相には o-トルイジンにヨウ素 I_2 とヨウ化カリウム KI を加えたものを用いた。

ニトロベンゼンのときと同様に、油滴をシャーレに溜めた水相内に滴下すると、すぐにシャーレのガラス底面上を走り始める。しかしながら、この油滴の場合、突然走行が止まり平たくガラス底面上に潰れて停止する。その後、再び球形に戻って走行を開始する (Figure 12)。油滴はこの運動を繰り返す間欠的な運動を示した。走行期間は非常に短く、球状を保ったままランダムな方向に進む。

側面から観察すると、潰れた状態から球状の走行状態に戻る際、進行方向とは逆側から接触角が増大することが確認された。ニトロベンゼン液滴では、走行状態に入る際に動物が前足を出して進むような動きを示した。つまり、接触角の変化は油滴の進行方向から起こっていたことを考えると、運動の発生メカニズムは異なる可能性がある。

油滴中のヨウ素 I_2 濃度を変化させると、 I_2 濃度が増大するほど走行期間は長くなり、運動の寿命も延びた。また、走行と停止の繰り返し頻度も増大し激しい運動になった。この原因については、ニトロベンゼン油滴の運動メカニズムと同様のことが考えられ、式(5)、(6)の反応が促進することにより、界面活性剤 TSA^+ の油ガラス界面における脱離が促進されるためと考えられる。停止期間には、

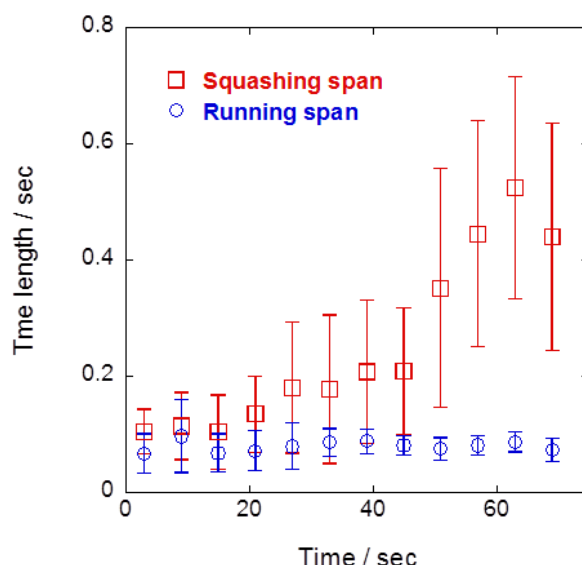


Figure 13 走行期間と停止期間の長さの経時変化
界面活性剤 TSA^+ が油ガラス界面において吸着した状態が予想される。しかしながら、ニトロベンゼン油滴のように連続的な走行運動ではなく、潰れて停止する期間が入ることの間欠的な運動になる原因は未解明である。

Figure 13 に走行期間と停止期間のそれぞれの長さが運動の経過とともにどのように変化するかを示した。停止期間は時間の経過とともに増大していくのに対して、走行期間はほぼ変化しないことが分かる。また、走行期間のエラーバーが非常に小さく安定しているのに対して、停止期間は大きなばらつきを示した。このことから、この油滴の間欠運動がリズムカルではなく不規則な挙動を示すのは停止期間の影響であることが分かる。

このほかにも様々な溶媒を油相として実験を行ったが、運動を示すものは少なく、その比重や粘度の影響が示唆されるが、詳細に関しては検討の余地がある。

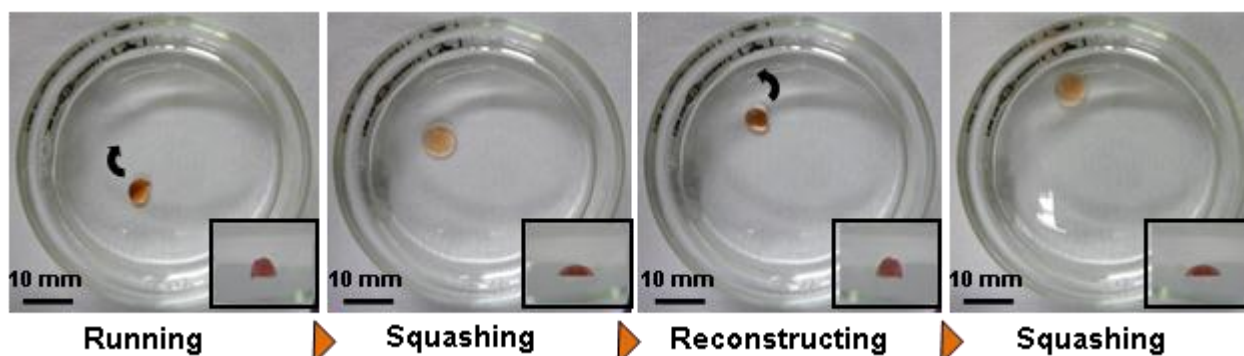


Figure 12 o-トルイジン油滴の間欠的運動 (1 sec / frame) ; 走行期間(Running) と 停止期間(Squashing) を繰り返す間欠運動を示す

③ リーゼガング現象を利用した一滴の成分分析

リーゼガング現象は、ゼラチン溶液中で二つ以上の電解質が反応した際に、周期的な縞状の沈殿（リーゼガング環）が形成される非線形現象である。これまでに、試験管内における鉛直方向の周期的な結晶生成や、シャーレにおける平面的なリーゼガング環生成に関する報告はあるが⁹⁻¹¹⁾、薄膜状のゲルでは結晶の生成が難しく、これまで報告はほとんどない。本研究では、薄膜状に作製したゲル中に、雨滴中の成分と沈殿を形成する電解質をあらかじめ含有させ、そこに雨滴を模した一滴の電解質溶液を滴下することで周期的な結晶を生成させる。この結晶画像のピクセル数を画像編集ソフトで計測し、濃度との関係を導くことで簡便な定量分析方法の開発を目指す。今回は、薄膜状ゲルに電解質溶液を滴下することで、ユニークな形状の非線形結晶が生成することも分かってきたので紹介する。

一般的に、雨中の化学組成の分析を行う際、採取装置に回収した雨水に対して行われる。しかしながら、これらのデータは時間・空間的に平均化されたものと解釈することができる。これまで、雨滴中に含まれる成分濃度は液滴径に依存し、液滴分布は不均一であることが分かっていることから、平均化によって雨滴成分の詳細情報が失われていることになる¹²⁾。したがって、雨や雲中における物理化学的な反応の解明には一滴ごとの成分分析が重要である。現在まで、一滴ごとの分析手法は試みられているが、その成功例は乏しく、大気環境のフィールド調査には簡易な手法が望まれる。

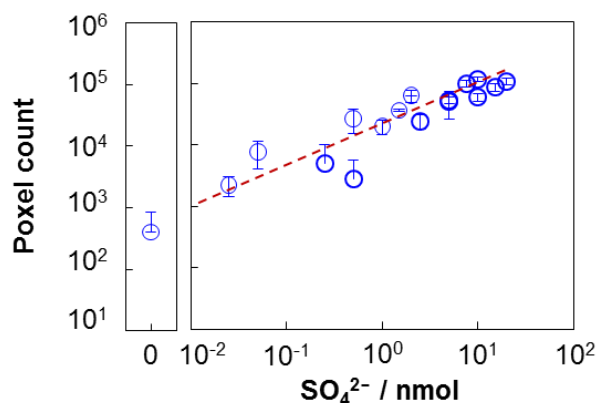


Figure 15 液滴中の硫酸イオン SO_4^{2-} 物質質量と生成した結晶のピクセル数との関係

ゼラチン溶液中に塩化バリウム BaCl_2 を溶解させてスライドガラス上に薄膜状に塗布し、固化させた後、硫酸ナトリウム Na_2SO_4 水溶液を滴下させ、湿度 80% で 4 日間静置する。Figure 14 に生成した結晶の例をいくつか示す。結晶の最も外側にはくっきりとした輪が確認できるが、これは、電解質を含まない系でも確認できることから、ゲル状に残った液滴の跡であると考えられる。しかしながら、その詳細については現在検討中である。この液滴跡の径と滴下する液滴の液量の間には直線関係が得られることから、環境中の雨滴を測定する際に液量を見積もることができると考える。また、生成した結晶をマイクロスコープで観察し、その画像を画像編集ソフトで解析することで、結晶を構成するピクセル数を求め、滴下した液滴中に存在する対象イオンの物質質量とピクセル数との関係から Figure 15 に示すような検量線を作成する。この結果、未知濃度の液滴を滴下した際の、液滴跡径から液滴量を、生成した結晶のピクセル数から液滴中の対象イオン物質質量を各々算出し、これらの値から濃度を求めることが可能になる¹³⁾。

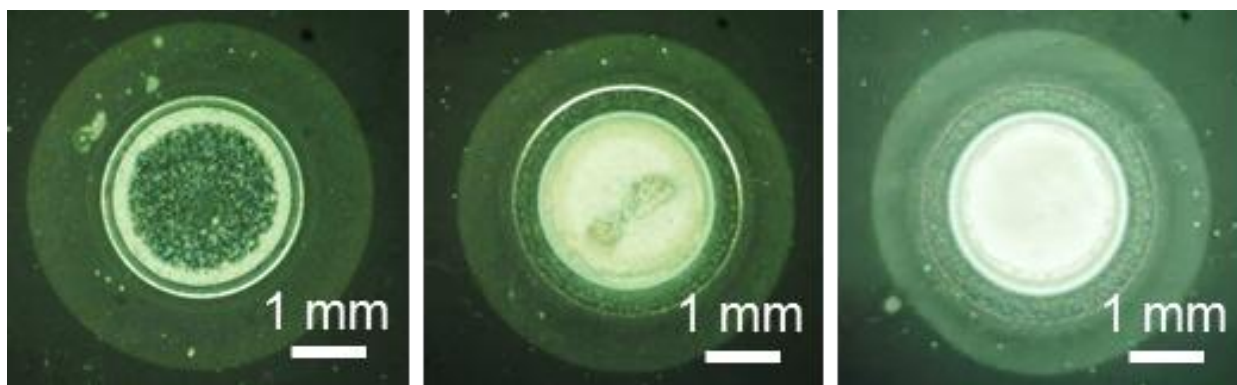


Figure 14 5 mM 塩化バリウム BaCl_2 を含むゼラチン溶液に 10 mM 硫酸ナトリウム Na_2SO_4 水溶液を滴下した際に生じる結晶（左から滴下量：0.5, 1.0, 2.0 μL ）

これまで、この非線形の結晶生成現象は、従来のリーゼガング現象と同様に、電解質の拡散と結晶成長によって作り出された非線形の濃度勾配が原因で起こると考えていたが、最近になって、薄膜状ゲルであるゼラチン自体のひずみが関係する可能性を示す知見が得られた。

Figure 16 に電解質を含まないゼラチン膜上に超純水を滴下したものをSEMで観察した結果(下図はカーボン蒸着処理)を示す。マイクロ스코プで液滴跡として見えていた部分に円形のひずみが確認できる。原子間力顕微鏡(AFM)による解析結果からは、この部分が内側に大きく溝状に掘り下げられ、外側にはゆるく凸型に盛り上がった構造をしていることが分かった。また、この溝の内側には円の中心部へ向かって環状の縞模様が形成されていることが明らかとなった。このひずみの原因についてはゼラチン膜への液滴の浸透と乾燥が寄与していると予想しているが、詳細は未解明である。また、結晶の生成パターンがこのひずみ形成と一致しているように見えることから、ひずみと結晶生成との間の関係性が示唆される。

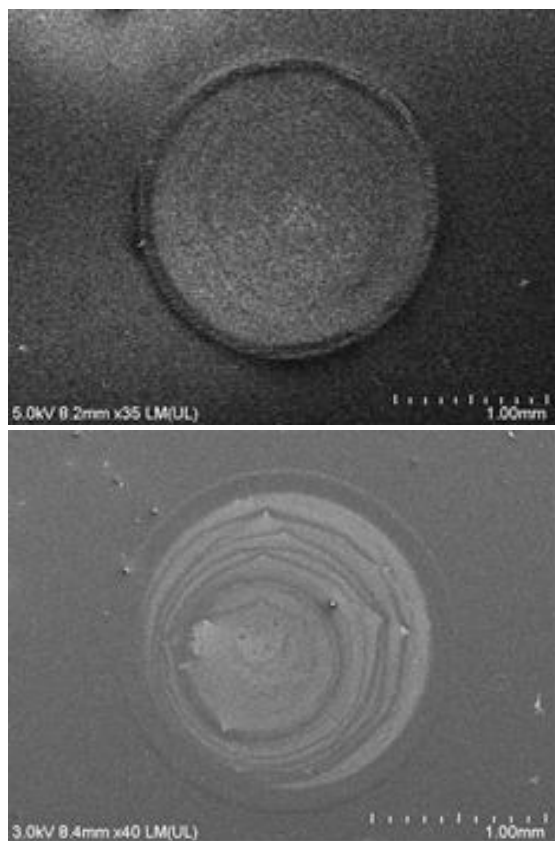


Figure 16 ゼラチンゲルに超純水のみを滴下した際に見られた縞状の模様(下図: カーボン蒸着処理後)

参考文献

- 1) Teorell, T. *J. Gen. Physiol.* **1959**, 42, 831.
- 2) Teorell, T. *J. Gen. Physiol.* **1959**, 42, 847.
- 3) Yoshikawa, K.; Matsubara, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5967.
- 4) Dupeyrat, M.; Nakache, E. *Bioelectrochem. Bioener.* **1978**, 5, 134.
- 5) Nanzai, B.; Funazaki, T.; Igawa M. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 11778.
- 6) Scriven, L.E.; Sternling, C.V. *Nature* **1960**, 187, 186.
- 7) Truesdale, V.W.; Luther, G.W.; Greenwood, J.E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 3428.
- 8) Nanzai, B.; Ishikawa, R.; Igawa M. *Chem. Lett.* **2012**, 41, 609.
- 9) R.E. Liesegang, *Naturwiss. Wochenschr.* **1896**, 11, 353.
- 10) Sultan, R.F.; Al-Kassem, N.K.; Sultan, A.A.H.; Salem, N.M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3155.
- 11) Lagzi, I. *Langmuir* **2012**, 28, 3350.
- 12) Wai, K.M.; Tam, C.W.F.; Tanner, P.A. *Atmos. Environ.* **2005**, 39, 7872.
- 13) Tomikawa, N.; Nanzai, B.; Igawa M. *Anal. Sci.* **2011**, 27, 861.