

液体表面に生じるマランゴニ対流の微視的観測

矢野陽子

近畿大学 〒577-8502 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

Wolfgang Voegeli

東京学芸大学 〒184-8501 東京都小金井市貫井北町 4-1-1

荒川悦雄

東京学芸大学 〒184-8501 東京都小金井市貫井北町 4-1-1

伊奈稔哲

高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

宇留賀朋哉

高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨

マランゴニ対流は、表面張力の空間的不均一によって生じる対流である。水中に界面活性剤の液滴を保持しておく、分子が水面に拡散していき、マランゴニ対流が発生することが報告されている。水面の表面張力の時間変化を測定すると、表面張力が自発的に振動する様子が見られることがある。我々は液体表面構造研究のために開発したX線反射率計をもちいて、流れのある液体表面の動的構造を世界で初めて観測した。その結果、表面張力の振動と同期して水面上の界面活性剤分子が弾性運動している様子が見られた。このように、水と界面活性剤という単純な系が引き起こすリズム運動のしくみを理解することは、心臓の拍動といった生命活動に見られる様々なリズム現象の解明つながると思われる。

1. はじめに

マランゴニ対流とは、表面張力の不均一によって生じる流動現象である。流体中の温度や溶液の濃度の不均一が、表面張力の差を生む。古くから日本には、この現象を利用した樟脳船という玩具がある。小さな船の船尾に樟脳を付けて水面に浮かべると、勢よく走りだす。界面活性剤である樟脳が水に溶けだすことによって局所的に表面張力を下げ、表面張力の低いほうから高いほうへ流れが生じるためである。日本では、樟脳を防虫剤として使用してきたためにこのような玩具が生まれたものと考えていたが、調べてみると、この玩具は日本固有のものではなく、海外でも“Soap Boat”として知られているようだ。一般に、界面活性剤としてもちいられるのは液体状の洗剤が多いが、樟脳船ほど長い時間走ることにはできない。どうやら固体は少しずつ溶けることによりマランゴニ対流が持続して発生するようで、ペースト状の歯磨き粉が意外と持久力を発揮するのは面白い発見であった。

固体状の界面活性剤であっても、水面に広がったのちに一樣な単分子膜が形成されてしまうと、もはや樟脳船は動かなくなる。ゆえに界面活性剤の添加によって生じるマランゴニ対流は過渡的である。これに対して、本稿で取り上げる「マランゴニ対流による表面張力の自発振動現象」は、

数日にわたって持続することが知られている。この系では、水にわずかに溶ける界面活性剤をもちい、その供給源を水中に置くことによって、水中と水面の間で界面活性剤の交換が永続的に起こる。

2. マランゴニ対流による表面張力の自発振動現象

Fig. 1(a)に表面張力の自発振動現象が見られる実験セットアップを示す。先端の直径が1 mm程度のパスツールピペットを水中に挿入し、その中に水にわずかに溶ける界面活性剤（以後、ドナー界面活性剤と呼ぶ）として長鎖のアルコールを注入すると、先端に直径2 mmの液滴ができる（Fig. 1(a)左写真）。しばらくすると、Fig. 1(b)のような表面張力が周期的に増減を繰り返す様子が観測される。この「表面張力の自発振動現象¹⁾」は、あらかじめ水面に不溶性の界面活性剤（以後、アクセプター界面活性剤と呼ぶ）の単分子膜が存在すると、より起こりやすくなる²⁾。我々は、表面張力の自発振動が起こっている最中に水面ではどのような流れが生じているのかを調べることにした³⁾。ポリエチレンテレフタレート製の粒子（ダイソーで買ったネイルパーツが軽くて溶けないので重宝した）を水面に浮かべて、その動きをカメラで追跡した（Fig. 2(a)）。Fig. 2(b)

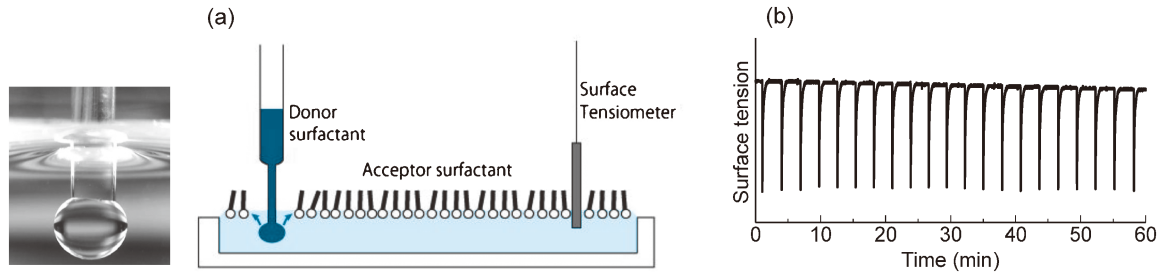


Fig. 1 (a) Experimental setup. The surface tension is measured using a Wilhelmy plate. (b) Oscillations of surface tension produced by 1-octanol in the presence of a spread monolayer of 1,2-dioctadecanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DSPC).

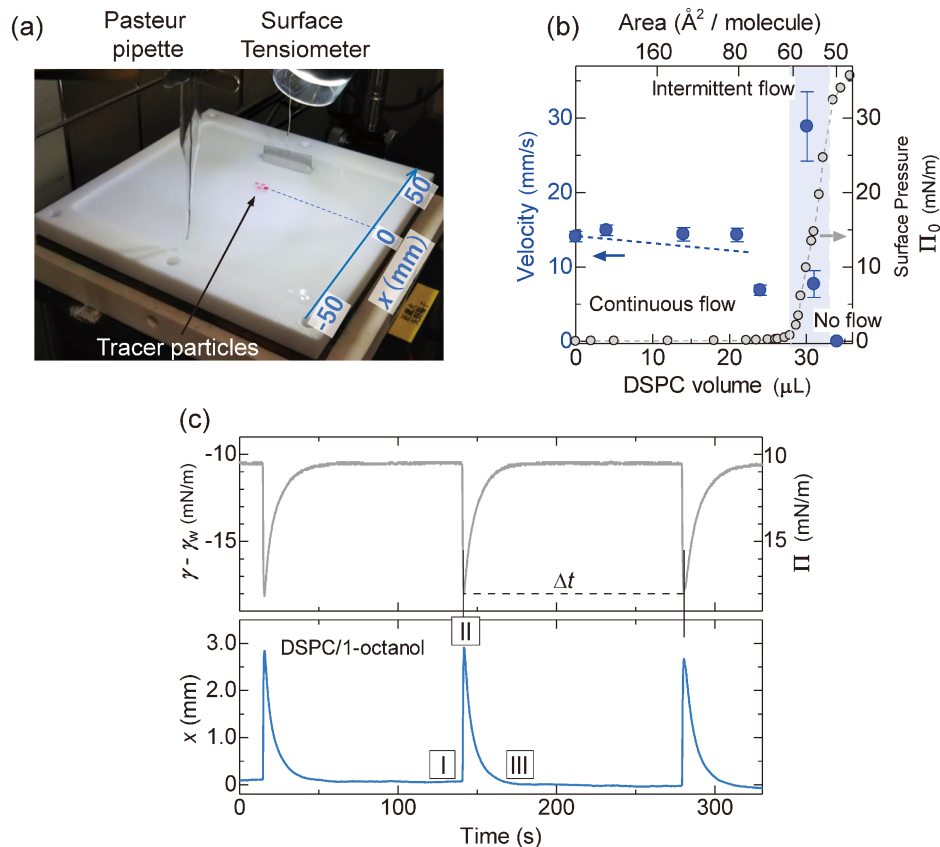


Fig. 2 (Color online) (a) Photograph of the experimental setup for visualization of the Marangoni flow. The motion of tracer particles made of polyethylene terephthalate placed on the water surface was observed to visualize the Marangoni convective flow. (b) Velocity of the Marangoni flow near the capillary and surface pressure Π_0 depending on the added volume of 10^{-3} mol/L DSPC. (c) Oscillations of surface tension produced by 1-octanol in the presence of a spread monolayer of DSPC. The movement of the particle was exactly synchronized with the abrupt decrease in the surface tension.

にアクセプター界面活性剤としてリン脂質 dioctadecanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DSPC) をもちいたときの展開量とピペット近傍の流速の関係を示す。図中グレーの○は、展開量と表面圧(右軸)の関係を表している。水面に何も展開されていない場合は、パストールピペットから放射状に連続的な流れが観測された。この際、表面張力は変化しなかった。一方、DSPCを少しずつ水面に展開していくと、表面圧が上昇し始めたところで **Fig. 2(b)** のよ

うに連続流が止まり、突発的な間欠流を生じるようになった。この時、表面張力の振動が観測された。**Fig. 2(c)**に表面張力の時間変化(上)と粒子の位置 x (**Fig. 2(a)**参照)の時間変化(下)を示す。表面張力が減少したタイミングで粒子が $x > 0$ 方向に素早く動いたのち、ゆっくりと元の位置に戻ることが観測された。粒子の移動速度は、連続流の時の2倍であった。ところが、さらに DSPCを展開していくと、粒子の移動速度は小さくなって、やがて間欠流

も起こらなくなった。これまで流体力学をもちいた数値計算により、界面活性剤の濃度が Fig. 2(c) の状態 I ではピベット側が高く、間欠流が発生した直後の状態 II ではピベット側が低くなるために逆流すると言われていた⁴⁾。ところが、DSPC の展開量と表面圧 Π_0 の関係を見ると (Fig. 2 (b)), $0 < \Pi_0 < 25 \text{ mN/m}$ の時にだけ間欠流が生じる理由については説明できない。そこで、我々は水面の様子を分子レベルで観測することにした。

3. 液体表面の X 線反射率測定

X 線反射率法とは、全反射条件近傍の反射率の試料に対する視斜角 (あるいはエネルギー) 依存性から、界面付近の電子密度分布をサブナノメートルの分解能で得るものである⁵⁾。波長 λ と視斜角 α で決まる界面法線方向の散乱ベクトルを $q_z = (4\pi/\lambda) \sin \alpha$ としたとき、X 線の反射率は q_z の -4 乗で減衰することから、通常の回折・散乱実験よりも広いダイナミックレンジの測定が必要になる。一般に、薄膜の構造評価法として広くもちいられているが、液体界面の構造評価に対しても有用である。しかしながら、液体界面は傾けられないことから、試料水平型の反射率計が必須であり、加えて、液面の振動や蒸発を抑えるといった実験的な工夫も必要になる。

液体の密度分布は連続的である。そのため反射率 $R(q_z)$ は運動学的近似を用いて解釈することが多い。

$$R(q_z) = R_F(q_z) |\Phi(q_z)|^2 CW(q_z, T, \gamma) \quad (1)$$

ここで、 R_F は理想的に平坦な表面からのフレネル反射率である。表面張力 γ 、温度 T 、散乱ベクトル q_z で決まる $CW(q_z, T, \gamma)$ は、液体の表面および界面特有の項であり、液面に立つさざ波 (capillary wave) によって本来持つ密度分布が乱される効果を表している。ここでは深く触れることはしないが、この関数は理論的に求めることができ、室温の水の場合は 3-4 Å 程度の振幅をもつさざ波が立っていることが知られている^{5,6)}。一方、構造因子 $\Phi(q_z)$ は (2) 式のように、法線方向の電子密度勾配のフーリエ変換になる。

$$\Phi(q_z) = \frac{1}{\rho_\infty} \int \frac{d\langle \rho(z) \rangle}{dz} \exp(iq_z z) dz \quad (2)$$

ここで ρ_∞ はバルクの液体の電子密度、 $\langle \rho(z) \rangle$ は静的な状態における深さ z での表面内での電子密度の平均値である。いま、簡単のために $\langle \rho(z) \rangle$ が密度差 $\Delta\rho_j$ ($j=0, 1, \dots, N$) の階段関数で表せるとすると、反射率は

$$R(q_z) = \frac{R_F}{\rho_\infty^2} \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \Delta\rho_j \Delta\rho_k \cos\{q_z(z_k - z_j)\} \quad (3)$$

のように周期関数の重ね合わせとなる。これは Kiessig fringes と呼ばれ、隣接する層との密度差が大きいほど顕著に表れ、その周期は膜厚の逆数に比例する。

本稿で扱う液体は、軽元素から成り、膜厚も 2 nm 程度と非常に薄いことから、精密な構造解析には高い q_z まで測定できる反射率計が必要である。その一方で、表面張力の変化に伴う表面構造の変化を捉えるためには、サブ秒の時間分解能が必要である。現時点では、両方を満たす X 線反射率計は存在しない。そこで我々は、SPring-8 の BL37XU に設置されている角度走査型の溶液界面 X 線反射率計⁶⁾ と PF-AR の NE7A1 に設置されている波長角度同時分散型の X 線反射率計^{7,8)} を併用することにした。

4. 溶液界面 X 線反射率計 (SPring-8, BL37XU)

初めて液体表面の構造研究が行われたのは、ドイツの HASYLAB に於いて 1982 年のことである⁹⁾。Fig. 3(b) のような “Steering Crystal” と呼ばれるモノクロメータ結晶のあおり角を回転させることによって、液面への X 線の視斜角を走査した。2012 年発行の海外の専門書¹⁰⁾ によれば、このタイプの X 線反射率計は世界の放射光施設に 11 台存在する。そのうちの 1 つである BL37XU に設置された溶液界面 X 線反射率計は SPring-8 ユーザー懇談会 (SPRUC) ソフト界面科学研究会によって立ち上げられ、2006 年から稼働している⁶⁾。最近では、二結晶型の “Steering Crystals” をもちいた第 2 世代型の反射率計も開発され、PETRAIII を始めとして 4 台稼働している。

本研究でもちいた溶液界面 X 線反射率計⁶⁾ は Fig. 3(a) のようである。液面の振動を避けるために、反射率計全体が大理石の定盤の上に載っている。実験ハッチに導入された X 線は、Ge(111) 結晶 (Steering Crystal) の煽りにより視斜角を調整され、試料セルの前に置かれた N_2 gas イオンチェンバーにより入射光強度が計測される。試料セル後方に置かれたスリットは、溶媒からの散乱光を除去するために用いられている。界面からの反射・回折光は、Cu-Al の減衰板を通して、 2θ アーム上のピクセルアレイ検出器 (PILATUS-100K)¹¹⁾ により検出される。開発当時は、PILATUS を使った X 線反射率計の第 1 号機として、国内外の研究者を驚かせた。さらに、SPring-8 の制御グループが開発した VME 規格のパルスモータコントローラを使って 7 軸同時制御を実現した。これにより、視斜角の変更を 2-3 秒で行うことができ、 $q_z = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ までの反射率曲線を数分で測定することが可能となった。数分という時間分解能は、本研究にとっては不十分であるが、平衡に達するまでに数時間を要する系の時分割測定に利用されている¹²⁾。

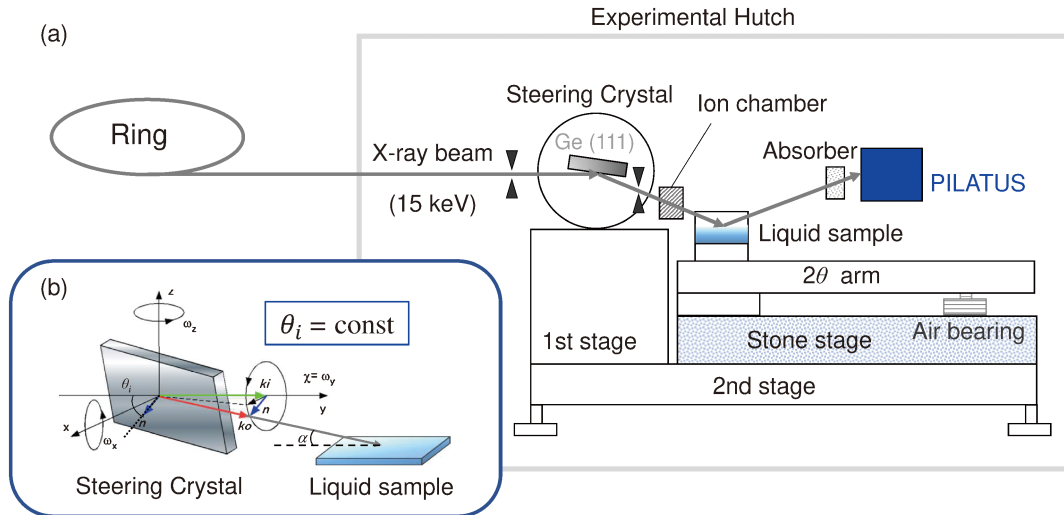


Fig. 3 (Color online) (a) Illustration of the liquid-interface reflectometer installed on BL37XU at SPring-8. (b) The kinematics for the steering-crystal assembly.

5. 波長角度同時分散型 X 線反射率計 (PF-AR, NE7A1)

表面張力の自発振動が起きている水面の構造変化を捉えるには、サブ秒の時間分解能が必要である。この時間分解能を達成するためには、測定系に機械的な動作をさせず、波長（エネルギー）及び角度の広い範囲を同時に測定できるポリクロメーターを用いた測定法が有効である。X 線領域のポリクロメーターとは、シリコンなどの薄い単結晶を精密に変形させ、白色 X 線をポリクロマティックな光（通称、ポリクロ光）に分光するとともに集光させる役割を担った X 線光学素子の一種である¹³⁾。ポリクロ光は、虹のように連続的に方向と波長とを分散させた多色の光束となる。

X 線領域の最初のポリクロメーターは、Stanford Synchrotron Radiation Laboratory にて松下正らによって開発された。これは、波長分散型の X 線吸収微細構造 (Dispersive X-ray Absorption Fine Structure, DXAFS) 測定用で、注目する吸収端の前後のエネルギーに限った 1 keV 程度のエネルギー分散を持つものであった¹³⁾。DXAFS の開発から四半世紀を経て、松下はこのポリクロメーターを X 線反射率の測定に応用するための開発に再び着手した。2008年に 50 ms の測定時間で反射率曲線の一部を取得することに成功したが¹⁴⁾、試料周辺のスペースが狭いことや、同時に測定可能な逆格子空間の範囲が狭くて構造解析には不十分だという課題が残った。そこで、まず、ポリクロメーターの分光結晶の回折方式を Laue 型から Bragg 型へと変更することによって試料周りのスペースを確保した^{15,16)}。さらには、逆格子空間の測定範囲を広げるために、波長だけでなく試料表面に対する視斜角も変化させることにした。ところが、固体試料の場合は、試料をポリク

ロ光の集光面に対して傾けることができるが⁸⁾、液体試料の場合は傾けることができない。そこで、Fig. 4 のような分光結晶に彎曲とともに捻りをも加えた新しい形状 (bent-twisted crystal) を考案した⁷⁾。大きさ 200 mm × 20 mm × 0.3 mm のシリコン薄板結晶を、精密に計算された形状のリン青銅製の型にサンドイッチすることによって固定した。最新型のポリクロメーターは波長 λ よりも角度 α による効果を優先させており、波長分散と視斜角の範囲は、それぞれ $\lambda = 0.62 \text{ \AA}$ (20 keV) ~ 0.77 \AA (16 keV) と $\alpha = 0 \sim 1.7^\circ$ である¹⁷⁾。

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所放射光実験施設アドバンスドリング (PF-AR) ビームライン NE7A1 にて、最新型のポリクロメーターとピクセルアレイ検出器とを装備した波長角度同時分散型の時分割反射率計 (Simultaneous Multiple Angle-Wavelength Dispersive X-Ray Reflectometer, DXRR) を使用することができる¹⁷⁾。装置概略を Fig. 5 に示す。放射光リングの彎曲電磁石光源からの白色 X 線を曲線状の入射スリットによって切り出し、ポリクロメーターに照射する。分光結晶上のフットプリントは、鉛直方向には 200 ~ 300 μm 程度に狭め、水平方向にはポリクロメーターに対する視斜角を小さくすることで 20 cm 程度に広げている。分光結晶上の彎曲した (111) 面で異なる波長の X 線が異なる Bragg 角で回折する。回折ビームのうち、放射光リングの電子軌道面中央付近の強度の強い長波長の X 線は試料表面に対して大きな視斜角 α をもち、電子軌道面中央より外れた強度の弱い短波長の X 線はほぼ水平となる。このためポリクロ光は試料を焦点とし、水平面から 30 度ほど傾いた扇型となる。バックグラウンドの要因となる高調波や散乱光をミラーと傾斜スリットによって取り除いた後に試料に照射する。試料表面で反射した X 線は、PILATUS-100K¹¹⁾

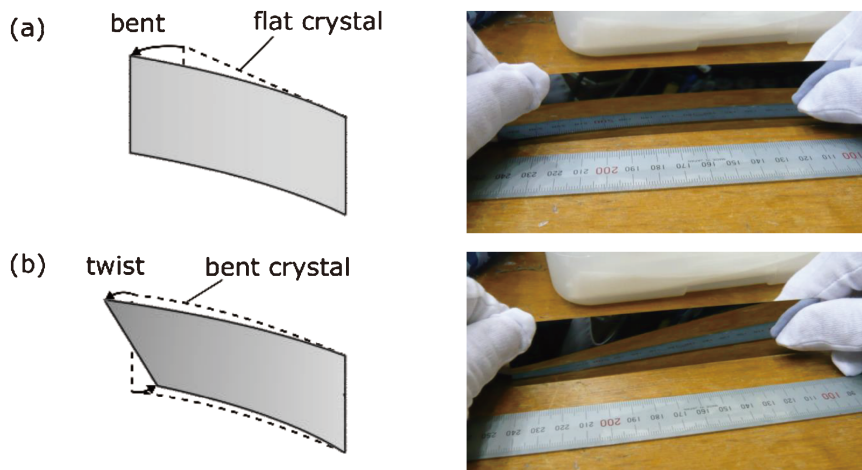


Fig. 4 (Color online) (a) Illustration of the bent crystal. (b) The bent-twisted crystal is obtained by twisting the bent crystal.

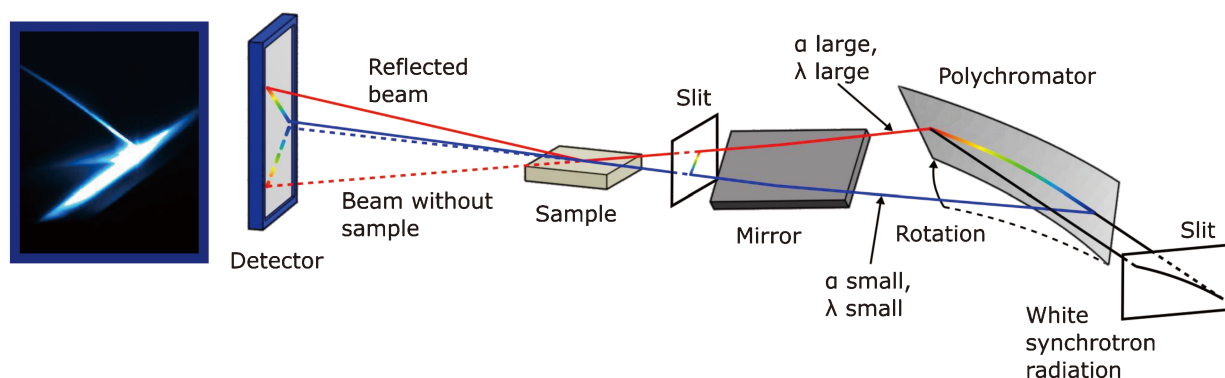


Fig. 5 (Color online) Simultaneous Multiple Angle-Wavelength Dispersive X-Ray Reflectometer.

によって検出される。Fig. 5 左画像のように反射 X 線と透過 X 線は λ を横向きにしたような形として写る。本装置は、現在、固体試料に対して散乱ベクトル q_z の範囲 $0.03 \sim 0.52 \text{ \AA}^{-1}$ を、液体試料に対しては $0.1 \sim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ を同時に測定することができ、 10^{-6} 程度までの反射率曲線の全体を 0.1 秒で測定することができる¹⁷⁾。

6. 水面上リン脂質単分子膜の構造解析

本稿でアクセプター界面活性剤としてもちいたリン脂質 DSPC の水面上単分子膜の構造解析を行った。Fig. 2(b) で見たように、DSPC の展開量が小さい時は表面圧は変化しない。表面圧とは、水面に両親媒性分子が単分子膜をつくる時、表面積が広がろうとする圧力であり、その大きさは分子膜の表面張力 γ と純水の表面張力 γ_w との差 ($\Pi = \gamma_w - \gamma$) として与えられる。DSPC の展開量が小さい時は、DSPC 同士の相互作用が小さい気体膜を形成しているが、分子専有面積が 60 \AA^2 よりも小さくなると液体凝縮膜に移る。液体凝縮膜では表面圧が徐々に上昇し、 55

mN/m を超えると分子が折り重なった崩壊膜となる¹⁸⁾。

Fig. 6(a) に SPring-8 の溶液界面 X 線反射率計で測定した結果を示す。表面圧が高くなるにつれて、Kiessig fringes が明確になり、またミニマムの位置が低 q_z 側にシフトしている。リン脂質の単分子膜を仮想的に電子密度の高い親水基と低い疎水基の二層に分けて、X 線反射率曲線をフィッティングし、Fig. 6(c) のような水面深さ方向の電子密度分布を得た。DSPC の疎水基である炭化水素鎖 (chain) の長さ l_{chain} は、炭素数 $n = 18$ であることを考慮すると、

$$l_{\text{chain}} = 1.5 + n \times 1.265 \text{ \AA} = 21.7 \text{ \AA} \quad (4)$$

と求まる。フィッティングによって得られた疎水基を含む層の膜厚 d_{chain} から、炭化水素鎖の傾斜角 β を次の関係式を使って求めたところ、Fig. 6(b) のようになった。

$$d_{\text{chain}} = l_{\text{chain}} \cos \beta \quad (5)$$

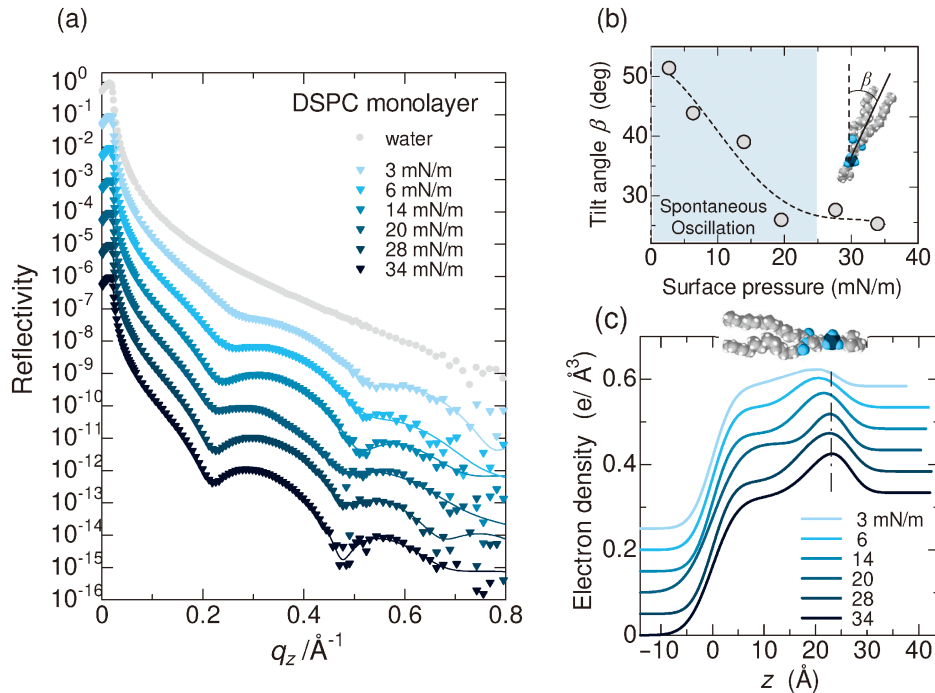


Fig. 6 (a) X-ray reflectometry curves of DSPC monolayers. (b) Dependence of the tilt angle of the hydrophobic chains on the surface pressure of the DSPC. The region of the spontaneous oscillation of surface tension shown in blue. (c) Electron density profiles corresponding to the fits of the reflectometry curves. The peaks originate from the phosphor group of DSPC penetrated in the water.

表面張力の自発振動は、表面圧が DSPC が気体膜では起こらないが、崩壊膜でも起こらない。弾性のある液体凝縮膜の状態では起こることがわかった。

7. マランゴニ対流の微視的観測

マランゴニ対流発生中の液面からの X 線の反射を観測することは容易ではなかった。実験を始めた当初は、試料容器にシャーレを用いていたが、水面が波立ち X 線の反射が乱れてしまった。この問題は、液深をできるだけ浅くすることで改善された。測定に用いた試料容器は、**Fig. 2 (a)** のようなテフロン製のトラフで、試料の深さは 5 mm 以下である。また、流速を遅くすることも考えた。マランゴニ対流の流速は、ドナー界面活性剤の拡散速度と関係があり、分子長が長いほど拡散速度が遅くなる。一方、自発振動の周期 Δt は、ドナー界面活性剤の溶解度と関係があり、分子長が長いほど周期も長くなる。我々は、いくつかの振動を繰り返し測定して積算しようと考えていたため、拡散速度が比較的遅く、周期も比較的短い界面活性剤を選んだ。その結果、観測にちょうど良かったのは、**Fig. 2** で見たように流速が数 cm/s、周期が 2 分程度の 1-octanol であった。

Fig. 7(a) に波長角度同時分散型反射率計にて時分割反射率測定を行った時の表面張力の自発振動を示す³⁾。振動 41 回分の平均をとってある。**Fig. 7(b)** に、振動 41 回分（露光

時間 0.1 秒）の平均をとった X 線反射率曲線を示す。状態 I よりも状態 II の方が、ミニマムの位置が低 q_z 側にシフトしている。これら X 線反射率曲線は、それぞれ **Fig. 6 (a)** の 6 mN/m（破線）と 14 mN/m（実線）の反射率曲線と一致したことから、**Fig. 7(a)** が、DSPC の表面圧そのものの変化を表していることがわかった。また、電子密度分布（**Fig. 7(c)**）より、表面張力が極小値をとる瞬間に DSPC は秩序化していることがわかった。

これより、表面張力の自発振動現象は、**Fig. 8(a)** のようなプロセスから成ると考えられる。

- (I) 平衡状態。アクセプター界面活性剤は液体凝縮膜を形成する。一方、ドナー界面活性剤は浮力により水面に吸着し、パストールピペット周辺の表面張力が局所的に低下する。
- (II) ドナー界面活性剤の表面圧が液体凝縮膜の表面圧を超えると、マランゴニ対流が発生する。このマランゴニ対流は、アクセプター界面活性剤の分子膜を圧縮する。
- (III) 水面に広がったドナー界面活性剤は溶解すると同時に、圧縮された分子膜が再び膨張する。

Fig. 6(b) の表面圧と疎水基の傾斜角 β の関係をもちいると、(I)–(III) の過程で DSPC の傾斜角がどのように変化するかを見積もることができる¹⁰⁾。**Fig. 8(b)** は、DSPC の展開量の異なる場合の表面張力の自発振動を傾斜角 β に変換したものである。図中の表面圧は平衡状態の値であ

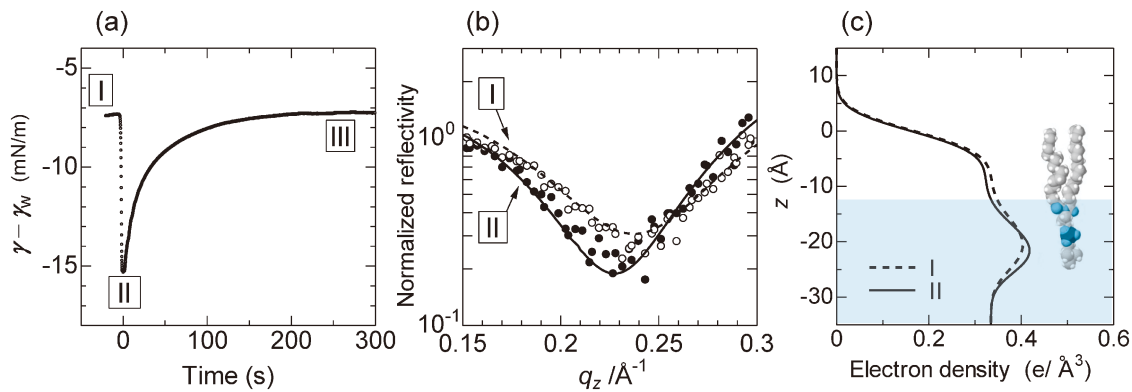


Fig. 7 (a) Surface tension for DSPC/1-octanol averaged over 41 oscillations under the condition of $\Pi_0 = 7$ mN/m. (b) X-ray reflectivity curves of DSPC films taken at states I (open) and II (closed) divided by that of water. The dashed and solid curves are the reflectivity curves for the “static” DSPC monolayers formed under the conditions of $\Pi_0 = 6$ and 14 mN/m, respectively. These curves coincide with those for the monolayers with Marangoni flow, which indicates that the monolayer was compressed to give the highest surface pressure at state II. (c) Electron density profiles corresponding to the fits of the reflectivity curves under the conditions of $\Pi_0 = 6$ (dashed) and 14 mN/m (solid). The z-axis is taken normal to the water surface. The peaks originate from the phosphor group of DSPC penetrated in the water.

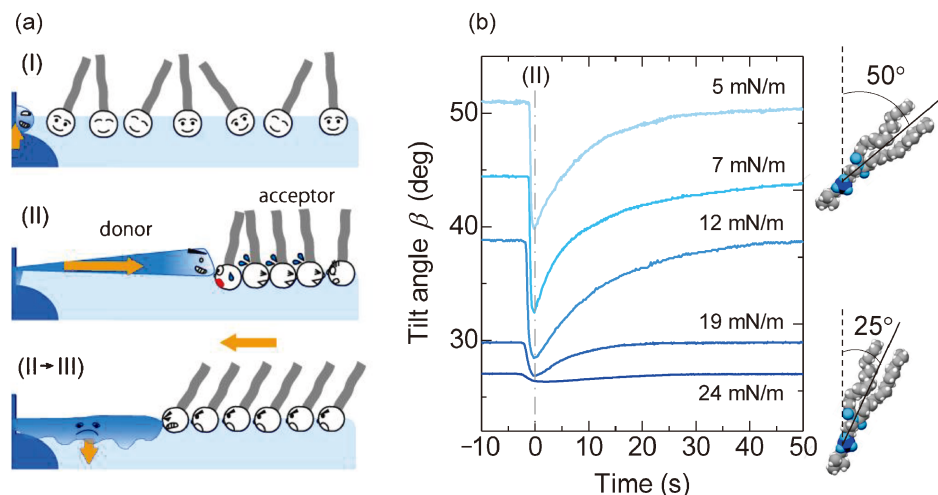


Fig. 8 (Color online) (a) Schematic illustration of the behavior of the donor and acceptor surfactants during the spontaneous oscillation of surface tension. (I) Equilibrium state. (II) The Marangoni flow of the donor surfactant compresses the acceptor surfactant. (II→III) The acceptor surfactant expands while the donor surfactant dissolves in water. (b) Oscillations of the tilt angle of the hydrophobic chain in DSPC with different initial surface pressure, Π_0 .

る。表面圧が 5 mN/m の時は DSPC の傾斜角 β は 50 度ぐらいだが、マランゴニ対流が発生すると起き上がって 40 度になり、その後ゆっくりと元に戻る。つまり、起き上がりこぼしの逆バージョンである。表面圧が大きくなるにつれ、傾斜角の変化は小さくなって、24 mN/m になるとほとんど変化しなくなり、それ以上の表面圧では、もはや自発振動は起こらない。

8. まとめ

本研究では、マランゴニ対流下での水面上の分子膜の構造とダイナミクスを観測した。水にわずかに溶解する界面

活性剤（ドナー界面活性剤）の液滴を水中に保持すると、マランゴニ効果によって連続流が生じる。ところが、水面に不溶性界面活性剤の液体凝縮膜（アクセプター界面活性剤）が存在すると、この連続流は間欠流へと変化する。この間欠流は、表面張力の自発振動を引き起こす。我々は、水面の時分割 X 線反射率測定を行い、表面張力が最小値をとる時には分子膜の中のアクセプター界面活性剤の分子が表面に対して立ち上がって秩序化することを明らかにした。

このように、異なる役割を果たす 2 種類の分子の組み合わせることによって水面の周期運動が自発的に発生する。水面に吸着されたドナー界面活性剤がマランゴニ対流

を生成しようとする時、吸着量が少ない間はアクセプター界面活性剤がエネルギー障壁となって流れが生じないが、エネルギー障壁を超えた時、突発的なマランゴニ対流が発生する。アクセプター界面活性剤は、マランゴニ対流のエネルギーを受け取って弾性エネルギーとして蓄積し、最終的にそれを弾性運動として放出して元の状態に戻る。この現象は、2つの形態の異なる集団運動を巧みに組み合わせたカラクリ玩具のような仕組みを持つ。このようなシステムは、生物学的プロセスでも観察される。例えば心臓の拍動は、2つのペースメーカー組織が Ca^{2+} イオンの送達を介して相互作用することで規則的なリズムを生み出している。このように、生物は、非平衡状態で同じ動作を繰り返すことによって定常状態を保っている。よって、本研究のような単純な系が自発的にリズムを刻む機構を解明することが、生体リズムの理解につながると考える。

謝辞

波長角度同時分散型 X 線反射率計は、高エネルギー加速器研究機構の故・松下正名誉教授が中心となって開発されました。定年退職後の松下先生が、楽しそうにシリコンの薄い結晶を曲げたり捻ったりしていたことを思い出します。また、液体表面の反射率測定にも大変興味を持ってくださり、ビームタイムには必ず顔を出してくださいました。心より感謝いたします。また、研究当初より、大変有意義な議論をしていただきました東北大学の若林裕助教授に感謝いたします。本研究は、高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験課題 2015S2-009, 2016G80, 2018G133のもとにビームライン PF-AR-NE7A1 で行われました。また、高輝度光科学研究センター利用研究課題 2017B1137のもとにビームライン BL37XU で行われました。

参考文献

- 1) V. I. Kovalchuk, H. Kamusewitz, D. Vollhardt and N. M. Kovalchuk: Phys. Rev. E-Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top. **60**, 2029 (1999).
- 2) O. V. Grigorieva, N. M. Kovalchuk, D. O. Grigoriev and D. Vollhardt: Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. **250**, 141 (2004).
- 3) Y. F. Yano, H. Tada, E. Arakawa, W. Voegeli, T. Ina, T. Uruga and T. Matsushita: J. Phys. Chem. Lett. **11**, 6330 (2020).
- 4) N. M. Kovalchuk and D. Vollhardt: Phys. Rev. E-Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top. **69**, 13 (2004).
- 5) 矢野陽子: in X 線反射率法入門, edited by 桜井健次 (講談社サイエンティフィク, 2018), pp. 275-294.
- 6) Y. F. Yano, T. Uruga, H. Tanida, H. Toyokawa, Y. Terada and H. Yamada: J. Synchrotron Radiat. **17**, 511 (2010).
- 7) T. Matsushita, E. Arakawa, W. Voegeli and Y. F. Yano: J. Synchrotron Radiat. **20**, 80 (2013).
- 8) W. Voegeli, T. Matsushita, E. Arakawa, T. Shirasawa, T. Takahashi and Y. F. Yano: J. Phys. Conf. Ser. **425**, (2013).
- 9) J. Als-Nielsen and P. S. Pershan: Phys. Rev. Lett. **48**, 1107 (1982).
- 10) P. S. Pershan and M. L. Schlossmann: Liquid Surfaces and Interfaces Synchrotron X-Ray Methods (Cambridge University Press., 2012).
- 11) 豊川秀訓, 兵藤一行: 放射光 **22**, 256 (2009).
- 12) Y. F. Yano, T. Uruga, H. Tanida, H. Toyokawa, Y. Terada, M. Takagaki and H. Yamada: Langmuir **25**, 32 (2009).
- 13) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 2223 (1981).
- 14) T. Matsushita, Y. Niwa, Y. Inada, M. Nomura, M. Ishii, K. Sakurai and E. Arakawa: Appl. Phys. Lett. **92**, 24103 (2008).
- 15) T. Hatano, T. Harada, T. Matsushita, E. Arakawa and Y. Higashi: in AIP Conference Proceedings, Vol. 1234 (2010), pp. 669-672.
- 16) T. Matsushita, E. Arakawa, T. Harada, T. Hatano, Y. Higashi, Y. F. Yano, Y. Niwa, Y. Inada, S. Nagano and T. Seki: AIP Conf. Proc **1234**, 927 (2010).
- 17) E. Arakawa, W. Voegeli, T. Matsushita, Y. F. Yano and T. Hatano: J. Phys. Conf. Ser. **425**, 9 (2013).
- 18) I. Kubo, S. Adachi, H. Maeda and A. Seki: Thin Solid Films **393**, 80 (2001).
- 19) Y. F. Yano, T. Ina and T. Uruga: Colloids and Interfaces **5**, 31 (2021).

著者紹介



矢野陽子

近畿大学 理工学部 准教授
E-mail: yano@phys.kindai.ac.jp
専門：構造化学，生物物理学

【略歴】

1990年3月学習院大学自然科学研究科博士前期課程修了。1992年9月学習院大学理学部助手。2000年7月博士（理学）（学習院大学）。2001年ハーバード大学客員研究員（仁科記念財団海外派遣研究者）。2006年2月立命館大学COE推進機構助教授（2007年4月から准教授）。2011年4月より現職。

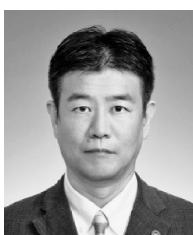


Wolfgang Voegeli

東京学芸大学 教育学部 准教授
E-mail: wvoegeli@u-gakugei.ac.jp
専門：表面科学，X線光学

【略歴】

2007年3月名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士（工学）。2007年4月日本学術振興会外国人特別研究員（東京大学物性研究所）。2009年4月東京大学物性研究所特任研究員。2011年4月高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所特任助教。2013年4月東京学芸大学教育学部助教。2019年4月より現職。



荒川悦雄

東京学芸大学 教育学部，東京学芸大学大学院 連合学校教育学研究科 教授
E-mail: arakawae@u-gakugei.ac.jp
専門：放射光科学，放射線教育

【略歴】

1994年4月日本原子力研究所東海研究所大型放射光施設開発室利用系開発グループ特別研究生。1995年3月総合研究大学院大学数物科学研究科博士後期課程修了，博士（学術）。1995年4月東京学芸大学教育学部助手（2007年4月から助教）。2007年10月東京学芸大学教育学部准教授。2020年4月より東京学芸大学教育学部教授。2021年4月より現職。



伊奈稔哲

高輝度光科学研究センター 研究員
E-mail: t.ina@spring8.or.jp
専門：X線吸収分光

【略歴】

2012年3月京都大学大学院人間・環境学研究科博士後期課程修了。博士（人間・環境学）。2012年4月日本学術振興会特別研究員，2012年10月より現職。



宇留賀朋哉

高輝度光科学研究センター JASRI 任期制専任研究員
E-mail: urugat@spring8.or.jp
専門：X線分光学

【略歴】

1990年3月大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程中退。博士（工学）。1991年5月理化学研究所研究協力員。1996年4月高輝度光科学研究所副主幹研究員。2013年8月高輝度光科学研究所主席研究員。2020年9月より現職。

Microscopic observation of Marangoni convection on a liquid surface

Yohko F. YANO Department of Physics, Kindai University,
3-4-1 Kowakae, Higashiosaka City, Osaka 577-8502, Japan

Voegeli WOLFGANG Department of Physics, Tokyo Gakugei University,
4-1-1 Nukuikita-machi, Koganei, Tokyo 184-8501, Japan

Etsuo ARAKAWA Department of Physics, Tokyo Gakugei University,
4-1-1 Nukuikita-machi, Koganei, Tokyo 184-8501, Japan

Toshiaki INA Japan Synchrotron Radiation Research Institute,
1-1-1 Kouto, Sayo-cyo, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

Tomoya URUGA Japan Synchrotron Radiation Research Institute,
1-1-1 Kouto, Sayo-cyo, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan

Abstract Marangoni convective flow is the convective mass transfer along an interface between two fluids due to a gradient of surface tension. When a surfactant droplet is suspended under the water surface, the surfactant molecules that diffuse to the water surface induce Marangoni flow, which can lead to spontaneous oscillations of the surface tension under the right conditions. We have succeeded in observing the dynamical structure of a water surface under Marangoni flow. Using a recently-developed simultaneous multiple angle-wavelength dispersive X-ray reflectometer, we have repeatedly observed that lipid molecules at the air-water interface become regularly oriented normal to the surface at every onset of the Marangoni convective flow. Understanding the mechanism of rhythmic movement caused by a simple system of water and surfactants will lead to the elucidation of various rhythmic phenomena found in life activities such as heartbeat.