

表面張力を無限に大きくする非平衡ゆらぎ

概要

水面を針でつつくと、針の周りの水面がたわまれて凹みます。これは、表面積をできるだけ小さくしようとする表面張力による効果です。しかし、針でいくらつついても水面がたわまず、一見柔軟にゆらいでいるのに針を拒む…こんな奇妙なことが非平衡の世界では起こります。

京都大学大学院理学研究科 簗口睦美 特定研究員 と 佐々真一 同教授は本研究において、ゆらぎながら成長する二次元界面が、長ければ長いほど表面張力が大きくなる性質を発見しました。増殖する細菌の塊の表面やゆっくりと燃える紙の端などの境界面がその例になっています。このように対象の大きさによって表面張力が変わる現象は、静止している水面のような平衡状態にある界面では決して見られません。

非平衡の世界の物質の性質の研究は比較的最近始まったばかりですが、平衡の世界にはない異常な現象が次々と発見されています。本研究では、このような現象が生じる機構をゆらぎの性質から理論的に説明しており、今後より広い非平衡物質の性質と機構解明への応用も期待されます。

本成果は 2023 年 5 月 8 日に米国の国際学術誌「*Physical Review Letters*」にオンライン掲載されました。

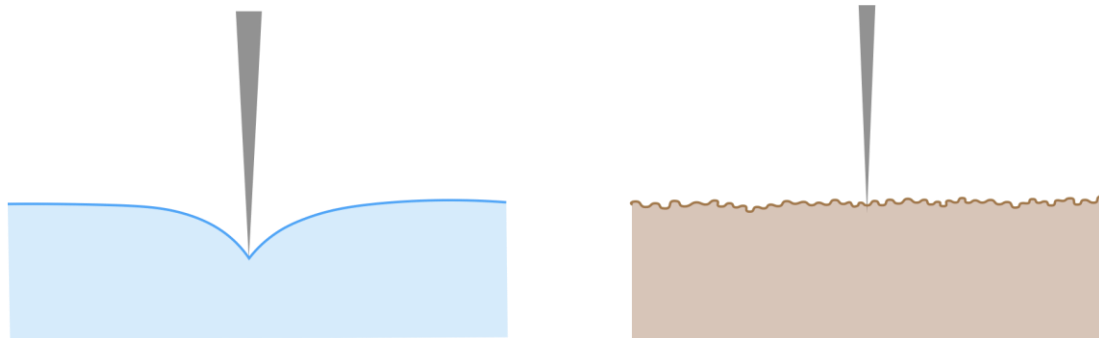


図 1：表面張力のイメージ図。「平衡」な境界面に力を加えると、境界面の長さによらずにたわむ（左）が、「非平衡」な境界面は、長ければ長いほどたわまなくなる（右）。

1. 背景

私たちの周りにある物質の性質は、平衡状態^{注1}で議論されることが多いです。しかしながら、風が吹いたり、日光で温められたり、時事刻々と変化する私たちの環境は平衡ではありません。すなわち非平衡です。非平衡にある物質は、一般に複雑な現象を示し、平衡では決して起こり得ないことも起こります。本研究で扱うゆらぎながら成長する界面^{注2}も非平衡な対象ですが、生物のような複雑なものでなく単純な形状をしています。そこで私たちは、非平衡でありながら比較的取り扱いやすい対象として、成長する界面に着目し、平衡と非平衡の違いを議論しました。

非平衡システムに関する法則は各論的なことが多く、平衡にはない性質を議論するときの方法も確立しているわけではありません。ただし、ゆらぎの定理^{注3}に代表される非平衡統計力学の近年の発展のおかげで、これまで簡単にできなかった解析が可能になってきました。ゆらぎながら成長する界面の表面張力^{注4}についても、刺激を与えたときの応答をゆらぎの性質で表す公式を導くことで、刺激を与えなくても応答を知ることができます。そして、その公式を使うことで、非平衡ゆらぎ^{注5}がもたらす表面張力の影響を系統的に調べることができます。

2. 研究手法・成果

ゆらぎながら自発的に成長する一次元界面の運動を記述する数理モデルとして、表面張力 κ 、平坦な界面の成長速度 v_0 、温度 T 、摩擦係数 γ をパラメータとする1次元の確率論的非線形発展方程式が知られています。まず、この界面に局在した外力を加え、その時間発展を数値的に解きます。十分に時間がたったあと、平均的な界面の形状がどれだけ歪んだかを特徴づける曲率を測定します。表面張力が大きいほど曲率は小さくなります。そして、この素朴な測定により、界面が長くなるにつれ、表面張力が増大することが分かります。

しかし、表面張力が大きくなるにつれて、局在した外力に応答する歪みが小さくなってしまい、ゆらぎに埋もれてしまいます。そのため、大きくなる表面張力についての定量的な結果を得ることが難しくなります。そこで、私たちは、ゆらぎと応答の関係を定式化し、ゆらぎを測定して応答に変換しました。これにより、長い界面に対する表面張力に対しても正確に測定することに成功しました。その結果、平衡な場合 ($v_0 = 0$ の成長しない界面) の表面張力 κ は界面の長さによらず一定であるのに対し、非平衡な場合の表面張力 κ_{eff} は、界面のサイズ L がある値 L_0 より十分に大きいと、 $\kappa_{\text{eff}} = \kappa\sqrt{L/L_0}$ に従って発散することがわかりました (図 2)。逆に、 L_0 より短い界面は平衡の時の界面と近い表面張力 $\kappa_{\text{eff}} \sim \kappa$ を示します。つまり、 L_0 は平衡から非平衡への遷移スケールと解釈されます。

ゆらぎと応答の関係を定式化したことで、この表面張力の発散の機構も明らかになりました。第一に、表面張力が界面の高さの時間相関関数という動的な量で決まることが分かります。そして、長時間の振る舞いと長距離の振る舞いを結びつける動的スケーリング指数^{注6}が拡散をあらわす2よりも小さい値 $3/2$ であることから、 $\kappa_{\text{eff}} \propto L^{1/2}$ という発散の指数 $1/2$ が決まります。その一方、界面の長さが小さいときには、長距離の異常性が発現しないために、 $\kappa_{\text{eff}} \propto L^0$ となります。両者の振る舞いのクロスオーバーを特徴づける長さが L_0 です。これは、次元解析^{注7}からある数値定数 ℓ を用いて $L_0 = \ell\kappa^3/(T\gamma^2v_0^2)$ で表されます。そして、時間相関関数の長時間長距離の振る舞いの厳密な解析結果を用いることで、数値定数 ℓ は70程度の値になることが正確に計算できます。

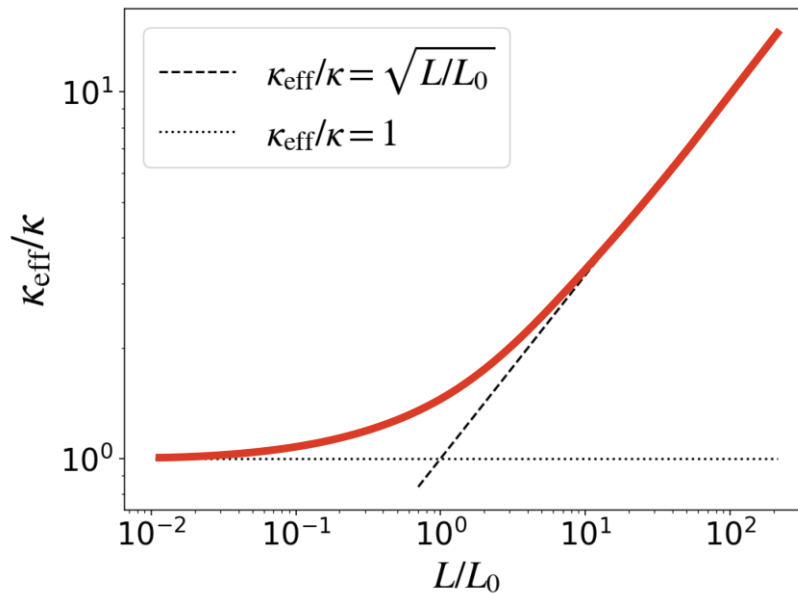


図2：非平衡な界面の長さ L に対する表面張力 κ_{eff} の振る舞い。 L_0 、 κ はそれぞれ特徴的な長さと平衡（成長速度が0）の時の界面の表面張力。系の長さ L が特徴的なスケール L_0 を超えると、非平衡な界面の表面張力は $\kappa_{\text{eff}} = \kappa\sqrt{L/L_0}$ に従って発散する。

3. 波及効果、今後の予定

近年、平衡ではありえない性質を非平衡でつくり出す研究が行われています。本研究で示した「無限に大きくなる表面張力」はその新しいタイプを理論的に示したものです。実際の実験で観測されるだけでも興味深いですが、さらには非平衡ゆらぎをうまく制御することで、成長する界面にとどまらず「無限に硬い物質」のデザインができるかもしれません。そのような新規物質ができた場合、技術的に重要になるのは間違いありませんし、社会にも大きなインパクトを与えるでしょう。ただし、私たちの理解は未熟であり、現時点では、特定の数理モデルで新規な現象を示しているにすぎません。非平衡ゆらぎがもたらす新しい性質を解き明かすために、様々なシステムについて基礎的な知見を蓄えることを考えています。特に、非平衡ゆらぎが関わる現象では、原子分子が関わる微視的な世界と私たちの身の周りの巨視的な世界が思いもよらない形で関わっていることに大きな特徴があります。その機構を理論的に解明することが当面の目標です。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金（科研費番号 17H01148, 19H05795, 20K20425）の支援を受けて行われました。

<用語解説>

注1 平衡状態：巨視的な運動をしない（力学平衡）、熱流がない（熱平衡）、化学的な変化がない（化学平衡）など、全ての巨視的な変化がない状態のこと。

注2 界面：ある物質が他の物質や他の相（気体、液体、固体など）と接している面のこと。

注3 ゆらぎの定理：孤立した系ではエントロピーを減少させることができない、という熱力学第2法則をゆらぎの世界で表現することによって得られるエントロピー変化の確率に関する等式のこと。この等式を使うことで熱力学に関わる現象の定式化が簡単化される。

注4 表面張力：界面の表面積を小さくするように働く力のこと。

注5 非平衡ゆらぎ：時間反転対称性を破ったゆらぎのこと。

注6 動的スケーリング指数：特徴的な時間 = (特徴的な長さ)^z となる指数 z のこと。拡散現象の場合は、z=2 であり、弾道的運動の場合は z=1 である。

注7 次元解析：ある物理量と長さや時間などの単位が一致するような量を、別の物理量を組み合わせて作る。ここでは関係する物理量を組み合わせて、 L_0 と同じ「長さ」の次元を持つ量として、 $\kappa^3/(T\gamma^2v_0^2)$ が一意に定まる。

<研究者のコメント>

「"普通でない振る舞い"はそれ自体好奇心を刺激しますが、翻って"普通の振る舞い"すら実はわかっていないことも多いものです。私は今回の研究を通して、"普通の振る舞い"が何であるかも今一度考えさせられました。"非"="それ以外"の対象は無限に広く、一步間違えると迷子になりがちですが、着実に道標を立てながら、この豊かな世界が無機質でシンプルな法則とどう調和しているのか明らかにしていきたいです。」(簗口睦美)

「非平衡ゆらぎによって表面張力が発散する可能性は予想していましたが、実際にそれを示すことは簡単ではありませんでした。地道に丁寧に調べる過程で、次々と鍵となるアイデアが登場して、最終的に大変綺麗な研究結果になりました。」(佐々真一)

<論文タイトルと著者>

タイトル: Divergent stiffness of one-dimensional growing interfaces (1次元成長界面の発散する剛性)

著者: Mutsumi Minoguchi and Shin-ichi Sasa

掲載誌: *Physical Review Letters*

DOI: 10.1103/PhysRevLett.130.197101