

## ガラス界面上で自発運動する油滴 ガラス界面状態の境界での振る舞い

住野 豊

京都大学理学研究科物理学第一教室

### 1 はじめに

生命現象とは、エネルギーの流れのある非平衡開放系において起こる現象であり、生命を散逸構造の一種として捉えることが可能であると考えられる。そこで、生命が持つ特徴と同様の性質をもつ物理化学系を実験モデル系として構築し、その理解および解析を行うことで今までないがしろにされていた生命現象におけるメカニズムの視点からの理解が進むものと考えられる。

ここで、本論文においては、生命の特質の重要な点の一つであるエネルギー変換に焦点を当てた。生命とは非平衡等温条件下で化学エネルギーから運動エネルギーを生み出しており、その機構は本質的に我々の日常用いている熱機関 [1] とは異なっている。ところが、ある化学種が界面に不均一に吸着する系では界面張力勾配が応力を生み出し、熱を介することなく運動すなわち対流を引き起こすことが知られている。これを溶質マランゴニ効果と呼ぶ [2]。本研究では溶質マランゴニ効果を非平衡等温条件下でのエネルギー変換系としてみなし、その性質を探ることとした。

基板の界面張力変化に起因した液滴の自発運動は、1978年に細胞分裂に伴う細胞質の基板上での運動を物理化学的に記述しようという試みのもとにグリーンスパン (H. P. Greenspan) により理論的に提案された [4]。その後、固体基板の界面張力の不均一をあらかじめ [5,6]、あるいは外的 [7] に与えることにより基板上で液滴が運動する系が見出され、基板上の界面張力変化により液滴の運動が見られることが実験的に確かめられた。また、液滴の内部に化学種を混入し、その化学種が基板に吸着することにより液滴が運動する系 [8-15]、あるいは基板上の液体の相転移により界面張力の不均一性が生じ液滴が運動する系 [16] などが実験的に確認された。

これらの具体的な例からも解るように、反応性液滴の自発運動は様々な系において見出され報告されていたのだが、これらの系において共通していた点として、一度反応した基板は半永久的に変化されるため、液滴の運動した軌跡が交差できない点がある\*。このためこれまでの基板表面の界面張力変化を利用した自発運動する液滴の系においては、反復的な運動あるいは規則的な運動は見出されることはなかった。一方、これらの化学反応により固体基板上を自発運動する液滴の運動に関して、理論的な解析も大に行われた [17-21]。それらの試みの中には、主に三重線における接触角に注目した解析 [18,19] と、界面張力を分離圧の変化に焼きなおすことにより液滴の運動を解析したものがある [20,21]。

今回注目する油水系とは 1978年に Dupeyrat ら [22] により見出された系である。水相として陽イオン性界

\* この軌跡が交差できない点に関して F. Domingues Dos Santos らの報告 [9] の中に美しい図が示されている。

面活性剤である塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (以下、STAC) の水溶液、油相としてヨウ素をニトロベンゼンあるいはピクリン酸に溶解させたものを用いており、この2相を接触させると油水界面張力の振動と界面間電位の振動、及び油水界面のガラス界面上での界面運動が見られることが知られていた [22, 23]。また甲斐らにより油水界面張力の振動に伴い、油水界面の形状が変形しその変形がソリトンの振る舞いを示すことが報告された [24, 25]。一方ガラス界面上の液滴の運動に関しては、その後吉川・馬籠ら [26, 27] により油水界面の運動に注目した報告がなされており、これまでは主に油水界面の界面張力の振動にその運動の起因があるとされていた [28]。

以前の研究において、我々は特にこの油水界面の運動に注目した。ここで油相を 100  $\mu\text{l}$  以下のサイズにまで小さくし、油滴の運動を追うことにより油水界面の運動メカニズムに迫った [29]。これらの実験より、これまで見過ごされていたガラス界面が油滴の運動の駆動力を生み出していたことが解った。すなわち、油滴の運動はガラス界面と、水相及び油相との界面張力を変化させることにより、自発的に駆動される反応性液滴の運動捉えられることがわかった。

ここで我々は、水系で油水界面の界面電位の計測により界面電位の振動あるいは揺らぎの様子が、水相あるいは油相に含まれる溶質の種類や濃度に強く依存するという報告 [30] に注目した。ここでは、この界面電位振動の溶質依存性の詳細な機構に関しては依然として解明されてはいなかった。また、自発運動する油滴の系においては油滴の運動が水相に含まれる化学物質に敏感に反応し油滴の運動が化学物質感受性を示すことが報告されていた [31]。

そこで、本研究においては基板表面の一部分を化学的に処理をし基板状態の異なる領域を形成し、その境界における油滴の運動様相を観察した。驚くべきことに、油滴はこの境界において、境界領域での反転や静止、あるいは速度の低下を伴い処理された化学処理された表面領域へ突入する、といった様々な振る舞いを示した。加えて、油滴の形状変化を詳細に観察したところ、油滴の並進運動中に、油滴の形状が伸びたり縮んだりといった減衰振動をしめすことを見出した。しかしながら、実際の実験においては油滴の境界領域での振る舞いを制御することが出来ず、処理された表面での表面状態の微小な変化が、油滴の境界での振る舞いに大きく影響することが示唆された。これらの観測事実、及び前節において提案された油滴の運動機構、すなわち  $\text{STA}^+$  イオンがガラス表面に吸着し油滴に含まれたヨウ素イオン ( $\text{I}_3^-$  イオン) との反応により油滴下部において脱離することにより生じる界面活性剤濃度差すなわち界面張力差により駆動されるという機構を考慮すると、これらの実験事実は化学処理された基板表面では処理されていない表面に比べ界面活性剤が付着しにくくなるのが原因であると推測された。加えて、この付着率の微小な変化が油滴の挙動の大きな差となって現れることが予想できた。そこでこの予測を確かめるため、油滴を界面活性剤濃度の差に応じて自発的に推進するビーズとバネであるとした、単純な数理モデルを構築した。この数理モデルに基づいた数値計算により、油滴の運動様相の変化が界面活性剤の表面への飽和付着密度の小さな変化より説明できることを解明した。

微小な表面状態の変化に対する油滴の大きな振る舞いの変化は、自発運動しない他の様々な系においても報告されている。また、このような空間的で動的な現象である油滴の運動が微小な表面状態すなわち表面濃度の変化に対し劇的な運動様相の変化として現れることは、生物のケモタクシスが微小な化学物質の濃度勾配に対し敏感であること [32, 33] を考えると興味深い結果である。

## 2 実験設定

水相には 1 mM の STAC 水溶液を用い、油相にはヨウ化カリウムで飽和させたニトロベンゼンに 5 mM の濃度になるようヨウ素を加えたものを用いた。STAC はアセトンを用いた再結晶法により精製されたものを用

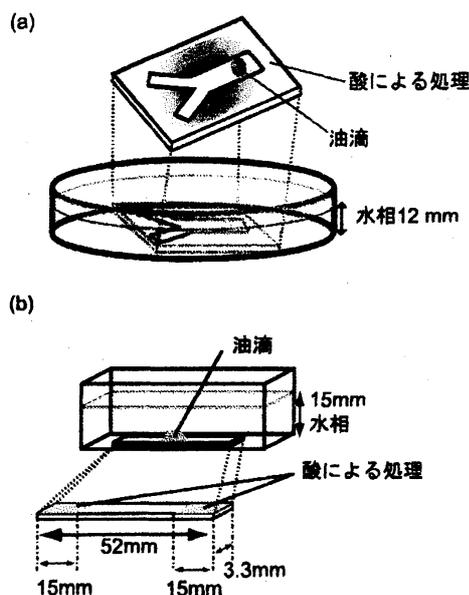


図1 実験の模式図：(a) 酸による処理で、Y字型に油滴の通れる場所を制限したガラス表面の設定、(b) 細い基板上的の両端を酸で処理したガラス基板の設定、細い基板の両端 ( $\approx 15$  mm) を酸で処理した。

いた。ガラス基板にはマイクロライドガラス (Matsunami, Osaka; S9111) を用い、ガラス表面の酸による処理は以下のような方法で行われた。まず始めに、1 M の硫酸を綿棒を用いてガラス基板上に塗布し、次に純水を流して処理を行った部分を洗い流した。この時流水が処理されていない基板表面を侵さないように細心の注意を払った。

Y字型の基板表面上を動く油滴の実験においては以下のような手順で行った。まずガラス基板はY字の外側を酸で処理し、その基板を水相中に沈めた後、 $100 \mu\text{l}$  の油滴を水相中に沈められたガラス基板上に静置した [図 1 (a)]。観察はデジタルビデオカメラ (Panasonic; NV-GS100K-K) を用いて1秒間に30フレームずつで録画した。

両端を処理した細い基板上的の観察において、基板 ( $1 \text{ mm} \times 52 \text{ mm} \times 3.1 - 3.2 \text{ mm}$ ) はスライドガラスより切り取り準備した。ガラス基板の両端、15 mm 程度を酸によって処理をした [図 1(b)]。このガラス基板を水相中に沈めた後、 $15-60 \mu\text{l}$  の油滴をガラス基板上に静置し、高速度カメラ (RedLake MASD Inc., San Diego, CA; Motion Scope PCI) を用いて一秒間に125フレームずつで録画・観察された。

観察は全て室温 ( $23^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ ) にて行われた。

### 3 実験結果

Y字の外側を酸で処理した2次元平面上あるいは細い基板の両端を酸で処理した擬1次元上の条件下の双方において、油滴の自発運動は酸で処理された表面上に入り込むことが出来ず、油滴の運動の閉じ込めが観察された [図 2, 3]。Y字の外側を酸で処理を行った2次元平面上での油滴の運動は、図 2 に示されたように酸で処理されていない基板表面の領域に制限された。一方、擬1次元的な条件下 [29] である細いガラス基板上での液滴の運動は、液滴は処理されていない領域に閉じ込められる様子が見られたのに加え、処理された領域

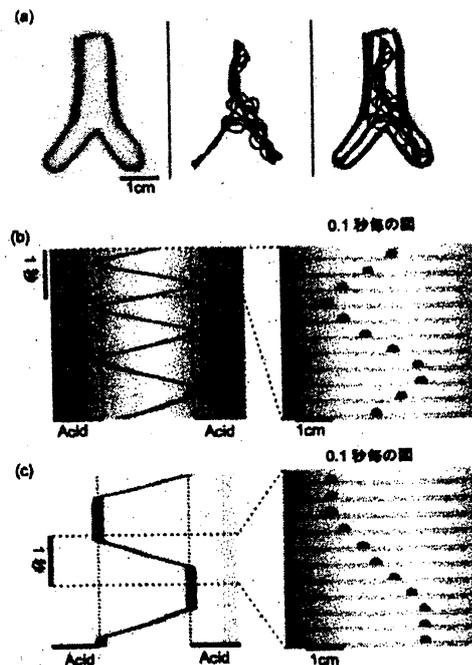


図2 基板表面の変化による油滴の自発運動への影響の様子。(a) 処理された表面に依る油滴の自発運動の閉じ込めの様子。油滴 (100  $\mu\text{l}$ ) の自発運動の軌跡は処理された表面に入ることが出来ず、油滴の軌跡の閉じ込めが観察される。左図は実際の基板の様子を示している。この Y 字の外側を酸によって処理した。中図は油滴の見た目の重心の位置を示している。この二つの図の重ねあわせを右図に示す。(b),(c) 酸で処理された基板表面を両端に持つ細い基板上での 15  $\mu\text{l}$  の油滴の運動の様子。0.1 秒毎のスナップショット (横から見た図)、およびその一部分をつなぎ合わせて作られた時空間図を示している。油滴は (b) 往復運動、あるいは (c) 間欠的な運動を示した。これらの状況のとき、油滴は酸で処理された表面上に入り込むことが出来ず、酸で処理された境界で跳ね返りを示し、それにより往復運動を示した。

に入り込むこともあった。処理された領域に入り込めない状態では、15  $\mu\text{l}$  の油滴は処理された領域との境界で運動の向きを反転させ往復運動を示した [図 2(b),(c)]。この時 [図 2(c)] の油滴の速度  $v$  および油滴の見た目の長さ  $r$  の時間変化を図 4 に示す。 $v$  と  $r$  は境界で反転した後、減衰振動を示しある値に収束するような様子を示した。一方、油滴は酸で処理した領域に入り込む場合も存在し、この時油滴は境界周辺で静止したり [図 3(a)] あるいは減速して処理領域へと入り込む様子を示した [図 3(b)]。これらの境界領域での油滴の運動の変化は、酸により処理する時間や油滴の大きさ、濃度などのパラメータにより実験的に制御することが出来ず、酸で処理をした領域の表面の状態に強く依存しているように見えた。

#### 4 考察

ここまでの考察により、油滴の自発運動は油相がガラス基板上に付着した  $\text{STA}^+$  イオンを溶解することで界面張力の不均一を生成して動く、反応性液滴の自発運動 [18] として捉えられることが予測された [29]。ここで、この界面張力の不均一は、水相中の  $\text{STA}^+$  イオンは中性で負に帯電しているガラス界面に吸着し [34]、油相中では  $\text{STA}^+$  イオンと  $\text{I}_3^-$  イオンがイオン対を形成して油相中に溶け込むことにより、ガラス界面上での

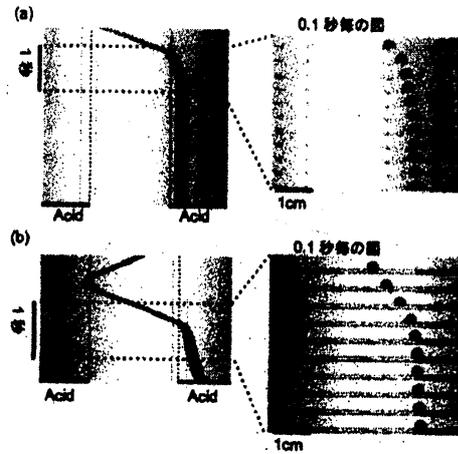


図3 基板表面の変化による油滴の自発運動への影響の様子。酸で処理された基板表面を両端に持つ細い基板上での  $15 \mu\text{l}$  の油滴の運動の様子を示した。0.1 秒毎のスナップショット (横から見た図)、およびその一部分をつなぎ合わせて作られた時空間図を示している。油滴は酸で処理された基板表面上に入り込み、(a) 停止あるいは (b) 速度の低下を示した。

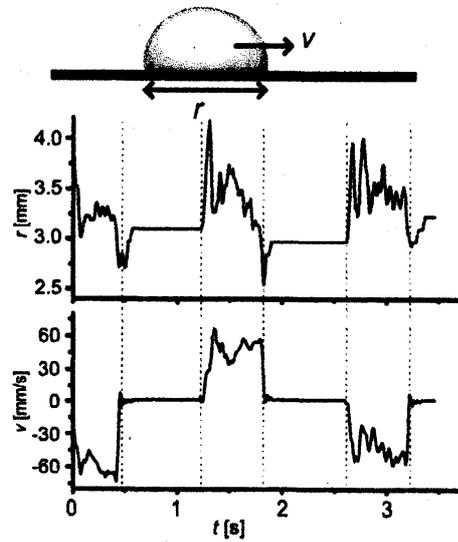


図4 図 2(c) に示された見た目の油滴の長さ  $r$  と油滴の速度  $v$  の時間変化の様子。  $v$  と  $r$  は境界で反転した後、減衰振動を示した。

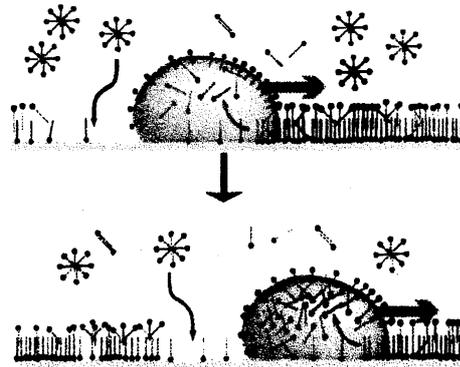


図5 表面張力差の生成機構を示した模式図。赤い矢印は油滴の運動方向を示している。STA<sup>+</sup>イオンは疎水基と親水基を棒と丸で模式的に示している。STA<sup>+</sup>イオンは油滴中に含まれているI<sub>5</sub><sup>-</sup>イオンと反応し油相に可溶性複合体を形成するため、油滴内部のSTA<sup>+</sup>イオンの濃度は低いままに保たれ、STA<sup>+</sup>イオンはガラス界面上から油相中へと取り込まれることとなる。このため油滴の後方では、油滴の前方に比べ界面活性剤濃度の小さい状態が生み出され、界面張力の差が生み出され $\gamma_{\text{front}} > \gamma_{\text{rear}}$ となる。水相中ではSTA<sup>+</sup>イオンの濃度がCMCよりも高濃度であるため、ガラス表面は油滴の通過後再びSTA<sup>+</sup>イオンにより覆われることとなる。

STA<sup>+</sup>イオンの濃度が油滴の前後で不均一になることに由来している [図5]。よって、STA<sup>+</sup>イオンの吸着・脱離が起こるガラス表面の状態は油滴の運動に対し大きな影響を与えるものと考えられる。

中田らは以前油滴の運動の化学物質感受性に注目し、水相中に酸を加えることで油滴がそこから逃げ出すと報告している [31]。彼らの実験においては油滴が自発的に運動している状態において、塩化水素を水相中に注入していた。油滴の運動がガラス界面張力の変化によって駆動されているというこれまでの考察より、酸によりガラス界面の状態が変化していると考えるのが妥当であろう。ここでガラスすなわちSiO<sub>2</sub>の表面電荷の等電点(pH<sub>0</sub>)が2.2程度といわれており、これより酸性の水相中の条件下で正、これより塩基性水相中の条件下で負に帯電しているといわれている [35, 36]。よって、中性の条件下では負に帯電していたガラスの表面電荷が、酸の影響によって部分的に逆転・正に帯電し、このことがSTA<sup>+</sup>イオンの吸着サイトの減少につながると考えられる。実際、1Mの硫酸のpHは0程度でありpH<sub>0</sub>よりも十分小さい値である。この推察は、油滴の自発運動が酸で処理した表面上に入り込めないこと [図2(a),(b)]をよく説明する。しかしながら、細い基板の実験において、ほとんど同一の条件下で油滴が様々な振る舞いを示すことを説明しきれてはいない [図2, 3]。実際、ガラス界面の準備方法、油滴内のヨウ素濃度、水相のSTAC濃度、あるいは油滴のサイズ等のパラメータを変化させても、これらの油滴の振る舞いを制御できなかった。そこで、酸で処理したガラス界面の部分の付着サイト濃度の微小な変化が油滴の振る舞いの大きな変化につながるのではないかと推察した。この推察を検証するため、細い基板上での、すなわち1次元的条件下での油滴の運動をモデルする、数理モデルを構築し数値計算を行った。

反応性液滴の数理モデル化としては前述のとおり、これまで3重線における接触角に注目した解析 [18, 19] および界面張力変化を分離圧の変化として記述した解析 [20, 21]の2種類があるが、共に潤滑近似を取り入れており、今回のように油滴の接触角が90°程度ある状況にはあまり適してはいない。ここで、今回は出来るだけ単純な数理モデルを構築するという観点で重要な要素のみを取り入れたバネ・ビーズモデルを構築した。

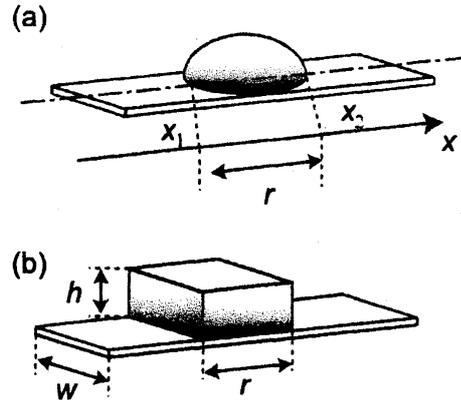


図6 油滴のバネ・ビーズモデルの模式図。(a)にて示されているような半円球形状の油滴を(b)のような直方体としてみなす。ここで1次元 $x$ 方向の微小変形に注目すると、変形に伴ったエネルギー変化が、体積保存の条件および重力ポテンシャルの影響を考慮に入れるバネの弾性と同様に考えられる

## 5 数理モデル

### 5.1 油滴のバネ・ビーズモデル

ここで油滴をバネ・ビーズモデルで記述することを考える。図6に示されているように、油滴の形状を大幅に簡略化し $x$ 方向の長さ $r$ 、奥行き $w$ 、高さ $h$ の直方体として考える。以降、 $w$ は一定値をとるものとする。油滴の体積 $V$ は保存され、

$$V = rwh \quad (1)$$

となる。

油滴の主な自由エネルギーとしては、重力及び表面エネルギーによるものがあり、

$$F = \frac{1}{2}mgh + \gamma[rw + 2hw + 2rh] = \frac{\rho V^2 g}{2rw} + \gamma[rw + 2V(\frac{1}{r} + \frac{1}{w})] \quad (2)$$

で表される、ここで $\gamma$ は表面張力、 $\rho$ は密度、 $m$ は油滴の全質量、 $g$ は重力加速度を示している。

まず油滴の $x$ 方向の長さ $r$ の安定点 $r_0$ を考えると、安定点では $dF/dr = 0$ であるから、

$$\frac{dF}{dr} = -\frac{\rho V^2 g}{2r^2 w} + \gamma[w - \frac{2V}{r^2}] = 0 \quad (3)$$

である。これを解くと、

$$r_0 = \left( \frac{\rho V^2 g}{2\gamma w^2} + \frac{2V}{w} \right)^{1/2} \quad (4)$$

として表される。この安定点周りの $r$ の変位 $r - r_0$ の1次までを考慮すると、バネ定数 $\beta(r_0)$ は以下のように示される。

$$\beta(r_0) = \left. \frac{d^2 F}{dr^2} \right|_{r=r_0} = \frac{2\gamma w}{r_0} \quad (5)$$

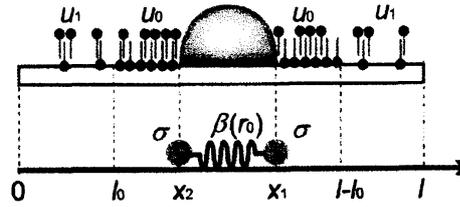


図7 ガラス界面上を自発運動する油滴の数理モデルの模式図。下部の矢印は空間の  $x$  座標を示しており、 $x=0$  から  $x=l_0$  および  $x=l-l_0$  から  $x=l$  は酸で処理された状況を想定している。 $u_0$  と  $u_1$  はそれぞれ未処理のガラス界面上のものと酸で処理したガラス界面上での  $\text{STA}^+$  イオンの吸着飽和濃度を示している。油滴は質量密度  $\sigma$  の二つの線が弾性係数  $\beta(r_0)$  のバネでつながれたもので表現できるとしている。

このような議論より、油滴を2つのビーズがバネ定数  $\beta(r_0)$  のビーズによりつながれたものとして考えることが出来る。

## 5.2 ガラス界面上での吸着脱離モデル

酸による処理の影響は、 $\text{STA}^+$  イオンの吸着サイト  $X_{\text{sur}}^-$  の密度  $m_0$  の減少に寄与していると考えられる [34]。吸着・脱離の過程がラングミュア等温過程であると仮定すると、



という反応式で起こる。ここで  $x$  をフリーの付着サイトの密度、 $u$  を水相中の  $\text{STA}^+$  イオンの濃度と考えると、ガラス表面上に吸着したでの  $\text{STA}^+$  イオン、 $\text{STAX}_{\text{sur}}$  の濃度  $u_{\text{sur}}$  は、

$$\frac{du_{\text{sur}}}{dt} = ku \left\{ x_0 - \left( 1 + \frac{k^{-1}}{ku} \right) u_{\text{sur}} \right\} \quad (7)$$

に従い変化する。ここで、 $x + u_{\text{sur}} = x_0$  であり、また  $k$ 、 $k^{-1}$  は式 (6) の反応係数である。酸による処理の影響は  $x_0$  の減少として現れると考えられる。

油滴の下部において起こる脱離の過程も同様にして、



のように表せるとする。ここでは反応の過程が左から右にだけ進むと仮定すると、 $u_{\text{sur}}$  は、

$$\frac{du_{\text{sur}}}{dt} = -\hat{k} u_{\text{sur}} v \quad (9)$$

に従い変化する。ここで、 $v$  は油相中の  $\text{I}_3^-$  の濃度、 $\hat{k}$  は反応係数を示している。

## 5.3 油滴の自発運動の時間発展方程式

ここでは前述のとおり油滴の運動をできるだけ単純な1次元のモデルにより表現しようと考えた。 $x$  軸はガラス基板の長軸方向、すなわち油滴の運動方向にとる。油滴は  $x$  軸方向に伸び縮みしながら運動すると考える。油滴の両端の位置は  $x_1(t)$  と  $x_2(t)$  であるとし、 $x_1 < x_2$  とする。ガラス界面上での位置  $x$ 、時間  $t$  での

STA+ イオンの濃度は  $u(x, t)$  で表現する。よって、 $x_1$  および  $x_2$  の時間変化は以下の運動方程式に従うとして考える。

$$\sigma \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -\mu_0 \frac{dx_1}{dt} - \left. \frac{\partial E}{\partial x} \right|_{x=x_1} - \beta(r_0)(x_1(t) - x_2(t) - r_0) \quad (10)$$

$$\sigma \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -\mu_0 \frac{dx_2}{dt} - \left. \frac{\partial E}{\partial x} \right|_{x=x_2} - \beta(r_0)(x_2(t) - x_1(t) + r_0) \quad (11)$$

ここで  $\sigma$ 、 $\mu_0$  及び  $r_0$  はそれぞれ、2点(3次元では線)に集約された油滴の質量、摩擦係数、および油滴の特徴的な長さを表している。また、 $\beta(r_0)$  は式(5)により示されたバネ定数で、 $r_0$  はバネの自然長を示している。 $E(u)$  はガラス界面の界面エネルギーを示しており、表面上に付着した STA+ イオンの濃度  $u$  に、

$$E(u) = \frac{e_0}{1 + au^n} \quad (12)$$

のように依存していると考えられる。ここで  $e_0$ 、 $a$ 、 $n$  は正の定数である。

一方  $u$  の時間変化は界面上での STA+ イオンの拡散および、吸着・脱離を考慮に入れ、

$$\frac{\partial u}{\partial t} = d \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + F(u, x, x_1(t), x_2(t); \ell_0) \quad (13)$$

に従うと考える。ここで  $d$  はガラス界面上での STA+ イオンの拡散係数を示しており、 $F(u, x, x_1(t), x_2(t); \ell_0)$  は STA+ イオンのガラス界面への吸着・脱離を考えた項である。 $F(u, x, x_1(t), x_2(t); \ell_0)$  の具体的な表式としては、式(7, 9)の結果より

$$F(u, x, x_1(t), x_2(t); \ell_0) = \begin{cases} -k_1 u & (x_2(t) \leq x \leq x_1(t)) \\ k_2(u_0 - u) & (\ell_0 < x < x_2(t), x_1(t) < x < \ell - \ell_0) \\ k_3(u_1 - u) & (0 < x \leq \ell_0, \ell - \ell_0 \leq x < \ell) \end{cases} \quad (14)$$

を用いる。ここで  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $\ell$ 、 $\ell_0$  は正定数でありそれぞれ脱離率、吸着率、ガラス基板の全長、酸で処理されたガラス基板の領域の長さを表している。また  $u_0 > u_1$  であり、 $u_0$  は未処理ガラス基板上の、 $u_1$  は酸で処理されたガラス基板上の、STA+ イオンの飽和濃度を示しており、式(7)に示されたように STA+ イオンの吸着サイト数に比例している。

初期条件、および境界条件は以下の方程式で表す。

$$\frac{\partial u}{\partial x}(t, 0) = \frac{\partial u}{\partial x}(t, \ell) = 0 \quad (15)$$

$$u(0, x) = \begin{cases} u_0 & (\ell_0 < x < \ell - \ell_0) \\ u_1 & (0 < x \leq \ell_0, \ell - \ell_0 \leq x < \ell) \end{cases} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} x_1(0) &= x_{10}, \quad x_2(0) = x_{20} (< x_{10}), \\ \frac{dx_1}{dt}(0) &= \frac{dx_2}{dt}(0) = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

式(10) - (17) を以下の変数変換を用いて無次元化する。

$$U = \frac{u}{u_0}, \quad X_1 = \frac{x_1}{\ell}, \quad X_2 = \frac{x_2}{\ell}, \quad X = \frac{x}{\ell}, \quad T = k_1 t \quad (18)$$

すると、式 (10) - (17) は以下のような無次元化方程式となる。

$$\frac{d^2 X_1}{dT^2} = -\mu \frac{dX_1}{dT} - \frac{\partial E}{\partial X} \Big|_{X=X_1} - B(R_0)(X_1(T) - X_2(T) - R_0) \quad (19)$$

$$\frac{d^2 X_2}{dT^2} = -\mu \frac{dX_2}{dT} - \frac{\partial E}{\partial X} \Big|_{X=X_2} - B(R_0)(X_2(T) - X_1(T) + R_0) \quad (20)$$

$$E(U) = \frac{E_0}{1 + AU^n} \quad (21)$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = D \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + F(U, X, X_1(T), X_2(T); L_0) \quad (22)$$

$$F(U, X, X_1(T), X_2(T); L_0) = \begin{cases} -U & (X_2(T) \leq X \leq X_1(T)) \\ K_2(U_0 - U) & (L_0 < X < X_2(T), \\ & X_1(T) < X < 1 - L_0) \\ K_3(U_1 - U) & (0 < X \leq L_0, 1 - L_0 \leq X < 1) \end{cases} \quad (23)$$

また、初期条件・境界条件も同様に無次元化され、

$$\frac{\partial U}{\partial X}(T, 0) = \frac{\partial U}{\partial X}(T, 1) = 0 \quad (24)$$

$$U(0, X) = \begin{cases} 1, & (L_0 < X < 1 - L_0) \\ U_1, & (0 < X \leq L_0, 1 - L_0 \leq X < 1) \end{cases} \quad (25)$$

$$X_1(0) = X_{10}, X_2(0) = X_{20} (< X_{10}), \\ \frac{dX_1}{dT}(0) = \frac{dX_2}{dT}(0) = 0 \quad (26)$$

と、表される。ここで、

$$\mu = \frac{\mu_0}{\sigma k_1}, E_0 = \frac{e_0}{\ell \sigma k_1^2}, R_0 = \frac{r_0}{\ell},$$

$$B(R_0) = \frac{\ell^2 \beta(r_0)}{\sigma k_1^2} = \frac{W}{R_0}, W = \frac{2\gamma w \ell}{\sigma k_1^2}, A = a u_0^n,$$

$$D = \frac{d}{k_1 \ell^2}, K_2 = \frac{k_2}{k_1}, K_3 = \frac{k_3}{k_1}, U_1 = \frac{u_1}{u_0},$$

$$L_0 = \frac{\ell_0}{\ell} (< 1), X_{10} = \frac{x_{10}}{\ell}, X_{20} = \frac{x_{20}}{\ell}$$

である。

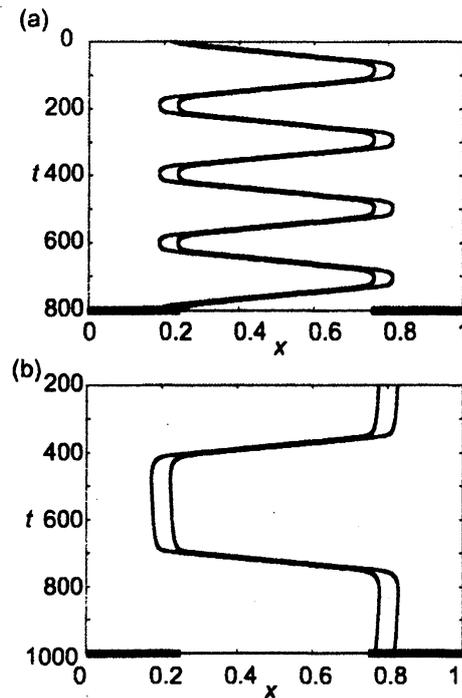


図 8 式 (19) - (26) に基づいた、数値計算結果の時空間プロット。パラメータの設定は  $\mu = 0.2$ 、 $R_0 = 0.05$ 、 $E_0 = 5 \times 10^{-5}$ 、 $A = 1$ 、 $n = 4$ 、 $W = 0.1$ 、 $D = 2.5 \times 10^{-5}$ 、 $L_0 = 0.25$ 、 $U_0 = 1$ 、 $K_2 = 1$ 、 $K_3 = 1$ 、 $X_{10} = 0.23$ 、 $X_{20} = 0.27$  となっている。(a) と (b) ではパラメータ  $U_1$  の値が異なっており、(a)  $U_1 = 0.65$ 、(b)  $U_1 = 0.658$  となっている。 $x$  軸沿いの太い線の領域が酸で処理された領域を想定している。油滴は (a) 連続的あるいは (b) 停止後の反転運動を示している。

## 6 数値計算結果

ここで、我々はここまで導いた運動方程式 [式 (19) - (23)] および初期条件・境界条件 [式 (24) - (26)] に基づき、数値シミュレーションを行った。数値計算は  $U_1$  を除くパラメータは、同一のパラメータを用いて行い、 $\mu = 0.2$ 、 $R_0 = 0.05$ 、 $E_0 = 5 \times 10^{-5}$ 、 $A = 1$ 、 $n = 4$ 、 $W = 0.1$ 、 $D = 2.5 \times 10^{-5}$ 、 $L_0 = 0.25$ 、 $U_0 = 1$ 、 $K_2 = 1$ 、 $K_3 = 1$ 、 $X_{10} = 0.23$ 、 $X_{20} = 0.27$  とした。ここで  $U_1$  は酸で処理された領域と未処理の領域の STA<sup>+</sup> イオンの飽和吸着濃度の比を示しており、 $U_1 = 1$  で処理された領域と未処理の領域の差がない状態、 $U_1 = 0$  で処理された領域に STA<sup>+</sup> イオンが全く吸着しない状態を示している。これらの数値計算結果の時空間図を図 8 および図 9 に示す。

ここで、 $U_1$  が十分に小さい時 ( $U_1=0.65$ )、すなわち STA<sup>+</sup> イオンが酸で処理された領域に付着しにくい時、油滴は図 8(a) のように酸で処理されていない領域内を往復運動する。しかしながら  $U_1$  が少しでも大きくなると ( $U_1=0.658$ ) 油滴はすぐに反転運動を示さず、処理された境界付近に長時間停止しその後反転する、すなわち図 8(b) のような間欠的な往復運動を示すこととなる。更に大きな  $U_1$  の値では、油滴は最早反転することが出来なくなり、図 9 のような挙動を示すこととなる。油滴は酸で処理された領域に入り込み、 $U_1$  の値に

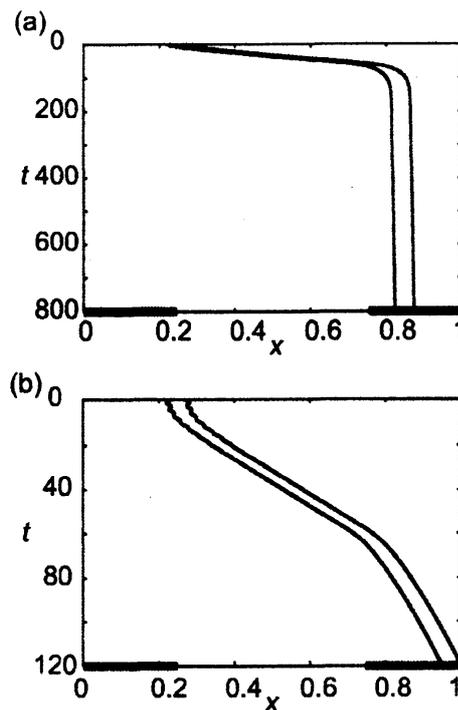


図9 式(19) - (26)に基づいた、数値計算結果の時空間プロット。図8とはパラメータ  $U_1$  の値のみが異なり、(a)  $U_1 = 0.68$ 、(b)  $U_1 = 0.75$  である。 $x$  軸沿いの太い線の領域が酸で処理された領域を想定している。油滴は (a) 停止あるいは (b) 速度の低下を示している。

よってはゆっくりと前進したり、あるいは停止したりする。

これらの油滴の特徴的な運動の差は、酸の影響を示すパラメータ  $U_1$  の非常に小さな差によって実現されている。この数値計算の結果は、実験で観測されていた様々な特徴的な運動様相が、酸による処理の微小な差によって引き起こされているということを示唆している。実際、往復運動 [図 2(b)] や境界での停止 [図 3(a)]、更には酸で処理された領域への減速しての入り込み [図 3(b)] は実験設定としては同一の条件において見られた。数値計算の結果とこれらの実験事実を併せて考えると、様々な特徴的な境界領域での油滴の振る舞いは、酸で処理された基板表面の、界面活性剤の付着飽和密度の微小な差により実現されていると考えられる。

また、数値計算において、式 13 に含まれているガラス界面上での拡散の効果を無視すると、図 8(b) において示された間欠的な往復運動や、図 9(a) において示された油滴の領域境界での停止が見られないことが解った。自発運動液滴の運動へガラス界面上での溶質の拡散が大きな影響を与えうことは Thiele らにより報告されている [20, 21]。しかしながら彼らのケースにおいては、拡散の速度が非常に大きく、油滴速度とほぼ同等の場合を考えている。今回の我々の状況においては、ガラス表面処理の境界領域において、油滴の速度の低下が見られ、そのためガラス界面上での拡散の効果が顕在化されたものと考えられる。このように、表面の処理の境界が存在する条件下においては、通常非常に小さいためあまり考慮に入れられない固体基板上的拡散の効果が重要になることが示唆される。

図 10 は油滴の  $x$  方向の見た目の長さの時間変化と、油滴の重心の速度の時間変化を示している。油滴速度

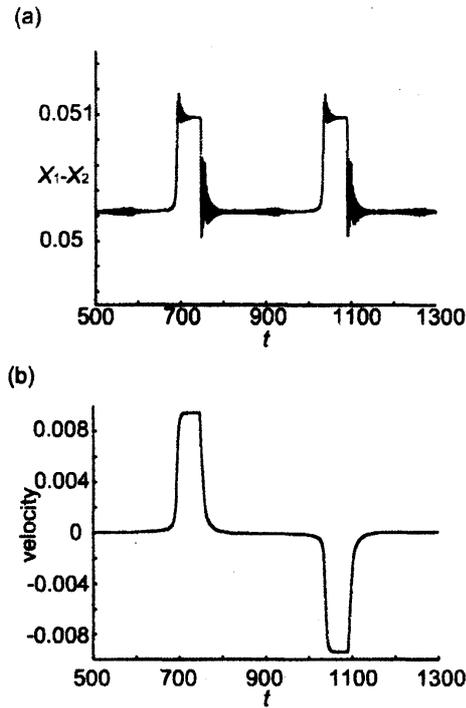


図10 往復運動 [図8(b)]の時の、(a)長さ  $X_1 - X_2$  および (b)油滴速度の時間変化の様子。

が大きい時、油滴の長さが大きいことが示されており、このことは油滴は前方から引っ張られるような運動をしていることが示唆される。

## 7 モデルの検討

ここで、モデルの式 (10, 11, 12, 13, 14) を変形し

$$\sigma \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -\mu_0 \frac{dx_1}{dt} + f_1 - \beta(x_1 - x_2 - r_0) \quad (27)$$

$$\sigma \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -\mu_0 \frac{dx_2}{dt} + f_2 - \beta(x_2 - x_1 + r_0) \quad (28)$$

$$E(u) = e_0 - \alpha u \quad (29)$$

$$f_i = - \left. \frac{\partial E}{\partial x} \right|_{x=x_i} = \alpha \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=x_i} \quad (30)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = d \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + F(u, x, x_1(t), x_2(t)) \quad (31)$$

$$F(u, x, x_1(t), x_2(t)) = \begin{cases} -ku & (x_2(t) \leq x \leq x_1(t)) \\ -k(u - u_{\text{out}}) & \text{otherwise} \end{cases} \quad (32)$$

の定常解を求めることで、今回の解析を行う。ここで  $\alpha$  は正の定数であり、 $u_{\text{out}}$  は今回の数値解析では  $u_1$  または  $u_2$  であった。今回は、吸着脱離の速度定数と拡散係数を用いて空間の無次元化を行うこととすると、式 (27)-(32) は

$$\frac{d^2 \hat{X}_1}{d\hat{T}^2} = -\mu \frac{d\hat{X}_1}{d\hat{T}} + \hat{F}_1 - \hat{B}(\hat{X}_1 - \hat{X}_2 - \hat{R}_0) \quad (33)$$

$$\frac{d^2 \hat{X}_2}{d\hat{T}^2} = -\mu \frac{d\hat{X}_2}{d\hat{T}} + \hat{F}_2 - \hat{B}(\hat{X}_2 - \hat{X}_1 + \hat{R}_0) \quad (34)$$

$$\frac{\partial \hat{U}}{\partial \hat{T}} = -\hat{U} + \hat{P} + \frac{\partial^2 \hat{U}}{\partial \hat{X}^2} \quad (35)$$

$$\hat{P} = \begin{cases} 0 & (\hat{X}_2 \leq x \leq \hat{X}_1) \\ \delta & \end{cases} \quad (36)$$

$$\hat{F}_i = - \left. \frac{\partial E}{\partial \hat{X}} \right|_{\hat{x}=\hat{x}_i} = \hat{A} \left. \frac{\partial \hat{U}}{\partial \hat{X}} \right|_{\hat{x}=\hat{x}_i} \quad (37)$$

ここで、各無次元変数は

$$\hat{T} = kt, \quad \hat{U} = \frac{u}{u_0}, \quad \delta = \frac{u_{\text{out}}}{u_0}, \quad \hat{X} = \sqrt{\frac{k}{d}}x, \quad \hat{X}_i = \sqrt{\frac{k}{d}}x_i \quad (38)$$

$$\hat{R}_0 = \sqrt{\frac{k}{d}}r_0, \quad \mu = \frac{\mu_0}{\sigma k}, \quad \hat{B} = \frac{\beta}{\sigma k^2}, \quad \hat{A} = \frac{u_0 \alpha}{\sigma k d} \quad (39)$$

となる。さらに、

$$\hat{Y} = \frac{\hat{X}_1 + \hat{X}_2}{2}, \quad \hat{L} = \hat{X}_1 - \hat{X}_2 \quad (40)$$

とすると、式 (33, 34) は、

$$\ddot{\hat{Y}} = -\mu \dot{\hat{Y}} + \frac{\hat{F}_1 + \hat{F}_2}{2} \quad (41)$$

$$\ddot{\hat{L}} = -\mu \dot{\hat{L}} + (\hat{F}_1 - \hat{F}_2) - 2\hat{B}(\hat{L} - \hat{R}_0) \quad (42)$$

となる。 $\hat{Y}$  と  $\hat{L}$  が一定であると言う仮定の下得られる定常解を求める。 $v = \dot{\hat{Y}}$  とすると、

$$\hat{U}(\hat{X}, \hat{T}) = \hat{U}(\hat{X} + v\hat{T}, \hat{T}) \quad (43)$$

より、式 (35) は

$$v \frac{\partial \hat{U}}{\partial \hat{X}} = -\hat{U} + \hat{P} + \frac{\partial^2 \hat{U}}{\partial \hat{X}^2} \quad (44)$$

となる。更に

$$\hat{U} \in C^1(R) \quad (45)$$

という条件を課すと式 (44) は解け  $\hat{U}$  は

$$\hat{U} = \begin{cases} \bar{U}_1 \exp(\alpha_+(\hat{X} - \hat{X}_1)) + \bar{U}_2 \exp(\alpha_-(\hat{X} - \hat{X}_2)) & (\hat{X}_2 < \hat{X} < \hat{X}_1) \\ \delta + \bar{U}_1 \exp(\alpha_-(\hat{X} - \hat{X}_1)) & (\hat{X}_1 < \hat{X}) \\ \delta + \bar{U}_2 \exp(\alpha_+(\hat{X} - \hat{X}_2)) & (\hat{X} < \hat{X}_2) \end{cases} \quad (46)$$

ここで、

$$\alpha_{\pm} = -\frac{v}{2} \pm \theta, \quad \theta = \frac{1}{2}\sqrt{v^2 + 4} \quad (47)$$

である。これらの解を式 (45) の条件を満たすように接続すると、

$$\bar{U}_1 = \frac{\delta\alpha_-}{\alpha_- - \alpha_+}, \quad \bar{U}_2 = \frac{\delta\alpha_+}{\alpha_+ - \alpha_-}, \quad \hat{U}_1 = -\frac{\delta\alpha_+(1 - e^{-\alpha_- \hat{L}})}{\alpha_- - \alpha_+}, \quad \hat{U}_2 = -\frac{\delta\alpha_-(1 - e^{-\alpha_+ \hat{L}})}{\alpha_+ - \alpha_-} \quad (48)$$

となる。すると

$$\frac{\hat{F}_1 + \hat{F}_2}{2} = \frac{\hat{A}\delta}{\sqrt{v^2 + 4}} \exp\left(-\frac{\hat{L}}{2}\sqrt{v^2 + 4}\right) \sinh\left(\frac{v\hat{L}}{2}\right) \quad (49)$$

$$\hat{F}_1 - \hat{F}_2 = \frac{2\hat{A}\delta}{\sqrt{v^2 + 4}} \left(1 - \exp\left(-\frac{\hat{L}}{2}\sqrt{v^2 + 4}\right) \cosh\left(\frac{v\hat{L}}{2}\right)\right) \quad (50)$$

が導き出される。このことから、 $\hat{L}$  および  $v$  の定常解は

$$\frac{\mu}{\hat{A}\delta} v = \frac{1}{\sqrt{v^2 + 4}} \exp\left(-\frac{\hat{L}}{2}\sqrt{v^2 + 4}\right) \sinh\left(\frac{v\hat{L}}{2}\right) \quad (51)$$

$$\hat{L} - \hat{R}_0 = \frac{\hat{A}\delta}{\hat{B}\sqrt{v^2 + 4}} \left(1 - \exp\left(-\frac{\hat{L}}{2}\sqrt{v^2 + 4}\right) \cosh\left(\frac{v\hat{L}}{2}\right)\right) \quad (52)$$

を解くことにより得られる。ここで、 $v = 0$  は常に式 (51) を満たすので、この点に注目して解析を行う。

$v = 0$  において式 (52) は

$$\hat{L}_0 = \hat{R}_0 + \frac{\hat{A}\delta}{2\hat{B}} (1 - e^{-\hat{L}_0}) > \hat{R}_0 \quad (53)$$

を満たす解  $\hat{L}_0$  を持つ。また、

$$g(v, \hat{L}) = \frac{1}{\sqrt{v^2 + 4}} \exp\left(-\frac{\hat{L}}{2}\sqrt{v^2 + 4}\right) \sinh\left(\frac{v\hat{L}}{2}\right) \quad (54)$$

とすると、

$$g(v, \hat{L}) = \frac{v}{\theta} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\theta)^n}{n!(2m+1)!} \left(\frac{v}{2}\right)^{2m} \hat{L}^{n+2m+1} \quad (55)$$

より

$$\left. \frac{\partial^n g(v, \hat{L})}{\partial \hat{L}^n} \right|_{v=0} = 0 \quad (56)$$

である。よって

$$\left. \frac{d^n g(v, \hat{L})}{dv^n} \right|_{v=0} = \left. \frac{\partial^n g(v, \hat{L})}{\partial v^n} \right|_{v=0} \quad (57)$$

としてよい。ここで、

$$\left. \frac{\partial g(v)}{\partial v} \right|_{v=0} = \frac{\hat{L}e^{-\hat{L}}}{4} \quad (58)$$

$$\left. \frac{\partial^2 g(v)}{\partial v^2} \right|_{v=0} = 0 \quad (59)$$

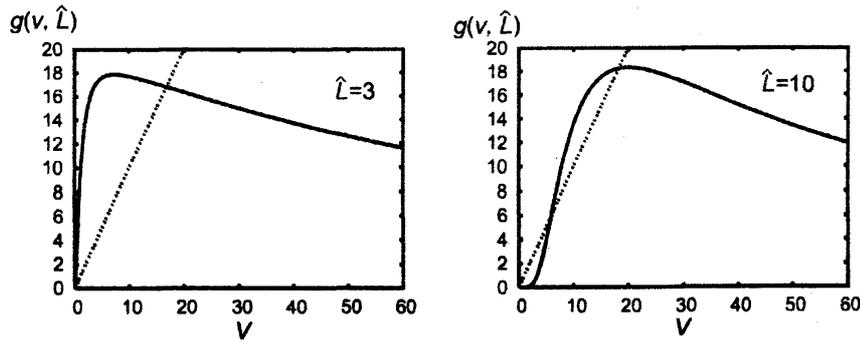


図 11  $g(v, \hat{L})$  の  $\hat{L} = 3, 10$  での速度に対する振る舞いの様子。傾き 1 のグラフを破線にて示している。 $\hat{L} = 3$  では  $\mu/\hat{A}\delta$  に対し超臨界的な分岐を示すのに対し、 $\hat{L} = 10$  では垂臨界的な分岐を示すことが見て取れる。

$$\left. \frac{\partial^3 g(v)}{\partial v^3} \right|_{v=0} = \frac{\hat{L}e^{-\hat{L}}}{16} (\hat{L}_0^2 - 3\hat{L} - 3) = \frac{\hat{L}e^{-\hat{L}}}{16} (\hat{L} - \hat{L}_+) (\hat{L} - \hat{L}_-) \quad (60)$$

ただし

$$\hat{L}_{\pm} = \frac{1}{2}(3 \pm \sqrt{21}) \quad (61)$$

となる。よって  $0 < \hat{L}_0 < \hat{L}_+$  の時、 $v = 0$  は  $\mu/\hat{A}\delta > \hat{L}_0 e^{-\hat{L}_0}$  では安定固定点であり、 $\mu/\hat{A}\delta < \hat{L}_0 e^{-\hat{L}_0}$  では不安定固定点である。一方、 $\hat{L}_+ < \hat{L}_0$  でも  $\mu/\hat{A}\delta > \hat{L}_0 e^{-\hat{L}_0}$  では安定固定点であり、 $\mu/\hat{A}\delta < \hat{L}_0 e^{-\hat{L}_0}$  では不安定固定点であるが、 $\mu/\hat{A}\delta > \hat{L}_0 e^{-\hat{L}_0}$  のある領域より  $v = 0$  以外に安定固定点と不安定固定点が生じることがわかる。つまり、 $0 < \hat{L}_0 < \hat{L}_+$  の時は  $\mu/\hat{A}\delta$  に対し超臨界的な分岐を示すのに対し、 $\hat{L}_+ < \hat{L}_0$  の時は、垂臨界的な分岐を示すと言える。

## 8 まとめ

本研究において、我々は自発運動する油滴の運動に対する基板の化学処理による影響を調べた。実験において、油滴の運動に対して、化学処理境界の存在が大きな影響を与えることが示された。油滴は化学処理境界において、反転、停止後の反転、停止、減速しての化学処理領域への突入といった様々な運動様相を示すことが解った。しかしながらこれらの様々な運動様相はほぼ同一の実験設定において見られた。これらの実験結果を解釈するため、我々は単純なバネ-ビーズモデルを構築し、数値計算を行った。この数理モデルに基づいた数値計算は実験結果をよく再現した。加えてこの数値計算により、酸で処理された領域への界面活性剤の飽和吸着濃度の微小な差により特徴的な油滴の運動様相の劇的な変化が生じることが示唆された。このことは、実験で見られた様々な運動様相がほぼ同一の実験設定において見られたことをよく説明している。加えて、これらの数理モデルと実験結果を併せることで、油滴の主な駆動力が前方への引っ張りとして現れていることが示唆された。また、固体基板上において表面状態の境界が存在する条件下においては、固体基板上に付着した界面活性剤の拡散の効果が顕在化し、自発運動液滴の運動に大きな影響を示すことが解った。

しかしながら、これらの数値計算による結果は、実験結果をよく説明するものの、その有効性を実験的に示したとは言いがたい。今後の発展的な研究として、ガラス界面の化学的な処理を精密に行い、数理モデルの検証が行われることが望まれる。

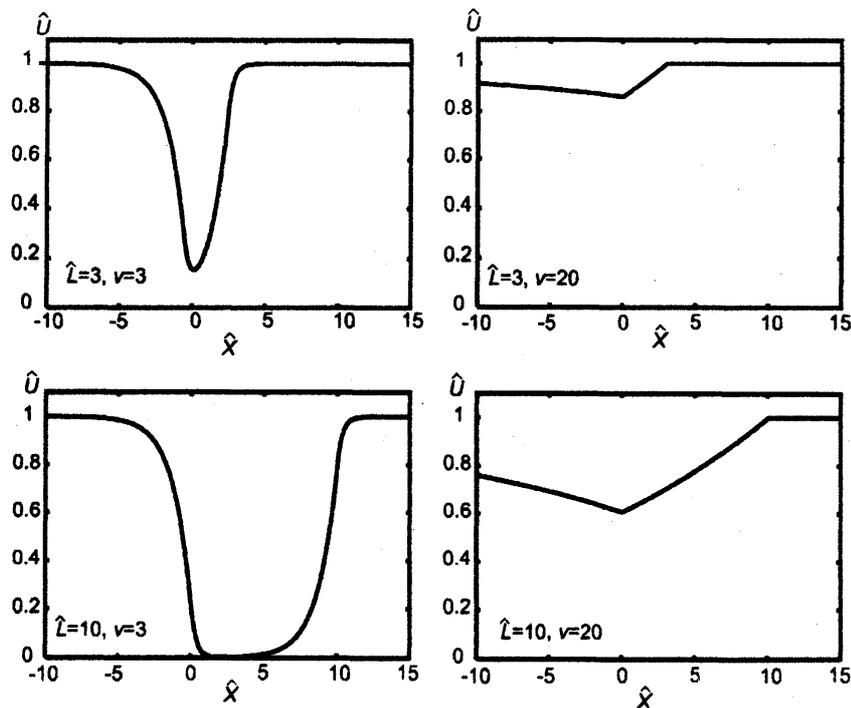


図12  $\hat{L} = 3, 10$  および  $\nu = 3, 20$  での  $U$  の空間分布の様子、どちらも  $X_2 = 0$  とした。 $\hat{L} = 10, \nu = 3$  では液滴前後の様相が似通ってきている様子が見られるのに対し、 $\hat{L} = 3, \nu = 3$  では依然として前後の様相の差が見て取れる。

一方、この研究によって、自発運動する油滴は酸で処理された領域を避けること、さらには、その機構に本質的に酸の処理の勾配が重要な役割を示していることが解った。このことは、微生物が微小な溶質の勾配を感知して、ケモタクシスを示すことを考えると、生体の運動とセンシングの関連性を考える上で有効なモデル系となることが考えられる。

## 参考文献

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Statistical Physics 3rd Ed.* Butterworth-Heinemann, (1980). Revised and Enlarged by E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, Translated by J. B. Sykes and M. J. Kearsley.
- [2] A. A. Nepomnyashchy, M. G. Velarde, and P. Colinet. *Interfacial Phenomena and Convection.* Chapman & Hall/CRC monographs and surveys in pure and applied mathematics, (2001).
- [3] H. Kitahata and K. Yoshikawa. *Physica D*, **205**, 283, (2005).
- [4] H. P. Greenspan. *J. Fluid Mech.*, **84**, 125, (1978).
- [5] M. K. Chaudhury and G. M. Whitesides. *Science*, **256**, 1539, (1992).
- [6] C. D. Bain, G. D. Burnett-Hall, and R. R. Montgomery. *Nature*, **372**, 414, (1994).
- [7] K. Ichimura, S. K. Oh, and M. Nakagawa. *Science*, **288**, 1624, (2000).
- [8] C. D. Bain and G. M. Whitesides. *Langmuir*, **5**, 1370, (1989).

- [9] F. Domingues Dos Santos and T. Ondarçuhu. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2972, (1995).
- [10] J. Bico and D. Quéré. *Europhys. Lett.*, **51**, 546, (2000).
- [11] S. Lee and P. E. Laibinis. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5395, (2000).
- [12] S. W. Lee, D. Y. Kwok, and P. E. Laibinis. *Phys. Rev. E*, **65**, 051602, (2002).
- [13] Darsh R. Wasan, Alex D. Nikolov, and Howard Brenner. *Science*, **291**, 605, (2001).
- [14] S. Daniel, M. K. Chaudhury, and J. C. Chen. *Science*, **291**, 633, (2001).
- [15] C. D. Bain. *ChemPhysChem*, **2**, 580, (2001).
- [16] A. K. Schmid, N. C. Bartelt, and R. Q. Hwang. *Science*, **290**, 1561, (2000).
- [17] P. G. de Gennes. *Physica A*, **249**, 196, (1998).
- [18] F. Brochard. *Langmuir*, **5**, 432, (1989).
- [19] M. E. R. Shanahan and P. G. de Gennes. *C. R. Acad. Sci. Paris II*, **324**, 261, (1997).
- [20] Uwe Thiele, Karin John, and Markus Bär. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 027802, (2004).
- [21] K. John, Markus Bär, and U. Thiele. *Euro. Phys. J. E*, **18**, 183, (2005).
- [22] M. Dupcyrat and E. Nakache. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **5**, 134, (1978).
- [23] E. Nakache, M. Dupcyrat, and M. Vignes-Adler. *J. Colloid Interface Sci.*, **94**, 187, (1983).
- [24] S. Kai, E. Ooichi, and M. Imaseki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 1274, (1985).
- [25] S. Kai, S. C. Müller, T. Mori, and M. Miki. *Physica D*, **50**, 412, (1991).
- [26] K. Yoshikawa and N. Magome. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3352, (1993).
- [27] N. Magome and K. Yoshikawa. *J. Phys. Chem.*, **100**, 19102, (1996).
- [28] R. C. Srivastava R. P. Rastogi. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **93**, 1, (2001).
- [29] Y. Sumino, N. Magome, T. Hamada, and K. Yoshikawa. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 068301, (2005).
- [30] K. Yoshikawa and Y. Matsubara. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4423, (1984).
- [31] S. Nakata, K. Takemura, and Y. Hayashima. *Forma*, **13**, 387, (1998).
- [32] J. M. Mato, A. Losada, V. Nanjundiah, and T. M. Konijn. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **72**, 4991, (1975).
- [33] C. A. Parent and P. N. Devreotes. *Science*, **284**, 765, (1999).
- [34] R. Atkin, V. S. J. Craig, E. J. Wanless, and S. Biggs. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **103**, 219, (2003).
- [35] G. A. Parks. *Chem. Rev.*, **65**, 177, (1965).
- [36] R. H. Yoon, T. Salmam, and G. Donnay. *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 483, (1979).