

博士論文

化学的に駆動される有機構造体の運動  
制御に関する研究

諸橋 博昭  
平成 30 年

## 目次

- 1, 序論・・・p.4
- 2, 自己駆動現象の物理・・・p.9
  - 2-1, 流体の運動方程式・・・p.9
  - 2-2, 界面張力・・・p.10
  - 2-3, ゼータ電位・・・p.11
  - 2-4, Diffusio phoresis・・・p.14
  - 2-5, Marangoni 効果による自己駆動・・・p.17
  - 2-6, 束縛力学系の理論的な扱い・・・p.21
- 3, 実験 1 オレイン酸棒状分子集合体の回転運動・・・p.24
  - 3-1, イントロダクション p.24
  - 3-2, 実験方法・・・p.25
  - 3-3, 実験結果・・・p.26
  - 3-4, 考察・・・p.29
  - 3-5, 実験 1 のまとめ・・・p.31
- 4, 実験 2 界面活性剤溶液中でのチューブ状リン脂質膜の自己駆動現象・・・32
  - 4-1, イントロダクション・・・p.32
  - 4-2, 実験方法・・・p.33
    - 4-2-1 チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象(実験 2-1)・・・p.33
    - 4-2-2 DMPC チューブ状リン脂質膜のオレイン酸ナトリウム水溶液中における自己駆動現象(実験 2-2)・・・p.34
    - 4-2-3 DMPC チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象における温度依存性(実験 2-3)・・・p.36
    - 4-2-4 電荷の異なる界面活性剤溶液中での DMPC チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象(実験 2-4)・・・p.36
    - 4-2-5 DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液のゼータ電位測定(実験 2-5)・・・p.37
    - 4-2-6 DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液の混合溶液の濁度測定(実験 2-6)・・・p.38
  - 4-3, 実験結果・・・p.38
    - 4-3-1 チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象(実験 2-1)・・・p.38
    - 4-3-2 DMPC チューブ状リン脂質膜のオレイン酸ナトリウム水溶液中における自己駆動現象(実験 2-2)・・・p.39
    - 4-3-3 DMPC チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象における温度依存性(実験 2-3)・・・p.43
    - 4-3-4 電荷の異なる界面活性剤溶液中での DMPC チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象(実験 2-4)・・・p.45
    - 4-3-5 DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液のゼータ電位測定(実験 2-5)・・・p.49
    - 4-3-6 DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液の混合溶液の濁度測定(実験 2-6)・・・p.50

4-4, 考察:自己駆動チューブ状リン脂質膜の温度依存性の起源・・・	p.50
4-5, 実験2のまとめ・・・	p.52
5, 実験3 拘束条件下における樟脳船の運動挙動・・・	p.53
5-1, イントロダクション・・・	p.53
5-3, 拘束条件の違いによる自己駆動現象のダイナミクスの変化(実験3-1)・・・	p.55
5-4, 剛体棒によって繋がれた樟脳船の自己駆動ダイナミクス(実験3-2)・・・	p.64
5-5, 樟脳船の同期現象・・・	p.79
5-6, 実験3のまとめと今後の展望・・・	p.81
6, 本研究のまとめ・・・	p.83
7, 付録・・・	p.85
7-1 界面活性剤溶液中におけるチューブ状リン脂質膜の自己駆動現象(実験2)における動画解析・・・	p.85
7-2 実験3で用いた3Dモデルの寸法の詳細・・・	p.88
7-3 拘束条件の違いによる自己駆動現象のダイナミクスの変化(実験3-1)における動画解析・・・	p.92
7-4 剛体棒によって繋がれた樟脳船の自己駆動ダイナミクス(実験3-2)における動画解析・・・	p.94
8, 参考文献・・・	p.100
9, 謝辞・・・	p.106

# 1, 序論

動物は外力の助けを借りずに自らの体を動かすことができる。本論文では、このように外力が無くとも並進移動または変形を行うことを「自己駆動」もしくは「自己駆動現象」と呼ぶ。また、自己駆動を行う物体のことを総称して「自己駆動体」と呼ぶこととする。自己駆動は動物が生きていく上で欠かすことのできない機能である。食料の調達、捕食者からの逃避、光や熱といった外的な刺激から逃れるなど、「自ら動ける」ということは動物に生存のための大きなメリットをもたらしている。動物が自発的に動くという現象は我々にとってはさして不思議な現象ではないが、物理学的に考えると非自明な現象である。物理学における基本法則の一つとして、ニュートンの運動方程式がある。

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F} \quad (1-1)$$

ここで $m$ は物体の質量、 $\mathbf{r}$ は物体の重心位置、 $\ddot{\mathbf{r}} = d^2\mathbf{r}/dt^2$ 、 $\mathbf{F}$ は物体に働く力を表す。この運動方程式から分かるように物体が等速直線運動以外の運動を行うには必ず物体に力が働いていなくてはならない。この事実からも、自己駆動現象が非自明な運動であることは分かるだろう。では、どうすれば自己駆動現象が起きうるのか。ここでは様々な動物がどのように自己駆動しているのかについて、そのメカニズムを概観する。

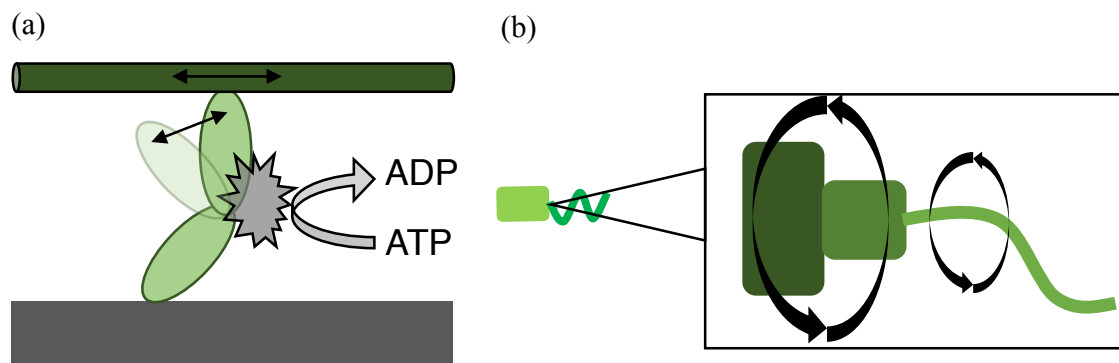


Fig.1-1 モータータンパク質の模式図 (a) 筋肉のフィラメント状タンパク質を動かすミオシン。ATP を ADP に分解する反応を触媒する過程でタンパク質が局所的に変形し、フィラメント状タンパク質を手繰り寄せるように収縮させる。 (b)べん毛モーターの模式図。べん毛の基部にあるタンパク質(べん毛モーター)が回転することでべん毛も回転する。

動物は数  $\mu\text{m}$  サイズの微生物からクジラのように 10 m を超えるサイズまで、幅広い大きさのスケールに渡って存在している。しかし、我々がよく目にするような動物（大きさが数 cm の昆虫や 1m を超えるような哺乳類など）は大きさのスケールこそ違えども、自己駆動を行うためのメカニズムは同じであると言って良い。これらの動物は筋肉の収縮を利用し、体を変形させることで自己駆動を行なっている。筋肉の収縮はミオシンというモータータンパク質の一種が変形し、その過程でアクチンと呼ばれる繊維状のタンパク質を手繰り寄せることで起きている[1] (Fig. 1-1(a))。そしてミオシンの変形はミオシンの活性サイトにおいて ATP 分子が ADP 分子



になる化学反応によって誘起されている。

大きさが数  $\mu\text{m}$  程度の運動性の微生物の場合、微生物ごとに多様な自己駆動のメカニズムを有する。以下に代表的な例を挙げる[2]。

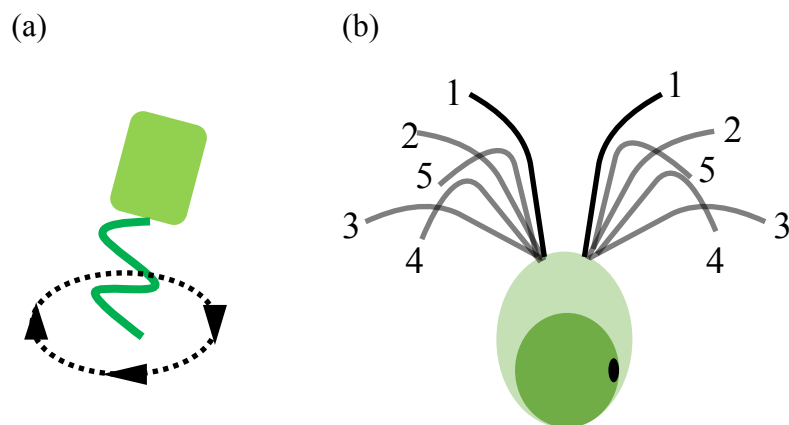


Fig.1-2 運動する微生物の模式図 (a)大腸菌の模式図。螺旋状に束ねたべん毛を回転させることで推進力を得ている。(b)クラミドモナスの模式図。鞭毛を平泳ぎのように周期的に変形させることで推進力を得ている。図中の1-5の順に鞭毛を動かす。

大腸菌は回転するモータータンパク質(べん毛モーター)にべん毛が結合しており、べん毛モーターの回転 (Fig. 1-1(b)) によってべん毛が螺旋状に回転し、推進力を得ている (Fig. 1-2(a))。このべん毛モーターの回転は細胞内外の電位差(水素イオン濃度差もしくはナトリウムイオン濃度差)によって駆動される。クラミドモナスは二本一對の鞭毛を持ち、それらをあたかも人間の平泳ぎのように周期的に変形させることで推進力を得ている (Fig. 1-2(b))。クラミドモナスの鞭毛の変形は筋肉の場合と同様、フィラメントに結合したモータータンパク質の変形による。ただし、フィラメントを構成するタンパク質やモータータンパク質の種類は人間のそれとは異なる。鞭毛の変形を誘起しているのは筋肉の場合と同様、ATP 分子が ADP 分子に分解される化学反応である。

ここまで微生物や我々がよく見る動物の運動メカニズムを簡単に説明してきた。ここまで説明してきた動物どれにも共通しているのは化学反応が運動を誘起していると言う点である。動物は運動方程式(1-1)の右辺に現れる力を、化学反応を利用して自ら生み出しているのである。物理的には、化学反応とは系内の化学エネルギーの変化と捉えることができる。動物の自己駆動現象とは、「自身の持つ化学エネルギーを力に変換する一連の過程」であると考えられる。化学エネルギーを直接運動(力)に変換する点で、車のエンジンや電気製品のモーターとは異なっている。エンジンや工業的なモーターは化学エネルギーを一旦電気などの別のエネルギー形態に変換してから運動に変換している。この違いがどのような利点を生物にもたらしているかはいまだ不明瞭であるが、モータータンパク質の与えられた化学エネルギーに対する運動変換効率が非常に高いという報告例もある[3]。また、化学反応を利用した運動は明らかに非平衡状態でなければ実現できない。非平衡系における物理法則の探求という意味でも、動物の自己

駆動現象の研究は興味深いものであると言える。

先ほど、動物の自己駆動現象は「自身の持つ化学エネルギーを力に変換する一連の過程」であると述べた。近年、「化学エネルギーの変化を如何に運動に変換するか」という点のみに着目し、生命系に拘らずに様々な方法で化学反応によって運動が誘起されるモデル実験系が構築されてきた[4], [5]。運動する動物は先にも述べたように幅広い大きさのスケールに渡って存在している。実験室でこれらの生物の観察や実験系の構築を行い、普遍的な物理を抽出するのは難しい。モデル実験系を用いることにより、化学エネルギーの変化と自己駆動の間を結ぶ物理法則の探求と検証が生物そのものを用いるよりは容易になる。また、モデル実験系は工業的応用の道も切り開きつつある。自己駆動現象を利用し、薬剤運搬システム[6]や特定の化学物質を検知するセンサー[7]、アクチュエータ[8]などを構築する方法が議論されている。工業的応用の観点からは、動物の自己駆動現象は扱いやすいとは言えない。先に述べたように多くの生物において自己駆動を誘起するための化学反応は ATP 分子を ADP 分子に分解する反応である。この反応はエネルギーを効率よく安定して供給できるという点において優れた反応であるが[3]、逆に生物はこれ以外の化学反応、化学刺激では自己駆動できないという制約がある。モデル実験系の構築により、ATP-ADP 分解反応以外を用いた自己駆動体が作成できれば、より広い応用法、例えば生物が活動できないほど汚染された場所を自律的に発見し、その部分を浄化するシステムなどへの応用が期待できる[9]。

ここで、化学反応によって自己駆動を誘起するために必要な条件について簡単に考えてみたい。自己駆動とは単なるブラウン運動ではなく、一定の方向に向かって並進運動、もしくは規則的に変形する運動である。よって球対称な系(自己駆動体が球かつ化学反応も自己駆動体から見て球対称に起こる)の場合、対称性から自己駆動現象は起こらない。よって自己駆動体そのもの、もしくは実験系に異方性が存在しなくてはならない(キュリーの原理)。

この異方性がどのように実験系に実装されているかにより、モデル実験系は大まかに二つに分けることができる。これらのモデル実験系についての詳細は次章で述べる。ここでは簡単に紹介する。一つ目は自己駆動体の表面の一部を修飾することで、自己駆動体自身に異方性を持たせた場合である。代表的な例に過酸化水素溶液中の Janus 粒子[5], [10]が挙げられる。Janus 粒子とはプラスチックのコロイド粒子(直径数  $\mu\text{m}$ )表面の一部分を金属でコーティングした粒子である。ポリスチレン(PS)コロイドの半面を金、もしくは白金で覆った Janus 粒子を過酸化水素溶液中に置いた際、過酸化水素の分解反応  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  が金属で覆った部分で促進され、過酸化水素と生成された酸素の濃度勾配がコロイド周囲にできる。この濃度勾配が自己駆動体周囲の流体に圧力勾配を生み出し、Janus 粒子は自己駆動現象を示す。このように濃度勾配に誘起された圧力勾配によって自己駆動現象が起こるメカニズムは Diffusio phoresis と呼ばれている。Janus 粒子は過酸化水素溶液中だけでなく、電場や温度勾配下でも特異な運動挙動を示す[11], [12]。しかし、本研究では化学刺激による自己駆動現象をターゲットに研究を行うため、これらの詳細については触れない。

もう一つの種類のモデル実験系は化学的な刺激によって粒子表面、もしくは粒子周囲の水の

界面張力が不均一になることを利用している。これは一般に Marangoni 効果と呼ばれる[13]。このモデル実験系は自己駆動体が液体のものと固体のものに大別できる。自己駆動体が液体の場合、界面活性剤水溶液中の油滴(直径 mm~cm 程度)が自己駆動現象を示す場合が多い[4][14]。逆に有機溶媒中の界面活性剤水溶液の水滴が自己駆動現象を起こす場合もある[15]。この場合、油滴表面における界面活性剤分子の濃度の不均一性が油滴表面における界面張力の不均一性を誘起する。この界面張力の不均一性によって油滴は自己駆動現象を示す。このような現象は Marangoni 効果と呼ばれる。自己駆動体が固体の場合、最も有名なモデル実験系は水面に浮かべた樟脳船である[16], [17]。樟脳の塊(mm ~ cm)を水面に浮かべるだけで、樟脳粒が水面上を自己駆動する様子が観察できる。樟脳粒をプラスチックの板などに接着剤などを用いて接着すると、プラスチック板と樟脳船が一体となって自己駆動する[18]。樟脳流の自己駆動現象も界面張力の不均一性の観点から説明され[19], [20]。

どのモデル実験系も、特定の化学種の濃度勾配を利用していることに違いはない。Diffusio phoresis の場合は濃度勾配が圧力勾配となり、粒子を駆動する力となる。Marangoni 効果を利用する場合は濃度勾配が界面張力の勾配となり、粒子を駆動する力となる。圧力と界面張力として力が現れることからわかるように、これら二つの効果は流体に加わる力を圧力方向とずり応力の方向に分解しているにすぎない。Anderson が指摘しているように[21]、これら二つの効果は独立して発生するものではなく、化学刺激により濃度勾配が形成されればどちらの効果も現れ得るものである。ただし、どちらの効果がより支配的かは化学反応の詳細と自己駆動体の界面の性質に依存する。

以上、簡単に自己駆動のモデル実験系とそれらに対する理論的な研究を概観した。自己駆動現象の特徴である「化学エネルギー変化の運動への変換」という点に関しては系に存在する、もしくは自発的に発生する対称性の破れによって生じた化学エネルギーの勾配が圧力勾配、界面張力勾配として物体に力としてはたらくというメカニズムで説明される。しかし、動物の自己駆動現象は単に上記の方法で生み出した力に従ってひたすら運動し続けるというものではない。動物には自身の運動をコントロールする仕組みが備わっている。動物は必要に応じて静止し、また動き出すということも可能である。また、運動の最中に特定の方向へ運動方向を変えろといったことも可能である。人間の歩行を考えて見ると分かるように、生み出した力を利用して足を周期的に回転させることで移動するなど、より複雑な運動モードによって自己駆動を制御している例もある。これらのように自身の自己駆動を制御する物理的な方法は何か。筆者は化学エネルギー変化によって誘起される自己駆動現象を制御する方法を模索することを本研究の目的とした。ここからは筆者が本研究で行なった実験との接続を意識して、筆者が考える既存のモデル実験系を発展させる方法を2つ挙げる。

#### 1: 新たな自由度を付加することによる自己駆動現象の制御

Diffusion phoresis にせよ、Marangoni 効果にせよ、用いる化学種と自己駆動体の界面の性質によってどのような運動挙動を示すかが決定される。言い換えれば、化学種と界面の性質が一

定であれば、運動挙動が途中で変わることはない。Marangoni 効果を利用する場合、はじめにどちらに動き出すかはゆらぎによって決まるためランダムであるが、一度動き出してしまえば基本的には一方向的な運動を続ける。実際の生物の動きを考えると、外界の刺激、情報を検知して運動の速度や方向を変えることは基本的な機能であると言える。もちろん、モデル実験系でも系の境界形状を利用した運動挙動の変化[22]や、diffusio phoresis の場合は複雑な濃度勾配を課すことによって運動方向を制御することは可能である[23]。しかし、この場合も運動の速度を自己駆動している最中に(つまり *run-time* に)外界の情報を検知して制御することに成功したモデル実験系は少ない。また、実際の生物の運動にしろ、それらを模倣したロボットが活躍する場を考えた際、境界形状のみで運動を制御するというのは現実的では無い。

この点を解決するために、我々は二つの方策を考えた。一つは並進運動を行う自己駆動ではなく、自転運動を行う自己駆動体を開発することである。自転運動を行う自己駆動体をモーターとし、ほかの分子集合体(リポソームなど)と接続することで全体として駆動する自己駆動体を開発できるのではないかと考えた。そのために、まず自転運動を行う自己駆動体の探索とその運動メカニズムの評価を行なった(実験 1)。二つ目の方策は外界の情報を検知して運動挙動を変化させるメカニズム、例えば外界からの刺激によって変形する自己駆動体や、外界の情報を検知して界面の性質を変える自己駆動体を開発することである(実験 2)。実験 1 については第 3 章、実験 2 については第 4 章で詳細を述べる。

## 2: 自己駆動体と「骨組み」との接続による新たな運動モードの創発

はじめに述べた通り、実際に生物を駆動させているのはモータータンパク質と呼ばれる一群のタンパク質である。これらは ATP-ADP 分解反応を用いて変形、もしくは回転して筋肉などを構成するフィラメント状のタンパク質を動かすことで、生物は全体として運動している。モータータンパク質は他から独立して運動しているのではなく、フィラメントに束縛されていることによって生物を動かしているのである。よりマクロな例を挙げると、筋肉と骨の関係が挙げられる。自己駆動を行うのは筋肉であるが、筋肉は骨に束縛されている。逆にこの束縛によって筋肉の単純な伸縮運動が全体として生物が行うような複雑な運動に変換され得るのではないかと筆者は考えた。既存のモデル実験系で、自己駆動を行わない物体(総称して本研究では骨組みと呼ぶ)と自己駆動体との束縛関係に着目した研究は筆者の知る限りは無い。筆者はこの束縛が自己駆動体の運動挙動にどのような影響を与えるかをモデル実験の解析と自ら構築した理論を通して考察した(実験 3)。実験 3 については第 5 章で詳細を述べる。

## 2, 自己駆動現象の物理

### 2-1 流体の運動方程式

今ある自己駆動体のモデル実験系はほとんどが流体中で自己駆動現象を示すものである。よって、自己駆動体の運動を記述するためには流体の運動を理解しなければならない。流体の運動を表す基本方程式はナビエ・ストークス方程式である。流体の速度場を $\mathbf{u}(x, y, z, t)$ とすると、ナビエ・ストークス方程式は以下のように書ける。

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (2-1)$$

ここで $\rho$ は流体の密度、 $p$ は流体に加わる圧力、 $\nu$ は流体の動粘性係数を表す。自己駆動現象の場合、外力や外場は加わっていないと状況を考えるため、外力項は除いている。右辺第1項は圧力による力を表し、流体の一領域を切り取った時、その領域の境界に垂直な方向に加わる力である。右辺第2項はせん断応力を表し、流体の一領域を切り取った時、その領域の境界に平行な方向に加わる力である (Fig. 2-1)。

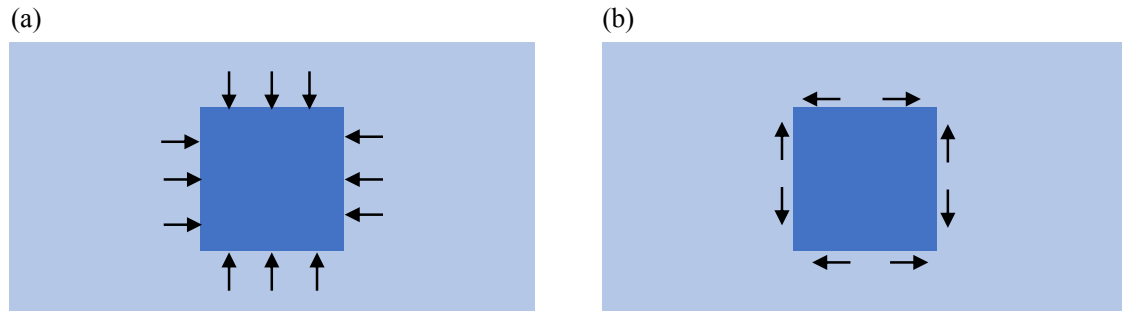


Fig.2-1 流体部分に加わる力の模式図 (a)圧力 (b)せん断応力

ナビエ・ストークス方程式(2-1)を無次元化する。系の代表的な長さを $L$ 、代表的な速さを $U$ として(2-1)を無次元化すると、

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \frac{1}{Re} \nabla^2 \mathbf{u} \quad (2-2)$$

となる。ここで $Re$ はレイノルズ数と呼ばれ、

$$Re = \frac{UL}{\nu} = \frac{\rho UL}{\eta} \quad (2-3)$$

と書ける。ここで $\eta$ は流体の粘性係数である。ここで、このレイノルズ数の物理的意味を考えてみる。運動方程式において慣性力とは(質量)×(加速度)で書ける。単位体積あたりの慣性力を $L$ と $U$ を用いて表すと、 $\rho U/(L/U)$ となる。粘性による力(粘性力)は(2-1)式右辺第2項を無次元化した際に現れる係数であり、 $\mu U/L^2$ と書ける。この2つの力の比をとると、

$$\frac{\frac{\rho U}{L/U}}{\frac{\eta U}{L^2}} = \frac{\rho U L}{\eta} = Re \quad (2-4)$$

よって、レイノルズ数は慣性力と粘性力の比であることが分かる。一般に、自己駆動体のモデル実験系のスケールは  $\mu\text{m}$ - $\text{cm}$  程度のスケールである。多くのモデル実験系における自己駆動体は単位時間に自身の長さスケール程度（例えば、自己駆動体が球ならばその直径程度）動く。よって速さも長さと同程度のスケールである。もし自己駆動体が  $\mu\text{m}$  程度のサイズのコロイド粒子であればレイノルズ数は  $10^{-6}$  程度の値をとる。これは慣性力がほぼ無視できることを表し、(2-1)式の左辺を無視してしまっても良い。この時、

$$-\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} = 0 \quad (2-5)$$

が成り立ち、これをストークス方程式と呼ぶ。自己駆動体が  $\text{mm}$  以上のとき、レイノルズ数は 1 以上の値をとる。このときはストークス方程式のように慣性項を無視することはできない。自己駆動する油滴や樟脳などはこちらに該当する。

## 2-2 界面張力

第 1 章において、自己駆動体のモデル実験系は界面張力を利用するものがあることを述べた。界面張力はある液体が他の固体や液体と接する時に現れる一般的な力であるが、ここでは空気中に存在する水滴を例に説明する。水滴の中にある水分子は周囲のあらゆる方向の水分子と相互作用する結果、自由エネルギーが低い状態を保ち、平衡状態にある。一般に、この相互作用は分子間力による引力である。一方、水滴の表面にある水分子は中にある水分子と比べて相互作用する水分子が少ない。そのため、表面にある水分子は中にある水分子と比べて自由エネルギーが高い状態にある (Fig. 2-2)。

界面張力とは単位面積当たりの界面における自由エネルギーである。平衡状態では界面におけ

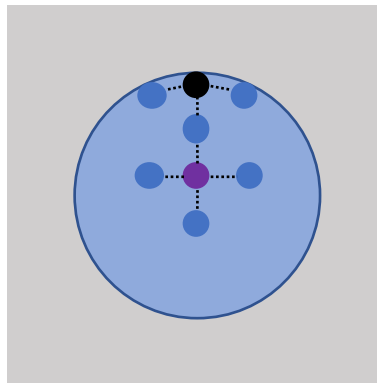


Fig.2-2 空気中に存在する水滴の模式図。水滴の中にある水分子（紫）は周囲のあらゆる方向に存在する水分子（濃い青）と相互作用する。水滴の表面にある水分子（黒）は水滴の中の水分子と比べて相互作用できる水分子が少ない。点線が相互作用を表している。

る自由エネルギーを最小化するために、与えられた体積のもとで最小の表面積をとる図形、つま

り球をとる。界面張力は物質固有の値を持つが、界面活性剤を用いることにより変化させることが可能である。界面活性剤とは、界面に分布して界面張力を下げる役割をする分子のことである。

## 2-3 ゼータ電位

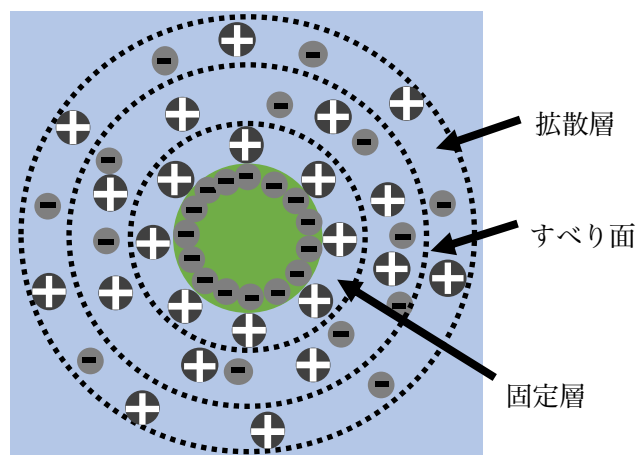


Fig.2-3 イオン溶液中に帯電したコロイド粒子が存在するときの周囲のイオン分布の模式図。コロイドの近傍にはコロイド表面に強固に束縛されたイオンの層(固定層)が存在する。その外側にコロイドと共に運動するイオンの層(すべり面の内側)が存在する。その外側にイオンが拡散運動を行う層(イオン拡散層)が存在する。すべり面における電位がゼータ電位である。

序論において、化学種と自己駆動体表面の相互作用が自己駆動現象に大きな影響を与えることを述べた。ここではその相互作用の一つである静電相互作用について述べる。水中に分散する物体にはたらく静電相互作用は真空中におけるそれとは大きく異なる。この水中に分散する物体にはたらく静電相互作用の大きさを特徴づけるのがゼータ電位である。

イオンが存在する水の中に帯電した物質が存在している状況を考える。例として、食塩水( $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ のイオンが存在している)の中にカルボキシル基で修飾された(つまり負に帯電した)球形のコロイド粒子が分散している状況を考える(ただし、これはあくまで例であり、食塩水でない純粋な水であっても水分子の電離によって水中にイオンは存在している)。模式図を Fig.2-3 に示す。コロイドは負に帯電しているため、コロイドの周囲に正に帯電したイオンが集まってくる。結果として、負に帯電したコロイドの周囲に正に帯電したイオンの層(固定層)が形成される。この層内にあるイオンはコロイド表面に強固に束縛されているため、イオンはコロイド表面に固定されていると考えて良い。またこの固定層の存在により、コロイド表面の電荷は大きく遮蔽される。この電氣的な遮蔽の効果により、固定層の外側の層には多くの正のイオンの他に負のイオンも若干存在している。ただし、この層内のイオンも固定層と同様にコロイド表面に束縛されているため、例えば電場などの存在下でコロイドが運動している時、この層内に存在するイオンはコロイドにはりついてコロイド粒子と一緒に移動する。この層より外側にあるイオンはコロイ



ド表面による束縛が弱いと、コロイドが運動していてもコロイドと共に移動せず、溶液内で拡散する。この一番外側の層をイオン拡散層と呼ぶ。このようにコロイドが周囲の流体に対して相対的に運動している時、周囲のイオンはコロイドにはりついてコロイドと共に運動する層とコロイドの外で拡散する層の二つに分けられる。この二つの層を分ける境界を「すべり面」と呼ぶ。そして、すべり面における電位をゼータ電位と呼ぶ。すべり面の内部に存在するイオンはコロイド表面に束縛されていると考えて良いため、コロイドの電場に対する応答はこのすべり面上の電位、つまりゼータ電位によって決定される。コロイドの拡散、凝集などコロイド同士の静電相互作用が問題となる現象の場合もコロイド同士の静電相互作用はゼータ電位によって特徴付けられると考える。ただし、実際には各層の境界でイオンの濃度が不連続的に変化しているわけではなく、このすべり面は人間が便宜的に定めた境界であることを忘れてはならない。とはいえ、すべり面の内側の電位、例えば固定層の電位やコロイド表面上の電位を測定する手段は現在のところ存在しない。また、拡散層より外側、つまりコロイド表面より十分離れた点ではコロイド表面の電荷は完全に遮蔽され、電気的に中性である。

#### ゼータ電位の測定原理

ここではゼータ電位の測定原理について説明する。

筆者が用いた測定方法は電気泳動法と呼ばれる方法であり、この方法の場合、ゼータ電位はイオン水溶液中のコロイドに電場を加えた際の移動速度から求める。ここでは再度イオン水溶液中の球形コロイド粒子を例に説明する。電気泳動法によるゼータ電位測定の模式図を Fig.2-4 に示す。

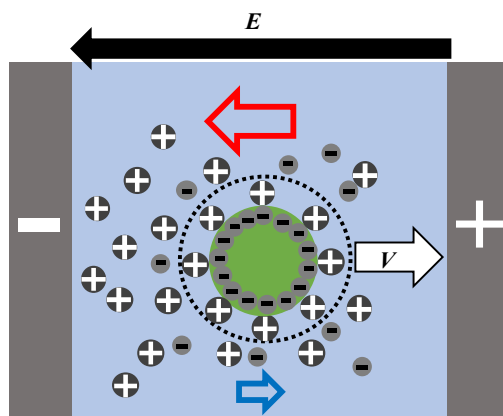


Fig.2-4 電気泳動法によるゼータ電位測定の模式図。両端の灰色の長方形は電極を表し、中の符号は電極の符号を表す。黒矢印は電場  $E$ 、赤矢印は正電荷の流れ、青矢印は負電荷の流れ、白矢印はコロイドの移動方向、 $V$  は速度を表す。

電気泳動法ではコロイド分散液に電場を加え、コロイドの電気移動度からゼータ電位を求める。簡単のため、一次元で説明する。

コロイド分散液に電場を加えると、先に述べたイオン拡散層内のイオンが電極に向かって移



動する。このとき、イオンの移動に伴って周囲の液体も共に電極にむかって流れる。この流れを電気浸透流と呼ぶ。電気浸透流の向きはゼータ電位の符号に依存する。ゼータ電位が正であればすべり面の外側で相対的に負のイオンが多く存在し、逆にゼータ電位が負であればすべり面の外側に正のイオンが多く存在する。電気浸透流は正電荷が負電極に向かって流れる流量と負電荷が正電極に向かって流れる流量の差として現れるため、ゼータ電位が正の場合、電気浸透流は正電極に向かって流れ、ゼータ電位が負の場合、電気浸透流は負電極に向かって流れる。コロイドは電気浸透流の反作用を受け、電気浸透流とは反対方向へ移動する。よって、ゼータ電位が正の場合、コロイド粒子は負電極に向かって移動し、ゼータ電位が負の場合、コロイド粒子は正電極に向かって移動する。

いま、電場を $E$ 、コロイドの速度を $V$ とすると、コロイドの電気移動度 $U$ は

$$U = \frac{V}{E} \quad (2-6)$$

と書ける。コロイドが十分大きい場合、(コロイドの半径がコロイド表面からすべり面までの距離よりも十分大きい場合)ゼータ電位はコロイドの電気移動度 $U$ をもとに以下のSmoluchowskiの式を用いて求められる[24]。

$$\zeta = \frac{4\pi\eta U}{\epsilon} \quad (2-7)$$

ここで $\zeta$ はゼータ電位、 $\eta$ は流体の粘度、 $\epsilon$ は流体の誘電率である。

電気泳動法でコロイドのゼータ電位を求めるためにはコロイドの移動速度 $V$ を求める必要がある。筆者が用いたゼータ電位測定計ではこのコロイドの移動速度 $V$ をレーザードップラー法で求めている。レーザードップラー法による移動速度 $V$ の計測原理の模式図を Fig.4-25 に示す。

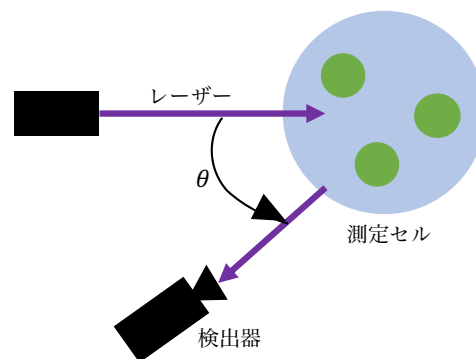


Fig.4-25 レーザードップラー法の模式図。測定セル内の緑丸が電気泳動によって運動するコロイド粒子を表している。

分散液を測定セルに注入し、波長 $\lambda$ のレーザー光を照射し、散乱角 $\theta$ で検出するとすると、コロイドの移動速度 $V$ とレーザー光のドップラーシフト量 $\Delta\nu$ の関係は次式で与えられる。

$$\Delta\nu = \frac{2Vn\sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (2-8)$$

ここで $n$ は流体の屈折率である。以上のようにドップラーシフト法を用いて電気泳動によるコロイドの移動速度を求め、Smoluchowski の式からゼータ電位を求めることが可能となる。

## 2-4 Diffusio phoresis

第 1 章において、筆者は現在実現されている自己駆動体のモデル実験系はそのメカニズムにより大まかに二つに大別されると述べた。この節ではその内の 1 つである Diffusio phoresis について自己駆動のメカニズムを簡単に紹介する。

Diffusio phoresis による自己駆動のメカニズムは以下のようにまとめられる。

- (1) 自己駆動体表面の化学反応により、自己駆動体表面と強く相互作用する特定の化学種 (C と呼ぶ) が生成、もしくは消滅する。
- (2) C が水中を拡散する際、自己駆動体との相互作用と流体の流れによる移流によって C の拡散が球対称からずれ、C の濃度場が異方性を持つ。
- (3) 濃度場の異方性が流体に加わる圧力の異方性を生み、流体の一方方向的な流れを増幅する。(この流れをスリップ速度と呼ぶ。)
- (4) この流れの反作用を受ける形で、自己駆動体は流体の流れとは逆方向へ運動する。

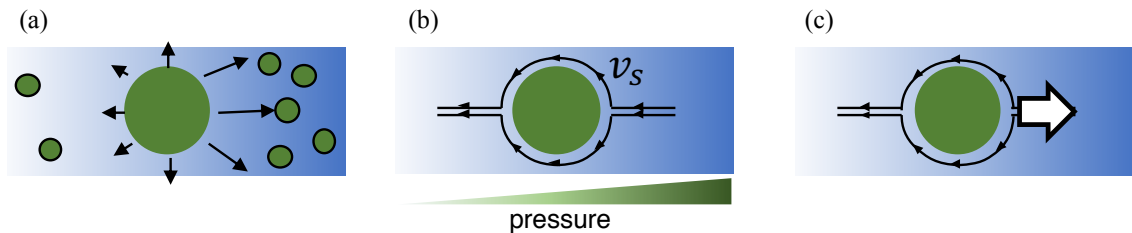


Fig.2-5 Diffusio phoresis による自己駆動のメカニズムの模式図。緑丸が自己駆動体を表す (a)化学反応の結果、化学種 C (黒枠線のある緑丸) が放出され、拡散の異方性により濃度勾配が発生する。(b)濃度勾配が流体の圧力勾配を生み、スリップ速度( $v_s$ )が発生する。(c)スリップ速度とは逆方向に自己駆動体に速度が発生する。

このメカニズムの模式図を Fig. 2-5 に示す。

- (1)、(2) の部分は化学種 C の移流拡散方程式で表すことができる。化学種 C の濃度を  $c$  とおくと、

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c = D \nabla^2 c \quad (2-9)$$

ここで $\mathbf{u}$ は流体の速度場、 $D$ は化学種 C の拡散係数を表す。流体の速度場は一般的にはナビエ・ストークス方程式から求めることになるが、ここで考えている自己駆動体は janus 粒子のように  $\mu\text{m}$  程度のサイズである。この程度のサイズでは質量が小さいため、ナビエ・ストークス方程式において慣性項を無視したストークス方程式を用いることが一般的である。非圧縮流体という条件を付け加えると、流体の速度場 $\mathbf{u}$ は以下の方程式から求めることができる。

$$\eta \nabla^2 \mathbf{u} = \nabla p, \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2-10)$$

今、自己駆動現象を考えているため、外力は存在しないものとして考える。

(2-9)、(2-10)は偏微分方程式なので、解くためには境界条件が必要である。自己駆動体表面における境界条件は「粒子表面から化学種 C が流出（吸入）している」と「粒子表面の法線方向の流体の速度が 0」、「粒子表面の法線方向の流体の速度が  $\mathbf{v}_s$ 」という 3 つの条件である。この 3 つの条件は

$$\frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r \in S} = A, \quad u_r(\mathbf{r} \in S) = 0 \quad (2-11)$$

$$u_\theta(\mathbf{r} \in S) = \mathbf{v}_s \quad (2-12)$$

と書ける。ここで  $S$  は自己駆動粒子の表面を表す。ここでスリップ速度  $\mathbf{v}_s$  は化学種 C の濃度勾配  $\nabla c$  に依存しているはずである。最も簡単な場合として、スリップ速度が化学種 C の濃度勾配に比例していると仮定する。ただし、スリップ速度は自己駆動体表面の接線方向に生じる。よってスリップ速度は濃度勾配の自己駆動体表面における接線方向成分に比例する。よってスリップ速度は

$$\mathbf{v}_s = M(\mathbf{I} - \mathbf{nn})(\nabla c|_{r \in S}) \quad (2-12)$$

と書ける。ここで  $M$  は比例係数であるが、物理的には化学種 C と自己駆動体表面との相互作用を表し、符号は正にも負にもなり得る[21], [25]。  $\mathbf{I}$  は単位行列、  $\mathbf{n}$  は自己駆動体表面における法線を表し、  $\mathbf{nn}$  はダイアド積であり、行列である。その  $(i, j)$  成分は

$$(\mathbf{nn})_{i,j} = (\mathbf{n})_i(\mathbf{n})_j \quad (2-14)$$

と書ける。  $\mathbf{I} - \mathbf{nn}$  が接線方向を表している。

方程式を解くためには自己駆動体表面の境界条件に加えて系の境界条件が必要であるが、今は簡単のために系に境界は設定せず、無限系で考える。自己駆動体の駆動する速さが  $U$  であるとする。無限遠における境界条件は自己駆動粒子とともに動く座標系において、「無限遠における流速が  $-U$ 」であることと「無限遠において化学種 C の濃度が一定 ( $c_\infty$ )」という 2 つの条件である。簡単のために自己駆動粒子は実験室系から見たときに  $z$  方向へ速さ  $U$  で自己駆動しているとする。このとき、この 2 つの条件は

$$u_z(r \rightarrow \infty) = -U, \quad c(r \rightarrow \infty) = c_\infty \quad (2-15)$$

と書ける。自己駆動体の速さ  $U$  はスリップ速度を自己駆動体表面全体で積分したものとして次のように得られる。

$$U = - \int_S \mathbf{v}_s dS \quad (2-16)$$

ここで  $S_{area}$  は自己駆動体表面の面積である。以上(2-9)式から(2-16)式を用いて自己駆動体の速さを求めることができる。以上の議論は参考文献[26], [27]を参考にした。

ここで、スリップ速度について補足を付け加える。コロイドのような固体が流体中に存在する場合、一般的にはコロイドの表面上の流体はコロイドに接着していて速度が 0 になるという「す

べりなし」境界条件を設定する。すべりなし境界条件と上に述べたスリップ速度の存在は矛盾するように感じるかもしれない。Anderson は理論的な計算によってすべりなし境界条件のもとで

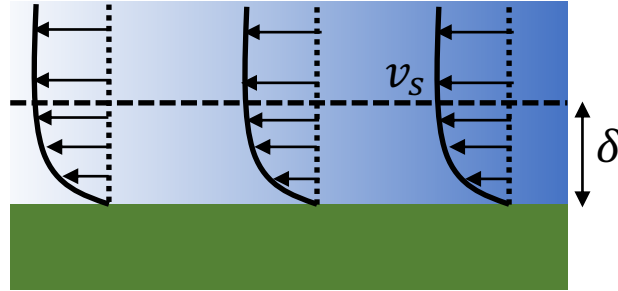


Fig.2-6 自己駆動体表面における流体の速度場。緑四角が自己駆動体の表面を表す。黒実線が速度場の等高線を、矢印が速度を表す。

自己駆動体表面の流体の速度場は Fig. 2-6 のような分布をとること明らかにした[21]。

Fig. 2-6 に示したように、自己駆動体表面からある距離 $\delta$ 以上のところでは流体の速度は一定となっている。この速度がスリップ速度である。この $\delta$ は化学種 C と自己駆動体表面との相互作用に依存するが、一般に自己駆動体の半径に対して無視し得るほど小さい[21]。よって、自己駆動体が流体の中に存在する固体であっても、自己駆動体表面にスリップ速度が存在するという近似が成り立つ。

Michelin らは球形の粒子においてその表面全体で化学反応が起きる場合を考え、Diffusio phoresis によって自己駆動現象が起こる条件を導いた[26]。一般に化学反応が起きた場合、生成される化学種もあれば同時に反応物として消費される化学種もある。このような場合は序論で述べたように自己駆動体の表面ともしっかり強く相互作用する化学種のみに着目するという近似を行う。Michelin らは化学種の移流反応拡散方程式と流体の Stokes 方程式を連立した方程式系の線形安定性解析と数値シミュレーションを行うことで、自己駆動現象を起こすことができる流体の流れが生じる条件を導き出した。自己駆動体表面の単位面積あたりで化学種が生成(もしくは吸収)される割合を  $A$  (surface activity)、化学種と自己駆動体界面の相互作用の強さを  $M$  (surface mobility) とおく。ここで、 $A$  は化学種が生成される時に正の符号を、化学種が吸収される時に負の符号を取るものとする。同様に、 $M$  は化学種と自己駆動体の間にはたらく相互作用が斥力相互作用の時に正の符号を、相互作用が引力相互作用の時に負の符号を取るものと定義する。 $D$  を化学種の拡散係数、 $a$  を球形の自己駆動体の半径とすると、以下のように無次元数(ペクレ数  $Pe$ )が定義できる。

$$Pe = \frac{AMa}{D^2} \quad (2-17)$$

Michelin らの計算によると、

$$Pe > 4 \quad (2-18)$$

であれば化学種の拡散が異方的になり、Diffusio phoresis によって自己駆動体は一方向に並進移動することができる。

## 2-5 Marangoni 効果による自己駆動

この節では、自己駆動体のモデル実験系の 1 つである Marangoni 効果による駆動についてそのメカニズムを簡単に紹介する。第 1 章で述べたように、Marangoni 効果による駆動は自己駆動体が液体（液滴）の場合と自己駆動体が固体の場合で扱いが異なる。始めに自己駆動体が液滴の場合について説明する。

### 自己駆動体が液滴の場合

Marangoni 効果による駆動の場合、自己駆動体の表面張力の変化を考えなくてはならない。ここではイメージを掴みやすくするため、界面活性剤溶液中の油滴[14]を具体例にとって説明する。ここでは界面活性剤を化学種 C、その濃度を  $c$  とおく。自己駆動体が液滴の場合は Marangoni 効果による自己駆動のメカニズムは以下のようにまとめられる。

- (1) 油滴表面に界面活性剤分子 C が吸着する。
- (2) 油滴表面における界面活性剤分子 C の濃度がゆらぎによって少しでも不均一になる。
- (3) 界面活性剤濃度の不均一性が油滴表面の界面張力の不均一性を生み、油滴表面に流れが誘起される。
- (4) 濃度の不均一性が一定の値を越えると、油滴表面の流れが減衰せずに増大し、油滴全体に対流を誘起する。
- (5) すべりなし境界条件により、油滴の対流によって油滴周囲の流体にも流れが誘起される。
- (6) この油滴周囲の流れの反作用を受ける形で、自己駆動体は流体の流れとは逆方向へ運動する。

このメカニズムの模式図を Fig. 2-7 に示す。

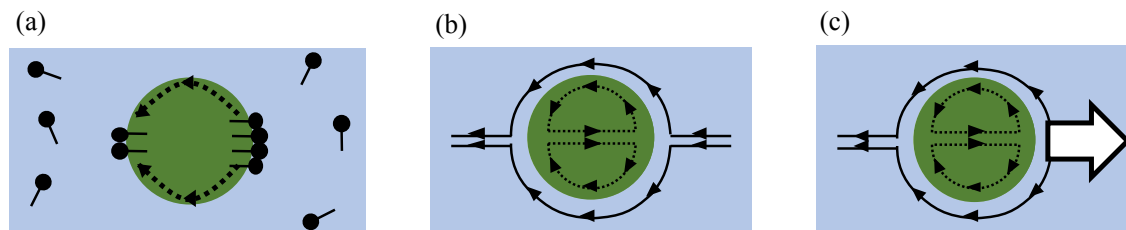


Fig.2-7 Marangoni 効果による自己駆動現象の模式図。(a)油滴に界面活性剤が吸着し、ゆらぎによって界面活性剤分子の濃度勾配が発生する。(b)濃度勾配によって界面張力の勾配が生まれ、界面張力の勾配によって自己駆動体表面に流れが誘起される。この流れによって周囲の流体にも同様に流れが誘起される。(c)周囲の流体とは反対の方向へ自己駆動する。

この場合も界面活性剤分子の移流拡散方程式と流体の運動方程式を連立することによって自己駆動現象を記述することができる。界面活性剤分子 C の濃度  $c$  が従う方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c = k(c_0 - c) + D \nabla^2 c \quad (2-19)$$

ここで  $\mathbf{u}$  は流体の速度場、 $D$  は界面活性剤分子 C の油滴表面における拡散係数を表す。右辺第 1

項は油滴に対する界面活性剤分子の吸着と脱離を表す。油滴に吸着する界面活性剤分子の濃度には平衡濃度 $c_0$ が存在し、この濃度において界面活性剤分子は自己駆動体表面に対して吸着-脱離平衡にある。 $k$ は吸着と脱離を考慮した実効的な油滴の脱離レートである。

自己駆動体表面における界面張力 $\gamma$ は自己駆動体表面の方位角に依存し、 $\gamma = \gamma(\theta)$ と書ける。界面張力は濃度勾配によって生まれる応力との釣り合いの条件から求めることができ、

$$\nabla\gamma(\theta) = M_a \nabla c(\theta) \quad (2-20)$$

と書ける。ここで $M_a$ はマランゴニ定数と呼ばれ、界面張力の濃度依存性を表す定数である。マランゴニ定数 $M_a$ は

$$M_a = \frac{d\gamma}{dc} \quad (2-21)$$

と書ける。

周囲の流体は Diffusio phoresis の場合と同様ナビエ・ストークス方程式（スケールが小さい場合はストークス方程式）でその運動を記述できるが、今の場合は自己駆動体周囲の流体の速度場の方位角成分 $u(\theta)$ のみが分かれば良い。 $u(\theta)$ は、

$$u(\theta) = k \nabla\gamma(\theta) \quad (2-22)$$

と書ける。ここで $k$ は周囲の流体の粘性係数、油滴の粘性係数、油滴の形状によって定まる定数である。

$$U = - \int_0^{2\pi} u(\theta) d\theta \quad (2-23)$$

で与えられる。以上の議論は参考文献[28], [29]を参考にした。

この Marangoni 効果による駆動に関しても自己駆動現象が起こるか否かの閾値が存在する。Thutupalli らは球形の液滴を考え、化学種の拡散を表す移流反応拡散方程式と液滴表面及び液滴近傍の流れを表す Stokes 方程式の連立方程を考えた。液滴が球形であることを利用し、化学種の濃度場をラグランジュ多項式で展開して表すことで、濃度場、速度場の液滴の接線方向成分の表式を以下のように得た[28]。

$$b(\theta) = \sum_{m=0}^{\infty} b_m P_m(\cos\theta) \quad (2-24)$$

$$u(\theta) = \frac{M_a}{\eta' \sin\theta} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m(m+1)b_m C_{m+1}^{-1/2}(\cos\theta)}{2m+1} \quad (2-25)$$

ここで $b(\theta)$ は化学種の濃度場の液滴に対する接線成分、 $b_m$ は展開係数、 $P_m$ はラグランジュ多項式、 $u(\theta)$ は流体の速度場の液滴接線成分、 $C_{m+1}^{-1/2}$ はゲーゲンバウアー多項式であり、ラグランジュ多項式 $P_n(z)$ と $P_n(z) = -\frac{d}{dz} C_{n+1}^{-1/2}$ という関係がある。 $M_a$ はマランゴニ定数である。また $\eta'$ は液滴の粘度と液滴周囲の流体の粘度を含む定数である。この 2 式と化学種の移流反応拡散方程式から濃度場の展開係数 $b_m$ の時間発展方程式が得られる。

$$\frac{db_m}{dt} = \left[ m(m+1) \left( \frac{b_0 M_a}{(2m+1)R\eta'} - \frac{D_i}{R^2} \right) - k \right] b_m \quad (2-26)$$

$b_0$ は液滴表面と液滴周囲に存在する化学種が吸着-脱着の平行状態にあるときの液滴内の化学種の濃度、 $R$ は液滴の半径、 $D_i$ は化学種の拡散係数、 $k$ は液滴から化学種が脱着する速さを表す。

Ban らはこの展開形の第一モード( $m = 1$ )を考え、不安定性(濃度が指数関数的に増大する状況。つまり上式の大かっこの符号が正となる状況)が生じる条件から Marangoni 効果による自己駆動が起こる条件を以下のように与えた。

$$b_0 M_a > \frac{3}{2} k R \eta' \quad (2-27)$$

### 自己駆動体が固体の場合

Marangoni 効果によって駆動する自己駆動体が固体であるとき、油滴のように自己駆動体の表面が流れるということはありません。よって、同じ Marangoni 効果による駆動であっても自己駆動体が液体であるときとは異なるメカニズムによる駆動となる。ここでは代表的な例である樟脳を用いて自己駆動のメカニズムを説明する。樟脳とは分子式  $C_{10}H_{16}O$  で表される有機化合物であり、虫除けによく使われる。また、樟脳は界面活性剤としてもはたらく。樟脳は常温常圧で固体であり、白色の粒（粒径数 mm～数 cm）である。樟脳は密度が  $0.99 \text{ g/cm}^3$  であるため、水に浮く。樟脳を水面上に浮かべると、自発的に水面上を運動する様子が観察される[16], [17]。この自己駆動現象のメカニズムは以下のようにまとめられる。

- (1) 樟脳の粒から樟脳分子が水面上で拡散する。
- (2) 熱揺らぎなどによって樟脳分子の拡散が少しだけ異方的になる。
- (3) 樟脳分子には界面活性作用があるため、樟脳分子の濃度の不均一性が樟脳粒周囲の界面張力の不均一性を生む。
- (4) 樟脳粒が界面張力の大きい方へ引っ張られる形で自己駆動する。
- (5) 樟脳粒の進行方向には水が比較的多く存在し、樟脳粒の後方は比較的樟脳分子の濃度が大きい。よって、界面張力の異方性が維持され、持続的に自己駆動現象が起こる。

ここでも拡散の異方性（つまり濃度の異方性）が界面張力の異方性を生んでいることが本質的な自己駆動の原因である。のメカニズムの模式図を Fig. 2-8 に示す。



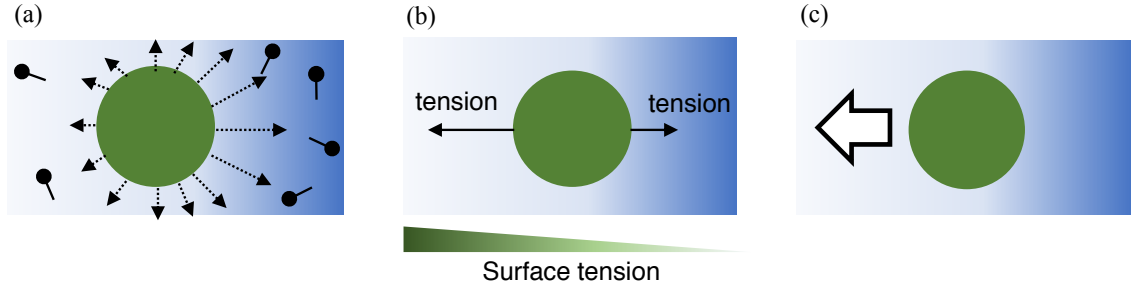


Fig.2-8 Marangoni 効果による樟脳粒の自己駆動現象の模式図。(a)樟脳分子（黒丸から黒線がのびた図形）が樟脳粒（緑丸）から放出され水面上を拡散し、ゆらぎによって樟脳分子の濃度勾配が発生する。(b)濃度勾配によって界面張力の勾配が生まれる。(c)樟脳粒が界面張力の大きい方へ自己駆動する。

樟脳の粒の場合、運動方程式の慣性項を無視することが一般にはできない。そのため、樟脳粒の運動方程式は、

$$m\ddot{\mathbf{r}}_c = \int_S \gamma(\mathbf{r} \in S) dS - \eta \dot{\mathbf{r}} \quad (2-28)$$

と書ける。ここで $m$ は樟脳粒の質量、 $\mathbf{r}_c = \mathbf{r}_c(t) = (x_c(t), y_c(t))$ は樟脳粒の重心位置、 $\dot{\mathbf{r}}_c = d\mathbf{r}_c/dt$ 、 $\ddot{\mathbf{r}}_c = d^2\mathbf{r}_c/dt^2$ 、 $\gamma$ は水面の界面張力であり、 $S$ は樟脳粒が占める領域の境界を表す。例えば、樟脳粒が円の場合、 $S$ はその円周を表す。 $\gamma(\mathbf{r} \in S)$ は樟脳粒が占める領域の境界における界面張力の値である。 $\eta$ は水面の粘性抵抗係数である。

界面張力 $\gamma$ は樟脳分子の濃度によって定まり、樟脳分子の濃度は拡散方程式によって記述される。樟脳分子の濃度場を $c$ とくと、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c - kc + \theta(\mathbf{r}) \quad (2-29)$$

ここで $D$ は樟脳分子の水面における拡散係数である。樟脳は昇華性の物質であるため、樟脳粒が水面に浮かんでいるとき、樟脳分子の一部は空気中に昇華する。また、樟脳は水にごく少量溶ける。右辺第2項はこの昇華と溶解による樟脳分子の減少を表している。減少する割合が $k$ である。また、 $\theta(\mathbf{r})$ は樟脳粒から樟脳分子が供給されることを表す項であり、

$$\theta(\mathbf{r}) = \begin{cases} c_0 & (\mathbf{r} \in S) \\ 0 & (\mathbf{r} \notin S) \end{cases} \quad (2-30)$$

と書ける。ここで $c_0$ は樟脳粒における樟脳分子の濃度であり、定数である。界面張力は濃度 $c$ の関数であり、

$$\gamma = \gamma(c) \quad (2-31)$$

と書ける。具体的な関数形は最も単純な近似として $c$ の一次関数とする場合[22], [30]、樟脳分子と界面張力の関係を直接測定した結果を近似した分数関数とする場合[20], [31]の2通りがよく用いられる。

以上の議論は参考文献[20], [22]を参考にした。



## 2-6 束縛力学系の理論的な扱い

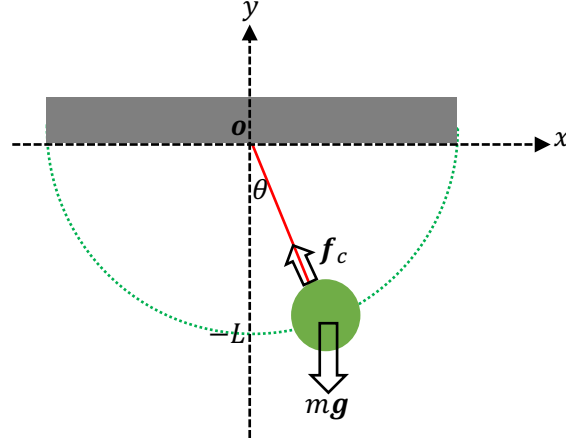


Fig.2-9 重力場における調和振動子。灰色の長方形が剛体棒の接地面、緑の丸が振動子、赤線が剛体棒、緑の点線が振動子の軌跡、矢印が各々の力の方向を表す。

実験 3 において、束縛条件を受けつつ運動する物体の力学を考える。ここでは束縛条件のもとで運動する物体について基本的な理論的な扱い方を説明する。Fig.2-9 に示すような重力の影響を受けて運動する振動子について考える。簡単のため、空気抵抗は無視し、振動子を質点とみなし、振動子は接地面と剛体棒で繋がれているとする。つまり接地点と振動子の距離は一定である。接地点を原点とし、剛体棒の長さを  $L$ 、振動子の質量を  $m$ 、 $y$  軸から測った振動子の角度を  $\theta$  とおく。振動子の位置を  $\mathbf{r}(t) = (x(t), y(t))$  とおくと、振動子の運動方程式は

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -m\mathbf{g} + \mathbf{f}_c \quad (2-32)$$

と書ける。ここで  $\mathbf{g} = (0, g)$  であり、重力を表す。 $\mathbf{f}_c$  は振動子の運動を束縛する剛体棒から受ける力を表す。 $G = G(\mathbf{r}(t)) = G(x(t), y(t))$  を振動子が剛体棒によって受ける幾何学的な束縛を表すとする、今の場合、振動子は剛体棒によって原点からの距離が一定になるように束縛されているため、束縛条件は

$$G(\mathbf{r}) = x^2 + y^2 - L^2 = 0 \quad (2-33)$$

振動子が束縛によって受ける力は今の場合張力であり、Fig.2-9 に示したように剛体棒に沿った方向、つまり原点の方向を向く。この方向は束縛条件(今の場合円軌道)に対して垂直な方向である。そのため、束縛によって生じる力(束縛力)は未定乗数  $\lambda$  を用いて

$$\mathbf{f}_c = \lambda \frac{\nabla G}{|\nabla G|} \quad (2-34)$$

と書ける。ここで  $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y)$  である。実際には束縛力が幾何学的な束縛条件に対して垂直な方向を向くというのは束縛された運動の一般的な帰結であり、ダランベールの原理から導かれる[32]。例えば、ジェットコースターのように定められた線上(もしくは面上)に束縛された運動はこの線(もしくは面)に垂直な方向に束縛力を受ける。この場合、束縛力は垂直抗力として現れる。

今の振動子の例において束縛力を具体的に求めてみると、

$$\mathbf{f}_c = \lambda \frac{\nabla G}{|\nabla G|} = \left( \frac{\lambda}{L} x, \frac{\lambda}{L} y \right) \quad (2-35)$$

であり、 $\theta$ を用いて束縛力を書き直すと

$$\mathbf{f}_c = (\lambda \sin \theta, \lambda \cos \theta) \quad (2-36)$$

となり、これは Fig.2-9 から幾何学的にも求めることができる。

具体的に運動方程式(2-32)を解くためには $\lambda$ の具体的な表式を求める必要がある。これは束縛条件(2-33)の時間微分から求めることができる。今、束縛条件 $G(\mathbf{r})$ は $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$ を通して時間に依存しているが、 $G(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}(t)) = 0$ は任意の時間で成り立っていないといけない。束縛条件 $G$ を時間について2次まで展開すると、

$$G(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}(0)) + \left( \frac{d}{dt} G \right) t + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2}{dt^2} G \right) t^2 + \dots = 0 \quad (2-37)$$

これ任意の時間 $t$ で成り立つためには

$$\frac{d}{dt} G = \nabla G \cdot \dot{\mathbf{r}} = 0 \quad (2-38)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} G = \frac{d}{dt} (\nabla G \cdot \dot{\mathbf{r}}) = \left( \frac{d}{dt} \nabla G \right) \cdot \dot{\mathbf{r}} + \nabla G \cdot \ddot{\mathbf{r}} = 0 \quad (2-39)$$

が成り立つ必要がある。(2-39)式と運動方程式(2-32)式を連立することで未定乗数 $\lambda$ を以下のよう求めることができる。

$$\lambda = - \frac{m \left( \frac{d}{dt} \nabla G \right) \cdot \dot{\mathbf{r}} + \nabla G \cdot \mathbf{f}}{|\nabla G|^2} \quad (2-40)$$

ただし $\mathbf{f}$ は束縛力以外の力を表す。今の場合は重力であり、 $\mathbf{f} = -m\mathbf{g}$ である。以上の議論は今例題としている重力場における振動子に限らず、束縛を受けて運動する物体の運動方程式において成り立つ一般的な公式である。あとは(2-40)で得られた $\lambda$ と束縛力の具体的な表式(2-35)を運動方程式(2-32)に代入してオイラー法やルンゲクッタ法などを用いて数値的に解けば良い。ただし、束縛を受けて運動する場合は初期値の設定に注意が必要である。初期位置は束縛条件(2-33)を満たしていなければならない、初期速度は(2-38)を満たしていなければならない。

このように重力場における調和振動子の場合は未定乗数 $\lambda$ を(2-340)のように具体的に求めることができた。しかし一般には束縛条件がいくつあっても良く、未定乗数は束縛条件の個数だけ付け加えられる。その場合であっても上に述べた手順で未定乗数を求めることは理論上は可能であるが、現実的には未定乗数の数だけの連立方程式を解く必要がある。また、束縛条件の表式によっては複雑な連立方程式となりうる。よって、未定乗数 $\lambda$ の具体的な表式を解析的に求めることなく、未定乗数を含んだ状態の運動方程式、つまり(2-32)に(2-35)を代入した方程式を数値的に解くことがよく行われる。一般に、(2-32)と(2-35)のような微分方程式と束縛条件を表す代数方程式の連立方程式は微分代数方程式と呼ばれる。微分代数方程式の数値解法には様々な方

法が存在するが、今回はそれらを組み込みで実装している Mathematica(ウルフラムリサーチ社、IL、U.S.A)を用いて数値計算を行なった。本章で後述する数値計算についても同様である。微分代数方程式(2-32)、(2-35)を数値的に解くための Mathematica コードを以下に示す。

```

In[12]:= (* 運動方程式 *)
deqns = {m * x''[t] == (λ[t] / L) * x[t], m * y''[t] == (λ[t] / L) * y[t] - m * g};

In[13]:= (* 束縛条件 *)
aeqns = {x[t]^2 + y[t]^2 == L^2};

In[14]:= (* 初期値 *)
ics = {x[0] == 1, y[0] == 0, x'[0] == 0, y'[0] == 1};

In[15]:= (* values of parameters *)
params = {g → 9.81, m → 1, L → 1};

In[16]:= (* 微分代数方程式系を解く *)
pendulumSol =
  First[NDSolve[{deqns, aeqns, ics} /. params, {x, y, λ}, {t, 0, 15}, Method →
    {"IndexReduction" → {"Pantelides", "ConstraintMethod" → "Projection"}}];

(* 軌道の可視化 *)
Show[{ParametricPlot[Evaluate[{x[t], y[t]} /. pendulumSol],
  {t, 0, 5}, PlotStyle → {Green, Dashed}],
  Graphics[{Red, Line[{0, 0}, {0.5, -Sqrt[3]/2}],
    {Green, Disk[{0.5, -Sqrt[3]/2}, 0.1]}], ImageSize → 400]}

```

数値計算の結果を Fig.2-10 に示す。

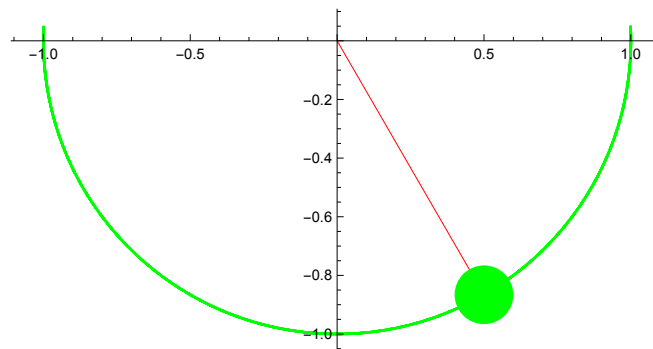


Fig.2-10 重力場における調和振動子の数値計算結果。緑の丸が振動子、赤線が剛体棒、緑の線が振動子の軌跡を表す。

以上が束縛条件を含む力学系の基本的な扱い方である。

### 3, オレイン酸棒状分子集合体の回転運動(実験 1)

#### 3-1 イントロダクション

この章では筆者が発見したオレイン酸棒状分子集合体の温度変化に伴う回転運動について、その運動メカニズムも含めて論じる。

運動する微生物の中にはべん毛を一方方向的に回転させて水中を遊泳するものがある。代表的な例として大腸菌が存在する[2]。このべん毛の回転は、べん毛モーターによって引き起こされている。べん毛モーターは細胞膜を貫通するタンパク質群から形成されており、微生物のべん毛はこのべん毛モーターに接続されている。このべん毛モーターが回転することにより、べん毛が回転し、大腸菌は遊泳することができる[33](Fig. 3-1)。べん毛モーターの駆動力は細胞膜内外の電位差である。この電位差は細胞膜内外の水素イオン濃度差、またはナトリウムイオン濃度差によって生じる。このように、べん毛モーターによる化学的に駆動された回転運動は微生物の自己駆動において欠くことのできない要素となっている。

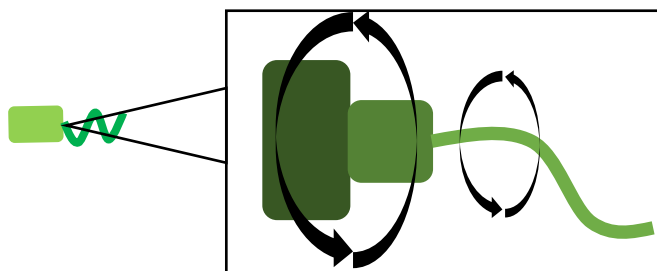
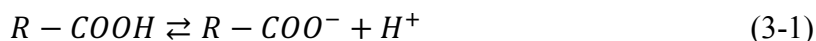


Fig.3-1 大腸菌(左)とべん毛モーター(右)の模式図。べん毛の基部にあるタンパク質(べん毛モーター)が回転することでべん毛も回転する。

近年、分子集合体を用いて化学的に駆動された回転運動を模倣した先行研究が報告された。脂肪酸の一種であるオレイン酸ナトリウムの粉末を特定の pH(pH-8.0)を持つ緩衝液(ビシン緩衝液)中に分散させると、自発的に螺旋状の分子集合体が形成されるという研究結果が報告された[34]。また、この先行研究では棒状のオレイン酸分子集合体が自発的にねじれつつ螺旋を形成する様子も観察されている。この系では棒状分子集合体にオレイン酸分子だけでなく、オレイン酸がイオン化したオレートが同時に存在することで螺旋状の分子集合体の形成が行われる可能性が示されている。この系の拡張として、オレイン酸ナトリウム棒状分子集合体中にアゾベンゼン誘導体が混じるようにし、光刺激によって棒状分子集合体がねじれてマクロに自転運動を行うという系が開発された[35]。このアゾベンゼン誘導体は光刺激によって *cis* 体と *trans* 体が切り替わる。この幾何異性体の切り替わりによってアゾベンゼン誘導体の分子の形状が大きく変わる。この分子形状の変化がオレイン酸棒状分子集合体の中で起こると、分子集合体の表面積が変わり、ねじれ運動につながるという説明が論文中でなされている。筆者は分子の形状変化が重要なのであれば、オレイン酸分子の電離を用いれば良いのではないかと考えた。一般に、オレイン酸などの脂肪酸は弱酸であり、分散液中で以下の電離平衡にある。



オレイン酸の場合、 $R$ は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7$ である。電離したオレート(イオン化したオレイン酸)は電荷を帯びているため、オレート同士の静電的な相互作用が大きくなり、お互いに離れようとする。結果として、分子集合体中ではあたかも分子の親水基( $-\text{COO}^-$ の部分)が大きくなったかのように見える。この分子形状の変化により、分子集合体に曲率が発生する(Fig.3-2)。

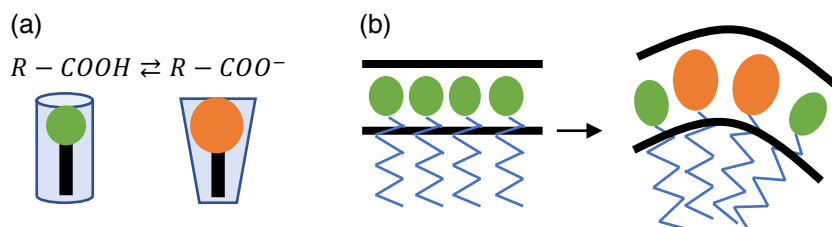


Fig.3-2 (a)電離による分子形状の変化の模式図 (b)分子集合体中のイオンの割合が増えることによる分子集合体の変形の模式図

温度が一定ならば、(3-1)式の電離定数は一定である。従って、温度が一定ならば分子集合体中のオレイン酸とオレートの割合は一定である。筆者は温度を変化させることでこの電離反応の電離定数を変化させ、分子集合体中のオレイン酸とオレートの割合を変化させることで、先行研究にあるアゾベンゼンの分子形状変化と同様の効果が得られるのではないかと考えた。そこで、筆者は顕微鏡観察下でオレイン酸棒状分子集合体に温度変化を与える実験を行った。さらに、分子集合体の運動が温度変化の速さに対してどのように変化するかを定量的に見積もった。

## 3-2 実験方法

オレイン酸ナトリウムはSIGMA-ALDRICH社(セントルイス, U.S.A)から購入した。緩衝液に用いたビシンは同仁堂株式会社(熊本県、日本)から購入した。緩衝液に用いた水酸化ナトリウムは富士フィルム和光純薬株式会社(大阪府、日本)から購入した。オレイン酸ナトリウム、ビシン、水酸化ナトリウムは精製せずに実験に用いた。顕微鏡にはLSM5 Pascal (ZEISS, オーバーコッヘン、ドイツ)を用いた。顕微鏡観察用のプレパラートにはカバーガラス(18×18mm, 24×60mm, MICRO COVER GLASS, 松浪硝子工業株式会社、大阪府、日本)を前処理せずに用いた。プレパラートのスペーサーとして厚み 250 $\mu\text{m}$ 、9mm×9mm のFrame-Seal™ Incubation Chambers (BIO-RAD, CA, U.S.A)を用いた。温度コントローラーはペルチェ素子(Linkam、ジャパンハイテック株式会社、福岡県、日本)を用いた。実験には全てDirect-Q UV3 (Merck Millipore, ダルムシュタット、ドイツ)から採水した超純水を用いた。

粉末のオレイン酸ナトリウム(10 mg)をビシン緩衝液(ビシン 70 mM、水酸化ナトリウム水溶液でpHを7.8に調整)2 mLに分散させ、超音波を10分間加え、均一な分散液を作った。この分散液を空気恒温槽(25 $^{\circ}\text{C}$ )中で1日静置した。1日静置した後のpHは8.1-8.2の間であった。1日静置した後の分散液を30  $\mu\text{L}$ とり、プレパラートに封入した。プレパラートを温度コントロール用のペルチェ素子の上に乗せ、温度を変化させつつ倒立顕微鏡で観察した。観察した画像、

動画はパソコンに保存後、ImageJで棒状分子集合体の回転速度を解析した。温度変化は3℃から60℃の間で行い、温度変化の速さは毎分1℃、5℃、10℃の各々で観察した。これらの値は温度コントローラーで温度変化の速さとしてとることのできる可能な値全てである。また温度変化の下限を3℃に設定したのは、結露のためにオレイン酸分子集合体を顕微鏡で観察できなくなったためである。上限を60℃に設定した理由は実験結果とともに後述する。実験系の模式図を以下に示す(Fig. 3-3)。

また、1日空気恒温槽中に静置した後のオレイン酸ナトリウム分散液のpHを温度を変えながら測定した。pHの測定にはLAQUA WATER QUALITY METER (株式会社堀場製作所、京都府、日本)を用いた。温度変化にはEYELA WATER BATH SB-35 (東京理化器械株式会社、東京都、日本)に超純水を600 mL入れ、その中央に超純水40 mLをいれたビーカーを置き、さらにその中央にオレイン酸ナトリウム分散液を置き、温度を変えながらpHを測定した。温度を変えてから少なくとも5分間待ってからpHを測定した。

Sodium Oleate (SO)  
powder 10 mg

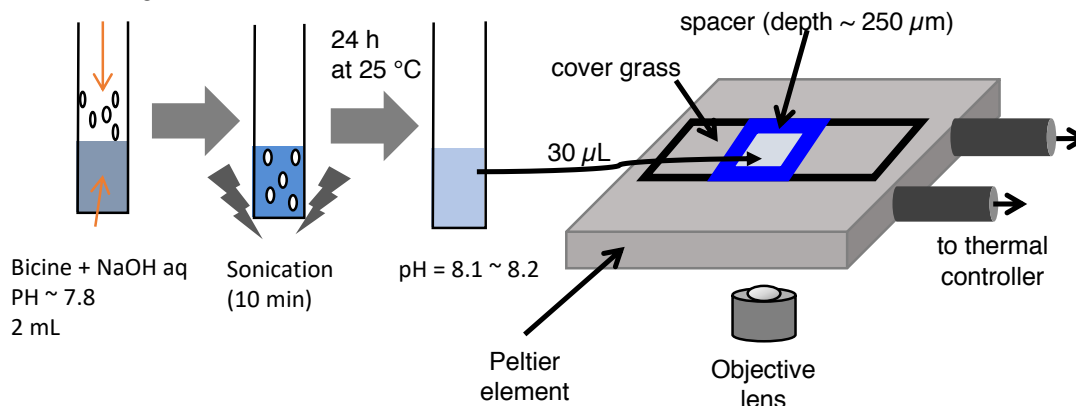


Fig.3-3 実験1で用いた実験系の模式図

### 3- 3 実験結果

まず、温度変化を与える前に、25℃に設定した空気恒温槽中に1日静置したオレイン酸ナトリ

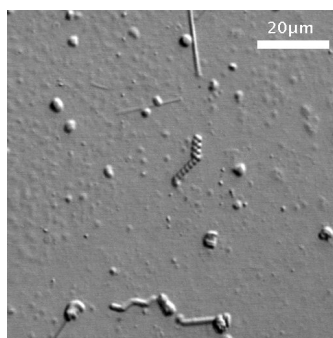


Fig.3-4 25℃に設定した空気恒温槽中に1日静置したオレイン酸ナトリウム分散液の顕微鏡観察結果。25℃で観察した。微分干渉顕微鏡像。



ウム分散液中にどのような分子集合体が形成されているかを顕微鏡観察によって観察した。その結果を Fig.3-4 に示す。

先行研究[34]と同様に、球形の油滴状の分子集合体の中に棒状の分子集合体、らせん状の分子集合体が見られた。また棒状分子集合体の太さは  $1\mu\text{m}$  程度から  $10\mu\text{m}$  程度、長さは  $10\mu\text{m}$  程度から数  $100\mu\text{m}$  程度まで様々であった。同様に螺旋状の分子集合体のピッチも  $1\mu\text{m}$  程度から  $5\mu\text{m}$  程度まで様々であった。ただし、らせん状の分子集合体が形成されることは極めて稀であった。

次に温度変化を与えた場合の結果を Fig.3-5 に示す。

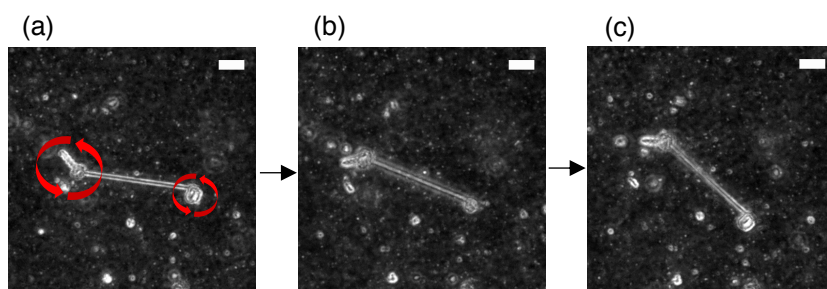


Fig.3-5 温度変化( $20^{\circ}\text{C} \rightarrow 10^{\circ}\text{C}$ 、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )を与えた際の棒状分子集合体の回転運動。赤矢印は回転方向を表す。位相差顕微鏡像。(a)温度変化を与えてから 0 秒後 (b)温度変化を与えてから 33.4 秒後 (c)温度変化を与えてから 63.2 秒後。Scale bar =  $20\mu\text{m}$

棒状の分子集合体に温度コントローラーを用いて温度変化を与えたところ、棒がねじれて全体として回転運動が起こる様子が観察された。このねじれ運動は  $3^{\circ}\text{C}$ (観察上の下限)から  $40^{\circ}\text{C}$ までの温度範囲で観察できた。また、温度の変化の方向(温度を上げるか下げるか)によって回転方向が逆になることが確認できた。この結果、温度を変化させて棒状分子集合体を回転させ、逆の温度変化を与えてもとの温度に戻した場合、逆方向に同じ角度回転し、もとの位置に戻ることが確認できた。回転方向の確認はマニュアルで顕微鏡の焦点面を上下にずらし、回転している棒状分子集合体のピントがいつ合うかで行った。回転方向に関しては時計回り、反時計回り両方確認

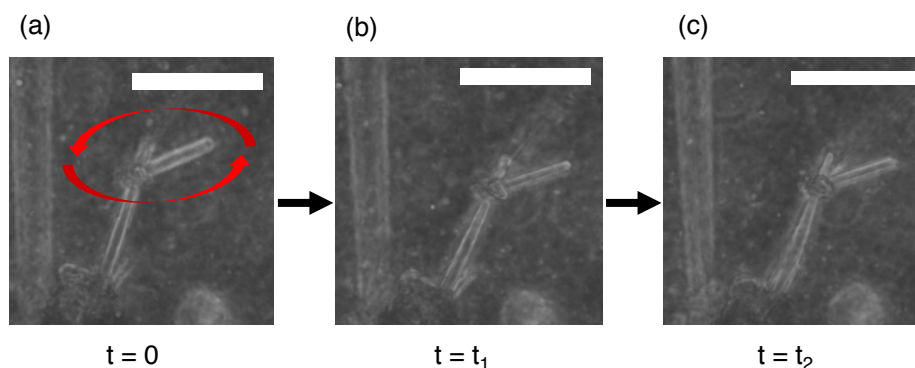


Fig.3-6 回転の速さを見積もる方法の模式図。(a)を時刻 0 として棒状分子集合体が一回転したとき(図中の b)の時刻を $t_1$ 、二回転したとき(図中の c)の時刻を $t_2$ 、以下同様に $t_n$ を定める。Scale bar =  $20\mu\text{m}$

できた。ただし、オレイン酸棒状分子集合体ごとに温度の変化の方向に対する回転方向は決まっていた。また、温度を一定にしたまま観察していると回転は止まった。

温度変化の速さに対する回転の速さを見積もるため、回転の速さを見積もりやすい棒状分子集合体において、一回転( $2\pi$ 回転)にかかる時間を温度変化の速さを  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で求めた。この測定を行った棒状分子集合体を Fig.3-6 に、測定の結果を Fig.3-7 に示す。Fig.3-7(b)の結果から回転角測度と温度変化の速さは比例することが分かる。つまり、

$$d\omega/dt \propto dT/dt \Leftrightarrow \omega \propto T \quad (3-2)$$

よって、回転角は筆者が行った実験の範囲では温度変化の速さには依存せず、温度のみに比例することが分かった。

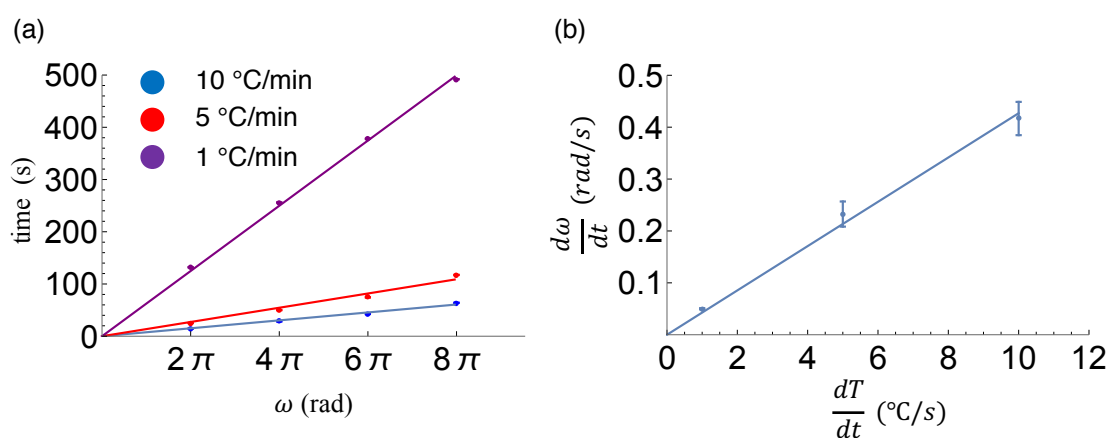


Fig.3-7 (a)各温度変化の速さに対する回転角( $\omega$ )と $t_n$ の関係。(b)(a)の各グラフを直線でフィッティングした際の傾きをプロットした温度変化の速さ( $dT/dt$ )に対する回転角速度( $d\omega/dt$ )の関係。

このオレイン酸棒状分子集合体は温度を  $40^{\circ}\text{C}$ 以上にした際、特異なダイナミクスを示した。温度が  $40^{\circ}\text{C}$ に近づくと急に回転角が速くなり、 $40^{\circ}\text{C}$ 以上になると回転が止まった。一度  $40^{\circ}\text{C}$ に温度を上げてしまうと、温度をどのように変化させてもねじれによる回転運動は起きなかった。 $40^{\circ}\text{C}$ 付近でオレイン酸棒状分子集合体にどのような変化が起きているのかを調べるため、偏光顕微鏡観察による内部構造の可視化を行った。その結果を Fig.3-8 に示す。

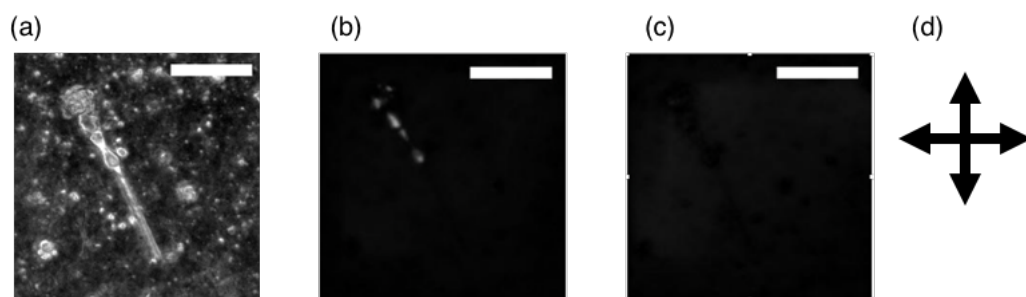


Fig.3-8 (a) $25^{\circ}\text{C}$ における位相差顕微鏡観察結果 (b) $25^{\circ}\text{C}$ における偏光顕微鏡観察結果 (c) $40^{\circ}\text{C}$ における偏光顕微鏡観察結果 (d)偏光顕微鏡のクロスニコルの方向 Scale bar =  $50\text{ }\mu\text{m}$



25℃においてオレイン酸棒状分子集合体を偏光顕微鏡で観察したところ、発光している部分と消光している部分がまばらに存在していることが分かった。筆者が観察した限りでは、オレイン酸棒状分子集合体の全体が偏光顕微鏡観察下で発光している、もしくは消光している場合は発見できなかった。また、プレパラートを回転させながら観察したところ、消光している部分はどのように回転させても消光していた。つまり、消光している部分は異方性の方向がクロスニコルの方向を向いていて消えているわけではなく、配向の異方性がない、つまり内部の分子の配列が等方的であることによって消光していることが分かった。温度コントローラーによって温度を40℃に上げたところ、発光している部分が消光することが分かった(Fig.1-7(c))。また、一度40℃に上げたのち、3℃から60℃の範囲でどのような温度変化を与えても偏光顕微鏡観察下でオレイン酸棒状分子集合体は消光したままであった。これもプレパラートを回転させながら観察した結果、分子配向の異方性が消え、全体的に液体状になっていることが判明した。また、40℃まで上げる際の温度変化の速さを1℃/min、5℃/min、10℃/minに変化させてもこの分子配向の消滅は影響を受けなかった。

最後に、25℃の空気恒温槽内で1日静置した後のオレイン酸ナトリウム分散液の温度を変えながら分散液のpHを測定した結果をFig.3-9に示す。

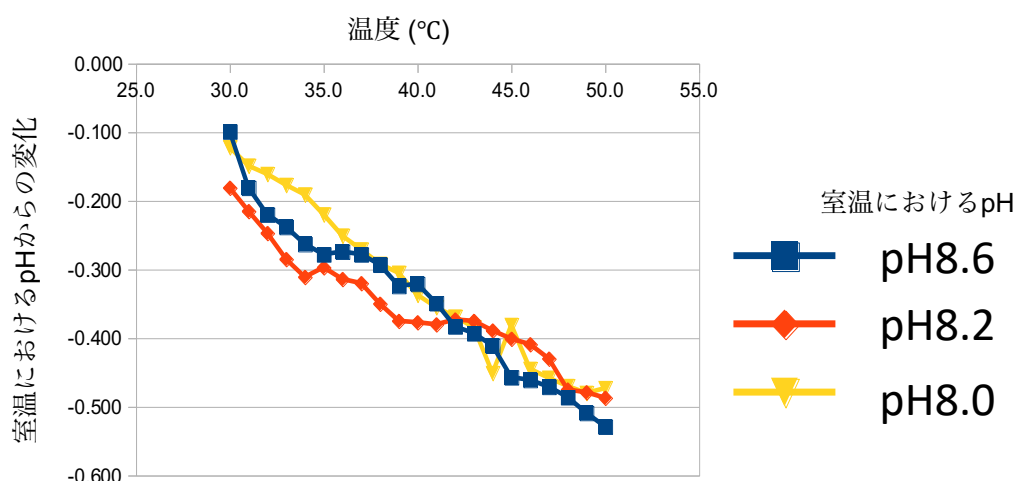


Fig.3-9 温度変化に対するオレイン酸分散液のpH変化

Fig.3-9 から分かるように、分散液のpHは温度に対して単調に下がっていた。ダイナミクスに大きな変化があった40℃付近においてもpHに関しては特に大きな変化は見られなかった。

### 3-4 考察

本実験で確認されたオレイン酸棒状分子集合体の温度変化による回転運動は温度変化に伴って(3-1)式で表されるオレイン酸分子の電離平衡の平衡定数が変化し、棒状分子集合体におけるオレイン酸とオレートの割合が変わり、分子集合体が取る安定な形状が変化することに起因する(Fig.3-2(b))。偏光顕微鏡による観察結果から、棒状分子集合体の内部に液体状の部分と固体状

の部分が混在し、不均一な内部構造を持っていることが回転運動を引き起こすためには不可欠であることが分かった。オレイン酸棒状分子集合体がどのような内部構造を取っているのかについてはX線ビームを5  $\mu\text{m}$ ×5  $\mu\text{m}$  程度まで絞り、対象の内部構造を調べるマイクロビームX線小角散乱( $\mu\text{SAXS}$ )を用いた先行研究がある[36]。この先行研究により、オレイン酸棒状分子集合体は内部で逆ミセル状に集合したオレイン酸分子が筒状の構造をとっていることが分かっている。さらに、この筒が六角形状に規則正しく配列し、棒状分子集合体を形成していることも判明している。また、顕微鏡観察でははっきりとは見えないが、この棒状分子集合体は非常に密ならせんを巻いていることも  $\mu\text{SAXS}$  によって判明した。ただし、この先行研究では筆者が偏光顕微鏡で観察したような内部構造の不均一性についての報告は存在しない。本実験の場合、先に述べたオレイン酸とオレートとの割合の変化によって分子集合体の曲率が変わり、オレイン酸棒状分子集合体のらせんピッチが変化していると考えられる。

分子集合体の曲率の変化がらせんピッチの変化として現れることを微分幾何学的に説明する。簡単のためオレイン酸棒状分子集合体が形成しているらせんの形状を中心線で代表させ、この中心線が常らせんであると近似する。ユークリッド空間内の常らせんの方程式は位置ベクトルを $\mathbf{r}$ として

$$\mathbf{r} = (x, y, z) = (a \cos \theta, a \sin \theta, b \theta) \quad (3-3)$$

と書ける。この時、常らせんの弧長 $s$ に関して、

$$s = \int_0^\theta \sqrt{\left(\frac{dx}{d\theta'}\right)^2 + \left(\frac{dy}{d\theta'}\right)^2 + \left(\frac{dz}{d\theta'}\right)^2} d\theta' = \sqrt{a^2 + b^2} \theta \quad (3-4)$$

よって、(3-2)式を弧長パラメータ表示すると、

$$\mathbf{r} = \left( a \cos \left( \frac{s}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right), a \sin \left( \frac{s}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right), \frac{bs}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right) \quad (3-5)$$

となる。ここから接線ベクトル $\mathbf{e}_1$ を求めると、

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_1 &= \frac{d\mathbf{r}}{ds} \\ &= \left( -\frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} \cos \left( \frac{s}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right), -\frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} \sin \left( \frac{s}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right), 0 \right) \end{aligned} \quad (3-6)$$

よって、

$$\begin{aligned} \mathbf{e}'_1 &= \frac{d\mathbf{e}_1}{ds} \\ &= \left( -\frac{a}{a^2 + b^2} \cos \left( \frac{s}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right), -\frac{a}{a^2 + b^2} \sin \left( \frac{s}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right), 0 \right) \end{aligned} \quad (3-7)$$

法線ベクトルを $\mathbf{e}_2$ とすると、定義から

$$\mathbf{e}'_1 = \kappa \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{e}_2 = 1 \quad (3-8)$$

従って、

$$\mathbf{e}'_1 \cdot \mathbf{e}'_1 = (\kappa \mathbf{e}_2) \cdot (\kappa \mathbf{e}_2) = \kappa^2 \quad (3-9)$$

(3-3)、(3-4)から曲率がパラメータ $a$ と $b$ の関数として以下のように求められる。

$$\kappa = \frac{a}{\sqrt{a^2 + b^2}} \quad (3-10)$$

つまり、棒状分子集合体内でオレイン酸とオレートの割合が変化し、分子集合体に曲率の変化が起こることはらせん形状を決定するパラメータ $a$ と $b$ が変化し、らせんの形状が変化することと等しい。ただし、この変化は分子が規則正しく並んでいなければ起こらない。つまり、偏光顕微鏡で発光している部分、つまり固体状の部分でなければこのらせんの形状変化は起こらない。これが一度 40°C 以上となり全体が液体状になり、分子がランダムに配置されると回転運動が見れなくなる要因であると考えられる。

筆者による研究では 40°C においてこのような固体部分の消滅が起こる原因は特定できなかった。オレイン酸は 13°C 付近に融点を持つが、それ以外に温度による相転移点を持つことは報告されていない。筆者による推測となるが、らせん状のオレイン酸分子集合体は緩衝液に加えられることによる急激な pH 変化によって形成された準安定な状態であり、温度変化によってより安定な液体状の状態へ遷移したのではないかと考えている。

### 3-5 実験 1 のまとめ

特定の pH 領域において形成されるオレイン酸棒状分子集合体に温度変化を加えたところ、棒状分子集合体の捩れに起因する回転運動が観察された。オレイン酸棒状分子集合体への温度変化でこのような回転運動が誘起されたという報告は今までになく、分子集合体の新奇なダイナミクスを発見したと言える。この回転は温度変化によってオレイン酸とオレートの割合が変化することによって誘起され、筆者が行なった実験の範囲では回転角は温度のみによって決まる。つまり、温度変化の速さと回転角速度は比例する。このように回転角速度を外部からの刺激によってコントロールできることは今後このような分子集合体をモーターとして用いることを可能にすると考えている。

また、偏光顕微鏡観察による結果から、このオレイン酸棒状分子集合体は内部に固体状の部分と液体状の部分が共存する不均一な構造となっていることが分かった。また、温度を 40°C 以上にあげると、この固体状の部分が消滅し、全体が液体状となることが分かった。固体状の部分が消滅してしまうと、オレイン酸棒状分子集合体の回転は起こらない。さらに、一度固体状の部分が消滅してしまうと、筆者が行った実験の範囲ではどのように温度を変化させても固体状の部分がもとに戻ることはなかった。このようなタンパク質の変性にも似たダイナミクスをオレイン酸棒状分子集合体で観察した例はなく、新奇な現象を発見したと言える。

## 4, 界面活性剤溶液中におけるチューブ状リン脂質膜の自己駆動現象(実験 2)

### 4-1 イントロダクション

筆者は既存の化学刺激によって駆動される自己駆動体のモデル実験系の問題点として、自己駆動体が自身の運動を外界から刺激に応じて変化させるメカニズムが無いことを指摘した。実際の生物は序論で述べたように獲物を追いかける、外敵から逃げるなど自身の運動の速さ、方向を変化させるメカニズムを有する。このような特定の物体を追いかけるような運動は生物だけでなく、体内に侵入した細菌などを駆除するはたらきを持つ白血球などにも見られる。また、温度の高い場所を避ける、光を避けるなど外部の刺激に応じた運動を行うことも生物の運動の特徴である。このような自らの運動の速さや方向を変化させながら特定の物質、刺激に対して追従、逃避行動を行うことができる自己駆動体を人工的に作り出すことができれば、序論で述べたような薬剤運搬システム[6], [37]や化学物質のセンサー[7]など、自律駆動ロボットの開発を大きく前進させられる。

自己駆動体の運動を特定の化学物質が存在する方向へ向ける研究はいくつか先行研究が存在する。マランゴニ効果を利用して駆動する油滴が金属イオンの濃度が高い方向へ駆動するという現象[7]や、リン脂質リポソームが水酸化物イオン( $OH^-$ )や金属イオンの濃度が高い方向へ駆動するという現象[38], [39]、有機物と金属の化合物が pH 勾配によって駆動され、毒性の高い金属の量子ドットの方向へ向かう[37]といった実験系が報告されている。

一方で、化学刺激によって駆動される自己駆動体の速さの制御を実現した例は少ない。白金ナノ粒子を表面に高分子を付加したりリポソーム内に包み、リポソームに空いた穴から過酸化水素  $H_2O_2$  を供給することでリポソームの自己駆動を実現した実験系がある[40]。この付加された高分子は温度が低いときはリポソーム表面にブラシ状に並んで伸びているが、温度が高くなるとこのブラシ状の並びが壊れ、ランダム性の高い構造をとる。このとき、リポソームに空いた穴を高分子が塞ぎ、白金ナノコロイドと過酸化水素分子の接触を防ぐ。結果として、自己駆動の速さが大きく抑えられる。このように、高分子ブラシの構造が持つ温度相転移を利用して自己駆動体の速さを制御した例が報告されている。

この先行研究のように、自己駆動の速さを制御するためには自己駆動体に外界の刺激を検知するための新たな自由度(この先行研究の場合は高分子の構造相転移)を加える必要があると筆者は考えている。そこで、筆者はリン脂質のリポソームで自己駆動体を作製することを考えた。リン脂質リポソームの場合、温度が相転移点以下ではリポソームを形成するリン脂質が固体として振る舞う。温度が相転移点以上ではリン脂質が液体として振る舞う。この相転移により、リン脂質リポソームは自己駆動の最中であっても界面の状態を大きく変化させることが可能である。

また、リン脂質リポソームは多様な形状を取ることができ、様々な形状へ変形することができる[41], [42]。既存のモデル実験系における自己駆動体はコロイドや油滴を用いたものが多く、それらはほとんど変形しない。先に紹介した先行研究[40]ではリポソームは特定の形状(stomatocyte 型)に固定して実験を行っており、変形は起こらない。近年、自己駆動と変形のカップリングにより複雑な、しかし秩序立った運動を行える自己駆動体が理論的に提唱されている[43]。また、リポソームの形状と自己駆動の軌道、速度の関連を数値シミュレーションによって調べた先行研究はあるが[44]、実験的研究の結果は筆者の知る限りではまだ無い。Janus 粒子の形状を変化させた際の自己駆動を調べた実験[5]はあるが、janus 粒子は固体のコロイドからできているので、変形は不可能である。

以上のように、リン脂質リポソームで自己駆動体を作製できれば、膜の温度相転移や変形といった今までに無い自由度を持っているため、それらの外部刺激による応答を利用して外部の情報を検知し、それに応じて自らの運動挙動を変化させることが可能な自己駆動体のモデル実験系を構築できる可能性がある。

リン脂質とは異なるが、界面活性剤が水中で自己集合して流体膜を形成し、それが溶解する過程で自己駆動現象を示したという報告がある[45]。この先行研究では化学反応に伴って局所的に膜が溶解し、表面張力の異方性によって駆動する。Marangoni 効果で駆動する油滴と同様の原理である。筆者はリン脂質リポソームの分散液に界面活性剤水溶液を加えることで膜の溶解を誘起すれば、リン脂質リポソームでも自己駆動現象を起こすことができるのではないかと考えた。そこで、筆者はリン脂質の粉末の分散液に界面活性剤溶液を加える実験を行なった(実験 2-1)。その結果、チューブ状の形状をしたリン脂質膜が界面活性剤溶液中を自己駆動するという現象を発見した。また、本実験ではチューブ状リン脂質膜の自己駆動の最中に温度相転移点をまたぐ温度変化を与え、相転移が自己駆動に与える影響を調べた。同様にリン脂質リポソームの形状と自己駆動の関連を調べた。

## 4-2 実験方法

### 4-2-1 チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象(実験 2-1)

まず、リン脂質膜に界面活性剤水溶液を加えると、溶解に伴って自己駆動現象が見られることを確認するために以下の実験を行った。

リン脂質として 1,2-Dimyristoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DMPC)、界面活性剤としてオレイン酸ナトリウム水溶液を用いた。DMPC は Avanti Polar Lipids (Alabama, U.S.A) から購入した。DMPC、オレイン酸ナトリウム共に精製せずに実験に使用した。顕微鏡には LSM5 Pascal (ZEISS, オーバーコッヘン、ドイツ) を微分干渉顕微鏡観察と偏光顕微鏡観察に用いた。Axio Observer Z1 (ZEISS, オーバーコッヘン、ドイツ) を温度コントローラーで温度変化させつつ位相差顕微鏡観察する際に用いた。顕微鏡観察用のプレパラートにはカバーガラス (18×18mm, 24×60mm, MICRO COVER GLASS, 松浪硝子工業株式会社、大阪府、日本) を前

処理せずに用いた。プレパラートのスペーサーとして厚み  $250\mu\text{m}$ 、 $9\text{mm}\times 9\text{mm}$  の Frame-Seal™ Incubation Chambers (BIO-RAD, CA, U.S.A)を用いた。実験には全て Direct-Q UV3 (Merck Millipore, ダルムシュタット, ドイツ)から採水した超純水を用いた。実験系の模式図を以下に示す(Fig.4-1)。

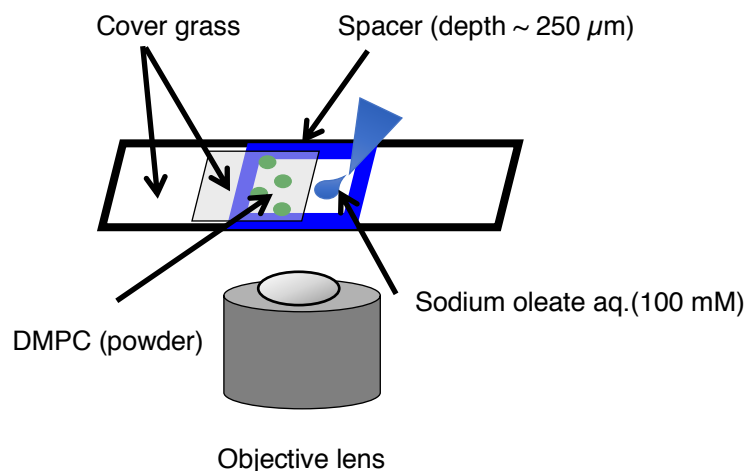


Fig.4-1 実験 2-1 で用いた実験系の模式図。図中の緑の丸は DMPC の粉末の塊を、薄い青色の三角形と水滴はオレイン酸ナトリウム水溶液(100 mM)を表す。

DMPC の粉末の塊(直径 3 mm 程度)をスペーサーの間にカバーガラスを用いて挟み込み、カバーガラス同士の隙間からオレイン酸ナトリウム水溶液(100 mM)をマイクロピペット(eppendorf, ハンブルク、ドイツ)を用いて  $100\mu\text{L}$  加えた。顕微鏡付属のカメラ(ORCA-flash4.0, 浜松ホトニクス、静岡県、日本)を用いて顕微鏡観察結果を動画として取得した。

#### 4-2-2 DMPC チューブ状リン脂質膜のオレイン酸ナトリウム水溶液中における自己駆動現象(実験 2-2)

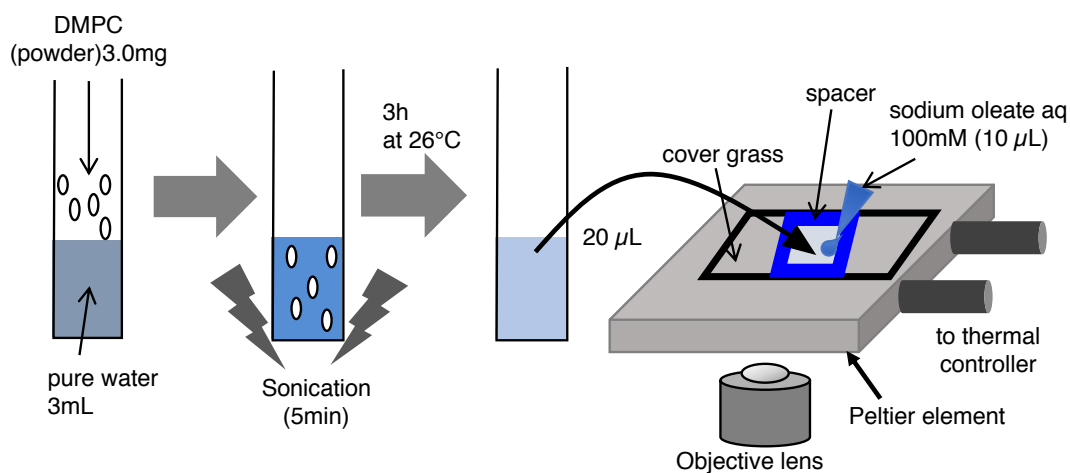


Fig.4-2 実験 2-2 で用いた実験系の模式図。

自己駆動するリン脂質膜の運動をより詳細に解析するために、Fig.4-2 に示す実験系を用いて

実験を行った。

実験に用いたリン脂質 DMPC、オレイン酸ナトリウム、顕微鏡、プレパラートに用いたカバーガラス、スパーサー、超純水は実験 2-1 と同様である。温度コントローラーとしてペルチェ素子 (Linkam、ジャパンハイテック株式会社、福岡県、日本)を用いた。

リン脂質の粉末(3 mg)を超純水(3 mL)中に加え、超音波洗浄機を用いて 5 分間超音波を当てて攪拌した。攪拌後は 26°C に設定した空気恒温槽内に 3 時間静置した。カバーガラスにスパーサーを貼り付け、3 時間静置した後の DMPC 分散液をスパーサーの中央に 20  $\mu$ L 滴下し、さらにオレイン酸ナトリウム水溶液(100 mM)を 10  $\mu$ L 滴下した後、カバーガラス(18×18 mm)を用いて DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液の混合液を封入した。その後可能な限り速く 27°C に設定した温度コントローラーの上にプレパラートを乗せ、顕微鏡を用いて観察した。

自己駆動するチューブ状リン脂質膜の形状、変形、軌跡を時系列データとして取得するために、Fiji[46]を用いて動画解析を行なった。動画解析の詳細については付録(7 章)で説明する。

チューブ状リン脂質膜の曲がり具合を特徴付ける量として、チューブの弧長 $L$ とチューブの中心線の端点を結んだ線分の長さ $l$ の比 $r_{tube}$ を採用した(Fig.4-3)。

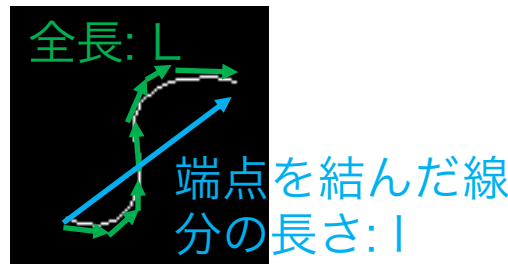


Fig.4-3 チューブ状リン脂質膜の曲がり具合を表す量 $r$ の定義。チューブ状リン脂質膜の中心線の弧長を $L$ 、中心線の端点を結んだ線分の長さを $l$ とし、 $r_{tube} = l/L$ で定義する。

もうひとつ、チューブ状リン脂質膜の形状を特徴付ける量としてチューブ状リン脂質膜のアスペクト比 $\alpha$ を採用した。得られたチューブ状リン脂質膜の二値化画像からチューブ状リン脂質膜の面積 $s$ を求める。チューブ状リン脂質膜の太さ $w$ を一定と近似し、太さ $w$ を $w = s/l$ で求める。 $l$ はチューブ状リン脂質膜の中心線の端点を結んだ線分の長さ(Fig.4-3)である。ここから、アスペクト比 $\alpha$ を $\alpha = w/l$ で求めた。

また、得られた自己駆動チューブ状リン脂質膜の軌道は直線ではなかった。この軌道の曲がり具合を評価するために $r_{tube}$ と同様に 20 秒間の軌道の弧長と軌道の始点と終点を結んだ線分の比 $r_{traj}$ を採用した。

以上で述べた画像解析を 17 個の自己駆動チューブ状リン脂質膜で行い、各々のチューブの曲がり具合 $r_{tube}$ 、チューブのアスペクト比 $\alpha$ 、自己駆動の軌道の曲がり具合 $r_{traj}$ を時系列データとして算出した。

#### 4-2-3 DMPC チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象における温度依存性(実験 2-3)

リン脂質膜は固体、液体相転移に対応する温度相転移点 $T_c$ を持つ。リン脂質膜の場合、固体相に対応する相をゲル相、液体相に対応する相を液晶相と呼ぶ。本実験で用いているリン脂質 DMPC は $T_c$ が $24^{\circ}\text{C}$ であり、ほぼ室温と同等である。このため、温度相転移を起こすために必要な温度変化と室温との温度差によって観察用のプレパラート内に生じる熱対流を抑えることが可能であり、自己駆動がゲル相-液晶相の相転移によってどのような影響を受けるのかを定量的に調べる目的に適している。

実験に用いた試薬や装置は実験 2-2 と同様である。また、実験系に関しても実験 2-2 と同様である。今回は顕微鏡下で温度コントローラーを用いて $26^{\circ}\text{C}$ に保った状態のリン脂質分散液にオレイン酸ナトリウム水溶液(100 mM)を加え、自己駆動するチューブ状リン脂質膜を確認した後、温度コントローラーで温度を $23^{\circ}\text{C}$ まで下げた。温度変化の速さは $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であった。DMPC の温度相転移点が $24^{\circ}\text{C}$ であることを考えるとこの温度変化の範囲は狭すぎるのだが、筆者の実験条件では相転移点をまたぐ温度変化を与えつつ、顕微鏡下で自己駆動するチューブ状リン脂質膜を画面に捉え続けるためにはこれ以上温度変化に時間をかけることができないことが実験を進める上で判明した。温度変化の速さを温度コントローラーで設定できる上限値に設定したことも同様の理由による。本実験では動画の撮影を開始した後、10 秒待ってから温度変化を開始した。自己駆動しているチューブの速さを求めるため、チューブ先頭の座標を手動で取得し、その時間変化から速さを得た。

#### 4-2-4 電荷の異なる界面活性剤溶液中での DMPC チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象(実験 2-4)

どのような相互作用によってチューブ状リン脂質膜の自己駆動が起きているのかを明らかにするためにオレイン酸ナトリウム以外の界面活性剤を用いて実験を行なった。自己駆動を引き起こす相互作用が静電相互作用であることを検証するために、界面活性剤分子の帯びている電荷が異なる界面活性剤を用いた。用いた界面活性剤はオレイン酸ナトリウムの他に5種類あり、ラウリル硫酸ナトリウム(SDS: 10 mM)、オクチルグリコール(100 mM)、塩化セチルピリジニウム(HPC: 50 mM, 200 mM)、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(CTAB: 20 mM)、3-(3-cholamidopropyl)dimethylammonio-1-propanesulphonate (CHAPS: 10 mM)である。SDS と HPC は SIGMA Aldrich(セントルイス, U.S.A)から購入した。オクチルグリコールと CHAPS は同仁堂株式会社(熊本県、日本)から購入した。CTAB は MP Biomedicals (Sant Ana, U.S.A)から購入した。これらの界面活性剤は精製なしで実験に用いた。実験系のセットアップは実験 2-2、2-3 と同様である。ただし、今回は温度コントローラーを用いて $27^{\circ}\text{C}$ に温度を保った。界面活性剤の濃度はまずオレイン酸ナトリウムの濃度(100 mM)と同じ濃度で実験を行い、観察の前



に溶けきってしまい動画の撮影ができなければ徐々に濃度を下げつつ観察するという方法で決定した。用いた界面活性剤分子の構造式を Fig.4-4 に示す。

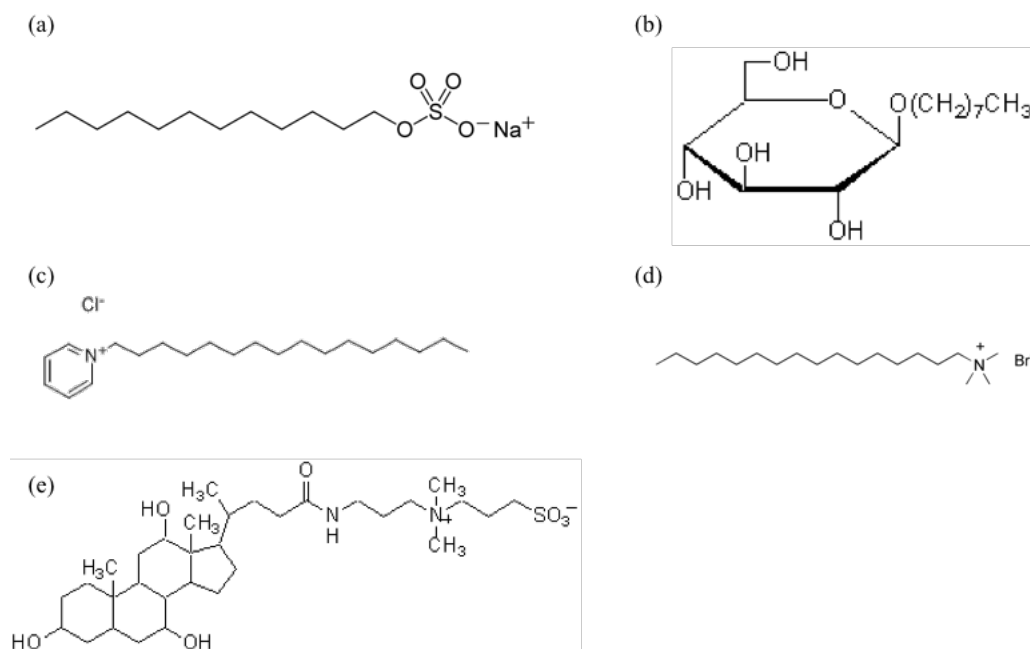


Fig.4-4 用いた界面活性剤の構造式 (a)ラウリル硫酸ナトリウム(SDS) (b)オクチルグリコール (c)塩化セチルピリジニウム(HPC) (d) 臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(CTAB) (e) 3-(3-cholamidopropyl)dimethylammonio-1-propanesulphonate (CHAPS)

#### 4-2-5 DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液のゼータ電位測定(実験 2-5)

ゼータ電位の測定には ELSZ-2000(大塚電子株式会社、大阪府、日本)を用いた。ゼータ電位測定用のセル(試料を封入する容器)には ELSZ シリーズ向けに使用するゼータ電位用微量ディスポセル(大塚電子株式会社、大阪府、日本)を用いた。DMPC 分散液(1 mg/mL)とオレイン酸ナトリウム水溶液(10 mM、100 mM)を実験 2-2 と同様の方法で作製した。ゼータ電位の測定は DMPC 分散液のみ(3 mL)、DMPC 分散液(2 mL)とオレイン酸ナトリウム 10 mM 水溶液(1 mL)、DMPC 分散液(2 mL)とオレイン酸ナトリウム 100 mM 水溶液(1 mL)、オレイン酸ナトリウム水溶液 100mM のみ(3 mL)の 4 種類の試料で行なった。各々の試料(合計で 3 mL)は作製後 26°C の空気恒温槽内で 30 分おき、オレイン酸ナトリウム水溶液を加えている場合に溶解が十分に進行するまで待った。各サンプルは測定の前に Avanti Mini-Extruder を用いて穴の直径が 100 nm のフィルターに 21 回通し、サンプルから混入した埃などの不純物を除去するとともにサンプル内に存在する DMPC リポソームの粒径を均一化した。フィルターに通した後の DMPC 分散液または DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液の混合溶液から 200  $\mu\text{L}$  取り、ディスポセルに封入してゼータ電位測定を 26°C と 23°C で各々 5 回行なった。温度コントロールはゼータ電位に

付属した温度コントローラーで行なった。ゼータ電位測定はセルに高電圧をかけることでセル内のコロイド粒子に電気泳動を誘起する。そのため、測定の後にはセルの温度がはじめに設定した温度より高くなっていることが多い。よって各測定の間には 10 分間の間隔を設け、温度が一定となるまで待った。

#### 4-2-6 DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液の混合溶液の濁度測定(実験 2-6)

チューブ状リン脂質膜表面からの混合ミセルの流出量、つまりリン脂質膜の溶解の速さが温度変化によって増減するかを確認するために温度を 26°C もしくは 23°C に保った上で DMPC 分散液にオレイン酸ナトリウム水溶液(100 mM)を加え、加えた時点からの混合溶液の濁度の変化をレーザーの透過度を用いて時系列データとして取得した。溶解が速く進む場合はレーザーの透過度の増加が速くなり、溶解が遅い場合はレーザーの透過度の増加が遅くなる。このようにレーザー透過度の時間的な変化から各温度における溶解の速さを見積もることとした。

レーザーの透過度の測定には蛍光分光器を用いた。蛍光分光器は V-730 Spectrophotometer(日本分光株式会社、東京都、日本)を用いた。試料を注入するセルには光路長が 10 mm の角型石英セル蓋付(日本分光株式会社、東京都、日本)を用いた。セルに入射するレーザーの波長は 532 nm にセットした。温度のコントロールは蛍光分光器に付属した温度コントローラーで行なった。また、混合溶液を均一に保つため、蛍光分光器に付属したスターラーでセル内を攪拌した。実際の測定は以下の手順で行った。実験 2-2 と同様の方法で DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液を作製した。これらの混合液を測定する前に、超純水 3 mL を測定用セルに入れ、透過光強度の測定を行った。この測定をブランク測定とし、この純水の透過光強度を 0% と設定した。ブランク測定の後、DMPC 分散液 2 mL を測定用セルに注入し、蛍光分光器にセットしてセル内の温度が一定となるように 10 分間待った。その後、100 mM のオレイン酸ナトリウム水溶液 1 mL を素早くセルに注入し、即座に透過光強度の測定を開始した。以上の手順を蛍光分光器の温度を 23°C、26°C に変えながら行った。また、各温度における測定は 5 回行った。

### 4-3 実験結果

#### 4-3-1 チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象(実験 2-1)

Fig.4-5 に見られるように、リン脂質粉末の塊とオレイン酸ナトリウム水溶液が触れた途端、リン脂質粉末の塊からチューブ状の膜が伸長する様子が観察された。また、このチューブ状の膜の一部がリン脂質粉末の塊から独立し、オレイン酸ナトリウム水溶液中で自己駆動する様子が観察された。

このようなチューブ状の構造はミエリンチューブ(もしくはミエリンフィギュア)と呼ばれ、界面活性剤、油滴、液晶液滴などで見られる[47]–[50]。なぜミエリンチューブがチューブの形状を保ったまま伸長するのかについて物理的な視点からそのメカニズムに迫った先行研究は少ないが、Zou らによる先行研究[48], [49]では、膜の溶解に伴って発生する膜内部の水の割合の不均一さ(チューブの先端では水の割合が大きく、チューブの根元では少ない)が伸長の要因となっているという指摘がされている。しかし筆者の目的にとって重要なのはチューブの伸長ではなく、一部のチューブ状の膜がリン脂質粉末から千切れ、独立してオレイン酸ナトリウム水溶液中を自己駆動する様子が観察できたことである。イントロダクションで述べた界面活性剤による溶解に伴ってリン脂質リポソームが自己駆動するという仮説が本実験で確かめられた。

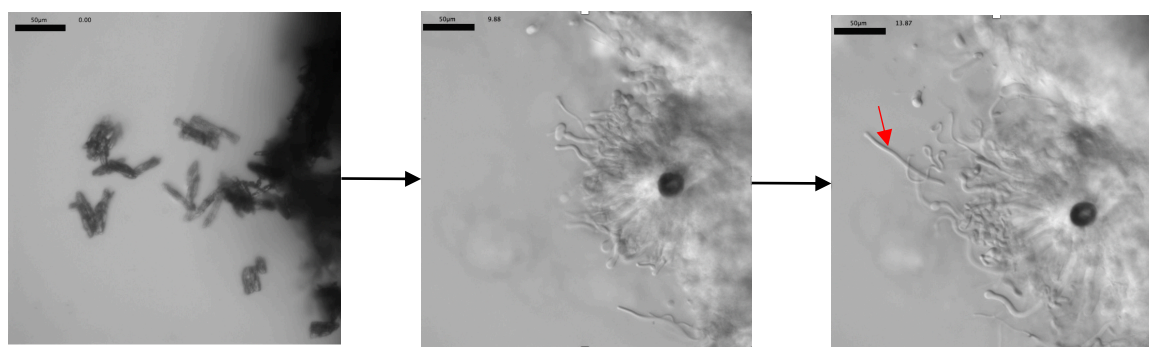


Fig.4-5 実験 2-1 の結果。左から動画撮影開始から 0 秒後、9.88 秒後、13.87 秒後の画像。リン脂質の粉末の塊からチューブ状の膜が伸長している。赤矢印に示すように、チューブがリン脂質粉末の塊から独立し、オレイン酸ナトリウム水溶液中を遊泳する場合もある。Scale bar = 50  $\mu\text{m}$

#### 4-3-2 DMPC チューブ状リン脂質膜のオレイン酸ナトリウム水溶液中における自己駆動現象(実験 2-2)

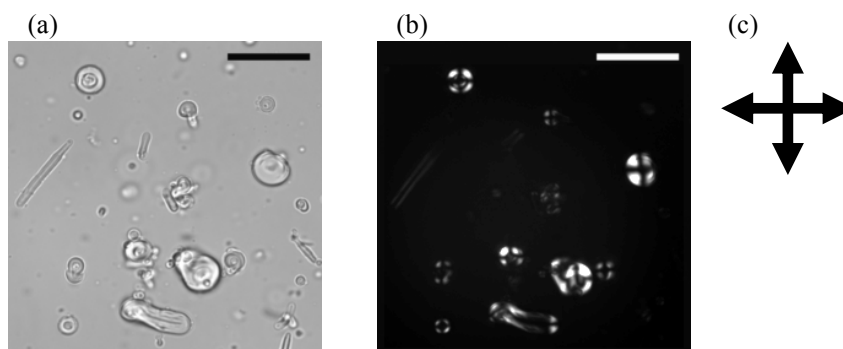


Fig.4-6 DMPC 分散液の顕微鏡観察の結果。(a)明視野像 (b)(a)の偏光顕微鏡像 (c)(b)の偏光顕微鏡画像におけるクロスニコルの方向。 Scale bar = 20  $\mu\text{m}$

まず、オレイン酸ナトリウムを加えず DMPC 分散液のみを顕微鏡で観察した結果を Fig.4-6 に示す。

Fig.4-6(a)に示したように、DMPC 分散液には形状も大きさも様々な DMPC の凝集体が存在していた。球状のものは直径が10  $\mu\text{m}$  から20  $\mu\text{m}$  程度、チューブ状のものでは太さは5  $\mu\text{m}$ ~10  $\mu\text{m}$  程度、長さは20  $\mu\text{m}$  程度の凝集体が多く見られた。これらの凝集体を偏光顕微鏡で観察したところ(Fig.4-6(b))、球形のリン脂質凝集体の場合、中心に十字の影を持って観察された。これはリン脂質凝集体の内部でリン脂質が規則的に整列していることを示しており、リン脂質凝集体はリン脂質膜が多層に積み重なった状態(マルチラメラベシクル)であることが分かった。また、チューブ状の凝集体もその表面付近が発光していることが観察された。よってチューブ状の凝集体であっても、リン脂質は多層膜の構造をとっていることが判明した。

次に、温度を27°Cに保った状態でオレイン酸ナトリウム水溶液(100 mM)を加え、リン脂質凝集体が自己駆動する様子を観察した。結果を Fig.4-7 に示す。

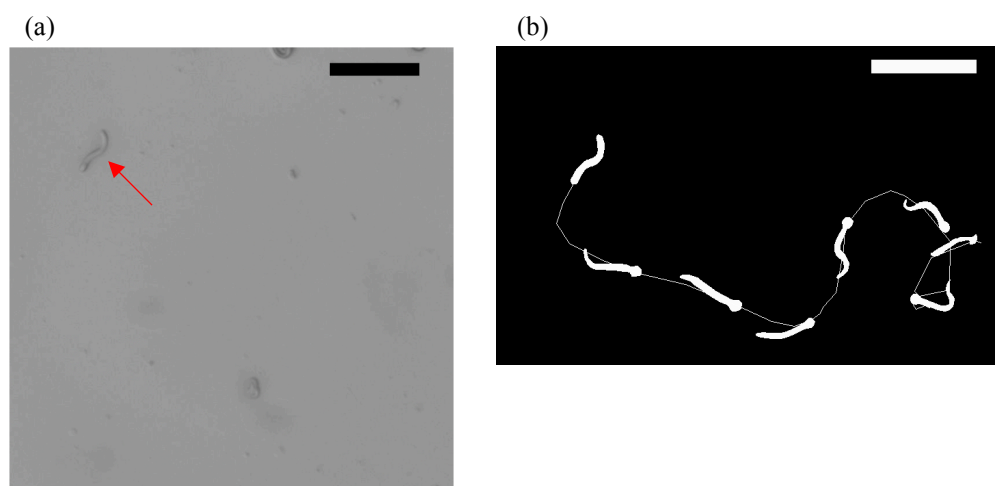


Fig.4-7 自己駆動するチューブ状リン脂質膜の観察結果。(a)微分干渉顕微鏡画像。赤矢印で示したチューブ状リン脂質膜が自己駆動していた。(b)(a)の赤矢印で示したチューブ状リン脂質膜の運動を10秒ごとに抽出した画像。Scale bar = 50  $\mu\text{m}$

実験2-1と同様に、オレイン酸ナトリウム水溶液中でチューブ状のDMPCリン脂質膜が自己駆動の様子が観察された。チューブ状のリン脂質膜の大きさは一定でなく、太さ5  $\mu\text{m}$  程度で長さは10  $\mu\text{m}$  から20  $\mu\text{m}$  程度であった。球形のリン脂質多層膜は自己駆動を示さなかった。また、Fig.4-7(b)には二次元平面内で運動を抽出しているが、実際は3次的に運動していた。高さ方向は手動で顕微鏡の焦点面を調節し、運動を追跡した。自己駆動の速さもチューブ状リン脂質膜ごとに異なっていた。また、同一のチューブ状リン脂質膜であっても速さは一定ではなかった。

このチューブ状リン脂質膜の自己駆動現象において特異な点は運動とともに変形が起こることである。Fig.4-7(b)に示したように、このチューブ状リン脂質膜は自己駆動の最中に自身の体を左右に波打たせる変形(ここではフラッピングと呼ぶ)を行っていた。このようにチューブ状の自己駆動体が自己駆動とともに変形を起こす例は今までになく、新奇な現象を見つけたと言える。ここではチューブの形状、もしくは変形の度合いと自己駆動の軌跡との関連を述べる。

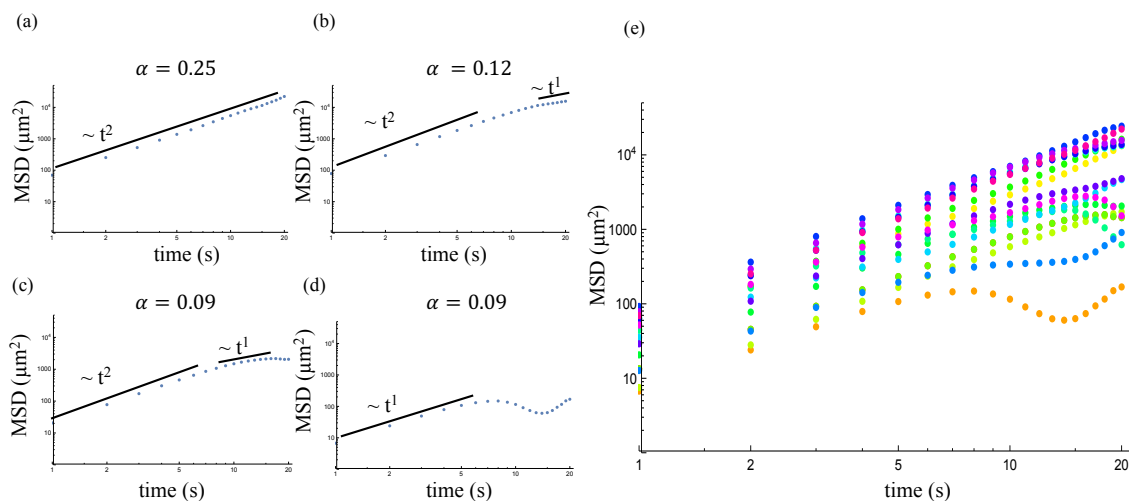


Fig.4-8 自己駆動チューブ状リン脂質膜の平均二乗変位(両対数プロット)。(a)~(d) 実験で観測された $\alpha$ における MSD のプロット。図中の直線は傾きの値を表す。(a)  $\alpha = 0.25$  (b)  $\alpha = 0.12$  (c)  $\alpha = 0.09$  (d)  $\alpha = 0.09$  (e) 17 個のチューブ状リン脂質全ての MSD プロット

各々のチューブの曲がり具合 $r_{tube}$ 、チューブのアスペクト比 $\alpha$ 、自己駆動の軌道の曲がり具合 $r_{traj}$ を時系列データとして算出した。まずチューブ状リン脂質膜の自己駆動の軌跡と形状の相関を調べるため、チューブ状リン脂質膜の平均二乗偏(MSD)を 17 個全てのデータについてプロットした。その結果を Fig.4-8 に示す。

Fig.4-8 から分かるように、チューブ状リン脂質膜のアスペクト比 $\alpha$ が大きい時(Fig.4-8(a))は MSD の傾きは 2 となり、これはチューブ状リン脂質膜がほぼ等速直線運動を行っていることを表す。アスペクト比 $\alpha$ が小さくなるにつれて、長い時間スケールにおいて MSD の傾きが 1 の部分が現れた。MSD の傾きが 1 であることはチューブ状リン脂質の運動がブラウン運動のようにランダムで等方的であることを表す。このような短い時間で等速直線運動を行い、長い時間で拡散と同様の運動を行うという運動様式は大腸菌など水中を遊泳する微生物にも見られる[51]。大腸菌の場合、養分が多い場所を探す過程で拡散と同様にランダムな運動を行うことが知られている。しかし、このランダムな運動は花粉のブラウン運動のように熱ゆらぎによって実現されているのではない。大腸菌の場合、ある距離を等速直線運動で駆け抜けた後、ランダムに方向を変え、また等速直線運動を行う、という運動を繰り返して水中を遊泳している。この等速直線運動を行なっている時間スケールでは MSD は時間の 2 乗に比例して増加する。しかし、長い時間で見るとランダムな方向転換の寄与により拡散のように等方的な運動を行なっているように見える。そのため、長い時間スケールでは MSD は時間に比例して増加する。このような大腸菌の運動を”run and tumble motion”と呼ぶこともある。

本実験における自己駆動チューブ状リン脂質膜も大きさとしては数  $10\mu\text{m}$  程度であり、ブラウン運動のように熱ゆらぎによって拡散が引き起こされるほどの小さいスケールではない。Fig.4-7(b)を見れば分かるように、チューブ状リン脂質膜は変形しつつ運動の方向を変えている。筆者はこの変形に伴う運動方向の変化が連続することで拡散と同様のランダムな運動が現れている

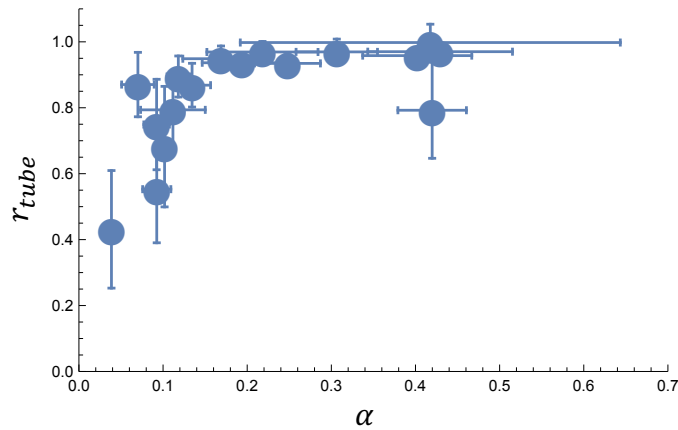


Fig.4-9 チューブ状リン脂質膜のアスペクト比 $\alpha$ に対する曲がり具合を表す $r_{tube}$ のプロット。青丸は各々の 20 秒間の時間平均、エラーバーは各々の 20 秒間の時系列データにおける標準分散を表す。

ものと考えた。また、MSD の結果は等速直線運動を行う時間がチューブ状リン脂質膜のアスペクト比 $\alpha$ に依存しており、 $\alpha$ が小さい(つまり細長い)ほど等速直線運動を行う時間が短い傾向を示している。

この傾向を定量的に実証するため、チューブ状リン脂質膜のアスペクト比 $\alpha$ に対して曲がり具合を表す $r_{tube}$ をプロットした。結果を Fig.4-9 に示す。

この結果からアスペクト比 $\alpha$ が小さい(つまり細長い)とチューブ状リン脂質膜自身の曲がり具合も大きいことが分かった。特に $\alpha = 0.1$ を下回るとチューブの曲がり具合が大きくなることが分かった。

チューブ状リン脂質の曲がり具合が大きいと自己駆動の軌道にどのような影響を与えるかを調べるために、チューブ状リン脂質膜自身の曲がり具合 $r_{tube}$ に対して自己駆動の軌道の曲がり具合 $r_{traj}$ をプロットした。結果を Fig.4-10 に示す。

この結果からチューブ自身の曲がり具合が大きいと自己駆動の軌道の曲がり具合も大きくなる傾向にあることが分かる。

MSD のプロット結果からチューブのアスペクト比が大きい(チューブが細長い)と拡散と同様のランダムな運動が支配的となることが分かったが、Fig.4-9、Fig.4-10 によってチューブが細長いと変形によるチューブの曲がり具合が大きくなり、それに伴って自己駆動の方向の変化が起こる回数が増加し、長い時間スケールにおいてランダムな運動が現れるという仮説が定量的に実証された。



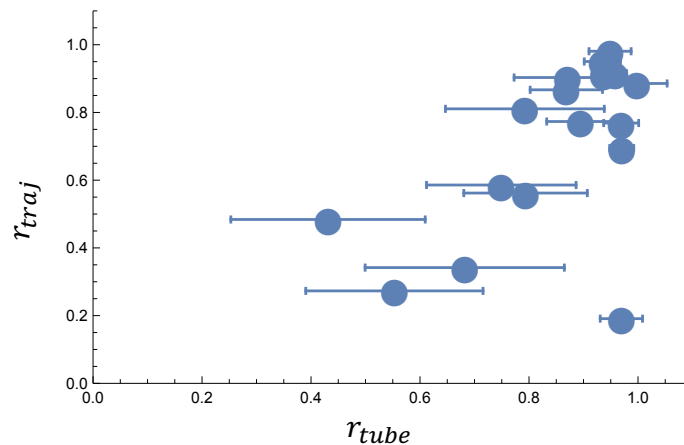


Fig.4-10 チューブ状リン脂質膜自身の曲がり具合 $r_{tube}$ に対する自己駆動の軌道の曲がり具合 $r_{traj}$ のプロット。

チューブが変形する原因はいくつか考えられる。まず、リン脂質膜の溶解によって膜面の表面張力が増加し、チューブ状リン脂質膜全体が縮もうとする力が考えられる。もう一つの力として自己駆動の際に周囲から受ける粘性抵抗が考えられる。この二つの力を受けることでチューブ状リン脂質は変形していると考えられるが、自己駆動体の場合、後者の粘性抵抗に関しては駆動のメカニズムによってどのような力が加わるか(方向と力の大きさ)が変化することが知られている[52]。よって駆動のメカニズムを明らかにしなければ定量的な議論は難しい。

本実験でリン脂質 DMPC の分散液に界面活性剤オレイン酸ナトリウム水溶液を加えることでチューブ状のリン脂質膜が形成され、このチューブ状リン脂質膜がオレイン酸ナトリウム水溶液中を自己駆動することが分かった。またこの自己駆動現象は自己駆動とチューブが曲がるという変形が同時に起こり、変形によってチューブ状リン脂質膜の運動方向が変化することが分かった。画像解析により、チューブが細長いほどチューブの曲がり具合が大きく、運動方向の転換が高い頻度で起こることが定量的に実証できた。このように変形と自己駆動がカップルするモデル実験系は今までに報告例がなく、新奇なダイナミクスを示す自己駆動体のモデル実験系を見出したと言える。

#### 4-3-3 DMPC チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象における温度依存性(実験 2-3)

チューブ状リン脂質膜の自己駆動の最中に温度変化を与えた際の運動の変化を Fig.4-11、形状の変化を Fig.4-12 に示す。

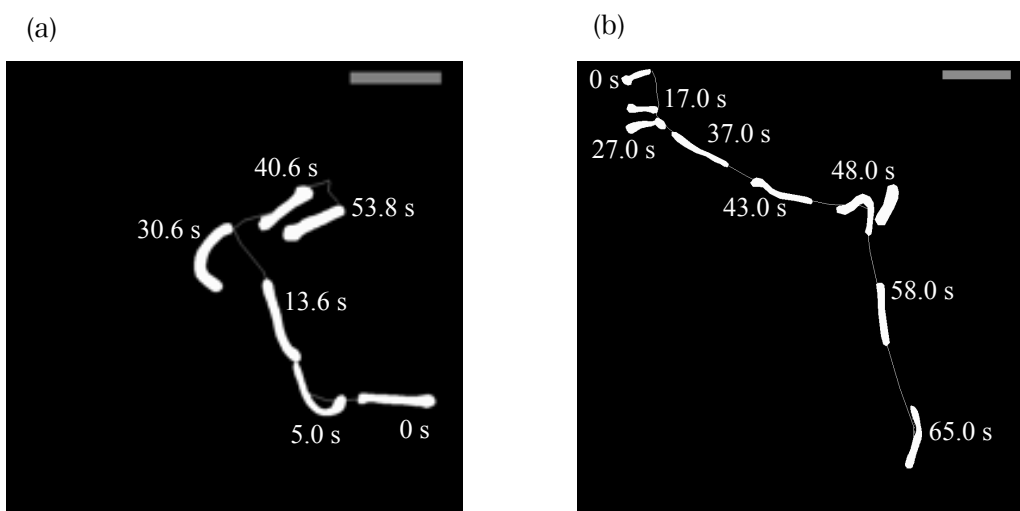


Fig.4-11 温度変化を与えた際のチューブ状リン脂質膜の自己駆動現象の変化。図中の白く塗りつぶしてある部分がチューブ状リン脂質膜の位置。白い文字は動画を撮影し始めてから相対時間を表す。(a)26°Cから 23°C(10 °C/min)へ変化させた際の画像。(b)(a)と同じチューブ状リン脂質膜を 23°Cから 26°C(10 °C/min)へ変化させた際の画像。 Scale bar = 50 μm

Fig.4-11(a)に示したように、始めは自己駆動を行っていたチューブ状リン脂質膜が温度の低下によって自己駆動の速さを小さくし、温度変化を与え始めて 1 分後にはほとんど動かなくなることが確認された。逆に温度を上げると、23°Cで自己駆動現象を示さなくなったチューブ状リン脂質膜であっても温度を上げ始めてから 30 秒ほどでまた自己駆動現象を再開した。温度変化の範囲は 23°Cから 26°Cであり、温度変化の速さは 10 °C/min である。つまり 3°C変化するのに必要な時間はほぼ 20 秒であるが、本実験のセットアップではプレパラートが室温の外気に触れるのが避けられない。そのため、プレパラート内の温度変化は実際に温度コントローラー

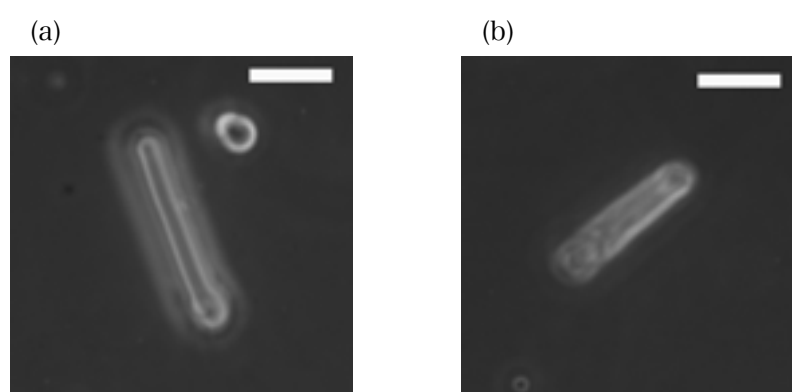


Fig.4-12 温度変化を与えた際のチューブ状リン脂質膜の変化。(a) 26°Cの時に自己駆動現象を示すチューブ状リン脂質膜。(b)23°Cの時にほぼ静止した状態のチューブ状リン脂質膜 Scale bar = 20 μm

が行う温度変化よりは遅くなる。よってこのように温度変化が自己駆動現象に与える影響が遅



れて現れるものと考えている。

26°Cと 23°C(相転移点より高い温度と低い温度)では顕微鏡で観察した際のチューブ状リン脂質膜の形状も微妙に異なる。26°Cではチューブ状リン脂質膜は滑らかな表面をしているのに対し(Fig.4-12(a))、23°Cでは表面に微妙な凹凸がある(Fig.4-12(b))。また、26°Cではチューブ状リン脂質膜は曲がる変形を起こすことがあるが、23°Cでは変形は全く観察できなかった。

この温度変化に伴う自己駆動の速さの変化を定量的に評価するため、温度変化を与えている最中の自己駆動チューブ状リン脂質膜の運動の速さをプロットした。結果を Fig.4-13 に示す。Fig.4-13 から分かるように、温度を下げた場合、23°Cに達した後に自己駆動の速さが小さくな

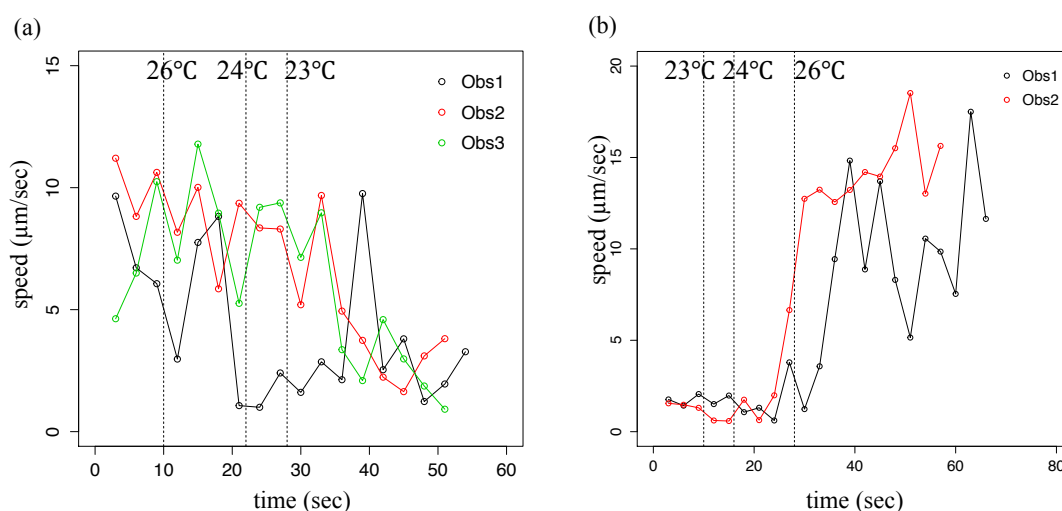


Fig.4-13 温度変化を与えた際の自己駆動チューブ状リン脂質膜の速さの変化。(a)26°Cから23°C(10°C/min)に変化させた際の速さの変化 (b)(a)と同じチューブ状リン脂質膜を観察しつつ23°Cから26°C(10°C/min)まで変化させた際の速さの変化。観察対象の3つ目(Obs.3)は2回目の温度変化の前に溶けてしまったため、温度を上げた際のデータは存在しない。

っていることがわかる。逆に、温度を上げた場合、26°Cに達した付近で速さが劇的に大きくなっている様子が分かる。このような自己駆動の劇的な変化は DMPC の相転移点( $T_c=24^\circ\text{C}$ )を跨いだ温度変化を与えた時にしか見られなかった。30°Cから27°C(10°C/min)への温度の上下では自己駆動チューブ状リン脂質膜の速さに変化は見られなかった。また、はじめから24°C以下の温度(22°Cと15°Cで実験を行なった。)に設定した場合、DMPC 分散液にオレイン酸ナトリウム水溶液を加えてもチューブ状リン脂質膜の自己駆動現象は観察できなかった。

#### 4-3-4 電荷の異なる界面活性剤溶液中での DMPC チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象(実験 2-4)

まず SDS を用いた場合の実験結果について示す。SDS はオレイン酸ナトリウムと同様、アニオン性の(陰イオン性の)界面活性剤である。DMPC 分散液に SDS 水溶液 10 mM を加えた際の顕微鏡観察結果を Fig.4-14 に示す。

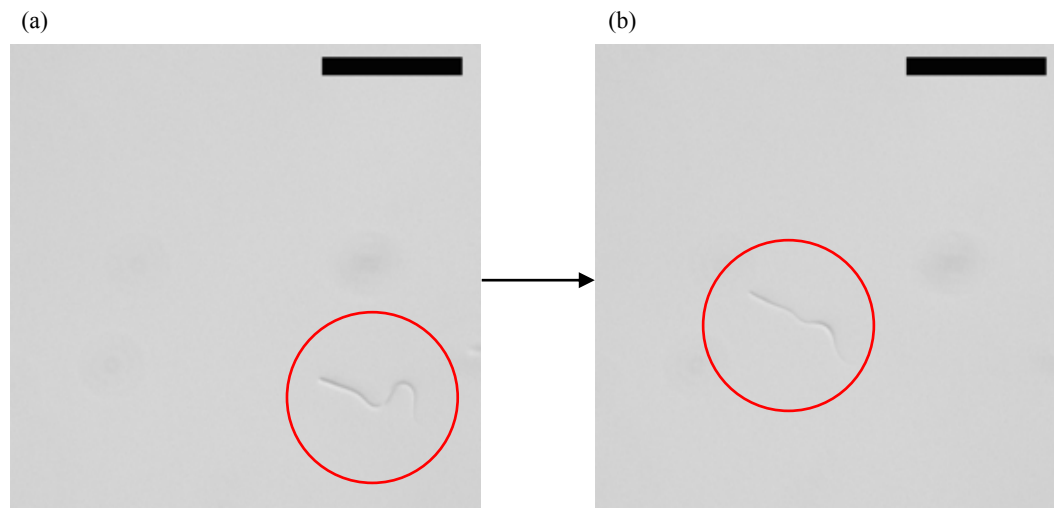


Fig.4-14 SDS 水溶液 10 mM 中における DMPC チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象。微分干渉顕微鏡画像。赤丸内のチューブ状リン脂質膜が SDS 溶液中を自己駆動する。(a)SDS を加えた直後の画像。(b)(a)の 3 秒後の画像。Scale bar = 50  $\mu\text{m}$

Fig.4-14 に示したように、SDS の場合はオレイン酸ナトリウムの場合と同様にチューブ状リン脂質膜が波打つ変形を行いながら自己駆動する様子が観察された。自己駆動の速さも 10  $\mu\text{m/s}$  程度とオレイン酸ナトリウムと同様であった。SDS を用いた場合、濃度 10 mM では 1 分ほどで全てのリン脂質膜が溶けきってしまった。

次にオクチルグリコール(100 mM)を用いた際の結果について述べる。オクチルグリコールは中性の界面活性剤であり、分子は電荷を持たない。DMPC 分散液にオクチルグリコール水溶液 100 mM を加えた際の顕微鏡観察結果を Fig.4-15 に示す。

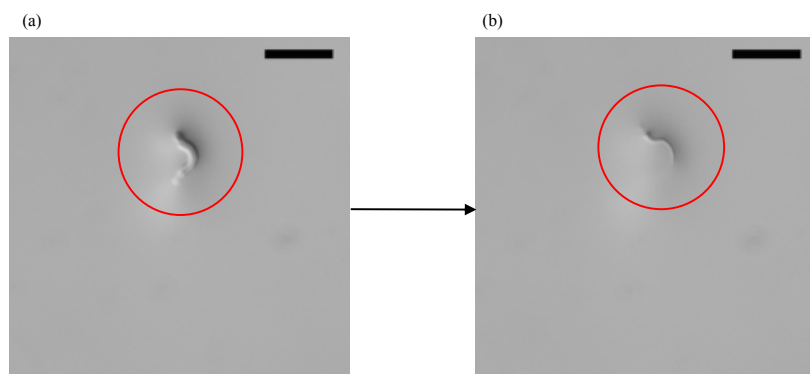


Fig.4-15 オクチルグリコール水溶液 100 mM 中における DMPC チューブ状リン脂質膜の溶解。微分干渉顕微鏡画像。赤丸内のチューブ状リン脂質膜がオクチルグリコール水溶液中で溶解する。(a)オクチルグリコールを加えてから 16 秒後の画像。(b)(a)の 4 秒後の画像。Scale bar = 50  $\mu\text{m}$

Fig.4-15 に示したようにチューブ状リン脂質膜が溶解することが確認された。しかし、オレイン酸ナトリウムや SDS のような自己駆動現象は見られなかった。

HPC を用いた際の実験結果について述べる。HPC はカチオン性の(陽イオン性の)界面活性剤であり、正の電荷を持つ界面活性剤分子である。DMPC 分散液に HPC 水溶液 50 mM を加えた際の顕微鏡観察結果を Fig.4-16 に示す。

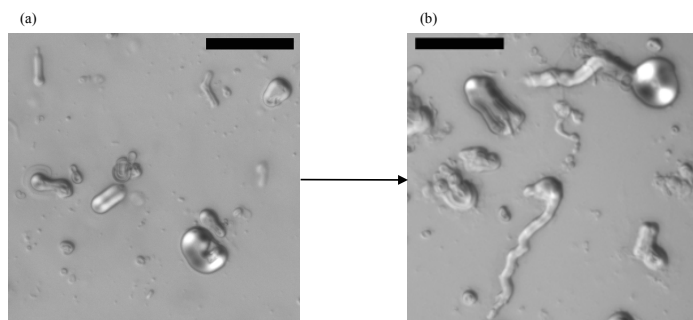


Fig.4-16 HPC 水溶液 50 mM 中における DMPC リン脂質膜の溶解。微分干渉顕微鏡画像。  
(a)HPC を加える前の画像。(b)HPC を加えてから 10 分後の画像。Scale bar = 50  $\mu$ m

HPC を加えた場合はオレイン酸ナトリウムや SDS、オクチルグリコールの場合とは異なり、HPC 水溶液を加えた直後ではリン脂質膜にはほとんど変化が見られなかった。HPC を加えて 10 分程度後にリン脂質膜からチューブ状のリン脂質膜が生えている様子が観察された(Fig.4-16(b))。ただし、この 10 分間の間では自己駆動現象は確認できず、また、オクチルグリコールの場合のようにリン脂質膜が溶解して消えてしまうということもなかった。HPC に関しては濃度 200 mM の水溶液でも同様に実験を行なったが、50 mM の場合と同様に、10 分程度後にチューブ状のリン脂質膜が球形のリン脂質膜から生えている様子が観察されたが、自己駆動現象は観察できなかった。

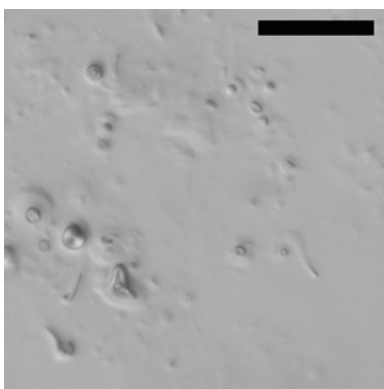


Fig.4-17 CTAB 水溶液 20 mM 中における DMPC リン脂質膜の溶解。微分干渉顕微鏡画像。  
CTAB を加えてから 10 分後の画像。Scale bar = 50  $\mu$ m

CTAB を用いた場合の実験結果について述べる。CTAB は HPC と同様にカチオン性の界面活性剤である。CTAB に関しては 20 mM の水溶液で実験を行なった。CTAB は水への溶解度が

15 g/L (約 40 mM)である。40 mM の水溶液では筆者が行なった実験の環境では CTAB の 40 mM 水溶液は 1 日経過したのちも溶け残りが視認されたため、20 mM で実験を行なった。結果を Fig.4-17 に示す。

CTAB の場合は HPC の場合と同様、CTAB 水溶液を加えた直後はリン脂質膜にほとんど変化が見られず、10 分ほど経過した後に顕微鏡で観察すると Fig.4-17 のようにリン脂質膜が溶けている様子が観察される。しかし、10 分の観察はリン脂質が溶けきってしまうということではなく、リン脂質の溶け残りが観察された。また、自己駆動現象も見られなかった。

CHAPS を用いた場合の実験結果について述べる。CHAPS はアニオン性の官能基とカチオン性の官能基の両方を有する界面活性剤分子であり、両性イオンと呼ばれる分子である。DMPC 分散液に CHAPS 水溶液 10 mM を加えた際の顕微鏡観察結果を Fig.4-18 に示す。

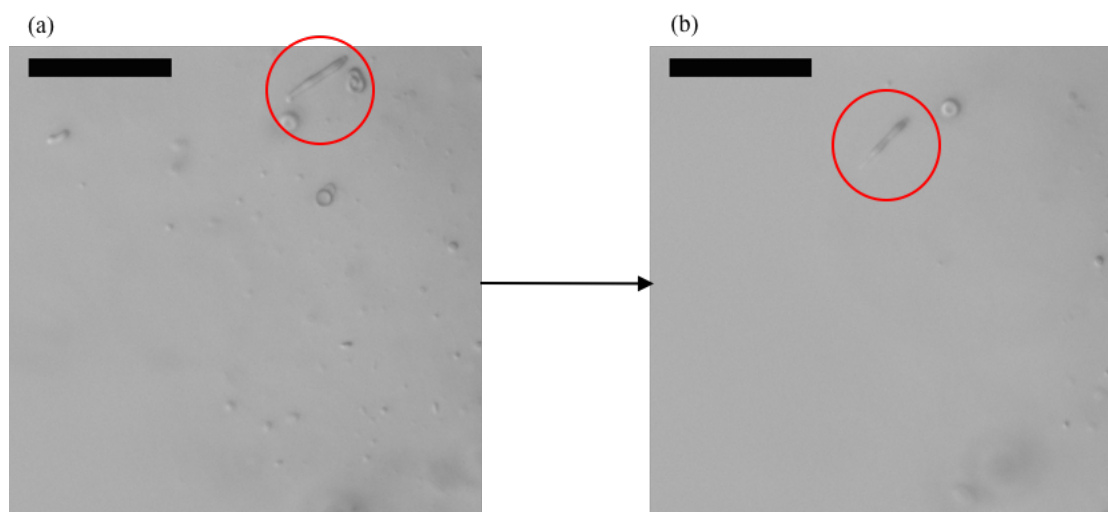


Fig.4-18 CHAPS 水溶液 10 mM 中における DMPC リン脂質膜の自己駆動現象。微分干渉顕微鏡画像。赤丸内のチューブ状リン脂質膜が自己駆動現象を示した。(a)CHAPS を加えてから 12 秒後の画像。(b)CHAPS を加えてから 40 秒後の画像 Scale bar = 50  $\mu\text{m}$

Fig.4-18 に示したように、チューブ状のリン脂質膜が CHAPS 水溶液中を自己駆動する様子が観察された。このチューブ状リン脂質は 3 分ほどで溶けて消えてしまった。CHAPS の場合、自己駆動の速さは 3–5  $\mu\text{m/s}$  ほどであり、オレイン酸ナトリウム、SDS の場合の半分以下の速さであった。

以上の結果を界面活性剤分子の電荷と自己駆動現象が見られたかどうかという点に絞って表にまとめると以下の Table.4-19 のようになる。

Table.4-19 各々の界面活性剤分子の電荷と水溶液中で自己駆動現象が見られたかどうかをまとめた表。”Move”は自己駆動現象が起きたことを表し、”Not move”は自己駆動現象が起きなかったことを表している。

Surfactants	Charge	Move?
オレイン酸ナトリウム (100 mM)	－	Move
SDS (10 mM)	－	Move
オクチルグリコール (100 mM)	Neutral	Not move
HPC (200 mM)	+	Not move
CTAB (20 mM)	+	Not move
CHAPS (10 mM)	±	Move

この異なる電荷を持った界面活性剤を用いた実験から、負に帯電した界面活性剤分子を用いた場合に自己駆動現象が起こることが判明した。

#### 4-3-5 DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液のゼータ電位測定(実験 2-5)

各々の温度における DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液の混合溶液のゼータ電位測定結果を Table4-20 に示す。

Table. 4-20 DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液の混合溶液のゼータ電位測定結果。表中の SO はオレイン酸ナトリウムを表す。表中の数値は 5 回測定した測定結果の平均、かっこ内の数値は標準分散を表す。

	DMPC	SO 100 mM	DMPC+ SO 10mM	DMPC+ SO 100mM
26 °C	-7.17 mV (± 1.88 mV)	-34.05 mV (± 5.98 mV)	-50.0 mV (± 11.4 mV)	-36.5 mV (± 11.7 mV)
23 °C	-8.66 mV (± 2.66 mV)	-31.65 mV (± 2.21 mV)	-45.9 mV (± 16.2 mV)	-51.5 mV (± 16.7 mV)

DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液 10 mM の混合溶液では DMPC リポソームが完全には溶けきらず、混合溶液の見た目も白く濁っていた。DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液 100 mM の混合溶液では DMPC リポソームが完全には溶けきっており、混合溶液の見た目は目で見える限りは透明になっていた。オレイン酸ナトリウム水溶液 10 mM との混合溶液の測定結果はオレイン酸ナトリウム水溶液中の DMPC リポソームのゼータ電位を、オレイン酸ナトリウム水溶液 100 mM との混合溶液のゼータ電位は水中の DMPC-オレイン酸混合ミセ

ルのゼータ電位を表している。

#### 4-3-6 DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液の混合溶液の濁度測定(実験 2-6)

DMPC 分散液とオレイン酸ナトリウム水溶液の混合溶液の濁度測定結果を Fig.4-21 に示す。26℃の場合は測定結果のばらつきが大きかったが、結果として 23℃と 26℃の間で溶解の速さに有意な差は見られなかった。

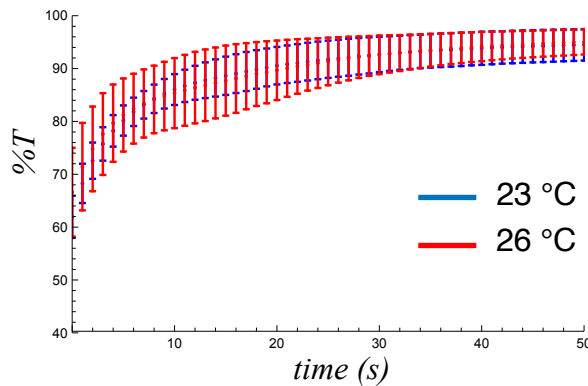


Fig.4-21 レーザーの透過強度測定結果。赤線が 26℃、青線が 23℃の測定結果。エラーバーは 5 回測定した際の標準偏差。

### 4-4 考察：自己駆動チューブ状リン脂質膜の温度依存性の起源

リン脂質膜のゲル相-液晶相の相転移に伴う自己駆動現象の駆動-静止の切り替えがどのようにして起こるのかについて考察する。この現象はチューブ状リン脂質膜の自己駆動現象のメカニズムに大きく関わっている。序論において、筆者は自己駆動現象を引き起こすメカニズムとして、流体の圧力の異方性を利用する Diffusio phoresis と流体の剪断応力(界面張力)を利用する Marangoni 効果によるものの 2 通りを挙げた。一般に、流体に加わる力は流体の面に垂直な方向の力(圧力)と平行な方向の力(剪断応力)の二つに分解できる。よって自己駆動のメカニズムも Diffusio phoresis が Marangoni 効果かという 2 択で考えても差し支えない。

自己駆動のメカニズムが Diffusio phoresis である場合、自己駆動現象が起きるのは(2-14)式で与えられるペクレ数

$$Pe = \frac{AMa}{D^2} \quad (2-17)$$

が(2-15)式の条件を満たす時である。

$$Pe > 4 \quad (2-18)$$

ここで、自己駆動体表面の単位面積あたりで化学種が生成(もしくは吸収)される割合を  $A$  (surface activity)、化学種と自己駆動体界面の相互作用の強さを  $M$  (surface mobility)、 $D$  を化学種の拡散係数、 $a$  を球形の自己駆動体の半径とおいている。

自己駆動のメカニズムが Diffusio phoresis である場合、温度変化による駆動-静止の切り替えは条件(2-18)によるものと考えられる。つまり、液晶相(高温)では条件(2-18)は満たされているが、ゲル相(低温)では条件(2-18)は満たされなくなるという現象が起きていると考えられる。界面活性剤分子の電荷に自己駆動現象が依存していることから、自己駆動現象を特徴付ける相互作用は静電相互作用であることが分かった。つまり  $M$ (surface mobility)は界面活性剤溶液中のリン脂質膜のゼータ電位に依存する[21]。また、 $A$ (surface activity)は界面活性剤にリン脂質膜が溶解する速さに依存する。

しかし、ゼータ電位測定とレーザーの透過光強度の測定から surface mobility( $M$ )と surface activity ( $A$ )において DMPC のゲル-液晶相転移点(24°C)をまたぐ温度変化を与えたとしても有意に差が現れないことを見てきた。よって 26°C と 23°C の間で温度を上下させた際に観察された DMPC チューブ状リン脂質膜の静止-駆動状態の切り替えは Diffusio phoresis では説明できない。この事実からチューブ状リン脂質膜の自己駆動は Diffusio phoresis によるものではないことが分かる。よってチューブ状リン脂質膜の自己駆動は自己駆動体表面の界面張力の変化に伴う Marangoni 効果によるものである可能性が高い。

次に、Marangoni 効果による自己駆動現象の静止-駆動の閾値である不等式(2-24)の両辺がリン脂質 DMPC 膜のゲル-液晶相転移によってどのように変化するかについて議論する。まず、Marangoni 効果による自己駆動の静止-駆動の閾値を再掲する。

$$b_0 M > \frac{3}{2} k R \eta' \quad (2-27)$$

ここで  $b_0$  は液滴表面と液滴周囲に存在する化学種(多くの場合は界面活性剤)が吸着-脱着の平行状態にあるときの液滴内の化学種の濃度、 $R$  は液滴の半径、 $D_i$  は化学種の拡散係数、 $k$  は液滴から化学種が脱着する速さを表す。 $M$  は Marangoni 定数と呼ばれ、 $M = d\gamma/db$  で表される。ここで、 $\gamma$  は界面張力、 $b$  は化学種(界面活性剤)の濃度である。また  $\eta'$  は液滴の粘度と液滴周囲の流体の粘度の和として表される[53]ので、 $\eta' = \eta_{out} + \eta_{in}$  と書ける。 $\eta_{out}$  は液滴周囲の流体の粘度、 $\eta_{in}$  は液滴内部の流体の粘度である。

チューブ状リン脂質の場合、ゲル-液晶相転移点より高い温度ではリン脂質膜は流体膜であるが、相転移点より低い温度では膜は固体として振る舞う[54]。つまり、相転移により  $\eta_{in}$  が大きく上昇する。この粘度の上昇に伴って不等式(4-3)が破れ、自己駆動現象が起きなくなると考えられる。 $k$  は膜の溶解の速さに対応し、実験 2-6 で行った濁度測定の結果によって 26°C と 23°C の間では温度に依存しないことが分かっている。

問題は定数  $b_0$  と Marangoni 定数  $M$  の値である。DMPC チューブ状リン脂質膜の自己駆動の場合、 $b_0$  は膜面上で界面活性剤が吸着-脱離平衡にあるときの濃度だが、SDS や CHAPS を用いた場合の実験結果からも分かるように基本的に自己駆動するチューブ状リン脂質膜は時間が経つにつれ溶解し、最終的には溶けきってしまう。このような状況では  $b_0$  は定義できない。また、Marangoni 定数についても溶解している状態下でリン脂質膜の界面張力を計測するのは非常に難しい。以上の理由から不等式(4-3)の両辺を定量的に比較することはリン脂質膜の場合は難し

いが、膜の粘度が相転移により急激に変化することによって膜面の流れが減衰し、駆動状態を維持できなくなることは十分考えられる。

## 4-5 実験 2 のまとめ

リン脂質 DMPC の分散液にアニオン性の官能基を持つ界面活性剤溶液を加えることでチューブ状のリン脂質膜が形成され、このチューブ状リン脂質膜が界面活性剤溶液中で自己駆動現象を示すことが分かった。またこのチューブ状リン脂質膜は駆動とともに自身の体を左右に波打たせるという変形を行うことが分かった。画像解析からチューブ状リン脂質が細長いほど波打ち変形が大きくなり、変形に伴って駆動の方向も変わることで大腸菌などに見られるような“run-and-tumble motion”が見られた。逆にチューブ状リン脂質膜が太く、短くなると自己駆動現象を示す油滴などと同様に直線状の軌道を描くことが分かった。

リン脂質には固体-液体相転移に相当するゲル-液晶相転移が存在し、温度相転移点が存在する。実験に用いたリン脂質 DMPC の場合の温度相転移点は 24℃であり、この相転移点をまたいだ温度変化を DMPC チューブ状リン脂質膜が自己駆動している最中に与えたところ、温度が相転移点を下回ると自己駆動がストップし、温度を相転移点以上にするとまた自己駆動を再開するという静止-駆動の切り替えが見られた。このリン脂質膜の相転移に伴う静止-駆動の切り替えは膜の粘度が相転移に伴って急激に変化することに起因すると考えられる。

本実験でみられた自己駆動現象のように、チューブ状という異方的な形状の自己駆動体において駆動と変形がカップルする例は今までに報告がなく、新奇な物理現象を発見したと言える。本実験により、変形できるほど柔らかい自己駆動体はその形状(筆者による実験の場合では形のアスペクト比)によって運動を拡散と同様のランダムな動きから等速直線運動へ変化させ、運動挙動を形状によって制御できる可能性が示された。また、リン脂質の相転移という新たな自由度を自己駆動体に付加することにより、運動の状態を制御することに成功した。これらの結果は化学種の運搬やセンサーといった用途で自己駆動現象を利用する際に自己駆動現象を制御するための基本的な知見を与えるものであり、自己駆動の応用に向けた重要な一歩目である。



## 5, 拘束条件下における樟脳船の運動挙動(実験 3)

### 5-1 イントロダクション

序論において筆者は既存の自己駆動粒子の実験系における問題点として、自己駆動体が他の物体によってその運動を拘束されているという状況を考えていないことを指摘した。現実には存在する自己駆動体は、それが運動する生物であれ、生物を動かすために用いられる筋肉やモータータンパク質であれ、それ自体が独立して運動することは稀である。例えば生物であれば他の生物の存在下で群れを成して運動する様子が多くの場面で見られる[55]。空を飛ぶ鳥や海を泳ぐ魚が群れを成して集団として運動する様子はよく知られている。これらは集団運動と呼ばれ、自己駆動現象の物理的な研究対象として活発に研究されている。特に系に存在する自己駆動体の個数(数密度)が大きくなると自己駆動体の運動がランダムな運動から秩序を持った運動に切り替わる現象がよく研究されている[56]。興味深いのはこのランダムな運動から秩序的な運動への転移が相転移と同様の普遍的なクラスを持つ点である[57]。生物の運動という明確な非平衡系において平衡系と同様の相転移が現れたという点が多く研究者の興味を惹き、理論、実験、シミュレーションの各領域において集団運動は精力的に研究されている[55]。実際には、自己駆動体同士の間で働く相互作用に着目して秩序的な運動が現れる相転移がどのような影響を受けるか、例えば秩序変数の臨界指数がどのような値になるか、を調べる研究が多い。DNA で就職した微小管を用いて駆動する微小管同士の相互作用を動的に変化させ、自己駆動の運動パターンを制御するなど[58]、集団運動の研究は物理学に留まらず、化学や生物学の方面からも精力的に研究されている。

また、現実には運動の際に境界の存在を忘れてはならない。境界の存在は自己駆動体の運動を妨げるだけでなく、自己駆動体の運動のパターン形成に寄与する場合がある。先に述べた集団運動も境界の存在、形状に影響を受ける。実際に、レーザーリソグラフィーを用いて複雑な形状を作成し、その中でバクテリアの集団を遊泳させた際の特徴的な集団運動を解析した研究が報告されている[59], [60]。また、境界との流体力学的な相互作用により、大腸菌は境界付近に集まる傾向にあることが報告されている[61]。集団運動でなくとも自己駆動体単体の運動に境界の存在や形状は影響を与える。動物の精子は鞭毛を波打たせることで推進力を得ているが、鞭毛の波打ちが生成する流体の速度場と境界(平面の壁面)との相互作用により精子は壁面に引き寄せられ、壁面で円軌道上を運動する[62]。ここまでバクテリアや精子など実際の生物を用いた先行研究を紹介してきたが、自己駆動体と境界との相互作用については生物ではないモデル実験系を用いる研究も多く行われている。Marangoni 効果で自己駆動する液滴が複雑な形状の境界の周囲でどのように運動するかを調べた研究[63]や、自己駆動する樟脳船と境界の形状との相互作用によって現れる様々な運動パターンを解析した研究[22], [30]が報告されている。このような境界の存在が運動パターンを生み出す物理的要因は、境界の存在による流体の流れの反射、自己駆動現象を誘起している化学種の濃度勾配の急激な変化や界面の濡れ[64]が考えられる。

以上に述べたように、多数の自己駆動体の統計的な性質に着目した集団運動と境界の影響による自己駆動の運動パターン形成に関しては先行研究が多く存在する。しかし実在する自己駆動体はこれら他の自己駆動体や境界との相互作用の他に、直接別の物体に接続あるいは接着している状態で運動する場合も多い。例えば筋肉はマクロに見れば化学的な刺激によって収縮運動を行う自己駆動体とみなせるが、筋肉のみに着目していても動物全体の運動(歩行や走行など)は理解できない。筋肉は骨に接着することで骨を動かし、この筋肉-骨のセットがさらに複雑に組み合わさることで動物の複雑な運動を実現している。またより大きなスケールで、例えば我々人間の歩行を考えても、人間は基本的に地面に束縛され、地面から受ける摩擦や垂直抗力を利用して歩行している。このような運動は先行研究で調べられているような集団運動や境界との相互作用だけでは説明できない。骨や地面との接続は常に運動に接触力という形で影響を与え、この接触力は集団運動や境界との相互作用で考えられている流体相互作用や濃度場由来の相互作用、もしくは排除体積効果とは異なる。

束縛を受けた自己駆動体の運動挙動に関する先行研究として、プラスチック板に接着された樟脳を用いた実験結果が存在する[65], [66]。これら先行研究では複数の樟脳粒を接着したプラスチック板を水面に浮かべると、プラスチック板が回転運動を示すことが報告されている。これら先行研究では板を筆者のいう骨組みと考えることができる。板に接着されるという束縛条件によって樟脳と板の組み合わせ全体が回転運動という運動モードを生み出した点は興味深い。筆者はこの板と樟脳粒の組み合わせによる回転運動をモーターとして応用できるのではないかと考えている。現状はこの先行研究のように樟脳と枠組みが全体として並進運動、もしくは回転運動を行う系しか実現されていない。筆者はこの枠組みに「関節」を導入し、さらに自由度を大きくすることを考えた。筆者は本研究においてこの自己駆動体と関節を持った枠組みを組み合わせた系を用い、全体としてどのような運動挙動が生じるかを実験的、理論的に研究した。この研究は化学的に駆動される自己駆動体を用いてモータやアクチュエータなど工学的に有用な仕事をする素子の開発に繋がることが期待される。

筆者は3Dプリンタを用いて自己駆動体と関節を持った枠組みの組み合わせを実装した。自己駆動体として比較的簡単に用意でき、長時間自己駆動現象を示す樟脳の塊を用いた。

## 5-2 拘束条件の違いによる自己駆動現象のダイナミクスの変化(実

### 験 3-1)

ここからは筋肉が接続している骨のように、自己駆動体を接続し、その運動を束縛する物体を総称して「骨組み」と呼ぶこととする。

自己駆動体と骨組みを接続した組み合わせを作成する際に、どのように自己駆動体を骨組みに拘束するかという点は重要な問題である。主だった拘束の方法として剛体棒による拘束、バネによる拘束、ダンパによる拘束もしくはそれらを混合した拘束方法、例えば粘弾性体による拘束が考えられる。ダンパとは棒などの運動を粘性流体で減衰させることで運動を阻害するものの総称である。注射器のようなシリンダーをイメージすれば良い。これらの拘束条件によって自己駆動体がどのような運動を行うかは大きく変わる。ただし、この第 4 章で述べる筆者による実験は最も簡単なケースである剛体棒による拘束に限っており、単純な拘束条件下における自己駆動粒子の運動の解析から物理的なミニマルモデルを導出することを目的としている。しかし、剛体棒による拘束に限っても、二つの拘束条件が存在する。例として壁の一点と自己駆動体の一点を剛体棒で結んで自己駆動体の運動を拘束した系を考える。一つめの拘束条件はピン留めと呼ばれる拘束条件で、自己駆動体の場所は拘束するが自己駆動体の回転の自由度は拘束しない、という条件である。この場合、自己駆動体はピン留めされている場所を回転中心として回転(自転)することができる。もう一つの拘束条件はクランプと呼ばれる拘束条件で、自己駆動体の位置に加えて回転も許さないという拘束条件である。この場合、自己駆動体の運動は重心の並進移動のみの自由度を持つ。

運動を拘束する際に、ピン留めとクランプで運動挙動が変化する点に関しては先行研究が存在している[67]。この先行研究ではモータータンパク質(ミオシン)によって駆動される微小管(紐状の物体)の先端を固定した際、先端そのものを固定すると微小管が回転し、先端から少し手前を固定すると微小管が鞭毛のように波打つ変形をすることが報告されている。先端そのものを固定するのは前述のピン留めにあたり、先端から少し手前を固定することは前述のクランプにあたる。しかし、この実験では微小管はモータータンパク質によって駆動されているため自己駆動体とは呼べないと筆者は考えている。加えて運動する微小管のどこを固定するのかを実験的にコントロールすることはこの先行研究ではできていない。よって筆者はこのピン留めとクランプの拘束条件を実験的にコントロールできる実験系を組み立てることで、拘束条件の違いによる自己駆動体の運動の違いを実験、理論の両面から研究することとした。

実験において、自己駆動体には水面で自己駆動現象を示す樟脳の塊を用いた。樟脳そのものを別の骨組みに直接接続し、ピン留めもしくはクランプの拘束条件を区別するのは難しいため、3D プリントを用いて板状の 3D モデルを作製し、円形に成形した樟脳の塊をこの板状の 3D モデルにセットすることで板と樟脳が一体となって自己駆動現象を示すような樟脳船を開発した。

樟脳((+)-Camphor、純度 98% 以上)は富士フィルム和光純薬(大阪府、日本)から購入し、精製せずに実験に用いた。3D プリンタには GUIDERII(FLASHFORGE、大阪府、日本)を用いた。この 3D プリンタはプラスチックのフィラメントを高熱で溶かし、ノズルから射出することで 3D モデルを成形する方式(FDM 方式)であった。フィラメントにはポリ乳酸のフィラメント(FLASHFORGE、大阪府、日本)を用いた。

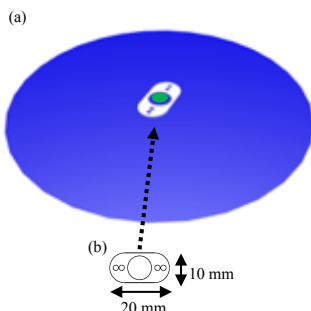


Fig. 5-1 (a)実験 3-1 で用いた樟脳船の模式図。青丸が水面を、緑丸が作製した樟脳の円盤を表す。3D プリンタで作製した板を水に浮かべ、その中央に樟脳円盤を置いて真上から樟脳船の自己駆動現象を観察した。(b) 3D プリンタで作製した樟脳をセットするための板の設計図。

具体的な実験系と作製した 3D モデルの模式図を Fig.5-1 に示す。3D モデルの詳細な寸法は付録に示す。Fig.5-1(b)に示した板状の 3D モデルの中央の穴は樟脳の塊を置くために空けた。その左右に配置した小さな二つの穴は次の実験で樟脳船の運動を拘束する仕組みを実装するために空けた。ガラスシャーレ (内径 200 mm、高さ 50 mm) に Direct-Q UV3 システム (Merck Millipore、ダルムシュタット、ドイツ) から採水した超純水 200 mL を注ぎ、水面に Fig.5-1(a) に示した板状の 3D モデルを浮かべた。水面の高さはシャーレの底から約 8 mm であった。次に、樟脳 10 mg をサランラップの上に測り取り、上からも一枚サランラップを被せ示差走査熱量計(DSC) のサンプル封入用の手押しプレス器 (sample sealing press、株式会社日立ハイテクサイエンス、東京、日本) を用いて押し潰し、円盤状にした。この樟脳円盤は半径が約 2 mm であった。この樟脳円盤を板状の 3D モデルの中央の穴に置き、真上から 30 fps のデジタルビ

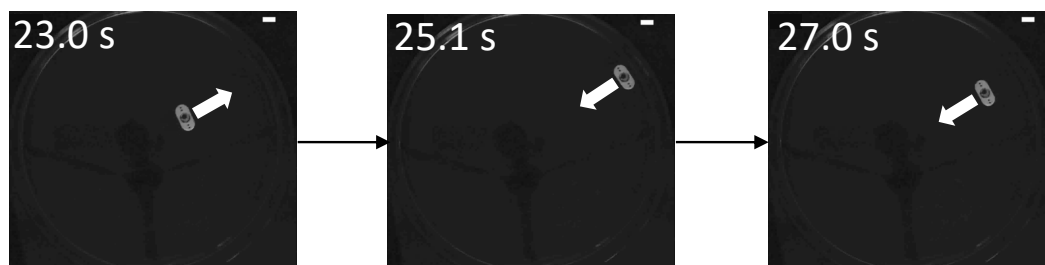


Fig.5-2 実験 3-1 で用いた樟脳船の自己駆動現象。樟脳船の短軸方向へ駆動し、ガラスシャーレの縁に衝突すると逆方向へ駆動する。左上の数字は樟脳をセットしてからの経過時間(秒)を表す。Scale bar = 10 mm

デオカメラ (Everio、JVC KENWOOD 社、神奈川県、日本) で撮影した。この樟脳船は水面上で自己駆動現象を示した。その様子を Fig.5-2 に示す。

板状の 3D モデル(Fig.5-1(b))に樟脳円盤をセットしてから 10 秒程度の間ほとんど樟脳船は動かなかった。その後、樟脳船はその短軸方向へ自発的に運動した。運動の速さは 5 cm/s 程度であった。樟脳船はガラスシャーレの縁に衝突し、数秒(1~3 秒程度)止まった。その後衝突前とは逆方向へ向かってほぼ同じ速さで運動した。この運動を繰り返すことで樟脳船はガラスシャーレ内を縁から縁まで往復運動を行っていた。この直線的な往復運動は少なくとも 3 分間は続いていた。

この樟脳の運動は樟脳の塊のみを水面に浮かべた際の自己駆動現象と同様、Marangoni 効果で説明できる。樟脳円盤を板状の 3D モデルにセットした瞬間から、樟脳円盤から樟脳分子が水面上を拡散する。序論で述べたように、樟脳分子の一部は昇華して気体中に拡散し、一部は水中に溶けるが、界面活性剤としてもはたらく樟脳分子の多くは水面上を拡散する[68]。水面上を拡散する樟脳分子は一時的に板状の 3D モデルの下を潜り、また水面に戻ることで樟脳船の外側を拡散する。このとき、板の形状が異方的であるため、短軸方向の方が水面上の樟脳の拡散が速くなる。実験的にコントロールできないゆらぎによって短軸方向の樟脳の拡散が異方的になり、樟脳分子が比較的少ない方（表面張力が大きい方）に向かって樟脳船は運動する。樟脳船が運動することにより、樟脳船の前方では樟脳の濃度が小さくなり樟脳船の後方では樟脳の濃度が大きくなる。よって樟脳船は持続的な往復運動を行う。一度シャーレの縁に衝突すると、縁の外に樟脳分子は拡散できないことから樟脳船と縁の間にわずかに存在する隙間において樟脳分子の濃度が大きくなり、樟脳は縁とは逆方向へ運動を開始する。これが樟脳船の往復運動のメカニズムである。以上のメカニズムを模式図として表したものを Fig.5-3 に示す。

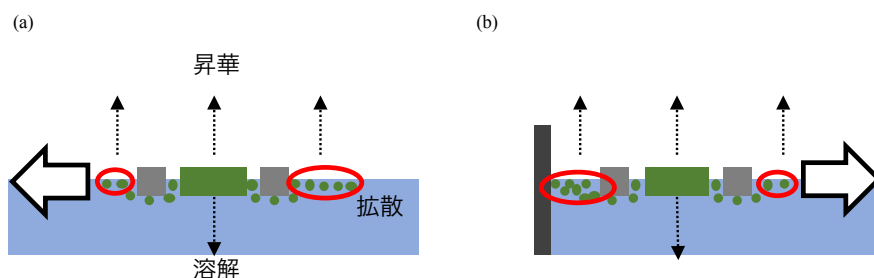


Fig.5-3 実験 3-1 で用いた樟脳船の自己駆動現象のメカニズムの模式図。側面から見た図。緑の四角が樟脳円盤、灰色の四角が板状の 3D モデル、緑丸が樟脳分子を表す。黒の点線は樟脳分子が昇華もしくは溶解する際の分子の流れを表す。赤丸で示した部分で樟脳分子の濃度が不均一になり、樟脳分子が少ない方向へ進む。(a)シャーレの縁から離れたところにおける模式図。(b)シャーレの縁周辺における模式図。黒い四角がシャーレの縁を表す。

この 3D モデルと樟脳円盤の組み合わせで作製した樟脳船は基本的には直線的な運動を行うことが分かった。次に、この運動に拘束条件を与えた際にどのような運動に変化するのかについて実験を行なった。この拘束条件も 3D プリンタを用いて実装した。具体的な実験系の模式図を

Fig.5-4 に示す。各々の 3D モデルの詳細な寸法は付録に掲載している。

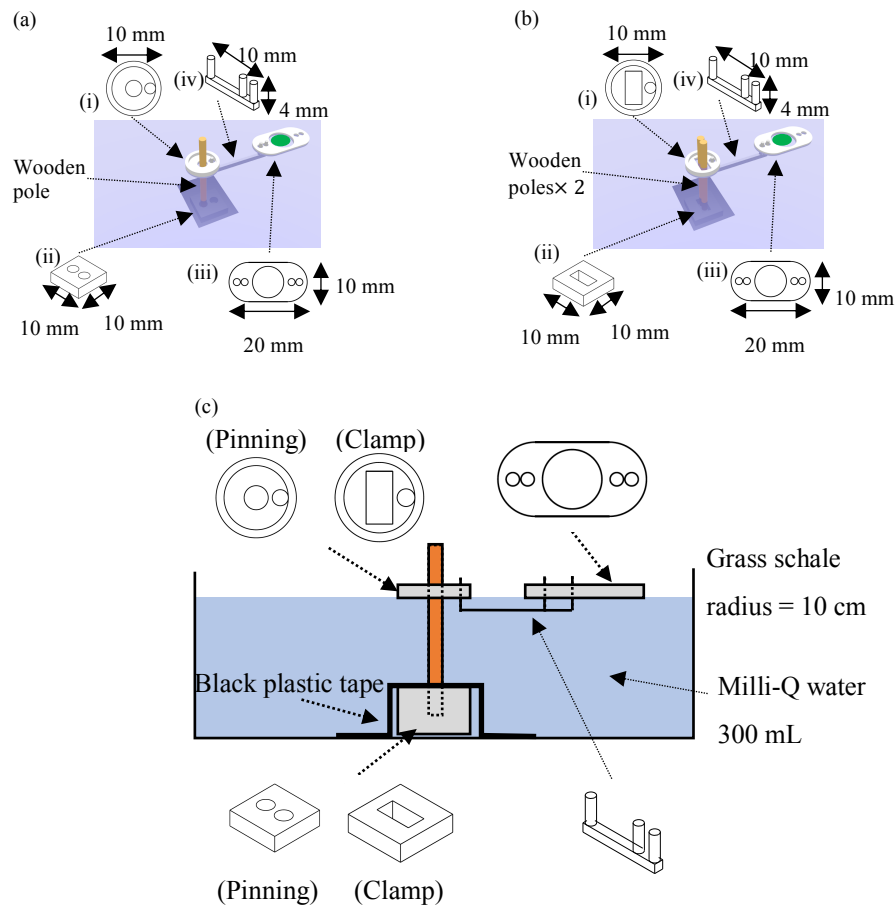


Fig.5-4 実験 3-1 で用いた実験系の模式図。緑丸が樟脳円盤を表す(a) 円板状の 3D モデルをピン留めした際の実験系の模式図。(b) 円板状の 3D モデルをクランプした際の実験系の模式図。(c) (a)もしくは(b)の実験系を横から見た図。図中の(Pinning)を付記した 3D モデルは円板状の 3D モデルをピン留め拘束条件で固定した場合に用いたものであり、(Clamp)を付記した 3D モデルは円板状の 3D モデルをクランプ拘束条件で固定した場合に用いたものである。

突起のついた棒状の 3D モデル(Fig.5-4(a)(iv)、Fig.5-4(b)(iv))を用いて円板状の 3D モデル(Fig.5-4(a)(i)、Fig.5-4(b)(i))と接続した。円板状の 3D モデルはつまようじ(直径約 2 mm の木製の棒)を用いて固定した。このとき、つまようじ一本で固定することで円板状の 3D モデルは回転を許し、ピン留めの拘束条件を実現した(Fig.5-4(a))。つまようじ 2 本をセロハンテープで束にしたもので円板状の 3D モデルを固定した場合では円板は回転が不可能となり、クランプの拘束条件を実現した(Fig.5-4(b))。つまようじはガラスシャーレの底に黒色のビニルテープで固定された箱型の 3D モデル(Fig.5-4(a)(ii)、Fig.5-4(b)(ii))を用いて直立した状態で固定した。円板状の 3D モデルをピン留めした場合(つまようじ 1 本)の場合は Fig.5-4(a)(ii)に示すように円筒状の穴をあけた箱型の 3D モデルを用いた。円板状の 3D モデルをクランプした場合(つまようじ 2 本)の場合は Fig.5-4(b)(ii)に示すように長方形の穴をあけた箱型の 3D モデルを用いた。本実験では

ガラスシャーレに超純水 300 mL を注いで実験を行なった。実験は各拘束条件で 5 回繰り返し行った。実験の度に超純水と全ての 3D モデル、つまようじを交換した。真上からデジタルビデオカメラを用いて運動を動画として撮影した。動画はどれもおよそ 3 分間撮影した。撮影した動画はパソコンに取り込み、画像解析用のソフトウェアである Fiji[46]を用いて動画処理を行なった。また、動画処理によって得られたデータは数式処理ソフトウェアである Mathematica(Wolfram Research 社、イリノイ、U.S.A)を用いて解析、グラフ化した。

まず、円板状の 3D モデルをピン留めした場合の実験結果について述べる。

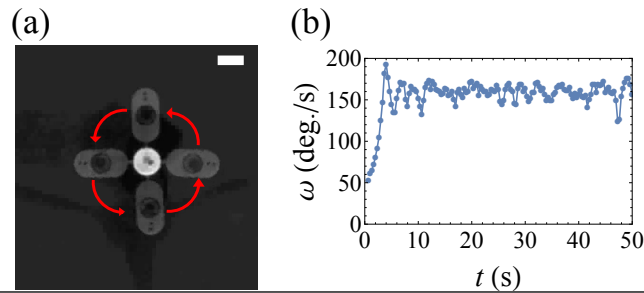


Fig.5-5 円板状の 3D モデルをピン留めした際の実験結果。(a) 運動する樟脳船の埋め込み画像。実験で得られた動画から作製した。赤矢印は運動の方向を表す。Scale bar = 10 mm。  
(b) (a)の動画解析から得られた樟脳船の回転角速度 $\omega$ 。

Fig.5-5(a)に示したように、円板状の 3D モデルをピン留めした場合は円板状の 3D モデルと樟脳船が一体となってピン留めした部分 (円板状 3D モデルの中心) を中心にして回転する様子が観察された。また、樟脳船に樟脳円盤をセットした直後からの樟脳船の回転角速度 (Fig.5-5(b)) から分かるように、セットした直後から 5 秒程度樟脳船は加速し、その後はほぼ一定の角速度を保って回転していた。この一定の角速度での回転は動画の撮影を終了した後もさらに 5 分程

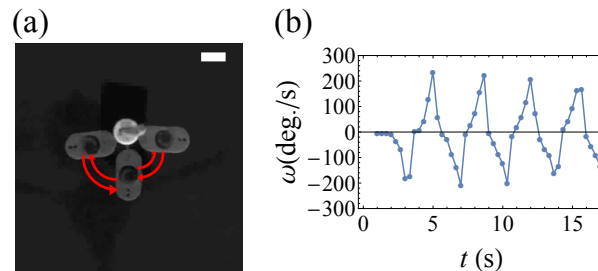


Fig.5-6 円板状の 3D モデルをクランプした際の実験結果。(a) 運動する樟脳船の埋め込み画像。実験で得られた動画から作製した。赤矢印は運動の方向を表す。Scale bar = 10 mm。  
(b) (a)の動画解析から得られた樟脳船の回転角速度 $\omega$ 。

度は持続していた。回転の方向は時計回り、反時計回りのどちらも見られた。これは初期速度など本実験ではコントロールできない要因によって決定されていると考えられる。

次に、円板状の 3D モデルをクランプした場合の実験結果について述べる。

Fig.5-6(a)に示したように、円板状の 3D モデルをクランプした場合は円板状の 3D モデルが回転できず、樟脳船が一定の角度まで回転した後に円板状の 3D モデルに衝突し、衝突後は逆方向



へ樟脳船が運動する。この樟脳船の自己駆動と円板状の 3D モデルとの衝突を繰り返すことで、樟脳船は一定の区間上を往復運動していた。Fig.5-6(b)に示したように、円板状の 3D モデルに衝突してから次に衝突するまでの樟脳船は等速運動ではなく、加速度運動であった。この点は円板状の 3D モデルをピン留めした場合と同様であった。この往復運動はデジタルビデオカメラで撮影している間（3 分間）の間安定して往復運動を続けられることはなく、ある程度の時間往復運動を続けた後、円板状の 3D モデルに衝突したまま静止し、その後また往復運動を再開するという現象が見られた。この往復運動を続ける時間、または静止している時間の間隔は一定ではなかった。

グラフ Fig.5-5(b)、Fig.5-6(b)を作成する際に用いた動画解析の方法については付録(7 章)で述べる。

この拘束条件下における樟脳船の運動を 5-2 章で述べた方法を用いて理論的にモデル化し、力学的な観点から考察を行う。まずは円板状の 3D モデルをピン留めした場合について考える。

樟脳船が自己駆動現象を行う原因は樟脳分子の拡散に伴って現れる樟脳船周囲の界面張力の異方性である[16], [17]。この樟脳分子の拡散を拡散方程式で表し、界面張力を樟脳分子の濃度に比例する場として考え、樟脳船周囲の界面張力を積分して具体的に樟脳船に加わる力を計算して運動の軌跡を求める方法によって樟脳の運動をモデル化した理論が存在している[19], [20]。しかし、ここでは樟脳船に限らず他の自己駆動体を用いた場合にも成り立つ一般的な性質を理論的に調べるため、active friction[69]–[71]と呼ばれる力で駆動される物体に拘束条件を与えた運動方程式を用いてモデル化を行う。

つまようじでピン留めした円板状 3D モデルの中心を座標の原点とする。樟脳船の運動方程式は以下のように表される。

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -\mu(|\dot{\mathbf{r}}|^2 - U^2)\dot{\mathbf{r}} + \xi(t) + \lambda \frac{\nabla G}{|\nabla G|} \quad (5-1)$$

式(5-1)の右辺第一項が active friction を表す項である。ここで $\mu$ 、 $U$ は正の定数、であり、 $U$ は自己駆動体の終端速度である。例えば初速度を $U$ より小さく設定した場合、active friction の項は徐々に自己駆動体の速さを大きくし、最終的には $U$ という一定の速さで運動することを自己駆動体に課す。この際の緩和時間を表すのが $\mu$ である。元々active friction は自身に蓄えたエネルギーを用いて運動を行う粒子の運動を記述するためのモデルであり[69]、水面上を樟脳船と同じく分子の拡散によって形成される界面張力の異方性を利用して運動するアルコール油滴の運動を記述するために用いられた前例がある[71]。また、Sumino らはアルコール油滴の自己駆動においてアルコール分子の拡散方程式と界面張力によって駆動されるアルコール油滴の運動方程式の連立方程式を、計算によって active friction によって駆動される一つの運動方程式に縮約することに成功した[70]。物理的には樟脳船の自己駆動現象とアルコール油滴の自己駆動現象は同じものである。よって、樟脳船の運動方程式に active friction を用いるのはモデル化の一つの方法として妥当である。

式(5-1)の右辺第二項はノイズ項である。ここでは熱揺らぎを想定し、 $\xi(t)$ はガウシアンホワイト



トノイズであるとする。ガウシアンホワイトノイズは以下のように定義される。

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad (5-2)$$

$$\langle \xi(t) \cdot \xi(t') \rangle = 2S\delta(t - t') \quad (5-3)$$

ここで $\langle \dots \rangle$ は時間平均を表している。 $S$ はノイズの強度を表す。 $\delta(t)$ はデルタ関数を表す。

式(5-1)の右辺第三項は束縛力を表す項である。今、束縛条件は「樟脳船の位置と原点との距離を一定にする」という条件であると考えて良い。よって、束縛条件 $G$ は、

$$G(\mathbf{r}) = x^2 + y^2 - d^2 = 0 \quad (5-4)$$

とおける。ここで $d$ は樟脳船と原点との距離を表す。よって、束縛力は今の場合、

$$\lambda \frac{\nabla G}{|\nabla G|} = \left( \frac{\lambda}{d} x, \frac{\lambda}{d} y \right) \quad (5-5)$$

と書ける。また、未定乗数 $\lambda$ は公式(2-37) を用いて

$$\lambda = - \frac{m \left( \frac{d}{dt} \nabla G \right) \cdot \dot{\mathbf{r}} + \nabla G \cdot \left( -\mu(|\dot{\mathbf{r}}|^2 - U^2) \dot{\mathbf{r}} + \xi(t) \right)}{|\nabla G|^2} \quad (5-6)$$

と書ける。運動方程式(5-1)、束縛力(5-5)、(5-6)を Mathematica を用いて数値計算を行った。パラメータの値は $m = 150 \text{ mg}$ 、 $\mu = 50 \text{ g s/m}^2$ 、 $U = 0.04 \text{ m/s}$ 、 $S = 0.0005 \text{ N}^{1/2}$ 、 $d = 15 \text{ mm}$ を用いた。 $m$ は樟脳船の質量の測定値を用いた。 $S$ は Mathematica 上で数値計算を行う際にオーバーフローしない上限の値を設定した。 $\mu$ と $U$ は実験データ(Fig.5-7(b))から求めた。 $d$ は3Dモデルの寸法から計算して求めた。樟脳船の初期位置を $(x_0, y_0)$ 、初期速度を $(v_{x0}, v_{y0})$ と書くとする、初期位置、初期速度は $(x_0, y_0, v_{x0}, v_{y0}) = (0, -d, 0.1U, 0)$ とした。この値は束縛条件(5-4)と(2-35)を満たすように設定した。数値計算を行った結果を Fig.5-7 に示す。このシミュレーションにおいて、運動の方向は初期速度に依存する。

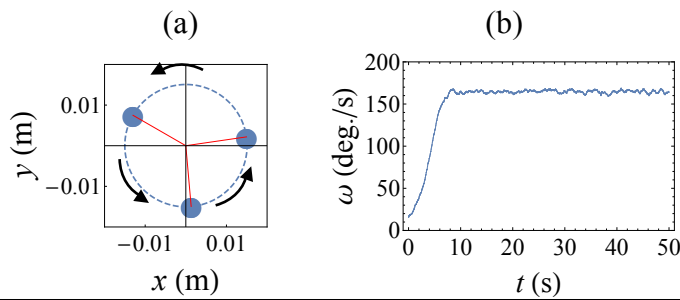


Fig.5-7 (a)数値計算によって得られた樟脳船の軌道。青丸が樟脳船の位置、青の点線が樟脳船の軌道、黒の矢印が樟脳船の移動方向、赤線が樟脳船と円板状 3D モデルを接続する棒状 3D モデルを表す。(b)(a)の計算結果から得られた樟脳船の角速度の時間発展。

次に円板状の 3D モデルをクランプした場合について考える。この場合、円板状の 3D モデルが回転できず、運動する樟脳船は円板状の 3D モデルに衝突することが実験から分かった。衝突する前までは円板状の 3D モデルをピン留めした場合と同様に考えることができるので、式(5-1)、束縛力(5-5)、(5-6)を用いて数値計算を行うことは変わらない。衝突した瞬間は樟脳船の位置

は変わらないと考えて良いが、樟脳船の速度は急激に変化する。ただし、今、樟脳船は束縛条件(5-4)の下で運動している。樟脳船は衝突後に壁（今の場合は円板状 3D モデル）にめり込むような移動を行うことは許されない。つまり、樟脳船は衝突後、壁と反対の方向へ向かわなくてはならない。また、束縛条件(5-4)を破る運動も許されない。結果、衝突の直後に許される樟脳船の速度の向きは衝突の直前の速度とちょうど反対の方向である。以上の物理的な考察から樟脳船の衝突直後の速度は

$$\dot{\mathbf{r}}_{after} = -e\dot{\mathbf{r}}_{before} \quad (5-7)$$

とおける。ここで、 $\dot{\mathbf{r}}_{after}$ は円板状の 3D モデルとの衝突直後の樟脳船の速度、 $\dot{\mathbf{r}}_{before}$ 衝突直前の樟脳船の速度を表す。 $e$ は正の定数で、反発係数と同様の役割を果たす。 $e$ については詳細を考察の段階で議論する。(5-7)は衝突した瞬間のみに適用される式である。そのため、樟脳船と円板状の 3D モデルが衝突する条件を与え、その条件が満たされた時に(5-7)を適用した。また、その条件が満たされていない時は(5-1)、(5-5)、(5-6)に従って樟脳船の位置を更新した。簡単のため樟脳船を半径 $\rho$ の円と近似すると、衝突が起こる条件は

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}_R| \leq \rho + R \quad (5-8)$$

とおける。ここで $\mathbf{r}$ は樟脳船の位置（樟脳船を近似した円の中心）、 $\mathbf{r}_R$ は円板状の 3D モデルの中心の位置、 $R$ は円板状の 3D モデルの半径を表す。(5-1)、(5-5)、(5-6)、(5-7)、(5-8)を用いて樟脳船の軌道を数値計算によって求めた。パラメータの値はパラメータの値は $m = 150 \text{ mg}$ 、 $\mu = 50 \text{ g s/m}^2$ 、 $U = 0.05 \text{ m/s}$ 、 $S = 0.0005 \text{ N}^{1/2}$ 、 $d = 15 \text{ m}$ 、 $\mathbf{r}_R = (0, 0.005)$ 、 $\rho = 0.01 \text{ m}$ を用いた。 $U$ は実験データ(Fig.5-7(b))から求めた。 $\mathbf{r}_R, \rho$ は用いた 3D モデルの寸法から求めた。初期位置、初期速度は $(x_0, y_0, v_{x0}, v_{y0}) = (0, -d, 0.1U, 0)$ とした。この値は束縛条件(5-11)と(5-5)を満たすように設定した。 $e$ については 0.2 と 0 の二つの場合を計算した。 $e = 0.2$ は実験データ (Fig.5-8(b))から求めた衝突の直前、直後における樟脳船の速度から見積もった。数値計算を行った結果を Fig.5-8 に示す。

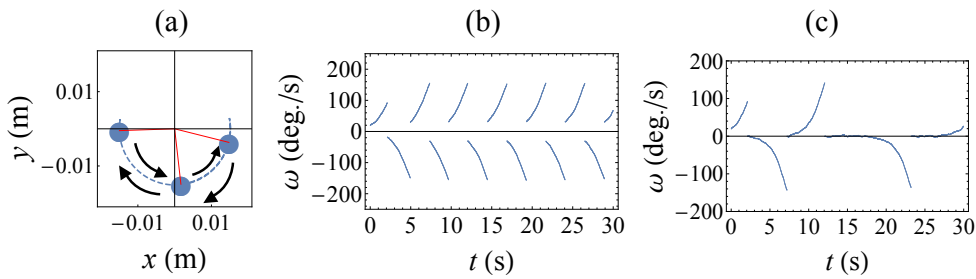


Fig.5-8 (a)数値計算によって得られた樟脳船の軌道。青丸が樟脳船の位置、青の点線が樟脳船の軌道、黒の矢印が樟脳船の移動方向、赤線が樟脳船と円板状 3D モデルを接続する棒状 3D モデルを表す。(b)(a)の計算結果から得られた樟脳船の角速度の時間発展( $e = 0.2$ )。(c) (a)の計算結果から得られた樟脳船の角速度の時間発展( $e = 0$ )

Fig.5-8(a)から分かるように、実験で得られた樟脳船の往復運動がこの理論モデルで再現できている。また、Fig.5-8(b)を見て分かるように、この往復運動は一定の速度ではなく、衝突直後から次の衝突までの間に加速度運動を行っていた。この点は実験で見られた運動と同様であ

る。また、シミュレーション結果における角速度に関しても実験とほぼ同様の値をとっていた。

この拘束条件下における樟脳船の運動について考察を述べる。円板状の 3D モデルをピン留めした際の運動に関して理論モデルは実験の結果をよく再現している。理論モデルにおいて active friction を表す項の緩和時間 $\mu$ と終端速度 $U$ はパラメータである。円板状の 3D モデルをピン留めした際の実験データからこの $\mu$ と $U$ を見積もることができる。 $\mu$ は終端速度に達するまでの時間から、 $U$ は終端速度から見積もることができる。

円板状の 3D モデルをピン留めした際の運動に関する理論モデルでは active friction を表す項の緩和時間 $\mu$ と終端速度 $U$ に加えて反発係数 $e$ もパラメータとしている。式(5-14)のように樟脳船と円板状の 3D モデルとの衝突を扱うのは現象論的な扱いに過ぎず、本来 $e$ の値もしくは標識を得るには樟脳船と円板状の 3D モデルとの間の様々な相互作用を考えなくてはならない。樟脳船に限らず、自己駆動体と壁や水面上の障害物との間には多くの物理的、化学的な相互作用が働く。自己駆動体が生み出す流体の流れを介した流体相互作用や自己駆動体から拡散する物質の濃度場を介した相互作用[61], [62], [72]–[74]、自己駆動体と壁、障害物表面の濡れに起因する力[64]などが考えられる。また、自己駆動体、壁、障害物の形状にも依存する。これら複合的な物理的な力の寄与を受け、自己駆動体と壁もしくは障害物との反発係数 $e$ は複雑な表式となり[75]、一般には行列となる。本研究では束縛条件（樟脳船の運動が円軌道上に束縛されているという条件）の下での衝突であったため、式(5-14)のような簡単な現象論的な取り扱いが可能となったのであるが、より原理的に反発係数 $e$ を求めるには複合的な物理的相互作用を全て考慮しなくてはならないため、数値流体力学を用いて計算することが妥当であろう[76]。逆に、数値流体力学的方法で反発係数 $e$ のような物理パラメータを求めた際に、筆者が組み立てた実験系を用いて検証を行うことは大いに意味を持つ。樟脳そのものや運動する微生物を用いて自己駆動体と壁、障害物との相互作用を検証することは難しいが、筆者が組み立てた実験系なら、数値流体力学に取り扱いやすいセットアップを実験的に実装することは容易である。この点も 3D プリンタを用いた筆者の実験系のメリットの一つであると考えている。

円板状 3D モデルがクランプされた場合についての数値計算を行う際に、筆者は実験データから $e$ の値を見積もり、 $e = 0.2$ という値を用いて数値計算を行なった (Fig.5-14(b))。しかし、樟脳船と円板状 3D モデルが完全非弾性衝突を行う場合 ( $e = 0$ ) であっても、ノイズ項の影響で往復運動を行うことが可能であることが分かった (Fig.5-8(c))。この場合は往復運動の周期は一定ではなかった。実験においても同一の樟脳船であっても時間によっては Fig.5-14(b)のような定常的な往復運動を行う場合と Fig.5-8(c)のような非定常な往復運動を行う場合の両方が観察された。この実験事実から反発係数 $e$ はゆらぎの影響が大きく現れ、一般的には時間的に変動する変数であることが予想される。筆者の組み立てた自己駆動体の実験系を用いて自己駆動体と壁、障害物との相互作用を定量的に研究することは今後の課題の一つであると考えている。

## 5-3 剛体棒によって繋がれた樟脳船の自己駆動ダイナミクス(実験

### 3-2)

今まで本論文で筆者が行なってきた実験（実験 1:オレイン酸棒状分子集合体の回転運動、実験 2:チューブ状リン脂質膜の自己駆動現象、実験 3-1:束縛された樟脳船の回転運動）はどれも単一の自己駆動体のダイナミクスに関する研究であった。単一の自己駆動体の運動をどのように制御するかという問題は確かに自己駆動体の運動を物理的に理解し、それらの実用的な応用の道を探るという意味で重要な問題ではある。しかし、自己駆動体を単体として、他の自己駆動体から完全に独立して運動していると想定することはあまりに理想化した状況であると言える。現実存在する自己駆動体、例えば動物や運動する微生物が存在する状況にモデル系を近づけるための一つの方法が本章のイントロダクションで述べた集団運動に関する研究である。魚や鳥、水中のバクテリアなど、多くの生物が密集して個々の生物としてだけではなく群れ全体として運動する様子は現実の世界でもよく観察される。個々の自己駆動現象から群れとしての集団運動へのスケールアップを説明するために基礎として必要なのは二つの自己駆動体の間に働く相互作用を調べることである。樟脳船を含む多くの自己駆動体において、二つの自己駆動体の間に働く相互作用を調べた研究がなされている[18], [75]–[80]。これらの研究では多くの場合、先に述べた自己駆動体と壁もしくは障害物との間に働く相互作用と同様、流体力学的な相互作用と濃度場を介した相互作用に着目している。自己駆動体は外力が存在しない中で運動しているため、水中を遊泳する自己駆動体の場合、自己駆動体を点とみなした時にその点に力の二重極子を置いた時の流体場が形成される[2]。自己駆動体同士が近くに存在する時、お互いにこの流体場に起因する相互作用を受ける。また、樟脳船のように特定の分子の拡散に起因する自己駆動現象の場合、自己駆動体同士が近づくと自己駆動体同士の間の分子の濃度が相対的に高くなる。このように、自己駆動体の運動は濃度場を介してもお互いに相互作用する。一般に、この濃度場は当然流体の流れの影響を受ける。よって流体場による相互作用と濃度場による相互作用は独立ではない。

以上に述べたように、流体相互作用、濃度場を介した自己駆動体同士の相互作用に関しては様々な実験、理論による先行研究が存在する。しかし、現実には流体場、濃度場による影響以外にも、複数の自己駆動体が棒状、紐状の分子集合体に接続し、力学的な束縛を受けている状態の下で運動を行う例が多く見受けられる。例えば、イントロダクションで述べた筋肉と骨の例でも、基本的には一つの骨に二つの筋肉が接続しており、互いに順序立てて交互に収縮することにより全体として周期的な運動を実現している。筋肉と骨のように、複数の自己駆動体の一つの骨組みに接続されていることで仕事を為す例は他にも存在する。筋肉自身をミクロに見てみると、複数のモータータンパク質がフィラメント状のアクチン重合体に接続してモータータンパク質が運動することでアクチンフィラメントを収縮させている。二つの筋肉が交互に収縮するメカニズムに関しては筋肉の収縮を誘引するカルシウムイオンの放出と筋肉を構成するタンパク質と

の相互作用を基にした化学的、生物学的な研究は行われているが、自己駆動体がフィラメントに接続されていることによる力学的な束縛の影響を物理的に研究した例は無い。これらのような複数の自己駆動体が力学的な束縛の下で運動した際の挙動を研究した先行研究として、Friedrich らによる運動性の微生物クラミドモナスを力学的にモデル化し、運動方程式を理論的に解析した例がある[81]。この研究では、クラミドモナスが持つ二つの鞭毛を剛体棒で繋がれた球として近似し、その運動方程式を解析することで流体相互作用がなくとも鞭毛が同期しうることを示している。しかし、この研究は実在する微生物クラミドモナスをモデル化しており、このモデルと実際のクラミドモナスの鞭毛の運動が一致しているのかを実験的に確かめるのは難しく、実験的な検証の報告もまだない。また、クラミドモナスは  $\mu\text{m}$  サイズの微生物であるため、このモデルの運動方程式は慣性項を無視したものとなっている。慣性項を加えた上で、複数の自己駆動体が互いに束縛された状況を考えて先行研究は筆者の知る限りまだ無い。先行研究で注目しているような同期現象はクラミドモナスの鞭毛などのようなミクロなスケールにだけ存在するものではない。動物の遊泳や歩行も体の各部を順序よく交互に、もしくは同期させて動かさなければ実現できない。よって、動物の運動を理解、または模倣するという観点から見ると、慣性項を加えた運動方程式を取り扱うことには物理的な意味がある。また、同期だけでなく、歩行から走行へ変化など、運動パターンの形成とその切り替えも動物の運動で着目すべき点である。このような運動パターンがどのように形成されるかを明らかにするためにも、モデル実験系の構築は大きな物理的意味を持つ。

複数の自己駆動体を互いに束縛した系の運動挙動に関する研究は、筋肉と骨の複合体が生み出す周期的で安定した運動を化学的な刺激を検知して運動する自律ロボットに実装することを可能にすると考えられる。よって自己駆動体を互いに束縛したモデル実験系とその理論モデルの構築は生物の運動を力学的に再現し、理解するという基礎物理的な側面と生物を模倣した運動の自律駆動ロボットへの実装という応用的な側面の両面に対して貢献する意義のある研究であると筆者は考えている。

筆者は実験 5-1 で用いた 3D プリンタで作製した樟脳船や 3D モデルを組み合わせることで、複数の自己駆動体が棒や紐によってお互いに束縛されている状況を作り出せるのではないかと考えた。複数の樟脳船を 3D プリンタで作製し、それらを同じく 3D プリンタで作製した棒状の 3D モデルで接続することで剛体棒によって互いに結び付けられた二つの樟脳船という最も単純なモデル実験系を組み立てることができる。この実験系を用いて剛体棒による接続という束縛条件が二つの樟脳船の運動にどのような影響を与えるかを観察し、その運動挙動を説明できる理論的なミニマルモデルを構築することを目指す。ここで言うミニマルモデルとは、二つの樟脳船の間に剛体棒による接続のみの影響を考えることを指しており、先行研究にあるような流体場や濃度場による相互作用はここでは考えない。

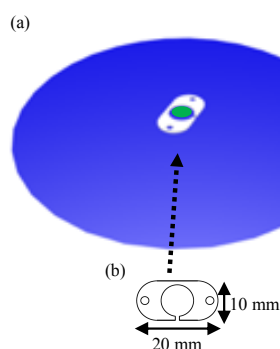


Fig.5-9 (a)実験 3-2 で用いた樟脳船の模式図。青丸が水面を表す。緑丸が作製した樟脳の円盤を表す。3D プリンタで作製した板を水に浮かべ、その中央に樟脳円盤を置いて真上から樟脳船の自己駆動現象を観察した。(b) 3D プリンタで作製した板の設計図。

本実験では二つの樟脳船を用いる。この場合、二つの樟脳船が動く方向を一定にできた方が実験条件を固定する意味で都合が良い。よって、本実験では前の実験 (3-1) で用いた樟脳船を元に、樟脳船の運動方向が明確になるような板状の 3D モデルを設計した。本実験で用いた樟脳船の模式図を Fig.5-9 に示す。

Fig.5-9(b)に示した板状の 3D モデルの中央の穴は樟脳の塊を置くために空けた。その左右に配置した小さな穴は二つの樟脳船を繋ぐ仕組みを実装するために空けた。板状の 3D モデルには樟脳が拡散しやすい方向を定めるためにスリットを入れた。ガラスシャーレ (内径 200 mm、高さ 50 mm) に Direct-Q UV3 システム (Merck Millipore、ダルムシュタット、ドイツ) から採水した超純水 200 mL を注ぎ、水面に Fig.5-15(a)に示した板状の 3D モデルを浮かべた。水面の高さはシャーレの底から約 12 mm であった。次に、樟脳 10 mg をサランラップの上に測り取り、上からもう一枚サランラップを被せ示差走査熱量計 (DSC) のサンプル封入用の手押しプレス器 (sample sealing press、株式会社日立ハイテクサイエンス、東京、日本) を用いて押し潰し、円盤状にした。この樟脳円盤は半径が約 2 mm であった。この樟脳円盤を板状の 3D モデルの中央の穴に置き、真上から 30 fps のデジタルビデオカメラ (Everio、JVC KENWOOD 社、神奈川県、日本) で撮影した。

この樟脳船の束縛条件のない状況での運動を Fig.5-10 に示す。

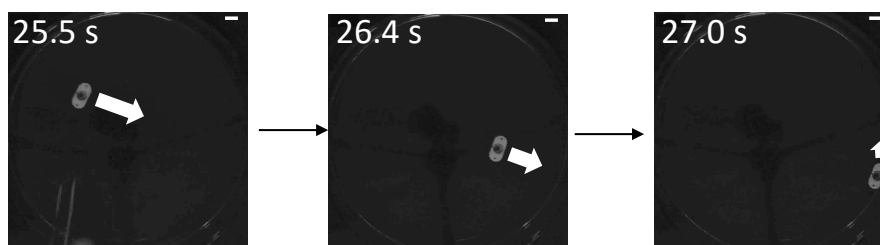


Fig.5-10 実験 3-2 で用いた樟脳船の自己駆動現象。樟脳船の短軸方向へスリットを後方にして駆動し、ガラスシャーレの縁に衝突すると縁上をゆっくりと移動する。左上の数字は樟脳をセットしてからの経過時間(秒)を表す。Scale bar = 10 mm

今回用いた樟脳船はスリットを後方として樟脳船の短軸方向へ自己駆動し、シャーレの縁に衝突した後は逆方向へは駆動せず、シャーレの縁に沿って移動した。シャーレの縁に沿って駆動する場合は速さが小さく、方向も衝突の度に異なっていた。この樟脳船の自己駆動現象も実験 3-1 と同様、Marangoni 効果で説明できる。今の場合、板状の 3D モデルに入れたスリットからの樟脳分子の流出が大きいので、スリットを後方にして自己駆動する。

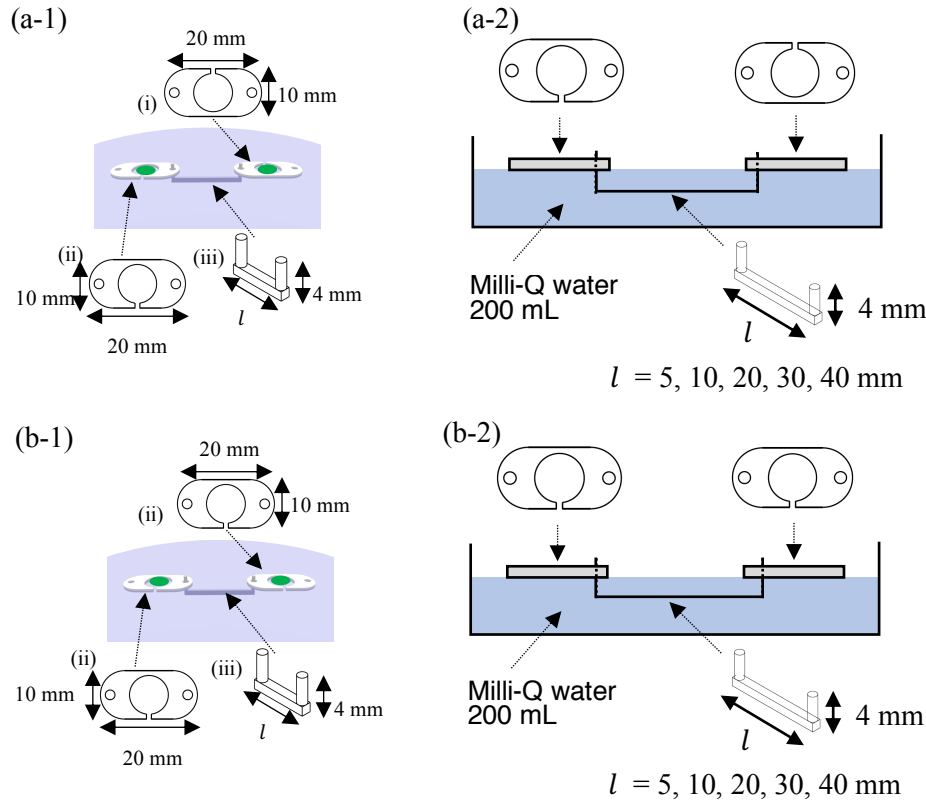


Fig.5-11 実験 3-2 で用いた実験系の模式図。緑丸が樟脳円盤を表す。(a-1)2 つの樟脳船が逆方向を向いている場合の模式図。(a-2) (a-1)を横から見たときの模式図。(b-1) 2 つの樟脳船が 同方向を向いている場合の模式図。(b-2) (b-1)を横から見たときの模式図。図中の棒状の 3D モデルの長さ $l$ を 5, 10, 20, 30, 40 mm と変えながら実験を行なった。

このスリットを入れた樟脳船二つを剛体棒で繋いだ際に見られる運動挙動を観察するために、Fig.5-11 に示す実験系を用いた。

スリットの入った樟脳船を両端に突起のついた棒状の 3D モデルを用いて接続した。今回は樟脳船の運動をできるだけ接続によって妨げないようにするため、樟脳船と棒状の 3D モデルは一点だけで接続し、ピン留めの状態 (接続した点を中心として樟脳船が回転できる状態) を実現した。本実験では二つの樟脳船を接続した時の状況に応じた自己駆動現象の変化を調べるために、2 つの樟脳船を接続する棒状の 3D モデルの長さ ( $l$ ) を 5, 10, 20, 30, 40 mm と変えながら実験を行なった。 $l$ が 5, 10, 20, 30 mm の時は Fig.5-11(b-1), (b-2)のように樟脳船がお互いに同じ方



向へ運動するようにセットすると樟脳船同士が衝突してしまった。そのため、 $l$ が 5, 10, 20, 30 mm の時は Fig.5-11(a-1), (a-2)に示したような樟脳船がお互いに逆方向へ運動する場合のみで実験を行なった。 $l$ が 40 mm の時は Fig.5-11 に示した両方のケースで実験を行なった。

以上に述べた方法で得た実験結果と画像解析の結果について述べる。棒状の 3D モデルの長さ  $l$ が 5, 10, 20, 30 mm のときは、二つの樟脳船と棒状の 3D モデルが一体となって回転する運動モードが見られた (Fig.5-12)。

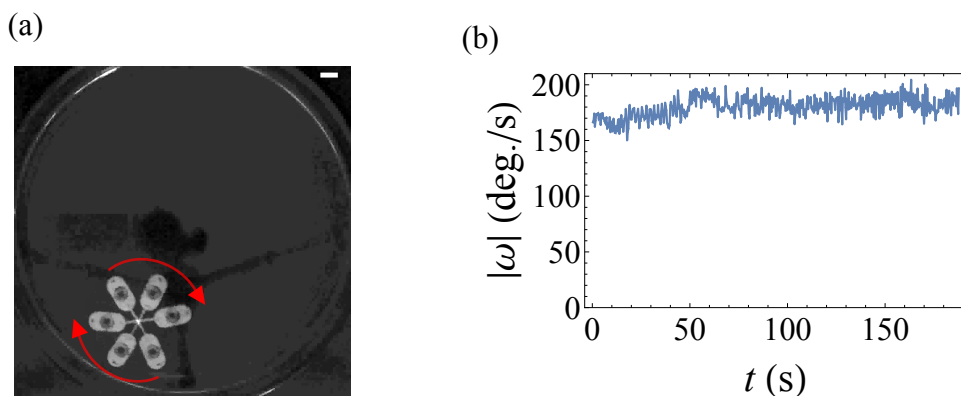


Fig.5-12 (a) 棒状の 3D モデルで繋がれた 2 つの樟脳船の自己駆動現象。 $l = 20$  mm の時の画像。2 つの樟脳船と棒状の 3D モデルが一体となって回転運動をしていた。Scale bar = 10 mm (b) (a)に示した運動の画像解析によって得られた棒状の 3D モデルの回転角速度 ( $\omega$ ) の絶対値の時間発展。ほぼ一定の角速度 ( $\omega=180$  deg./s) で回転していた。

樟脳船と棒状 3D モデル全体の重心 (今の場合は棒状 3D モデルの重心) も時間が経つにつれて移動していたが、各々の長さ  $l$ における 5 回の実験では特に一貫した特徴的な運動は見られなかった。重心の移動は実験でコントロールできていない要因から来るゆらぎ、例えば樟脳分子の拡散に現れる熱揺らぎなどによってランダムに引き起こされているものと考えられる。また、 $l=20$  mm の際に先述した画像解析によってこの回転の角速度を求めたところ、180 deg./s でほぼ一定であった。回転の方向は樟脳船のスリットの位置によって決まっており、常に樟脳船はスリットが入っている方を後方にして運動していた。この点は束縛を受けない樟脳船の運動と同様であった。

また、この全体としての回転運動は外からの擾乱に対して安定であることが分かった。 $l=5, 10, 20, 30$  mm において樟脳船と棒状 3D モデルが回転している最中にピンセットを用いて片方の樟脳船の動きを数秒止め、その後樟脳船を離すという実験を行ったところ、ピンセットで樟脳船を離してから数秒は棒状の 3D モデルに対して相対的な運動を行い、もう一方の樟脳船と衝突するといった現象が見られたが、5 秒程度で Fig.5-12(a)に示したような全体としての回転運動に戻った。また、この全体としての回転運動に戻るまでの緩和時間は棒状の 3D モデルの長さ  $l$ が長くなるほど長くなったが、実験ごとにこの緩和時間は異なっていた。

$l=40$  mm の場合は 3 通りの運動が観察された。1 つ目は樟脳船がお互いに逆方向へ運動する



場合 (Fig.5-11(a-1)、(a-2)) に観察された運動モードである。

棒状の 3D モデルと接続されている点を中心として樟脳船が各々一方向的に回転し、その回転に合わせて棒状の 3D モデルも回転するという運動モードが見られた (Fig.5-13)。結果として樟脳船はサイクロイドのような軌跡を描いていた。

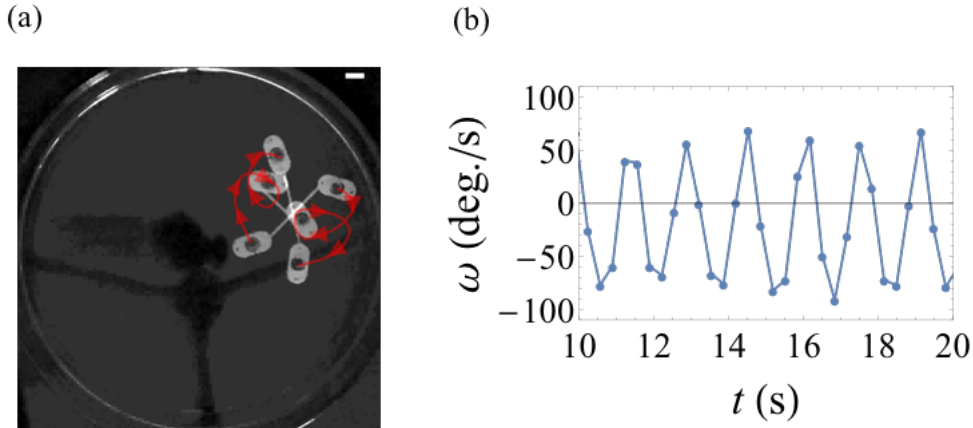


Fig.5-13 (a) 棒状の 3D モデルで繋がれた 2 つの樟脳船の自己駆動現象。  $l = 40$  mm の時の画像。2 つの樟脳船が棒状 3D モデルとの接続点を中心として回転し、それに合わせて棒状 3D モデルも回転していた。 (b) (a) に示した運動から得られた棒状の 3D モデルの回転角速度 ( $\omega$ ) の時間発展。

この時、棒状の 3D モデルの方は一方向的に回転するのではなく、樟脳船の運動に合わせて回転していた。樟脳船が反時計回りに回転しているとする、樟脳船が棒状の 3D モデルの外側を回転しているときはその回転方向と同じ方向へ回転し（反時計回り）、樟脳船が棒状の 3D モデルの内側を回転しているときはその回転方向と同じ方向へ回転することで先ほどとは逆方向に回転した（時計回り）。ただし、樟脳船が棒状 3D モデルの外側を回転している時の方が棒状 3D モデルの変位が大きかった。よって棒状 3D モデルは変位を足し合わせると樟脳船と同じ回転方向へ回転していた。

この運動モードに関しても樟脳船と棒状 3D モデルが回転している最中にピンセットを用いて片方の樟脳船の動きを数秒止め、その後樟脳船を離すという実験を行った。その結果、ピンセットを離してから 5 秒ほど樟脳船はお互いに独立して運動していたが、その後は 2 つの樟脳船が同期してもう一方とはちょうど逆位相で運動していた。この同期現象については次節で詳細を述べる。

$l=40$  mm の時に観察された 2 つ目のダイナミクスも樟脳船がお互いに逆方向へ運動する場合 (Fig.5-17(a-1)、(a-2)) に観察された運動モードである。

$l=5, 10, 20, 30$  mm の時と同様の樟脳船と棒状の 3D モデルが一体となって回転する運動モードが観察された (Fig.5-14)。

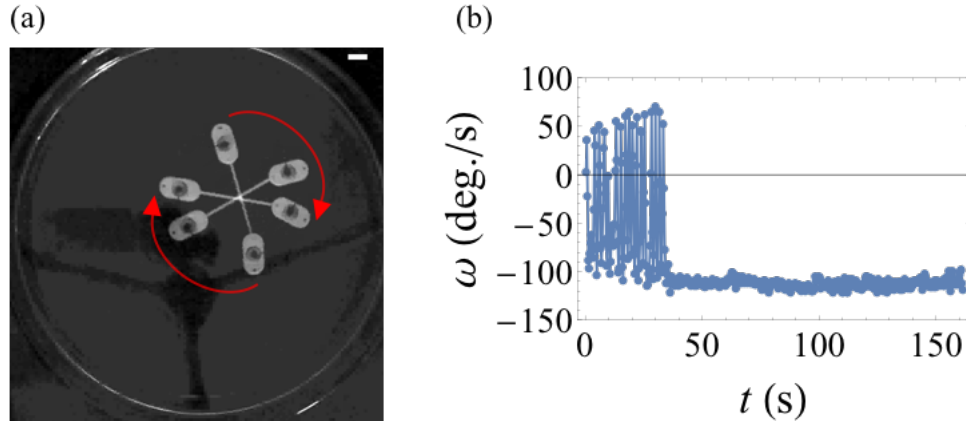


Fig.5-14 (a) 棒状の 3D モデルで繋がれた 2 つの樟脳船の自己駆動現象。  $l = 40$  mm の時の画像。2 つの樟脳船と棒状 3D モデルが一体となって回転している場合の画像 (b) (a)に示した運動から得られた棒状の 3D モデルの回転角速度 ( $\omega$ ) の時間発展。

筆者による実験ではこの運動モードが樟脳船の自己駆動を開始した直後から現れることはなく、始めに一つ目の運動モードが現れ、樟脳船の片方がシャーレの縁に衝突した後この全体として回転する運動モードが現れた。この観察事実は棒状 3D モデルの回転角速度 (Fig.5-30) にも現れていた。始めは 1 つ目の運動モードである、棒状の 3D モデルと接続されている点を中心として樟脳船が各々一方向に回転するという運動モードが見られるため、棒状 3D モデルの角速度も Fig.5-14(b)に示したように振動する。しかし、シャーレの縁との衝突後は全体としての回転運動に移るため、Fig.5-14(b)に示したようなほぼ一定の角速度で運動する。この時の回転方向は時計回り、反時計回りの両方が観察された。

この運動モードは  $l=5, 10, 20, 30$  mm の時に観察された全体としての回転や  $l=40$  mm の 1 つ目の運動モードである樟脳船がサイクロイドのような軌道を描く運動モードと異なり、外部からの擾乱に対して不安定であった。この運動モードに対しても、樟脳船と棒状 3D モデルが回転している最中にピンセットを用いて片方の樟脳船の動きを数秒止め、その後樟脳船を離すという実験を行った。その結果、ピンセットを離してから 5 秒ほど樟脳船はお互いに独立して運動していたが、その後樟脳船がサイクロイドのような軌道を描く 1 つ目の運動モードに移行した。2 つの樟脳船が同期してもう一方とはちょうど逆位相で運動していた点も同様である。

最後の 3 つ目の運動モードは樟脳船がお互いに同じ方向へ運動する場合 (Fig.5-11(b-1)、(b-2)) に観察された運動モードである。

棒状の 3D モデルと接続されている点を中心として樟脳船が各々一方向的に回転し、その回転に合わせて棒状の 3D モデルが往復運動を行うという運動モードが見られた (Fig.5-15)。

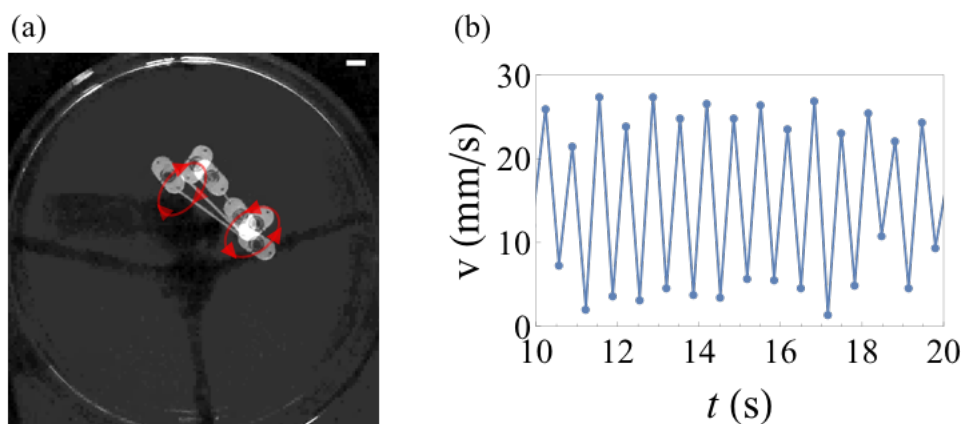


Fig.5-15 (a) 棒状の 3D モデルで繋がれた 2 つの樟脳船の自己駆動現象。  $l = 40$  mm の時の画像。2 つの樟脳船の回転に合わせて棒状 3D モデルが往復運動を行っていた場合の画像 (b) (a)に示した運動から得られた棒状の 3D モデルの重心速度 ( $v$ ) の時間発展。

樟脳船はお互いに逆方向へ回転していた。この場合には 2 つの樟脳船は同位相で同期していた。この同期現象については次節で詳細を述べる。2 つの樟脳船の運動方向と棒状の 3D モデルの運動方向は一致していた。

この運動モードに関しても樟脳船と棒状 3D モデルが回転している最中にピンセットを用いて片方の樟脳船の動きを数秒止め、その後樟脳船を離すという実験を行った。その結果、ピンセットを離してから 5 秒ほど樟脳船はお互いに独立して運動していたが、その後は 2 つの樟脳船が同期してもう一方と同位相で運動していた。

まとめると、棒状の 3D モデルの長さ  $l$  が 5, 10, 20, 30 mm のときは 2 つの樟脳船が逆方向へ動く向きで実験を行い (Fig.5-11(a-1)、(a-2))、2 つの樟脳船と棒状の 3D モデルが一体となって回転する運動モードが現れた (Fig.5-12)。この運動モードは外部からの擾乱に対して安定であることが分かった。

棒状の 3D モデルの長さ  $l$  が 40 mm のときは 2 つの樟脳船が逆方向へ動く向き (Fig.5-11(a-1)、(a-2)) と同じ方向へ動く向き (Fig.5-11(b-1)、(b-2)) の 2 通りで実験を行なった。2 つの樟脳船が逆方向へ動く向きで実験を行なった場合 (Fig.5-11(a-1)、(a-2)) には樟脳船がサイクロイド様の軌跡を描く運動モード (Fig.5-13) と 2 つの樟脳船と棒状 3D モデルが一体となって回転する運動モード (Fig.5-14) の 2 通りの運動パターンが現れた。外部からの擾乱に対して安定であったのは前者の樟脳船がサイクロイド様の軌跡を描く運動モードであり、後者の回転する運動モードは前者の樟脳船がサイクロイド様の軌跡を描く運動モードの最中に片方の樟脳船がシャーレの縁に当たった後にのみ観察された。また、樟脳船が縁に当たっても後者のモードが現れないこともあった。

$l$  が 40 mm で 2 つの樟脳船が同じ方向へ動くセットアップで実験を行なった場合 (Fig.5-11(b-

1)、(b-2))、樟脳船がお互いに逆方向へ回転し、樟脳船の回転に合わせて棒状 3D モデルが往復運動を行っていた(Fig. 5-15)。

どの運動パターンにおいても 2 つの樟脳船は同期して運動していた。2 つの樟脳船と棒状 3D モデルが一体となって回転するモードの場合も、棒状 3D モデルから見た樟脳船の位置が変わらないという意味で運動は同期している。また  $l=40 \text{ mm}$  の際に見られた他の二つの運動モードについても樟脳船の位相が揃って運動しており、同期現象が起きていると言えた。

本実験を説明するための理論モデルについて述べる。2 つの樟脳船を棒状の 3D モデルで繋いだ実験系を Fig.5-16 のようにモデル化した。

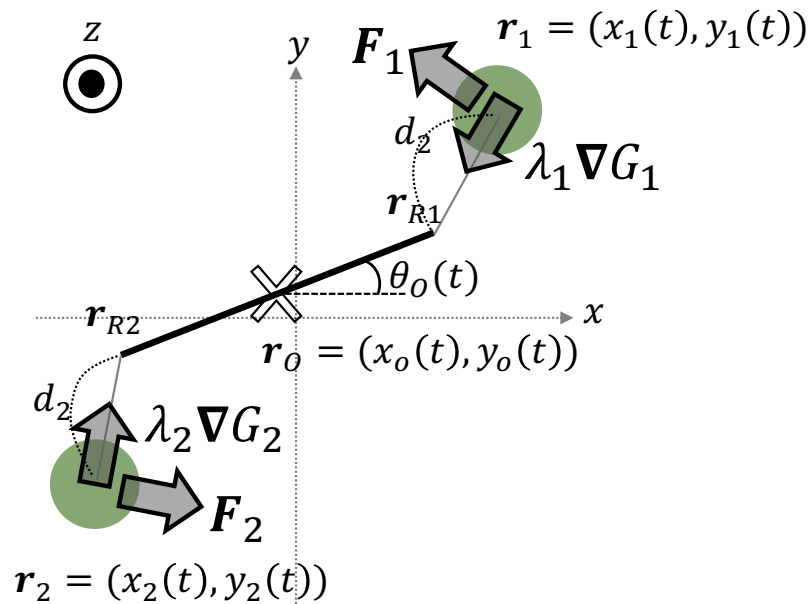


Fig.5-16 2 つの樟脳船を棒状の 3D モデルで繋いだ実験系をモデル化した図。緑丸が樟脳船、黒色の線が棒状 3D モデルを表している。灰色の線は樟脳船と棒状 3D モデルの接続を剛体棒による接続で近似した際の剛体棒を表している。黒色の枠で囲った灰色の矢印は小脳に加わる力の方向を表している。

樟脳船を円として近似し、棒状 3D モデルを一次元の剛体棒であると考え。また、樟脳船と棒状 3D モデルの接続は別の剛体棒（長さ  $d_2$ ）によるものであると考え、樟脳船は棒状 3D モデルの両端を中心として自由に回転できるものとする。棒状 3D モデルの中心の座標を  $\mathbf{r}_o = (x_o(t), y_o(t))$ 、棒状 3D モデルの両端の座標を  $\mathbf{r}_{R1}$ 、 $\mathbf{r}_{R2}$  とおく。また、水平軸から測った棒状 3D モデルの角度を  $\theta_o = \theta_o(t)$  とおく。各々の樟脳船の位置を  $\mathbf{r}_1 = (x_1(t), y_1(t))$ 、 $\mathbf{r}_2 = (x_2(t), y_2(t))$  とする。

以上の仮定のもとで、各々の樟脳船の運動方程式を

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\mu(|\dot{\mathbf{r}}_i|^2 - U^2)\dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{f}_{ci} + \mathbf{F}_i \quad (i = 1, 2) \quad (5-9)$$

とおいた。ただし、ここでは運動方程式から現れる基本的な運動モードに焦点を当てるため、ノイズ項は除いた。ここで、 $m$  は樟脳船の質量であり、実験 3-1 と同じく実測の値  $150 \text{ mg}$  を用い

た。右辺第一項は active friction を表す項である。 $U$ は終端速度の大きさ、 $\mu$ は正の定数であり、樟脳船の速度が終端速度に達するまでの緩和時間を表す。緩和時間 $\mu$ と終端速度 $U$ は2つの樟脳船で同一であるとした。右辺第二項は束縛力を表しており、各々の樟脳船への束縛条件 $G_i$  ( $i = 1, 2$ ) を用いて

$$\mathbf{f}_{ci} = \lambda_i \frac{\nabla G_i}{|\nabla G_i|} \quad (5-10)$$

と書ける。 $\lambda_i$ は樟脳船それぞれに対する未定乗数である。今、束縛条件は「棒状 3D モデルの両端と樟脳船の間の距離が等しいこと」なので、

$$G_i(\mathbf{r}_i) = (x_i - x_{Ri})^2 + (y_i - y_{Ri})^2 - d_2 = 0 \quad (i = 1, 2) \quad (5-11)$$

と書ける。実際の 3D モデルの寸法から $d_2=7 \text{ mm}$ とおいた。 $\mathbf{r}_{Ri} = (x_{Ri}, y_{Ri})$  ( $i = 1, 2$ )は Fig.5-32 に示したように棒状 3D モデルの両端の位置であり、Fig.5-16 から幾何学的に

$$\begin{aligned} x_{R1} &= x_o + L \cos(\theta_o), y_{R1} = y_o + L \sin(\theta_o) \\ x_{R2} &= x_o - L \cos(\theta_o), y_{R2} = y_o - L \sin(\theta_o) \end{aligned} \quad (5-12)$$

とおける。ここで $L$ は棒状 3D モデルの長さの半分であり、 $L = l/2$ である。

右辺第三項は樟脳船に空けたスリットの影響を表した項である。樟脳船にスリットがある結果、樟脳船は常にスリットを後方にして自己駆動する。この影響を樟脳船に対して相対的に一定の方向へ加わる力として表した。3D モデルの設計上、束縛力とこの力 $\mathbf{F}$ は直交する。よって、大きさが一定で束縛力との内積が 0 となるような方向を持つものとして力 $\mathbf{F}$ を運動方程式に加えた。束縛力との内積が 0 となる方向は 2 つあるが、どちらになるのかは樟脳船の初期速度と同じ方向になるよう定めた。

さらに今の場合、棒状 3D モデルの運動も考慮しなくてはならない。棒状 3D モデルは一次元の剛体棒であると考えているため、その運動方程式は、以下の様に重心移動に対する運動方程式と回転に対する運動方程式の 2 式が必要である。

$$m_R \ddot{\mathbf{r}}_o = -\eta(2L) \dot{\mathbf{r}}_o + \sum_{i=1}^2 (-\mathbf{f}_{ci}) \quad (5-13)$$

$$I_R \ddot{\theta}_o = -\eta(2L)^3 \dot{\theta}_o + \left\{ \sum_{i=1}^2 (\mathbf{r}_{Ri} - \mathbf{r}_o) \times (-\mathbf{f}_{ci}) \right\}_z \quad (5-14)$$

棒状 3D モデルが受ける力は水面上で運動することによる水からの粘性抵抗力和樟脳船が受ける束縛力の反作用による力である。ここで、 $m_R$ は棒状 3D モデルの質量、 $\eta$ は水の粘性抵抗係数、 $I_R$ は棒状 3D モデルの慣性モーメントである。一次元の棒状の物体が水中を運動するとき、並進運動に対する粘性抵抗力はその長さに比例し、回転運動に対する粘性抵抗力はその長さの 3 乗に比例することに注意する[82]。式(5-14)右辺第二項は束縛力が生むトルクの z 成分である。明示的に書くと、

$$\left\{ \sum_{i=1}^2 (\mathbf{r}_{Ri} - \mathbf{r}_o) \times (-\mathbf{f}_{ci}) \right\}_z \quad (5-15)$$

$$= L \cos(\theta_o) (-f_{c1y}) - L \sin(\theta_o) (-f_{c1x}) \\ - L \cos(\theta_o) (-f_{c2y}) + L \sin(\theta_o) (-f_{c2x})$$

となる。ここで、 $f_{cix}, f_{ciy}$  ( $i = 1, 2$ ) は樟脳船  $i$  に加わる束縛力の  $x, y$  方向の成分である。

棒状 3D モデルの質量  $m_R$  は作製した 3D モデルの質量を電子天秤で測定した値を用いた。慣性モーメント  $I_R$  は各長さ  $l$  の棒状 3D モデルの質量を用いて見積もった。まず、 $l = 5, 10, 20, 30, 40$  mm の各長さに対して質量をプロットしたグラフを Fig.5-17 に示す。

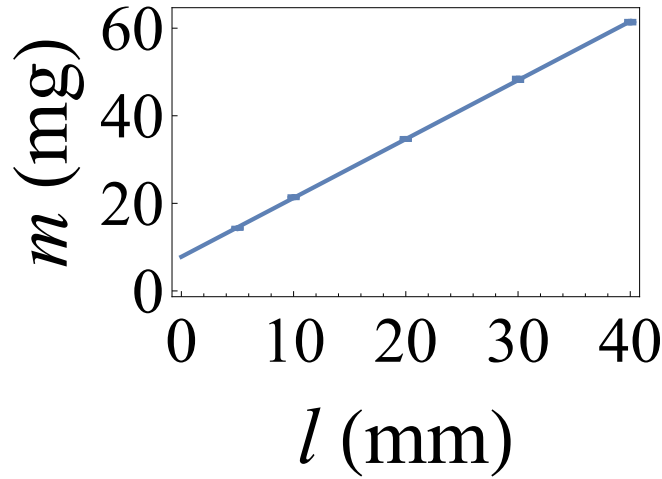


Fig.5-17 棒状 3D モデルの長さ ( $l$ ) に対してその質量 ( $m$ ) をプロットしたグラフ。エラーバーは 5 回測定した際の標準偏差。

このグラフを直線でフィッティングしたところ、質量  $m$  は長さ  $l$  の関数として

$$m = 1.3 l + 7.8 \quad (5-16)$$

として得られた。ここで、切片の値は棒状 3D モデルの両端に位置する円筒の質量 ( $m_{pole}$ ) を表し、傾きは棒状 3D モデルを一次元の剛体棒とみなした時の線密度 ( $\sigma$ ) を表している。これらの値を用いて、一次元の剛体棒と近似した時の棒状 3D モデルの慣性モーメントを以下の様に見積もった。

$$I_R = 2 \left( \int_0^L \sigma x^2 dx + m_{pole} L^2 \right) \quad (5-17)$$

$$\therefore I_R = 0.9 L^3 + 7.8 L^2$$

(5-16)、(5-17) では長さを mm の単位で、質量を mg の単位としていることに注意する。

以上(5-9) – (5-17)式を用いて  $l = 5, 10, 20, 30, 40$  mm の場合について 2 つの樟脳船と棒状 3D モデルの運動の軌道を数値計算によって求めた。パラメータの値は  $U = 0.04$  m/s 、 $\mu = 50$



$g \text{ s/m}^2$ 、 $\eta = 3.0 \text{ mPa s}$ 、 $|\mathbf{F}| = 5 \mu\text{N}$ 、 $d_2 = 7 \text{ mm}$ 、二つの樟脳船の初期条件は $(x_{10}, y_{10}, \dot{x}_{10}, \dot{y}_{10}) = (L + d_2, 0, 0, -U/10)$ 、 $(x_{20}, y_{20}, \dot{x}_{20}, \dot{y}_{20}) = (-L - d_2, 0, 0, U/10)$ とした。棒状 3D モデルの初期条件は、 $(x_{00}, y_{00}, \dot{x}_{00}, \dot{y}_{00}, \theta_{00}, \dot{\theta}_{00}) = (0, 0, 0, 0, 0, 0)$ とした。 $U$ と $\mu$ は実験 3-1 で用いた値を再び用いた。 $|\mathbf{F}|$ の値は樟脳船の駆動力を調べた先行研究[68]を参考にした。 $d_2$ は実験に用いた 3D モデルの寸法の値を用いた。

$l = 5, 10, 20, 30 \text{ mm}$  の時の数値計算の結果について述べる。実験と同様、2つの樟脳船と棒状 3D モデルが一体となって回転する運動が再現できた。 $l = 20 \text{ mm}$  のとき、数値計算によって樟脳船の軌道を求めた結果を Fig.5-18 に示す。

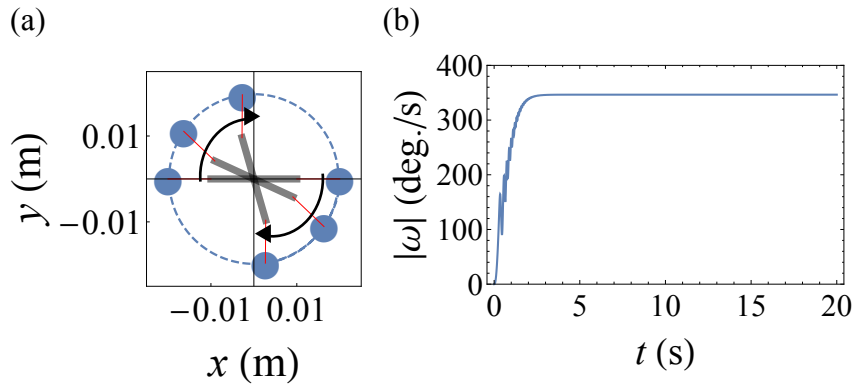


Fig.5-18 棒状 3D モデルの長さ $l$ が 20 mm の時の数値計算結果。(a)数値計算によって得られた樟脳船の軌道。青丸が樟脳船、中央の灰色の線が棒状 3D モデル、青の点線が樟脳船の軌道、赤線が樟脳船と棒状 3D モデルを繋げる仮想的な剛体棒、黒矢印が樟脳船と棒状 3D モデルが動く方向を表す。(b)(a)に示した軌道での棒状 3D モデルの角速度の絶対値

この場合は実験の結果と同様、樟脳船と棒状 3D モデルが一体となって回転運動する運動モードが現れた (Fig.5-18(a))。数値計算では、回転方向は各々の樟脳船の初期速度によって決まっていた。数値計算結果から棒状 3D モデルの角速度を求めた結果が Fig.5-18(b)である。実験の結果と同様、棒状 3D モデルが一定の角速度で回転運動する様子が見て取れる。

$l = 40 \text{ mm}$  の時の数値計算の結果について述べる。初めに二つの樟脳船が逆方向へ運動する場合 (Fig.5-11(a-1)、(a-2)) について述べる。樟脳船の運動方向は初期速度によって決定した。数値計算によって樟脳船の軌道を求めた結果を Fig.5-19 に示す。

実験と同様の棒状の 3D モデルと接続されている点を中心として樟脳船が各々一方向的に回転し、その回転に合わせて棒状の 3D モデルも回転するという運動モードが見られた (Fig.5-35)。結果として樟脳船はサイクロイドのような軌跡を描いていた。棒状 3D モデルも樟脳船の回転に合わせて円上を運動するが、Fig.5-19 のように一方向に回転しては逆方向に回転する様子が見られた。ただし、変位を足し合わせると全体として樟脳船と同じ方向へ回転していた。回転の方向は樟脳船の初期速度によって決定されていた。



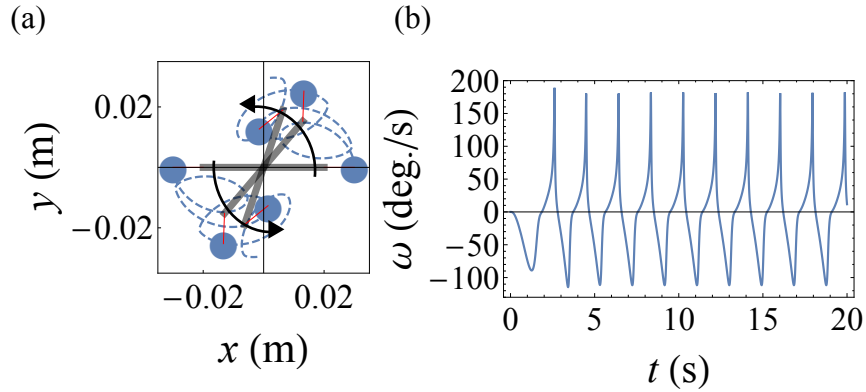


Fig.5-19 棒状 3D モデルの長さ $l$ が 40 mm の時の数値計算結果。(a)数値計算によって得られた樟脳船の軌道。青丸が樟脳船、中央の灰色の線が棒状 3D モデル、青の点線が樟脳船の軌道、赤線が樟脳船と棒状 3D モデルを繋げる仮想的な剛体棒、黒矢印が樟脳船と棒状 3D モデルが動く方向を表す。(b)(a)に示した軌道での棒状 3D モデルの角速度 ( $\omega$ )。

実験では $l = 40$  mm の時、Fig.5-35 に示す運動モードのほか Fig.5-34 に示したのと同様の運動モードが見られた。水の粘性抵抗 $\eta$ を $\eta = 1.0$  mPa s に変えて数値計算を行なったところ、実験と同様の運動が見られた。その結果を Fig.5-20 に示す。

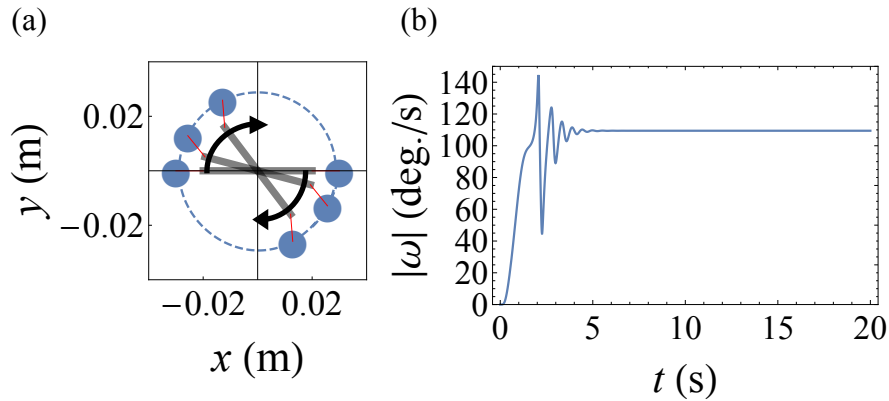


Fig.5-20 棒状 3D モデルの長さ $l$ が 40 mm の時の数値計算結果。(a)数値計算によって得られた樟脳船の軌道。青丸が樟脳船、中央の灰色の線が棒状 3D モデル、青の点線が樟脳船の軌道、赤線が樟脳船と棒状 3D モデルを繋げる仮想的な剛体棒、黒矢印が樟脳船と棒状 3D モデルが動く方向を表す。(b)(a)に示した軌道での棒状 3D モデルの角速度の絶対値

この場合は樟脳船と棒状 3D モデルが一体となって回転運動を行っていた。棒状 3D モデルの回転角速度も実験の値に近く、一定の値で回転していることがわかる (Fig. 3-36(b))。この場合も、回転の方向は樟脳船の初期速度によって決定されていた。

最後に、 $l = 40 \text{ mm}$  で、2つの樟脳船が同じ方向へ動く向きにセットされた場合 (Fig.5-11(b-1)、(b-2)) について述べる。計算結果を Fig.5-21 に示す。

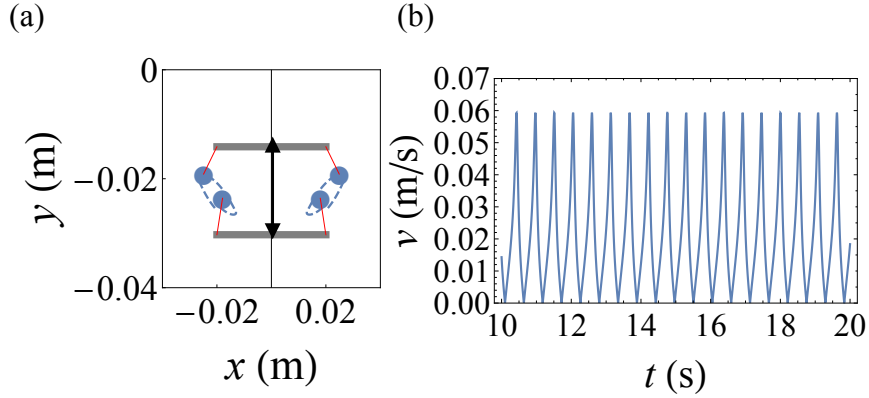


Fig.5-21 棒状 3D モデルの長さ $l$ が 40 mm の時の数値計算結果。(a)数値計算によって得られた樟脳船の軌道。青丸が樟脳船、中央の灰色の線が棒状 3D モデル、青の点線が樟脳船の軌道、赤線が樟脳船と棒状 3D モデルを繋げる仮想的な剛体棒、黒矢印が樟脳船と棒状 3D モデルが動く方向を表す。(b)(a)に示した軌道での棒状 3D モデルの重心運動の速さ( $v$ )。

この場合は二つの樟脳船の初期条件を  $(x_{10}, y_{10}, \dot{x}_{10}, \dot{y}_{10}) = (L + d_2, 0, 0, -U/10)$ 、 $(x_{20}, y_{20}, \dot{x}_{20}, \dot{y}_{20}) = (-L - d_2, 0, 0, -U/10)$ とした。実験と同様、樟脳船の回転に合わせて棒状 3D モデルが往復運動する運動モードが確認された。

本実験 (実験 3-2) に対する考察を述べる。理論モデルにおいて、 $l = 40 \text{ mm}$  の時に運動モードを分けていたのは樟脳船の運動方向だけではなく、水の粘性係数 $\eta$ であった。粘性係数 $\eta$ が変化することは樟脳船が作る水の流れ[73], [76], [77]によって説明できる。樟脳が水面上で自己駆動する際、水中では樟脳船を中心として、渦を含んだ対流が形成されている (Fig.5-22)。

この流れの影響を受け、棒状 3D モデルは静的な水の中を運動するときとは異なった粘性抵抗を

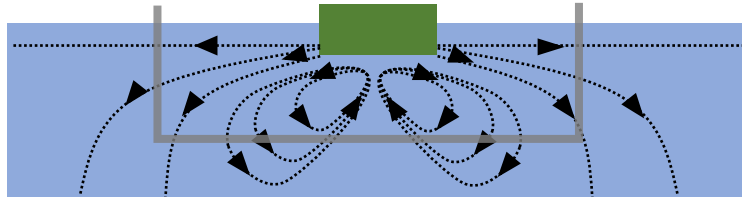


Fig.5-22 樟脳船が水中に作り出す対流の模式図緑の四角が樟脳船、灰色の線が棒状 3D モデルを表している。点線と矢印が水の流れの方向を表している。

受ける。棒状 3D モデルが受ける粘性抵抗力を簡単な理論モデルを用いて見積もってみる。樟脳船が作り出す流れを単純に水面において流れの速度 $v_{flow}$ であるクエット流であると考え。先行研究によると、 $v_{flow}$ は 2~5 cm/s 程度の値を取ることが確認されている[73], [77]。棒状 3D モデルの重心が運動する速度を $v_{rod}$ とおくと、 $v_{flow}$ と $v_{rod}$ に差があるとき、このクエット流において棒状 3D モデルは粘性抵抗 $F_{flow}$ を受ける。 $F_{flow}$ の値は $v_{flow}$ と $v_{rod}$ の向きによって変わるが、最大値と最小値は簡単に求めることができる。 $v_{flow}$ と $v_{rod}$ の向きが一致する時が $F_{flow}$ が

最小となる時で、 $v_{flow}$ と $v_{rod}$ の向きがちょうど逆を向いている時が $F_{flow}$ が最大となる時である。今、クエット流を仮定しているため、 $F_{flow}$ の最大値、最小値は以下のように見積もることができる。

$$F_{flow} = \frac{\eta S}{h} (v_{flow} \pm v_{rod}) \quad (5-18)$$

ここで、 $\eta$ は水の粘性係数、 $S$ は棒状3Dモデルの表面積、 $h$ は棒状3Dモデルの上面から水面までの高さである。3Dモデルの寸法や実験のセットアップからスケールとして $S \sim 1 \text{ cm}^2$ 、 $h \sim 1 \text{ mm}$ 程度とおける。また、 $k$ を定数として $v_{flow} = kv_{rod}$ とおくと、(5-18)から $F_{flow}$ がとりうつ値の範囲は

$$0.1\eta(k-1)v_{rod} \leq F_{flow} \leq 0.1\eta(k+1)v_{rod} \quad (5-19)$$

と見積もることができる。実験から $k$ の値は1～5程度であると見積もられる。この $F_{flow}$ が棒状3Dモデルが受ける粘性抵抗に加わるため、静的な水の粘性抵抗から値がずれるものと考えられる。(5-19)から、これは実効的な粘性係数が変化しているように考えることができる。また、ここでは $F_{flow}$ の最大値、最小値にのみ注目したが、実際に棒状3Dモデルが樟脳船の作る流れから受ける力は樟脳船の位置と速度に依存する。よって、この影響を受け、本来(5-13)、(5-14)に現れる $\eta$ は樟脳船の位置と速度を通じて時間の関数となることが考えられる。筆者が考えた理論モデル(5-13)、(5-14)に現れる $\eta$ は、時間に依存する粘性係数 $\eta(t)$ の時間平均、例えば樟脳船が棒状3Dモデルとの接続点を中心として一回転する間における時間平均として現れるのではないかと筆者は考えている。このように考えると、 $\eta$ は $t=0$ において、樟脳船の初期値に依存して変化するため、樟脳船と棒状3Dモデルの運動は樟脳船の初期値に依存する可能性がある。ここでは樟脳船が作る流れがクエット流であるという非常に簡単な仮定を用いて粘性抵抗を見積もった。しかし、実際には樟脳船が作る流れは渦を含んだ複雑な流れである。よって実際に $\eta$ がとっている値、もしくは時間依存性 $\eta(t)$ を求めるには、実験のセットアップを再現した数値流体力学による計算が必要であると筆者は考えている。しかし、筆者による理論モデルは実験で見られた運動モードを網羅している。よって筆者の理論モデルも複数の自己駆動体を接続した条件下におけるダイナミクスを記述するためのミニマルモデルとして有効であると言える。

## 5-4 樟脳船の同期現象

2つの自己駆動する樟脳船を棒状3Dモデルで繋いだ実験（実験3-2）において、2つの樟脳船が位相を揃えて運動する同期現象が見られたと述べた。この同期現象は樟脳船に樟脳円盤をセットした後にも見られる。実験において、樟脳船は2つ存在するため、当然樟脳円盤も2つ必要であり、それぞれの樟脳船にセットする必要がある。その際、2つを同時にセットすることは筆者による実験では不可能であり、一つずつ樟脳円盤を樟脳船にセットした。その結果、2つの樟脳船は初期位置、初期速度ともに揃っておらず、当然位相もそろっていなかった。それにも関わらず、Fig.5-28、Fig.5-29、Fig.5-30、Fig.5-31にも示したように、各々の樟脳船は5秒ほど経つと位相を揃えて運動していた。位相が揃うまでの時間は同じ実験のセットアップで行なった5回の実験でも一定ではなく、一見して定まった法則は見つけられなかった。この同期現象の存在を定量的に証明するため、棒状3Dモデルの長さが40 mmで、2つの樟脳船が同じ向きに運動するようにセットした場合（Fig.5-11(b-1)、(b-2)）について、2つ目の樟脳円盤を樟脳船にセットした直後からの2つの樟脳船の位相の変化を時系列データとして取得した。樟脳船の位相は棒状3Dモデルから測った角度で定義した（Fig.5-23）。

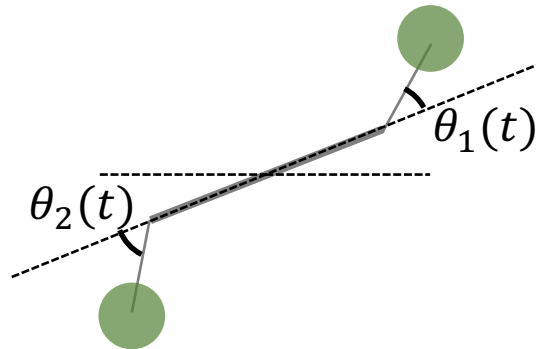


Fig.5-23 樟脳船位相の定義を表す模式図。緑丸が樟脳船、灰色の線が棒状3Dモデルを表す。樟脳船の中心の位置を棒状3Dモデルの中心から見たとき、棒状3Dモデルから測った角度を樟脳船の位相と定義した。各々の樟脳船の位相を $\theta_1$ 、 $\theta_2$ とした。

実験データの画像解析によって得られた樟脳船の位置 $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$  ( $i = 1, 2$ )と棒状3Dモデルの中心の位置 $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0)$ から(5-20)式を用いて各々の位相 $\theta_i$ を計算し、位相 $\theta_i$ を時系列グラフとしてプロットした。結果をFig.5-24に示す。

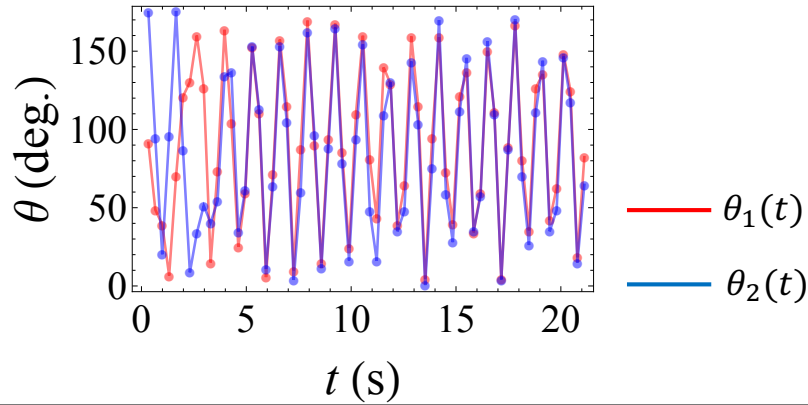


Fig.5-24 2つの樟脳船の位相の時間発展。2つ目の樟脳船に樟脳円盤をセットし、セットした時の筆者の手やピンセットが画面から見えなくなった時点を時刻 0 としている。赤線と青線はそれぞれの樟脳船の位相を表している。点は実測データ、線はアイガイドとして引いた。

Fig.5-24 に示したように始め 5 秒程度は位相が揃っていないが、その後は位相を揃えて運動している。このような同期現象は2つの樟脳船が同じ向きに運動するようにセットした場合(Fig.5-11(a-1)、(a-2))でも同様に観察された (Fig.5-13)。

また、Fig. 5-24 を元に、各々の位相の差の絶対値( $|\theta_1 - \theta_2|$ )をプロットした結果を Fig. 5-25 に示す。

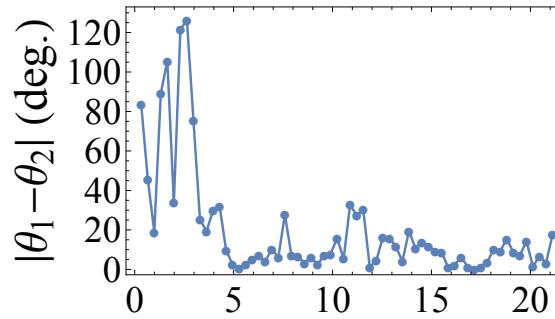


Fig.5-25 2つの樟脳船の位相差の絶対値の時間発展。点は実測データ、線はアイガイドとして引いた。

同期するまでの間にお互いの位相差が単調に減少せず、増減を繰り返しつつ同期へ向かって行く特徴的なダイナミクスが見て取れた。

このような同期現象が筆者によって構築された理論モデルでも見られるかどうかを確認した。(5-9) – (5-17)式を用い、2つの樟脳船の初期位置、初期速度に関して Fig.5-21 に示した計算の時とは異なる条件で計算を行い、数値計算結果から樟脳船の位相を求め、時系列データとしてプロットした。数値計算に用いたパラメータの値は  $U = 0.04 \text{ m/s}$ 、 $\mu = 50 \text{ g s/m}^2$ 、 $\eta = 10.0 \text{ mPa s}$ 、 $|F| = 5 \mu\text{N}$ 、 $d_2 = 7 \text{ mm}$  とした。棒状 3D モデルの初期条件は  $(x_{00}, y_{00}, \dot{x}_{00}, \dot{y}_{00}, \theta_{00}, \dot{\theta}_{00}) = (0, 0, 0, 0, 0, 0)$  とし、二つの樟脳船の初期位置を片方だけ位相が  $\pi/10$  だけずれるように設定し、初期速度は  $U/10$  とした。計算結果を Fig. 5-26 に示す。

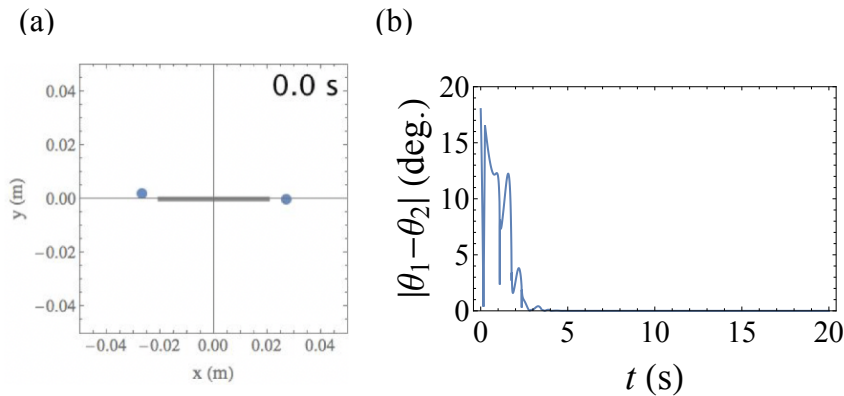


Fig.5-26 (a)樟脳船と棒状 3D モデルの初期位置。(b) 2 つの樟脳船の位相差の絶対値の時間発展(数値計算)。

実験と同様に樟脳船の位相差が増減を繰り返しながら最終的に 0 になるという特徴的なダイナミクスが再現できた。

以上に述べたように、実験においても筆者が構築した理論モデルにおいても剛体棒によって接続された 2 つの樟脳船が同期して運動することが確認された。本章で行った理論計算において、5-4 章で用いたのとは異なるパラメータで数値計算を行った。本章で行ったパラメータは実験の結果を定量的に再現するものではない。数 10 秒に渡って安定して確実に数値計算を行うための値を筆者が試行錯誤の末に選んだ。本章では数値計算によって理論モデルの結果同期現象が現れることを確認した。より詳細に同期現象が起こる条件や同期現象におけるユニバーサルクラスがどれに属するかを調べるためには(5-9) – (5-17)式を数理的に解析する必要がある。この点は将来における課題である。

## 5-5 実験 3 のまとめと今後の展望

本章では束縛条件の下における自己駆動体がどのようなダイナミクスを生み出すかを調べた。3D プリンタを用いて作製した樟脳船を用い、同じく 3D プリンタを用いて 2 種類の束縛条件を実現して実験を行った。

異なる拘束条件によって固定された円板に接続された樟脳船のダイナミクスに関する実験(実験 3-1)では、円板をピン留めした場合には樟脳船は回転運動を行い、円板をクランプした場合、樟脳船は円板との衝突を繰り返し、往復運動を行った。樟脳船の回転運動と一定区間の往復運動に関してはいくつか先行研究が存在する[30], [65], [66], [83], [84]。しかし、拘束条件の切り替え(ピン留めとクランプ)によって回転運動と往復運動を実現した例は今までにない。ピン留めのクランプは方法によっては実験の間に変換可能である。本実験のセットアップではできないが、例えば始めに円板状 3D モデルの中心を棒で固定することでピン留めしておき、条件に応じて棒が太くなることで円板状 3D モデルの回転を妨げ、クランプの状態に移行するなどといった方法が考えられる。このように運動モードを、実験系全体を変更することなく切り替え

ることが可能な点は 3D モデルの組み合わせによって実装した実験系に特有の自由度の高さであると考えている。また、5-3 章において、理論モデルでは円板状 3D モデルと樟脳船の衝突を現象論的に(5-14)式で表現した。この実験系を用いて、逆に反発係数 $e$ の具体的な値や表式を理論的に求めた結果を実験で検証することが可能となる。理論との定量的な比較を可能にした点においても、3D プリンタを用いて作製した本実験系は有効であると考えている。

2つの樟脳船を棒状 3D モデルで繋いだ際のダイナミクスに関する実験（実験 3-2）では棒状 3D モデルの長さや樟脳船の運動方向によって3通りの運動ダイナミクスが現れることを見た。また、理論モデルによる数値計算によって、この運動ダイナミクスは棒状 3D モデルに加わる粘性抵抗によって切り替わることが分かった。この粘性抵抗の変化は樟脳船が作る流体の流れによって説明できることを簡単な計算によって確かめた。本実験で見られたような運動ダイナミクスは今までに報告がなく、束縛条件が生み出す新たな運動ダイナミクスであると言える。また、2つの樟脳船を棒状 3D モデルで繋いだ条件下では、2つの樟脳船が同期して運動することが分かった。流体場や濃度場を介した相互作用によって樟脳船が同期する例は先行研究が存在するが[18], [77]、これらの相互作用を仮定せず、束縛条件のみによって樟脳船の同期現象が確認された例は今までにない。束縛された運動が同期現象を示しうるのは微生物クラミドモナスの鞭毛運動をモデル化した先行研究[81]で示されているが、ダランベールの原理を用いて束縛力を表現している筆者の理論モデルは様々な束縛条件に対応でき、より一般的な理論モデルとなっている。また、先行研究[81]では微生物を扱っているため、慣性項を無視しているという点で筆者の理論モデルとは大きく異なる。

筆者の理論モデルは active friction を駆動力とし、ダランベールの原理によって束縛条件を表現している。そのため、適用できる実験系は樟脳船に限らず、水中、水面で自己駆動現象を示す実験系で広く用いることができる[70], [71]。同様に、筆者が構築した実験系においても、樟脳以外の物質を駆動力として用いることができる。例えば、スポンジにアルコールを染み込ませたものを樟脳円盤の代わりに用いることができる。他には特定の化学反応を促進させる触媒をセットすることにより、水面上で周囲の物質を利用して化学反応を起こしながら駆動する、という方法も考えられる。筆者が考案した実験系と理論モデルは、特定の物質に制限されることなく、化学的に駆動される自己駆動体を用いた自律ロボットの基礎的な部品を作るために大きな役割を果たすと期待できる。



## 6, 本研究のまとめ

これまでに、自己駆動粒子に関する筆者の 3 つの実験について見てきた。筆者は既存の自己駆動体に関するモデル実験系に 2 つの問題点があることを指摘した。一つ目は既存のモデル実験系は初期状態にのみ依存した自己駆動現象であり、駆動の最中に自身の運動を調節する機構を持っていないものが多い点である。この点を克服した自己駆動体のモデル実験系を構築するために、筆者は 2 つの実験を行なった。一つ目の実験はオレイン酸の棒状分子集合体における回転運動であり、温度変化によって回転速度をコントロールすることに成功した。また、この実験では一定の温度以上になると温度変化に対して回転運動を示さないようになり、タンパク質の変性にも似た特定の温度を持つことが分かった。また、このオレイン酸棒状分子集合体の「変性」はタンパク質と異なり、分子自身の形状が不可逆的に変化するのではなく、分子集合体全体が固体か液体のどちらの相をとるのかによっていることが偏光顕微鏡観察で判明した。分子の集合体としての「相」が自己駆動体の駆動現象に関わっているという点で本現象は非常にユニークであり、分子の集合体としての「相」を用いることで運動の最中であっても周囲の環境に合わせて自己駆動体が自身の運動を調節することができる可能性を示した。二つ目の実験ではこの分子集合体としての「相」に着目し、実験でより分子集合体の相をはっきりと区別できるリン脂質膜を用いた実験を行なった。界面活性剤溶液中で溶解しながら自己駆動現象を示すリン脂質膜に対して温度変化を与え、駆動中に相転移を誘起した。その結果、固体相に対応する相（ゲル相）ではリン脂質膜が自己駆動を止めてほぼ静止し、液体相に対応する相（液晶相）では自己駆動を行うことが判明した。リン脂質膜の相転移を利用して自己駆動現象をコントロールした例は今までにない。本実験で自己駆動体に物質の「相」という新たな自由度を加え、その相を制御することで自己駆動体のダイナミクスを制御できる可能性が示された。また、この界面活性剤中で自己駆動するリン脂質膜はチューブ状という形状をとっている点が特徴的であった。画像解析により、細長いチューブは折れ曲がる変形と同時に運動方向を細かく変化させ、長い時間で見るとランダムな運動を行うことが分かった。太いチューブは対照的に一方向的な運動を行なっていることが分かった。この結果から形状と変形によって自己駆動体のダイナミクスを制御できる可能性が示された。

筆者は既存のモデル実験系の二つ目の問題点として、自己駆動体が他の物体によって運動を拘束されているという状況を考えていないことを挙げた。この点を解消したモデル実験系を構築するために 3D プリンタを用いた樟脳船を用い、同じく 3D プリンタで作製した他の 3D モデルと接続することで運動が拘束されているという状態を実装した。結果、拘束条件（ピン留めかクランプか）に応じて樟脳船の運動が変化することを見てきた。この結果は上記の自己駆動体の運動を制御する方法として運動を適当な条件で拘束する、という方法も有効であることを示唆している。また、剛体棒で繋がれるという束縛条件下で 2 つの樟脳船がどのようなダイナミクスを示すかについても実験を行なった。剛体棒の長さや樟脳船が動く向きに応じて異なる運動ダイナミクスが現れることを確認した。束縛されているという状況をグランベールの原理を用い

て表現した理論モデルを構築し、現実的なパラメータの値で観察された種々のダイナミクスを再現しうることを確認した。また、剛体棒によって接続された2つの樟脳船が同期して運動することを実験、理論モデルの両方で確認した。流体場や濃度場を介さずに、自己駆動体が「接続されている」という条件のみで同期現象が現れたことは注目に値する。実際の動物が運動する際にも骨に接続された筋肉がお互いに協調して運動しなければならない。従来は筋肉の運動を誘起する化学物質とタンパク質との相互作用に着目した研究がほとんどであったが、筆者による研究結果は「骨によって接続されている」という状況そのものが筋肉同士の協調を生んでいる可能性を示唆する。自己駆動体同士が繋がっている状態は筋肉と骨に限らず様々なところで見られる。束縛条件を含んだ力学の観点からこれらを見直してみると、従来の物理化学的な方法からは得られなかった知見が得られる可能性がある。

以上、3つの実験を通して物理的な要請（物質の「相」、束縛条件）を利用して自己駆動体の運動をコントロールするための方法を提案してきた。これらの方法を利用することで、化学的な刺激によって自律的に運動する新たなロボットの「部品」を作製するための第一歩を踏み出せるのではないかと筆者は期待している。

## 7, 付録

### 7-1 界面活性剤溶液中におけるチューブ状リン脂質膜の自己駆動

#### 現象(実験 2)における動画解析

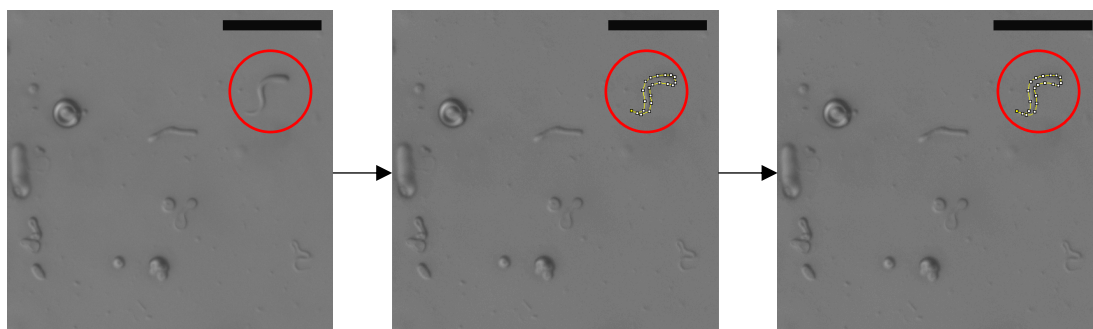


Fig.7-1 画像解析の方法(前半) (a)元の動画の一画面(微分干渉顕微鏡画像)。赤丸内のチューブ状リン脂質膜が解析対象。(b)解析対象をポリゴン ROI で選択(手動にて選択)。(c)ポリゴン ROI をスプライン補間。 Scale bar = 50  $\mu$ m

まず、動画からチューブ状リン脂質膜の形状と運動を追跡することが可能な 20 秒間を切り出し、1 秒ごとの画像に分割する。20 秒間だけ切り出したのは一つのチューブ状リン脂質膜の運動を手動で一画面内におさめることができるほぼ上限であるためである。20 秒以上となると高さ方向の運動によりチューブ状リン脂質膜を見失ってしまう、もしくは固定した画面の外へチューブ状リン脂質膜が移動してフレームアウトしてしまうことが多かった。この動画一枚一枚

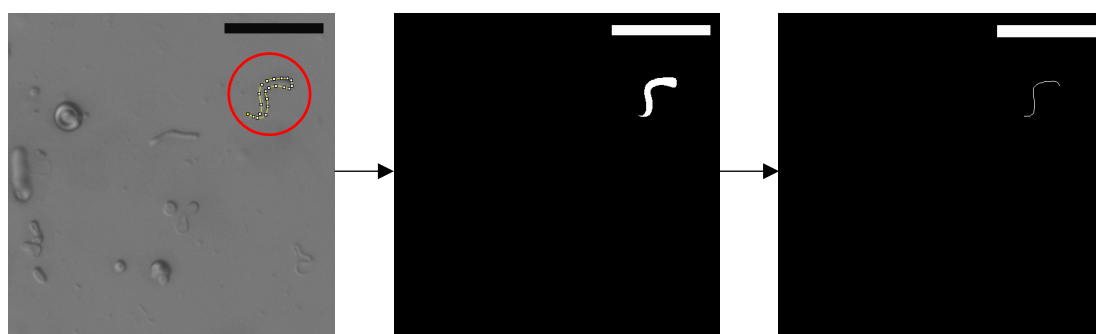


Fig.7-2 画像解析の方法(後半) (a)チューブ状リン脂質膜をポリゴン ROI で選択し、スプライン補間した画像。赤丸内のチューブ状リン脂質膜が解析対象。(b)ポリゴン ROI で選択した部分のみを前景として二値化した画像。(c)二値化した部分から中心線を抽出した画像。 Scale bar = 50  $\mu$ m

について以下に述べる画像処理を行なった。

まず、画像から解析対象とするチューブ状リン脂質膜を選択し(Fig.7-1(a))、ポリゴン ROI(Polygon selections)を用いて手動でチューブ状リン脂質膜の外周を選択した(Fig.7-1(b))。次に、ポリゴン ROI(Region Of Interest)にスプライン補間を適用し(Edit > Selection > Fit Spline)、ポリゴンを滑らかにした(Fig.7-1(c))。

次に、選択した部分のみを前景(白)として画像を二値化した。このとき、背景色は黒に設定した(Fig.7-2(b))。二値化には大津の方法を用いた[85](Image > adjust > Threshold)。大津の方法について簡単に説明する。デジタル画像は各ピクセルに光の輝度を整数値で与えた行列として表現できる。多くの場合でこの整数値は 0-255 までの 256 通り=8 ビットで与えられる。カラー画像の場合は赤、緑、青(RGB)のそれぞれのチャンネルに 8 ビットの整数値を振る。しかし、今回の実験ではあらかじめ背景を黒(輝度 0)、前景を白(輝度 255)とした白黒の画像(グレースケール画像)に変換している。そのため、グレースケール画像を用いて大津の方法による二値化を説明する。二値化とはデジタル画像を輝度(0-255 の整数値)に基づいて背景となる部分(背景クラス: 黒)と前景となる部分(前景クラス: 白)の二つのクラスに分割することである。具体的にはある整数値  $T$  ( $0 < T < 255$ )を決めて輝度  $T$  以下の部分を背景クラス、輝度が  $T$  より大きい部分を前景クラスとする。大津の方法とは各々のクラス内における輝度の分散をできるだけ小さく、クラス間の輝度分散をできるだけ大きくするように閾値  $T$  を定めるアルゴリズムである。

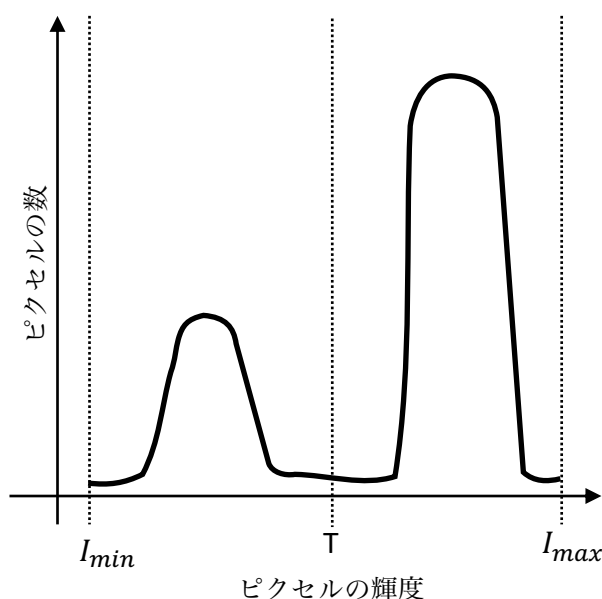


Fig.7-3 デジタル画像のピクセルごとの輝度のヒストグラムの例。輝度の最小値を $I_{min}$ 、最大値を $I_{max}$ 、二値化の閾値を  $T$  で表している。 $T$  の左側が前景クラスであり、 $T$  より大きい輝度を持つピクセルは輝度 255(白)となる。 $T$  の右側が背景クラスであり、 $T$  以下の輝度を持つ部分は輝度 0(黒)となる。

まず、各ピクセルの輝度の値から輝度のヒストグラムを作成する(Fig.7-3)。この時得られた輝度の最小値を $I_{min}$ 、最大値を $I_{max}$ 、平均値を $\mu_0$ とおく。この $I_{min}$ から $I_{max}$ の間で閾値  $T$  を選ぶ。ヒ

ストグラムでTより左側をクラス1、Tより右側をクラス2とする。各クラスにおいて、ヒストグラムから分散 $\sigma_i^2$ 、平均 $\mu_i$ 、クラスに属するピクセル数 $n_i$ を求める( $i = 1, 2$ )。これらの値を用いてクラス内分散 $\sigma_{in}^2$ とクラス間分散 $\sigma_{out}^2$ を以下のように求める

$$\sigma_{in}^2 = \frac{n_1\sigma_1^2 + n_2\sigma_2^2}{n_1 + n_2} \quad (7-1)$$

$$\sigma_{out}^2 = \frac{n_1(\mu_1 - \mu_0)^2 + n_2(\mu_2 - \mu_0)^2}{n_1 + n_2} \quad (7-2)$$

このクラス内分散とクラス間分散の比を  $S$  とおく。

$$S = \frac{\sigma_{out}^2}{\sigma_{in}^2} \quad (7-3)$$

$S$  を最大化する  $T$  を真の閾値として採用し、画像を背景(黒)と前景(白)の二つのクラスに分ける。これが大津の方法による二値化の概略である。

画像処理の最後の段階として、二値化画像から中心線を抽出した。この中心線の抽出は二値化画像(Fig.7-2(b))の前景の周囲から1ピクセルずつ前景(白)を背景(黒)に置き換えることを最終的に前景が幅1ピクセルになるまで繰り返すアルゴリズムとしてFijiに実装されている(Process > Binary > Skeletonize)。この中心線の画像から中心線の輝度重心を取得し、それをチューブ状リン脂質膜の位置とした。また、チューブ状リン脂質膜の曲がり具合を特徴付ける量として、チューブの弧長 $L$ とチューブの中心線の端点を結んだ線分の長さ $l$ の比 $r_{tube}$ を採用した(Fig.7-4)。

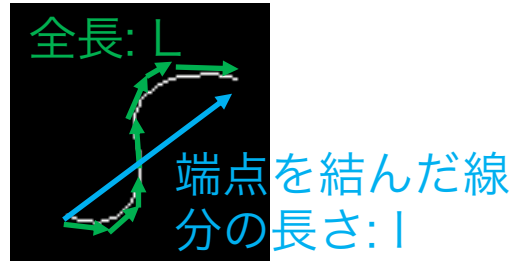


Fig.7-4 チューブ状リン脂質膜の曲がり具合を表す量 $r$ の定義。チューブ状リン脂質膜の中心線の弧長を $L$ 、中心線の端点を結んだ線分の長さを $l$ とし、 $r_{tube} = L/l$ で定義する。

## 7-2 実験3 で用いた 3D モデルの寸法の詳細

固定された円板に接続された樟脳船（実験 3-1）

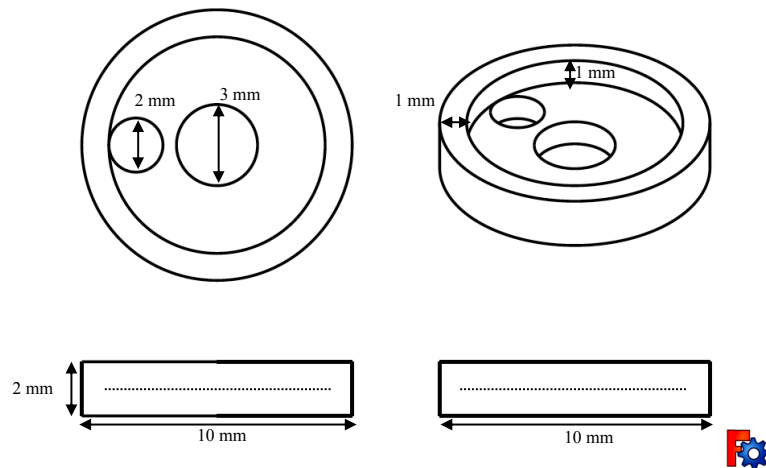


Figure 7-5. 実験 3 – 1 で用いた円板状 3D モデル。Fig. 4-6(a)における(i)

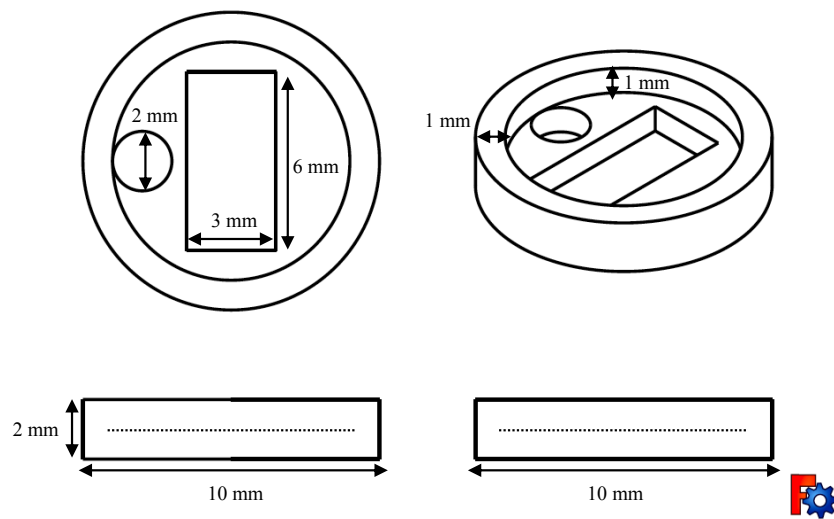


Figure 7-6. 実験 3 – 1 で用いた円板状 3D モデル。Fig. 4-6(b)における(i)

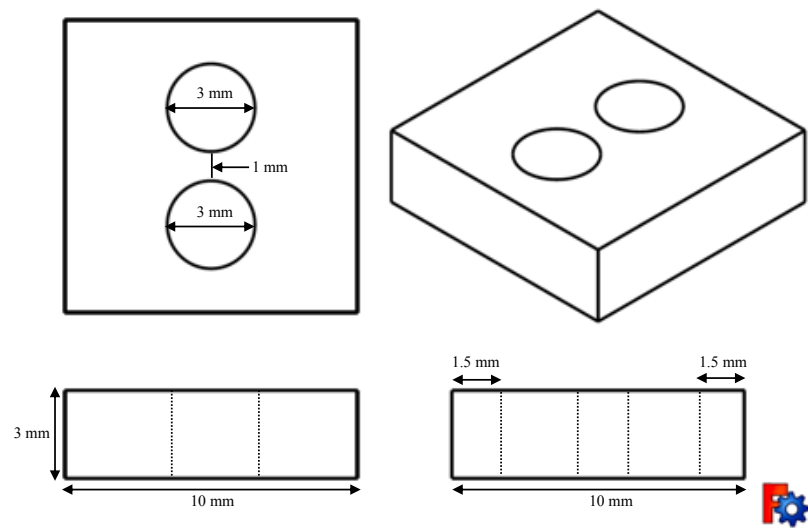


Figure 7-7. 実験 3-1 で用いた箱型 3D モデル。Fig. 4-6(a)における(ii)

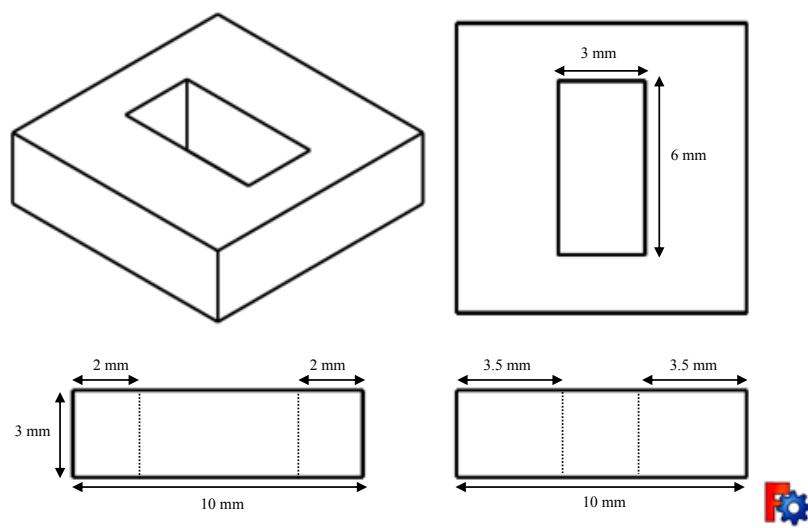


Figure 7-8. 実験 3-1 で用いた箱型 3D モデル。Fig. 4-6(b)における(ii)



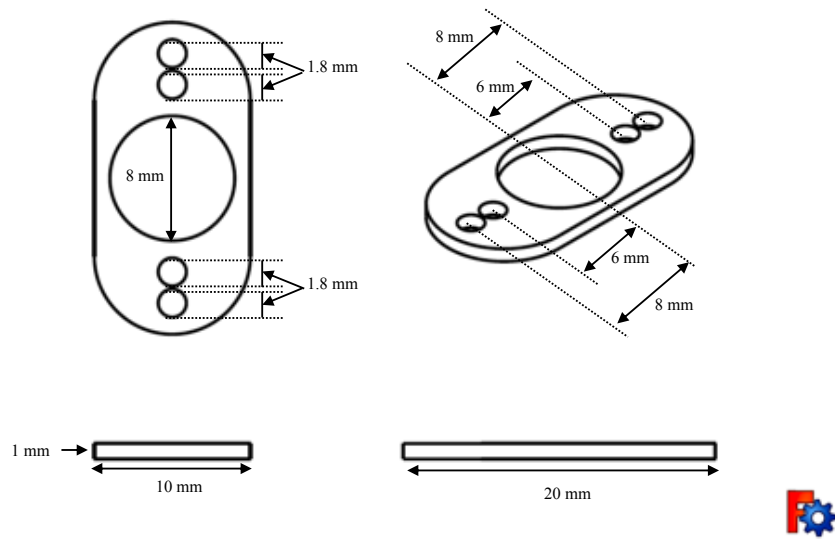


Figure 7-9. 実験 3 - 1 で用いた樟脳船用の板状 3 D モデル。Fig. 4-6(a)、(b)における(iii)

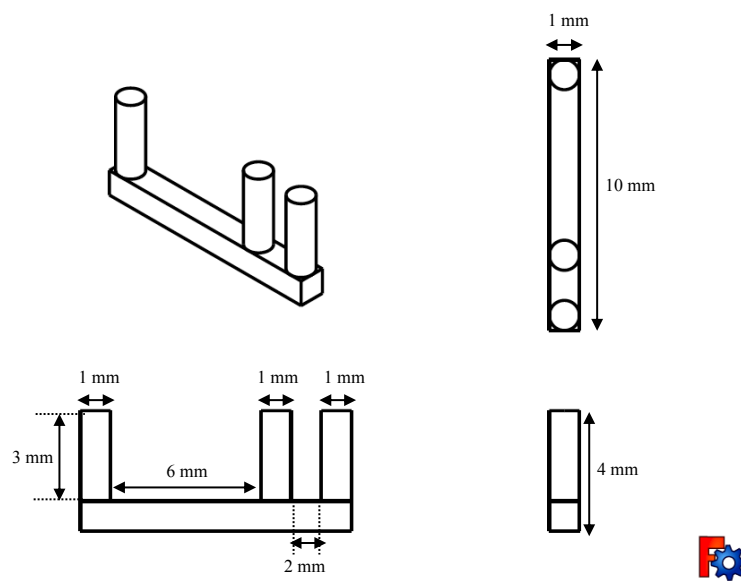


Figure 7-10. 実験 3 - 1 で用いた棒状 3 D モデル。Fig. 4-6(a)、(b)における(iv)

剛体棒で接続された 2 つの樟脳船（実験 3-2）

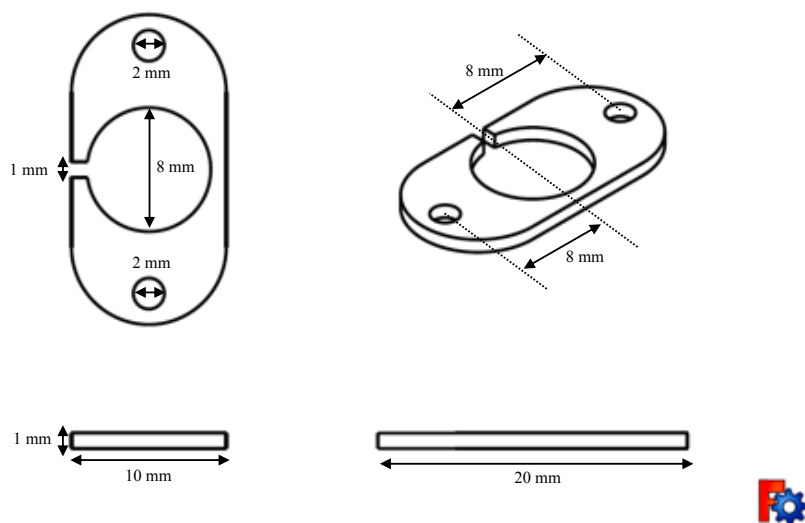


Figure 7-11. 実験 3-2 で用いた樟脳船用の板状 3D モデル。Fig. 4-17(a-1)、(b-1)における (i)、(ii)

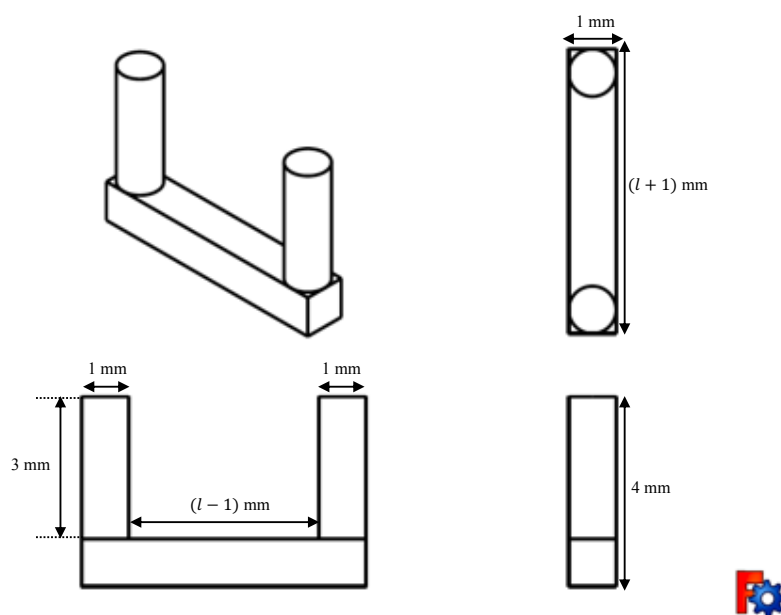


Figure 7-12. 実験 3-2 で用いた棒状 3D モデル。Fig. 4-17(a-1)、(b-1)における (iii)。  $l$  を 5, 10, 20, 30, 40 mm と変化させた。

## 7-3 拘束条件の違いによる自己駆動現象のダイナミクスの変化(実

### 験 3-1)における動画解析

実験 3-1 の場合に用いた動画処理の方法について簡単に説明する。まず、動画から 10 秒に 1 枚の画像を取り出し、0.3fps のスタック画像を生成した。その画像一枚一枚に以下で述べる画像解析を適用した。

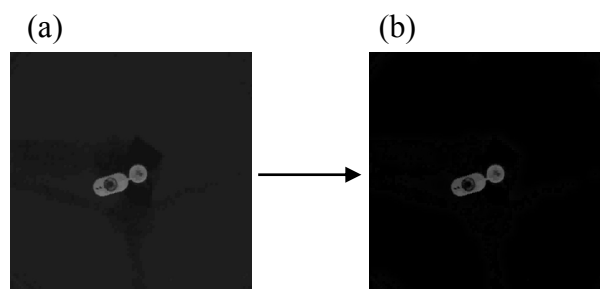


Fig.7-13 (a)実験結果を撮影した動画から取り出したスタック画像の一枚。樟脳船の運動の全体を観察できる領域だけを切り取ってある。(b)(a)から rolling ball 法（半径 50 ピクセル）を用いて背景を除去した画像。

まず、樟脳船の運動の全体を観察できる領域だけを残し、他の部分を切り取った。次に残った部分に対して Fiji で実装されている rolling ball 法（半径 50 ピクセル）を用いて背景を除去した (Fig.7-13)。

Rolling ball 法とは輝度の変化が緩やかな部分を背景とみなしてその部分を除去するアルゴリズムである。簡単のため一次元の輝度分布で rolling ball 法のアルゴリズムを説明する。例として Fig.7-14 に示すような輝度分布がデジタル画像を構成しているとする。Rolling ball 法とは輝度の分布に下から接する半径  $R$  ピクセルの円（一般にデジタル画像は 2 次元の整数の配列なので、

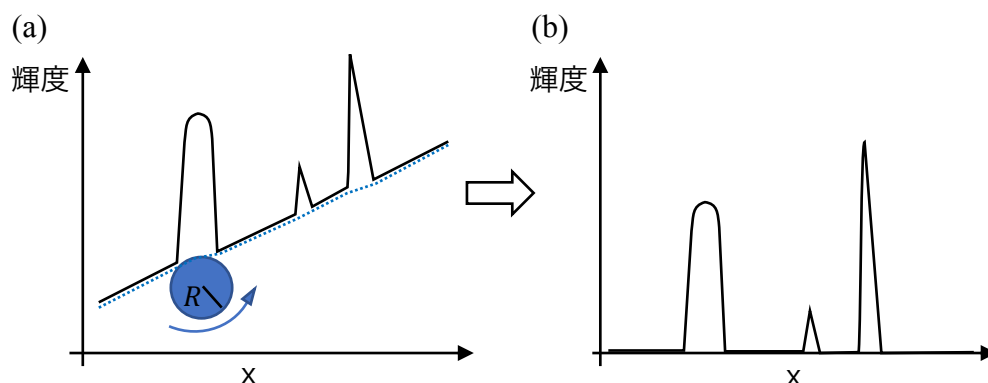


Fig.7-14 rolling ball 法の模式図。簡単のため画像の x 軸のみを用いて一次元の模式図としている。(a)黒の線が輝度の分布、青丸が rolling ball、青矢印が ball の動く方向を表す。青の点線が転がる円の軌跡であり、これより下側を背景として画像から減じる。(b) 背景を除去した後の輝度分布。

その場合は球)を想定し、その円を輝度分布によって転がしていく。輝度分布とこの転がっていく円との接点が描く軌跡を背景と考え、その部分を除去することで背景を除去する方法である。前景となる部分の大きさによって円の半径を変えなくてはならない。前景となる部分の大きさに対して小さすぎる半径を設定してしまうと本来前景であった部分も消去してしまう。しかし、大きすぎる半径を設定してしまうと本来背景であった部分も前景であると判断されてしまう。どのような半径の円が良いかは試行錯誤で見つけるしかない。Rolling ball 法のアルゴリズムの模式図を Fig.7-14 に示す。

Rolling ball 法で背景を除去した後、樟脳船の運動のみを抽出するために中心の円板状 3D モ

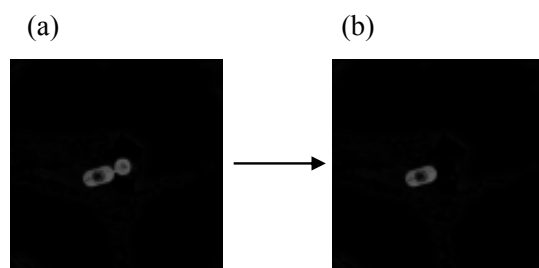


Fig.7-15 (a)Rolling ball 法で背景を除去した画像。 (b)マニュアルで中心付近の円板状 3D モデルを除去した画像。

デルが写った部分をマニュアルで除去した(Fig.7-15)。

次に、大津の方法で二値化を行い、中央の樟脳円盤をセットした部分を Fiji の組み込み関数であ

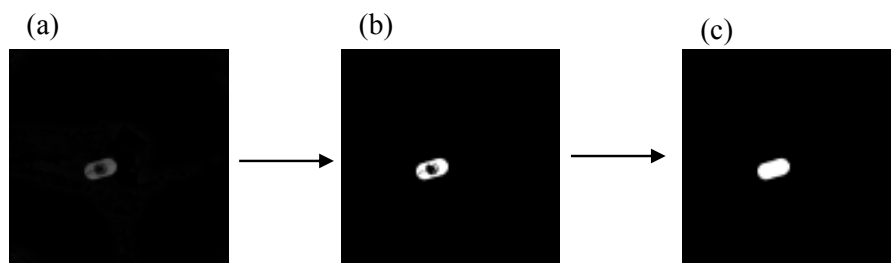


Fig.7-16 (a)樟脳船のみの画像。 (b)大津の方法で二値化した画像 (c)(b)の穴を埋めた画像。

る Fill Holes で埋めた (Fig.7-16)。

Fill Holes は二値化画像の前景で囲まれた背景部分を前景に置き換える。

最後に Fig.7-16(c)で得られた二値化画像を楕円で近似し、楕円の中心の座標を樟脳船の位置と

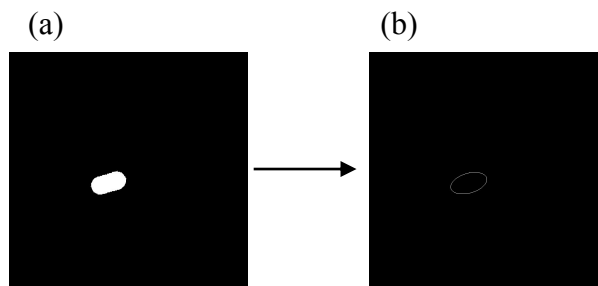


Fig.7-17 (a)穴を埋めた二値化画像。 (b)(a)を楕円近似した画像。

して得た(Fig.7-17)。

この方法で得た樟脳船の位置と Fig.5-9(b)に見られる円板状 3D モデルの中心位置（マニュアルで座標を取得）から樟脳船の円板状 3D モデルの中心から見た角度を算出し、角速度を得た。

## 7-4 剛体棒によって繋がれた樟脳船の自己駆動ダイナミクス(実験 3-2)における動画解析

実験 3-2 で得られた動画を解析する方法について述べる。最初に、動画から 10 秒に 1 枚の画像を取り出し、0.3fps のスタック画像を生成した。その画像一枚一枚に以下で述べる画像解析を適用した。

まず、実験 3-1 と同様に rolling ball 法を用いて背景を除去した。ここでは半径 50 pixel の ball を用いた (Fig.7-18)。

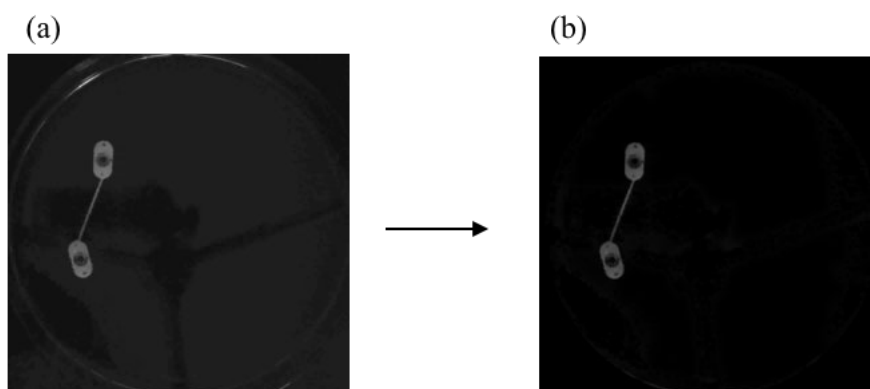


Fig.7-18 (a)実験結果を撮影した動画から取り出したスタック画像の一枚。(b)(a)から rolling ball 法（半径 50 pixel）を用いて背景を除去した画像。

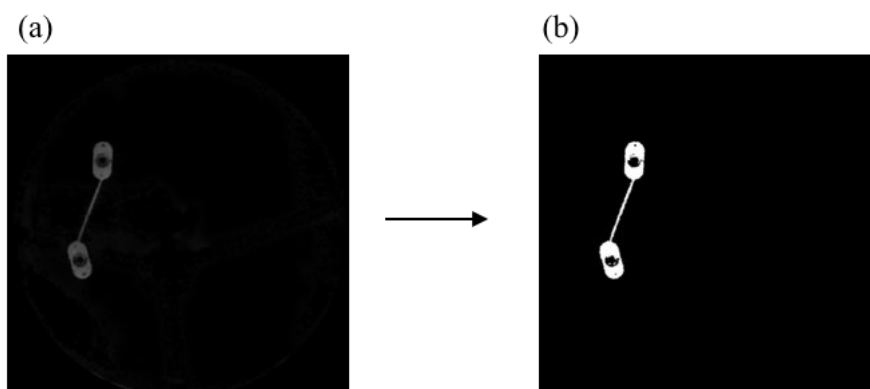


Fig.7-19 (a)実験結果を撮影した動画から取り出したスタック画像から背景を rolling ball 法によって背景を除去した画像。(b)(a)を二値化した画像。さらに、シャーレの縁など必要のない部分を手動で除去した。

次に、背景を除去した画像を大津の方法によって二値化した。このとき、場合によってはシャーレの縁が光の反射によって強く光を発しており、その部分が二値化した時に前景として残ってしまう場合があった。そのような場合は手動でその部分を除去した (Fig.7-19)。

二値化画像に対してスリット部を埋めるために Dilate 演算を 3 回行い、樟脳をセットするための穴を埋めるために Fill Holes 演算を行った。その後、Erode 演算を 2 回行った (Fig.7-20)。

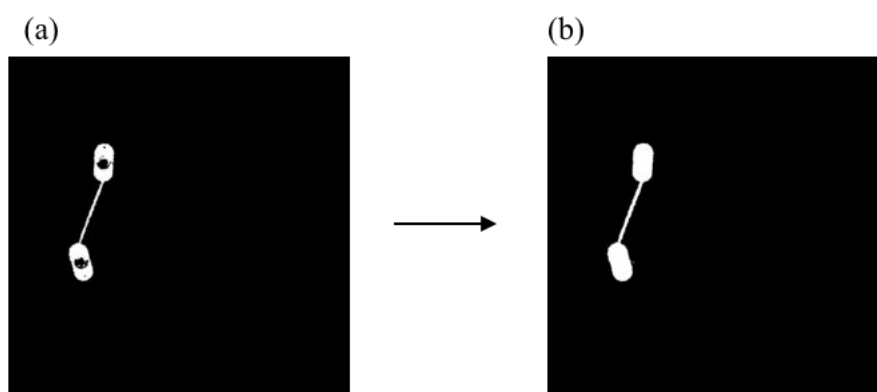


Fig.7-20 (a)二値化画像。(b) 二値化画像に対して Dilate 演算を 3 回、Fill Holes 演算を 1 回、Erode 演算を 2 回行った後の画像

Dilate 演算とは前景直近 1 ピクセルの背景を前景に置き換える演算であり、「前景を 1 ピクセルだけ膨らませる」演算である。ここでは Dilete 演算を 3 回行なっているため、前景、つまり樟脳船とそれを繋ぐ棒状 3D モデルを 3 ピクセルだけ膨らませたこととなる (Fig.7-21)。

Erode 演算は Dilate 演算の逆演算である。Erode 演算とは前景の中で背景直近 1 ピクセルの前景を背景に置き換える演算であり、「前景を 1 ピクセルだけ縮ませる」演算である。ここでは Erode 演算を 2 回行なっているため、前景、つまり樟脳船とそれを繋ぐ棒状 3D モデルを 2 ピ

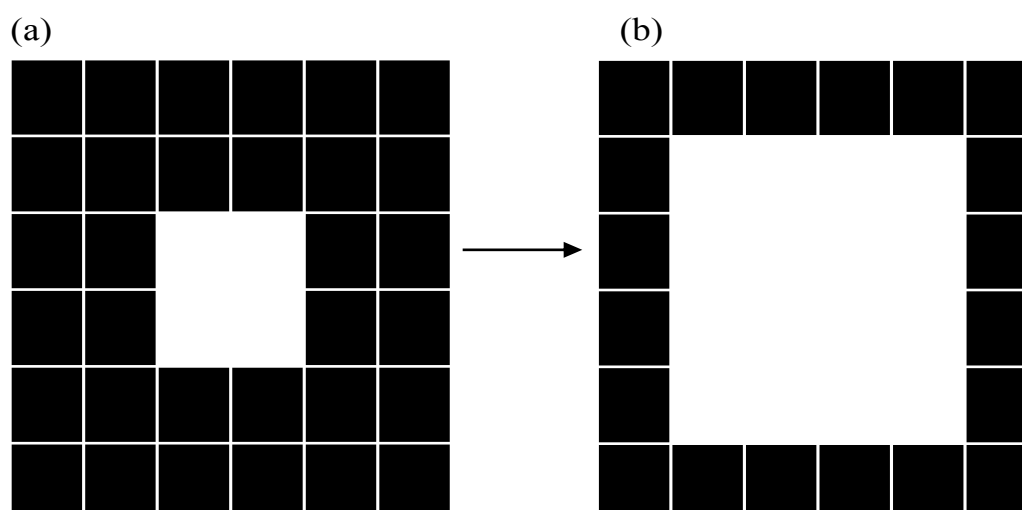


Fig.7-21 Dilate 演算の模式図。画像の白い梓船で囲まれた黒い四角が 1 ピクセルを表している。(a)二値化画像。(b) (a)に対して Dilate 演算を 1 回行なった後の画像。

クセルだけ縮ませたこととなる (Fig.7-22)。

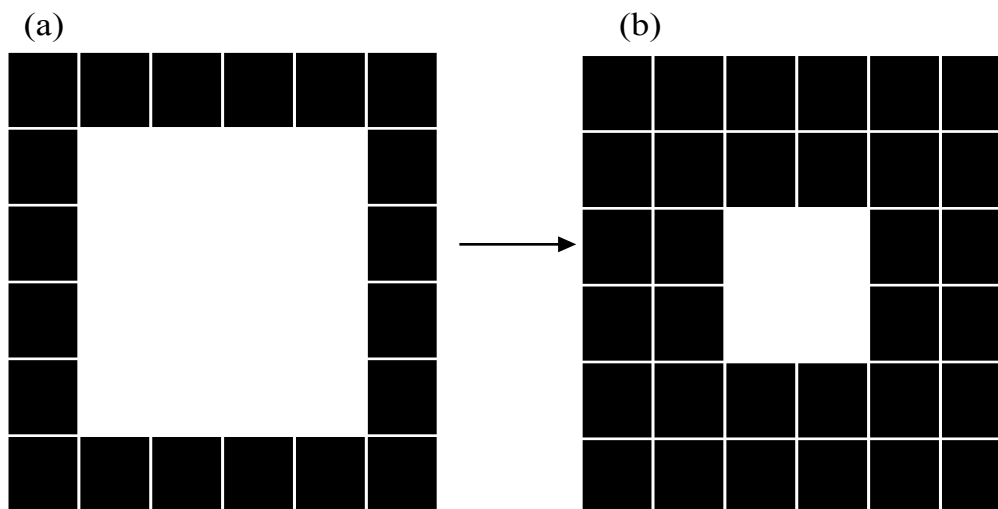


Fig.7-22 Erode 演算の模式図。画像の白い枠船で囲まれた黒い四角が 1 ピクセルを表している。(a)二値化画像。(b) (a)に対して Erode 演算を 1 回行なった後の画像

ここで、Dilate 演算が Erode 演算よりも一回多いため、この画像変換で樟脳船を抽出した前景は 1 ピクセルだけ膨らんでいることとなった。これは棒状の 3D モデルを確実に抽出するために行なった。今回の画像解析の目的は樟脳船と棒状の 3D モデルの中心位置（画像では輝度重心）と傾きを求めることが目的である。Dilate もしくは Erode 演算は前景の輝度重心や傾きには影響を与えない。よって、画像解析によって等方的に前景が大きくなる、もしくは小さくなる分には問題が無い。Dilate 演算、Erode 演算は共に Fiji の組み込み関数を用いて実行した。Fiji においては Dilate 演算、Erode 演算共に二値化画像に対してしか行えないことに注意する。

二値化画像 Fig.5-20(b)を用いて、樟脳船と棒状 3D モデルを以下の方法で分離、抽出した。棒状の 3D モデルが樟脳船に比べて十分細いという特徴を利用した。まず、Fig.7-20(b)に示した二値化画像に Erode 演算を 7 回行い、棒状 3D モデルを消去した後 Dilate 演算を 9 回行い、樟脳船が元の大きさより少し大きくなるまで樟脳船の部分を膨らませた (Fig.7-23)。これで二つの樟脳船を抽出した。

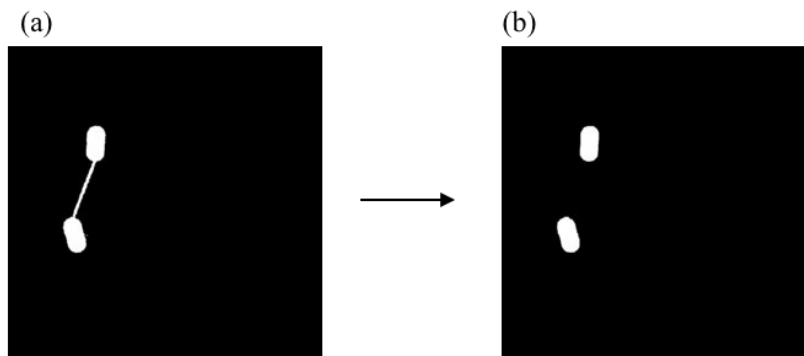


Fig.7-23 樟脳船のみの抽出方法。(a)樟脳船と棒状 3D モデルの複合画像。(b) (a)に対して Erode 演算を 7 回、Dilate 演算を 9 回行なった後の画像



Fig.7-23(a)に示した樟脳船と棒状の 3D モデルが共に前景となっている画像から Fig.7-23(b)に示した樟脳船のみの画像を「引き算」することで、棒状の 3D モデルのみの画像を抽出した (Fig.7-24)。

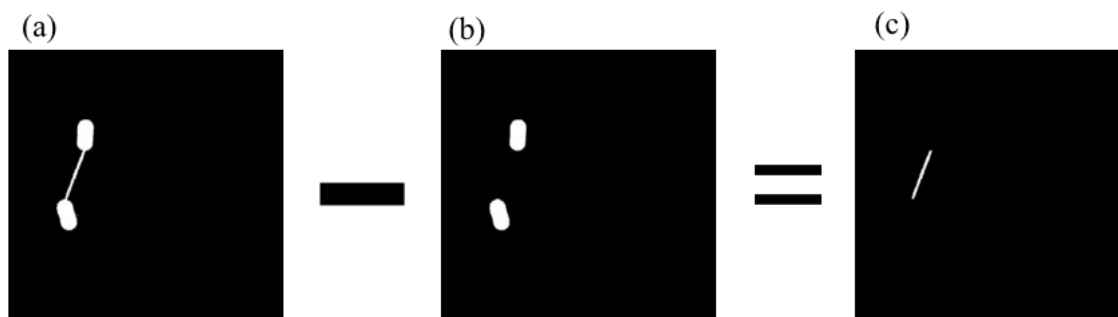


Fig.7-24 棒状 3D モデルのみの抽出方法。(a)樟脳船と棒状 3D モデルの複合画像。(b)(a)から抽出した樟脳船のみの画像 (c)画像(a)から画像(b)を引き算することで得た棒状 3D モデルのみの画像

デジタル画像は二次元に配置された各ピクセルに整数である輝度値が格納された二次元の行列として扱うことができる。よって、画像同士に対する足し算や引き算などの各種演算は行列に対する各種演算と同様に行うことができる。画像同士の足し算、引き算の模式図を Fig.7-25、Fig.7-26 に示す。

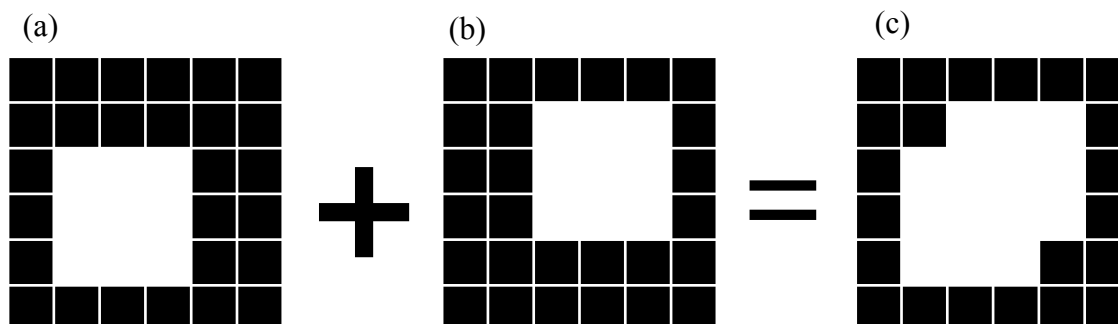


Fig.7-25 画像の足し算の模式図。

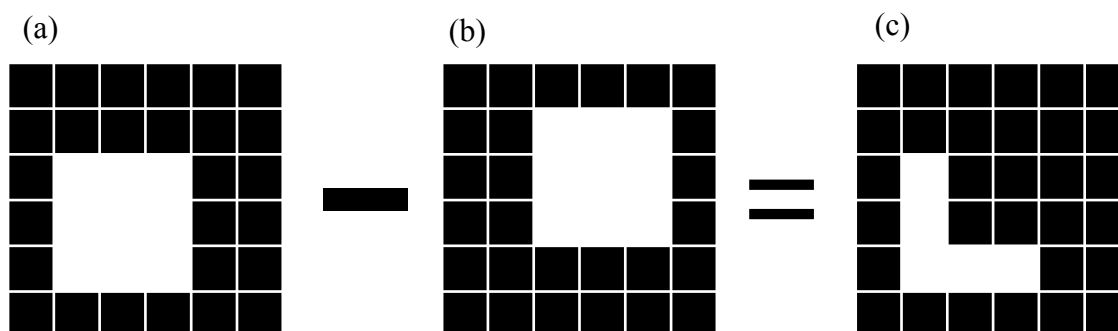


Fig.7-26 画像の引き算の模式図。

画像の引き算の際、輝度値がマイナスになってしまう場合の対処は二通りある。一つは輝度値がマイナスになってしまった場合は輝度値を 0 にしてしまうという方法である。もう一つは画像を 32bit で輝度値が浮動小数点数の画像に変換してから演算を行うという方法である。今回は簡単のために前者の方法を用いた。

最後に、樟脳船のみを抽出した画像と棒状の 3D モデルを抽出した画像をそれぞれ楕円近似し、楕円の中心を各々の位置、楕円の長軸の傾き（画像の横軸から測った角度）を各々の角度として時系列データとして得た (Fig.7-27)。

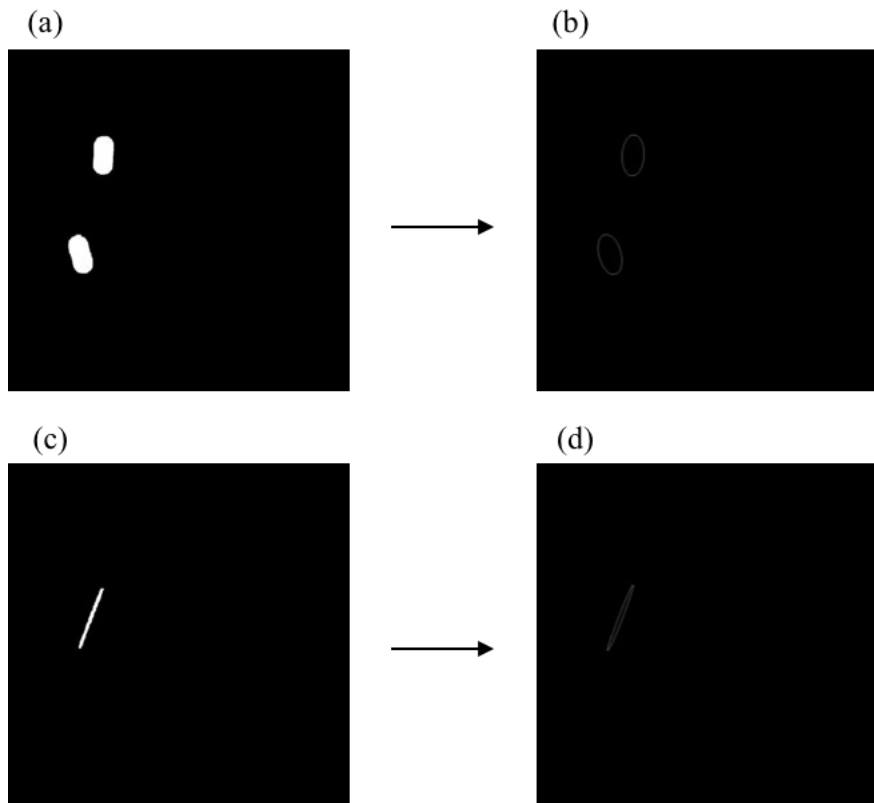


Fig.7-27 (a) 樟脳船のみを抽出した画像。 (b) (a)を楕円近似した画像。このそれぞれの楕円の中心を樟脳船の中心位置、楕円の長軸の傾きを樟脳船の角度とした。 (c) 棒状 3D モデルのみを抽出した画像。 (d) (c)を楕円近似した画像。この楕円の中心を棒状 3D モデルの中心位置、楕円の長軸の傾きを棒状 3D モデルの角度とした。

樟脳船の画像を楕円近似して得られる時系列データには二つの樟脳船のデータが含まれる。これはデータ解析の際に、重心位置の変化を利用して分離した。今、便宜的に二つの樟脳船を樟脳船 1、樟脳船 2 と呼ぶ。時刻  $n$  における樟脳船 1 の位置を $\mathbf{r}_1^n$ 、樟脳船 2 の位置を $\mathbf{r}_2^n$ とおく。時刻  $n+1$  において、二つの樟脳船の位置についてのデータ $\mathbf{r}_i^{n+1}$ と $\mathbf{r}_j^{n+1}$ が得られたとする。 $i, j$  は 1 もしくは 2 であるが、まだどちらかは分かっていない。ここで、ある正の定数 $\epsilon$ を定め、

$$|\mathbf{r}_i^{n+1} - \mathbf{r}_1^n| < \epsilon$$

ならば  $i = 1$ 、逆に、

$$|\mathbf{r}_i^{n+1} - \mathbf{r}_2^n| < \epsilon$$

ならば  $i = 2$  とした。  $j$  についても同様に、

$$|\mathbf{r}_j^{n+1} - \mathbf{r}_1^n| < \epsilon$$

ならば  $j = 1$ 、逆に

$$|\mathbf{r}_j^{n+1} - \mathbf{r}_2^n| < \epsilon$$

ならば  $j = 2$  とした。  $\epsilon$  を 1 ステップあたりの各々の樟脳船の変位よりも大きく、樟脳船 1 と樟脳船 2 との間の距離より小さくとおけば各々の樟脳船の時系列データを分離することができる。 1 ステップ前の画像を見て、より近い方のラベルを採用したアルゴリズムであると言える。この  $\epsilon$  はデータごとにデータ処理の試行錯誤を繰り返すことで見つけた。

## 8, 参考文献

- [1] R. D. Vale, “The Way Things Move: Looking Under the Hood of Molecular Motor Proteins,” *Science* (80-. ), vol. 288, no. 5463, pp. 88–95, 2000.
- [2] E. Lauga and T. R. Powers, “The hydrodynamics of swimming microorganisms,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 72, p. 096601, 2009.
- [3] S. Toyabe, T. Okamoto, T. Watanabe-nakayama, H. Taketani, S. Kudo, and E. Muneyuki, “Nonequilibrium Energetics of a Single F<sub>1</sub>-ATPase Molecule,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 198103, pp. 1–4, 2010.
- [4] M. M. Hanczyc, “Droplets: Unconventional Protocell Model with Life-Like Dynamics and Room to Grow,” *Life*, vol. 4, pp. 1038–1049, 2014.
- [5] A. Walther and A. H. E. Müller, “Janus Particles: Synthesis, Self-Assembly, Physical Properties, and Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 7, pp. 5194–5261, 2013.
- [6] D. Patra, S. Sengupta, W. Duan, H. Zhang, R. Pavlick, and A. Sen, “Intelligent, self-powered, drug delivery systems,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 4, pp. 1273–1283, 2013.
- [7] T. Ban and H. Nakata, “Metal-Ion-Dependent Motion of Self-Propelled Droplets Due to the Marangoni Effect,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 23, pp. 7100–7105, 2015.
- [8] S. Maeda, Y. Hara, R. Yoshida, and S. Hashimoto, “Control of the dynamic motion of a gel actuator driven by the Belousov-Zhabotinsky reaction,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 29, no. 5, pp. 401–405, 2008.
- [9] L. Soler, V. Magdanz, V. M. Fomin, S. Sanchez, and O. G. Schmidt, “Self-propelled micromotors for cleaning polluted water,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 11, pp. 9611–9620, 2013.
- [10] S. Ebbens and J. R. Howse, “Direct Observation of the Motion Direction for Spherical Catalytic Swimmers,” *Langmuir*, vol. 5, p. 6916, 2011.
- [11] H.-R. Jiang, N. Yoshinaga, and M. Sano, “Active Motion of a Janus Particle by Self-Thermophoresis in a Defocused Laser Beam,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, p. 268302, 2010.
- [12] D. Nishiguchi, J. Iwasawa, H. R. Jiang, and M. Sano, “Flagellar dynamics of chains of active Janus particles fueled by an AC electric field,” *New J. Phys.*, vol. 20, no. 1, 2018.
- [13] F. B. Fournier and A. M. Cazabat, “Tears of Wine,” *Eur. Lett.*, vol. 20, no. 6, p. 517, 1992.
- [14] M. M. Hanczyc, T. Toyota, T. Ikegami, and N. Packard, “Fatty Acid Chemistry at the Oil - Water Interface : Self-Propelled Oil Droplets,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 9386–9391, 2007.
- [15] Z. Izri, M. N. van der Linden, S. Michelin, and O. Dauchot, “Self-Propulsion of Pure Water Droplets by Spontaneous Marangoni-Stress-Driven Motion,” *Phys. Rev. Lett.*, vol.

113, p. 248302, 2014.

- [16] C. Tomlinson, "On the Motions of Camphor on the Surface of Water.," *Proc. R. Soc. London*, vol. 11, pp. 575–577, 1860.
- [17] Lord Rayleigh, "XX. On the theory of surface forces. —II. Compressible fluids," *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 33, no. 201, pp. 209–220, 1892.
- [18] M. I. Kohira, Y. Hayashima, M. Nagayama, and S. Nakata, "Synchronized self-motion of two camphor boats," *Langmuir*, vol. 17, no. 22, pp. 7124–7129, 2001.
- [19] S. Nakata, M. Nagayama, H. Kitahata, N. J. Suematsu, and T. Hasegawa, "Physicochemical design and analysis of self-propelled objects that are characteristically sensitive to environments," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 16, pp. 10326–10338, 2015.
- [20] M. Nagayama, S. Nakata, Y. Doi, and Y. Hayashima, "A theoretical and experimental study on the unidirectional motion of a camphor disk," *Phys. D Nonlinear Phenom.*, vol. 194, no. 3–4, pp. 151–165, 2004.
- [21] J. L. Anderson, "Colloid Transport by Interfacial Forces," *Annu. Rev. Fluid Mech.*, vol. 21, pp. 61–99, 1989.
- [22] S. Nakata, H. Yamamoto, Y. Koyano, O. Yamanaka, Y. Sumino, N. J. Suematsu, H. Kitahata, P. Skrobanska, and J. Gorecki, "Selection of the Rotation Direction for a Camphor Disk Resulting from Chiral Asymmetry of a Water Chamber," *J. Phys. Chem. B*, vol. 120, no. 34, pp. 9166–9172, 2016.
- [23] I. Lagzi, S. Soh, P. J. Wesson, K. P. Browne, and B. A. Grzybowski, "Maze solving by chemotactic droplets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 4, pp. 1198–1199, 2010.
- [24] 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, and 大島広行, *Zeta Potential-ゼータ電位 微粒子界面の物理化学*. 株式会社サイエンティスト社, 1995.
- [25] D. Velegol, A. Garg, R. Guha, A. Kar, and M. Kumar, "Origins of concentration gradients for diffusiophoresis," *Soft Matter*, 2016.
- [26] S. Michelin, E. Lauga, and D. Bartolo, "Spontaneous autophoretic motion of isotropic particles," *Phys. Fluids*, vol. 25, p. 061701, 2013.
- [27] R. Golestanian, T. B. Liverpool, and A. Ajdari, "Designing phoretic micro- and nano-swimmers," *New J. Phys.*, vol. 9, p. 126, 2007.
- [28] S. Thutupalli, R. Seemann, and S. Herminghaus, "Swarming behavior of simple model squirmers," *New J. Phys.*, vol. 13, pp. 1–10, 2011.
- [29] M. Schmitt and H. Stark, "Swimming active droplet: A theoretical analysis," *Epl*, vol. 101, no. 4, pp. 1–6, 2013.
- [30] Y. Koyano, T. Sakurai, and H. Kitahata, "Oscillatory motion of a camphor grain in a one-dimensional finite region," *Phys. Rev. E*, vol. 94, no. 4, pp. 1–8, 2016.

- [31] Y. Karasawa, T. Nomoto, L. Chiari, T. Toyota, and M. Fujinami, "Motion modes of two self-propelled camphor boats on the surface of a surfactant-containing solution," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 511, pp. 184–192, 2018.
- [32] H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko, *Classical mechanics*, 3rd editio. Addison Wesley, 2001.
- [33] H. C. Berg, "The Rotary Motor of Bacterial Flagella," *Annu. Rev. Biochem.*, vol. 72, no. 1, pp. 19–54, 2003.
- [34] M. Ishimaru, T. Toyota, K. Takakura, T. Sugawara, and Y. Sugawara, "Helical Aggregate of Oleic Acid and Its Dynamics in Water at pH 8," *Chem. Lett.*, vol. 34, pp. 46–47, 2005.
- [35] Y. Kageyama, N. Tanigake, Y. Kurokome, S. Iwaki, S. Takeda, K. Suzuki, and T. Sugawara, "Macroscopic motion of supramolecular assemblies actuated by photoisomerization of azobenzene derivatives.," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 82, pp. 9386–9388, 2013.
- [36] Y. Kageyama, T. Ikegami, N. Hiramatsu, S. Takeda, and T. Sugawara, "Structure and growth behavior of centimeter-sized helical oleate assemblies formed with assistance of medium-length carboxylic acids," *Soft Matter*, vol. 11, pp. 3550–3558, 2015.
- [37] Y. Ikezoe, J. Fang, T. L. Wasik, M. Shi, T. Uemura, S. Kitagawa, and H. Matsui, "Peptide-Metal Organic Framework Swimmers that Direct the Motion toward Chemical Targets," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 4019–4023, 2015.
- [38] A. Kodama, Y. Sakuma, M. Imai, Y. Oya, T. Kawakatsu, N. Puff, and M. I. Angelova, "Migration of phospholipid vesicles in response to OH<sup>-</sup> stimuli," *Soft Matter*, vol. 12, pp. 2877–2886, 2016.
- [39] A. Kodama, Y. Sakuma, M. Imai, T. Kawakatsu, N. Puff, and M. I. Angelova, "Migration of Phospholipid Vesicles Can Be Selectively Driven by Concentration Gradients of Metal Chloride Solutions," *Langmuir*, vol. 33, no. 40, pp. 10698–10706, 2017.
- [40] Y. Tu, F. Peng, X. Sui, Y. Men, P. B. White, J. C. M. Van Hest, and D. A. Wilson, "Self-propelled supramolecular nanomotors with temperature-responsive speed regulation," *Nat. Chem.*, vol. 9, no. 5, pp. 480–486, 2017.
- [41] H. Hotani, "Transformation pathways of liposomes.," *J. Mol. Biol.*, vol. 178, p. 113, 1984.
- [42] T. Jimbo, Y. Sakuma, N. Urakami, P. Ziherl, and M. Imai, "Role of Inverse-Cone-Shape Lipids in Temperature-Controlled Self-Reproduction of Binary Vesicles," *Biophys. J.*, vol. 110, no. 7, pp. 1551–1562, 2016.
- [43] T. Hiraiwa, M. Y. Matsuo, T. Ohkuma, T. Ohta, and M. Sano, "Dynamics of a deformable self-propelled domain," *EPL (Europhysics Lett.)*, vol. 91, p. 20001, 2010.
- [44] S. Gupta, K. K. Sreeja, and S. Thakur, "Autonomous movement of a chemically powered vesicle," *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 92, no. 4, pp. 1–8, 2015.

- [45] T. Miura, H. Oosawa, M. Sakai, Y. Syundou, T. Ban, and A. Shioi, "Autonomous Motion of Vesicle via Ion Exchange," *Langmuir*, vol. 26, pp. 1610–1618, 2010.
- [46] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J. Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, and A. Cardona, "Fiji: An open-source platform for biological-image analysis," *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 676–682, 2012.
- [47] E. Neuzil, J. Fourche, R. Jensen, H. Jensen, and G. Morin, "Structural requirements of sterols for myelin tube formation with sodium oleate.," *Biochim. Biophys. Acta*, vol. 641, pp. 11–19, 1981.
- [48] L.-N. Zou and S. R. Nagel, "On the stability and growth of single myelin figures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 138301, 2006.
- [49] L.-N. Zou, "Myelin figures: The buckling and flow of wet soap," *Phys. Rev. E*, vol. 79, p. 061502, 2009.
- [50] K. Peddireddy, V. S. R. Jampani, S. Thutupalli, S. Herminghaus, C. Bahr, and I. Muševič, "Lasing and waveguiding in smectic A liquid crystal optical fibers," *Opt. Express*, vol. 21, p. 30233, 2013.
- [51] N. C. Darnton, L. Turner, S. Rojevsky, and H. C. Berg, "On torque and tumbling in swimming *Escherichia coli*," *J. Bacteriol.*, vol. 189, no. 5, pp. 1756–1764, 2007.
- [52] N. Yoshinaga, "Spontaneous motion and deformation of a self-propelled droplet," *Phys. Rev. E*, vol. 89, p. 012913, Jan. 2014.
- [53] T. Ban, T. Yamagami, H. Nakata, and Y. Okano, "PH-dependent motion of self-propelled droplets due to marangoni effect at neutral pH," *Langmuir*, vol. 29, no. 8, pp. 2554–2561, 2013.
- [54] P. R. Cullis, "LATERAL DIFFUSION RATES OF PHOSPHATIDYLCHOLINE IN VESICLE MEMBRANES: EFFECTS OF CHOLESTEROL AND HYDROCARBON PHASE TRANSITIONS," *FEBS Lett.*, vol. 70, no. 1, pp. 223–228, 1976.
- [55] M. C. Marchetti, M. Curie, and M. Curie, "Hydrodynamics of soft active matter," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 85, pp. 1144–1185, 2013.
- [56] T. Vicsek, A. Czirok, E. Ben-Jakob, I. Cohen, and O. Shochet, "Novel Type of Phase Transition in a System of Self-Driven Particles," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, pp. 1226–1229, 1995.
- [57] D. Nishiguchi, K. H. Nagai, H. Chaté, and M. Sano, "Long-range nematic order and anomalous fluctuations in suspensions of swimming filamentous bacteria," *Phys. Rev. E*, vol. 95, no. 2, pp. 1–6, 2017.
- [58] J. J. Keya, R. Suzuki, A. M. R. Kabir, D. Inoue, H. Asanuma, K. Sada, H. Hess, A. Kuzuya, and A. Kakugo, "DNA-assisted swarm control in a biomolecular motor system," *Nat.*

- Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 4–11, 2018.
- [59] K. Beppu, Z. Izri, J. Gohya, K. Eto, M. Ichikawa, and Y. T. Maeda, “Geometry-driven collective ordering of bacterial vortices,” *Soft Matter*, vol. 13, no. 29, pp. 5038–5043, 2017.
  - [60] D. Nishiguchi, I. S. Aranson, A. Snezhko, and A. Sokolov, “Engineering bacterial vortex lattice via direct laser lithography,” *Nat. Commun.*, vol. 9, pp. 1–8, 2018.
  - [61] A. P. Berke, L. Turner, H. C. Berg, and E. Lauga, “Hydrodynamic attraction of swimming microorganisms by surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 3, pp. 1–4, 2008.
  - [62] J. Elgeti, U. B. Kaupp, and G. Gompper, “Hydrodynamics of Sperm Cells near Surfaces,” *Biophys. J.*, vol. 99, no. 4, pp. 1018–1026, 2010.
  - [63] C. Jin, B. V. Hokmabad, K. A. Baldwin, and C. C. Maass, “Chemotactic droplet swimmers in complex geometries,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 30, no. 5, 2018.
  - [64] N. Bowden, A. Terfort, J. Carbeck, and G. M. Whitesides, “Self-assembly of mesoscale objects into ordered two-dimensional arrays,” *Science (80-. )*, vol. 176, no. April, pp. 233–235, 1997.
  - [65] Y. Koyano, M. Gryciuk, P. Skrobanska, M. Malecki, Y. Sumino, H. Kitahata, and J. Gorecki, “Relationship between the size of a camphor-driven rotor and its angular velocity,” *Phys. Rev. E*, vol. 96, no. 1, pp. 1–9, 2017.
  - [66] S. Nakata, K. Kayahara, H. Yamamoto, P. Skrobanska, J. Gorecki, A. Awazu, H. Nishimori, and H. Kitahata, “Reciprocating Motion of a Self-Propelled Rotor Induced by Forced Halt and Release Operations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 6, pp. 3482–3487, 2018.
  - [67] K. Sekimoto, N. Mori, K. Tawada, and Y. Toyoshima, “Symmetry Breaking Instabilities of an In Vitro Biological System,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, pp. 172–175, 1995.
  - [68] N. J. Suematsu, T. Sasaki, S. Nakata, and H. Kitahata, “Quantitative estimation of the parameters for self-motion driven by difference in surface tension,” *Langmuir*, vol. 30, no. 27, pp. 8101–8108, 2014.
  - [69] F. Schweitzer, W. Ebeling, and B. Tilch, “Complex motion of brownian particles with energy depots,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 23, pp. 5044–5047, 1998.
  - [70] Y. Sumino and K. Yoshikawa, “Self-motion of an oil droplet: A simple physicochemical model of active Brownian motion,” *Chaos*, vol. 18, no. 2, 2008.
  - [71] Y. J. Chen, Y. Nagamine, and K. Yoshikawa, “Self-propelled motion of a droplet induced by Marangoni-driven spreading,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 80, no. 1, pp. 1–7, 2009.
  - [72] H. Kitahata, S. Hiromatsu, Y. Doi, S. Nakata, and M. Rafiqul Islam, “Self-motion of a camphor disk coupled with convection,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, no. 9, p. 2409,



2004.

- [73] Y. S. Ikura, R. Tenno, H. Kitahata, N. J. Suematsu, and S. Nakata, “Suppression and regeneration of camphor-driven Marangoni flow with the addition of sodium dodecyl sulfate,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 3, pp. 992–996, 2012.
- [74] Y. Ibrahim and T. B. Liverpool, “The dynamics of a self-phoretic Janus swimmer near a wall,” *Eur. Lett.*, vol. 111, p. 48008, 2015.
- [75] S. Yabunaka and N. Yoshinaga, “Collision between chemically driven self-propelled drops,” *J. Fluid Mech.*, pp. 205–233, 2016.
- [76] S. Soh, K. J. M. Bishop, and B. A. Grzybowski, “Dynamic self-assembly in ensembles of camphor boats,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 35, pp. 10848–10853, 2008.
- [77] S. Nakata, Y. Doi, and H. Kitahata, “Synchronized sailing of two camphor boats in polygonal chambers,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 5, pp. 1798–1802, 2005.
- [78] N. Uchida, R. Golestanian, and R. R. Bennett, “Synchronization and collective dynamics of flagella and cilia as hydrodynamically coupled oscillators,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 86, no. 10, pp. 1–8, 2017.
- [79] P. G. Moerman, H. W. Moyses, E. B. Van Der Wee, D. G. Grier, A. Van Blaaderen, W. K. Kegel, J. Groenewold, and J. Bruijic, “Solute-mediated interactions between active droplets,” *Phys. Rev. E*, vol. 96, no. 3, pp. 1–8, 2017.
- [80] S. Nakata, K. Kayahara, M. Kuze, E. Ginder, M. Nagayama, and H. Nishimori, “Synchronization of self-propelled soft pendulums,” *Soft Matter*, vol. 14, no. 19, pp. 3791–3798, 2018.
- [81] B. M. Friedrich and F. Jülicher, “Flagellar synchronization independent of hydrodynamic interactions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 13, pp. 1–5, 2012.
- [82] M. Doi and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, 1986.
- [83] Y. Hayashima, M. Nagayama, and S. Nakata, “A camphor grain oscillates while breaking symmetry,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 22, pp. 5353–5357, 2001.
- [84] S. Nakata, Y. Iguchi, S. Ose, M. Kuboyama, T. Ishii, and K. Yoshikawa, “Self-Rotation of a Camphor Scraping on Water: New Insight into the Old Problem,” *Langmuir*, vol. 13, no. 16, pp. 4454–4458, 1997.
- [85] O. Noriyuki, “判別および最小2乗基準に基づく自動しきい値選定方,” 電気通信学会論文誌, vol. J63–D, 1980.

## 9, 謝辞

今井正幸教授には研究室に配属された当時から指導教官として研究に関する有益な議論はもちろんのこと、他研究室への訪問や海外での勉強会などへの参加など、研究者として多くの経験を積むための多大なチャンスを与えていただきました。また、東京大学総合文化研究科の豊田太郎准教授には本研究を開始した当初から実際の研究面で多大なご指導、ご鞭撻をいただきました。佐久間由香助教には顕微鏡などの各種実験器具の使い方をその都度丁寧に教えていただきました。宮田英威准教授には研究の議論を通して非常に有益なご意見やアドバイスを頂きました。大場哲彦助教には研究に関する非常に有益なアドバイスを頂き、また研究室のネット環境の管理などで大きくお世話になりました。川勝年洋教授、内田就也准教授には理論的な観点から多くのご意見やアドバイスを頂きました。

また、博士課程の3年間は東北大学学際高等研究教育院に研究費、奨学金を頂くことで研究に邁進することができました。他にも各種セミナーを通して他分野の学生、研究者と議論をできたことは私にとって研究生生活のみならず他の面でも大きな糧となりました。特に沢田康次先生との面談では研究に対するアドバイスだけでなく、研究をするものとしての心構えなど、多くの点でご指導、ご鞭撻を頂きました。同じ研究室の学生たちには研究での議論や様々な息抜きの際に大きくお世話になりました。

以上の方々の協力なくしては本研究の遂行は不可能でした。末筆ではありますが、ここに深い感謝の意を表明し、謝辞と致します。