

令和元年5月15日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04032

研究課題名(和文)有機アクティブマターの協同現象と履歴現象

研究課題名(英文)Collective behavior and hysteresis on organic active matter

研究代表者

豊田 太郎 (TOYOTA, TARO)

東京大学・大学院総合文化研究科・准教授

研究者番号：80422377

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：化学エネルギーを運動エネルギーに変換するアクティブマターの中でも、有機物で構成される有機アクティブマターの駆動現象、駆動と変形に関わる履歴現象、集団で運動するときの協同現象についてメカニズムを浮き彫りとすることを本研究目標とした。分子合成技術、成型技術、観測技術を駆使することで、有機アクティブマターの運動のドライビングフォースを明らかにするだけでなく、構成分子どうしの親和性や駆動における拘束条件が運動モードを多様化できることを新たに示した。また、造形後に紫外光照射で繰り返し流動化可能な新規ポリジメチルシロキサンを開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、界面活性剤水溶液で駆動する油滴のドライビングフォースを明確にするだけでなく、構成分子の親和性や環境による拘束条件に基づいて油滴が運動モードを多様化することを新たに見出したものである。比較的単純な分子構造の油や界面活性剤などを用いた本実験結果は、生命が誕生する以前の原始的な細胞のモデルでも単純な駆動機構をもちえたことを意味しており、従来の物理学や化学の枠を超えて意義深いものと言える。また、紫外光照射で繰り返し流動化できるポリジメチルシロキサンは、任意のタイミングとサイトで変形誘導が可能であり、造形材料や接着剤など新しい活用法へつながることから、産業的価値が高い点で社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：We have aimed at clarifying the mechanism of self-propelled motion of soft matter particles (such as oil droplets) in/on aqueous surfactant solution, the hysteresis effect resulting from inner molecular self-organization of the particles, and their collective behaviors. By developing new amphiphilic molecules, improving device manufacturing, or establishing an observation methods, we found that the self-propelled motion of oil droplets is primarily governed by the heterogeneity of the interfacial tension around the oil droplet, and their motion modes are varied by molecular affinity of the components or constraint conditions. We also developed a new functionalized polydimethylsiloxane which changes liquidity upon ON/OFF of UV irradiation repeatedly.

研究分野：コロイド・界面化学

キーワード：駆動現象 自己組織化 協同現象 エマルション 界面張力 界面活性剤 ポリジメチルシロキサン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化学エネルギーを運動エネルギーに変換する微粒子(アクティブマターと呼ばれる)の中でも、有機物で構成されるバクテリアサイズのもは、境界柔軟性および自己組織化過程による内部構造化の観点から、バクテリアモデルとして注目される。2014年 Dogic らにより、生体分子モーターであるキネシンと微小管を高密度で混合した動的なネマチック相を内包した袋状脂質二分子膜(リポソーム)は、膜の局所突起形成とそれ自身の動きとをカップリングさせることが報告され、その形態変化は動的なネマチック相にあらわれる欠陥に由来することが明らかにされた。このような有機アクティブマターは、内部状態 - 自身の形態変化 - 駆動モードが結合する点で、これまでの高分子微粒子や無機微粒子のアクティブマターよりもバクテリアモデルとしての階層性を高めたものと言える。しかし、これら欠陥生成の時間に対する自己相関は弱く、過去の内部状態が反映されるアクティブマターの履歴ある動きの報告例はいまだない。また、1995年の Vicsek らの報告に始まるアクティブマター集団の相転移の研究では、バクテリア集団のふるまいを現象論として説明を試みる理論モデルが多く提唱されているが、それらを有機アクティブマターの実験モデルで実証してゆく取組は現在でも十分であるとは言えない。本研究はこのような現状の課題に対し、素性のわかっている有機物質を用いて、粒子内の微細構造形成の時間発展による有機アクティブマターの動きの履歴現象、及び、集団を形成させた場合のそれらの群れの協同現象を実験的に探究するものである。

2. 研究の目的

- (1) 均質でバクテリアサイズの有機アクティブマターを作製し、十分に密度を低くした条件下で長時間計測することで、動きのメカニズムを解明する。
- (2) 有機アクティブマターが運動している最中に、その内部へ溶け込んで自己組織化する両親媒性分子を外から添加し、微細構造形成が有機アクティブマターの運動モードに変化を与えるプロセスを明らかにする。
- (3) 均質な有機アクティブマターを複数個作製し、集団として動くことで個々の運動モードに変化があらわれる条件を見出し、その機構を浮き彫りにする。

3. 研究の方法

- (1) マイクロ流体デバイスを用いて、水からのせん断応力を定常的に制御することで、すでに駆動現象が知られている 4-ヘプチルオキシベンズアルデヒドという油をマイクロメートルレベルで均一粒径にせん断する装置を開発した。特に、顕微鏡下で観察しながらシリンジポンプからの水の流量を調整するために、可視光域で透明な材料であるポリジメチルシロキサン(PDMS)でデバイスを作製し、油滴のサイズを変動係数 10%ほどで揃えた。この油滴を、界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドの水溶液で十分に希釈し、その粒子径に対して約 10%のマージンのある厚みのマイクロチャンバーに油滴を閉じ込め、2次元系の運動として観測を行った。また、紫外光照射に応答して流動化・非流動化を繰り返すことのできる新規の PDMS を開発した。紫外光照射で安定なラジカルを生成して切断されるヘキサアリアルピイミダゾールが組み込まれたネットワーク型 PDMS を新たに設計・合成した。
- (2) 両親媒性分子が内部に溶け込んでゆく有機アクティブマターとして、カチオン界面活性剤と高級脂肪酸の組み合わせによって駆動・分裂する炭化水素の油滴を調査対象とした。この油滴の内外に流れを可視化する粒子を加えたり、ソルバトクロミズムを示す蛍光分子を油滴に溶解させたりして、蛍光カメラでリアルタイムイメージングを行うことで、油滴内部で自己組織化する流れ場と油滴の変形の関連性を調べた。また、マイクロメートルサイズの油滴でも新奇運動モードと内部の自己組織化を探索するため、異なる種類の油分子を混合し、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド水溶液に分散させたエマルジョンで油滴の駆動の様子を顕微鏡下で観察した。
- (3) 均質な有機アクティブマターを作製する手段として、成型機や 3D プリンターを活用し、サイズや形状が同一の樟脳やオレイン酸ナトリウムのタブレットを作製し、さらにそのタブレットを固定した舟も複数個作製し、これらが空気 - 水界面もしくは油 - 水界面でみせる集団としての運動モードを精査した。

4. 研究成果

- (1) 4-ヘプチルオキシベンズアルデヒド微小油滴の速度解析
マイクロメートルスケールで均一粒径の油滴を作製するため、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド水溶液中に4-ヘプチルオキシベンズアルデヒドを射出するPDMS製のマイクロ

流体デバイスを設計、作製した。油と界面活性剤水溶液双方の流量を最適化することで、均一粒径の油滴を得ることができ、これらの油滴の駆動速度、粒径、界面活性剤濃度をプロットしたところ、界面活性剤濃度が1~10 mMでは駆動速度と粒径には正の相関がみられたが、それ以上の濃度では、差がなくなり、50 mMでは駆動速度はほぼ粒径に依存せず同一であった。これには、油滴界面での界面張力が不均一になるマランゴニ効果のみならず、界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドの4-ヘプチルオキシベンズアルデヒドへの親和性が起因していると考えられた。その証左を得るため、界面活性剤としてエステルやエーテルを含む種々のカチオン界面活性剤を合成し、4-ヘプチルオキシベンズアルデヒド油滴に添加して、駆動速度や駆動様式を比較すると、界面活性剤水溶液 - 油界面で自発乳化が起こるほど親和性が高い組み合わせでは低速で一方向的な運動が、それほど自発乳化が進まない組み合わせでは、高速で動き頻繁に進行方向も変わる運動が観測された。つまり、界面活性剤と油との親和性が油滴の運動モードに重要であることが示された。

(2) 繰り返し光応答する部位を有する新奇ネットワーク型ポリジメチルシロキサンの開発

造形後に光での形状可塑性を実現できる PDMS を開発するため、紫外光照射で安定なラジカルを生成して切断されるヘキサアリアルビイミダゾールが導入されたネットワーク型 PDMS を新たに設計・合成した。この新規高分子材料は、無溶媒下で、ペンライト型紫外光ランプでも流動化 / 非流動化が繰り返し起こることがわかった。また、クマリン二量体を用いることでも、ネットワーク型 PDMS の粘弾性が紫外光照射で変化することを見出した。ヘキサアリアルビイミダゾールが導入された環状 PDMS は、液体状態のまま、紫外光照射で粘弾性が繰り返し変化することが明らかになった。

(3) 水面上でブレップ運動する油滴の内部構造の可視化

パルミチン酸が溶解した直鎖アルカンできたセンチメートルサイズの油の粒は、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド水溶液表面で、いったん厚みが増した後に平坦になり、その後、出芽と収縮の変形を繰り返すブレップ運動をみせることが知られている。この油滴内部での構造体の自己組織化と油滴の変形を可視化するために、流れ可視化蛍光粒子やソルバトクロミズムを示す蛍光分子であるローダミン B で油を染めて蛍光カメラで観測した。その結果、出芽サイトは内部の流れ場の局所的な分画化と強い相関がみられ、分画境界では分子凝集体の隆起があらわれることが明らかになった。これは特異なブレップ運動という変形運動が、油滴内部の分子凝集体の自己組織化と因果関係があることを示す初めての結果となった。

(4) 混合油で構成される油滴の界面活性剤水溶液中での運動モードの探索

変形しながら駆動する運動モードを示すバクテリアサイズの油滴を探索するため、異なる分子種を混合した油をヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド水溶液に分散させて顕微鏡下で観測した。1-ウンデカノールと 1-デカノールを 60/40 mol% で混合した油のエマルジョンでは、駆動しながら進行方向に対して扁平に変形する油滴を見出すことができた。この混合油は室温で一部固化することから、油滴内部で分子が配向しにくい流動箇所と、分子が強く配向する非流動箇所が共存することが示唆された。運動している油滴の画像解析から、運動しはじめると約 0.1 秒遅れて油滴は扁平に変形する傾向が明らかになり、油滴界面での急峻な界面張力勾配がマランゴニ効果の駆動と変形を引き起こすものと推定された。

(5) 2つの駆動舟がみせる運動モードにおける舟間領域の界面張力解析

均質な有機アクティブマターを作製する手段として、成型機や 3D プリンターを活用し、サイズや形状が同一の樟脳やオレイン酸ナトリウムのタブレットを作製し、さらにそのタブレットを固定した舟も複数個作製し、これらが空気 - 水界面もしくは油 - 水界面でみせる集団としての運動モードを精査した。その結果、直線型水路において前方の舟に後方の舟が追従する運動モードでは、後方の舟が一定の距離を保つ場合と、一定の時間間隔で 2 舟間距離が振動する場合がみられ、これらは舟間領域の界面張力が舟間距離に依存して変化することがレーザー光散乱型界面張力測定によって明らかになった。広域空間で 2 つの舟が、自由に動く関節のある浮遊型連結棒でつながれている場合、連結棒ごと 2 つの舟は軌道運動をみせるが、2 つの舟が関節において逆旋的に運動するとコネクターは一方方向に往復しながら進むことが新たに見つかった。この運動は、連結棒による制約条件のある 2 体運動という単純な形でのシミュレーションでも再現された。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

Hiroaki Morohashi, Masayuki Imai, Taro Toyota, Construction of a Chemical Motor-Movable Frame Assembly Based on Camphor Grains Using Water-Floating 3D-Printed Models, Chemical Physics Letters, 721, 104-110, 2019. [査読有]

DOI: 10.1016/j.cplett.2019.02.034

Satoshi Honda, Minami Oka, Hideaki Takagi, Taro Toyota, Topology-Reset Execution: Repeatable Post-Cyclization Re-cyclization of Cyclic Polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, 58, 144-148, 2019. [査読有]
DOI: 10.1002/ange.201809621

Yuichiro Karasawa, Tomonori Nomoto, Luca Chiari, Taro Toyota, Masanori Fujinami, Motion modes of two self-propelled camphor boats on the surface of a surfactant-containing solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 511, 184-192, 2018. [査読有]
DOI: 10.1016/j.jcis.2017.09.099

Satoshi Honda, Taro Toyota, Photocontrolled network formation and dissociation with coumarin end-functionalized branched poly(dimethyl siloxane)s, *Polymer*, 148, 211-216 2018. [査読有]
DOI: 10.1016/j.polymer.2018.06.034

Yasuto Watahiki, Tomonori Nomoto, Luca Chiari, Taro Toyota, Masanori Fujinami, Experimental Investigation of the Self-Propelled Motion of a Sodium Oleate Tablet and Boat at an Oil-Water Interface, *Langmuir*, 34, 5487-5494, 2018. [査読有]
DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01090

Aayana Hirono, Taro Toyota, Koichi Asakura, Taisuke Banno, Locomotion Mode of Micrometer-Sized Oil Droplets in Solutions of Cationic Surfactants Having Ester or Ether Linkages, *Langmuir*, 34, 7821-7826, 2018. [査読有]
DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01352

Shoko Uemoto, Taro Toyota, Luca Chiari, Tomonori Nomoto, Masanori Fujinami, Assemblies of molecular aggregates in the blebbing motion of an oil droplet on an aqueous solution containing surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 373-379, 2017. [査読有]
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.06.016

Satoshi Honda, Taro Toyota, Photo-triggered solvent-free metamorphosis of polymeric materials, *Nature Communications*, 8, 502, 2017. [査読有]
DOI: 10.1038/s41467-017-00679-1

Naoko Ueno, Taisuke Banno, Arisa Asami, Yuki Kazayama, Yuya Morimoto, Toshihisa Osaki, Shoji Takeuchi, Hiroyuki Kitahata, Taro Toyota, Self-Propelled Motion of Monodisperse Underwater Oil Droplets Formed by a Microfluidic Device, *Langmuir*, 33, 5393-5397, 2017. [査読有]
DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00092

Taisuke Banno, Yuki Tanaka, Koichi Asakura, Taro Toyota, Self-Propelled Oil Droplets and Their Morphological Change to Giant Vesicles Induced by a Surfactant Solution at Low pH, *Langmuir*, 32, 9591-9597, 2016. [査読有]
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b02449

Taisuke Banno, Arisa Asami, Naoko Ueno, Hiroyuki Kitahata, Yuko Koyano, Koichi Asakura, Taro Toyota, Deformable Self-Propelled Micro-Object Comprising Underwater Oil Droplets, *Scientific Reports*, 6, 31292, 2016. [査読有]
DOI: doi.org/10.1038/srep31292

〔学会発表〕(計 19 件)

綿引靖人, 液液界面におけるオレイン酸ナトリウム集団運動機構, 日本分析化学会第67年会, 2018年.

Yasuhito Watahiki, Mechanism of the self-propelled motion of a sodium oleate tablet and boat at an oil-water interface using the quasi-elastic laser scattering technique, *European Colloid and Interface Society 2018*, 2018年.

Taisuke Banno, Cell-Mimicry Behaviors of Micrometer-Sized Oil Droplets in Aqueous Solution, Alife 2018, 2018 年.

Minami Oka, Synthesis of photoresponsive network poly(dimethyl siloxane)s from three- and four-armed star-shaped precursors for the tuning of viscoelasticity, MACRO18 World Polymer Congress, 2018 年.

Satoshi Honda, Synthesis of well-defined linear and star-shaped poly(dimethyl siloxane)s toward solvent-free isothermal tuning of rheological properties, MACRO18 World Polymer Congress, 2018 年.

Taro Toyota, Diversity on locomotion modes of underwater molecular aggregates, EON Workshop "Sensors, Motors and Behaviour at the Origin of Life", 2017 年. [招待講演]

Taro Toyota, Self-propelled Motion of Molecular Aggregates for Mobile Model Protocell, The Origin of Life -Synergy among the RNA, Protein and Lipid Worlds-, 2017 年[招待講演].

豊田太郎, 界面活性剤水溶液中で駆動する細胞サイズの有機アクティブマター, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年. [招待講演]

廣野綾菜, 界面活性剤の物理化学的性質に誘起される油滴の運動モード, 第 27 回非線形反応と協同現象研究会, 2017 年.

本多 智, 星型-網目間の高分子形状変換に伴うポリジメチルシロキサンの流動・非流動機構, 第 66 回高分子討論会, 2017 年.

Satoshi Honda, Isothermal reversible softening and hardening of polymer gels and networks based on a photo-triggered repeatable macromolecular architectural transformations, 254th ACS National Meeting, 2017 年.

本多 智, 主鎖結合様式の星型-網目高分子間変換に立脚したポリジメチルシロキサンの光誘起液化・固化, 第 66 回高分子学会年次大会, 2017 年.

綿引靖人, 液液界面におけるオレイン酸ナトリウム自走運動機構, 第 77 回分析化学討論会, 龍谷大学, 2017 年.

廣野綾菜, カチオン性界面活性剤水溶液中を自己駆動する油滴の運動モード, 第 26 回非線形反応と協同現象研究会, 2016 年.

本多 智, 光応答性末端官能基を有する四本鎖星型高分子の分子内反応による 8 の字型高分子の合成, 第 65 回高分子学会年次大会, 2016 年.

〔図書〕(計 2 件)

Taro Toyota 他, RSC Publishing, Self-organized Motion: Physicochemical Design based on Nonlinear Dynamics, 2018, 116-138.

Taisuke Banno, Taro Toyota 他, InTech, Properties and Uses of Microemulsions, 2016, 139-152.

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: ロフィン構造を有する高分子化合物

発明者: 本多 智, 豊田太郎

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2018-95708

出願年: 2018 年

国内外の別: 国内

名称：光刺激により形態制御可能な高分子材料
発明者：本多 智，豊田太郎
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2016-30720
出願年：2016 年
国内外の別： 国内

〔その他〕

ホームページ等 https://park.i.tc.u-tokyo.ac.jp/toyota_lab/index.html

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：本多 智

ローマ字氏名：HONDA, Satoshi

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院総合文化研究科

職名：助教

研究者番号 (8 桁): 10711715

(2)研究協力者

研究協力者氏名：伴野 太祐

ローマ字氏名：BANNO, Taisuke

研究協力者氏名：北畑 裕之

ローマ字氏名：KITAHATA, Hiroyuki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。