

令和 2 年 5 月 12 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05613

研究課題名(和文) 生物学的な動的集団秩序を形成する非生物自己駆動液滴系の研究

研究課題名(英文) Life-like dynamic group dynamics of self-propelled droplets

研究代表者

田中 晋平 (Tanaka, Shinpei)

広島大学・総合科学研究科・准教授

研究者番号：40379897

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：水面に浮かぶ有機溶媒液滴は、そこから溶け出した溶媒によって周囲の表面張力場を変化させ、表面張力の強い方へ運動する。液滴自身が力の場を作り出すので、この運動を自己駆動現象という。液滴が複数存在しているときは、個々の液滴が作り出す表面張力場が他の液滴の運動にも影響する。さらに、我々の液滴系では水中にも界面活性剤が存在し、表面に溶け出した有機溶媒分子と反応する。これらの現象が重なり合って、液滴の集団は複雑な、時に生物学的な挙動を示す。本研究では、実験及びシミュレーションによって、この現象のメカニズムを研究し、上述の効果を取り込んだモデルが実験をうまく説明できることを示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

要素の自己駆動とそれによる集団の組織化は、生物界ではありふれた現象である。最近、非生物の要素であっても、同様の現象が見られることが注目されている。このような物質はアクティブマターと呼ばれ、自発的に蓄積したエネルギーを変換し運動するシステムとして、また自律的に運動できるシステムとして、様々な研究がなされている。本研究は、その中でも特に複雑で生物学的な挙動を示す、水面に浮かんだ有機溶媒液滴システムに対して、その駆動メカニズムを実験とシミュレーションによって解明した。本研究の成果は、生物集団の集団形成メカニズムの研究や、自発的に組み上がって作動するロボットの開発などへの応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：A droplet of organic solvent floating on the surface of aqueous solution changes the surface tension around it. The droplet moves towards a region of stronger surface tension. This phenomenon is one of the self-propulsion because the force field is created by the droplet itself. When many droplets coexist, the surface tension field is affected by their motion and relative arrangements. Moreover, there are reactions between surface active molecules on the surface and the surfactant molecules dissolved in the bulk solution. These factors make the behaviors of droplets very complex and dynamic. We studied the complex behaviors of droplets both by experiments and by numerical simulations. We found that a model in which above mentioned factors, such as dynamic surface tension fields and reactions, are included could explain experimentally observed phenomena.

研究分野：アクティブマター

キーワード：自己駆動現象 自己組織化 動的集団挙動

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

生物の集団が時に多彩な動的秩序構造を呈することはよく知られているが、このような構造を非生物の自己駆動粒子を用いてモデル化して研究する試みが注目されている。研究開始当初に研究されていた自己駆動粒子の動的構造は、例えば粒子集団が一方向に回転する渦構造などの、比較的単純なものであった [1,2]。これらは例えば生物対流などとして生物系でも見られるものの、生物系の集団構造は非生物系でみられるそれよりもはるかに複雑である。一方で、生物系の複雑さを理解するために、非生物のモデル系を構築することは非常に重要である。さらに、そのシステムはトップダウン型的设计物ではなく、自己組織化するボトムアップ型のシステムであることが望ましい。本研究には、このような、単純な非生物系であっても生物系の複雑さを実現できるようなシステムの探索が急務である、という背景が当初存在し、現在でも存在する。

このような非生物システムとして、当初から我々の見出していた液滴集団系 (図1) は以下のような特徴を持つ。

1. 局所的に円形の構造をつくり、それが成長、融合していく (図1a-c)。
2. 最終的に1つの大きな円構造をとった後 (図1d,e)、一箇所で液滴の鎖が切れて円構造は崩壊していく (図1f)。
3. 崩壊途中に現れる局所的な円構造が再び成長していく (図1a)。

すなわち、この液滴集団は集団としての周期的な運動状態 (周期は約10分程度) にあり、全体として線形動物のような運動をする。この他、このシステムは試料条件の違いに応じて様々な動的秩序構造を呈することが明らかになっている。現時点でも、単純な物質数種の組み合わせで、これほど複雑な動的秩序構造を示す系はこれまでに報告されていない。

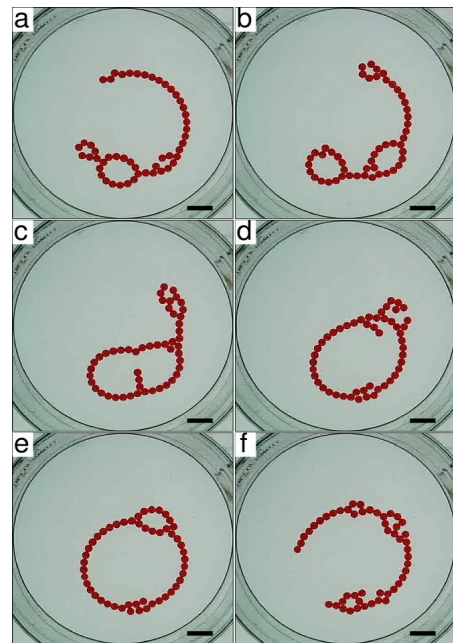


図 1: 液滴集団の挙動。

### 2. 研究の目的

我々は、この液滴集団の動的構造形成メカニズムを研究し、なぜこの非生物系はこれ程の複雑な構造形成が可能であるのか、その本質的な理由を理解することを目指している。本研究の目的は、この自己駆動する粒子集団の動的構造を、1粒子の状態と粒子集団の振動状態が互いに影響しあって成立するものであると捉え、この相互作用の具体的な様態を明らかにし、集団運動と構造形成のメカニズムを解明することであった。具体的に、以下の点を実験的に明らかにすることを掲げた。

1. 1粒子の振動状態の解明。粒子を振動させている要因は何か。
2. 粒子間相互作用を1粒子状態と粒子間の相対位置の関数として表す。
3. 集団としての動的秩序構造を、粒子間相互作用の帰結として理解する。

本研究ではさらに、これらの知見を集約し、数値計算によって集団秩序形成を再現することも目的に挙げた。以上により、この液滴系の振る舞いをその本質から理解し、これを生物集団の複雑さを示しうる画期的な非生物モデル系として提案することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究は実験と数値計算によって実行した。まず実験は、可視化することで状態を推定し、刺激応答を見ることでそれを確認する、という戦略をとった。具体的な手法は、1. 液滴周囲の流動場・濃度場の可視化、2. 刺激応答実験、3. 化学種の探索、である。実験で得られた知見を元に粒子間相互作用と1粒子状態をモデル化し、数値計算によって実験結果を再現する以上により、何がこの複雑な液滴集団運動の本質的要因であるのか考察し、集団秩序形成現象に対する、この液滴系のモデル系としての可能性を議論した。

### 4. 研究成果

まず、液滴の位置を誤差0.1mmの精度で、正確に測定できる観察装置を構築した。このために、液滴の挙動は動画ではなく、静止画として、さらに静止画の正確な取得時間を逐一記録できるような測定システムを開発した。静止画の取得は0.1秒間隔で行った。このデータを画像解析することにより、液滴位置の時間変化を精密に測定した。図2は、液滴20個の集団中のある液滴の軌跡を30分間追跡した結果である。このような実験と解析によって、液滴の速度や位置分布などのデータを集めることができた。

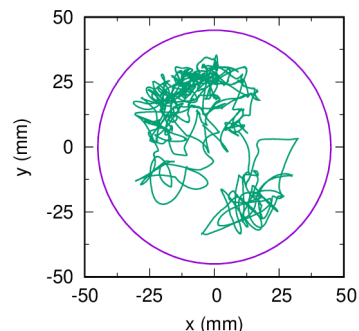
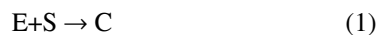


図3: 液滴の軌跡。

次に、実験で得られた知見を元に、液滴の駆動現象と相互作用をモデル化し、数値シミュレーションを行うことを試みた。当初の計画では液滴に内部状態を与え、その内部状態に依存する形の相互作用を検討していた。しかし、いくつかのモデルを試してみたところ、このようなモデルでは実験結果をうまく再現できないことが明らかになった。そこで、方針を以下のように変更した。まず、我々は、表面上の有機溶媒分子の水中への溶解反応を取り入れたモデルを発表している[3]。このモデルは液滴の1次元運動を比較的忠実にモデル化したものであり、水溶液内部での拡散を考慮にいれているものであったが、これを2次元運動に適用できるように単純化した。水溶液は有機溶媒を溶解する界面活性剤を供給するための物質浴として扱い、有機溶媒と界面活性剤が、表面で以下のように反応し、水中に溶解するとする。



ここでEは液滴から表面に溶け出した有機溶媒分子、Sは水溶液中から表面に供給される界面活性剤分子、Cは反応物で、水中に溶解する。このモデルの本質は、以下のようにまとめられる。

1. 表面におけるEおよびSはその位置の表面張力を下げる。
2. 一方で、反応(1)によって形成されたCは表面から取り除かれ、故にその位置の表面張力は回復する。
3. 回復した表面張力は、新たにEおよびSが供給されることで再び減少する。

このメカニズムによって、局所的な表面張力は、周囲の液滴の配置に依存して、また反応の進行度合いによって増減することになる。この反応および、液滴から供給される有機溶媒分子、水溶液から供給される界面活性剤分子の時間変化を反応拡散方程式によってモデル化する。次に、得られた表面張力場を駆動力として液滴の運動方程式を積分し、液滴集団の運動を再現することを試みた。

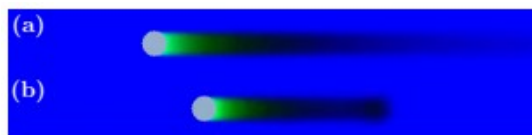


図3: 液滴粒子のシミュレーション。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

図3は、1粒子の運動を、周囲の濃度場とともに画像化したものである。図3(a)は液滴が1方向に駆動されている場合で、図3(b)は液滴がある領域内を往復運動している場合である。EとSの反応速度を増加させていくと、(a)の1方向運動が(b)の往復運動に分岐する。これにより、往復運動の出現には反応が本質的な役割を果たしているということが分かる。このような条件の粒子を集団にしたものが図4である。明確な円構造が形成されていることが分かる。また、粒子が鎖状に繋がっている状態も再現できており、シャーレ内の液滴の位置分布も再現できることが分かった。

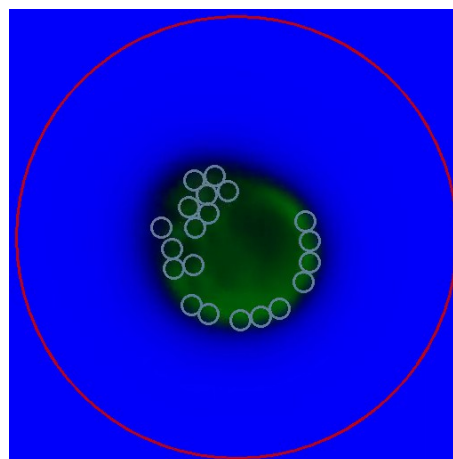


図4: 液滴集団のシミュレーション。

このシミュレーションの結果から、液滴の複雑な挙動に、有機溶媒分子と水溶液中の界面活性剤分子の反応が大きな役割を果たしていることが分かる。しかし、問題もあることが分かっている。図1に見られるような、周期的運動中に見られる秩序性の高い構造はシミュレーションでは未だ再現できていない。この要因を明らかにするために、以下のような刺激応答実験を行った。

液滴の運動は、シャーレに蓋があるかどうかで大きく変化する。図1のような秩序構造は、蓋がある時に見られることが分かっている。つまり、液滴の運動は、水面上の有機溶媒の蒸気圧に依存している。そこで、シャーレ蓋に穴を開け、そこから窒素ガスを導入した。すると、液滴集団はガスを導入した部分に集合し、その位置で周期的運動をすることが分かった(図5)。蒸気圧は上述のモデルでは考慮されておらず、蒸気圧の影響も含めたモデルの構築は、今後の研究テーマとして残された。

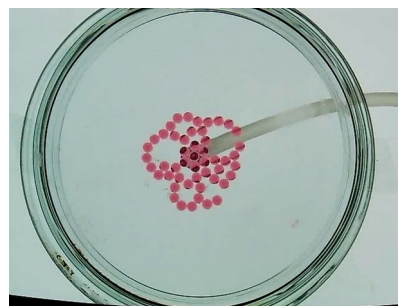


図5: 液滴集団の刺激実験。

最後に、液滴を構成する化学種の影響についても考察する。この研究で用いた有機溶媒はサリチル酸エチルである。サリチル酸エステルには多くの種類があるが、そのうち数種が室温で液体である。本研究の実験で、サリチル酸ブチルやサリチル酸プロピルなども、サリチル酸エチルと定性的には同じ駆動現象を示すことが分かった。興味深いのは、異なる化学種からなる液滴を混合させた場合である。それぞれの液滴は、化学種によって僅かに異なる動的性質を持つため集団として混合した場合には分離や局在など、興味深い現象を示した。本研究ではその詳細なメカニズムまでは解明できなかったが、今後の研究によって明らかにしていく予定である。

## 参考文献

- [1] Y. Sumino et al., Nature, 483, 448-452 (2012).
- [2] S. Thutupalli, R. Seemann, and S. Herminghaus, New J. Phys., 13, 07302 (2011).
- [3] Y. Satoh, Y. Sogabe, K. Kayahara, S. Tanaka, M. Nagayama, and S. Nakata, Soft Matter, 13, 3422 (2017).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kubo Yoshihide, Tanaka Shinpei, Yamazaki Yoshihiro	4. 巻 100
2. 論文標題 Free-energy model of phase inversion dynamics in binary phase separation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 22137
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.022137">https://doi.org/10.1103/PhysRevE.100.022137</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fellermann Harold, Tanaka Shinpei, Rasmussen Steen	4. 巻 96
2. 論文標題 Sequence selection by dynamical symmetry breaking in an autocatalytic binary polymer model	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 62407
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevE.96.062407	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 J. Cejkova, K. Schwarzenberger, K. Eckert, and S. Tanaka	4. 巻 566
2. 論文標題 Dancing performance of organic droplets in aqueous surfactant solutions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Collids Surf. A	6. 最初と最後の頁 141-147
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.027">https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.027</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 田中晋平	4. 巻 42
2. 論文標題 水面を滑走する有機溶媒液滴の集団運動	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 C & I Commun.	6. 最初と最後の頁 11-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuriko Nagasaka, Shinpei Tanaka, Tatsuo Nehira, Tomoko Animoto	4. 巻 13
2. 論文標題 Spontaneous emulsification and self-propulsion of oil droplets induced by the synthesis of amino acid-based surfactants	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 6450-6457
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7sm01117b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shinpei Tanaka, Satoshi Nakata and Takeshi Kano	4. 巻 86
2. 論文標題 Dynamic ordering in a swarm of floating droplets driven by solutal Marangoni effect	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn	6. 最初と最後の頁 101004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.86.101004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yusuke Satoh, Yoshimi Sogabe, Katsuhiko Kayahara, Shinpei Tanaka, Masaharu Nagayama, and Satoshi Nakata	4. 巻 13
2. 論文標題 Self-inverted reciprocation of an oil droplet on a surfactant solution	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 3422-3430
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7sm00252a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Shinpei Tanaka
2. 発表標題 Periodic collective behaviors of organic solvent droplets on the surface of aqueous surfactant solutions
3. 学会等名 The 2019 Conference on Artificial Life (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中晋平, 久保佳秀, 山崎義弘
2. 発表標題 粘弾性相分離における相反転パターン形成の自由エネルギーモデル
3. 学会等名 物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中晋平
2. 発表標題 自己駆動有機溶媒液滴の集団運動: 拡散モデルによる検討
3. 学会等名 物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shinpei Tanaka and Takeshi Kano
2. 発表標題 Collective dynamic orderings of oil droplet surfers
3. 学会等名 SWARM2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤本康平, 田中晋平
2. 発表標題 少数自己駆動液滴系の集団秩序形成メカニズム
3. 学会等名 物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 長坂祐理子, 田中晋平
2. 発表標題 界面でアミノ酸界面活性剤を合成するアル デヒド油滴の自己駆動現象
3. 学会等名 物理学会2017年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中晋平, 加納剛史
2. 発表標題 気液界面を自己駆動する液滴集団の動的秩序 形成：非対称な相互作用モデルによる理解
3. 学会等名 物理学会第72回年次大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考