

界面駆動の流動と輸送：生命を捉える非平衡力学

前多 裕介

九州大学大学院 理学研究院物理学部門

概要

かのヴォルフガング・パウリが「バルクは神の賜物、表面は悪魔の仕業」と評するように、表面の存在は物質の機能と性質を支配しうる。これは固体電子系に限らず液中を漂う微粒子や分子にも通じる標語であり、熱力学変数の勾配下の輸送現象に現れる。本ゼミでは、液中の輸送現象と流動に関する基礎的理論を概説した後、分子マニピュレーションや生命の起源に関する再構成実験などの非平衡ソフトマターに関連した最新の知見を紹介する。さらに後半では、界面駆動の流れと輸送現象を自律的運動に転換するアクティブマターの力学を示すとともに、細胞内にみられる生命現象を捉える非平衡力学の展望を述べる。

1 はじめに

高等学校や大学初年度で扱う物理は、バネの張力はバネの自然長からの変位が比例する関係で結ばれている線形の力学である。また、熱力学でも温度が一樣で物質のやりとりが無いような熱平衡状態が対象である。しかし身の回りを見渡してみると、自然界では温度が一樣で摩擦無くなめらかに動く系は、むしろ例外的といえる。我々の身の回りは、そこかしこに熱源があり温度は不均一で、絶えまなく物質やエネルギーの流れによって熱平衡からはなれている。線形・平衡の外でおこる多様な現象を貫く物理法則を明らかにする分野が非線形・非平衡系の物理学である。

非平衡とは文字通り「平衡にあらざる状態」である。平衡状態にも温度が一樣な熱平衡、化学物質のみかけの濃度変化がない化学平衡があり、それらが破れた状態を広い意味で非平衡と呼ぼう。化学的な非平衡系として盛んに研究されてきた現象は Belousov-Zhabotinsky 反応 (BZ 反応) である。図 1(a) に示すのが BZ 反応で観察される典型的なパターンである。BZ 反応溶液に含まれる金属イオンの酸化還元状態によって溶液の色が赤と淡青に変化するが、その色は溶液面をみると周期的に変化していることがわかる。時間的・空間的に濃度が不均一化し、ラセンや同心円のような縞模様のパターンが現れる。また、縞模様に限らず、シャーレを攪拌しながら観察すると、溶液の色が時間とともに変化する振動現象が起こる。

BZ 反応そのものは生命現象とは関わりのない反応系であるが、驚くべきことに 2008 年になり、図 1(b)(c) に示すバクテリアがもつタンパク質反応系で BZ 反応に酷似した時空間パターンや振動現象が発見された [1][2]。バクテリア *Escherichia coli* は円柱状の形をした原核生物の細胞であり、その細胞分裂は円柱を等しく二つに分ける等分配で行われる。*E. coli* の細胞分裂に関連するタンパク

質 MinD は、細胞の左半分と右半分を交互に行き来する波のようにふるまう [1]。図 1(c) にあるように、細胞の端に選択的に局在し、なおかつ一所にとどまらず両極を行き来するのである。また、別のタンパク質 MinE は、MinD が存在しない場所に留まる性質を持ち、なんと細胞の分裂面を「真ん中」になるように決定する。

2つのタンパク質は反応拡散系でいうところの活性化因子 (MinD) と抑制因子 (MinE) の役割を果たしている。図 1(b) に示すように、MinD と MinE の2つのタンパク質を2次元の脂質膜にふりかけると、驚くべきことに反応拡散系で見られたようなパターンが再構成される [2]。ラセン状パターンの波長は細胞の長さ甚至比ると大きい、他のタンパク質や脂質分子の組成に寄って波長が変化し、細胞内では細胞の長さ程度に調節されている [3]*1。

図 1 にまとめてあるように、平衡から離れた系にみられるダイナミクスを理解することが巡り巡って細胞分裂という本質的な生命現象の理解につながっている。バクテリアに限らず、細胞性粘菌という社会性アメーバ細胞も細胞膜直下でのリン脂質関連タンパク質は、ラセンや回転波のような局在パターンを示すことが明らかになっている [4][5]。この反応系の下流にはアクチンという細胞形態を制御する骨格系があり、細胞の自発的な変形や運動を制御すると考えられている [6]。

反応拡散系が結ぶ物理学と生命科学の邂逅は、非平衡系に固有のダイナミクスが複雑な生命現象の解明に新たな視点やツールを与えることを如実に示している。本ゼミでは、生命科学と非平衡系の物理学の狭間にある新たな系として、界面駆動の流れと輸送現象に注目する。本稿で示す非平衡力学は

- 生命の起源における化学進化説
- 細胞内における輸送現象の理解と制御
- ミクロ・ナノスケールでの分子操作技術
- 自律的に動く粒子 (アクティブマター)
- 人工分子機械とエネルギー変換デバイス

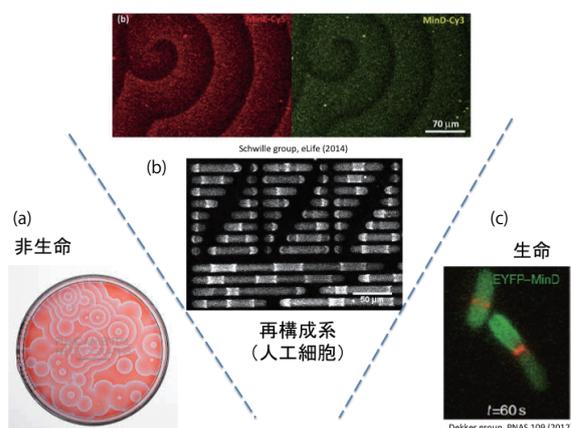


図 1 無生物と生物にみられる反応拡散ダイナミクス。(a) BZ 反応と (b) バクテリアの MinD と MinE タンパク質反応系でみられる表面波。(c) MinD と MinE のバクテリア内での局在 [1][2][3]。

*1 細胞分裂で生まれる2つの娘細胞の形や体積が「なるべく同じ」になるためには、バクテリアの真ん中で分裂するのが最も単純である。私たちがパンを二等分するときには、端と端から目分量で距離を測って真ん中あたりをつけ、ぐいっと割って分割する。細胞は距離を測る道具として、反応拡散系のパターンを利用していることがわかる。自然界には色々なバクテリアがあるのであるが、納豆菌でも同じような仕組みで細胞の真ん中を決めていることがわかっている。では、原核生物の分裂の共通メカニズムとして非線形現象が使われている！といたいところではあるが、残念ながら *minE*, *minD* は必須遺伝子ではない。これを持たないバクテリアも立派に自己複製している。遺伝子の相溶性が低くても機能的には反応拡散系は進化的に保存されている、と考えるのは最近のシステム生物学とか定量生物学の潮流である。

など多数の領域への波及が期待される。本ゼミでは、関連する非平衡力学の基礎を概説し、非平衡ソフトマターやアクティブマターの物理学の進展に触れる。最後に、いかにして生命現象を捉える非平衡力学へと発展してゆくか、その展望を述べたい。

2 流れの力学概論

本ゼミの主題は生体高分子のような水溶液系における輸送現象である。半導体中ではキャリアとなる電子（あるいはホール）の輸送が電位の勾配や温度の勾配に比例する力として与えられる。水溶液中の輸送現象が半導体や固体中の電子系の輸送現象と本質的に異なってくる点は、溶媒の存在そして溶媒の流れである。そこで流体の運動方程式である Navier-Stokes 方程式について概説した後、微小な系では慣性項を除いた Stokes 方程式が実質的な運動方程式になることをおさらいしておく。

2.1 Navier-Stokes 方程式

われわれは一般的に、物質の状態を固体・液体・気体の3種類に区分している。中でも液体と気体は容易にその形や体積を変化させる、‘流れる’性質を持っている。‘流れる’という共通の性質から液体・気体を総じて「流体」と呼び、流体力学は流体の運動を調べる学問である。流体のみならず固体も含めて物体は原子や分子で構成されているが、流体力学では微細な構造までは考慮せず、構成要素の平均的な運動を連続体として調べるのである。系を連続体として扱う上で、流れを特徴づける代表的な長さ L が分子などの構成要素の平均自由行程 λ より十分大きい必要がある。この2つの長さを用いて無次元数、Knudsen 数 $K_n = \lambda/L$ を定義したとき、 $K_n \ll 1$ であれば系は連続体として扱うことができる。これは、系の代表的な長さが構成要素の平均自由行程より大きいときには要素間での衝突が頻繁に起こり、エネルギー・運動量が平均化され、空間的に連続なもの（連続体）として扱えるからである。これを拡張し、水のように質点と見なせないながらも動き流れる物体の流れを \mathbf{u} とし、一般的な運動方程式を考えよう。流体要素に働く力としては面積力 p_{ij} のほかに体積力 \mathbf{K} がある。これらより、流体の運動方程式は次のように導かれる。

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \frac{1}{3} \mu \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{K} \quad (1)$$

式(1)は Navier-Stokes 方程式と呼ばれ、粘性流体の運動を記述する方程式として知られている。この式の左辺第2項は慣性による力、右辺第2, 3項は粘性による力を示している。流体が縮まないもの ($\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$) とすると右辺第2項が落ちて

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{K} \quad (2)$$

となる。Navier-Stokes 方程式は左辺第2項に非線形項を含んでおり、方程式を解くのは極めて困難で、いまだ一般解が導かれていない。しかし近似や境界条件を設定することで、特殊条件下における流動の解は求めることができる。

2.2 質量保存則

空間の各点における各成分の密度の変化は、その点での流入・流出によるものと化学反応などの生成消滅によるものがある。これを成分 k について式で表すと、 k の質量密度 ρ_k に対する連続の式

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k) = \sigma[\rho_k] \quad (3)$$

となる。 \mathbf{v}_k 、 $\sigma[\rho_k]$ はそれぞれ、成分 k の流速と生成速度である。ここでは生成消滅がないものとして考えると、連続の式 (3) は質量保存則

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}_k) = 0 \quad (4)$$

となる。流速 \mathbf{v}_k は中心速度 $\mathbf{v} = \sum_k \mathbf{v}_k$ と拡散流 $\mathbf{J}_k = \rho_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v})$ に分けられ、式 (4) は

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_k \mathbf{v}) + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = 0 \quad (5)$$

と書くことができる。式 (5) のすべての成分の和をとると、空間全体での質量保存則

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (6)$$

となる。ただし、 $\rho = \sum_k \rho_k$ である。式 (6) のように空間上のある点における質量密度 ρ の時間変化は、その点における拡散流 $\rho \mathbf{v}$ の発散、すなわち単位体積あたりの質量の出入りかつり合い、系のあらゆる点で質量保存則が成り立つことがわかる。

2.3 低レイノルズ数の流体力学：Stokes 方程式

Navier-Stokes 方程式の左辺第 2 項 $\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u}$ は「流れによって運ばれる運動量の時間変化」を表す慣性項であり、 10^0 m (メートル) から 10^3 m (キロメートル) あるいはそれ以上に大きなスケールで起こる対流や乱流の出現に寄与する非線形性を与える。しかし、本ゼミで主として扱う題材は、より小さなスケール 10^{-6} m (マイクロメートル) から 10^{-3} m (ミリメートル) 程度の細胞や微小な系である。こうした小さな系で成立する流れの支配方程式を考えてみよう。

まず式 (2) を特徴づける係数を導くために方程式の無次元化を行う。代表的な流速 U 、代表的な長さ L ^{*2}、代表的な圧力 $P_0 = \rho U^2$ を用いると方程式は次のように無次元化される：

$$\frac{\partial \hat{\mathbf{u}}}{\partial t} + (\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\nabla})\hat{\mathbf{u}} = -\hat{\nabla} \hat{p} + \frac{1}{Re} \hat{\nabla}^2 \hat{\mathbf{u}} + \hat{\mathbf{K}} \quad (7)$$

$$\hat{\nabla} = \frac{1}{L} \quad (8)$$

$$Re = \frac{\rho U L}{\mu} \quad (9)$$

*2 ∇^{-1} の寄与

ここで、ハット[^]は式(8)を除き無次元化を意味する。式(7)の右辺第2項にあらわれた Reynolds 数 Re は慣性項と粘性項の比をとった無次元数である。Reynolds 数は系の流れの特徴を示す指標として用いられ、2つの異なる流れでも Reynolds 数が同程度であれば力学的に相似性を示す (Reynolds の相似則)^{*3}。すると、典型的な長さがマイクロサイズになるような系では Reynolds 数が小さくなることを意味しており、水中では $Re \ll 1$ という関係がなりたつため、Navier-Stokes 方程式の慣性項は粘性力に比べて十分小さく、無視してもよい^{*4}。水や油がゆっくりとした速度で流れている場合、流体を構成する分子の密度は空間的にも時間的にもほとんど変化しない非圧縮条件が成立し、慣性項を無視する近似が行える。さらに速度が変化しない流れの場合、Stokes 方程式と呼ばれる以下の形に簡略化される。

$$0 = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{F} \quad (10)$$

Stokes 方程式は線形方程式で解析的に扱いやすく、障害物がおかれたり複雑な場合でも個別に解いた速度場を重ね合わせる (足し合わせる) ことで流れを求めることができる。マイクロなスケールで起こる液中の輸送現象に対する流体力学的効果の寄与や、細胞遊泳における流体の影響も、Stokes 方程式であれば比較的扱いやすくなる。

3 界面駆動の輸送と流れ

3.1 拡散泳動

前節までに、流体の運動方程式をおさらいした。本節では、外部から熱力学変数 (温度や濃度) の勾配がある系に生じる輸送現象と流体力学的効果について概説する。第一に、ある溶質の濃度勾配が与えられた状況で界面近傍に流動が生じる「拡散泳動」とよばれる現象について示したい。

溶液中において流体の速度に差が生じることをずり流動と呼ぶ。溶液中のずり流動は連続的に変化するが、溶質のサイズ程度のスケールでは壁の固い表面上で流速が0になるため、ずり流速に不連続性が現れる。このとき壁の表面は滑りなし境界と呼ばれる。このように、溶質サイズのスケールにおいて壁の表面上では溶液中とは異なったダイナミクスが現れる。バルク溶液中 ($y \rightarrow \infty$) の溶質濃度を c^s とし、鉛直 y 方向の原点 $y = 0$ より下には固体の壁が存在する系を考える。さらに水平 x 軸方向に溶質濃度勾配 $\frac{dc^s}{dx}$ が定常的に維持されている状況としよう。図2にこれらの過程を模式的に示した図を与えておく。

壁と溶質はいずれも電荷を帯びておらず、表面から粒子スケールの距離では電気双極子とファンデルワールス力によって排除体積効果を受ける。すると溶質は自身の流体力学的半径に相当する程度には剛体球とみなされ、実効的な反発力が作用していると考えられる。その平均力によるポテンシャルを Φ とする。固い表面と剛体球を考えると平均力は斥力になるので、 Φ はハードコアポテンシャル

^{*3} また、右辺第1項 $\mu \nabla^2 \mathbf{u}$ は流体が動く速さが場所毎に違った場合に、その差を滑らかにしようとする粘性力の効果を表す。

^{*4} マイクロメートルくらい小さなスケールになると、もはや慣性の効果は効かなくなり、あたかも水飴の中を泳ぐかのようにとろとろとした環境の中での運動になることを意味する。

ル^{*5}となる。ポテンシャル Φ は表面からの距離 y で決まり、表面付近の溶質の濃度 c はボルツマン分布の表式 $c(y) = c^s \exp(-\Phi(y)/k_B T)$ で表される。このとき $-\nabla\Phi$ の力が流体に働き、単位体積当たり $-c\nabla\Phi$ の体積力がはたらくことがわかる。

流体中において正味の力は0になるので、表面付近で表面に垂直な方向 (y 方向) と平行な方向 (x 方向) で運動量のつり合いから

$$\frac{\partial p}{\partial y} + c^s \frac{\partial \Phi}{\partial y} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial p}{\partial x} - \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = 0 \quad (12)$$

が得られる。ここで p は静水圧、 η は流体の粘性、 v_x は表面に平行な方向のずり流速である。これらから $y \rightarrow \infty$ におけるずり流速 v^s が

$$v^s = -\frac{k_B T}{\eta} \int_0^\infty y [\exp(-\Phi/k_B T) - 1] dy \frac{dc^s}{dx} \quad (13)$$

と導かれる [7]。非荷電粒子の場合、溶質中の壁の表面に平行な濃度勾配 dc^s/dx に比例したずり流速が生じる。ずり流動の方向は濃度勾配で一意的に決まるのではなく、表面付近での溶質のポテンシャル $\Phi(y)$ に依存して濃度の高いほうまたは低いほうへ流動が生じる [8][9]^{*6}。

濃度勾配下で起こる拡散泳動現象は古くから知られているものの、その研究が活発化したのは近年になってからである。その背景として、顕微鏡技術や高分子物理学の進展から、マイクロメートルスケールの微小非平衡系の理解が飛躍的に進み、線形非平衡の範囲で高分子やコロイドといったソフトマターに見られる多様なダイナミクスを解明する機運が高まりを見せていることが挙げられる。とりわけ細胞の活動を支える化学反応や空間パターン形成は、タンパク質や RNA といった高分子を細胞内で運搬し、適切な時刻に適切な場所へ局在させることが必須である。真核生物ではこうした輸送過程には Myosin, Kinesin, Dynein といったモータータンパク質が関与するが、原核生物には相同なモータータンパク質が見つかっておらず何らかの輸送現象を利用している可能性を指摘する動きもある [10][11]。したがって生体分子やソフトマター系の輸送現象から得られる知見は、将来的に細胞機能の物理的理解にも波及する可能性を秘めている。

3.2 Ludwig-Soret 効果、熱泳動現象

水溶液中で温度勾配を形成したとき、溶質分子が温度勾配に沿って輸送される現象は熱泳動または Ludwig-Soret 効果 (単に Soret 効果とも)、または熱泳動現象と呼ばれる [12][13]。Soret らの観察は、水よりも比重が高い電解質が温度勾配下で低温側に濃縮されていることを観察した実験事実によるものである。温度勾配は熱流を生み出す熱力学的力の起源である一方で、水溶液中に形成された温

*5

$$\Phi(y) = \begin{cases} \infty & (0 < y \leq \lambda) \\ 0 & (y > \lambda) \end{cases}$$

。ただし λ は排除体積効果が及ぶ特性長で、溶質の流体力学的半径程度の大きさである。

*6 さらに興味深い例は、荷電した壁との相互作用を考える場合である。荷電した壁の表面付近には電気二重層が存在するため、表面に平行な電場が印加されると体積力が生じる。その詳細は Anderson の論文 [7] に詳細が記載されているため、興味ある場合には一読を薦める。

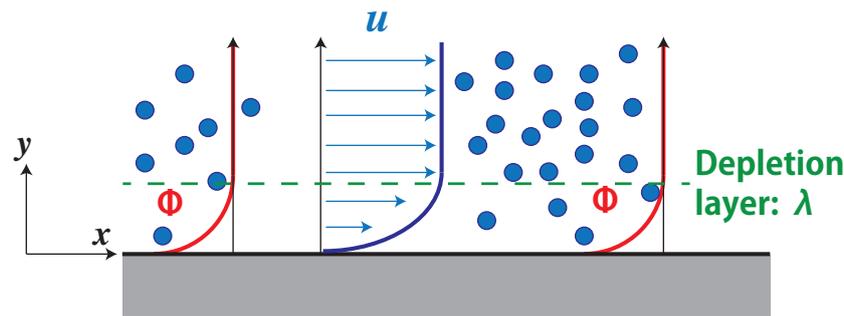


図2 拡散泳動の模式図。溶質と固体表面の間の相互作用は斥力の排除体積効果を想定している。

度勾配は物質の拡散流をも生成するのである。ただし、分子輸送が起これども、その輸送方向は自明に定まるものではないことに注意したい。一般に、水溶液中の熱泳動では、水よりも比重の大きな溶質や溶媒であれば、それらの運動速度は水分子よりも小さくなるため比重の大きな物質群は低温側へと運ばれる(図3)*7。とりわけ興味深い点は、熱泳動が温度勾配に由来する輸送現象であるにも関わらず、その輸送速度や方向には分子の熱伝導率や熱容量といった熱に関わる物性がほとんど関与しない点である。この事実は、分子や粒子の熱的な性質というよりもむしろ、水と分子が相互作用する表面近傍での熱力学的な性質が重要な役割を果たしていることを示唆している。輸送現象と単純に述べると、電場下の荷電粒子の輸送現象のアナロジーで”外場”が代わっただけと感じられるかもしれない。しかし、温度勾配下でおこる輸送現象である熱泳動は、熱伝導率や表面電荷などの物質に固有の性質ではなく、粒子と溶媒間の界面の性質に依存している。粒子の表面電荷と電場の大ききで泳動速度が決まる電気泳動とは様相が異なり、そのため温度勾配から粒子の輸送が生じる物理的な起源はより複雑である。温度勾配の下で分子は速度 $\mathbf{v}_T = -D_T \nabla T$ で輸送されるとする。ここで D_T は熱拡散係数と呼ばれ、単一の溶質分子が一定の温度勾配 ∇T の下で移動する速度が線形である範囲内における、熱拡散の速度係数である。

温度勾配下の溶質分子の流束は

$$\mathbf{j} = -D \nabla c - c D_T \nabla T \quad (14)$$

である。ここで c は分子濃度である。熱泳動による分子の空間濃度の定常分布を次のような系で求めることができる：図3(a)のように、空間のある一点に熱源があり、連続的な温度分布 $T(r, \theta)$ を形成している。ここで熱源を中心として2次元極座標をとる。 r は加熱点からの動径距離 r であり、角度 θ は基準となる軸となす角度である。ただし空間2次元平面における熱の拡散は当方的であると考えると、温度分布は角度 θ によらず動径距離 r によって定まる対称な分布であることができる。したがって以下では温度分布は原点からの距離で定まる温度 $T(r)$ であるとする。そして、温度分布の最大値は原点において $T(0) = T_{max}$ とし、無限遠点の温度 $T(\infty) = T_0$ をバルクの溶液中の温度と定める。 $c_0 = c(\infty)$ とバルクの分子濃度を与え、 $S_T = D_T/D$ と定義される Soret 係数を導入すると、定常状

*7 しかしながら、これは水分子と第2の成分の分子が独立で強い相互作用を持たないような理想的な場合に限られる。例えば、界面活性剤分子のように水分子との親和性に特徴を持つ分子では、輸送方向が逆転することが知られている。さらに、溶媒にエタノールを混合するなどして溶媒の極性を減じることで輸送方向の反転が生じることが報告されている。このように、Soret 効果の一般的な性質について、ひとつの物理的・微視的メカニズムから論じることは今なお困難である。

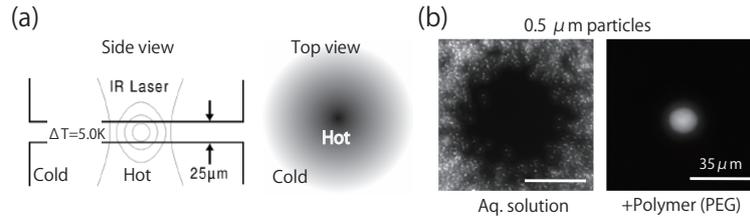


図3 温度勾配下の輸送現象 (Soret 効果)。コロイド粒子を溶質とし、水溶液中と高分子溶液中で輸送方向が反転する [14][16]。

態の溶質の濃度分布は

$$c(r) = c_0 \exp[-S_T(T(r) - T_0)] \quad (15)$$

と求めることができる。この表式からわかるように、分子濃度は Soret 係数と温度差 $\Delta T = T - T_0$ の積に指数関数的に比例する。図 3(b) の左側に示すのが、溶液中で形成された温度勾配下で荷電コロイド粒子が高温側から低温側へと輸送されることで、高温の中心付近で粒子数密度が減少している様子である。本稿で取り上げる研究で用いられている溶質は、荷電コロイド粒子や荷電高分子 DNA、そして電氣的に中性な高分子ポリエチレングリコール (PEG) であるが、いずれもが高温側から低温側に輸送される。定常状態における濃度分布は、いずれも正の Soret 係数 ($S_T > 0$) をもつ温度差の指数関数に従うことが知られている [14]。現象論的なモデルは種々の実験結果と整合しているが、Soret 効果について微視的な力学的描像から輸送係数 D_T の表式を得るといった理解には未だ到達できていないことを付記しておきたい。近年になり、荷電した高分子や荷電コロイドでは表面の電荷分布状態が輸送速度に大きな影響を与えるという手がかりは得られた。しかし現時点では、輸送方向と速度の係数を正確に予測することは困難であり、非平衡統計力学における難問の 1 つに数えられている [14][15]。

4 非平衡クロス効果

4.1 競合する熱泳動と拡散泳動

これまでは溶媒の水分子と第 2 の成分である高分子や微粒子が含まれる二成分系の水溶液における Soret 効果について論じた。二成分目の分子や粒子は定常状態における分布は温度差の指数関数に従い、個々の分子の性質に応じて Soret 係数は異なるものの高温側での枯渇という点で同様の現象を示す。それでは、第 3, 第 4, ... と成分が増えていっても低温側への熱泳動現象という挙動は変化しないのであろうか。この問題について、高分子水溶液中の温度勾配下における非平衡クロス効果について説明する。

液中に 2 種類の溶質が含まれた混合水溶液系を考える。水を第 1 の成分とすると、2 種の溶質がそれぞれ第 2, 第 3 の成分であり、それぞれの局所濃度を c_1, c_2 とする。このとき第 2 の成分は PEG のように慣性半径が小さい高分子 PEG (溶質 A) を想定し、第 3 の成分にそれよりもサイズの大きな DNA や荷電コロイド (溶質 B) を想定する。すなわち、それぞれの慣性半径を a_1, a_2 としたとき、 $a_1 \ll a_2$ が成立するとする。

次に、与える温度勾配を定める。温度分布は前節と同様に空間一点において加熱点があり、その周囲で滑らかな温度分布を定常的に形成している。加熱点に対して角度方向には対称であるから、ある角度に注目し動径軸方向を z 軸として、温度分布 $T(z)$ を定める。すると同様の座標系を取るとともに、定常状態を論じるため2種類の溶質の濃度は $c_1(z)$, $c_2(z)$ と改めて書き表し、無限遠点におけるそれぞれの濃度を $c_{1,0}$, $c_{2,0}$ とする。無限遠点の濃度は温度勾配が無い状況でのバルクの溶質濃度に等しい。この2つのバルク濃度には $c_{1,0} \gg c_{2,0}$ という大小関係が成立する初期状態にあるとしよう。もし温度勾配下で2種の溶質間の相互作用が無視できると考えれば、それぞれの溶質の濃度分布は独立に定まる。溶質 A と溶質 B の拡散係数をそれぞれ D_1, D_2 、熱拡散係数を $D_{T,1}, D_{T,2}$ とする。ただし A は B に比べ分子サイズが小さいため B からの拡散泳動の寄与はないものとする。すると溶質 A と B の濃度流束 $\mathbf{j}_1, \mathbf{j}_2$ は

$$\mathbf{j}_1 = -D_1 \nabla c_1 - c_1 D_{T,1} \nabla T \quad (16)$$

$$\mathbf{j}_2 = -D_2 \nabla c_2 - c_2 D_{T,2} \nabla T + c_2 \mathbf{u}_{diff} \quad (17)$$

となる。ここで \mathbf{u}_{diff} は拡散泳動速度である。この拡散泳動の速度を求めるために、とある座標 $z = z_0$ にある単一の溶質 B に注目し、その重心を原点にとった新たな極座標系を考えよう。

PEG 分子はコロイド表面で枯渇層を形成し、その斥力相互作用を表す短距離のポテンシャルを $U(r)$ とする。 r は、コロイドの重心から PEG 分子までの動径距離である。温度勾配のない熱平衡系での PEG の溶液中での分布はボルツマン分布 $c_1(r) = c_{1,0} \exp[-U(r)/k_B T]$ に従うものとする。そして、 z 軸方向に温度勾配 dT/dz が定常的に形成されている非平衡系を考える。このとき、PEG は Soret 効果によって濃度勾配を形成する。しかし、その濃度勾配のスケールは温度勾配と同程度であり、コロイド表面との短距離相互作用のスケールよりもはるかに長い。すると、PEG の濃度分布は次式で近似的に表される。

$$c_1(r) = c_{1,0}(z) \exp[-U(r)/k_B T] \quad (18)$$

このような濃度勾配中に分散する単一のコロイド粒子に作用する力はどのように分解されるのだろうか？まず、コロイド粒子から単一の PEG 分子に作用するポテンシャル力は $-\nabla U$ であり、一方で溶液中の全 PEG 分子から粒子に及ぼされる力は $\mathbf{f} = c_1(r) \nabla U(r)$ となることがわかる。ただし ∇ は z 方向に関する微分である。この力 \mathbf{f} は

$$\mathbf{f} = -\nabla(k_B T \delta c_1) + k_B T \left(S_{T,1} - \frac{1}{T} \right) \delta c_1 \nabla T \quad (19)$$

となり、 $\delta c_1 = c_1 - c_{1,0} = c_{1,0}(z)(\exp[-U(r)/k_B T] - 1)$ である。PEG の Soret 係数 $S_{T,1} = D_{T,1}/D_T$ を用いて $\nabla c_{1,0}(z) = -c_{1,0} S_{T,1} \nabla T$ であることから、第一項は等方的に作用する PEG の

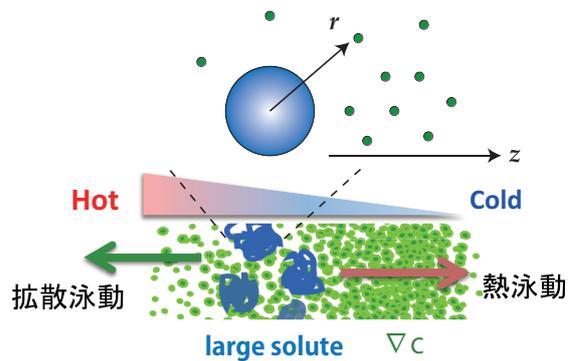


図4 非平衡クロス効果の概念図

浸透圧差を表している。しかし、非圧縮性の Stokes 方程式でとらえると、この勾配は静水圧 P (スカラー量) の勾配と釣り合いが成り立つため、流体に作用する合力は 0 である。したがって、バルクの流体では静水圧と浸透圧が至る所で釣り合い、その勾配が互いに打ち消し合うような状態に緩和する。一方で、 \mathbf{f} の第二項 $f_0(r)$ はポテンシャルを受けて作用する項であるためコロイド粒子近傍で有効になる力を表している。するとこの力とバランスを保つ作用として、コロイド表面近傍でわずら流動による応力が挙げられる。したがって応力テンソル $\mathbf{\Pi}$ は $\nabla \cdot \mathbf{\Pi} = f_0(r)\mathbf{e}_z$ のように表され、 $\nabla \cdot \mathbf{\Pi} = \nabla^2 \mathbf{v}$ となる流動がコロイド表面に発生することで、粒子を高分子濃度勾配下で輸送する拡散泳動が誘起される。コロイド粒子は PEG 濃度勾配下で等速度で輸送されるとすれば、粒子に作用する外からの合力 F_{tot} は 0 である。また、コロイドと高分子間に作用するポテンシャルの具体的な形を与え、コロイド表面における流れの速度を求めることから粒子の輸送速度を導出できる。ポテンシャル $U(r)$ はハードコアポテンシャル

$$U(r) = \begin{cases} \infty & (a_2 < r \leq a_2 + \lambda) \\ 0 & (r > a_2 + \lambda) \end{cases}$$

とすると、拡散泳動速度は

$$\mathbf{u}_{diff} = \frac{k_B T}{3\eta} \left(S_{T,1} - \frac{1}{T} \right) \bar{c}_1 \lambda^2 \nabla T \quad (20)$$

で得られる。 \bar{c}_1 はバルクの溶質濃度を表す平均値である。そして十分に粒子が低密度で分散している状況では、次式が成立する：

$$\mathbf{j}_2 = -D_2 \nabla c_2 - c_2 D_{T,2} \nabla T + c_2 \frac{k_B T}{3\eta} \left(S_{T,1} - \frac{1}{T} \right) \bar{c}_1 \lambda^2 \nabla T \quad (21)$$

あるバルクの PEG 濃度 $c_{1,0} \approx S_{T,2}/(2\pi S_{T,1})$ において拡散泳動と熱泳動が至るところで釣り合いコロイド粒子が高温側あるいは低温側へと偏りをみせる輸送が全く起こらなくなる点があり、その PEG 濃度を境にして輸送速度の符号が反転するのである [16]。そして、図 3(b) に示すように、十分に大きな \bar{c}_1 になると熱泳動による高温側からの輸送を凌駕し、むしろ低温側から高温側への輸送が優勢になる。従って三成分系の高分子溶液における温度勾配下の輸送現象は「Soret 効果と拡散泳動の 2 つの輸送が競合する」効果といえる。

図 4 に図示するように、単一の外部勾配のもとで 2 つの輸送現象が競合することから、本現象を「非平衡クロス効果」と呼ぶ。

4.2 非平衡クロス効果と秩序形成

さらに、三成分系の高分子溶液における Soret 効果では、局所的な粒子・分子分布のパターン形成を誘導しうることが示されている (図 5(a))。前節と座標の取り方を 2 次元極座標系にし、加熱点に原点をとって、動径距離を r とする。平均値ではなく局所溶質濃度に依存する形の一般的な拡散泳動速度は

$$\mathbf{u}_{diff} = \frac{k_B T}{3\eta} \left(S_{T,1} - \frac{1}{T} \right) c_1(r) \lambda^2 \nabla T \quad (22)$$

で与えられる。 $S_{T,1}$ に比べて $1/T$ は十分小さいとして、定常状態での溶質 B の濃度分布は

$$c_2(r) = c_{0,2} \exp[-S_{T,2}(T(r) - T_0) + (c_{1,0} - c_1(r))V] \quad (23)$$

となることがわかる [17]*8。ただし、 $V = 2\pi a_2 \lambda^2$ であり、 $\nabla c_1 = -S_{T,1} c_1 \nabla T$ を利用した。Soret 効果と濃度勾配による拡散泳動の項が符号を反対にして加算された値の指数関数となっており、2つの輸送現象が競合した効果であることが容易に理解できる。また、 $c_2(r)$ は極大値をもつため局所的な濃縮を示し、熱源を中心としたリング状のパターンを形成することがわかる。

図 5(b) に示すように、荷電コロイド粒子や DNA が一定の PEG 濃度の範囲内でリング局在が現れることや、図 5(c) にみるように粒径の異なる粒子らを温度勾配を印加するだけで溶液中で分離する Thermal separation が起こることが明らかになっている [17]。さらに Maeda らの研究から、非平衡クロス効果の輸送速度には粒径、分子サイズ、分子構造に依存性があることが示されている [18]。拡散泳動の寄与を考える際に輸送される物質の表面を partial slip boundary とすると拡散泳動速度の粒径依存性が現れる (未発表)。固体や分子表面での流れを考慮することが、非平衡系の輸送現象を理解する上で重要であることを示唆する結果でもある。

また、この現象の理論的モデルが示唆する点として、マテリアルの電磁気学的な性質 (表面電荷や磁化率) や熱的な性質 (熱伝導率) によらずに輸送できることが挙げられる。この特徴は、分子操作という観点に立つと、溶媒よりも大きな誘電率をもつ微小物体を集光レーザーで操作する光ピンセットと異なり、誘電率など物質固有の電磁気学的性質によらず、輸送される溶質のマテリアルの詳細によらない新たな分子操作の原理となる [19][20][21]。

4.3 非平衡輸送現象と生命の起源の接点

これまでに温度勾配下の Soret 効果と拡散泳動との競合による非平衡クロス効果を概観した。Soret 効果のみならず、温度勾配下の熱対流現象は冒頭の反応拡散系のパターン形成と並んで最も研究が盛んに行われている現象である。興味深いことに、Braun と Libchaber は DNA および耐熱性 DNA 複製酵素を含む反応溶液内で熱対流を発生させると、その周期的流れにのる DNA が高温側 (96°C) と低温側 (60°C) を行き来することで、指数関数的に DNA 分子数が増殖する分子レベルの自己複製が実現することを実験的に示している [22]。細胞内での DNA 複製においては、その二本

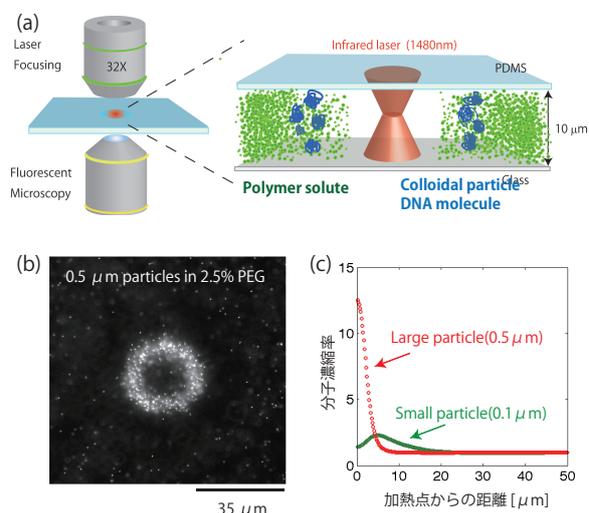


図 5 非平衡クロス効果による微粒子・分子のリング形成とサイズ分離。(a) 実験系の模式図、(b) 温度勾配・濃度勾配下のリング形成、(c) 温度勾配下の分離現象 Thermal separation [17][18]。

*8

$$\frac{\nabla c_2}{c_2} = -(S_{T,2} - 2\pi a_2 \lambda^2 S_{T,1} c_1) \nabla T = -S_{T,2} \nabla T - V \nabla c_1$$

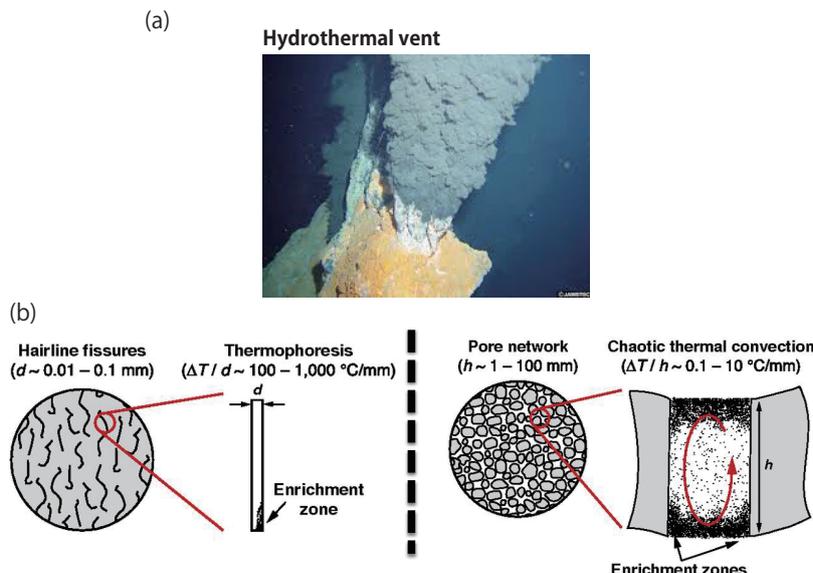


図6 (a) 熱水系と (b) 温度勾配下の非平衡現象。輸送現象や熱対流現象が化学進化を加速させ、複雑な生命システムの誕生に導いた！？

鎖構造をほどこき、半保存的な複製を行うために複雑な複合体を形成して自律的に遺伝情報が複製される。熱対流と酵素反応の共存は、倍々に分子数を増幅していく単純なしくみを実現することを端的に示したという点で画期的である。さらに、Braun は熱泳動と熱対流の競合が、DNA を連結しながら濃縮する thermal trap を実現することなども示している [23][24]。

図6(a)に示すのは海底火山の熱水噴出口である。その内部では温度が $300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ にもなり、外界の温度は $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度の低温となる大きな温度差がある。熱水噴出口の岩石表面には小さな細孔があり(図6(b))、その長さは $0.1 \sim 1.0 \text{ mm}$ にあるため温度勾配としては $\nabla T = 0.1 \sim 1.0 \text{ K}/\mu\text{m}$ の巨大な温度勾配が形成されており、この値は我々が実験で用いている温度勾配と同程度である。熱水噴出口にも様々な種類があることが知られており、海底火山ではなくとも間欠泉のような場でも巨大な温度勾配が存在する。こうした熱エネルギー源とともに、鉄硫黄クラスターという金属触媒の役割を果たす鉱物をもつことが、多くの地質学者や化学者らから熱水系が生命の起源の舞台であると信じられている理由でもある。自然界はキャピラリーのように単純な系ではないが、岩石内部の多孔質性の領域をもした環境では複雑な対流現象が生じる。乱れた対流下では、Soret効果と熱対流の競合同様に物質を濃縮することが可能であるとする報告されている[25]。

分子を濃縮することは生命の起源における重要なステップであることを、改めて強調しておきたい。地球上で生きるありとあらゆる生物は、炭素、水素、酸素、窒素、硫黄、リンを基本的な構成元素としている。代謝の前駆物質として重要となるのはギ酸など、分子量が小さなカルボン酸や炭化水素化合物を基本としたものである。これらは当然、メタンが重合(縮重ともいう)して形成される炭化水素から出発するため、その重合によって得られる最終産物の濃度が高いことが重要である。しかし、平衡系の重合反応は、一つ新たな単量体が追加された化合物は、濃度が指数関数的に減少してしまう^{*9}。すると、代謝反応を十分な出発物質の量から出発するには、重合によって得られた分子が、

*9 重合反応が一定回数しか起こらず、全てが重合された分子にはならないという状況を想定している。長さ L の炭化水素

ランダムな反応の帰結として現れる急速な減衰よりも早く濃縮するプロセスが必要になることを意味している。

無論、遺伝情報を担う DNA や RNA もまた、ヌクレオチドとよばれる核酸が連なってできる高分子であるため、その起源にはこれらの分子を濃縮したり、あるいは機能的な構造をもつ分子を選択する物理的プロセスが不可欠である。すなわち、生命の起源を解決するには「自己触媒的な反応がなくとも、分子濃度を高める物理的プロセス」が、あらゆる段階で存在しなくてはならない。我々が示した非平衡クロス効果によるサイズ分離 [17][18] は、小さな溶質分子を含む溶液中に温度勾配が形成されることで、物質の大きさや構造に依存して濃縮・分離が起こることを示唆している。このような濃縮プロセス下では、ランダムに起こる DNA 連結反応であっても、その指数関数的な減衰が解消されて長大な分子が選択的に合成されると考えられる^{*10}。温度勾配下で起こる様々な輸送現象・流動現象は、複雑な生命システムが出現する確率を高めるのかもしれない。物理学から生命の起源にアプローチする学際的な研究から得られる理解は、新たな視点・概念を提供するであろう。

5 アクティブマター

5.1 非対称性と自律的運動

これまでに示した輸送現象は、外部からの操作によって系を非平衡にする「受動的な (Passive)」なものであった。ひとたび外部から作用しているポテンシャルを取り去れば、運動エネルギーの源や運動の揺らぎは系の温度 T で定まる平衡系へと緩和する。平衡状態では揺らぎとエネルギーは互いに切り離せない関係式で密接に結ばれている。この制約にとらわれないという意味でも、生命現象は平衡系とは異なる状態にある。例として自発的に動く細胞をあげる。運動のエネルギー源は内部の代謝により獲得するものであり、ブラウン運動のように水分子との衝突といった外部熱浴の温度で定まるものではない。また、個体間に「向きを揃えようとする」という相互作用が働く場合には運動量が保存せず、運動の揺らぎもまた熱浴となる外界の温度とは切り離される。その帰結として、自ら動く細胞の運動には平衡系に見られないような多様な相転移現象が実現するのである。近年、このような背景から、自律的に動く粒子、そしてその集団が見せる多彩な振り舞いを対象とした「アクティブマター」の物理学が注目を集めている。

アクティブマターは、実に多彩である。熱揺らぎが無視される大きな系、例えばヒツジや魚などの動物が挙げられる。実際のところ、その定義が曖昧であるせいもあり、自律的に動作するドローンがあれば、アクティブマターといえるかもしれない。よりミクロな系 ($1\sim 100\mu\text{m}$) では、バクテリアやアメーバ細胞など運動装置を兼ね備えた細胞が代表例となる。生きている細胞の運動はバクテリアのように水をかき出すだけでなく、クラミドモナスという微生物では水を引寄せ平泳ぎのような仕組みで動き、またアメーバ細胞は巧みに変形をしながら運動している。

聡明な読者においては、アクティブマターとこれまでの輸送現象の力学に一体何の関係が?と思われるのもうなずける。上記に示した運動する動物と微生物には、足やヒレ、エンジン、鞭毛など駆動

を得る確率分布を $p(L)$ とし、エントロピー $S = -\sum_p p(L)\log p(L)$ が最大化される平衡状態では確率分布は指数関数となるという、統計力学での議論と同様。

^{*10} 現在、この仮説を検証する実験を私の研究室で行っている。もしゼミの中で触れる時間があれば、簡単に紹介したい。

装置が備わっている。前後軸や運動装置の場所などで運動の方向性を定めており、外部から温度勾配や濃度勾配がなくとも自発的に運動している。既に述べたように輸送現象は与えられた温度場や濃度場の勾配に突き動かされた受動的な現象であり、場の勾配（ベクトル場）が輸送の速度ベクトルを定める。しかしながら、輸送現象で運ばれていたコロイド粒子が「極性という自由度を獲得し、表面近傍で局所的な濃度勾配を生み出す」仕組みを得ることが出来れば、どうなるであろうか。一様なスカラー場の中においても、ブラウン運動とは異なる持続的なベクトルの運動が実現し、界面駆動の輸送現象を自律的な運動に転換する人工アクティブマターが創出されると期待できる。

この発想に基づき、微粒子が自らイオン濃度の勾配を作り出すことであたかもエンジンを搭載したかのように素早い速度で動き回る「自己駆動粒子」が実現された。図 7(a) に示すのが、半球面の表面特性を変えた自己駆動型のコロイド粒子で、Janus 粒子とよばれる。Janus 粒子は球形であったりロッド状であったり様々であるが、半球に金属被膜がコートされて前後軸が与えられている。金属が Pt であると過酸化水素水を分解して酸素分子の濃度勾配が形成され、周囲には水の流れが生じることで自身を前方にむかって押し出すようにして動くという仕組みであり、非生物のアクティブマターとして活発に研究がなされている [26][27]。

前述のように、Janus 粒子の前後では溶質の濃度分布 c が濃度勾配を形成している。このとき、粒子表面に沿った方向の濃度勾配成分のみが拡散泳動に寄与するため、粒子表面における拡散泳動速度 \mathbf{u}^s は次の式で与えられる：

$$\mathbf{u}^s = \pm \frac{k_B T}{\eta} \lambda^2 \nabla_{\parallel} c \quad (24)$$

ここで、 λ は溶質と粒子表面との相互作用距離を表す。さらに拡散泳動による流れを粒子表面全体で平均すると、粒子の運動速度 U と拡散泳動速度 \mathbf{u}^s は $U = -\langle \mathbf{u}^s \rangle$ である。ただし、 $\langle \cdot \rangle$ は粒子表面に沿う平均を表す。このことから、前後非対称性をもつ Janus 粒子の運動速度は

$$\mathbf{u} = -M_P \langle \nabla_{\parallel} c^s \rangle \quad (25)$$

ただし、 $M_P = \pm \frac{k_B T}{\eta} \lambda^2$ である。このように均一な濃度場であったとしても、粒子自体が持つ非対称性を通じて方向性を持った運動が実現される (図 7(b))。水溶液中を動く自己駆動粒子は、生き物ではないのだが、水をかき出しながら進む様はまるでバクテリアが水中を泳ぐかのようなのである。Janus 粒子はそれ自体が非対称性をもつものであったが、次節では自発的運動が対称性を破り自律的な運動をしめす「泳ぐ水滴 (Swimming droplet)」をとりあげたい。

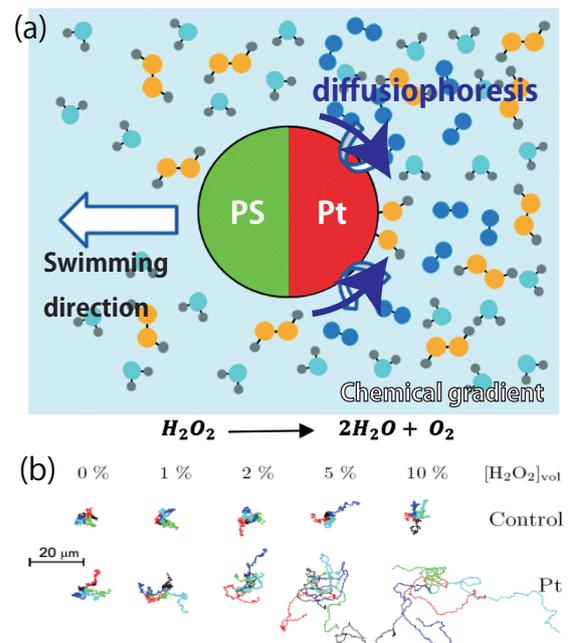


図 7 アクティブマターとしての Janus 粒子。(a) 半球面に金属が被膜された Janus 粒子が輸送現象を利用して動く模式図。(b) 過酸化水素水の存在下での Janus 粒子の運動。[26]

5.2 泳ぐ水滴と対称性の破れ

Z. Izri らは、ある種の界面活性剤^{*11} を分散させたオイルの中に、半径 $50\ \mu\text{m}$ 程度で等しいサイズの純水の水滴を生成するシリコンデバイスを作成し、水滴を観察した。すると図 8 に示すように、油の中に水が浮かんでいるだけであるはずなのに、この水滴は自発的に動き始めた！！バクテリアの鞭毛のような運動装置も持たず、Janus 粒子のように物質自体が非対称性を持っているわけでもない。まぎれもなく種も仕掛けもない、、、といたいところだが、「仕掛け」はないが「種」はある。

泳ぐ水滴においては、その周囲にある溶質（界面活性剤）の濃度分布が重要となる。溶質の移流拡散方程式

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c = D \nabla^2 c \quad (26)$$

およびストークス流れ \mathbf{u}

$$\nabla^2 \mathbf{u} = \nabla p \quad (27)$$

に従って溶質の濃度分布が定まる。具体的な解を得る前に、泳ぐ水滴が溶質の濃度勾配の下で如何なる運動を示すかを考えてみよう。

運動が拡散によるものか、流動によるものかを表す無次元量の指標に Peclet 数 (Peclet number) が次のように定義される：

$$Pe = \frac{Ua}{D} \quad (28)$$

ここで U は物体の移動速度、 a は物体の半径、 D は物体の拡散係数である。 $Pe = 1$ を境にして運動の振る舞いは変化し、 $Pe \geq 1$ は物体の運動は拡散を凌駕し、駆動力によって突き動かされる状況が支配的となることを表す。典型的な微生物は $a=10\sim 100\ \mu\text{m}$ 、運動速度 U は $10\sim 100\ \mu\text{m/s}$ 、動かない状態での拡散係数 $D=10\sim 100\ \mu\text{m}^2/\text{s}$ であるから、 $Pe=1\sim 10^3$ となり自身の拡散は寄与していないという点が評価できる。

前述の溶質の濃度分布に立ち返ると、 $Pe \ll 1$ であれば濃度勾配 ∇c は拡散が支配し空間的に一様だ。すると $\nabla_{\parallel} c$ から応力 $\boldsymbol{\tau}^s = 0$ がわかり、水滴は動かず速度 $\mathbf{U} = 0$ となるであろう。一方で、 $Pe > 1$ であれば $\nabla_{\parallel} c$ はもはや 0 にとどまらず、そのわずかな揺らぎを通じて更に大きな移流が発生し、 \mathbf{u} は濃度勾配に依存することとなる。すると等方的な濃度分布を示す解が移流拡散方程式の安定解と保証されず、非対称的な濃度分布を示す状況が新たに出現する。詳細は参考論文 [29] に譲り、前章のように表面近傍の濃度勾配に駆動される流れを線形の範囲内で考えてみよう。

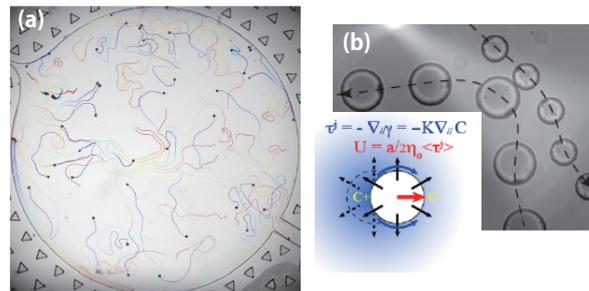


図 8 (a) 油の中に漂う円柱型の水滴が自発的に動き回る。(b) 水滴が動くメカニズムは Marangoni 効果に由来することを示す模式図 [28]。

*11 単一分子のなかに親水性と疎水性を異なる部位をもつもの。

5.3 水滴が泳ぐメカニズム

泳ぐ水滴は次第にその半径を減じていくことから、表面から微量の水を含むミセルが削出されていると考えられる。このミセルの放出が水滴表面に分布する溶質（界面活性剤）の濃度に不均一性をもたらし、水滴表面には運動の前後方向に対して表面張力勾配 $\nabla\gamma$ が生じる。水と油の表面を挟んだ応力差 τ^s が等しい力学的均衡にあることから*12、水滴の運動速度は次の式で与えられる：

$$U = \pm \left(\frac{3\eta_i + \frac{a}{\lambda}}{2 + \frac{3\eta_i}{\eta_o}} \right) \frac{k_B T}{\eta_o} \lambda^2 \langle \nabla_{\parallel} c \rangle \quad (29)$$

λ は水滴表面に垂直な方向へ、ミセルと水滴の相互作用を表す特徴的長さであり、 η_i, η_o はそれぞれ水滴内と水滴外（油）の粘性である。 η_o の方が十分大きいと考えることができるため、実験事実との比較から運動速度は次式で与えられる：

$$U = \pm \frac{k_B T}{2\eta_o} \lambda a \langle \nabla_{\parallel} c \rangle \quad (30)$$

M_M は濃度勾配に対する係数として、 $U = -M_M \langle \nabla_{\parallel} c \rangle$ と簡単化することもできる。放出されるミセルの体積を v_m 、水滴が単位時間・単位表面積辺りに放出するミセルの数を A とすると、水滴の体積変化率 $\kappa = |da/dt|$ は $A v_m$ に等しい。ミセルの拡散係数を D_m とすると、 $\langle \nabla_{\parallel} c \rangle \approx -A/D$ となることがわかる。ミセルの半径を δ とすると、水滴の移動速度は $U = \kappa a \lambda / \delta^2$ で得ることができ、水滴の移動速度が κa に比例することも確認されている [28]。また、この水滴の運動に関する Peclet 数は $Pe = \frac{M_M A a}{D^2}$ であり、その値はおおよそ 10^3 である。水滴が泳ぐメカニズムの起源は、界面近傍における微小水滴の流出に伴う張力勾配と随伴して生じる界面駆動の流れ（Marangoni 効果）にある。Janus 粒子のような仕掛けがなくとも、自律的な運動を示す極限まで単純化された例として興味深い。

5.4 集団運動

最後に、自己駆動する粒子が集まり、群れとなる「集団運動」について概説する。我々にとって認識が容易な空間スケール（約1メートル～100メートル）の群れの例としては、水族館で目にする美しい魚の渦、大空を自由に飛び回る鳥の大集団、牧場でひとかたまりになって牧羊犬から逃げまわる羊の群れなどがあげられる。また、肉眼では見えない微小な空間スケール（100万分の1～10万分の1メートル）では、バクテリアや上皮細胞が群れをなしながら動く運動モードが知られている。群れをつくる自己駆動粒子の大きさに目を向けると、微生物と魚とでは約 10^8 もスケールが異なり、その運動速度も加味したレイノルズ数にも 10^{10} 程度の差がある*13。個々の要素の運動をとりまく力学に差異があるにも関わらず、個々の粒子の大きさよりも遥かに大きな巨視的な構造を形成する

*12

$$U = - \frac{3\eta_i}{2\eta_o + 3\eta_i} \langle \mathbf{u}^s \rangle + \frac{a}{2\eta_o + 3\eta_i} \langle \boldsymbol{\tau}^s \rangle$$

*13 バクテリアの運動に関するレイノルズ数は 10^{-4} 程度であり、ヒトやイルカの水中遊泳のレイノルズ数は 10^6 から 10^7 である。

という点では、共通する性質を示すのである。このように、種類や大きさが全く異なるものに現れる普遍的な集団運動の振る舞いにひそむ普遍法則を解明することも、アクティブマター物理学の中心的課題の1つである [30]。

集団運動に対する物理学からの具体的なアプローチとして、Vicsek モデルという数理モデルが知られている。このモデルのエッセンスは、(1) 近傍の粒子同士で向きを揃えようとする相互作用が働く、(2) 粒子は一定速度で動く、というルールに従って時間発展する多体粒子系にある。初期状態から運動エネルギーは保存されているものの、運動量が保存しない系である。そして、自発的に動く粒子集団のふるまいをシミュレーションすると、向きを揃えようとする相互作用が有効に働く条件下において、運動方向に相関を持つ複数のクラスターが現れる臨界点をもつ相転移現象であることが明らかになっている [31]。

ここで Vicsek モデルについて紹介しよう。2次元平面において粒子の前と後ろを区別して相互作用（極性相互作用）する自己駆動粒子の集団を考え、それらの大きさは無視して点粒子と考える。粒子間の相互作用はポテンシャル U で与えている。時刻 t における粒子 m の運動の状態を、その座標 $\mathbf{x}_m(t)$ と配向（この場合、速度ベクトルの向き） $\theta_m(t)$ で表す。個々の粒子は速さ V で配向に沿って動き、近傍の粒子との相互作用のポテンシャル勾配 $\partial_\theta U(\mathbf{x}_m, \theta_m)$ に従って配向を変化させる。配向相互作用の係数として γ を与え、粒子 m の座標 $\mathbf{x}_m(t)$ と配向 $\theta_m(t)$ の時間変化を表す式を次のように与える：

$$\dot{\mathbf{x}}_m = V \mathbf{e}(\theta_m) \quad (31)$$

$\mathbf{e}(\theta_m)$ は $(\cos \theta_m, \sin \theta_m)$ で定義される速度の単位ベクトルである。さらに、

$$\dot{\theta}_m = -\gamma \frac{\partial U}{\partial \theta_m} + \eta_m(t) \quad (32)$$

ここで $\eta_m(t)$ は配向相互作用のノイズであり、 $\langle \eta_m(t) \rangle = 0$, $\langle \eta_m(t) \eta_n(t') \rangle = 2D \delta_{mn} \delta(t - t')$ をみたすランダムノイズである。 δ_{mn} , δt はデルタ関数であり、 D は角度方向のノイズ強度を意味する定数である。そして、極性相互作用のポテンシャル $U(\mathbf{x}_m, \theta_m)$ を次式で与える：

$$U(\mathbf{x}_m, \theta_m) = - \sum_{|\mathbf{r}_{mn}| < \epsilon} \cos(\theta_m - \theta_n) \quad (33)$$

ただし、粒子間の距離 $\mathbf{r}_{mn} = \mathbf{x}_m - \mathbf{x}_n$ に関する条件があり、粒子間の距離が有効半径 ϵ よりも小さい場合にのみ、向きを揃える配向相互作用が働くとしている。また、粒子の前後を区別するのが極性相互作用であるが、前後を区別しない場合も考えることができる。これはネマチック相互作用と呼ばれ、ポテンシャルは $U(\mathbf{x}_m, \theta_m) = - \sum_{|\mathbf{r}_{mn}| < \epsilon} \cos 2(\theta_m - \theta_n)$ となり、配向の差分が2倍角となる変更を受ける。

アクティブマターの代表例である微生物バクテリアは、高密度になると局所的に運動方向がそろい大小さまざまなサイズの渦やジェット流が混在する集団運動を示すことが知られている [32][33]。これらの統計的な性質として、渦の形成やエネルギースペクトルにピークが現れるメソスケールの乱流状態があげられる。上述の Vicsek モデルに流体力学的な効果を加味した修正モデルでは、これらの特徴を再現することができ、その意味としてバクテリアの集団運動には多数の渦、あるいは巨視的な回転運動が内部に埋め込まれていることを示唆する。

最近、私たちの研究室では、微細加工技術を用いて、こうした渦をマイクロウェルの内部に抽出することに成功した。その集団運動では複数の渦を形成する状態を取りえる。すると、渦の回転には時計まわりと反時計回りがあるので、2つの渦が共存する際には2通りの渦ペア運動（回転方向が揃っている場合と、回転方向が反対になっている場合）が起こりえることになる。興味深いことに2通りの渦ペアのいずれが出現するかは、それぞれの渦サイズ R と渦間の距離 Δ の比で表される幾何学的無次元量 Δ/R によって定められていることを見出した。Vicsek モデルを平均場近似を用いて解析的に解くことで、

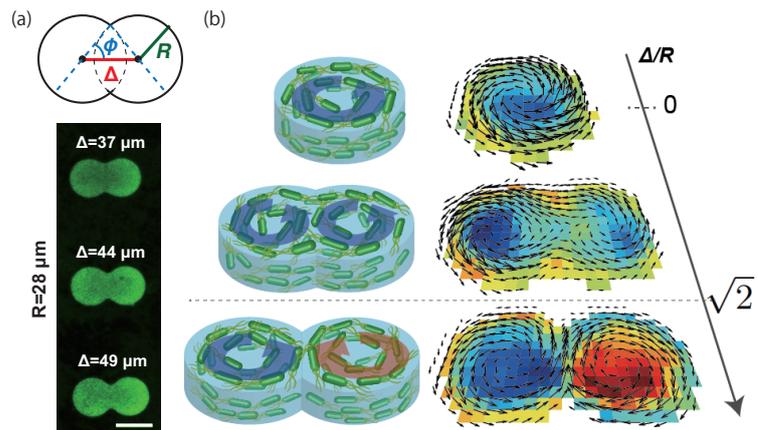


図9 (a) 設計したマイクロウェルの幾何形状とその幾何的パラメータ。この内部で緑色に光るのが運動するバクテリア集団である。(b) 2つの渦ペアの転移現象： Δ/R の値によって、回転方向が同一の渦ペアから反対向きの渦ペアへ転移する [35]。

$$\frac{\Delta}{R} = \sqrt{2} \quad (34)$$

となるときに、回転方向が揃う渦ペアと反対となる渦ペアが同じ確率で存在することを新たに発見した [35]。 $\Delta/R \leq \sqrt{2}$ では、向きが揃った2つの渦が安定となる。しかし $\Delta/R \geq \sqrt{2}$ となると、回転方向を逆向きにする組み合わせの存在確率が上昇する。この幾何法則は、渦同士が接する領域で自己駆動粒子が式 (33) に従う極性相互作用を行っていることに起因し、どちらの向きに回転するかという巨視的な運動が、わずかに接する領域の配向で決定されるという意味で「局所的な相互作用が、大域的な運動とその秩序を支配する」集団運動の特徴を反映すると考えられる。この幾何学的原理を用いることで、より多くの渦が共存した集団運動の秩序形成を一つの幾何的パラメータで制御することが可能であることも明らかとなった。多数のバクテリアが示す群れ運動には特徴的な渦構造が存在することを示唆するが、超伝導の type1/type2 の転移に見られる磁場侵入長とコヒーレンス長の比にも類似の幾何学的性質が現れるのは興味深い点である。その詳細な理解は更なる研究が必要とされるが、物理現象においては力学と幾何学は深いつながりがある。アクティブマターの集団運動においても、幾何学的性質を起点として多様な物質群にも関わる普遍的な性質が存在するのかもしれない。

6 おわりに：生命に息づく物理を求めて

濃度勾配下の輸送現象である拡散泳動を起点に、界面駆動の輸送現象の基礎的なメカニズムから非平衡クロス効果へ、そして生命の起源やアクティブマターといった生命現象に関わりうる例を概説した。界面近傍でおこる流れに駆動される輸送現象について、物理的機構の解明から技術的な応用まで幅広く展開されているが、自然界において機能しているという発見例は乏しい。例えば、拡散泳動が細胞内で特定の分子を運ぶ機能を担うという証拠は現在までに得られていない。しかしながら、

Peclet 数が小さな原核細胞や古細菌の中での染色体分配や構造物の輸送過程に、関連している可能性はある。真核生物で同定されている Myosin などのモータータンパク質は現在のところ発見されておらず、原始的な物質運搬機構として痕跡が残っているかもしれない [11]。近年では膜にうめこまれたチャネルタンパク質の機械受容との関連も研究されており、ナノ・マイクロな分子機械がいかんして動作するかを明らかにする手がかりを与えるであろう [36]。

また、近年になって細胞内での物理現象として急速に報告が増えているのが「膜のない液滴」である。膜は無いものの、あたかも液滴のような振る舞いを示して合体するもので、発生過程に登場する P-顆粒はタンパク質濃度勾配の下で、一方向的に輸送されていくことが知られている。現在は平衡系の相分離（スピノーダル分解）で相分離の臨界点近傍でタンパク質濃度勾配が形成されているという理解で説明がなされているが、第5章で示したような動きが生み出す対称性の破れに伴う Marangoni 効果や、液滴内部の非対称性に由来する拡散泳動が関与する可能性は排除されていない。また、スピノーダル分解で生成する相分離液滴は、周囲の小さな液滴と合体しながら成長していくため特徴的なサイズをもたず肥大化していく。ところが細胞内にある液滴には平衡系とは異なるサイズ分布を示し、過度に巨大な液滴がみられないのである。界面を挟んだ化学ポテンシャル勾配が維持された非平衡な（アクティブな）表面をもつ液滴は、増殖と分裂を繰り返して特徴的なサイズを維持するというモデルも登場し、「原始細胞」のような自己複製に挑むアクティブマター研究も活発化している [37]。

非平衡力学の立場からは、アクティブマターの運動と細胞内のマイクロな構造物の運動をつきあわせて定量的に解析することが重要性を増しつつある。定量的な生命科学においては、細胞を粘弾性液体とみなした構造形成の探求がにわかに始まっている。細胞内のように複雑な系をいかんして物理的計測・解析に耐えうるように制御していくか、より適したモデル細胞株を見つけるかがギャップを埋める鍵になるであろう。あるいは現存する細胞にとらわれず、無細胞系の抽出液を用いたり、人工細胞を作るといった研究に興じることも一つの選択肢である [38]。その研究の果てにある物理学はシンプルで、生命を彷彿とさせる豊かな世界をみせてくれることを期待している。

参考文献

- [1] J. Mannik, F. Wu, F.J.H. Hol, P. Bisicchia, D.J. Sherratt, J.E. Keymer and C. Dekker *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109, 6957-6962, 2012.
- [2] M. Loose, E. Fischer-Friedrich, J. Ries, K. Kruse and P. Schwille. *Science*, 320, 789-792, 2008.
- [3] K. Zieske and P. Schwille. *Elife*, 3, e03949, 2014.
- [4] Y. Arai, T. Shibata, S. Matsuoka, M.J. Sato, T. Yanagida and M. Ueda. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107, 12399-12404, 2010.
- [5] D. Taniguchi, S. Ishihara, T. Oonuki, M. Honda-Kitahara, K. Kaneko, S. Sawai *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110, 5016-5021, 2013.
- [6] Y.T. Maeda, J. Inose, M.Y. Matsuo, S. Iwaya, M. Sano. *PLoS One*, 3, e3734, 2008.
- [7] J. L. Anderson. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 21, 61-99, 1989.

- [8] B. Abécassis, C. Cottin-Bizonne, C. Ybert, A. Ajdari, and L. Bocquet. *Nature Materials*, 7, 785-789, 2008.
- [9] J. Palacci, B. Abécassis, C. Cottin-Bizonne, C. Ybert, and L. Bocquet. *Physical Review Letters*, 104, 138302, 2010.
- [10] E.J. Banigan, M.A. Gelbart, Z. Gitai, N.S. Wingreen, A.J. Liu. *PLoS Computational Biology*, 7, e1002145, 2011.
- [11] I.V. Surovtsev, M. Campos and C. Jacobs-Wagner. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113, E7268-E7276, 2016.
- [12] C. Ludwig *Akademie der Wissenschaften in Wien, Sitzungsberichte, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Abteilung*, 20. 539. 1856.
- [13] C. Soret. *Archives des Sciences Physiques et Naturelles*, 2, 48-61, 1879.
- [14] D. Braun and A. Libchaber. *Physical Review Letters*, 89, 188103, 2002.
- [15] S. Duhr and D. Braun. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, 19678-19682, 2006.
- [16] H. R. Jiang, H. Wada, N. Yoshinaga, and M. Sano. *Physical Review Letters*, 102, 208301, 2009.
- [17] Y. T. Maeda, A. Buguin, and A. Libchaber. *Physical Review Letters*, 107, 038301, 2011.
- [18] Y. T. Maeda, T. Tlustý, and A. Libchaber. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109, 17972-17977, 2012.
- [19] Y. T. Maeda. *Applied Physics Letters*, 103, 243704, 2013.
- [20] T. Fukuyama, A. Fuke, M. Mochizuki, K. Kamei, and Y. T. Maeda. *Langmuir*, 31, 12567-12572, 2015.
- [21] 前多裕介、福山達也. 日本物理学会誌, 71, 746-751, 2016.
- [22] D. Braun, N.L. Goddard and A. Libchaber. *Physical Review Letters*, 91, 158103, 2003.
- [23] C.B. Mast, S. Schink, U. Gerland and D. Braun. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110, 8030-8035, 2013.
- [24] M. Kreysing, L. Keil, S. Lanzmich and D. Braun. *Nature Chemistry*, 7, 203-208, 2015.
- [25] A. Priye, Y. Yu, Y.A. Hassan and V.M. Ugaz. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114, 1275-1280, 2017.
- [26] J.R. Howse, R.A.L. Jones, A.J. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh and R. Golestanian. *Physical Review Letters*, 103, 243704, 2013
- [27] J. Palacci, S. Sacanna, A. Preska-Steinberg, D.J. Pine and P.M. Chaikin. *Science*, 339, 936-940, 2013.
- [28] Z. Izri, M.N. van der Linden, S. Michelin, and O. Dauchot. *Physical Review Letters*, 113, 248302, 2013.
- [29] S. Yabunaka and N. Yoshinaga *Journal of Fluid Mechanics*, 806, 205-233, 2016.
- [30] C. Bechinger, R.Di Leonardo, H. Löwen, C. Reichhardt, G. Volpe, and G. Volpe. *Review of Modern Physics*, 88, 045006 (2016).

- [31] T. Vicsek, A. Czirók, E. Ben-Jacob, I. Cohen, and O. Shocet, *Physical Review Letters*, 75, 1226 (1995).
- [32] H.H. Wensink, J. Dunkel, S. Heidenreich, K. Drescher, R.E. Goldstein, H. Löwen, and J.M. Yeomans. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109, 14308-14313, 2012.
- [33] C. Chen, S. Liu, X-q, Shi, H. Chatě, and Y. Wu. *Nature*, 542, 210-214, 2017.
- [34] H. Wioland, F.G. Woodhous, J. Dunkel, J.O. Kessler, and R. E. Goldstein. *Physical Review Letters*, 110, 268102, 2013.
- [35] K. Beppu, Z. Izri, J. Gohya, K. Eto, M. Ichikawa, and Y.T. Maeda. *Soft Matters*, 13, 5038, 2017.
- [36] D. J. Bonthuis and R. Golestanian. *Physical Review Letters*, 113, 148101, 2014.
- [37] D. Wicker, R. Seyboldt, C.A. Weber, A.A. Hyman and F. Julicher. *Nature Physics*, 13, 408-413, 2017.
- [38] V. Noireaux, Y.T. Maeda and A. Libchaber. *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108, 3473-3480, 2011.