

## 自己駆動粒子の運動制御を可能にする 界面化学ダイナミクス

明治大学 大学院先端数理科学研究科 末松 J. 信彦  
物質・材料研究機構 分子機能化学グループ  
高井 淳朗



表面張力差を利用して自発的に水面を滑走する固体粒子は、しょうのう円板をはじめ多数報告されている。本稿では、そのような運動を誘起する物質と水相中の分子との化学反応により自己駆動粒子の運動が制御される系として、還元反応により駆動力を失うベンゾキノンと、逆に反応を介して駆動力を生み出すピリレンジイミドを取り上げ、これらの化学反応が関与して生じる多様な運動様相とその発現機構について概説する。

 この記事はクリエイティブ・コモンズ [表示 4.0 国際] ライセンスの下 CC BY に提供されています。 <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ja>

### 1. 界面ダイナミクスにより生まれるセンチメートルオーダーの粒子運動

化学エネルギーを直接力学的エネルギーに変換して物質の運動を誘起する仕組みは、生物において広く見られる。代表的な例として、ミオシン-アクチン系およびチューブリン-ダイニン系が挙げられる。前者は筋肉の収縮運動を担い、後者は鞭毛や繊毛の運動を通じて生物の遊泳を可能にしている。これら分子モーター系の研究は、生体内におけるダイナミクスの機構解明から *in vitro* での再構成系の構築まで幅広く推進されてきた。たとえば、基板上にダイニンを吸着させ、その上でチューブリンの運動を観察する実験はよく知られており、単体の運動挙動から集団の運動、さらにはチューブリンに DNA を結合させて仕事を生み出す系まで、精力的に研究が進められている<sup>[1]</sup>。

一方で、物理化学系においても熱を介さずに化学エネルギーを力学的エネルギーに変換し、物質の運動を誘起する実験系が多数開発されている<sup>[2]</sup>。一部が金属触媒で覆われた微粒子（ヤヌス粒子）が過酸化水素水溶液中で自発的に運動する系<sup>[3]</sup> や、光応答性の分子を含んだゲルを用いて屈曲を誘起することで羽ばたくように泳ぐ物質<sup>[4]</sup>、化学振動反応が誘起する化学波の伝播によりシャクトリムシのように這う膨潤収縮ゲル<sup>[5]</sup> など、さまざまな系が報告されている。

本稿では、このような自発的に運動を生み出す系の

中で、表面張力を利用して水相表面を滑走する系について紹介する。よく知られる系としては、昇華性を持つ「しょうのう」の粒が挙げられる。しょうのうは白色の固体で、押し固めることで円板状に成形することができる。このしょうのう粒を水面に浮かべると、 $100 \text{ mm s}^{-1}$ ほどの速さで動き回る様子が観察できる。このような運動が自発的に生み出される仕組みは、実験的にも数理的にも理解されている<sup>[6]</sup>。ここでは簡単に現象論的な仕組みを紹介しておこう。しょうのうは水に難溶（不溶ではない）で、粒を水面に浮かべるとしょうのう分子が水面に広がる。このしょうのう分子は水の表面張力を低下させるため、しょうのう粒に働く力はしょうのう分子の供給に伴って減少する。ただし、円板状のしょうのう粒の場合、どの方向も同じように表面張力が低下するため、これだけでは駆動力は生まれない。しかし、しょうのうの濃度分布のゆらぎや、摂動による粒の微小な動きにより、わずかでも対称性が破れると駆動力が生まれて巨視的な運動が誘起される。ここで重要なのは、張力差が生み出す粒の運動が濃度の勾配を変えるということである。簡単のために、粒に右向きの摂動が与えられた場合を考えよう。粒からは等方的にしょうのうが広がるが、粒が動くと、前方、つまり右側は止まっていた時よりも濃度の低い領域に移動する。しょうのう濃度が低いと表面張力が高くなり、前方に引っ張る力が強くなるため、運動に

より濃度差が生まれて駆動力が大きくなり、初期の摂動の方向にさらに動くように力が働く。これが初期のゆらぎを増幅させるため、しょうのう円板は自発的に対称性を破り、巨視的な運動を生み出すのである。

## 2. 化学反応に伴い運動が抑制される系

粒から展開する分子が水面に濃度分布を形成し、それが動きと結合することで、自発的な運動が誘起されることがわかった。次に、この運動を生み出す分子が化学反応を伴う系を紹介しよう。これまで、さまざまな分子の化学反応による自己駆動ダイナミクスが報告されているが、ここでは2つに絞って紹介する。ひとつ目は、酸化還元反応を伴って駆動力を失う系である。ベンゾキノンという分子はしょうのうと同様に水に難溶で、表面張力を低下させる。そのため、円板状に成形して水面に浮かべると自発的に運動する。ここで、水相に還元剤水溶液を用いると、水面展開されたベンゾキノン還元されてヒドロキノンになる (図 1a)。ヒドロキンは水に可溶で表面張力の低下が弱く、駆動力を生み出すことができないため、還元反応に依存した運動様相の分岐が現れる<sup>[7]</sup>。

一例として、アスコルビン酸水溶液を水相に用いた場合について紹介する。アスコルビン酸の濃度が低い時 (10.0 mM)、水面展開されるベンゾキノンの一部は還元反応により消費されるが、駆動力を維持するのに十分な量が残るため、連続的な運動が観察される (図 1b-i、1c-i)。ところが、濃度が臨界値よりも高くなると (20.0 mM)、運動したり止まったりを繰り返す間欠運動が現れる (図 1b-ii)。還元剤濃度が十分に高いと、水面展開したベンゾキノン還元されるため、駆動力は生み出されずに粒は停止する。ところが、粒周辺の還元剤も反応とともに消費されるため、時間とともに濃度が低下する。すると、ベンゾキノンの還元反応が遅くなり、やがて駆動力を生み出すのに十分な量のベンゾキノンが展開され、粒が運動する。運動した先の還元剤濃度は高いため、粒は再び停止する。これが繰り返されることで、間欠運動が現れるものと考えられている (図 1c-ii)。

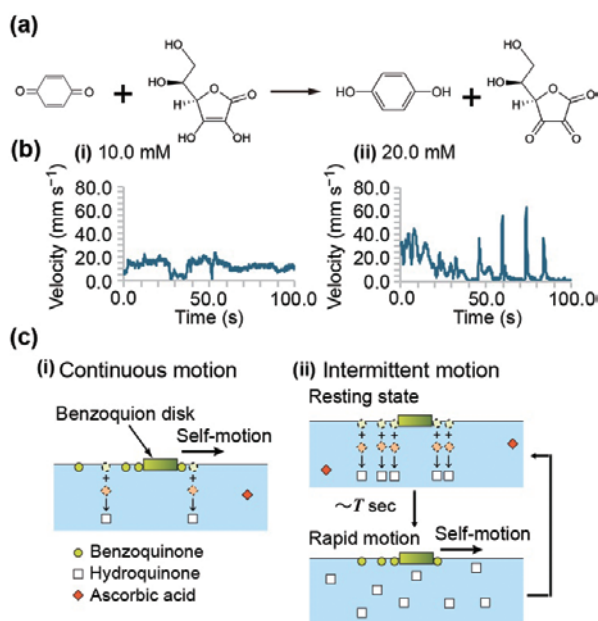


図 1 還元反応を伴うベンゾキノン粒の自律運動。(a) ベンゾキノンの還元反応。(b) 粒の運動の速さの時間変化 (アスコルビン酸濃度: (i) 10.0 mM, (ii) 20.0 mM)。(c) (i) 連続運動と (ii) 間欠運動の仕組みを描いた模式図。

## 3. 化学反応に伴い運動が誘起される系

二つ目の事例として、ピリレンジイミド (PDI) 系からなる粒子が、化学反応を伴って水面滑走する系を紹介しよう。PDI は、優れた電子アクセプター性や、 $\pi$ 積層など分子間の非共有結合による優れた集合体 (超分子) 形成能を有する分子であり、有機半導体や色素の構成要素として広く知られている。通常、PDI は水に不溶のため、水の表面に固体粒を浮かべても運動は誘起されない。ところが、還元剤の水溶液を水相に用いるとジアニオン ( $\text{PDI}^{2-}$ ) が生成され (図 2a)、水面に展開して表面張力を低下させ、粒の運動が誘起される<sup>[8]</sup>。つまり、前節で紹介した化学反応により駆動力が失われる系とは逆に、化学反応により駆動力が誘起される系である。

PDI 粒の運動は還元剤濃度に依存して、運動様相の分岐が現れる<sup>[8]</sup>。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  を還元剤に用いた場合、臨界値以下の極低濃度 (2.3 mM) では運動は現れず、低濃度 (11 mM) ではランダムに向きを変えながら運動し続け、中間的な濃度 (23 mM) では振動運動が観測され、高濃度 (132 mM) では短時間で駆動力を失う (図 2b)。また、このような運動性が固水界面にお

ける PDI のラメラ配向構造に依存することも明らかにされている。

低濃度で観測されるランダム運動は、PDI の還元反応による駆動力の生成として理解ができる。つまり、PDI のジアニオン種が駆動物質として水面展開され、粒の運動と結合して自発的な対称性の破れが起こった結果、運動が誘起されるものと考えられる (図 2c)。一方で、高濃度で駆動力が低下するのは、ジアニオン種の供給速度が速いため粒周辺の濃度が高くなり、表面張力差が生まれにくくなるためであると考えられる。表面張力は濃度が高くなるほど低くなるが、濃度依存性は高濃度領域では緩やかになる。そのため、濃度差があっても張力差 (駆動力) が小さい状態になるので、停止するものと考えられる。最後に振動運動については、次のように理解できる (図 2c)。まず、還元反応によりジアニオン種が十分量生成されるまでは停止していて、臨界値を超えると自発的に対称性が破

れて運動が誘起される (高速運動)。この時、粒の前方における還元剤濃度が高いためにジアニオン種の生成が後方よりも速くなる。すると、ジアニオン種の濃度差が小さくなり、駆動力が小さくなる (低速運動)。しかし、低速ではほぼ同じ場所で反応が進むようになると、前後の還元剤濃度差が小さくなり、運動による対称性の破れの寄与の方が大きくなり、やがて速い運動が誘起される。これが繰り返されることで振動運動が現れるものと考えられる。ただし、現象論的な議論にとどまっているため、今後、検証実験や数値モデルを用いた定量的な議論が求められる。

#### 4. まとめ

本稿では、水面を滑走する自己駆動粒子のうち、水相中の物質との化学反応を伴う系に着目し、反応により運動が抑制されるベンゾキノロン系と、反応を介して運動が誘起されるピリレンジイミド (PDI) 系を紹介した。いずれの系においても、化学物質の供給・溶解および化学反応により形成される濃度分布が表面張力勾配を生み、それが多様な運動を発現させる要因となっている。これらの現象は、化学反応と非線形系の界面ダイナミクスが密接に結びつくことで生じており、数値モデルを用いた解析や理論的枠組みの構築も進展している。今後は、反応系の分子設計や界面構造の制御を通じて、運動の時空間パターンや機能を自在に制御する試みが期待される。

#### 参考文献

- [1] J.J. Keya, R. Suzuki, A.M.R. Kabir, D. Inoue, H. Asanuma, K. Sada, H. Hess, A. Kuzuya, A. Kakugo, *Nature Commun.*, **9**, 453 (2018).
- [2] N.J. Suematsu, S. Nakata, *Chem. Eur. J.*, **24**, 6308–6324 (2018).
- [3] W.F. Paxton, K.C. Kistler, C.C. Olmeda, A. Sen, S.K. St. Angelo, Y. Cao, T.E. Mallouk, P.E. Lammer, V.H. Crespi, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13424–13431 (2004).
- [4] K. Obara, Y. Kageyama, S. Takeda, *Small*, **18**, e2105302 (2022).

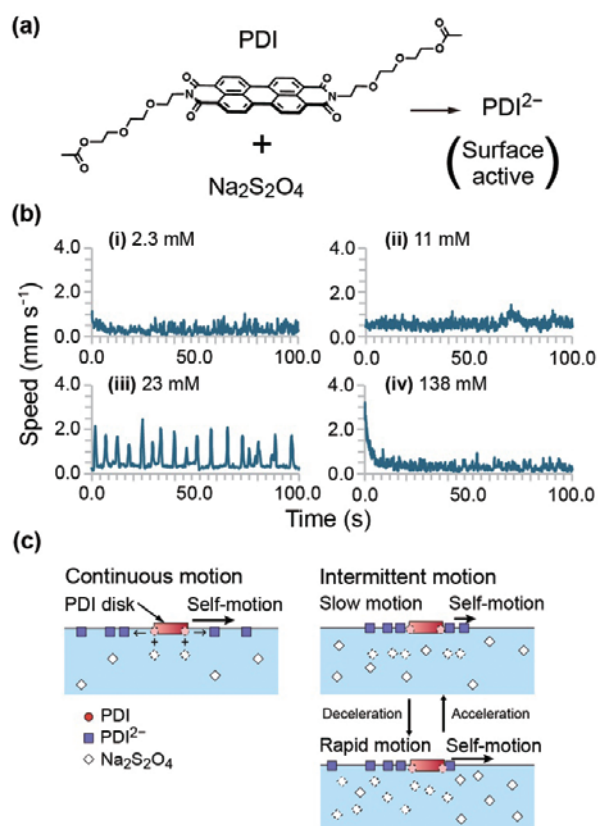


図 2 ピリレンジイミド (PDI) の還元反応に誘起される粒子の自律運動。(a) PDI の還元反応。(b) 速度プロファイルの還元剤濃度依存性 ( $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = \text{(i) } 2.3 \text{ mM, (ii) } 11 \text{ mM, (iii) } 23 \text{ mM, (iv) } 138 \text{ mM}$ )。 (c) 運動の仕組みを描いた模式図。

- [ 5 ] S. Maeda, Y. Hara, T. Sakai, R. Yoshida, S. Hashimoto, *Adv. Mater.*, **19**, 3480–3484 (2007).
- [ 6 ] M. Nagayama, S. Nakata, Y. Doi, Y. Hayashima, *Physica D*, **194**, 151–165 (2004).
- [ 7 ] N.J. Suematsu, Y. Miyahara, Y. Matsuda, S. Nakata, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 13340–13343 (2010).
- [ 8 ] L.R. Holstein, N.J. Suematsu, M. Takeuchi, K. Harano, T. Banno, A. Takai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63**, e202410671 (2024).

(原稿受領 2025.10.30)