

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博士（理学）	氏名	松田 唯
学位授与の要件	学位規則第4条第①・②項該当		
論文題目			
Characteristic motion of self-propelled objects induced by nonlinearity under nonequilibrium conditions (非平衡条件下で非線形性の導入により生じる自己駆動体の特徴的な運動)			
論文審査担当者			
主査	教授	中田 聡	
審査委員	教授	泉 俊輔	
審査委員	教授	楯 真一	
審査委員	教授	西森 拓	
審査委員	准教授	北畑 裕之（千葉大学）	
〔論文審査の要旨〕			
<p>自己駆動系の研究は、微小空間における物質輸送、欠陥検出、修復等を目的として広く行われてきた。ところがこれまで開発された自己駆動系のほとんどは単指向運動又はランダム運動を示すだけであった。これに対して例えばバクテリアは、膜内外の濃度の非平衡条件から生じる化学エネルギーを直接運動エネルギーに変換し、等温条件下で運動することができる。また、外部刺激や環境に対して特徴的なふるまいで応答する「走性」を持ち、群れを形成する種もある。本論文では、主に界面張力差を駆動力として気/液界面を滑走する自己駆動系について研究した。その中で、運動様相を高めるために非線形性を系に導入し、振動・履歴・同調・パターン形成等の非線形現象を運動として発現した。具体的には、界面張力差で生じるマランゴニ流が対称又は非対称な自己駆動体の運動に反映される系と、光反応や酵素反応等、化学反応と拡散が運動様相に反映される系について実験し、これらの物理化学的要因に基づく運動様相と分岐構造の機構を解明した。</p> <p>「樟脳円板」又は樟脳円板にプラスチック板を付着した「樟脳船」を水面に浮かべると、樟脳粒の周りに生じた表面張力差を駆動力として運動する。対称な樟脳円板では、初期揺らぎにより樟脳円板周りの濃度場の対称性が崩壊し、この非対称性が単指向の連続運動を導く。それに対してもともと非対称な樟脳船では、表面張力の高いプラスチック板の方向に運動する。一方、樟脳円板を水面に接して固定すると、円板から水面に溶解・展開された樟脳分子が水の表面張力を低下する。つまり円板近傍とそこから離れた水面間に表面張力勾配が生じるので、樟脳円板を軸として対称な一対のマランゴニ流が発生する。それに対して樟脳船では、プラスチック板が付着していない円板側にのみマランゴニ流が1つ発生する。このように自己駆動体の対称性により異なる構造の流れが形成することから、本研究ではマランゴニ流が反映される樟脳の自己駆動運動について研究した。液相の深さに依存してマランゴニ流の流速が大きくなることが知られているので、水相の深さをパラメータとして実験した。自己駆動体の運動方向と垂直方向の水路幅を狭くした二次元水路を</p>			

使用したところ、樟脳船では後退方向のみに、樟脳円板では進行方向と後退方向の両方に、ロール状の流れが発生した。水深に依存して、樟脳船の速度は低下したのに対して、樟脳円板の速度は上昇した。円環水路を傾けた実験においては、最も深い又は最も浅い位置で速度が最大値又は最小値を示したことから、微妙な水位差に応答することがわかった。これらの異なる依存性は自己駆動体の構造に依存したマランゴニ流の構造に起因する。つまり樟脳船では、運動の進行方向と逆向きに流れが生じるため、流れがブレーキとして働き減速する。それに対して樟脳円板では、前進と後退の両方向に流れが発生するが、樟脳円板自身の運動により前進方向の流れに近づく（逆に後退方向の流れから遠ざかる）ことで、進行方向と同方向の流れが樟脳円板を加速する。またシャーレのような二次元場では水深に依存した速度変化は観察されなかった。この流れの効果は一次元場では進行方向軸に流れが集約されるため顕著に現れるが、二次元場では自己駆動体に対して放射状に流れが分散されるため、単指向又はその逆方向へ駆動力への寄与が弱まるものと考えられる。

次に、樟脳の代わりに *p*-benzoquinone (BQ) を自律運動体として使用して実験を行った。BQ は表面張力を低下させることから駆動力になる。それに対して BQ の還元により生成される hydroquinone (HQ) は水溶性が増し駆動力にならない。そこで本研究は、界面に展開した BQ 分子と水相中の物質との化学反応による特徴的な運動様相の発現構築と機構解明を目的とした。BQ 円板を HQ 水溶液に浮かべると、水相中の HQ 濃度に依存して連続運動、振動運動、停止の 3 種類の運動様相が観測された。これは BQ と HQ で形成される quinhydrone (QH) の溶解度が運動の様相と相図 (HQ 濃度の分岐図) の鍵を握る。またこの系に紫外線を照射すると、水面で BQ→HQ の光化学反応が生じる。これにより、連続運動、振動運動、停止の相図が低濃度側にシフトすることを見出した。これらの反応機構を解明するために、分光測定によりこの光化学反応の進行度を評価し、それぞれの運動様相が生じるメカニズムと相図の濃度シフトの機構を提唱した。

次に界面張力差を駆動力とした系以外に、過酸化水素の分解で生じる酸素を駆動力とした自己駆動系について発展研究を行った。本研究では、解糖系の振動現象など高い非線形性を持つ酵素反応系を用いて特徴的な運動様相を取り出し、合わせて自己駆動素子自らがより生体系に近い原料から駆動力を生む自己駆動系を作成した。酵素(グルコースオキシダーゼ(GOx))を含有させろ紙と白金触媒を組み合わせた自己駆動体をグルコース水溶液に浮かべると、ろ紙中で酵素反応により過酸化水素が発生する。この過酸化水素が白金周辺で分解、生成する酸素を駆動力として自己駆動体は運動する。素子の運動速度と速度の揺らぎがグルコース濃度に依存して増加した。この揺らぎの増大は酵素反応が触媒反応に対して律速であり、過酸化水素の供給が連続的でないことを示唆している。また、自己駆動体はその非線形性に応答することで振動運動を生じる可能性を示唆している。さらに水相中の酸素量測定により反応速度を評価した。

上記の一連の成果は、反応拡散方程式と運動方程式を駆動力 (界面張力差や圧力差) で結合した自己駆動系に関する研究であり、これらの非線形性を用いて時空間パターンを形成するところに新規性がある。

以上審査の結果、本論文の著者は博士 (理学) の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

#### 公表論文

1. Acceleration or deceleration of self-motion by the Marangoni effect, Y. Matsuda, N. J. Suematsu, H. Kitahata, Y. S. Ikura, S. Nakata, *Chemical Physics Letters*, 2016, 654, 92–96.
2. Self-propelled motor driven by a glucose engine, Y. Matsuda, M. Yoshii, N. J. Suematsu, S. Izumi, S. Nakata, *Chemistry Letters*, 2014, 43, 453–455.
3. Photo-sensitive self-motion of a BQ disk, Y. Matsuda, N. J. Suematsu, S. Nakata, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14, 5988–5991.

#### 参考論文

1. Characteristic oscillatory motion of a camphor boat sensitive to physicochemical environment, S. Nakata, M. Yoshii, Y. Matsuda, N. J. Suematsu, *Chaos*, 2015, 25, 064610-1-6.
2. Transient reciprocating motion of a self-propelled object controlled by a molecular layer of a *N*-Stearoyl-*p*-nitroaniline - Dependence on the temperature of an aqueous phase -, S. Nakata, T. Ueda, T. Miyaji, Y. Matsuda, Y. Katsumoto, H. Kitahata, T. Shimoaka, T. Hasegawa, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118, 14888–14893.
3. Mode switching of a self-propelled camphor disk sensitive to the photoisomerization of a molecular layer on water, S. Nakata, T. Miyaji, Y. Matsuda, M. Yoshii, M. Abe, *Langmuir*, 2014, 30, 7353–7357.
4. Mode change in the self-motion of a benzoquinone disk coupled with a NADPH system, S. Nakata, Y. Matsuda, Y. S. Ikura, A. Takeda, S. Izumi, *ChemPhysChem*, 2012, 13, 520-524.
5. Self-motion of a benzoquinone disk coupled with a redox reaction, N. J. Suematsu, Y. Miyahara, Y. Matsuda, S. Nakata, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114, 13340–13343.