

## 弾性体の生成により生じる油滴のアメーバ様運動

住野 豊

sumino@chem.scphys.kyoto-u.ac.jp  
京都大学理学研究科物理学第一教室

### 1 導入

生命体における 1 つの特徴的な性質として、化学エネルギーからのマクロな自発運動の生成がある。その中でも、最も単純な運動機構はアメーバの運動 [1] と考えられる。しかしながらこのようなアメーバ運動ですら、秩序ある運動へと足並みがそろえられる点に関しては依然として未解明な点が多い。その理由として運動を構成する機構の構成要素の多さがあげられる。アクチン-ミオシンの相互作用・基板との吸着、そしてアクチンのゾルゲル転移など多くの現象が協同的に働くことでアメーバの運動が成り立つといわれている [2-6]。中でもアメーバの仮足の進展には G(球状)-アクチンが重合することによって F(繊維状)-アクチンとなり、更にネットワーク状のゲルとなることが推進機構となっていることが知られている。

近年、寄生物であるリステリア (*Listeria monocytogenes*) が細胞表面で宿主の G-アクチンからアクチンゲルを生成し尾っぽを伸ばすようにして推進力を得て運動していることが明らかとなった (アクチンロケット) [7-9]。この発見より、多くの研究が G-アクチンのゲル化に関して行われ、物体の表面にアクチンの重合を促進する酵素を吸着することで、様々な物体、すなわちビーズ [10-12]、ベシクル [13]、液滴 [14] が運動を示すことが実験的に明らかとなっている。また理論的な研究として、アクチンロケットによる推進機構を明らかにするため、生成したアクチンゲルの弾性と透過性に着目した機構 [12, 15-17] が提唱されている。これらの研究は、リステリアの運動機構にとどまらず、アクチンのゾルゲル転移のもたらす仮足の運動機構を明らかにすることを最終目的としている。

ここで着目されるべきは、会合体生成がもたらす散逸構造の様相である。そもそも熱的な平衡条件では、定義より系にはマクロな運動は存在せずマクロな構造も一様な状態、或いは界面を除いて一様な状態のみが存在しうる。更に平衡系の近傍に目を向けると、系は単調に平衡へと向かうのみであり初期条件としてマクロな構造を導入しても崩壊の一途をたどるのみである。一方、平衡から遠く離れるとこの様相は変化することが知られている。この時生み出される構造は一般的に散逸構造 [18] と呼ばれ、空間的な対称性を破る

のみでなく時間的な対称性を破るような構造が生起することが知られている。純粹に会合体生成をもたらす散逸構造がどのような性質を持つかを知ることは、会合体生成過程を利用している仮足の運動機構を知る上で重要である。しかしながら、現時点において会合体生成をもたらす時空間構造としてはアクチンロケットに関する研究に焦点が当てられ続けている。これは実際の生命体では構成要素が多すぎるため、モデル系の作成が困難であり、また環境変数の調整も難しいことが要因であると考えられる。

この問題点に対して、本研究では会合体が界面において生成する物理化学的なモデル系の作成を試みた。この目標に対し生成する会合体の条件として、弾性が存在し・構造が壊れやすく・透過性があることが求められる。ソフトマター物理では界面活性剤の会合体が上記のような性質を持つことが知られている。本研究では非線形非平衡条件を油水2相系により実現するため、会合体を生成するに当たり2成分が要求される陽イオン陰イオン混合系 [19–23] に着目した。ここで界面活性剤対としては油相に容易に混和し水相に混和しにくい陰イオン性の脂肪酸であるパルミチン酸と、水相に容易に混和し油相に混和しにくい陽イオン性の界面活性剤である塩化ステアリルトリメチルアンモニウム (STAC) を用いた。これらをそれぞれ油相・水相に混和させ2相を接することで、非線形非平衡条件を実現させた。この系において、界面上で会合体の生成が進むとともに界面上において泡状の変形が膨らんで引込め様相が生じることが明らかとなった。本研究ではこの変形が生じる機構を数理モデルを元に明らかにした。

## 2 実験

まず系を構築するに当たり、2種の界面活性剤を混合することで会合体が生成することを偏光顕微鏡を用いて確認した。ここでは偏光顕微鏡 (BX60, Olympus, Japan) に4倍の対物レンズ (UPLFLN 4X, N.A. 0.13, W.D. 17 mm, Olympus, Japan) を設置したものをを用いた。STAC とパルミチン酸は東京化成よりテトラデカン は和光純薬より購入したものをを用いた。水は MILLIPORE Milli-Q system により生成したものをを用いた。ここでは STAC を 50mM 溶かした水溶液中にパルミチン酸を 5mM 混合し、平衡状態に達した後遠心分離して得られた水相を用いた。また測定は室温で行った。図 1(a) に得られたサンプルの様相を示す。サンプルにはマクロな会合体相が水相上部に生成した。この会合体相の顕微鏡像を図 1(b)(c) に示す。偏光顕微鏡像でわかるとおり、会合体が光学的な異方性を持つことが示された。このような会合体は一般的に膜状の会合体が集積したもの (ラメラ構造) となっていることが知られている。実際、本系に非常によく似た系である STAC, ヘキサデカノール水溶液系においても 140 Å 程度の繰り返し距離を持つラメ

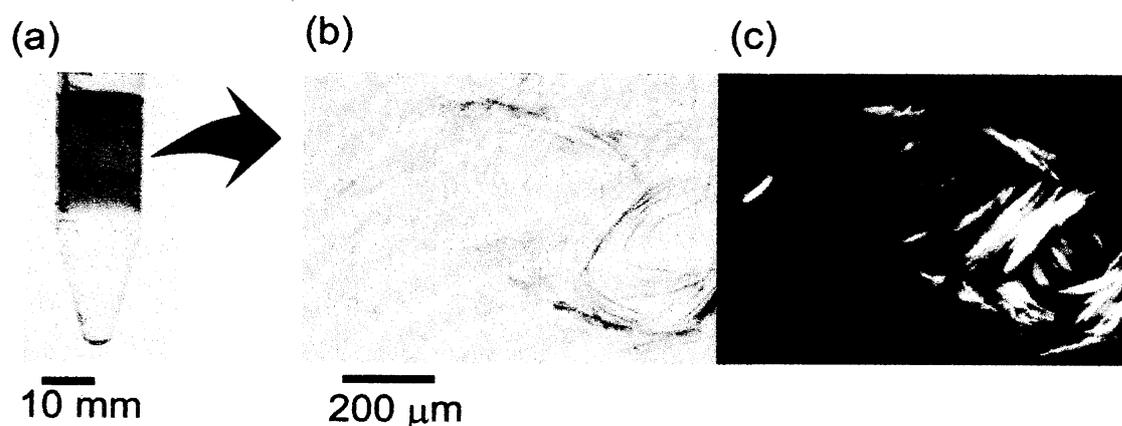


図1 (a) サンプルのマクロな様相. 水相と会合体が多く含まれる相の2相に分離する. (b) 界面活性剤会合体相の顕微鏡像. (c) (b) のクロスニコル像. 光学的に異方性を持つ会合体が生成していることがわかる

ラ構造が生成することが知られている [24, 25].

次にこのパルミチン酸と STAC を用いて油水 2 相系を構築した. 水相としては STAC を溶解し濃度を  $C_w$  としたものをを用いた. ここで  $C_w$  は 0.1 mM から 100 mM まで変化させた. ここで, STAC の臨界ミセル濃度は 0.3mM 程度である. また油相としては, テトラデカンにパルミチン酸を溶解させ濃度を  $C_p$  としたものをを用いた, ここで  $C_p$  は 1 mM から 20 mM まで変化させた. 油滴の変形はシャドウグラフ法により界面の影を強調し CCD カメラにより秒間 30 枚の撮影を行った. すべての測定は室温で行われた.

典型的な油水界面の変形の様子を図 2 に示す. ここでは 12 cm の直径を持つペトリ皿中に 100 ml の水相を満たし, 気水界面上に 1-ml の油滴を置いた. このとき油滴は水相よりも比重が軽いため気水界面上にとどまる. 油滴は始め球形を保った後, 一定のインダクションタイムの後, 突然自発的に変形を始めた (図 2(a)). ここで油滴の縁に着目すると, 円形の変形が展開・収縮を繰り返すことが見出された (図 2(b)). この変形は展開するのに 10 秒程度かかるのに対して, 収縮は 1 秒程度で生じた. また幾つかの変形は収縮することなく, 大きくなり続け油滴の分裂をも誘起した (図 2(a)). しかしながら, 油滴がシャーレの壁面へと近づこうとする傾向があるため, 長時間の観察が難しかった.

そこで, この展開・収縮の様相を更に明確に見るため, アクリル基板上に 2 ml の水滴を静置し, この気水界面上で油滴の運動を観察した. この手法を用いることで, 油滴が水滴の中心部へととどまるため, 容易に長時間観察を行うことが可能となった. またこの時, 油滴が基板につかない程度の水相の厚みがあることも確認した. このときの油水界面

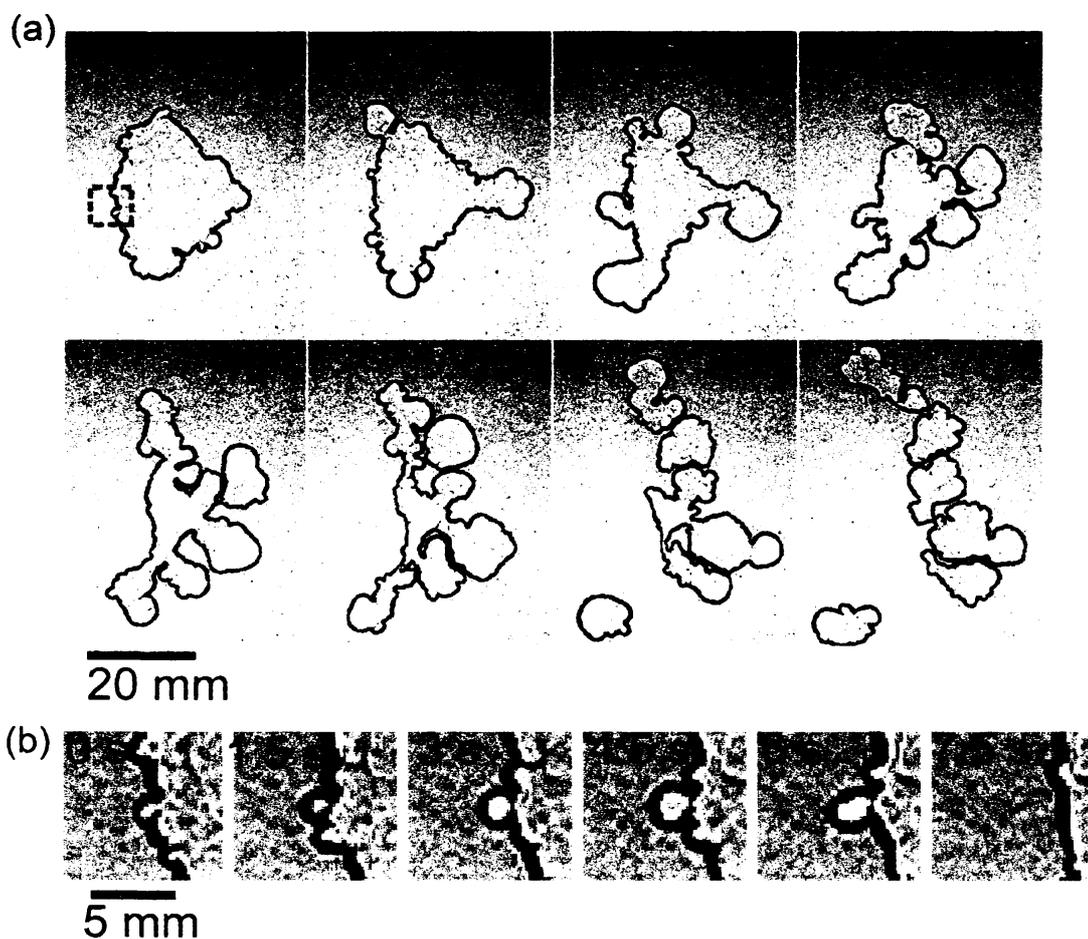


図2 界面変形の様子：ここでは  $C_s = 1 \text{ mM}$ ,  $C_p = 10 \text{ mM}$  とした。直径 12 cm のペトリ皿内に 100 ml の水相を加え、1000- $\mu\text{l}$  の油滴を静置したものである。(a) 内の破線の箱は、(b) の図と対応する。各画像間の時間差は (a)10 秒、(b)3 秒である。変形はゆっくりとふくらみ (b, 0 - 6 s), 急速に収縮する (b, 7.5 s)。

の変形の様子を図3に示す。ここでは  $C_s = 10 \text{ mM}$ ,  $C_p = 5 \text{ mM}$  とした。このように油水界面において円状の収縮が繰り返されることが明確に示された。

また会合体生成が油水界面近傍で引き起こされていることを確認するため、偏光顕微鏡を用いて会合体生成の様子を確認した。水相としては  $C_s = 50 \text{ mM}$ , 100 $\mu\text{l}$  をガラス基板上に静置し、油相としては  $C_p = 20 \text{ mM}$  0.5  $\mu\text{l}$  を油水界面上に静置した。結果を図4に示す。ここに見られるように光学的に異方性のある会合体が界面で生成している様子が見られた。この会合体は油水界面近傍の水相側でのみで生成し、その後水相中にとどまる様子が見られた。冒頭の実験で確認された水相中の会合体に関しても光学異方性を持つこと

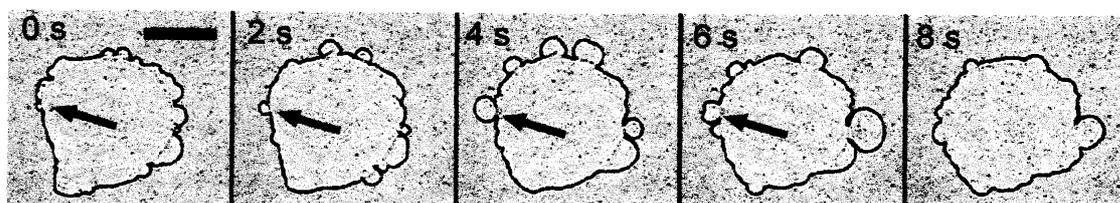


図3 油水界面変形の様子：ここでは  $C_s = 10 \text{ mM}$ ,  $C_p = 5 \text{ mM}$  とした。アクリル基板上に静置した  $2000 \mu\text{l}$  の水相を上  $500\text{-}\mu\text{l}$  の油滴を静置したものである。矢印部分において変形が生成し (0 s - 4 s) 収縮する (6 s - 8 s) 様子が見られる。スケールバーは  $10 \text{ mm}$ 。



図4 会合体の生成様相の偏光顕微鏡像：左図は透過光顕微鏡像，中図はクロスニコルでの偏光顕微鏡像。右図は油相・水相・会合体を模式的に示したものである。スケールバーは  $200 \mu\text{m}$ 。

が確認されており，油水界面で生成された会合体も同様の性質を持つラメラ構造の会合体であると考えられる。

### 3 数理モデル

以上の実験での観察から，本系においてラメラ構造の界面活性剤の会合体が生成すること，及び油相水相の系では油水界面上において水相側に向けて界面活性剤の会合体が生成していることが明らかとなった。また，油水界面の変形様相が常に円状であることから，界面を最小に保とうとする不安定性，すなわち圧力が誘起する不安定性であることが示唆された。ここでは，界面の変形機構とくに円状変形の生成を理解するため数理モデルに基づき議論を行う。モデル作成の仮定として，生成した会合体が弾性・透過性を併せ持つゲ

ル状の性質を持つとし、更にここではゲル相として一様の性質を持つとする。ここで持っているゲルという言葉は会合体が弾性・透過性を持つものという意味であり、必ずしも会合体の連結が無窮大であるとは考えていない。このゲル相としての仮定は、弾性に関しては強い秩序ある構造を持つラメラ相が生成していること、及び透過性に関しては膜状の疎な会合体であることから正当化されると考えられる。

ここでは機構の本質をつかむため、2次元のモデルに関して解析をおこなう。この2次元モデルは水面に浮かぶ油滴のサイズが毛管長より大きくパンケーキ型 [26, 27] の形状を持つときに適切である。また、円状の変形が生成することから、変形部分においては曲率が一定に保たれていると仮定する。我々のモデルを模式的に示したものが図5である。ここで油滴の表面を摂動部分と非摂動部分に分け、摂動部分を油滴の中心から  $2\theta$  で張られる弧の部分として固定する。油滴の半径は  $\rho$  とし、中心は  $O$  とする。ここで非摂動部分は一様な厚さのゲル相に覆われているとする。一方、摂動部分において界面の曲率半径は  $\rho'$  であるとし、界面を覆うゲル相の厚みは  $h'$  であるとする。以降、' のついた変数は摂動部分における変数であるとする。摂動部分と非摂動部分の界面の接点2点をそれぞれ点  $A, B$  とする。変形部分の弧の中心を  $O'$  とし、この  $O'$  の位置を線分  $OO'$  と線分  $AB$  の交点  $C$  を原点として油滴外向きを取った座標  $u$  であらわす。  $\theta$  が固定されているため摂動部分の変形様相は、  $u$  のみであらわされることとなる。ここで変形が成長するにつれ  $u$  は  $-\rho \cos \theta$  から大きくなる。変形部分の変形中心  $O'$  から見た角度を  $2\phi$  とし、変形で生じる面積の増分を  $s$  とする。これらの幾何学的な設定より以下のような関係式が成り立つ。

$$\rho' = \sqrt{u^2 + \rho^2 \sin^2 \theta} \quad (1)$$

$$\phi = \arccos \left( -\frac{u}{\rho'} \right) = \arccos \left( -\frac{u}{\sqrt{u^2 + \rho^2 \sin^2 \theta}} \right) \quad (2)$$

$$s = \phi \rho'^2 + \rho \rho' \sin(\phi - \theta) - \theta \rho^2 \quad (3)$$

ここで、体積保存則を無視するため  $u$  の範囲として  $-\rho \cos \theta \leq u \leq \hat{\rho}$ 、ただし  $\hat{\rho}/\rho \ll 1$  を仮定する。この様な条件下において油滴の半径である  $\rho$  を定数と考えてよい。

油滴表面近傍で生成するゲル相に関し、このゲル内部に生起する応力を “stacked rubber band model” [12, 15] に基づいて考える。ここで、過去の “stacked rubber band model” を用いた仕事は、固体基板表面で生成するゲルの挙動を考えていた。この様な条件下で、微小な周期的摂動をゲル表面に与えると、対称性を崩すあらゆる摂動が不安定化されることが示されている [15]。本研究ではゲル相が生成する界面が液液界面であり変形可能な状態であるため、変形を考慮に入れたモデルとなっている。

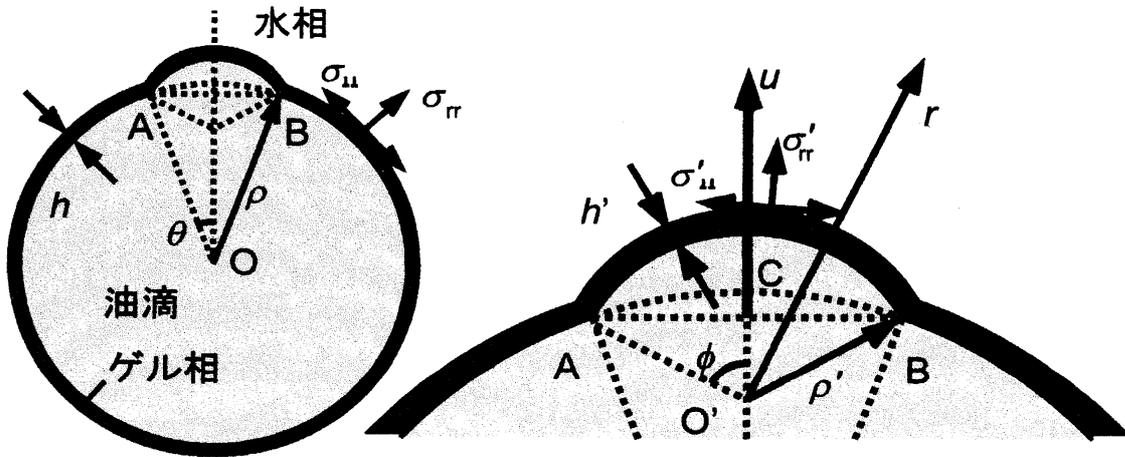


図5 数理モデルの幾何学的設定：油滴表面に小さな変形が生じるものとする（左図）半径  $\rho$  の油滴の断面図，中心は  $O$  である．油滴表面は変形部分（摂動部分）を除き厚さ  $h$  のゲルにより覆われているものとする．ゲルは生成が進むにつれ，内部に応力  $\sigma$  が生じる． $-\theta$  から  $\theta$  の範囲においては変形が生じ，界面の曲率半径は  $\rho'$ ，ゲルの厚みは  $h'$  と成るとする．（右図）変形部分の拡大図．点  $A, B$  は変形（摂動）部分と非変形（非摂動）部分の交点を示している．変形の中心は  $O'$  でありその位置は座標  $u$  であらわされる．ここで座標  $u$  は線分  $AB$  と線分  $OO'$  の交点  $C$  を原点として，油滴外向きを正とした座標である．点  $O'$  から見た変形部分の角度を  $2\phi$  とする．変形（摂動）部分のゲル内部において，応力  $\sigma'$  が生成している．

また，ゲル相の生成が応力により制限されている状態であると仮定して議論を進める [15]．さらに彼らの仕事同様，ゲルの弾性に関しては線形弾性を仮定する．更に，議論を単純にするため，ゲル相の生成は界面上でのみ生じるとする．このような条件下では，ゲルが常に同一の領域で生成し，それまで存在していたゲル相を外側へと押し出すため，内部に油滴表面に圧力が生じ，ゲル内部に応力が生じる．

ここでゲル内部での半径方向の応力を非摂動部分で  $\sigma_{rr}$ ，摂動部分で  $\sigma'_{rr}$ ，角度方向の応力を非摂動部分で  $\sigma_{\perp\perp}$ ，摂動部分で  $\sigma'_{\perp\perp}$  とする．すると，線形弾性を仮定しているため角度方向の応力生成は

$$\sigma_{\perp\perp} = B \frac{r - \rho}{\rho} \quad (4)$$

と

$$\sigma'_{\perp\perp} = B \frac{r\phi - \rho\theta}{\rho\theta} \quad (5)$$

となる．ここで  $r$  は曲率中心からの距離， $B$  はゲル相のヤング率を示している．応力の力

学均衡の式は円筒座標系において

$$\frac{\partial}{\partial r} (r\sigma_{rr}) - \sigma_{\perp\perp} = 0, \quad (6)$$

となる。この力学均衡の式と半径方向の応力の境界条件  $\sigma_{rr}|_{r=\rho+h} = 0$ ,  $\sigma'_{rr}|_{r=\rho'+h'} = 0$  より油滴表面での半径方向の応力が

$$\tau = \int_{\rho}^{\rho+h} \sigma_{\perp\perp} dr = \frac{Bh^2}{2\rho}, \quad (7)$$

$$\sigma_{rr} = -\frac{\tau}{\rho}, \quad (8)$$

$$\tau' = \int_{\rho'}^{\rho'+h'} \sigma'_{\perp\perp} dr = B \left[ \frac{\phi}{2\rho\theta} (2\rho'h' + h'^2) - h' \right], \quad (9)$$

$$\sigma'_{rr} = -\frac{\tau'}{\rho'}. \quad (10)$$

と計算される。またゲル相を含む仮想的な油水界面の界面張力を  $\gamma$  とすると、ラプラス圧の効果を考慮して、油滴表面での圧力  $p$ (非摂動部分),  $p'$ (摂動部分) は

$$p = \frac{\gamma}{\rho} + \frac{Bh^2}{2\rho^2} + p_0, \quad (11)$$

$$p' = \frac{\gamma}{\rho'} + \frac{B}{\rho'} \left[ \frac{\phi}{2\rho\theta} (2\rho'h' + h'^2) - h' \right] + p_0, \quad (12)$$

となる。ここで  $p_0$  は水相中での圧力を示している。変形部分の面積変化が変形部分と非変形部分の界面での圧力差に比例した速度で進むと仮定すると、変形のダイナミクスは

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \alpha (p - p') \quad (13)$$

となる。ここで  $\alpha$  は正の定数である。またゲル相の厚さをのダイナミクスはゲル生成が定常的に起こりゲルの破壊がゲル相最外面での角度方向の応力に応じて進むと仮定して [15], 非摂動部分で

$$\frac{\partial h}{\partial t} = k_1 - k_2 \exp(\beta\sigma_{\perp\perp}|_{r=\rho+h}) \quad (14)$$

また、摂動部分で

$$\frac{\partial h'}{\partial t} = k_1 - k_2 \exp(\beta\sigma'_{\perp\perp}|_{r=\rho'+h'}), \quad (15)$$

となる。ここで  $k_1, k_2$  及び  $\beta$  は正の定数であり、それぞれゲル相の生成速度、応力が存在しない状態でのゲル相の破壊速度、応力がゲル相破壊を進める割合を示している。また、最外面でのゲル相内部の角度方向の応力は

$$\sigma_{\perp\perp}|_{r=\rho+h} = \frac{Bh}{\rho} \quad (16)$$

$$\sigma'_{\perp\perp}|_{r=\rho'+h'} = B \frac{\phi(\rho+h) - \rho\theta}{\rho\theta} \quad (17)$$

となる。ここで非摂動部分のゲル厚みの時間変化を示す式 (14) の定常解を  $h_0$  とすると、

$$h_0 = \frac{\rho}{\beta B} \ln \left( \frac{k_1}{k_2} \right). \quad (18)$$

となる。

以下の議論において、水相中の圧力  $p_0$  を 0 とする、これにより一般性は失われない。また、非摂動部分は定常状態の厚さ  $h_0$  のゲル相に覆われているとする。ここで各変数を以下のように無次元化する。

$$\begin{aligned} P &= p/B, & P &= p'/B, & \Gamma &= \gamma/B\rho, \\ K &= k_2/k_1, & \xi &= k_1\rho/\alpha B, & T &= (k_1/\rho)t, \\ \Xi &= B\beta, & S &= s/\rho^2, & R &= r/\rho, \\ U &= u/\rho, & R' &= r'/\rho, H' &= h'/\rho, \\ H_0 &= h_0/\rho = \ln \left( \frac{k_1}{k_2} \right) / (\beta B). \end{aligned}$$

すると各関係式は、

$$R' = \rho'/\rho = \sqrt{U^2 + \sin^2 \theta}, \quad (19)$$

$$\phi = \arccos \left( -\frac{U}{\sqrt{U^2 + \sin^2 \theta}} \right), \quad (20)$$

$$S = \phi R'^2 + R' \sin(\phi - \theta) - \theta, \quad (21)$$

$$\Sigma = \sigma_{\perp\perp}|_{r=\rho+h_0}/B = H_0, \quad (22)$$

$$\tau/B\rho = \frac{H_0^2}{2}, \quad (23)$$

$$P = \Gamma + \frac{1}{2}H_0^2, \quad (24)$$

$$\Sigma' = \sigma'_{\perp\perp}|_{r=\rho'+h'}/B = \frac{\phi(R' + H') - \theta}{\theta}, \quad (25)$$

$$\tau'/B\rho = \frac{\phi}{2\theta} (2H'R' + H'^2) - H', \quad (26)$$

$$\sigma'_{rr}|_{R=R'}/B = -\frac{\tau'/B\rho}{R'}, \quad (27)$$

$$P' = \frac{\Gamma}{R'} - \sigma'_{rr}|_{R=R'}/B. \quad (28)$$

とあらわされる。

系のダイナミクスは以下の無次元化方程式により記述される。

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{\xi \frac{dS}{dU}} (P - P'), \quad (29)$$

$$\frac{\partial H'}{\partial T} = 1 - \exp[\Xi(\Sigma' - H_0)], \quad (30)$$

ここで

$$\frac{dS}{dU} = 2U\phi + \sin\theta + \frac{U}{R'} \sin(\phi - \theta) + \frac{\sin\theta}{R'} \cos(\phi - \theta) \quad (31)$$

および  $-\cos\theta \leq U < \hat{R}$ ,  $\hat{R} = \hat{\rho}/\rho \ll 1$  である。

ここで摂動部分も非摂動部分と同様に均一な状態の安定性を見るため、固定点  $H' = H_0$ ,  $U = -\cos\theta$  の周りで線形安定性解析を行う。  $U$  および  $H'$  の微小な変位を  $\delta U$  および  $\delta H'$  とすると式 (30, 31) の線形化方程式は

$$\frac{d}{dT} \begin{pmatrix} \delta U \\ \delta H' \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} \delta U \\ \delta H' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta U \\ \delta H' \end{pmatrix} \quad (32)$$

となる。ここで

$$A_{11} = -\frac{\Gamma \cos\theta + H_0\Theta + \frac{H_0^2}{2} \left( \frac{\sin\theta}{\theta} + \cos\theta \right)}{2\xi\theta\Theta} \quad (33)$$

$$A_{12} = -\frac{H_0}{2\xi\theta\Theta} \quad (34)$$

$$A_{21} = -\Xi \left( \Theta + H_0 \frac{\sin\theta}{\theta} \right) \quad (35)$$

$$A_{22} = -\Xi \quad (36)$$

および

$$\Theta = \frac{\sin \theta}{\theta} - \cos \theta \simeq \frac{\theta^2}{3} - \frac{\theta^4}{30} + O(\theta^6) \quad (37)$$

である.

この行列 A の固有値  $\lambda$  は

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ -\lambda_0 \pm \sqrt{\lambda_0^2 - \frac{2\Xi}{\xi\theta\Theta} \left( \Gamma \cos \theta - \frac{\Theta H_0^2}{2} \right)} \right\} \quad (38)$$

となる. ここで

$$\lambda_0 = \frac{1}{2\xi\theta\Theta} \left\{ \Gamma \cos \theta + H_0\Theta + \frac{H_0^2}{2} \left( \frac{\sin \theta}{\theta} + \cos \theta \right) + \Xi \right\} \quad (39)$$

である. ここで  $\theta \in [0, \pi/2]$  とすると,  $\theta \in [0, \pi/2]$  で  $\lambda_0$  の項,  $\cos \theta, \Theta, \sin \theta/\theta + \cos \theta > 0$  となるため,  $\lambda_0 > 0$  となる. すると正の固有値  $\lambda$  が存在するためには,

$$\Gamma \cos \theta < \frac{H_0^2}{2} \Theta \quad (40)$$

あるいは

$$\frac{\Theta}{\cos \theta} > \frac{2\Gamma}{H_0^2} = \frac{2\rho\gamma}{Bh_0^2} = \frac{2B\beta^2\gamma}{\rho \left[ \ln \left( \frac{k_1}{k_2} \right) \right]^2} \quad (41)$$

が条件となる. ここで更に  $\theta$  が十分小さいと仮定すると式 (41) は簡略化され,

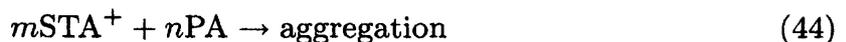
$$\theta^2 > \frac{6\Gamma}{H_0^2} \quad (42)$$

となる. これより, 摂動部分が不安定化する, つまり変形が成長するのは摂動が  $\theta > \theta^*$  の部分に与えられたときといえる. ここで

$$\theta^* = \frac{\sqrt{6\Gamma}}{H_0} = \frac{1}{h_0} \sqrt{\frac{6\gamma\rho}{B}} = \sqrt{\frac{6\beta^2 B\gamma}{\rho} / \ln \left( \frac{k_1}{k_2} \right)} \quad (43)$$

である.

加えて, ゲル相の生成は油水相に含まれるパルミチン酸, STAC の濃度に応じて変化するものと考えられる. ここで仮定として



とすると,

$$k_1 = kC_s^m C_p^n. \quad (45)$$

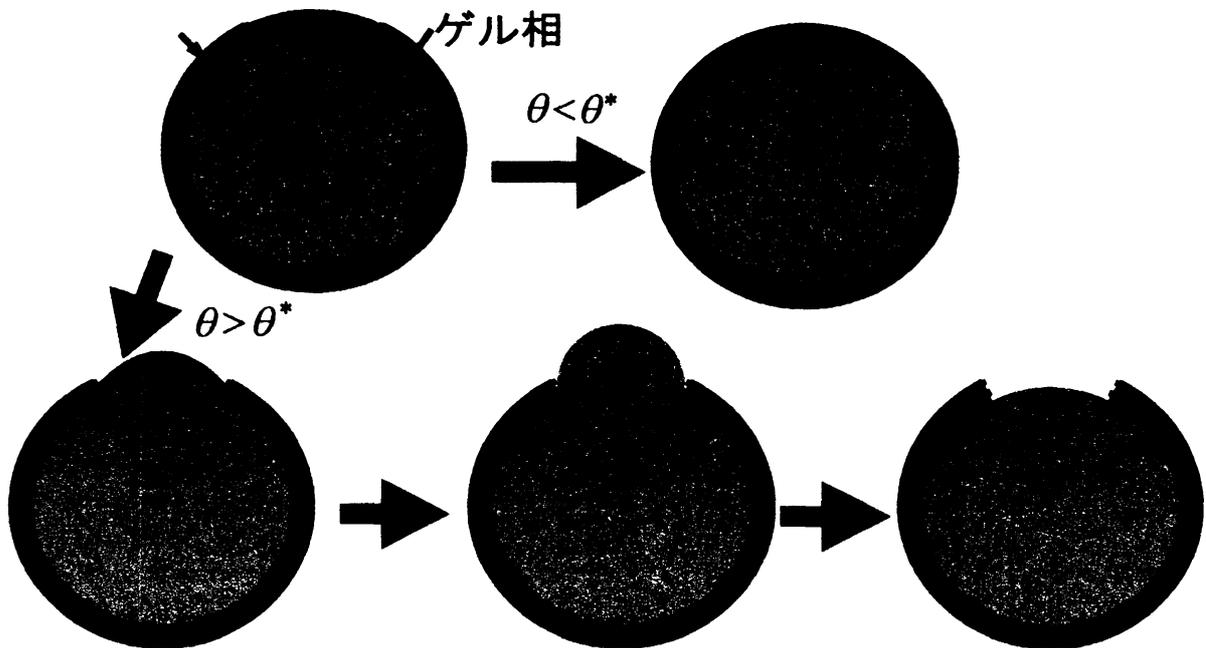


図6 変形生成の機構：半径の  $\rho$  油滴表面は  $h_0$  の厚さをもつゲルに覆われた状態が安定状態である。ここで  $-\theta$  から  $\theta$  の領域においてゲル相の厚みが  $h_0$  から微小に薄くなったとする。この時  $\theta < \theta^*$  である場合、摂動はすぐに抑制され、油滴の形状は安定である。一方  $\theta > \theta^*$  である場合、変形の成長とゲル相の破壊が同時に進むこととなる。この変形が成長しゲル相が失われると、エネルギー的に不利な油水直接の界面が生成するため、変形は急速に後退する。

が得られる。ここで  $k$  は正の定数である。ここで、式 (18) と式 (43) を用いると、濃度に応じた変形の生じる閾値  $\theta^*$  が

$$\theta^* = \sqrt{\frac{6\beta^2 B\gamma}{\rho}} / \left[ \ln\left(\frac{k}{k_2}\right) + m \ln C_s + n \ln C_p \right]. \quad (46)$$

として示される。

ここまでで示された、変形の生成機構を模式的に表すと図6のようになる。ゲルの厚みが  $\theta > \theta^*$  の部分において微小に薄くなると、この摂動部分の薄いゲル厚みが、油滴表面の低い圧力へとつながり、変形が誘起される。この変形はゲル内部の角度方向の応力を上昇させ、ゲル厚みの減少が生じる。つまりゲル厚みの減少と変形の成長が正のフィードバックを示し変形が成長し続けることとなる。一方、 $\theta < \theta^*$  の領域においてゲルの厚みが微小に変化しても、それは変形の成長を誘起しない。また上記の結果より変形の特徴的

なサイズに対して

$$\theta^* \sim \left[ \ln \left( \frac{k}{k_2} \right) + m \ln C_s + n \ln C_p \right]^{-1}. \quad (47)$$

が成り立つことが分かる。つまり、大きな  $C_s$  および  $C_p$  において、細かな変形が生成することが予測される。

さてこの機構で変形が成長し続けた場合何が起こるのであろうか。この時、ゲル相は変形の成長に伴い薄くなり続け、体積保存条件が効く状態まで変形が成長し続けるか、あるいはゲル相が失われることと成る。ここでゲル相が失われたと仮定する。すると、本来界面上で自発的に生成するゲル相が力学的に打ち破られることとなるので、界面あたりの自由エネルギーすなわちゲル相を含む油水界面の有効界面エネルギー  $\gamma$  が急激に上昇することとなる。これにより変形部分の界面近傍の圧力  $p'$  が上昇し変形は急速に収縮することとなる。

この影響はゲル相の厚みがゼロと成る近傍でゲル相を含む有効界面エネルギー  $\gamma_0$  から油水直接の界面エネルギー  $\gamma_{ow}$  へと急激に変化すると考えてよく、この効果は  $h$  が 100 Å を下回る程度から効くもの考えられる [27]。そこで

$$\gamma(h) = \gamma_0 + (\gamma_{ow} - \gamma_0) \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left( \frac{h_\varepsilon - h}{\delta} \right) \right], \quad (48)$$

及び  $h_\varepsilon \ll 1$  とすると  $p'$  が急激に上昇する様子を考えることも可能である。

## 4 実験 II

これまで数理モデルを用いることにより

$$\theta^* \sim \left[ \ln \left( \frac{k}{k_2} \right) + m \ln C_s + n \ln C_p \right]^{-1}. \quad (49)$$

という変形サイズの予測が得られた。そこでこの数理モデルの妥当性を検討するため、濃度  $C_p$  を変化させることで理論解析の妥当性を検証した。

ここで、油滴変形の典型的なサイズを得るため、油滴の運動様相を動画より得て解析を行った。その手法を図 7 に模式的に示す。まず各油滴運動のスナップショット (図 7(a)) に対して界面内側と外側を区別した 2 値化画像 (図 7(b)) を作成し、その白領域の重心位置を得た。更に、同一の画像に対しある角度  $\theta$  に対して、油滴の見た目の重心から最も離れた白領域の点の位置を油滴の界面の位置  $\rho(\theta)$  として測定した (図 7(c))。この作業を 0.1 秒毎のスナップショットに適用し 2 次元関数  $\rho(\theta, t)$  を得た。

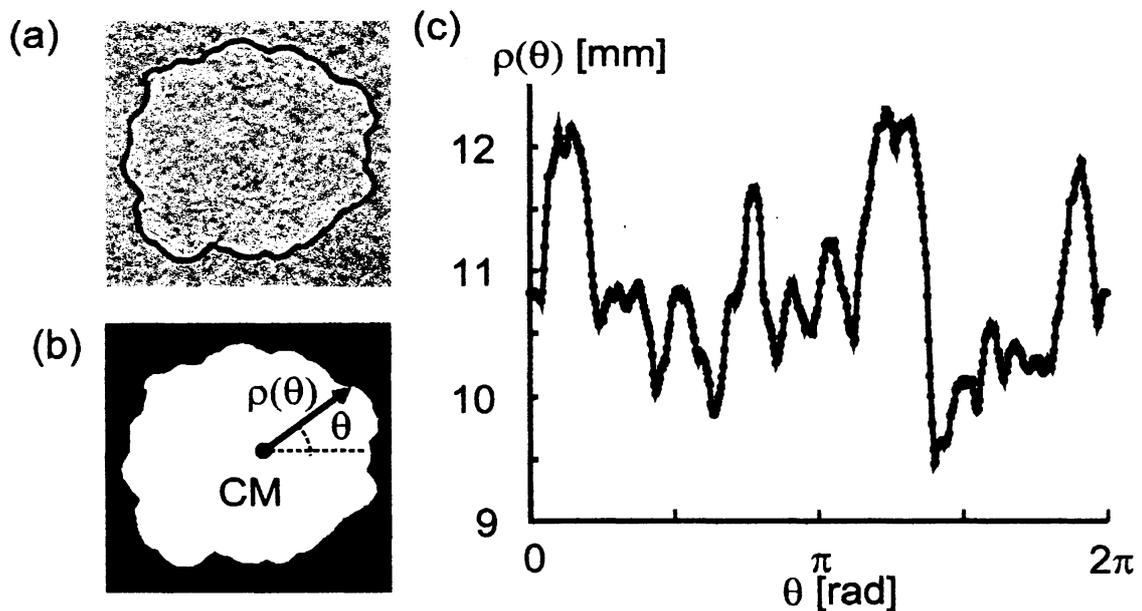


図7 変形の測定：(a) 実際の油滴の様相. (b) 図(a)を2値化し界面の内側を白，外側を黒としたもの. CMは白部分の重心位置を示している. (c) 図(b)より取り出された油滴の界面位置  $\rho(\theta)$  の様子.

ここでは、変形サイズの初期濃度依存性に関して実験を行った. 油滴のサイズは  $500 \mu\text{l}$  に固定し、 $C_s=10 \text{ mM}$  のもと  $C_p$  を  $1 \text{ mM}$  から  $10 \text{ mM}$  まで変化させたものを測定した. 結果を図8に示す. ここで  $t=0$  は油滴を界面に設置させた時間に相当する. こちらに見られるように、 $C_p$  が大きくなるにつれより細かい変形が生成する様子が見られた. このことは式(49)において、 $C_p$  を大きくするにつれ、 $\theta^*$  が小さくなる予測と定性的に一致していると言える.

## 5 結論

本研究では、油水界面で特異的に界面活性剤の会合体が生成する系を構築しそこで生じる界面の不安定性、特に油滴界面の展開・収縮運動に着目して観察を行った. この油水界面不安定性の機構を明らかにするため、会合体が線形弾性と透過性を有することを仮定して、2次元“stacked rubber band model”を自由変形界面に拡張適用し変形の線形安定性解析を行った. 結果、界面近傍での会合体生成が油滴表面での圧力上昇をもたらし、その圧力上昇による変形成長と会合体の破壊現象と結合すること均一な円状界面で変形が生

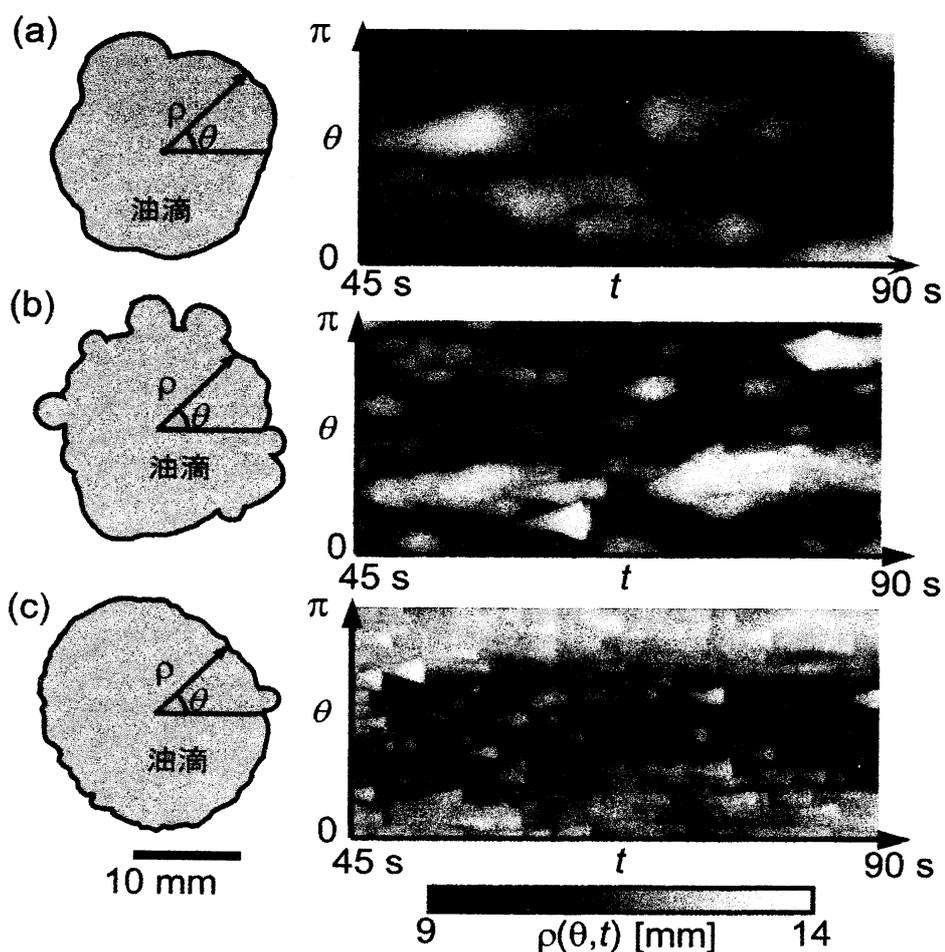


図 8 界面位置の時空間図に見られる変形の濃度依存性： $C_p$  はそれぞれ (a) 1 mM, (b) 5 mM (c) 10 mM である。2000  $\mu\text{l}$  の水相 ( $C_s = 10 \text{ mM}$ ) をアクリル基板上に滴下した後、500  $\mu\text{l}$  の油滴を静置した。  $t = 0$  は油滴を界面に設置させた時間に相当する。

じることを明らかにした。更に線形安定性解析の結果、変形サイズの初期濃度依存性が予測され、実際の実験によりその予測の確かさが確認された。この油水界面活性剤系での界面不安定性は本研究により初めて見出された不安定性である。油水界面不安定性としては、これまで主に界面張力の空間的な不均一から生じるマランゴニ効果に起因する不安定性が知られており [28–30]、本研究の不安定性とマランゴニ不安定性が結合することで新奇な時空間構造が生まれることも予測される。加えて本研究は界面近傍で透過性・弾性を有する相を生成する系に対して界面の展開・収縮運動が生じることを予測したものとなっ

ており、広範な系に関して同様の不安定性が見られるものと考えられる。また本研究では界面変形に着目したが、この界面変形が油滴の並進運動をもたらすことも現時点で確認されている。この並進運動の機構の解明および並進運動様相の解析は今後の課題である。また、本系では会合体が油滴の表面で生成し続けるため油滴同士の合一が妨げられている。この点を利用し多くの油滴を用いることで、運動粒子の集団挙動 [31–33] を観察できる系であるともいえる。

また、会合体系性により自由界面の展開・収縮運動が見られることは、これまでのアクチンのゲル化を用いた系においては見出されていなかった新奇な現象といえる。一方生きた細胞に関してみるとアメーバ的な運動を示す細胞において、本研究で見られる界面の展開・収縮運動と酷似した bleb と呼ばれる球状変形の展開・収縮運動が見られる [34]。また、その変形運動はアメーバの並進運動において重要な寄与をすることが示唆されている [35]。このような生細胞中ではアクチンとモータータンパクであるミオシンが結合してアクトミオシンゲルを作成し、モータのもとらす収縮運動が応力を生成することで能動的なゲルとなり、その効果により変形が生成すると言われている [36–39]。従来、bleb 形成を考える上でアクトミオシンゲルの能動的な弾性・透過性が重要であると考えられている。一方、本研究での会合体は自らは能動的に応力を生成しない静的なゲルとみなせる会合体である。にもかかわらず、本研究は実験的に自由界面上で bleb と酷似した変形生成が見られることを示している。本研究は細胞の bleb 形成に対して生物物理学的に多くの示唆が得られる系であるといえよう。

以上のように本研究は、全くの物理化学系であり生物学的な要素が存在しない実験系に関して研究を行ったものである。そのマクロな運動のエネルギーは、系の初期条件が平衡から遠く離れており、系が平衡へと緩和する過程において生じる流れが系の散逸構造を形作ることで、マクロに秩序ある形で取り出されたものである。実際、系が平衡近傍の線形非平衡条件下では界面近傍で会合体が徐々に出来るのみでマクロな運動は生じない。このような純物理化学的な系ながら、そこで見出される時空間構造は見た目には生命を思わせる運動であるとともに、実際の生命体の運動に関しても有益な知見を得られる系である。本研究は非線形非平衡の物理学が生命現象を解き明かす上で強力な手法となりうること、また、非線形非平衡条件下でのソフトマター物理学の発展が重要であることを示す研究であるといえる。

## 参考文献

- [1] T. P. Stossel. *Science*, **260**, 1086–1094, (1993).

- [2] J. Condeelis. *Trends Cell Biol.*, **3**, 371–376, (1993).
- [3] J.-F. Joanny, F. Jülicher, and J. Prost. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 168102, (2003).
- [4] T. D. Pollard and G. G. Borisy. *Cell*, **112**, 453–465, (2003).
- [5] J. Lee, A. Ishihara, J. A. Theriot, and K. Jacobson. *Nature*, **362**, 167–171, (1993).
- [6] T. J. Mitchison and L. P. Cramer. *Cell*, **84**, 371–379, (1996).
- [7] L. G. Tilney and D. A. Portnoy. *J. Cell Biol.*, **109**, 1597–1608, (1989).
- [8] A. Upadhyaya and A. van Oudenaarden. *Curr. Biol.*, **13**, R734–R744, (2003).
- [9] W. M. Briehner, H. Y. Kueh, B. A. Ballif, and T. J. Mitchison. *J. Cell Biol.*, **175**, 315–324, (2006).
- [10] E. Paluch, J. van der Gucht, J.-F. Joanny, and C. Sykes. *Biophys. J.*, **91**, 3113–3122, (2006).
- [11] L. A. Cameron, M. J. Footer, A. van Oudenaarden, and J. A. Theriot. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **96**, 4908–4913, (1999).
- [12] V. Noireaux, R. M. Golsteyn, E. Friederich, J. Prost, C. Antony, D. Louvard, and C. Sykes. *Biophys. J.*, **78**, 1643–1654, (2000).
- [13] A. Upadhyaya, J. R. Chabot, A. Andreeva, A. Samadani, and A. van Oudenaarden. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **100**, 4521–4526, (2003).
- [14] H. Boukellal, O. Campás, J.-F. m. c. Joanny, J. Prost, and C. Sykes. *Phys. Rev. E*, **69**, 061906, (2004).
- [15] K. Sekimoto, J. Prost, F. Jülicher, H. Boukellal, and A. Bernheim-Grosswasser. *Eur. Phys. J. E*, **13**, 247–259, (2004).
- [16] F. Gerbal, P. Chaikin, Y. Rabin, and J. Prost. *Biophys. J.*, **79**, 2259–2275, (2000).
- [17] K. John, P. Peyla, K. Kassner, J. Prost, and C. Misbah. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 068101, (2008).
- [18] G. Nicolis and I. Prigogine. *Self Organization in Nonequilibrium Systems*. Wiley, New York, (1977).
- [19] E. W. Kaler, K. L. Herrington, A. K. Murthy, and J. A. N. Zasadzinski. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6698–6707, (1992).
- [20] M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki, B. Deme, and T. Zemb. *C. R. Acad. Sci. Paris Serie II c*, **1**, 567–575, (1998).
- [21] T. Zemb, M. Dubois, B. Deme, and T. Gulik-Krzywicki. *Science*, **283**, 816–819,

- (1999).
- [22] C. Vautrin, T. Zemb, M. Schneider, and M. Tanaka. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7986–7991, (2004).
- [23] B. A. Coldren, H. Warriner, R. van Zanten, J. A. Zasadzinski, and E. B. Sirota. *Langmuir*, **22**, 2465–2473, (2006).
- [24] M. Yamaguchi and A. Noda. *Nihon Kagaku Kaishi*, 1632–1638, (1987).
- [25] M. Yamaguchi and A. Noda. *Nihon Kagaku Kaishi*, 26–32, (1989).
- [26] P. G. de Gennes. *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 827–863, (1985).
- [27] P. G. de Gennes, F. Brochard, and D. Quéré. *Capillarity and Wetting Phenomena Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer-Verlag, (2004).
- [28] J. Thomson. *Phil. Mag.*, **10**, 330–333, (1855).
- [29] Y. Sumino, N. Magome, T. Hamada, and K. Yoshikawa. *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 068301, (2005).
- [30] A. A. Nepomnyashchy, M. G. Velarde, and P. Colinet. *Interfacial Phenomena and Convection*. Chapman & Hall/CRC monographs and surveys in pure and applied mathematics, (2001).
- [31] W. Ebeling and U. Erdmann. *Complexity*, **8 issue 4**, 23 – 30, (2003).
- [32] J. Buhl, D. J. T. Sumpter, I. D. Couzin, J. J. Hale, E. Despland, E. R. Miller, and S. J. Simpson. *Science*, **312**, 1402–1406, (2006).
- [33] G. Grégoire and H. Chaté. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 025702, (2004).
- [34] C. C. Cunningham. *J. Cell Biol.*, **129**, 1589–1599, (1995).
- [35] K. Yoshida and T. Soldati. *J. Cell Sci.*, **119**, 3833–3844, (2006).
- [36] G. T. Charras, J. C. Yarrow, M. A. Horton, L. Mahadevan, and T. J. Mitchison. *Nature*, **435**, 365–369, (2005).
- [37] E. Paluch, M. Piel, J. Prost, M. Bornens, and C. Sykes. *Biophys. J.*, **89**, 724–733, (2005).
- [38] E. Paluch, C. Sykes, J. Prost, and M. Bornens. *Trends Cell Biol.*, **16**, 5–10, (2006).
- [39] G. Charras. *Journal of Microscopy*, **231**, 466–478, (2008).