

化学反応によって駆動される液滴の自発運動と集団挙動 Self-propulsion and collective behaviour of chemically driven drops

義永那津人[*]

NATSUHIKO YOSHINAGA

東北大学 材料科学高等研究機構

産総研・東北大 数理先端材料オープンイノベーションラボラトリー

WPI - ADVANCED INSTITUTE FOR MATERIALS RESEARCH, TOHOKU UNIVERSITY, SENDAI 980-8577, JAPAN

MathAM-OIL, AIST, Sendai 980-8577, Japan

藪中俊介[†]

SHUNSUKE YABUNAKA

京都大学 福井謙一記念研究センター

FUKUI INSTITUTE FOR FUNDAMENTAL CHEMISTRY, KYOTO UNIVERSITY, KYOTO 606-8103, JAPAN

Abstract

We theoretically investigate self-propelled motion of chemically driven drops. The motion is driven by hydrodynamics flow resulting from the Marangoni effect. This occurs for drops under an isotropic chemical reaction rather than the motion under a temperature and/or concentration gradient. We propose the mechanism of spontaneous symmetry breaking where hydrodynamics play a significant role. We summarise basic theoretical aspects of this phenomena including the reaction-diffusion equations and the hydrodynamic equation. We also discuss collective behaviours of the drops by analysing the interaction between the self-propelled drops.

1 はじめに

最近、自発的に運動する粒子や液滴とそれらの集団運動がアクティブマターと呼ばれて精力的に研究されている。これらは、鳥や魚の群れがどのように協同的に振る舞うのかについての普遍的な原理を理解するための試みとして始まったものである。生命現象では、生体分子が、ATPの加水分解のエネルギーを消費しながら動的に構造を形成したり、細胞が運動しながら組織(Tissue)としてその機能を発揮することなどに見られる。これらの現象は平衡状態から遠く離れており、自由エネルギーを最小化することによって定常状態を実現する平衡状態近傍とは本質的に異なったダイナミックスを示す。従って、これらの系では時間発展方程式そのものを直接解析する必要がある。問題によっては、実効的に自由エネルギーのような量を定義することができ、その場合には定常状態を詳細に解析することが可能である。しかしながら、このような有効自由エネルギーが常に定義できるかどうかは未だ未解決の問題である。

*yoshinaga@tohoku.ac.jp

†yabunaka@scphys.kyoto-u.ac.jp

アクティブマターの問題は大きく二種類に大別される。一つは、一体の粒子やドメインがいかにして運動するのかを明らかにすることである。二点目は、運動する集団がどのような協同的な振る舞いをして、全体のパターンを形成するのかという問題である。前者に関しては、細胞運動のような内部自由度を持ったドメインが、どのように運動するのかといったことが問題になる。粒子が運動する際には、周りの環境に対して相対的に動く必要がある。これは、例えば、流体中での粒子の運動などに相当する。数理的には、これは自由境界の問題であり、境界条件から偏微分方程式を解き、その解から境界の運動や変形を決定し、新たな境界上の条件から偏微分方程式を解くということを繰り返さないとはいえない。これは数値計算をするにしても一般的に困難な問題である。ただし、我々の興味はドメインがどのように運動し、変形するかということなので、ドメインの内外での場の解そのものを詳細に知ることはそれほど重要なことではない。従って、本論文の後半では、あるモデルに対して、任意の境界が与えられた時のドメインの内外の場における偏微分方程式の解を近似的に構成し、運動や変形の時間発展方程式に射影することについて議論する。

集団運動に関しては、多数のドメインの運動の問題になるため、現状では単純なモデルを用いた解析がもっぱら行われている。その中でも最も単純なモデルとしてアクティブブラウン粒子 (active Brownian particles, ABPs) というものが知られている。これは、通常のブラウン運動する粒子とほとんど同じなのだが、各粒子は極性 $\mathbf{p}$ を持っており、その方向に運動するというモデルある。 N 個の粒子が存在する系を考えると、 i でラベルした粒子の運動方程式は、

$$\dot{\mathbf{x}}_i = \mathbf{v}_i \quad (1)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{p}_i \times \boldsymbol{\omega}_i \quad (2)$$

ここで、 i 番目の粒子の速度 $\mathbf{v}_i$ 、および角速度 $\boldsymbol{\omega}_i$ は

$$\gamma(\mathbf{v}_i - u_0 \mathbf{p}_i) = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_i} + \boldsymbol{\xi}_i \quad (3)$$

$$\boldsymbol{\omega}_i = \boldsymbol{\xi}_i^r \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 γ は摩擦係数で、 $V(\{\mathbf{x}_i\})$ は粒子の配置によって決まる粒子間相互作用のエネルギーである。粒子は、それぞれの極性の方向に速度 u_0 で運動するが、他の粒子との相互作用によって運動速度を変える。並進運動速度と回転運動速度にはノイズ項 $\boldsymbol{\xi}_i$ と $\boldsymbol{\xi}_i^r$ が含まれている。これらは典型的には、時間と粒子のラベルに対して無相関の Gaussian ノイズが用いられる。

アクティブブラウン粒子の面白い点として、相互作用 V が斥力しか持たなくても相分離を引き起こすという現象がある。通常のブラウン粒子では、斥力しかない場合には粒子はバラバラに運動して統計的に一様な状態が実現する。¹⁾ 相分離状態が起こるのは、各粒子の間に引力相互作用があつて、粒子が集まろうとする力が働く場合である。その場合には、系は、高密度に粒子が集まった領域と、粒子がほとんど存在しない低密度領域に分離する。アクティブブラウン粒子の場合には、引力がなくても、高密度領域が一度形成すると、そこに近づいた粒子の速度は遅くなってしまうので、粒子のその領域内での運動速度は u_0 より小さくなって、その結果一様状態は不安定化して相分離状態が実現する [1]。このモデルは比較的単純であるため、例えば、粒子の密度 $\rho(\mathbf{x})$ と極性 $\mathbf{p}(\mathbf{x})$ に対する偏微分方程式を導出して解析するといった試みがなされている [2, 3]。

もう一つの有名なモデルとして、Vicsek モデルと呼ばれるものが知られている [4, 5]。これは、アクティブ粒子のように粒子のサイズは考慮せずに²⁾、質点がある一定速度 u_0 で運動するモデルである。粒子同士は、ある一定距離内に近づくと、同じ方向を持つように回転する。この回転にはノイズが伴い、そのためノ

¹⁾ 粒子が閉じ込められていて非常に強い長距離相互作用 (例えば静電相互作用のように十分離れた粒子の間に $V \sim 1/|x|$ の力が働く場合には Wigner 結晶と呼ばれる結晶格子を形成する。)

²⁾ 当然、排除体積効果を取り入れたバージョンも存在する。

イズの強度が大きい場合にはランダムな方向を向いて運動する状態になるが、ノイズが小さいと粒子がほとんど同じ方向を向いた整列状態が実現する。歴史的には、アクティブブラウン粒子よりもこの Vicsek モデルの方が先に研究が行われており、現在アクティブマターと呼ばれる分野の礎となったモデルと考えると良い。各粒子が一方方向に運動しなければ、このモデルは平衡状態の XY モデルと呼ばれるものと等価である。実は XY モデルのような平衡状態で連続対称性を破る系は、二次元では、有限温度、つまりノンゼロの強度のノイズで一様に配向した状態が安定ではないことが知られている [6]。Vicsek モデルの面白さは、個々の粒子の運動性を入れることによって非平衡状態を実現し、上記の制限の外に出ることによって一様配向状態を実現することができたことである [7, 8, 9]。シミュレーションでもこの一様配向状態は確認され、さらに、転移点近傍では配向した粒子が高密度に帯状の凝集状態を作って一方方向に運動する polar band が観測されている。

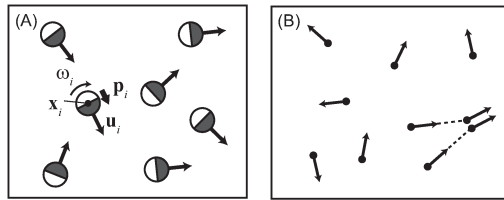


図 1: active Brownian 粒子 (A) と Vicsek モデル (B). 方向性を持った粒子が、各粒子の方向に沿って運動しながら、他の粒子と相互作用する。

アクティブブラウン粒子や Vicsek モデルは、モデルの単純な構造から精力的に研究が行われ、理論的に、あるいは数値計算でそれらの性質が非常に詳しく調べられている。一方で、これらのモデルでは、各粒子がなぜ運動するのかという点に関しては、はじめからモデルに組み込まれていて、その起源を議論することはできない。従って、相互作用の形式も、対称性から考える最も単純な形を現象論的に採用するしかない。また、これらの問題では、各粒子はある速度 u_0 で無理やり動くようにしているので、全体の運動量は保存しない。これは、例えば、基盤の上を運動する粒子が、基盤を「蹴って」運動するようなイメージである。一方で、水の中を運動する微生物などの場合には、各物体には力はかかっていない。微生物たちは、押されたり引かれたりしているのではなく、「泳いでいる」のである。このような問題を考察するためには、アクティブブラウン粒子や Vicsek モデルは不適切であり、そもそも各粒子がなぜ運動するのかということをもう少し掘り下げて考えないといけない。次節では、力がかからない状態でなぜ物体が動くのかということを少し議論していきたい。実は、泳動現象やマランゴニ効果と呼ばれる現象は、外力なしで運動する典型的な例となっている。まずは、これらの現象の数理的な構造を簡潔にまとめた後に、粒子や液滴がどのようにして自発運動するのかを議論していく。

2 泳動現象

泳動現象は、温度勾配や濃度勾配などの場の勾配の存在下における輸送現象である。最もよく知られた例は電気泳動で、これは電位の勾配、つまり電場中で荷電粒子が運動する現象である。よくなされる誤解として、荷電粒子が電場によって力を受けて運動すると考えられることがあるが(図 2(A))、液体中では、荷電粒子の周りには反対電荷の対イオンが雲のようにまとわりついているため、十分離れて荷電粒子と対イオンを合わせて見ると電荷はほぼ中性である(図 2(B))。従って、電場による粒子に力がかかっているわけではない。そうではなく、対イオンが電場によって駆動されその反作用として粒子は運動するのである(図

2(C))。Anderson の議論では [10]、この対イオンが分布する長さスケール (Debye 長と呼ばれる) が粒子のサイズと比較して十分小さい時、粒子の周りに対イオンの運動速度を貼り付けて、それを速度場に対する境界条件として流体方程式を解けばいい。

電気泳動以外の場合でも同様の議論が可能である。例えば、濃度勾配による運動の場合 (diffusiophoresis) には、濃度勾配を形成する溶質と運動する粒子との相互作用の長さスケール程度で濃度変化が生じ、これが粒子近傍で粒子表面に沿った圧力勾配を形成して流れ場を引き起こす。その反作用によって粒子は運動するのである。

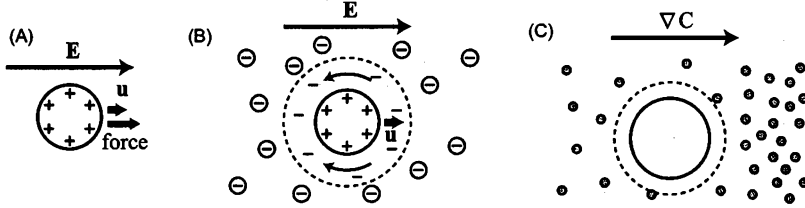


図 2: 電場 (A,B) や濃度勾配 (C) による粒子の運動. (A) 真空中の場合には、電場中で荷電粒子に力がかかり電場の方向に粒子は運動する。(B) 一方、溶液中などでは、粒子の周りに対イオンが集まり大きなスケールでは電気的に中性になる。(C) 濃度勾配中で、粒子と溶質との相互作用によって粒子が運動する。

ここでは、粒子の泳動速度は十分遅いとして、流体は Stokes 方程式に従う状況を考える。速度場 $\mathbf{v}(\mathbf{x})$ と圧力場 $p(\mathbf{x})$ は次の方程式に従う。

$$\eta \Delta \mathbf{v} - \nabla p = 0 \quad (5)$$

$$\text{div} \mathbf{v} = 0 \quad (6)$$

ここで、 η は粘性であり、(5) の 1 項目はベクトル場に作用するラプラス作用素である。また、(6) によって流体は非圧縮であることを仮定している。境界条件は、よく用いられるすべりなし、 $\mathbf{v}(\mathbf{r}_s) = \mathbf{U} + \mathbf{R} \times \boldsymbol{\Omega}$ 、ではなく

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}_s) = \mathbf{v}_s + \mathbf{U} + \mathbf{R} \times \boldsymbol{\Omega} \quad (7)$$

を用いる。ここで、 $\mathbf{r}_s$ は粒子表面の (角度などでパラメトライズされた) 位置、 $\mathbf{U}$ と $\boldsymbol{\Omega}$ は剛体並進運動および剛体回転運動である。粒子表面でのスリップ速度 $\mathbf{v}_s$ は、例えば濃度勾配による運動の場合には

$$\mathbf{v}_s = \mu(\mathbf{r}_s) \nabla_s c \quad (8)$$

となる。ここで、 $\mu(\mathbf{r}_s)$ は粒子表面の場所ごとに定まっている易動度である。このような滑りあり境界条件及び、この節の冒頭で述べたように粒子に対して力が働いていないということを用いて、粒子の運動速度が計算できる。一つの方法としては後で述べる Stokes 方程式の積分形である Faxen の法則 (Eq. (80)) を用いる方法がある。理論の詳細についてはこれらの文献およびその中の参考文献を参照されたい。[11, 12, 13]

3 マランゴニ効果

泳動現象と同じく、マランゴニ効果も古くから知られた現象である。これは、界面張力の不均一性によって駆動される流れと、それに伴う液滴の運動である。界面張力の不均一性は、濃度勾配や温度勾配によって

引き起こされる。そもそも、界面張力とは力学的には界面に働く収縮力である。これは界面に沿って界面を小さくするように力学的ストレスを発生する。界面が真っすぐの場合には、界面張力は界面に沿った成分しか持たないが、界面が曲がっている場合には、図3のように界面に対して法線方向の力が生じる。これがLaplace 圧と呼ばれるものである。この力は、(9)のように界面の曲率 κ に比例する。一方、界面張力が不均一な場合には、界面に沿ったストレスの均衡が破れ、界面に沿った力が発生する。液滴表面 $\mathbf{r}_s$ での界面張力の値を $\gamma(\mathbf{r}_s)$ のように表せば、界面の微小要素にかかる力は以下のように表される。

$$\mathbf{f}_s = \kappa\gamma(\mathbf{r}_s)\mathbf{n} + \nabla_s\gamma(\mathbf{r}_s)\mathbf{t} \quad (9)$$

ここで、 ∇_s は界面に沿った微分であり、二項目は tangent 方向の成分のみを持つ。

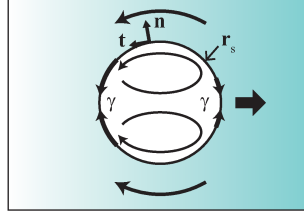


図3: 温度勾配や濃度勾配によって、表面張力が前後で不均一な場合でのマランゴニ効果による流れ場。液滴表面での法線方向 $\mathbf{n}$ と接線方向 $\mathbf{t}$ も示している。液滴表面での黒線は表面張力による力を示し、液滴の外側での太い黒線は液滴の運動方向を示す。

では、(5)と(6)に従う速度場 $\mathbf{v}(\mathbf{x})$ について見ていこう。孤立した液滴を考え、液滴と周りの流体との間の界面には、温度や濃度場などによって作られた任意の界面張力が与えられているとする。この場合、境界条件は、まず、界面で内外の速度場が連続的につながる

$$\mathbf{v}^{(i)}(\mathbf{r}_s) = \mathbf{v}^{(o)}(\mathbf{r}_s) \quad (10)$$

そして、(9)によって界面に力がかかるため、

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + \eta(\partial_i v_j + \partial_j v_i) \quad (11)$$

で与えられる粘性ストレスが界面において以下のように飛ぶ。

$$\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(i)}(\mathbf{r}_s) - \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(o)}(\mathbf{r}_s) = \nabla_s(\gamma)\mathbf{t} \quad (12)$$

液滴の形状が球(三次元)やディスク(二次元)の場合には、Stokes 方程式の解は具体的に構成することができ、例えば、[14, 15, 16]において計算されている。前二つの論文では、軸対称性が仮定されているが、[16]では完全に任意の表面張力によって作られる速度場をベクトル球面調和関数によって構成している。二次元の速度場はあまり議論されることが多くないが、[17]などで計算されている。ここで注意点として、Stokes 方程式の二次元の解として Stokes paradox というものが知られていて、二次元では Stokes 方程式の解が無限速で log 発散してしまい、境界条件を満たす解が存在しない。通常の問題では、ノンゼロのレイノルズ数を考えてこの発散を回避するのだが、マランゴニ効果によって運動する液滴の場合³⁾、そもそもこのような問題は生じない。これは、物理的には log 発散する項が外力と結びついているためである。外力が存在しない今の系では、この発散する項は存在しないのである。

³⁾二次元での泳動現象も同様である。

これらの問題を解くと、与えられた (不均一な) 表面張力に対して速度場が決まり、それによって、液滴の運動速度を計算することができる。一方、界面張力は、温度や界面活性剤の濃度に依存して変化する。従って、例えば、空間的に線形な温度、あるいは濃度勾配中に液滴が存在する場合には、それに対応する表面張力から液滴の運動速度は、三次元では

$$u = -\frac{2\gamma_c c_1 R}{9\eta^{(i)} + 6\eta^{(o)}} \quad (13)$$

ここで、 c_1 は線形の濃度勾配の傾き、 γ_c は濃度に対する表面張力の比例係数、また、 $\eta^{(i)}$ と $\eta^{(o)}$ はそれぞれ液滴の内外の粘性である。二次元では、これは

$$u = -\frac{\gamma_c c_1 R}{4(\eta^{(i)} + \eta^{(o)})} \quad (14)$$

となる。表面張力が前方で小さく、後方で大きいため、前方から広報に向かう接戦方向の力が生じ、それによって液滴の内外に流れ場が引き起こされる。この流れの反作用として液滴は前に進むのである。

4 化学反応による液滴の運動

前節のマランゴニ効果による運動は、不均一な界面張力が与えられている場合、どのような運動が実現するのかということだった。では、不均一な界面張力がいかにして現れるのかというのが次の問題になる (図4)。ここでは、化学反応を用いて、液滴が自発的に対称性を破って運動する現象について議論していく。このような現象は、古くは反応性液滴モデルとして提案されたものであり [18, 19, 20]、最近になって分岐現象の一種として捉えられるようになった [21, 22, 23]。これらの論文では、ほぼすべて三次元の液滴が議論されてきたが、ここでは二次元の液滴について考察していく。前節で議論したように、自発運動の問題では二次元でも Stokes パラドックスは生じないので同様な議論が可能だが、二次元の問題を具体的に示した例はあまりないためにここでは二次元で考える。単純のため、[21] のように、界面張力 γ が液滴の表面全体で非常に大きく界面の変形が無視でき、完全に円形を保った液滴を仮定して議論していく。

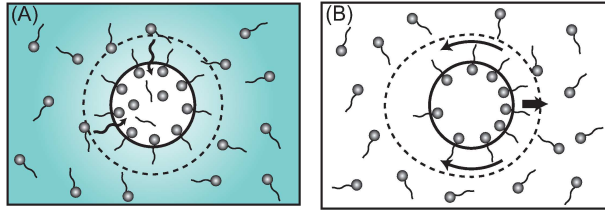


図4: 化学反応により自発的に運動する液滴の例。化学反応する界面活性剤が周りに溶けている液滴の模式図を示している。界面活性剤は、液滴の外側の流体に溶けているが、液滴内部に来ると化学反応により、頭部とそれ以外が分離して界面活性機能を失う。この反応により、液滴の表面張力が一様で、静止状態の液滴の周りには等方的な界面活性剤濃度勾配が存在する (A)。一方、界面活性剤が表面に異方的に存在し、表面張力が不均一な場合には、液滴は矢印の方向に自発的に運動する。

まず濃度場 $c(\mathbf{x})$ のダイナミックスを考える。

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c = D \nabla^2 c - \kappa(c - c_\infty) + A \Theta(R - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_G|). \quad (15)$$

ここで、左辺二項目は速度場 $\mathbf{v}(\mathbf{x})$ による移流の効果を表す。右辺は、拡散係数 D による拡散項、減衰係数 κ による緩衝効果、そして三項目は化学反応による、液滴から濃度場の生成、あるいは消費を表す。ここで、 $\Theta(x)$ は階段関数である。化学反応速度は A は、生成の場合には $A > 0$ 、消費の場合には $A < 0$ である。移流項を落として (15) をフーリエ変換すると、

$$\frac{\partial c_q}{\partial t} = -D(q^2 + \beta) + H_q \quad (16)$$

となり、化学反応の項は以下のように表される。 c_q は $c(\mathbf{x})$ を Fourier 変換した濃度場で $\mathbf{q}$ は波数ベクトル、 $q = |\mathbf{q}|$ である。

$$H_q = AS_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_G} \quad (17)$$

ここで

$$\begin{aligned} S_q &= \int d^2 r e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \Theta(r - R) \\ &= \int_0^R 2\pi r J_0(qr) dr = \frac{2\pi R}{q} J_1(qR). \end{aligned} \quad (18)$$

である。 $J_n(z)$ は n 次の第一種ベッセル関数である。(16) から、以下の Green 関数を定義する。

$$G_q = \frac{1}{D(q^2 + \beta^2)} \quad (19)$$

静止状態から自発運動する分岐点近傍で、液滴の運動速度が十分小さいとして (15) を展開する。ここでは、移流項を落して議論する。[21, 16] では、三次元の問題で、自発運動への転移には移流項は本質的ではなく、転移点をずらす効果のみであることを議論している。界面での濃度場は

$$c_I = c_I^{(0)}(\mathbf{r}_G + \mathbf{s}) + c_I^{(1)}(\mathbf{r}_G + \mathbf{s}) + c_I^{(2)}(\mathbf{r}_G + \mathbf{s}) + c_I^{(3)}(\mathbf{r}_G + \mathbf{s}) + \dots \quad (20)$$

であり、ここで各項は以下のように表される。

$$c_I^{(0)}(\mathbf{r}_G + \mathbf{s}) = A \int_q G_q S_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_G} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_G + \mathbf{s})} = A \int_q G_q S_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{s}} \quad (21)$$

$$c_I^{(1)}(\mathbf{r}_G + \mathbf{s}) = u_i \frac{\partial}{\partial s_i} Q_2(s) \quad (22)$$

$$c_I^{(2)}(\mathbf{r}_G + \mathbf{s}) = -\dot{u}_i \frac{\partial}{\partial s_i} Q_3(s) + u_i u_j \frac{\partial^2}{\partial s_i \partial s_j} Q_3(s) \quad (23)$$

$$c_I^{(3)}(\mathbf{r}_G + \mathbf{s}) = u_i u_j u_k \frac{\partial}{\partial s_i} \frac{\partial}{\partial s_j} \frac{\partial}{\partial s_k} Q_4(s). \quad (24)$$

これらの表式では以下の Green 関数による積分を用いた。

$$Q_n(s) = A \int_q G_q^n S_q e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{s}}. \quad (25)$$

今、濃度場が与えられると界面にかかる力 (9) が分かるので、ここから Stokes 方程式を解いて流れ場を計算することができる。[21] に従い、液滴の運動速度を、表面張力による力 (9) の法線成分による寄与 $\mathbf{u}^{(n)}$ と接線成分による寄与 $\mathbf{u}^{(t)}$ に分ける。

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}^{(n)} + \mathbf{u}^{(t)} \quad (26)$$

ここで

$$\begin{aligned} u_i^{(n)} &= -\frac{\gamma_c R^2}{\Omega} \int d\theta \int d\theta' n_i(\theta) n_j(\theta) T_{jk}(\mathbf{r}(\theta), \mathbf{r}(\theta')) n_k(\theta') c_l(\theta') \\ &= -\frac{\gamma_c R^2}{\Omega} (X + Y) \int d\theta' n_k(\theta') c_l(\theta') \end{aligned} \quad (27)$$

および

$$\begin{aligned} u_i^{(0)} &= \frac{\gamma_c R^3}{\Omega} \int d\theta \int d\theta' n_i(\theta) n_l(\theta) T_{jl}(\mathbf{r}(\theta), \mathbf{r}(\theta')) (\delta_{jk} - n_j(\theta') n_k(\theta')) \nabla_k c(\theta') \\ &= \frac{\gamma_c R^3}{\Omega} X \int d\theta' (\delta_{ik} - n_i(\theta') n_k(\theta')) \nabla_k c(\theta') \end{aligned} \quad (28)$$

である。

(27) と (28) の積分を計算するために、まず二次元の Oseen テンソルについてまとめる。Oseen テンソルは、各点での力が与えられた時に速度場を計算する Green 関数である。

$$u_i(\mathbf{r}) = \int T_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') f_j(\mathbf{r}'). \quad (29)$$

Fourier 空間では、Stokes 方程式 (5) と非圧縮条件 (6) は次のように表される。

$$-\eta q^2 \mathbf{v}_k + i\mathbf{q} p_k + \mathbf{f}_k = 0 \quad (30)$$

$$i\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}_k = 0 \quad (31)$$

圧力は (30) に $i\mathbf{q}$ を掛けることによって得られる。実空間では、これは Stokes 方程式の両辺の divergence をとることに対応する。

$$q^2 p_k = i\mathbf{q} \cdot \mathbf{f}_k \quad (32)$$

すると速度場は

$$\mathbf{v}_k = \frac{1}{\eta q^2} \left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{q}\mathbf{q}}{q^2} \right) \cdot \mathbf{f}_k \quad (33)$$

となる。ここまでの議論は空間の次元に影響されない。本節では、通常の Stokes 方程式 (5) の代わりに、減衰項を含む以下の方程式を考察する。

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p - \kappa_v \mathbf{v} + \mathbf{f}\delta(\mathbf{r}) = 0 \quad (34)$$

係数 κ_v の減衰項は、物理的には二次元流体の下に基盤があって、それと流体との摩擦を表している。対応する Green 関数は、

$$\mathbf{T}_k = \frac{1}{\eta(q^2 + \xi^{-2})} \left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{q}\mathbf{q}}{q^2} \right) \quad (35)$$

となる。ここで、摩擦による長さスケールは $\xi = \sqrt{\eta/\kappa_v}$ である。

この Green 関数を実空間に戻すと、

$$\begin{aligned} \mathbf{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2 \mathbf{q} \frac{1}{\eta(q^2 + \xi^{-2})} \left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{q}\mathbf{q}}{q^2} \right) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \mathbf{1} \int \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{\eta(q^2 + \xi^{-2})} d^2 \mathbf{q} + \frac{1}{(2\pi)^2} \nabla \nabla \cdot \int \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}}{\eta q^2 (q^2 + \xi^{-2})} d^2 \mathbf{q}. \end{aligned} \quad (36)$$

Bessel 関数の積分表現を用いると

$$\begin{aligned} J_n(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i(n\theta - x \sin \theta)} d\theta \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(n\theta - x \cos \theta)} d\theta \end{aligned} \quad (37)$$

以下を得る。

$$T_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{2\pi\eta} \delta_{ij} \int_0^{\infty} \frac{q J_0(qr)}{q^2 + \xi^{-2}} dq + \frac{1}{2\pi\eta} \nabla_i \nabla_j \int_0^{\infty} \frac{q J_0(qr)}{q^2(q^2 + \xi^{-2})} dq \quad (38)$$

ここで、Jacobi-Anger 展開を用いた [24]。

$$e^{ix \cos \theta} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} i^n J_n(x) e^{in\theta} \quad (39)$$

ここで、(38) の積分に寄与するのは $n = 0$ のみである。Bessel 関数を含む積分を用いて計算すると

$$\begin{aligned} T_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \frac{1}{2\pi\eta} \left[K_0(r/\xi) - \frac{1}{r} \int_0^{\infty} \frac{J_1(qr)}{q^2 + \xi^{-2}} dq \right] \delta_{ij} + \frac{1}{2\pi\eta} \int_0^{\infty} \left[\frac{q J_0''(qr)}{q^2 + \xi^{-2}} \frac{r_i r_j}{r^2} - \frac{J_0'(qr)}{q^2 + \xi^{-2}} \frac{r_i r_j}{r^3} \right] dq \\ &= \frac{1}{2\pi\eta} \left[K_0(r/\xi) - \frac{1 - (r/\xi) K_1(r/\xi)}{(r/\xi)^2} \right] \delta_{ij} + \frac{1}{2\pi\eta} \frac{r_i r_j}{r^3} \int_0^{\infty} \frac{qr J_2(qr)}{q^2 + \xi^{-2}} dq \\ &= \frac{1}{2\pi\eta} \left[K_0(r/\xi) - \frac{1 - (r/\xi) K_1(r/\xi)}{(r/\xi)^2} \right] \delta_{ij} + \frac{1}{2\pi\eta} \frac{r_i r_j}{r^2} \left[\frac{2}{(r/\xi)^2} - K_2(r/\xi) \right] \end{aligned} \quad (40)$$

$K_n(x)$ は第二種 modified Bessel 関数である。(34) の摩擦がない極限 $\xi \rightarrow \infty$ では

$$T_{ij} = \frac{1}{4\pi\eta} \left[-\left(\ln(r/2\xi) + \gamma + \frac{1}{2} \right) \delta_{ij} + \frac{r_i r_j}{r^2} \right] \quad (41)$$

となる。

以上の Oseen テンソルを用いて、いよいよ (27) と (28) の積分を計算する。そのために、以下の形を考える。

$$\int d\theta' T_{ik}(\mathbf{r}(\theta), \mathbf{r}(\theta')) n_k(\theta') n_j(\theta') = X \delta_{ij} + Y n_i(\theta) n_j(\theta). \quad (42)$$

すると、

$$\int d\theta' T_{ij}(\mathbf{r}(\theta), \mathbf{r}(\theta')) n_i(\theta') n_j(\theta') = 2X + Y \quad (43)$$

$$\int d\theta' T_{ij}(\mathbf{r}(\theta), \mathbf{r}(\theta')) n_i(\theta) n_j(\theta') n_k(\theta) n_k(\theta') = X + Y \quad (44)$$

(43) と (44) は次のように計算できる。

$$\begin{aligned} \int d\theta' T_{ij}(\mathbf{r}(\theta), \mathbf{r}(\theta')) n_i(\theta') n_j(\theta') &= \frac{R}{4\pi\eta} \int_0^{2\pi} \left[-\ln 2R \sin((\theta - \theta')/2) + \frac{R^2 (n_i(\theta) - n_i(\theta')) (n_j(\theta) - n_j(\theta')) n_i(\theta') n_j(\theta')}{(2R \sin((\theta - \theta')/2))^2} \right] d\theta' \\ &= \frac{R}{4\pi\eta} \int_0^{2\pi} \left[-\ln 2R \sin((\theta - \theta')/2) + \frac{R^2 (1 - \cos(\theta - \theta'))^2}{(2R \sin((\theta - \theta')/2))^2} \right] d\theta' \\ &= \frac{R}{4\eta} (-2 \ln R + 1) \end{aligned} \quad (45)$$

また、

$$\begin{aligned}
 & \int d\theta' T_{ij}(\mathbf{r}(\theta), \mathbf{r}(\theta')) n_i(\theta) n_j(\theta') n_k(\theta) n_k(\theta') \\
 &= \frac{R}{4\pi\eta} \int_0^{2\pi} \left[-\cos^2(\theta - \theta') \ln 2R \sin \frac{\theta - \theta'}{2} + \frac{R^2 (n_i(\theta) - n_i(\theta')) (n_j(\theta) - n_j(\theta')) n_i(\theta) n_j(\theta')}{(2R \sin \frac{\theta - \theta'}{2})^2} \cos(\theta - \theta') \right] d\theta' \\
 &= \frac{R}{4\pi\eta} \int_0^{2\pi} \left[-\cos^2(\theta - \theta') \ln 2R \sin \frac{\theta - \theta'}{2} - \frac{(1 - \cos(\theta - \theta'))^2}{4 \sin^2 \frac{\theta - \theta'}{2}} \cos(\theta - \theta') \right] d\theta' \\
 &= \frac{R}{4\eta} \left(\frac{3}{4} - \ln R \right)
 \end{aligned} \tag{46}$$

ここで、以下の関係を用いた。

$$\begin{aligned}
 |\mathbf{r}(\theta) - \mathbf{r}(\theta')| &= \sqrt{r(\theta)^2 + r(\theta')^2 - 2r(\theta)r(\theta') \cos(\theta - \theta')} \\
 &= R \sqrt{2 - 2 \cos(\theta - \theta')} \\
 &= 2R \sin((\theta - \theta')/2).
 \end{aligned} \tag{47}$$

ここでの計算では、 $\log$ 発散する項 $\sim \ln \xi$ は計算する必要はない。今の系では、力学的な力がかかっていないので、この項は液滴の運動速度には影響を与えない。(43) と (44) から X と Y を計算すると

$$X = \frac{R}{4\eta} \left(-\ln R + \frac{1}{4} \right) \tag{48}$$

$$Y = \frac{R}{8\eta} \tag{49}$$

となる。

[25] に従い、ここまでの計算では以下の問題を用いた。

$$\int d\theta n_i(\theta') T_{ij}(\mathbf{r}(\theta), \mathbf{r}(\theta')) n_j(\theta) \cos(n\theta) = E_n \cos(n\theta'). \tag{50}$$

これを計算するには以下の関係を用いるのが便利である。

$$\frac{R^2}{\Omega} \int d\theta n_i(\theta) n_j(\theta) = \delta_{ij} \tag{51}$$

$$\frac{R^2}{\Omega} \int d\theta n_i(\theta) n_j(\theta) n_k(\theta) n_l(\theta) = \frac{1}{4} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \tag{52}$$

計算結果を見るために、まず前節のように、以下の濃度勾配が与えられている状況を考察する。

$$c(\mathbf{r}) = \Delta c \mathbf{x} = \Delta c r \cos \theta \tag{53}$$

Δc は濃度勾配の傾きである。

すると、(27) と (28) は

$$u_i^{(n)} = -\frac{\pi \gamma_c R^2 \Delta c}{\Omega} (X + Y) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{54}$$

$$u_i^{(n)} = \frac{\gamma_c R^2 \Delta c}{\Omega} X \int d\theta' \begin{pmatrix} 1 - \cos^2 \theta \\ -\sin \theta \cos \theta \end{pmatrix} \tag{55}$$

$$= \frac{\pi \gamma_c R^2 \Delta c}{\Omega} X \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{56}$$

のようになる。ここで、液滴の占める面積 Ω は $\Omega = \pi R^2$ であり、液滴の運動速度は以下のように計算できる。

$$u = -\gamma_c \Delta c Y = -\frac{\gamma_c \Delta c R}{8\eta} \quad (57)$$

この結果は、前節で説明した境界値問題を用いて計算したものと同じになる [17]。注意したいのは、外力がかかっていない場合には、 $\log$ に比例する項が存在しないため、通常の二次元流体で生じるような Stokes パラドックスは存在しない。

次に、自発運動する液滴について計算を進めていく。(27) and (28) の右辺に (20) の濃度場の展開を入れると、まず、ゼロ次の項は

$$\frac{R^2}{\Omega} \int d\theta' n_i(\theta') c_i^{(0)}(\theta') = 0 \quad (58)$$

そして

$$\frac{R^2}{\Omega} \int d\theta' (\delta_{ik} - n_i(\theta') n_k(\theta')) \nabla_k c^{(0)}(\theta') = 0 \quad (59)$$

のように消える。一次の項は

$$\frac{R^2}{\Omega} \int d\theta' n_i(\theta') c_i^{(1)}(\theta') = \frac{R^2}{\Omega} \int d\theta' n_i(\theta') n_j(\theta') u_j \frac{\partial Q_2}{\partial s} = u_i \frac{\partial Q_2}{\partial s} \quad (60)$$

そして

$$\frac{R^3}{\Omega} \int d\theta' (\delta_{ik} - n_i(\theta') n_k(\theta')) \nabla_k c^{(1)}(\theta') = \frac{R^2}{\Omega} \int d\theta' (\delta_{ij} - n_i(\theta') n_j(\theta')) u_j \frac{\partial Q_2}{\partial s} = u_i \frac{\partial Q_2}{\partial s} \quad (61)$$

となる。展開の二次の項では、法線方向では、運動速度 $\mathbf{u}$ の奇数次の項は積分で消えて

$$\frac{R^2}{\Omega} \int d\theta' n_i(\theta') c_i^{(2)}(\theta') = -\frac{R^2}{\Omega} \int d\theta' n_i(\theta') n_j(\theta') \dot{u}_j \frac{\partial Q_3}{\partial s} = -\dot{u}_i \frac{\partial Q_3}{\partial s} \quad (62)$$

そして接線方向は

$$\frac{R^3}{\Omega} \int d\theta' (\delta_{ik} - n_i(\theta') n_k(\theta')) \nabla_k c^{(2)}(\theta') = -\frac{R^3}{\Omega} \int d\theta' (\delta_{ij} - n_i(\theta') n_j(\theta')) \dot{u}_j \frac{\partial Q_3}{\partial s} = -\dot{u}_i \frac{\partial Q_3}{\partial s}. \quad (63)$$

となる。同様に三次の項は

$$\begin{aligned} & \frac{R^2}{\Omega} \int d\theta' n_i(\theta') c_i^{(3)}(\theta') \\ &= \frac{R^2}{\Omega} u_j u_k u_l \int d\theta' n_i(\theta') \left[n_j(\theta') n_k(\theta') n_l(\theta') \frac{\partial^3 Q_4}{\partial s^3} + (\delta_{jk} n_l(\theta') + \delta_{jl} n_k(\theta') + \delta_{kl} n_j(\theta') - 3n_j(\theta') n_k(\theta') n_l(\theta')) \frac{\partial^2 Q_4}{\partial s^2} \right. \\ & \quad \left. - (\delta_{jk} n_l(\theta') + \delta_{jl} n_k(\theta') + \delta_{kl} n_j(\theta') - 3n_j(\theta') n_k(\theta') n_l(\theta')) \frac{\partial Q_4}{\partial s} \right] \\ &= u_i |\mathbf{u}|^2 \left(\frac{3}{4} \frac{\partial^3 Q_4}{\partial s^3} + \frac{3}{4} \frac{\partial^2 Q_4}{\partial s^2} - \frac{3}{4} \frac{\partial Q_4}{\partial s} \right) \end{aligned} \quad (64)$$

さらに、

$$\frac{R^3}{\Omega} \int d\theta' (\delta_{ik} - n_i(\theta') n_k(\theta')) \nabla_k c^{(3)}(\theta') = u_i |\mathbf{u}|^2 \left(\frac{3}{4} \frac{\partial^3 Q_4}{\partial s^3} + \frac{3}{4} \frac{\partial^2 Q_4}{\partial s^2} - \frac{3}{4} \frac{\partial Q_4}{\partial s} \right) \quad (65)$$

となる。

これまでの結果をまとめると最終的に以下の結果を得る

$$m\dot{\mathbf{u}} = (-1 + \tau)\mathbf{u} - g\mathbf{u}^2\mathbf{u} \quad (66)$$

ここで各係数は以下のように表される。

$$m = -Y\gamma_c \frac{\partial Q_3}{\partial s} \quad (67)$$

$$\tau = -Y\gamma_c \frac{\partial Q_2}{\partial s} \quad (68)$$

$$g = -Y\gamma_c \left(\frac{3}{4} \frac{\partial^3 Q_4}{\partial s^3} + \frac{3}{4} \frac{\partial^2 Q_4}{\partial s^2} - \frac{3}{4} \frac{\partial Q_4}{\partial s} \right). \quad (69)$$

(66) の結果が示すのは、 $\tau \gg 1$ で pitch fork 分岐により液滴の運動速度が $u = 0$ (静止状態) から、自己駆動状態 ($u \neq 0$) に転移するということである。

5 化学反応によって駆動される液滴間の相互作用

前節では、液滴一体の自己推進運動に関しての議論を行った。最近我々は、液滴多体系を扱う出発点として、3次元空間での液滴2体系のダイナミクスを議論したのでその結果 [16] に関して簡潔に触れたい。解析的取り扱いでは前節と同様に、液滴が完全に球形を保っている状況を考える。

以下のような前節のモデルを単純に拡張した濃度場の時間発展方程式を用いる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c = D\nabla^2 c - \kappa(c - c_\infty) + \sum_{i=1}^2 A_i \Theta(R_0 - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{G,i}|) \quad (70)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{G,i}$ は、 i 番目の液滴の重心座標で、 A_i は、 i 番目の液滴内部での化学物質の生成レートである ($i = 1, 2$)。

前節と同様に、液滴の周囲の化学物質場を液滴速度に関して展開を行うことで、1番目の液滴速度 $\mathbf{u}^{(1)}$ に関する運動方程式が導出でき、

$$m \frac{d\mathbf{u}^{(1)}}{dt} = (\tau - 1)\mathbf{u}^{(1)} - g|\mathbf{u}^{(1)}|^2\mathbf{u}^{(1)} + (\mathbf{u}_c + \mathbf{u}_h), \quad (71)$$

となる。ここで、 m, τ, g は、[21] で導出された3次元空間での液滴一体の自己推進運動に関する係数である。 $\mathbf{u}_c, \mathbf{u}_h$ はそれぞれ濃度場を介した相互作用、流体力学相互作用の寄与であり以下のように与えられる。

$$\mathbf{u}_c = -\nabla_{\mathbf{r}_1} U_0(r_{12}) = -\frac{\gamma_c A_2}{\eta D \beta^2} g_0(\beta R_0) k_1(\beta r_{12}) \mathbf{n} \quad (72)$$

$$\mathbf{u}_h = \left(\frac{R_0}{r_{12}} \right)^3 \left[-\frac{1}{2} \delta_{ij} + \frac{3}{2} \mathbf{n} \mathbf{n} \right] \cdot \mathbf{u}^{(2)} \quad (73)$$

r_{12} は液滴 1, 2 間の距離であり、 $\mathbf{n}$ は、液滴 2 から 1 に向かう方向の単位ベクトルである。ここで、 k_1 は、第二種変形ベッセル関数で、 $\hat{R}_0 = \beta R_0$ として、 $g_0(\hat{R}_0)$ を以下のように定義した。

$$g_0(\hat{R}_0) = -\frac{1}{10\hat{R}_0^2} \left[-2(\hat{R}_0^2 + 2) \cosh(2\hat{R}_0) + 5\hat{R}_0 \sinh(2\hat{R}_0) + 4 \right]. \quad (74)$$

各々の相互作用の評価では、速度場に関して最低次の寄与のみを取り出した。この次数まででは、濃度場を介した相互作用は、完全に等方的であり、指数的に減衰する。一方、流体力学的相互作用は、異方性を持ち、また、冪的に減衰することから、長距離の液滴間相互作用を考える際に重要になると考えられる。流体力学的相互作用の評価では、次節で議論する Faxen 則を用いた。

我々は、このような液滴重心の自由度に関する縮約された時間発展方程式と、流体力学的モデルの直接数値計算の比較を行い、良い一致を見た。ただし、我々の扱ったパラメータ領域は、ごく限られており、ここでは、液滴の変形は無視でき、流体力学的な液滴同士の相互作用が、化学物質場を介した相互作用に比べ非常に弱い。将来的により一般的なパラメータ領域で液滴の変形、流体力学相互作用を取り入れた上での液滴の衝突のダイナミクスや、液滴多体系での集団運動を研究していくことは興味深いことだと考えている。

6 集団運動と流体力学相互作用

本稿のはじめに紹介した active Brownian 粒子や Vicsek モデルと比べて、流体力学的効果を取り入れたモデルでの集団運動の解析は未だに不明な点が多いのが現状である。これは、流体力学的相互作用を取り入れた計算が数値計算的にも困難であり、少ない粒子数のシミュレーションに限られてしまうことによる。最近、squirmers と呼ばれるモデルを用いた集団運動を、近似的な流体力学の数値計算法を用いてシミュレーションした結果がいくつか報告されている。数値計算法の詳細については各文献に譲るとして、Stokesian Dynamics [26, 27]、Lattice Boltzmann 法 [28, 29]、multi-particle collision dynamics [30, 31]、そして smoothed profile 法 [32, 33] などが本稿の問題について用いられている。これらの手法は定性的に同様の結果を与えるが、流体力学のどの側面、長距離性、多体効果、潤滑領域での力など、が重要であるのかは未だ未解決である [34]。

ここでは、流体中での粒子の集団運動における相互作用の取り扱いの困難さについて議論する。これまで議論した自発運動する粒子の集団運動の文脈で理解するために、レイノルズ数は十分小さいとする。流体における速度場 $\mathbf{v}(\mathbf{x})$ は以下の Stokes 方程式に従う。

$$\eta \Delta \mathbf{v} - \nabla p = 0 \quad (75)$$

また、ここでは非圧縮性 $\text{div} \mathbf{v} = 0$ を仮定する。コロイド懸濁液 (colloidal suspension) の場合には、流体は粒子の外側で定義され、従って N 個の穴を持つドメインを考える必要がある。粒子の表面では、問題によって適切な境界条件が設定される。液滴の場合には、上記に加えて、液滴内部も流体になっており、一般的には異なる粘性をもっている。粒子の場合とは少し異なり、液滴の表面では液滴の内外をつなぐ境界条件を考える必要がある。ここでは、簡単のために粒子の場合を考える。

粒子の表面 $\mathbf{r}_s$ では

$$\mathbf{v} = \mathbf{u}(\mathbf{r}_s) \quad (76)$$

例えば、no-slip (すべりなし) と呼ばれる境界条件では、粒子は剛体運動のみを行い、平真速度 $\mathbf{U}$ 、回転速度 $\boldsymbol{\Omega}$ は以下のように与えられる。

$$\mathbf{U} = \int \mathbf{u}(\mathbf{r}_s) dS \quad (77)$$

$$\boldsymbol{\Omega} = \int (\mathbf{x} - \mathbf{x}_G) \times \mathbf{u}(\mathbf{r}_s) dS \quad (78)$$

もし仮に、粒子表面の微小面積にかかる力 $\mathbf{f}_s(\mathbf{r}_s)$ がすべて分かっていたとすると、速度場は Oseen テンソル $T(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ と呼ばれる Green 関数によって計算できる。

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}) = \int T(\mathbf{x}, \mathbf{r}_s) \cdot \mathbf{f}_s(\mathbf{r}_s) \quad (79)$$

しかしながら、各粒子に独立に与えられている条件は粒子表面の速度であり、 $\mathbf{f}_s(\mathbf{r}_s)$ は他の粒子との相互作用によって決まる、*a priori* にはわからない量である。例えば、二つの粒子が流体中に存在するとして、粒子1が止まっていて粒子1が x 軸方向に運動しているとする。すると、運動によって流れ場が生じて粒子2の周りに速度勾配を形成し、結果として粒子2には力がかかる。これは、粒子2を止めるために力を加える必要があると言ってもいい。この力は、流体方程式を解くことによって初めて得られるものである [35, 36]。

一般に、複数の粒子が存在する場合の流れ場を具体的な関数で書き下すことは非常に困難である。2粒子の場合には、三次元では bispherical 座標、二次元では bipolar 座標を用いて流れ場を無限級数の形の形で書くことは可能である。しかしながら、2つの粒子が非常に近傍にある場合には、級数の収束は非常に遅く、最初の数個の項で打ち切るとは正当化できない [37]。

よく使われる近似は、Stokes 方程式の積分系である Faxen の法則

$$\mathbf{U} = -\frac{1}{4\pi R^2} \int \mathbf{v}_s dS + \frac{\mathbf{F}}{6\pi\eta R} + \left(1 + \frac{R^2}{6}\Delta\right) \mathbf{v}_0 \quad (80)$$

を用いる。この法則が教えるのは、任意の流れ場 $\mathbf{v}_0$ による摂動によって、運動速度は三項目の形で変化するということである。ここで、三項目は粒子の中心での値で評価する。(80)の一項目は、泳動現象で出てきた表面のスリップ速度によって駆動される運動速度であり、二項目は外力による運動速度を表現している。この摂動の流れ場 $\mathbf{v}_0$ に、別の粒子が孤立していることを仮定して生成する流れ場を代入することによって、流体相互作用の運動速度を近似する。この手法は、二つの粒子が十分離れていればよい近似になるが、粒子が近づくと悪くなる。これは、別の粒子が作る流れ場が、注目する粒子の境界での速度を変化されるので、境界条件を満たさなくなってしまうからである。そこで、method of reflection という手法では、この境界条件からのずれに起因する流れ場を計算し、それが別の粒子に与える影響を計算し、さらに、そうすると別の粒子の境界条件がずれるので、その補正を計算して、注目している粒子の運動速度にさらに補正をかける、ということを繰り返す。これは、粒子間の距離のべき $1/r_{ij}^\alpha$ の展開になっている。このべき α は、粒子が作る流体の特異性によって決まる。

7 まとめ

本稿では自発的に運動する粒子や液滴についての最近の理論的研究について、比較的シンプルなモデルを中心に紹介した。active Brownian 粒子や Vicsek モデルに関しては、大規模な数値計算による統計的なデータ解析、連続体記述による偏微分方程式の解析、また、それらの間をつなぐメゾスコピックな数理統計理論が幅広く行われてきており、かなりの部分は理解できるようになったと言ってもいいだろう。しかしながら、流体の効果を入れた場合には、孤立した粒子や液滴のダイナミックスについてはかなり理解が進んでいるが、多体の問題に対しては未解明の部分が多い。おそらく、流体の効果を最小限に取り入れた非線形偏微分方程式などのモデルを詳細に解析することによって、大きな研究の進展があるのではないかと考えられる。

また、化学反応により自発的に対称性を破り、等方的な反応であっても一方向の運動性が取り出せることを議論した。この問題についても、ひとつの液滴の場合の運動のメカニズムについては定性的にはかなり理解が進んだと言える。しかし、定量的なレベルではまだまだ考察すべき点が多く残っている。特に、実験との比較では、現状では理論と定量的に比較できるような実験系は見当たらない。それは、理論モデルがあまりにも理想化されたものを考えており、実際の実験に合わせて、もう少し複雑な化学反応を入れるなどの工夫が必要であることを意味している。また、自発運動は液滴の表面化学に大きく依存するため、パラメーターの測定が容易ではないことも、定量的な比較を妨げている原因である。今後、実験的に測定可能なパラメーターのみで記述できるような理論モデルを構築すれば、それはおそらく本稿で議論したモデルよ

りは解析が困難になるであろうが、実験とより詳細な比較が可能になると考えられる。また、実験的にも、歴史的には、自発運動は現象の面白さが研究を牽引してきたこともあり、パラメーター等を精密にコントロールできる系が確立されていないという点も今後解決していかなければならない問題である。この点に関しては、現在いくつかの研究グループでマイクロ流路などを用いて、パラメータをコントロールした実験系が提案されつつある。今後、このような実験との議論を深め、多くの研究者が参加して理論が発展していくことを願っている。

参 考 文 献

- [1] Yaouen Fily and M. Cristina Marchetti. Athermal phase separation of self-propelled particles with no alignment. *Phys. Rev. Lett.*, 108:235702, Jun 2012.
- [2] Michael E Cates and Julien Tailleur. Motility-induced phase separation. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 6(1):219–244, 2015.
- [3] Thomas Speck. Collective behavior of active brownian particles: From microscopic clustering to macroscopic phase separation. *The European Physical Journal Special Topics*, 225(11):2287–2299, 2016.
- [4] Tamás Vicsek, András Czirók, Eshel Ben-Jacob, Inon Cohen, and Ofer Shochet. Novel type of phase transition in a system of self-driven particles. *Phys. Rev. Lett.*, 75(6):1226–1229, Aug 1995.
- [5] H. Chaté, F. Ginelli, G. Grégoire, F. Peruani, and F. Raynaud. Modeling collective motion: variations on the vicsek model. *The European Physical Journal B*, 64(3-4):451–456, 2008.
- [6] N. D. Mermin and H. Wagner. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.*, 17:1133–1136, Nov 1966.
- [7] John Toner and Yuhai Tu. Long-range order in a two-dimensional dynamical xy model: How birds fly together. *Phys. Rev. Lett.*, 75(23):4326–4329, Dec 1995.
- [8] J. Toner, Y. Tu, and S. Ramaswamy. Hydrodynamics and phases of flocks. *Ann. Phys.*, 318(1):170–244, 2005.
- [9] John Toner. Reanalysis of the hydrodynamic theory of fluid, polar-ordered flocks. *Phys. Rev. E*, 86:031918, Sep 2012.
- [10] J. L. Anderson. Colloid transport by interfacial forces. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 21(1):61–99, 1989.
- [11] Hong-Ren Jiang, Hirofumi Wada, Natsuhiko Yoshinaga, and Masaki Sano. Manipulation of colloids by a nonequilibrium depletion force in a temperature gradient. *Physical Review Letters*, 102(20):208301, 2009.
- [12] Hong-Ren Jiang, Natsuhiko Yoshinaga, and Masaki Sano. Active motion of janus particle by self-thermophoresis in defocused laser beam. *Phys. Rev. Lett.*, 105:268302, 2010.
- [13] Ehud Yariv and S bastien Michelin. Phoretic self-propulsion at large p clet numbers. *Journal of Fluid Mechanics*, 768, 4 2015.
- [14] N. O. Young, J. S. Goldstein, and M. J. Block. The motion of bubbles in a vertical temperature gradient. *Journal of Fluid Mechanics*, 6(03):350–356, 1959.
- [15] M. Douglas Levan. Motion of a droplet with a newtonian interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 83(1):11 – 17, 1981.
- [16] Shunsuke Yabunaka and Natsuhiko Yoshinaga. Collision between chemically driven self-propelled drops. *Journal of Fluid Mechanics*, 806:205–233, 11 2016.
- [17] Hiroyuki Kitahata, Natsuhiko Yoshinaga, Ken H. Nagai, and Yutaka Sumino. *Pattern Formations and Oscillatory Phenomena*, chapter Chapter3. Dynamics of Droplets, pages 85–118. Elsevier, 2013.
- [18] Yu. S. Ryazantsev. Thermocapillary motion of a reacting droplet in a chemically active medium. *Fluid Dynamics*, 20:491–495, 1985. Translated from Izves*iya Akademii Nmuk SSSR, Hekdlanika Zhidkosti i Gaza, No. 3, pp. 180–183, May–June, 1985.

- [19] AA Golovin, Y.P. Gupalo, and Y.S. Ryazantsev. Chemothermocapillary effect for the motion of a drop in a liquid. *Soviet Physics Doklady*, 31:700, 1986.
- [20] A. E. Rednikov and Yu. S. Ryazantsev. On the thermocapillary motion of a drop with homogeneous internal heat evolution. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 53(2):212 – 216, 1989.
- [21] S. Yabunaka, T. Ohta, and N. Yoshinaga. Self-propelled motion of a fluid droplet under chemical reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 136(7):074904, 2012.
- [22] Natsuhiko Yoshinaga, Ken H. Nagai, Yutaka Sumino, and Hiroyuki Kitahata. Drift instability in the motion of a fluid droplet with a chemically reactive surface driven by marangoni flow. *Phys. Rev. E*, 86:016108, Jul 2012.
- [23] Natsuhiko Yoshinaga. Spontaneous motion and deformation of a self-propelled droplet. *Phys. Rev. E*, 89:012913, 2014.
- [24] M. Abramowitz and I.A. Stegun. *Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables*. Courier Dover Publications, 1965. <http://people.maths.ox.ac.uk/macdonald/aands/index.html>.
- [25] Takao Ohta. Scaling law in the ordering process of quenched thermodynamically unstable systems. *Annals of Physics*, 158(1):31 – 66, 1984.
- [26] Takuji Ishikawa and T. J. Pedley. Coherent structures in monolayers of swimming particles. *Phys. Rev. Lett.*, 100:088103, Feb 2008.
- [27] Takuji Ishikawa, J. T. Locsei, and T. J. Pedley. Development of coherent structures in concentrated suspensions of swimming model micro-organisms. *J. Fluid Mech.*, 615(-1):401–431, 2008.
- [28] F. Alarcón and I. Pagonabarraga. Spontaneous aggregation and global polar ordering in squirmer suspensions. *Journal of Molecular Liquids*, 185:56 – 61, 2013. *Molecular Simulations of Complex Systems*.
- [29] Francisco Alarcon, Chantal Valeriani, and Ignacio Pagonabarraga. Morphology of clusters of attractive dry and wet self-propelled spherical particle suspensions. *Soft Matter*, pages –, 2016.
- [30] Ingo O. Götze and Gerhard Gompper. Mesoscale simulations of hydrodynamic squirmer interactions. *Phys. Rev. E*, 82(4):041921, Oct 2010.
- [31] Andreas Zöttl and Holger Stark. Hydrodynamics determines collective motion and phase behavior of active colloids in quasi-two-dimensional confinement. *Phys. Rev. Lett.*, 112:118101, Mar 2014.
- [32] John J. Molina, Yasuya Nakayama, and Ryoichi Yamamoto. Hydrodynamic interactions of self-propelled swimmers. *Soft Matter*, 9:4923–4936, 2013.
- [33] Norihiro Oyama, John Jairo Molina, and Ryoichi Yamamoto. Purely hydrodynamic origin for swarming of swimming particles. *Phys. Rev. E*, 93:043114, Apr 2016.
- [34] Natsuhiko Yoshinaga and Tanniemola B. Liverpool. Hydrodynamic interactions in dense active suspensions: from polar order to dynamical clusters. 2016.
- [35] J. Happel and H. Brenner. *Low Reynolds Number Hydrodynamics*. Noordhoff International Publishing, Leyden, 1965.
- [36] S. Kim and S.J. Karrila. *Microhydrodynamics*. Butterworth-Heinemann New York, 1991.
- [37] E. Yariv and H. Brenner. Near-contact electrophoretic motion of a sphere parallel to a planar wall. *J. Fluid Mech.*, 484:85–111, 6 2003.