

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 1 日現在

機関番号：82626

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008 ～ 2012

課題番号：20111002

研究課題名（和文） 創発化学の自己組織化的デザイン

研究課題名（英文） Self-Organization for Design of Emergent Chemistry

研究代表者

山口 智彦 (YAMAGUCHI TOMOHIKO)

独立行政法人産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 研究部門長

研究者番号：70358232

研究成果の概要（和文）：自己集合と散逸構造形成という 2 つの過程が協奏する場合には、単純な系であっても nm から mm におよぶ階層的な秩序の創発を認めることができる。本課題では、熱力学的視点と実験の 2 つの観点から化学システムの創発に関する研究を行った。(1) 系と環境との相互作用を取り入れた反応拡散数理モデルを用いて、熱力学的量と創発の関係について検討した。新たに定義された化学ポテンシャルを用いて計算されたエントロピー変化（エントロピー生成とエントロピー流の和）は、非平衡系の創発現象を熱力学的議論に適していることが示された。(2)  $C_{60}$ (nm) のトルエン溶液の脱ぬれによって巨大な対数らせん (mm) が創発するモデル実験系をデザインした。この現象を記述する数理モデルを構築し、溶媒と溶質に求められる物性の抽出も行った。

研究成果の概要（英文）：Even in a simple open system, we can find an emergence of hierarchical orderliness from an nm to mm scale through the interaction between self-assembly and a dissipative structure formation. We have studied the emergence in chemical systems from the viewpoint of thermodynamics and experiments. (1) The relation between thermodynamic quantities and the emergence was studied in a reaction-diffusion model in which the interaction between the system and its environment was included. It was shown that the entropy change (the sum of entropy production and entropy flow across the boundary of the system) calculated by using the newly defined chemical potential was an appropriate quantity for discussing the thermodynamics in an emergent non-equilibrium system. (2) It was designed a model system in which a macroscopic logarithmic spiral (mm) emerges from a dewetting liquid film of  $C_{60}$  (nm) in toluene via formation of  $C_{60}$  microcrystals ( $\mu$  m). A mathematical model for describing this phenomenon was constructed, and the physical properties of solvents and solutes were extracted.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	13,500,000	4,050,000	17,550,000
2009年度	14,800,000	4,440,000	19,240,000
2010年度	14,400,000	4,320,000	18,720,000
2011年度	13,700,000	4,110,000	17,810,000
2012年度	13,400,000	4,020,000	17,420,000
総計	69,800,000	20,940,000	90,740,000

研究分野：化学物理

科研費の分科・細目：自己組織化

キーワード：化学物理、自己組織化、ナノ材料、パターン形成、ゆらぎ

### 1. 研究開始当初の背景

分子が構成要素であるナノシステムにおいては、階層を越えてマクロな構造が形成され複雑な機能が発現する創発現象に関心が寄せられていた。本研究代表者は階層形成の自己組織化的デザインを提唱し実験的検証を進めていたが、階層構造が自発的に形成される創発過程と、時間発展を扱う熱力学を背景とする自己組織化との関係は必ずしも明確ではなかった。それゆえ、創発化学を体系的に理解するための熱力学的な基盤の整備が求められていた。

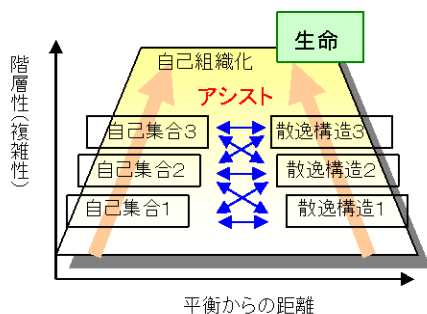


図1. 創発現象の自己組織化的理解

### 2. 研究の目的

エントロピー生成を基軸に据え、自己組織化を熱力学的立場から一元的に捉える学理の充実を図る。

### 3. 研究の方法

3分子反応の数理モデル (CREST (2002~2007) で開発した r-GS モデル) を、階層構造を有する系に適用し、自己組織化の進行過程とエントロピー生成ならびに階層間のエントロピー輸送の関係を明らかにする。平行して、時空間的ゆらぎの下でのコロイド系の秩序化条件を実験的に探り、熱力学的議論と対照する。

### 4. 研究成果

(1) エントロピー生成を基軸に据えた熱力学的学理の充実： 本課題では、創発現象の基礎的な現象である「散逸構造」を熱力学の観点から議論した。散逸構造に対して熱力学的なポテンシャルを定義できれば、様々な秩序構造形成を伴う創発現象に対する一般的な

指針を得ることが出来る。

具体的には、本研究者が開発した3変数3分子反応 (r-GS モデル) をもとに、「系が存在することによる環境への影響」と「環境を介した系自身へのフィードバック」が議論できる階層的な数理モデルを構築し、エントロピーの収支バランスを計算した。従来の熱力学で議論されてきたエントロピー生成だけでなく、エントロピー流とエントロピー変化の計算を同時に行って、これらの熱力学的量の変化と秩序構造形成のダイナミクスとの関係を議論した。

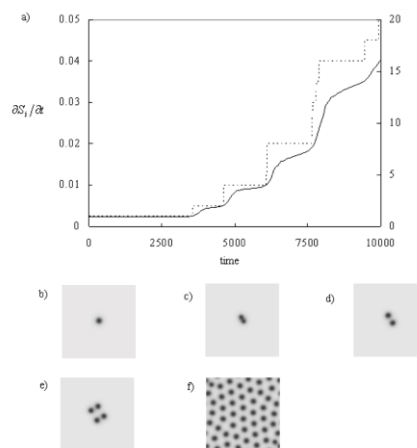


図2. 数値計算結果の一例 (スポットの分裂増殖過程)。

その際、従来の化学ポテンシャルは直ちに適用できないので、新たな化学ポテンシャルを定義してこれを用いた。従来の化学ポテンシャルが標準状態における物質を基準とするのに対し、この新しい化学ポテンシャルは、時々刻々変化する開放系が仮想的に閉鎖系となった場合に収束するであろう安定定常状態を基準とするもので、化学ポテンシャルを物から状態へ拡張した形になっている。

新しい化学ポテンシャルを用いた計算結果は、われわれの直感的理解と矛盾しないことが確認された。すなわち、エントロピー変化はパターンの動向をよく反映し、パターンが大きく変化するときにはエントロピー変化の絶対値もまた大きくなる。このことは、相空間におけるパターン・ダイナミクスの安定解と各状態点との距離が、エントロピー変

化の値として表される可能性を示唆している。

数理モデルの時間発展は、相空間における状態点の時間発展として記述し、熱力学的量との関係をさらに抽象化したレベルで詳細に議論することができる。このような数学的なアプローチによって、創発現象とエントロピー変化（あるいはポテンシャル関数）との関係は、より詳細に議論できるものと期待される。

(2) コロイド系の秩序：反応場のサイズと熱ゆらぎによって構造・機能が創発される分子ナノシステムのモデル的実験系を構築した。これは、フラーレン  $C_{60}$  溶液の脱ぬれ現象に由来するもので、蒸発乾燥に伴って生長する微結晶自らがゆらぎとなってマクロなパターンの創発を促す系である。

まずフラーレン溶液の溶媒蒸発に起因する脱ぬれによって、気液固の三相線近傍に微結晶が形成することを確認し、基礎データを蓄積した。一方、液滴を自然乾燥させた基板には、 $C_{60}$  微結晶が対数ラセン状に配列した微小パターンが見出された。そこで、対数ラセンの形成過程を *in situ* で観測するための実験系を構成した。すなわち、固体基板の液膜中に微結晶のサイズ (>数十ミクロン) よりも大きなピラーやビーズ等、壁面となるものを接置することによりメニスカスを形成し、三相線の移動方向を制御した。この実験系で、溶媒蒸発に伴って壁周辺の固体基板上にマクロ対数ラセン配列が創発する過程を示すことに成功した。

対数ラセンの動径方向に見られる等比級数則を説明するために、メニスカスの一様蒸発と固体表面のスティック・スリップ・モーションを取り込んだ数理モデルを構築した。この数理モデルは物質や系のサイズに依存しない。その妥当性は、ポリマー溶液の乾燥実験で容器（シャーレ）の壁面近傍に等比級数的なパターンが形成されることによって確認された。

これらの知見をもとに、等間隔ラセンの創発にも取り組んだ。2枚の固体基板の間に  $C_{60}$  液滴と共に基板間のギャップ程度の直径のビーズを入れることにより、マクロな等間隔ラセンが創発されることが示された。

最後に、ラセン配列を創発する溶液に求められる一般的な性質について検討を加えた。種々の溶質/溶媒の組み合わせで実験を行った結果、溶質の溶解度が低く、溶媒の蒸発

速度が高く、溶液の流動性（粘性）が低い、という条件をすべて満たす必要があることが示された。液膜の脱ぬれによる巨大ラセンの創発というマクロな自己組織化現象を、溶質と溶媒の分子物性から解き明かす道筋が実験的に得られたのは本課題における大きな収穫であった。

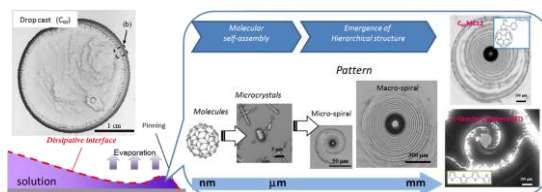


図2 脱ぬれ過程の散逸性界面によって創発される  $C_{60}$  微結晶の対数らせん配列

(3) 内生ゆらぎによる創発：創発化学の重要なテーマの一つに、ノイズによる自己組織化がある。ナノスケールほどの領域では、分子数は直接数えられるほどになり、反応も粒子数の確率的な変化と捉えるのが妥当になる。そこで、分子ナノシステムにおける創発現象の理解を深化させるために、パターン形成系のサイズとノイズの影響について検討を加えた。その結果、反応が確率過程であるとみなせる微小空間では、適切な空間サイズのもとで内生ゆらぎによってパターンが創発される現象が見出された。これは確率共鳴にも似た現象ではあるが、反応場のサイズと熱ゆらぎによって最適化される特異なケースであり、微小空間における分子ナノシステムの構造や機能の創発をデザインする際に考慮されるべき知見である。

上記知見を踏まえ、脱ぬれによる  $C_{60}$  微結晶の巨大ラセンの創発現象を再吟味した。巨大ラセンを形成する散逸的界面は、溶媒蒸発によって系の空間サイズが大→小へと自発的にスキャンされている系とみなすことができる。この過程で周期的に生成する微小結晶が内生ゆらぎとしてパターンに影響を及ぼす適正サイズが実現される可能性がある。例えば、巨視的ラセンを誘発する回転モードの出現においては、この種の内生ゆらぎが建設的な役割を果たしている可能性が示唆される。

## 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 18 件)

① Y.-J., Chen, K. Suzuki, H. Mahara, K. Yoshikawa, T. Yamaguchi, Self-organized Archimedean spiral pattern: Regular bundling of fullerene through solvent evaporation, Applied Physics Letters, 査読有, 102, 2013, 041911-041915  
DOI: 10.1063/1.4789906

② K. Suzuki and T. Yamaguchi, Spiral Alignment of Fullerene Microcrystals via Dewetting, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 査読有, 539, 2011, 423-427  
DOI: 10.1080/15421406.2011.566063

③ H. Mahara and T. Yamaguchi, Calculation of Entropy Balance Equation in a Non-equilibrium Reaction-Diffusion system, Entropy, 査読有, 12, 2010, 2436-2449  
DOI: 10.3390/e12122436

④ H. Mahara and T. Yamaguchi, Entropy balance in distributed reversible Gray-Scott model, Physica D, 査読有, 2010, 729-734  
DOI: 10.1016/j.physd.2010.02.001

⑤ H. Mahara, K. Suzuki, R. A. Jahan, and T. Yamaguchi, Coexisting stable patterns in a reaction-diffusion system with reversible Gray-Scott dynamics, Physical Review E, 査読有, 2008, 066210-1-6  
DOI: 10.1103/PhysRevE.78.066210

〔学会発表〕(計 104 件)

① 山口智彦 (キーノート講演), やわらかいロボット, 日本化学会第 93 春季年, 2013 年 3 月 23 日, 立命館大学 (滋賀県)

② T. Yamaguchi (invited), Physics and Chemistry of Self-organization in an Emergent Process, AsiaNANO2012, 2012 年 9 月 9 日, Crowne Plaza Lijiang Ancient Town (麗江, 中国)

③ T. Yamaguchi and H. Mahara, Reversible Gray-Scott model as a tool of thermodynamic investigation in Non-Equilibrium Chemical Systems, International workshop on Far-From Equilibrium Dynamics, 2011 年 1 月 7 日, 京都大学 (京都府)

④ 山口智彦, 散逸系における時空間階層構造の自己組織化, 化学工学会 第 41 回秋季大会, 2009 年 09 月 18 日, 広島大学 (広島県)

⑤ 山口智彦, 創発による自己組織化的デザイン, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009 年 03 月 31 日, 筑波大学 (茨城県)

〔図書〕(計 1 件)

国武豊喜(監修), 下村正嗣 (編集幹事), 山口智彦 (編集幹事), エヌ・ティー・エス, 自己組織化ハンドブック, 2009 年, 940 頁.

〔その他〕

Gordon 会議 “Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems” を開催 (2012 年 7 月 15-20 日, Colby College (US))  
<http://www.grc.org/programs.aspx?year=2012&program=oscillat>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山口 智彦 (YAMAGUCHI TOMOHIKO)  
独立行政法人産業技術総合研究所  
ナノシステム研究部門 研究部門長  
研究者番号 : 70358232

### (2) 連携研究者

西村 聡 (NISHIMURA SATOSHI)  
独立行政法人産業技術総合研究所  
ナノシステム研究部門 主任研究員  
研究者番号 : 70357721

谷田部 哲夫 (YATABE TETSUO)  
独立行政法人産業技術総合研究所  
ナノシステム研究部門 主任研究員  
研究者番号 : 70358208

櫻井 建成 (SAKURAI TATSUNARI)  
千葉大学大学院理学研究科 准教授  
研究者番号 : 60353322

山本 哲也 (YAMAMOTO TETSUYA)  
東京都立産業技術高等専門学校 教授  
研究者番号 : 00259839

### (3) 協力研究者

真原 仁 (MAHARA HITOSHI)  
独立行政法人産業技術総合研究所  
テクニカルスタッフ

鈴木 航祐 (SUZUKI KOSUKE)  
独立行政法人産業技術総合研究所  
テクニカルスタッフ