

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18550010
 研究課題名 (和文) 逆ミセルを動的反応場とする時間空間パターン形成の分子ダイナミクス
 研究課題名 (英文) Using Reverse Micelle Systems as Nanoreactors for Spatio-Temporal Pattern Formation

研究代表者
 片岡 弘 (KATAOKA HIROSHI)
 富山大学・人間発達科学部・准教授
 研究者番号：10361940

研究成果の概要：化学振動反応の反応場として逆ミセルを使用する場合には、反応試薬が反応場の構造や物質移動にも影響を与える場合があるため、その効果を取り入れたメカニズムの構築が必要であることが明らかとなった。また、化学振動反応の新しい反応場として非イオン性界面活性剤を用いたミセルを使用することで、パターンを制御する可能性を見いだした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	2,900,000	0	2,900,000
2007 年度	500,000	150,000	650,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,900,000	300,000	4,200,000

研究分野：非線形化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：化学振動反応、反応場、逆ミセル、ミセル、パーコレーション

1. 研究開始当初の背景

BZ 反応などの化学振動反応において観測される周期的な振動 (時間パターン) や模様 (空間パターン) は非平衡開放系において自己組織的に形成される秩序構造であり、生体システムや自然環境でみられる時間空間パターン形成の基礎的なモデルとして古くから盛んに研究されている。BZ 反応で形成されるパターンは定性的には反応拡散モデルで記述され、反応系に空間的制限を付与して反応拡散条件を調整することによるパターン制御が、ゲル・ガラス・イオン交換樹脂・ラングミュア単分子膜・ラメラ液晶等をホスト格子として試みられている。これらの多くは近似的に固定格子とみなすことができるが、近年、動的なホスト格子の一つとして逆ミセ

ルが注目されている (Vanag and Epstein, Science, 294, 835 (2001))。

逆ミセルは、界面活性剤単分子膜に覆われた直径数ナノメートルの水滴 (ドロップレット) が、非極性溶媒 (オイル) 中に分散した熱力学的に安定な系である。ドロップレットの直径は界面活性剤と水のモル比で決まり、数ナノから十数ナノメートルの範囲で制御可能であるため、ナノ反応場として様々な物質合成に使用されている。この系においてドロップレットは剛体球ではなく、柔らかい構造を有するため、ドロップレット自体の拡散に加えて、ドロップレット同士の衝突・融合・分離による内部物質 (BZ 試薬水溶液) の交換も発生する。そこで、ドロップレットの直径や体積分率、ドロップレット内部の BZ

試薬濃度をパラメータとして拡散速度と反応速度を調節することにより、形成されるパターンを微細に「チューニング」可能であることが既に報告されていた (Vanag and Epstein, Phys. Rev. Lett., 87, 228301 (2001))。

そこでの研究手段としては、バルクで観測された巨視的パターン形成を反応拡散方程式に基づくモデルでシミュレートする手法が主流であり、反応拡散モデルや数値計算に使用された分子ダイナミクスに関するパラメータ (BZ 反応の中間生成物の拡散係数など) については実験的な知見は十分であるとはいえない状態であった。また、反応場として逆ミセルなどのコロイド系に着目した化学振動反応の研究例は、本研究の申請時には陰イオン性界面活性剤のビス (2-エチルヘキシル) スルホ琥珀酸ナトリウム (AOT) を使用した逆ミセル (BZ-AOT 系) とジパルミトイルホスファチジルコリン (DPPC) によるラメラに限られており、他のコロイド系についての検討はほとんどなされていなかった。

2. 研究の目的

本研究課題では、逆ミセルの動的制限空間のダイナミクスが BZ 反応に及ぼす基礎性質を分子ダイナミクスの観点から明らかにするとともに、AOT や DPPC 以外の界面活性剤を使用した反応場での時間空間パターン形成を調べることにより、コロイドを反応場とする BZ 反応パターン制御方法の確立を目指した。具体的には、下記の 2 つの検討を行った。

(1) 電気伝導率による分子ダイナミクスとパーコレーションの関係の検討

化学振動反応の試薬が反応場に及ぼす影響を電気伝導率パーコレーションの観点から検討し、現在提案されている反応拡散モデルをより詳細に検証する。特に、BZ-AOT 系で実験的には解明されていない Br 種 (BrO_3^- 及び Br^-) の非極性溶媒中でのダイナミクスについて検討する。

(2) パターン制御可能な新規コロイド系の探索

AOT および DPPC 以外の界面活性剤を使用したコロイド構造 (ミセル、相連結相、ベシクル等) を反応場とする化学振動反応を検討する。具体的には、室温近傍で多様なメソスコピック構造を形成する非イオン性界面活性剤ポリエチレングリコールアルキルエーテル (C_iE_j) を用いてパターン形成のメカニズムを検討する。

3. 研究の方法

(1) 電気伝導率による分子ダイナミクスとパ

ーコレーションの関係の検討

BZ-AOT 系の反応場として、AOT/water/オクタノ三成分系逆ミセルを使用した。BZ 反応試薬は、代表的な $\text{Fe}(\text{phen})_3$ 、 BrO_3^- 、 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 、 H_2SO_4 系を使用し、逆ミセル調製時に水溶液として導入した。標準的な試薬濃度は、 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]=4\text{mM}$ 、 $[\text{BrO}_3^-]=0.1\text{--}0.3\text{M}$ 、 $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]=0.2\text{M}$ 、 $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.2\text{M}$ とした。ドロップレットの体積分率 ϕ ($=\phi_w+\phi_s$ 、 ϕ_w と ϕ_s はそれぞれ水溶液と界面活性剤の体積分率) の範囲は $0.1\text{--}0.8$ 、 $w=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]=15.0$ とした。試料の電気伝導率は、自作の測定セル (セル定数 0.02 cm^{-1}) および LCR メーター (HIOKI 3531) によって、測定周波数 1kHz 、 $23.0\pm 0.1^\circ\text{C}$ の条件下で測定した。

(2) パターン制御可能な新規コロイド系の探索

BZ 溶液 (3mM フェロイン、 0.1M マロン酸、 0.3M 臭素酸ナトリウム、 0.4M 硫酸、 0.06M 臭化ナトリウム) に非イオン性界面活性剤ペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル (C_{12}E_5) を $0\text{--}20\text{wt}\%$ 添加した際に形成されるターゲットパターンをデジタルカメラにて観察・録画した。温度は恒温槽を使用して $25.0\pm 0.1^\circ\text{C}$ で制御した。また、線形安定解析法により、パターンの安定性の検討も試みた。

4. 研究成果

(1) 電気伝導率による分子ダイナミクスとパーコレーションの関係の検討

BZ-AOT 系における電気伝導率のドロップレット体積分率依存性の代表的な測定結果を図 1 に示す。検討の結果、以下のことが明

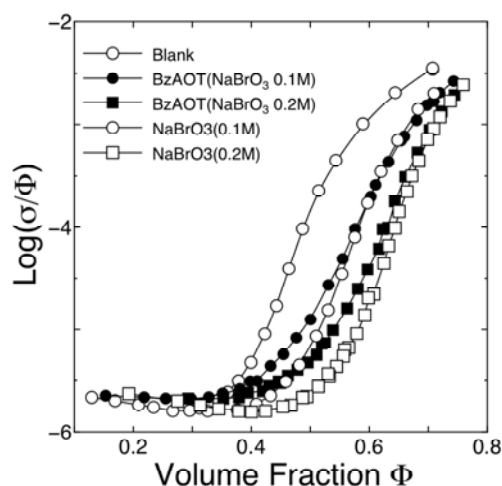


図 1 電気伝導率の体積分率依存性

らかとなった。

①試薬添加の影響 逆ミセルの極性溶媒を水から BZ 溶液に置換することにより、電気伝導率が急激に上昇するドロップレットの体積分率（パーコレーションポイント ϕ_p ）が高体積分率側へシフトした（図 1）。個々の試薬添加の影響を検討した結果、(i)フェロインやマロン酸の添加は ϕ_p に影響をほとんど与えないこと、(ii)硫酸 (0.2M) の添加は ϕ_p の値を数%高い値にシフトさせるとともに逆ミセル構造を不安定にすること、および (iii) 臭素酸ナトリウムが最も ϕ_p を高体積分率側へシフトさせ、濃度の増加に伴い ϕ_p が増加することが判明した。これらの結果は、逆ミセル膜を形成する AOT 分子の親水基 ($-SO_3^-$) 間の静電反発作用に対するイオンの遮蔽効果の観点から定性的に理解できる。すなわち、 H^+ と比較してより遮蔽定数の大きい Na^+ イオンが添加されることにより AOT 膜の安定化が進み、ドロップレット間の物質移動が妨げられていると考えられる。 Na^+ イオンが ϕ_p シフトの主要因であることは、例えば同濃度の $NaBrO_3$ と $NaCl$ を添加した系における電気伝導率の値がほぼ一致すること（図 2）からも指示される。

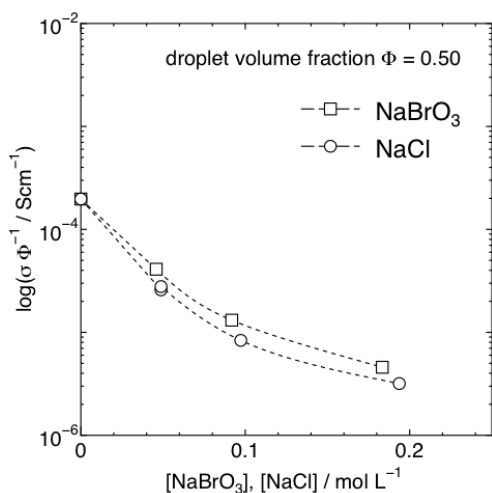


図 2 電気伝導率の塩濃度依存性の濃度依存性

この結果から、逆ミセルを反応場とした巨視的なパターン形成において、試薬は化学反応速度に直接的な影響を及ぼすだけでなく、反応場の構造に作用してドロップレット間の物質移動速度を変化させることを通じて影響を与える場合があることが明らかとなった。そのため、パターン形成全体のメカニズムを構築する際には、こうした点の整合性も考慮することが重要である。

②物質移動の基本メカニズム

BZ-AOT 系における物質移動の基本的なプロセスを検討するため、パーコレーション理論にもとづき電気伝導率の臨界指数を評価した。その結果、個々の BZ 試薬を添加した

系における物質移動の支配的なメカニズムは、 $\phi < \phi_p$ の領域ではドロップレットの拡散がドロップレット内部の物質移動をサポートする動的パーコレーションであり、 $\phi > \phi_p$ においては一定の連続した拡散経路が存在する静的パーコレーションであることがわかった。しかしながら、BZ 試薬を添加した系での臨界指数は、従来のパーコレーションモデルでは説明できない値となることがわかった。この点を解明するため、新たに動的パーコレーションのためのシミュレーションプログラムを開発し、現在検討を続けている。

③反応中間体の影響

BZ 反応の途中で生成する疎水的な反応中間体が物質移動に与える影響を検討するため、フェロイン ($Fe(phen)_3^{2+}$) の鉄イオンを亜鉛イオンに置換した錯体 ($Zn(phen)_3^{2+}$) を使用した系についても伝導率を測定した結果、両者の電気伝導率は誤差の範囲内で一致した。このことは反応中間体が少なくとも電気伝導率パーコレーションには影響を及ぼさないことを示唆している。

(2) パターン制御可能な新規コロイド系の探索

①パターン形成

室温近傍でミセル構造を形成することが知られている $C_{12}E_5$ /水二成分系の水を BZ 溶液で置換した $C_{12}E_5$ /BZ 水溶液系におけるパターン形成を観察した結果、 $C_{12}E_5$ の添加量に依存して、形成されるターゲットパターンが変化することがわかった。このことは、非イオン性界面活性剤を使用したミセル系においても化学振動反応のパターン制御が可能であることを示唆している。

代表的な結果を図 3 に示す。 $C_{12}E_5$ の添加量が増加するに伴い、(i) ターゲットパターンの周期と波長はいずれも短くなること（図 4）、(ii) パターン発生の密度が増加すること、および (iii) 反応の持続時間が短くなることがわかった。これらの結果は、他のミセル系での結果（例えば、Rosii et al., JPCB 112, 7244 (2008)）と定性的には一致していることから、一般的な性質であると考えられる。

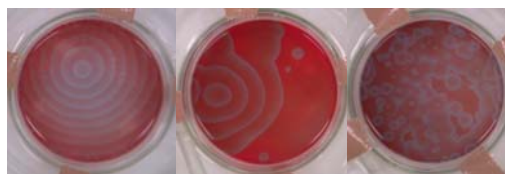


図 3 $C_{12}E_5$ /BZ 水溶液でのパターン形成。 $C_{12}E_5$ の重量分率は (左) 0% (中) 0.1% (右) 0.2%。シャーレの直径は 6cm。

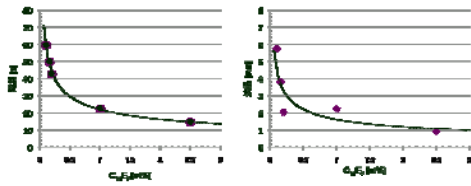


図4 ターゲットパターンの(左)周期と(右)波長のC12E5添加量依存性

②安定性解析

上記で観察されたパターンの安定性を検討するために、BZ-AOT系の解析に使用されているOregonatorを拡張した4変数モデル(Vanag and Epstein, PRL 88, 088303 (2002))に基づいた安定性解析を実施した。以下に解析に用いた反応拡散方程式を示す。

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D_x \Delta x + [x - x^2 - fz(x-q)/(x-q) - \beta x + s]/\varepsilon$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = D_z \Delta z + x - z + \gamma u - \alpha z$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = D_s \Delta s + (\beta x - s + \chi u)/\varepsilon_1$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_u \Delta u + (\alpha z - \gamma u)/\varepsilon_2$$

ここで、 x, z, s, t はそれぞれ HBrO_2 , ferriin, BrO_2^- , Br_2 の濃度を無次元化したパラメータ、 D_i は化学種 i の拡散係数、 $f, q, \alpha, \beta, \gamma, \varepsilon, \varepsilon_1, \varepsilon_2$ は無次元化されたパラメータである。我々が試行範囲内においては、定常状態が不安定化して振動現象が出現するパラメータ領域を発見できなかった。

今後の課題として、系の挙動を解析するために簡素化したモデルを構築する必要がある。また、実験で観察された化学振動反応の安定性についても、CSTR等の装置を用いて、連続的な観察が可能な実験を行う必要があると考えられる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計3件)

- ① 片岡弘、化学振動反応時におけるAOT逆ミセルのパーコレーション挙動、日本化学会第89春季年会、1P036、2009年3月27日、日本大学
- ② 片岡弘、角谷春奈、臭素酸塩を含むAOT逆ミセルのパーコレーション、P091、2008年9月9日、九州大学
- ③ 片岡弘、先名祐希、ミセルを反応場とするBZ反応パターン形成の検討、日本化学会第88春季年会、4D2-50、2008年3月29日、立教大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

片岡 弘 (KATAOKA HIROSHI)

富山大学・人間発達科学部・准教授

研究者番号：10361940

(2)研究分担者

大木 寛 (OHKI HIROSHI)

信州大学・理学部・准教授

研究者番号：60241783