

機関番号： 15401

研究種目： 基盤研究(C)

研究期間： 2008年度～2010年度

課題番号： 20550124

研究課題名(和文) 化学反応場の異方性と非平衡の導入による時空間発展現象

研究課題名(英文) Spatio-temporally developed phenomena by introducing anisotropy of chemical reaction fields and nonequilibrium conditions

研究代表者

中田 聡 (NAKATA SATOSHI)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号： 50217741

研究成果の概要(和文):本研究では、異方性と非平衡条件を導入した化学反応場において、膜・界面を介した時空間発展現象の様相発現の解明と制御を行うことを目的とした。具体的には、非平衡下にある非線形素子を空間的に結合させた反応場について、反応場の境界の形状、配列の仕方、結合強度、及び化学刺激に依存してマイクロからマクロレベルに時空間発展する実験系を作製するとともに多様な様相変化を制御した。そして、物理化学パラメータを含む、反応-拡散-輸送が結合された自律系の理論モデルを構築した。

研究成果の概要(英文): Our purpose of this research is to clarify the mechanism of spatio-temporally developed phenomena at an immiscible interface under the anisotropic and nonequilibrium conditions. Actually, we investigated a change in the mode of self-motion was investigated for a camphor disk on water upon the addition of sulfate surfactants with alkyl chains of different lengths as a simple autonomous system. With an increase in the concentration of surfactant with a longer alkyl chain, two mode changes (continuous → intermittent oscillatory → no motion) were observed. With an increase in the concentration of surfactant with a shorter alkyl chain, four mode changes (continuous → oscillatory → continuous → oscillatory → no motion) were observed. These two types of mode changes are discussed in relation to the solubility of the surfactant and camphor in the water phase and the surface tension of the surfactant, camphor, and a mixture of surfactant and camphor as the driving force of motion. We also examined (1) the relationship between mode-switching and synchronization, (2) mode-change depending on the external environment, and (3) rate balance between reaction and diffusion system.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野: 化学

科研費の分科・細目: 複合化学・機能物質化学

キーワード: 非線形、界面、非平衡、自律運動

## 1. 研究開始当初の背景

「平衡系の熱力学」から、ノーベル化学

賞を受賞した I. Prigogine (ベルギー、故人) をはじめとして研究された「非平衡系の熱

力学」への展開は、自然の事象を静的からより動的に捉えることに寄与してきた (G. Nicolis, I. Prigogine 著、小島陽之助、相沢洋二訳、「散逸構造」、岩波)。特に「非線形・非平衡」は、自発的なリズムの発生やパターン形成など時空間発展現象の基本原理解を解明する上で重要な切り口であることが明らかになってきた (例えば、蔵本由紀編、「リズム現象の世界」、東京大学出版会)。このような研究は、国内外において、数学、物理学、化学、生物学、電子工学など自然科学の様々な分野で研究が行われてきた。最近ではこれらの分野間の交流により、異なる系の間に含まれる普遍性の解明や新たな研究領域へと発展している。

## 2. 研究の目的

本研究期間においては、次の(1)-(5)の5項目について明らかにする。

- (1) 脂質膜内外の化学物質の濃度差と種類を変えることにより、非線形素子の興奮現象の振幅や物質輸送の速度を測定し、非平衡度、駆動力、及び興奮現象の関係を解明する。
- (2) 興奮性膜の安定性と不安定性、及びそれらの分岐点と履歴などの特徴を明らかにするために、実験の制御パラメータに対する相図を作成する。
- (3) 非線形素子の配列について、境界の幾何学的形状、分布密度、及び結合強度を系統的に変化し、時空間発展現象の様相変化に関する相図を作成する。
- (4) 膜界面における物質の透過・拡散・反応の追跡と膜物質の物理化学的評価を行うことにより、時空間発展現象を分子レベルで解明する。
- (5) (1)-(4)の結果に基づいた拡散反応方程式と物質輸送を結合した理論を構築すると共に、理論から実験へのフィードバックを行い、自律系の理論を確立する。

## 3. 研究の方法

- (1) 駆動力源となる膜内外の非平衡度と非線形素子の興奮現象の関係を解明

自律系の非線形素子として、マイクロからミリメートルレベルの液/液界面又は固/液界面について、膜内外の非平衡度 (実際には濃度差) を駆動力とする膜の興奮性を明らかにする。具体的には、リン脂質膜又は界面活性剤膜を含む界面の2相間に、非平衡条件として物質の濃度差をつけて、興奮や振動性を持つ非線形素子を形成する。動的表面圧—表面積の測定、駆動力となる物質の膜間の透過性、及び膜の変形度等の測定により、膜の非線形性を調べる。ここで、表面圧—表面積の関係が二次元ファンデルワールスの状態方

程式のようなn字型の非線形性を持つ場合に興奮性を持つ。そして、化学刺激とその濃度又は濃度差に依存した興奮性膜の特徴的な変化を調べ、非線形素子の特性を解明する (2) 興奮性膜の安定性、分岐、又は履歴に関する相図の作成

膜の安定性と不安定性を調べ、膜の興奮性や振動状態を理解する。具体的には、実験の制御パラメータである、膜圧や温度を動的に変化させ、膜の複数の安定性とそれらの間に存在する不安定性とポテンシャルの特徴、そして現象の緩和過程を実験的に解明する。また、これらの複数の安定性に関する分岐点と、同じパラメータであっても初期条件に依存して様相が異なる履歴のパラメータ領域について相図を作成し、制御可能なパラメータを決定する。また、膜に対する化学刺激又は物理刺激に対する、相図の変化についても定量的に解明し、実験系の多様性を解明する。 (3) ネットワーク化された非線形素子が示す時空間発展現象に関する相図の作成

分布密度や幾何学的な形状 (又は異方性) を指標として、(1)と(2)の研究で得られた非線形素子を反応場上に配列し結合する。これによりマイクロレベルの非線形素子が反応場格子上の表面状態や形状に適応した挙動が観測され、センチメートルレベルまで時空間発展する様相パターンの相図を作製する。特に結合振動子間の同調パターンや、局所的な化学刺激に対する走化性、様相変化のスイッチング現象、反応場の形状や異方性と様相モードとの関係、及び電場又は光照射制御に注目して実験系を改良する。

- (4) 時空間発展現象の微視的レベルでの反応追跡と物理化学的考察

反応場中の各ポイントの反応液を抽出し、NMR (現有機器) による膜の構造的評価、ガスクロや吸光度計による拡散・反応・物質輸送の追跡を行う。また熱力学的な考察のためにサーモグラフィーによる空間的な温度測定や、原子間力顕微鏡 (現有機器) によるフォースカーブや粘弾性の測定により、微小領域の表面状態を評価し、個々の非線形素子とこれらの素子の結合による協同的な反応を物理化学的に解明する。

- (5) 拡散反応と物質輸送を結合した理論の構築と実験系へのフィードバック

以上の実験結果に基づき、反応拡散と物質輸送と結合した理論モデルを構築し、そのモデルの正当性を実験結果と比較して検証するとともに、理論モデルから新たな実験系への展開にフィードバックする。このようにして、時空間軸上で非平衡条件を導入することにより、マイクロからマクロに発展する協同現象のベクトル生成とモードスイッチングの制御が実現できると考えている。

#### 4. 研究成果

本研究では、次の(1)-(4)について明らかにした。(1) 脂質膜内外の化学物質の濃度差と種類に依存した非線形素子の興奮現象の振幅や物質輸送の速度の測定と、非平衡度、駆動力、及び興奮現象の関係を明らかにした。(2) 興奮性膜の安定性と不安定性、及び分岐点と履歴の特徴を明らかにした。(3) 境界の幾何学的形状、分布密度、及び結合強度に依存した様相変化に関する相図を作成した。(4) 膜界面における物質の透過・拡散・反応を物理化学的に評価した。

#### 5. 主な発表論文等

(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 21 件)

1. S. Nakata, A. Ikeguchi, T. Shiota, R. Komori, N. Kumazawa, M. Tsutsumi, M. Denda, "Interactions between sex hormones and 1,2-di-o-myristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine monolayer: Characteristics of the liposome, surface area versus surface pressure of the monolayer, and microscopic observation", *Bulletin Chemical Society of Japan*, 2011, 84, 283-289. (査読有)
2. S. Nakata, K. Kashima, H. Kitahata, Y. Mori, "Phase Wave Between Two Oscillators in the Photosensitive Belousov-Zhabotinsky Reaction Depending on the Difference in the Illumination Time", *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114, 9124-9129. (査読有)
3. H. Kitahata, K. Kawata, S. Takahashi, M. Nakamura, Y. Sumino, S. Nakata, "Synchronized motion of the water surfaces around two fixed camphor disks", *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351, 299-303. (査読有)
4. N. J. Suematsu, Y. Miyahara, Y. Matsuda, S. Nakata, "Self-motion of a benzoquinone disk coupled with a redox reaction", *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114, 13340-13343. (査読有)
5. N. J. Suematsu, S. Nakata, A. Awazu, H. Nishimori, "Collective behavior of inanimate boats", *Phys. Rev. E*, 2010, 81, 056210. (査読有)
6. N. J. Suematsu, Y. Ikura, M. Nagayama, H. Kitahata, N. Kawagishi, M. Murakami, S. Nakata, "Mode-switching of the self-motion of a camphor boat depending on the diffusion distance of camphor molecules", *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114, 9876-9882. (査読有)
7. I. N. Motoike, S. Nakata, Y. Iguchi, K. K. Takemura, K. Hayashi, K. Yoshikawa, "Apex of a V-shaped cut field acts as a pacemaker on an oscillatory system", *Chem. Phys. Lett.*, 2010, 490, 238-241. (査読有)
8. S. Nakata, K. Kashima, "Distinguishing among gases with a semiconductor sensor depending on the frequency modulation of a cyclic temperature", *Electroanalysis*, 2010, 22, 1573 - 1580. (査読有)
9. K. Iida, N. J. Suematsu, Y. Miyahara, H. Kitahata, M. Nagayama, S. Nakata, "Experimental and theoretical studies on the self-motion of a phenanthroline disk coupled with complex formation", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12, 1557 - 1563. (査読有)
10. S. Nakata, M. Murakami, "Self-motion of a camphor disk on an aqueous phase depending on the alkyl chain length of sulfate surfactants", *Langmuir*, 2010, 26, 2414-2417. (査読有)
11. M. Tsutsumi, H. Kitahata, S. Nakata, Y. Sanno, M. Nagayama, M. Denda, "Mathematical analysis of intercellular calcium propagation induced by ATP", *Skin Research Technology*, 2010, 16, 146-150. (査読有)
12. Y. Sumino, H. Kitahata, H. Seto, S. Nakata, K. Yoshikawa, "Spontaneous deformation of an oil droplet induced by the cooperative transport of cationic and anionic surfactants through the interface", *Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113, 15709-15714. (査読有)
13. H. Kitahata, K. Fujio, J. Gorecki, S. Nakata, Y. Igarashi, A. Gorecka, K. Yoshikawa, "Oscillation in penetration distance in a train of chemical pulses propagating in an optically-constrained narrowing channel", *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113, 10405-10409. (査読有)
14. S. Nakata, N. Kawagishi, M. Murakami, N. J. Suematsu, M. Nakamura, "Intermittent motion of a camphor float depending on the nature of the float surface on water", *Colloids and Surfaces A*, 2009, 349, 74-77. (査読有)
15. S. Nakata, K. Miyazaki, S. Izuhara, H. Yamaoka, D. Tanaka, "Arnold tongue of electrochemical nonlinear oscillators", *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113, 6876-6879. (査読有)
16. S. Nakata, K. Ishibashi, K. Kawata, Y.

Sumino, S. Nakanishi, K. Sonoda, "A liquid/liquid interface excited by stimulation with water", Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 332, 254-257. (査読有)

17. T. Ichino, K. Fujio, M. Matsushita, and S. Nakata, "Wave Propagation in the Photosensitive Belousov-Zhabotinsky Reaction across an Asymmetric Gap", Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113, 2304-2308. (査読有)

18. M. Nagayama, M. Yadome, M. Murakami, N. Kato, J. Kirisaka, and S. Nakata, "Bifurcation of self-motion depending on the reaction order", Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11, 1085-1090. (査読有)

19. S. Nakata, S. Izuhara, K. Masui, and M. R. Islam, "Chemical sensing with dynamical nonlinear information", International Journal of Unconventional Computing, 2009, 5, 39-52. (査読有)

20. S. Nakata and Y. Arima, "Self-motion of a phenanthroline disk on divalent metal ion aqueous solutions coupled with complex formation", Colloids and Surfaces A, 2008, 324, 222-227. (査読有)

21. H. Kitahata, K. Kawata, Y. Sumino, and S. Nakata, "Oscillation of a water surface in contact with a fixed camphor disk, Chemical Physics Letters, 2008, 457, 254-258. (査読有)

[学会発表] (計4件)

1. 中田聡、末松信彦、松田唯、" SDS水相上で自律運動する樟脳船", 第91日本化学会春季年会(2011年3月27日、2D2-30、神奈川大学、横浜)

2. S. Nakata, "Coupling of reaction-diffusion and self-motion under nonequilibrium conditions", Pacificchem 2010, December 18, 2010 (Hawaii, USA)

3. 中田聡、村上舞、" 界面活性剤に依存した自律運動のモードスイッチング", 日本化学会春季年会(2010年03月29日、4E2-13、近畿大学、東大阪)

4. 中田聡、末松信彦、村上舞、川岸奈央、" 樟脳浮きの振動運動", 日本化学会第89春季年会 2E6-49(2009年3月28日、日大理工、船橋)

[図書] (計2件)

1. 中田聡、北畑裕之、" 自己組織化ハンドブック、反応-拡散-対流の結合による自律系のスイッチング", NTS、国武豊喜 監修、

NTS、2009、240-243.

2. 佐々木聡、雨宮隆、鴨下顕彦、露本伊佐男、中田聡、" よみがえれ! 科学者魂"、丸善、2009、55-72.

[その他]

ホームページ等

<http://www.mls.sci.hiroshima-u.ac.jp/bukkan/nakata.htm>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者 中田 聡 (NAKATA SATOSHI)  
広島大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：50217741

(2) 研究分担者 北畑裕之  
(KITAHATA HIROYUKI)  
千葉大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：20378532

(3) 連携研究者 なし  
( )

研究者番号：