

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 9 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (特設分野研究)

研究期間：2014～2016

課題番号：26520203

研究課題名(和文) 秩序構造を与える新奇な反応拡散現象の化学的・数理的モデル化

研究課題名(英文) Chemical and Mathematical Model for Reaction-Diffusion Phenomena with Spatial Ordering

研究代表者

並河 英紀 (NABIKI, HIDEKI)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：30372262

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、申請者が独自に発見した化学反応型Liesegang現象の素過程の解明ならびに数理モデル化を通じ、反応拡散方程式に濃度閾値項を含まない包括的Liesegang現象の構築を目指すものである。本研究では、銀イオン化学還元型Liesegang現象がgelatin内で安定化されたAg種を介した反応拡散現象によるものであることを解明し、その化学反応素過程及び数理科学モデルの構築に成功した。次いで、重合反応型Liesegang現象を実験的に示し、濃度閾値項を含まないLiesegang現象の発現に成功した。以上の成果は、発見から100年を経たLiesegangモデルの大幅な更新を与えるものとなる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this project is to construct a comprehensive Liesegang model which does not include concentration threshold terms in reaction diffusion equation, through elucidation and mathematical modeling of the elementary processes of newly found Liesegang phenomenon engineered by chemical reduction reaction. In this study, we have clarified that the Liesegang phenomenon formed by a chemical reduction of silver ion is due to reaction-diffusion phenomenon of Ag species that are stabilized within gelatin, which succeeded in constructing its chemical and mathematical model. Next, the Liesegang phenomenon based on polymerization reaction was experimentally demonstrated, which resulted in the construction of the Liesegang phenomenon without concentration threshold terms. These results will provide a significant update of the Liesegang model that passed 100 years after discovery.

研究分野：非平衡化学

キーワード：リーゼガング 反応拡散

## 1. 研究開始当初の背景

反応拡散現象に関する学術的背景と意義であるが、化学的には「シャーレで合成できる化学的パターン材料構築法」として特徴づけられ、例えば反応拡散現象の代表例である Liesegang パターンは物理的な大型装置に依存しない微細加工技術として世界的に研究されている。ただし、反応拡散現象としての原理的制約により、パターンとして析出可能な材料が「難溶性塩」に限定されることが化学的応用へ向けた問題となっており、新奇な化学的反応拡散現象を発掘することがそのブレークスルーとなると期待されている。一方、数学的には、独自かつ新奇な反応拡散数理モデルを構築することは、化学、生物、経済など科学全般へ適用可能なパターン形成理論を構築できるため、新奇な化学的反応拡散現象の発掘に基づいた数理モデル構築は、科学全般への波及効果を有する重要な研究として議論される。つまり、反応拡散現象は化学的にも数学的にも独立した重要性がある一方、両者協同により化学・数学を超えた波及成果を獲得するものとなる。

前述の通り、Liesegang パターンが得られる物質は難溶性塩に限定される。これは反応拡散現象の発現原理に基づいた不可避な制約である。つまり、Liesegang 形成には数学的にはステップ関数と呼ばれる濃度閾値項が必要であり、これを化学的に満たすのは溶解度積という濃度閾値以上でのみ反応する沈殿形成反応に限定されるからだ。しかしながら、有機化合物、高分子、ナノ粒子などあらゆる化学反応生成物を対象とした Liesegang パターンの形成は、材料化学的観点から多岐に渡る応用へ期待でき、全く新奇な化学的 Liesegang 形成プロセスの構築が求められてきた。その背景の中、研究代表者は金属イオンの還元反応という濃度閾値を持たない化学反応でありながらも Liesegang パターンを形成させることに成功した。これは、従来型 Liesegang とは異なり、化学的にも数学的にも濃度閾値項が存在しない全く新奇なモデルとなり得る。そこで、我々が新奇に発見した Liesegang 現象の化学的素過程に基づいた数理モデルを構築し、これを化学・数学の両面から一般論化することで、(1) 多くの化学反応に適用可能な新奇な化学的 Liesegang 機構の提案と材料化学への応用 (2) その数理的定式化による新奇な反応拡散モデルの提案と自然・社会科学への応用を目指す本研究の着想に至った。

## 2. 研究の目的

研究代表者が独自に見出した新奇な Liesegang 現象に対し、初年度は主として

- (1) その化学反応素過程の提案
- (2) 数理モデル化と計算の実行を行う。その結果の相互比較を基に、
- (3) 提案した化学反応素過程の見直しを行い、実験制御因子、条件、反応プロセス

を洗い出す。これに基づいて素過程を見直し、それに対する

(4) 化学的検証のための追実験

(5) 数学的検証のための追計算

を行い、再び実験と計算の相互比較を行うフィードバックをかける。この操作を、全ての化学的現象が数理モデル化できるまで繰り返す。その後、最終的に得られたモデルに対し、特定の化学反応あるいは数学的特異性を含んでいる場合、それに対する (6)generality の導入を試みる。以上のプロセスの集大成として、

(7) 多くの化学反応に対し応用可能な化学的モデルおよび数学的モデルの提案

を目指す。これにより、従来の反応拡散モデルだけではパターン発現に対する妥当性が証明できない複雑系に対しても、本研究で提案するモデルからの解析手法の開発を試みる。

## 3. 研究の方法

まず、化学反応素過程の提案へ向けた研究方法を述べる。図 1 には代表者が発見したパターンを示す。これは、gelatin フィルム内での  $\text{Ag}^+$  イオンの化学的還元反応 (反応生成物は Ag ナノ粒子) により得られた。本反応は沈殿反応の様な濃度閾値型反応ではなく Liesegang 形成条件を満たさないため、gelatin 内に均一に Ag ナノ粒子が分布した複合薄膜が得られるだけと予想していたが、パターンが発現した。このパターンが沈殿物ではなく還元反応生成物の Ag ナノ粒子の集合体であり、Liesegang と同じ空間規則性 (空間則) を有する事も確認されている。つまり、従来モデルでは説明できない Liesegang 現象であることが示唆された。まず、本系で発現している Liesegang 形成過程における化学反応素過程を提案することで、次項の数理モデル化のため手掛かりとする。

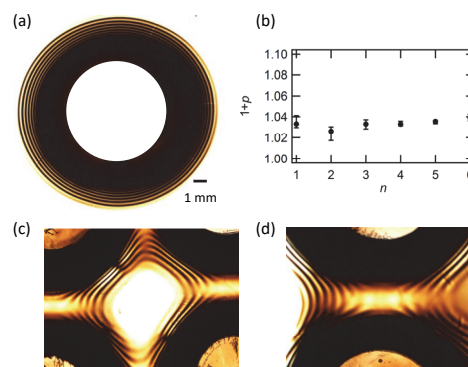


図 1. 研究代表者が発見した化学反応 Liesegang パターンの写真(a)と空間則プロット(b). (c)(d)は複数の Liesegang パターンを干渉させることで得られる高次構造を有する複雑化 Liesegang パターンの写真。

数理モデル化へ向けては、下記の形の反応拡散システムの数値解法を開発する。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\Delta u + f(u), \quad (t, x) \in (0, \infty) \times \Omega$$

ここで、 $u = (u_1, u_2, \dots, u_m)$  は化学物質の濃度を表すベクトルで、 $\Delta$  はラプラス作用素である。ベクトル反応項  $f(u)$  は階段関数をもつ滑らかでない非線形構造となり、通常の計算法では精度が低いことから高精度の計算法の開発が必要となる。一般の2次元空間領域  $\Omega$  において、interface の周辺で滑らかさを高める immersed method 型のテクニックを利用して高精度の差分スキームを構成する研究を行う。また時間変数については、Crank-Nicolson 隠式スキームを採用することにより安定な数値スキームを構成する。General Liesegang モデルへ適用することにより、差分スキームの有効性を検証し、実用になるようにする。得られた数値解法へ、(1) 化学反応素過程の提案により得られた化学反応素過程に対応させた  $u = (u_1, u_2, \dots, u_m)$  ならびに  $f(u)$  を導入し、数値計算を行い反応拡散システムとしての妥当性と現実性を検証する。

最終目標として、特定の化合物や化学反応に依存しないモデルを提案する。このモデルに基づき、従来型 Liesegang の常識を覆す新奇な化学反応系（例えば有機合成反応や高分子重合反応）を導入した Liesegang パターンの発現を目指した材料化学的展開を目指す。

#### 4. 研究成果

本 Liesegang 現象の化学モデル構築へ向け、発現バンドを構成する成分の同定を行った。

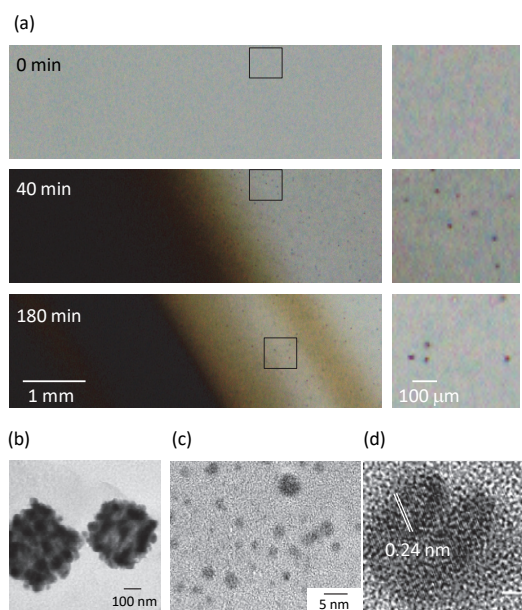


図 2. (a) バンド発現過程の光学顕微鏡写真。黒四角領域の拡大が右図出ある。b から d は含まれる成分の TEM 写真。

その結果、図 2(a) に示されるように、茶褐色のバンドの間隙には光学顕微鏡にて確認ができるマイクロメートルスケールの沈殿物が析出していることが確認された。これらの沈殿物は Ag ナノ粒子の凝集体であった (図 2b)。また、茶褐色のバンドの領域に含まれているのは直径数 nm の Ag ナノ粒子であった (図 2c,d)。すなわち、gelatin フィルム内での Ag イオンの還元により、Ag ナノ粒子の形成とその凝集体形成のプロセスが進行していることが明らかとなった。その中でも、凝集体形成には関与しない孤立 Ag ナノ粒子の生成がバンド形成に寄与していることも示唆された。以上の結果を先行研究による報告と比較して検討した結果、gelatin 内での Ag イオンの還元反応において、gelatin のアミノ酸が Ag イオン並びに還元後の Ag 原子、Ag クラスタ、Ag 結晶核を安定化させることにより、Ag ナノ粒子の生成に Ag イオンの濃度閾値が導入されたことによるものと推測された。また、この反応過程を考慮した反応拡散方程式を構築し、数値計算を行ったところ、図 3 で示されるように実験結果と類似した周期構造が発現し、また、その空間側の検証から Liesegang 型構造であることを確認した。



図 3. Gelatin 内で安定化された Ag イオンの還元反応を組み込んだ反応拡散方程式から得られた空間構造形成の数値計算結果。

以上の結果より、新規に発見された化学還元型 Liesegang 現象は、gelatin 内で安定化された Ag 種を介した反応拡散現象によるものであり、その化学反応素過程及び数理科学モデルの構築に成功した。

更に、本研究では図 4a で示した高分子重合反応型の Liesegang 現象の発現を試みた。その結果、図 4b で示されるような空間構造が形成された。各バンドは重合物から構成されていることを NMR および IR から確認している。すなわち、agarose 内のモノマーの拡散と重合反応の反応拡散系においても Liesegang 現象が発現可能であることを示すことに成功した。

以上の成果は、従来の塩形成反応型 Liesegang 現象が有する二段階の濃度閾値を



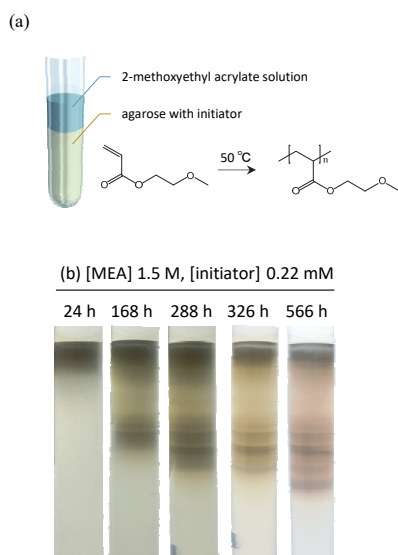


図 4. (a) 高分子重合反応型 Liesegang 実験の模式図と、(b)一定時間経過後の写真。

排除する包括的モデルを提供するものであり、本研究の目的である化学反応型 Liesegang 現象の化学・数理モデル化および包括的 Liesegang モデルの構築の両者を達成し、発見から 100 年を経た Liesegang モデルの大幅な更新を与えるものとなる。

#### 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 4 件)

1. Y. Shimizu, J. Matsui, K. Unoura, H. Nabika, Liesegang Mechanism with a Gradual Phase Transition, *J. Phys. Chem. B* 121 (11), 2495–2501 (2017). 査読あり  
doi:10.1021/acs.jpcc.7b01275
2. Takahashi, M. Hattori, T. Hasegawa, M. Sato, K. Unoura, H. Nabika, One-Directional Fluidic Flow Induced by Chemical Wave Propagation in a Microchannel, *J. Phys. Chem. B* 120(20), 4654-4660 (2016). 査読あり  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b02850
3. H. Nabika, T. Hasegawa, K. Unoura, Propagation Behaviors of Acid Wave Front Through a Microchannel Junction, *J. Phys. Chem. B* 119(30), 9874-9882 (2015). 査読あり  
DOI:10.1021/acs.jpcc.5b04210
4. H. Nabika, M. Sato, K. Unoura, Liesegang Patterns Engineered by a Chemical Reaction Assisted by Complex Formation, *Langmuir* 30(18), 5047–5051 (2014). 査読あり  
DOI:10.1021/la5003786

[学会発表] (計 36 件)

1. H. Nabika, Dynamic Self-Assembly at Two-Dimensional Biological Surfaces, 4TH

INTERNATIONAL CONFERENCE ON SMART SYSTEMS ENGINEERING 201, 2016/10/13, Yonezawa.

2. H. Nabika, M. Sato, Y. Shimizu, K. Unoura, Liesegang patterns produced by reduction reaction of metal ions, Pacificchem2015, 2015/12/18, Honolulu.

3. H. Nabika, Chemical Energy for Nanotechnology: Contributions from Non-Linear Chemistry, Energy Devices and Nanotechnology, 2014.3.13, Yonezawa.

4. 板谷昌輝, 清水祐司郎, 方青, 鶴浦啓, 並河英紀, 核の安定性による反応拡散構造の発現機構の制御, 日本化学会 第 97 春季年会, 2017/3/18, 東京.

5. 松江雅世, 清水祐司郎, 方青, 鶴浦啓, 並河英紀, 還元反応で制御される空間周期構造の形成, 日本化学会 第 97 春季年会, 2017/3/18, 東京.

6. 並河英紀, 多様な平衡/非平衡空間における自己集合化, 日本化学会 第 97 春季年会, 2017/3/18, 東京.

7. 清水祐司郎, 鶴浦啓, 並河英紀, ゲル内の反応拡散現象に基づく金属ナノ粒子およびポリマーの周期構造形成, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016/9/21, 旭川.

8. 清水祐司郎, 鶴浦啓, 並河英紀, Periodic structures designed by the reaction product in a non-equilibrium process, 2016 年化学系学協会東北大会, 2016/9/10, いわき.

9. 清水祐司郎, 鶴浦啓, 並河英紀, 化学反応速度により設計された反応拡散構造, 「ゆらぎと構造」第 2 回若手勉強会, 2016/3/11, 千葉.

10. 清水祐司郎, 松井淳, 鶴浦啓, 並河英紀, 非平衡過程での反応生成物によるリーゼガングパターン形成, 第 26 回非線形反応と協同現象研究会, 2016/12/10, 東京.

11. 添田郁弥, 鶴浦啓, 並河英紀, プロトン化平衡と pH 振動子の協奏による振動ダイナミクスの制御, 第 26 回非線形反応と協同現象研究会, 2016/12/10, 東京.

12. 添田郁弥, 鶴浦啓, 並河英紀, プロトン化平衡による pH 振動子の振動ダイナミクスの制御, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016/9/21, 旭川.

13. 添田郁弥, 鶴浦啓, 並河英紀, Control of oscillating behavior by interaction between pH oscillator and protonation equilibrium, 2016 年化学系学協会東北大会, 2016/9/10, いわき.

14. 添田郁弥, 鶴浦啓, 並河英紀, pH 振動子とプロトン化平衡の相互作用による pH 変化速度制御, 「ゆらぎと構造」第 2 回若手勉強会, 2016/3/11, 千葉.

15. 板谷昌輝, 清水祐司郎, 方青, 鶴浦啓, 並河英紀, 核の安定性によるリーゼガングパターンの発現機構の制御, 第 26 回非線形反応と協同現象研究会, 2016/12/10, 東京.

16. 松江雅代, 清水祐司郎, 鶴浦啓, 並河英紀, Formation of reaction-diffusion structures by photoreduction of metal ion, 2016 年化学系学協

会東北大会, 2016/9/10, いわき.

17. 松江雅世, 清水祐司郎, 鶴浦啓, 並河英紀, 金属イオンの光還元反応による反応拡散構造の形成, 錯体化学若手の会, 2016/11/5, 仙台.

18. 松江雅世, 清水祐司郎, 鶴浦啓, 並河英紀, 光還元反応を用いた二次元反応拡散パターン形成, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2016/9/21, 旭川.

19. 松江雅世, 清水祐司郎, 鶴浦啓, 並河英紀, 光還元反応を用いた反応拡散パターン形成, 「ゆらぎと構造」第 2 回若手勉強会, 2016/3/11, 千葉.

20. 松江雅世, 清水祐司郎, 方青, 鶴浦啓, 並河英紀, 還元反応に依存した反応拡散構造の形成, 第 26 回非線形反応と協同現象研究会, 2016/12/10, 東京.

21. 並河英紀, 原子・分子の自己組織化と時空間構造形成, 第 26 回非線形反応と協同現象研究会, 2016/12/10, 東京.

22. 並河英紀, 流れと構造形成, 第 10 回自己組織化討論会, 2016/9/25, 伊東市.

23. 並河英紀, Spatiotemporal Organization under Continuous Flow: Design from Chemical and Mathematical Approaches, 超機能分子の創成: 合成、計測、数理が織りなす社会実装分子の戦略的設計と開発, 2016/6/27, 岡崎.

24. 並河英紀, 非平衡二次元界面での空間構造形成, 未来のコロイドおよび界面化学を創る若手討論会, 2016/9/21, 旭川.

25. 清水祐司郎, 鶴浦啓, 並河英紀, 非平衡場での銀イオン還元反応による反応拡散パターンの形成, 第 25 回 非線形反応と協同現象研究会, 2015/10/3, 旭川.

26. 清水祐司郎, 鶴浦啓, 並河英紀, アミノ酸と金属イオンの相互作用を利用した金属ナノ粒子周期パターン, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会, 2015/9/12, 鹿児島.

27. 清水祐司郎, 鶴浦啓, 並河英紀, 還元反応に基づいた新奇リーゼガング現象の発現機構, 第 13 回ナノ学会, 2015/5/12, 仙台.

28. 添田郁弥, 鶴浦啓, 並河英紀, プロトン化平衡を利用した化学的非線形振動子の振動挙動制御, 錯体化学若手の会勉強会, 2015/10/31, 山形.

29. 添田郁弥, 鶴浦啓, 並河英紀, プロトン化平衡による非線形振動反応ダイナミクスの制御, 第 25 回 非線形反応と協同現象研究会, 2015/10/3, 旭川.

30. 添田郁弥, 鶴浦啓, 並河英紀, 化学的な非線形振動子の振動挙動制御, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会, 2015/9/12, 鹿児島.

31. 添田郁弥, 鶴浦啓, 並河英紀, 添加分子による非線形振動反応ダイナミクスの制御, 第 13 回ナノ学会, 2015/5/12, 仙台.

32. 並河英紀, 化学者はどこまで自然に迫ることができるのか? ~自然の自己組織化機構の理解と利用~, 第 22 回理工学研究科セミナー, 2015/5/26, 山形.

33. 長谷川貴彦, 鶴浦啓, 並河英紀, 微小流路の形状因子による化学波伝播ダイナミクスの制御, 平成 26 年度化学系学協会東北大会, 2014/9/5, 東京.

34. 長谷川貴彦, 鶴浦啓, 並河英紀, マイクロ流路内における化学波の伝播ダイナミクスの解明と制御, 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 2014/9/20, 東京.

35. 並河英紀, 微小空間での非平衡場がもたらす特異現象, 第 33 回物理化学コロキウム, 2014/9/20, 米沢.

36. 並河英紀, 非平衡系から切り拓く機能性化学, ナノ電気化学セミナー, 2014/2/22, 札幌.

[その他]

ホームページ等

<http://www-kschem0.kj.yamagata-u.ac.jp/~nabika/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

並河 英紀 (NABIKA, Hideki)

山形大学・理学部・教授

研究者番号: 30372262

### (2) 研究分担者

方 青 (FANG, Qing)

山形大学・理学部・教授

研究者番号: 10243544