

論文内容要旨（和文）

令和元年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圏科学 専攻 化学 分野

氏名 板谷 昌輝



論文題目 Mechanism of Liesegang Phenomenon Bifurcated by Thermodynamic Stability
(熱力学的安定性で分岐するリーゼガング現象の機構解明)

自然界や生命システムの多くはエネルギーと物質が絶えず流束を伴いながら流入する非平衡開放系である。この様な系ではエネルギー散逸を伴いながら、分子や細胞など様々なサイズの構成因子により時空間周期を有する秩序が自発的に形成される。この秩序形成は非平衡自己組織化と呼ばれ、代表的な例はイリヤ・プリゴジンが提唱した散逸構造である。この構造は自然界や生命システム、あるいは非生命人工システムを問わず多岐にわたる反応系で形成されることから、その構造形成に関する知見の理解は多様な反応系における秩序形成の根底理解につながるだけでなく、それらを応用した新奇材料設計など、理学・工学問わず様々な研究分野へのブレイクスルーが期待される。故に、これまで様々な分野の研究者から散逸構造形成の機構の解明が試みられてきた。しかしながら、一般的に非平衡自己組織化は複数の過程の複合により成立するため、その機構の包括的な理解は非常に困難を極める。その様な背景の中、これまで多くの研究者は実験及び数理科学的なモデル研究を駆使することでこの挑戦的課題の解決に取り組んできた。これらの手法の利点としては、複雑な相互作用の影響を個別に検証・議論が可能であり、それに基づき一般化した機構を提案できる点にある。実際に、散逸構造の実験モデルの代表例として知られるBelousov-Zhabotinsky反応やTurin g patternは、様々な実験的および数理科学的アプローチの融合により機構は既に解明され一般化された機構が提案されている。一方で、1896年にドイツの化学者であるR. E. Liesegangによって発見されたリーゼガング現象は、多孔質媒体（通常はハイドロゲル）内への物質の拡散とそれらの固相転移プロセスの競合により形成される散逸構造の実験モデルである。この現象は発見から1世紀以上が経過しているにも関わらず、上記代表モデルと比較すると機構の包括的解明が達成されていない。リーゼガングパターン（LP）を形成する際の固相転移プロセスは系の熱力学的安定性に依存しており、特に、核形成を必要とする機構と核形成を伴わず自発的な相分離により進行する機構の二つに分岐することが知られている。しかしながら、これら分岐された機構のそれぞれにおいて未解明な現象が数多く存在しており、これがリーゼガング現象の機構解明の障害となっていた。そこで、本研究では上記二つの機構それぞれに対応した個別の実験系を用い、また、実験・数理科学の双方からアプローチすることにより、未解明課題の解決を通してリーゼガング現象の機構解明に向けた基礎的知見を得ることを目的とし、本論文は以下に示す全5章により構成される。

第1章では、序論として熱力学を基に平衡状態と非平衡状態の秩序形成に関する物理化学的な知見を概説したのち、散逸構造形成に関する一般論及び、具体例を用いてこれまでのモデル研究の変遷を包括的に紹介する。その後、リーゼガング現象に関する知見を広範に取り上げたのち、分岐された機構それぞれに対して、実験・理論的背景から見える課題を指摘し本研究の目的を述べる。

第2章では、LP形成実験において系の非平衡状態を決定する重要な因子である拡散流束 (F_{diff}) と

周期性の関係明確化を行った。核形成を伴う機構において、従来からLPの空間周期を決定する最も基本的な因子は、ゲル内へ拡散させる電解質の濃度であると知られていた。この事実は既にMatalon-Packter (MP) 則と呼ばれる経験則より定式化されている。しかしながら、MP則は電解質濃度の変化に伴う F_{diff} の関係のみに焦点を当てており、その他の要因による F_{diff} の変化に伴う周期性の変化を考慮できず、本質的に F_{diff} とLPの関係性は未解明であった。そこで本研究では、電解質以外に F_{diff} を変化させる要因として拡散源の体積効果に着目し、LPの周期性との関係を拡散源の体積を変化させた実験により実証し、その効果を拡散源の溶質濃度の経時変化として組み込んだシミュレーションによる理論的考察を行った。その結果、拡散源濃度が同値であっても体積が異なることにより周期性が変化したことから、体積効果による F_{diff} の変化がLPの周期性を変化させたことが明らかとなり、体積効果を考慮した上記条件のシミュレーションでも同様の結果が得られた。さらに、得られた周期性を F_{diff} の関数として表すと、上記の体積効果と電解質濃度の影響を統一的に表現できた。従って、核形成を伴う機構においてはLPの周期性が F_{diff} により決定されることが明らかとなった。

第3章では、核形成を伴う機構において従来から未解明課題とされてきたLPの形態変化を、核形成速度の空間的変調の観点から解明を目指した。一般的なLPは、拡散源から遠方にいくにつれて離散的な沈殿領域間の間隔が増大していくregular-typeの周期性を示す。しかしながら、これまでの先行研究では、稀にこの間隔が常に一定となるequidistant-typeやrevert-typeが形成することが報告されていた。しかしながら、これらの原因解明を目指した研究はこれまでに数多く行われてきたものの、統一的な見解は示されていなかった。そこで、本研究では核形成を伴う機構における周期性決定する因子である核形成速度に着目し、その空間的変調が上記の形態変化を誘起しているのではないかという実験仮説を立てた。この仮説を立証するために核形成速度の制御因子であるゲル濃度に着目し、一様なゲル濃度を有する単層ゲルと異なる濃度のゲルを積層した多層ゲルを用いた比較実験を行った。その結果、単層ゲルではゲル濃度をどれだけ変化させてもregular-typeの周期性のみしか得られなかつたのに対し、多層ゲルではゲル濃度が変調する位置の付近において、ゲル濃度差に依存してequidistant-typeやrevert-typeが形成された。以上の結果はゲル濃度の変化を核形成速度の変化として考慮したシミュレーションにおいても非常に良い一致が見られたことから、核形成を伴う機構において、核形成速度の空間的な変調がLPの形態を決定づける因子の一つであることを明確化した。

第4章では、相分離を伴う機構の実験的実証を目指した新奇反応系の構築に関する議論を行った。従来のLP形成実験のほとんどは難容性塩形成反応が主流であり、この反応の特性上、反応素過程には必ず核形成過程が含まれていた。そのため、この反応系では分岐されたもう一つのシナリオである相分離に基づく機構の詳細な議論ができず核形成を伴う機構に比べて理解が全く進展していなかった。そこで、本研究では核形成過程を経ずに固相転移が起こる反応系として、弱酸性官能基で表面修飾された金属ナノ粒子のpH変化により誘起される凝集相転移に着目し、この現象をLP形成実験に組み込んだ新奇実験系を構築した。具体的には、カルボン酸配位子の一種である11-mercaptoundecanoic acid (MUA) で修飾されたMUA-Au NPsを含有させたゲル内に、pH変化を引き起こすために塩酸を拡散させた。結果として、 H^+ の拡散に伴い、粒子凝集に由来する局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) の吸収強度が増加する位置と減少する位置がゲル内で同時に出現し始め、最終的には凝集体の存在量が多い領域と少ない領域が交互に形成されたLPが得られた。このようなパターン形成ダイナミクスは相分離過程を考慮したシミュレーションの結果と一致しており、pH誘起凝集によるパターン形成は相分離機構により駆動されることがわかった。更に、得られたパターンの周期性はMP則に従っていたことから、分岐されたそれぞれの機構においても、得られる周期性には一貫した法則が存在し、核形成及び相分離を伴う機構が統一的に記述可能であることを示した。

第5章では第2章から4章までの議論を基に、リーゼギング現象の機構解明に関する包括的理解についてまとめ、今後の研究の展望や未解明課題について述べた。

論文内容要旨（英文）

令和元年度入学 大学院博士後期課程

地球共生圈科学 専攻 化学 分野

氏名 板谷 昌輝



論文題目 Mechanism of Liesegang Phenomenon Bifurcated by Thermodynamic Stability

In nonequilibrium open system, dissipative structures are formed through self-organization. Since this phenomenon is ubiquitous in nature, the elucidation of its formation mechanism is one of the most challenging topics in science. In this thesis, I focused on Liesegang phenomenon which is known as an experimental model to understand the dissipative structure caused by a coupling between mass transport and solid-phase transition. A formation mechanism of Liesegang pattern (LP) has been discussed based on bifurcated scenarios depending on the thermodynamic stability of the system: a nucleation-based scenario and a phase separation-based scenario. However, a comprehensive understanding of the mechanisms has not been achieved since several unsolved questions remain for each scenario. Here, I discussed the fundamentals for progression of understanding each scenario by constructing appropriate experimental and numerical simulation models for each issue.

In Chapter 1, the general theory of nonequilibrium self-organization was introduced based on thermodynamic theory. Subsequently, I provided a comprehensive description of knowledge for the Liesegang phenomenon. In Chapter 2, a relationship between the diffusion flux (F_{diff}) and the periodicity on LP was clarified by constructing an experimental system that considers the volume effect of the diffusion source reservoir. Furthermore, it was shown that the existing law predicting the periodicity in the nucleation-based scenario can be modified as a function of F_{diff} by comparing the obtained results with simulations considering a concentration change in the reservoir. In Chapter 3, the mechanism of a geometrical transition of LP was clarified by considering a spatial modulation of nucleation rate. For this purpose, multi-layered gels with different gel concentrations were applied for pattern formation. Combined results of these experiments and simulations, the modulation of gel concentration clearly related with the modulation of nucleation rate, and the geometrical transition was controlled by a gap of the modulation. In Chapter 4, I constructed a novel experimental system to demonstrate the phase separation-based scenario by combining typical Liesegang experiments with a pH-induced aggregation of gold nanoparticles surface-modified with 11-mercaptoundecanoic acid. The agreement between the experiments and simulations clearly showed that the pattern formation in this system proceeds via phase separation mechanism triggered by the aggregation. Furthermore, the periodicity of obtained patterns was consistent with the theoretical predictions for the nucleation-based scenario, namely, the bifurcated scenarios can be comprehensively described. Chapter 5 summarized the comprehensive understanding of the Liesegang phenomenon based on the discussions in Chapters 2 to 4.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和4年 2月 3日

理 工 学 研 究 科 長 殿

課程博士論文審査委員会

| | | |
|----|-------|---|
| 主査 | 並河 英紀 | 印 |
| 副査 | 臼杵 肇 | 印 |
| 副査 | 方 青 | 印 |
| 副査 | 松井 淳 | 印 |
| 副査 | | 印 |

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

| | | | |
|----------|--|---------|------------------------|
| 論文申請者 | 地球共生圈科学専攻 化学分野 氏名 板谷 昌輝 | | |
| 論文題目 | Mechanism of Liesegang Phenomenon Bifurcated by Thermodynamic Stability (熱力学的安定性で分岐するリーゼガング現象の機構解明) | | |
| 学位論文審査結果 | 合格 | 論文審査年月日 | 令和4年1月21日～ 令和4年2月3日 |
| 論文公聴会 | 令和4年2月3日 | 場所 | Zoom |
| 最終試験結果 | 合格 | 最終試験年月日 | 令和4年2月3日 |

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

エネルギーや物質が絶えず流束を伴い流入する系では、恒常的なエネルギー散逸に伴い周期構造が自発的に形成する。この現象は自然界に偏在することから、その形成機構の解明は自然科学的及び生命科学的な挑戦課題の一つである。本論文では上記構造形成の化学モデルの一つであるリーゼガング現象について、従来から未解明課題とされていた(1)流束の影響の一般化、及び(2)リーゼガング現象の散逸過程である沈殿形成反応系の既存理論の統一化に関する議論をもとに、リーゼガング現象における熱力学的な影響を考慮した包括的な機構解明を目指している。

第1章では、平衡系と非平衡系における周期構造形成の一般論からリーゼガング現象に関する知見を包括的に概説した後、前述の課題(1), (2)に関する本研究の目的を明確化し研究戦略を提案した。課題(1)を対象とした第2章では、拡散源の体積変化を考慮した実験系を用いて拡散流束 F_{diff} と周期性の関係について実験・シミュレーションの双方から議論を行い F_{diff} 依存性に基づいて標準化した新たな標準モデルを提案することに成功している。課題(2)は第3章と第4章で検討を行っているが、リーゼガング現象に対する二つのモデルのうちの核形成を伴う構造形成モデル(核形成支配モデル)を第3章、核形成を伴わない構造形成モデル(相分離支配モデル)を第4章にて取り扱っている。まず、第3章にて、核形成速度の空間分布を考慮した実験とシミュレーションを行い、核形成空間分布と構造周期性に密接な関係が存在することを明確化することに成功した。第4章では核形成を伴わない金属ナノ粒子の凝集相転移を用いた新奇反応系を用い、その周期構造形成現象の発現機構を実験と反応拡散方程式の双方から明確化した。以上の結果を踏まえ、第5章では、核形成支配モデルと相分離支配モデルの相互理解に基づき、リーゼガング現象の全貌解明へ向けた現状分析、本研究による貢献、更には今後の展望について総括され、特に、リーゼガング現象に関する100年以上の歴史における本研究の意義について明確に示された。これらの研究成果は、申請者を筆頭著者とする査読付き国際雑誌5報に掲載済みである。

本論文に対して学位論文審査基準の4つの各項目について審査委員会にて審査を行った結果、全員一致ですべての項目を満たしていると判断され、合格と判定した。なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文内容の口頭発表(60分)ならびに口頭試問(30分)にて行った。口頭発表では、冒頭で本研究の背景、学術的問題の提起、その問題を解決するための研究戦略の提案についての説明がなされた。その後、各章に関わる個々の研究内容に対する実験・シミュレーションの結果説明並びに考察がなされ、最終的な総括へと導かれた。序論から総括へ向けて適切な論理的展開がなされており、また、審査員等との質疑においても十分な専門知識に裏付けられた回答も得られた。以上より、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、合格とした。