

工学的応用を目指した
振動反応に関する研究

岡本 泰直

同志社大学

目次

| | | |
|-------|--------------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 | 序論 | 1 |
| 1-1 | はじめに..... | 2 |
| 1-2 | 振動反応のメカニズム | 3 |
| 1-3 | 振動反応と工学 | 7 |
| 1-4 | 本論文の概要 | 11 |
| | References | 12 |
| 第 2 章 | pH 振動反応とオレイン酸油滴の相乗効果による自律運動系の構築 | 15 |
| 2-1 | 緒言 | 16 |
| 2-2 | Methylene glycol sulfite gluconolactone (MGSG) 反応..... | 16 |
| 2-3 | 実験方法 | 17 |
| 2-3.1 | 使用試薬..... | 17 |
| 2-3.2 | 寒天ゲルの作製..... | 17 |
| 2-3.3 | 溶液調製..... | 17 |
| 2-3.4 | オレイン酸..... | 18 |
| 2-3.5 | 回分系での pH 振動域測定 | 18 |
| 2-3.6 | オレイン酸油滴の水面上での運動の観察 | 20 |
| 2-4 | 実験結果と考察 | 21 |
| 2-4.1 | 回分系での pH 振動域測定 | 21 |
| 2-4.2 | オレイン酸油滴の水面上での運動の観察 | 21 |
| 2-4.3 | オレイン酸油滴の様々な運動モード..... | 32 |
| 2-5 | 結言 | 36 |
| | References | 36 |

| | | |
|---------|---------------------------------------|----|
| 第 3 章 | pH 振動反応場で自己駆動する燐酸ジ(2-エチルヘキシル) 油滴..... | 39 |
| 3-1 | 緒言 | 40 |
| 3-2 | 実験方法 | 40 |
| 3-2.1 | 使用試薬..... | 40 |
| 3-2.2 | 寒天ゲルの作製..... | 41 |
| 3-2.3 | 溶液調製..... | 41 |
| 3-2.4 | DEHPA..... | 42 |
| 3-2.5 | DEHPA 油滴の水面上での運動の観察 | 42 |
| 3-3 | 実験結果と考察 | 44 |
| 3-4 | 結言 | 50 |
| | References..... | 50 |
| 第 4 章 | 初期混合状態が BZ 反応に及ぼす影響..... | 53 |
| 4-1 | 緒言 | 54 |
| 4-2 | 実験方法 | 54 |
| 4-2.1 | 使用試薬..... | 54 |
| 4-2.2 | 保存溶液の調製..... | 54 |
| 4-2.3 | BZ 反応液と ferroin 液の調製..... | 56 |
| 4-2.4 | 混合実験..... | 57 |
| 4-2.4.1 | 回転停止による混合 | 57 |
| 4-2.4.2 | マグネティックスターラーによる混合 | 58 |
| 4-2.4.3 | マイクロミキサーによる混合 | 58 |
| 4-3 | 数値計算 | 59 |
| 4-4 | 結果と考察 | 61 |
| 4-4.1 | 振動条件と興奮条件の確認..... | 61 |

| | | |
|-------|-------------------------------------|----|
| 4-4.2 | 回転停止による混合 | 62 |
| 4-4.3 | 回転停止のモデル化と数値計算 | 63 |
| 4-4.4 | マグネティックスターラーによる混合 | 70 |
| 4-4.5 | マイクロミキサーによる混合 | 75 |
| 4-5 | 結言 | 76 |
| | References | 76 |
| | | |
| 第 5 章 | リキッドマールを用いた微小空間内における BZ 反応の挙動 | 79 |
| 5-1 | 緒言 | 80 |
| 5-2 | 方法 | 80 |
| 5-2.1 | 使用試薬 | 80 |
| 5-2.2 | 保存溶液の調製 | 81 |
| 5-2.3 | BZ 反応液と ferroin 液の調製 | 81 |
| 5-2.4 | 溶液調製 | 82 |
| 5-2.5 | LM の作製と観察 | 82 |
| 5-2.6 | シミュレーション | 84 |
| 5-3 | 結果と考察 | 86 |
| 5-4 | 結言 | 90 |
| | References | 91 |
| | | |
| 第 6 章 | 結論 | 93 |
| | | |
| | 謝辞 | 97 |

第 1 章 序論

Introduction

1-1 はじめに

通常の化学反応は単調に熱力学平衡に向かうものがほとんどであり、反応生成物や反応物質の濃度は単調な増加または減少しか示さない。この一方で、複数の化学反応を組み合わせると反応物質濃度が周期的に増減を繰り返す場合がある。このような反応は化学振動あるいは振動反応と呼ばれ、これまでに約 200 に近い振動反応が発見[1]されており、振動反応としてよく知られているものに、Bray-Liebafsky (BL)反応[2, 3]、Belousov-Zhabotinsky(BZ)[4-8]反応、Briggs-Rauscher(BR)反応[9-16]、様々な pH 振動反応などがある。

BL 反応は初めて発見された均質な混合溶液中で起こる振動反応である。この反応はヨウ素酸イオンによって過酸化水素の分解反応が触媒される反応であり、これに伴ってヨウ素濃度が振動する。発見当時、化学反応は単調に平衡に向かうだけのものと考えられていたため、この様な周期的な濃度変化を示す化学反応は受け入れられなかった。

BZ 反応は最も良く知られた振動反応である。この反応はマロン酸などの有機酸が臭素酸イオンによって酸化され二酸化炭素が生成する反応である。この酸化過程において、触媒として用いられる金属イオン、または金属錯イオンが酸化と還元を繰り返すことで振動反応が発生する。触媒に用いられるイオン種には 0.9 ~ 1.6 V の標準酸化還元電位を持つものがよい[6, 7]とされ、セリウムイオン(Ce^{3+})、フェロイン($[Fe(phen)_3]^{2+}$)、トリスピリジンルテニウム($[Ru(bpy)_3]^{2+}$)などが用いられている。フェロインは視覚的に最も反応の変化が見やすい錯イオンであり、Fig.1.1(a)に示すように、攪拌下では溶液全体が赤色と青色に周期変化する。また、Fig.1.1(b)に示すように、反応液をシャーレなどに薄く広げておくと青色のラインが同心円または螺旋状に伝播する化学波と呼ばれる現象が見られる。BZ 反応はヒトの TCA 回路研究の過程で Belousov によって見出された現象であり、BL 反応と同様に発見当時は受け入れられなかった。しかし、Zhabotinsky[4]によって更なる研究が進められ、振動反応研究の皮切りとなった。

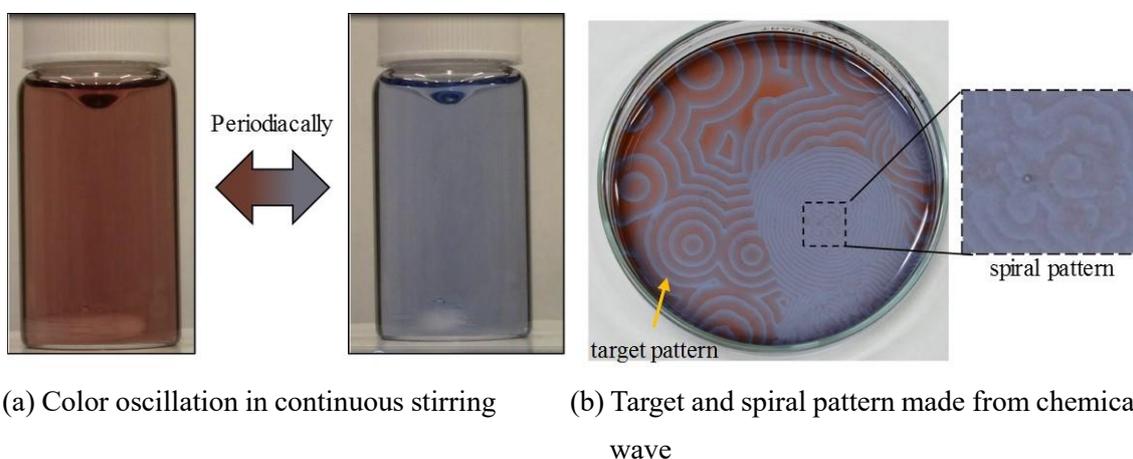


Fig.1.1 Two modes of Belousov-Zhabotinsky reaction.

BR 反応は、BZ 反応に着目した Briggs と Rauscher が発見した反応系である。BR 反応では、有機酸であるマロン酸、触媒金属イオンとしてマンガンイオンを用いることは BZ 反応と同じである。一方、BZ 反応とは異なり臭素酸イオンの代替としてヨウ素酸イオンを用い、さらに過酸化水素と指示薬としてのデンプンを使用する。この混合溶液の色は、Fig.1.2 に示すように、無色、金色、青色の順に周期的に変化する。発見当時、BL 反応やセリウム系の BZ 反応は色が薄く、また、色の濃い BZ 反応に必要なフェナントロリンが高価だったことから、単純な物質ででき、明瞭に変化が見られる振動反応として発表された[10]。

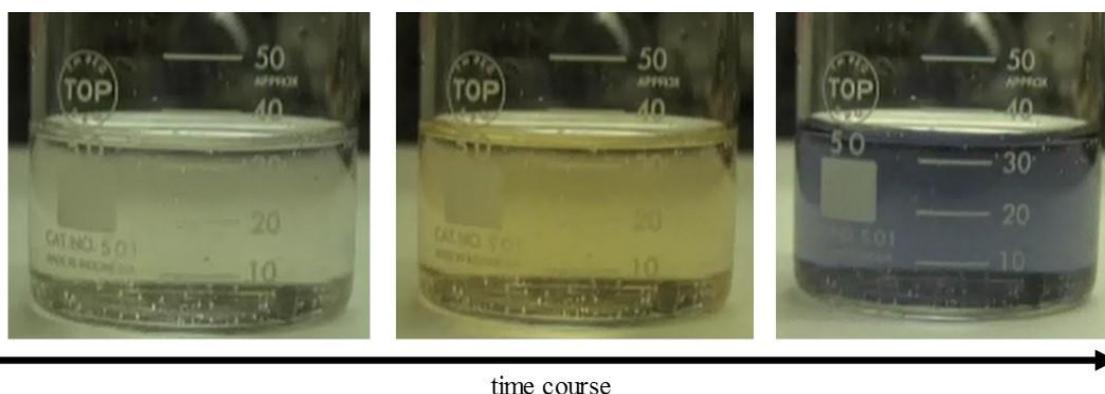


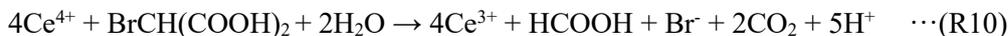
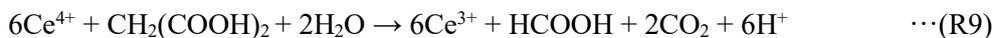
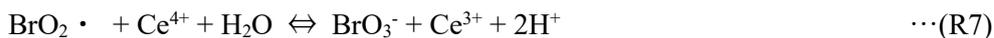
Fig.1.2 Briggs–Rauscher reaction.

pH 振動反応[1, 17-40]とは、プロトン濃度が周期的に変化する反応である。広い意味では BZ 反応も pH 振動反応といえるが、一般に pH 振動反応とは pH 振動の振幅がかなり大きなものを指すことが多い。筆者の知る限り、これまでに知られている pH 振動は流通系あるいはセミバッチの反応器でしか起こらず、回分系では時計反応[16]、あるいは、単一の pH パルスが発生するだけである。

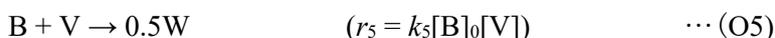
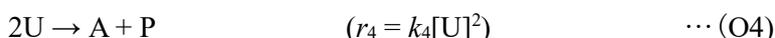
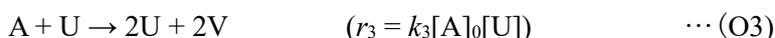
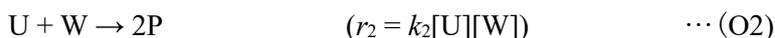
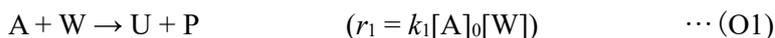
1-2 振動反応のメカニズム

振動反応は自己触媒反応過程と自己抑制反応過程のスイッチングによって起こる。例えば BZ 反応には 100 個以上の素反応が存在するが、これらの過程から抽出した以下の反応過程を考えることで反応挙動をおおむね良く表現することができる[6-8]。





これらの反応式を抽象化して振動発生の機構をわかりやすく抽出したものが、次の Oregonator と呼ばれるモデル反応式である。



A、B、U、V、W、P はそれぞれ BrO_3^- 、 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ または $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ 、 HBrO_2 、 Ce^{4+} (酸化状態の触媒イオン)、 Br^- 、 HOBr に相当し、原料物質である A、B は大過剰に存在し濃度が常に一定であるとして速度式を計算することが多い。Oregonator による反応スキームを Fig.1.3 に示す。反応初期は W が高濃度であるとする、O2 によって U と W が消費される($k_2 \gg k_1$ のため)。W が低濃度になると O2 よりも O1 が優勢になり、U の消費よりも生成が支配的になる。U がある程度生成すると、U は O3 の自己触媒反応によって、加速度的に生成されるようになる。このとき触媒イオン(Oregonator では触媒イオンは原料物質に含まれない)の酸化物である V も生成されるため V の濃度も急激に増加し溶液の色が変化する。U の増加によって O3 の自己触媒反応と O4 の二次反応が拮抗すると V の生成もとまる(自己抑制)。V は O5 の反応によって消費されるため、溶液の色は元に戻る。この過程で W が再び増加するので、一連のサイクルが繰り返され溶液の色が周期的に変化する。

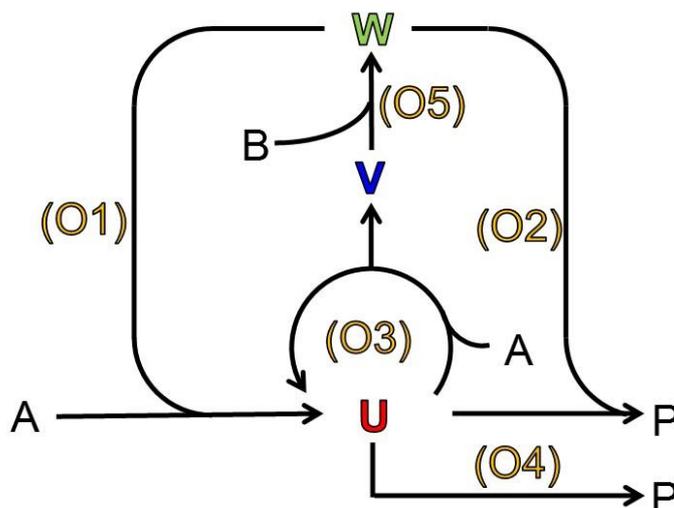
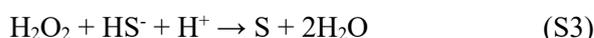


Fig.1.3 Reaction scheme of Oregonator [6].

このような機構により BZ 反応では、回分系でも振動現象が見られるが、これまでに知られている pH 振動反応は回分系では振動しない。

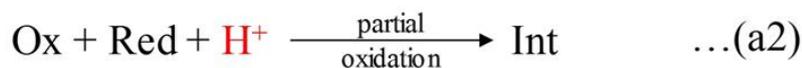
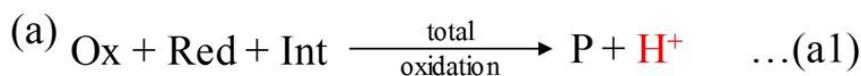
pH 振動反応は化学反応や生命現象において最も基本的かつ重要な要素である水素イオン濃度が周期的に変化する化学反応である。これまでに知られている pH 振動反応の機構は用いられる還元剤（基質）の数によって大きく 2 種類に分類される[1]。

一つは、Fig.1.4(a)に示す一基質 pH 振動反応である。a1 では、基質(Red)が全酸化される過程でプロトンが自己触媒的に生成する。a1 で Red が消費され、量論的に a2 が優勢になると、原料物質の供給に補助されて pH は元の値に戻る。例えば一基質 pH 振動反応である $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}^{2-}$ pH 振動反応は以下の総括の反応式によって考えることができる[17]。

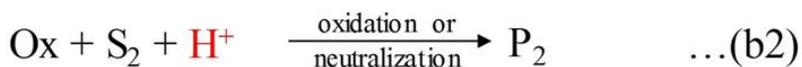
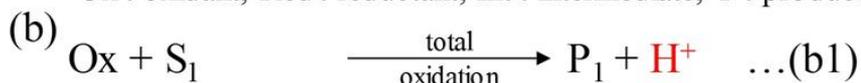


過酸化水素過剰かつ高 pH 下では S2 が優勢となる。S2 によって HS^- (a1 における Red) は消費され、プロトンが生成される。この時、S1 によって HS^- は供給されるため、S2 はプロトンの自己触媒反応となる。 HS^- と S(Fig.1.4(a)における Int)が減少し低 pH になると、S3 が優勢となって pH が上昇する。ここに原料が供給されて pH がさらに上昇し pH は元の値に戻る。

もう一つは、Fig.1.4(b)に示す二基質 pH 振動反応である。二基質系の pH 振動反応では、二つの連続な反応である b1、b2 が振動過程を構築する。プロトンは、b1 において生成物質であるが、b2 においては反応物質である。S₁ は常に還元剤として反応し、全酸化を起こす。この b1 はプロトンの自己触媒反応であるため S₁ を使い切るまでプロトンを生成する。結果的に b2 は低 pH 下で始まり、b1 で生成されるプロトンは b2 で急激に消費される。S₂ は酸性下でのみ反応する還元剤であり、僅かに可溶であるマーブルや有



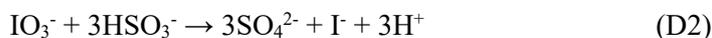
Ox : oxidant, Red : reductant, Int : intermediate, P : product



Ox : oxidant, S₁ : reductant 1, S₂ : reductant 2, P₁ : product 1, P₂ : product 2, [Ox] >> [S₁] + [S₂]

Fig.1.4 Mechanism of pH oscillation. (a) one substrate pH oscillation (b) two substrate pH oscillation.

機化学種が用いられる。二基質 pH 振動反応である IO_3^- - SO_3^{2-} - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ pH 振動反応は以下の反応式によって考えることができる[41]。



高 pH 下では D2、D3 は不活性である。しかし、 $\text{pH} \cong 7$ のとき、D2 によって基質である HSO_3^- (b1 における S_1) が消費され、プロトンが生成する。この時、D1 によって HSO_3^- は供給されるので、D2 はプロトンの自己触媒過程となる。 HSO_3^- が消費されつくすと、低 pH となり、D3 が開始される。この反応はプロトンを消費するため、自己抑制反応となる。

このように、pH 振動反応の多くは基質による酸化還元過程を含むが、酸化還元によらない例も存在する。Methylene glycol sulfite gluconolactone (MGSG) 反応はその一例であり、反応の概要を Fig.1.5 に示す[40]。MGSG 反応は正負のフィードバック機構からなる。正のフィードバック機構では CH_2O と SO_3^{2-} の反応によってプロトンを消費する生成物が作られる(①)。 CH_2O は $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ の加水分解によって生成するが、この加水分解は pH が高いほど速くなる(②)。このため、pH は自己触媒的に上昇する。亜硫酸イオン (あるいは亜硫酸水素イオン) が消費しつくされると、負のフィードバック機構が優勢になる。この反応はグルコノラクトン($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$)の加水分解反応であり、pH が高いほど反応速度が速くなる(③)ため、pH は自己抑制的に下降する。pH が十分に下降したときに原料物質が再び流入するとこのサイクルは繰り返される。

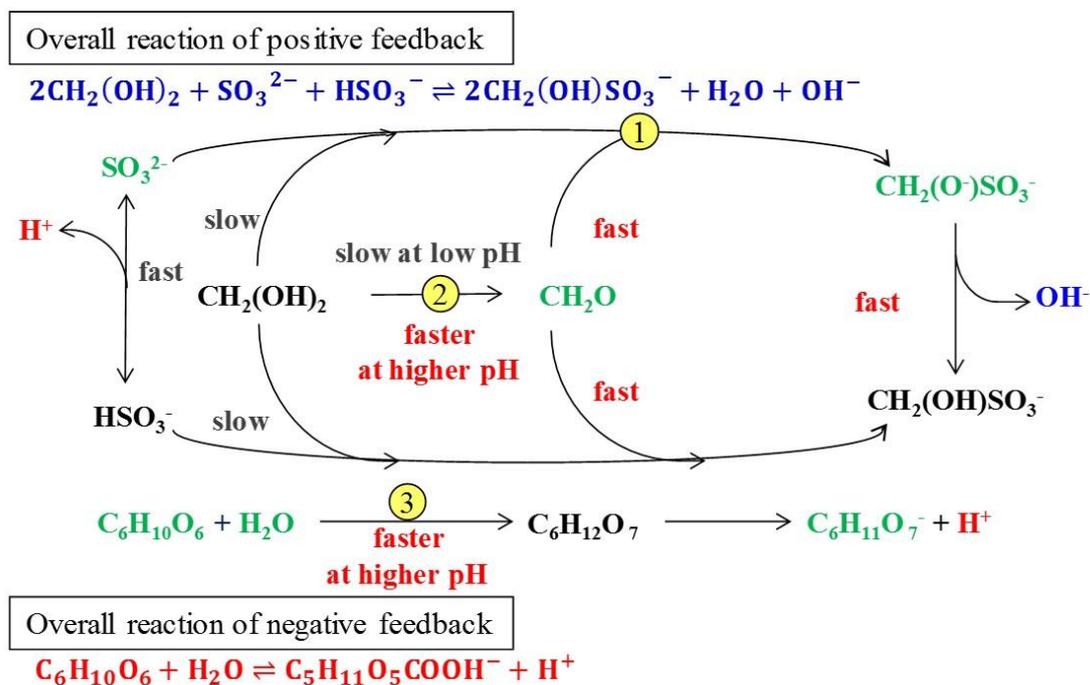


Fig.1.5 Reaction scheme of Methylene glycol-sulfite-gluconolactone reaction.

このように振動反応は、自己触媒過程と自己抑制過程、そしてこれらをスイッチングするフィードバック機構によって成り立っており、多くの振動系は反応物質の供給によって維持される。

1-3 振動反応と工学

自律運動をするための機構を持つ物質・物体はアクティブマターと呼ばれる[42-53]。アクティブマターの分野において、振動反応は物体の自律運動の駆動力として利用されている。Fig.1.6 に示すように、高分子である N-isopropylacrylamide (NIPAAm) と BZ 反応の触媒となる $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を組み合わせた高分子ゲルは、BZ 反応液中で高分子に組み込まれた $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ のイオン価数が振動する。これに伴ってゲルの親水性が周期的に変化し、高分子ゲルは膨潤($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ の時)・収縮($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の時)を繰り返す[51]。このゲルを親水性である 2-acrylamido-2'-methylpropane sulfonic acid (AMPS) と共重合する。Fig.1.7(a)のようにガラス基板とテフロン基板で挟み込むようにしてこの重合を行うと板状の poly(NIPAAm-co- $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ -co-AMPS)ゲルが作製される。このとき、AMPS と $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ はそれぞれ親水性、疎水性であるため、ガラス基板側は AMPS が豊富、テフロン基板側は $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ が豊富になる[52]。こうして作製された板状ゲルの内側(Fig.1.7(b)中の濃いオレンジ色部)は BZ 反応液中で伸縮を繰り返すため、ゲルはラチェット上で一方向に進行するようになる。これとは異なり、高分子だけでなく、Fig.1.8 に示すような油相中において自律駆動する BZ 反応液滴も報告されている[49, 53]。化学波が発生する BZ 反応液系では、青色領域 ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ が豊富) と赤色領域 ($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ が豊富) で界面張力が異なるため対流が発生する。Fig.8 に示すように、オレイン酸内に BZ 液滴を落とすと、化学波の前方と後方で界面張力差 (数 mNm^{-1} 程度) ができる。この界面張力差は界面流(Fig.1.8 中黒矢印)を発生させ、油敵は油相を泳ぐようにして赤色領域側に進行する。また、筋肉の伸長・収縮に伴う pH の振動に着目し、人工筋肉の駆動力として pH 振動反応が着目されている[54, 55]。末端ブロックにメタクリル酸メチル、中間ブロックにメタクリル酸を用いたトリブロックコポリマーは低 pH 下で収縮、高 pH 下で膨潤する。この高分子を振動域 $3.1 < \text{pH} < 7.0$ である Landolt-pH 振動反応下に設置すると膨潤・収縮を繰り返す[54]。

Swelling and deswelling of gel with catalyst valence

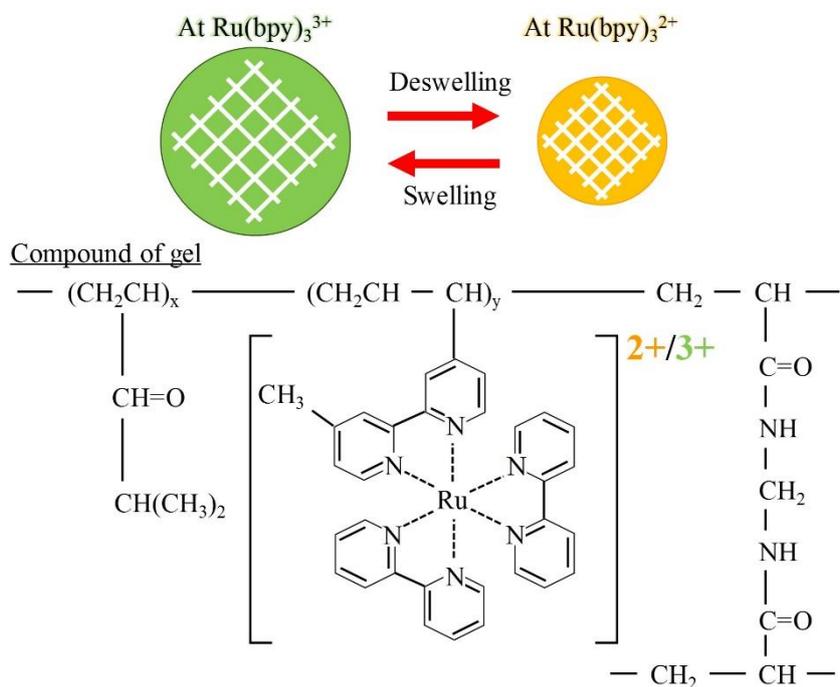


Fig.1.6 Design concept of self-oscillating gel using the BZ reaction [51].

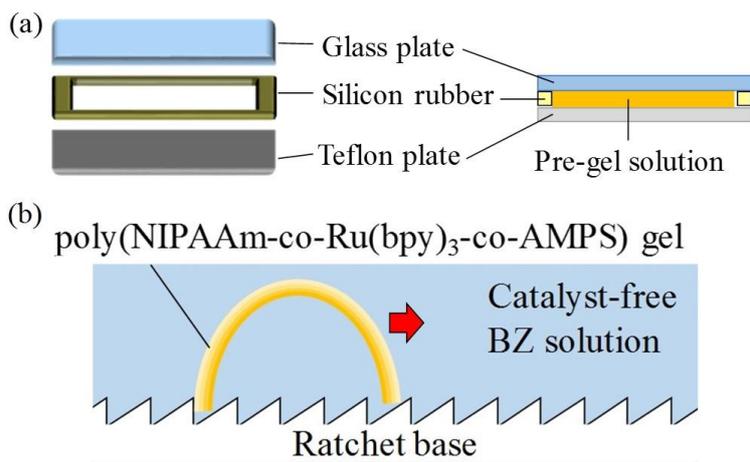


Fig.1.7 Self-walking gel. (a) making a board gel. The glass-side and the teflon-side is AMPS rich and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ rich, respectively. (b) The board gel goes to one direction with ratchet base [52].

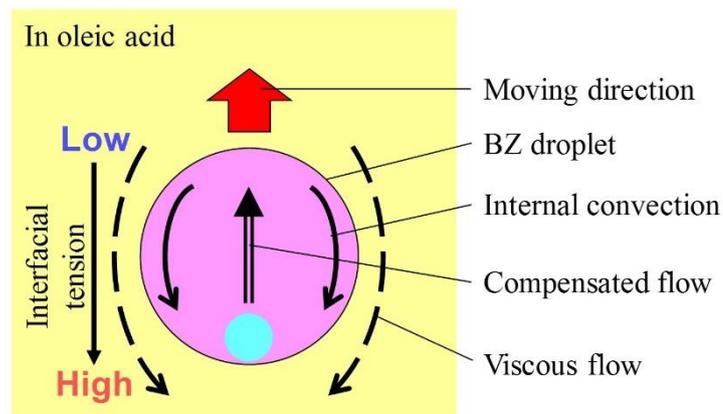


Fig.1.8 Self-propelled BZ droplet in oleic acid. Blue area indicates chemical wave. The interfacial tension is different between blue area and red one because the compounds of blue and red are $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ rich and $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ rich, respectively [53].

このように振動反応を駆動力とするアクティブマターの研究は広く行われているが、多くは BZ 反応を用いたものである。この理由は、BZ 反応が回分系において振動を維持するためであり、さらに、このような特徴を持った振動反応でよく研究されたものは BZ 反応以外にはほとんどないためである。ほとんどの振動型の反応は回分系では一度のパルスを示すだけであり、流通系にして初めて持続的な振動を示す。BZ 反応では反応原料が過剰物質のまま振動を発生できるが、多くの振動反応では反応原料物質が一度の振動でほとんど消費されることが必要であり、このため回分系での連続振動を発生できず、持続振動のためには反応物質の供給が必要となるのである。実際に、反応物質の一つを拡散によって供給する半回分系において pH 振動が維持されることが報告されている[56, 57]。

振動反応は化学工学の分野でも研究に用いられている[58-76]。流体混合の分野では、回分系において、攪拌 Re 数(攪拌速度)の増大に伴って BZ 反応の振動周期が長くなり最終的には振動が消滅することが報告されている[58]。この傾向は計測中に攪拌速度を変更しても見られる[59]。また、Fig.1.9 に示すような回分系におけるマクロな領域の酸化還元電位の測定では、測定結果にノイズが生じ、これは低攪拌速度下でより顕著に見られるようになる[67]。すなわち、BZ 反応では空間不均一性が顕著に見られるといえる。この一方で、CSTR を用いた系では攪拌速度だけでなく原料流入速度も反応に大きな影響を及ぼす[69]。CSTR において、濃度条件によっては振動周期が攪拌速度にほとんど依存しない場合もあれば、振動周期が攪拌速度によって倍周期化、または、カオス的な挙動をとる場合もある[73]。有機還元剤に没食子酸を用いた CSTR 系では、これらの特徴だけでなく、Fig.1.10 に示すような酸化還元電位のヒステリシスがみられる[75]。低攪拌速度から徐々に攪拌速度を大きくする(①)と振動電位の振幅は大きくなるが、ある

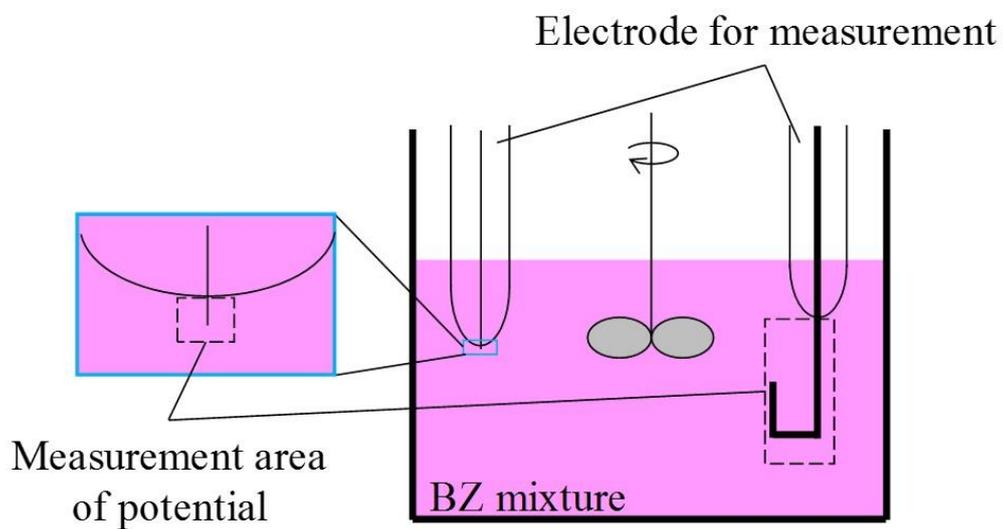


Fig.1.9 Scheme of the measurement of the redox potentials in micro (0.1 mm ordered) and macro (10 mm ordered) area [67].

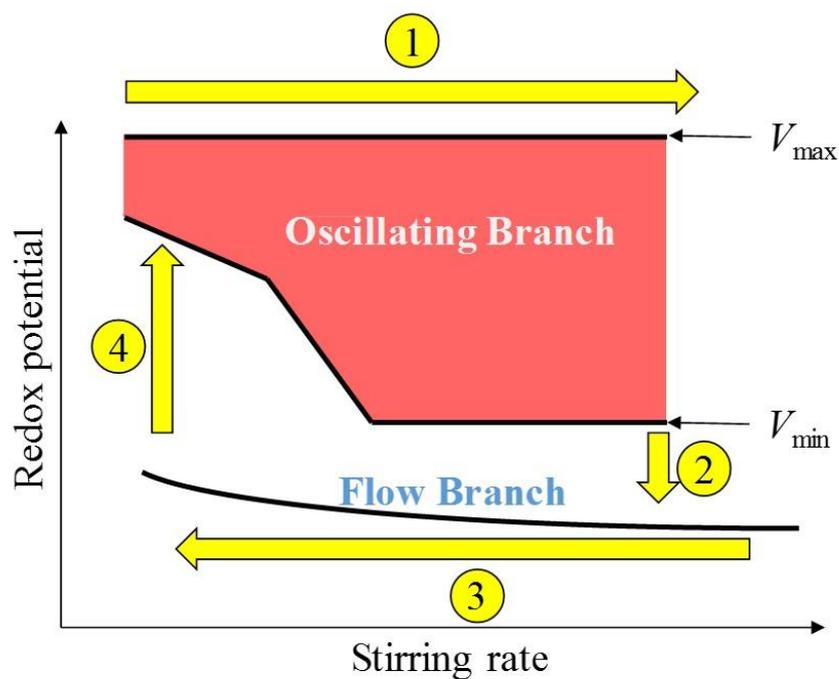


Fig.1.10 Hysteresis of BZ reaction with gallic acid in CSTR. The lines of V_{max} and V_{min} are the maximum and minimum redox potential values in the oscillations [75].

攪拌速度以上で電位は分岐し急激に減少する(②)。この状態で攪拌速度を徐々に小さくすると振動現象は起こらず(③)、ある程度の低攪拌速度となる時に振動が回復する(④)。いずれの研究報告においても、BZ 反応が混合状態に鋭敏に応答することを示している。

1-4 本論文の概要

本論文は序論(第 1 章)と結論(第 6 章)を含む 6 章で構成され、振動反応の工学的な応用への展開を目的としている。論文は大きく分けて、アクティブマターへの応用と流体混合への応用に分かれる。アクティブマターへの応用が第 2 章と第 3 章、流体混合への応用が第 4 章と第 5 章である。

第 2 章と第 3 章では、回分系では一度の pH の増大・減少しか示さない pH 振動反応と、pH 応答性油滴を用いて、油滴を自律運動させる系の作製を試みた。前節でも述べたように、振動反応によるアクティブマター系は、回分系でも連続振動する BZ 反応を用いたものがほとんどである。しかし、生物は回分 BZ 反応のような閉鎖系とは異なり、開放系でのみ生体回路などの振動現象を維持している。したがって回分系では一度の振動か示さない反応を用いて開放系でのアクティブマター系の創成を実現することは、よりバイオミメティックな系の創製につながると考えられる。第 2 章では、Methylene glycol sulfite gulconolactone(MGSG)反応場におけるオレイン酸油滴の運動について検討した。MGSG 反応は回分系では一度の pH パルスしか見られないが、反応物質の拡散と断続攪拌を組みあわせることで複数回の振動現象が実現できることを示す。さらに、人工的攪拌の代わりに、pH 応答性油滴であるオレイン酸の運動を組み合わせると局所的な攪拌効果を発現させると、油滴近傍で pH 振動が連続的に発生し、これによるオレイン酸油滴の持続的な周回運動が見られた。この運動系における pH 振動の役割を示し、オレイン酸油滴内部の対流から運動メカニズムを検討することで、回分系では単一パルスの反応から持続的な運動が得られることが可能であることを示した。また、周回運動以外にも様々な運動モードが確認されたので報告する。第 3 章では、MGSG 反応場における di(2-ethylhexyl) phosphate (DEHPA)の挙動について検討した。オレイン酸と同様に、DEHPA も pH 応答性油滴であり、どちらも pH が大きくなると油水界面張力を急激に低下させる特徴を有している。よく似た pH 応答性にもかかわらず DEHPA 滴はオレイン酸滴とは大きく異なる運動を示した。この運動系における pH 振動反応の役割と、運動の油滴サイズ依存性について報告する。

第 4 章と第 5 章では、混合完了後の BZ 反応の挙動について検討した。BZ 反応は反応の非線形性のため様々な外部刺激に鋭敏に応答する。しかし、回分攪拌系での BZ 反応と混合の研究が進められる一方で、化学波と混合状態についての研究はあまり見られず、化学波は完全混合を前提に議論されている。また、既往の研究では混合後の様子を

観察するというアプローチはあまりない。第4章では、初期混合状態の違いがBZ反応に及ぼす影響について検討した。BZ反応において、攪拌下では振動現象、混合した後に静置しておく化学波が見られることはすでに述べたが、化学波が発生する場所は明らかではない。また、化学波の研究は完全混合を前提として考察されてきたため、混合状態と化学波の関係については不明瞭な点が多い。これらを明らかにすることで、化学波から混合状態を見積もることができると考えられる。第5章では、リキッドマーブル(以下、LM)を用いて微小空間におけるBZ反応の挙動を検討した。微小空間内では混合不均一性は小さくなるため、完全混合に近い状態で反応場を考えることができる。LM内では比表面積が反応に大きく影響することがみられた。微小反応器でのBZ反応は、LM系の反応特性を明らかにすることに繋がるだけでなく、BZ反応を用いた光学デバイスへの応用や、細胞の振動反応のモデル化に繋がりうる。

第6章では、結論として本論文における成果をまとめ、今後の展望を示した。

References

- 1 M. Orbán, K. Kurin-Csörgei, I. R. Epstein, *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 593–601.
- 2 W. C. Bray, H. A. Liebhaftsky, *J. Am. Chem. Soc.* 1931, 53, 38–44.
- 3 L. Treindl, R. M. Noyes, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 43, 11354–11362.
- 4 A. N. Zaikin, A. M. Zhabotinsky, *Nature* 1970, 225, 535.
- 5 A. M. Zhabotinsky, A. B. Rovinsky, *J. Stat. Phys.* 1987, 48, 959.
- 6 H. Miike, Y. Mori, T. Yamaguchi, *Hiheikokeinokagaku III, Kodansha*, 1997.
- 7 K. Yoshikawa, *Hisenkeikagaku, Japan Scientific Societies Press.*, 1992.
- 8 R. J. Field, F. W. Schneider, *J. Chem. Educ.* 1989, 66, 3, 195.
- 9 T. S. Briggs, W. C. Rauscher, *J. Chem. Educ.* 1973, 50, 7, 496.
- 10 S. D. Furrow, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 1, 38–42.
- 11 S. D. Furrow, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 1, 42–45.
- 12 R. M. Noyes, S. D. Furrow, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 1, 45–48.
- 13 P. D. Kepper, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 1, 49–55.
- 14 S. D. Furrow, R. Cervellati, E. Greco, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2016, 118, 59.
- 15 M. C. Pagnacco, J. P. Maksimović, T. M. Mudrinić, Z. D. Mojović, Z. P. Nedić, *J. Electroanal. Chem.* 2019, 849, 113369.
- 16 R. B. Weinberg, M. Muyskens, *J. Chem. Educ.* 2007, 84, 5, 797.
- 17 M. Orban, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 2302–2305.
- 18 M. Orban, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 101–106.
- 19 Gy. Rabai, M.T. Beck, K. Kustin, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 2853–2858.
- 20 Gy. Rabai, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 7556–7559.
- 21 Gy. Rabai, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 6361–6365.

- 22 M. Orban, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1252–1256.
- 23 N. Okazaki, Gy. Rabai, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 10915–10920.
- 24 K. Kovacs, Gy. Rabai, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 9183–9187.
- 25 T. G. Szanto, Gy. Rabai, *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 5398–5402.
- 26 E. C. Edblom, Y. Luo, M. Orban, K. Kustin, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 2722–2727.
- 27 Gy. Rabai, Zs. V. Nagy, M. T. Beck, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987, 33, 23–29.
- 28 Gy. Rabai, M. T. Beck, *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 2804–2807.
- 29 Gy. Rabai, K. Kustin, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 3870–3874.
- 30 M. Orban, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 2930–2935.
- 31 M. Orban, I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 2358–2362.
- 32 Gy. Rabai, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 10615–10619.
- 33 G. A. Frerichs, R. C. Thomson, *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 8142–8149.
- 34 Gy. Rabai, *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 7085–7089.
- 35 Gy. Rabai, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 7268–7263.
- 36 M. J. B. Hauser, A. Strich, R. Bakos, *Faraday Discuss.* 2002, 120, 229–236.
- 37 Gy. Rabai, K. Kustin, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8271–8273.
- 38 G. A. Frerichs, T. M. Mlnarik, R. J. Grun, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 829–837.
- 39 K. Kovacs, Gy. Rabai, *Chem. Commun.* 2002, 790–791.
- 40 K. Kovacs, R. E. McIlvaine, S. K. Scott, A. F. Taylor, *J. Phys. Chem. A* 2007, 111, 549–551.
- 41 E. C. Edblom, M. Orban, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 2826–2830.
- 42 D. Yasui, H. Yamashita, D. Yamamoto, A. Shioi, *Langmuir* 2015, 31, 40, 11005–11011.
- 43 E. Nawa, D. Yamamoto, A. Shioi, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 2015, 88, 11, 1536–1544.
- 44 Y. Goto, M. Kanda, D. Yamamoto, A. Shioi, *Sci. Rep.* 2015, 5, 14348.
- 45 E. Nawa, D. Sakashita, K. Owaki, D. Yamamoto, A. Shioi, *Colloids Interface Sci. Commun.* 2015, 8, 10.
- 46 D. Yamamoto, T. Takada, M. Tachibana, Y. Iijima, A. Shioia, K. Yoshikawa, *Nanoscale* 2015, 7, 13186–13190.
- 47 D. Yamamoto, A. Mukai, N. Okita1, K. Yoshikawa, A Shioi, *J. Chem. Phys.* 2013, 139, 034705.
- 48 K. Matthiessen, H. Wilke, S. C. Müller, *Phys. Rev. E* 1996, 53, 6056.
- 49 N. J. Suematsu, Y. Mori, T. Amemiya, S. Nakata, *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7, 3 424–3428.
- 50 Y. Sumino, H. Kitahata, K. Yoshikawa, M. Nagayama, S. M. Nomura, N. Magome, Y. Mori, *Phys. Rev. E* 2005, 72, 041603.

- 51 R. Yoshida, T. Ueki, *NPG Asia Mater.* 2014, 6, e107.
- 52 S. Maeda, Y. Hara, T. Sakai, R. Yoshida, S. Hashimoto, *Adv. Mater.* 2007, 19, 3480–3484.
- 53 H. Kitahata, N. Yoshinaga, K. H. Nagai, Y. Sumino, *Phys. Rev. E.* 2011, 84, 015101.
- 54 J. R. Howse, P. Topham, C. J. Crook, A. J. Gleeson, W. Bras, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, *Nano Lett.* 2006, 6, 1.
- 55 A. J. Ryan, C. J. Crook, J. R. Howse, P. Topham, R. A. L. Jones, M. Geoghegan, A. J. Parnell, L. Ruiz-Pe' rez, S. J. Martin, A. Cadby, A. Menelle, J. R. P. Webster, A. J. Gleesone, W. Bras, *Faraday Discuss.* 2005, 128, 55–74.
- 56 I. Szalai, K. Kurin-Csörgei, M. Orban, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2012, 206, 257–266.
- 57 Gy. Rabai, I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1529–1530.
- 58 S. Hashimoto, Y. Chikamochi, Y. Inoue, *Chem. Eng. Sci.* 2012, 80, 30–38.
- 59 P. Ruoff, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 24, 6405-6411.
- 60 M. Menzinger, A. Graudi, *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 4391-4393.
- 61 F. Ali, M. Menzinger, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 17, 6408-6411.
- 62 F. Ali, M. Menzinger, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 3, 1511-1514.
- 63 A. K. Dutt, M. Menzinger, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 12, 4867-4870.
- 64 L. Lopez-Tomas, F. Sagues, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 2, 701-705.
- 65 V. K. Vanag, D. P. Melikhov, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 48, 17372-17379.
- 66 M. Menzinger, M. Boukalouch, P. De Kepper, J. Boissonade, J. C. Roux, H. Saadaoui, *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 2, 313-315.
- 67 M. Menzinger, P. Jankowski, *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 7, 1217-1219.
- 68 Z. Noszticzius, Zsolt Bodnár, László Garamszegi, M. Wittmann, *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 17, 6575-6580.
- 69 C. Y. Zong, Q. Y. Gao, Y. M. Wang, J. M. Feng, S. C. MAO, L. Zhang, *Sci. China. Ser. B-Chem.* 2007, 50, 2, 205-211.
- 70 J. Wang, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 8774-8778.
- 71 F. Ali, M. Menzinger, *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 12, 2304-2309.
- 72 J. A. Pojman, H. Dedeaux, D. Fortenberry, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 18, 7331-7333.
- 73 M. Rachwalska, A. L. Kawczynski, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 7885-7888.
- 74 P. Strizhak, M. Menzinger, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 19182-19186.
- 75 A. K. Dutt, S. C. Mueller, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 39, 10059-10063.
- 76 Y. Luo, I. R. Epstein, *J. Chem. Phys.* 1986, 85, 5733.

第 2 章 pH 振動反応とオレイン酸油滴の相乗効果による

自律運動系の構築

Autonomous movement system induced by synergy

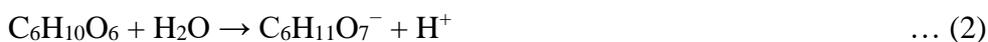
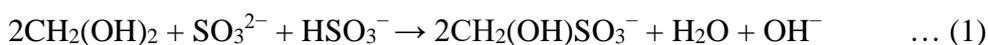
between pH oscillation and oleic acid droplet

2-1 緒言

第1章でも述べたように、細胞内の ATP 回路や TCA 回路などの周期的な化学反応は生命活動を維持するための重要な役割を担っている[1, 2]。これらの反応は原料の供給と生成物の排出によって維持されている。この一方で、非生物系では BZ 反応のような閉鎖系でも振動現象を維持できる反応系もある[3-6]。このため BZ 反応を用いて自律歩行するゲル[7-9]や自律駆動する油滴[10, 11]など、BZ 反応を利用したアクチュエータの研究が多くある。しかし、非生物系において BZ 反応のような回分系で連続振動する反応は珍しく、ほとんどの振動反応は連続槽型反応器や攪拌を伴う半回分系などの流通系をもって振動現象は維持され、回分系では一度のパルスしか示さない[12-17]。このような振動反応に pH 振動反応がある。水系溶媒において pH は多くの化学反応に大きく影響するため、連続的な pH の振動は人工アクチュエータの構築に非常に有利である[18-25]。しかし、回分系での連続的な pH 振動は今のところ報告されていない[26]。この章では、pH の単一パルスによって自律運動する油滴系をデザインした。この系では物質輸送が油滴の運動によって増幅し、これにより油滴自身の運動が維持された。系の pH によって劇的に界面張力が変化するオレイン酸[27]を用いると、油滴近傍に pH 勾配に起因する対流が発生する。この対流が反応物質輸送を促進し、運動する油滴近傍での半回分系が実現し、局所的な pH 振動現象がみられた。

2-2 Methylene glycol sulfite gluconolactone (MGSG) 反応

本研究では pH 振動反応として MGSG 反応を用いた。第1章でも述べたように、MGSG 反応は pH 上昇反応と pH 下降反応の二つの大きな反応ルートがある。以下に総括反応式を示す。



式(1)は、亜硫酸イオンとメチレングリコール(または、ホルムアルデヒド)の反応生成物がプロトンを消費し、pH が上昇する。この過程はプロトン濃度の減少に伴って加速度的に反応速度が増大する自己触媒過程である。式(2)は、グルコノラクトンの加水分解によってプロトンが生成する自己抑制的な pH 下降過程である。MGSG 反応は他の pH 振動反応とは異なり酸化還元反応によらないため、比較的安全な pH 振動反応である。また、pH の振幅が大きいことでも知られている。回分系では、原料物質である亜硫酸-亜硫酸水素バッファー、または、ホルムアルデヒドが pH 上昇反応で使い尽くされるため、振動は一度のパルスである。しかし、グルコノラクトンの加水分解は新たにグルコノラクトンを供給しない場合も複数回起こるため、ホルムアルデヒド過剰条件で亜硫酸イオ

ン(または亜硫酸-亜硫酸水素バッファー)を適切に供給すれば供給する毎に振動現象が見られることが予測される。

2-3 実験方法

2-3.1 使用試薬

使用した試薬を Table 2.1 に示す。ホルムアルデヒドは高濃度のまま長期間保存すると白色沈殿（パラホルムアルデヒド）が発生するため、2.0 M に調製したものを褐色ビンに入れて保存し、1 ヶ月ほどで使い切るようにした。また、オレイン酸はアンプル管からスクリー管に移して冷蔵庫で保存し、使用前に常温で融解させて実験に用いた。

Table 2.1 Chemicals.

| 試薬 | 等級 | 製造元 |
|---------------------------------------|-------------|------------|
| Agar | 試薬特級 | 和光純薬工業株式会社 |
| Sodium Sulfite | ≥ 98.0 % | ALDRICH |
| Sodium Bisulfite | 和光一級 | 和光純薬工業株式会社 |
| D-(+)-Gluconic acid δ -lactone | ≥ 99.0 % | ALDRICH |
| Formaldehyde solution | 37 wt% | ALDRICH |
| Oleic Acid | 生化学用 | 和光純薬工業株式会社 |
| Charcoal, Activated, Powder, Neutral | カラムクロマトグラフ用 | 和光純薬工業株式会社 |
| Rhodamine 6G Dye content 99 % | — | ALDRICH |

2-3.2 寒天ゲルの作製

内径 48 mm の希釈カップに超純水 25 mL をとり、電子天秤(新光電子、HTR-220)で秤量した寒天粉末 0.75 g を加え、マグネティックスターラー(MATSUDA, HSM-60)で加熱攪拌し 3 wt%の寒天溶液を調製した。寒天溶液が透明になった時点で加熱を止め、亜硫酸ナトリウム 0.316 g を加えた。亜硫酸ナトリウムがすべて溶けたら攪拌をやめ、パラフィルムで蓋をして冷蔵庫で 30 分冷却し、0.1 M の亜硫酸ナトリウム含有寒天ゲルを作製した。

2-3.3 溶液調製

亜硫酸ナトリウム 0.0079 g と亜硫酸水素ナトリウム 1.08 g を超純水に溶解させ、25 mL にメスアップして緩衝溶液(以下、Buff 液)を調製した。また、グルコノラクトン 0.0303 g を 12.5 mL の超純水に溶解させたものと、2.0 M のホルムアルデヒド溶液 12.5 mL を混合して総量 25 mL (以下、FG 液)とした。このとき、すべての溶液をパスツール

で 3 滴ほどの BTB で染色した。ホルムアルデヒド溶液以外は酸化反応が進むため、実験時に毎回作製し、調製後は直ちに使用した。Table 2.2 に Buff 液と FG 液の組成を示す。

Table 2.2 Concentrations of Solutions

| Solution | Na ₂ SO ₃ (mM) | NaHSO ₃ (M) | HCHO (M) | C ₆ H ₁₀ O ₆ (mM) |
|----------|--------------------------------------|------------------------|----------|----------------------------------------------------|
| Buff | 2.50 | 0.416 | | |
| FG | | | 1.00 | 6.8 |

2-3.4 オレイン酸

Fig.2.1 にオレイン酸油滴の構造式を示す。オレイン酸は溶媒 pH に応じて油滴、エマルションやベシクルなどの分子集合体、オレイン酸イオンと構造が変化する。特に、ベシクルなどの分子集合体を形成する pH は 8~10 といわれている。したがって、この領域付近の pH 変化を与えることで油滴が構造変化に伴って運動する可能性がある。

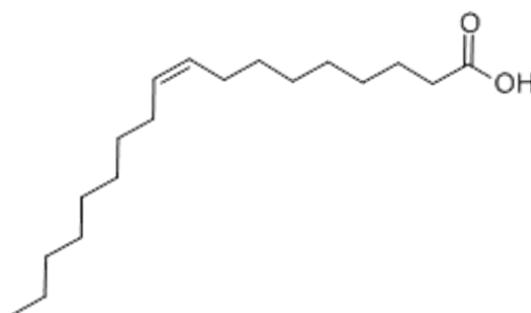


Fig.2.1 Structural formula of oleic acid

2-3.5 回分系での pH 振動域測定

Fig.2.2 に示すように、調製した Buff 液をビーカーに注ぎ、pH メーター(HORIBA, F-51)の電極をセットしマグネティックスターラー(AS ONE, RSH-1DN)を用いて 600 rpm で攪拌した。この状態で pH の測定を開始し、FG 液を注いだ。

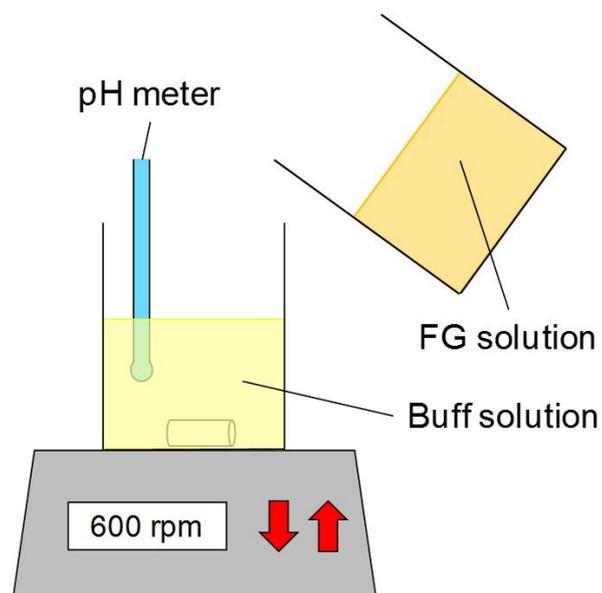


Fig.2.2 Scheme of pH measurement in a batch reactor with Buff solution and FG solution.

2-3.6 オレイン酸油滴の水面上での運動の観察

実験装置図を Fig.2.3 に示す。寒天ゲルをペトリ皿の中心に設置し、寒天ゲルの周りに Buff 液と FG 液を流し込んだ。Buff 液と FG 液の反応によって溶液全体の pH が上昇し下降するので、溶液全体の色が黄色から青色に変わり、再び黄色に戻った時点で、あらかじめ常温で液体状態にしておいたオレイン酸 200 μL を水面上に滴下した。滴下直後、オレイン酸油滴は水面上を漂うだけなので、ジャスターチップを用いて油滴をゲルに接触させた。このときの油滴の様子を真上からビデオカメラ(Panasonic, HC-480MS)で撮影した。撮影した動画は Corel VideoStudio Pro X5 で編集した後、MovieRuler や ImageJ を使用して油滴の運動の解析や時空間プロットの作成を行った。油滴内部の対流を観察する際は、油滴内部に活性炭を分散させて対流を可視化し、Particle image velocimetry (PIV)解析(協力:同志社大学 土屋 活美教授)を行った。この油滴は極少量(薬匙の先に乗る程度)の活性炭を油滴とともに 1.5 mL の遠沈管に加え、試験管ミキサーで混合して調整した。また、油滴の染色にはローダミン 6G を用い、油滴とスパチュラを用いてごく少量のローダミン 6G を試験管内で約 15 分攪拌することにより染色した油滴を作製した。

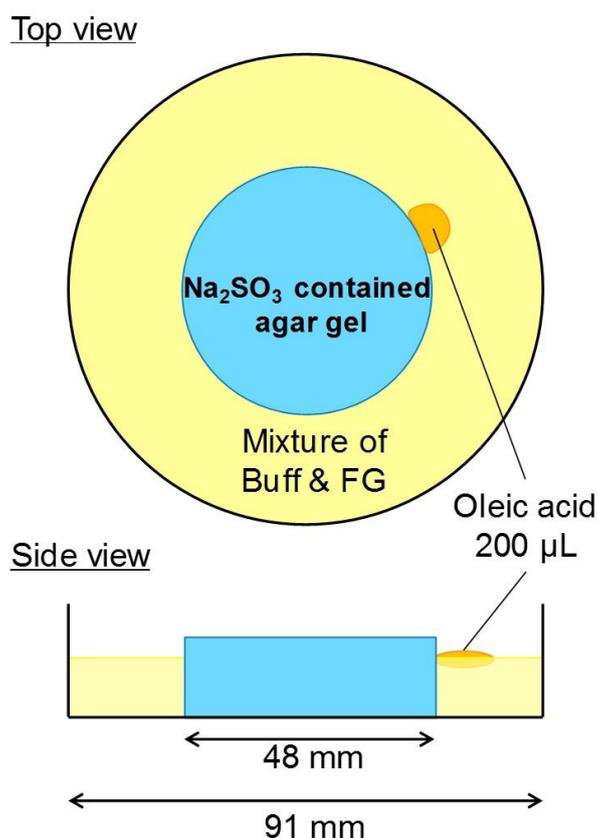


Fig.2.3 Experimental schematic of a movement of an oleic acid droplet on the mixture of Buff solution and FG solution.

2-4 実験結果と考察

2-4.1 回分系での pH 振動域測定

Buff 液と FG 液を回分系で混合した場合の pH の時間変化を Fig.2.4 に示す。図中の 3 つのデータは同じ実験を 3 回行った場合の結果である。図に示すように、pH が上昇し始めるまでの時間(誘導期間)に差はあるものの、すべての実験について pH は約 4.5~8.0 の変化幅であった。誘導期間の違いの原因は、Buff 液の放置時間の違いによる酸化度合いの違い、グルコラクトンのエイジングによる FG 液の低 pH 下、2 液の注ぎ方の僅かな違いなどが挙げられる。しかし、いずれも塩基領域と酸領域をまたぐ振幅の大きな pH パルスを実現できているため、再現性のある濃度条件であるといえる。

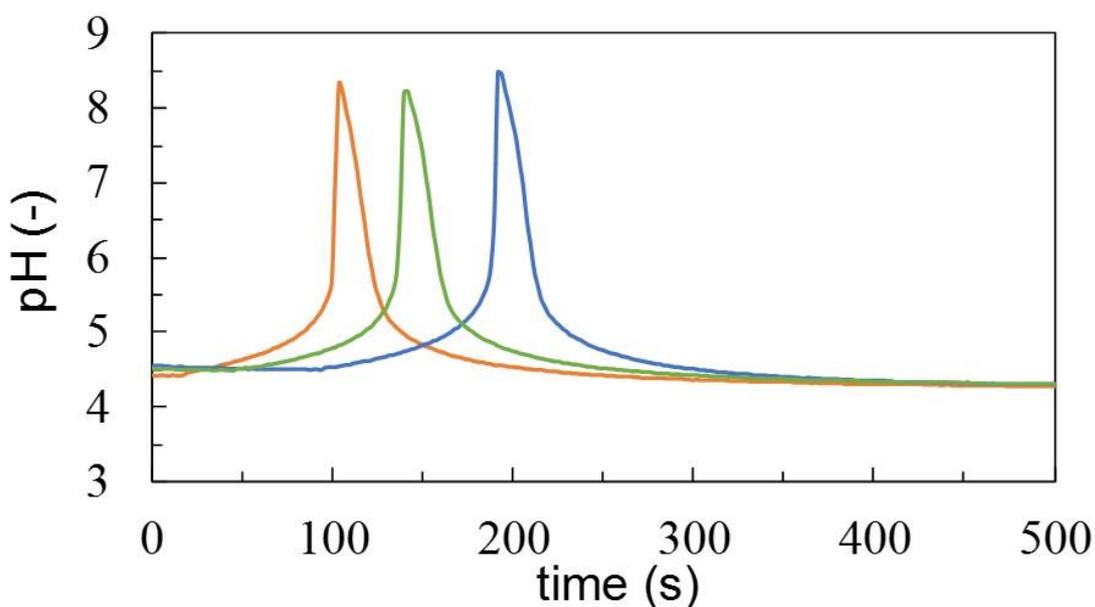


Fig.2.4 pH pulse of MGSG reaction in a batch reactor

2-4.2 オレイン酸油滴の水面上での運動の観察

Buff 液と FG 液を寒天の周囲に流し込むだけの場合の溶液の時間変化を Fig.2.5 に示す。Fig.2.5 に示すように、Buff 液と GL 液を流し込むだけの場合、寒天ゲル近傍が最初に青く(高 pH に)なり、青色領域は不均一に広がり、最終的に溶液全体が青くなった。この結果から、Buff 液と FG 液に亜硫酸イオンの拡散を組み合わせるだけでは、pH が単調に増加するのみであることがわかる。

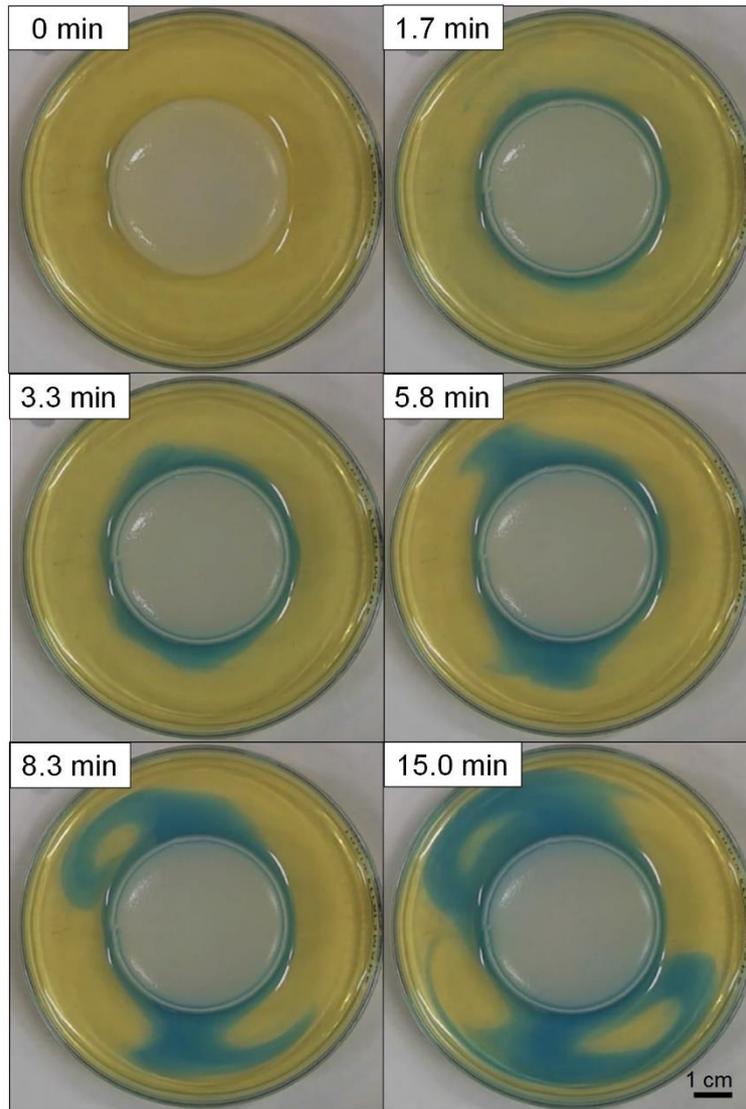


Fig.2.5 Expansion of high pH area by mixing Buff solution and FG solution around agar gel

Fig.2.6a に示すように、寒天ゲルにオレイン酸油滴を接触させると油滴は寒天ゲルに接触したままで寒天ゲルに沿って周回運動を示した。このときの運動方向は、時計回りと反時計回りの両方が確認されており、偶発的に決まる。寒天ゲルの亜硫酸ナトリウム濃度が 0.1 M のとき、油滴は再現性良く周回運動を示した。また、油滴近傍は溶液の色が青くなったことから、局所的に pH が 7.6 以上であるといえる。Fig.2.6c において、点線は油滴の寒天ゲル中心からの角度の時間変化を、背景画像は寒天ゲル円周の時空間プロットをそれぞれ示す。時空間プロットは、寒天ゲルの円周領域の画像(円周は直線に変形させた)を時間経過の順に並べたものである。Fig.2.6e は、Fig.2.6c における位置 0 rad の場所を時間方向に切り取ったものである。Fig.2.6e にみられるように、位置 0 rad の溶液の色は黄→青→黄と周期的に変化し、青色への変化は油滴が 0 rad を通過する度に起こる。すなわち、これは、油滴の運動によって連続的な pH 振動が引き起こされているといえる。Fig.2.7a に示すように、油滴の運動はおよそ 50 分以上続いた。運動中の速度は 15 分以上かけてゆっくりと減少しおよそ 10 cm/min で一定速度となった。

MGSG 反応が運動にどのような役割をもつか検討するため、寒天ゲル周囲に流し込む溶液を Buff 液と FG 液の代わりに、①6.8 mM グルコノラクトン水溶液(GL 液)と Buff 液、②1.00 M ホルムアルデヒド水溶液(FA 液)と Buff 液、③FA 液と GL 液、④超純水をそれぞれ流し込む実験を行った。なお、寒天ゲルは亜硫酸ナトリウムを 0.1 M 含有するものを使用した。①～③の溶液はそれぞれ 25 mL ずつ混合し、④は 50 mL の超純水を使用した。各条件はそれぞれ、①pH 上昇反応は起きず pH 下降反応のみが起こる条件、②pH 上昇反応のみが起こり pH 下降反応が起きない条件、③亜硫酸バッファの緩衝作用がない条件、④振動反応は起こらず寒天ゲルからの亜硫酸イオンの拡散のみで寒天ゲル近傍の pH が上昇する条件である。Fig.2.8 に①～③の結果を示す。Fig.2.8a に示すように、pH 上昇反応は起きず pH 下降反応のみが起こる条件(①)では、オレイン酸油滴は寒天ゲルへの接触を維持できなかった。Fig.2.8b に示すように、pH 下降反応が起きない条件(②)では、油滴は寒天ゲルの円周に沿った往復運動を示し、この運動は約 80 分継続した。Fig.2.8c に示すように、亜硫酸バッファの緩衝作用がない条件(③)では、油滴は寒天ゲルの円周に沿った周回運動を示し、この運動は約 50 分継続した。また、Fig.2.8b, c から、溶液は注がれた直後からほとんどの領域で青色を帯び、短時間の間に溶液全体は青色に変わり、局所的な色の周期変化は見られなくなった。

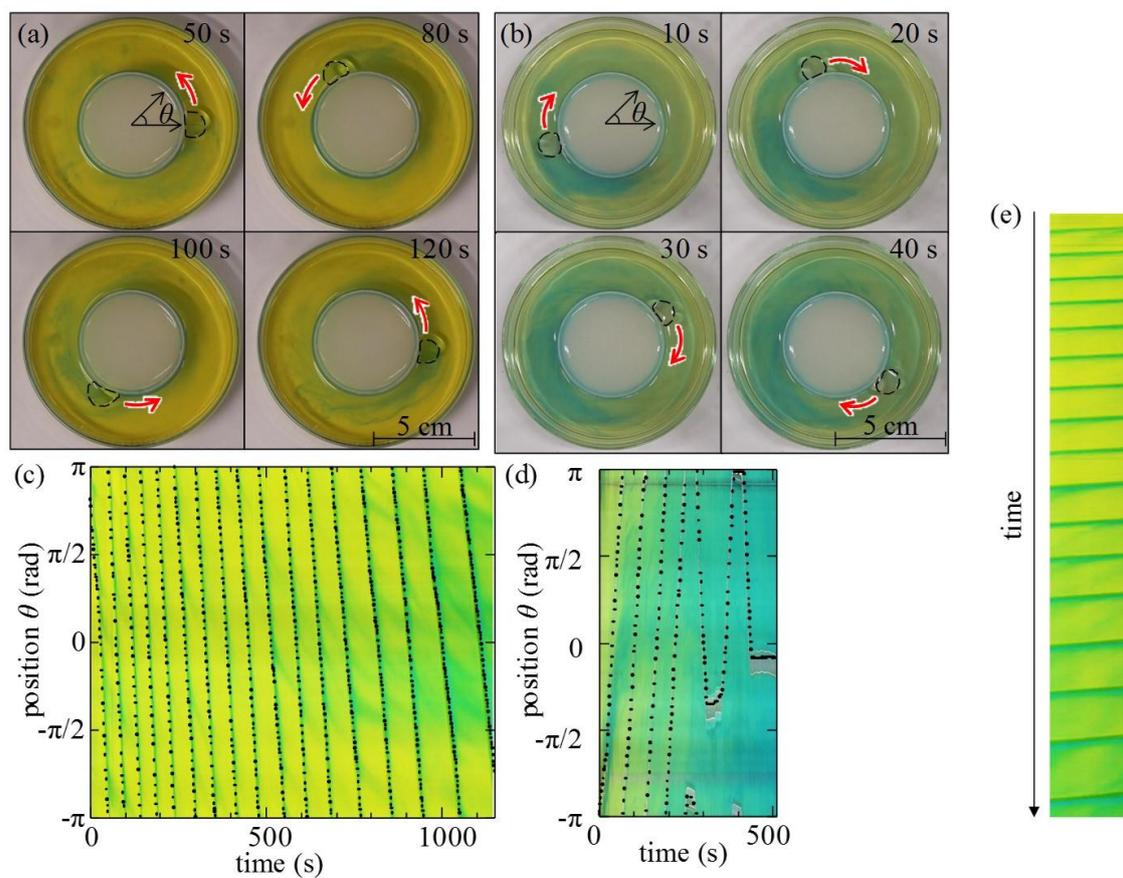


Fig.2.6 Circular motion of the droplet with pH oscillation (a, c), and without pH oscillation (b, d). The solution was blue $\text{pH} > 7.6$ and yellow $\text{pH} < 6.0$. Broken lines, black arrows, and dots indicate oleic acid droplet peripheries, moving direction, and positions, respectively. (e) The space-time plot at $\theta = 0$ of (c).

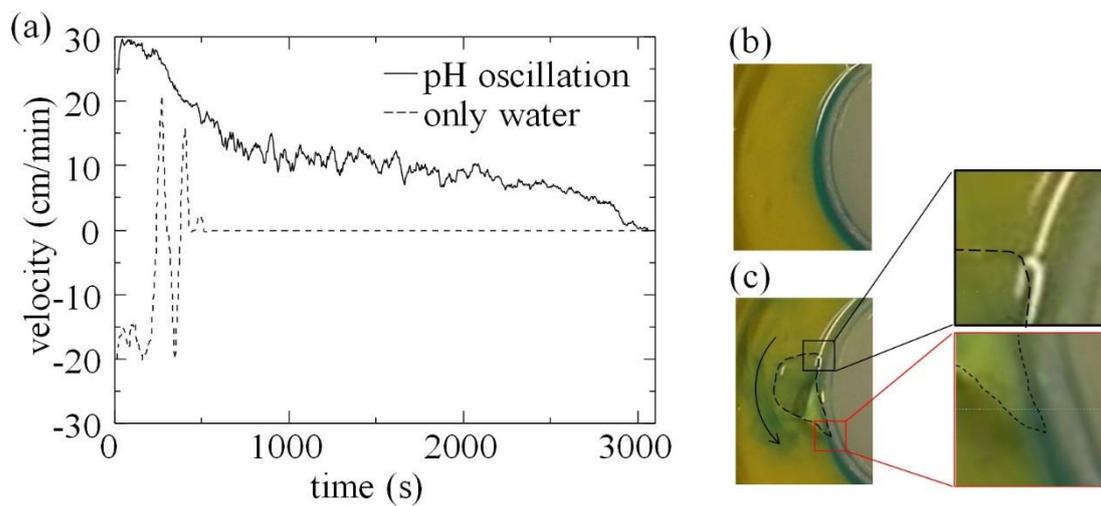


Fig.2.7 Velocity of droplet motion and water color by BTB nearby the droplet (a) velocity. Running distance with/without pH oscillation is 594 and 103 cm, respectively. (b) solution color after pouring solution through which no droplets have passed, (c) solution color when a droplet passed through with pH oscillation. The arrow in (c) indicates movement direction

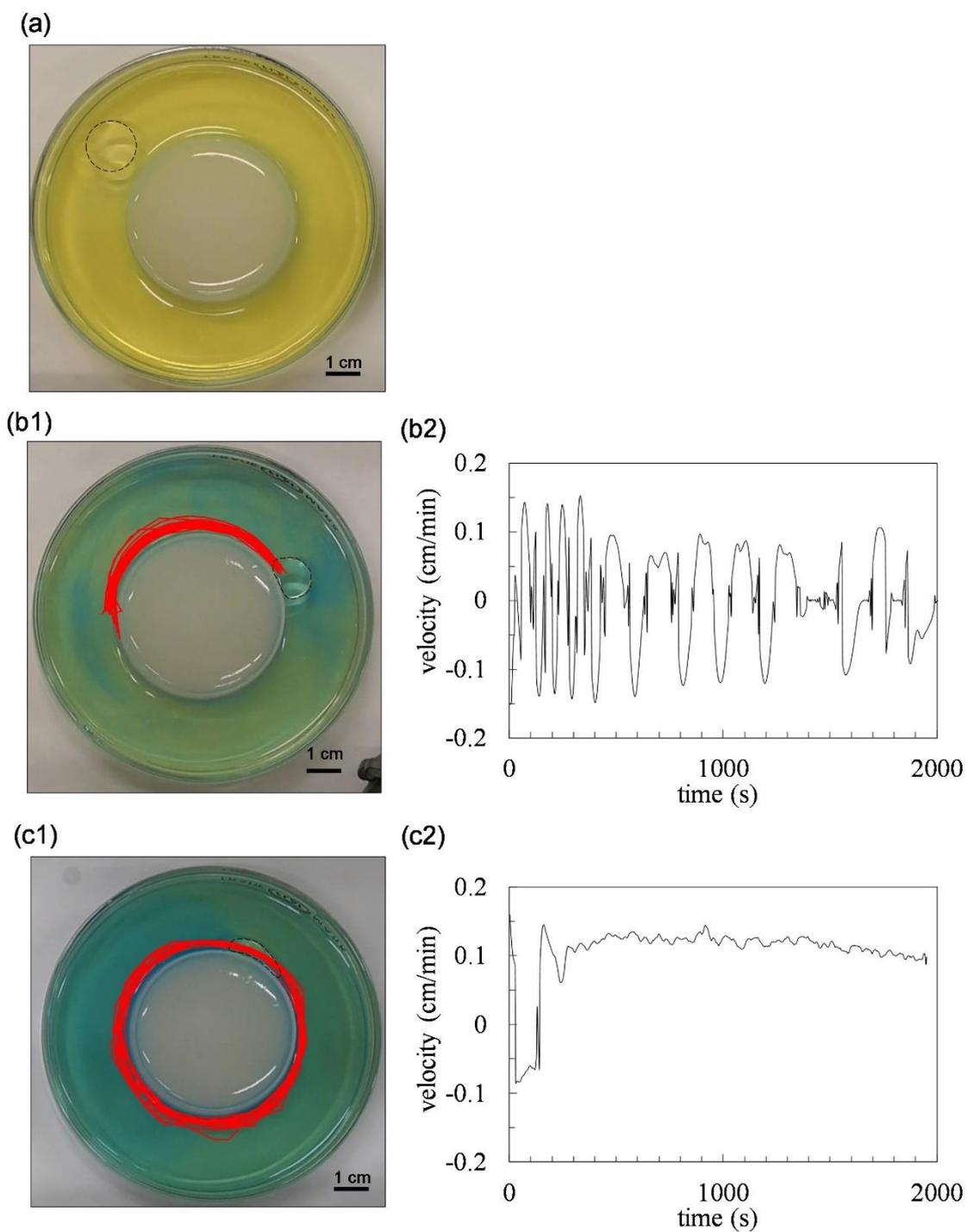


Fig.2.8 Snapshots after different solutions poured around the gel (a) Buff solution 25 mL and 6.8 mM gluconolactone 25 mL, (b) 1.00 M formaldehyde 25 mL and Buff solution 25 mL, (c) 1.00 M formaldehyde 25 mL and 6.8 mM gluconolactone 25 mL. Dotted and red lines indicates an oleic acid droplets and trajectories of the droplets, respectively. (b2) and (c2) show the changes of the velocity of droplet with time in the cases of (b1) and (c1), respectively.

Fig.2.6b は寒天ゲルの周囲に超純水を 50 mL 注いだ場合の結果である(④の場合)。このときオレイン酸油滴は寒天ゲルに沿って周回運動を示し、溶液は油滴の運動に伴って青色に変化した。しかし、Fig.2.7 に示すように、この運動は最大で 8 分程度しか維持されなかった。Table 2.3 に寒天ゲル周辺に注がれた溶液ごとの平均速度と運動持続時間を示す。Table 2.3 に示すように、超純水と超純水以外の場合の運動持続時間を比較すると、超純水の場合以外のは超純水の場合よりもはるかに長い。この長時間の運動を示すものの中で、油滴速度を比較すると、MGSG の場合の速度が最も大きい。また、運動モードについては、MGSG と FA + GL の場合は周回運動、FA + Buff の場合では往復運動となった。

これらの結果から、pH 振動反応は油滴の運動持続時間と運動速度を増大させる役割を持つといえる。超純水を注いだ場合では、pH 振動反応がおきないため、pH は亜硫酸ナトリウムの拡散によって上昇する。pH はオレイン酸油滴の溶解によって下がる可能性もあるが、Fig.2.6d の時空間プロットからは油滴の通過による pH の下降は確認できない。結果的に、pH は上昇し続けるのみとなるため、油滴滴下時にできる油滴近傍の一時的な pH 勾配によって油滴は少しの間だけ運動すると考えられる。pH 上昇反応のみが起こる場合(②)、pH 勾配は形成されるが MGSG 反応が起こる場合よりも小さな勾配となることが予測され、このために運動速度が小さくなると考えられる。このように、pH 振動反応による pH の急上昇と下降がより長時間・高速度の運動には必要であるといえる。

Table 2.3 Average velocity and duration of a droplet in each solution poured around the agar gel

| Poured solution | Average velocity (cm/min) | Duration of movement (min) |
|---------------------|------------------------------|-------------------------------|
| MGSG | 11.6 | 68.8 |
| FA + Buff (②) | 2.89 | 71.7 |
| FA + GL (③) | 6.81 | 49.4 |
| Ultrapure water (④) | 10.8 | 8.9 |

Fig.2.7b に示すように、寒天ゲルと振動反応液のみの場合、寒天ゲル近傍の pH はゲルからの亜硫酸ナトリウムの拡散によって pH が急上昇している(いずれの場所も青色)。この状態でオレイン酸油滴を接触させると、Fig.2.7c に示すように、運動する油滴の前方の色は青色(図中赤色の四角内)であるが、後方の色は黄色に変化している(図中黒色の四角内)。これは、周囲の溶液が運動による攪拌効果で運動方向に対して後方に送られ、pH の下降反応が支配的になると考えられる。すなわち、油滴は、油滴の前後で形成さ

れる過渡的な pH 勾配によって運動し、この過渡的な pH 勾配は油滴の運動によって維持されていると考えられ、pH 振動反応と油滴の運動が協同していると考えられる。超純水のみの場合では、ゲルから拡散される亜硫酸ナトリウムによって pH = 8 程度になっており、水溶液中に常にオレイン酸が溶け続けるために運動が短時間で停止したと考えられるが、振動反応液の場合では、油滴前後の pH が振動するため、オレイン酸が溶解できる時間が限定されて運動が長時間継続したと考えられる。

過渡的な pH 勾配が維持される時の油滴の運動メカニズムを検討するために、油滴の内部対流を炭素粉末で可視化し、結果を Fig.2.9 に示した。Fig.2.9a に示すように、油滴が寒天ゲルに接触していないとき、油滴の運動も内部対流も観察されなかった。Fig.2.9b、c は油滴が寒天ゲルに接触した直後と油滴が周回運動をしているときスナップショットをそれぞれ示している。油滴が寒天ゲルに接触した直後と運動中の内部対流のベクトルマップをそれぞれ Fig.2.10a、b に示す。Fig.2.10a に示すように、内部対流は、油滴中央から寒天ゲルに向かって流れた後、油滴の周に沿って寒天ゲルから離れる方向(後方)に円を描くようにして進行した。この油滴内の後方へ向かう流れは、粘性抵抗によって水溶液中に寒天ゲルから離れる方向の流れを生む。油滴は運動量保存のため、この水溶液中の流れとは逆の寒天ゲルに接触する方向へ進む。すなわち、このツインロールの内部対流が現れるとき、油滴は能動的に寒天ゲルへ接触する。本論文ではこれをアクティブコンタクトと呼ぶ。接触時に対称的なツインロールは油滴の形状の歪みなどから偶発的に非対称になりうる。大きなロールはより強く水溶液を掻き出すため、大きいほうのロールがもう一方のロールよりも支配的となり、この対称性の破れによって油滴は寒天ゲルの周上を移動する。このため、接触時は対称であった油滴の周縁近傍の水溶液の流れ(Fig.2.10a 中黒矢印)は維持できなくなり、非対称な流れが発生する(Fig.2.10b 中黒矢印)。この非対称性は Fig.2.10b 中の太い黒矢印の流れが流れのパターン全体を支配するまで発達する(詳細は後述)。結果的に、油滴は運動を開始し、油滴が一方方向に運動しているとき、内部対流は大きなロールと小さなロールとなって維持される。

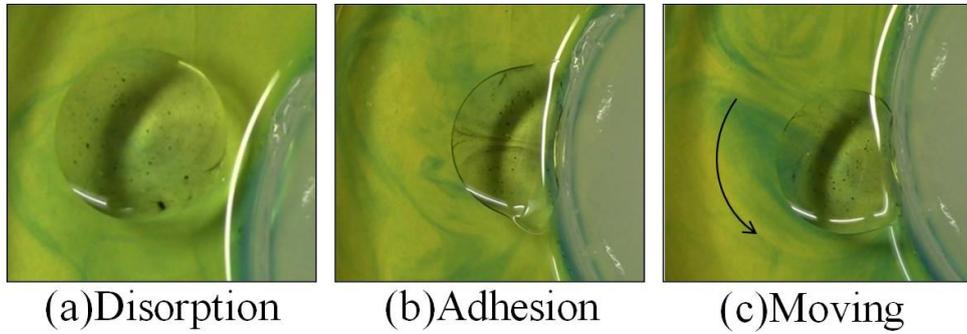


Fig.2.9 Internal convection of droplet (a) before contact, (b) at active contact, (c) during translation along gel. Arrow indicates moving direction

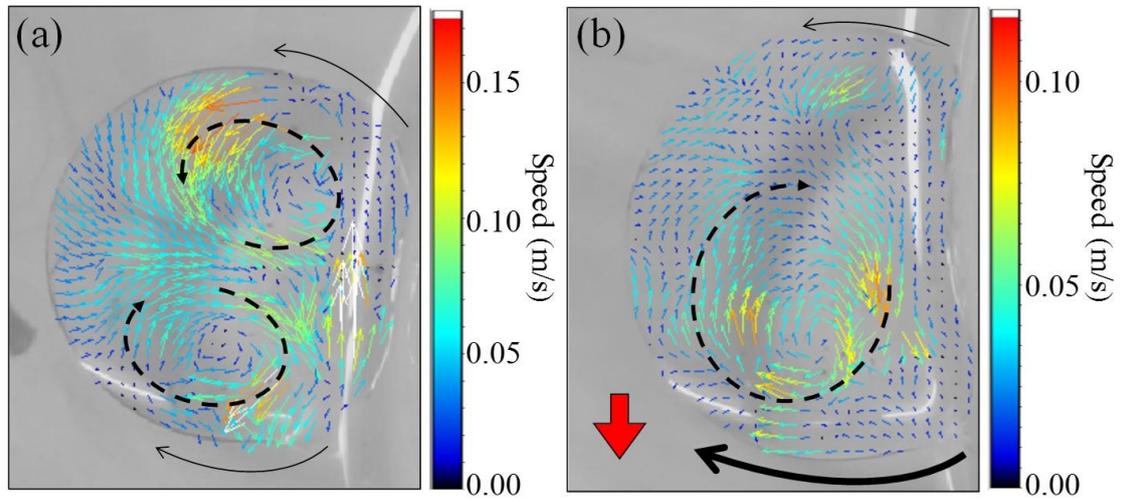


Fig.2.10 Particle image velocimetry (PIV) analysis of internal convection for (a) active contact, and (b) translation. Red arrow, black arrows, and arrows in the droplet, indicate moving direction of a droplet, viscous flow, and internal convection, respectively. Color bar indicates speed of internal convections. The flow pattern is emphasized by black dashed arrows.

Fig.2.11 はこれらの対流が形成されるメカニズムの概略図である。Fig.2.11a1 に示すように、亜硫酸ナトリウムの寒天ゲルからの拡散は式(1)の pH 上昇反応を引き起こすため、寒天ゲルから油滴に向かって pH 勾配が形成される。このとき、寒天ゲル近傍の pH は寒天ゲルから離れた位置の pH よりもはるかに大きくなる。油水 pH が大きくなると、Fig.2.11a2 に示すように、油水界面張力が減少するのでこの pH 勾配は油水界面において低 pH 側に向かうマランゴニ対流(界面流)を生む。油滴には油水界面のマランゴニ対流とともに、体積保存のため補償流が発生する。また、界面流は界面近傍の水相を引きずる(粘性流)ため、油滴は運動量保存によって寒天側に移動する。この結果、界面流と補償流が Fig.2.11a1 に示すような対称なツインロール流れとなり、油滴と寒天ゲルのアクティブコンタクトを引き起こす。対称なツインロール流れはこのような界面張力勾配によって形成されると考えられる。しかし、このツインロール流れは偶発的な外乱によって完全な対称性を維持できなくなる。油滴が完全な円形でないとき、内部対流は非対称に発達する。このため、Fig.2.10b に示すように、内部対流が大きい点 A における水相の攪拌力は内部対流の小さい点 B のものよりも大きくなる。結果として、寒天ゲルからの亜硫酸ナトリウムの拡散流束は点 B よりも点 A のほうが大きくなる。この非対称な拡散のために点 A 近傍の pH は点 B 近傍の pH よりも大きくなる。このようにして点 A 近傍ではロール対流が大きくなり、流れのパターンを作る。大きくなった対流は流れ全体を支配し、油滴を Fig.2.11b 中の赤矢印の方向へ移動させる。同時に、油滴は点 A 側の粘性流との運動量保存で寒天ゲルへの接触を維持する。非対称な拡散流束は油滴自身の運動によって維持されるので、油滴内部の支配的なロール対流が作る pH 勾配も維持される。こうして pH 勾配は油滴の進行方向に対して前方から後方に形成する。もしも pH 振動がなければ、この勾配は長時間維持されないことが実験からわかっている (Fig.2.7)。つまり、油滴の内部対流と pH 振動反応による pH 勾配のカップリングによって油滴の運動が持続されるといえる。油滴の大きさがより大きくなる(100 – 300 μ L)と、油滴の運動速度は大きくなる。これはおそらく大きなサイズがより大きな pH 勾配となり、大きな界面張力差を生むためと考えられる。

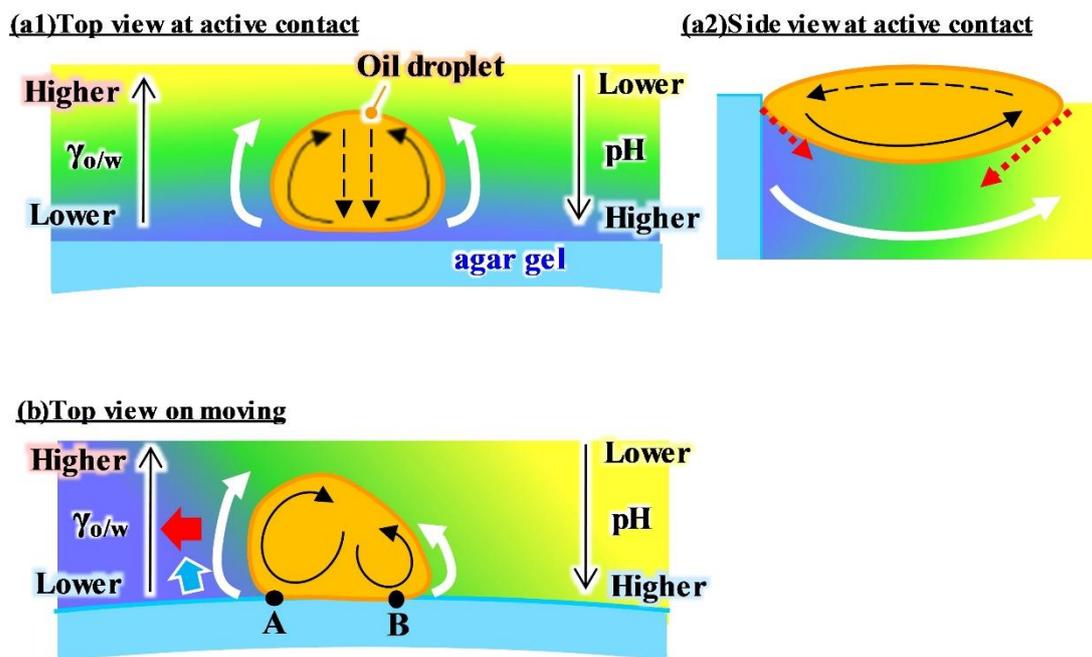


Fig.2.11 Mechanism of convection formed by diffusion of Na_2SO_3 . (a1) Top view at active contact. Black arrows, black broken arrows, and white arrows indicate interfacial flows, compensated flows, and viscous flows, respectively. (a2) Side view at active contact. Red arrows indicate oil-water interfacial tensions. Longer arrow indicates stronger tension. (b) Top view during movement of oil droplet. Red arrow indicates movement direction of droplet. Blue arrow indicates stronger diffusion of Na_2SO_3 induced by bigger viscous flow

2-4.3 オレイン酸油滴の様々な運動モード

水面にオレイン酸油滴を三滴落とし、協調的な運動が見られるか検討した。Fig.2.12 に示すように、それぞれ、三角形、円形、十字形で示される油滴は同じ赤矢印の方向に進行した。この実験では、Fig.2.12 中の点 P(油滴を滴下してから 1000 s 後)で十字形の油滴の速度が減少した。この油滴の減速によって、三角形の油滴は十字形の油滴に追いついた(1010 s)。これは Fig.2.12b に点 P によって示される場所に対応する。Fig.2.12b は 3 滴の油滴の寒天ゲル中心からの角度の時間変化と寒天ゲル近傍の円周の時空間プロットである。三角形の油滴は、点 P に留まる(1025 s)が、十字形の油滴は一定速度になるまで加速される。三角形の油滴は動かないため、円形の油滴は点 P に到達し、停止する(1045 s)。このとき三角形の油滴は再び動き始める。このように、三滴の油滴はビリヤード的な動きを示し、この運動は 20 分ほど持続した。周回運動やビリヤード的な動きに加えて、Fig.2.13 に示すような、運動方向が寒天ゲル円周上に置かれたゲル片で反転する運動も見られた。このゲル片は亜硫酸ナトリウムを含まないゲルである。油滴はこのゲルチップを通過することなく、寒天ゲル円周に沿って往復運動を示した。この円周上の往復運動は、周回運動の場合と同じように内部と外部の対流によって起きているといえる。

Fig.2.14 に油滴がゲル片に到達する前後の内部対流の速度ベクトルマップを示す。Fig.2.14a に示すように、ゲル片に到達するまでは内部対流は大きなロールに支配される。油滴がゲル片に到達すると、Fig.2.14b に示すように、進行方向に対して後方に新たな流れロールが成長し、内部対流は対称なツインロールへ変化した。新しく成長したロールは、Fig.2.14c に示すように、オリジナルのロールに取って代わり、このとき油滴は逆方向へと進行し始めた。ゲル片は油滴を停止させるが、亜硫酸ナトリウムの拡散や内部対流はしばらく起こり続ける。ゲル片は亜硫酸ナトリウムを含んでいないので、ゲル片側の拡散流束は減少する。これとは対照的に、ゲル片の反対側の油滴内部では、拡散が継続している。これにより、非対称な pH 勾配は逆転し、油滴はゲル片とは反対側へ移動する。ビリヤード的な動きでは、このような内部対流の観察は困難であるが、同じく対流パターンに基づいたメカニズムによって説明できると考えられる。

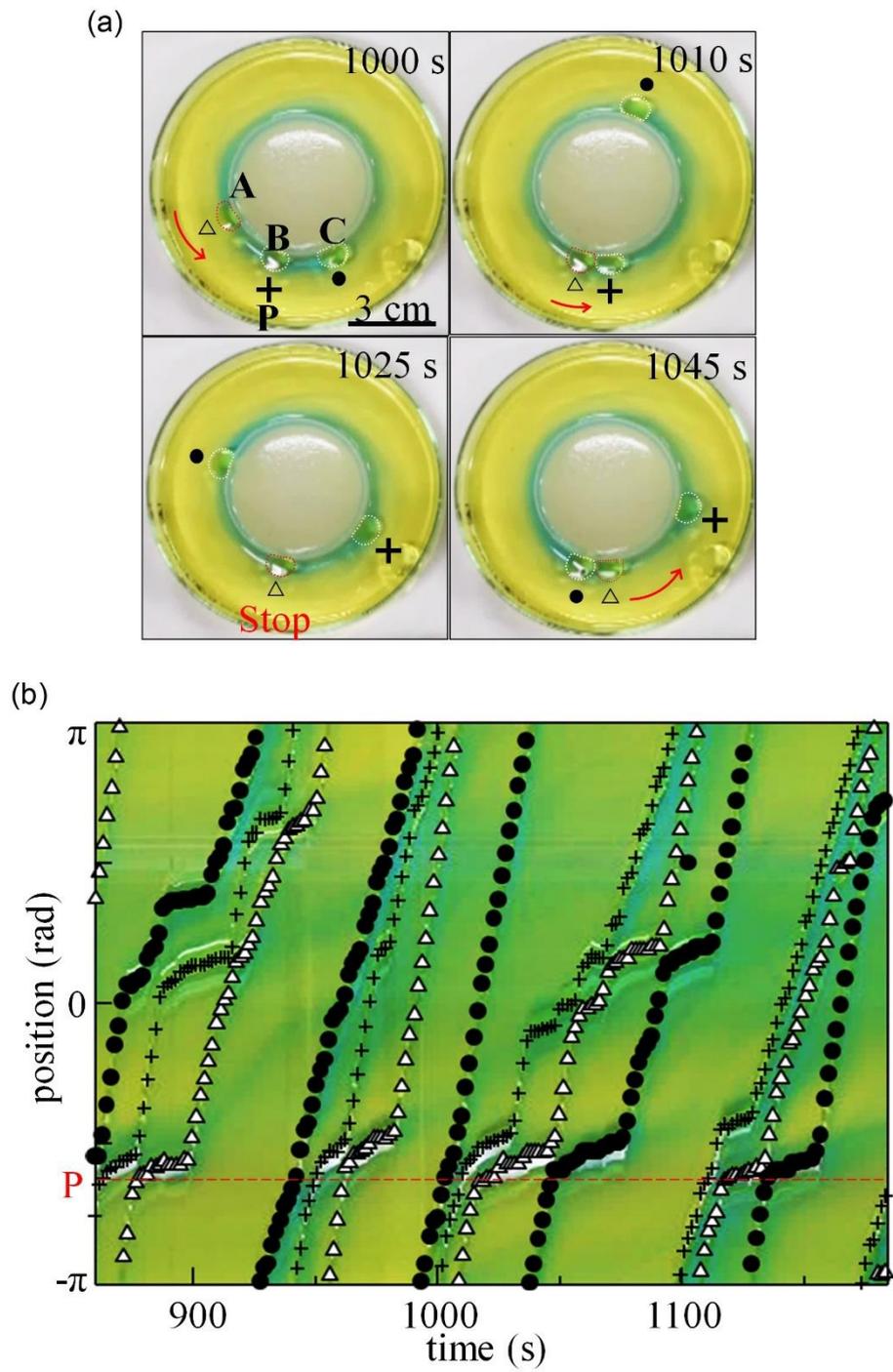


Fig.2.12 Billiards-like motion of three droplets (each droplet is shown as Δ , $+$, and \bullet): (a) snapshots of moving droplets and (b) space-time plots of three droplets

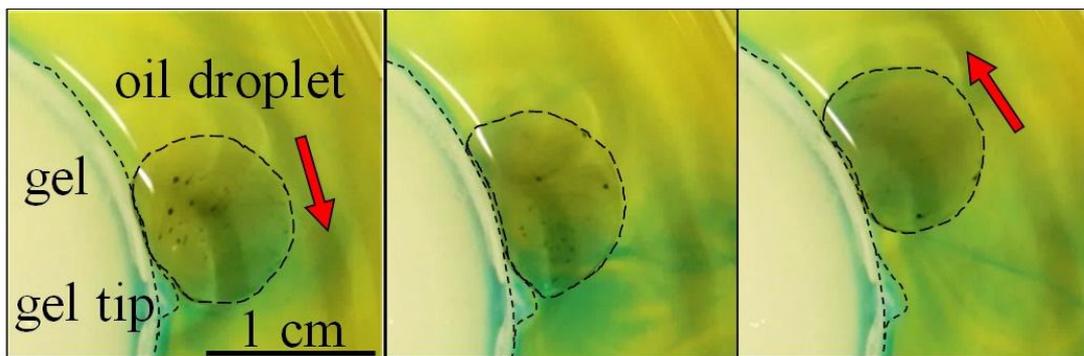


Fig2.13 Back-and-forth motion of the droplet formed by a gel tip. Red arrows indicate the movement direction of the droplet

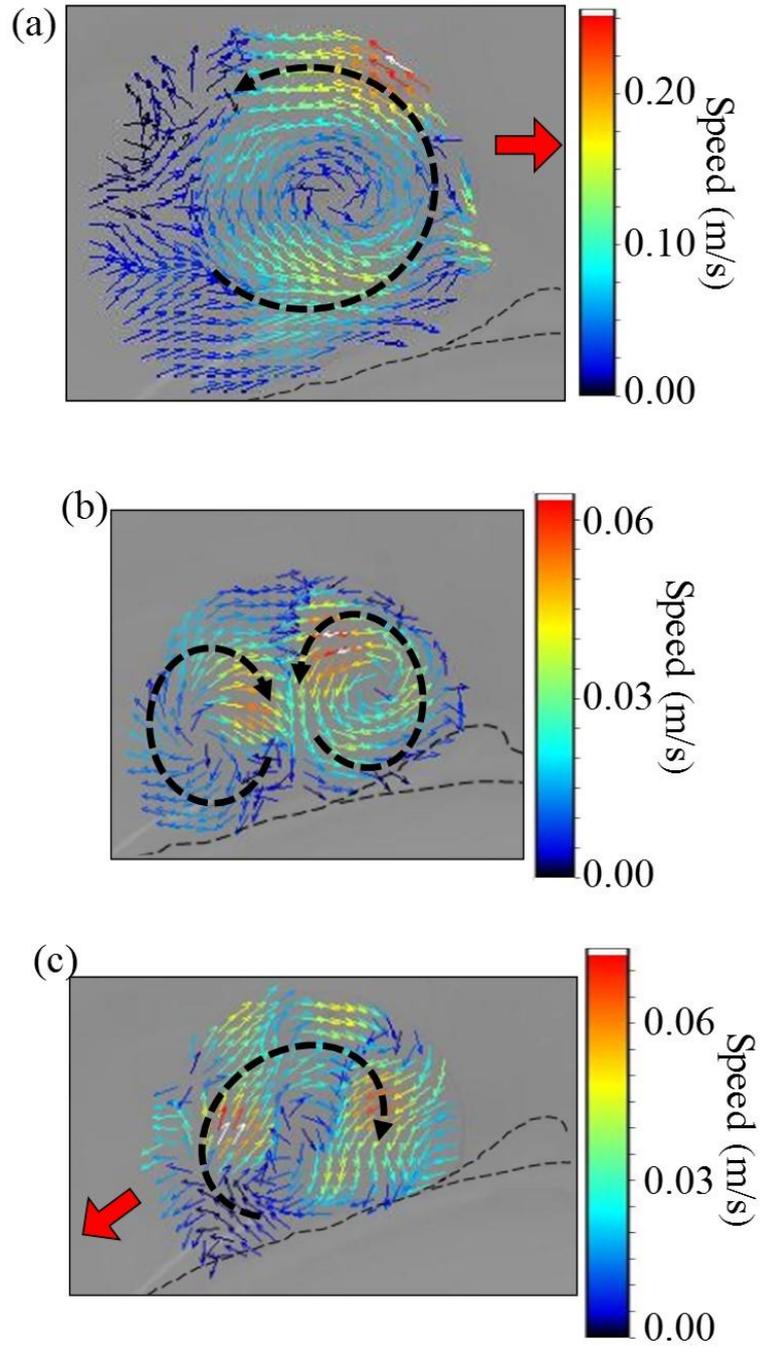


Fig2.14 PIV analysis of internal convection during back-and-forth motion of a droplet with the gel tip. Droplet (a) approaching to, (b) touching to, and (c) departing from the gel tip. The red arrow and color bar indicate the movement direction and speed of internal convection, respectively. The broken line indicates the boundary of the circumference of the gel. The flow pattern is emphasized by black dashed arrows.

2-5 結言

pH 振動によって持続的な運動を実現することに成功した。また、回分系では単一のパルスしか示さない反応系に、物質輸送と油滴の運動を組み合わせることで油滴が拡散流束を非対称に制御し、様々な油滴の運動モードを実現した。生物系にみられる様々な振動反応は自発的な運動の維持のために重要な役割を担っているが、それらの一部は単一の振動反応と物質輸送のカップリングによって維持されうる。

REFERENCES

- 1 Liedl, T.; Olapinski, M.; Simmel, F. C. A surface-bound DNA switch driven by a chemical oscillator. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45(30), 5007–10
- 2 Howse, J. R.; Topham, P.; Crook, C. J.; Gleeson, A. J.; Bras, W.; Jones, R. A. L.; Ryan, A. J. Reciprocating Power Generation in a Chemically Driven Synthetic Muscle. *Nano Lett.* 2006, 6 (1), 73–77
- 3 Zaikin, A. N.; Zhabotinsky, A. M. Concentration Wave Propagation in Two-Dimensional Liquid-Phase Self-Oscillating System. *Nature* 1970, 225 (5232), 535–537
- 4 Field, R. J.; Noyes, R. M. Explanation of Spatial Band Propagation in the Belousov Reaction. *Nature* 1972, 237 (5355), 390–392
- 5 Busse, H. G. Spatial Periodic Homogeneous Chemical Reaction. *J. Phys. Chem.* 1969, 73 (3), 750–750
- 6 Steinbock, O.; Kettunen, P.; Showalter, K. Chemical Wave Logic Gates. *J. Phys. Chem.* 1996, 100 (49), 18970–18975
- 7 Maeda, S.; Hara, Y.; Sakai, T.; Yoshida, R.; Hashimoto, S. SelfWalking Gel. *Adv. Mater.* 2007, 19 (21), 3480–3484
- 8 Yoshida, R.; Sakai, T.; Hara, Y.; Maeda, S.; Hashimoto, S.; Suzuki, D.; Murase, Y. Self-Oscillating Gel as Novel Biomimetic Materials. *J. Controlled Release* 2009, 140 (3), 186–93
- 9 Yoshida, R. Self-Oscillating Gels and Application to Biomimetic Actuators. *Sensors* 2010, 10 (3), 1810–22
- 10 Liedl, T.; Simmel, F. C. Switching the Conformation of a DNA Molecule with a Chemical Oscillator. *Nano Lett.* 2005, 5 (10), 1894–1898
- 11 Suematsu, N. J.; Mori, Y.; Amemiya, T.; Nakata, S. Oscillation of Speed of a Self-Propelled Belousov-Zhabotinsky Droplet. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7 (17), 3424–8
- 12 Orban, M.; Kurin-Csorgei, K.; Epstein, I. R. pH-Regulated Chemical Oscillators. *Acc. Chem. Res.* 2015, 48 (3), 593–601

- 13 Zaknoun, F.; Al-Ghoul, M.; Sultan, R. pH Oscillations in the Bromate-Sulfite-Perchloric Acid Reaction. *Chaotic Modeling and Simulation (CMSIM)* 2012, 2, 387–394
- 14 Kovacs, K.; McIlwaine, R. E.; Scott, S. K.; Taylor, A. F. pH Oscillations and Bistability in the Methylene Glycol-SulfiteGluconolactone Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9 (28), 3711–6
- 15 Szalai, I.; Kurin-Csörgei, K.; Orban, M. Modelling pH Oscillators in Open, Semi-Batch and Batch Reactors. *React. Kinet., Mech. Catal.* 2012, 106 (2), 257–266
- 16 Vanag, V. K. Hydrogen Peroxide–Sulfite–Ferrocyanide–Horseradish Peroxidase pH Oscillator in a Continuous-Flow Stirred Tank Reactor. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102 (3), 601–605
- 17 Okazaki, N.; Rabai, G.; Hanazaki, I. Discovery of Novel Bromate–Sulfite pH Oscillators with Mn^{2+} or MnO_4^- as a Negative Feedback Species. *J. Phys. Chem. A* 1999, 103 (50), 10915–10920
- 18 Yoshida, R. Self-Oscillating Gels Driven by the BelousovZhabotinsky Reaction as Novel Smart Materials. *Adv. Mater.* 2010, 22 (31), 3463–83
- 19 Maeda, S.; Hara, Y.; Yoshida, R.; Hashimoto, S. Self-Oscillating Gel Actuator for Chemical Robotics. *Adv. Robot.* 2008, 22 (12), 1329–1342
- 20 Varga, I.; Szalai, I.; Meszaros, R.; Gilányi, T. Pulsating pH-Responsive Nanogels. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110 (41), 20297–20301
- 21 Nakata, S.; Iguchi, Y.; Ose, S.; Ishii, T. pH-Sensitive SelfMotion of a Solid Scraping on an Aqueous Phase. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102 (38), 7425–7427
- 22 Ban, T.; Yamagami, T.; Nakata, H.; Okano, Y. pH-Dependent Motion of Self-Propelled Droplets Due to Marangoni Effect at Neutral pH. *Langmuir* 2013, 29 (8), 2554–61
- 23 Misra, G. P.; Siegel, R. A. New Mode of Drug Delivery: Long Term Autonomous Rhythmic Hormone Release across a Hydrogel Membrane. *J. Controlled Release* 2002, 81 (1–2), 1–6
- 24 Ramaswamy, S. The Mechanics and Statistics of Active Matter. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2010, 1 (1), 323–345
- 25 Derenyi, I.; Lagzi, I. Fatty Acid Droplet Self-Division Driven by a Chemical Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16 (10), 4639–41
- 26 Poros, E.; Horvath, V.; Kurin-Csörgei, K.; Epstein, I. R.; Orban, M. Generation of pH-Oscillations in Closed Chemical Systems: Method and Applications. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133 (18), 7174–9
- 27 Nagai, K. H.; Tachibana, K.; Tobe, Y.; Kazama, M.; Kitahata, H.; Omata, S.; Nagayama, M. Mathematical Model for Self-Propelled Droplets Driven by Interfacial Tension. *J. Chem. Phys.* 2016, 144 (11), 114707

第3章 pH 振動反応場で自己駆動する

燐酸ジ(2-エチルヘキシル) 油滴

Autonomous movement of Di(2-ethylhexyl) phosphate Droplet
with pH Oscillation medium

3-1 緒言

第2章では pH 応答性油滴であるオレイン酸油滴と回分系では単一のパルスしか示さない MGSG 反応の協同効果によってオレイン酸油滴が様々な運動モードを示し、単一パルスの pH 振動反応と pH 応答性油滴による持続的な運動系の構築に成功した。本章では、別の pH 応答性油滴である Di(2-ethylhexyl) phosphate (以下、DEHPA) と MGSG 反応による自己駆動系の構築を目指した。

アニオン性界面活性剤である DEHPA は金属イオンの抽出に使われる[1]一方で、アクティブマターとしても用いられている[2-10]。直方体セル中で DEHPA-水界面にアルミ箔を設置するとアルミ箔が往復運動を示す[9]。また、DEHPA をデカン滴に溶解させた油滴を金属イオンが溶解した水溶液上に置くと、油滴は周期的な膨潤収縮や並進運動を示す[10]。これらは水相中に溶存する金属イオン種と DEHPA が反応し、界面張力が変化することで発生するマランゴニ対流によるものである。また、DEHPA のナトリウム塩を用いたベシクルも研究されている[11,12]。ベシクルとは水中で親水性と疎水性をもち合わせる両親媒性分子(界面活性剤など)が隙間なく並び、脂質二重層を形成した袋状の自己集合体である。DEHPA ベシクルを用いたアクティブマター系についての研究は、筆者の知る限り存在しないが、オレイン酸ベシクルはアクティブマターとして研究されている[13,14]。例えば、非定常 pH 勾配下でオレイン酸ベシクルは高 pH 側に移動する。これはオレイン酸の構造が pH に応答して変形することによって起こる。

オレイン酸と同様に、DEHPA も pH 応答性を示す。DEHPA の界面張力の pH 応答性はすでに報告されており、pH が 4 以上となる時、界面張力は激減する[15]。このように、オレイン酸と同様に DEHPA も pH に応答することから、pH 振動反応場においてオレイン酸同じように自律的に運動する可能性がある。

本章では、半回分系における MGSG 反応場に DEHPA 油滴を滴下すると、オレイン酸油滴とは異なる運動を示したことを報告する。

3-2 実験方法

3-2.1 使用試薬

使用した試薬を Table 3.1 に示す。

Table 3.1 Chemicals.

| 試薬 | 等級 | 製造元 |
|---------------------------------------|----------|------------|
| Agar | 試薬特級 | 和光純薬工業株式会社 |
| Sodium Sulfite | ≥ 98.0 % | ALDRICH |
| Sodium Bisulfite | 和光一級 | 和光純薬工業株式会社 |
| D-(+)-Gluconic acid δ -lactone | ≥ 99.0 % | ALDRICH |

Table 3.1 Chemicals.

| | | |
|-----------------------------------------|-------------|------------|
| Formaldehyde solution | 37 wt% | ALDRICH |
| Di(2-ethylhexyl) phosphate | 97 % | ALDRICH |
| Charcoal, Activated, Powder, Neutral | カラムクロマトグラフ用 | 和光純薬工業株式会社 |
| Rhodamine 6G Dye content | — | ALDRICH |
| 99 % | | |

ホルムアルデヒドは高濃度のまま長期間保存すると白色沈殿 (パラホルムアルデヒド) が発生するため、2.0 M に調製したものを褐色ビンに入れて保存し、1 ヶ月ほどで使い切るようにした。

3-2.2 寒天ゲルの作製

内径 48 mm の円筒ガラス容器に超純水 25 mL をとり、電子天秤(新光電子, HTR-220)で秤量した寒天粉末 0.75 g を加え、マグネティックスターラー(MATSUDA, HSM-60)で加熱攪拌し 3 wt%の寒天溶液を調製した。寒天溶液が透明になった時点で加熱を止め、亜硫酸ナトリウム 0.316 g を加えた。亜硫酸ナトリウムがすべて溶けたら攪拌をやめ、パラフィルムで蓋をして冷蔵庫で 30 分冷却し、0.1 M の亜硫酸ナトリウム含有寒天ゲルを作製した。

3-2.3 溶液調製

亜硫酸ナトリウム 0.0079 g と亜硫酸水素ナトリウム 1.08 g を超純水に溶解させ、25 mL にメスアップして緩衝溶液(以下、Buff 液)を調製した。また、グルコノラクトン 0.0303 g を 12.5 mL の超純水に溶解させたものと、2.0 M のホルムアルデヒド溶液 12.5 mL を混合して総量 25 mL (以下、FG 液)とした。このとき、すべての溶液をパスツールピペットで 3 滴ほどの BTB で染色した。ホルムアルデヒド溶液以外は酸化反応が進むため、実験時に毎回作製し、調製後は直ちに使用した。Table 3.2 に Buff 液と FG 液の組成を示す。この二液の混合液は回分系において pH=4.5~8.0 のパルス的な振動を示す。

Table 3.2 Concentrations of Solutions

| Solution | Na ₂ SO ₃ (mM) | NaHSO ₃ (M) | HCHO (M) | C ₆ H ₁₀ O ₆ (mM) |
|----------|--------------------------------------|------------------------|----------|----------------------------------------------------|
| Buff | 2.50 | 0.416 | | |
| FG | | | 1.00 | 6.8 |

3-2.4 DEHPA

pH 応答性の界面活性剤として DEHPA(Di-(2-ethylhexyl)phosphate)を使用した。DEHPA の構造式を Fig.3.1 に示す。

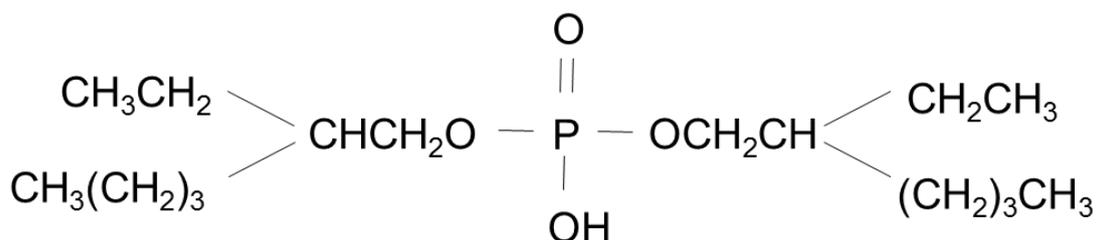


Fig.3.1 Structural formula of DEHPA

DEHPA は高 pH 下においてリン酸基が脱プロトン化し、界面張力が著しく低下する[15]。純粋な DEHPA の pH に対する界面張力の変化は報告されていないが、ニトロベンゼンに DEHPA を溶解させた油滴の界面張力が報告されており、 $\text{pH} \geq 4$ で大きく界面張力が低下し、 $\text{pH} \geq 6$ 以上で一定値を取る。純粋な DEHPA もこのような界面張力の pH への応答性を有するならば、MGSG 反応下(本実験系では $\text{pH}=4.5\sim 8.0$ の振動域)で自律運動する可能性があると考えられる。

3-2.5 DEHPA 油滴の水面上での運動の観察

実験装置図を Fig.3.2 に示す。寒天ゲルをペトリ皿の中心に設置し、寒天ゲルの周りに Buff 液と FG 液を流し込んだ。Buff 液と FG 液の反応によって溶液全体の pH が上昇し下降するので、溶液全体の色が黄色から青色に変わり、再び黄色に戻った時点で、DEHPA 0.1, 2.0, 5.0 μL を水面上に滴下した。DEHPA はオレイン酸と異なり寒天ゲルへの接触を維持できなかつたため、水面上の様子を真上からビデオカメラ(Panasonic, HC-480MS)で撮影した。撮影した動画は Corel VideoStudio Pro で編集した後、MovieRuler や ImageJ を使用して油滴の運動の解析や時空間プロットの作成を行った。また、油滴の染色にはローダミン 6G を用い、油滴とスパチュラを用いてごく少量のローダミン 6G を試験管内で約 15 分攪拌することにより染色した油滴を作製した。

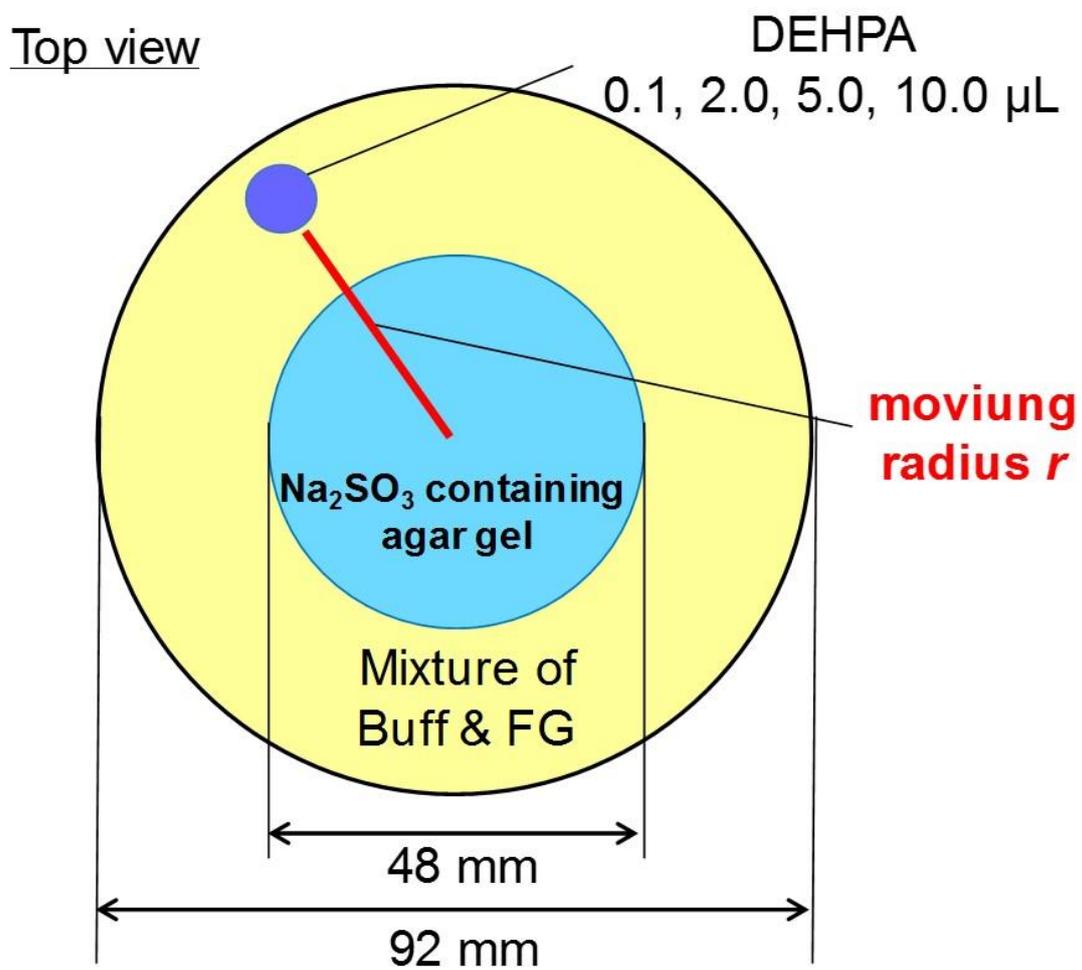


Fig.3.2 Schematic representation of experimental set up a movement of an DEHPA droplet on the mixture of Buff solution and FG solution.

3-3 実験結果と考察

DEHPA 油滴を Buff 液と FG 液の混合液上に滴下すると、Fig.3.3 に示すように、DEHPA 油滴は油滴サイズに応じて様々な挙動を示した。Fig.3.3 中の v 、 r は、運動の速さ、および、寒天ゲルから油滴の重心までの距離をそれぞれ示す。Fig.3.3a1 に示すように、油滴サイズが $0.1 \mu\text{L}$ のとき油滴は寒天ゲルとペトリ皿壁との間を往復した。油滴は二度ほど往復運動をした後分裂し、分裂した小滴は激しく運動しつつ消滅した(軌跡は分裂直前までのものである)。Fig.3.3b1 に示すように、油滴サイズが $2.0 \mu\text{L}$ の場合も往復運動を示し、時間が経過すると往復運動と周回運動が複合したような運動となった。このときの往復回数は 20 回以上となった。Fig.3.3c1 に示すように、 $5.0 \mu\text{L}$ の油滴は往復運動と周回運動をあわせたような運動を示した。Table 3.3 に油滴サイズごとの平均速度を示す。

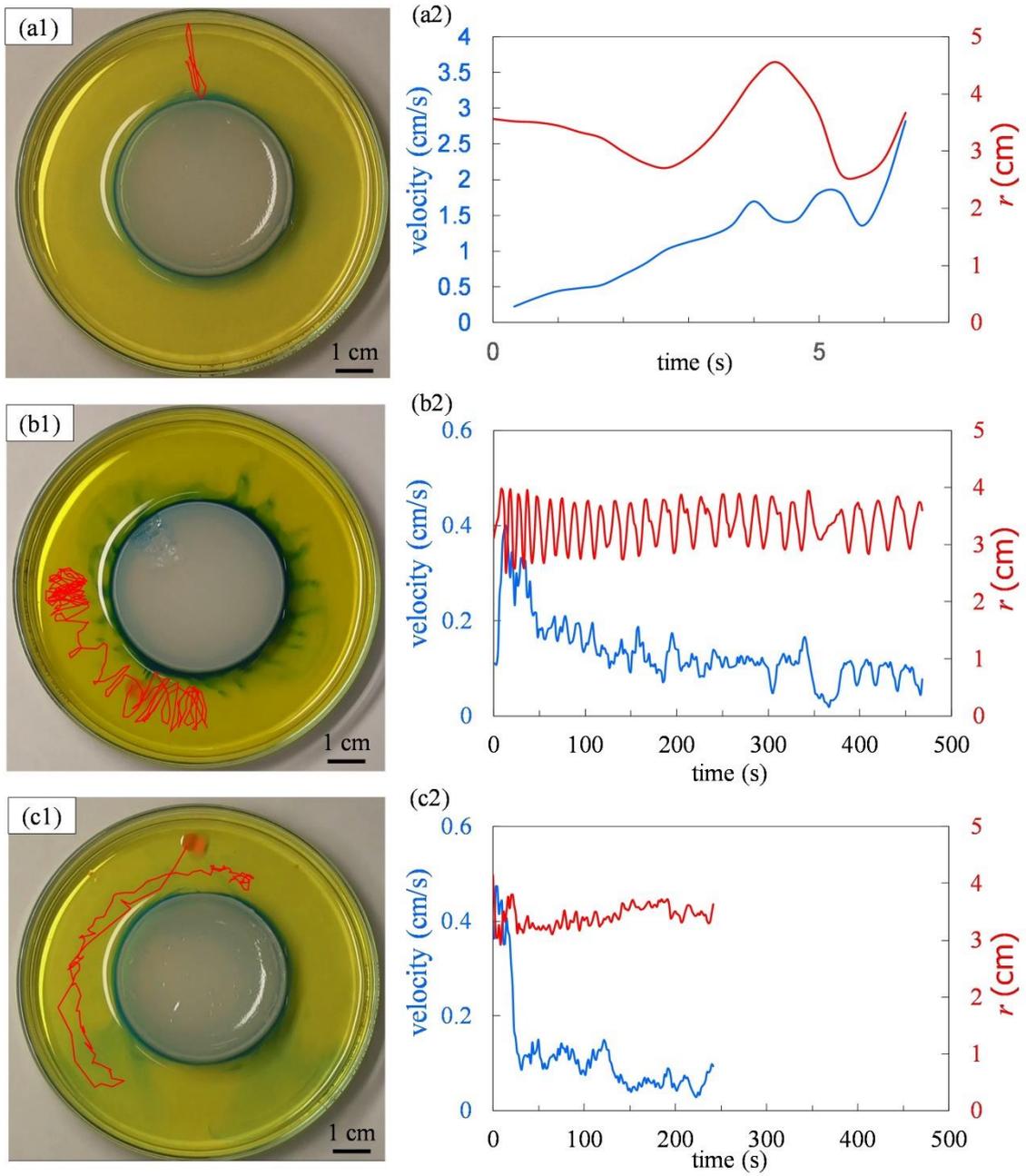


Fig.3.3 Trajectories and velocities of DEHPA droplet (a) 0.1 μL (b) 2.0 μL (c) 5.0 μL .

Table 3.3 Average velocity of a DEHPA droplet in different volume

| Volume (μL) | Average velocity (cm/s) |
|--------------------------|-------------------------|
| 0.1 | 0.97 |
| 2 | 0.13 |
| 5 | 0.12 |

油滴サイズが大きくなると、Table 3.3 の結果から、運動の速さは遅くなり、Fig.3.3 から、運動のモードは往復運動のみから、往復運動と周回運動が複合したような運動を示すと考えられる。油滴速度の減少は、pH 勾配から受ける界面張力差に対して液滴重量が増加したために起こると考えられる。運動モードの変化については、油滴サイズの増大に伴って pH 勾配から影響を受ける油滴の界面張力が油水界面で不均一になりやすくなり、様々な箇所で油水界面張力差が生じるために、一方向ではなく様々な方向に運動しやすくなると考えられる。

DEHPA 滴の運動に対して MGSG 反応がどのような役割を示すか検討するために、寒天ゲル周囲に流し込む溶液を Buff 液と FG 液の代わりに、①6.8 mM グルコノラクトン水溶液と Buff 液、②1.00 M ホルムアルデヒド水溶液と Buff 液、③超純水をそれぞれ流し込む実験を行った。なお、寒天ゲルは亜硫酸ナトリウムを 0.1 M 含有するものを使用し、DEHPA 滴はすべて 10.0 μL である。①～③の溶液はそれぞれ 25 mL ずつ混合し、④は 50 mL の超純水を使用した。各条件はそれぞれ、① pH 上昇反応は起きず pH 下降反応のみが起こる条件、② pH 上昇反応のみが起こり pH 下降反応が起きない条件、③振動反応は起こらず寒天ゲルからの亜硫酸イオンの拡散のみで寒天ゲル近傍の pH が上昇する条件である。Fig.3.4 に①～③の結果を示す。pH 下降反応のみが起こるとき、Fig.3.4b に示すように、油滴は往復運動と周回運動が複合したような運動を示した。pH 上昇反応のみが起こるとき、Fig.3.4c に示すように、油滴は運動速度の緩急が激しい運動を示した。超純水を寒天ゲルの周りに注いだ場合、Fig.3.4d に示すように、油滴は並進運動のような運動を示し、壁にぶつくと進行方向を変えるような動きを示した。また、油滴の溶液条件に対する平均速度を Table 3.4 に示す。油滴の平均速度は、pH 下降反応のみのとき最も速くなった。

Table 3.4 Average velocity of 10 μL DEHPA droplet in different solution poured around the gel

| Solutions | Average velocity (cm/s) |
|-----------------------|-------------------------|
| MGSG | 0.10 |
| Buff + gluconolactone | 0.35 |
| Buff + formaldehyde | 0.14 |
| Urtrapure water | 0.062 |

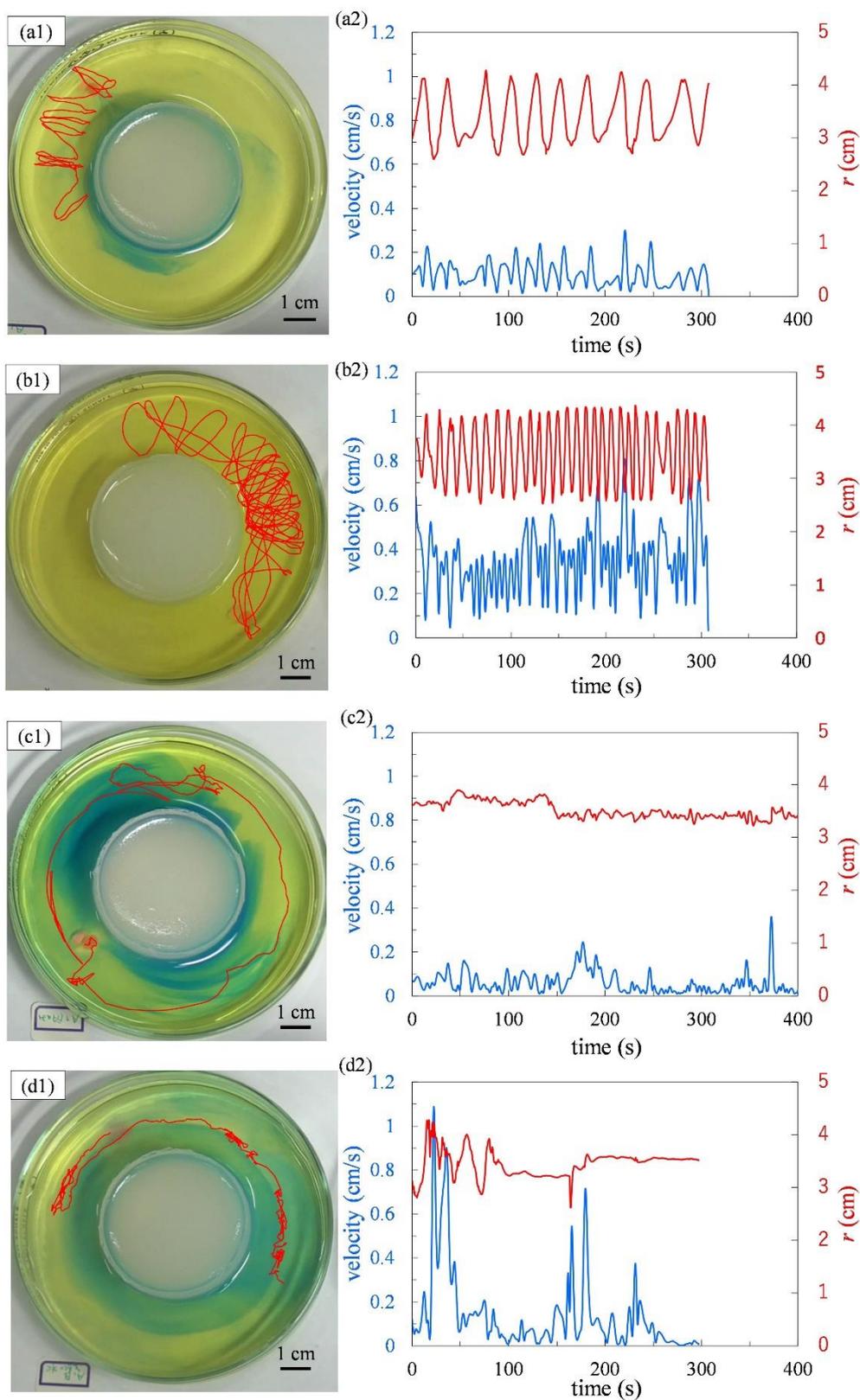


Fig.3.4 Trajectories and velocities of DEHPA droplet, (a) MSGG, (b) Buff solution and gluconolactone solution, (c) Buff solution and formaldehyde solution, (d) ultrapure water

また、Buff 液 + FG 液と Buff 液 + 1.00 M ホルムアルデヒド液を寒天ゲル周辺にそれぞれ流し込んだ場合では、前者が pH = 4.5 ~ 8 の勾配があり、後者は溶液全体が青くなったことからほとんど勾配のない高 pH な溶液になる。この時、平均速度は Buff 液 + 1.00 M ホルムアルデヒド液のものが大きいものの、より往復運動を示すものは Buff 液 + FG 液である。このことから、より pH が不均一になる pH 振動反応下において往復運動が見られると考えられる。

第 2 章では油水界面張力差によってオレイン酸油滴内部に対流が発生し、オレイン酸油滴は高 pH 側へ動くこと述べた。DEHPA 滴内部にも対流が存在するかを確認するため、DEHPA 滴内部と周辺水相に炭素粉末を加えて対流を可視化した。結果を Fig.3.5 に示す。Fig.3.5 から、DEHPA 内部の炭素粉末がまったく動かないことがわかる。したがって、内部対流は発生していないと考えられる。一方、DEHPA 周辺の溶液は激しく対流していたため、直方体セルを用いて系の断面から水相の対流を観察した。結果は非常に見辛かったため、Fig.3.6 に概略図を示した。油滴近傍の水相は油滴に吸い上げられるようにして容器底面から上昇し、寒天ゲル側もしくはペトリ皿壁側へ流れた。この対流は常に対称ではなく、時々非対称になり、それに伴い油滴の運動が確認された。

油滴に内部対流が見られなかったことから、油滴は Fig.3.8 に示すような気水界面張力によって駆動力を得ていると考えられる。Buff 液とグルコノラクトン水溶液の混合物は Buff 液の pH に漸近するので pH \cong 4.5 程度である。ここに亜硫酸イオンが拡散してくると BTB では判別できない範囲で pH が上昇し、寒天ゲル側で相対的に高 pH、ペトリ皿側で相対的に低 pH となる pH 勾配が形成される。この pH 勾配は平均 pH = 4.5 で形成されていると考えられるため、DEHPA の界面張力が急激に下がる pH 帯(pH = 4)と一致する。したがって、DEHPA 油滴は寒天ゲル側で気水界面張力が下がる。気水界面張力に勾配ができるとき、滴内部に油水界面張力差による対流が発生しなければ、その物体は気液界面張力が高いほうへ引っ張られる。このため、DEHPA 油滴は寒天ゲル側にいるとき、ペトリ皿壁方向へ移動すると考えられる。

ペトリ皿壁側から寒天側へ戻るメカニズムは現時点で不明瞭であるが、一つとして三次元的な pH 勾配があるためと考えられる。Fig.3.6 のように油滴外水相では対流が発生しているが、Fig.3.5 のように寒天側の対流は高 pH な水相(青色領域)を運んでくる。この一方で、ペトリ皿壁側では低 pH 溶液が循環するのみである。これらにより、油滴下部の寒天側のみ界面張力が低下し、界面張力差によって界面流が発生する。すなわち、オレイン酸の場合と同様に、内部対流によって高 pH 側へ戻っていくと考えられる。

これらのことから、DEHPA 油滴が往復運動を示す理由は、pH 勾配によって気水界面張力駆動と油水界面張力駆動がスイッチングしているためと考えられる。

以上より、DEHPA 油滴の往復運動は pH = 4 近傍における pH 振動場においてより高い運動性を示すと考えられる。

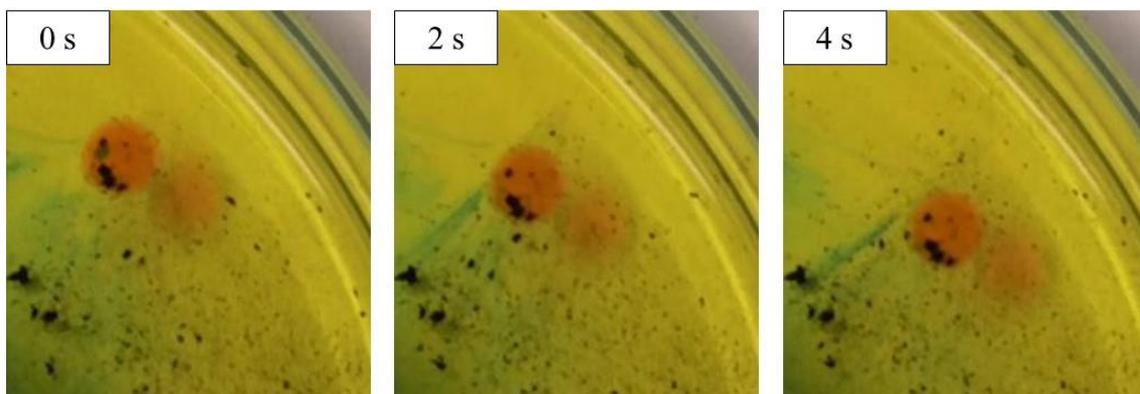


Fig.3.5 Visualization of internal convection of DEHPA droplet

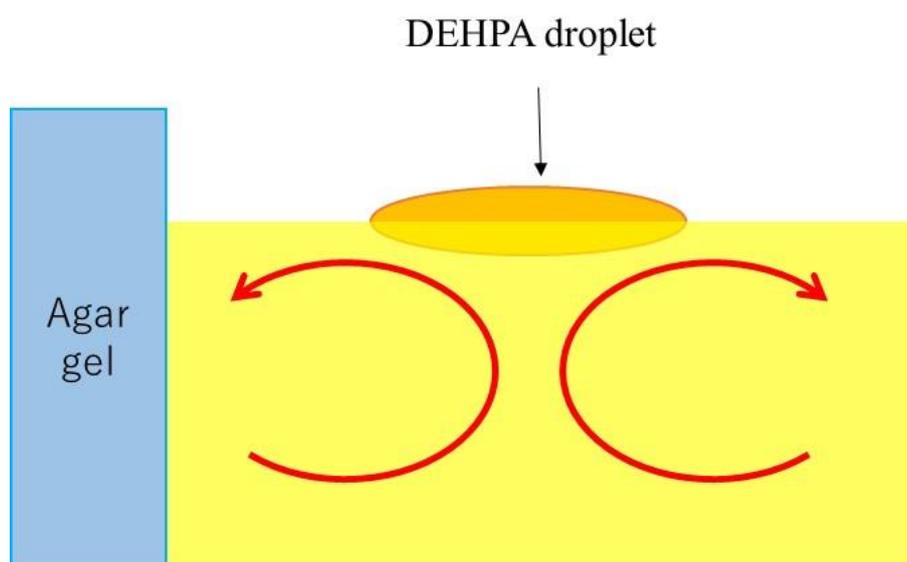


Fig.3.6 Image of side view of experiment. Red arrows indicate convection direction.

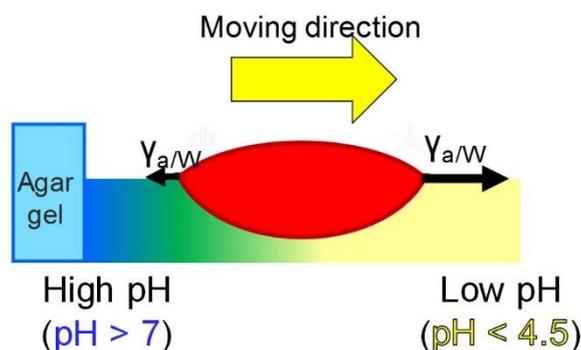


Fig.3.7 Scheme of the DEHPA droplet moving from agar gel to a wall of petri dish

3-4 結言

DEHPA 油滴は半回分系の MGSG 反応場において、油敵体積に依存して往復運動を示すことがわかった。pH 振動場でなく、超純水上では並進的な運動を示したことから、振動反応は油滴の運動に指向性を与える役割を担っていると考えられる。また、この運動はオレイン酸油滴と異なり、気水界面張力によって駆動していることが示唆された。

Reference

- 1 T. Sato, Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds, *Hydrometallurgy* 1989, volume 22, 121–140
- 2 T. Ban, S. Suzuki, S. Abe, A. Shioi, Anionic control of autonomous motion of oil/water interface with cationic surfactant, *Chem. Lett.* 2007, 36, 1040–1041
- 3 A. Shioi, T. Ban, S. Suzuki, Noise-induced kinetic model for autonomous motion of contact line in oil/water system with chemical reaction, *Phy. Rev. E* 2008, 77, 036208
- 4 T. Ban, Y. Hatada, K. Takahashi, Spontaneous motion of a droplet evolved by resonant oscillation of a vortex pair, *Phys. Rev. E* 2009, 79, 031602
- 5 A. Shioi, Y. Sugiura, R. Nagaoka, Oscillation of interfacial tension at liquid/liquid interface composed of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and calcium chloride, *Langmuir* 2001, 17, 4189–4195
- 6 A. Shioi, H. Kumagai, S. Sugiua, Y. Kitayama, Oscillation of interfacial tension and spontaneous interfacial flow at water/oil interface composed of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Langmuir* 2002, 18, 5516–5522. *Entropy* 2010, 12 2331
- 7 A. Shioi, K. Yamada, R. Shiota, F. Hase, T. Ban, Chemically driven tension fluctuation and motion of interface with divalent cation and di(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2006, 79, 1696–1703

- 8 T. Ban, K. Kurisaka, T. Fujii, A. Shioi, Ionic control of droplet motion, *Chem. Lett.* 2006, 35,1134–1135.
- 9 D. Yasui, H. Yamashita, D. Yamamoto, A. Shioi, Cation-Dependent Emergence of Regular Motion of a Float, *Langmuir* 2015 31 (40), 11005-11011
- 10 Y. Mikuci, H. Yamashita, E. Nawa, D. Yamamoto, A. Shioi, *Frontiers in Chemistry*, in press
- 11 W. J. Chen, G. Z. Li, G. W. Zhou, L. M. Zhai, Z. M. Li, pH-induced spontaneous vesicle formation from NaDEHP, *Chem. Phys. Lett* 2003, 374, 5–6, 482-486
- 12 E. Nakache, O. Bouloussa, J. Bourguet, J. Lovera, P. Gregoire, Vesicles and particles of sodium bis(2-ethylhexyl) phosphate in binary and ternary systems, *Biochim. Biophys. Acta* 1991, 1074, 3, 413-418,
- 13 E. Nawa, Y. Nishigaki, D. Yamamoto and A. Shioi, Rhythmic shape change of a vesicle under a pH gradient, *Soft Matter* 2013, 9, 7832
- 14 E. Nawa, D. Yamamoto and A. Shioi, Chemotactic Amoeboid-like Shape Change of a Vesicle under pH Gradient 2015, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 88, 1536 (2015).
- 15 T. Ban, T. Yamagami, H. Nakata, Y. Okano, pH-Dependent Motion of Self-Propelled Droplets due to Marangoni Effect at Neutral pH, *Langmuir* 2013, 29, 8, 2554-2561

第 4 章 初期混合状態が BZ 反応に及ぼす影響

The Effect of Initial mixing on Chemical Wave Induced by
Belousov-Zhabotinsky Reaction

4-1 緒言

BZ 反応[1-4]は発見からクエン酸回路[5]、リズム運動[6-9]、同期現象[10-12]、自己組織化[13-15]などさまざまな生命現象のモデルとして研究されてきた。また、これとは別に、BZ 反応は回分反応器で持続的な振動現象を実現できるので、高分子ゲルを用いた人工アクチュエータの開発などの多くの工学的応用が検討されている[16]。

また、BZ 反応は非線形反応であるため一般の化学反応とはまったく異なる挙動を示す。大きな特徴の一つとして小さな反応初期の外乱が増幅されることが挙げられる。結果として、回分系では振動周期が攪拌速度に大きく依存することが報告されている[17, 18]。攪拌速度によって生じる小さな不均一性の違いが反応速度に影響を与えることから、この結果は混合状態が反応過程に影響を及ぼすことを示している。

BZ 反応は非攪拌下では化学波を生じる。多くの化学波の研究では溶液は完全に混合している、もしくは、溶液をゲル化して利用するなどして反応媒体は均一な状態と仮定されている。このため、混合状態が化学波に及ぼす影響については議論されてこなかった。もしも混合状態が化学波の特性に影響を及ぼすのであれば、化学波を観察することで混合の程度を推定できる。

本研究では、混合状態が BZ 反応によって発生する化学波が形成するパターンに影響を及ぼすことを報告する。この研究は混合状態の推定という化学工学的な意義とともに、生物系でのパターン形成のより深い理解につながると考えられる。

4-2 実験方法

4-2.1 使用試薬

使用した試薬を Table 4.1 に示す。

Table 4.1 Chemicals.

| 試薬 | 等級 | 製造元 |
|----------------------------------|---------------------|------------|
| Sodium Bromate | 和光特級, 99.5+% | 和光純薬工業株式会社 |
| Sodium Bromide | 試薬特級, ≥ 99.5 % | 和光純薬工業株式会社 |
| Malonic Acid | 和光特級, 98.0+% | 和光純薬工業株式会社 |
| 64% Sulfuric Acid | 64 % | 和光純薬工業株式会社 |
| Iron(II) Sulfate Heptahydrate, | 99.5 % | 和光純薬工業株式会社 |
| 99.5 % | | |

4-2.2 保存溶液の調製

BZ 反応は臭素酸イオン、マロン酸およびフェロインを硫酸酸性下で反応させることで起こる。これらの溶液は安定なので、必要な濃度のものを調製し、保存しておくこと

が可能である(保存溶液)。本研究では、Table 4.1 に使用した薬品から 5 種類の保存溶液、B1、B2、MA、SA、Fe を調製した。なお、これらの保存溶液は一ヶ月程度で新しく作り直した。

B1: 1 M 臭素酸ナトリウム水溶液

1 M 臭素酸ナトリウム水溶液 100 mL に必要な臭素酸ナトリウムは、
 $150.89 \text{ g/mol} \times 1 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} \div 1000 \text{ mL/L} = 15.089 \text{ g}$
であるから、臭素酸ナトリウムを 15.089 g 秤量し、超純水に溶かし、100 mL にメスアップした。

B2: 1 M 臭化ナトリウム水溶液

1 M 臭化ナトリウム水溶液 100 mL に必要な臭化ナトリウムは、
 $102.89 \text{ g/mol} \times 1 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} \div 1000 \text{ mL/L} = 10.289 \text{ g}$
であるから、臭化ナトリウムを 10.289 g 秤量し、超純水に溶かし、100 mL にメスアップした。

MA: 1 M マロン酸水溶液

1 M マロン酸水溶液 100 mL に必要なマロン酸は、
 $104.06 \text{ g/mol} \times 1 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} \div 1000 \text{ mL/L} = 10.406 \text{ g}$
であるから、マロン酸を 10.406 g 秤量し、超純水に溶かし、100 mL にメスアップした。

SA: 5 M 硫酸水溶液

硫酸は濃度が 5 M になるように調製した。100 mL の水溶液に対して必要な 64 %硫酸は、
 $98.08 \text{ g/mol} \times 5 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} \div 1000 \text{ mL/L} \div 0.64 \text{ g/g} = 76.625 \text{ g}$
であるから、64 %硫酸を 76.625 g 秤量し、超純水に少しずつ溶かし、冷ましたのち、100 mL にメスアップした。

Fe: 20 mM フェロイン水溶液

フェロインは Fig.4.1 に示すような 1,10-フェナントロリン 3 分子と鉄(II)イオン 1 つの錯体であるため、硫酸鉄(II) 1 mol に対して 1,10-フェナントロリンは 3 mol 必要となる。したがって、0.1 M フェロイン水溶液 50 mL に必要な硫酸鉄(II)七水和物および 1,10-フェナントロリン一水和物は、
 $278.01 \text{ g/mol} \times 0.02 \text{ mol/L} \times 50 \text{ mL} \div 1000 \text{ mL/L} \div 0.995 \text{ g/g} = 0.2758 \text{ g}$
 $198.22 \text{ g/mol} \times 0.02 \text{ mol/L} \times 50 \text{ mL} \div 1000 \text{ mL/L} \times 3 = 0.5946 \text{ g}$

であるから、硫酸鉄(II)七水和物を 0.2758 g、1,10-フェナントロリン水和物を 0.5946 g それぞれ秤量し、超純水に溶かし、50 mL にメスアップした。

これら保存液を使って次に示す BZ 反応液、ferroin 液 を調製した。BZ 反応液、ferroin 液は実験ごとに調製し、保存せず、使い切った。

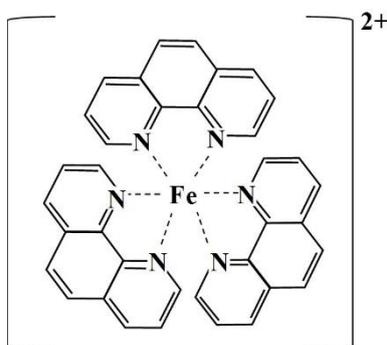


Fig.4.1 Structural formula of ferroin

4-2.3 BZ 反応液と ferroin 液の調製

BZ 反応は溶液条件によって、振動系と興奮系の二つの状態をとる。振動系とは、回分系において自律的に振動現象を示す系である。この一方で、興奮系とは、回分系において振動現象を示さない系である。興奮系では、熱刺激、銀線による刺激などを与えると溶液が一度だけ色の変化を示す。これら二つの系の挙動を示す各 BZ 反応液と ferroin 液各 25 mL に必要なそれぞれの保存液の体積を Table 4.2 に示す。

Table 4.2 Required volume of stock solutions of BZ and ferroin solution in each condition

| Condition | Solution | B1 (mL) | B2 (mL) | MA (mL) | SA (mL) | FE (mL) | H ₂ O (mL) |
|-------------|----------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------------------|
| Excitable | BZ | 5.0 | 0.25 | 2.5 | 3.5 | | 13.75 |
| | ferroin | | | | | 1.2 | (23.8) |
| Oscillatory | BZ | 15.0 | | 5.0 | 1.0 | | 4.0 |
| | ferroin | | | | 1.0 | 2.4 | (21.6) |

BZ 反応液については、攪拌子を入れた 110 mL のスクリー管に Table 4.2 に示す体積の B1、B2、MA、H₂O、SA をこの順にとり、マグネティックスターラーで攪拌した。硫酸(SA)を加えると溶液の色が褐色になるので、溶液が無色になるまで攪拌した。

ferroin 液については、25 mL のメスフラスコに Table 4.2 に示す溶液を必要体積とり、超純水を加えてメスアップした。この後、110 mL のスクリー管に移し変えた。

BZ 反応液と ferroin 液は調整後に一分間バブリングを行って溶存酸素を除去し、20 °C の恒温層にて 30 分間放置した。各溶液の仕込み濃度条件を Table 4.3 に示す。

Table 4.3 Concentrations conditions of solutions

| Condition | Solution | NaBrO ₃ (M) | NaBr (M) | CH ₂ (COOH) ₂ (M) | H ₂ SO ₄ (M) | ferroin (mM) | Density (g/cm ³) |
|-------------|----------|---------------------------|-------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|---------------------------------|
| Excitable | BZ | 0.20 | 0.010 | 0.10 | 0.70 | | 1.06 |
| | ferroin | | | | | 0.96 | 0.986 |
| Oscillatory | BZ | 0.60 | | 0.20 | 0.20 | | 1.08 |
| | ferroin | | | | 0.20 | 1.92 | 0.997 |

4-2.4 混合実験

調整した BZ 反応液と ferroin 液を混合して初めて振動現象を生じる。この二液を以下に示す混合方法によって混合した。

4-2.4.1 回転停止による混合

Fig.4.2 に示す回転停止によって二液を混合した。Fig.4.2a に示すように、内径 0.72 cm、長さ 30 cm の試験管に BZ 反応液と ferroin 液をそれぞれ 1 mL ずつこの順番で注いだ。特に後から入れる ferroin 液についてはシリコンチューブを用いてゆっくりと注ぎ二液が完全に二層に分かれた状態にした。Fig.4.4b に示すように、この試験管にシリコンキャップで蓋をし、試験管中央を中心に毎秒 1 回転で回転させた。Fig.4.2c に示す

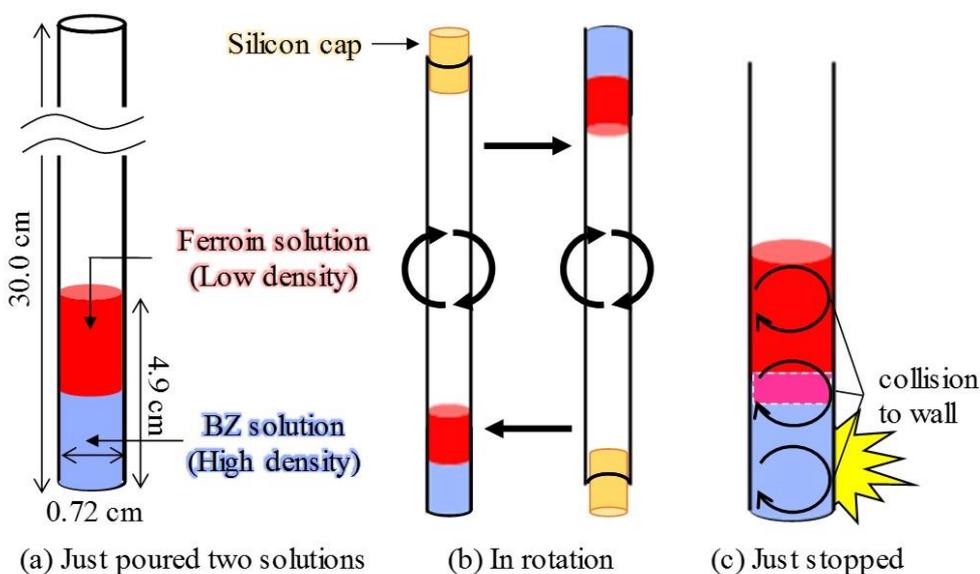


Fig.4.2 Rotation and stop method

ように、2回転毎に回転を止めると溶液は徐々に混合するが、詳細については4-3節で説明する。この操作を n 回繰り返した後、混合液の上からデカンを注ぎ空気中の酸素の溶解を防ぎ、20°Cの恒温槽に設置しビデオカメラで撮影した。撮影したビデオは Corel VideoStudio X5 を用いて編集し、動画解析アプリケーションである Image J を用いて解析した。

4-2.4.2 マグネティックスターラーによる混合

興奮条件の BZ 反応液と ferroin 液をマグネティックスターラーによって混合した。

50 mL のスクリー管に BZ 反応液と ferroin 液をこの順番に 10 mL ずつ注いだ。

Fig.4.3 に示すように、ferroin 液はシリコンチューブを用いてゆっくりと注ぎ二液が完

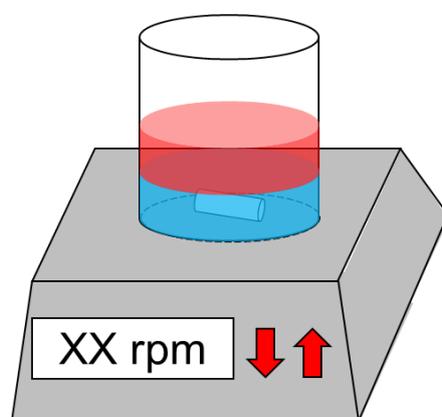


Fig.4.3 Scheme of mixing of BZ solution and ferroin solution with magnetic stirrer

全に二層に分かれた状態にした。この溶液をマグネティックスターラーにおける攪拌速度 100 ~ 1500 rpm で 10 秒間混合し、試験管に 2 mL 採取した。この後、混合液の上からデカンを注ぎ空気中の酸素の溶解を防ぎ、20°Cの恒温槽に設置しビデオカメラで撮影した。撮影したビデオは Corel VideoStudio X5 を用いて編集し、動画解析アプリケーションである Image J を用いて解析した。

4-2.4.3 マイクロミキサーによる混合

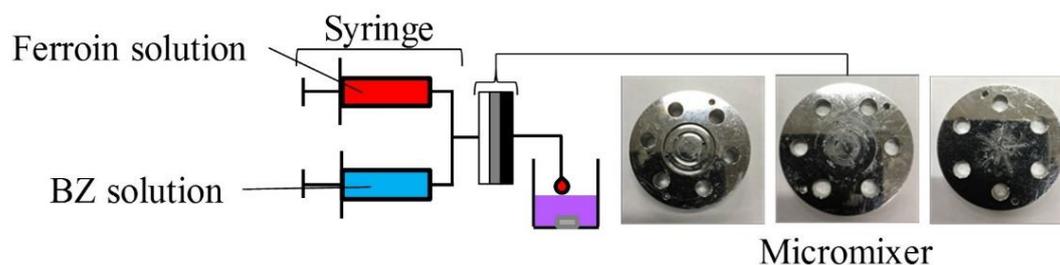
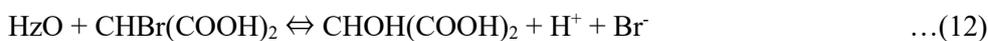
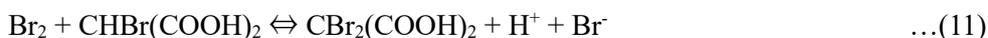
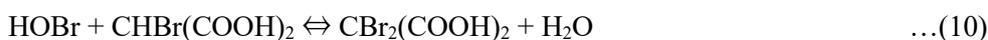
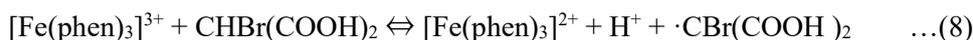
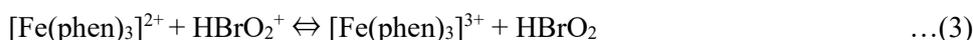
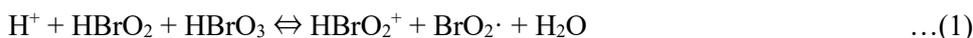


Fig.4.4 Scheme of mixing of BZ solution and ferroin solution with micromixer

興奮条件の BZ 反応液と ferroin 液を中心衝突型マイクロミキサー(提供：京都大学 前一廣教授、以下マイクロミキサー)によって混合した。Fig.4.4 に示すように流速毎分 20 mL で混合した後、流出液をマグネティックスターラーで攪拌(600 rpm)しながら 20 mL 回収した。流出液は試験管に 2 mL 採取した後、混合液の上からデカンを注ぎ空気中の酸素の溶解を防ぎ、20°C の恒温槽に設置しビデオカメラで撮影した。撮影したビデオは Corel VideoStudio X5 を用いて編集し、動画解析アプリケーションである Image J を用いて解析した。

4-3 数値計算

回転停止について混合状態をモデル化し数値計算を行った。BZ 反応の数値計算にはしばしば Oregonator が用いられる。しかし、Oregonator はセリウムイオンを触媒としたモデルであり、フェロイン触媒のモデルではない。また、混合状態を原料物質の濃度分布とした場合、Oregonator には原料物質としてのフェロイン濃度が考慮されていない。そこで、数値計算には Rovinsky-Zhabotinsky (RZ)メカニズム[2,3]を採用した。RZ メカニズムを以下に示す。



これらの化学反応式から $[\text{HBrO}_2] = U$ 、 $[\text{Br}^-] = W$ 、 $[[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}] = V$ 、 $[\text{HBrO}_2^+] = Q$ 、 $[\cdot\text{CBr}(\text{COOH})_2] = R$ に着目すると、それぞれの反応速度式は以下のように記述される。

$$dU/dt = k_3Q(C - V) - k_{-3}UV - k_1HAU + k_{-1}Q^2 - 2k_4HU^2 - k_5HUW + k_7HAW \quad \dots(16)$$

$$dW/dt = qk_9R - k_7HAW - k_5HUW + k_{12}B \quad \dots(17)$$

$$dV/dt = k_3Q(C - V) - k_{-3}UV - k_8BV + k_8HR(C - V) \quad \dots(18)$$

$$dQ/dt = k_3Q(C - V) + k_3UV + 2k_1HAU - 2k_1Q^2 \quad \dots(19)$$

$$dR/dt = k_8BV - k_5H(C - V)R - k_9R \quad \dots(20)$$

ここで、 $A = [\text{HBrO}_3]$ 、 $B = [\text{CHBr}(\text{COOH})_2]$ 、 $C = [[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}]$ 、 $H = [\text{H}^+]$ である。 Q 、 R はそれぞれイオンとラジカルであるため、擬定常状態近似を行い、 $dQ/dt = 0$ 、 $dR/dt = 0$ 、 $Q^2 = 0$ とする。さらに、 dW/dt は dU/dt 、 dV/dt に比べて速いとして $dW/dt = 0$ とする。これらより、式(17)~(18)は以下のようになる。

$$\frac{dU}{dt} = k_1HAU - 2k_4HU^2 + \left\{ \frac{qK_8BV}{H(C - V)} + k_{12}B \right\} \frac{(k_7HA - k_5HU)}{(k_7HA + k_5HU)} \quad \dots(21)$$

$$\frac{dV}{dt} = 2k_1HAU - \frac{K_8BV}{H(C - V)} \quad \dots(22)$$

試験管を高さ方向のみの一次元系とすると、数式は拡散項を加えた以下のように記述できる。

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D_U \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + k_1HAU - 2k_4HU^2 + \left\{ \frac{qK_8BV}{H(C - V)} + k_{12}B \right\} \frac{(k_7HA - k_5HU)}{(k_7HA + k_5HU)} \quad \dots(23)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} = D_V \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + 2k_1HAU - \frac{K_8BV}{H(C - V)} \quad \dots(24)$$

RZメカニズムから導出された式(21,22)、あるいは式(22,23)は、通常無次元化を行って計算される。しかし、無次元化された時間には原料物質濃度や反応速度定数が組み込まれる。このため、無次元化式では原料物質の濃度分布を考慮することができない。したがって本計算では、式を有次元のまま用いることとし、実験における原料成分である A 、 B 、 C 、 H に位置 x 方向の濃度分布を与え混合状態とした。また、Table 4.4にシミュレーションで用いた各パラメータの値を示す[2, 3]。

Table 4.4 Simulation parameters

| Parameter | Unit | Value |
|-----------|---------------------------------------|-----------------------|
| k_1 | $[\text{M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ | 100 |
| k_4 | $[\text{M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ | 1.70×10^4 |
| k_5 | $[\text{M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ | 1.00×10^7 |
| k_7 | $[\text{M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ | 15.0 |
| K_8 | $[\text{M} \cdot \text{s}^{-1}]$ | 2.00×10^{-5} |
| k_{12} | $[\text{s}^{-1}]$ | 1.00×10^{-6} |
| q | $[-]$ | 0.5 |

Table 4.4 Simulation parameters

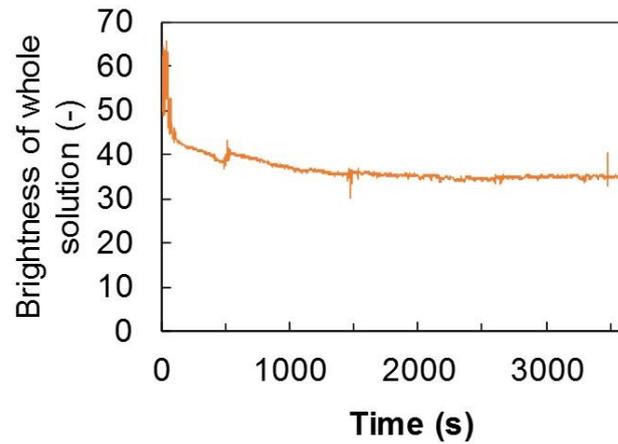
| | | |
|-------|---------------------|------------------------|
| D_U | [m ² ·s] | 1.50×10^{-9} |
| D_V | [m ² ·s] | 9.60×10^{-10} |

4-4 結果と考察

4-4.1 振動条件と興奮条件の確認

Table 4.3 に示すそれぞれの溶液組成が振動条件と興奮条件であることを確認するため、それぞれの条件の BZ 反応液と ferriin 液を 7 mL ずつ混合し、マグネティックスタ

(a) Excitable condition



(b) Oscillatory condition

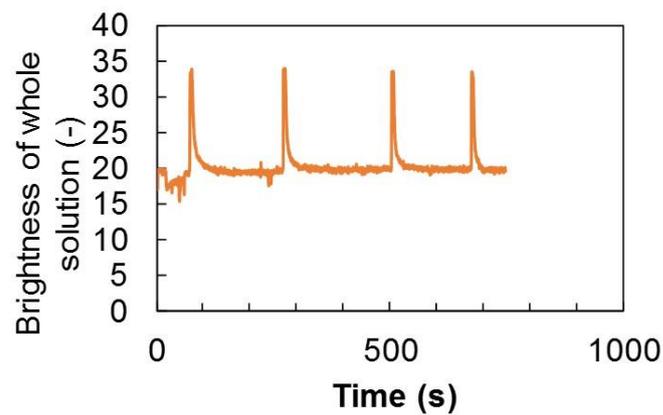


Fig.4.5 Blue brightness of whole solution in a batch reactor (a) excitable condition, (b) oscillatory condition

ーラーを用いて約 100 rpm で攪拌した。Fig.4.5 にこのときの溶液の青色輝度の時間変化を示す。Fig.4.5a に示すように、興奮条件の濃度では振動現象は見られなかった。また、Fig.4.5b に示すように、振動条件の濃度では振動現象がみられた。これらのことから、Table 4.3 に示すそれぞれの溶液組成は等量混合下ではそれぞれ興奮条件と振動条件であることがわかる。

4-4.2 回転停止による混合

Table 4.2 に示すように、BZ 反応液は feroin 液よりも密度が大きい。回転停止による混合では、この二液の密度差、遠心力、試験管が小内径の 3 つの要因によって、回転中は混合がまったく進行しなかった(Fig.4.2b)。試験管を回転中に急停止させると、溶液は慣性力によって試験管内壁にぶつかる(Fig.4.2c)。この溶液の衝突は二溶液境界近傍で非常に微弱な攪拌を引き起こす。Fig.4.6 は feroin 液と硫酸ナトリウム水溶液を回転停止によって混合したときの各停止回数におけるスナップショットである。硫酸ナトリウム水溶液は 0.77 M とすることで、BZ 反応液とほとんど同じ密度 1.10 g/cm^3 である。Fig.4.5 に示すように、停止回数 n を増やしていくと赤色領域が少しずつ下降していく様子がみられる。これは回転停止の回数の増加に伴って混合度合いが増していることを示してお

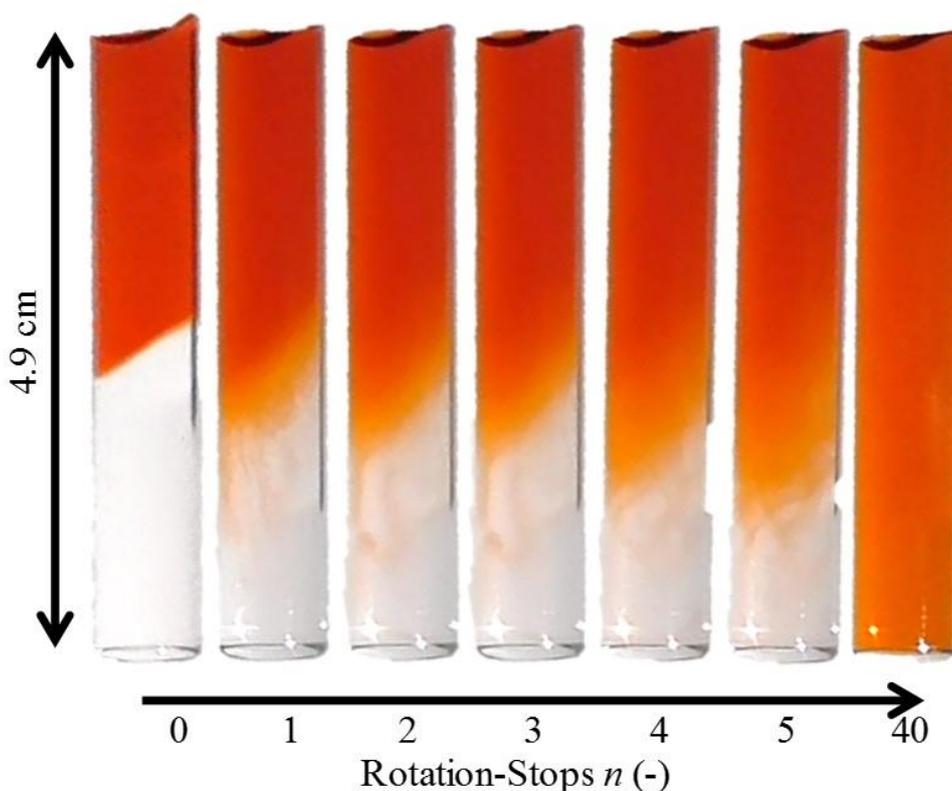


Fig.4.6 Mixing process in a tube between Na_2SO_4 and feroin solution by rotation-stop

り、一度の回転停止による混合能は非常に弱いことがわかった。Fig.4.6 に示すように、約 40 回の回転停止で見かけ上は均一になった。このように、回転停止を用いて、停止回数を変えることで混合状態を良く制御することが可能となった。

Fig.4.7 に n 回停止完了後 30 分経過したときの溶液に現れる化学波のスナップショットを示す。興奮条件と振動条件のどちらの場合においても、化学波が発生し、多くの場合で試験管の底から上部に向かって伝播する様子が観察された。本論文では、この化学波を“upward wave”とする。停止回数 n が大きくなる(興奮条件で 60、振動条件で 100 回以上)と、下向きの化学波や試験管側壁から化学波が発生する場合がみられた。これは“complex pattern”とした。

ここで、回転停止完了後 30 分後に見られる upward wave の青い線の本数を溶液高さ 4.9 cm で割った値を波数 k と定義する。Fig.4.8 に興奮条件と振動条件のそれぞれの濃度条件における停止回数 n に対する波数 k を示した。Fig.4.8 において、波数 k はどちらの条件においても n の増加に伴って減少し一定の値となることがわかる。また Fig.4.8 に complex pattern が発生する場合を 1 として赤い四角でプロットした。complex pattern は興奮系では $n \geq 60$ 、振動系では $n \geq 100$ でみられた。

4-4.3 回転停止のモデル化と数値計算

回転停止における混合状態とは、回転停止後の原料物質の濃度分布であるといえる。このため数値計算における混合状態は、式(23)、(24)における A 、 B 、 H 、 C の試験管高さ方向に対する濃度分布に相当する(A 、 B 、 H は BZ 反応液、 C は ferroin 液にそれぞれ相当する)。したがって、この濃度分布形状を決定する必要がある。

回転停止では一度の回転停止につき隣り合う領域しか混合は起きない。この簡単な混合ステップは回転停止ごとに繰り返され、混合状態は局所的な混合が統合されることで決まると考えられる。そこで、混合状態は Fig.4.9a のように考えることとする。Fig.4.9a に示すように、試験管を高さ方向のみの一次元系として扱い、ferroin 液の濃度を $C_{n,j}$ とし、Fig.4.9a 中では赤色で示す。 n と j はそれぞれ回転停止回数と溶液高さ方向の位置を表している。初期状態では、系の上半分は赤色($C_{0,j} = 1, j > j_{\max}/2$)であり、下半分は無色($C_{0,j} = 0, j \leq j_{\max}/2$)である。 n の増加に伴って位置 j の濃度を以下のように決める。

$$C_{n+1,j} = (C_{n,j+1} + C_{n,j} + C_{n,j-1})/3 \quad \dots(25)$$

Fig4.9b に n 回停止後の $C_{n,j}$ を示す。 $C_{n,j}$ は n の増加に伴って均一な濃度分布に近づいていくことがわかる。また、この濃度分布形状は Fig4.9b 中の点線で示すように、 $\tanh f(x)$ によってよく相関できることができる。以下に用いた数式を示す。

$$C_{S\pm} = [1 \pm \tanh\{(x-h/2)/(s \times h/2)\}]/2 \quad \dots(26)$$

式(26)中の $C_{S\pm}$ は規格化濃度、 x は位置、 h は j_{\max} と同じく系の長さをそれぞれ表す。また、式中の正符号と負符号はそれぞれ BZ 反応液と ferroin 液の濃度分布に相当する。 s は混合の程度を表現するパラメータである。Fig.4.10a, b は式(26)によって表される BZ

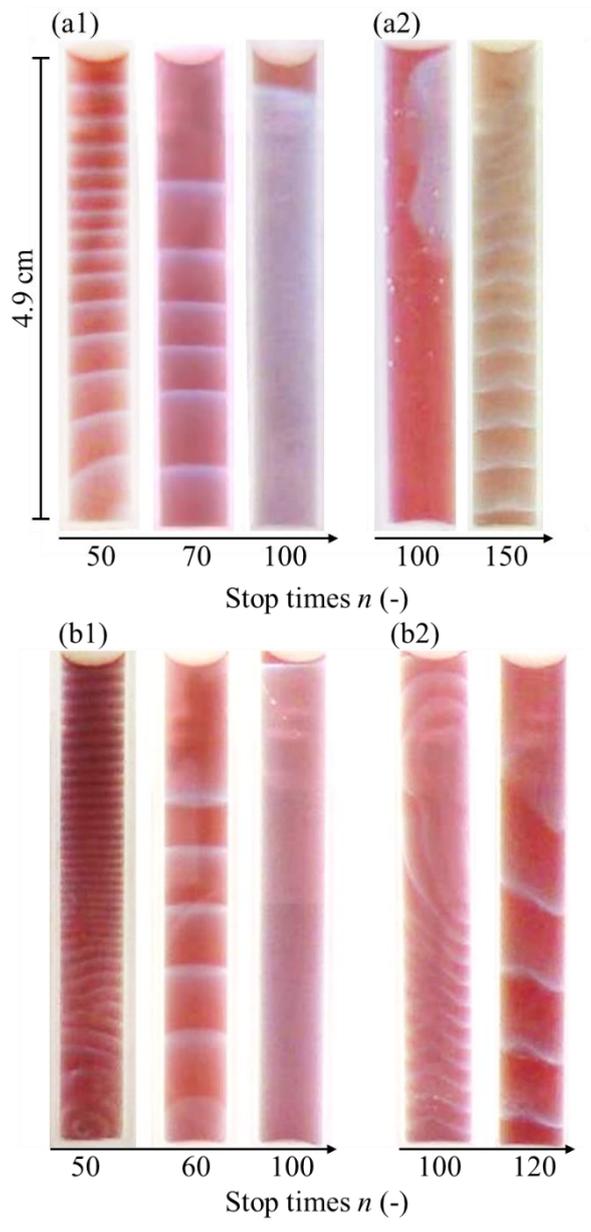
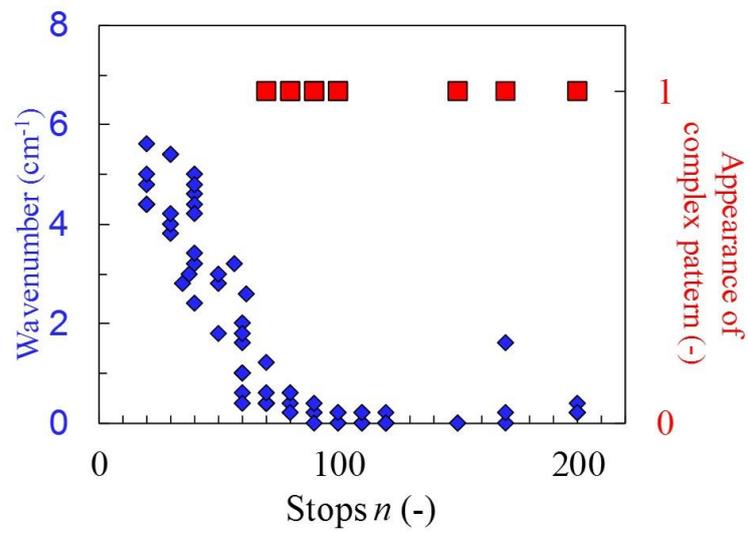


Fig.4.7 Chemical wave in a tube after rotation and stop. (a1) Upward wave in excitable condition, (a2) Complicated pattern in excitable condition, (b1) Upward wave in oscillatory condition, (b2) Complicated pattern in oscillatory condition

(a)Excitable



(b)Oscillatory

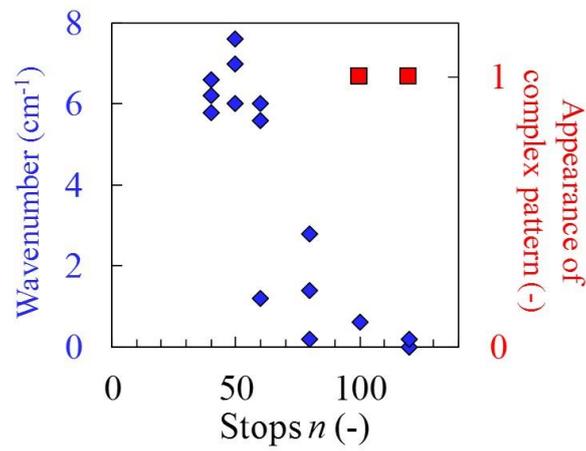


Fig.4.8 Wave numbers are shown against the number of rotation-steps n . (a) Excitable condition, (b) Oscillatory condition

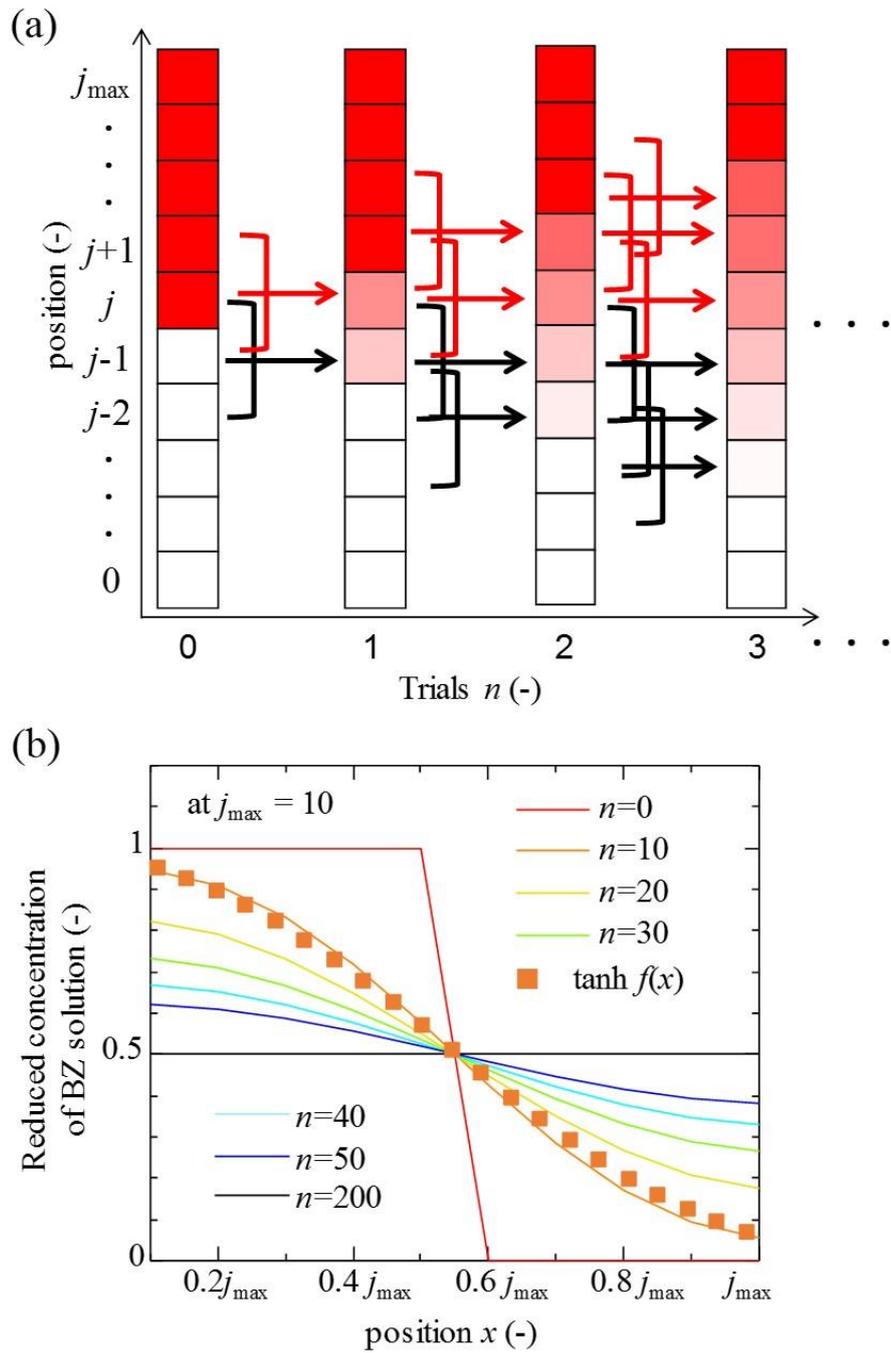


Fig.4.9 Mixing model (a) Schematic (b) Distribution of concentration at each trials

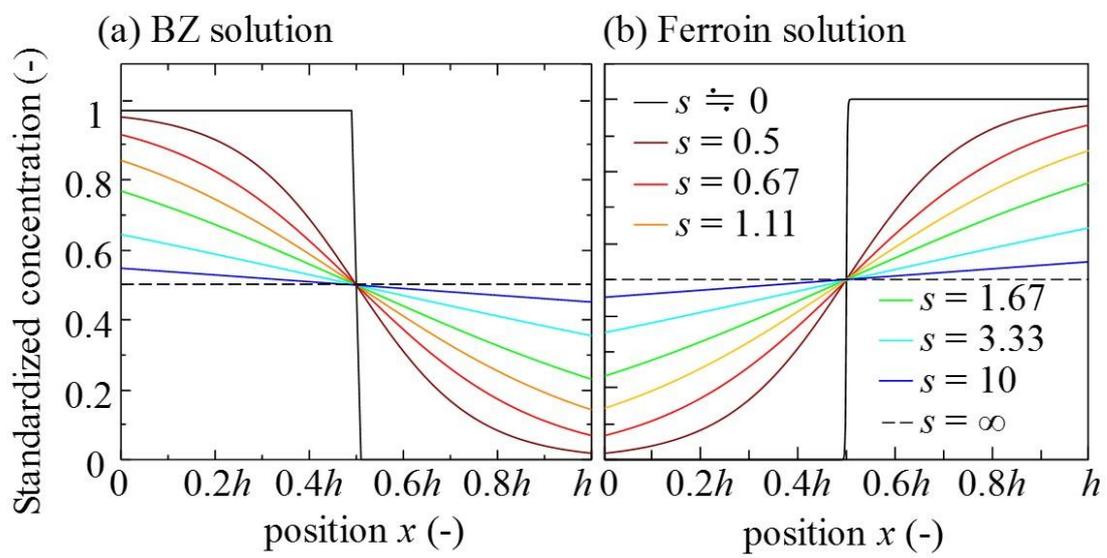


Fig.4.10 Distributions of reactant concentrations with s in calculation. (a) BZ solution, (b) ferriin solution

反応液と ferroin 液の位置に対する濃度分布をそれぞれ示す。例えば、 $s \cong 0$ および、 ∞ は、二液が完全に分離している場合と完全に混合している場合にそれぞれ相当する。すなわち、 s 値の増加は回転停止回数 n の増加を意味する。

このように式(26)を用いると、 s の値に対応して各位置は異なる反応物質濃度を持つこととなり、計算中の実際の濃度分布は A 、 B 、 H には C_{s+} を、 C には C_{s-} をそれぞれ乗じたものになる。また、BZ 反応では原料物質は過剰とみなすことができるので、本計算において A 、 B 、 H 、 C の濃度減少は無視し、定数として扱う。Table 4.5 に興奮条件と振動条件のそれぞれの場合の A 、 B 、 H 、 C の値を示す。

Table 4.5 Calculation parameters. Exc. and Osc. denote excitable and oscillatory condition, respectively

| Condition | A [M] | B [M] | C [mM] | H [M] |
|-----------|-------|-------|--------|-------|
| Exc. | 0.2 | 0.1 | 0.960 | 1.4 |
| Osc. | 0.44 | 0.022 | 0.749 | 0.308 |

Fig.4.11 に計算結果の一部を示す。興奮条件と振動条件の両方の場合で、化学波は上向き(x 軸正方向)に進行する様子が確認された。計算結果における反応開始から 30 分後の $[V]$ の極大値の数を系の長さ 1 cm で割り、数値計算における波数を求めた。Fig.4.11 に計算における波数の s 値依存性を示す。Fig.4.11 に示すように、興奮条件と振動条件の両方において s 値の増加に伴って波数の減少がみられた。これは実験における upward wave の傾向と同じである。

数値計算において $s \cong \infty$ であるとき、系は完全混合状態である。このとき、興奮条件では化学波は現れず、振動条件では全体の振動現象がみられた。つまり、振動条件では反応物質の濃度勾配が全体振動を化学波へと遷移させ、興奮条件では局所的な濃度組成が振動条件に入っているために局所の振動減少が化学波を誘起すると考えられる。このようにして化学波は混合状態が悪いときに発生すると考えられる。

興奮条件の実験では、ほとんど完全混合に近いとき complex pattern がみられた。これはおそらく試験管内壁の効果が振動反応の引き金になったためと考えられる。混合状態が悪いときは内壁の影響よりも濃度勾配の影響が化学波のパターンを支配する。しかし、混合状態が完全混合に近づくと、濃度勾配は化学波のきっかけとはならず、内壁の電荷の不均一性や荒さによって内壁から化学波が発生し伝播すると考えられる[3, 10]。現在の数値計算では一次元系であり、このような壁の影響は考慮できないため、upward wave のみが発生すると考えられる。

また、興奮条件の実験において、化学波は溶液全域で発生した。この一方で、興奮系の数値計算では、Fig.4.11 に示すように、化学波は系の上部でのみ発生する。そこで、興奮条件における系の局所的な濃度組成が興奮系と振動系のどちらに属しているか検

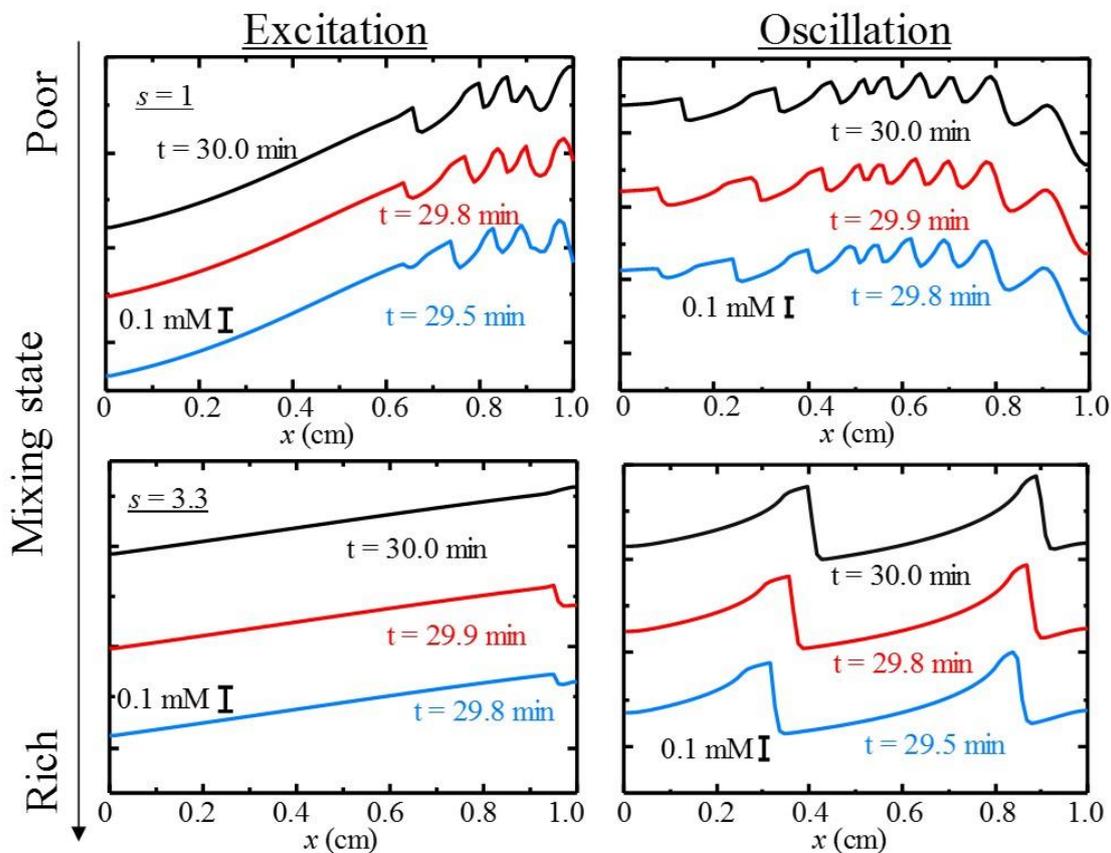


Fig.4.11 Concentrations of $[I]$ against position and time from the calculation.

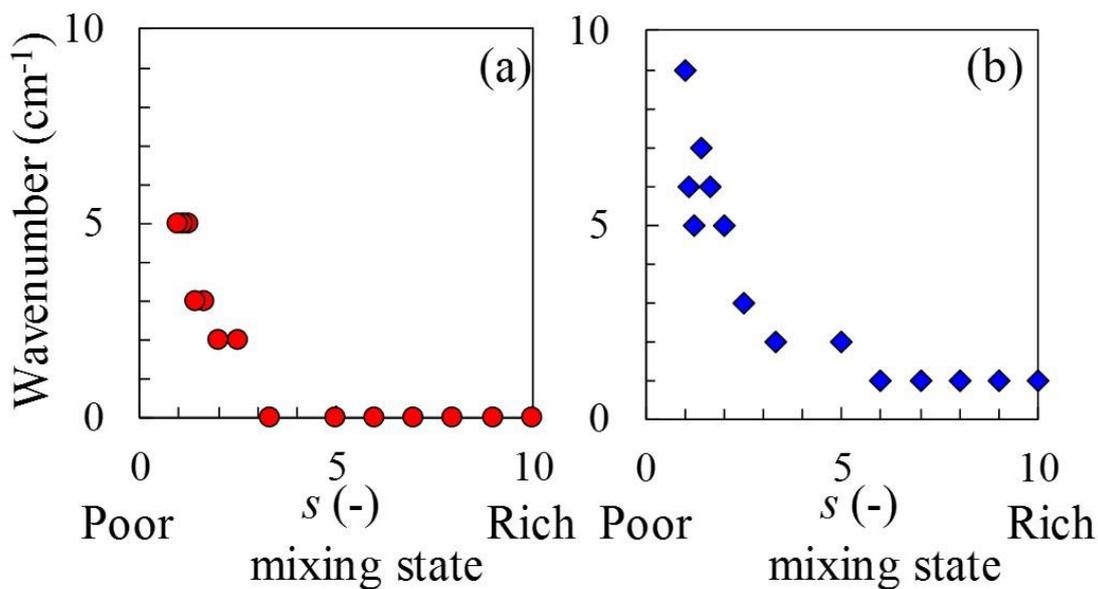


Fig4.12 Wavenumber change with s . (a) Excitable condition, (b) Oscillatory condition

討した。興奮条件の BZ 反応液と ferroin 液は高さ方向に対して Fig.4.10 のような濃度分布を持っていると仮定すると、BZ 反応液と ferroin 液は $x : 100 - x$ の比で混合しているといえる(x は体積分率(vol%))。実験と数値計算において、回分系で興奮条件における BZ 反応液と ferroin 液をこの比で混合した場合の振動する確率を Fig.4.13 に示す。横軸は BZ 反応液の体積分率 x を示しており、 x が大きくなるほど試験管の下部に相当する。Fig.4.13 から、平均組成が興奮系に属する実験における試験管下部は振動条件の組成であり、試験管上部は興奮条件であるといえる。このため、化学波は試験管の底から上部へ伝播すると考えられる。また、数値計算においては試験管上部が振動条件であり、試験管下部が興奮条件であった。このことから、RZ メカニズムでは興奮系、振動系の挙動を再現することは可能であるが、実際の振動、興奮条件の濃度条件を定量的に表現できてないといえる。このため、数値計算の興奮条件では下部で化学波が発生しなかったと考えられる

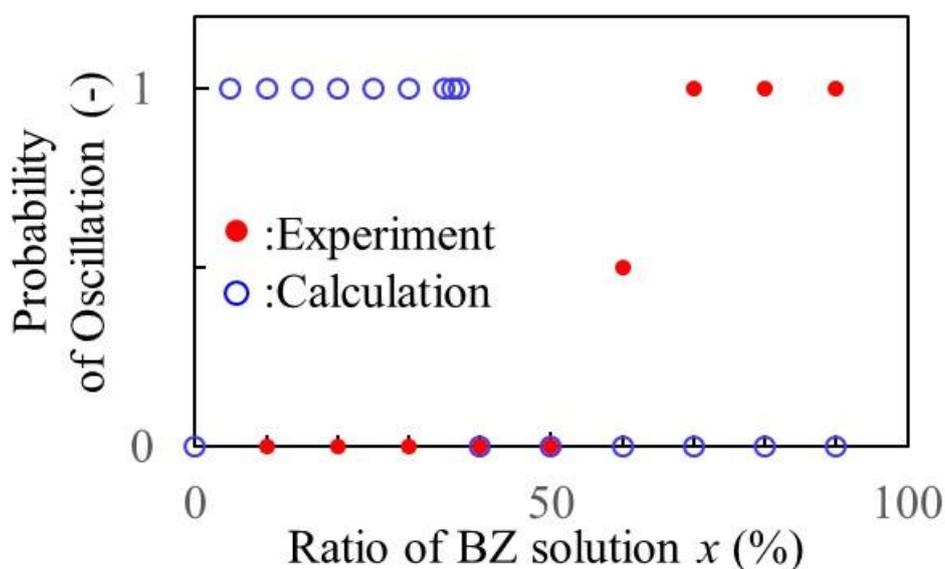


Fig.4.13 Probability of oscillation in a batch reactor

4-4.4 マグネティックスターラーによる混合

BZ 反応液と ferroin 液をマグネティックスターラーで混合し、試験管に採取後 30 分経過したときのスナップショットを Fig.4.14 に示す。Fig.4.14a に示す化学波は、600(右側)、1000、1500 rpm のようにほとんどが全体的な振動を伴いつつ、下向きの化学波(complicated pattern)となった。この一方で、800 rpm や 100 rpm(Fig.4.14b)ではほとんどすべての化学波が upward wave となった。Fig.4.15 に攪拌速度に対する波数を示す。Fig.4.15 に示すように、波数は攪拌速度の増加に伴って値の分散が小さくなった。

100 rpm で 10 秒間攪拌したとき、Fig.4.16 に示すように溶液は見た目にも混ざって
なかった。実際に、Fig.4.14b にみられるように、採取箇所によって化学波の様子が大き
く異なる様子がみられた。Fig.4.17 に 100 rpm における採取箇所に対する波数を示す。
Fig.4.17 に示すように、底部(BZ 反応液豊富)は波数が増え、上側(ferroin 豊富)は端数が
減る傾向が見られた。

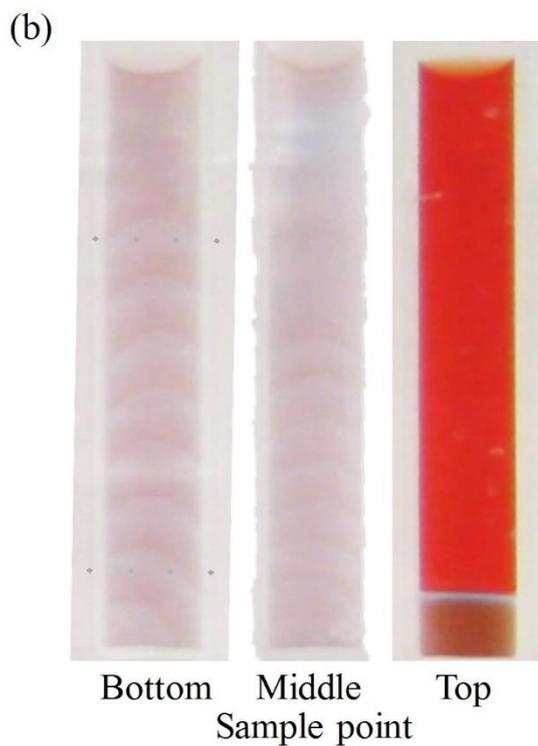
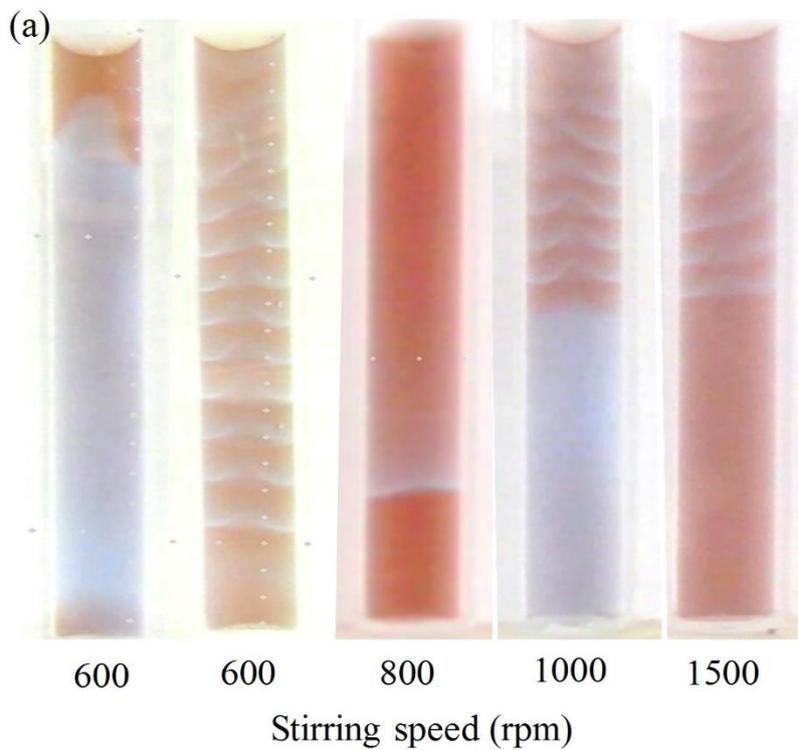


Fig.4.14 Chemical waves in the solution sampled from the solution after mixed 10 s by magnetic stirrer with the speed of (a) 600 ~ 1500 rpm (b) 100 rpm. (b) three pictures are sampled at different points in the bottle, left side is at the bottom, middle one is at the middle, right side is at the top, respectively

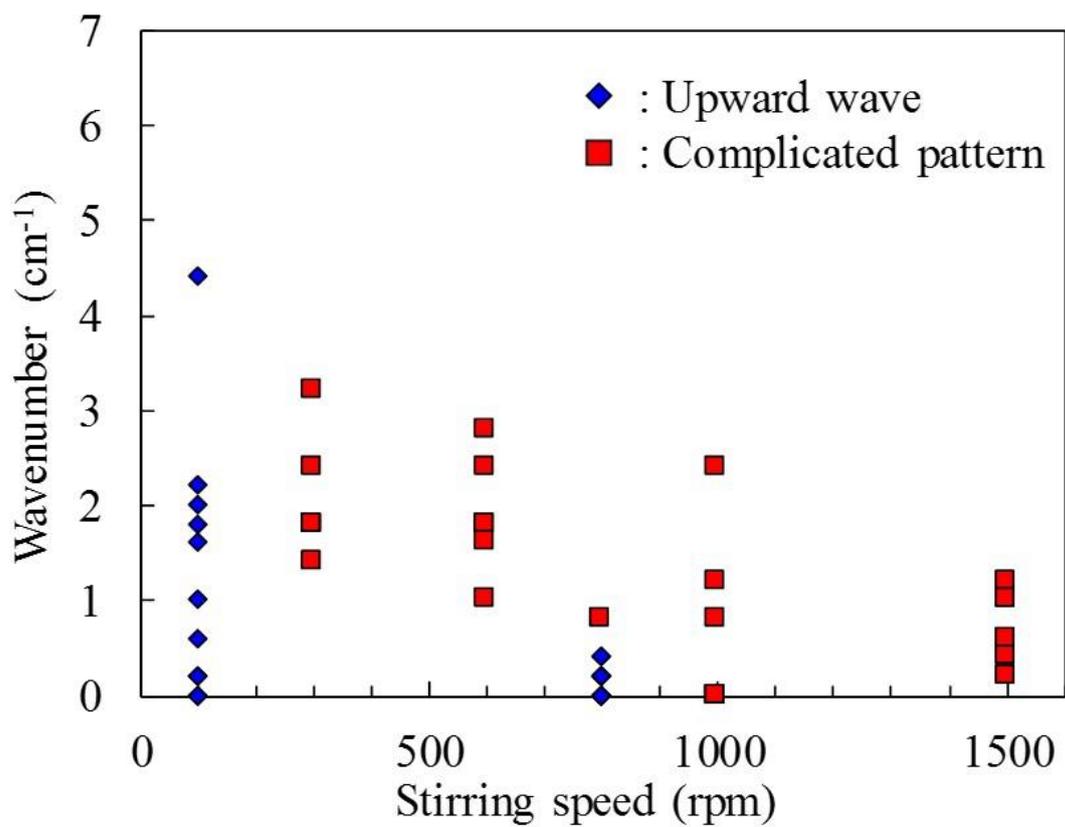


Fig.4.15 Wavenumber change with stirring speed

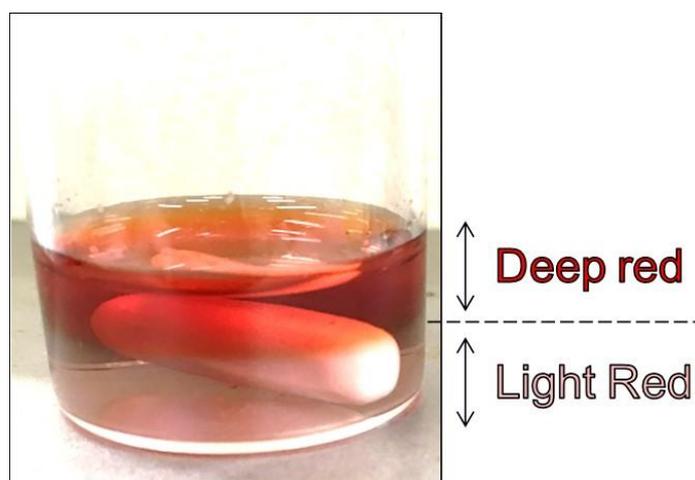


Fig.4.16 Color difference between upper side and bottom side in the bottle after mixing by magnetic stirrer with the speed of 100 rpm

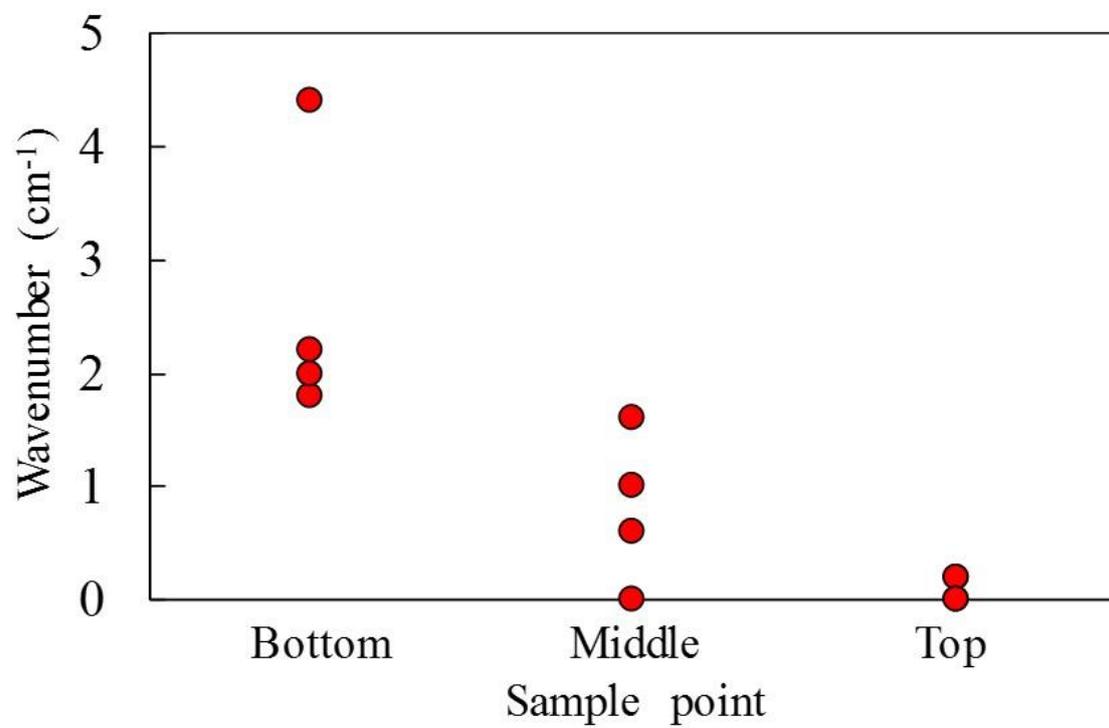


Fig.4.17 Wavenumber change with sample point after mixing by magnetic stirrer with the speed of 100 rpm

波数の増加は、振動周期の増加を示していると考えられる。試験管の実験では混合状態が不均一な場合、下側は BZ 反応液が豊富になる。このとき、Fig.4.17 から、試験管底部はほかの場所と比較して、振動周期が早くなると考えられる。試験管のように、系内に化学波の発生源が複数あった場合、振動周期が早い化学波が支配的になる。このために、回転停止では混合状態が悪い場合は化学波が試験管底部から上部へ伝播すると考えられる。

4-4.5 マイクロミキサーによる混合

BZ 反応液と ferroin 液をマイクロミキサーで混合し、試験管に採取した時の経時変化を Fig.4.18 に示す。マイクロミキサーで混合した場合化学波は、Fig.4.18 に示すように全体的な振動を伴いながら試験管底部から上部へ伝播した。時間経過とともに全体的な振動は弱くなり、化学波は最終的に upward wave となった。このときの波数は 1 cm^{-1} を下回った。マイクロミキサーは非常に均一に混合できる装置であるため、混合液は振動現象または低波数の化学波が現れることが予測される。上述の結果はこれに矛盾しない結果となったが、回転停止の実験結果から、非常に均一な状態では complicated pattern となる場合も存在するため、今後更なる検証が必要である。

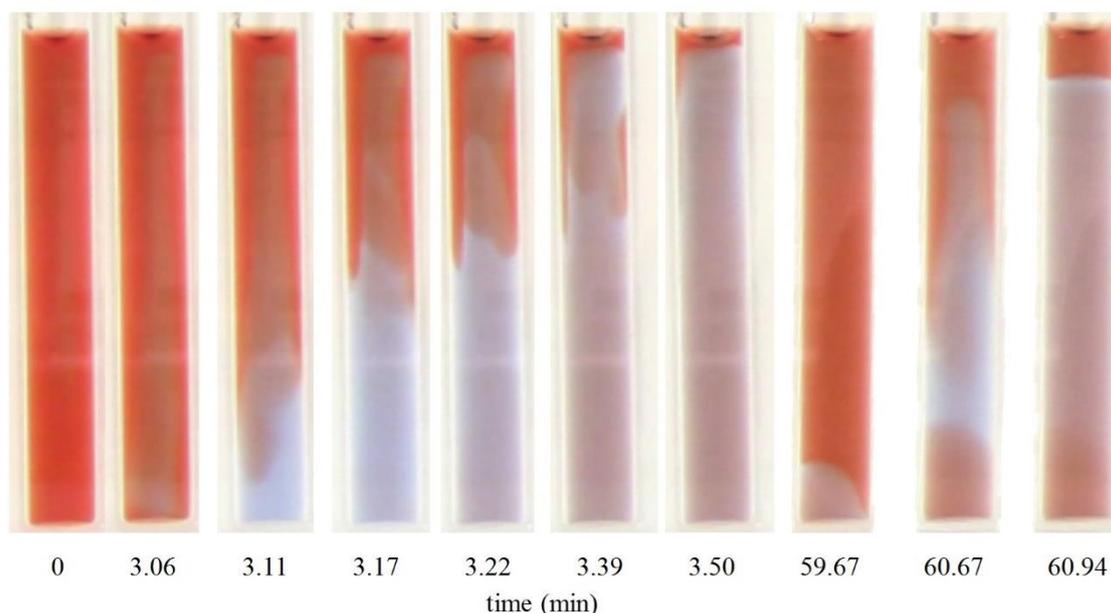


Fig.4.18 Chemical wave in the solution mixed by micromixer with the speed of 20 mL/min

4-5 結言

一次元系において混合状態を段階的にコントロールする方法を実現できた。また、一次元系では、BZ 反応によって発生する化学波は混合状態がよくなると波数が減少し、一定値となることが実験と数値計算の両方からわかった。より混合状態が完全混合に近づくと溶液は全体的な振動を伴う挙動を示すようになるが、壁面や二次元的な要素の影響によって複雑なパターンを示す化学波となる場合があることがわかった。

Nomenclature

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------|------------------------|
| k_1 | : reaction rate constant in Eq.(1) | $[M^{-2}\cdot s^{-1}]$ |
| k_4 | : reaction rate constant in Eq.(4) | $[M^{-2}\cdot s^{-1}]$ |
| k_5 | : reaction rate constant in Eq.(5) | $[M^{-2}\cdot s^{-1}]$ |
| k_7 | : reaction rate constant in Eq.(7) | $[M^{-2}\cdot s^{-1}]$ |
| K_8 | : combined reaction rate constant in Eq.(8) and (9) | $[M\cdot s^{-1}]$ |
| k_{12} | : reaction rate constant in Eq.(12) | $[s^{-1}]$ |
| q | : stoichiometric factor | $[-]$ |
| D_U | : diffusion constant of U | $[m^2\cdot s^{-1}]$ |
| D_V | : diffusion constant of V | $[m^2\cdot s^{-1}]$ |
| s | : constant correspond to mixing state | $[-]$ |

References

- 1 A. N. Zaikin, A. M. Zhabotinsky, *Nature* 1970, 225, 535.
- 2 A. M. Zhabotinsky, A. B. Rovinsky, *J. Stat. Phys.* 1987, 48, 959.
- 3 H. Miike, Y. Mori, T. Yamaguchi, *Hiheikokeinokagaku III*, Kodansha, 1997.
- 4 K. Yoshikawa, *Hisenkeikagaku*, Japan Scientific Societies Press., 1992.
- 5 J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry. 5th edition*, W. H. Freeman, 2002, Chapter 17.
- 6 R. Yoshida, *Sensors* 2010, 10, 1810.
- 7 R. Aihara, K. Yoshikawa, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 8445.
- 8 N. J. Suematsu, Y. Mori, T. Amemiya, S. Nakata, *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7, 3424.
- 9 Y. Sumino, H. Kitahata, K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E* 2005, 72, 4.
- 10 M. Kuze, Y. Hiranishi, Y. Okamoto, A. Shioi, S. Nakata, *Chem. Lett.* 2019, 48, 9.
- 11 M. Yoshimoto, K. Yoshikawa, Y. Mori, *Phys. Rev. E* 1993, 47, 2.
- 12 V. V. Yashin, A. C. Balazs, *Phys. Rev. E* 2008, 77.
- 13 A. A. Cherkashin, V. K. Vanag, *J. Phys. Chem. B* 2017, 121, 2127.

- 14 D. Suzuki, T. Sakai, R. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 120, 931.
- 15 I. Lagzi, B. Kowalczyk, D. Wang, B. A. Grzybowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 8616.
- 16 S. Maeda, Y. Hara, T. Sakai, R. Yoshida, S. Hashimoto, *Adv. Mater.* 2007, 19, 3480.
- 17 V. K. Vanag, D. P. Melikhov, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 48, 17372.
- 18 S. Hashimoto, Y. Chikamochi, Y. Inoue, *Chem. Eng. Sci.* 2012, 80, 30.

第 5 章 リキッドマーブルを用いた微小空間内における

Belosov-Zhabotinsky 反応の挙動

The Behavior of Belousov-Zhabotinsky Reaction in Small Space
with Liquid Marble

5-1 緒言

気液界面に固体粒子が付着することにより安定化した液滴はリキッドマーブル (LM) と呼ばれる。近年では、LM を用いた固体接着剤の開発[1]や刺激応答性の粒子を用いたアクティブマターの開発[2]など様々な応用が検討されている。一方で、Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応[3]と呼ばれる振動反応がある。BZ 反応とは、マロン酸と臭素酸による酸化還元反応である。この過程で触媒である金属錯イオンの価数が振動する。金属錯イオンとしてフェロイン($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$)を用いると、フェロインが酸化還元を繰り返すことで周期的にフェロイン濃度が変化する。フェロインは赤色であるが、酸化するとフェリイン($[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$)となり青色に変化するため、回分系では溶液の色が赤と青に周期的に変化する振動現象が見られる。BZ 反応は用いる錯イオンや有機酸によっては光応答性[4]を示すため、この特性を利用した光ダイオードや光情報処理の研究が行われている[5]。このような光学デバイスの小型化を見据えた際に、BZ 反応場のダウンサイジングにおける反応挙動を詳細に検討する必要がある。BZ 反応場のダウンサイジングとして、油中水滴[6-9]やイオン交換ビーズ[10, 11]などを用いたものが挙げられる。これら液中の先行研究においては、機能性液滴ネットワークの形成[6, 7]、油水界面におけるマランゴニ効果[8, 9]、水溶液中での反応物質の拡散のサイズ依存性[10]、またはビーズ間距離依存性[11]などが報告されている。また、LM 中での BZ 反応についても研究が進められており、興奮現象[12]や温度による反応制御[13]が研究されている。しかしながら、既往の LM 中の BZ 反応の研究における界面吸着粒子の直径は 100 μm (ポリエチレン)、6-10 μm (ポリテトラフルオロエチレン) であり、比較的サイズの大きい粒子を用いている。本研究では、ナノ粒子を導入することでより光散乱が起きにくく、観察が容易となる系の創出を試みた。また、LM 中の BZ 反応について、界面吸着粒子が反応に与える影響、気相からの酸素ガス吸収の影響、反応の液滴サイズ依存性を十分に検討した既往の研究はみられない。これらに着目し、本研究では、ナノ粒子を用いて LM を作製し、LM 中の BZ 反応の挙動を実験およびシミュレーションから検討した。

5-2 方法

5-2.1 使用試薬

使用した試薬を Table 5.2.1 に示す。

Table 5.2.1 Chemicals.

| 試薬 | 等級 | 製造元 |
|----------------|---------------------|------------|
| Sodium Bromate | 和光特級, 99.5+% | 和光純薬工業株式会社 |
| Sodium Bromide | 試薬特級, ≥ 99.5 % | 和光純薬工業株式会社 |
| Malonic Acid | 和光特級, 98.0+% | 和光純薬工業株式会社 |

Table 5.2.1 Chemicals.

| | | |
|----------------------------------|--------|-------------|
| 64% Sulfuric Acid | 64 % | 和光純薬工業株式会社 |
| Iron(II) Sulfate Heptahydrate, | 99.5 % | 和光純薬工業株式会社 |
| 99.5 % | | |
| RX-300 (Decorated silica) | | 日本アエロジル株式会社 |

5-2.2 保存溶液の調製

4-2.2 で示したように、保存溶液 B1、B2、MA、SA、Fe を調整した。なお、保存溶液のうち、B1、SA、Fe は 4-2.2 と同じものであるため割愛する。これらの保存溶液は一ヶ月程度で新しく作り直した。

B2 : 3 M 臭化ナトリウム水溶液

3 M 臭化ナトリウム水溶液 50 mL に必要な臭化ナトリウムは、
 $102.89 \text{ g/mol} \times 3 \text{ mol/L} \times 50 \text{ mL} \div 1000 \text{ mL/L} = 15.434 \text{ g}$
 であるから、臭化ナトリウムを 15.434 g 秤量し、50 mL にメスアップした。

MA : 3 M マロン酸水溶液

3 M マロン酸水溶液 100 mL に必要なマロン酸は、
 $104.06 \text{ g/mol} \times 3 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} \div 1000 \text{ mL/L} = 31.218 \text{ g}$
 であるから、マロン酸を 31.218 g 秤量した。これを超純粋(60 ~ 70 mL)とともにビーカーに加え、過熱攪拌して溶解させた。流水などで冷却後、100 mL にメスアップした。

4-2.3 と同様にこれら保存液を用いて、以下に示す BZ 反応液、ferroin 液を調製した。BZ 反応液、ferroin 液は実験ごとに調製し、保存せず、使い切った。

5-2.3 BZ 反応液と ferroin 液の調製

LM は内部液の蒸発に伴って縮小していくため、より振動周期が短い振動条件の溶液が観察に適している。このときの BZ 反応液と ferroin 液各 50 mL に必要なそれぞれの保存液の体積を Table 5.2 に示す。BZ 反応液については、攪拌子を入れた 110 mL のスクリー管に Table 4.2 に示す体積の B1、B2、MA、H₂O、SA をこの順にとり、マグネティックスターラーで攪拌した。硫酸(SA)を加えると溶液の色が褐色になるので、溶液が無色になるまで攪拌した。ferroin 液については、25 mL のメスフラスコに Table 5.2 に示す溶液を必要体積とり、超純水を加えてメスアップした。この後、110 mL のスクリー管に移し変えた。BZ 反応液と ferroin 液は調整後に二分間バブリングを行って溶存酸素を除去し、20 °C の恒温層にて 30 分間放置した。各溶液の仕込み濃度条件を Table 5.3 に示す。

Table 5.2 Required volume of stock solutions of BZ and ferroin solution

| Solution | B1 (mL) | B2 (mL) | MA (mL) | SA (mL) | FE (mL) | H ₂ O (mL) |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|--------------------------|
| BZ | 20.0 | 2.4 | 3.2 | 20.0 | | 4.4 |
| ferroin | | | | | 10.0 | (40.0) |

Table 5.3 Concentrations conditions of solutions

| Solution | NaBrO ₃ (M) | NaBr (M) | CH ₂ (COOH) ₂ (M) | H ₂ SO ₄ (M) | ferroin (mM) |
|----------|------------------------|----------|--------------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| BZ | 0.40 | 0.144 | 0.32 | 2.0 | |
| ferroin | | | | | 4.0 |

5-2.4 溶液調製

第4章で述べたように、BZ反応は混合状態に大きく影響を受ける。したがって、反応媒体サイズの影響のみを検討するためには溶液の混合状態は実験ごとに同じにする必要がある。そこで、Fig.5.1に示すように、均一に溶液を混合することができる中心衝突型マイクロミキサー(提供：京都大学 前一廣教授)を用いてBZ反応液とferroin液を混合した。マイクロミキサーを用いて10 mL/minで混合した。

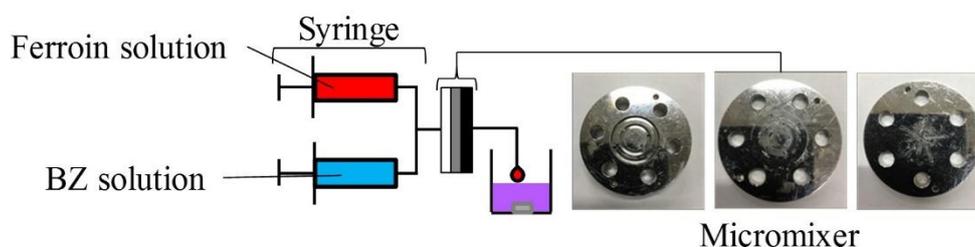


Fig.5.1 Mixing process of solutions with a micromixer

5-2.5 LMの作製と観察

混合液を5～150 μLとり、トリメチルシリル基で表面修飾されたシリカ粒子(日本アエロジル株式会社、RX-300)粉末上に滴下した(Fig. 5.2a2)。液滴をシャーレ中の修飾シリカ粒子粉末上で転がす(Fig.5.2a3)と、Fig.5.2bに示すようなLMができる。また、過剰に付着した粒子はブロワーを用いて除いた(Fig. 5.2a4)。Fig.5.2cは本実験で用いた修飾シリカ粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。Fig.5.2cより、修飾シリカ粒子の一次粒子は粒径が十数ナノメートル程度であることがわかる。蒸発を抑制するためにシャーレに蓋をし、このLMを真上から撮影した。さらに、Fig.5.3に示すように、気相からの酸

素ガス吸収の影響がない場合の検討のために、窒素ガス雰囲気下で LM を撮影した。また、対照実験としてスクリー管に混合液 10 mL を滴下し、100 rpm で攪拌してバルク（回分系）における反応挙動を観察した。LM とバルクの両方で、解析ソフト ImageJ を用いてある一点における青色の輝度の時間変化を解析した。

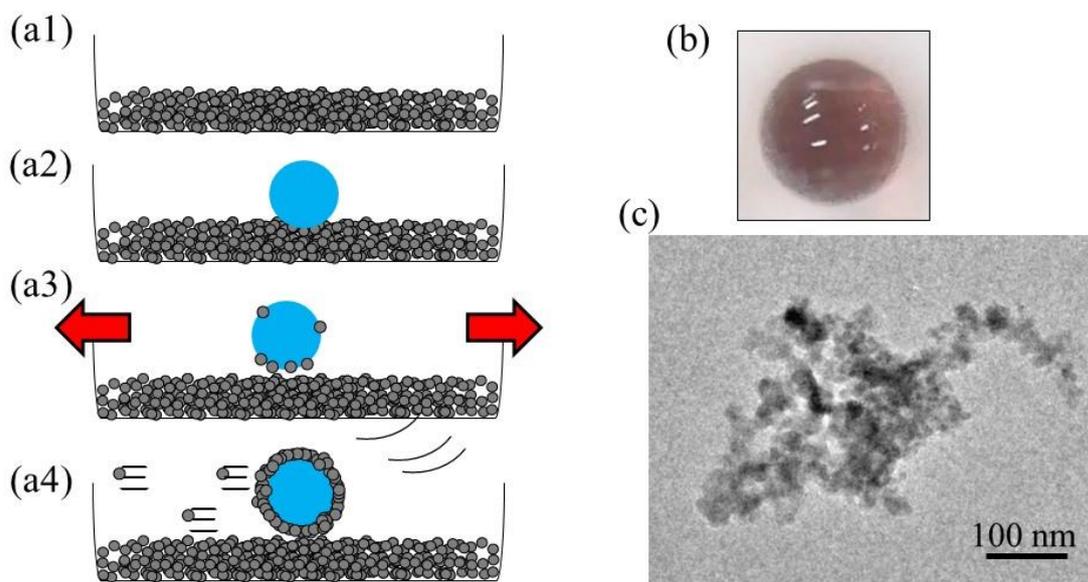


Fig.5.2 Experimental procedure (a) Making process of LM (b) Liquid marble (20 μ L) (c) TEM image of silica particles decorated by trimethylsilyl group

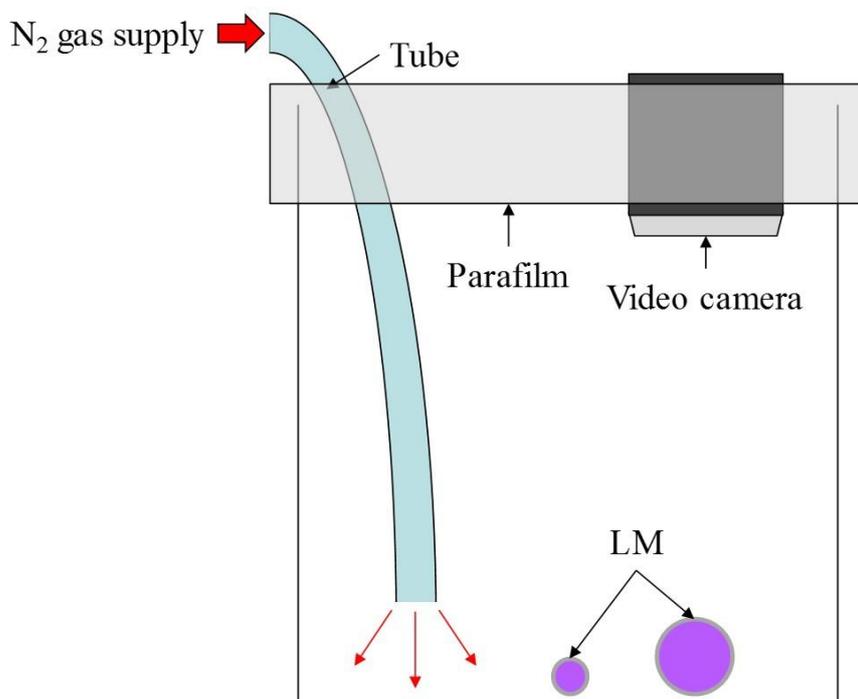
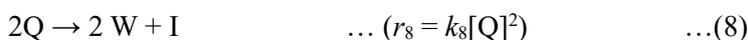
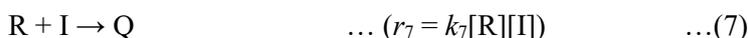
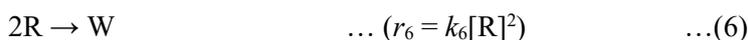
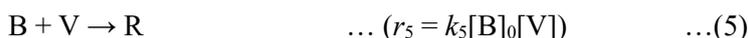
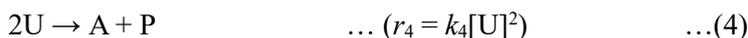
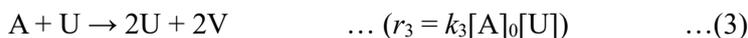
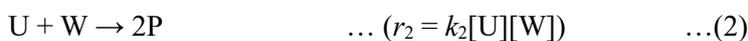
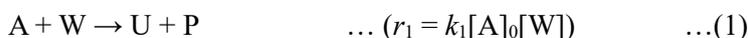


Fig.5.3 Scheme of observation of LM under a nitrogen atmosphere

5-2.6 シミュレーション

BZ 反応は溶存酸素の影響を受けて阻害されることが知られており、以下の化学反応モデル Eqs. (1) - (8)が提案されている[14, 15]。



また、これらより酸素の影響を考慮した反応速度式は以下の Eqs. (9) - (14)で示される[15]。

$$d[U]/dt = k_1[A]_0[W] - k_2[U][W] + k_3[A]_0[U] - 2k_4[U]^2 \quad \dots(9)$$

$$d[V]/dt = 2k_3[A]_0[U] - k_5[B]_0[V] \quad \dots(10)$$

$$d[W]/dt = -k_1[A]_0[W] - k_2[U][W] + k_6[R]^2 + 2k_8[Q]^2 \quad \dots(11)$$

$$d[I]/dt = -k_7[R][I] + k_8[Q]^2 + k_{O_2} S ([I]_s - [I]) \quad \dots(12)$$

$$d[R]/dt = k_5[B]_0[V] - 2k_6[R]^2 - k_7[R][I] \quad \dots(13)$$

$$d[Q]/dt = k_7[R][I] - 2k_8[Q]^2 \quad \dots(14)$$

上式中の $[A]_0$ 、 $[B]_0$ は過剰反応物質の初期濃度であり、それぞれ臭素酸ナトリウム、マロン酸を表す。 $[U]$ 、 $[V]$ 、 $[W]$ はそれぞれ亜臭素酸、フェロインの酸化状態であるフェリイン、臭化物イオンの濃度をそれぞれ示している。 $[I]$ 、 $[I]_s$ はそれぞれ溶存酸素、飽和溶存酸素濃度をそれぞれ示している。 $[Q]$ 、 $[R]$ はペルオキシラジカル、およびマロン酸ラジカルまたは臭化マロン酸ラジカルの濃度をそれぞれ示す。この化学反応モデルは、序論でのオレゴネータに対して Fig.5.4 の反応スキームで考えられる。オレゴネータであれば、臭化物イオン(W)はフェリイン(V)とマロン酸(B)によって生成するが、酸素阻害下では臭化マロン酸ラジカル(R)の生成を考慮する。R と酸素(I)の反応によってマロン酸ラジカル(Q)が生成し、この Q が W を生成するために反応が阻害されるモデルとなる。

ここで、Eq. (12)の右辺第三項に示すように、酸素の物質収支に関しては気相からのガス吸収も考慮した。LM 系での BZ 反応は液滴サイズの減少に伴い界面からの酸素供給速度の影響を顕著に受けると考えられる。気相からの酸素供給は、見かけの物質移動係数 k_{O_2} 、LM の比表面積 S 、および飽和溶存酸素濃度と溶存酸素濃度の差によって表されるとし、比表面積 S を変化させ、濃度変化の液滴サイズ依存性を検討した。また、Table 5.4 にシミュレーションで用いた各パラメータの値を示す[15]。なお、 k_{O_2} はフィッティングパラメータとして扱った。

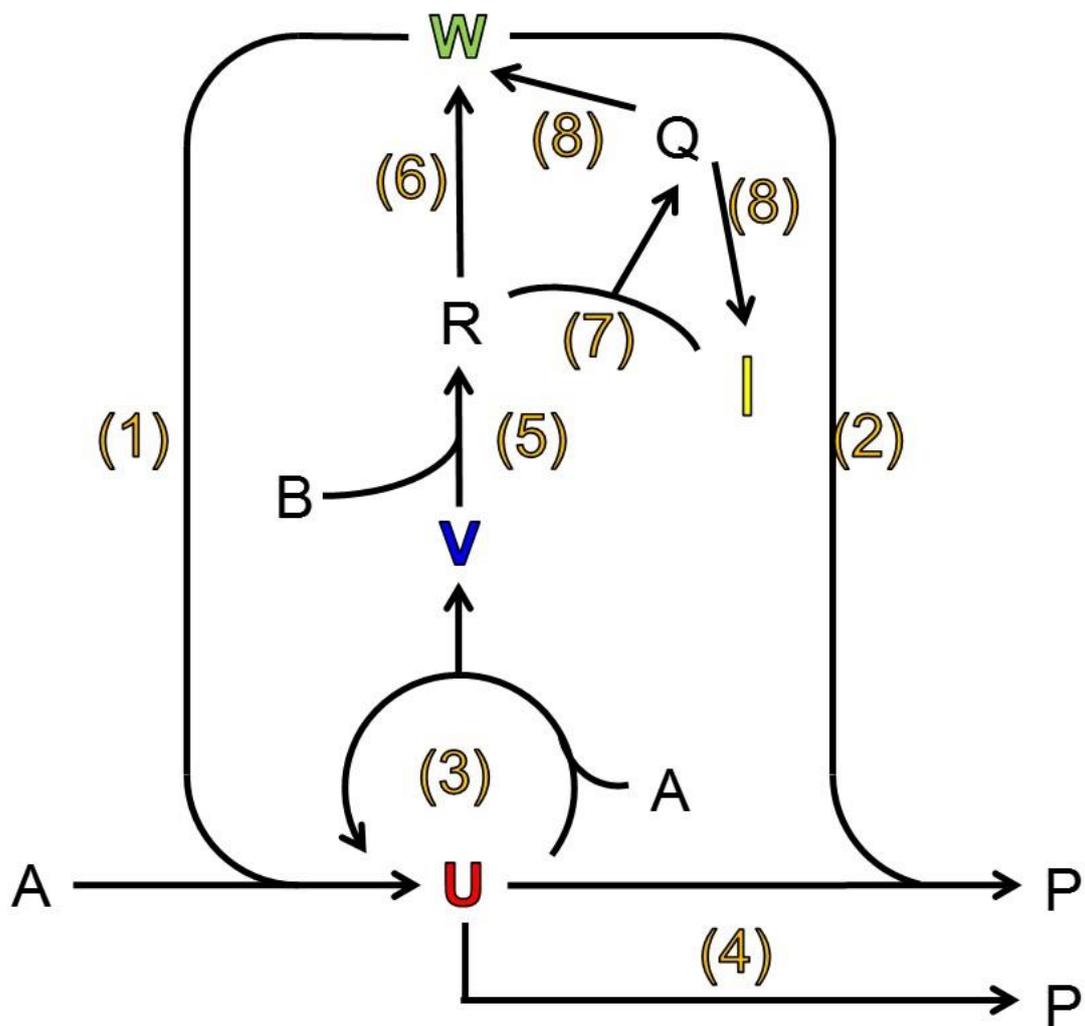


Fig.5.4 Reaction scheme of extended Oregonator model, which concludes oxygen inhibition

Table 5.4 Simulation parameters

| Parameter | Unit | Value |
|-----------|------------------------|-----------------------|
| k_1 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ | 0.08 |
| k_2 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ | 2.0×10^5 |
| k_3 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ | 8 |
| k_4 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ | 2000 |
| k_5 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ | 0.3 |
| k_6 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ | 4.20×10^8 |
| k_7 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ | 1.70×10^7 |
| k_8 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ | 2.20×10^8 |
| k_{O_2} | $[m\cdot s^{-1}]$ | 7.5×10^{-7} |
| S | $[m^{-1}]$ | 200 ~ 1600 |
| $[A]_0$ | $[M]$ | 0.2 |
| $[B]_0$ | $[M]$ | 0.4 |
| $[I]_s$ | $[M]$ | 0.25×10^{-3} |

5-3 結果と考察

Fig.5.5a にシリカ粒子で被覆させずに基板上に滴下した混合液滴 20 μL 、および Fig.5.5b、c にシリカ粒子で被覆した LM 20 μL 、および 150 μL の様子をそれぞれ示す。図より、混合液滴では自重により扁平な形状になる一方で、LM では球状を保っていることがわかる。また、Fig.5.5a に示すように、シリカ粒子で被覆させずに液滴を基板に滴下したところ、時間経過に伴って気泡の成長が確認された。この気泡は反応生成物である二酸化炭素である。この気泡を滴の側面から観察すると、気泡は基板上に付着していた。一方、Fig.5.5b に示すように、LM では時間が経過しても気泡は観察されなかった。これは、シリカ粒子が気泡の核発生源として機能しているためであると考えられる。この結果、非常に多くの核が存在することになり気泡が大きく成長することはなく、二酸化炭素ガス

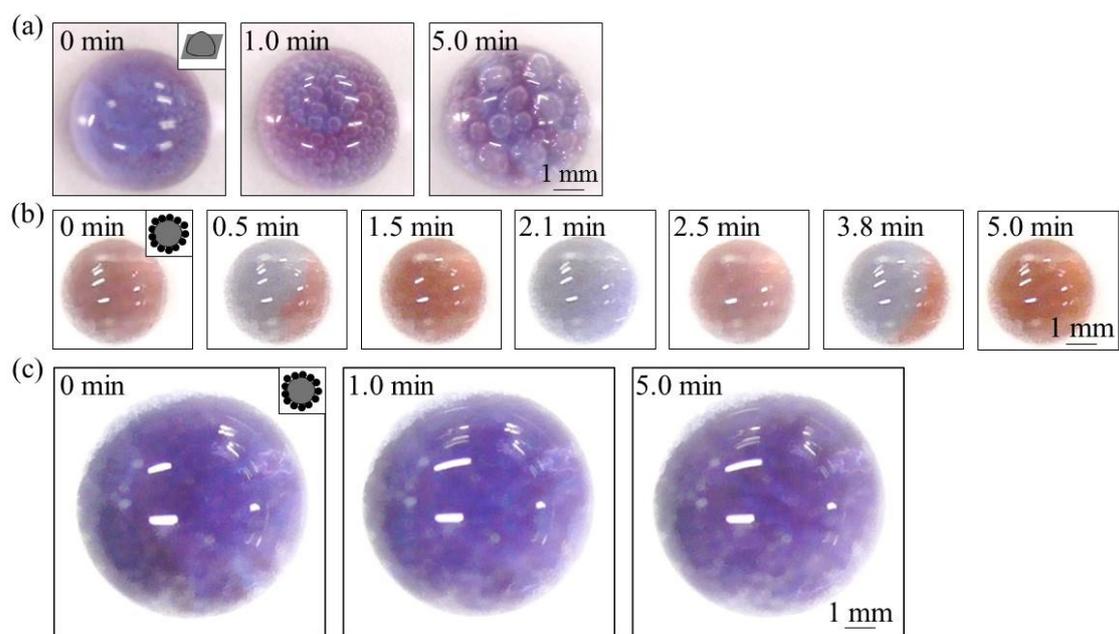


Fig.5.5 BZ reaction in a micro droplet

(a) 20 μL as a micro droplet without silica particles

(b) 20 μL as LM (a micro droplet covered with silica particles)

(c) 150 μL as LM (a micro droplet covered with silica particles)

ら、LMの色が全体的に変化する現象（以下、規則的な振動）が観察された。この一方で、Fig.5.5cに示すように、液滴サイズが大きくなるとLMの至る所で振動現象が発生し空間的に不均一な色むら（複雑な振動パターン）を示すLMも見られた。規則的な振動を示す割合をLMの液滴サイズ毎に調べ、結果をFig.5.6に示した。Fig.5.6に示すように、液滴サイズの減少に伴って規則的な振動が生じる割合が増大することがわかった。これは空間スケールが縮小したために、場が不均一になりにくくなったためと考えられる。

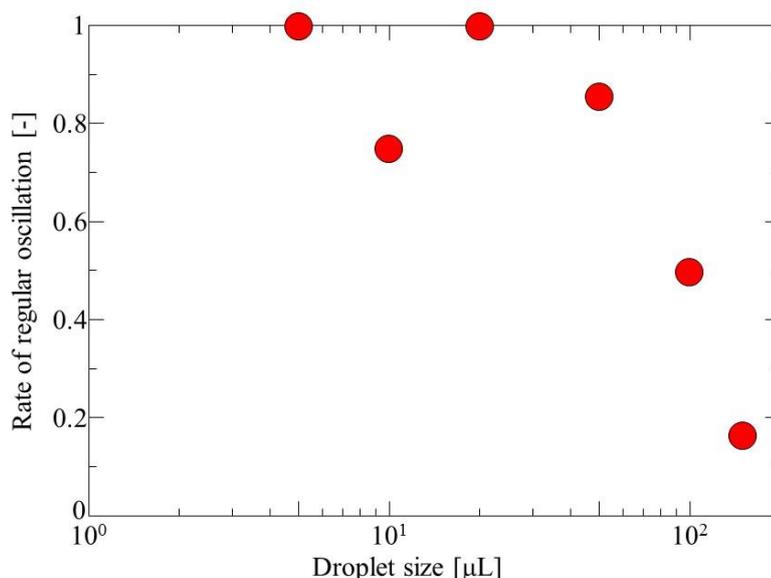


Fig.5.6 Relationship between droplet size of LM and ratio of regular oscillation mode of BZ reaction

Fig.5.7にLM 20 μL , 150 μL , および、回分系 10 mLにおいて規則的な振動が生じた時の輝度の時間変化の代表例を示す。Fig.5.7a, bに示すように、LM 20 μL , および 150 μL の BZ 反応の平均周期はそれぞれ 2.3 min, 0.84 min となった。一方で、Fig.5.7cに示すように、回分系の平均周期は 0.20 min になった。

Fig.5.8に反応初期における平均周期と液滴サイズの関係を示す。それぞれのサイズにおいて3回以上実験を行い、平均周期と標準偏差を求めた。Fig.5.8に示すように、液滴サイズが 20~150 μL の範囲では液滴サイズの減少に伴って平均周期が長くなる傾向が見られた。一方で、LMが 10 μL 以下では液滴サイズに依存した変化は見られず平均周期は短くなった。

Eqs. (9) - (14)を用いて反応速度解析を行い、Fig.5.9に計算で得られたフェリイン濃度の経時変化を示す。フェリイン濃度の振動周期は、気相からの酸素供給を考慮する場合 ($S = 1.3 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$: 50 μL の LM を想定, Fig.5.9a) は 4.8 min, 気相からの酸素供給を考慮しない場合 ($S = 0 \text{ m}^{-1}$: 回分系を想定, Fig.5.9b) は 3.2 min となり、酸素供給の影響を

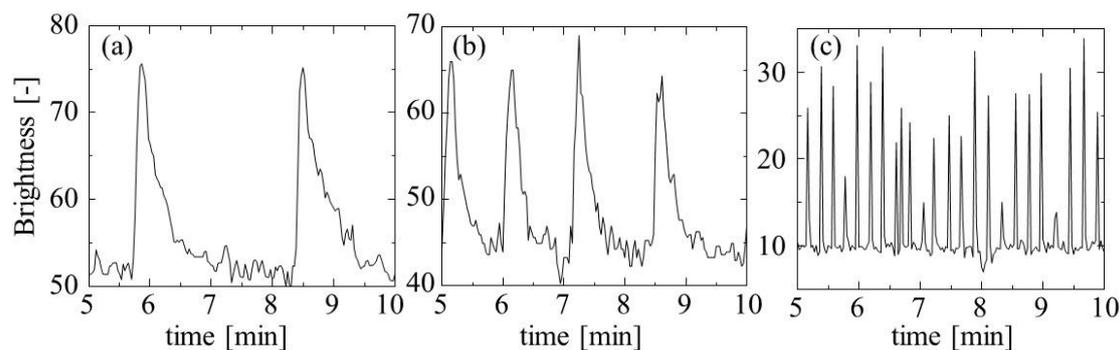


Fig.5.7 Time course of brightness of solutions (a) LM 20 μL , (b) LM 150 μL , (c) Batch 10 mL

受ける場合の周期の方が大きくなった。この結果は、BZ 反応が酸素によって反応が阻害されるため、比表面積が大きくなると気相からの酸素供給による影響を大きく受けることを表している。Fig.5.8 中の破線は Eqs. (9)-(14)を用いて反応速度解析の結果から求めた周期を示す。なお、この周期は $S = 0 \text{ m}^{-1}$ における周期によってスケールした。実験結果と同様に、計算で求めた周期は液滴サイズの減少に伴って単調に長くなる傾向が見られ、実験結果を定性的に再現できた。このことから、LM の比表面積が大きくなることで気相からの酸素供給量が増加するために振動周期が長くなることがわかった。また、LM の液滴サイズの増大に伴って平均周期が回分系の平均周期に近づくことから、LM の液滴サイズが大きい場合はバルク相の周期に漸近すると考えられる。

以上の結果から酸素のガス吸収が振動周期に影響を与えることがわかったが、それ以外に振動周期へ影響を及ぼす要因があるかどうかを検討するために窒素雰囲気下にて実験を行った(Fig.5.8)。正方形のプロットで示すように、振動周期はサイズに依存して系統的に変化せず、すべて 1 min 程度となった。これは空気雰囲気下における大サイズ (100 μL および 150 μL) の LM の振動周期とほとんど同じ値である。加えて、小サイズ (20 μL) の LM の空気雰囲気下での振動周期が窒素雰囲気下での振動周期の 2 倍以上になっている。これらのことから、振動周期に影響を及ぼす主因子は酸素のガス吸収であることがわかった。

実験結果と計算結果の一致が見られる一方で、実験結果では LM の液滴サイズが 10 μL よりも小さくなると平均周期は 20 μL の LM と比較して半分以下になっている。これは、LM 作製時のハンドリングの違いによる粒子の付着量の差によるものである可能性がある。液滴サイズが減少するにつれ、Fig.5.2b3、b4 の操作において粉末上をより長く転がった。これにより、混合液に付着するシリカ粒子が過剰に被覆してしまい、気相からの酸素供給が抑制されてしまった可能性があり、今後、粒子の付着量が振動周期に与える影響に関しては検討していく必要があると考えられる。以上のことから、液滴サイズや外部環境に応じて振動周期を制御できる可能性が示唆された。

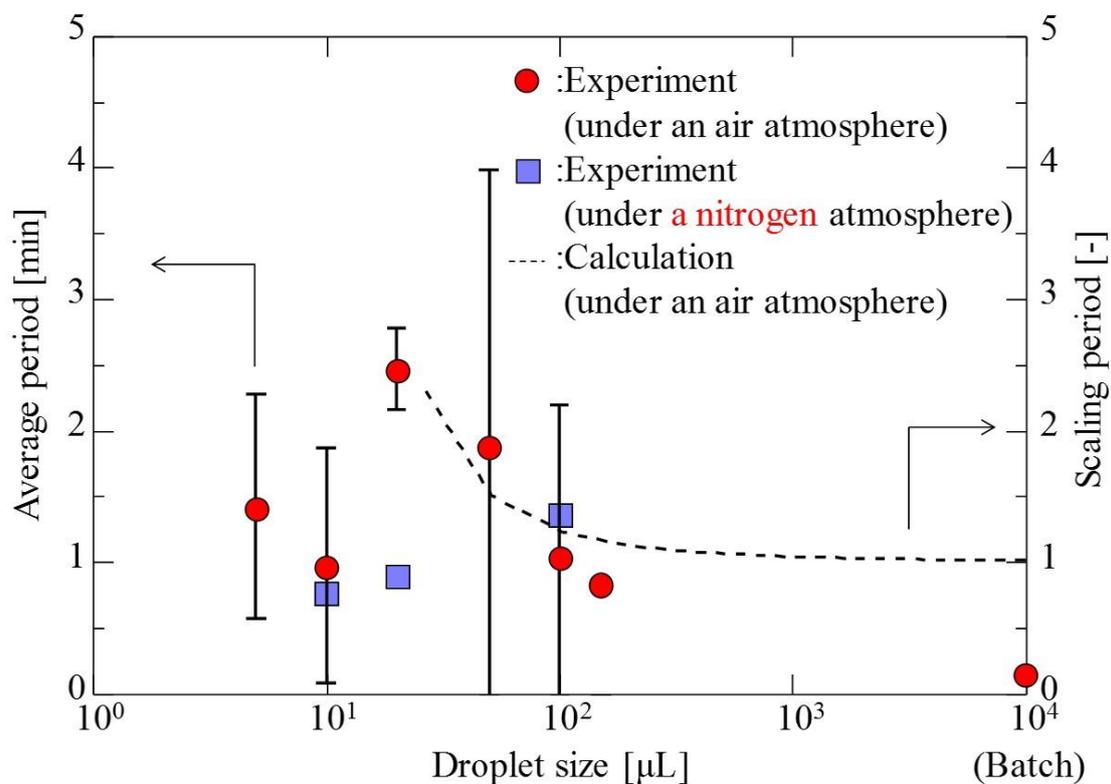


Fig.5.8 Relationship between droplet size of LM and average period of BZ reaction

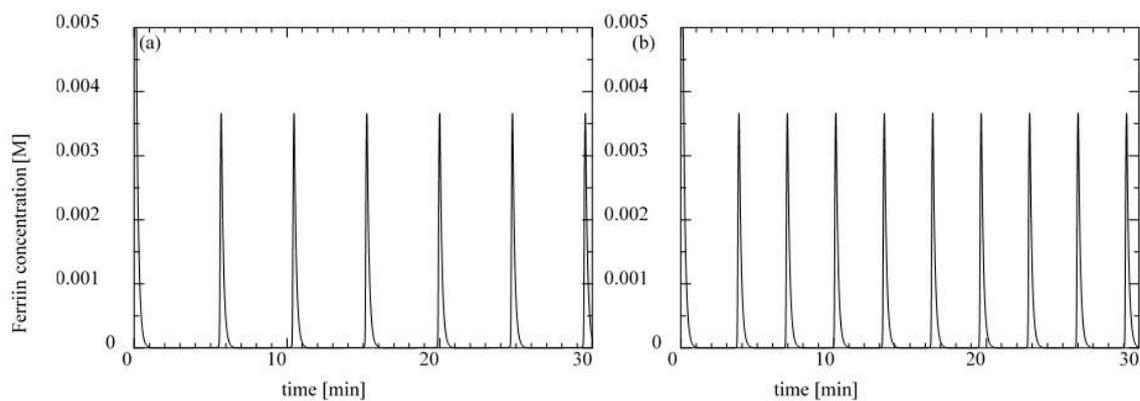


Fig.5.9 Oscillation of ferrin concentration with/without effect of O_2 from calculation. (a) 50 μL (with O_2 effect, $S = 1.3 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$), (b) Batch (without O_2 effect, $S = 0 \text{ m}^{-1}$)

5-4 結言

BZ 反応を LM 系で行うと反応生成物である二酸化炭素バブルの成長が抑制でき、気泡が発生することなく長期間の観察ができることがわかった。また、LM の液滴サイズの減少に伴って規則的な振動モードが安定に発現することがわかった。LM の液滴サイ

ズおよび外部環境によって気相からの酸素供給速度を調整することで、BZ 反応の振動周期を制御できると考えられる。

Nomenclature

| | | |
|-----------|------------------------------------------------|------------------------|
| k_1 | : reaction rate constant in r_1 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ |
| k_2 | : reaction rate constant in r_2 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ |
| k_3 | : reaction rate constant in r_3 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ |
| k_4 | : reaction rate constant in r_4 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ |
| k_5 | : reaction rate constant in r_5 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ |
| k_6 | : reaction rate constant in r_6 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ |
| k_7 | : reaction rate constant in r_7 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ |
| k_8 | : reaction rate constant in r_8 | $[M^{-1}\cdot s^{-1}]$ |
| k_{O_2} | : apparent mass transfer coefficient of oxygen | $[m\cdot s^{-1}]$ |
| S | : specific surface area of LM | $[m^{-1}]$ |

References

- 1 S. Fujii, S. Sawada, S. Nakayama, M. Kappl, K. Ueno, K. Shitajima, H.-J. Butt, Y. Nakamura, Pressure-sensitive adhesive powder, *Mater. Horiz.* 3 (2016) 47-52.
- 2 S. Fujii, S. Yusa, Y. Nakamura, Stimuli - Responsive Liquid Marbles: Controlling Structure, Shape, Stability, and Motion, *Adv. Funct. Mater.* 26(40) (2016) 7206-7223.
- 3 H. Miike, T. Yamaguchi, Y. Mori, Hiheikokeino kagaku III hanno·kakusankeino dainamikusu, *Kodansha* (1997).
- 4 I. R. Epstein, Q. Gao, Photo - Controlled Waves and Active Locomotion, *Chem. Eur. J.* 23(47) (2017) 11181 - 11188.
- 5 A. Adamatzky, On Emulation of Fluoric Devices in Excitable Chemical Medium, *PLoS ONE* 11 (12) (2016) e0168267.
- 6 K. M. Chang, M. R. R. de Planque, K. P. Zaune, Towards Functional Droplet Architectures: a BelousovZhabotinsky Medium for Networks, *Scientific Reports* 8 (2018) 1 - 12.
- 7 K. Torbensen, F. Rossi, S. Ristoric, A. Abou-Hassan, Chemical communication and dynamics of droplet emulsions in networks of Belousov–Zhabotinsky micro-oscillators produced by microfluidics, *Lab Chip* 17(2017) 1179 – 1189.
- 8 H. Kitahata, N. Yoshinaga, K. H. Nagai, Y. Sumino, Spontaneous motion of a droplet coupled with a chemical wave, *Phys. Rev. E* 84 (2011) 015101.
- 9 N. J. Suematsu, Y. Mori, T. Amemiya, S. Nakata, Oscillation of Speed of a Self-Propelled Belousov–Zhabotinsky Droplet, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 3424–3428.

- 10 K. Yoshikawa, R. Aihara, K. Agladze, Size-Dependent Belousov-Zhabotinsky Oscillation in Small Beads, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7649-7652.
- 11 M. Kuze, Y. Hiranishi, Y. Okamoto, A. Shioi, S. Nakata, Coupling of Two Microbeads Exhibiting Different Features of Oscillations in the Belousov-Zhabotinsky Reaction, *Chem. Lett.* 48 (2019) 847–850.
- 12 C. Fullarton, T. C. Draper, N. Phillips, B. P. J. De Lacy Costello, A. Adamatzky, Belousov–Zhabotinsky reaction in liquid marbles, *J. Phys.: Mater.* 2(2019) 015005.
- 13 A. Adamatzky, C. Fullarton, N. Phillips, B. De Lacy Costello, T. C. Draper, Thermal switch of oscillation frequency in Belousov–Zhabotinsky liquid marbles, *R. Soc. Open Sci.* 6(2019) 190078.
- 14 J. Wang, F. Hynne, P. Graae Sørensen, K. Nielsen, Oxygen Influence on Complex Oscillations in a Closed Belousov–Zhabotinsky Reaction, *J. Phys. Chem.* 100(44) (1996) 17593-17598.
- 15 O. Steinbock, C. T. Hamik, B. Steinbock, Oxygen Inhibition of Oscillations in the Belousov–Zhabotinsky Reaction, *J. Phys. Chem. A* 104(27) (2000) 6411-6415.

第 6 章 結論

Conclusion

本論文では、化学振動反応の工学的応用として(1)pH 振動反応と pH 応答性油滴の協同効果によって自律運動するアクティブマター系を構築し、(2)BZ 反応によって発生する化学波から混合状態を推定するために化学波と混合状態の相関を実験と数値計算から調べ、(3)微小空間での BZ 反応の挙動からマイクロリアクターとしてのリキッドマーブルの性能の検討を行った。(1)について、回分系では一度の pH パルスしか示さない MGSG 反応を用いた系にゲルからの反応物質の拡散と pH 応答性油滴であるオレイン酸を用いると、pH 勾配によって誘起された油滴の運動が拡散による物質輸送を制御し、油滴近傍の pH 勾配を維持することがわかった。また、オレイン酸の代わりに燐酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHPA)を用いるとオレイン酸とはまったく異なる特徴を有する運動を示した。(2)について、混合状態を微細に制御する方法を新たに硬案し、化学波の波数が混合状態に系統的に依存することを見出した。(3)について、反応液をリキッドマーブル化すると微小 反応器の容易な作製と観察、反応液の蒸発の抑制、気相からの反応物質の流入が実現できることがわかった。

本研究の意義と目的を述べた第 1 章に続く第 2 章では、寒天ゲルからの反応物質の拡散と MGSG 反応を組み合わせる寒天ゲル円周上にけるオレイン酸油滴の周回運動、ビリヤード型運動、周期的往復運動を実現した。オレイン酸油滴が pH 勾配下に設置されるとオレイン酸油滴の高 pH 側の油水界面張力は下がり、油水界面で高 pH 側から低 pH 側へ向かう界面流が発生する。界面流は粘性流を引き起こし、油滴は運動量保存によって高 pH 側へ進行する。界面流は補償流を伴って油滴内部に対称なツインロールを形成する。このツインロールの対称性が揺らぎによって破れると、ロールが大きい側は水相の攪拌効果が強まり、寒天ゲルからの亜硫酸ナトリウムの拡散流束が大きくなる。亜硫酸ナトリウムの拡散流束の増大は pH 上昇反応を促進するので大きいロール側の pH はより上昇し、油滴周囲で一方向の pH 勾配が維持されるようになる。このため、油滴は一方向へ運動する(周回運動)が、前方に拡散を妨げる壁などがある場合はビリヤード型運動や往復運動を発言すると考えられる。

第 3 章では、第 2 章と同じ反応系についてオレイン酸とはやや異なる pH 応答性を持つ DEHPA 滴をて、油滴の運動性を検討した。オレイン酸が寒天ゲルに接触した状態で寒天ゲル円周上を運動することに対して、DEHPA 滴の寒天への接触は維持されず、DEHPA 滴は寒天ゲルとペトリ皿壁の間で往復する運動を示した。DEHPA 滴はその大き

さに依存して運動する速度とモードが変化することがわかった。また、オレイン酸油滴とは異なり、DEHPA 油滴内部には対流が見られず油滴周辺の溶液が対流していた。すなわち、DEHPA 滴は油水界面張力差ではなく気水界面張力差によって運動していると考えられる。pH 勾配によって気水界面張力勾配が形成されると、油滴の速度は質量の増加に伴って減少すると考えられる。また、油滴の体積が大きくなると、気水界面張力はより不均一になり運動モードは往復運動から往復運動と周回運動の複合運動へと変化することが考えられる。

第4章では、混合状態と化学波の相関について検討した。溶液を試験管内で混合する回転停止法によって混合状態を段階的に制御し、完全ではない混合状態で現れる化学波の波数が混合程度の進行に伴って減少し非常に小さな値に漸近することを見出した。また、完全混合に近い状態では、化学波は複雑なパターンやほとんど振動現象に近い挙動を示すことがわかった。数値計算では回転停止法による溶液混合過程をモデル化し、Rovinsky-Zhabotinsky メカニズムを用いて数値計算を行った。回転停止法はよって作られる混合状態を双曲線正接関数によって表し数値計算を行うと、化学波の波数が混合の進行に伴って減少する実験結果を再現できた。また、マグネティックスターラーによる混合では、攪拌速度の増加に伴って波数の分散が小さくなることがわかった。また、触媒となるフェロイン濃度が低い場所では波数が多くなり、フェロイン濃度が高い場所の波数が少なくなることが実験的に示された。中心衝突型マイクロミキサーを用いた混合では、化学波は全体的な振動を伴いながら伝播し、波数は 1 cm^{-1} 以下となった。これは、回転停止の実験による高停止回数の際の結果と良好に一致した。この一方で、もっともよく混合していると考えられる中心衝突型マイクロミキサーでの混合において複雑なパターンを示す化学波は見られなかったため、今後、複雑なパターンが見られるか検討する必要がある。

第5章ではリキッドマーブル中の BZ 反応の挙動を調べることで、リキッドマーブルのマイクロリアクターとしての反応器特性を検討した。BZ 反応はリキッドマーブル内では二酸化炭素の気泡の成長が抑制され、反応挙動の観察が容易となった。また、リキッドマーブルサイズが小さくなるにつれて規則的な振動の割合が増加した。これは、反応領域の縮小に伴って混合不均一性が出にくくなったためと考えられる。規則的な振動について、あるサイズまでは振動の周期はサイズの減少に伴って大きくなったがそれ以

上のサイズでは一定値となった。振動周期の増大は BZ 反応が酸素によって阻害されるためである。リキッドマーブルの比表面積と酸素による阻害を考慮した数値計算では比表面積の増大、すなわち、サイズの減少に伴って振動周期が減少した。また、周期が一定値となる極小サイズのリキッドマーブルは粒子の被覆が分厚くなって酸素の物質移動を遅らせると考えられるため、酸素のリキッドマーブルへの流入が困難になっていると考えられる。これらから、液滴サイズによる気相拡散の制御が可能であることがわかり、被覆粒子層厚みによって気相流入を制御で着うことが示唆された。

以上、本論文では化学振動反応を工学的に応用するための検討を行った。アクティブマター系については、油水界面張力と気水界面張力による油滴の運動メカニズムを示したが、この二つのメカニズムは同一の油滴系に対して共存することが考えられる。このために pH 応答性油滴の pH に対する界面張力の変化を調べ、pH に対して油滴が示す挙動を確かめることが重要である。また、化学波と混合状態の相関については波数によって議論したが、複雑なパターンについてはより適切な評価方法を検討する必要がある。また、化学波の時間変化についても今後検討する必要があると考えられる。化学波発生源については本論文でも少し触れたが、まだまだ検討が不十分である。リキッドマーブルでも化学波が発生することから、試験管およびリキッドマーブルの系から化学波の発生源を検討することができると考えられる。

謝辞

本論文を執筆するにあたり、実に多くの方々にご指導とご鞭撻を賜りました。始めに、同志社大学理工学部 of 塩井章久教授には、本研究を進めるにあたり終始温かい激励のお言葉と共にきめ細やかなお心遣いにご指導ならびに多大なるお力添えを頂きました。厚く御礼を申し上げます。塩井先生には、何よりもまず非線形現象の面白さ、また、実験結果と真摯に向き合うことの大切さを教えてくださいました。また、論文執筆や学会発表などにおきましては、矛盾のない論理構成の立て方、聞き手・読み手に易しい論文・発表の作り方をご教授いただきました。時には長々と実験にご一緒していただいたり、論文執筆に行き詰った私の背中を押してくださったりと、技術的だけでなく精神的なご指導もいただきました。特に論文投稿におきましてはかなりのハードスケジュールを強いてしまいましたことをお詫びしますとともに、多大なる感謝を申し上げます。まだまだ未熟な私ではございますが、塩井先生のご指導の下、一步前進することができたのではないかと考えております。改めまして、ここに敬意と感謝の意を表しますと共に、そのご指導を励みに今後の人生に尽力いたしますことを表明いたします。

本論文を作成するにあたり、貴重なご助言とご高閲を賜りました同志社大学生命医科学部の吉川研一教授（京都大学名誉教授）、同志社大学理工学部の松本道明教授、水谷義教授に心から感謝申し上げます。

同志社大学理工学部の土屋活美教授にはお忙しい中、講義を快く受け持っていただいただけでなく、博士としてのあり方、流体混合にまつわるアドバイスをご教授いただきました。また、PIV 解析のための装置を惜しみなく使用させていただきましたこと、重ねて感謝申し上げます。

広島大学理学部の中田聡教授には、頻繁に学会やセミナーのお声がけをいただいただけでなく、非線形現象に関するディスカッションや、研究に関するアイデアなどをいただきました。また、進路に関しましてもご助力いただいたことを改めてお礼申し上げます。

大阪工業大学藤井秀司教授には、共同研究での粒子提供を始め、粉体工学に関する多くのご助言をいただきましたこと、感謝申し上げます。

本論文を作成するにあたり、マイクロミキサーをお貸しいただいている、京都大学工学部前一廣教授、牧泰輔准教授、合同研究会の都度鋭いご指摘をいただいた同志社大学

理工学部の森康維教授に心から感謝申し上げます。

同志社大学理工学部の山本大吾准教授には、プログラミング指導、わかりやすい発表のための技術的な指導をはじめ、講義の TA を通して講義の準備の大変さと教鞭をとることに対するひたむきな姿勢をご教授いただきました。TA はそれなりに大変でしたが、毎週の楽しみの一つであした。私の出過ぎた発言も大いにあったかと思いますが、山本先生はいつも快く受け答えしてくださったことを覚えています。また、就職や論文、特に学会では意欲的にご指導いただきました。心から感謝申し上げます。

同志社大学理工学部名和特別任用助教には、学振応募をはじめ、きれいな図表、見やすいパワーポイントの作成方法など、研究の見せ方に対するこだわりをご教授いただきました。私生活でも何かと目をかけてくださり、時にはご迷惑をおかけしましたことを謝罪するとともに、深く感謝申し上げます。

6年間の研究全般にわたって、分子化学工学研究室の先輩方、同輩ならびに後輩にもご指導とお力添えを頂きました。特に、佐々木陽子氏（2017年度大学院博士前期課程修了）、林琨氏（2015年度卒）、桂将太郎氏（2016年度卒）、山田祐樹氏（2017年度卒）、船元亮氏（大学院理工学研究科博士前期課程二回生）、田上隼也氏（大学院理工学研究科博士前期課程一回生）は、本論文をまとめるにあたり数々の研究を共に遂行してくださり、また、本研究においては互いに意見する中で多くの有益なご助言とご協力を頂きました。皆様にはお手数やご苦勞をおかけすることが多かったかと存じますが、本論文の作成においては皆様のお力添えによるところも多くございました。この場をお借りして深く御礼申し上げます。

わたくしの研究を温かく見守り、心底応援してくださった、友人に心よりの謝意を奉げます。誠にありがとうございます。

最後になりますが、私を健康面、精神面で支え、長い目で見守ってくれた、妻、両親に大きな感謝を申し上げます。ありがとうございます。

本研究に関する著者の発表論文

第2章

Y. Okamoto, Y. Sasaki, E. Nawa-Okita, D. Yamamoto, A. Shioi, “Autonomous Movement System Induced by Synergy between pH Oscillation and a pH-Responsive Oil Droplet”, *Langmuir*, 35, 44, 14266-14271 (2019).

第4章

Y. Okamoto, E. Nawa-Okita, D. Yamamoto, S. Nakata, A. Shioi, “Effect of initial mixing on the chemical wave of Belousov-Zhabotinsky reaction”, *Chemistry Letters*, Submitted.

第5章

岡本 泰直, 田上 隼也, 沖田(名和) 愛利香, 山本 大吾, 藤井 秀司, 牧 泰輔, 前 一廣, 塩 井章久, 「リキッドマーズルを用いた微小空間における BZ 反応の挙動」, 粉体工学会誌, 2020 年, 57 巻, 2 号, 74 - 79