

学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 **Control of spatio-temporal patterns in a spherical field**
(球形の自律振動子における時空間パターンの制御)

広島大学大学院統合生命科学研究科
数理生命科学プログラム

学生番号 D194210

氏 名 久世 雅和

本論文は、非平衡条件下で自発的に時空間発展する化学振動反応を用いて球形の自律振動子を作製し、球体表面もしくは内部に発現する時空間パターンの制御について研究成果をまとめたものである。

第 1 章では、自然界に広く見られる振動現象や時空間パターン形成を例に挙げ、非平衡条件下において生物が創り出すような非線形現象を制御よく再現する、条件制御が容易な無生物モデル実験系の構築が求められているという課題を提示した。このような課題を克服するため広く用いられてきたのが、金属触媒が酸化・還元を自発的に繰り返すことで振動する Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応である。BZ 反応を用いた研究の 1 つに、陽イオン交換樹脂からなる球形のビーズに、BZ 反応の金属触媒として機能するフェロインを化学吸着させて非線形振動子として用いる BZ ビーズ系がある。この BZ ビーズは、酸化剤と還元剤を含む反応溶液に浸すと複数の振動パターンが発現する。本研究では、同期や履歴などに代表される非線形現象を再現・制御可能な無生物モデル実験系の構築を目的とし、ビーズ表面もしくは内部に発現する時空間パターン形成のダイナミクスの発現や、電位刺激による時空間パターンの制御について論じた。

第 2 章では、既報の BZ ビーズ系を改良し、金属触媒の局在を制御可能な実験システムを構築し、触媒の分布に依存的な時空間パターン形成について論じた¹。先行研究では、陽イオン交換樹脂製ビーズに化学吸着したフェロインの分布は明らかでなく、化学波の伝播様相も不明瞭だった。そこで本研究では、球体表面および内部のフェロインの吸着濃度を制御した BZ ビーズを作製した。

陽イオン交換樹脂ビーズをフェロイン溶液中に 1 時間浸漬後、溶液中のフェロインはビーズに吸着し、フェロインの色である赤色の溶液は透明になった。これとは別に、フェロイン溶液中に 1 時間浸漬後、さらに 48 時間以上水中で保存したビーズも作製した (図 1a)。これらのビーズを輪切りにし、透過光測定によりフェロインの吸着濃度を算出した結果、前者は表面近傍にのみ、後者は球体全体にフェロインが吸着していることが明らかになった (図 1b)。本論文では、これらの BZ ビーズをそれぞれ 2D、3D ビーズと定義した。2D と 3D ビーズを反応溶液に浸したときにビーズが発現する時空間パターンを観測した。このとき、球体全体に均一な振動が生じる global oscillations (GO、図 2a)、ビーズの一端から化学波が発生する traveling waves (TW、図 2b)、または螺旋波が生じる spiral/scroll waves (SW、図 2c) の 3 種類の

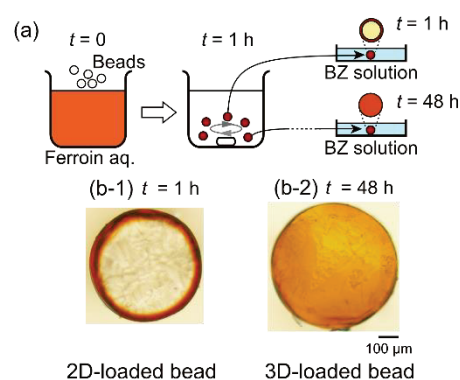


図 1. (a) BZ ビーズの作製方法.
(b) 2D, 3D ビーズの断面図.

時空間パターンを制御よく観測した。2D ビーズでは GO と SW がビーズサイズ依存的に発現するが、外的刺激を与えたときのみ TW を観測した。一方で、3D ビーズでは GO と TW がビーズサイズ依存的に発現し、鉄線で刺激したときのみ SW を選択的に観測した。2D、3D ビーズで異なる化学波の伝播様相を観測し、これらの化学波の速度解析により、2D ビーズでは球面上を、3D ビーズでは球体内を化学波が伝播することが明らかになった。フェロイン濃度が低いほど、BZ 反応の振動周期は短い。BZ ビーズではビーズ表面よりも内部のフェロイン濃度が低いため、ビーズ中心から化学波が発生しやすく、GO が発現したと考えられる。球形の化学振動子上における反応場を制御可能なシステムの構築が実験的に提示できた。

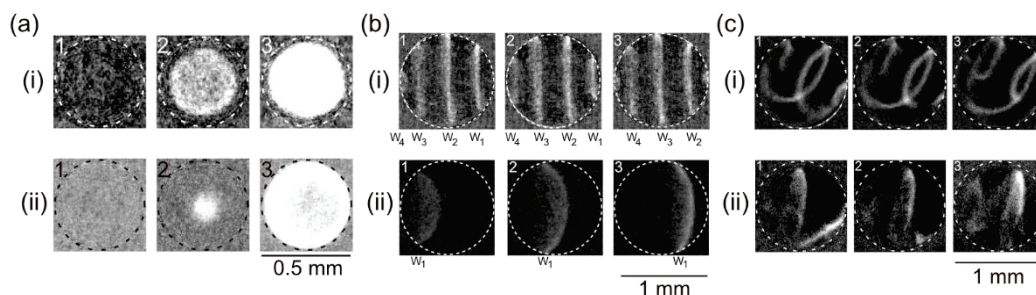


図 2. (i) 2D, (ii) 3D ビーズに発現する時空間パターン (Side view). (a) GO, (b) TW, (c) SW.
 W_n : 化学波 W が発生する順番 n を表す。

第 3 章では、2 個の振動する BZ ビーズのカップリングにおける、BZ ビーズ間距離に依存する時空間同期の発現について論じた^{2,3}。BZ ビーズの同期現象に関する先行研究では、振動周期や位相差などの時間情報が主に議論されてきた。それに対して本研究では、ビーズ間距離 l に依存した時空間パターンや化学波の進行方向の変化といった、空間情報について議論した。本実験では、時空間パターンや化学波の進行方向を制御した 2 つの BZ ビーズ間の相互作用を変化させ、同期の誘発およびそのときの時空間パターンを制御した。

GO と TW、もしくは TW どうしのカップリングを観測するため、2D と 3D ビーズを用いることにより、GO と TW を選択的に発現させた。すなわち、GO と TW のカップリングでは 2D、3D ビーズを 1 つずつ、TW どうしのカップリングには 3D ビーズを 2 つ用いた。片方のビーズを乗せた PET 板をステッピングモーターにつないで l を制御した (図 3 中の白矢印)。このとき、短周期で振動するビーズの振動が、もう一方の長周期のビーズの振動に影響を及ぼしたため、前者を *pacemaker*、後者を *driven oscillator* とした。ここでは、*pacemaker* が GO、TW で振動した場合における、TW で振動する *driven oscillator* 上の化学波の伝播方向について観察した (図 3)。

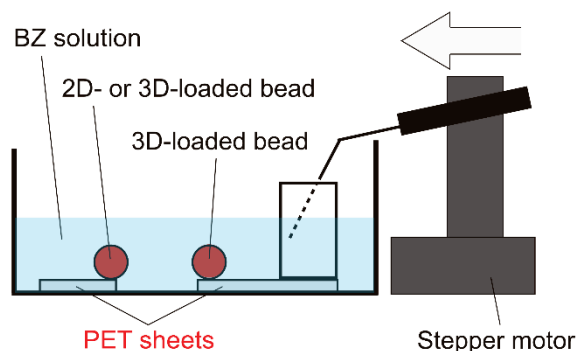


図 3. カップリングの実験装置図 (side view).

l が十分に大きいとき、TW は PET 板との接点付近から発生した。GO×TW カップリングでは $l \leq 0.12$ mm のとき、TW×TW カップリングでは $l \leq 0.11$ mm のときにそれぞれ同期現象が発現し、*driven oscillator* 上の TW の発生点は隣接するビーズとの接点近傍に変化した。このとき GO×TW カップリングでは、TW の向きは l に依存せず同一だったが (図 4a)、TW×TW カップリングでは TW の進行方向が l に依存して水平方向から垂直方向にわずかに変化した (図 4b)。

また、拡散方程式に基づいた数値シミュレーションを行った。数値シミュレーションでは、3 つの条件 (①活性因子の拡散の開始点を、GO の場合は *pacemaker* の中心に、TW の場合は *pacemaker* と容器との接触点にそれぞれ設定する。②*driven oscillator* において化学波が発生するために必要な活性因子の閾値を設定する。③*driven oscillator* の円周上の点において、最も早く閾値に達した点を化学波の発生点とする。) で計算を行い、実験を支持する結果を得た。これらの結果から、BZ ビーズの同期現象発現時の化学波の発生点、進行方向について、オレゴネータのような反応拡散方程式を組まなくと

も、活性因子の拡散をもとに予測が可能であることを見出した。

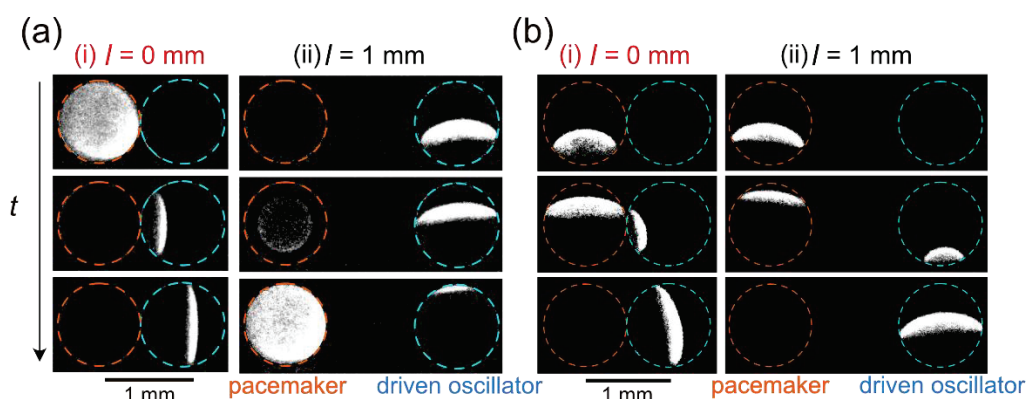


図 4. (a) GO×TW, (b) TW×TW カップリングにおける $l = (i) 0, (ii) 1$ mm の時の時空間パターン (Side view). Time interval: (a-i) 4, (a-ii) 8, (b-i) 8, and (b-ii) 8 s.

第 4 章では、2 電極系を用いて、白金電極板上に置いた BZ ビーズに電位刺激を与えた際の時空間パターンの制御について論じた^{4,5}。これまで、1 次元的に伝播する化学波に対して平面全体への電位刺激を与えることで化学波の進行方向の変化させた研究が報告されていた。本研究では、球体である BZ ビーズに局所的な電位刺激を与え、双安定な GO と TW が選択的に発現する実験系の構築を目指した。

GO と TW が双安定で存在する、直径 d が $0.6 \sim 0.8$ mm のビーズに一定電圧を印加した場合、電圧印加前の時空間パターンには関係なく、正電圧 (印加電圧 $E : +0.5 \sim +1.0$ V) 下では GO が、負電圧 ($E : -1.0 \sim -0.5$ V) 印加時は TW がそれぞれ発現した。また、 E を -1.0 V から $+1.0$ V の電圧範囲で連続的に変化させた場合の GO→TW もしくは TW→GO のスイッチングが起こる電圧値を計測した。 E を $+1.0$ V から -1.0 V へ走査した際 (負の走査) の GO→TW のスイッチングが起こる電圧値 E_{GT} は約 $+0.5$ V だったのに対して、 E を -1.0 V から $+1.0$ V へ走査した際 (正の走査) の TW→GO のスイッチングが起こる電圧値 E_{TG} は約 -0.5 V だった。すなわち、電圧の走査方向に依存してパターンのスイッチングが起こる電圧値が変化する履歴現象が発現した。

負電圧印加時は、電極板上で活性因子の生成反応が起こり、ビーズと電極板の接触点付近の活性因子濃度が局所的に大きくなるため、TW が発現しやすくなる。一方、正電圧印加時は、静電相互作用により負電荷を持つ抑制因子が電極板付近に引き寄せられる。電極板上の抑制因子濃度が高くなると、ビーズと電極板の接触点付近で BZ 反応が進みにくくなり、GO が発現すると考えられる。本結果から、数~数十ナノメートルの微小な領域で生じる電気化学反応で、ミリメートルサイズの振動子全体の時空間パターンを制御可能であることが示唆された。

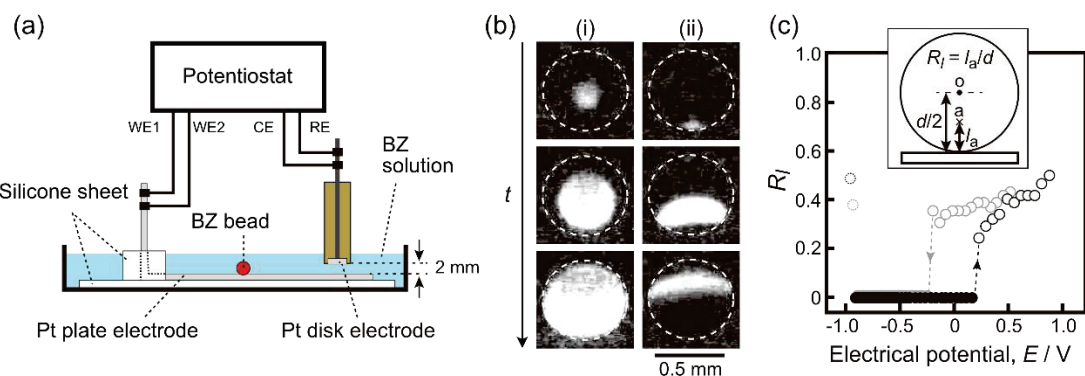


図 5. 電圧印加時の時空間パターン. (a) 実験装置図. (b) $E = (i) +0.07, (ii) -0.24$ V の時の振動のスナップショット ($d = 0.63$ mm). (c) 電圧走査時の化学波の発生点 R_i ($d = 0.63$ mm).

本研究では、化学振動反応を用いて球形の自励振動子を作製し、反応場を制御することによって、擬2次元または3次元における化学波の伝播様相を観測可能なシステムを実験的に構築した。また、マクロな擬2次元または3次元の時空間パターンは、局所的な外的作用によって制御可能であることを見出した。この外的作用は、複数の振動子間の相互作用や電位刺激にともなう電気化学反応によって生じる、活性因子および抑制因子の濃度変化であり、結果として振動子間の時空間同期や、双安定な2つの振動状態の可逆的かつ選択的な発現を生み出す。また、電位刺激の走査により、時空間パターンのスイッチングだけでなく、履歴現象の発現も実験的に制御し得る。球体系を用いることにより、点もしくは面から立体的に時空間発展するパターンを制御可能な実験系の構築は新規性が高いと言え、自然界に広く見られる非線形現象と、それを再現する数値シミュレーションなどのドライな研究をつなぐウェットなモデルとなり得る点で極めて重要な意義があると考えられる。

[引用文献]

1. M. Kuze, H. Kitahata, O. Steinbock, and S. Nakata, “Distinguishing the Dynamic Fingerprints of Two- and Three-Dimensional Chemical Waves in Microbeads”, *The Journal of Physical Chemistry A* **2018**, *122*, 1967–1971.
2. M. Kuze, Y. Hiranishi, Y. Okamoto, A. Shioi, and S. Nakata, “Coupling of Two Microbeads Exhibiting Different Features of Oscillations in the Belousov-Zhabotinsky Reaction”, *Chemistry Letters* **2019**, *48*, 847–850.
3. M. Kuze, H. Kitahata, and S. Nakata, “Traveling Waves Propagating through Coupled Microbeads in the Belousov-Zhabotinsky Reaction”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23*, 24175–24179.
4. M. Kuze, M. Horisaka, N. J. Suematsu, T. Amemiya, O. Steinbock, and S. Nakata, “Chemical Wave Propagation in the Belousov-Zhabotinsky Reaction Controlled by Electrical Potential”, *The Journal of Physical Chemistry A* **2019**, *123*, 4853–4857.
5. M. Kuze, M. Horisaka, N. J. Suematsu, T. Amemiya, O. Steinbock, and S. Nakata, “Switching between Two Oscillatory States Depending on the Electrical Potential”, *The Journal of Physical Chemistry B* **2021**, *125*, 3638–3643.