

氏名(本籍)	ジャハン ルマーナ アクタル (バングラデシュ)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第5274号		
学位授与年月日	平成22年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理解物質科学研究科		
学位論文題目	Study on Internal and External Perturbation to Chemical Patterns in Reaction-Diffusion Systems (反応拡散系の化学パターンに対する内的・外的摂動に関する研究)		
主査	筑波大学教授	Ph. D.	山本泰彦
副査	筑波大学教授	理学博士	齋藤一弥
副査	筑波大学教授	理学博士	守橋健二
副査	(独)産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門主幹研究員 薬学博士		山口智彦

論文の内容の要旨

本論文では、熱力学的平衡から遠く離れた条件の下で維持される散逸構造の一種である化学反応波の摂動に対する応答や復元力・可塑性などの特性が物理化学的に議論されている。実実験および計算機実験をもとに、内的・外的摂動に対する化学反応波のダイナミックな応答とそのメカニズムを検討するとともに、coexisting Turing pattern という新しい化学反応波のパターンを実現するための条件と具体的な実験法が記述されている。本論文の背景には、生物に代表される開放の多重階層系を物理化学的に記述しようという志向が伺える。多段階層系のミニマルモデルとしては3つの階層から構成される化学システムが想定されるが、一般には3階層系ですら化学的に構成するのは困難である。そこで本論文では、

- ・下位階層 (sub system) と中位階層 (system) (第2章)
- ・中位階層 (system) と上位階層 (super (or external) system) (第3章)

からなる2種類の化学モデル系を構成し、それぞれを内部摂動および外部摂動に対する実験系とみなして検討を進め、最終章で両者を統合的に議論するという構成的な立場がとられている。両者をつなぐ中位階層に相当する実システムは、sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (Aerosol OT (AOT)) を含む Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応の化学反応波である。化学反応波は反応拡散方程式に基づいて数理的に記述することができる。数理的記述は本論文の随所に現れて、メカニズムの解明に有効に活用されている。

第2章では、対象となる化学反応波を崩壊させるには至らない弱い内部摂動の影響が実験的に検討され、化学反応波の生成機構をもとに摂動メカニズムが解明されている。ここでは水系のBZ反応に現れる化学反応波が中位階層、添加された界面活性剤が形成するミセルなどの凝集体が下位階層に相当する。BZ反応は反応液の酸化還元電位が周期的に振動する振動反応の一種で、その1周期は3つの反応フェーズ(プロセスA、B、C)からなる。3つのプロセスが $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A \dots$ のように循環することにより、時間的非対称性と進行性の化学反応波が生まれる。このBZ反応液に界面活性剤AOTを0~200 mM添加したところ、AOT濃度とともに振動反応開始時間(IP)は減少、BZ反応波の速度(v)は微増、振動周期(τ)は減少した。

AOT は BZ 反応で変化しないので、これらの結果は下位階層による摂動に対するプロセス A、B、C 個々の応答を反映したものであると考えられる。摂動メカニズムを考察するために構築された新しい数理モデルと実験結果の対比から、水相中の疎水性反応中間体 (Br_2 および $\text{BrO}_2 \cdot$) が AOT 凝集体へ取り込まれることが摂動メカニズムの本質であることが強く示唆された。さらに BZ 反応 1 周期に対する影響が IP- ν および IP- τ 間の相互相関解析により行なわれ、3つのプロセスに対する摂動に強い相関が認められるとともに AOT 凝集体の相転移も示唆された。このような顕著な相関は、AOT 以外の界面活性剤 (sodium dodecyl sulfate (SDS)、cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)、polyethylene glycol *p*-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl ether (Triton X-100)) では認められず、その原因は界面活性剤の疎水性 (hydrophobic-lipophilic balance (HBL) の値) の違いによるものと結論付けられた。本研究の独創性としては以下の点が挙げられる：

- ・化学パターンを用いて振動反応に対する界面活性剤の摂動効果を解析した。
- ・水相系の BZ 反応で AOT を用いて摂動効果を検討した。
- ・新しい数理モデルを提案した。
- ・振動反応 1 周期に対する界面活性剤間の摂動の差異を相関解析で視覚化した。
- ・BZ 反応波から界面活性剤凝集体の相転移や疎水性が推論できることを示した。

第 3 章では、対象となるシステムが崩壊するほどに強い一過的な外的摂動を受けた化学反応波の自律的な復元機構が議論され、coexisting Turing pattern という新しい化学パターンの形成メカニズムとその実現可能性が記載されている。ここでは Turing 構造のパターン要素となる化学反応波が中位階層、Turing 構造に与えられた一過的な摂動は上位階層 (すなわち外部) に由来するものとみなされている。Turing 構造を構成するパターン要素としては縞と点の 2 つがあるが、これらの要素はパラメータ値が空間均一な条件下では共存できないことが知られている。しかし、可逆 Gray-Scott モデルを用いた計算機実験により、縞領域と点領域が共存する coexisting Turing pattern を安定に構築できることが示された。すなわち、周期的境界条件のもとで構成された縞状の Turing 構造の一部を消去すると、断点のできた縞は点列に分裂し、点列は自律的に再配置して等間隔に並ぶのである。この新しい化学パターンを実現するための条件の探索が行われ、以下の 2 点が明らかにされた：

- ・1本の縞と1個の点が共に安定な双安定条件の近傍で観測される
- ・縞は、極近傍に点があると分断されるため、密な縞構造からは形成しない

以上の知見に基づいて、coexisting Turing pattern 形成のメカニズムは、自律性をもつパターン要素間の相互作用 (摂動) に基づく復元機構にあると結論付けられた。この結果をもとに、光感受性触の BZ-AOT 反応を用いる coexisting Turing pattern の実験計画が提案された。BZ-AOT 反応とは water-in-oil 型の逆ミセル中で行われる BZ 反応で、ここでは AOT は逆ミセルを構成するための界面活性剤として用いられる。以上の研究における独創性として、次の点を挙げることができる：

- ・不可能とされた coexisting Turing pattern が計算機実験によって見出された。
- ・Coexisting Turing pattern の生成条件とメカニズムが明らかにされた。
(縞要素と点要素の双安定条件近傍、要素間相互作用 (相互摂動) = 密度)
- ・具体的な実験計画を提案した。

最終章の第 4 章では、生物的な階層構造を意識して第 2 章と第 3 章の知見が統合的に議論されている。階層的な開放系では、下位階層からの小さく恒常的な摂動も上位階層からの大きく一過的な摂動も起こりえる。特に後者は、システムの状態を変えて新しい状態へとシステムを変移させる可能性がある。この過程で、coexisting Turing pattern のような特異な構造やシステムの可塑性が発現する可能性がある。一方、生物の階層性はさらに複雑で、遺伝子発現のように下位階層 (内部) からの大きく一過的な摂動があることにも言及した上で、この場合も基本的には本論文で扱われた外部摂動と内部摂動に対するシステムのダイナミックな

応答の組合せによってある程度の理解が可能であるとの指摘がなされている。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、熱力学的平衡から遠く離れた条件の下で維持される散逸構造の一種である化学反応波の摂動に対する応答や復元力・可塑性などの特性の物理化学的解明が行われた。実験化学的手法および理論化学的手法により、内的小および外的摂動に対する化学反応波のダイナミックな応答とそのメカニズムの解析に成功すると共に、coexisting Turing pattern という新しい化学反応波のパターンを実現するための条件と具体的な実験法の提案に成功した。Belousov-Zhabotinsk 反応の化学反応波に対する界面活性剤の摂動効果を詳細に解析する研究を通して、生物に代表される非平衡開放系における多重階層系を物理化学的に解明するために有用な多くの知見を得た。本研究により得られた知見は、生物の階層性における様々な現象の解明に重要であると考えられる。これらの研究成果の学術的価値はきわめて大きく、物理化学分野の発展に貢献する価値の高い論文である。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。