

Accounts of Materials & Surface Research

Self-organization in a nonequilibrium steady state with energy dissipation

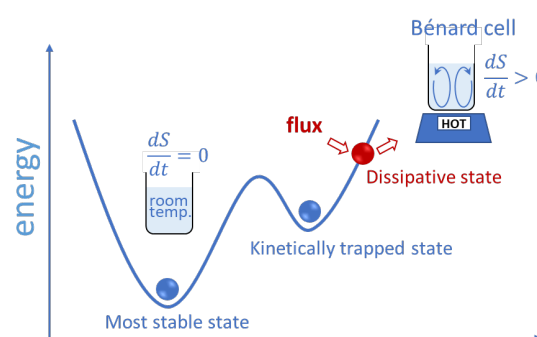
Hideki Nabika*

Faculty of Science, Yamagata University
1-4-12 Kojirakawa, Yamagata, 990-8560
nabika@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

In nature, a variety of structures appear spontaneously depending on their thermodynamic and kinetic stabilities. Water molecules undergo liquid-to-solid phase transition according to the chemical potential difference far below 0°C. The key force to form a periodic molecular arrangement in ice crystal is a short-range hydrogen bond. On the other hand, the water in beaker that is heated without stirring on a hotplate undergoes stationary-to-convective phase transition according to the difference in entropy production (energy dissipation) rate between two phases. The convection occurred here is known as the Bénard convection, which can be seen in miso soup or cirrocumulus (Uroko-Gumo). The driving force to yield the convective motion of water in beaker is the long-range difference in the density of hot water at the bottom (hotplate side) and cool water at the surface (air side). As such, water molecule can form both short-range periodic structure (*i.e.*, ice crystal) and long-range periodic structure (*i.e.*, Bénard convection). Difference between these two structures is brought from that they are formed as equilibrium steady-state or nonequilibrium steady-state, respectively. Similarly, one can notice various long-range spatial, temporal, and spatiotemporal structures in nature, *e.g.*, citric acid cycle (temporal structure), nerve pulse (spatiotemporal structure), and solar system (spatial structure). Since these long-range spatiotemporal structures dominate the functions of nature, corresponding chemical models have been constructed to understand them. In addition, a material design incorporating the long-range structural formation under nonequilibrium condition has a potential to yield novel materials different from the conventional materials designed with equilibrium viewpoint. This paper briefly describes an overview of some long-range spatio-temporal self-organizations with corresponding model chemical reactions.

Keyword: nonequilibrium, self-organization, self-assembly, Liesegang pattern, nonlinear reaction

Hideki Nabika is a professor in the Faculty of Science at Yamagata University from 2014. He earned his B. Eng., M. Eng., and Dr. Sci. in 1999, 2001, and 2004 from Kobe University, respectively. He was previously an Assistant Professor of Graduate School of Science, Hokkaido University from 2003 to 2011. He joined Faculty of Science, Yamagata University in 2011 as an Associate Professor and was promoted to Professor in 2014. His research group focuses on a number of key issues related to nonequilibrium self-organization, including the mechanism of nucleation of amyloid β peptides under in vivo nonequilibrium and nonquiescent conditions, modeling pattern formations with the Liesegang mechanism as well as applying the Liesegang mechanism to biological, medical, engineering, astrophysical, and other pattern formations in nature.



エネルギー散逸を伴う非平衡定常状態としての自己組織化

並河英紀

山形大学理学部

1. 自然の中の自己組織化

自然界では様々な構造が自発的に現れる。秋の空に現れるのは、雲が魚のうろこの様に並んだうろこ雲 (Figure 1A)。うろこ雲を見ながら気持ち良く運動をしている間にも、体内では TCA サイクルが回り効率よくエネルギーを生み出してくれる (Figure 1B)。また、運動の様な複雑な体の動きを可能にしているのは神経細胞の間で電気的な情報交換をしているからである (Figure 1C)。そして、この様な健康的な営みを大自然の中で行うことが可能となっているのは、地球という惑星が太陽から程よい距離にたまたま形成したからである (Figure 1D)。

上で挙げた 4 つの例は、反応基質を消費しエネルギーを散逸しながら自発的に空間・時間周期性をともなった構造を自然界が形成している例である。うろこ雲と惑星は空間周期性、TCA サイクルは時間周期性、神経伝達は時空間的な周期性と言える。これらの時空間構造は自然界の構造・機能形成をつかさどる本質的機構であり、その理解へ向け化学モデルや数理モデ

ルを用いた研究が古くからおこなわれている。また、構築された化学モデルを活用し、自然界の時空間構造形成機構を組み込んだ非平衡自己組織化材料とも呼べる、従来の平衡論的材料設計とは異なる視点に立脚した材料研究もなされている。本稿では、自己組織化の概略から始め、非平衡系自己組織化の特徴、さらには Figure 1 で示された時空間構造形成の化学モデル等について解説することを目的とする。

2. 自己組織化と定常状態

前項では非平衡系自己組織化についての導入を述べてきたが、多くの研究者にとって馴染みのあるのはエネルギー散逸が無い定常状態として現れる閉鎖系の自己組織化であると思われる。例えば、両親媒性分子である脂質分子は、水を多量に含む生体内では疎水性アルキル鎖の疎水性相互作用により自ら集合化し最終的にはエネルギー散逸のない、つまり、時空間的な変動がない平衡状態である脂質二重膜を構築する。この時、定常状態(平衡状態)の構造は環境により可逆的に変動する。例えば、新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) などのエンベロップウイルスには消毒用アルコールによる手指消毒が有効と言われるが、これはエンベロップ(脂質

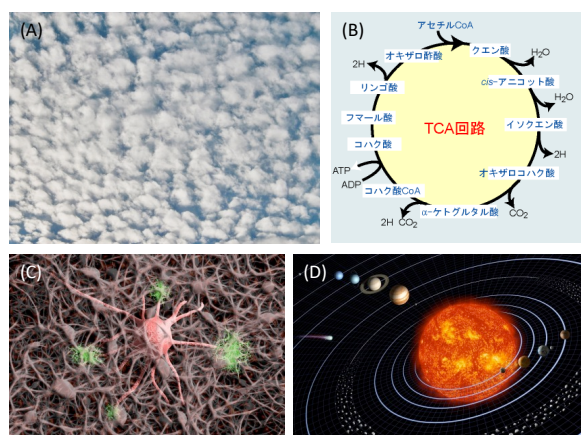


Figure 1. Examples of long-range spatial, temporal, spatio-temporal structures in nature. (A) cirrocumulus (Uroko-Gumo), (B) citric acid cycle, (C) nerve pulse, and (D) solar system. Images of A, C, D are supplied from pixabay, where the use of images without permission or credits is allowed.

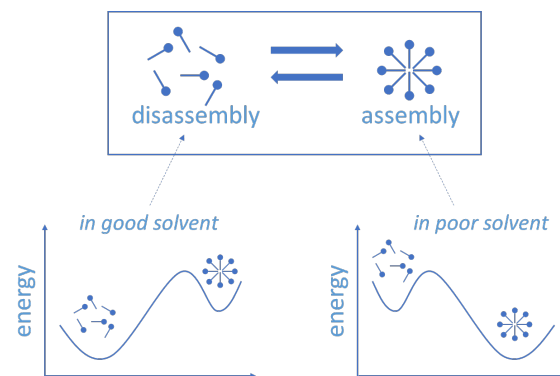


Figure 2. Schematic illustration on disassembled and assembled states of molecules in good and poor solvents, respectively.

二重膜)が消毒用アルコールに溶解し二重膜構造から分子状態へと崩壊するからである。この例の様に、同じ脂質分子であっても溶媒環境等によって集合状態と分子状態など、異なる定常状態を取りうる (Figure 2)。

この様に環境に応じて分子が自発的に集合状態を形成し、かつ、その構造に秩序性・周期性を有するものを自己組織化と呼び、水分子が分子スケールの周期性で自己組織化したものが氷であり、脂質分子が分子スケールで自己組織化したものが脂質二重膜である。一方、同じ水分子であっても、分子スケールよりもはるかに大きなスケールでの周期性を持った構造を自発的に形成することもある。

例えば、室温と同じ温度の水には正味の熱の出入りはなく平衡定常状態となっているが (Figure 3 の Most stable state)、ビーカー下部を加熱しビーカー下部が一定温度を超えると Bénard セルと呼ばれる周期性を持った散逸構造が現れる (Figure 3 の Dissipative state)。外部エネルギー流束が一定に保持される限り散逸構造は持続し、その間、エントロピー生成速度が一定値に収束した非平衡定常状態となっている。同じ水分子であっても、分子スケールの周期性を持つ氷 (平衡定常状態) とビーカースケールでの周期性を持つ Bénard セル (非平衡定常状態) という全く異なる構造が自発的に形成する。また、この Bénard セルが地球スケールで発現したのが、Figure 1A のうろこ雲である。

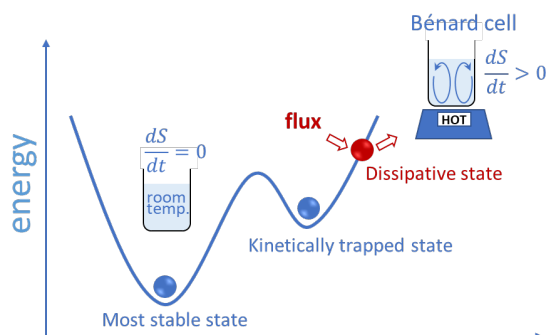


Figure 3. Schematic illustration on equilibrium steady states (most stable state and kinetically trapped state) and non-equilibrium steady state (dissipative state).

この様に、自然界は平衡定常状態と非平衡定常状態を絶妙に組み合わせ、多岐にわたる構造・機能を自己組織的に構築している。特に自然界は本質的に開放系であるという側面から、非平衡自己組織化が様々な場面で重要な役割を担っていることがある。そこで本稿では、非平衡自己組織化に関する幾つかの研究例を紹介する。

3. 時間構造の形成:pH 振動反応[1-3]

化学反応を非平衡定常状態に保つ方法の一つに連続式攪拌槽型反応器 (CSTR; continuous stirred tank reactor) がある。Figure 4A には KBrO_3 , Na_2SO_3 , H_2SO_4 を一定流束で供給しながら反応器内の pH を計測する CSTR 実験システムが描かれている。反応溶液内では、 SO_3^{2-} のプロトン化平衡 (1) と (2)、自触媒的プロトン増幅反応 (3) と (4)、プロトン消費反応 (5) が時間と共に繰り返される振動反応が引き起こされる。

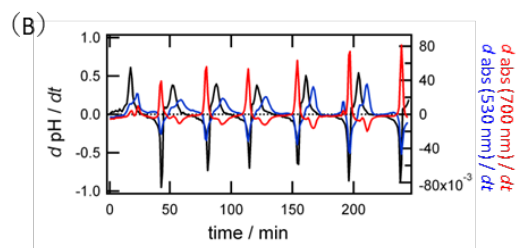
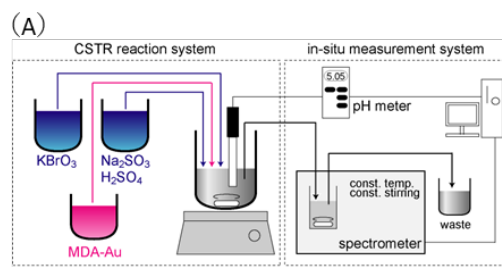
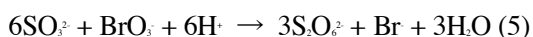


Figure 4. (A) Schematic illustration on CSTR system for pH oscillation reaction. (B) Derivatized curves of the time dependent (black) pH, (blue) absorbance at 530 nm, and (red) absorbance at 700 nm of the reaction solution of CSTR. Reprinted with permission from ref 1.



そのため、溶液内の pH を *in-situ* 計測すると、ある条件下では pH の変化速度 (dpH/dt) が 10 ~ 20 分周期で正負に振動する pH 振動反応が発現する (Figure 4B 黒線)。正のピーク時にはプロトン消費反応、負のピーク時にはプロトン再生反応が進行している。基質供給が持続している非平衡定常状態下ではプロトン消費・再生が永続的に繰り返されており、クエン酸の消費・再生が繰り返される TCA サイクルとのアナロジーが伺える。その為、pH 振動反応に対する触媒作用の検証[3]を通じて、TCA サイクルにおける酵素の役割を理解するためのモデル系として応用などが期待できる。

さらに、pH 振動反応は pH 応答性材料の自律的な物性スイッチングのためのトリガーとしても応用できる。例えば、12-mercaptododecanoic acid (MDA) で保護された Au ナノ粒子 (MDA-Au) を他の基質と一緒に CSTR により反応溶液へと供給すると、反応溶液の pH 振動に伴い分散・凝集状態間で自発的に振動する。この挙動は MDA-Au のプラズモン共鳴吸収特性の変調により *in-situ* 観察でき、pH 低下時は 530 nm の吸光度低下と 700 nm の吸光度増大が同時に観測され、分散状態から凝集状態へのスイッチングが駆動されている。その後、pH 上昇後には凝集状態から分散状態へのスイッチングが発現する。ただし、MDA-Au の脱プロトン化ならびに凝集体からの脱離が凝集体周辺部から内部へ徐々に進行するため、pH 変化からの遅延が確認される。この可逆的なスイッチング挙動は pH 振動が持続するあいだ繰り返し発現する。CSTR 系の特徴は反応基質の供給を持続できるだけでなく、反応生成物を系外に排出できる点にもある。なぜなら、反応生成物は目的とする反応を阻害することもあるからである。例えば前述のナノ粒子の分散・凝集スイッチングは多段階的な酸・塩基の添加でも達成できるが、反応生成物の蓄積に伴いスイッチング挙動が時間とともに鈍くなる[4]。CSTR の様な開放系は反

応生成物を除去し永続的な時間構造の維持、すなわち非平衡定常状態の維持を可能としており、まさに生体システムの堅牢性と柔軟性を備えた反応システムを模倣した自発的な時間構造形成機構と言える。

4. 空間構造の形成:pH 波[5-7]

前述の pH 振動反応は攪拌溶液内で進行しており、空間的に同期した振動である。一方、同じ基質を用いても、攪拌がなくアスペクト比の高い空間に置かれると、空間的に位相がずれた振動である波が現れる。

その一例が、マイクロ流路を用いた実験である (Figure 5A)。まず、直線型のマイクロ流路に所定濃度の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 KBrO_3 、 NaOH 水溶液を満たす (Figure 5B の 0 s)。その後、pH 振動反応のトリガーとして流路の injection port へ硫酸を滴下する (Figure 5B の 15 s)。このプロトンが自触媒反応(3)(4)を誘起し、injection port の pH を急激に低下させ pH 指示薬の色が変化する。その後、pH 振動反応により injection port 内の pH 指示薬の色が黄(15 s)→赤(25 s)→黄(35 s)と振動するとともに、injection port 内のプロトンが流路内に拡散することで流路内での自触媒的プロトン生成がトリガーされる (Figure 5B の 75 s)。流路内で生成されたプロトンは、更に流路前方へと拡散し、その場での自触媒的プロトン生成をトリガーし pH を低下させる。これが連続的に誘起されることで、高 pH な基質溶液中を低 pH な波が伝播する pH 波が形成される。injection port は流路と比べて体積が大きい為、流路入り口付近は injection port からの顕著なプロトン流束のため伝播速度が相対的に大きくなるが、injection port から 2000 μm 程度離れると影響が小さくなり、プロトンの拡散係数や各反応の速度定数で規定された一定速度で波が伝播する定常状態へと収束する (Figure 5D の proton wave)。injection port からのプロトン流束の効果は pH 振動基質を排除した NaOH 水溶液 (pH = 8) を用いた実験から確認できる (Figure 5C)。この場合は injection port での振動は観測されず、硫酸滴下直後 (15 s) から流路内へプロトンが拡散し流路内に低 pH 領域が形成され、その後も流路前

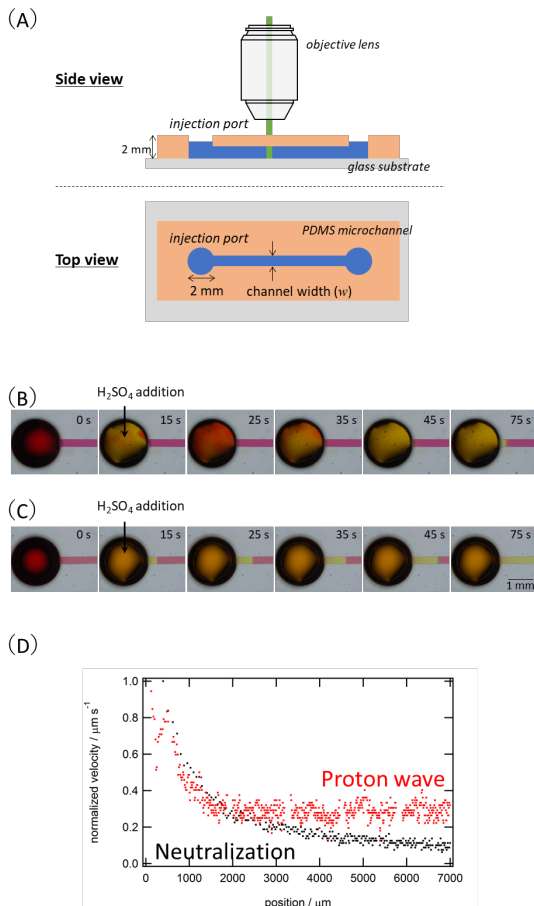


Figure 5. (A) Schematic illustration on microchannel system for pH wave propagation. Snapshot of (B) proton wave and (C) neutralization wave propagation in a microchannel with $w = 300 \mu\text{m}$. The propagation of waves was visualized with phenol red. (D) Normalized velocity of the neutralization wave (black dots) and the acid wave (red dots). Reprinted with permission from ref 5 and 6.

方へと拡散が継続する。しかしながら、injection port から離れるにしたがって伝播速度が低下しており、速度一定の定常状態として観測された pH 波と、Fick の拡散則に従ったプロトン拡散とは異なる現象であることが明示的に理解できる。

また、単純なプロトン拡散とのもう一つの相違点が、自触媒反応の後に引き起こされるプロトン消費反応(5)の進行である。pH 波伝播を広範囲で観察した結果を Figure 6A~C に示すが、赤い低 pH 領域として観察される pH 波が流路前方へと伝播するとともに、その後方はプロトン消費

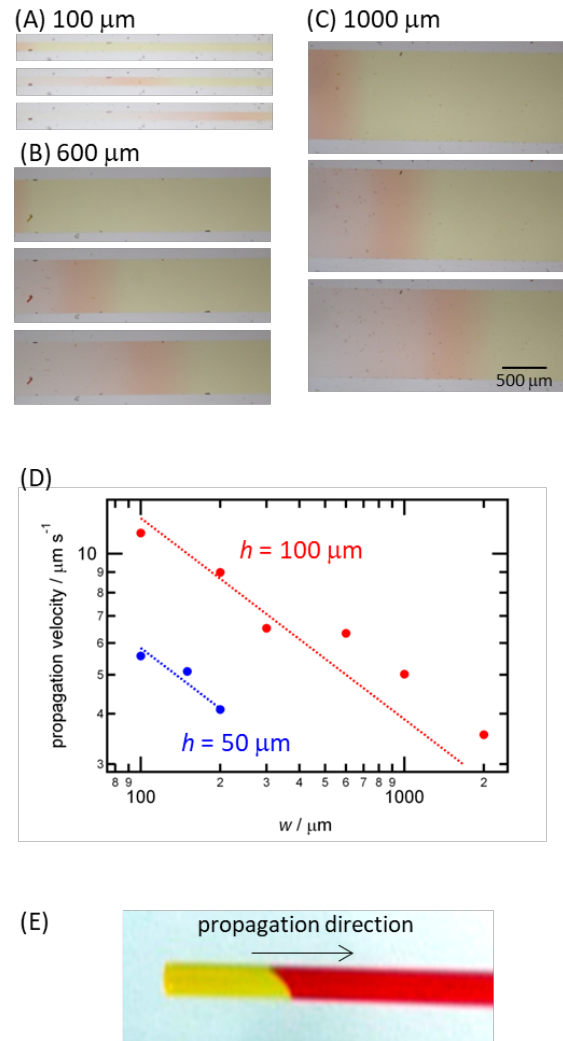


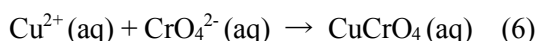
Figure 6. Snapshots of propagating proton waves in microchannels with (A) $100 \mu\text{m}$, (B) $600 \mu\text{m}$, and (C) $1000 \mu\text{m}$ widths. Photos are taken every 2 min. The propagation of waves was visualized with methyl orange. (D) Proton wave propagation velocity as a function of the microchannel width with $100 \mu\text{m}$ (red) and $50 \mu\text{m}$ (blue) channel depth. Dotted lines are the least-square fitting results. The inlet is positioned at the left side of each microchannel. (E) Side-view snapshots of propagating proton waves in a glass capillary with $2000 \mu\text{m}$ diameter. The slanted wave front (interface) can be clearly seen between the original solution (red region) and proton wave region (yellow). Reprinted with permission from ref 7.

反応により赤色が薄れていることが分かる。また、Figure 6A~C はいずれも 2 分おきに撮影した写真であるが、流路の幅により伝播速度が異なっていることが分かる。100 μm の流路では観察中に右端まで到達しているのに対し、1000 μm の流路では中ほどまでしか到達していない。本結果も、前述の injection port からのプロトン流束の差から理解できる[7]。さらに、流路の深さ依存性も確認されており、深い流路ほど伝播速度は速くなる (Figure 6D)。本結果は、未反応の基質溶液と pH 波溶液とでは比重が異なり、両者の接触界面が流路に対して傾斜するためである (Figure 6E)。傾斜が接触界面積を増大させ、プロトン流束を促進し伝播速度を上昇させる。この重力効果は流路が深くなるほど顕著になるため、同じ流路幅でも流路が深い方が伝播速度が高くなる。

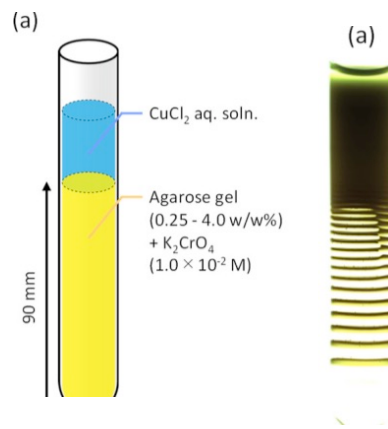
このような微小流路内での化学的状態の伝播は、神経伝達の化学モデルとしても興味を持たれている。神経伝達では、ニューロン内への Na^+ イオンの取り込みと前方への拡散を逐次的に発生することで波として伝播させている。pH 波と同様の反応機構によるものであり、形状の異なる流路を接合した微小空間での pH 波伝播挙動の解明は、空間的な揺らぎを持ったニューロン内での神経伝達機構の理解へとつながるものである。

5. 空間構造の形成:リーゼンガング構造[8-19]

pH 振動や pH 波は時間・空間に対する変動を伴うが、変動情報が時空間的に固定化され周期性を持った構造として発現する自己組織化もある。その一例がリーゼンガング構造である。例えば、 K_2CrO_4 を含有させたゲルを試験管に作り、ゲル上部に CuCl_2 水溶液を満たす (Figure 7 左)。水溶液中の Cu^{2+} イオンがゲル中へ拡散すると、塩形成反応(6)が進行し CuCrO_4 が生成する。



ゲル中に生成した $\text{CuCrO}_4(\text{aq})$ は核形成を経て固体状態の $\text{CuCrO}_4(\text{s})$ として析出するが、温度、電解質濃度、ゲル濃度、pH など化学的・物理



的

Figure 7. (left) Illustration of the one-dimensional Liesegang experimental setup and (right) typical Liesegang pattern obtained in the agarose gel. Reprinted with permission from ref 14.

条件が揃うと、 $\text{CuCrO}_4(\text{s})$ が周期的な帯 (バンド) として析出するリーゼンガング構造を発現させる (Figure 7 右)。リーゼンガング構造の周期性の特徴は、隣接するバンド間の間隔が界面から遠ざかるほど広がることである。更に、その広がり等は等比級数で表され、 n 番目のバンドの界面からの距離を x_n としたとき、式(7)に従う。

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{x_{n+1}}{x_n} = 1 + p \quad (7)$$

ここで、 p は空間係数と呼ばれる実験系に固有の定数である。 CuCl_2 濃度を変えた幾つかのリーゼンガング構造において (Figure 8a~8d)、 n が大きくなるにしたがって x_{n+1}/x_n が一定値へ収束し式(7)を満たしていることが分かる (Figure 8e)。 CuCl_2 水溶液の濃度増加とともに空間係数が低下する傾向は Matalon-Packter 則とよばれるものであり、物質の拡散流束が構造を支配していることを示している。ただし、リーゼンガング構造は物質流束のみならず、核形成過程[10,14]や凝集過程[11]など、バンド形成に至る各種反応素過程の影響を受けることも明らかとなっている。また、 $\text{CuCrO}_4(\text{s})$ の様な難溶性塩形成反応だけではなく高分子重合反応[9,13]、ナノ粒子形成反応[8,11]、ナノ粒子凝集反応[17]などもリーゼンガング構造を形成することが報告されている。また、物質流束を 1 次元から 2 次元へ拡張するこ

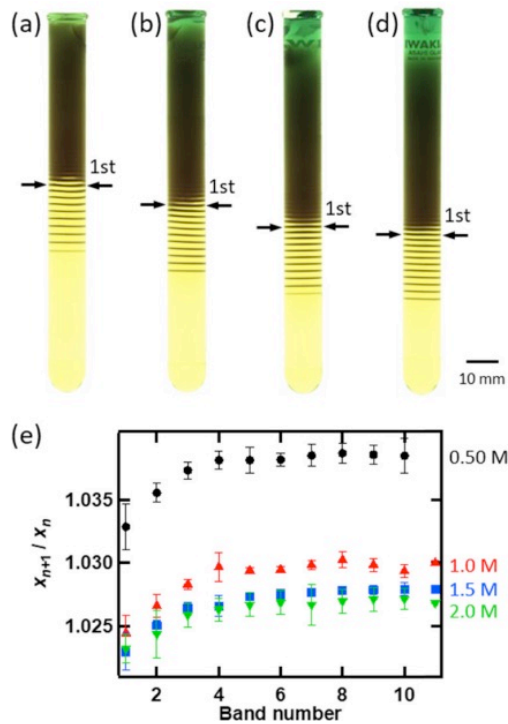


Figure 8. Pattern formation at $[\text{Cu}^{2+}] =$ (a) 0.50 M, (b) 1.0 M, (c) 1.5 M, and (d) 2.0 M. (e) Ratio between the distances from the solution-gel interface to the n^{th} and $(n + 1)^{\text{th}}$ bands (x_{n+1}/x_n). The pair of arrows indicate the 1st precipitate band (defined as $n = 1$) in the analysis based on the spacing law. Reprinted with permission from ref 16.

とで、同心円型のリーゼガング構造を得ることもできる (Figure 9) [8,10,11]。また、空間係数が反応温度などの条件に敏感であるという性質を利用し、温度変化をリーゼガング構造に「記録」し長期間の温度追跡や複雑なソフトマテリアルの設計に応用できることも報告されている[20]。

リーゼガング構造は物質流束を伴う非平衡空間において自発的に形成する等比級数的な周期構造であり、自然界で自発的に形成する類似構造のモデル系としての活用が期待されている。例えば、リーゼガング構造形成の最も基本的な素過程は

- ① 反応場への基質の分散
- ② 一次粒子の形成
- ③ 一次粒子の合体成長による二次粒子形成

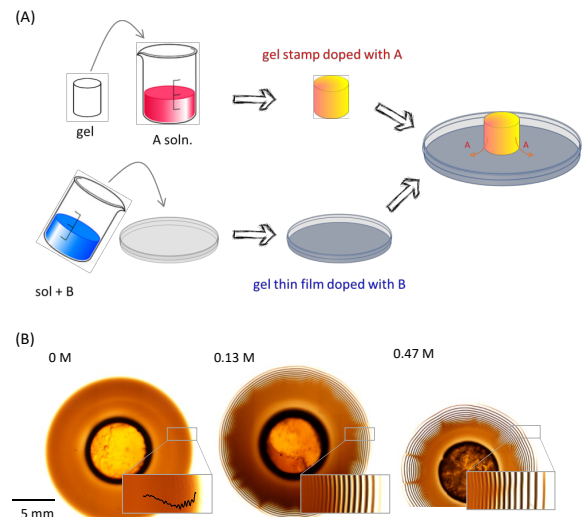


Figure 9. (A) Illustration of the two-dimensional Liesegang experimental setup and (B) typical Liesegang pattern obtained in the Petri dishes. Reprinted with permission from ref 11.

であるが、これは太陽系惑星形成[21]における

- ① 反応場への塵の分散
- ② 微惑星の形成
- ③ 微惑星の合体成長による惑星形成

との類似性が伺える。更に、地球型惑星(水星、金星、地球、火星)の太陽からの距離は等比級数的に広がっており(Titius-Bodeの法則)、リーゼガング構造における等比級数的構造(空間則)とも似ている。すなわち太陽系惑星とリーゼガング構造は反応機構にも形成機構にも類似点がある。もちろん、両者の類似性は現時点では偶然の一致としか捉えることができない。しかしながら、リーゼガング構造も太陽系惑星も形成機構が完全に解明されているわけではなく、今後の研究の発展に伴い、両者が類似の非平衡自己組織化機構により形成していることを示す標準モデルが提案される時代が来るかもしれない。

6. まとめ

本稿では、エネルギー散逸のない平衡定常状態とは異なり、物質・エネルギー流束に由来するエネルギー散逸を伴う非平衡自己組織化

について、時間的な構造、空間的な構造、時空間的な構造に分けて一例を紹介した。本稿で紹介した内容のほかに、生命システムが本質的に非平衡開放系で駆動しているという観点において、生体タンパク質の自己組織化が閉鎖平衡系と非平衡開放系とでは異なる可能性があることを示した研究なども展開している[22,23]。

Figure 1 で示した自然界の壮大なスケールで繰り広げられる時空間構造の形成が、試験管やピーカーといった身近な化学系でモデル化できるとともに、そのモデル系の理解が非平衡自己組織化の理解に直結するのみならず、平衡論とは異なった観点での材料構築のための設計図としても活用できる可能性に触れた。非平衡系の自己組織化に対する理解は平衡系に対する理解に比べると遥かに小さなものである。それでもなお、非平衡自己組織化は化学・生命・宇宙をふくむ自然科学のみならず社会科学などにも遍在するものであり、全く異なる分野をまたがる標準的な構造形成モデルを提案できる可能性を秘めた魅力的な研究領域である。今後のさらなる研究の進展が楽しみである。

7. 謝辞

本校で紹介した研究成果の一部は、科学研究費補助金・基盤研究 B (19H02668、16H04092)・若手研究 A (25708012)・挑戦的研究(萌芽)(18K19051)・挑戦的萌芽研究(22655001)などのほか、花王芸術・科学財団科学技術研究助成や倉田記念日立科学技術財団倉田奨励金、畠山文化財団研究助成の支援の下で行われました。また、研究を進めるうえで研究室の学生の皆さんには多大なるご協力を頂きました。ここに感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) H. Nabika, T. Oikawa, K. Iwasaki, K. Murakoshi, K. Unoura, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 6153-6158.
- 2) H. Nabika, T. Inumata, T. Oikawa, K. Unoura, *Chem. Lett*, **2012**, *41*, 1139-1141.
- 3) H. Nabika, T. Inumata, H. Kitahata, K. Unoura, *Colloids and Surfaces A*, **2014**, *460*,

236-239.

- 4) S. Si, T. K. Mandal, *Langmuir*, **2007**, *23*, 190-195.
- 5) H. Nabika, T. Hasegawa, K. Unoura, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, *119*, 9874-9882.
- 6) M. Arai, K. Takahashi, M. Hattori, T. Hasegawa, M. Sato, K. Unoura, H. Nabika, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, 4654-4660.
- 7) H. Nabika, M. Sato, K. Unoura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 154-158.
- 8) H. Nabika, M. Sato, K. Unoura, *Langmuir*, **2014**, *30*, 5047-5051.
- 9) Y. Shimizu, J. Matsui, K. Unoura, H. Nabika, *J. Phys. Chem. B*, **2017**, *121*, 2459-2501.
- 10) M. Itatani, Q. Fang, K. Unoura, H. Nabika, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 3669-3676.
- 11) M. Matsue, M. Itatani, Q. Fang, Y. Shimizu, K. Unoura, H. Nabika, *Langmuir*, **2018**, *34*, 11188-11194.
- 12) M. Itatani, Q. Fang, K. Unoura, H. Nabika, *ECS Transactions*, **2019**, *88*, 335-341.
- 13) D. Sato, M. Itatani, K. Unoura, J. Matsui, H. Nabika, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020**, *22*, 21672-21677.
- 14) M. Itatani, Q. Fang, K. Unoura, H. Nabika, *J. Phys. Chem. B*, **2020**, *124*, 8402-8409.
- 15) S. Sakamoto, M. Itatani, K. Tsukada, H. Nabika, *Materials*, **2021**, *14*, 1526.
- 16) M. Itatani, Q. Fang, H. Nabika, *J. Phys. Chem. B*, **2021**, *125*, 6921-6929.
- 17) M. Itatani, Q. Fang, I. Lagzi, H. Nabika, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, *24*, 2088-2094.
- 18) 板谷昌輝、方青、並河英紀, *The Bulletin of the Nano Science and Technology*, **2021**, *20*.
- 19) H. Nabika, M. Itatani, I. Lagzi, *Langmuir*, **2020**, *36*, 481-497.
- 20) M. T. Ali Khan, J. Kwiczak-Yigitbasi, P. Tootoonchian, M. Morsali, I. Lagzi, B. Baytekin, *ACS Appl. Mater. Interface*, **2022**, *14*, 7252-7260.
- 21) 渡部潤一、井田茂、佐々木晶(編)、*太陽系と惑星*、日本評論社, **2014**.
- 22) A. Iida, M. Abe, M. Nochi, C. Soga, K.

Unoura, H. Nabika, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2021**,
12, 4453-4460.

23) 飯田茜、安部光洋、並河英紀、膜、**2022**,
47, 15-20.