

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23642

研究課題名(和文)空間的かつ時間的に秩序を有する無機ナノシートの集合構造

研究課題名(英文) Spatially and temporally ordered assembly of inorganic nanosheets

研究代表者

佐野 航季 (Sano, Koki)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・基礎科学特別研究員

研究者番号：20845763

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：水に分散した数十億枚もの無機ナノシートの集合構造に対して、特定の条件下で化学的刺激を与えると、これらのナノシートが協働的に運動する結果、空間的かつ時間的に秩序を有する巨視的な波が発生することを見出している。本研究では、この伝播波の発生条件に関する一般性を探索し、波の構造解析によって基礎的理解を深めた。また、伝播波の波長や速度の制御を行うとともに、波の発生メカニズムの理論的説明にも成功した。さらに、物質輸送機能へと研究を展開した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生体内では、たんぱく質などの動的ナノユニットが三次元秩序構造へと自己集合して協働することで、個々の小さくて単純な動きが巨視的で精緻な動きへと繋がっている。今日まで、分子マシンや自己駆動コロイドといった動的ナノユニットが人工的に合成されてきたが、これらの協働による巨視的な機能の実現は依然として困難である。このような背景の中、研究代表者はナノシートの協働によって生じる空間的かつ時間的に秩序を有する巨視的な伝播波を実現している。本研究で得られた成果は、ナノサイズのビルディングブロックを精緻な構造へと組み上げ、巨視的な動的機能をデザインするための設計指針となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We have found that billions of colloiddally dispersed nanosheets in water can work collectively to generate a spatiotemporally ordered macroscopic wave when a chemical stimulus is applied. In this study, we explored the generality of the conditions for the generation of this propagating wave and deepened our fundamental understanding by analyzing the wave structure. We succeeded in controlling the wavelength and velocity of the propagating wave and in theoretically explaining the mechanism of wave generation. Furthermore, we confirmed that this propagating wave can transport microparticles over a long distance in uniform direction and velocity.

研究分野：ソフトマテリアル

キーワード：無機ナノシート 磁場配向 ソフトマテリアル 時空間パターン 非平衡系 自己組織化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生体内では、たんぱく質などの動的ナノユニットが三次元秩序構造へと自己集合して協働することで、個々の小さくて単純な動きが巨視的で精緻な動きへと繋がっている。今日まで、分子マシンや自己駆動コロイドといった動的ナノユニットが人工的に合成されてきたが、これらの協働による巨視的な機能の実現は依然として困難である。このような背景の中、研究代表者は水に分散した数十億枚もの無機ナノシートの集合構造に対して、特定の条件下で化学的刺激を与えると、これらのナノシートが協働的に運動する結果、空間的かつ時間的に秩序を有する巨視的な波が発生することを見出した。具体的には、負に帯電した酸化チタンナノシート (厚さ 0.75 nm、横サイズが数 μm ; 図 1a) が水中にて一定間隔 (数百 nm 程度) かつ一軸配向したモノドメイン構造 (図 1b, 左) に対して、化学刺激としてイオンをこの構造の片側から拡散したところ、これに伴って巨視的な波が一方方向に伝播し続ける現象を発見した (図 1b, 右)。この伝播波は、数十億枚もの無機ナノシートが協働的に動くことで実現されており、ナノコロイドの協働による動的機能発現といえる。

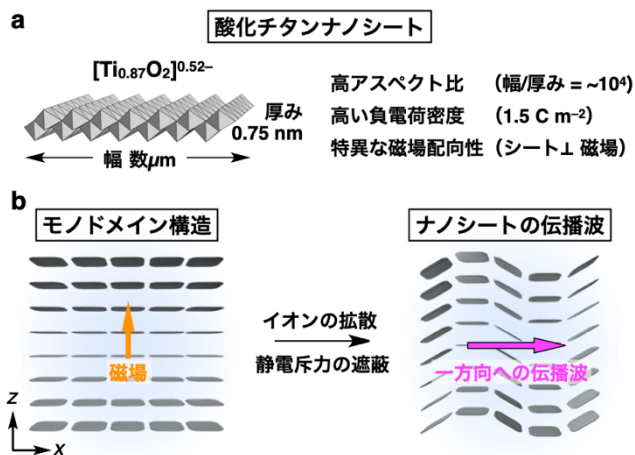


図 1. (a) 酸化チタンナノシートと (b) ナノシートの伝播波の模式図。

2. 研究の目的

本研究では、上記で述べた伝播波の基礎的理解、制御のための要素の探索、そして、応用展開を目的とする。具体的には、様々なパラメータを変えることで波形成の条件に関する一般性を探索し、波の構造解析によって基礎的理解を深める。そして、この知見を活かして、伝播波の波長や速度の制御を行うとともに、波の発生メカニズムの解明を行う。また、波としての特性の探求・応用を志向して、物質輸送機能へと研究を展開する。

3. 研究の方法

まず、化学刺激として利用可能なイオンの種類および、波形成が可能なナノシート濃度領域を精査した。伝播波の構造解析は光学顕微鏡、偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡、共焦点レーザー走査型顕微鏡を利用した。伝播波の波長制御はモノドメイン構造が形成されている容器の厚さを変えることで行い、伝播波の速度制御は化学的刺激であるイオンの濃度を変えることで行った。波の発生メカニズムに関しては、層状弾性体の変形に関する Helfrich-Hurault 理論を参考にすることで説明を試みた。最後に、系に蛍光標識したマイクロ粒子を導入し、共焦点レーザー走査型顕微鏡の経時観察を行うことで物質輸送機能の実現を目指した。

4. 研究成果

(1) 伝播波に関する基本的性質の確認

まず、化学刺激 (一方方向へのイオン拡散) の一般性を確認するために、利用可能なイオンの種類を精査した。当初は、ガス状態の二酸化炭素が水に溶解込み、炭酸イオンとなることを利用していたが、より一般的な水溶液中のイオンを利用して伝播波の実現を試みた。具体的には、1 mM の HCl (酸性)、NH₄Cl (弱酸性)、NaCl (中性)、(CH₃)₄NOH (塩基性) 水溶液

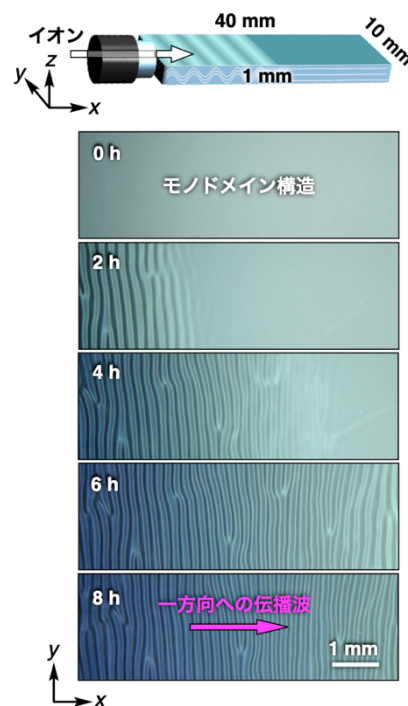


図 2. ナノシートの伝播波の光学顕微鏡の経時観察。

を化学刺激として利用したが、どの場合においてもナノシートの伝播波を観測した。この結果は、pH によるナノシート表面状態（ゼータ電位など）の変化ではなく、水中にて拡散するイオンによる静電斥力の遮蔽が、伝播波形成のための支配的なプロセスであることを示唆している。また、伝播波を実現可能なナノシートの濃度領域についても検討を行なった。こちらについては、安定なモノドメイン構造を形成可能な濃度領域、すなわち、ナノシートの磁場配向は可能だが配向緩和は起きない濃度領域 ($0.4 < [\text{TiNS}] < 1 \text{ wt\%}$ 程度) であれば、波構造が形成されることを確かめた。さらに、系中に導入するイオンの濃度を制御することによって(例えば、 $[\text{HCl}] = 0.5\text{--}1.5 \text{ mM}$)、イオンの拡散速度が変わる結果、波の伝播速度も制御可能なことを見出した。

(2) 伝播波の構造解析

まず、光学顕微鏡および偏光顕微鏡観察によって、この波の波長は約 $200 \mu\text{m}$ であることが分かった(図 2)。構造固定後、波の断面構造を走査型電子顕微鏡によって観察したところ、ナノシート一枚一枚が等間隔を保ちつつ正弦波状に配列されていることが明らかになった(図 3)。この場合も波長は $200 \mu\text{m}$ 程度であり、上記観察と同様である。次に、共焦点レーザー走査型顕微鏡を利用して三次元的な構造解析を試みた。これは反射モードの測定であるため、照射レーザーに対して直交するナノシートを選択的に可視化することができる。その結果、ナノシートは、容器近傍ではアンカー効果のために表面に平行配向しているが、他の領域では波構造に対応した周期的配列構造を形成することが明らかになった。同様に経時観察を行ったところ、三次元的に高い構造秩序性を保ちつつ、モノドメイン構造から徐々に波が伝播していることも分かった。

(3) 波構造の形成メカニズム解明

まず、ナノシートの水分散液中において、イオンが拡散することによってナノシート間の静電斥力が徐々に弱まる。その結果、ナノシート間のファンデルワールス引力が優勢になり、ナノシート間距離が縮まる。事実、波の伝播中にナノシート間距離が減少することは、顕微スペクトル測定によって確認された。このようなナノシート間距離の減少により波が形成される理由は、Helfrich-Hurault instability として知られる層状弾性体の変形を考えることで理論的に説明することができる。実際にこの理論計算で得られた情報として、ナノシート面が図 3 で示される正弦曲線に沿って並ぶことが示された。この計算された波の偏光顕微鏡像を Jones Matrix 法でシミュレーションしたところ、実験で観測された像とよく一致し、上述の波形成メカニズムを裏付ける結果となった。

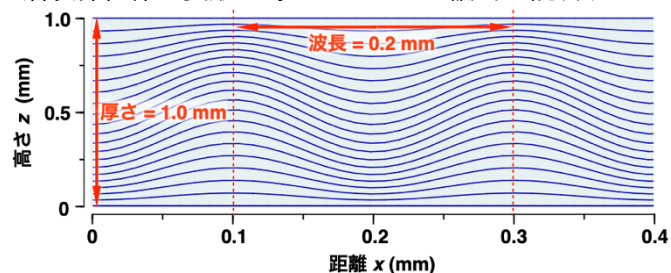


図 3. 波構造におけるナノシートの配向。

(4) 伝播波の制御

前項における理論計算の結果から、伝播波の波長は容器の厚さの平方根に比例することが示唆される。そこで、実際に容器の厚さを $0.5\text{--}2.0 \text{ mm}$ の範囲で変えて波を発生させたところ、その波長を制御可能なことが明らかになった。また、波の伝播速度は、イオンの濃度勾配によって調整可能なイオンの拡散速度と相関があると予想される。そこで、実際に $0.5\text{--}1.5 \text{ mM}$ の濃度の HCl 水溶液を化学刺激として波を発生させたところ、伝播速度の制御にも成功した。

(5) 伝播波の物質輸送機能への展開

自然界において、繊毛の協働によるメタクロナル波は物質輸送を可能とする。これに触発され、本系の伝播波でも物質を輸送することができるのではないかと考えた。これを確認するために、蛍光標識したポリマー微粒子(直径 = $10 \mu\text{m}$)をナノシートのモノドメイン構造に加え、反射モード(ナノシートを可視化)と蛍光モード(ポリマー微粒子を可視化)による共焦点レーザー走査型顕微鏡の経時観察を行った。その結果、すべての微粒子が微粒子のサイズ(直径: $5\text{--}20 \mu\text{m}$)と表面状態(CO_2H 修飾・ NH_2 修飾・修飾なし)によらず、波の伝播と同じ方向・同じ速度で輸送されることが明らかになった。これにより、パッシブな輸送ではなく、波によるアクティブな輸送であることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Koki Sano, Naoki Igarashi, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Takaaki Hikima, Takuzo Aida, Yasuhiro Ishida	4. 巻 11
2. 論文標題 A mechanically adaptive hydrogel with a reconfigurable network consisting entirely of inorganic nanosheets and water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 6026
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-020-19905-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 無機ナノシートを利用した生き物のようなソフトマテリアル	4. 巻 41
2. 論文標題 佐野 航季	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 超分子研究会アニュアルレビュー	6. 最初と最後の頁 10-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 佐野 航季, 石田 康博, 謝 曉晨, 荒岡 史人, 海老名 保男, 佐々木 高義, 相田 卓三
2. 発表標題 無機ナノシートの協働的運動による進行波の発現
3. 学会等名 2019年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koki Sano
2. 発表標題 Propagating Wave by Coherent Motion of Physically Interlocked Nanosheets
3. 学会等名 CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials (CEMSupra 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koki Sano, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Takuzo Aida, Yasuhiro Ishida
2. 発表標題 Spatially and Temporally Ordered Structure of Inorganic Nanosheets
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐野 航季, 石田 康博
2. 発表標題 無機ナノシートと水のみからなる生き物のようなゲル：内部ネットワークの構造組み替えによる力学物性の可逆変化
3. 学会等名 第32回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐野 航季, 海老名 保男, 佐々木 高義, 石田 康博
2. 発表標題 無機ナノシートからなる生き物のようなハイドロゲル
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Koki Sano
2. 発表標題 Dynamic Assembly of Colloidal Nanosheets
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting: Emergent Nonequilibrium Dynamics in Soft Materials (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐野 航季, 海老名 保男, 佐々木 高義, 石田 康博
2. 発表標題 無機ナノシートと水のみからなる、生き物のように力学物性を变化させるハイドロゲル
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------