

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 25 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655001

研究課題名（和文） 自律物性振動材料の創成と応用

研究課題名（英文） studies on self-oscillating functional systems

研究代表者

並河 英紀 (NABIKI HIDEKI)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：30372262

研究成果の概要（和文）：化学振動をスイッチングトリガーとして導入することで、光・熱・電気刺激など外部インプットが不要な自律的物性振動スイッチング材料の創出を達成した。具体的には、非線形化学振動のモデルである pH 振動を pH 応答性ナノ粒子と組み合わせたことによる自律的光学物性スイッチングの発現に成功し、また、生体内非線形空間現象のモデルである pH 波をマイクロ流路内で発現させ、これを利用したナノ物質輸送などにも成功した。以上の一連の研究成果は、生体機能の一つである非線形現象を人工的システムに導入することで自律振動システムを構築することに成功したモデル系であり、今後の継続的な研究により更なる発展が期待できるものである。

研究成果の概要（英文）：By using chemical oscillation, we have succeeded in fabricating functional systems that can undergo spontaneous switching without any external stimuli. With coupling between pH oscillator and pH-responsive metal nanoparticles, autonomous oscillation (in other word autonomous switching) in optical properties between associated surface plasmon and isolated surface plasmon modes was appeared under CSTR condition. Furthermore, we have also succeeded in an autonomous mass transport in nanochannel by coupling between pH-wave propagation which is driven by reaction-diffusion phenomenon and nanochanel. All these results indicate that the use of non-linear chemical reaction that is the origin of self-oscillation in biology is quite useful to create an artificial system that can undergo autonomous oscillation without applying physical energy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	0	2,000,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	330,000	3,430,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：溶液・コロイド

### 1. 研究開始当初の背景

1906年、化学波を含めた非線形化学反応に関する最初の実験的論文として本研究で取り扱う化学波（空間伝播）の発生が報告された。その後、BZ反応として知られている時間的振動反応が1958年に報告され、それ以降、化学的・数理的な基礎研究が世界的に広がった。その後、BZ反応の光応答性を利用したデータ記録に関する応用研究（L. Kuhnert et al., Nature 1989, 337, 244.）や、化学波を「情報の波」と置き換えることで微小論理ゲート（O. Steinbock et al., J. Phys. Chem. 1996, 100, 18970.）や化学的ダイオード（K. Agladze et al., J. Phys. Chem. 1996, 100, 13895.）を構築した応用研究なども報告されてきたが、化学波の最初の発見から1世紀以上経過した今も、非線形化学に関する研究は基礎的内容が主である（例えば、非線形や反応拡散系現象に関する Gordon Research Conference において、基礎研究論文が応用研究論文より圧倒的多数を占めていることなど）。そうした背景には、非線形化学の複雑性が影響している。複雑な化学反応に対して、化学者は反応経路を突き止めるための系統的基礎研究を行い、数理学者はそれを記述するための微分方程式を構築することを目指している。この様な非常に複雑な非線形化学反応であるがゆえに、その応用研究へ着手する研究の潮流が希薄となっているのが現状である。

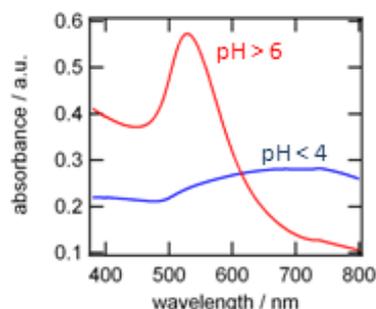
### 2. 研究の目的

上記の背景の下、本研究では（1）化学振動をトリガーとして他の物性振動を誘起する普遍的概念を提唱し、（2）その実験的デモンストレーションとしてナノ粒子の光学的・磁気的物性振動現象を発現させ、（3）これら機能を積極的に利用した機能性材料の開発例を提示することを目的とする。この目標に向けて本研究を推進することにより、原理・手法ともに従来にない新技術・材料が創成される。各要素技術の発展がすぐにそれぞれのオリジナルな技術として発展する可能性を持っている。さらにこの概念を世界に先駆けて提唱することで、自律的な物性制御能を有する材料創成に関する世界的技術競争を刺激し、従来の技術の延長線上ではない飛躍的なデバイス性能の進歩が期待できる。

### 3. 研究の方法

まず、pH変動により材料の状態（物性）を変化させるシステムを構築するが、そのモデルとして本研究ではpH応答性ナノ粒子を用いる。ナノ粒子系を利用する理由は、ナノ

粒子のpH応答性はナノ粒子表面の修飾分子のpKaで決定されるにも関わらず、ナノ粒子の物性は構成する材料（貴金属、磁性金属、誘電体など）に依存して異なるため、多岐にわたる物性の呈示が可能であり自律物性振動材料のモデルとして魅力的である。本系では、pH振動の範囲内にpKaを有する分子にて修飾し、低pHではプロトン化状態のvan der Waals引力により粒子は凝集する一方、高pHでは脱プロトン化状態の電気二重層斥力により分散し（Langmuir 2006, 22, 10927）、分散状態がpKa前後でスイッチする系を構築した（図1）。得られたナノ粒子をCSTR型のpH振動システムに導入し、反応系内のpHおよび貸し吸収スペクトルとin-situ同時計測し、溶液内におけるpH振動とナノ粒子の物性振

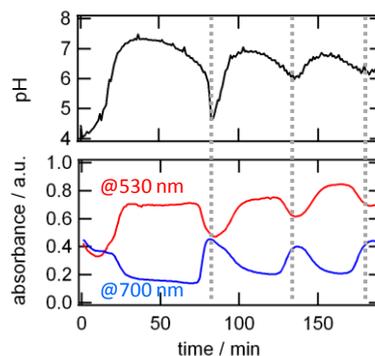


動との同期性を検証した。

図1. 合成したAuナノ粒子の各pHにおける貸し吸収スペクトル. pKa(=5)の前後において、特性がスイッチしていることが分かる。

### 4. 研究成果

図2には、pH振動中の水溶液のpHと波長



530 nmと700 nmにおける吸光度の経時変化を示した。

図2. pH振動水溶液内の（上）pHおよび（下）各波長での吸光度の経時変化。

pH変化からは明確なpH振動現象の発現が確認され、また、これと同期して溶液内Auナノ粒子の光物性がスイッチングしている様子が分かる。以上の結果は、pH振動と人工的な材料を組み合わせることで、生体内機能を模倣した自律物性振動システムが構築できることを示している。また、Auナノ粒子の添加に伴いpH振動特性に変調が現れることも確認されており、これは、非線形化学反応に対するAuナノ粒子の触媒作用の発現可能性を示唆するものであり、この点も今後の研究展開が期待できる点である。

また、本研究では更に空間的なpH振動であるpH伝播現象をマイクロ流路内で発現させたところ(図3)、pH波の伝播により流路内のナノ粒子が輸送される現象が確認された(図4)。

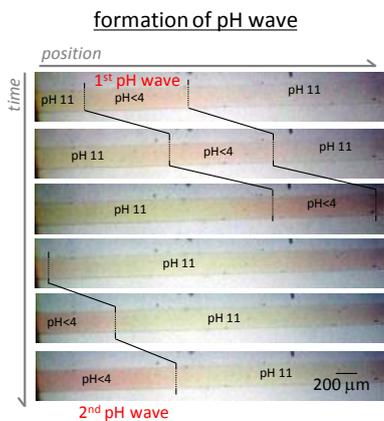


図3. マイクロ流路内を伝播するpH波の顕微鏡写真。

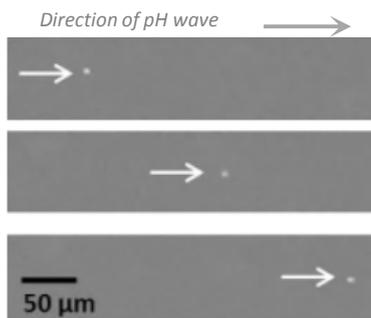


図4. pH伝播マイクロ流路内でのナノ粒子の輸送挙動の顕微鏡写真。

本成果は、振動反応による化学エネルギーを駆動エネルギーとした物質輸送であり、従来の物理的エネルギーを利用した系とは本質的に異なり、外部制御が困難のナノ流路あるいは生体内における分子輸送などへの応用

が期待される。また、pH波と輸送粒子のダイナミクスを定量的に評価した結果、図5に示されるように両者はほぼ同一速度で同一方向へと移動していることがわかる。つまり、粒子の輸送速度はpH波の伝播ダイナミクスにより制御が可能であることを示している。この点を更に発展させるため、本研究ではマイクロ流路の形状によるpH波伝播ダイナミクスの制御も行った(図6)。

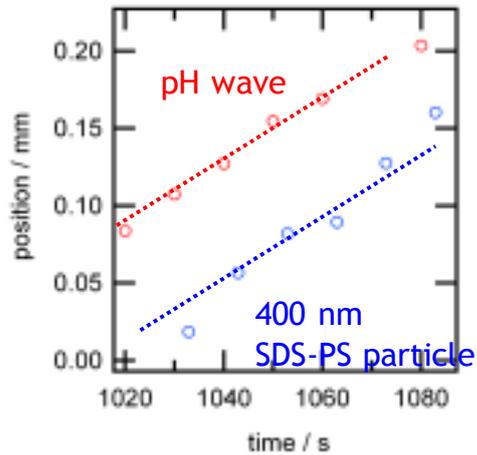


図5. マイクロ流路内を伝播するpH波と、その中で輸送されている粒子の移動ダイナミクスの比較。

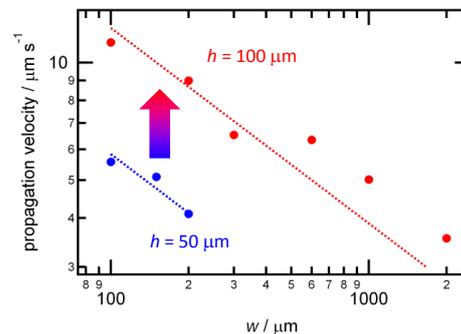


図6. マイクロ流路の幅(w)および高さ(h)と伝播するpH波の速度の関係。

図6より、マイクロ流路内を伝播するpH波のダイナミクスは流路形状により制御化能であることが明確である。つまり、マイクロ流路の設計を厳密に行うことで、流路内での物質輸送の方向および速度の精密制御が可能であることが示された。

以上の成果は、生体内機能である自律振動能の発現原理である非線形反応を人工材料・人工空間へ導入することで、化学エネルギーで駆動される物性スイッチングシステム・物質輸送システムが構築可能であることが示され、生体機能模倣の新たな可能性を発掘することに成功したと言える。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

1. H. Nabika, T. Oikawa, K. Iwasaki, K. Murakoshi, K. Unoura, “Dynamics of gold nanoparticle assembly and disassembly induced by pH oscillations”, J. Phys. Chem. C 116(10), 6153-6158 (2012).
2. H. Nabika, M. Sato, K. Unoura, “pH-wave propagation in the microchannel modified with pH-responsive molecule” e-J. Surf. Sci. Nanotech. 10 (2012), 50-54, (2012).
3. H. Nabika, K. Fukagawa, K. Murakoshi, “Enhanced Molecular Filtering at Nano-channel by using Self-spreading Lipid Bilayer as Molecular Transport and Filtering Medium”, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. (in press).
4. T. Motegi, H. Nabika, K. Murakoshi, “Enhanced Brownian Ratchet Molecular Separation using a Self-spreading Lipid Bilayer”, Langmuir (in press).

[学会発表] (計9件)

1. 並河英紀、非線形反応の機能性材料化学への応用、2011 高分子・ハイブリッド材料研究センター若手フォーラム、2011.12.21、東北大学 (仙台)
2. 並河英紀、非線形化学反応を利用した機能性空間材料の創成、第4回山形大学理学部工学部無機化学系交流セミナー、2011.11.23、山形大学 (山形)
3. 並河英紀、非平衡振動反応を利用した物質操作、平成23年度化学系学協会東北大会、2011.9.17、東北大学 (仙台)

[その他]

ホームページ等

<http://www-kschem0.kj.yamagata-u.ac.jp/~nabika/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

並河 英紀 (NABIKA HIDEKI)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：30372262