

反応拡散現象で制御する金属ナノ粒子の自己組織的パターンの形成

(山形大院理) ○佐藤真美・鵜浦啓・並河英紀

【諸言】外的要因に依存せず自律的に時間的・空間的に規則性を有するパターンを構築する自己組織化現象は、動物の体表、脳波、心臓の鼓動等生命現象にも関わる重要な自律機構として作用している。こうした自律現象を模倣し、自己組織化によって微細空間にパターンを形成することはナノテクノロジーにおける重要な技術となる。自律的な規則パターン形成現象の代表的な例に 2 つの共沈化学種の拡散及び沈殿形成反応により、時空間的に周期性を有するパターン構造を形成する周期的沈殿現象(リーゼガング現象)がある。その構造多様性から先端機能性材料への応用が検討されており、これまでに様々な化合物系での研究が進められている。しかしながら、沈殿反応に限定される原理的制約により、パターン化可能な化合物はイオン結晶が主であった。本研究ではさらなる応用ならびに生体内の時空間振動の新たなモデル構築のために、沈殿形成反応の代わりに化学反応の時空間的な制御に基づいたリーゼガング現象の発現を目標とし、その一例として金属ナノ粒子の自己組織パターンの析出を目指した。

【実験】10%ゼラチン溶液を 70℃で 30 分加熱攪拌した後、硫酸ナトリウムと還元剤として働くクエン酸カリウムを加えさらに 3 分加熱攪拌した。これをシャーレに流し入れ、室温まで放冷した後、2 時間真空乾燥させる事で還元剤含有ゼラチン媒体を得た。その後、1 M 硝酸銀水溶液に約 15 日間浸漬させた 8%アガローススタンプ(直径 7 mm)をゼラチン媒体上に置き、 Ag^+ イオンをゼラチン媒体中へ拡散させた。その後のゼラチン中における変化を光学顕微鏡にて観察した。

【結果・考察】 Ag^+ イオンの拡散開始から 4 時間後には、ゼラチン内に同心円状の茶褐色のパターンが析出していた(図 1)。得られたパターンを切り出し内部に含まれる反応生成物の TEM 観察を行なったところ、平均面間隔が 2.394 Å で直径数 nm 程度のナノ粒子が観察された。この面間隔はバルクの Ag の(111)面の面間隔 2.4 Å に近似していることから、

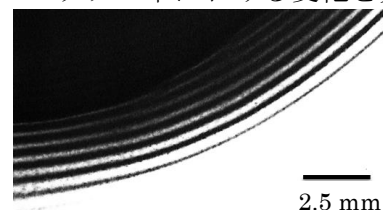


図 1. クエン酸-硝酸銀パターン。
反応開始 4 時間後。

ゼラチン内部に析出した茶褐色のリングパターンは、クエン酸による Ag^+ イオン還元反応で析出した Ag ナノ粒子である事が示唆された。また、リーゼガングと類似したパターンが形成された事から、ゼラチン内では一様に Ag^+ イオンの還元反応、核形成、粒子成長反応が進行しているのではなく、周期的な時空間領域においてのみ自律的にナノ粒子を集合化させるプロセスが進行しているものと考えられる。以上、本研究では従来の沈殿形成反応から脱却し、世界で初めて化学反応の時空間制御に基づいた金属ナノ粒子パターン析出に成功した。

Self-assembly of metal nanoparticles controlled via reaction-diffusion system

M. SATO, K. UNOURA, H. NABIKI (Yamagata Univ., nabika@sci.kj.yamagata-u.ac.jp)

We have succeeded in the appearance of Liesegang rings by “chemical reaction”-diffusion phenomenon. As the model experiment, the present paper gave Liesegang rings consisted of silver nanoparticle with an average diameter of 5 nm. Differently from conventional Liesegang caused via “precipitation reaction”-diffusion systems, our finding opens up novel strategies to fabricate nano- and microscale assembled patterns consisted of any materials that can be yielded from chemical reactions.