

平成26年5月21日
山形大学

100年の歴史を持つリーゼガング現象に新しいメカニズムを発見

- 独自の化合物を用いた新しいメカニズムのリーゼガング現象の発現に成功
- 金属ナノ粒子が集積化した同心円状の周期構造が簡単に作成できる
- 自然界の周期構造形成に対する新しいモデルとして、また、様々な化合物の周期的構造を利用した先端機能性材料への応用に期待

研究成果の概要

山形大学理学部の並河教授の研究グループは、100年以上のリーゼガング現象の研究の歴史の中において、全く新しいメカニズムの現象を発見しました。

19世紀末に発見されたリーゼガング現象は、水に溶けにくい物質（難溶性塩など）がゲル中で周期構造を描いて析出する現象です（例：図1）。この現象は、自然界の周期構造（図2、メノウなど）の形成過程の謎を紐解くモデル系としてだけでなく、近年では、新しい機能性材料としての産業応用などとしても注目されています。しかし、膨大な研究がなされてきたにもかかわらず、析出可能な物質は難溶性塩に限定されていました。今回は、難溶性塩に限定される機構的限界を打ち破り、金属ナノ粒子が周期構造を描いて同心円状に析出する、新たなメカニズムのリーゼガング現象を発見しました（図3、図4）。本成果は自然界の周期構造の謎解明に向けた新しいモデルを提案するとともに、得られた様々な周期構造が光学的・磁氣的・電子的機能が付加された先端機能材料として応用されることが期待されています。

論文発表の概要

研究論文名： Liesegang Patterns Engineered by a Chemical Reaction Assisted by Complex Formation（錯形成を伴う化学反応によるリーゼガングパターン）

著者： Hideki Nabika, Mami Sato, Kei Unoura

公表雑誌： Langmuir（アメリカ化学会論文誌）、DOI: 10.1021/la5003786

公表日： 2014.04.25（オンライン公表日）

お問い合わせ先

山形大学理学部 教授 並河 英紀（なびか ひでき）

TEL&FAX: 023-628-4589

E-mail: nabika@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

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

追加説明資料

(背景)

リーゼガング現象とは、電解質を含むゲル中に、その電解質と沈殿を生じる別の電解質を混合した際、ゲル中にて規則的な縞模様（例えば、図1の様な同心円状の縞模様）を描いて沈殿が析出する現象であり、R. E. Liesegangにより1896年に発表されました。リーゼガング現象により得られた周期構造は、自然界でつくられる様々な周期構造に類似していることが知られています。例えば、図2にはメノウの写真を示してありますが、中心部から同心円状のリングが幾重にも繰り返されている構造は、化学的に作られるリーゼガングリング（図1）に酷似していることが一目瞭然です。この事からも、リーゼガング現象は、自然界における周期構造形成の機構を明らかにするためのモデルとして利用され、自然現象を深く理解する上でのツールとして研究されてきました。また、リーゼガング現象は大型装置を利用することなく、化学反応のみで微細な周期構造をゲル薄膜内に構築できる特徴を有していることから、環境負荷の小さいグリーンフレンドリーな微細加工技術としても近年注目を集め、更に、得られた周期構造は新しい先端機能材料としての利用も期待されております。つまり、リーゼガング現象とは自然現象の理解から先端材料への応用まで幅広く注目している現象であります。

しかしながら、これまでに膨大な研究がなされてきたにもかかわらず、析出可能な物質は難溶性塩に限定されており、自然界の周期構造形成機構を理解するためのモデルとしても、また、得られた周期構造の先端機能性材料としての応用を考える上でも改良する余地が残っていました。

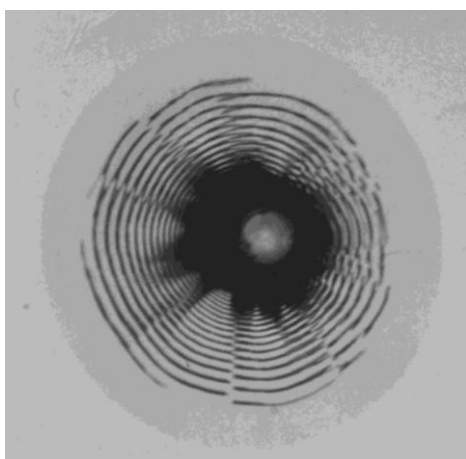


図1. 厚さ1 mmのゼラチン薄膜内で AgNO_3 と $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ を混合して得られた同心円状のリーゼガングパターン。リングの部分が Ag_2CrO_4 が沈殿析出している領域である。画像：H. Krug et al., J. Phys. Chem. A, 1999, 103, 7812より引用。



図2. 自然に作られる同心円状のパターンが見られるメノウ。中心部分から同心円のリングが幾重にも繰り返される構造は、図1で見られる化学的に作られる同心円状のリーゼガングパターンに酷似している。画像：<http://www.weblio.jp/content/%E7%91%A A%E7%91%99>。より引用。

(研究成果)

この様な背景の中、反応を進行させる場所であるゼラチン薄膜の中に存在するアミノ酸の性質を上手に利用することで、これまでの制約であった「難溶性塩」以外の化学反応生成物で構成されたリーゼガングリングを発現させることに成功しました。つまり、ゼラチン薄膜内で「アミノ酸に配位した金属イオン」と還元剤とを化学反応させることで、その反応生成物である金属ナノ粒子が同心円状に集積化したリーゼガングリングを得ることに成功しました(図3)。得られたゼラチン薄膜の写真(図3)より、中心から外側へ同心円状のリングが幾重にも繰り返されている様子が分かり、従来のリーゼガング(図1)やメノウ(図2)などと酷似した構造が得られました。しかしながら、リングを構成しているのは、従来型のリーゼガング現象における難溶性塩ではなく、金属ナノ粒子(図4)でありました。図3で見られるリングの色がオレンジ色であることも、リングを構成している物質が金属ナノ粒子であることを示しています。以上より、これまでとは異なる反応機構・反応メカニズムのリーゼガング現象を発現させることに成功しました。

以上、今回の研究により、100年以上の歴史の中で難溶性塩でのみ析出が可能であった化学的リーゼガング現象に対して、化学反応生成物での析出も可能な、全く新しいメカニズムのリーゼガング現象を発現させることに成功しました。

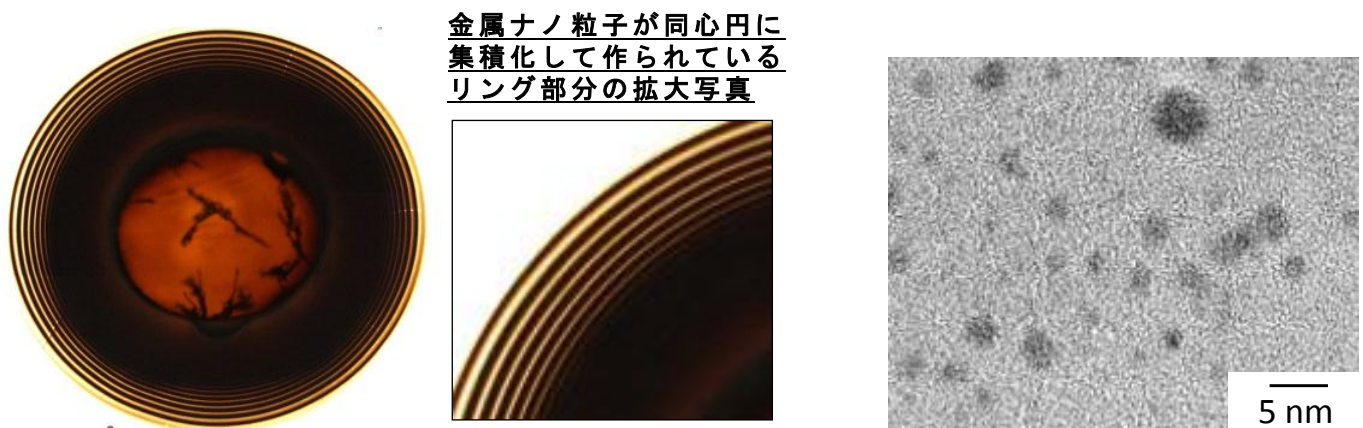


図3. 金属ナノ粒子のリーゼガングリングが現れたゼラチン薄膜を上から撮影した写真. オレンジ色のリングの部分に金属ナノ粒子が析出している領域. 画像: H. Nabika et al., Langmuir (DOI: 10.1021/la5003786)より引用.

図4. 図3のオレンジ色リング領域に含まれる金属ナノ粒子の電子顕微鏡写真. 画像: H. Nabika et al., Langmuir (DOI: 10.1021/la5003786)より引用.

(今後への期待)

今回の研究で発見された新しいメカニズムは、メノウに代表される自然界の周期構造形成の謎を紐解く新しいヒントとなる可能性を持っています。化学的・数学的理論研究との共同研究も行いながら、その謎に迫りたいと考えています。更に、図3で示された周期構造を有する人工材料は、光学的・磁氣的・電子的に特徴的な性質を示すことがあります。様々な性質・形状の周期構造を作成することで、今までにない性質を備えた先端機能材料へと応用できると考えています。