

光分解反応に連動した自己駆動油滴ダイナミクス

(神奈川大理*, 豊田理研**) ○鈴木健太郎*, 中山直之*, 菅原正**,

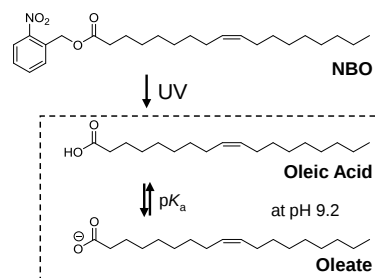
Self-driven Motion of Oil-droplet Accompanied by Photo-chemical Reaction

(Kanagawa Univ.*, Toyota Phys. Chem. Res.**)

Kentaro Suzuki*, Nakayama Naoyuki*, Tadashi Sugawara*,**

【序】自らの内部で起こる化学反応を利用した分子集合体の示す「動き」は、生命現象に普遍的に見られるだけでなく、新しい物性現象としても近年注目を集めている。我々は、表面を界面活性剤で覆われた、o/w エマルション中の油滴が、その表面や内部での化学反応を利用して自ら動きを作り出す現象について研究を行ってきた[1]。一般に、自走性油滴の駆動力は、油滴表面の表面張力の勾配に基づくマランゴニ効果に起因する。もし、この表面張力の勾配の原因となる化学反応を、外的刺激で制御することができれば、従来にない刺激応答型の自走性油滴の構築が期待される。

そこで本研究では、化学反応を引き起こす外的刺激としての紫外線に応答する油滴駆動系の構築を目指し、オレイン酸のケージド化合物である、オレイン酸 2-ニトロベンジル(NBO)を合成した。疎水性分子 NBO は、紫外線による光分解反応によって、オレイン酸を与え、さらに、オレイン酸は塩基性水中では酸解離平衡により界面活性のあるオレートへと変化する。従って、塩基性水中で形成された NBO を主成分とする油滴に、紫外線照射することでその表面張力を任意に変化させ、さらにそれに連動した「動き」を引き出せるものと期待される。



【実験】高純度オレイン酸(99%以上)より合成した NBO に、界面活性剤としてのオレイン酸を 2%(v/v)加えた油状物 1 μ L を、pH 測定用標準ホウ酸ナトリウム緩衝液(pH 9.2) 1 mL に加え、ボルテックスミキサーで数十秒間振盪することで、直径 100 μ L 程度の油滴を含む分散液(o/w エマルション)を得た。この分散液を封入したガラスプレパラートを光学顕微鏡ステージに置き、サンプル側方より紫外線 (中心波長 365nm, 照度 30 - 100 mW/cm²)を照射し、その前後の挙動について直接顕微鏡観察した。

【結果】プレパラートに封入された油滴分散液中の NBO の光分解反応の効率を、UV スペクトルのピーク($\lambda = 255$ nm)の減衰から求めた(Fig. 1)。照度 30-100 mW/cm²の紫外線を用いた場合、少なくとも照射直後から数分の間は、照射時間に比例した光分解反応が進行することが確認された。また、その際の反応速度は、照度依存性を示し、2 %/min (30 mW/cm²), 4 %/min (50 mW/cm²), 10 %/min (100 mW/cm²)と見積もられた。

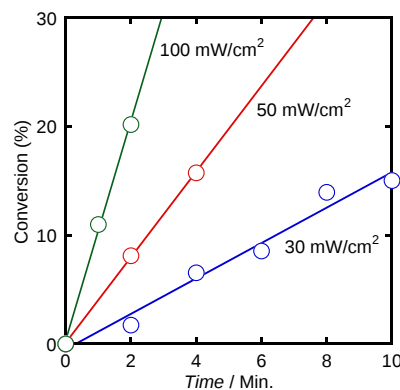


Fig. 1 UV スペクトルより求めた NBO 光分解率の時間依存性

油滴に紫外線を照射した際の変化を顕微鏡観察した(Fig. 2 挿入図)。直径 100 μm の油滴に紫外線(30 mW/cm^2)を照射したところ、照射開始直後から約 100 秒までの間は、油滴内部や周辺の水相に緩やかな流れが確認されるものの、油滴の位置はほとんど変化しなかった(Fig. 2)。照射時間が 100 秒を超えると、油滴は明確な直線運動を開始した。なおこの遅延時間は、試料ごとに異なる。直線運動は、少なくとも十分間以上持続可能であるが、紫外線照射をやめると速やかに静止した。照射後静止した油滴に紫外線を再照射すると、再び運動を開始する。その際、再照射までの時間を十分長く置いた場合は、一回目と同様遅延のある運動が確認されたが、30 秒以内に再照射した場合は遅延なく運動が再開された。運動の開始と再開は、複数回繰り返すことができた。また、油滴の進行方向は、常に紫外線源に近づく方向に限られた。従って、紫外線照射中、あるいは照射後に、光源の位置を変化させることで、油滴の運動方向を任意に変えることができる。これらの性質を利用することで、油滴にさまざまな軌跡を描かせるられる(Fig. 3)。

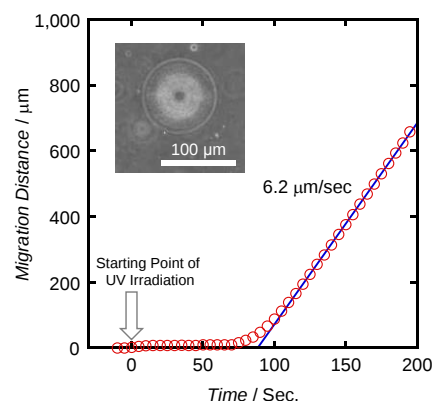


Fig. 2 紫外線照射により移動する油滴の移動距離の時間変化

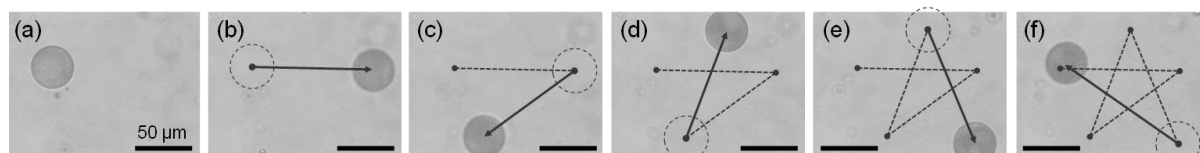


Fig. 3 紫外線光源位置のハンドマニピュレーションによる油滴運動の制御の例

【考察】、紫外線照射中、NBO 油滴が指向性の高い「正の走光性」を示す理由は、球形の油滴に照射された紫外線が、光源に近い側のほど効率的に光分解反応を起こすためであると考えられる(Fig. 4)。これにより、光源に近い側ほど光分解反応に伴うオレイン酸の生成は多くなり、表面張力がより低下

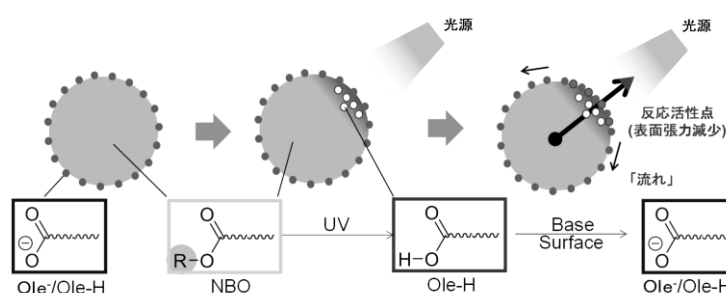


Fig. 4 正の走光性のある油滴の運動の推定機構

する。この機構により出現する表面張力の勾配は、照射面を上流とする水の流れを生み出し(マランゴニ効果)、油滴自体を光源側に押し出すため、正の走光性のある運動が誘起される。一方で、紫外線照射後運動開始までの遅延時間が存在することは、これだけでは説明できない。詳細な機構は明確ではないが、紫外線照射終了後に油滴の移動が停止しても、油滴の内部流はしばらく継続するため、それが持続している間はマランゴニ流が再開しやすいことが理由として考えられる。

参考文献

- 1) M.M. Hanczyc, T. Toyota, T. Sugawara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9386-9391 (2007); T. Toyota, T. Sugawara *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5012-5013 (2009); K. Suzuki, T. Toyota, K. Takakura, T. Sugawara, *Chem. Lett.* **38**, 1010-1015 (2009) [Highlight Review].