

メゾスコピック系の微小重力化学

北海道大学 辻井薫¹⁾、東京工業大学 石川正道²⁾

Mesoscopic Chemistry under Microgravity

Kaoru Tsujii and Masamichi Ishikawa

1) Institute for Electronic Science, Hokkaido University (CRIS Building) N-21, W-10, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 001-0021, E-Mail: tsujik@es.hokudai.ac.jp

2) Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8502, E-Mail: ishikawa@iem.titech.ac.jp

Abstract: Chemistry research under microgravity is an emerging subject in ISS utilization. Mesoscopic chemistry is a research field related to colloidal and interfacial chemistry concerning particles or fluid interfaces with relatively large sizes and weak interfacial interactions. Gravity significantly affects their dynamics in fluid mediums, and hinders the measurements of their original properties. In the discussion of H18-WG Meetings, we focused the following subjects for future ISS and other microgravity experiments; 1) Colloidal behaviors in critical fluids, 2) Chirality control in photochemical reactions utilizing the supercritical fluid dynamics, 3) Formation of mesoscopic structures by self-organization, 4) Contact angle and curvature between two droplets of different fluids.

Key words; Mesoscopic chemistry, Colloid, Interface, Microgravity, Space station

化学は基本的に分子／原子を扱う学問であり、それ故に重力の影響を殆ど受けることはない。しかしながら、化学の分野においても、分子が集合し対象とする系が大きくなると、重力の影響を受けるようになるのは当然のことである。この重力の影響が現れる化学の分野に、メゾスコピック系の化学がある。メゾスコピック系とは、対象とする物質のサイズを規定する概念であり、その研究対象は問わない。対象が物理現象であれ、化学現象であれ、生物現象であれ研究対象となる。その意味で、本研究班WGの研究は学際的である。そこで本WG研究活動の目的は、微小重力下で顕著となるメゾスコピック系の化学を学際的に研究し、新しい化学分野の開拓を目指すことにある。

平成18年度の活動では、特に微小重力の影響が顕著となるテーマを中心に検討し、微小重力実験提案に向けてその意義を明確にした。その成果を基に、国際共同ミッション推進研究「国際宇宙ステーション搭載その場観察装置を利用した超臨界流体研究の推進」に応募した。

また、化学の分野で「微小重力化学」は周知されている状態からは程遠く、まだまだ未開拓の分野である。そこで、研究者コミュニティを拡大するため、各種の学会や研究所においてシンポジウム等を開催し、周知を図っている。その活動についても、簡単に紹介する。

1. 微小重力実験提案に向けての研究活動

本活動としては、当面の目標として、地上実験の公募に採択されるテーマを作り上げることに重点をおいている。以下に、その具体的な研究テーマの説明を行う。

(a) 臨界点近くにおけるコロイド粒子の挙動

コロイド科学の最も重要な課題の一つは、粒子間に働く相互作用の解明である。粒子間相互作用の研究は、これまで実験的にも理論的にも、「一様な媒体中での現象である」ことが前提とされてきた。すなわち、媒体の物性（誘電率、塩濃度、粘度など）は変化しても、媒体自体がゆらぐことは考慮されていなかった。しかし臨界点近傍では、流体中に大きな密度ゆらぎが存在する。そのような媒体中でのコロイド粒子の挙動についてはほとんど知られておらず、全く新しい研究分野である。実験の実施が困難であったために、理論的な検討もできる状態ではなかったのである。

コロイド粒子は、媒体の密度ゆらぎの影響を強く受けて、いわゆる non-Brownian 的な挙動をすると予想できる。分散媒分子が協同的に運動していると考えられるからである。さらに、コロイド粒子間の相互作用も影響を受け、分散安定性が大きく変化すると期待される。地上では、臨界密度ゆらぎに重力の影響による異方性が現れる。そのため、コロイド粒子の運動に及ぼすゆらぎの影響を、均一なゆらぎ場を保持しながら観測するには、重力を除くことが

必須の条件となる。また、微小重力下ではコロイド粒子の沈降の影響も回避できる。すなわち微小重力環境は、コロイド科学の実験に「等方的な臨界密度ゆらぎの場」を導入できる点で重要である。

本年度は、適切な軌道上実験機会として、国際宇宙ステーションに搭載される JAXA 開発の SCOF、CNES（フランス宇宙庁開発）の DECLIC などの利用を想定して、実験内容、実験装置とのインターフェースなどの検討を行った。

(b) 超臨界ダイナミクスを利用したキラル光化学反応制御

CO₂中で光不斉反応を行うと、生成物の光学純度(enantiomeric excess : ee)が、CO₂の臨界点付近で大きく変わる現象が見出されている。例えば、(Z)-Cycloocteneに光増感剤の存在下で光を照射すると光異性化反応が起こり、(R)-および(S)-E-Cycloocteneが生成するが、(S)-E-CycloocteneのeeがCO₂の臨界点付近で大きく上昇する[下記論文i]。これは、キラルな光増感剤と反応物の活性複合体から生成物に変化する時の活性化エントロピーが、SとRで異なるからである。その理由として、溶媒(CO₂)和するクラスターの大きさのゆらぎが関係していると考えられる。同様な現象は、光極性付加反応においても観測されており[下記論文ii]、超臨界状態に特有の普遍的な現象と考えられる。臨界ゆらぎが支配する現象として、微小重力化学に相応しい課題である。

しかしながら、臨界点近傍では測定データに大きなばらつきが生じており、微小重力下で達成される安定した臨界状態においてデータ取得することは、クラスターサイズを正確に求めるうえで非常に重要となる。そこで、より正確なデータを求め、さらには本現象の重力依存性を明らかにするために、旋回腕を用いた過重力実験、航空機を用いた微小重力実験を目指して、実験装置などの検討を行った。これらの検討にもとづき来年度過重力実験、航空機実験などを実施する予定である。

i) Saito, R.; Kaneda, M.; Wada, T.; Katoh, A.; Inoue, Y. *Chem. Lett.* **2002**, 860-861.

ii) Nishiyama, Y.; Kaneda, M.; Saito, R.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6568-6569.

(c) 自己組織化パターンの重力による制御

自己組織化による規則的パターン形成を利用することで、リソグラフィなどの従来技術を使うことなく、高分子やナノ微粒子のμmサイズの加工を実現する技術の開発が進展している。たとえば、高分子やナノ微粒子の希薄溶液からキャストする過程で形成される散逸構造と基板上における規則的

な撥水現象が組合わさることによって、数十nmから数十μmの大きさの周期性をもつメゾスコピック領域の規則構造が自発的に形成される。

この現象の典型的な一つの例は、一定の湿度下で高分子溶液をキャストした時に得られる規則的な多孔質ハニカム・フィルムである。このフィルムの孔の配列は、レーザー光を照射すると見事な回折パターンが見られる程に規則的であり、各種の応用が期待される。実際、このフィルム上での細胞培養は、平らな表面上とは全く異なる結果を与えており、再生医療への応用研究が熱心になされている。この規則的なハニカム・フィルムは、高分子溶液が乾燥する過程において、その表面に水蒸気が凝縮し、水滴が規則的に並んだ後に、それが蒸発することによって形成されることが解っている。

また別の例としては、このようなキャスト現象では、溶液と基板のメニスカス界面においてフィンガリング不安定性(マランゴニ対流に基づく周期的な濃縮現象)が形成される。さらにこの不安定性を起源とする規則的な縞状構造が溶媒の蒸発に伴って形成され、ストライプが基板に対して撥水することで、島状の高分子ドットが規則的に配列する。この様に、条件の設定を変えることによって種々のパターンが得られ、広い応用が可能な技術として期待されるのである。

散逸構造の形成は一般的な物理現象なので、ナノ微粒子にも適用できる。粒径のそろったポリスチレンやシリカ微粒子を水溶液に分散させ、溶液を固体基板にキャストする。すると、溶液中の微粒子濃度に応じて、フィンガリングから生じたストライプ構造が形成され、個々のラインにはナノ粒子が細密に充填された単層構造が形成される。また、濃度を高くすれば、ラインの方向は溶媒の後退方向に対して垂直になる。これは、スティック・スリッパ現象(飲み残したコーヒーカップに形成される同心円状のコーヒーの染み)であり、微粒子が連続した薄膜層を形成して、後退方向に平行に規則的な周期構造を形成する。これらの規則構造について微視的な粒子の集積状態を調べてみると、ラインに大きな粒子が選択的に集まる形で相分離が見いだされる。

キャスト溶液のメニスカスのような微小領域では対流と表面張力は拮抗しており、対流を支配する重力の制御は散逸構造形成に著しい影響を及ぼす。これらの結果は、nmからμmにかけたメゾ領域における自己組織化による構造形成が、重力、表面張力などのバランスによって多様に制御されることを示している。重力をコントロールすることによって対流と表面張力のバランスを制御できれば、散逸構造形成の制御とその形成の本質的理解が進むとともに、地上では形成されない新たなメゾスコピックパターンの形成が期待される。すなわち、自己組織

化による微細加工の多様性が広がることになる。

そこで、本年度地上における予備的研究として、旋回腕を利用した過重力下での実験を行い、自己組織化パターンが変化するかどうかを確認する。さらに、来年度は航空機などを利用した微小重力実験を実施し、重力による自己組織化パターンの制御が可能かどうかを見極める。

(d) 航空機による無重力実験コンテスト：2種液体の自由接触界面の形状

混じり合わない2種の液体が接触し、自由界面を形成すると、その形状は接触円周上における表面（界面）張力の釣り合いと、接触面におけるラプラス圧の釣り合いによって決まると考えられる。この検証は、科学的にはさほど新規性は無いが、教育的意義は大変大きいと考えられる。自由接触液滴の写真がきれいに撮れれば、世界中の界面科学の教科書に取り上げられると思われる。しかしこの実験は、地上では重い液体の上に軽い液体を載せて濡れを観測せざるを得ないため実現不可能で、微小重力が必須である。

(e) ゼオライト／コロイド結晶成長研究

高機能性が期待されるナノスケール構造を有するゼオライト／コロイド結晶成長のその場観察研究を実施する。JAXA-SCOFならびにESA-SCDFの相互利用を通じて、より体系的な知見を得るべく、日欧共同研究チームを組織すべく協議を開始した。

2. 国際共同ミッション推進研究の提案

2008年に打ち上げが予定されているJEM搭載実験装置SCOFならびにCNES（フランス宇宙庁）開発の実験装置DECLIC（2008年打ち上げ予定）は、それぞれ溶液系のその場観察装置であり、臨界点近傍ならびに超臨界状態における物理、化学現象の解明に適した実験装置である。また、日欧にはこれらに関して優れた研究を展開している研究チームがすでに存在しており、両装置の相互利用を通じた、国際共同研究を推進することは、実験機会が単に2倍になるというだけでなく、大きなシナジー効果が期待される。そこで、年二回程度の日欧研究者会合を実施し、国際共同研究の構築を行うとともに、SCOF/DECLIC相互の特徴を活かした利用に係わる技術検討を行う。具体的にはITT（International Topical Team）を組織して検討を進めることを目的として、「国際宇宙ステーション搭載その場観察装置を利用した超臨界流体研究の推進」を提案した。

本年10月に奈良で開催されるISPS（International Symposium on Physical Sciences in Space）の前にITTを開催し、これまでの日欧両チームでの研究成果の相互理解を促進するとともに

に今後の共同研究項目と推進方策の検討を行う。また、ISPSで発表を行い、ITT参加者などを募る。また、フランス側との打合せを綿密に行うため、相手国への出張も計画している。

先に述べた、1-(a)および1-(b)の研究テーマがこの国際共同研究の対象となる。

3. 研究者コミュニティ拡大活動

微小重力化学は、まだまだ各種学会でよく認知されている分野ではない。そこで本研究WG活動では、関連分野の研究者達に微小重力化学の意義とその研究内容の例を知ってもらい、研究者コミュニティを拡大する活動を続けている。平成18年度に実施した活動を以下に紹介する。

(a) 第23回宇宙利用シンポジウムで発表（辻井；H19年1月；日本学術会議）：
当WG活動の紹介を発表した。

(b) 第58回コロイドおよび界面化学討論会で、シンポジウムを開催（H17年9月；宇都宮大学）：
コロイド・界面化学は、メソスコピック系の化学の中心分野である。従って、16年度から微小重力化学のシンポジウムを開催し、コロイド・界面化学者達にその意義と面白さを伝えている。毎回100人を超える参加者があり、その目的を果たしている。

(c) 第59回コロイドおよび界面化学討論会で、イブニングセッションを開催（H18年9月；北海道大学）：

18年度では、シンポジウムよりもよりリラックスした雰囲気で行われる、イブニングセッションで紹介した。この場合も数十人の参加があり、盛会であった。

(d) 分子科学研究会シンポジウムで「微小重力化学」のセッションを開催（H18年6月；分子科学研究所）

コロイド・界面化学とは異なる研究者コミュニティに対する活動として、分子科学研究会シンポジウムを開催した。100人以上の参加者をみた。

(e) 日本化学会・コロイドおよび界面化学部会の「コロイド・界面技術者フォーラム」で講演（井口先生；H18年7月；東京理科大の野田セミナーハウス）：

井口先生に自らご講演頂いた。このフォーラムは、講演者と聴講者が一泊して懇親を深める方式をとっているが、夕方の懇親会でも多くの質問があつて、熱心な議論がなされたと聞いている。

4. 参考文献

1) 宇宙航空研究開発機構；基礎化学研究シナリオ案（2004）。