

メゾスコピック系の微小重力化学

元・北海道大学 辻井薫*、東北大学 下村政嗣・藪浩、JAXA 夏井坂誠、
千葉科学大学 坂本 一民、静岡大学 益子岳史、東京工業大学 石川正道、
京都大学 吉川研一・馬籠信之、山形大学 佐野正人、九州大学 鴫田昌之、
お茶の水女子大学 奥村剛

Mesoscopic Chemistry under Microgravity

Kaoru Tsujii, Masatsugu Shimomura, Hiroshi Yabu, Makoto Natsuisaka, Kazutami Sakamoto, Takashi Mashiko, Masamichi Ishikawa, Kenichi Yoshikawa, Nobuyuki Magome, Masahito Sano, Masayuki Tokita and Ko Okumura

*) 5-4-46, Imabuku, Wakayama, 641-0044 (home)

E-Mail: tsujik@gc4.so-net.ne.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 H22-WG Meetings, we focused the following subjects for future ISS and other microgravity experiments; 1)Dissipative structure formation under variable gravity, 2)Synthesis of honeycomb capsules, 3)Effect of gravity on colloidal particles assembly, 4) Movement of liquid droplet by photochemical Marangoni effect, 5)Self-rotation of non-equilibrium charged-colloids pattern under gravity, and 6)Foams and Emulsions.

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様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¹⁾。

平成 22 年度には、最も準備の進んでいる「可変重力下における散逸構造の形成」に対して、航空機実験の機会が与えられた。2/28-3/8 のフライトに向けて、装置製作等の準備を進めている。他の 4 つのテーマについても、重力の効果が確認できた。また、Foam/Emulsion 研究については、ヨーロッパとのトピカルチーム結成のための準備活動を行っている。

1. 微小重力実験提案に向けての研究活動

本年度は、(a)項に示すテーマに集中して、採択された航空機実験の準備を行った。実験の実施は2/28-3/8の4フライトの予定である。

(a) 可変重力下における散逸構造の形成

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(図1)。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。

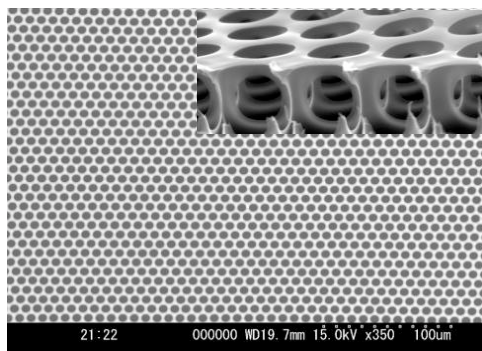


図1：散逸構造形成によって得られる高分子のハニカム・フィルム

また別の例としては、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）が形成される場合がある。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・スリップ現象（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 にかけての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。

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って、自己組織化パターンが変化するかどうかを確認した。その結果、1G できれいに出来ていたハニカム構造は、2G までは辛うじて形成されるが、4G、6G になると消滅し、その代りに対流によるベナールパターンが高分子フィルムの中に固定化された。この結果から、上記の散逸構造形成に重力が大きな影響を与えていることが分かるとともに、美しいハニカム構造を得るためには、より重力の小さい方が有利であることも判明した。

そこで本年度は、2/28-3/8 実施予定の航空機実験を成功させるべく、装置製作、予備実験等の準備を行っている。

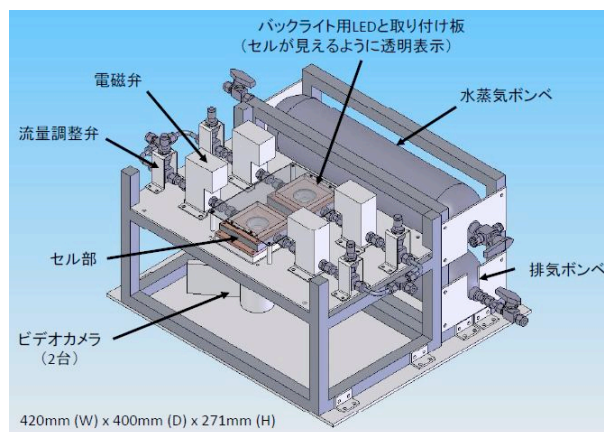


図2：製作中の実験装置

(b) ハニカム・カプセルの作製

上記のハニカム構造は、各種の応用が想定されるため、カプセル状を含むより高次の構造形成が望まれる。そこで、図2に示す様なハニカム・カプセルの作製を目指して、浮遊実験などを試みた。しかしながら、使用している溶媒の表面張力の小ささに由来してハニカム・カプセルの浮遊は、未だ実現していない。そこで、予備的に交差した SiC 細線に溶液を懸垂させて実験を行ったところ、擬似的なカプセルが得られることがわかった (図3 参照)。ただし現状では、カプセル内部の溶媒の蒸発に伴い、カプセルがつぶれてしまう、カプセルを SiC 細線が貫くなど、いくつか課題が残っている。現在は、シリンジ形状などの工夫を行っている。

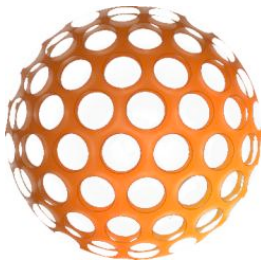


図3: 微小重力下で得られると予想されるハニカム・カプセル

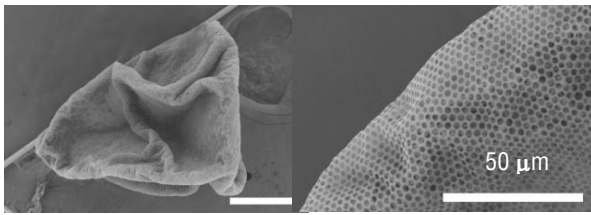


図4: SiC 細線に懸垂させて得られた擬似ハニカム・カプセル

(c) コロイド集積における重力効果

粒径の揃った単分散のコロイドが、比較的濃度において、結晶状に集積した濃厚な相とランダムに分散した希薄な相に分離する現象が知られている。この現象に対し、コロイド粒子間の反発力だけで Alder 転移によって分離する説と、粒子間には静電引力が働くとする説の、二つの解釈がなされている。引力説の有力な証拠とされるのは、コロイド分散液中に、粒子が殆ど存在しない領域（ボイドと呼ばれる）が現れることである。

本研究ではこれまでに、重力下において、コロイド粒子が高密度相と希薄相に自発的に分離すること、更に気体/液体/固体状の3相の平衡が得られることを見出してきた。本年度は、特に「コロイド気液固相分離における結晶相の安定性」に着目して、その安定性を支配する因子について考察した。重力による影響をなくすことによって、はじめて明らかとなる純粋に荷電相互作用に基づくコロイド相分離現象の機構について報告する。

(d) Photochemical Marangoni 効果による液滴の動き

光を照射し続けることで非平衡状態を実現・維持し、多様な非線形ダイナミクスを発現させることが可能である。本研究では、そのうちのひとつとして、水相上に浮かべた油滴に紫外光や可視光を照射することで、油/水界面に吸着した界面活性物質の光異性化による界面張力の変化を誘起させ、その結果として液滴内部で生じるマランゴニ対流によって液滴が移動することを示す²⁾。この移動の方向や速

度は、照射光の照射位置や出力によって制御が可能である。

界面活性を有するアゾベンゼン誘導体 (AzoTAB) に、紫外光と可視光を照射すると異性化し、界面張力は *trans* 体では低く、*cis* 体では高くなる。AzoTAB 水溶液に油滴を浮かべ、紫外線を照射すると液滴は光線から離れるが、可視光線を照射すると光線に引き寄せられる。これは、光の局所照射によって生じた界面張力勾配によって対流が発生し、それを駆動力として油滴が動く結果である。

紫外光と可視光の2波長の光を同時に照射し、熱力学的な開放条件とすることにより、発生する対流によって液滴を光軸中心に安定に捕捉することもできる。このため、光軸を移動すると、それに追従して液滴も移動する。

上記の対流には、「熱対流」と「マランゴニ対流」の両方が考えられる。微小重力環境においては熱対流の影響を除去できるため、宇宙空間においてこの実験を行う事は「マランゴニ効果によって生じる現象」の一つとして意義があると考えられる。

(e) 電荷コロイド非線形パターンの重力場における自発回転運動

カーボンナノチューブの水分散液を封入した平行平板電極に直流電圧を印加すると、電圧が水の電気分解閾値より高い場合、帯電したカーボンナノチューブが OH^- と H_3O^+ イオンの流れを乱すことで、水の対流を発生させる。この対流はベナール対流と似ていて、対流により寄せ集められたカーボンナノチューブの濃度差により、可視化できる散逸パターンを発現する。

ここで、電極を垂直に立てると、上述の散逸パターンが電極中心を基点として回転した。角速度は2枚の電極板を固定しているクリップと重力のなす角に依存する。この機構については、現在研究中である。

2. 国際協力を通じたフライト機会の獲得

2007 年来 Foam/Emulsion 研究に関して、ヨーロッパ・トピカルチームからチーム会合への参加要請を受けている。夏井坂、奥村、坂本各委員が、個別に関連研究者と調整を重ねており、ヨーロッパの既存プロジェクト、FOAM coarsening (フォームとエマルジョンの安定性研究)、PASTA (添加微粒子のフォーム安定性に及ぼす影響の研究)、Polarized Droplet (帯電液滴の研究) などへの参加を要請されている。

(a) 奥村委員は、1991年にノーベル物理学賞を受賞した故 de Gennes 教授とそのスクールの研究者等らと密接な関係を保ちながら研究を展開してきてお

り、FOAM グループの Dominique Langevin 教授をはじめとして、ヨーロッパ側研究者から高い評価を受けており、FOAM coarsening、Polarized Droplet 等への参加を要請されている。奥村委員が、2 月 17-18 日にパリで開催される ISS 国際共同研究の会議に出席予定である。

(b) 坂本委員らは、これまでにない長期安定性を有する界面活性剤の開発などを行っており、PASTA コーディネータの Reinhard Miller 教授らが関心を寄せている。

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。

(a) 第 26 回宇宙利用シンポジウムで発表 (辻井; H22 年 1 月; JAXA 相模原キャンパス):

当 WG 活動の紹介を発表した。

(b) 中央大学で講義

辻井が行っている中央大学 や滋賀県立大学の講義において、微小重力化学の面白さを、学生に紹介した。

4. 参考文献と業績

- 1) 宇宙航空研究開発機構; 基礎化学研究シナリオ案 (2004).
- 2) Hiroshi Yabu, Yuji Hirai, Masatsugu Shimomura, Makoto Natsuisaka, and Kaoru Tsujii, Effects of Hypergravity on Formation of Microporous Films by Dissipative Processes, *Jap. J. Appl. Phys.* 49, 110210 (2010).
- 3) A. Diguët, R.- M. Guillermic, N. Magome, A.S.-Jalmes, Y. Chen, K. Yoshikawa, and D. Baigl, Photomanipulation of a Droplet by the Chromocapillary Effect, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 9281-9284 (2009).