

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、
 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 鵜田昌之、お茶の水女子大学 奥村剛

Mesoscopic Chemistry under Microgravity

Kaoru Tsujii, Masatsugu Shimomura, Hiroshi Yabu, Makoto Natsuisaka, 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 H21-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 and 5)Self-rotation of non-equilibrium charged-colloids pattern under gravity.
 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 21 年度の活動では、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」について、航空機実験を目指す活動を行った。残念ながら、21 年度における実験機会は得られなかったが、航空機実験に向けた準備を進めている。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、本研究班 WG の研究と密接に関係する Foam/Emulsion 研究について、ヨーロッパ側から共同研究の打診があったため、トピカルチーム会合 (2009/11/3 パリ) に奥村委員が参加した。

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、航空機実験の準備を行った。

(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。

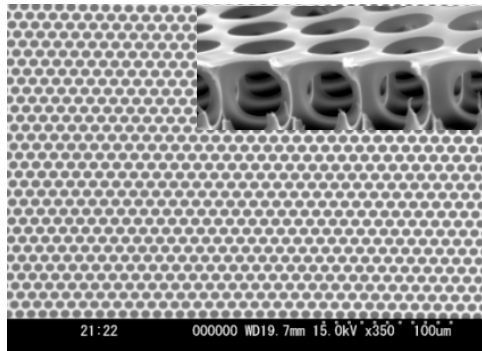


図1：散逸構造形成によって得られる
高分子のハニカム・フィルム

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。

そこで昨年度の終盤に、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、微小重力実験目指し、観察技術の検討、微小重力実験系の検討などを行っている。

(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 細線が貫いるなど、いくつか課題が残っている。本年度は、シリンジ形状などの工夫を行っている。

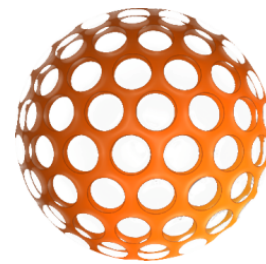


図2：微小重力下で得られると予想される
ハニカム・カプセル

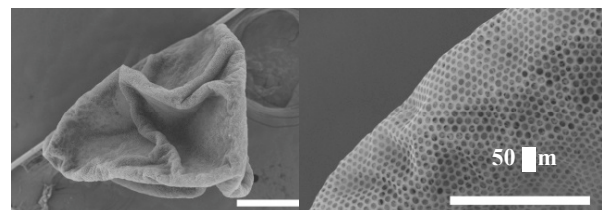


図3：SiC 細線に懸垂させて得られた擬似
ハニカム・カプセル

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、理論的解明の対象となっているボイド構造が、コロイド粒子と溶媒の密度を調整して得られる微小重力条件で発現したことに注目し、重力下においてもボイドが形成するかどうかを検討することを目的とした。その結果、重力下において、重力沈降平衡が達成された後に、コロイド粒子が高密度相と希薄気体相に自発的に分離する異常な気液相分離現象を観察したので、これを報告する。

(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、そのうちの一つとして、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H₃O⁺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

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があった。奥村委員が会合(2009/11/3パリ)に参加して、ヨーロッパの研究者と情報交換を行った結果、協力の可能性が見出された。2月にもヨーロッパ研究者と協議実施の予定。

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) A. Diguët, R.-M. Guillemic, 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).