

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 H19-WG Meetings, we focused the following subjects for future ISS and other microgravity experiments; 1) Dissipative structure formation under variable gravities, 2) Search for new research subjects such as silica materials having chiral meso-pores and dissipative structure formation in a floating solution droplet. International discussions towards the ITT formation have also been made.

Key words; Mesoscopic chemistry, Dissipative structure, 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。

平成19年度の活動では、特に微小重力の影響が顕著となる「散逸構造形成」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。また「臨界密度ゆらぎ中での化学過程」WGとの共同で、国際共同ミッション推進のために、ヨーロッパの研究グループと積極的に議論した。

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。本年度は特に、「可変重力下における散逸構造形成」テーマを中心に検討を深めた。(下村／藪／夏井坂)

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。

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ソスコピックパターンが形成が期待される。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。

微小重力下での実験結果の予測に資するため、上記のハニカム・フィルムに対して、過重力下での実験を行った。実験は、JAXA の旋回腕型加速度試験設備を用いて行った。(平成 19 年 3 月 4 日—7 日) その結果、2G では 1G の場合と同様の微細な孔の開いた高分子フィルムを得たが、4G、6G では熱対流のベナール・パターンに沿って空孔が固定化されたフィルムが得られるという興味深い現象が見られた。この実験から、規則的な細孔の開いたハニカム・フィルムを得るためには、重力の小さい方が有利と考えられ、微小重力への期待が高まった。本年度に申請した研究費は、残念ながら採択されなかったが、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。

2. 新規研究テーマの探索

(a) キラルメゾ孔シリカ (坂本)

キラルな界面活性剤は、キラルな分子集合体を形成する。その分子集合体の構造を、ゾルゲル法を利用してシリカに転写する方法が開発されている。この転写過程では、初め溶液であった金属アルコキシドがシリカに変換されるに従って沈殿してくる。そこで、この沈殿を微小重力下で防げば、キラルな構造を転写した異なる構造や形態のシリカが得られることが期待される。本年度は、この研究の可能性の議論を行った。

(b) ハニカム・カプセルの作製 (下村/藪/夏井坂)

新規な形状の機能性材料を得るため、ハニカム・フィルムを形成する溶液を浮遊させた状態で球状の散逸構造を形成することを検討した。将来的に静電浮遊法を想定しているが、本年度は、とりあえず、空中に張った糸に液滴を懸垂させて実験を行った。結果は、溶液濃度によって異なることが分かった。低濃度ではほぼ球状を保ったままで表面にハニカム構造が形成されるが、高濃度では、内部の溶媒が蒸発するに従って表面が陥没して皺状の構造体となった。これらの予備実験の結果は、来年度の静電 上記のハニカム・フィルムの微小重力下での実験結果の予測に資するため、また新規な形状の機能性材料を得るため、ハニカム・フィルムを形成する溶液を浮遊させた状態で散逸構造を形成させる実験に取り組んだ。使用する溶媒がクロロフォルムであるために表面張力が小さく、溶液を球状で静電浮遊させることが困難であった。また、溶液を供給する注射器の針の先端と溶液との濡れが良いため、液切れが悪く、それも浮遊実験の障害になった。今後は、溶媒の変更も含めて改善に努める予定である。

静電浮遊の実験が困難であったため、本年度は、燃焼研究の手法を利用して、空中に張った SiC の糸に溶液滴を付着させて実験に供した。結果は、溶液濃度によって異なることが分かった。高濃度ではほぼ球状を保ったままで表面にハニカム構造が形成されるが、低濃度では、内部の溶媒が蒸発するに従って表面が陥没して皺状の構造体となった。これらの予備実験の結果は、来年度の浮遊実験の条件設定に大いに役立った。

3. ITT 結成への準備活動

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、昨年度末に、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」が採択されたのを機に、「臨界密度ゆらぎ中での化学過程」WG との共同でヨーロッパ各国に出張し、ITT (International

Topical Team) を組織することを目的に、積極的に議論した。結果は、次の通りである。

i) フランス・ボルドー 凝集系化学研究所 (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux)

ESA Topical Team “Chemical Physics in Critical Fluids” と共同研究や装置の相互利用の可能性について調整した。その結果、CNES 開発の ISS 実験装置 DECLIC は、「臨界点近傍におけるコロイド粒子の挙動」や「臨界点近傍における不斉化学反応」の研究に合致した、優れた装置であることが判明した。DECLIC の利用計画によると、現状、2010 年に利用可能な枠があるとのこと。また、臨界状態におけるコロイド粒子の運動など両者が興味を共有するテーマが存在することなどから、平成 19 年度秋に開催が予定されている ITT (International Topical Team) などの場を活用して、継続検討を行うこととした。

ii) フランス・Aquitaine (ボルドー近郊) EADS (European Aeronautic Defence and Space Company) ASTRIUM

DECLIC の開発・製造を行っている EADS ASTRIUM を訪ね、DECLIC の開発状況・仕様に関する詳細な説明を受けるとともに、フライトモデルの見学を行った。装置の詳細な仕様・機能だけでなく、安全性をクリアするために必要となる 3 重封入の方法などのノウハウも取得することができた。

iii) フランス・ニース Nice-Sophia Antipolis 大学
「臨界点近傍における不斉化学反応」に関して、Uwe Meierhenrich 教授の研究室を訪問し、ESA のロゼッタ計画で使用中のキラルガスクロマトグラフィーの詳細について説明を受けた。この装置は、「臨界点近傍における不斉化学反応」にも応用可能であり、シャトル退役後回収リソースが厳しくなること考えると、本装置を利用した軌道上分析の可能性も併せて検討することが必要であり、今後共同研究も含めて密な連絡を取る予定である。

iv) イタリア・ミラノ ミラノ大学 (Università degli Studi di Milano)、ミラノ工科大学 (Politecnico di Milano)

ESA の SCDF を利用した宇宙実験を予定している Giglio 教授、Piazza 教授を訪問して、SCOF および SCDF を利用した共同研究の可能性を協議した。残念ながら、両教授の実験計画はほぼ確定しており、(c) を含む日本側のアイデアを入れ込む余地はない模様であったが、Giglio 教授の qualitative shadowgraph 法および heterodyne near-field light scattering は、超臨界研究などに援用可能である。また、Piazza 教授からは、超臨界水中でも化学的に

安定な粒子の候補として、フッ素含有高分子からなる単分散粒子の提供を受けた。以上の通り、現状具体的な協力内容は定義できなかったが、興味や実験手法が重なる部分もあり、将来の協力を見据えて、今後も話し合いを続けることとした。

v) オランダ・ノルドバイク ESA・ESTEC (European Space Agency, European Space Research & Technology Center)

Olivier Minster, Stefano Mazzoni 両博士から、ESA SCDF の開発状況・仕様の詳細に関する説明を受け、SCDF の実機を見学した。現状 SCDF の利用を想定しているテーマは iv)、vi) であること、また、打ち上げリソースに制約があることが判明、新規テーマとして割り込むことは難しそうであったが、SCOF 同様の機能・性能を有するため、両者を相補的に使用した共同研究の可能性を感じた。

vi) ベルギー・ルーバン ルーバン・カソリック大学 (Katholieke Universiteit Leuven)

ESA SCDF を利用した宇宙実験を予定している Kirshhock 教授からメゾポア・ゼオライト合成過程に関するメカニズムの研究について説明を受けた。本研究も実験計画がほぼ確定しており、(c) を含む日本側のアイデアを入れ込む余地はない模様であったが、相手方のゼオライト合成の知見と日本側キラル化合物合成の知見を併せた新たな研究を構築できそうであり、今後も話し合いを続けることとした。

以上の通り、すべての協議において、研究協力の可能性を見い出せた。そこで、フランスの Beysens 教授が世話役で、昨年 10 月 22 日に奈良で開催された「NEAR AND SUPERCRITICAL FLUIDS INTERNATIONAL TOPICAL TEAM MEETING」継続検討を行った。これまでの日欧両チームでの研究成果の相互理解が促進されるとともに、今後の共同研究項目と推進方策の検討を行った。

4. 参考文献と成果発表

- 1) 宇宙航空研究開発機構；基礎化学研究シナリオ案 (2004).
- 2) Yuji Hirai, Hiroshi Yabu, Makoto Natsuisaka, Kaoru Tsujii and Masatsugu Shimomura, Fabrication of The Microporous Film by Dissipative Structures under High Gravity, ISPS, Nara, Oct. 22 - 26, 2007