

平成19年度「メゾスコピック系の微小重力化学」活動報告書

北海道大学電子科学研究所 辻井 薫

1. 構成メンバ

氏 名	所属
辻井 薫	北海道大学
石川正道	東京工業大学
坂本一民	(株) 成和化成
佐野正人	山形大学
下村政嗣	東北大学
夏井坂誠	宇宙航空研究開発機構
益子岳史	静岡大学
真船文隆	東京大学
藪 浩	東北大学
吉川研一	京都大学
米山 満	三菱化学(株)

2. 本年度 WG 会合開催実績

- (1) 第1回：平成19年11月5日
- (2) 第2回：平成19年12月28日
- (3) 第3回：平成20年1月10日

3. 活動目的

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「可変重力下における散逸構造形成」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、同じ散逸構造形成を浮遊液滴で行わせることによって、新規な形状を有する機能性材料の開発も検討した。

4. 活動内容

(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んでいる。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。対流はレイリー数 $Ra = \alpha g \delta T d^3 / \kappa \nu$

（ g は重力加速度、 dT は上下の温度差、 d は厚みその他は媒体によって決まる定数）に支配されており、 Ra が一定以上になるとロール型対流やセル型対流が流体内に形成される事が知られている。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。

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。本研究の成果は、ISPS, Nara, Oct. 22 - 26, 2007で発表された。その際、ヨーロッパにおいてISSを利用したフォーム、エマルジョン研究を実施している M. Antoni 教授、L. Liggieri 教授らと知り合い、キャスト溶液の蒸発挙動、エマルジョンの物理などについて、共通の課題を有しているとの認識に至り、平成20年3月に訪欧した折、協力の可能性について協議した。

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、ゾルー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。まず、静電浮遊法によって、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。これらの予備的実験の結果は、来年度の浮遊実験の条件設定に大いに役立った。

(c) レーザー誘起非平衡開放場でのマイクロスケール時空間パターン(吉川)

吉川らは、長年集光レーザーを用いた非平衡物理化学研究とその応用研究に取り組んでおり、航空機実験(平成13年度公募地上研究)などを通じて、(A)レーザー照射によって非平衡開放場を構築し、振動現象などの様々な非線形ダイナミクスを誘起できることを示すとともに、(B)液滴を気相中において非接触で保持する技術(光ピンセット)を開発した。これらの研究においては、自然対流などの影響を排除できる微小重力環境利用が必須であり、また、本研究班が目的とする微小重力下におけるメゾ～ナノスケールの化学反応制御についても不可欠なものであり、本研究班の新規テーマとして、継続検討することとした。ISS 利用のほか、航空機、宇宙往還機、小型ロケット、回収衛星などの利用も目指して、「宇宙環境利用実験の提案に関する調査」(平成19年12月宇宙環境利用科学委員会)に応募した。

(3) 外部資金獲得活動

ハニカムカプセルの作製については、平成20年度科研費を申請中(下村、藪、夏井坂)。

5. 成果

1) Yuji Hirai1, 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.

2) 辻井薫, 石川正道, メゾスコピック系の微小重力化学, 第24回宇宙利用シンポジウム, 2008年1月17日-18日, 日本科学未来館.

3) 4.(2)(c)のテーマについて、「宇宙環境利用実験の提案に関する調査」(平成19年12月宇宙環境利用科学委員会)に応募