

メゾスコピック系の微小重力化学

辻井 薫 (元・北大), 石川 正道 (理研), 佐野 正人 (山形大), 下村 政嗣 (東北大), 鶴田 昌之 (九大), 夏井坂 誠 (JAXA), 野々村 美宗 (山形大), 平井 悠司 (東北大), 馬籠 信之 (京大), 益子 岳史 (静岡大), 藪 浩 (東北大), 吉川 研一 (京大)

Mesoscopic Chemistry under Microgravity

Kaoru Tsujii, Masamichi Ishikawa, Masahito Sano, Masatsugu Shimomura, Masayuki Tokita, Makoto Natsuisaka, Yoshimune Nonomura, Yuji Hirai, Nobuyuki Magome, Takeshi Mashiko, Hiroshi Yabu, Kenichi Yoshikawa*

*Hokkaido University (Retired), 5-4-46 Imabuku, Wakayama 641-0044 (Home)

E-Mail: tsujik@gc4.so-net.ne.jp (Home)

Abstract: Chemical processes are basically molecular ones and are generally not affected by the gravity. But it is reasonable that the gravity affects the processes of larger size even in the chemical systems. The mesoscopic chemical systems are the examples of above. In this research work, we have studied the following subjects as the mesoscopic chemical systems: i) Dissipative structure formation under variable gravity, ii) Effects of gravity on colloidal assemblies, iii) Liquid droplet motion by photochemical Marangoni effect, iv) Spontaneous rotation of the nonlinear charged colloid patterns under gravity, and v) Preparation of honeycomb capsules. In this research work, we have collected the research themes of mesoscopic chemistry as many as possible, and try to bring up them as an ISS experiment.

Key words: Mesoscopic system, Chemical process, Dissipative structure, Colloid, Microgravity

1. はじめに

化学は基本的に分子／原子を扱う学問であり、それ故に、一般的には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、nm ~ μm オーダーの物質を取り扱う。具体的には、クラスター、コロイド、乳化、分散等が研究対象となる。本研究の目的は、微小重力下で顕著となるメゾスコピック系の化学を広く取り上げ、新しい化学分野の開拓を目指すことにある¹⁾。

2. これまでに独立した研究チーム

宇宙環境利用科学(微小重力下の科学)の中では、化学の分野は新参者である。したがって、化学のコミュニティの研究者に、微小重力への関心はそれほど高くない。そこで本研究では、化学の広い分野から、重力が顕著な影響を及ぼしそうな現象をできるだけ多く取り上げ、その中から宇宙実験のテーマを育成していく方針で活動してきた。研究内容が十分に成熟し、独立した研究チームとして活動できるようになったテーマは、これまでに三つある。次の3研究チームは、各々の独立したテーマで宇宙(微小重力)実験を目指して活動している。

- ・臨界密度ゆらぎ中での化学過程:平成 21 年度独立研究担当者;出口茂(海洋研究開発機構)
- ・微小重力環境下でのエマルションの安定性機能解明:平成 23 年度独立研究担当者;坂本一民(千葉科学大学)
- ・微小重力環境下でのバブル・滴・フォームの印象派物理学:平成 23 年度独立研究担当者;奥村剛(お茶ノ水女子大学)

3. 本年度研究成果の概要

本研究チームの中で、現在五つの研究テーマが進行している。これらのテーマの本年度研究成果の概要を、以下に述べる。

3.1 可変重力下における散逸構造の形成

一定の湿度下で高分子溶液をキャストすると、自発的(自己組織的)に Fig.1 の様な美しい規則的な多孔質ハニカム・フィルムが得られる²⁾。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。この興味深い現象に関する研究は、旋回腕による過重力実験³⁾、航空機による微小重力実験まで進んでいる⁴⁾。本テーマについては別途発表される(発表番号 M16)ので、ここではこれ以上触れないことにする。

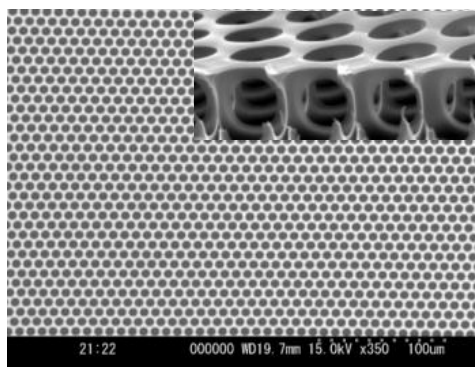


Fig.1 A polymer honeycomb film prepared by dissipative structure formation.

3.2 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分散系において、比較的低濃度で、結晶状に集積した濃厚な相(コロイド結晶相)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⁵⁾。この現象に対し、コロイド粒子間には反発力だけしか働かないが、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。コロイド分散系のこの基本的問題に寄与すべく、本研究を行っている。

本研究では、水/エタノール混合媒体中に分散したポリスチレンラテックスが、重力下においてスライドガラス表面に一層に沈降した時の 2 次元集積構造を、顕微鏡によって観察した。その結果、i) 初めスライドガラス全体に拡がっていたコロイド粒子が時間とともに中央に集合すること、ii) 更に集合した粒子の濃度に濃淡があり、気体/液体/固体状の 3 相の平衡が見られること、iii) 粒子濃度と塩(KCl)濃度を 2 軸とする相図上において、気体/液体/固体状の 3 相の領域が得られること(Fig. 2)を見出した^{6,7)}。これらの結果は、ポリスチレンラテックス粒子間に引力が働いていることを強く示唆している。

上記の結果は、重力下における一層のコロイド粒子に関する相平衡の研究である。しかし、最初に述べたコロイド分散系の基本的問題の解決のためには、三次元分散系の実験が必要であるので、重力の影響をなくすことが必須である。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の研究が必要なのである。

3.3 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⁸⁾。

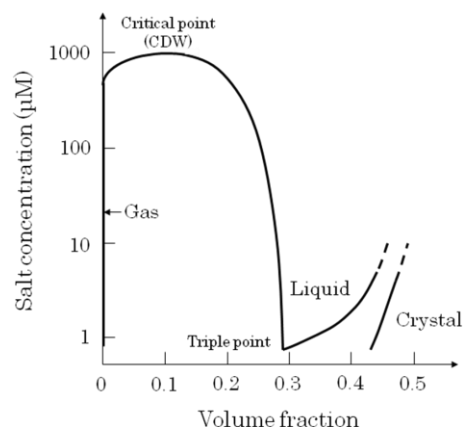


Fig.2 A colloidal gas-liquid-solid phase diagram.

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

3.4 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

電荷コロイドが分散した水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、帯電したコロイド粒子が OH^- と H_3O^+ イオンの流れを乱すことで、水の対流を生じさせる。この対流はパネル対流と似ていて、対流により寄せ集められたコロイド粒子の濃度差により、可視化できる散逸パターンが発現する。

ここで、電気分解によるイオンの流れが重力に垂直になるように電極を立てると、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。具体的には、角速度はクリップと電極中心を結ぶベクトルと重力ベクトルの外積で与えられる。しかし、印加電圧や電極間距離の勾配には依存しない。

コロイド粒子の大きさや重水を用いて比重を変化させた実験から、回転運動は慣性に依存しないことがわかつ

た。これは、上述の重力ベクトルの依存性とは整合性に欠ける結果である。重力が果たす役割を評価するには微小重力下での実験が必要である。

3.5 ハニカム・カプセルの作製

3.1 項で紹介したハニカム構造は、各種の応用が想定されるため、より高次の構造形成を試みている。例えば、Fig. 3 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ている。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。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細線が貫いているなど、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。



Fig.3 An expected model of the honeycomb capsule prepared under microgravity.

4. 今後の活動方針

微小重力環境を利用して、化学の分野で新しい研究領域を開拓することが、本研究の中長期的な目標である。化学分野における微小重力科学研究は、その黎明期においては、コロイド研究、均一粒径の樹脂球の合成などを除き、稀であったが、最近ヨーロッパを中心に、コロイドはもちろん、フォーム、エマルションなどの研究が盛んに行われるようになっており、大きな広がりを見せている。その中には、本研究と興味を一にするもの、本研究の礎となる現象を取り扱うものなど多々あり、将来の共同研究を視野に入れ、積極的な交流を進めている。

本研究で取り上げている各テーマは、いずれもその分野における基本的問題であり、且つ先端的問題である。つまりこれらのテーマは、サイエンスの新しい分野を切り開く可能性を秘めた、真の意味における基礎的な研究で

ある。以後その観点から、各テーマの意義を述べよう。

4.1 可変重力下における散逸構造の形成

本テーマは、非線形非平衡現象の一つとして捉えることにより、化学のテーマとしてのみならず、数理科学や複雑系物理の問題に対しても寄与できるものである。また本系は、蒸発、凝集、対流とパターン形成、濡れと表面張力、エマルションなど、宇宙環境利用科学研究として盛んに取り上げられている素過程を多く含むものであり、他研究の応用課題として位置づけられ、これまでの宇宙環境利用研究に深みを与えるものと期待される。さらに、化学のテーマとしては、新しい機能性材料の開発につながることは当然のこととして、その製造法としても省エネルギー／省資源を実現する画期的なものとなる。今後航空機実験を継続し、最終的にはISS (International Space Station)での実験を目指して準備していくつもりである。

4.2 コロイド集積における重力効果

本テーマは、先にも述べた様に、コロイド分散系の基本的問題に解答を与えるつもりで進めている。現在までの二次元での実験結果は、コロイド粒子間における静電引力説を支持しているが、三次元における実験結果が出ないことには真の解答は得られないが、本研究は、すでにISS実験候補テーマの一部として採択されており、ISS実験における成果の創出が期待される。また、コロイド研究は昔から、宇宙環境利用科学研究の主要テーマの一つであり、多くの研究者が、種々の系について研究を行っている。各々対象とする系、現象などは異なるものの、コロイド分散系における粒子間相互作用が共通のキーワードになっており、各々の研究が相補的な意味合いを持つであろうことから、欧米加などの研究チームとも情報交換を行っている。

4.3 その他のテーマ

3.3～3.5 で述べたテーマについては、まだ進捗度が低く、微小重力実験としては準備段階である。しかし、テーマの内容は真に新しいサイエンスを含んでおり、将来、新規な分野を拓く可能性を秘めている。出来るだけ早く微小重力実験までもっていきける様に、今後も努力していくつもりである。

更に、現在進行中のテーマ以外にも、重力の影響が顕著に現われるメゾスコピック系の化学現象を積極的に取り上げ、宇宙(微小重力)実験に相応しいものに育ていくつもりである。

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 (2004).
- 2) Yabu, H., Tanaka, M., Ijro, K., and Shimomura, M.; *Langmuir*, **19**, 6297 (2003).
- 3) Yabu, H., Hirai, Y., Shimomura, M., Natsuisaka, M., and Tsujii, K., *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 110210 (2010).

- 4) Natsuisaka, M., Tsujii, K., Shimomura, M., Yabu, H., Hirai, Y., Mashiko, T., Deguchi, S., Mukai, S., Inoue, Y., Nishiyama, Y., Sawada, M., Okumura, K., Sakamoto, K.; *J. Phys.: Conf. Ser.* **327**, 012046 (2011).
- 5) 例えば, 蓮精: コロイド科学 I. 基礎および分散・吸着, p. 251, 東京化学同人, 1995.
- 6) Ishikawa, M. and Kitano, R.; *Langmuir*, **26**, 2438 (2010).
- 7) M. Ishikawa and R. Kitano: *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.*, in press.
- 8) 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).