

複雑凝集系の静的・動的ゆらぎの研究とゆらぎから生じる機能の解明

豊田理化学研究所フェロー 西川 恵子

研究目的

『ゆらぎ』は平均からのズレを表す概念である。空間的な分子分布のズレ(静的ゆらぎ)や時間的変動(動的ゆらぎ)は、対象とする系の構造・物性を決め、その後の時間発展の駆動力となる。物質科学でゆらぎが顕在化する系として、溶液の混合状態(静的ゆらぎ)と相変化時におけるダイナミクス(動的ゆらぎ)を取り上げる。種々の実験から、多角的・系統的にゆらぎを観測し、ゆらぎを定量的に表現し、それぞれのゆらぎの特性とこれを引き起こしている機構を解明し、ゆらぎ場の機能に結びつける。

方法

【静的ゆらぎ】 2種類の試料を混ぜた場合、成分の性質や相互作用を反映して様々な混合状態が生じる。混合状態の定量的知見を得ることができることを理論的に示したのは、Kirkwood & Buff と Bhatia & Thornton である。前者の理論(KB理論)を基にした場合、定量的には Kirkwood-Buff Integral (KBI) として表され、実験的には3種の熱力学量を求め、組み合わせなければならない。後者の理論(BT理論)では密度ゆらぎや濃度ゆらぎとして表され、上記の熱力学量の一つ(Gibbs energyの濃度による2次微分)を小角散乱実験から得られる散乱強度で置き換えたもので構造論的色彩が強い。世界的に見ても、KB理論で溶液構造を扱っている研究者は多いが、BT理論を使い、溶液の混合状態を実験的に求めているのは、我々グループのほぼ独壇場と言える。データの精度や適用範囲など、BT理論の手法が優れていることがいくつかの実験で明らかになった。また、KBIと各種ゆらぎは数式的にも結び付けられることも示した。

これまでの取り上げてきた簡単な分子性液体の水溶液(アルコール水溶液など)に加え、生命科学に結びつく系をとりあげ、タンパク質などの溶存状態と溶媒のゆらぎの関係解明に発展させる。また、超臨界状態溶液系への展開を考えている。この系においては、KB理論では実験的に求めることは不可能であり、BT理論の方法での実験を行う。また、最近、そのような系にはBT理論の適用は不都合なことを経験した。こうした欠点を克服する実験法を模索する。

【動的ゆらぎ】 物質の物理変化・化学的变化は言うに及ばず生命現象にいたるまで、変化しているときには必ず熱の出入りが起こる。現象の熱の出入りを検知できるほどの感度で、しかも起こっている変化にマッチした掃引速度で変化の現象を追跡できれば、熱測定からも変化のダイナミクスや動的ゆらぎの情報を得られる。

通常、相変化(相転移および構造緩和)は非常に早く、相変化の一瞬一瞬を実験的に捕らえることは難しかったが、これまでの研究で、研究室で開発した装置と適切な試料の選択により、相変化時に起こる動的ゆらぎを時々刻々の熱の出入りとして捕らえることに成功した。

研究室で開発した装置は、超高感度示差熱分析装置である。市販されている装置では、3~5 μW 程度の感度と安定性、温度の上げ下げの掃引速度も1~10 K/min(1Kの温度変化に60~6秒の時間)が通常であった。我々がこれまでに開発した装置は、3 nWの感度(市販装置よりも1000倍程度良感度)、最も遅い掃引速度は0.01 mK/s(1Kの温度変化に28時間)である。また、適切な試料はイオン液体である。イオン液体の多くが非常に遅く特異な相変化挙動を示し、相変化時のダイナミクスを追跡するのに最適であることを見出してきた。言わば、

相転移におけるゆらぎや乱れの動的挙動を、あたかもスローモーションモードで直接観測できる系である。いくつかの代表的なイオン液体を試料として、超高感度示差熱分析装置で、動的ゆらぎの観点から相挙動を解明する。

また、これらの動的ゆらぎが起こっている時間スケールは、NMR が得意とする時間領域であり、縦および横緩和時間測定を駆使して、NMR の観点からもダイナミクスを追う。イオン液体に適用した場合、構成イオンの各部位の運動性が異なり、イオン内に運動のゆらぎが引き起こされて複雑な相挙動をするという手がかりを得ている。代表的なイオン液体に NMR 測定を適用し、構成イオンの各部位や各原子の動的ゆらぎを相変化のダイナミクスに関連付け、相挙動の解明につなげていく。

期待される成果

物質科学におけるゆらぎ現象の多くは、メゾスケール空間で起こっている。この大きさの空間領域は『失われた領域』とも表現され、メゾスケールの科学は最も遅れた分野である。学術的には、メゾスケールの観点から乱れた構造を表現することになり、メゾスケールの構造化学・物性科学に新しい方法論を提案することになる。応用的には、濃度ゆらぎで溶液の混ざり具合の不均一度を定量化することにより、ゆらぎに敏感な新しい観点での反応場・分離場を設計することにつながる。すなわち、混合状態は、組み合わせる物質・濃度・温度により、自由に設計できるからである。

また、イオン液体で解明される動的ゆらぎは、相変化挙動のスローモーション版と捉えることも可能で、一般の物質にも適用できるゆらぎに基づいた相変化の議論が可能になると思われる。また、応用的には、複雑なイオン液体の相挙動を熱貯蔵システムや熱交換システムなどに利用できると考える。