

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：分子の特性を最大に引き出すナノサイズ構造体がつくる場の研究

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

中村 振一郎(三菱化学科学技術研究センター)

共同研究者

関野 秀男 (豊橋技術科学大学、知能情報工学系)

辻岡 強 (大阪教育大学、教育学部)、

坂間 弘 (上智大学、理工学部)

辻井 薫 (北海道大学、電子科学研究所)、

内田 欣吾 (龍谷大学、理工学部)

3. 研究内容及び成果

本プロジェクト根幹部分の筋道に沿って(1)基幹となる成果を記述し、この基幹と密接に関連しつつセレニディピティとして出現した各Grの成果を(2)に述べる。

(1) **基幹となる成果**: 生体の高機能発現の要素であるフラクタル表面の出現の源を解明し、自己組織化結晶成長のメカニズムを解明する試み

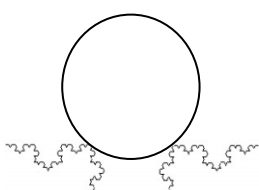


図1 水滴をはじくフラクタル表面

辻井らは本研究開始以前、有機ワックスであるアルキルケテンダイマー(AKD)が大気下に放置されると自然にフラクタル表面(イメージ図1参照)となることを発見していた。本C RESTで実験と理論の切磋琢磨によりこれが出現する源を探り、さらにデザインする要素を明らかにした。まず熱力学的側面から、ある準安定状態を経て最安定状態にむかう経路を経ることによって初めてフラクタル表面が出現すること

を実証した。準安定状態を持たないものからは出現せず、偶然みいだされたAKDでなくともこれは可能である。事実、図2に示すトリスチアリン(フラクタル表面を示すb)も図2のbに示す状態に行く前にaの準安定(相)を経ることで、フラクタル表面となることがわかった。次に分子論的側面から現在までの知見を総合すると、分子が枝分かれ構造を持つ場合にのみ準安定相、従ってフラクタル表面が現れることを確認した。

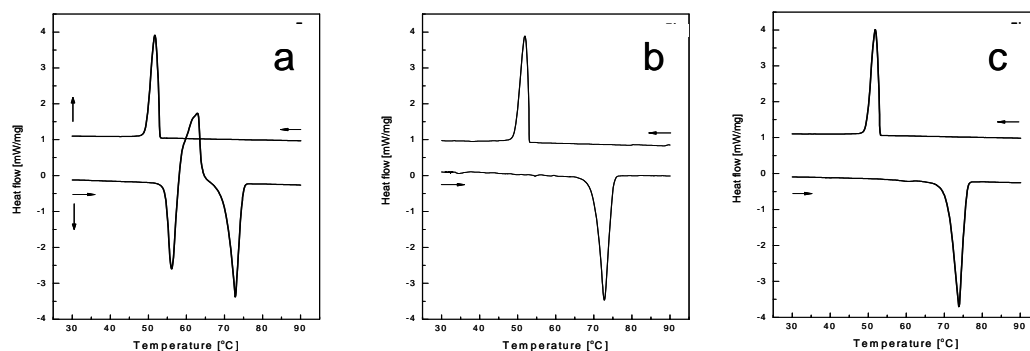
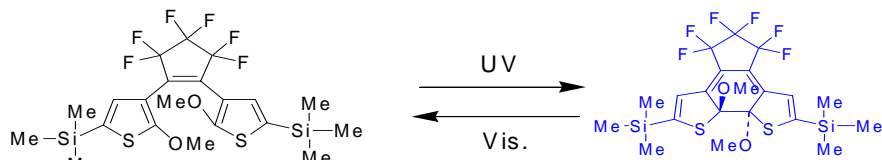


図2 トリスチアリンのDSC曲線。aは結晶化直後の試料(-相結晶) bは超撥水性を示す試料、cは長時間(1年以上)放置された試料

これらの示唆する意味の要約を試みれば「系が時間空間の非対称点を持ち、その分岐点(Bifurcation Point)を経由するときのみ、フラクタル構造が自己組織化する」という意味を汲み取ることができる。準安定相への移行とは時間の非対称であり、分岐を有する分子構造とは空間的非対称であろう。

これが正しいとすればフォトクロミック有機結晶内に光刺激で光異性化体を形成すれば部分的に準安定構造を生成したことになり、それらが時間とともに自己集合すればフラクタル表面が出現すること



が期待される筈である。下の図3に示す内田Grの発毛結晶が見事にそれを実証した。そしてここに示した閉環体はキラルであり、広義の分岐構造を有している分子構造をもつものである。

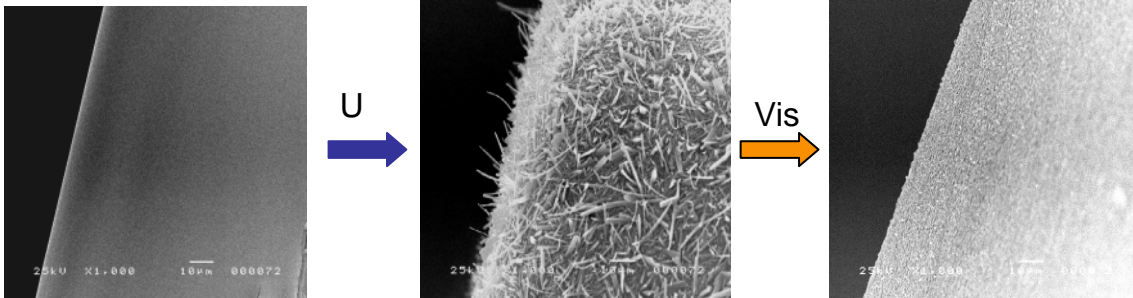


図3 ジアリールエテン結晶表面の光誘起形状変化（左：紫外光照射前、中：紫外光照射後、右：可視光照射後；倍率1000倍のSEM画像）(Angew2006)

内田Grが発毛結晶を発見したのは上の議論より先である。これまでフラクタル表面を手にするには偶然を待たねばならなかったが、原理の一端を手にしたことにより、ワックスから有機結晶へと実現領域の可能性を広げることができた。

さらにこの原理的考察を敷衍させると、おなじ系統のフォトクロミック化合物を用いながら、結晶でなくアモルファスから出発して結晶成長を観測すれば、むしろ開環体にフラクタル構造が出現することが演繹される。それは開環体のアモルファスには光学異性体が顕著に存在するからである。事実、辻岡は図4に示すような美しいアラベスク唐草模様を発見した。これも事実の発見が解釈より先行したのが実情ではあるものの、フLEMING翁の名言「偶然は準備のできた人(チーム)の上で起こる」を体現したのかもしれない。辻岡Grはこの発見の含意を検討し、アモルファス状の開環体には光学異性体が共存するが、結晶化が起こる際には自己分晶により左右の光学

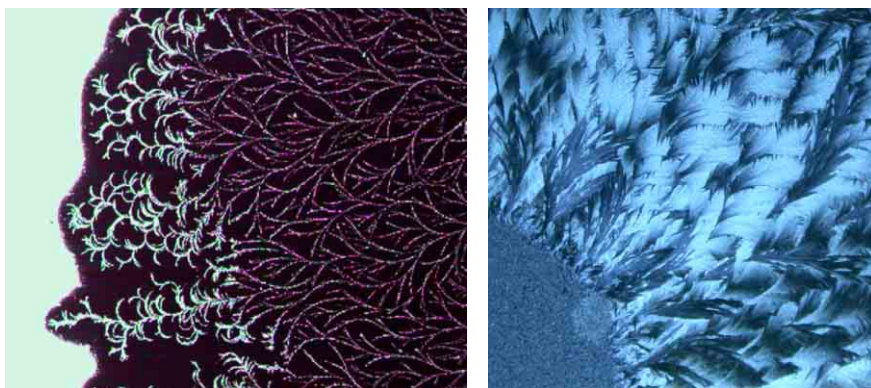


図4 フォトクロ化合物の分晶、唐草模様と羽模様

異性体がおのおの左回りと右回りに別々に自己分晶化が起こり、結果として図4にしめす、唐草模様や羽模様が出現することをレーザー偏光顕微鏡で旋光角測定により見事にしめしている。

自己組織化構造の出現としてフラクタル構造が現れることを以上のように実験結果(発見)先行で進めてきた。一方、結晶成長にいたる臨界現象にはゆらぎが必ず介在し、そこで

は過去履歴のメモリー性が重要な問題となることが相転移の物理学によって示唆されている。よって実験研究と併走しながら計算科学陣はこの問題に取り組んだ。その結果、「光応答分子はそのおかれた場に応じて光反応量子収率にゆらぎを呈する」(九大入江研、単一分子の蛍光測定)という不思議な観測事実のメカニズム解明に成功した(中村 Gr)。分子の特性(単一分子内エネルギー移動)にその秘密が存在するのでは無いことを検討したのち、分子と場の相互作用にその秘密が存在することを明らかにした。光応答機能性分子とそれを包みこむポリマー空間(場)の相互作用はガラス転移点 T_g に依存するという実験事実に対して初めて分子論的描像“多重局所停留点モデル”を提出した。曖昧なまま T_g と称された場の変数にはこれまで種々の解釈が提案されて来たが、分子レベルではまだ未解明部分の多い物理量である。上記の準安定性状態と密接に関連した量でもある。興味深いことに、辻岡 Gr の結果からも T_g の分子論が浮き彫りにされている。

(2) 発展的成果: 上記の基幹テーマをチーム挙げて追求するなかで、これと密接に関連した幾つもの興味深い成果が Serendipity として出現した。以下にそれらを要約する。

- 1) 理論的手法構築: 中村 Gr は、蛋白など生体系巨大分子の NMR ケミカルシフトを FMO 法と GIAO, CSGT 法を融合して解くコード改良に成功した。この意義は医薬診断薬の製薬指針にとって極めて大きい。基質と蛋白の相互作用に関する X 線構造解析データ入手の困難な系にとって NMR シグナルは構造決定の鍵

であるにも拘らず、その同定を実験的に行うには、同位体置換など多大の労力を有するのが現状であった。この計算により同定を飛躍的に簡略化できる技術を提供したのである。

- 2) 理論的手法構築: 中村 Gr は励起状態の解明に向かうべく、現実的サイズの分子について、光励起状態の量子ダイナミクス計算を行い、代表的色素フェノールブルーの超高速緩和のメカニズムを解明した。これは色素の劣化過程に新しい解釈を与えたものである (JACS2007)。
- 3) 理論的手法構築: 中村 Gr は弱い相互作用を扱う計算科学 (磁場と分子の相互作用、水素結合系) は自己組織化に重点と考へ、ジリアルエテン開殻系の ESR スペクトル解析を可能にした。
- 4) 理論的手法構築: 関野 Gr は Wavelet を用いた多重解像度解析の定式化を進展させた。
- 5) 坂間 Gr は新たな交差相関系 (室温で磁性と誘電性が相関する、つまり磁性で 2 値、電荷で 2 値、合計 4 値の変化が相関する現象) の発見というセレンディビティを示した。
- 6) 辻岡 Gr は有機薄膜への金属蒸着選択性を発見し、そのメカニズム解明に目処をつけた。その支配的物理量が Tg であることを明らかにした。
- 7) 内田 Gr はある種の弱い相互作用 (おそらく大半が水素結合) で結ばれたフォトクロミック有機結晶に光応答させると、光量におうじて結晶が舞踏するかの如く動きまわる現象を見出した。近年着目されている結晶メカニカル現象である。

今後の展望: 本研究の成果は、三つの大きな展望を準備していると思われる。第一は、結晶成長の分子論である。分子を所望の結晶形にして析出させる、乃至、晶癖をデザインすることは医薬診断薬の効能を決定するから極めて重要である。第二は、動的構造と機能の解明である。タンパク質や糖鎖の生体における役割は、あいまいな形 (動的構造) によって決まるからである。第三は、これらを支配する弱い相互作用 (vdw 相互作用) の分子論である。通常量子力学の数値計算や第一原理および厳密解としての量子化学の枠組みを超えて、ゆらぎ解析を眼目とした大局的なアプローチによって場を解く道として期待される。

4. 事後評価結果

4 - 1. 外部発表 (論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

	論文発表件数		学会発表件数				特許出願件数	
			口頭発表		ポスター発表		全 部	
	国内	国際	国内	国際	国内	国際	国内	海外
チーム全体	5	43	125	23	41	40	12	1

新聞報道など

トピックス	超撥水プラスチック膜 北大が開発		
報道日	平成 17 年 5 月 19 日	掲載新聞名	日経産業新聞
トピックス	超撥水プラスチック膜開発		
報道日	平成 17 年 5 月 24 日	掲載新聞名	化学工業日報
トピックス	ジリアルエテンの特性活用 アモルファス膜にマグネ蒸着		
報道日	平成 19 年 7 月 24 日	掲載新聞名	日刊工業新聞
トピックス	物質の表面 超撥水に		
報道日	平成 19 年 7 月 20 日	掲載新聞名	日刊工業新聞
トピックス	Switchable Lotus Effect		
報道日	2006.9.6	掲載新聞名	PHYSORG (ロシア)
トピックス	Switchable lotus effect creates self-cleaning surfaces		
報道日	2006.9.7	掲載新聞名	LASERS, OPTICS & PHOTONICS RESOURCES & NEWS

発表論文数は3年間の成果としては十分である。計算科学のチームとしては、特許出願も活発であった。

4 - 2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

自己組織化フラクタル出現の必要条件として時空の対称性の破れが条件であることを実験的に示したことは学術的に高く評価できる。近年、数理物理の先鋭的研究者らは「ゆらぎ」、「フラクタル」、「カオス」といった「系の全体としての特性把握を目指す知」を追求し、部分的知識の総和としてではなく、新たなサイエンス展開のヒントを与えているが、これらの新しいコンセプトを分子レベルの構造に即して展開したことが特筆すべき点である。具

体的には自己組織化フラクタル表面がなぜ出現するのか、二つの側面から明らかにした。第一に熱力学的視点からは、系が準安定相を経由して最安定相に至ることが重要であること、第二に分子論的視点からは分子構造の特徴として分岐構造を持つことが重要であることを示した。本研究の意義を要約すると、環境負荷低減の工業製品を目指す分子論的サイエンスの先駆的な一歩であると言えよう。本研究で開発したソフトウェアには複数のソフトハウスが興味を示し、ライセンスの可能性がある。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

受賞者	辻井薫	授与機関	高分子学会	受賞日	2007.7.12
賞の名称	高分子学会三菱化学賞				