

平成25年度 新学術領域研究（研究領域提案型） 事後評価結果（所見）

研究領域名

分子ナノシステムの創発化学

研究期間

平成20年度～平成24年度

領域代表者

川合 知二（大阪大学・産業科学研究所・特任教授）

研究領域の概要

分子ナノシステムにおける創発現象を利用して、新たな階層的分子適応システムの設計・合成・デバイス化を行い、その学理を明らかにする。環境に適応するには、構造や機能が変化しながらも全体として安定性を示す自己組織的階層構造が必要である。階層は、数多くの相互作用が絡み合う創発により生まれる。自己集積を超えて、分子構造から予測できない階層的高次構造を導く自己構造化、および分子物性の総和を超えた機能を導く自己機能化を実現する「創発化学」を確立する。非平衡状態、分子生物学的アプローチ、ナノ空間規制のもとに分子設計を行う新しい化学の考え方を導きたい。環境に適応する自律的分子システムを構築し、将来の分子ナノマシンに至るマイルストーンを得たい。

領域代表者からの報告

1. 研究領域の目的及び意義

① 研究背景

「創発化学」の重要性

自然を展望し、その自立性、階層性、柔軟性に一步でも近づこうとする努力は、化学の大きな使命のひとつである。生命では、現在の技術では遥かに及ばない高度な構造が自律的に形成され、分子論的な揺らぎも組み入れた機能が発現している。このようなシステムを構築するためには、局所的な複数の相互作用が複雑に組織化することにより、部分の単純な総和にとどまらない高次の構造と機能が全体として発現する「創発」の考え方が重要である。巨大かつ複雑な構造を有するナノシステムの構築と機能化を目指すビルドアップ型ナノサイエンスにおいて、従来の隣接分子間相互作用による自己集合や準平衡状態での結晶成長を超えた、分子システムの自己階層化や自己機能化を導く方法論の確立が求められている。

「創発化学」の学術的位置づけ

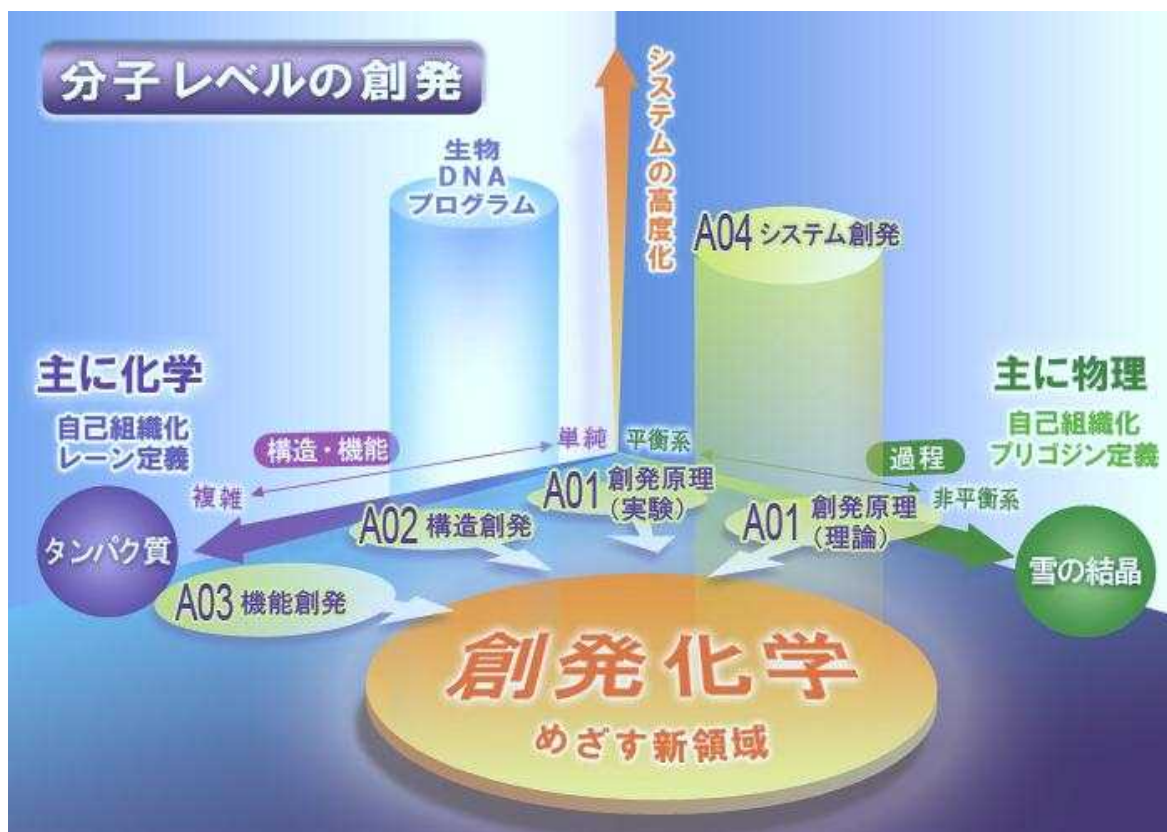
近年の微細加工技術は精緻を極め、製造設備には莫大な投資とエネルギーが必要である。一方、生命では、微細加工技術をも超える高度なナノスケール構造が溢れ、しかも極めて低いエネルギーで、大量かつ迅速に、いたるところで生成されている。生命に学び、自己組織的なマスプロダクションを実現する必要性が強く認識され、自己集合に情報を組み入れた「プログラム自己組織化」の研究が精力的に展開されてきた。プログラム自己組織化の研究は、分子設計プログラムによる自己集合的なボトムアップ構造の形成を第1ステージ、反応シーケンスなど外的プログラムによる自己集合体の階層形成を第2ステージとして進んできた。これまでのプログラム自己組織化の成果に非平衡科学、バイオ、微細加工を融合し、個別分子を超えた高い次元の構造と機能が創発する第3ステージを目指すものとして「分子ナノシステムの創発化学」を組織した。

「創発」は、物質科学のみならず、生命科学、情報科学、人文科学など幅広い領域で用いられる言葉であるが、本領域では、物質の自己組織化について、高次の組織体と機能の創成を目指した未踏の段階を表す言葉として位置づけた。

化学における自己組織化研究では、主に分子構造の高度化による高次構造や機能の発現を目指した研究が展開されてきた（レーンの定義）。その極限的な形はタンパク質である。しかし、これまでの分子化学における自己組織化研究は平衡系に限られているので、分子サイズを超えるナノスケール構造を生み出すには、非平衡状態を含む方法論が必要である。

一方、物理の領域における自己組織化研究では、非平衡開放系の散逸構造が導く階層形成が主な主題である（プリゴジンの定義）。その自然における象徴の一つは雪の結晶である。しかし、これまでの研究は、単純な分子、粒子、あるいは粘性を持つ連続体に限られているので、分子の構造や物性を生かすには、微視的相互作用を組み込んだ研究が必要である。

本領域では、従来の化学と物理における自己組織化研究から大きく踏み出して、分子科学と非平衡科学の成果の融合をめざした。多数の分子間相互作用が共鳴あるいは組織化して、高度な構造や機能が顕れる“創発”の考え方をもとに、新しい物質、機能、ナノシステムの創成を目指した研究を展開した。



② 研究目的

本領域では、高度な分子プログラミングや非平衡科学に基づいた分子レベルの創発を探求し、それを基盤とした新規な物質・機能・ナノシステムの創成を「創発化学」と位置づけて、その学理の追求と応用技術への展開を推進することを目的とした。

自律的なナノシステムの構築を目指した新しい領域を開拓するために、狭義の化学分野のみならず、分子レベルの創発に関わる広い分野の研究者による融合的研究を実施した。研究項目 A01「階層を越えるプログラム自己創発化学の学理」では、分子論的なアプローチによる散逸構造、確率共鳴、非平衡統計力学など様々な理論・シミュレーション・モデル系実験研究、研究項目 A02「分子ナノシステムの高次構造創発」では超分子、錯体など、自由度に富む結合を駆使した巨大分子系の創発に関する研究、研究項目 A03「バイオモチーフによる動的機能創発」では高分子やタンパクなど巨大な分子を構成要素とする機能創発に関する研究、研究項目 A04「ボトムアップ／トップダウンプロセス融合による機能創発」では、微細加工などトップダウン手法により形成したナノ構造を利用した表面・界面が関わる分子集団の構造・機能創発とデバイスを見据えたシステム応用に関する研究を推進した。

③ 我が国の学術水準の向上・強化につながる点

生命に学び自己組織化現象を用いることの重要性は広く認識され、自己集合のレベルでは極めて精緻な研究が展開されている。しかし、複数の階層からなるシステムを構築するための方法はいまだ明らかではなく、ブレイクスルーが必要である。非平衡科学が重要な役割を果たすことは、直感的には理解されているが、現状は典型的な系におけるメカニズム研究が中心である。本領域では、分子設計と非平衡科学を「創発」の概念のもとで融合した。現在の学術水準を超える階層的分子システムを構築し、その指導原理を導き出すことに成功した。さらに、分子ナノシステムの機能をデバイスとして引き出すために、ボトムアップ・トップダウン融合の専門家チームを組織して研究を進め、我が国の材料科学を先導する役割を果たしてきた。

2. 研究の進展状況及び成果の概要

領域全体の研究目的と達成度

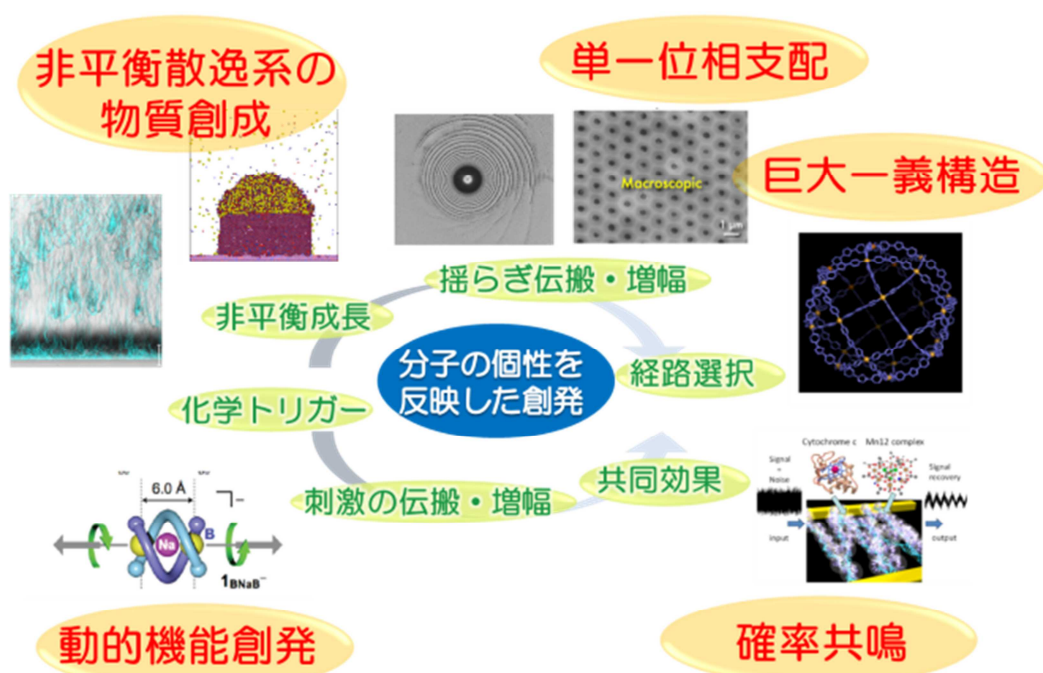
本領域では、従来の隣接原子・分子間の相互作用を中心とする静的な自己集合を越えて、非平衡開放系における時間・空間の自己組織化の原理を取り入れ、高次な組織体や機能の「創発」を目指した研究を推進した。物理と化学、理論と実験、基礎と応用を融合し、生命機能にも学びつつ研究を進めて、分子の個性を反映した創発現象の発見と体系化を目的とした。

代表的な成果として、A01 班では非平衡散逸系プロセスによる酸化ナノワイヤー成長を実験及び理論の側面から明らかにし、階層を超えた創発的な構造形成に成功した。A02 班では、多成分自己組織化における一義的構造形成に成功し、巨大高次構造の創発を達成した。A03 班では、アロステリック効果などバイオモチーフを人工分子系で巧みに活用することで、ナノサイズの分子集合体による動的機能創発を達成した。A04 班では、非線形電気特性を示す分子を集積化し、ボトムアップ/トップダウンプロセス融合することで、パルスが発生や確率共鳴など単一分子電気特性からは容易に予想できない機能を創発した。

これらの成果から、創発の因子として、非平衡成長、ゆらぎ伝播・増幅、経路選択、化学トリガー、刺激の伝播・増幅、共同効果などを見出し、分子ナノシステムにおいて巨大構造・機能の創発を導く概念として、非平衡散逸系における物質創成、単一位相支配、巨大一義構造、動的機能創発、確率共鳴が重要であることを明らかにした。

以上のように、これまで交流の無かった分野間の橋渡しを行い、新しい学術領域「創発化学」の学理形成の基礎を築くことに成功した。本領域は新学術領域に相応しく、物質創成、自己組織化、分子科学における我が国の学術水準の向上・強化に寄与するプロジェクトとして十分な成果を上げた。

分子ナノシステムにおける巨大構造・機能創成



各研究項目の状況（項目に設定したキーワードに対応した達成状況）

A01 班：階層を越えるプログラム自己創発化学の学理

目的：ナノスケールの分子システムでは、熱ゆらぎや外部からのノイズが構造形成や機能発現に積極的な役割を担っている。このようなシステムを平衡から遠く離れた非平衡状態におくと、ゆらぎはさらに増幅され、近接分子間相互作用を超えた長距離相互作用がしばしば誘発されて、新たな階層構造や機能の創発に至ることがある。A01 班の主題は非平衡状態にアシストされた化学系の創発現象の学理体系の構築にあり、物理的な創発概念と化学的な創発現象のすりあわせという異分野学術領域の協働を最重要課題として研究を展開した。

キーワード：散逸構造、非線形性、ゆらぎ、ノイズ、確率共鳴、非平衡熱統計力学、計算機シミュレーション、分子論的数理モデル、階層形成、核形成

・核形成から階層形成に至る実験と分子論的計算機シミュレーション

甲斐（理論）・川合（実験）グループの共同研究により、非平衡散逸系の分子論的数理モデルに基づき、気体-液相-固相反応素過程の完全選択的な発現を理論的・実験的に確立して一般化した。これを広い範囲の無機ナノワイヤ形成に適用して、従来は不可能であった多種多様な機能性金属酸化物ナノワイヤ群を創製した。米谷グループは、A02 班の藤田グループによる球状錯体の創発形成過程のシミュレーションモデルを構築し、球状錯体 M_6L_8 のランダム初期配置からの創発形成過程のシミュレーションに初めて成功した。

・非線形性と散逸構造、階層形成の創発

山口グループは、ナノメートルサイズのフラーレンからマイクロメートルサイズの対数らせん構造を得ることに成功した。坂口グループは、電気化学重合により、二次元に共役系が発達した高分子鎖を表面合成した。中林グループは、非線形電気化学振動子ネットワークを形成し、少数の練成とは全く異なる、生体回路と類似した機能の創発を観測した。中田グループは、外部環境に対して、多様な運動様相とモードスイッチングを示す分子システムを構築した。朝倉グループは、光照射によって化学振動を制御する技術を開発し、散逸構造としての時間周期現象を制御することに成功した。

・ゆらぎ、ノイズの役割と確率共鳴

浅井グループは、ゆらぎを利用して基本的な情報処理を行うシステムの設計を行った。確率共鳴による微弱信号検出器、ゆらぎを利用する A/D 変換器などを検討し、A04 班とともに分子ナノデバイスを設計した。

A02 班：分子ナノシステムの高次構造創発

目的：有機小分子、金属錯体、無機クラスターなどの構成要素から、ファイバー、螺旋、リング、カプセルなど、有限・無限構造を持った高次構造が創発的に組み上がる系を探索した。構造のみならず、構成成分には見られなかった新たな機能の創発も探求した。これらの研究を、有機化学、錯体化学、生体関連化学、構造解析、等、さまざまな分野の研究者で連携して展開した。

キーワード：自己集合、自己組織化、階層構造、金属錯体、クラスター、包摂現象、空間化学、高次構造・

・自己集合、自己組織化による高次構造の創発

藤田グループは $M_{12}L_{24}$ 立方八面体、 $M_{24}L_{48}$ 菱形立方八面体錯体の多成分自己組織化過程において、幾何学的な制約が働いて、単一構造への収束が起こることを明らかにし、「幾何学制御」という高次構造の創発に至る新しい概念に到達した。小西グループは、金属原子の「自己組織化によるクラスター種の形成」と「クラスターの超分子的集積化」を連続的に行い「集合体の集合化」により、階層を超えた高次構造の形成に成功した。

・非平衡系を利用した高次構造や高次機能の創発

君塚グループは、液-液界面や固-液界面が与える非平衡条件に着目し、濃度勾配を駆動力とする散逸ナノ構造が形成されることを発見した。小林グループは、分子集合高次構造(分子集合カプセル)の構造変化と、それに連動するゲスト包接の熱力学平衡状態のシフトを光刺激によって制御することを達成した。

・高次構造による空間化学

植村グループは、多孔性金属錯体のナノ空間に高分子を導入し、通常の高分子鎖の集合体とは著しく異なる挙動を発見した。また、ナノ空間からの分子放出という非平衡現象に着目し、化学モーターの開発に成功した。小島グループは、ドデカフェニルポルフィリンに水素結合サイトや金属配位サイトを導入し、ナノサイズのチャンネルを有する高次構造の形成に成功した。民秋グループは、半合成クロロフィル分子を利用して、自己集積によってチューブ状の超分子構造体が創発的に組み上げられることを明らかにした。田原グループは、階層的な分子間相互作用の制御により、二次元多孔性ネットワークにキラリティー制御を実現した。

・高次構造による機能創発および高次構造創発を支える分析技術

今井グループは、光学活性分子と発光分子を系統的に組み上げ、高次構造を有する光学活性超分子有機発光材料を開発し、構成要素からは予測できない円偏光発光特性を観測した。山口グループは、タンパク質などの大型分子の創発現象を解明するための、多価イオンプローブの開発に成功した。

A03 : バイオモチーフによる動的機能創発

目的：生体内では「生体分子機械」と呼ばれる様々な刺激応答性ナノ構造体が柔軟かつダイナミックな機能を生み出している。A03 班では、分子認識を軸として、生体系の際だった特徴である情報の保存、複製、増幅に着目した動的機能の創発について研究する。生体の模倣や生体と人工のモジュール複合化を行い、多数の分子が同期して働く共同効果、アロステリズムに着目し、分子機械を指向する分子ナノシステムの構築を目指した。

キーワード：アロステリズム、生体分子機械、ソフトマテリアル、光異性化、分子認識、自己集合、酸化還元、トポロジカル超分子、階層構造、プログラム自己組織化

・生体モチーフによる機能創発：タンパク質、ペプチド系

相田グループは分子シャペロンを化学修飾して組織化し、刺激応答性を有するチューブ状バイオコンテナーを合成した。平尾グループは、アミノ酸やポリペプチドが形成する不斉構造規制場に着目し、生体分子の自己組織化特性を利用して機能性金属錯体の動的な機能創発を達成した。星野グループは、プラスチック抗体の動的デザインが重要であることを見出し、コイル・グロビュール相転移を利用することで、分子認識速度の制御を達成した。

・生体モチーフによる機能創発：DNA・RNA 系

井川グループは、RNA とペプチドとの複合化による動的な RNA 分子システムの構築を行なった。二つの RNA 断片からなる RNA 酵素二つが対をなし、相互に RNA 断片の連結を行うロバストなシステムを構築した。伊藤グループは進化分子光学の手法を化学的に拡張して光異性化分子を導入することにより、波長選択的にペプチドとタンパク質との結合を制御することに成功した。

・人工モチーフによる動的機能創発

新海グループは、生体内での創発を導くアロステリック効果を人工分子系で巧みに活用して、分子集積過程が閾値をもって応答する非線形型の自己組織化とこれに基づく高感度センシングや分子集積状態の制御を行なった。古荘グループは、生体分子の構造モチーフであるらせん構造をもとにした人工分子の設計・合成を行い、分子レベルでの一方方向の捻り運動の制御を達成した。三宅グループでは、金属錯体の配位立体化学とダイナミクスに着目し、らせん構造を有する錯体化合物の外部刺激応答型構造スイッチングを達成した。

A04 : ボトムアップ/トップダウンプロセス融合による機能創発

目的：分子などの構成要素の自己組織化（ボトムアッププロセス）と、リソグラフィーなどのトップダウンプロセスにより作製するナノ構造体を融合させることで、構成要素の総和以上の機能を創発させること目指した。この目的を達成するために、(1) 単一分子の物性と構造の相関を明らかにすること、(2) 構成要素を合目的に集積化すること、および集積化したことにより現れる機能を明らかにすること、(3) ナノ環境による構成要素の制御、について研究を行い、これらを総合してシステムとしての機能発現を目指した。

キーワード：ナノリソグラフィー、ナノ空間、確率共鳴素子、揺らぎ・雑音、表面構造、分子電子・光・素子

・単一分子素子

小川グループは、ポルフィリン・イミド直結型分子を合成し、カーボンナノチューブを電極として電気特性を調べて、単一分子で整流特性が現れることを見出した。山田グループは、単一分子電気伝導の温度依存性の測定を行い、トンネル過程と熱活性化型の伝導メカニズムが混在していることを示した。木ログループは、自己組織化プロセスにおいて作成した Au イオンクラスターでの電気伝導測定を達成した。

・単一分子素子の集積化による機能創発

赤井グループは、有機半導体連続膜におけるクーロンブロッケイド伝導を明らかにし、確率共鳴現象素子の動作に成功した。松本グループは、分子の酸化還元ネットワークとナノサイズ空間規制電極を用いたデバイス形成し、クーロンネットワークに基づく確率共鳴現象を見出した。山下グループは、カーボンナノチューブネットワーク電流経路中に金属ナノ粒子をランダムに配置したデバイス形成し、抵抗変化

型メモリの動作を達成した。若山グループは、有機分子を浮遊ゲートとした電解効果トランジスタにおいて不揮発性単一電子メモリの動作を行なった。分子のHOMO、LUMOに対応する閾値電圧を持つクーロンブロックを観測した。

・ナノ環境による内部構成要素の制御

松井グループは、凹凸モールドによるナノ空間を機能性分子であるP6CAM光反応性液晶分子の配向場として用いて「ナノインプリント・グラフォエピタキシー」を達成した。石田グループは、ルテニウム錯体分子を分散させた超分子単分子膜の基板上に液晶を配置したデバイスにおいて、電圧印加による対流パターン形成と100マイクロメートルスケールに及ぶ増感を達成した。中西グループは、疎水性界面活性剤分子の気-有機溶媒-水の三相界面でおこる自己組織化挙動により形成したナノフレック状マイクロ微粒子について、光励起によるモルフォロジー変化を誘起するシステムの構築を達成した。池田グループは、原子レベルで表面構造規制した単結晶金電極基板状に機能性分子を集積することで、分子間の共同的な相互作用を制御し、個々の構成分子とは異なる集合分子層としての電気化学応答が発現することを見出した。

審査部会における所見

A (研究領域の設定目的に照らして、期待どおりの成果があった)

1. 総合所見

本研究領域は、「創発」を物質の自己組織化における高次の組織体と機能の創成を目指した未踏の段階を表す言葉として位置付け、平衡系に限られている分子化学における自己組織化と非平衡科学の融合を目指したものである。要素の単なる積み重ねにとどまらない新たな階層構造の創製や機能の発現するメカニズムの解明が化学と物理の融合によって行われ、貴重な成果があげられている。研究成果は、ハイインパクトなジャーナル、図書、新聞、公開シンポジウムなどで積極的に発表され、次世代の研究者育成にも注力されていたことが伺える。当初の目標を達成できたと判断できる。

2. 評価に当たっての着目点ごとの所見

(a) 研究領域の設定目的の達成度

非平衡系における高次の自己組織化を創発化学という新たな視点で捉えて共同研究を推進した結果、従来の枠組みでは作製できなかった多様な金属酸化物のナノワイヤの創成原理を、非平衡散逸系プロセスとして理論的に解明するとともに、実験的に合成に成功している。また、多成分自己組織化による一義的巨大大構造の創成や、ナノサイズの分子集合体による動的機能の創発など優れた研究成果が得られた。

(b) 研究成果

異分野連携が効果的に行われた結果、世界的に知られたジャーナルや図書、新聞での多数の発表がなされている。国内外での主要なシンポジウムでの招待講演も多く、本研究領域全体として研究成果は十分に出自している。一方で、新しい概念の創出に関してはやや不明確であった。また、公開シンポジウムを駅前など利便性のよい会場で開催することによって、出席者総数の半分を一般来場者が占めるようなアウトリーチ活動を行っており、広く一般に向けても情報発信ができた点は評価できる。

(c) 研究組織

本研究領域の中には、有機化学・無機化学の研究者だけではなく、非線形物理や工学分野の研究者も含まれ、異分野間の連携促進には工夫が必要であったと考えられる。研究項目A01に連携の中核となる研究者を集め、同じ研究項目内での連携研究から始めて、他研究項目間での連携研究に積極的に展開したことが、異分野連携による多くの成果につながったものと判断できる。

(d) 研究費の使用

高額設備は、本研究領域内での共同研究に幅広く用いられ、有効活用されている。一方で、既に多くの研究費を得ている他の研究との切り分けが若干不明確であるとの意見があった。

(e) 当該学問分野、関連学問分野への貢献度

本研究領域は、化学・物理学分野での創発現象についての学問的基礎を固めることに成功し、今後の生命科学・医療分野や各種産業への応用展開に向けた展望を切り拓いたと言える。

(f) 若手研究者育成への貢献度

全体会議、公開シンポジウムでは必ずポスターセッションを設けたほか、合宿形式を設けることで、若手研究者が領域内の様々な分野、年齢層の研究者と十分な議論ができるように配慮するとともに、若手研究者が組織運営や研究企画の方法について学ぶ機会を多く設けるなど、若手研究者の育成に十分な貢献があったと認められる。