

ガラス転移の動的不均一性： 分子動力学と多時間相関関数による解析

(分子科学研究所) ○金 鋼, 齊藤 真司

【はじめに】

ガラス転移とは、凝固点以下の過冷却状態でも構成する分子がランダムな配置のまま運動が凍結してしまう現象であり、金属、高分子、分子性やイオン性液体、コロイド分散系など様々な物質群で共通して見られる。特にガラス転移点近傍になると、粘性率や緩和時間といった輸送係数がわずかに数ケルビン程度の温度幅で 10 桁以上も増大し、分子振動から非常にゆっくりした構造緩和まで様々な時間スケールの運動モードを有することが大きな特徴として知られている。ところが、「なぜ分子の運動が急激に緩慢になるのか？」というガラス転移の本質的なメカニズムは未解明のままである。この難問は物理化学における最後の未解決問題とも言われるようになり、過去数十年間にわたり世界中の研究者が精力的に研究を進めている。

90 年代以降大規模計算機シミュレーションが実行され、ガラス転移点近傍まで過冷却されると時空間ともに不均一に発生する協同的な分子運動が見られることが数多く報告された。気液相転移における相関長の臨界的な振る舞いとよく似ていることから、この「動的不均一性」がガラス転移現象における秘密の鍵を握っているという認識が高まり、その役割を解明すべく現在活発に研究されている。動的不均一性を定量化するためには協同運動の時空間構造を解析すればよく、そのためには分子運動の情報を空間で平均してしまう 2 点相関関数ではなく、高次の多点相関関数を見なくてはならない。そこで最近では 2 点相関関数の揺らぎ、つまり密度場の 4 点相関関数を時間とともにモニターする解析手法が提案され、理論・実験・シミュレーションの各方面から検証されている。しかしこれまでのところ時間について 1 変数しか解析の対象となっておらず、多点相関を考慮する利点がまったく放棄されてきたことを指摘したい。

これまで凝縮相ダイナミクス分野ではすでに多時間相関関数が非常に有効であることが広く知られ、例えば 2 次元赤外分光法などで解析される非線形応答関数は 2 点相関関数では特定できなかった運動モード間の相関を探るのに大きな利点がある。そこで本研究では非線形分光法のフォーマリズムを参照し、これまでガラス転移研究コミュニティで解析された 4 点相関関数では捉えることのできない諸情報を得るために、時刻点について複数の相関を持つ多点かつ多時間相関関数による解析をおこなった。本研究では特にガラス転移に伴う動的不均一性において幅広い時間領域に存在する運動モード間の相関を解析し、さらに動的不均一性を特徴付ける時間スケールを特定する。

【シミュレーションと結果】

凝固点以下の過冷却状態でも結晶化しない 2 成分ソフトコア粒子系を用いて、分子動力学シミュレーションを実行し、得られた分子軌道から図 1 のように 4 つの時刻点に相関をもつ 3 時間相関関数 $F_4(t_1, t_2, t_3) = \langle \rho(t_1 + t_2 + t_3) \rho(t_1 + t_2) \rho(t_1) \rho(0) \rangle$ を計算した. 仮にダイナミクスが均一的で t_1 間の運動と t_3 間の運動に相関がなければ $F_4(t_1, t_2, t_3)$ は 2 点相関関数の積 $F_4(t_1, t_2, t_3) = \langle \rho(t_1 + t_2 + t_3) \rho(t_1 + t_2) \rangle \langle \rho(t_1) \rho(0) \rangle$ として表わすことができる. つまり $F_4(t_1, t_2, t_3)$ は系の不均一ダイナミクスに敏感であり、この性質を生かして 2 点相関関数では隠されていた情報を見ることができる. 解析の一例として過冷却状態における $F_4(t_1, t_2, t_3)$ と $\langle \rho(t_1 + t_2 + t_3) \rho(t_1 + t_2) \rangle \langle \rho(t_1) \rho(0) \rangle$ の差を図 2 に示した. あらゆる時間間隔 t_1 と t_3 に対して 2 次元マップとして示すことによって様々な時間スケールにおける運動の相関を可視化できる.

さらに、2 次元赤外分光法と同様に t_2 を待ち時間として系統的に変化させることによって不均一運動が時間とともにどのように失われるか解析することができる. つまり動的不均一性の生成から消滅までの平均寿命 τ_{hetero} を多時間相関関数によって定量化することができ、2 点相関関数 $\langle \rho(t) \rho(0) \rangle$ から決まる α 緩和時間 τ_α との関係を見出した. 本研究の解析から特に低温になり過冷却度が深くなると τ_{hetero} が τ_α よりはるかに大きくなり、2 つの時間スケールが大きく分離することを明らかにした. つまり動的不均一性の時間スケールを特徴付けるのは τ_α ではなく τ_{hetero} であることを意味している.

参考文献

- [1] K. Kim and S. Saito, Phys. Rev. E **79**, 060501(R) (2009).
- [2] K. Kim and S. Saito, arXiv:1004.2380, to be published in J. Chem. Phys.
- [3] K. Kim and S. Saito, to be published in J. Non-Cryst. Solids.
- [4] K. Kim and S. Saito, to be published in J. Phys. Soc. Jpn.
- [5] 金鋼, 斉藤真司, 分子シミュレーション研究会会誌「アンサンブル」, 印刷中.

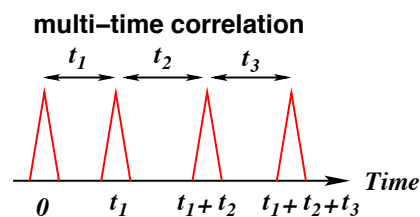


図 1: 2 点相関関数より 4 つの時刻点を持つ多時間相関関数は運動の相関に関するより多くの情報量を持つ.

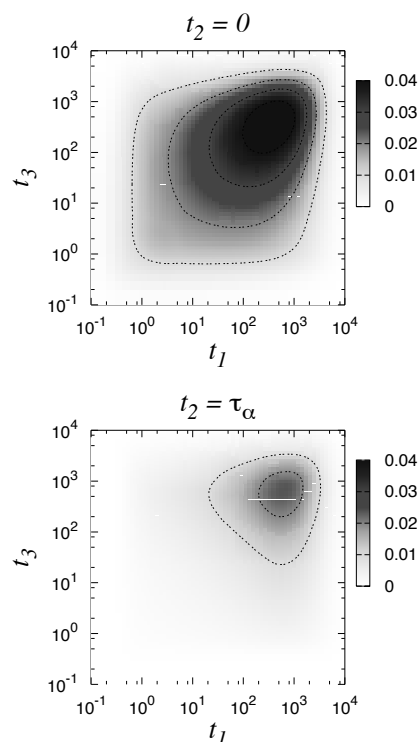


図 2: 3 時間相関関数の解析によって t_1 間と t_3 間の運動相関がわかる. 色の白から黒への変化が不均一性の有無を表わす. 待ち時間 t_2 の変化で運動の相関が失われる.

ギブズエネルギーの3次微分量の実験的決定

○吉田 康¹, Baluja Shipra^{1,2}, 稲葉 章¹, 東崎 健一³, 古賀 精方⁴阪大院理¹, ソーラシュトラ大², 千葉大教³, ブリティッシュコロンビア大⁴

【序論】

(p, T, n_i) を独立変数とする熱力学系において、平衡状態では系のギブズエネルギー G は一意に決定され系全体の多体間相互作用の情報を含む。 G を適切な独立変数で微分をすれば、より詳細な多体間相互作用についての知見が得られる。私たちは G の p , T , n_i における3次微分量に相当する“部分モルエントロピー・体積相互揺らぎ密度” ${}^{SV}\delta_i$ に注目しその実験的 direct 測定を試みた。 ${}^{SV}\delta_i$ は以下の式により定義される。

$${}^{SV}\delta \equiv T\alpha_p = \frac{\langle (S - \langle S \rangle)(V - \langle V \rangle) \rangle}{\langle V \rangle}, \quad {}^{SV}\delta_i \equiv N \left(\frac{\partial {}^{SV}\delta}{\partial n_i} \right) = (1 - x_i) \left(\frac{\partial {}^{SV}\delta}{\partial x_i} \right)$$

α_p は体膨張係数、 x_i は溶質のモル分率、 S および V はコースグレインにおけるエントロピーおよび体積、 $\langle S \rangle$ および $\langle V \rangle$ は系全体平均を表す。つまり ${}^{SV}\delta_i$ は系のエントロピーと体積の相互揺らぎの濃度依存性を表している。

水は揺らぎの大きな集合体であり、瞬間的に水分子どうしの水素結合が完成した氷のような部分とより乱れた部分が生成・消滅を繰り返している。このような局所氷を形成すると体積は増加するがエントロピーは減ることから、局所氷は ${}^{SV}\delta$ に負の寄与をもっている。 ${}^{SV}\delta_i$ を調べることにより、水溶液中の局所氷の形成確率および水素結合ネットワークの変化を見ることが出来るだろう。

${}^{SV}\delta_i$ は体膨張測定から得られた α_p を図式的に微分することでも得られるが、この方法では誤差が大きくさらに高次の微分を求めるには耐えられない。そこで本研究では ${}^{SV}\delta_i$ の直接測定を行い、より正確な ${}^{SV}\delta_i$ を決定した。

【実験】

試料は溶媒として milli-Q 水、溶質として Sigma-Aldrich 社製の 1-プロパノール(IP), グリセロール(Gly), 和光特級の 2-ブトキシエタノール(BE)を使用した。測定前に試料を減圧したデシケーター内に10分間入れ脱ガスを行った。

装置は研究室既設の装置を改造したもの⁽¹⁾を使用した。模式図を Fig. 1 に示す。金メッキしたアルミブロックにコイル状に巻かれたステンレスチューブを試料セルとして、2つのセルに濃度の異なる水溶液を注入した。また、セルは25℃の水槽に浸かっているステンレスの容器に入れられている。セル内に低粘度オイルを通じて液圧をかけ、圧力変化を繰り返した。圧力変化時の発熱はセルに挟まれたサーモジュールにより測定された。

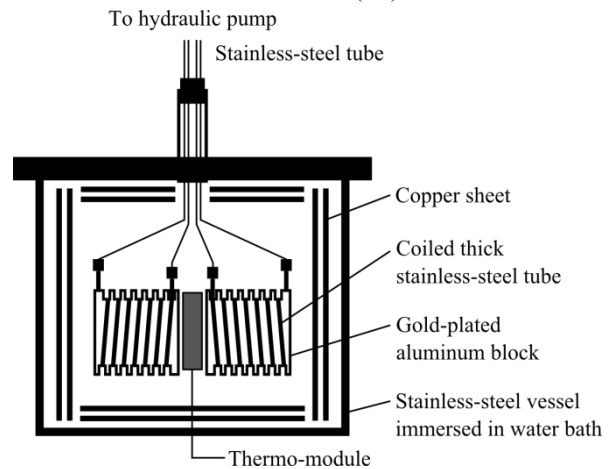


Fig. 1 装置の模式図

【結果と考察】

1P, BE, Gly についての測定結果をそれぞれ Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 に示す. BE に関しては旧型の装置で測定された結果だが, 発表時には新型の装置で再測定された結果を報告する.

1P と BE について, 低濃度領域では濃度が増加するにつれて $^{SV}\delta_i$ が増加している. 溶質の近傍では水分子の水素結合確率が高い水和層を形成し, それと同時に水和層から離れたバルクの水分子の水素結合確率が下がり局所氷の形成される確率も下がるためである. またこの低濃度領域において, 1P では濃度に対して $^{SV}\delta_{1P}$ の増加率は一定であるが, BE では $x_{BE} = 0.014$ 付近で $^{SV}\delta_{BE}$ の増加率が変化している. 増加率の違いは 1P と BE による水への影響のしかたの違いを表していると考えられる興味深いものである.

Gly は 1P と同じく炭素数 3 であるが, 3 つのヒドロキシ基をもつ 3 価のアルコールであり 1P よりも強い親水性をもつ. $^{SV}\delta_{Gly}$ は Gly 濃度の増加とともに減少しているが, Gly の親水性が水素結合ネットワークに直接影響を及ぼし水特有の大きな揺らぎの度合いを下げているためであると考えられる.

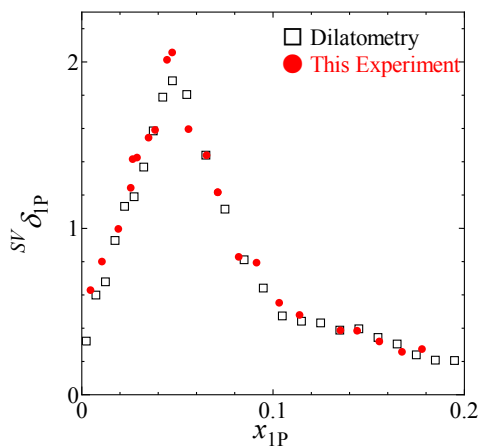


Fig. 2 1P-水系における $^{SV}\delta_{1P}$ の濃度依存性

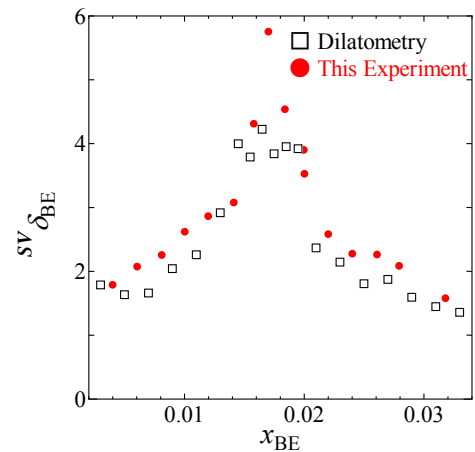


Fig. 3 BE-水系における $^{SV}\delta_{BE}$ の濃度依存性

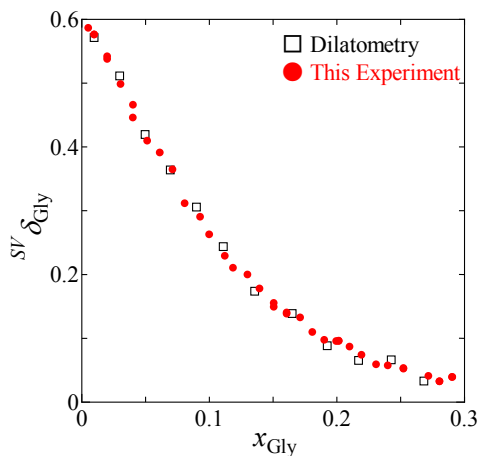


Fig. 4 Gly-水系における $^{SV}\delta_{Gly}$ の濃度依存性

4B04

パルスレーザー誘起相分離過程における微小相の成長と ナノケミストリーへの応用

(東北大院・理) ○梶本真司、白澤大輔、豊内秀一、森綾香、中村堯祉、福村裕史

【序】 いくつかの混合溶液は温度の変化に伴って均一な一相から二相に分離することが知られている。この現象は相分離といわれ、特に水-2Butoxyethanol (2BE) や水-Triethylamine (TEA) など温度上昇に伴って分離する溶液においては水素結合に代表される異方性を持った異種分子間相互作用が重要な役割を果たすと考えられている。このような混合溶液にパルスレーザーを照射し、急激な温度上昇を誘起すると、水素結合の解離から巨視的な相や界面の形成・成長といった相分離過程を観測することができる^{1,2}。これまでの結果から、温度上昇後数 μs 後には平衡濃度に達した数 10 nm 程度の相が形成され、その後はそれらの微小相のサイズを成長させるように相分離過程が進むと考えられている。また、このような溶液にフォトクロミックな分子を溶解させ光異性化を誘起すると、温度上昇を必要とせずに巨視的な相分離過程を誘起することができる³。この結果は溶質分子の光異性化に伴って、溶液内の分子間相互作用が変化するためであると考えられる。これらの相分離過程において相成長はそのサイズを表す特性長 $L(t)$ が時間に対してべき乗則に従いながら起こる。このことから温度上昇後の時間を制御することによって空間的な相のサイズを制御することができると期待される。本研究では、このような制御された微小相内を反応場として光化学反応を誘起することによりナノ構造体を作製した。特に、遅延時間を制御することによって構造の制御を試みた。さらに、得られた金ナノ構造体の結晶構造やサイズから、相分離過程にある溶液の反応場としての役割について考察した。また、照射時間に伴う金ナノ構造体の変化からその成長過程について考察する。

【実験】 2BE/水混合溶液を溶媒として、塩化金酸カリウムを溶解させて試料とした。試料の温度を保ちながら、厚さ 100 μm のフローセルを循環させ、近赤外光パルス(1.9 μm , ~8 ns, 10 Hz)を照射することによって温度上昇と相分離過程を誘起した。一定の遅延時間後に紫外光パルス(355 nm, 6 ns)を照射することによって、金イオンの光還元反応を誘起し、ナノ構造体を作製した。得られた金ナノ構造体は電子顕微鏡を用いて評価した。

【結果と考察】 Fig. 2 に近赤外光パルスと紫外光パルスの遅延時間を 5 μs として得られた

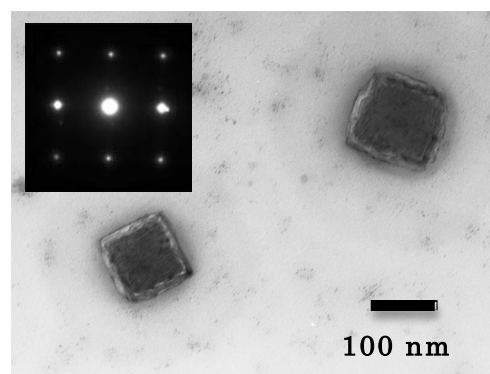


Fig.1 遅延時間 5 μs として得られた金ナノプレートの TEM 像、及び電子回折像

金ナノ構造体の TEM 像を示す。一辺 100 nm 程度の四角いプレート状の構造体を得られた。また電子回折像から得られた構造体は(100)面を表面に持った金のプレートであると考えられる。

得られた金四角プレートのサイズ分布について、遅延時間依存性、照射時間依存性を Fig.3 に示す。遅延時間が 3 μs の時には 100 nm から数 μm と広くサイズ分布した四角プレートが得られたが、遅延時間が 5 μs の時には、150 nm の四角プレートが選択的に得られた。さらに遅延時間を 6 μs にすると得られる四角プレートは 100 nm 程度となった。遅延時間をさらに長くすると、四角プレートの生成量が減少し、遅延時間 10 μs では数 10 nm 程度のナノ粒子の凝集体が得られた。このことから相分離過程が進むに従って、溶液の反応場としての性質が変化したと考えられる。時間分解ラマン分光法による実験結果から 1 μs 以降はそれぞれの相は平衡濃度に達しており、相のサイズだけが変化していると考えられることから、生成物の構造は溶液内の微小相のサイズによって変化したと考えられる。しかし、相のサイズは時間とともに成長しているのに対して、得られる金四角プレートの平均サイズは時間とともに小さくなった。このことから四角プレートのサイズは単純に相のサイズを反映したものではないと考えられる。

また、遅延時間を一定にしてレーザー照射時間を長くすると、得られる四角プレートのサイズが大きくなった。照射時間が 30 分程度までは 150 nm 程度のプレートが選択的に得られたのに対して、さらに照射時間を長くすると 275 nm, 425 nm の四角プレートが多く得られた。このことから金ナノプレートは連続的に大きくなるのではなく、150 nm 程度ずつ段階的に成長すると考えられる。これらの結果から金ナノプレートの生成過程、及び相分離過程にある溶液の反応場としての性質について考察する。

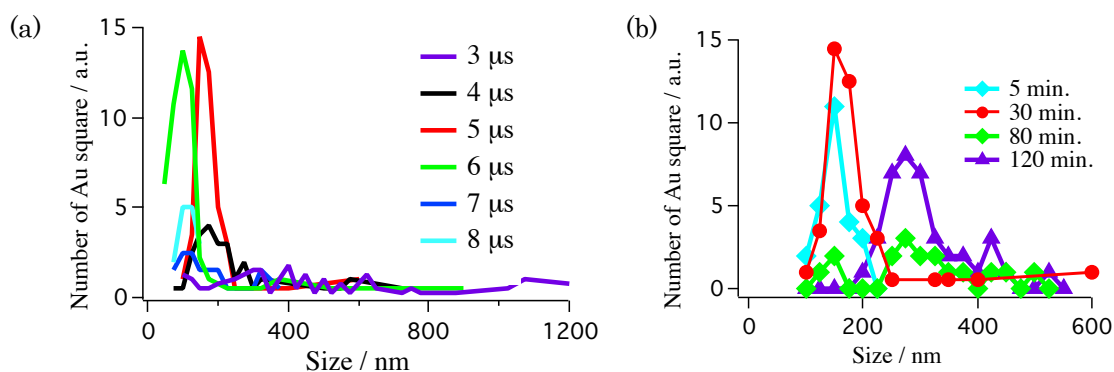


Fig.2 金ナノプレートのサイズ分布。(a)遅延時間依存性 (b) 照射時間依存性

【参考文献】

- 1) J. Hobley, S. Kajimoto et al., *J. Phys. Chem. B* 107 11411 (2003)
- 2) A. Takamizawa, S. Kajimoto et al., *Phys. Rev. E*, 68, 020501 (2003)
- 3) S. Kajimoto, A. Mori, H. Fukumura, *Photochem. Photobio. Sci.*, 9, 208 (2010)

4B05 [イソプロパノール/水] と [1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ イソプロパノール/水] 系の水の水素結合

(福井大院工) ○水野 和子, 牧野 嘉一郎, 山中 絢太

【はじめに】 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパノール(HFIP) は, 1mol/l, 5%(v/v) の濃度の水溶液において, たんぱく質の α -ヘリックス含有量を急激に増大させることが知られている。^{1~3} 対応するアルキルアルコールであるイソプロパノール (IP) では, 3mol/l, 20%(v/v) 水溶液で同様に急激な増大が始まるのに比べると, HFIP がヘリックス含有量増加に及ぼす効果は非常に大きい。このために, この大きな効果の原因について, 多くの実験と理論的な研究がなされてきた。さまざまな実験から, HFIP がクラスターを形成することがヘリックスの形成と関係があるという説明,⁴ さらには, HFIP と水分子との混合のミクロな不均一性との関係が提出されてきた⁵ が, これらは IP とのヘリックスの形成能の違いを明確に説明するものではない。

ハロゲンで置換したエタノールやプロパノールが, 対応するアルキルアルコールに比較して効果的なヘリックス形成剤として作用することが古くから知られてきた。ハロゲンアルコールのヘリックス形成能の原因をしらべるための実験の基本にあるのは, アルコールとタンパク質の疎水性相互作用で, バルクに比べて選択的な吸着が生じる実験も報告されてきた。 私たちもこの原因を明らかにするためにタンパク質のモデル化合物としてジペプチドを用いてアルコール水溶液中のジペプチドの会合について調べてきた。その結果, ペプチド濃度を一定にしてアルコールの種類と濃度を変化させると, これに応じて水の性質が変化することを見出した。特にハロゲン化アルコールの水溶液では, 1) 水の水素結合ドナーとしての性質がアルキルアルコールに比べて低くなること, 2) エタノールを増加させると水の変角バンドが高波数側にシフトするのに対して, X-CH₂CH₂OH(X=Cl, Br, I)では, 逆に低波数側にシフトすることを見出した。⁶ これらは, アルコールを加えて観測されるヘリックス形成が, アルコールと水の相互作用によって生じる水の性質の変化とも関係する可能性を示唆している。本研究では [HFIP/水] と [IP/水] の濃度を変化させて, FTIR 法によって, 水の O-H 伸縮振動バンドと H-O-H 変角振動バンドを測定した。

【実験】 アルコール水溶液の濃度を変化させて, 水の $\nu(\text{O-H})$ 伸縮振動バンドと $\nu(\text{H-O-H})$ 変角振動バンドの IR スペクトルを測定した。二次微分曲線の変化から, 水の性質の変化を調べた。水のこれらのバンドは吸収が強すぎるために定量的な測定ができないので, $\nu(\text{O-H})$ については, 3vol%の D₂O を加えて生成される HOD を水のプローブ分子として, $\nu(\text{O-D})$ を測定した。reference 用セルに試料溶液と同濃度で HOD をふくまないアルコール水溶液を用いることで $\nu(\text{O-D})$ バンドのスペクトルを単離した。 $\nu(\text{H-O-H})$ 変角振動バンドの測定のためには, 65vol% の重水を加えて生成される [H₂O, HOD, D₂O] の変角振動バンドのうちで, 溶質の吸収と重ならない $\nu(\text{H-O-H})$ バンドを測定した。このように重水を混合することによって, 水のみで観測される振動のカップリングによるスペクトルの複雑化を避けることもできる。

IR スペクトルの測定: 2500cm⁻¹ 付近にピークを持つ $\nu(\text{O-D})$ バンドは空気中の二酸化炭素の強い吸収バンドと重なる。一方, $\nu(\text{H-O-H})$ バンドは試料室内の水蒸気の回転をふくむ変角振動バンドと重なる。シングルビーム方式の測定では, 二酸化炭素と水蒸気の吸収を除くことがむづかしい。そこで, 1) 試料室に乾燥空気をおくる, 2) JASCO FT-IR 620 にサンプルシャトルを搭載して, シングルビームを擬似的なダブルビームスペクトロメーターとして測定する, ことでそれぞれ二酸化炭素, 水蒸気のバンドを含まないスペクトルを得た。1組の, ウォータージャケット付き CaF₂ 窓板液体セル(光路長 0.03mm)を用いて, 25 °Cで測定した。

【結果と考察】 Fig.1 に[HFIP/水]系についての $\nu(\text{O-D})$ を, Fig.2 に $\nu(\text{H-O-H})$ のバンドの二次微分曲線を示してある。HFIP の濃度を増加させるにつれて, $\nu(\text{O-D})$ バンドは高波数側に新たに

ピークが現れてくる。これより、水のO-H基の水素結合ドナー性が減少することを示している。Fig.2 に示している $\nu(\text{H-O-H})$ バンドの二次微分曲線は HFIP の濃度が高くなるのにつれて低波数側にシフトする。これは、水分子の並進・回転の運動性が増加することを示す。

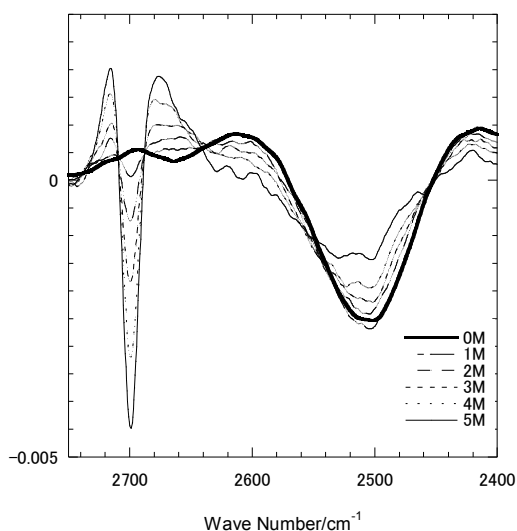


Fig.1 Quadratic derivative curves of the $\nu(\text{O-D})$ bands of HOD.

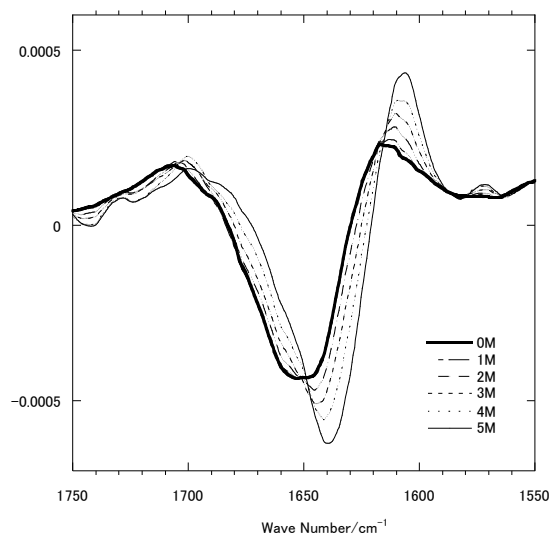


Fig.2 Quadratic derivative curves of the $\nu(\text{H-O-H})$ bands.

Fig.1 と Fig.2 から、[HFIP/水] 混合物中の水分子間水素結合が HFIP の濃度増加につれて弱くなり、水の溶媒としての極性がしだいに減少していくことがわかった。このような変化は、ヘリックス形成が急激に始まる 1mol/l の濃度からすでに生じている。この時の HFIP の溶液全体に占める体積は 5%(V/V) で、水が占める体積の方がはるかに大きい。したがって、水のこのような脱分極化は、疎水性溶媒としての HFIP の増加とあわせて、溶媒全体の極性を急速に低くさせると予想できる。タンパク質がアルコール中でヘリックス構造を取りやすい理由は、主として溶媒としての疎水性に起因していることが示されてきた。実際ヘリックスの形成は分子内水素結合の形成であり、溶媒の極性が低くなるほど起きやすいと考えることができる。HFIP がバルクに比べてタンパク質周りにより高い濃度で存在する選択的吸着が生じることが報告されていることから、上でのべたことが、バルクに比べてタンパク質の周囲でより起きやすいことも予想できる。

ここでは示していないが、IP 濃度の増加は、HFIP の増加とはかなり異なった効果をもたらすことがわかった。すなわち、水のO-H基の水素結合ドナー性が HFIP に比べてわずかに減少するだけではなく、 $\nu(\text{H-O-H})$ バンドは HFIP の場合とは逆に、濃度が高くなるのにつれて高波数側にシフトする。これら $\nu(\text{O-D})$ と $\nu(\text{H-O-H})$ の変化を水だけの構造の変化として説明することはできないので、水分子と IP との何らかの相互作用を考慮する必要がある。このことは別にしても、[IP/水] 混合物中の水は、同じ濃度の[HFIP/水] 混合物中の水と比較して、その占める体積がより大でしかも極性が高い。したがって、[HFIP/水] 混合物と比べて、[IP/水] 混合物の溶媒としての極性はより高いことが、より低いヘリックス形成能の原因であると考えられる。

References

1. Hirota, N.; Mizuno, K.; Goto, Y. *Protein Sci.* **1997**, *6*, 416-421.
2. Hirota, N.; Mizuno, K.; Goto, Y. *J. Mol. Biol.* **1998**, *275*, 365-378.
3. Hirota-Nakaoka, N.; Goto, Y. *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 67-73.
4. Dong-Pyo Hong, et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8427-8433
5. T. Takamuku, et. al. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7667-7676

4B06

原子間力顕微鏡による固液界面の溶液構造の検討

(神戸大院理¹, (株)島津製作所², JST/先端計測³, 京大院工⁴, 京大 ICC⁵)

○日浅 巧¹, 木村 建次郎¹, 大西 洋¹, 粉川 良平^{1,2,3}, 大田 昌弘², 渡邊 一之²,
山崎 将嗣², 大藪 範昭^{3,4}, 小林 圭⁵, 山田 啓文⁴

【序】

固体と溶液との界面は不均一触媒反応に限らず、電池などのデバイスの設計やバイオ・医療材料としての応用といったように様々な機能をもつ化学反応場である。固液界面には固体表面と強く相互作用して「溶媒和」した分子が存在し、界面で発現する物性や反応性に重要な寄与をしているといわれている。こうした界面に形成する溶液の構造が固体表面の幾何学的構造や性質とどのように関わっているのかを理解することは固液界面現象の解明に重要である。

しかしながら、固液界面について、固体表面と水和水分子がつくる液体構造を同時に原子・分子スケールで観測する手法はこれまでなかった。近年、探針を振動させることによって共振周波数の変化から力を検出する形式の原子間力顕微鏡 (FM-AFM) において変位検出系のノイズ低減が達成された[1]ことにより、粘性抵抗の高い液中環境においても単一原子・分子

スケールでの高感度な計測が実現された。こうした高感度の力検出技術を応用し、溶液中で探針にはたらく力を探針-固体表面間距離の関数として精密に計測することにより、分子の存在確率分布を実験的に決定する手法が提案されている[2]。すでに、雲母[3]や酸化チタン[4]といった金属酸化物と水溶液の界面では探針に働く相互作用力分布と水分子の存在確率分布とが対応することが分かっている。本研究では、こうした手法を用いた計測を非水溶媒系に拡張し、溶媒種の違いがもたらす界面で形成する溶液構造の差異について議論した。

【実験】

我々は金薄膜上に作製したアルカンチオール自己組織化単分子膜(self assembled monolayer: SAM)を観察試料として用いた。マイカ上にエピタキシャル成長させた金薄膜を 1 mM 1-dodecanethiol エタノール溶液に 24 時間浸漬させることにより 1-dodecanethiol SAM を作製した。この SAM を種々の有機溶媒中におき溶液中で顕微鏡観察を行った。

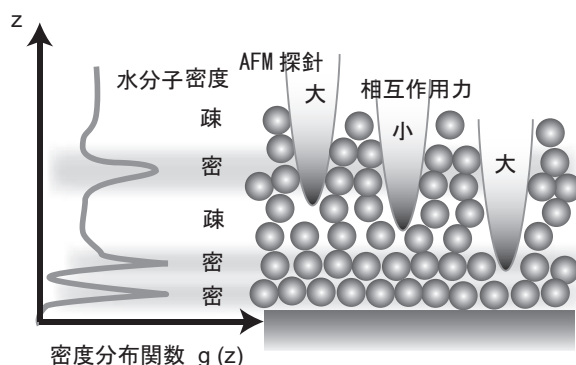


図 1: 原子間力顕微鏡による溶液構造計測の概念図。

【結果と考察】

n-dodecane 中における 1-dodecanethiol SAM の表面形状を図 2 に示す。ここには周期的に輝点が観察されている。格子の周期および角度から、これらの輝点は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造をとっている dodecanethiol 分子のメチル末端に帰属できる。

この 1-dodecanethiol SAM と *n*-dodecane, *n*-hexadecane, phenyloctane の 3 種の有機溶媒との界面でそれぞれ測定した周波数シフト（探針-表面間相互作用力に対応する）の距離依存曲線を図 3 に示す。各々の曲線には相互作用力のピークが観察された。分子動力学計算により求められた界面での溶媒密度分布[5]と相互作用力曲線を比較したところよい相関が得られたことから、ピークは固液界面で構造化された溶媒分子に由来する変調であると考えられる。また、それぞれのピーク間隔を計測すると直鎖アルカンである *n*-dodecane と *n*-hexadecane では同一であったのに対し、phenyloctane ではピーク間隔が直鎖アルカンに比べ広く現れていることがわかった。これは、直鎖アルカンに比べ立体的にかさ高い phenyloctane 分子が表面に粗にパッキングするためであると考えられる。

【参考文献】

- [1] T. Fukuma *et al.*, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 193108.
- [2] K. Kimura *et al.*, Ext. Abst. International Conference on NC-AFM 2008 p.62.
- [3] K. Kimura *et al.*, J. Phys. Chem. 132 (2010) 194705.
- [4] T. Hiasa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 08JB19.
- [5] P. Srivastava *et al.*: Langmuir 21 (2005) 12171.

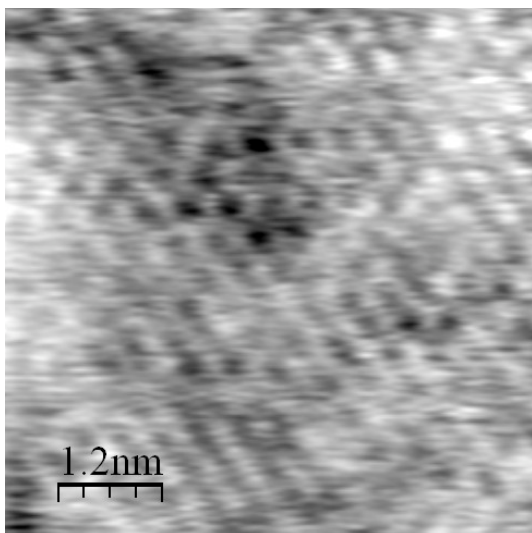


図 2 : *n*-dodecane 中で測定した dodecanethiol SAM の表面形状像

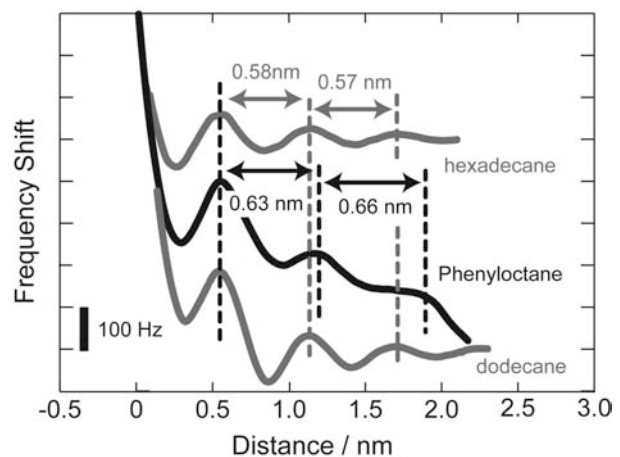


図 3 : dodecanethiol SAM 上で測定した周波数シフト距離曲線。

【序】

水素結合の組み換えが起こる溶液系や溶液中のプロトン移動反応について、プロトンの量子性を適切に考慮しながら現実的な分子数値実験を行うには多くの技術的困難が伴う。数値的に正確な量子動力学計算では、自由度の数が増すにつれ計算コストが指数関数的に増大し、凝縮系の数値実験は実質的に不可能となる。一方、溶液系の代表的な半量子数値実験法としては、Centroid Molecular Dynamics法やRing polymer Molecular Dynamics法が普及しつつあるが、半量子論では精度を上げると理論が複雑になり、応用の可能性が狭まってしまう。

我々は、現実的に興味ある溶液系への応用を可能にし、かつ従来の半量子の数値実験の主な結果を再現できる新しいSemiquantum Water Molecular Dynamics法（以下SQW MD法）を開発した。[1] SQW MD法は、水凝集体の水素核をGauss型の量子波束で表し、量子波束の広がりを表す自由度について時間変分原理から運動方程式を導出することで初めて可能になった。これは量子波束の方法を水という凝縮系で実現することに成功した最初の例である。また、SQW MD法では量子波束の効果が他の古典自由度と同じ形式（運動方程式）として組み込まれているため、計算コストが古典の計算コストとあまり変わらず（CPU時間で約19%増程度）、さらに従来の古典的なMolecular Dynamics法に適用できた多くのテクニックがほぼそのまま適用できる。

本研究では、開発したSQW MD法を用いて、これまで無視されてきた水素核の量子効果が水凝集体内の水素結合ネットワーク構造の組み換えダイナミクスにどのような影響を与ええるのか、考察した。[2]

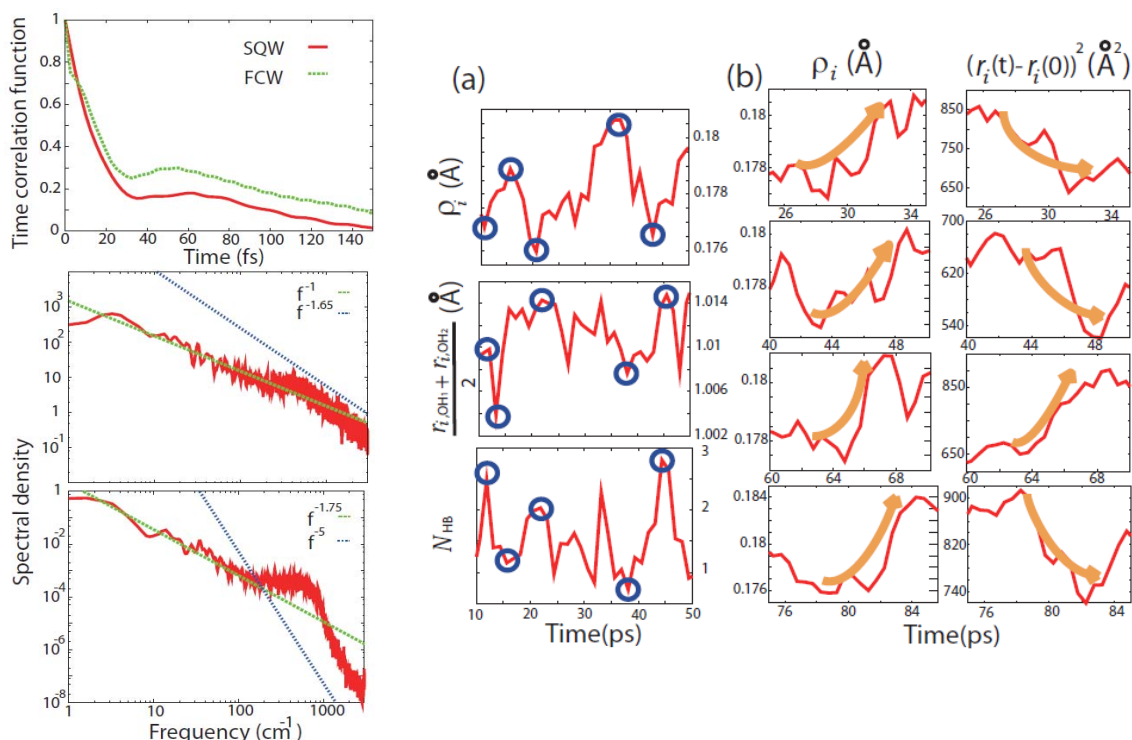
【理論】

SQW MD法では、Gauss型波束のハートリー積を試行関数とし、時間依存変分原理によって運動方程式を導く。その結果、波束の中心座標だけでなく、波束幅の自由度を表す変数もハミルトン形式の運動方程式に従う。しかしこの運動方程式を完成させるには、水多体系における、試行関数による期待値としてのポテンシャルエネルギーの導出が要所となる。我々はこの半量子ポテンシャルを、厳密な解析的表式が得られない場合には波束中心座標の期待値まわりでテイラー展開し、物理的に適切と考える次数で打切って近似して導出した。

本研究では、水の古典ポテンシャル関数としてDang-Pettittによる Flexible SPC (Simple Point Charge) モデルを基礎として、一部パラメータを改善したものを出発点として用いた。ポテンシャル関数は、分子内OH伸縮、分子内H-O-H変角、分子間クーロン、酸素原子間の Lennard-Jonesポテンシャルの項からなるだけでなく、いわゆる分子内H-Hの相互作用をUrey-Bradly項として含むことで非調和性を導入し、IRスペクトルにおける水の対称・反対称伸縮振動の分裂を再現する。我々は量子性が重要になるのは水素原子であることを考慮し、水素原子が関わるポテンシャル関数のみ半量子ポテンシャル関数を導出したが、作用・反作用から酸素のダイナミクスも水素原子の量子効果の影響を受けることになる。実際の数値実験は、1024個の水分子について約2ナノ秒行った。

【結果と考察】

主な結果の図とその考察を下記に示す。



左図ある水分子の周りの水素結合数 $N_{HB}(t)$ の時間相関関数 (上) とそのパワースペクトル (下の 2 図)。時間相関関数から、水素の量子効果により水素結合の記憶が急速に消失することがわかる。またそのパワースペクトルは完全な $1/f$ の形をしており、古典の場合におけるシングルタイムスケールダイナミクスを示すパワースペクトルと定性的に異なる。この結果は水素核の量子効果によって水素結合ダイナミクスがより複雑化しマルチタイムスケール化したことを示している。

右図(a)水素量子波束の非局在化は水分子内の OH 長さやその周りの水素結合数と強い相関を持っている。具体的には、量子波束が非局在化すると、OH 長は短くなり、水構造が崩れやすくなって水素結合数が減少する。(逆もまた真) 右図(b)水素結合ネットワークの大きな組み換え変動には必ず水素量子波束の非局在化が伴っている。右列図の大きな二乗変位の変化は、複数の水素結合の組み換えダイナミクスを含むと考えられる。そのような水素結合の組み換えが生じるときは、対応する左列図が示すように必ず量子波束の非局在化が起こっている。以上のように、水凝集体の中で水素量子波束のダイナミクスと水素結合組み換えダイナミクスが有意な相関を持っているという事実を示したのは本研究が初めてである。

【参考文献】

- [1] Kim Hyeon-Deuk and Koji Ando, *J. Chem. Phys.* **131** 064501 (2009); *Virtual J. Biol. Phys. Res.* **18** Issue 4(2009)
- [2] Kim Hyeon-Deuk and Koji Ando, *J. Chem. Phys.* **132** 164507 (2010); *Virtual J. Biol. Phys. Res.* **19** Issue 9(2010)

4B08

赤外分光法と量子化学計算を用いたイオン液体の構造決定

(東工大院 理工) ○赤井伸行, 堀川真美, 河合明雄, 渋谷一彦

【序】イオン液体はアニオンとカチオンだけからなる有機塩であるにも関わらず常温で液体という興味深い特徴を持つ。また、一般の有機溶媒とは異なる多様な物性を示すことから基礎・応用研究を問わず様々な分野で近年注目されている。イオン液体に特有の性質を理解するためには、アニオン-カチオン間の相互作用を明らかにする必要性が指摘されているが、長年、すべてのイオン液体は不揮発性であると考えられていたため、イオン液体を構成する最小単位であるアニオン-カチオン対構造でさえ実験的に決定されていなかった。しかし、2006年にある種のイオン液体は真空下で蒸留が可能であることが報告されて以降[1]、蒸発エンタルピーの決定や質量分析法による蒸発機構の研究などが盛んに行われるようになってきている。例えば、加熱気化させたイオン液体の質量分析の実験から、非プロトン性イオン液体はアニオン-カチオンが1:1のイオン対として蒸発し[2]、プロトン性イオン液体はカチオンからアニオンへプロトンが移動した2種の中性分子が蒸発する機構が明らかになってきた。一方、我々はマトリックス単離赤外分光法と量子化学計算を用いて蒸発させたイオン液体(以下に示す[Emim][Tf₂N])の構造決定を試みてきたが、計算レベルの不足から理論スペクトルは実測スペクトルを十分には再現できていなかった[3]。今回、B3LYP/6-311++G(3df,3pd)計算を用いることで実測スペクトルを再現し、気相でのイオン対構造を決定することができた。また、新たに数種のイオン液体の構造を決定することにも成功したので、その蒸発機構と合わせて報告する。

【実験方法】試料にはカチオンに 1-ethyl-3-methylimidazolium([Emim]), 1-ethyl-3-methylpyridinium([Empy]), 3-ethylimidazolium([Epy]), triethylammonium([TEA])をアニオンに bis(trifluoromethanesulfonyl)imide([Tf₂N])を持つ4種類のイオン液体(図1)を用いた。[TEA][Tf₂N]のみトリエチルアミンと bis(trifluoromethanesulfonyl)amide を減圧下で混合して合成した。各試料は真空チャンバー内の加熱源上に滴下し、10⁻⁵ Pa 程度の高真空下で数日間かけて不純物を除去した。加熱気化させた試料はその場でネオンガスと混合し、約 6 K に冷却した CsI 基板に吹き付けマトリックス単離した。測定には FTIR(Jeol SPX200ST)を用いて積算 100 回、分解能 0.5 cm⁻¹ で IR 測定を行った。量子化学計算は Gaussian09 を用いて密度汎関数理論(DFT)の B3LYP/6-31G*および 6-311++G(3df, 3pd)でエネルギー計算, 構造最適化, 振動数計算を行った。

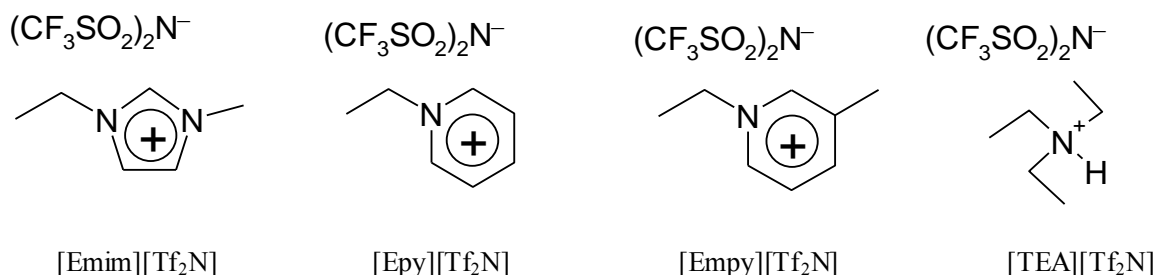


図1 用いたイオン液体の構造

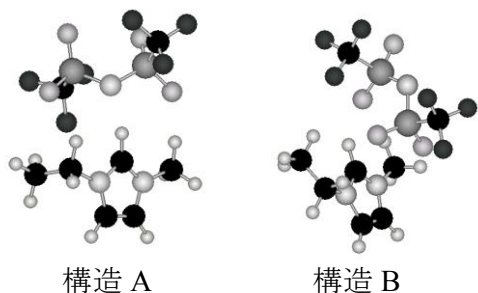


図2 [Emim][Tf₂N]の最適化構造

B3LYP/6-311++G(3df,3pd)による計算スペクトル(bとc)を示した。今回基底関数を改善したことで、構造AとBの計算スペクトルでそれぞれマトリックスと液体のIRスペクトルを再現できた。特に構造Aのみアニオンの窒素原子がカチオンの水素原子と水素結合を形成するため、1000 cm⁻¹付近のSNS伸縮振動と1400 cm⁻¹付近のSO伸縮振動領域で明確な違いが現れた。液体とマトリックスでイオン対構造が異なるという結果は、[Emim][Tf₂N]は液体状態では最安定構造を形成し、加熱気化する際に異性化が起きていることを示唆している。より高温(200°C)で加熱気化させると、

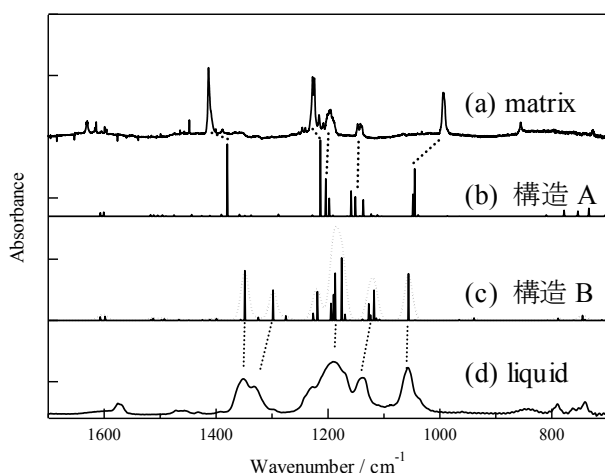


図3 [Emim][Tf₂N]のIRスペクトル

構造Aに加えて最安定構造Bのバンドも出現したことから、構造AはBよりも気化しやすいイオン対構造であると考えられる。

一方、カチオンの異なる[Epy][Tf₂N]および[Empy][Tf₂N]の最安定構造は[Emim][Tf₂N]の最安定構造Bに類似した構造であるとDFT計算から予想され、液体のスペクトルも[Emim][Tf₂N]の液体スペクトルと非常に類似していた。[Epy][Tf₂N]と[Empy][Tf₂N]は約200°Cで気化し始め、測定されたマトリックス単離スペクトルは共に液体で測定したスペクトルによく似ていた。

すなわち、[Epy][Tf₂N]と[Empy][Tf₂N]では液体と同じ最安定構造のイオン対が加熱気化することが明らかとなった[4]。

プロトン性イオン液体である[TEA][Tf₂N]を加熱気化したところ、従来からの推測通りカチオンからプロトンが脱離したトリエチルアミンが観測された。しかし、対となる bis(trifluoromethane sulfonyl)amide のスペクトルは得られなかった。当日は各イオン液体の気相と液相の構造を比較するとともに、加熱気化機構についても議論する。

【参考文献】

- [1] M.J. Earle et al., Nature 439 (2006) 831.
- [2]例えば, J.P. Armstrong et al., Phys.Chem.Chem.Phys. 9 (2007) 982.
- [3] N. Akai et al. J.Phys.Chem.B 113(2009) 4756. & Chem.Lett. 37 (2008) 256.
- [4] 堀川、赤井、河合、渋谷、分子科学総合討論会要旨 (2010) 3P013

イオン液体・二酸化炭素混合系における溶媒和ダイナミクス

(京大院理) 出水 真史, 寺嶋 正秀, ○木村 佳文

【はじめに】イオン液体の中には、圧力をかけることにより二酸化炭素を高濃度で吸収するものが知られており、その吸蔵特性を利用した研究が展開されている。しかしながら混合系の物質拡散などの動的性質に関する研究は希少である。我々はこれまで過渡回折格子法(TG法)を用いることにより、二酸化炭素/イオン液体混合系の分子拡散や音速度といった物性の評価を行ってきた。その結果、二酸化炭素の加圧とともに、分子拡散は急速に速くなり、溶解度の飽和とともに一定値に落ち着いていくという結果が得られている[1]。拡散係数の変化の大きさは分子サイズによって異なり、ジフェニルシクロプロペノン(DPCP)では、およそ10倍程度変化する。一方で、DPCPのカルボニル基に由来するラマンバンドは、溶媒和の局所構造に応じて変化することが知られているが、二酸化炭素の加圧ではほとんど変化しないことがわかった。では、溶質分子周りの溶媒和の運動は二酸化炭素の加圧とともにどのように変化するのであろうか？本研究ではこの疑問に答えるために、時間分解蛍光測定による溶媒和ダイナミクスを二酸化炭素加圧下での溶液で検討をおこない、溶質分子の拡散ダイナミクスと比較検討をおこなった結果を報告する。

【実験】蛍光プローブとしては、一般的によく用いられるクマリン153をもちい、イオン液体には[BMIIm][NTf₂]を用いて、溶媒和ダイナミクスの観測をおこなった。長時間領域(200psから1ns)での時間分解蛍光測定にはストリークカメラを、短時間領域の測定には光カーゲート法をもちいた。図1に実験に用いた光カーゲートシステム[2]ならびに高圧セルを示す。チタンサファイア再生増幅器からの出力の倍波(400 nm)を励起光源とし、ゲート光には基本波(800 nm)を利用した。カー媒体としてはベンゼンを用い、検出はゲート付ICCDカメラでおこなった。得られた蛍光スペクトルは、適切な群速度分散ならびに感度補正を施した後、解析した。蛍光スペクトルの立ち上がりから見積もられる装置応答はFWHMにしておよそ0.87psであった。実験の手順としては、C153を溶解させた[BMIIm][NTf₂]を高圧セルに封入した後に、二酸化炭素を40℃の条件下

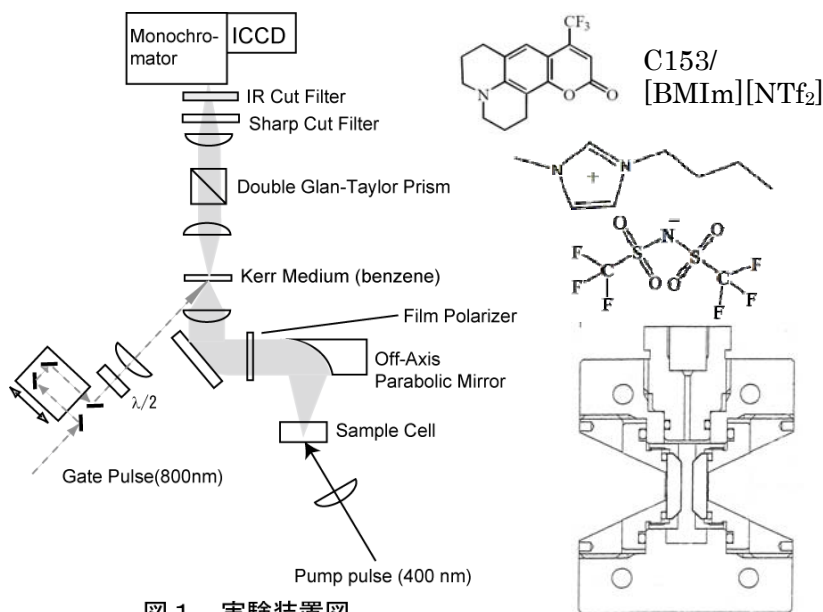


図1. 実験装置図

高圧セル

で、20MPa 程度まで加圧し、一晩放置して十分平衡に到達させた後に、加圧下での測定を開始した。ひとつの圧力条件での測定が完了後、圧力を降下させ、平衡状態に到達後、次の圧力条件化での測定をおこない、この作業を常圧に戻るまで繰り返した。イオン液体中の水分量をカールフィッシャーで検定したところ、実験前後でほとんど変化は認められなかった (約 170 ppm)。

【結果】図 2 にカーゲートシステムで測定した時間分解蛍光スペクトルの一例を示す。時間とともに蛍光ピークが長波長側にシフトしていく様子がわかる。各時刻の蛍光スペクトルを log-normal 関数でフィッティングをおこない、そのピーク位置を決定した。各々の圧力条件下で得られたピーク位置の時間変化をプロットしたのが図 3 である。0.1MPa と比較して、3MPa で急速に緩和が速くなり、それ以上の圧力での変化が比較的小さいことがわかる。このピーク位置の時間変化を以下の式でフィットした。

$$\nu(t) = \nu_{\infty} + \Delta\nu_1 \exp(-t/\tau_1) + \Delta\nu_2 \exp(-(t/\tau_2)^{\beta})$$

ここで、指数関数の成分は 1 ピコ程度の速い減衰であり、溶媒の慣性的な運動によるものと考えられ、今回の時間分解能では正確な議論をおこなうことが困難であった。一方で、遅い緩和部分から見積もられる平均の溶媒和時間 ($\langle\tau_s\rangle = \tau_2 \Gamma(\beta^{-1})/\beta$) は二酸化炭素の圧力によって大きく変化することが明らかとなった (図4)。図に示されるように、低圧側での変化が非常に大きく、高圧力側での変化が小さい。こうした振る舞いは、これまでに我々報告した溶液中のジフェニルシクロプロペノン(DPCP)の拡散係数の変化 [1] とほぼ一致している。このことは、イオン液体中での溶媒分子の並進ダイナミクスが溶媒和ダイナミクスを支配していることを示すものであると考えられる。

【参考文献】

1. M. Demizu, M. Terazima, and Y. Kimura, *Analytical Sciences*, **24**, 1329 (2008).

2. Y. Kimura, M. Fukuda, S. Kayo, and M. Terazima, *J. Phys. Chem.* submitted.

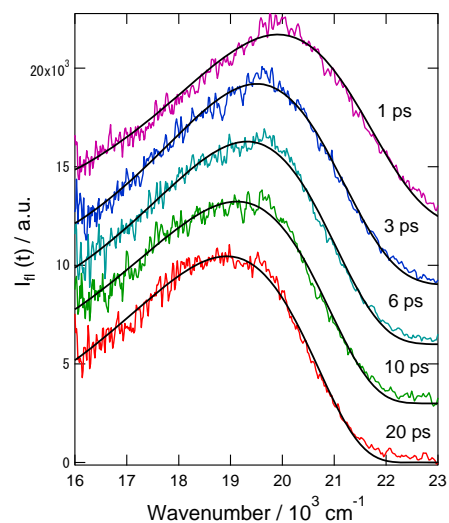


図 2. 10MPa の二酸化炭素加圧下での C153/[BMIIm][NTf₂] 系の蛍光ダイナミクス

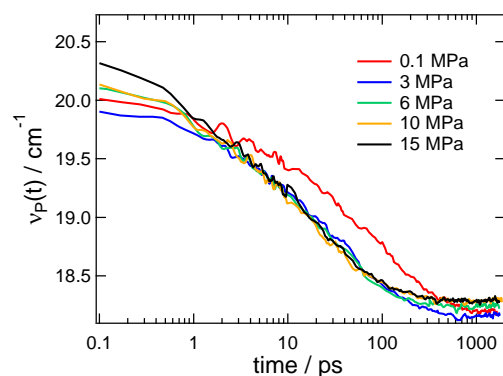


図 3. 種々の圧力での二酸化炭素加圧下での C153 の蛍光スペクトルのピークの時間変化。

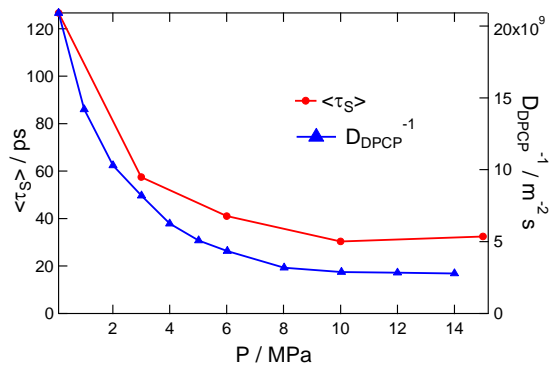


図 4. C 153 の平均の溶媒和時間と DPCP の拡散係数との相関。

4B10

イミダゾリウム系イオン液体の二位メチル基置換効果：回転ダイナミクスの観点から

(千葉大院・融合¹, 千葉大・分セ²)

○遠藤 太佳嗣¹, 今成 司², 関 宏子², 西川 恵子¹

【緒言】 室温付近に融点を持つ塩であるイオン液体は、難揮発性、難燃性、高い熱安定性等、分子性液体では見られないユニークな性質を有しており、次世代の液体として基礎・応用の両面から幅広く研究されている。またイオン液体は、置換基を修飾することで、物性を容易にコントロールできる点も注目されている。そのため、置換基修飾による物性変化の原因を明らかにすることは、分子デザインの観点からも重要になってくる。

イミダゾリウム塩は、比較的低い融点を持ちやすいことから、最も一般的なイオン液体として認識されている。イミダゾリウム塩の環の二位の位置にメチル基を置換すると、融点や粘度などのバルク物性が大きく変化することが知られているが、その原因は未だ不明な点が多い。本研究では、二位メチル基置換による物性変化の原因を分子レベルから明らかにするべく、NMRの縦緩和時間 T_1 を用いて回転ダイナミクスの観点から検討した。

【実験】 試料は 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ($[C_4mim]Br$) 及び 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bromide ($[C_4C_1mim]Br$) を用いた。構造及び各炭素の呼称を図 1 に示す。これらのイオン液体は、定法に従って合成したものを再結晶によって精製し、真空加熱乾燥を行ってから真空中で封管した。試料に含まれている水分量は 100 ppm 程度である。

NMR 測定では、LA-400 (JEOL) を用いた。測定核種は ^{13}C で、共鳴周波数は約 100 MHz である。 T_1 の測定には反転回復法を使用した。

【結果と考察】 T_1 の温度依存性の結果を図 2 に示す。

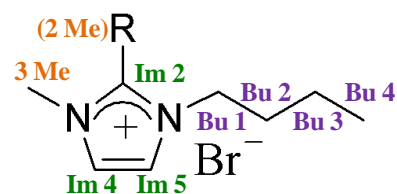


図 1. R=H: $[C_4mim]Br$ 、R=CH₃: $[C_4C_1mim]Br$ 、及び各炭素の呼称

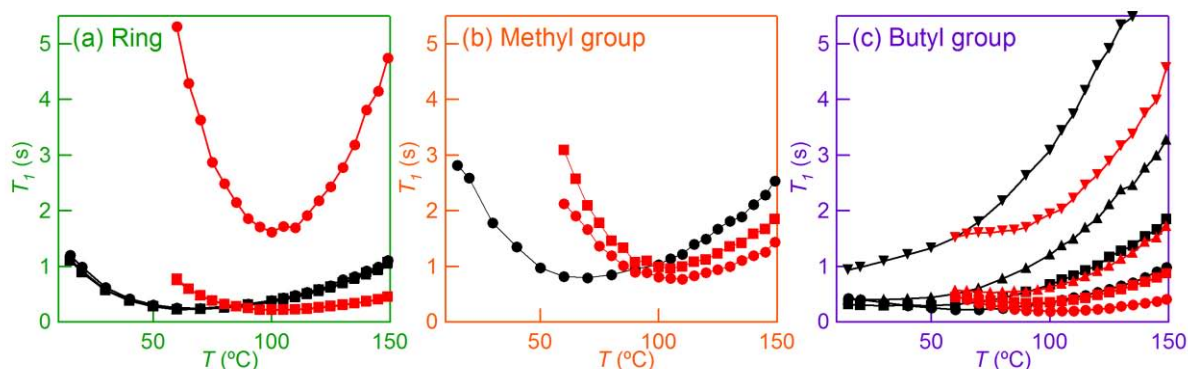


図 2. T_1 の温度依存性 黒: $[C_4mim]Br$ 、赤: $[C_4C_1mim]Br$

(a) ○: Im 2, □: Im 4, △: Im 5 (b) ○: 3 Me, □: 2 Me (c) ○: Bu 1, □: Bu 2, △: Bu 3, ▽: Bu 4

T_1 の緩和機構はいくつか考えられるが、有機化合物の場合、一般的に双極子-双極子相互作用 (T_{DD}) が支配的である場合が多い。実験で得られた T_1 から T_{DD} の寄与を見積もるため、Nuclear Overhauser Effect (NOE) 測定を行った。その結果、 T_{DD} の寄与は、 $[C_4C_1mim]Br$ の Im 2 で 50%、 $[C_4mim]Br$ と $[C_4C_1mim]Br$ の 3 Me で 80%、その他はほぼ 100% であることが分かった。

その結果を、一般的に用いられる以下のモデル式でフィットし、各炭素原子の回転相関時間 τ を算出した。なお、フィッティングは融点よりも高温側で行った。得られた τ の温度依存性を図 3 に示す。

$$\frac{1}{T_{DD}} = C[J(\omega_C - \omega_H) + 3J(\omega_C) + 6J(\omega_C + \omega_H)] \quad J(\omega) = \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

(C: 定数、J(ω): スペクトル密度、ω: 共鳴周波数、E_a: 活性化エネルギー)

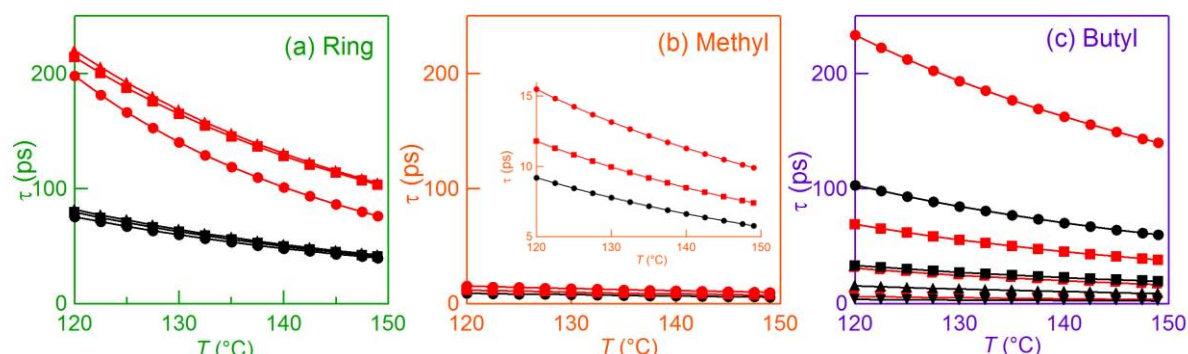


図 3. τの温度依存性、表式は図 2 と同様

表 1. 120°Cにおけるτと、二位メチル基置換によるτの増加の割合

		Im 2	Im 4	Im 5	2 Me	3 Me	Bu 1	Bu 2	Bu 3	Bu 4
[C ₄ mim]Br	ps	75.5	79.5	81.9		9.2	102.9	33.3	15.4	3.7
[C ₄ C ₁ mim]Br	ps	198.0	214.1	219.9	11.8	15.5	233.4	69.0	30.8	6.2
増加の割合	%	262	269	268		168	227	207	200	167

表 1 に 120°C における τ をまとめた。全ての [C₄C₁mim]Br の τ は、[C₄mim]Br のものよりも大きい値を示した。二位メチル基置換によって巨視的な粘度 η が増加することが知られているため、Stokes-Einstein-Debye の式 $\tau = V\eta/k_B T$ より、τ の増加は粘度の影響であるといえる。一方で、τ 増加の割合は、炭素原子によって大きく異なっている。環上の炭素 Im 2, Im 4, Im 5 の増加が最も大きく、3 Me や Bu 4 のような運動性が高い部位は増加の割合が小さかった。この結果は、各炭素原子が微視的に感じている粘度に違いがあることを示している。

また、Bu 1 の τ の増加が、他の炭素と比べてそれほど大きくないことも興味深い結果である。というのも、Bu 1 の回転では、二位メチル基との立体障害により、回転障害が予想されるからである。過去の量子力学計算の結果からも、二位メチル基置換による Bu 1 の回転障害が指摘されている¹。本研究において Bu 1 の回転がそれほど障害されていないのは、液体中における回転運動が比較的小さい角度で起きており、そのため二位メチル基置換による立体障害の影響をほとんど受けないからであると考えられる。

以上の知見は、二位メチル基置換効果によるバルク物性の変化に対する重要な情報を与える。二位メチル基置換によって、イミダゾリウム系イオン液体の融点は一般的に上昇するが、その原因はエントロピーの増大であることが最近の研究で明らかになっている^{1,2}。エントロピーの増大には、カチオンの寄与=アルキル基の回転障害と、アニオンの寄与=安定なアニオン配座数の減少が、量子化学計算の結果によって報告されているが¹、我々の結果は、前者の寄与はあまりないことを示している。

【参考文献】 (1) Hunt, P. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4844-4853.

(2) Endo, T.; Kato, T.; Nishikawa, K. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 9201-9208.

ラマン分光法から見たイオン液体の水素結合と溶媒和

(京大院理) ○小林慧、大澤浩二、寺嶋正秀、木村佳文

【序】イオン液体の溶媒特性を評価するに当たって、電子遷移スペクトルによるソルバトクロミズムを用いた方法が盛んに用いられてきた。ソルバトクロミズムを用いた方法は簡便であるが、電子遷移スペクトルを利用するために、溶質分子周りの局所的な溶媒和構造に関しては必ずしも得意とするところではない。特にイオン液体の水素結合性に関しては、これまで Kamlet の α や β が盛んに評価されているが、その有効性についてはかならずしも十分検証されているとは言えない状況にある。我々はこれまでラマン分光法をもちいて、イオン液体中での溶媒和の局所構造について議論をおこなってきた。例えば図1に示すジフェニルシクロプロペノン(DPCP)分子の $C=O+C=C$ 伸縮振動を測定することで、イオン液体のアクセプター数(AN)を評価し、 E_T 値を利用した方法とは必ずしも一致しないことを示してきた[1]。本研究では、これまでの研究を拡張し、理想的な水素結合官能基である *p*-アミノベンズニトリル(ABN)の NH_2 に着目し、イオン液体の水素結合の受容性を評価した。あわせて DPCP のラマン測定を多種のイオン液体について行い、その振動数シフトを比較することで溶媒と溶質分子との水素結合の強さを評価した。また、これらの結果を用いて、溶媒とより複雑な相互作用を示すと考えられる ABN の CN 基のラマンシフトの解析をおこなった結果を紹介する。

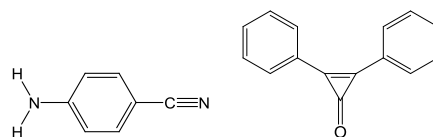


図1. *p*-アミノベンズニトリル (左) とジフェニルシクロプロペノン (右)

【実験】励起波長 532 nm の YAG レーザーを用い 90° 散乱のラマンスペクトルを測定した。濃度は *p*-アミノベンズニトリルが 100 mmol/dm^3 、ジフェニルシクロプロペノンが 50 mmol/dm^3 で測定した。疎水性のイオン液体は測定前に 60°C に保ち 2 時間以上真空にて脱水し、親水性のイオン液体は 24 時間以上をかけて脱水した。またプロトン性イオン液体[DEMAH][TfO]については 140 時間以上脱水後、アルゴン雰囲気下でサンプルを調整した。

【結果と考察】
(1)水素結合供与性既報のとおり DPCP の $C=O+C=C$ 伸縮振動数は溶媒分子の水素結合供与性の指標となる[1]。そこで、種々のイオン液体中での $C=O+C=C$ 伸縮振動のラマンシフトと、ソルバトクロミズムから求めた Kamlet の α 値とを比較したのが

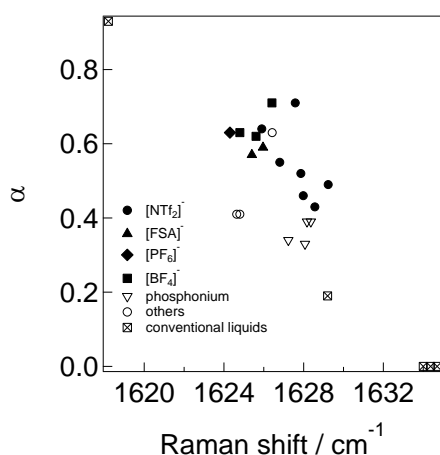


図2. $C=O+C=C$ 伸縮 (DPCP) のラマンシフトと Kamlet の α の関係

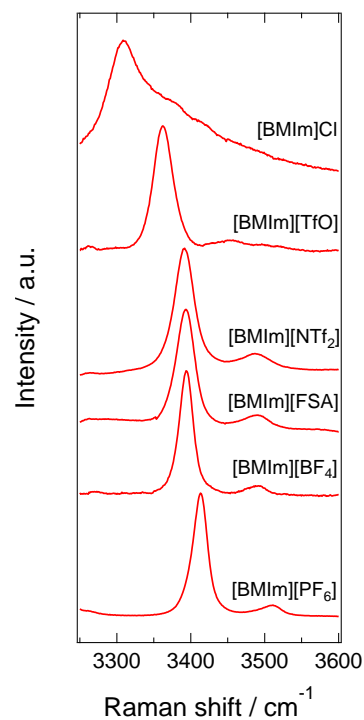


図3. [BMIm]⁺をカチオンにもつイオン液体中での NH_2 基 (ABN) のラマンシフト。溶媒のスペクトルは差し引いてある。

図 2 である。図に示されるように、おおよその直線的な相関は見られるが、ラマンシフトのほうが α 値よりも溶媒の種類の変化に対して鈍感である傾向が見られる。

(2)水素結合受容性 ABN の NH_2 伸縮振動のラマンシフトは溶媒の水素結合受容性を反映すると考えられる。図3に BMIm-cation をもつイオン液体中での ABN の NH_2 伸縮振動領域のラマンスペクトルを示す。図に示されるように、イオン液体を構成するアニオンによってスペクトルが大きくシフトする。アニオンによる NH_2 基のシフトへの寄与を調べると、その強さは $[\text{PF}_6]^- < [\text{BF}_4]^- < [\text{FSA}]^- < [\text{NTf}_2]^- < [\text{TfO}]^- < \text{Cl}^-$ の順に大きくなった。図4にソルバトクロミズムよりもとめた Kamlet の β と NH_2 のラマンシフトの相関を示す。 α の場合と同様に、ある程度の直線的な相関を示すが、たとえば同じアニオンをもつイオン液体で比較すると β が予測するほど NH_2 のシフトは見られないことがわかる。

アニオン種による水素結合性の違いを、モデル計算によって再現するために、ABN とアニオンとの 1:1 クラスターに対する構造最適化と振動数計算を密度汎関数法(B3LYP、基底関数 6-31G(d))により行った。 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{TfO}]^-$ に関しては、 NH_2 基の対称伸縮の振動数シフトはそれぞれ -3.16 、 -37.81 、 -65.76 cm^{-1} となり、この大きさは実験結果による傾向と一致した。 $[\text{NTf}_2]^-$ については -20.7 cm^{-1} という結果となり必ずしも実験結果を再現しなかった。これらの要因を明らかにするため、現在汎関数や基底関数依存性を検討している。

(3)ABN の CN 伸縮振動 ABN の CN 伸縮振動の溶媒依存性は、種々の溶媒の物性を反映して複雑な依存性を示すことが知られている[3]。主な要因としては、溶媒との双極子相互作用による低振動シフト、CN 基への直接の水素結合による高振動シフト、そして NH_2 基に対する水素結合による低振動シフトである。これらの溶媒効果はそれぞれ、溶媒の極性パラメータ、水素結合供与性、そして水素結合受容性で表されると考えられるので、観測された CN 伸縮振動をこれらのパラメータの線形結合で表現することを試みた。極性パラメータとしてはジメチル *p*-ニトロアニリンの吸収スペクトルのバンドセンターから決定される極性指標(P^S)[2]を用いた。また水素結合供与性は、ここで測定した DPCP のラマンシフトから

$$\alpha^R = 94 - 0.058 \times \nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$$

で評価し、また受容性については ABN の NH_2 伸縮振動のラマンシフトから

$$\beta^R = 48 - 0.014 \times \nu_{\text{NH}_2} / \text{cm}^{-1}$$

で決定した。これらの値の線形結合で、

$$\nu_{\text{CN}} / \text{cm}^{-1} = 2230 - 12.97 \times P^S + 5.527 \times \alpha^R - 6.021 \times \beta^R$$

と表現され(図 5)、おのおのの因子が線形に作用しているとみなしてよいことが明らかになった。

【参考文献】

1. T. Fujisawa, et al., J. Phys. Chem. A, **110**, 6164 (2006). 2. Y. Kimura et al., J. Phys. Chem. A, **111**, 7081 (2007). 3. K. Osawa, et al., J. Phys. Chem. A, **113**, 3143 (2009).

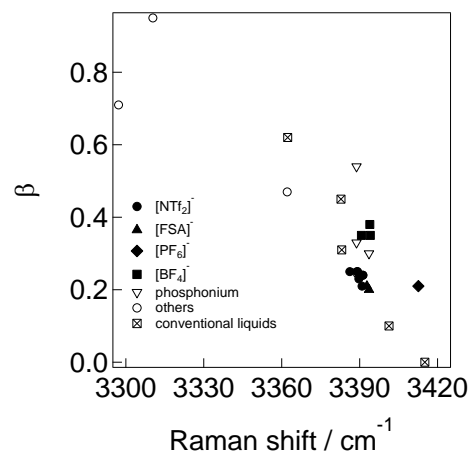


図 4. NH_2 伸縮 (ABN) のラマンシフトと β の関係

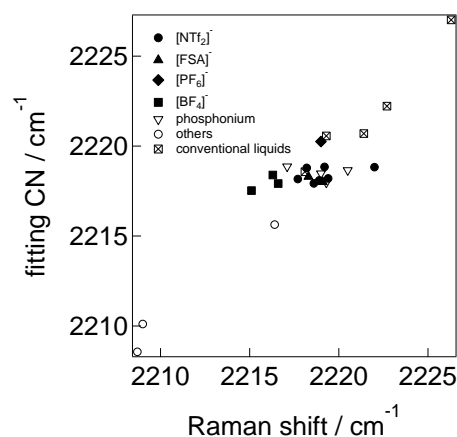


図 5. CN 伸縮 (ABN) のラマンシフトとパラメータから再現したシフト