

弱い電荷移動相互作用をもつ分子錯体中の分子運動

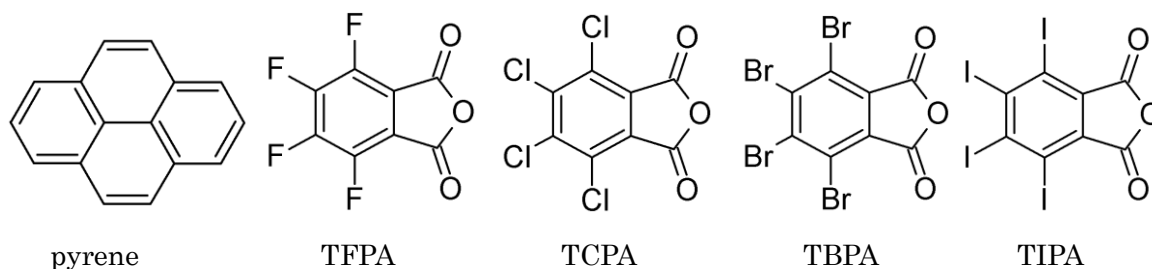
(北大院・総化¹, 北大院・理²) ○足達俊祐¹, 原田潤^{1,2}, 高橋幸裕^{1,2}, 稲辺保^{1,2}

Molecular Motions in Organic Solids with Weak Charge-Transfer Interaction

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.¹, Faculty of Science, Hokkaido Univ.²)○Shunsuke Ashidate¹, Jun Harada^{1,2}, Yukihiro Takahashi^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2}

【序】電荷移動錯体結晶は、電子供与性分子（ドナー）と電子受容性分子（アクセプター）からなる分子性固体である。ドナーとアクセプターの組み合わせによって様々な機能性物質が開発されてきているが、これまではある程度電荷移動相互作用の強い系の電子機能に注目した研究が多かった。一方、弱い電荷移動相互作用を持つ組み合わせでは、結晶中で分子運動が起こることが知られており、このような系の結晶では分子ダイナミクスやドナー・アクセプター間の電荷移動相互作用に起因した様々な機能の発現が期待できる。本研究では、多環式芳香族化合物であるドナー分子 **pyrene** と無水フタル酸系のアクセプター分子からなる弱い電荷移動相互作用を持つ錯体を合成し、その構造、分子運動と機能について検討を行った。

【実験】ドナー分子として **pyrene**、アクセプター分子としてテトラフルオロ無水フタル酸(TFPA)、テトラクロロ無水フタル酸(TCPA)、テトラブロモ無水フタル酸(TBPA)およびテトラヨード無水フタル酸(TIPA)を用いた。**pyrene**-TFPA 錯体、**pyrene**-TCPA 錯体は気相法、**pyrene**-TBPA 錯体、**pyrene**-TIPA 錯体は再結晶法によって作製し、それぞれの物質について単結晶 X 線構造解析、DSC 測定、誘電率測定を行った。



【結果・考察】図 1 に、常温における **pyrene**-TCPA の結晶構造を示した。分子が *a*

軸に沿って face-to-face で重なり合う交互積層型の電荷移動錯体であることが分かった。ドナー分子、アクセプター分子のいずれも配向の乱れ (disorder) があり pyrene は 2 つの配向, TCPA は 6 つの配向をとっていることが分かった, このことから pyrene, TCPA とともに結晶中で面内回転を行なっていることが示唆される。もしこれらの配向の disorder が分子運動に起因するならば温度低下に伴い, 配向と対称性の変化に伴う相転移が起こることが予想される。150 K~330 K の温度領域で DSC 測定を行ったところ, 290 K と 180 K で 1 次相転移の存在が確認された。そこで, 185 K および 90 K において X 線構造解析を行い, 相転移後の pyrene-TCPA の結晶構造を確認した。図 2 に 185 K での結晶構造を, 図 3 に 90 K での結晶構造を示した。相転移に伴い配向数が変化し, 185 K での結晶構造では 1 つの pyrene(A) は 2 つの配向, もう片方の pyrene(B) は 1 つの配向をとり, また TCPA は占有率がほぼ 1 対 1 の 2 つの配向をとることが判明した。更に低温である 90 K での結晶構造はドナー分子である pyrene, アクセプター分子である TCPA とともに配向を 1 つしかとらず, disorder が消滅していることが判明した。このことから, これらの相転移は, 温度低下に伴い分子の配向が揃うことで起こっていると考えられる。また, 300 K および 185 K では結晶構造に対称心が存在し極性のない空間群であるが, 90 K では対称心が存在せず極性のある空間群となっている。これは回転している極性分子 TCPA の配向の乱れが揃うことによって対称性が変化したことに起因している。従って, 結晶構造としては強誘電体の条件を満たしており, 本物質が強誘電体となることが期待される。また pyrene-TBPA においても X 線結晶構造解析によると室温で分子運動を示唆する結晶構造を持つことが確認された。しかし, pyrene-TBPA は pyrene-TCPA と異なり 310 K でしか 1 次相転移を持たないことが DSC 測定によって判明し, 90 K 以上では極性空間群もとらないことが分かった。

本講演ではアクセプターを TFPA, TIPA とした錯体も含めて, これら 4 つの結晶の分子運動と構造相転移, 及びそれに起因する物性について議論する予定である。

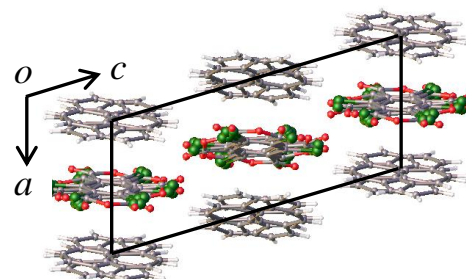


図 1 300 K での pyrene-TCPA

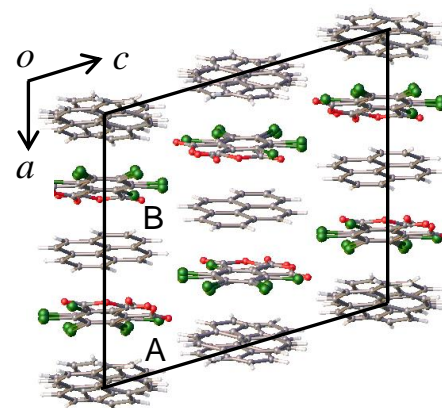


図 2 185 K での pyrene-TCPA

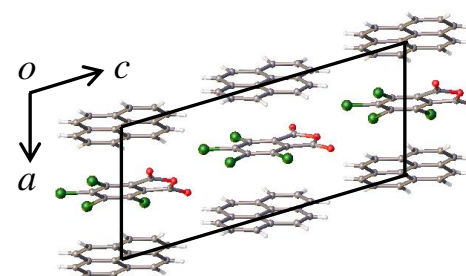


図 3 90 K での pyrene-TCPA

2P062

可視光により飛び跳ねる結晶：6,13-ジアザペンタセン
(和歌山大院システム工¹⁾,和歌山大システム工²⁾) ○福山尚紀¹⁾, 山門英雄²⁾

Crystals which jump upon visible light irradiation: 6,13-diazapentacene
(Graduate school of systems engineering, Wakayama Univ.¹⁾, Faculty of systems
engineering, Wakayama Univ.²⁾) ○Naoki Fukuyama¹⁾, Hideo Yamakado²⁾

[序]

現在、光を照射して結晶が機械的動作をする分子結晶の例としてジアリールエテン誘導体である1,2-bis(2-methyl-5-(1-naphthyl)-3-thienyl)perfluorocyclopentene と perfluoronaphthalene の共結晶¹⁾や、*trans*-4-(dimethylamino)azobenzene²⁾などが挙げられるが、事例はごくわずかである。ジアリールエテン誘導体を用いた共結晶は紫外光($\lambda=365\text{nm}$)を照射することにより結晶の色が無色から青色に変化し、光源を避けるように屈曲する動作が発見されている¹⁾。また、*trans*-4-(dimethylamino)azobenzene は紫外光を照射すると *cis-trans* 異性体化反応が起き、結晶が屈曲する動作が発見されている²⁾。これらの結晶は可視光を照射すると元の形状に戻ることからマイクロマシンなどへの応用が期待されている。また加熱や冷却により飛び跳ねる結晶”Jumping Crystals”も発見されており³⁾、例としてミオイノシトール誘導体(\pm)-3,4-O-アセチル-1,2,5,6-テトラ-O-ベンジル-*myo*-イノシトールが挙げられる。この化合物は加熱をすると70°Cで数cm飛び跳ねて、これを冷却していくと40°Cで再び跳ねる現象が発見された。加熱→冷却のサイクルを10~20回繰り返すと結晶は砕けて小さな破片となってしまふ。跳ねる性質について何に由来するのかは結論づけていないが、相転移の温度とジャンプの温度が一致していることから、相転移時に格子定数が変化することが原因である可能性が高いと述べられている⁴⁾。

光を照射することにより6,13-diazapentacene(DAP)結晶(図1参照)の外形が変化し、飛び跳ねる現象が当研究室の山品氏により見出されている⁵⁾。本研究ではDAPの物性及び光で跳ねるメカニズムを明らかにすることを目指している。尚、DAPは既知化合物である。

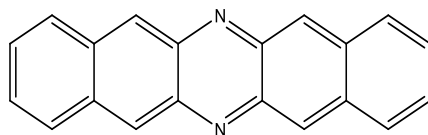


図1 DAP(ジアザペンタセン)の分子構造

[実験結果]

1. DAPの合成方法

スクリー管に6,13-dihydro-6,13-diazapentacene(DHDAP)1.8mgと溶媒として*N,N*-dimethylformamide(DMF)を0.7ml入れ、溶液をスターラーで加熱し完全に溶解させる。そして、スクリー管に

-

クロラニル2.0mgを溶解させたDMF溶液を0.3ml滴下した所、溶液の色が薄黄緑色から濃青色に変化した。スクリー管に蓋をして-20°Cの冷蔵庫で一日間放置すると黒色粉末としてDAPが得られた。

2. DAP結晶の可視光照射実験

可視光領域の白色光LEDライトで結晶に光照射を行い、結晶が飛び跳ねる現象を観測した。さらに、様々な可視光領域の波長を持つ単色光LEDライトを用いて光照射実験を行い、同様の現象を確認した。また、結晶に白色光を30分間照射し続けると結晶の色が黒色から薄緑色に変化した。結晶の色が変化した後にさらに可視光を照射しても飛び跳ねるという現象を観測することはできなかった。尚、DAP

を加熱しても飛び跳ねるという現象を観測することが出来なかったため、DAP が光照射で跳ねるのは光化学反応によるものと考えられる。

3. 紫外・可視・近赤外スペクトル、赤外吸収スペクトル

白色光照射前と後の結晶に関して紫外・可視・近赤外スペクトルを測定したところ、白色光照射後に 400~700nm のピークが消失または吸収が小さくなっていることがわかった⁵⁾(図 3a 参照)。これは光照射後に DAP が光照射前の DAP より π 共役が小さい分子に変化しているためと考えている。また、赤外吸収スペクトル測定では指紋領域($\sim 1500\text{cm}^{-1}$)で明らかに光照射前と後でスペクトルの形状が変化しているため、光を照射する事により DAP の分子構造が変化したためであると考えられる⁵⁾(図 3b 参照)。

a) b)

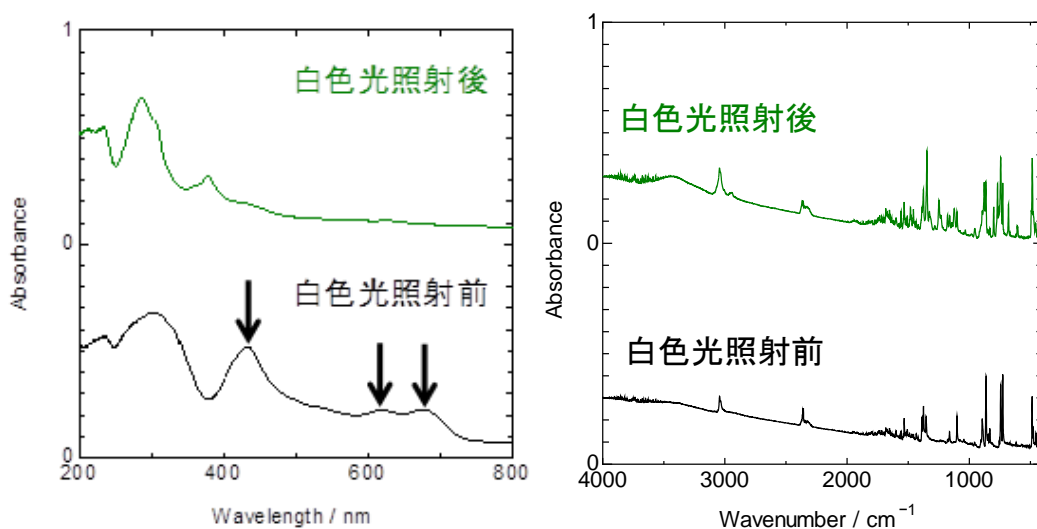


図 3 a) DAP の白色光照射前と後の紫外・可視・近赤外スペクトル

b) DAP の白色光照射前と後の赤外吸収スペクトル

[参考文献]

- 1) M. Morimoto and M. Irie, "A Diarylethene Cocystal that Converts Light into Mechanical Work", *J. Am. Chem. Soc.* 132, 14172-14178(2010).
- 2) H. Koshima, N. Ojima, and H. Uchimoto, "Mechanical Motion of Azobenzene Crystals upon Photoirradiation" *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6890-6891(2009).
- 3) J. Fattah, J. M. Twyman, C. M. Dobson, "A VARIABLE-TEMPERATURE C-13 CROSS-POLARIZATION MAGIC ANGLE SPINNING NMR-STUDY OF SOME UNUSUAL DYNAMIC AND PHASE PROPERTIES OF (+/-)-3,4-DI-O-ACETYL-1,2,5,6-TETRA-O-BENZYL-MYO-INOSITOL, JUMPING CRYSTALS" *Magn. Res. Chem.*, 30, 606 (1992).
- 4) T. Steiner, W. Hinrichs, W. Saenger, R. Gigg, "Jumping crystals: X-ray structures of the three crystalline phases of (\pm)-3,4-di-O-acetyl-1,2,5,6-tetra-O-benzyl-myo-inositol" *Acta Crystallogr. B*, 49, 708 (1993).
- 5) 山品洋平, 和歌山大学大学院システム工学研究科システム工学専攻, 修士論文(2013).

Pt(111)に吸着した H₂O 薄膜構造の被覆率・温度依存性

(京大院・理) ○奥村直, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰

Temperature and coverage dependence of the adsorption structure of H₂O on Pt(111)

(Kyoto Univ.) ○N. Okumura, T. Sugimoto, K. Watanabe and Y. Matsumoto

【序】 Pt(111)表面に吸着した H₂O 薄膜の構造は被覆率(θ)に依存して、 $\theta=0.65$ ML では $(\sqrt{37} \times \sqrt{37})R25^\circ$ 、 $\theta=1.0$ ML では $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})R16^\circ$ の超構造、50 ML 程度 of 多層吸着で $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ の結晶構造をとる。1 ML まで H₂O は Pt(111)表面を濡らす、多層吸着の場合は 1 ML の H₂O 上に疎水的に吸着することが知られている[1,2]。また、5 ML 程度の 3D-island を形成した後に 140 K でアニールすると、island 同士が凝集し、より大きな 3D-island となることが報告されている[3]。本研究では、X 線光電子分光(XPS)測定において Pt(111)表面の H₂O 由来の O1s のピークが被覆率に依存してシフトすること、また吸着時と脱離時でピークシフトの起こり方が異なることを明らかにした。また、IRAS 測定では 142 K 以上の温度領域で H₂O の伸縮振動領域(3000 ~ 3600 cm⁻¹)に被覆率-温度依存性があることを明らかにした。

【実験】 実験は超高真空下(5.0×10^{-10} Torr)で行った。Pt(111)試料表面は Ar スパッタリングと約 1000 K のアニーリング及び酸素処理により清浄化した。

Pt(111)を 142 K に保ち H₂O に曝露し、XPS・IRAS 測定を曝露量の関数として行った。その後 155 K に加熱し、脱離条件下の吸着水に対して一定の時間間隔で XPS・IRAS 測定を行った。

【結果と考察】 1.2, 1.8, 4.7, 9.9, 20.1 L まで H₂O を曝露した場合についての XPS 測定を行った。9.9 L まで曝露した場合のスペクトルを Fig. 1(A)に示す。スペクトルのピーク位置が被覆率に依存して、532.3 eV から 533.2 eV へシフトすることが確認された。一方、脱離時はピーク強度が 300 程度を下回り始めてからピーク低エネルギーへとシフトし、吸着時とは異なる変化(履歴現象)が確認された。曝露時及び脱離時のピーク面積とピークエネルギーの関係を Fig. 2(A)に示す。Fig. 1(A), (B)で観られたピークシフトを反映し、9.9 L ではヒステリシスが確認された。このような履歴現象は 20 L 以上曝露した場合の吸着・脱離時でも確認された。一方、4.7 L 及びそれ以下の曝露時ではこのような履歴現象は確認されなかった。このことから、O1s ピークシフトに履歴現象が発現するための「曝露量(吸着量)の閾値」が 4.7 から 9.9 L

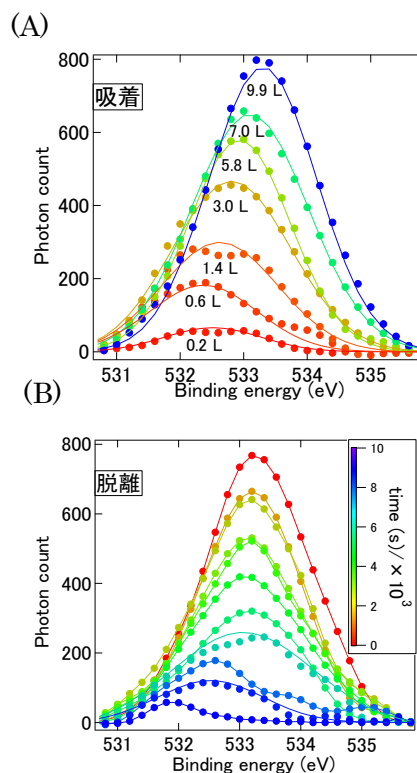


Fig.1 : H₂O を 9.9 L 曝露する過程の XPS O1s スペクトル。(a) 吸着時(142 K)、及び(b) : 脱離時

の間に存在することが明らかになった。

吸着時の O1s の高エネルギーへのシフトは、多層凝集に伴い酸素の非結合電子対が水素結合形成へ寄与し、Os1 の電子が原子核の正電荷により強く束縛されたためと考えられる。一方、脱離時においては吸着量が閾値以下の場合と閾値以上の場合で水分子間の水素結合状態が異なり、その結果として吸着時と脱離時とで可逆、不可逆な O1s ピークシフトが観られたと考えられる。

次に、IRAS 測定の結果を Fig. 3 に示す。

Fig.3(A), (B)はそれぞれ 3.5 L, 10.0 L まで H₂O を曝露する過程の IRAS スペクトルである。低曝露量においては単一のブロードなスペクトル形状であったが、曝露量が増加するにつれて 3180, 3245, 3380 cm⁻¹ にピークを持つスペクトル形状に変化した。10.0 L におけるスペクトル形状は、結晶水の IRAS スペクトル[4]と良く一致した。また、3.5 L 曝露後の加熱過程で、ピーク面積が一定のまま 3280 cm⁻¹ のピークが 3245 cm⁻¹ へシフトすることが観察されたが、この変化は 10.0 L 曝露した時には観察されなかった。

Fig.3(C)に、10.0, 3.5 L まで曝露した後の脱離過程における、同一のピーク面積となるスペクトルを示す。3158, 3248, 3367 cm⁻¹ における吸光度を比較すると 1.10 : 1, 1.09 : 1, 0.96 : 1 の強度比となり、曝露量が閾値以上の場合と閾値以下の場合で 3367 cm⁻¹ の吸光度比が異なっている。結晶水において 3367cm⁻¹の吸収は OH 対称伸縮振動 ν_1 と並進フォノン ν_T の結合音に帰属される[5]。この $\nu_1+\nu_T$ バンドの吸光度の差異は、XPS-O1s スペクトルにおいて見られた「閾値前後の曝露量での水素結合状態の違い」を反映していると考えられる。

講演では、昇温脱離(TPD)測定の結果も交え、これらの XPS・IRAS 測定で観られた履歴現象や被覆率・温度依存性を詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] A. Kimmel et al. *PRL***95**, 166102(2005). / [2] S. Haq et al, *Sur Sci.* **505**, 171(2002).
 [3] K. Thurmer et al. *PRL***100**, 186101(2008). / [4]J. Feibelman et al. *JCP***134**, 204702(2011).
 [5] A. H. Hardin et al. *Spectrochimica Acta.* **29**, 1139 (1972).

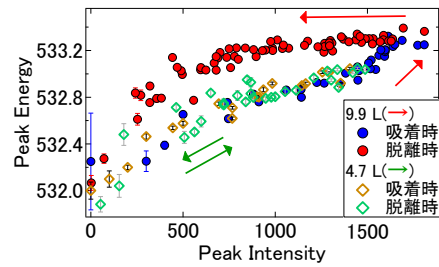


Fig.2 : 9.9 L (○)、及び 4.7 L (◇)まで曝露した場合についての、XPS-O1s スペクトルのピーク位置とピーク面積の関係。

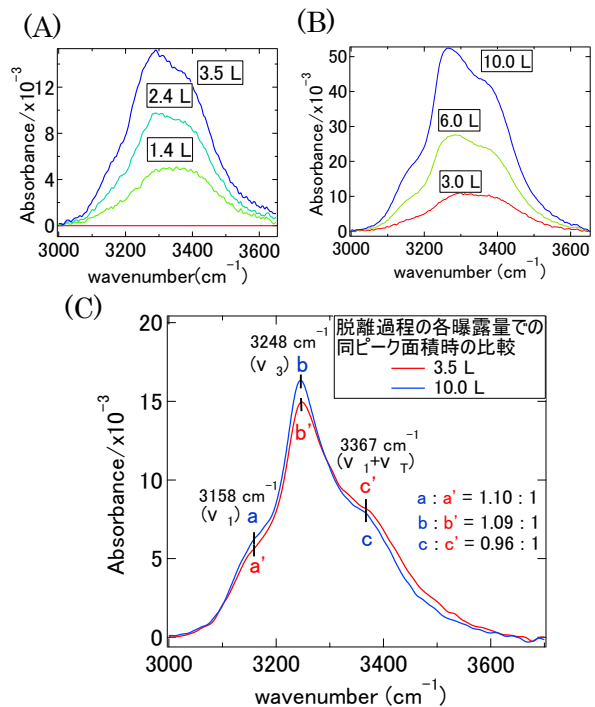


Fig.3 : 142 K において Pt(111)に H₂O を(A)3.5 L (B)10.0 L まで曝露した場合の IRAS スペクトルの曝露量依存性。(C)3.5, 10.0 L まで曝露した場合の、脱離過程における同一のピーク面積のスペクトルの比較。

STMによるルブレン/HOPG膜の構造観察

(阪大院理) ○ 渡辺 悠、上羽 貴大、山田 剛司、加藤 浩之、宗像 利明

STM study of the rubrene films on HOPG

(Osaka Univ.) ○ Yu Watanabe, Takahilo Ueba, Takashi Yamada, Hiroyuki S. Kato,
Toshiaki Munakata

【序】

テトラセンに4つのベンゼンが置換しているルブレン(図1)は、単結晶において正孔移動度が極めて高い有機半導体材料として知られており注目を集めている。しかしその一方で、薄膜における正孔の移動度は単結晶の約 10^{-7} 倍と非常に小さい値になっている[1]。薄膜と結晶での分子配列の違いが正孔移動度に大きな差をもたらしていると考えられ、薄膜における吸着構造の理解が必要とされている。これまで、ルブレンの吸着構造はAu(111)[2]やCu(111)[3]などの金属基板上で報告されているが、我々が基板として用いている高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上では観測例はない。そこで今回は走査型

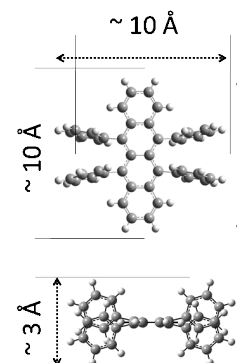


図1 ルブレンの分子モデル

トンネル顕微鏡(STM)によって得られた吸着構造の観察結果を報告し、2光子光電子分光(2PPE)によるルブレン/HOPGの電子状態測定結果との比較を行なっていく。

【実験】

基板に用いたHOPGは大気中で劈開を行い、アニールは真空度 $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torrの準備室において約673 Kの温度で約二日間かけて行った。又、試料に用いたルブレンは準備室のつぼ内でガス出しを行い、蒸着は300 Kで行った。蒸着後のアニールはルブレンの脱離が ~ 363 Kで起こるため行わなかった。STMの測定は真空度 $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torr、測定温度300 Kの測定室内で行い、探針には機械研磨したPtIrもしくは電解研磨によって作成したW製のものを使用した。

2PPE光源にはTi:Saレーザーの第3高調波($h\nu = 4.19 \sim 4.56$ eV、繰り返し周波数76 MHz、パルス幅100 fs)を用い、エネルギー分解能20 meVの半球形アナライザーで光電子を検出した。

【結果・考察】

1層膜未満でルブレンをHOPG基板に蒸着させた場合、STMでは図2(a)に示すようにルブレン分子は島を形成することが確認された。2PPEでは単分子膜以下の膜厚において分子膜上の鏡像準位(IPS)によるピークが基板のIPSとは異なるエネルギー位置に分離されて現れることがわかっている[4]。IPSは清浄表面や均一な分子膜上に安定して存在する準位である。2PPEで1層膜未満において膜上のIPSが確認されたことは、ルブレンが島状成長をしていることを示唆しており、STMの結果と一致している。又、1層膜においてルブレンは図2(b)のような空間配置をとり、単位格子は $a = 1.17 \pm 0.04$ nm、 $b = 1.27 \pm 0.04$ nm、なす角 $74.1 \pm 3.5^\circ$ の平行四辺形となっている。

蒸着量をさらに増やしていくとルブレンは図 2 (c)に示すような膜を形成する。2層目の空間配置は明らかに1層目のものと異なっており、図 2 (d)に示すようにルブレン分子が二量体からなる鎖状構造を形成しているように見える。図中に示した単位格子は $a = 1.30 \pm 0.02$ nm、 $b = 2.15 \pm 0.10$ nm、なす角 $71.0 \pm 2.6^\circ$ の平行四辺形となっており、単位格子中に2個の分子が入ることを考慮すると1層目よりもより密になるように分子膜を形成していることがわかる。実際に、1層目の分子密度は約 0.64 nm⁻²、2層目の分子密度は約 0.77 nm⁻² となっており、2層目は1層目よりも1.1~1.2倍ほど分子密度が増加していた。

2PPE 測定による偏光依存性の結果 (図 3) によると、蒸着量の増加に伴ってルブレン分子はテトラセン骨格の長軸を基板に対して垂直になるように配向を変化させることが示唆されている。膜厚の増加に伴い分子密度の増加が STM で確認されたのは 2PPE での測定結果と相関があると考えている。

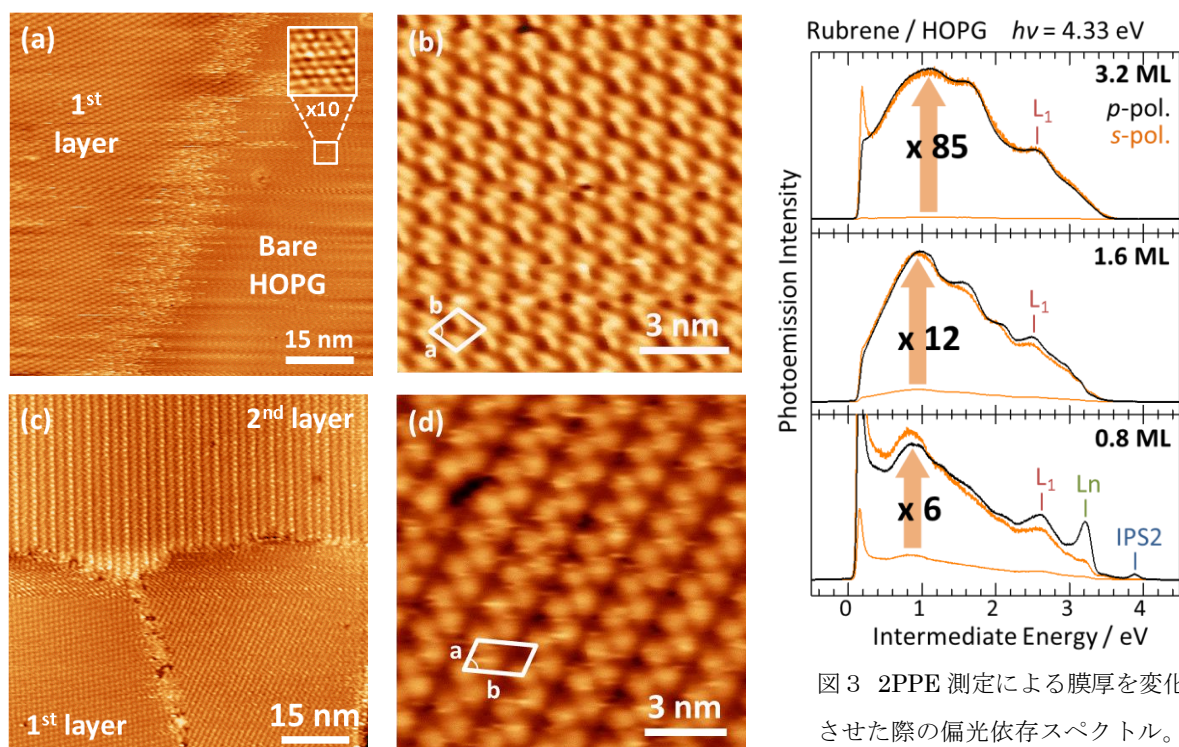


図 2 ルブレン/HOPG の STM 像。(a) HOPG 基板上的ルブレン分子の島。挿入図は基板の拡大図 ($V_s = -2.30$ V, $I_t = 50$ pA)。(b) 1層目の拡大図 ($V_s = 2.4$ V, $I_t = 100$ pA)。(c) 1層目の上に2層目の島 ($V_s = 2.5$ V, $I_t = 30$ pA)。(d) ルブレン分子の二量体からなる鎖状構造 ($V_s = 3.6$ V, $I_t = 5$ pA)。

【参考文献】

- [1] S. Seo, B.-N. Park, and P. G. Evans, Appl. Phys. Lett. **88**, 232114 (2006).
- [2] L. Wang, H. Kong, X. Chen, X. Du, F. Chen, X. Liu, and H. Wang, Appl. Phys. Lett. **95**, 093102 (2009).
- [3] J. A. Miwa, F. Cicoira, J. Lipton-Duffin, D. F. Perepichka, C. Santato, and F. Rosei, Nanotechnology **19**, 424021 (2008).
- [4] J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata, J. Phys. Chem. C **116**, 5821 (2012).

三次元骨格を有する Hofmann 型多孔性配位高分子 ナノ薄膜が示すガス吸着挙動と構造変化

(京大院理¹・JST-CREST²・NIMS/SPring-8³・JASRI /SPring-8⁴)

○原口 知之¹, 大坪 主弥^{1,2}, 坂田 修身³, 藤原 明比古^{3,4}, 北川 宏^{1,2}

Gas adsorption behavior and structure change of three dimensional Hofmann type porous coordination polymer nanofilm

(Kyoto Univ.¹・JST-CREST²・NIMS/SPring-8³・JASRI /SPring-8³)

OTomoyuki Haraguchi¹, Kazuya Otsubo^{1,2}, Osami Sakata³, Akihiko Fujiwara³, Hiroshi Kitagawa^{1,2}

【序論】

近年、金属イオンと配位子が集積することによって形成される無限構造とナノ細孔を有する物質群「多孔性配位高分子」が格子と空間の自由度を持ち合わせることから注目を集めている。多孔性配位高分子 (PCP: Porous Coordination Polymer) は細孔の大きさに応じた分子ふるい効果や分子吸蔵特性などを示し、さらに一部の PCP はガス分子の導入や温度変化などの外部摂動に対して構造相転移やスピン転移を示す。こうした特性はメモリー材料やセンサーとしての応用が期待されており、この観点で PCP のナノ薄膜化が重要になっている。これまでに我々は、三次元骨格を有し外部摂動に対してスピン転移を示す Hofmann 型 PCP、Fe(pz)Pt(CN)₄ (pz = pyrazine; M = Ni, Pd, Pt) について、配向性を制御した上で結晶性のナノ薄膜を金基板上に構築することに成功し、その構造を X 線回折により確認している[1]。今回我々は、種々のゲスト分子を対象に吸着挙動と構造変化について検討した。

【実験】

4-mercaptopyridine による自己組織化単分子膜で被覆された Au(111)基板を使用し、layer-by-layer 法により試料膜を作製した；面内ユニットである Fe²⁺ と [M(CN)₄]²⁻ および面内ユニットをつなぐピラジンの各エタノール溶液に -60℃ で浸漬する操作を 1 サイクルとし、30 サイクル繰り返して積層することで試料膜を作製した (図 2)。試料膜の生成は赤外反射吸収スペクトル (IRRAS)、ラマン分光法を用いて確認した。また、試料膜の結晶配向

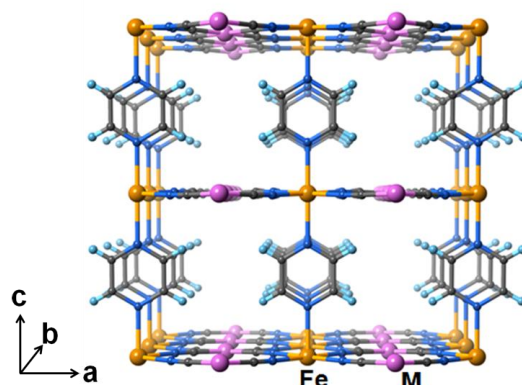


図 1 Hofmann 型 PCP: Fe(pz)M(CN)₄ (pz = pyrazine; M = Ni, Pd, Pt) の結晶構造

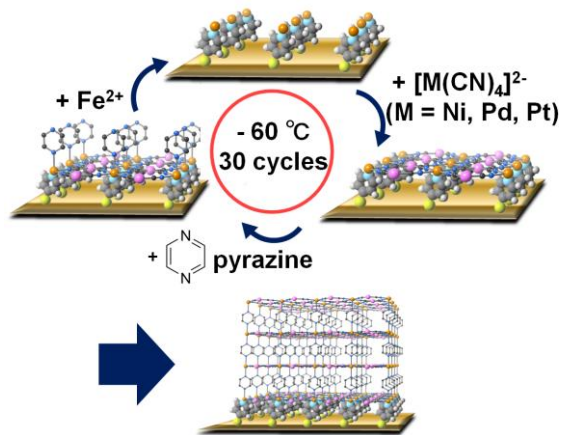


図 2 ナノ薄膜 Fe(pz)M(CN)₄ の作製過程

性の評価は放射光 (SPring-8, BL13XU) を用いた X 線回折法により行った。ゲスト分子導入時はカプトドーム中の試料にヘリウムと飽和蒸気圧のゲスト分子を混合したフローガスを通し、その割合を変化させることで蒸気圧の制御を行った。また、ゲスト分子雰囲気下で水晶発振マイクロバランス(QCM)測定を行うことで吸着等温曲線を得た。

【結果と考察】

得られた薄膜 $\text{Fe}(\text{pz})\text{M}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) は X 線回折から基板に垂直方向・平行方向のそれぞれで独立な回折パターンが得られ、結晶配向性ナノ薄膜であることが明らかとなった。また、薄膜 $\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$ について、QCM 測定から得られた重量変化を各ゲスト分子の相対圧に対してプロットすることで図 3 に示す吸着等温曲線を得た。比較的分子サイズが小さい EtOH、MeCN、 H_2O では可逆的な分子の吸脱着が観測され、さらに最も大きな重量変化($g/g_0 = 0.5$)を示した EtOH については幅広いヒステリシスが観測された。一方で、これら 3 種のゲスト分子よりも分子サイズの大きなベンゼンでは吸着がほとんど観測されず、分子サイズに応じた吸着の選択性が発現していることが示唆された。

薄膜 $\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$ について、ゲスト分子の吸脱着にともなう構造変化に関する知見を得るためにエタノール雰囲気下で XRD 測定を行った。XRD パターンのピーク位置から Bragg の法則を用いて計算し、面間距離に対応する格子定数 c の変化を図 4 に示す。相対圧の増大とともに面間の拡張が観測され、格子定数 c の変化は $P/P_0 = 0.95$ で最大となり約 0.05 \AA となった。また、ヒステリシスは観測されず、QCM 測定において観測されたヒステリシスは構造転移によるものではないことが示唆された。

他の金属種 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) および他のゲスト分子を含めた詳細は当日報告する予定である。

【参考文献】 [1] K. Otsubo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 9605.

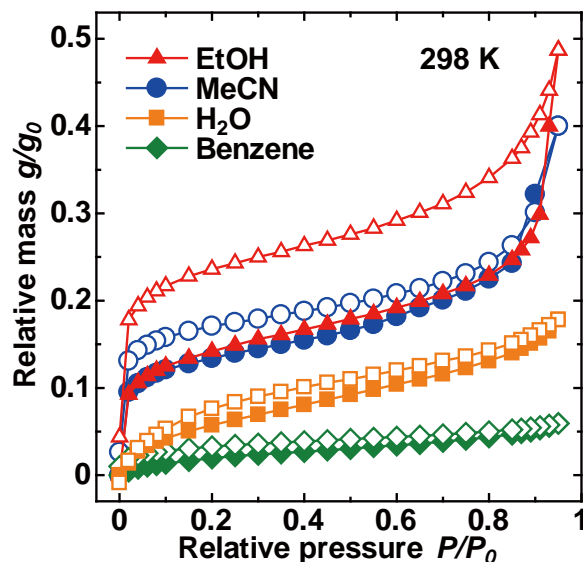


図 3 $\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 膜の吸着等温曲線
中塗りは吸着過程、白抜きは脱離過程

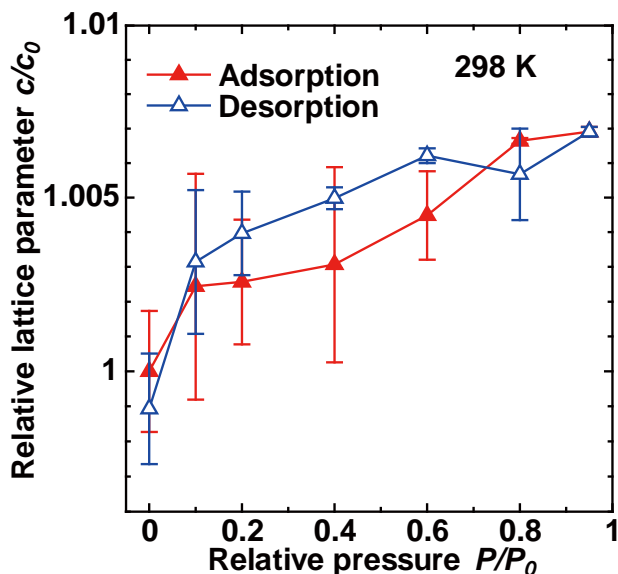


図 4 $\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 膜がエタノール雰囲気下において示す格子定数 c の変化

種々の電極材料を用いた有機n型トランジスタの特性と性能

(北大院・総化) ○伊藤 和輝, 高橋 幸裕, 原田 潤, 稲辺 保

The property and performance of the organic n-type FET
with several electrodes

(Hokkaido University · Graduate School of Chemical Sciences and Engineering)

○Kazuki Ito, Yukihiro Takahashi, Jun Harada, Tamotsu Inabe

【緒言】

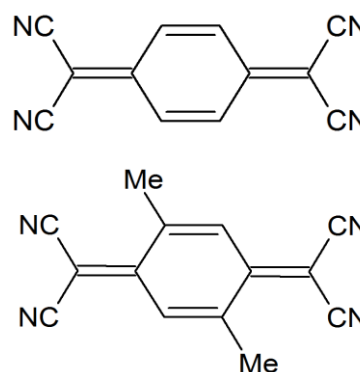
電界効果型トランジスタ (FET) は電子回路における信号を制御し発振、増幅、スイッチングなどを行う電気素子として広く利用されている。有機物を用いた電界効果型トランジスタ (OFET) は、従来の無機物を用いた半導体素子に対して有機物特有の低コスト、軽量、フレキシブルといった優位性を持つことから現在世界中で精力的にその研究が行われている。一般的に FET を用いてインバータ等の論理的回路を構築する際には、p 型ならびに n 型の FET を相補的に組み合わせることが必要となるが、现阶段で、p 型の FET に比べ n 型の FET の開発は著しく遅れている。これまでに有機 FET を高性能化のための戦略としては、高移動度材料の開発が主に行われているが、最近、有機半導体層と電極界面の接触抵抗が FET の性能に大きく関与することを示唆する実験結果が報告されている [1]。そこで本研究では、n 型有機 FET の高性能化を目指し、半導体結晶のバンド構造と電極に用いる金属のフェルミ準位とのギャップと移動度の相関を明らかにすることを目的とし研究を行った。

【実験】

半導体材料には、n 型有機半導体として著名であるが、その FET 動作の報告が少ない TCNQ 誘導体 (図 1) を用いた。また電極材料としては、表 1 に示すように、仕事関数の異なる典型的な金属である Au, Ag, Al を用いて素子作製を行った。半導体層は、良質な有機半導体層の作製が可能な溶液塗布法である DPC 法 (Droplet pinned crystallization method) [2] により、SiO₂ の 300nm 絶縁層を持つ n-dope 型 Si 基板上に成膜した。その結果、SiO₂ 基板上に長さ数百 μm 程度の TCNQ 誘導体単結晶の成長が確認された。この有機薄膜結晶上に Au, Ag および Al を蒸着し電極を作製した。

表1 電極材料の仕事関数

電極の種類	仕事関数(eV)
Au	4.69
Ag	4.20
Al	3.20

図1 TCNQ(上)、Me₂TCNQ(下)

【結果と考察】

図 2 に Ag をソース・ドレイン電極とし TCNQ を半導体結晶とした FET の伝達特性および出力特性を示した。伝達特性から、この素子はゲート電圧が正のときに電流値が大きく増加する n 型 FET として機能していることが明らかとなった。また、本素子の移動度は、 $1.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}$ と見積もられた。Au 及び Al を電極として用いた素子では、その移動度は、 4.2 、 $5.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V s}$ であり、Ag を電極として用いた素子において最も高い移動度が得られた。これは、Ag のフェルミ準位が他の 2 つよりも TCNQ の LUMO バンドに近いためであると考えている。従って n 型 FET の性能は、半導体として用いた有機物のバンド構造と、電極に用いた金属の仕事関数に相関があることが示唆される。

次に、TCNQ よりも LUMO 準位が高い Me_2TCNQ を半導体層とし同様の測定を行った。図 3 に Au および Ag を用いて作製した FET の伝達特性を示した。どちらの素子も n 型の特性が得られたが、Au を電極とした素子には、p 型の特性も確認された。更に、これらの素子の移動度は Au で $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V s}$ 、Ag を用いて作製した FET の移動度は $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$ と低い値が得られた。以上のような挙動及び移動度が得られた理由も、電極の仕事関数と半導体のバンド構造によって説明できるものであり、講演においてデバイスの作製法の詳細と共に移動度と電極材料の相関について詳しく議論する。

[1] Y. Takahashi, et al., Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 73504.

[2] H. Y. Li, et al., J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 2760.

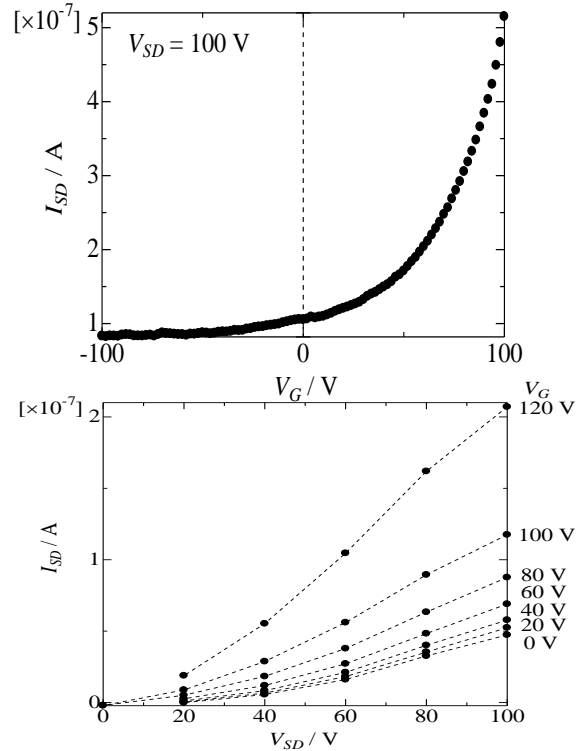


図 2 TCNQ を半導体層とし、電極に Ag を用いた伝達特性(上)、および出力特性(下)

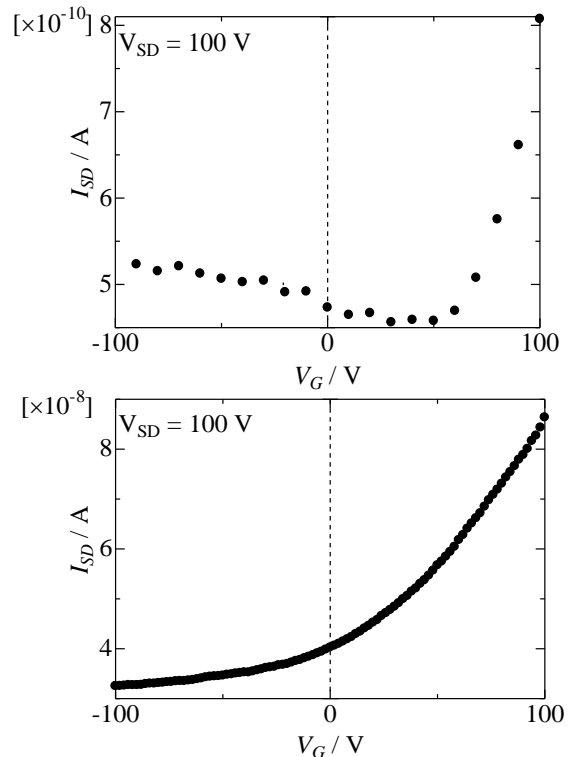


図 3 Me_2TCNQ を半導体層とし、電極に Au(上)および Ag(下)を用いた FET の伝達特性

第二高調波法によるホスト-ゲストポリマーにおける界面配向現象に関する調査

(静大院・工) ○高須亮佑、伊藤一磨、佐藤保彰、村上健太、川田善正、田坂茂、間瀬暢之、
杉田篤史

Surface orientation behaviour in host-guest polymers studied with second harmonic methods

(Shizuoka Univ.) ○Ryosuke Takasu, Kazuma Ito, Yasuaki Sato, Kenta Murakami,
Masayoshi Kawata, Shigeru Tasaka, Nobuyuki Mase, Atushi Sugita

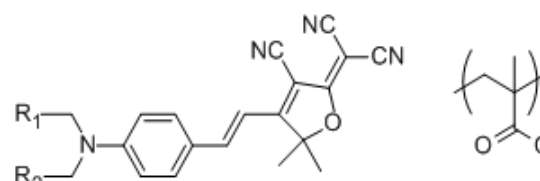
【緒言】

高分子非線形光学材料とその応用技術は長年にわたり、活発に研究が行われてきた。一般的な高分子系非線形光学材料の構造はホスト材料である高分子とゲスト材料である非線形光学色素との複合構造体より構成され、ゲスト色素の分子設計やホスト高分子の選択により多様な目的での利用が可能である。高分子非線形光学材料の二次非線形光学感受率を利用した波長変換動作を実現するためには色素を反転対称性の欠如した極性配向させる必要がある。通常、そのためにポーリングと呼ばれる外部電場を印加するプロセスが必要となる。しかし、我々は先行研究において外部電場を印加することなく、ガラス転移温度以上でアニーリングするだけで極性配向させることが可能となる無電界ポーリング現象を見出した¹⁾²⁾。これまでの研究ではこの無電界ポーリング現象においてゲスト色素が自発的に極性配向効果を示すメカニズムについて明らかにしていない。本研究では、この課題について解明するため色素分子の基板界面への吸着挙動が二次非線形の発生に及ぼす影響について検討した。

【実験】

図1に本研究で使用したゲスト色素材料とホスト高分子材料を示す。色素分子は π 共役系を電子供与体である三級アミンと電子受容体であるトリシアノフランを挟んだプッシュプル構造である。電子供与体には0~2個の異なる数のヒドロキシル基が置換されている。ホスト材料はポリメチルメタクリレート(PMMA)である。二次非線形光学感受率は第二高調波法によって評価した。測定用試料はPMMA中に10wt%の色素分子をドーブさせた薄膜である。薄膜はガラス基板上にスピコート法によって作製した。

二次非線形光学感受率を誘起するためにホスト材料のガラス転移温度以上でアニーリングをした。



(a) $R_1, R_2 = \text{CH}_3, \text{CH}_3$

(b) $R_1, R_2 = \text{CH}_2\text{OH}, \text{H}$

(c) $R_1, R_2 = \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OH}$

図1: 本研究で用いたゲスト色素とホスト高分子の構造

【結果・考察】

図2はアニーリング中におけるホスト-ゲストポリマーの放射する第二高調波の強度を示す。試料に対する励起光の入射角度は 45° 、励起光の偏光は p 偏光であり、第二高調波の p 偏光成分を検出した。(a)、(b)、(c)はそれぞれ0、1、2個のヒドロキシル基が置換された色素を含むポリマーの測定結果である。ヒドロキシル基が1、2個を持つ色素はホスト高分子であるPMMAのガラス転移温度($T_g \sim 105^\circ\text{C}$)よりも高温になると第二高調波が発生する。一旦、第二高調波が発生すると試料を室温まで冷却しても第二高調波を放射し続けた。一方、ヒドロキシル基が置換されていない色素を含む場合、温度を 150°C まで加熱しても二次非線形性を示さなかった。これによりヒドロキシル基の置換された色素分子のみ無電界ポーリングで色素を極性配向させることが可能であることを示された。この結果は、色素分子のヒドロキシル基とガラス基板表面のシラノール基との水素結合を介した吸着相互作用とそれに引き続く界面配向現象が二次非線形性の発現する機構に関与していると考えられる。

図3はアニーリング後のホスト-ゲスト高分子の放射する第二高調波の励起光の偏光依存性を示す。ここではヒドロキシル基を2個含む試料に関するデータを示す。この偏光依存性は先行研究において報告されているポールドポリマーの偏光依存性とよく一致する。この結果は、アニーリングした試料中でもゲスト色素は基板に対して垂直方向に極性配向したものと考えられる。

図4にアニーリングしたホスト-ゲスト高分子の放射する第二高調波の試料の膜厚に対する依存性を示す。ここでもヒドロキシル基を2個含む試料に関するデータを示す。第二高調波の強度は膜厚が 100 nm 程度の試料で最大となった。この結果は色素の極性配向は基板表面のみならず高分子内部にまで及んでいることを示すものである。発表ではこれ以外の色素を含むホスト-ゲスト高分子に対して同様の研究を実施した例についても報告する。

【参考文献】

- [1] A.Sugita, et al.Chem. Phys. Lett.. **501**.39.(2010).
- [2] A.Sugita, et al.Opt. Mater. Exp.. **2**.1588.(2012).

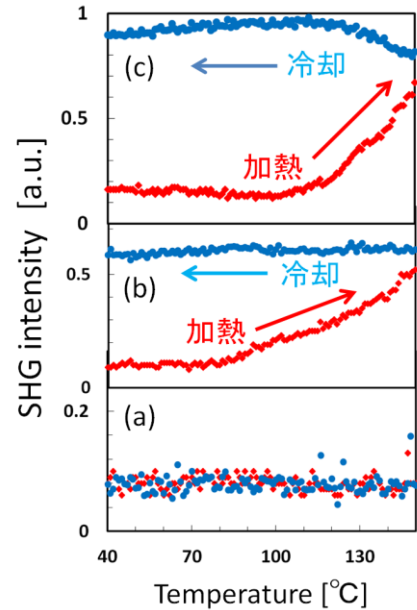


図2：アニーリング中におけるホスト-ゲストポリマーの放射する第二高調波の強度

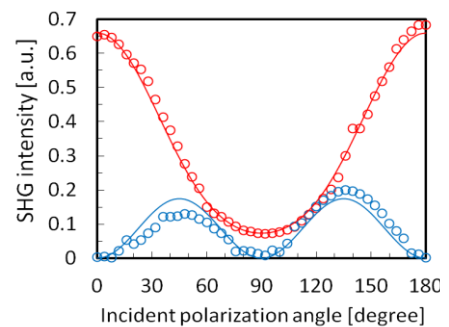


図3：アニーリング後のホスト-ゲストポリマーの放射する第二高調波の偏光依存性(赤丸は第二高調波の p 偏光成分、青丸は s 偏光成分の測定値を示す)

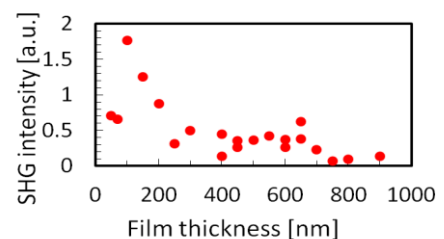


図4：アニーリングしたホスト-ゲストポリマーの放射する第二高調波の試料膜厚に対する依存性

高分子固体界面近傍で単一ゲスト分子が示す異常拡散挙動のメカニズム解明

(大阪大¹, 大阪市大², 富山県立大³) 多賀悠平¹, 伊都将司¹, 竹井 敏³, 北川大地², 小嶋誠也², 宮坂 博¹

Elucidation of the mechanism of anomalous diffusion of guest molecules in the vicinity of interfaces of polymer solids by using three-dimensional single-molecule tracking

(Osaka Univ.¹, Osaka City Univ.², Toyama Prefectural Univ.³) Yuhei Taga¹, Syoji Ito¹, Satoshi Takei³, Daichi Kitagawa², Seiya Kobatake², Hiroshi Miyasaka¹

【序】 高分子非晶質固体の内部には、分子（ナノメートル）スケールのマイクロ不均一性が存在することが多く、これまでスペクトルホールバーニングやフォトンエコー法などの集団系計測による研究が展開されてきた。このような空間的な不均一性はフォトリソグラフィやナノインプリント等高分子材料を用いた超微細加工プロセスの加工精度に影響を与える可能性があるため、マイクロ不均一性の評価は応用の観点から見ても重要な課題でもある。近年我々は単一分子蛍光イメージングによるゲスト分子の並進・回転運動の詳細な解析が高分子のマイクロ不均一性の解明に対して有効であることを指摘し、種々の高分子材料を対象に研究を行ってきた[1-3]。本研究では、界面の影響が相対的に増大する極めて膜厚の薄い高分子膜でしばしば観測される、ゲスト分子の異常拡散挙動のメカニズムをより詳細に明らかにすることを目的とし、三次元単分子追跡装置を構築し、ゲスト分子の3次元拡散挙動の測定を行った。

【実験】 単一分子蛍光イメージング装置の結像光路にシリンダリカルレンズ (f: 300 mm) を挿入し、結像系にあえて非点収差を導入した。これにより、CCDカメラで検出される各蛍光分子の像は楕円形となり、そのアスペクト比が蛍光分子の光軸 (Z 軸) 方向の位置に依存する結像系が実現される[4]。ゲスト分子としてペリレンビスイミド誘導体 (PDI, BP-PDI) を極微量添

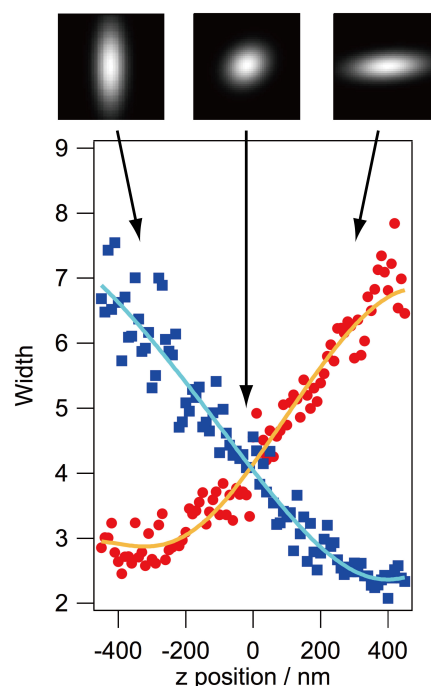


Fig. 1. Correlation between the Z-positions of a guest dye and shapes of elongated fluorescence spots.

加した poly(2-hydroxyethyl acrylate) [polyHEA] 薄膜をガラス基板上に作製し試料とした。滴下する溶液のポリマー濃度、スピスコートの回転数を変化させ polyHEA 薄膜の膜厚を数十 nm から 1 μm の範囲で制御した。ガラス基板の表面に、親水性相互作用、或いはシロキサン結合を介して PDI 誘導体を固定化し、光軸方向の位置の基準とした。スポット径を数十 μm に調整した波長 488 nm の連続発振レーザー光円偏光で試料薄膜に照射し、試料薄膜中のゲスト分子群からの蛍光を高感度 EM-CCD カメラにより撮影した。画像解析により、個々のゲストの拡散挙動を 3 次元追跡した。

【結果と考察】 ゲスト分子の蛍光スポット形状から光軸 (Z) 方向の位置を決定するための校正曲線を取得するため、ペリレンジイミド誘導体を微量含む PMMA 薄膜を用い、種々の Z 座標におけるゲスト分子の蛍光像を取得した。この測定により得られた蛍光分子の Z 位置と楕円蛍光スポットのアスペクト比との相関から校正曲線を取得した (図 1)。

図 2 に膜厚の比較的厚い polyHEA 薄膜中の BP-PDI に対する非点収差イメージング結果の一例を示す。この像中の、縦長の蛍光スポットは並進拡散を示さなかったため、これらは Z 位置の基準としてガラス基板表面に固定化された蛍光分子であると判断した。一方、横長のスポットは並進拡散を示した。蛍光像のアスペクト比と校正曲線から、これらのゲスト分子は polyHEA 薄膜中において、ガラス基板表面から数百 nm 離れた位置を拡散していることが分かった。また基板との距離が数百 nm の分子と数十 nm の分子とでは拡散の成分数が異なり、基板表面に近いゲスト分子が異常拡散を示すことが明らかとなった。講演では以上の結果を踏まえ、界面効果と高分子薄膜内の物性変化の観点から、拡散挙動に影響を与える要因について議論する。

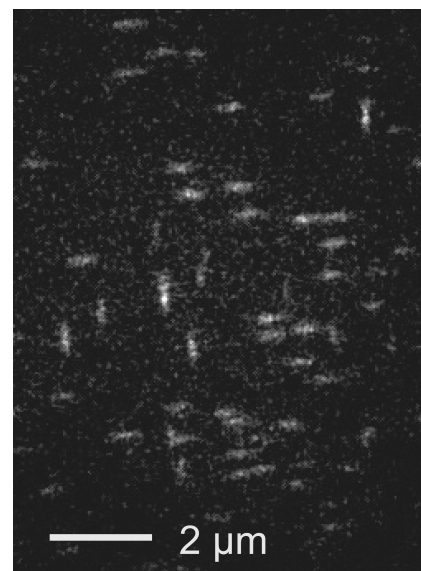


Fig. 2. Typical fluorescence image of guest dyes in a polyHEA film obtained by using the astigmatism imaging method.

文献

- [1] S. Ito et al, *Chem Commun.*, **2009**, 6165
- [2] S. Ito et al, *APEX 2*, **2009**, 075004
- [3] 伊都将司・宮坂博, *高分子*, **2011**, 60, p54.
- [4] B. Huang, W. Wang, M. Bates, X. Zhuang, *Science*, **2008**, 319, 810.

2P069

自己組織化単分子膜を利用した GFP タンパク質単分子膜形成の制御と評価 (広大院・理¹, 広大・放射光センター²)

○和田真一^{1,2}, 梶川隼平¹, 林下弘憲¹, 古賀亮介¹, 平谷篤也^{1,3}

Characterization of protein monolayers formed on controllable self-assembled monolayers using GFP

(Hiroshima Univ.) ○S. Wada, J. Kajikawa, H. Hayashita, R. Koga, A. Hiraya

【序】 固体表面へのタンパク質の高密度固定化は、タンパク質の特性を簡便に調査するのに都合が良いだけでなく、バイオセンサーやマイクロアレイ、分子エレクトロニクスといったナノデバイスへの応用に向けた理想的なタンパク質単層膜として重要であり、その固定化されたタンパク質の機能評価や相互作用を理解することが重要になっている。そのためにはタンパク質を固体表面上に非破壊に導入する必要があるが、固い金属表面と柔らかいタンパク質との間でクッション材のような役割を担い得る自己組織化単分子膜(SAMs)は、このような巨

大分子の柔軟な固定化に最適な反応場を提供する表面として大きな期待が持たれている(図 1 参照)。加えて SAM は最表面に配列した官能基を自在に修飾することができることから、例えばタンパク質と特異的な相互作用をもつ官能基で修飾すればタンパク質を SAM 表面に容易に固定化することができ、その逆に反応性が低い官能基を併用することでタンパク質の表面吸着量をコントロールすることも可能となる。本研究ではその様な反応性官能基をもつ SAM とタンパク質との相互作用および表面固定化のコントロールを評価する目的で、green fluorescent protein (GFP)を用いた蛍光発光分光、X 線光電子分光(XPS)および軟 X 線吸収分光(NEXAFS)計測を行った。

【実験】 実験は、広島大学の放射光 HiSOR BL13 を用いて XPS および NEXAFS 計測を行い、同大自然科学研究支援開発センターのフォトルミネッセンス分光計(HORIBA T64000)を用いて蛍光分光を行った。試料としては各種官能基修飾したアルカンチオールを用い、その 0.1mM エタノール溶液中に Au 基板を 1 晩浸すことで Au(111)表面上に形成した各 SAM を得た。更にその SAM 表面上に GFP のバッファー溶液(10 μ M)を滴下し、N₂雰囲気下で数時間放置後に水およびエタノールで十分に洗浄することで SAM 上に GFP 膜を形成した。

【結果と考察】 先ず、タンパク質が変性を受けることなく SAM 上に固定化できているかどうかは、GFP の場合はその蛍光スペクトルを計測することで簡易に行うことができる。GFP の単層膜と多層膜条件とでの比較から、末端カルボキシ基 SAM 上の場合で GFP 特有の蛍光スペクトルを両者で確認することができた。XPS 計測と同様にこの蛍光強度からも GFP の吸着量を相対的に見積もることができるが、SAM 末端がタンパク質と特異吸着しない(化学結合を持たない)水酸基やメチル基の場合

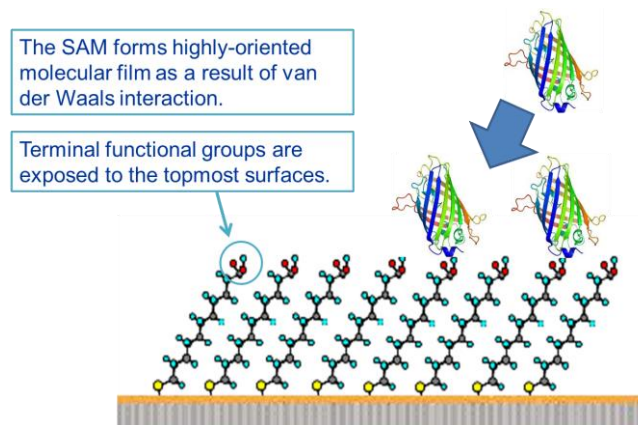


図 1. 自己組織化単分子膜(SAM)へのタンパク質(GFP)吸着の模式図。

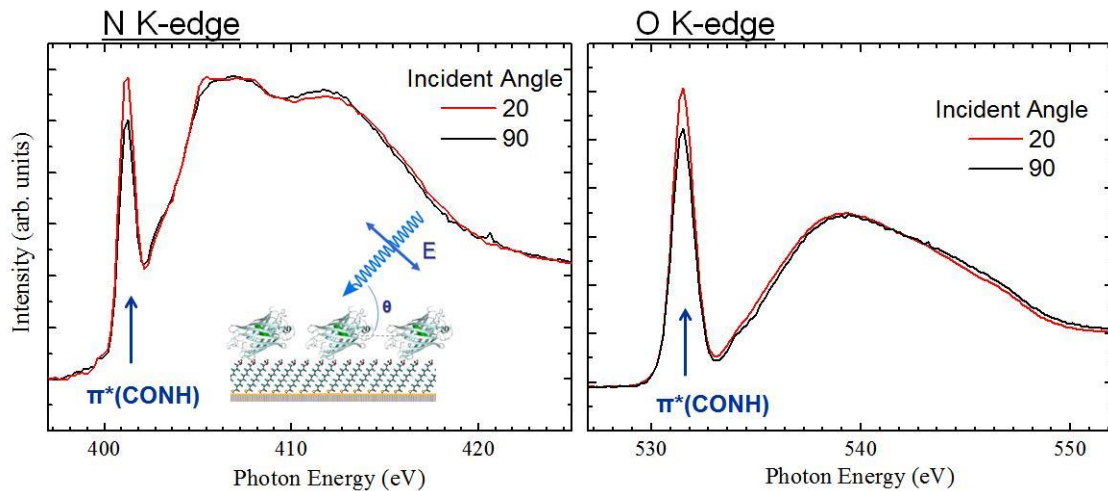


図 2. カルボキシ基修飾 SAM 上に固定化した GFP の N1s および O1s 領域における偏光依存 NEXAFS スペクトル。

でも、化学結合するカルボキシ基の場合と同程度 GFP が吸着する結果が得られた。これは水素結合や疎水相互作用といった比較的弱い結合でもその相互作用サイトの多さ故に SAM 表面上に固定化されてしまうためと考えられる。そこで、ポリエチレングリコールがタンパク質吸着の阻害剤として活用されていることから、オリゴエチレングリコールを挟んだカルボキシ基および水酸基末端の SAM を用意し蛍光スペクトルを比較したところ、水酸基修飾 SAM への GFP の吸着はカルボキシ基 SAM に比べて大きく減少した。またこれら 2 つのチオール分子を混ぜることで作成した混合 SAM を用意すると、GFP の吸着量が制御可能であることが見いだされた。

SAM は図 1 に示すように高度な配向性を有している。そこで SAM 上に固定化された GFP も何らかの配向性を有しているかを調べるため、偏光依存 NEXAFS 計測を行った。図 2 に N1s および O1s 領域で測定した NEXAFS スペクトルを示す。両領域ともに鋭いピークである $\pi^*(\text{CONH}) \leftarrow \text{N/O } 1s$ 共鳴励起でのみ偏光依存性を示し、他の共鳴励起では偏光依存性を示さないことが分かる。これは GFP が SAM 上に配向して単層膜を形成していることを示すとともに、ペプチド由来の遷移双極子モーメントが何らかの形で GFP 内で規定できていることを示している。

GFP は 237 ものペプチド結合を有しているが、その約 60% が β シートに存在している。さらに GFP は 11 コの β シートによって構成されたバレル構造を形成していることから、ペプチド面に垂直な方向で定義できる $\pi^*(\text{CONH})$ への遷移双極子モーメントは、図 3(a) に示すような GFP の中心から放射状方向のベクトルとして定義することができる。このモデルをもとにした解析から、図 3(b) に示すように 64° 程度の傾きをもって GFP はカルボキシ基修飾 SAM 上に固定化されていることが分かった。

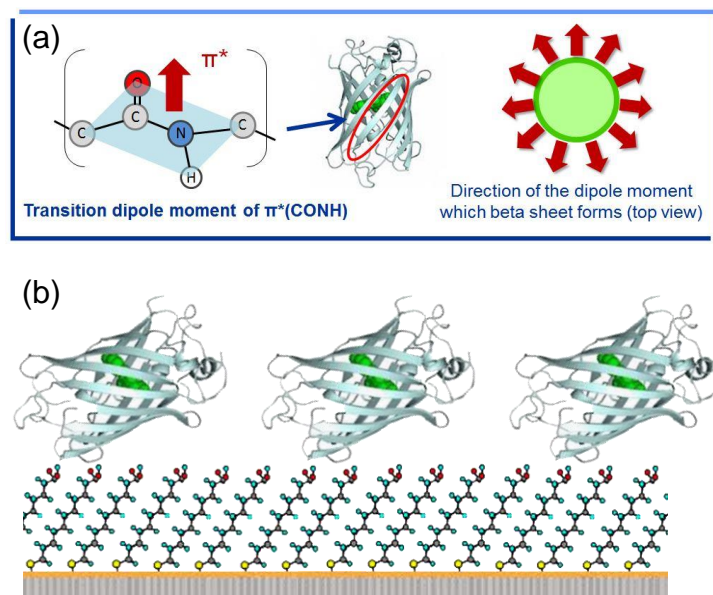


図 3. (a) GFP における $\pi^*(\text{CONH}) \leftarrow \text{N/O}(\text{peptide}) 1s$ 遷移双極子モーメントのモデル図。(b) 偏光依存 NEXAFS 測定から推定されるカルボキシ基 SAM 上に配向吸着した GFP。

2P070

Probing Interaction of a Cell Penetrating Peptide with Lipid at Air/Water Interface Using Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN) ADHIKARI, Aniruddha; NIHONYANAGI, Satoshi; YAMAGUCHI, Shoichi; TAHARA, Tahei

[Introduction]

Treatment of diseases often involves delivery of therapeutic molecules into cells. Thus, transportation of bio-molecules across cell membranes is an issue of utmost biological importance. The efficiency of such a process is governed by the interaction between the therapeutic molecule and the lipid bilayer of the cell membrane. Short-chain, basic amino acid-rich sequences, commonly known as Cell Penetrating Peptides (CPPs) are a class of molecules that facilitate this phenomenon.¹ However, a molecular level mechanism that describes this interfacial transport is currently lacking since such interfacial regions are often only a few nanometers in thickness and are difficult to investigate. Heterodyne-detected Vibrational Sum Frequency Generation (HD-VSFG) is a novel nonlinear spectroscopic tool which allows us to selectively monitor molecular process occurring at the interface.^{2,3} In particular, the HD-VSFG experiment is capable of determining the net orientation of water molecules at various interfaces. The sign of the OH band as revealed in the imaginary $\chi^{(2)}$ spectrum of interfacial water provides a direct evidence about whether the water molecule is oriented with its H atoms pointing upwards or away from the interface.^{2,3}

In this presentation, we report a HD-VSFG study that aims to unravel the interaction of a prototypical CPP molecule with a model lipid monolayer comprising of an anionic lipid.

[Experiment]

We chose deuterated 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphoglycerol, sodium salt (d-DPPG) as the model lipid for our study. It belongs to the biologically important class of membrane phospholipids and it is anionic in nature. Figure 1 shows the chemical structure of d-DPPG.

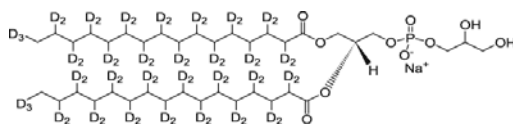


Figure 1. Chemical structure of deuterated 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphoglycerol (d-DPPG).

For CPP, we used an arginine oligomer (octa-arginine) in which the N-terminal was modified with a stearyl chain and its C-terminal amidified. Such modification has been reported to enhance the cellular uptake of cargo molecules quite significantly.⁴ Thus stearyl octa-arginine (henceforth abbreviated as SR₈)

was used in our studies as a prototype to represent the behavior of CPPs. Figure 2 shows the chemical formula for the primary structure of SR₈.

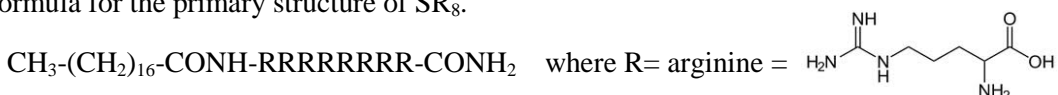


Figure 2. Chemical formula for Stearyl Octa-arginine

All measurements were carried out for lipid monolayer at the air/water interface with the subphase consisting of 10 mM Tris.HCl buffer solution (pH 7.5) at 23 °C. For our HD-VSFG experiments, the sample was excited simultaneously with a pair of pulses: i) a broadband infrared pulse (ω_2) containing frequencies in resonance with the vibrational transitions of interest and ii) a narrowband visible pulse (ω_1). The sum frequency generated from the sample was subsequently mixed with sum frequency light from a local oscillator to achieve heterodyne detection. The sum frequency, visible and infrared beams were s-, s- and p-polarized (ssp polarization) respectively, in the present work.

[Results and Discussion]

The interaction between the anionic negatively charged deuterated DPPG lipid interface and the arginine rich positively charged CPP is expected to be governed by electrostatic attraction. On addition of SR₈ to the d-DPPG monolayer, we observe a change in the sign of the OH band (above 3000 cm⁻¹) for interfacial water (Figure 3). This can be attributed to the modification of the lipid interface upon CPP adsorption. The net charge of the interface goes from negative to positive, causing a flip of the adjacent interfacial water molecules. The present study clarifies that water molecules are initially oriented with their H atoms up and re-orient themselves with their H atoms pointed downwards following adsorption of the positively charged CPP.

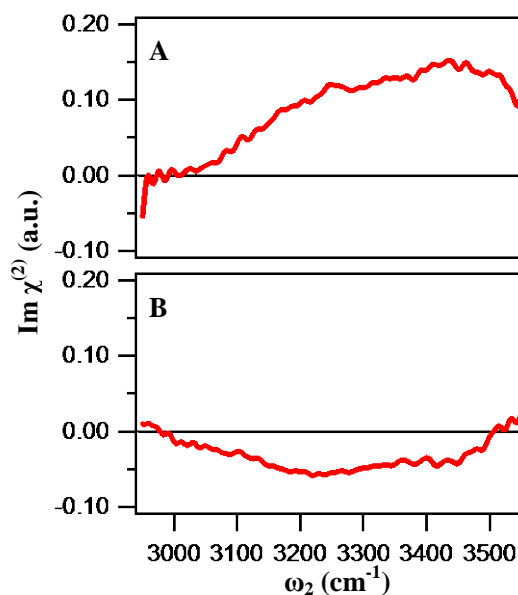


Figure 3. Im $\chi^{(2)}$ spectra of air/water interface with A) d- DPPG and B) after addition of 0.5 μM of SR₈ peptide.

[References]

1. Hoyer, J. ; Neundorf, I. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (7) 1048.
2. Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10656.
3. Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7842.
4. Khalil, I. A.; Futaki, S.; Niwa, M.; Baba, Y.; Kaji, N.; Kamiya, H.; Harashima, H. *Gene Therapy* **2004**, *11*, 636.

2P071

周波数変調原子間力顕微鏡による マイカ上の直鎖アルコールの液体構造の解析

(神戸大) ○水光 俊介, 日浅 巧, 木村 建次郎, 大西 洋

Solution structures of *n*-alcohols on mica investigated with frequency-modulation atomic force microscopy

(Kobe Univ.) ○Shunsuke Suiko, Takumi Hiasa, Kenjiro Kimura, Hiroshi Onishi

【序】近年、高感度化された周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を用いて、探針に働く力の二次元あるいは三次元分布を測定することで、固体表面で形成される液体構造を計測できるようになってきた[1, 2]。本研究では、FM-AFM を用いて直鎖アルコールとマイカとの界面の観察を行い、アルキル鎖長と温度を変化させることでマイカ表面上で形成される液体構造の変化を調べた。

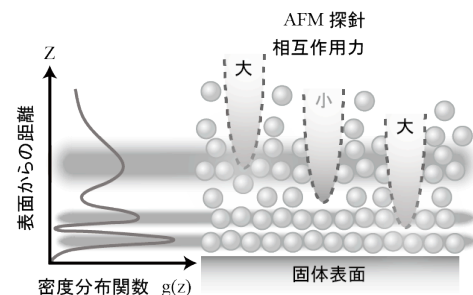


図1:原子間力顕微鏡による
液体構造計測の概念図。

【実験】島津製作所製の SPM-9600 顕微鏡の改造機を恒温槽内に設置し、直鎖アルコール液体-マイカ界面の液体構造の温度変化を解析した。炭素数 4 から 10 までのアルコール中で、探針に働く力に対応する周波数シフト(Δf)の距離依存曲線を計測した。

【結果と考察】図2に 25°C の pentanol および decanol 中で測定した直鎖アルコール-マイカ界面の Δf の垂直断面分布を示す。図2中の最下部の明るい部分はマイカ表面に対応しており、その上方がアルコールの液体構造である。pentanol では明るい層が1層あらわれ、decanol では数層にわたって層状の構造が観測された。

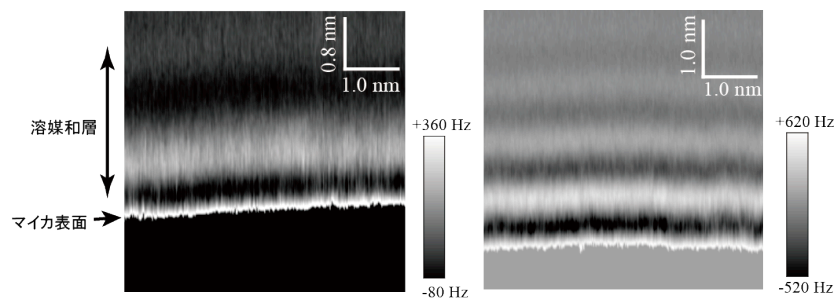


図2:アルコール-マイカ界面の Δf 垂直断面分布。

(左) pentanol 中、 $f_0=147$ kHz、Amp.= 0.2 nm.

(右) decanol 中、 $f_0=126$ kHz、Amp.= 0.2 nm.

炭素数と層間隔の関係を求めるために、炭素数 4 から 10 のアルコール中の 1、2 層目の暗層の間隔を計測し 5 枚の測定データの平均値を図 3 にプロットした。エラーバーは計測値の最大値と最小値である。炭素数 8 以降では、2、3 層目の暗層の間隔もプロットしている。 Δf の垂直断面分布にあらわれた変調は液体密度の疎密に起因するものであり、その間隔は液体層の間隔をあらわしている。図 3 の結果より、炭素数 4 から 6 の短鎖のアルコールでは鎖長に依存して層間隔が増加し、炭素数 8 から 10 の長鎖のアルコールでは層間隔が一定であった。短鎖と長鎖の境界となる炭素数 7 では、短鎖の特徴をもつ結果と、長鎖の特徴をもつ結果の両方が得られた。これらの結果は、液体アルコールがマイカ表面に対して分子軸を垂直に配向する場合と平行に配向し構造化する場合があることを示している。

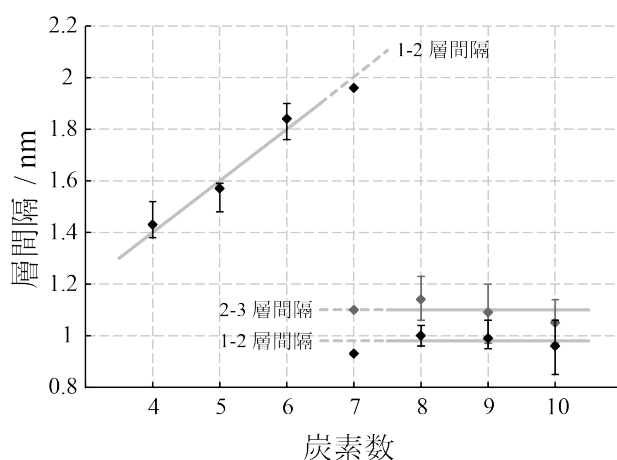


図 3 : 25°C で測定を行った時の炭素数と層間隔の関係。

次に、炭素数 4、6 および 7 のアルコール中で 10°C に冷却して測定を行うと、炭素数 4 と 6 では垂直に配向する結果が得られ液体構造に変化は見られなかったが、炭素数 7 では平行に配向する結果が得られた。ゆえに、炭素数 7 においては 25°C では両方の液体構造を取り得たが、10°C では平行配向のみになったと解釈できる。これらの特徴は、一次元のフォースカーブを従来型の AFM を用いて計測した先行研究[3]の結果と一致している。

【参考文献】

- [1] K. Kimura *et al.*, J. Chem. Phys. 132 (2010) 194705.
- [2] T. Fukuma *et al.*, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 016101.
- [3] T. Nakada *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L52.

2P072

和周波分光解析プログラム Calnos の開発と水／メタノール混合溶液表面への応用

(東北大院・理) ○石原 崇志, 石山 達也, 森田 明弘

Development of computer program “Calnos” for analyzing SFG and its application to surface of methanol/water mixture

(Graduate School of Science, Tohoku University)

○Takashi Ishihara, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita

【序】

和周波発生 (Sum Frequency Generation, SFG) 分光法は, 界面選択的な振動分光として広く利用されている. しかし, 実験における SFG スペクトルの帰属・解釈には, しばしば困難を伴い, 理論計算によるサポートが求められている.

そこで我々は, SFG スペクトルの帰属やその解釈を非経験的に行うことを目的として汎用プログラムコード Calnos (Calculation of Nonlinear Optical Spectrum) を開発してきた. Calnos では *ab initio* 計算に基づいて作成された振動かつ分極モデルによる分子動力学 (MD) 計算と Morita-Hynes による時間相関関数[1]に基づく SFG 計算を同時に行うことができる.

今回, 我々は Calnos の大規模並列計算機への最適化・高速化を行うとともに, それを水／メタノール混合溶液表面に適用し, その表面構造と SFG スペクトルとの関係を明らかにする研究を行った. 実験では図 1 にあるように, メタノールの濃度増加と共にメチル基の CH 対称伸縮振動 (SS) モードの SFG 強度が増加し, 高濃度領域では逆にその強度が減少することが報告された[2]. 実験での偏光測定からは, 濃度の増加と共に強度比に違いが観測されず[2], 配向が乱れることを示唆する証拠はない. よって我々は Calnos を用いて実際に SFG スペクトルを MD 計算によって解析を行い, この問題に取り組んだ.

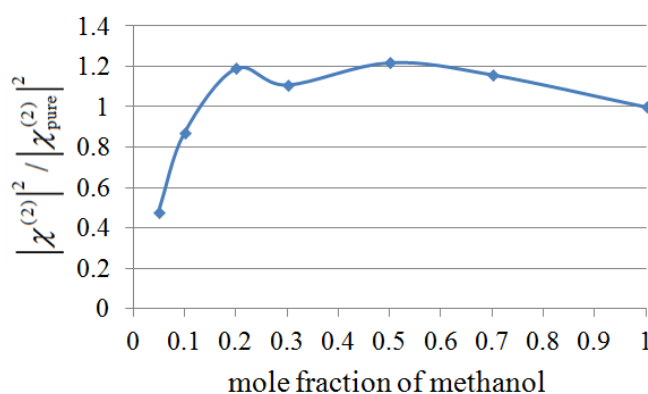


図 1: 水／メタノール溶液に対する ssp 分極の SFG 測定におけるメチル基の CH 対称伸縮振動 (SS) モードの強度変化 [2]

【計算方法】

MD シミュレーションでは, 水・メタノールのモデルに我々の研究室で開発された CRK (Charge Response Kernel) モデル[3, 4]を用いた. 図 2 のような $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA} \times 150 \text{ \AA}$ のシ

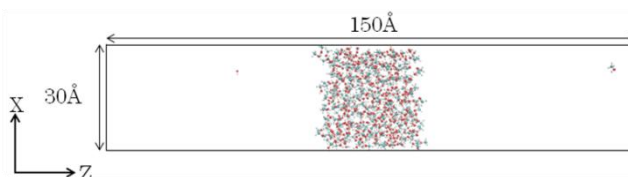


図 2: メタノールのモル分率 0.4 のスナップショット

ミュレーションセルを準備して 3 次元周期境界条件を与え、水およびメタノール分子を合計 500 個入れてスラブを形成させた。温度は 298.15K に設定し、メタノールのモル分率が 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 のそれぞれの濃度で計算を行った。初期値の異なる配置から並列計算でサンプリングを実行し、各濃度において合計 46.85ns のサンプルを採って、気液界面の構造と SFG スペクトルを計算した。図 2 はモル分率が 0.4 の時のスナップショットであり、z 軸に垂直な 2 つのスラブ面上で気液界面の構造とスペクトルが求められる。

【結果】

実際に計算された SFG スペクトル強度は図 3 である。2820 cm^{-1} 付近にみられるメチル基の CH 対称伸縮振動モードについて、そのピーク強度の濃度変化を図 4 に示す。計算された強度は、(1)低濃度側で増加関数であり、(2)高濃度側で減少関数であるという点で、実験で報告された振る舞いを良く再現した。

同時に表面付近での数密度や CH 対称伸縮振動の配向を MD で計算した結果、(1)の振る舞いはメタノールの表面数密度の増加による寄与が大きいこと、(2)の振る舞いは表面付近でのメタノールの CH 対称伸縮振動の向きがランダム方向に向くことによって説明されることが本研究より明らかとなった。

実験における配向測定の解析は現在進行中であり、詳細は当日発表する予定である。

【謝辞】

本研究の計算は計算物質科学イニシアティブの支援を受けて、物性研のスーパーコンピュータセンターを利用して行われた。

【参考文献】

- [1] A. Morita and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 673.
- [2] J. Sung, K. Park, and D. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 18507.
- [3] T. Ishiyama and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 244714.
- [4] T. Ishiyama, V. V. Sokolov, and A. Morita, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 024509.

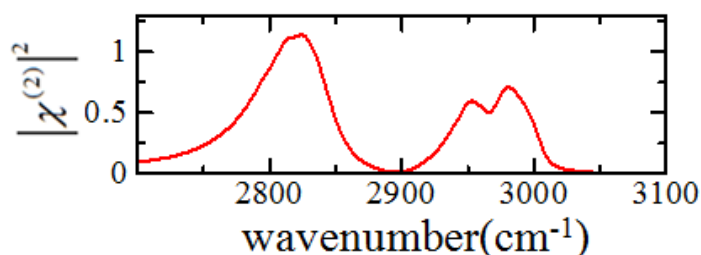


図 3 : MD で計算されたメタノールのモル分率が 0.26 における ssp 分極の SFG スペクトルの強度

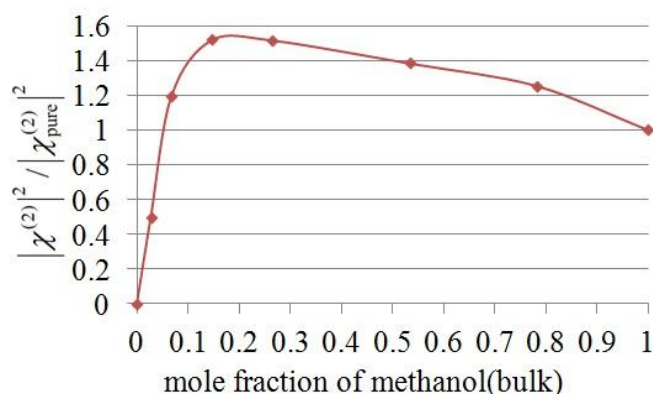


図 4 : MD で計算されたメチル基の CH 対称伸縮振動 (SS) モードの ssp 分極の SFG 強度

液相および固液界面近傍におけるイオン液体の

電荷移動吸収スペクトル測定

(東工大院・理工) ○楊箸 爽, 小倉 隆宏, 渋谷 一彦, 河合 明雄

Charge Transfer Absorption Spectra of Ionic Liquids
in Bulk Phase and Near Liquid-solid Interface Region

(Tokyo Tech.) ○Soh Yanagibashi, Takahiro Ogura, Kazuhiko Shibuya, Akio Kawai

【序】

イオン液体は、カチオンおよびアニオンからなる室温で液体として存在する有機化合物塩である。イオン液体は、分子性溶媒とは異なり構成分子がイオンのみであることから、粘性が高いなど多くの特異性をもつ。我々はこれまで、イオン液体のバルク層での電荷移動 (CT) 相互作用に着目し、電子状態を可視紫外(UV/Vis)吸収分光法により研究してきた[1]。ハロゲンアニオンとイミダゾリウムカチオンのイオン液体では、アニオンの強い電子ドナー性により、CT 吸収バンドが観測される。イオン液体における CT 吸収スペクトルは、イオン対の相対配置などを反映するため、イオン液体内のイオン対をプローブする指標となり得る。例えばイオン対について、構造が定まった状態で存在するのか、あるいは相対配置が統計的要因に支配されるのかなど、様々な議論が可能である[2]。

近年、イオン液体が固液界面近傍においてバルク層とは異なる構造を持つことが、様々な実験により示唆されている。今回我々は、このような構造の違いを CT 吸収スペクトルに基づいて解明することを試みた。始めに、バルク層におけるイオン対の電荷移動について通常の UV/Vis 吸収分光法により詳細に研究した。次に、固液界面近傍での CT 吸収スペクトルを、近接場光を利用した自作の UV/Vis 減衰全反射 (ATR-UV/Vis) 分光装置で測定した。得られた結果をもとに、バルク層と固液界面近傍領域でのイオン対や CT 相互作用の相違について議論する。

【実験】

通常の UV/Vis 吸収分光測定には、分光光度計(Shimadzu,UV-2450)を用いた。バルク層の測定では、濃度が薄い場合は光路長 1 mm の光学セルを用い、濃度が高い場合はサファイアか石英の光学基板間に試料薄層を調整して短い光路長としたセルを用いた。試料溶液には、Kosower salt (図 1a)をイオン液体[N3111][Tf₂N](図 1b)に溶解したものをを用いた。Kosower salt は、CT 吸収バンドが可視領域にあるため分光学的に測定が比較的容易である。また溶媒のイオン液体は、イミダゾリウム系やピリジニウム系のイオン液体に比べて UV/Vis 領域の吸収がほとんど無く、分光計測に適している。界面近傍の UV/Vis 吸収スペクトル測定には自作の ATR-UV/Vis 分光測定装置を用いた。

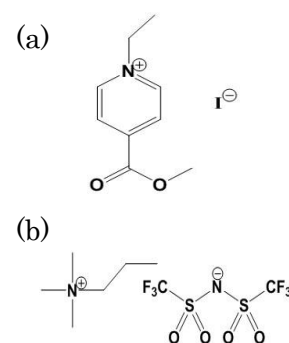


図 1 (a) Kosower salt と (b) イオン液体 [N3111][Tf₂N]の構造式

【結果と考察】

図2は Kosower salt の[N3111][Tf₂N]希薄溶液の吸収スペクトルである。273.5 nm にピークを持つバンドは、Kosower salt のピリジニウム環の S₁(π,π*) 状態への吸収と帰属できる。一方、図3は Kosower salt の高濃度領域 (>0.01M) におけるバルク層の吸収スペクトルである。これらのスペクトルは、希薄溶液の場合と大きく変わっており、ピーク波長が 360 nm 付近にある吸収バンドと、325 nm 付近から短波長側にかけて吸収強度が立ち上がる二つの CT 遷移が観測されている。またスペクトル形状から、二つのバンドの分裂幅は濃度上昇とともに大きくなることがわかる。S₁(π,π*) バンドについては高濃度であるためバンド全体の観測はできない。しかし、S₁(π,π*) バンドの存在によって、300 nm 付近の吸光度が大きくなると考えられる。

Kosower salt の場合、ピリジニウムカチオンとヨウ化物イオンの間に弱い水素結合が形成される。従って、図3の低濃度領域では、水素結合分子錯体の CT 吸収が観測されたと考えられる。一方、濃度が高くなると、ピリジニウムカチオン近傍にヨウ化物イオンが存在する確率が高くなる。このようなカチオンとアニオンの組は、明確な錯体構造をもつイオン対とは異なるが、CT 吸収を与えることができる。従って、図3の高濃度領域の CT 吸収バンドは、このようなランダム配向によるイオン対のものに帰属した。

Kosower salt の CT 光遷移はヨウ化物イオンからピリジニウムカチオンへの電荷移動に伴って起こる。従って励起状態ではヨウ素原子とピリジニウムラジカルの電子配置をとる。ヨウ素原子の最外殻電子軌道はスピン軌道相互作用で二つのエネルギー準位に分裂するため、今回の CT スペクトルにも二つの吸収バンドが現れた。実験結果によれば、この分裂幅は濃度上昇とともに大きくなる。これを CT 相互作用に基づいて考察する。CT 遷移における基底状態 Ψ_G と励起状態 Ψ_E の波動関数を以下のようにとる。

$$\Psi_G = a\Psi_I + b\Psi_N \quad (1), \quad \Psi_E = -b\Psi_I + a\Psi_N \quad (2)$$

Ψ_I はイオンペア、 Ψ_N は電荷が移動した中性分子ペアである。b の値が小さいと CT 相互作用も小さく、基底状態はイオン対、励起状態は中性ペアと見なせる。従って、CT 相互作用が弱いペアの分裂は大きくなる。これより、高濃度ほど CT 相互作用が小さい錯体の寄与が大きいと考えた。すなわち、ランダム配向の CT 遷移は水素結合錯体に比べて CT 相互作用が小さいと解釈した。

当日は、濃度変化によるバルク層の CT 吸収のスペクトル変化と界面近傍の CT 吸収スペクトルから、バルク層と界面近傍でのカチオンとアニオンの配向の違いについても議論する。

【文献】 [1] T.Ogura, N.Akai, K.Shibuya, A.Kawai *J.Phys.Chem.A*, **117**, 8547 (2013).

[2] Y.M.Lui, L.Crowhurst, J.P.Hallett, P.A.Hunt, H.Niedermeyer, T.Welton, *Chem.Sci*, **2**, 1491 (2011)

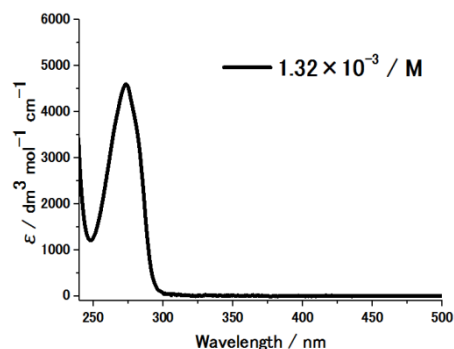


図2 Kosower salt の N3111 Tf₂N 溶液の低濃度領域における吸収スペクトル

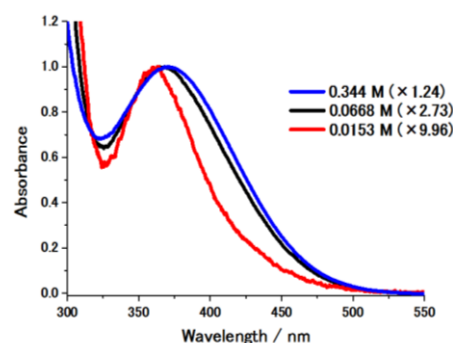


図3 Kosower salt の N3111 f₂N 溶液のバルク層における吸収スペクトル

2P074

分子性液体およびイオン液体中でのヨウ素分子の

振動周波数と配向緩和時間の相関関係

(学習院大・理) ○上保貴則、 岩田耕一

Correlation of orientational relaxation time and vibrational frequency of iodine molecule in molecular and ionic liquids

(Gakushuin Univ.) ○Takanori Uwabo, Koichi Iwata

【序論】

多くの化学反応は溶液中で進行する。化学反応は温度、濃度、置換基などの因子によって左右される。溶液中では、気相中と異なり、溶質分子の周囲に溶媒分子が近接して存在する。溶液中の化学反応では、溶媒の選択も大きな影響を与える。溶液内の溶質と溶媒の相互作用は、溶液中の化学反応を理解する上で重要な因子の一つである。

溶液内での分子同士の衝突による配向緩和は、溶質と溶媒の相互作用を示す一つの指標となる。この配向緩和時間を測定するための実験方法は複数存在するが、偏光ラマン分光法を用いると低分子の配向緩和時間を測定することができる。

本実験では、プローブ分子としてヨウ素分子を用いて、その配向緩和時間から溶質と溶媒の相互作用を調べた。ヨウ素分子を分子性液体やイオン液体中に溶解させ、各溶液中でのヨウ素分子の偏光ラマンスペクトルの測定からその配向緩和時間を見積もった。

【実験】

連続発振の He-Ne レーザーの出力(632.8 nm, 15 mW)を 5 面透明セル中に保持した試料に照射した。90° 方向のラマン散乱光の平行偏光と垂直偏光の各成分を偏光フィルターを用いて選択的に透過させた。散乱光を偏光解消板、およびノッチフィルターを透過させた後にシングル分光器(32 cm, 1800 grooves/mm)で分散し、液体窒素冷却した CCD 検出器で検出した。

ヨウ素分子をアルコール、アセトニトリル、アルカンなどの 16 種類の分子性液体と 5 種類のイオン液体に溶かした溶液を試料とした。

【結果・考察】

分子性液体中及びイオン液体中で、平行偏光と垂直偏光の条件でヨウ素分子のラマンスペクトルの測定をそれぞれおこなった。測定したラマンスペクトルから、ラマンテンソルの等方成分(I_{iso})及び非等方成分(I_{aniso})に由来するスペクトルを求めた。¹⁾

$$I_{iso} = I_{//} - \frac{4}{3}I_{\perp} \quad I_{aniso} = I_{\perp} \quad (1)$$

等方成分と非等方成分のラマンバンドにローレンツ関数を当てはめた。等方成分のラマンバンド形には分子の振動緩和、非等方成分のラマンバンド形には振動緩和と配向緩和の情報が含まれている。ローレンツ関数の幅は、そのフーリエ変換である指数関数減衰の緩和時間に対応する。非等方成分と等方成分の半値全幅の差から各溶液中でのヨウ素分子の配向緩和時間を見積もった。ヘプタン、アセトニトリル、bmimTf₂N 溶液中でのヨウ素分子の等方成分と非等方成分のラマンスペクトルを図 1 に示す。

ヨウ素分子のラマンスペクトルのピーク位置は、溶媒によって変化することが知られている。²⁾ ピーク位置、すなわちヨウ素の伸縮振動の周波数の大きさはヨウ素分子の結合状態を示し、溶質と溶媒の相互作用を反映している。

ヨウ素分子の配向緩和時間を縦軸、ラマンスペクトルのピーク位置を横軸として両者の相関の有無を調べた。分子性液体中では、ラマンシフトが小さくなるにつれて配向緩和時間が大きくなる傾向が見られた。しかし、イオン液体中では分子性液体中のような相関が見られなかった。イオン液体中でのヨウ素分子のラマンシフトはアルカン溶液中でのラマンシフトに近いが、配向緩和時間はアルコール溶液中のように長かった。

6 種類のアアルコール中におけるヨウ素分子のラマンスペクトルの等方成分を図 2 に示す。アルコールの炭素数が増加するにつれて、210 cm⁻¹ 付近にもラマンバンドが生じる。このラマンバンドは、アルカン溶液中でのヨウ素分子のラマンバンドの位置と近い。長鎖のアアルコール中には 2 種類の環境が存在し、ヨウ素分子がその双方に存在することが示唆される。

【文献】

- 1) R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **43**, 1307 (1965).
- 2) W. Kiefer, H. J. Bernstein, *J. Raman Spectrosc.* **1**, 417 (1973).

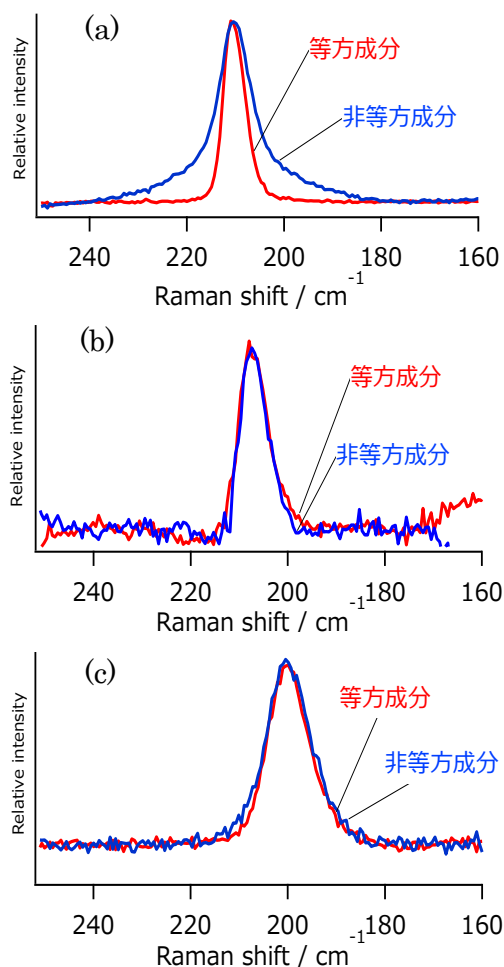


図 1 等方成分と非等方成分のラマンスペクトル。
(a)ドデカン(b) bmimTf₂N、および(c)メタノール溶液中での結果。

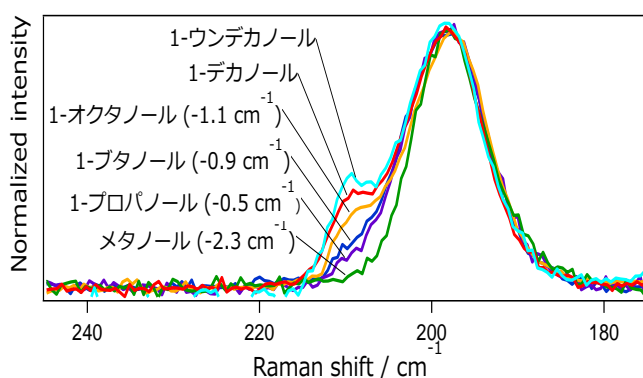


図 2 アルコール溶液中でのヨウ素分子のラマンスペクトルの等方成分。200 cm⁻¹ 付近のバンドで規格化してある。

2P075

小分子吸着能を示す 16 電子ハーフルテノセン系イオン液体の開発

(神戸大院・理) ○山崎翔太、持田智行

Ionic liquids from cationic 16 electron half-ruthenocenes exhibiting gas absorption properties

(Kobe Univ.) ○Shota Yamasaki, Tomoyuki Mochida

【序】イオン液体とはイオンのみから構成される融点が 100 °C 以下の塩であり、難揮発性、熱安定性や高イオン伝導性などの特徴的な性質を示す。近年、イオン液体の気体吸収能が注目されている¹⁾。例えばイミダゾリウム系イオン液体は、CO₂や SO₂などの気体を物理吸着する性質を持つ。しかし、不活性気体である窒素ガスを吸脱着可能なイオン液体はこれまでに合成されていない。

当研究室では、メタロセン誘導体をカチオンとする機能性イオン液体の開発を行ってきた。メタロセン錯体の一種である 16 電子ハーフルテノセン錯体[CpRu(L)]⁺ (Cp = cyclopentadienyl, L: 二座配位子)は、配位不飽和であるために小分子付加反応を起こすことが知られている²⁾。そこで本研究では、小分子化学吸脱着を示すイオン液体の開発を目指し、16 電子ハーフルテノセン錯体をカチオンとするイオン液体を開発した。ここでは二座配位子に直鎖アルキル基を導入し、FSA (= bis(fluorosulfonyl)amide) アニオンを組み合わせたイオン液体 [CpRu(*N*-butyl-*N,N',N'*-trimethylethylenediamine)]FSA (**1**) (Fig. 1)を設計・合成し、その性質および気体に対する反応性を検討した。

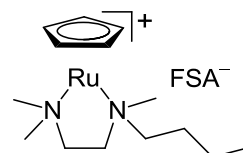


Fig. 1. **1** の構造式

【結果と考察】

イオン液体 **1** は、[CpRu(CH₃CN)₃]FSA に対して二座配位子 *N*-butyl-*N,N',N'*-trimethylethylenediamine を反応させた後、アセトニトリルを脱離させることで、緑色液体として得られた。この液体は冷却すると-39 °C でガラス転移を起こした。**1** はアセトニトリルの蒸気や CO のガスを可逆的に吸着し、付加体である 18 電子錯体をほぼ定量的に生成した。これらの小分子付加に伴い、色調が変化した。生成した 18 電子錯体もすべてイオン液体であった。カチオンの構造を確認するために、CO 付加体の固体 (BPh₄ 塩) について X 線結晶構造解析を行った (Fig. 2)。CO は立体障害のため Bu 基の逆側に配位していた。

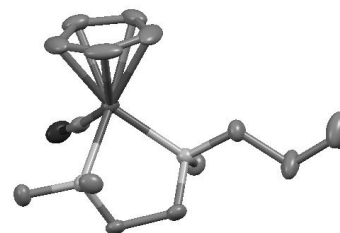


Fig. 2. CO 付加体の分子構造

ガス吸着量測定装置を用いて、**1** に対する小分子 (N_2 、 CO_2 、 H_2 、 O_2 、 NO) の 25°C 、1 気圧における吸脱着挙動を検討した。 N_2 の吸着量はモル比で 17% であった (Fig. 3)。窒素吸着体の IR スペクトルでは $\text{N}\equiv\text{N}$ 伸縮振動が 2261 cm^{-1} に確認され、これは Ru-N 間の化学結合を支持している。化学平衡に基づく吸収であるため、室温付近で可逆な吸脱着が可能であり、繰り返し耐性にも優れていた。この液体は、窒素を可逆に化学吸脱着できるおそらく初の液体である。 H_2 の吸着量は 4.8% であり、吸脱着は可逆であった。吸脱着挙動からみて、この場合も化学吸着が起こっていると考えられる。

CO_2 の吸着量は 4.3% であり、イミダゾリウム系イオン液体と同程度であった (Fig. 3)。吸脱着は可逆であり、物理吸着と考えられる。一方、 O_2 の吸着量は 65% と非常に多かったが、吸脱着回数を重ねるごとに吸着量が減少した。また吸着時間が長くなるにつれて脱着量も減少した。これらの結果は、酸素付加体が後続反応によって吸脱着を起こさない化学種に変化していることを示している。 NO の場合にも吸収量は多かったが、吸収は完全に不可逆であり、脱着は認められなかった。

以上のように、16 電子ハーフルテノセン錯体を液化することによって、多様な小分子を化学吸脱着できるイオン液体が実現した (Fig. 4)。

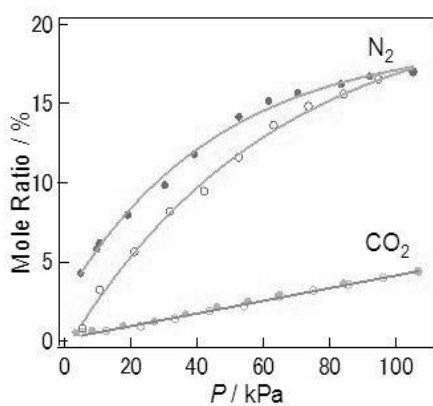


Fig. 3. **1** の N_2 および CO_2 の吸着等温線

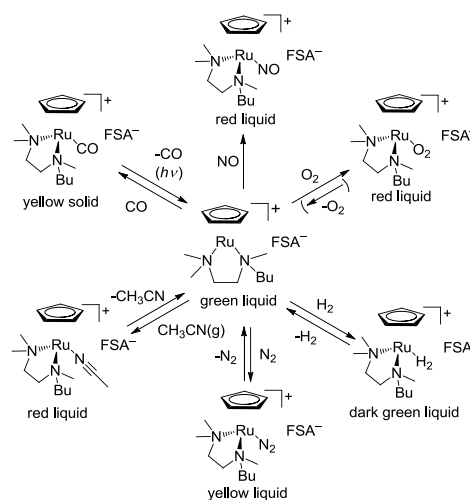


Fig. 4. **1** の小分子吸脱着スキーム

【文献】

- 1) J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 7315–7320.
- 2) C. Gemel, J. C. Huffman, K. G. Caulton, K. Mauthner, K. Mauthner, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *593–594*, 342–353.

2P076

ピレンのラジカルイオン対反応に対するパルス磁場効果

(東大院・理¹, 東大院・総合²) ○ 館農 悠紀¹, Jonathan R. Woodward², 永田 敬²

Pulsed magnetic field effects on pyrene-based radical ion pair reactions

(The Univ. of Tokyo) Yuki Tachino, Jonathan R. Woodward, Takashi Nagata

【序】ピレン-消光分子系は磁場効果を示す光化学反応の典型例として多くの研究の対象となっている。この反応系の磁場効果は、図 1 に示すような励起錯体形成を伴う電荷移動錯体系モデルで説明される[1,2]。紫外励起されたピレン(P)は、消光分子(Q)の存在下で励起錯体(Exciplex)を形成する。励起錯体は一重項ラジカルイオン対と平衡状態にある。一方、一重項ラジカルイオン対と三重項ラジカルイオン対との相互変換速度は

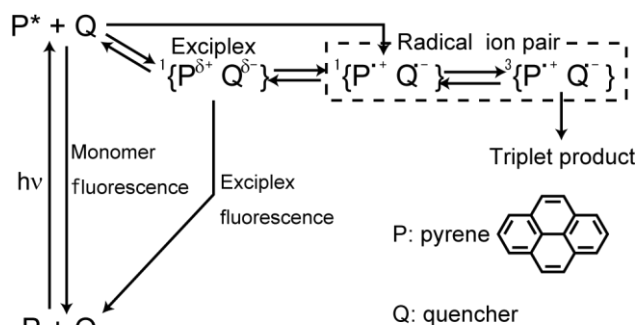


図 1. ピレン-消光分子系の蛍光発光反応スキーム

外部磁場の影響を受けることから、結果として励起錯体からの蛍光は外部磁場の影響を受ける。このような磁場効果の機構は「ラジカル対機構」と呼ばれる。このような反応系への磁場効果の観測は連続光及び変調磁場を用いた手法が多く採用されているが、本研究ではパルス光源・パルス磁場を用いた磁場効果の時間分解観測を通して反応の速度論的情報を得ることを主たる目標とした。

【実験】ピレン(5×10^{-4} M)および消光分子(5×10^{-2} M)を含む溶液を試料とした。溶存酸素の影響を抑えるため、窒素でバブリングした溶媒を用いた。励起光にはナノ秒パルスレーザー光を用い、励起パルス 1 ショットおきに磁場を印加して、磁場を印加した状態の蛍光と印加しない状態の蛍光とを交互に観測した。磁場は観測セル両脇に配置したコイルを用いて印加した。反応生成物の蓄積を避けるためフローセルを用い、蛍光は分光器で波長選択し光電子増倍管で検出した。

【結果と考察】消光分子に 1,3-ジシアノベンゼン (DCB)を用いた結果から述べる。図 2 に、ピレン溶液、DCB 溶液、およびそれらの混合溶液を 355 nm 励起して得られた蛍光スペクトルを示す。溶媒にはシクロヘキサノール(90v/v%)、アセトニトリル(10v/v%)混合溶液を用いた。ピレン-DCB 混合溶液では、400 nm 付近のピレンの蛍光が減少しているのに対し、より長波長側に励起錯体からの蛍光が観測された。そこで、観測波長を 475 nm として磁場効果を測定した。

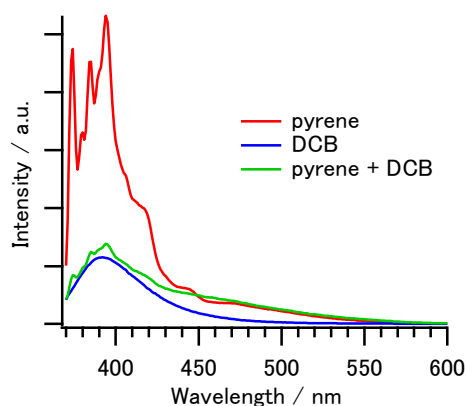


図 2. ピレン溶液、DCB 溶液、およびそれらの混合溶液の蛍光スペクトル

図3に磁場効果の観測の結果を示す。(a)は磁場を印加しない場合の励起錯体からの蛍光強度の時間変化を示し、(b)は磁場を印加した際の蛍光の増加量を20倍に拡大して表示したものである。磁場の印加により蛍光総量は7.0%増加した。蛍光の増加量の立ち上がりはもとの蛍光に比べて遅く、増加分の蛍光寿命がより長いことを示唆する。これは、蛍光量の増加が励起錯体と平衡にある一重項ラジカルイオン対の外部磁場による増加に起因するとの仮定と定性的に合致する。現在、反応速度などの情報を得るために、図1に示したモデルを用いたシミュレーション解析を行なっている。

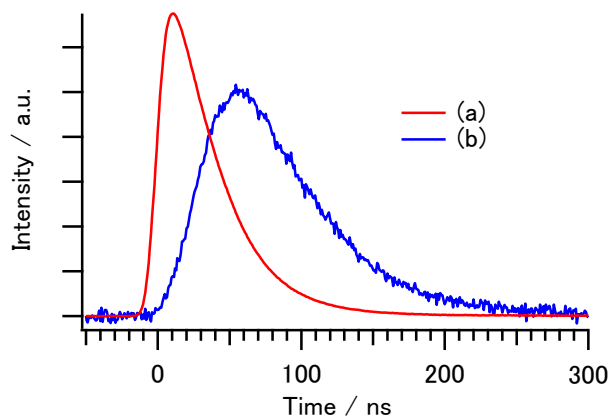


図3. シクロヘキサノール-アセトニトリル混合溶媒を用いた試料における磁場効果の観測結果

酢酸プロピル(60 v/v%)、ブチロニトリル(40 v/v%)混合溶液を溶媒に用いた場合の結果を図4に示す。この溶媒系では、励起錯体及びピレンからの蛍光それぞれに10%程度の磁場効果があることが報告されている[2]。今回の実験では、磁場による励起錯体からの蛍光総量の増加は1.1%となり、報告例に比べて非常に小さかった。過去の報告例では励起光に連続光源が用いられていることから、連続光励起の場合には図1に示した反応がサイクルとして働くことで大きな磁場効果が生じたと考えることができる。これを検証するため、連続光励起した試料に時間選択的にパルス磁場を印加して磁場効果を測定する実験を進めている。また、異なる溶媒の組み合わせを用いた場合に、励起錯体の蛍光の寿命やピレンからの蛍光に対する相対的な強度、磁場効果の大きさが異なることが観測された。この溶媒依存性についても、さらなる実験や解析を進めている。

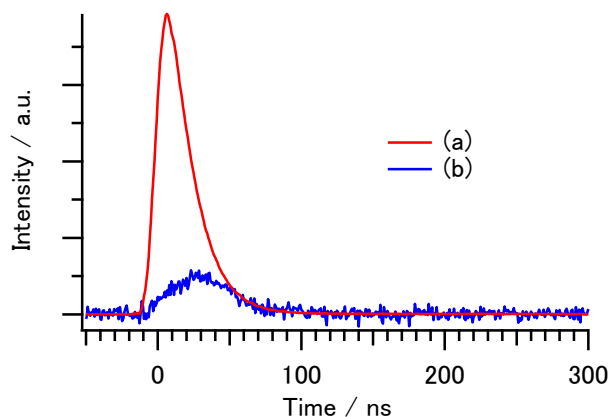


図4. 酢酸プロピル-ブチロニトリル混合溶媒を用いた試料における磁場効果の観測結果

発表では、先に述べた実験や解析の結果に加え、異なる励起波長を用いた実験、ピレンからの蛍光に対する磁場効果の観測を含む詳細な報告を行う。

【参考文献】

[1]S. N. Batchelor, C. W. M. Kay, K. A. McLauchlan, I. A. Shkrob, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13250

[2]D. R. Kattinig, A. Rosspeontner, G. Grampp, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 3446

2P077

時間分解アンチストークス共鳴ラマン分光法によるタンパク質内振動エネルギー伝達の距離依存性の観測

(阪大院理)○宮本光紘, 水野操, 石川春人, 水谷泰久

Observation of distance dependence of vibrational energy transfer in proteins by time-resolved anti-Stokes resonance Raman spectroscopy

(Osaka Univ.)○Mitsuhiro Miyamoto, Misao Mizuno, Haruto Ishikawa, Yasuhisa Mizutani

【序】分子間のエネルギー伝達は、化学の基礎的過程として重要である。その機構を解明するためには、エネルギー供与体と受容体の相対位置を規定してエネルギー伝達量や速度を観測する。しかし液相においては両者の相対位置を制御することは難しい。そこで我々はヘムタンパク質を利用して、エネルギー供与体と受容体の相互位置を制御した系をつくり、エネルギー伝達過程に関する研究を行ってきた[1, 2]。ヘムを光励起すると無輻射遷移によって余剰エネルギーが生じ、その後余剰エネルギーは周囲のタンパク質部分へ散逸する。その散逸過程は、紫外光を用いた芳香族アミノ酸残基のアンチストークス共鳴ラマンスペクトルから調べることができる。アンチストークスラマン散乱光は振動励起状態からのみ発生し、その強度は分子が持つ余剰エネルギーの大きさを反映するからである。したがって、アミノ酸残基のアンチストークスラマンバンド強度の時間変化から、ヘムから特定の位置にある残基に伝わるエネルギー量や速度を求めることができる。我々はミオグロビンのエネルギー散逸過程の観測に成功し、この手法の有用性を示した[2]。

本研究では、チトクロム b_{562} (Cyt b_{562} , 図1) におけるエネルギー伝達を調べた。Cyt b_{562} は、ヘムが4本の α ヘリックスに囲まれた単純な立体構造をもつ。この構造を利用し、 α ヘリックスの1ターン単位で Trp 残基の位置をずらした三種類の変異体を作製し、エネルギー伝達の量や速度の距離依存性を系統的に調べた。また、野生型の Cyt b_{562} は Trp 残基を持たない。そのため、任意の位置に Trp 残基を導入することで、立体構造を大きく変えることなく Trp 一残基のみの変異体を作製できる利点を持つ。

【実験】ヘムから距離が異なる位置に Trp 残基を持つ三種類の変異体 (ヘムに近いものから R98W、L14W、および I17W) を作製した。ヘムの鉄原子から各残基の β 炭素までの距離は、それぞれ 5.2、10.9、および 16.2 Å である。時間分解測定は、再生増幅したチタンサファイアレーザーにより得られたパルス光を用い、波長変換により、405 nm のポンプパルスと 230 nm のプローブパルスを得ることで、ポンプ-プローブ法 (相互相関時間 3.8 ps) により行った。

【結果】図2に Cyt b_{562} の時間分解アンチストークス紫外共鳴ラマンスペクトルを示す。左は R98W 変異体、右は L14W 変異体のスペクトルである。青色のスペクトルはプローブ光のみを照射して得られるスペクトルで、赤色のスペクトルは各遅延時間におけるポンプ光照射による強度増加分を表したスペクトルである。763 cm^{-1} と 1010 cm^{-1} のバンドはそれぞれ Trp 残基由来の W18 バンド、W16 バンドである。これらはヘムの光励起に伴いバンド強度が増

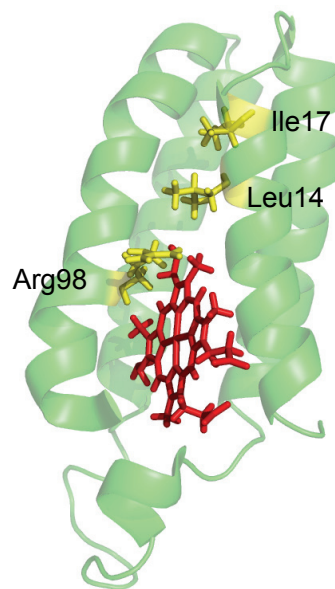


図1. Cyt b_{562} の立体構造。ヘムを赤色、Trp 残基を導入する前のアミノ酸残基(Arg98, Leu14, Ile17)をそれぞれ黄色で示している。(PDB, 1QPU)

大し、その後減衰した。バンド強度の増加は Trp 残基へのエネルギーの流入、バンド強度の減少は Trp 残基からのエネルギーの流出に対応している。バンド強度変化の大きさは、Trp の位置がへムに近い R98W 変異体の方が大きかった。図 3 に R98W および L14W 変異体の W18 バンドおよび W16 バンド強度の時間変化を比較したものを示す。図中の実線は、関数 $A[\exp(-t/\tau_{\text{decay}}) - \exp(-t/\tau_{\text{rise}})]$ と、装置応答関数とをコンボリュートした関数でフィットした結果である。W18 バンド強度の増加と減少の時定数は、R98W 変異体では 2.9, 4.7 ps と、L14W 変異体では 6.0, 6.3 ps と求められた。また W16 バンドの強度増減の時定数は、R98W 変異体では 4.0, 4.3 ps、L14W 変異体では 5.9, 6.4 ps であった。I17W 変異体のスペクトルでも、W18 および W16 バンドで強度変化は観測されたが、R98W や L14W のそれに比べて弱かった。

【考察】 アンチストークスバンド強度は、Trp 残基の位置がへムに近い R98W 変異体で最も大きく、L14W、I17W 変異体の順で小さくなった。これは、エネルギー源のへムに近いほど、残基あたりのエネルギー伝達量が大きいことを意味する。また、L14W 変異体のバンド強度の増加速度は、R98W 変異体のそれに比べ、W16、W18 バンドともに遅かった。これは、へムからの距離が離れていることによって、エネルギー伝達により長い時間がかかるためであると考えられる。今後、三種類の変異体についてデータの質を向上させることによって、エネルギー伝達機構についてより詳しい考察を行う予定である。また、ミオグロビンにおいては、バンド強度の増加と減少の時定数は、へムから 6.2 Å 離れた残基について 3.0, 9.6 ps、11.8 Å 離れた残基について 4.0, 19.2 ps と求められている[2]。距離が近いもの同士で、ミオグロビンと Cyt b_{562} の時定数を比較すると、増加の時定数は近いが、減少の時定数は Cyt b_{562} の方が半分程度に小さい。この違いはエネルギー流出が残基周囲の環境に依存することを反映し、興味深い。

【参考文献】

- [1] N. Fujii, M. Mizuno and Y. Mizutani, *J. Phys. Chem. B.* **115**, 13057-13064 (2011);
- [2] 藤井, 水野, 石川, 水谷 第 5 回分子科学討論会, 4D19 (2011).

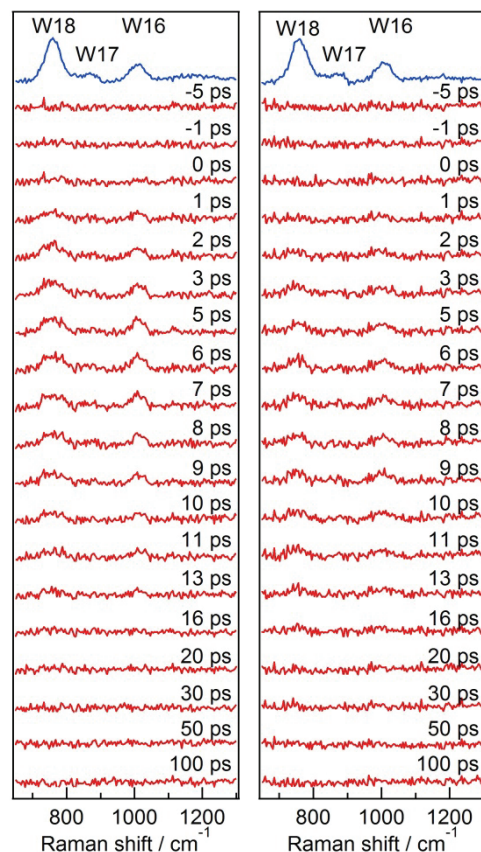


図 2. 変異体 Cyt b_{562} の時間分解アンチストークス紫外共鳴ラマンスペクトル。

(左) R98W 変異体、(右) L14W 変異体。

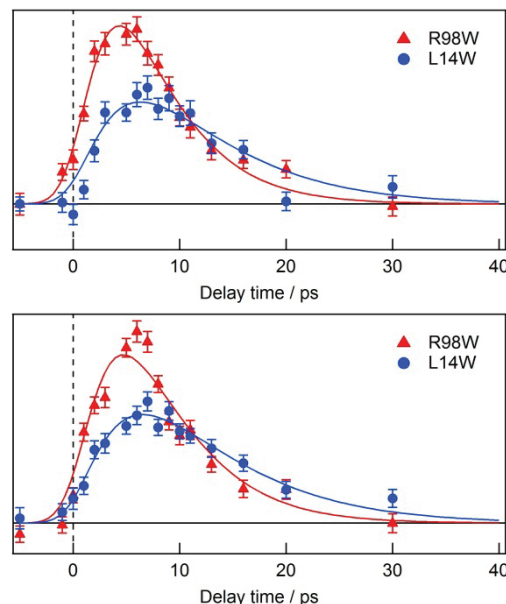


図 3. R98W および L14W 変異体のバンド強度変化の比較。

(上) W18 バンド、(下) W16 バンド。

振動ラマン分光による超臨界 CO₂ 中の溶質-溶媒間引力エネルギー:

ケトンより 2 倍強い引力エネルギーをもたらすエステル

(広島大・理¹, 広島大自然セ², 広島大院・理³)

○今西 正義¹, 加治屋 大介^{1,2}, 齋藤 健一^{1,2,3}

Ester gives larger attractive energy than ketone in supercritical CO₂:

Vibrational Raman spectroscopy and their theoretical analyses

(Faculty of Science,¹ N-BARD,² Graduate School of Science,³ Hiroshima University)

○Masayoshi Imanishi,¹ Daisuke Kajiya,^{1,2} and Ken-ichi Saitow^{1,2,3}

【序】我々は、超臨界流体中における分子間の引力・斥力エネルギーを、振動ラマン分光とその理論解析により研究している[1]。本研究では、カルボニル化合物を溶質とし、超臨界 CO₂ を溶媒とした系において、溶質-溶媒間の引力エネルギーが、溶質分子の置換基でどのように変わるか調べた。カルボニル化合物には、図 1 に示す 6 種

の分子を用いた。上段はケトン[2]、下段はエステルであり、左・中・右は、それぞれフェニル基の数が 0 個、1 個、2 個と異なる。これら 6 種の分子の C=O 伸縮振動スペクトルを超臨界 CO₂ 中で測定し、得られたスペクトルのピーク位置の密度依存性を the perturbed hard-sphere 理論を用いて解析した。その結果、エステルでは溶質-溶媒間の引力エネルギーが大きく、ケトンと比べ最大で 2 倍大きな引力エネルギーを示した。この大きな引力エネルギーは、エステル中の酸素原子が駆動力となった。

【実験】振動ラマンスペクトル測定では、自作の装置と高圧セル[3]を用いた。光源には DPSS レーザー (λ=532 nm) を用い、検出はフォトンカウンティング法で行った。温度は CO₂ の換算温度 1.02 で一定にし、超臨界 CO₂ の密度は 0.01~0.8 g/cm³ の範囲で変化させた。

【結果と考察】図 2 に、得られた酢酸メチルの C=O 伸縮振動のラマンスペクトルを示す。スペクトルのピーク位置は、超臨界 CO₂ の密度増加に伴い、低波数シフトしている。シフト量の密度依存性を the perturbed hard-sphere 理論[4]で解析し、各密度における引力シフトと斥力シフトをそれぞれ算出した (図 3)。その結果、1) 溶媒

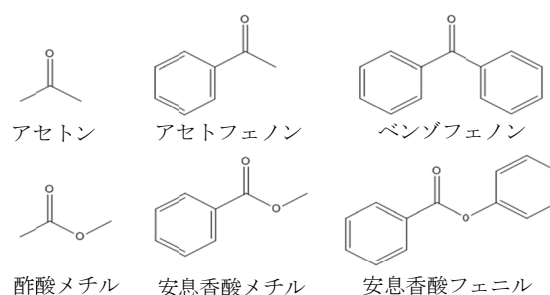


図 1. 本研究で用いた溶質分子 (上:ケトン, 下:エステル)

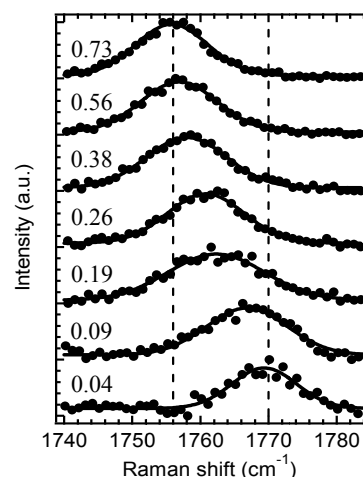


図 2. 超臨界 CO₂ 中における酢酸メチルの C=O 伸縮振動のラマンスペクトル。図中の数字: 超臨界 CO₂ の密度 (g/cm³)

密度における引力シフトと斥力シフトをそれぞれ算出した (図 3)。その結果、1) 溶媒

である超臨界 CO₂ の密度増加に伴い引力・斥力ともに増大, 2) 引力シフト量は斥力シフト量より 5 倍程大きい, 3) 実験で観測された密度依存性は引力シフトによる, ことが明らかとなった。

図 4 に 3 種のケトンの引力シフト量の密度依存性を示す。アセトン < アセトフェノン < ベンゾフェノンの順で, 引力シフト量が大きい。フェニル基の導入により引力シフト量が增大し, この現象はフェニル基による分散力の増大と帰属されている[2]。

図 5 に, アセトン (ケトン) と酢酸メチル (エステル) の引力シフト量を示す。酢酸メチルの引力シフト量は, アセトンより 2 倍大きい。両者の分子構造の違いは酸素原子数であるため (図 1), エステルである酢酸メチル中の酸素原子が引力シフトに顕著に影響していると判断される。別途行った量子化学計算より, エステルの酸素原子上の電荷の偏りが静電相互作用の駆動力となり, 溶質-溶媒間の引力相互作用を作り出すことが示唆された。

図 5 で観測された酢酸メチルの大きなシフト量を考察するために, 3 種のエステルで比較を行った (図 6)。その結果, エステルに嵩高いフェニル基がつくと立体障害により, 溶質-溶媒間の引力を減少させることが明らかとなった。既報の論文 (図 4) では, フェニル基の導入は分散力により溶質-溶媒間引力を増大させた[2]。従って, フェニル基は分散力により引力を増大させるが, エステルでは酸素原子への立体障害にもなり引力を減少させた。その結果, フェニル基のない酢酸メチルで, 最も大きな引力シフト量が観測された。以上, エステル基はケトン基やフェニル基をもつ溶質より CO₂ に対して大きな溶質-溶媒間の引力エネルギーを示し, エステル中の酸素原子の静電相互作用が, そのドライビングフォースとなることが明らかとなった。

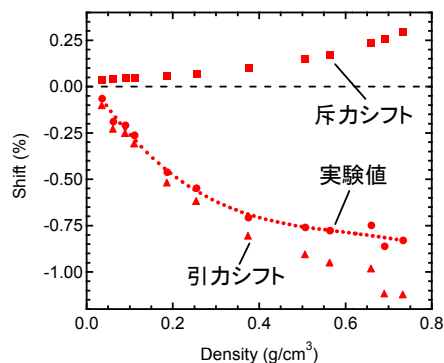


図 3. 超臨界 CO₂ 中における酢酸メチルの C=O 伸縮振動の引力シフト量 (▲), 斥力シフト量 (■), 実験値のシフト量 (●)

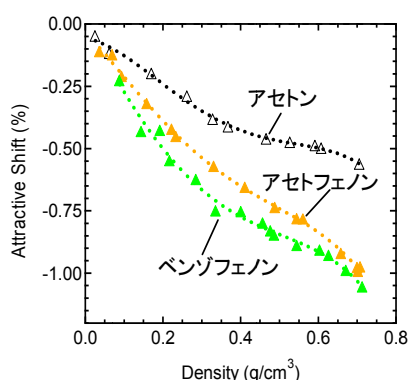


図 4. 超臨界 CO₂ 中における 3 種のケトンの引力シフト量の密度依存性

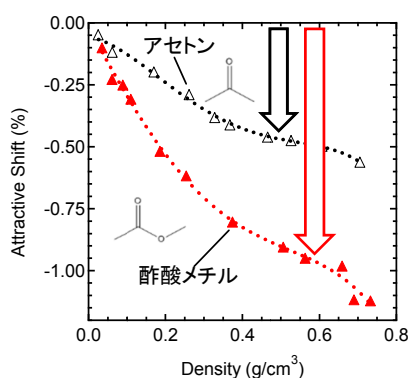


図 5. 超臨界 CO₂ 中におけるアセトンと酢酸メチルの引力シフト量の密度依存性

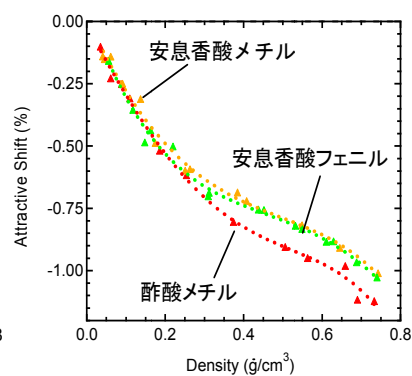


図 6. 超臨界 CO₂ 中における 3 種のエステルの引力シフト量の密度依存性

参考文献:

- [1] K. Saitow, K. Otake, H. Nakayama, K. Ishii, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **368**, 209 (2003).
- [2] D. Kajiya and K. Saitow, *J. Chem. Phys.* **139**, 054509 (2013).
- [3] K. Otake, M. Abe, K. Nishikawa, and K. Saitow, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2801 (2006).
- [4] M. R. Zakin and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **85**, 2376 (1986).

ゆらぎから見た[C₄mim]BF₄-水系の混合状態

(千葉大・融合) ○二田郁子, 森田剛, 西川恵子

Structure of [C₄mim]BF₄-water mixture expressed by fluctuation

(Chiba Univ.) Ayako Nitta, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa

【序】

イオン液体(ionic liquid, IL)は室温付近で液体状態を保つ塩である。難揮発性・難燃性といった多くのユニークな性質を持ち、広い分野で注目される物質である。近年、IL 単一成分のみならず分子性液体との混合系も新規反応・抽出溶媒などへの応用が期待されている。その中でも、最も身近でありながらユニークな液体である H₂O との混合状態について詳細な情報を得ることは重要である。

2成分混合系の状態の評価には、混ざり具合の不均一性を表す濃度ゆらぎ S_{cc} と分子分布の不均一性を表す密度ゆらぎ S_{NN} の概念が有効である¹⁾。 S_{cc} は小角 X 線散乱法により、次の式で表現できる²⁾。

$$\frac{I(0)}{N} = \bar{Z}^2 \left(\frac{\bar{N}}{V} \right) k_B T \kappa_T + \left\{ \bar{Z} \frac{\bar{N}}{V} (v_\alpha - v_\beta) - (Z_\alpha - Z_\beta) \right\}^2 S_{cc}$$

$I(0)$ は X 線散乱強度の散乱パラメータ $s=0$ の外挿値、 Z は電子数、 κ_T は等温圧縮率、および v_i は成分 i の部分モル体積である。すなわち、 $I(0)$, κ_T , v_i を測定値の組み合わせからゆらぎを求めることが可能である。

本研究は、試料に代表的なイミダゾリウム系 IL である 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([C₄mim]BF₄)と H₂O の混合系を選択し、溶液のゆらぎについての知見を得ることを目的とした。本系は IL のモル分率(x_{IL})で 0.07(質量分率で 0.49 wt%)、277.6 K に上部臨界点(UCST)を持つことが明らかにされており³⁾、特にその付近に注目した。Fig. 1 に本系の相図中における測定点を示す。

【実験】

X 線小角散乱実験は、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory にある BL-6A にて 298.15 K における濃度依存性の測定を行った。サンプルセルはステンレス製で、X 線窓にはダイヤモンドを使用した。検出器は半導体型二次元検出器を用いた。また、本研究室にある小角 X 線装置 SAXSess(Anton Paar)により、臨界組成における温度依存性の測定を行った。サンプルセルはキャピラリーセル、検出器はイメージングプレートである。得られた散乱強度のデータから、関数フィッティ

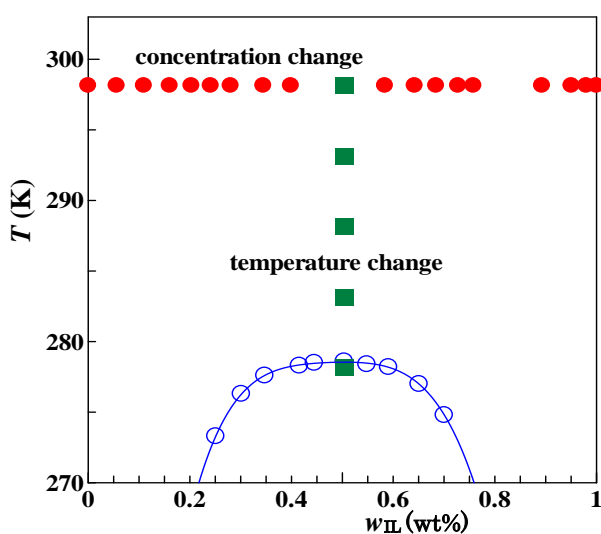


Fig. 1 C₄mimBF₄-H₂O の相図, 測定点(●, ■)

ングにより $I(0)$ を得た。

v_i は既に報告された密度の測定値⁴⁾を濃度で微分することによって算出した。

【結果と考察】

Fig. 2(a)に 298.15 K における $I(0)$ の濃度依存性を示す。臨界組成で値が特異的に大きくなり、2つの液体は不均一に混合していることがわかる。一方、IL の割合が大きい組成領域では $I(0)$ の値は小さく、2つの液体はほぼ均一に混合していると考えられる。この結果は Almasy らによる中性子散乱測定の結果とも対応する⁵⁾。また、Fig.2(b)に示す臨界組成における $I(0)$ の温度依存性から、臨界温度に近づくにつれてさらに不均一性が增大していることが分かる。IL-H₂O 系においても、西川らにより明らかにされた⁶⁾分子性液体の水溶液系の臨界点付近に大きなゆらぎがあることが分かる。

Fig.3 は(a)IL および(b)H₂O の部分モル体積を示す。IL 希薄領域において IL の部分モル体積はバルクよりも大きく、H₂O の部分モル体積は小さくなる結果となった。希薄領域では IL 分子と H₂O 分子の間に大きな相互作用があると予想される。さらに密度の圧力変化から κ_T を算出し、ゆらぎを議論する予定である。

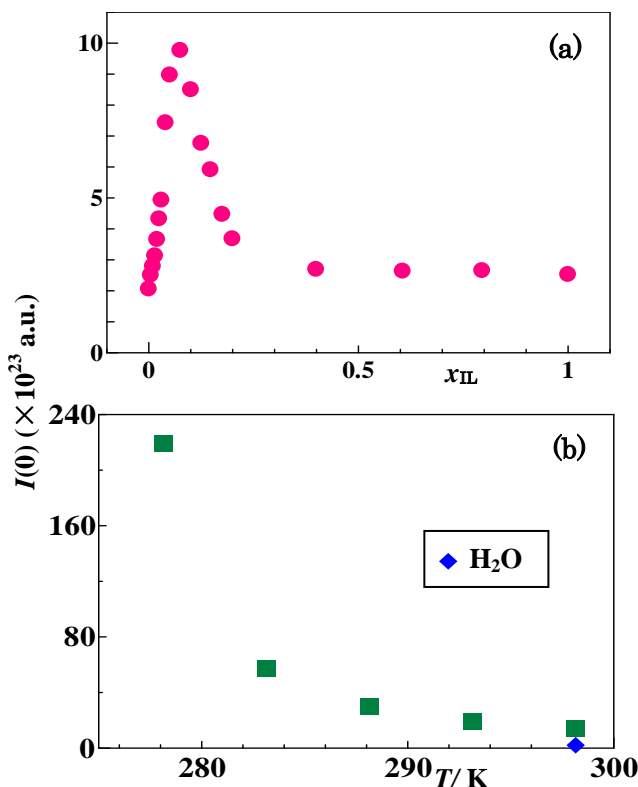


Fig. 2 C₄mimBF₄-H₂O の $I(0)$, (a)濃度依存性, (b)温度依存性

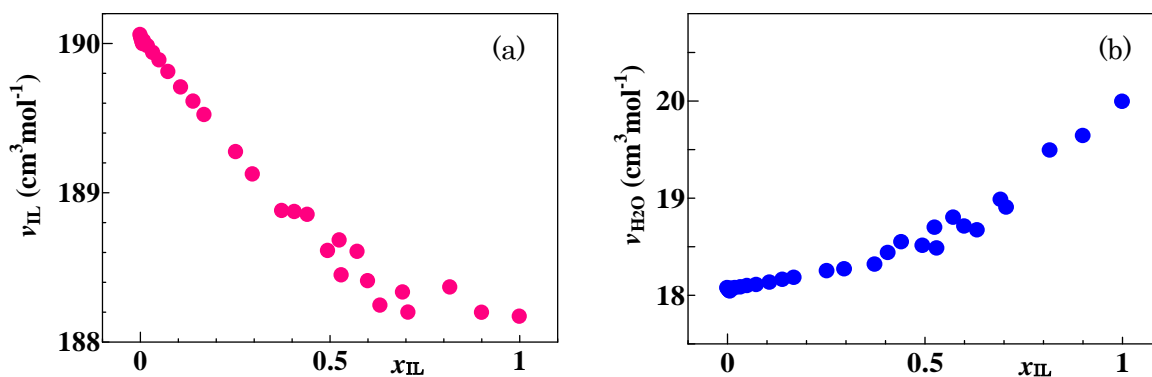


Fig. 3 C₄mimBF₄-H₂O の部分モル体積, (a)[C₄mim]BF₄, (b)H₂O

【参考文献】

- 1) A. B. Bhatia, D. E. Thornton, *Phys. Rev. B*, **2**, 3004 (1970).
- 2) H. Hayashi, K. Nishikawa, T. Iijima, *J. Appl. Cryst.*, **23**, 134 (1990).
- 3) L. P. N. Rebelo, V. Najdanovic-Visak, Z. P. Visak, M. Nunes da Ponte, J. Szydłowski, C.A. Cerdeirina, J. Troncoso, L. Romani, J. M. S. S. Esperanca, H. J. R. Guedes, H. C. de Sousa, *Green Chem.*, **6**, 369 (2004).
- 4) W. Liu, T. Zhao, Y. Zhang, H. Wang, M. Yu, *J. Solution Chem.*, **35**, 1337 (2006)
- 5) L. Almasy, M. Turmine, A. Perera, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 2382 (2008).
- 6) K. Nishikawa, Y. Kasahara, T. Ichioka, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 693 (2002).

2P080

イミダゾリウム系イオン液体 $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ($n=2,4,8$) - 二酸化炭素

混合系のゆらぎ構造

(千葉大学院融合科学研究科) ○奥村脩平, 森田剛, 西川恵子

Fluctuation structure of imidazolium-based ionic liquid $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$

($n = 2,4,8$) and carbon dioxide mixtures

(Chiba University) ○Shuheii Okumura, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa

【緒言】

イオン液体(Ionic Liquid, IL)は室温付近において液体状態で存在する、カチオンとアニオンのみから成る物質である。IL の持つ様々な特性のひとつに CO_2 を多量に、かつ選択的に物理吸蔵するというものがあり、 CO_2 の分離、精製、貯蔵といった応用が期待される^{1,2)}。本研究では、 CO_2 吸蔵による IL の構造変化をゆらぎ(混ざり具合の不均一さの概念)や系の密度を用いて考察し、また、IL カチオンのアルキル鎖長を変えたときの系統的变化を比較することを目的としている。カチオンは代表的なイミダゾリウム系の 1-alkyl-3-methylimidazolium ($C_n\text{mim}^+$) ($n = 2, 4, 8$) を用いた。一方でアニオンは CO_2 を多量に吸蔵するとされる bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (NTf_2)を用いて、小角 X 線散乱(SAXS)による散乱強度測定と X 線吸収による密度測定を行った。

【実験】

SAXS 測定を高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL-6A で行い、得られた散乱データから、高次関数フィッティングを用いて散乱角ゼロにおける散乱強度 $I(0)$ を求め、ゆらぎ(IL と CO_2 の混ざり具合の不均一度)を評価した。密度は本研究室開発の X 線吸収測定装置を用いて、得られた入射 X 線強度と透過 X 線強度から評価した。X 線強度はそれぞれフォトダイオードで測定した。密度測定の装置図を図 1 に示す。スペーサを入れることで試料長が自由に選択でき、かつ固定できるチタン製のサンプルホルダー³⁾を用い、十分に加圧、攪拌を行った上で測定した。温度条件は $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ (CO_2 の臨界温度: $31.1\text{ }^\circ\text{C}$)、圧力範囲は 0.1 MPa ~ 20 MPa で実験を行った。

【結果と考察】

図 2 に各イオン液体 - CO_2 混合系の圧力に対する $I(0)$ の値を示す。 $I(0)$ は 0.1 MPa における $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ - CO_2 混合系の値を 1 と規格化している。 $I(0)$ は系のナノスケールでのゆらぎ(IL と CO_2 の混ざり具合の不均一度)に対応していて、電子密度の観点から主にアニオン種のゆらぎを反映し

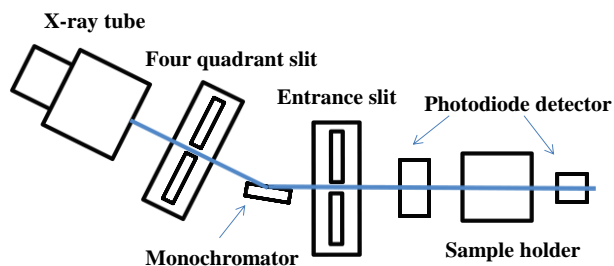


図 1: X 線吸収測定の装置図

ているといえる。これが圧力増加に伴い増加したことから、CO₂ 溶解に伴ってアニオン種のゆらぎが大きくなることが示唆され、またアルキル鎖長の違いにより $I(0)$ の圧力依存性が大きく異なるという興味深い結果が得られた。密度 ρ については低圧域で減少、高圧域で増加するという結果が得られた。CO₂ 溶解度の値⁴⁾と合わせて考えると、密度が減少から増加に転じる圧力範囲と溶解度が飽和傾向になる圧力範囲が一致した。これより CO₂ の入る隙間がなくなることで IL 構造が変化することが示唆された。以上の結果から、[C₂mim][NTf₂]混合系を例にとると、低圧域で CO₂ が IL の隙間に入り、徐々に IL 構造を埋めていくと思われる。およそ 7 MPa 付近で IL が少しずつ CO₂ の入る隙間を作りながら構造を変え、隙間のなくなる 10 MPa 以上の圧力範囲では大きく IL が構造を変えてさらに CO₂ を溶解させることが考えられる。[C₈mim][NTf₂]混合系はカチオンのアルキル鎖が長いため、[C₂mim][NTf₂]混合系に比べて元々の IL 構造の隙間が多いと考えられる。隙間が埋まることで[C₂mim][NTf₂]混合系に比べてより低圧域で IL の大きな構造変化が起こると考えられる。最後に[C₄mim][NTf₂]混合系では、[C₈mim][NTf₂]混合系に比べ隙間が少なく、かつ[C₂mim][NTf₂]混合系よりもカチオンとアニオンの相互作用が弱く IL 構造が崩れやすいため、低圧域において CO₂ を取り込むことで少しずつ構造を崩していくと考えられる。そのため他の二種に比べ高圧域での IL の構造変化が小さくなると考えられる。

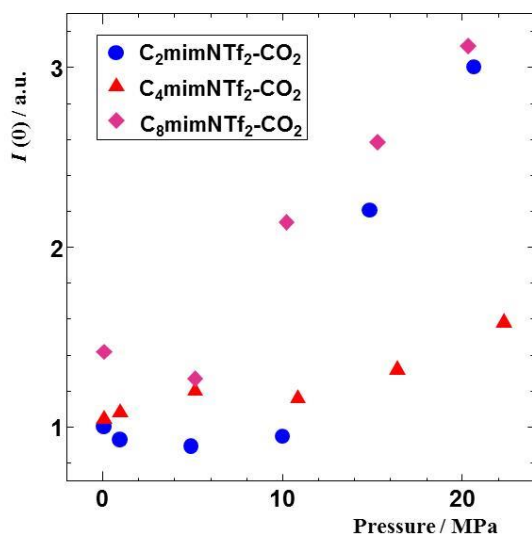


図 2: 散乱強度 $I(0)$ の圧力依存性

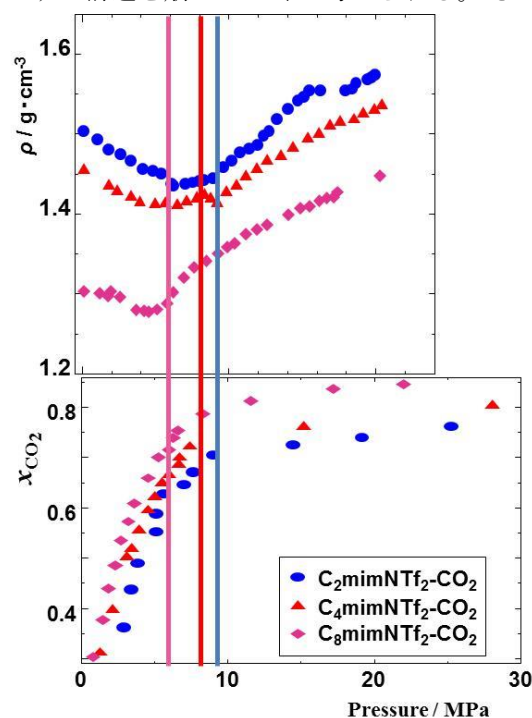


図 3: 圧力に対する密度 ρ , CO₂ 溶解度 x_{CO_2}
(線で密度が減少から増加に転じる圧力を表した)

【参考文献】

- 1) L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature*, **399**, 28 (1999).
- 2) J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1208 (2007).
- 3) T. Morita, M. Ushio, K. Kanoh, E. Tanaka, K. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 076703 (2012).
- 4) Eun-Kyoung Shin, Byung-Chul Lee, Jong Sung Lim, *J. of Supercritical Fluids*, **45**, 282 (2008).