

キラルなナノチャンネル中に取り込まれた分子の動的挙動

(北大院・総合化学¹, 北大院・理²) ○岡本 純八¹, 村松 直樹¹, 景山 義之², 丸田 悟朗², 武田 定²

Molecular dynamics in nano channel of chiral metal-organic frameworks

(Hokkaido Univ.) ○Jyunya Okamoto, Naoki Muramatsu, Yoshiyuki Kageyama, Goro Maruta, Sadamu Takeda

本研究は分子吸蔵物資のナノチャンネル中に取り込まれた分子・イオンの挙動について明らかにすることを目的とした。研究対象とした分子吸蔵物質は、配位子にベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸 (BTC) をもつ $Y(BTC)(H_2O) \cdot (DMF)_x(H_2O)_y$ ¹ と、配位子にビフェニル-3,4,5-トリカルボン酸 (BPT) をもつ $Yb(BPT)(H_2O) \cdot (DMF)_{1.5}(H_2O)_{1.25}$ ² である。これらは、分子吸蔵物質として報告されており、ともにキラルなナノチャンネルをもつ。この Y 錯体及び Yb 錯体に対して示差走査熱量測定 (DSC 測定)、複素インピーダンス測定を行い、取り込まれている分子・イオンの動的挙動を考察した。

まず、ナノチャンネル中での CO₂ の状態を考察するために、CO₂ 気流下で -150 °C まで温度を変化させ DSC 測定を行った。この測定を行うにあたって、Y 錯体では 350 °C、Yb 錯体では 250 °C まで加熱し、ナノチャンネル中の H₂O と DMF を脱離させた後測定を行った。溶媒分子の脱離温度は TG 測定で確認している。

Y 錯体の測定結果では降温過程で CO₂ の吸着に伴うブロードな発熱ピークが観測された。昇温過程では CO₂ の脱離に伴うブロードな吸熱ピークも観測され、そのピークの中にシャープな発熱ピークが 2 つ観測された (Fig.1)。このシャープな発熱ピークは、ナノチャンネル中で密度が高い配列をとっていた CO₂ 分子が、ナノチャンネル中から脱離する過程で、密度が低い配列に構造相転移を起こしていることによるものであると考えている。また、Yb 錯体の DSC 測定でも、脱離に伴う吸熱ピークの中に、シャープな発熱ピークが見られ、Yb 錯体でも同様に CO₂ の構造相転移が起こっていると考えている (Fig.2)。

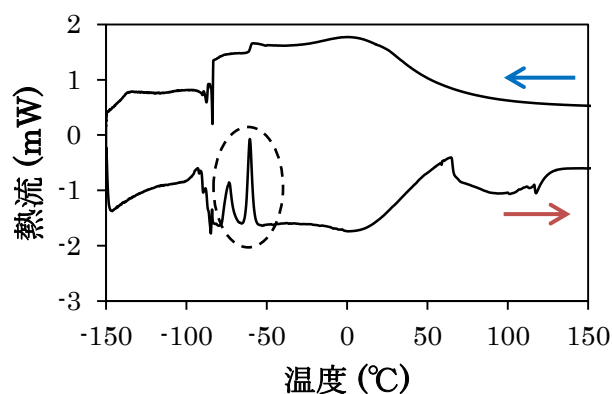


Fig.1 Y 錯体の DSC 測定結果

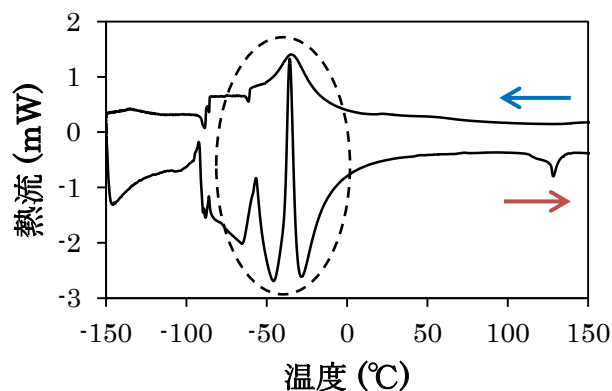


Fig.2 Yb 錯体の DSC 測定結果

次にプロトン伝導について考察するため、Y 錯体の単結晶に対して相対湿度を変化させて複素インピーダンス測定を行った。Yb 錯体は良質な単結晶が合成できなかったため測定を行っていない。単結晶のチャンネル方向とチャンネルに垂直方向についてそれぞれ測定を行った。温度は 40 °C に保ち、20 Hz ~ 2 MHz の周波数範囲で、相対湿度を変化させながら測定を行った。

チャンネル方向に電極を取り付けた測定結果を Fig.3 で示す。グラフ中の半円を描いているものがそれぞれの相対湿度での測定結果を表しており、相対湿度を大きくするほど、小さな半円を描くという測定結果になった。つまり相対湿度を大きくすると、直流抵抗値

は小さくなることを表している。これを比抵抗に換算し、チャンネルに垂直方向に電極を取り付けた測定結果と比較すると、垂直方向では 10^3 倍以上の比抵抗値となった (Table 1)。

これらの結果から、相対湿度を上げることで、ナノチャンネル中に取り込まれた H_2O 分子が増え、チャンネル方向にプロトン伝導が起こりやすい状態となり、直流抵抗値が小さな値となったことが考えられる。

また、Y 錯体の包接溶媒である N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を脱離させた単結晶を用意し、それに対しても測定を行ったところ、DMF を含んでいるものよりも比抵抗値は大きな値を示した。加えて、DMF を脱離させたものは相対湿度を大きくしても、比抵抗値はあまり変化しなかった (Fig.4)。DMF がナノチャンネル中の H_2O をプロトンの受け渡しを行いやすい配列にさせるなどの働きをして、比抵抗値を小さくさせている可能性が考えられる。

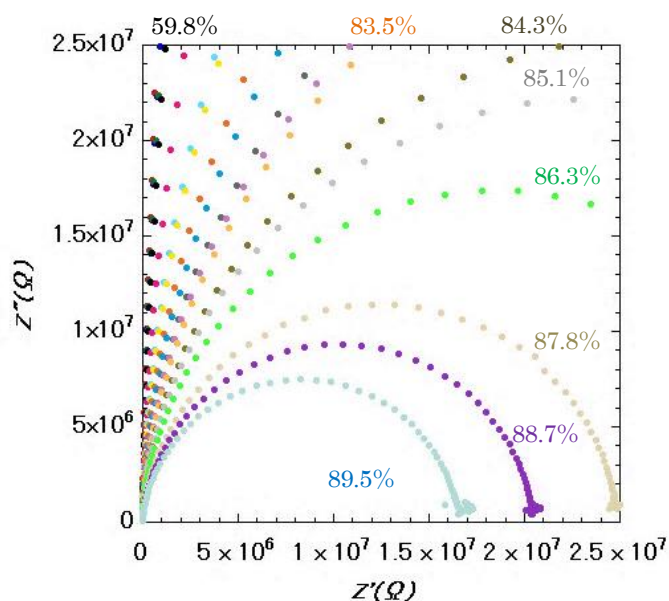


Fig.3 Y 錯体のチャンネル方向の複素インピーダンス測定結果

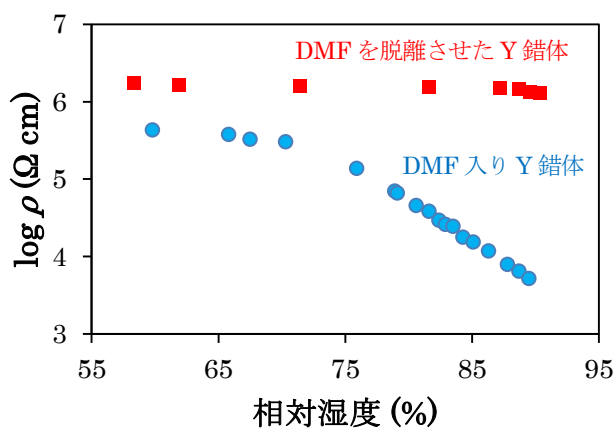


Fig.4 比抵抗値の相対湿度依存性

Table 1 Y 錯体の比抵抗値

	温度 (°C)	相対湿度 (%)	比抵抗 (Ω cm)
チャンネル方向	40.0	89.5	5.25×10^3
チャンネルに垂直方向	40.0	89.9	1.70×10^7
DMF を脱離させた Y 錯体	40.1	89.9	1.88×10^6

単分子スイッチの作製と制御

(京大院理) 羽深 智, 北口 雄也, 奥山 弘, 八田 振一郎, 有賀 哲也

Control of single-molecule switching

(Kyoto Univ.) Satoru Habuka, Yuya Kitaguchi, Hiroshi Okuyama,
Shinichiro Hatta, Tetsuya Aruga

【序】単分子接合や単分子スイッチは微小電子デバイスへの応用が期待され、注目を集めている。単分子接合の伝導度は **break-junction** 法を用いて測定されてきた[1]。しかし、この方法では同一の接合状態を再現することができず、精密な伝導度測定を行うことができなかった。本研究では **Cu(110)** 面上のフェノキシ分子(**PhO**)に走査トンネル顕微鏡(**STM**)の 探針を近づけることで、フェニル基と探針の比較的弱い π 相互作用による基板-**PhO**-探針の架橋構造を作製し、探針と基板間の距離を変化させることでこの架橋スイッチの **ON/OFF** 制御を行った。さらに、スイッチの **ON** 状態と **OFF** 状態の伝導度を比較することにより、従来にない精度で伝導度測定を行うことに成功した。加えて、**STM** 観察と組み合わせることで周囲の環境が単分子の伝導度におよぼす影響を検出した。

【実験】超高真空下($\sim 1 \times 10^{-10}$ Torr)、5 K で **STM** を用いて行った。**STM** 探針には電解研磨した **W** 線を用いた。試料は **Ar⁺** スパッタリングとアニールの繰り返しで清浄化したのち、ガスドレーザを用いて室温でフェノール分子(**PhOH**)を少量吸着させて作製した。

【結果と考察】**PhOH** を室温で吸着させた **Cu(110)** 面の **STM** 像を **Fig.1** に示す。**PhOH** は脱水素化を起こし **PhO** になり、水酸基の酸素原子を介して基板に化学吸着する[2]。**PhO** はベンゼン環に対応する輝点と酸素に対応する暗点のペアとして観察された (**Fig. 1b**)。また、**PhO** 分子は自己組織的に **[001]** 方向の一次元鎖を形成する (**Fig. 1c**)。

PhO と **STM** 探針の距離を変化させながらトンネル電流を測定したところ、顕著なヒステリシスを持つ、不連続な変化が見られた (**Fig.2**)。この変化はフェニル基と探針間の引力相互作用により **PhO** のフェニル基が持ち上げ

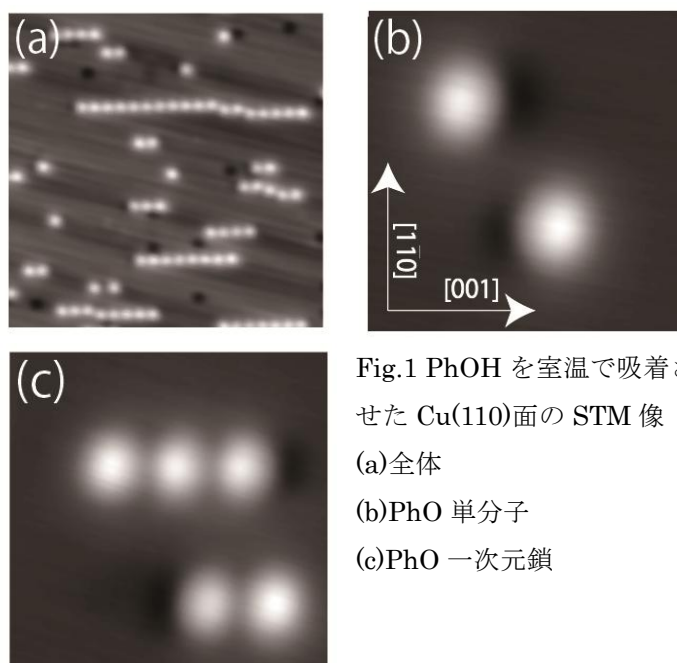


Fig.1 **PhOH** を室温で吸着させた **Cu(110)** 面の **STM** 像
(a)全体
(b)**PhO** 単分子
(c)**PhO** 一次元鎖

られ、探針と基板の間に分子架橋が形成したことに帰属される(Fig.3)。酸素がアンカーとなって分子は表面に固定されている。STM 探針の高さを変化させることで分子スイッチの連続的な ON/OFF 制御を行った (Fig.4)。ON 状態、OFF 状態のトンネル電流の値がともに一定であることから同一の単分子接合が再現性よく形成されていることが分かる。

この単分子スイッチを用いて単分子の伝導度測定を行った。ON 状態と OFF 状態のトンネル電流の差が単分子の伝導度に対応する。分子間相互作用が伝導度に及ぼす影響を調べるため、周囲の環境が異なる分子に対して伝導度の比較を行った(Fig.5)。一次元鎖中の PhO と孤立した PhO の伝導度を比較したところ、3 割程度の伝導度の減少が見られた。アンカーの酸素原子の近くに他の PhO がある分子のみ伝導度が変化したことから、アンカー原子の電子状態が伝導度に対し大きな影響を与えていると考えられる。

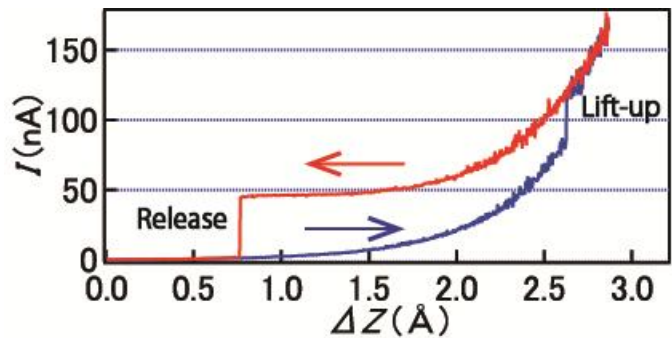


Fig.2 Tip を PhO に近づけた時のトンネル電流の変化

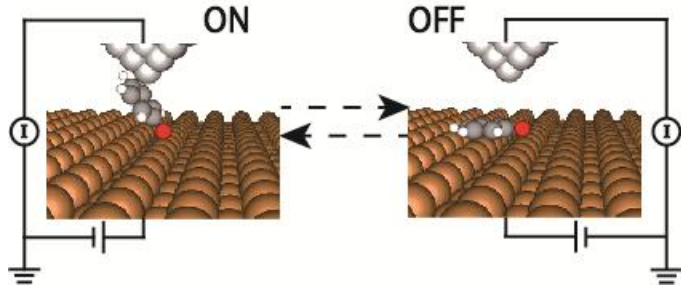


Fig.3 分子架橋の開閉

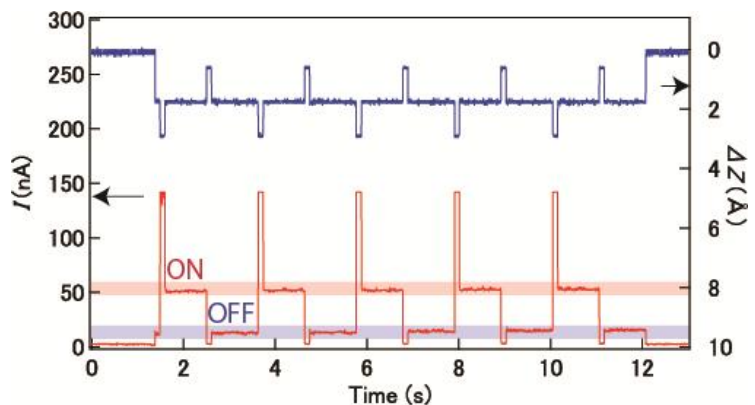


Fig.4 分子スイッチの ON/OFF 制御

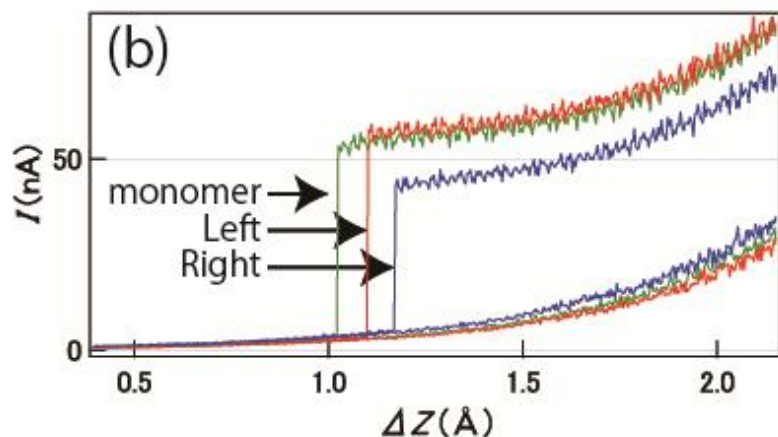
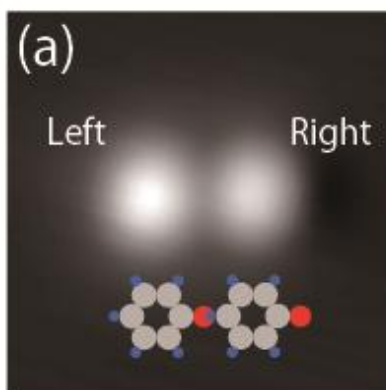


Fig.5 環境による伝導度の変化

[1] Bingqian Xu, Nongjian J. Tao *Science* **301**, 1221(2003)

[2] Y. Kitaguchi, S. Habuka, T. Mitsui, H. Okuyama et al. *J. Chem. Phys.* **139**, 044708(2013)

ルブレン/グラファイト界面における共鳴励起の 2PPE-PEEM 観測

(阪大院理)○若山 恭平, Christian Udhardt, 上羽 貴大, 山田 剛司, 加藤 浩之, 宗像 利明

2PPE-PEEM study on resonant excitation at a rubrene/graphite interface

(Osaka University) K. Wakayama, Ch. Udhardt, T. Ueba, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata

【序】

高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上のルブレン(<1 ML)薄膜の 2 光子光電子(2PPE)分光では、異常に強い共鳴が見られる(Fig.1) [1]。これは基板上的の鏡像準位(IPS)と分子の非占有準位 Ln が混成し、基板の占有バンドからの遷移が Ln の強度を大きくするためである。すなわち、Fig.2 に模式的に示すようにルブレンの島の端に基板上的の IPS が浸みこむことによって起こると考えられる。これを確かめるために、本研究では光電子放射電子顕微鏡(PEEM)を用い、共鳴の起こっている場所を実空間で観測することを試みた。

【実験】

2PPE-PEEM の装置図を Fig.3 に示す。光源には繰り返し 76 MHz、パルス幅 100 fs の波長可変 Ti : Sa レーザーの第 3 高調波($h\nu = 4.23\sim 4.64$ eV)を用い、表面垂直方向に放出した電子を空間分解能 50 nm の PEEM で測定した。HOPG を大気中で劈開し、超高真空中で 670 K、50 h の条件でアニーリングを行った。ルブレンの蒸着および PEEM 観測は全て室温で行った。用いた波長域では 1 光子光電子放出(1PPE)が 2PPE と同時に起こる。ルブレン薄膜と HOPG では仕事関数差が小さい(<70 meV)のために、1PPE では PEEM 像にコントラストがほとんど表れない。しきい値則を使って 1PPE 成分を差し引き、2PPE 成分による PEEM 像を得た。

【結果と考察】

被覆率 0.8 ML と 1.2 ML の薄膜の $h\nu = 4.40$ eV で測定した PEEM 像を Figs.4, 5 に示す。また、選択した場所の光電子収量

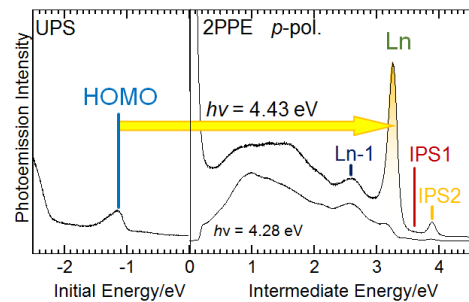


Fig.1 ルブレン薄膜(0.8 ML)の 1PPE/2PPE スペクトル

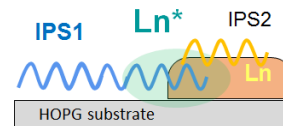


Fig.2 IPS と分子軌道(Ln)の相互作用の模式図

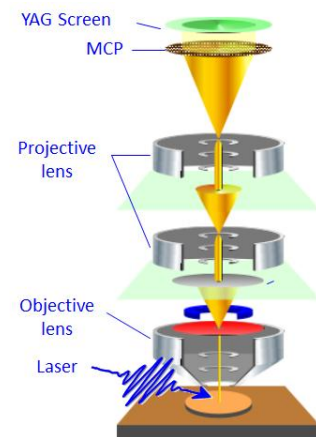


Fig.3 2PPE-PEEM

曲線を示す。被覆率 0.8 ML の時には、明るい部分が現れたが、 $h\nu = 4.59$ eV では構造は消え、均一な画像となった。一方、1.2 ML 膜では全体が均一な明るさとなった。光電子収量曲線を見ると、0.8 ML 膜の暗い部分では光電子放出量が光子エネルギーに対して単調に変化している。この曲線から、Fig.4 における暗い部分は裸の HOPG 面ではなく、均一性の高いルブレン 1 層膜である。平均被覆率が 1 ML 以下の膜で均一な 1 ML の島ができることは 2PPE 分光で膜上の鏡像準位 (IPS2) が現れること (Fig.1)、および、STM 観察 (本学会 2P064 で報告予定) から確認できる。また、Ln の共鳴増強 (Fig.1) は 1 ML より厚い膜では起こらない。これは、0.8 ML 膜の暗い部分および 1.2 ML 膜での単調な収量曲線と一致しており、これらの領域が 1 ML の膜であることと対応している。一方、0.8 ML 膜の明るい部分では、 $h\nu = 4.4$ eV 付近で光電子収量がピークを作り、共鳴を示している。この特徴は、2PPE 分光での Ln ピークの共鳴励起とよく一致する。すなわち、Ln ピークの共鳴増強は膜全体で起こるのではなく、Fig.4 に見られるように、膜内のごく限られた部分で起こることが確かめられた。実際に PEEM 像の強度プロファイルに関して Fig.4 の明るい部分は均一ではなく、強度変動が大きい。このことから、共鳴が起こっている明るい部分は欠陥が非常に多いルブレンの膜あるいは微細な島の集まりと考えられる。共鳴が島の端で生じる Fig.2 の模式図と矛盾しない。さらに、強度プロファイルの偏光依存性を見ると、s 偏光では p 偏光よりも空間構造をより良く分離している。IPS 成分は p 偏光でのみ検出されることから、p 偏光での PEEM 像は IPS と Ln の相互作用の空間的広がりを反映している可能性がある。

参考文献

- [1] J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, T. Munakata, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5821-5826.

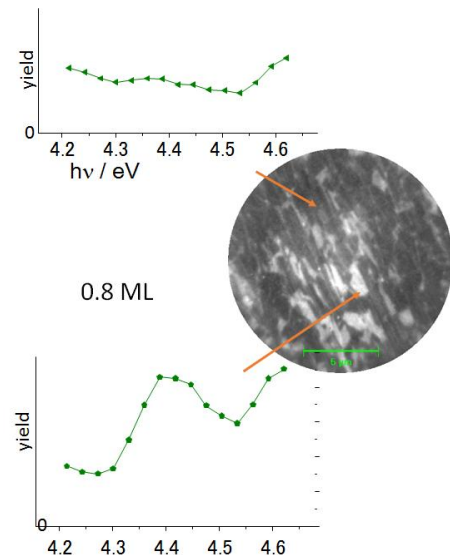


Fig.4 0.8 ML 膜の PEEM 像 ($h\nu = 4.40$ eV, FOV = 15 μm , p 偏光)、および光電子収量曲線

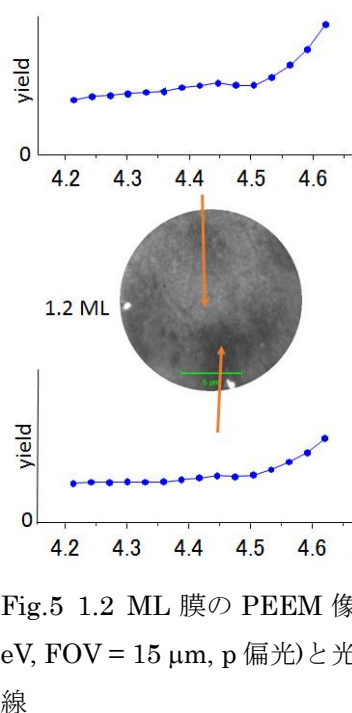


Fig.5 1.2 ML 膜の PEEM 像 ($h\nu = 4.40$ eV, FOV = 15 μm , p 偏光) と光電子収量曲線

MALDI-TOF 質量分析法を利用した 2 成分混合自己組織化単分子膜の混成評価

(広島大院・理) ○宮武建次、和田真一、梶川隼平、平谷篤也

Characterization of binary-mixed self-assembled monolayers by using
MALDI-TOF mass spectrometry

(Hiroshima Univ.) ○Kenji Miyatake, Shin-ichi Wada, Junpei Kajikawa, Atsunari Hiraya

【序】金基板をチオール分子の溶液に浸すことでよく配向した膜が形成され、これを自己組織化単分子膜(SAM)という。SAM は分子エレクトロニクスや生体センサーなどへ利用する研究がすすめられており、複数種の分子からなる混合 SAM はその組み合わせの豊富さから更なる応用が期待される。しかしながら使用する SAM 構成分子の鎖長や末端官能基によって SAM 形成のしやすさが異なるため、複数種類の分子を使用する混合 SAM ではその形成条件はより複雑になる。Fig.1 に、2 成分混合 SAM における極端に異なる混成度合の模式例を示す。ランダムな吸着によって形成された SAM は(b)に示すような 2 成分がよく混合した高混合 SAM を形成することになるが、同種分子間の相互作用が強い系では(a)に示すような島状構造をもつ低混合 SAM が形成されることになる。このような混成度合の制御は形成過程の複雑さのため未だ困難であることから、混合 SAM の利用や研究にあたっては評価が必要となる。我々は、混合 SAM から脱離したヘテロダイマーとホモダイマーの収量比がその混成度合を反映していることに着目し、ダイマーの脱離収量比から混成度合を評価することを試みた。混合 SAM 構成分子をダイマーとして脱離イオン化させるため、ソフトなイオン化法として知られるマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)法を採用し、脱離したイオン種は飛行時間型質量分析(TOF-MS)によって観測した。

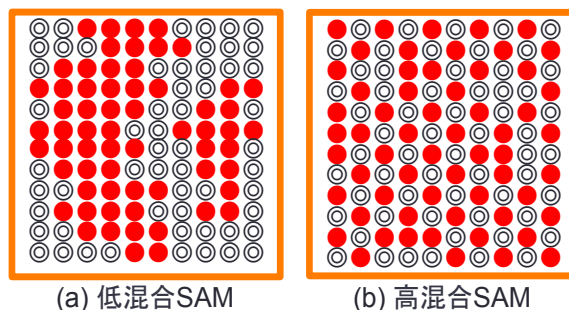


Fig.1 混成度合が異なる混合 SAM の模式図。●と○は SAM を形成している分子の種類を表している。

【実験】SAM 構成分子は carboxy-EG6-undecanethiol (EG6A, $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OCH}_2\text{COOH}$) と (11-mercaptoundecyl)tetra(ethylene glycol) (EG4OH, $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4\text{OH}$) を用いた。各 SAM 構成分子の濃度 $0.5\mu\text{mol/l}$ をモル比 1:1 で混合し、溶液を調製した。MALDI 法のマトリックスには α -cyano-4-hydroxycinnamic acid (CHCA) を用いた。CHCA は約 10mg/ml の THF 溶液に調製し、混合 SAM 上に $1\mu\text{l}$ だけ滴下して測定試料とした。測定は広島大学自然科学研究支援開発センターの MALDI-TOF MS 装置 (AXIMA-CFR plus) を用いて行った (波長 337nm)。

【結果と考察】CHCA を滴下した混合 SAM と CHCA のみのスペクトルを Fig.2 に示す。CHCA のスペクトルは SAM 構成分子由来の信号を判別するために並べて表記しており、この 2 つのスペクトルで異なる信号が、SAM 構成分子由来である。矢印はマトリックスや SAM 構成分子がフラグメントなくモノマーやダイマーで脱離したときに現れる位置を指示している。スペクトルに違いが見られるのはダイマーの位置以上の質量が主であるから、これらは 2 つのチオール分子に更にフラグメントイオンが付加された信号であると考えられる。Fig.3 は同じスペクトルをこの領域で拡大したもので、矢印が混合 SAM の場合にのみ現れるまたは相対強度が増大するピークを示している。これらを帰属し、ホモダイマー(*)とヘテロダイマー(#)で区別した。

ヘテロダイマーとホモダイマーの相対強度比は、信号強度をダイマーの種類ごとに和をとって、(ヘテロダイマー) : (ホモダイマー) = 40:60 である。しかしながら、混合 SAM の混成度合は吸着した EG4OH と EG6A の吸着量比にも依存するため、このダイマー強度比だけでは評価ができない。ダイマーの形成のしやすさが SAM 構成分子の種類によって変わらないという前提であれば、ダイマーの信号を全て加味することで、吸着量比は(EG4OH) : (EG6A) = (EG4OH のホモダイマー)

×2+(ヘテロダイマー) : (EG6A のホモダイマー)×2+(ヘテロダイマー) と見積もることができ、(EG4OH) : (EG6A) = 37:63 であった。この吸着量比は混合 SAM を形成するとき用いた溶液のモル比 1:1 と異なっている。これは、吸着のしやすさが分子長に依存していることを示している。

次に混成度合の基準として高混合 SAM(Fig.1(b))のダイマー強度比を計算で求め、これを実験でのダイマー強度比と比較し、混成度合を評価した。高混合 SAM はチオール分子の種類やサイトに依存することなく非選択的に吸着する場合と同じであるから、吸着量比を用いて確率的にダイマー強度比を計算することができる。具体的には、高混合 SAM からのダイマー強度比は EG4OH と EG6A の吸着量比が S:(1-S)であるときに抽出した、隣り合った 2 分子がヘテロかホモかで求めることができ、(ヘテロダイマー) : (EG4OH のホモダイマー)+(EG6A のホモダイマー) = $2S(1-S):S^2+(1-S)^2$ と求められる。よって吸着量比 37:63 のとき高混合 SAM であれば、(ヘテロダイマー) : (ホモダイマー) = 47:53 である。実験でのダイマー強度比が 40:60 と計算値に近い比率であることから、今回測定した試料ではよく混合された SAM が形成されていたと評価することができる。

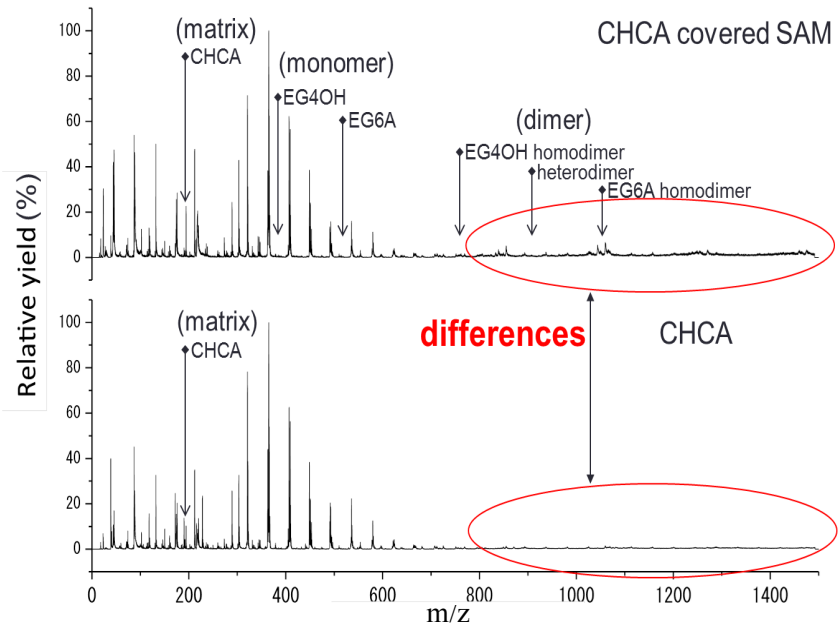


Fig.2 上が CHCA を滴下した SAM の質量スペクトルで、下が CHCA のみの質量スペクトル。上だけに現れるまたは相対強度が増大している信号が SAM 由来の信号である。とくに m/z の高い領域においてスペクトルの違いが見られる。

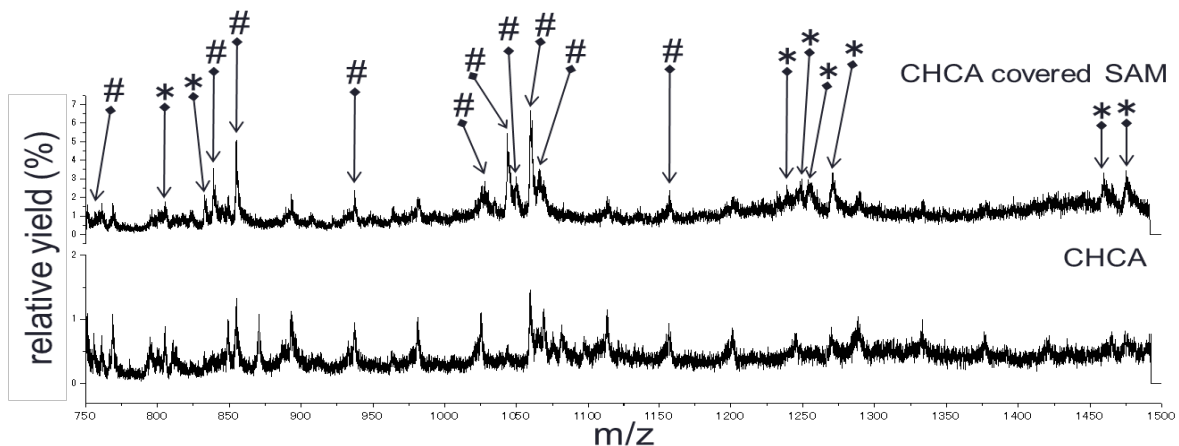


Fig.3 CHCA を滴下した SAM と CHCA の間で違いが見られた m/z=750~1500 の範囲の MALDI-TOF 質量スペクトル。*がホモダイマー、#がヘテロダイマー由来の信号を表している。

3P065

3-メチルピロールの窒素内殻空孔の特異的な電子崩壊

(広島大院理¹, 広島大放セ²) ○岡田和正^{1,2}, 和田真一^{1,2}

Specific electronic decay of the N 1s hole of 3-methylpyrrole

(Hiroshima Univ.) ○Kazumasa Okada, Shin-ichi Wada

【緒言】 分子の内殻励起／イオン化状態は、オーজে崩壊と呼ばれる電子遷移を起こして様々な分子カチオン状態(オージェ終状態)へと緩和する。もしこのオージェ過程が内殻空孔状態に大きく依存するならば、特定の励起／イオン化に特異な解離イオンを生成することが充分にあり得る。このようなサイト特異的解離はこれまでに比較的多く報告されており、特に共鳴励起において顕著に観測されるようである[1,2]。本研究では、凝縮相 3-メチルピロールの窒素 K 殻領域における内殻吸収スペクトルおよび正常オージェ／共鳴オージェスペクトルを測定し、サイト特異的解離の原因となり得る特異な電子緩和過程がみられるかを調べた。

【実験】 実験は広島大学放射光科学研究センターの軟 X 線ビームライン BL13 で行った。本研究では 398–425 eV の放射光を用いた。全電子収量法による吸収スペクトルを測定したのうち、典型的な吸収ピークにおいてオージェ電子スペクトルを取得した。オージェスペクトル測定には同心半球型の電子エネルギー分析計を用いた。このとき、試料面は入射光ビームに対し 45° ずらして分析計のレンズ軸に垂直とした。なお、測定中のチャンバー圧は約 5×10^{-9} Torr であった。

【計算】 電子スペクトルに現れるバンドの帰属のため、*ab initio* 分子軌道計算を実行した。Gaussian 09 プログラムを用い、最初に 3-メチルピロール分子の基底状態の最適化構造を MP2/6-311G** レベルで求めた。次に、グリーン関数法にもとづく光電子スペクトルの理論計算を行って、参与型オージェ遷移の帰属を試みた。

【結果と議論】 オージェスペクトルはしばしば多電子相互作用を無視する単純なモデルで解釈される。共鳴励起状態は次の 2 つのタイプに分類されるオージェ過程を経て崩壊する。ひとつは参与型オージェ遷移と呼ばれ、励起した電子が崩壊過程に関与するタイプで、オージェ遷移後の電子状態は 1 空孔終状態となる。これは価電子イオン化で生じる終状態と同じ電子配置をもつが、遷移確率は互いに異なる。もうひとつは傍観型オージェ遷移で、この場合、崩壊時には励起した電子は同じ軌道にとどまり、別の価電子が内殻空孔を埋めると同時にさらにもうひとつ別の価電子が飛び出す。遷移後の電子配置は 2 空孔 1 電子で、傍観型共鳴オージェスペクトルは正常オージェスペクトルにいわゆる「傍観者シフト」だけシフトしたものとなる。このモデルに基づけば、光電子スペクトルと正常オージェスペクトルを用いて、共鳴オージェスペクトルをこれらふたつの寄与に分解できることとなる[3]。

3-メチルピロールの窒素領域での全電子収量スペクトルにはいくつか特徴的なピークが観測された。すなわち、 π^* 、 σ_{CN}^* 、 σ_{CC}^* への遷移によるピークがそれぞれ 401.5 eV, 407.0 eV, 413.0 eV に現れた。次に、これらのピークにおいてオージェ電子スペクトルを取得したところ、 π^* 遷移でのスペクトルが特徴的であった。図 1 は π^* および σ_{CN}^* 共鳴で得た電子スペクトルである。これに重なる光電子ピークは、第 1 共鳴ピークよりも低い光子エネルギーで取得

した光電子スペクトルを励起エネルギー差分だけシフトさせ、これを差し引くことによって除去した。この図では横軸を終状態エネルギーとして描いた。共鳴オージェスペクトルは傍観型チャンネルが支配的であったが、 π^* 共鳴における共鳴オージェスペクトルには、終状態エネルギーが 12 eV 付近と 18 eV 付近に特徴的なピークが現れた。これらはいずれも参与型共鳴遷移に帰属される。グリーン関数法に基づいた光電子スペクトルの理論計算結果から、これら特徴的なピークはオージェ終状態がそれぞれ π_1^{-1} 、 $6\sigma^{-1}/7\sigma^{-1}$ であると評価された。気相 3-メチルピロールの窒素内殻励起でサイト特異的解離が観測された[4]のは、これらの分子カチオン終状態に関連した解離チャンネルに進みやすいためであると解釈できる。

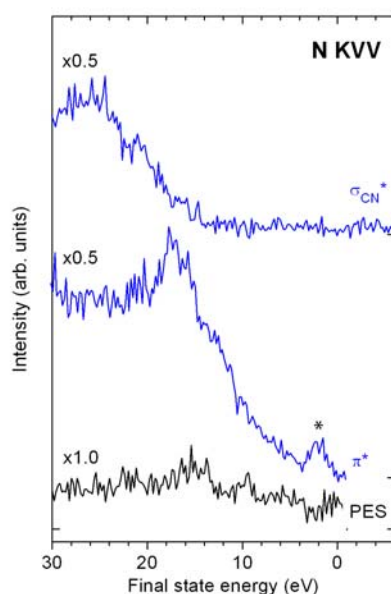


図 1 窒素内殻励起した凝縮相 3-メチルピロールから放出された電子の高運動エネルギー部分のスペクトル。各左端にある因子は相対強度を示す。星印は二次光により放出された光電子を表している。

【参考文献】

- [1] T. Ibuki and K. Okada, *Recent Res. Devel. Chem. Phys.* **5**, 77 (2004).
- [2] S. Wada, H. Kizaki, Y. Matsumoto, R. Sumii, and K. Tanaka, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, S1629 (2006).
- [3] D. Menzel, G. Rucker, H.-P. Steinrück, D. Coulman, P. A. Heimann, W. Huber, P. Zebisch, and D. R. Lloyd, *J. Chem. Phys.* **96**, 1724 (1992).
- [4] 福岡康則, 岡田和正, 未発表データ.

D- π -D 型四重極色素の単一分子分光: 構造と電子状態局在性の相関

(静大院・理) ○中本将司, 藤原 寛, 小林 健二, 三井 正明

Single-molecule spectroscopy of a D- π -D quadrupolar dye:

Correlation between conformation and electronic localization

(Shizuoka University) ○Masashi Nakamoto, Hiroshi Fujiwara, Kenji Kobayashi, Masaaki Mitsui

【序】 π 共役部位を介して複数の電荷供与 (D) 部位や電荷受容 (A) 部位が連結した多重極発色団 (multipolar chromophore) は, 非常に優れた非線形光学応答や顕著な発光ソルバトクロミズムを示すため, その電子励起状態に関する研究が数多く報告されている。これらの研究では主に溶液中における多重極発色団の挙動が調べられ, 最安定構造に基づいて光物性や光物理過程の議論がなされてきた。しかし, 優れた特性を示す多重極発色団の多くは, エネルギー障壁の小さな内部回転の自由度を多数持つため, 不均一な媒体中では様々なコンフォーマーが共存し, 光物性や光物理過程に不均一性が生じる可能性がある。本研究では, 図 1 に示す D- π -D 型四重極色素 SB2 に着目し, 高分子固体薄膜中における単一分子分光 (SMS) を行った。励起状態寿命などの様々な光物理パラメータの統計分布やそれらの間の相関を明らかにすることにより, SB2 のコンフォメーションの違いや周辺環境による SB2 の構造緩和の起こりやすさが, 発光性の電子励起状態の局在性とどのように関係しているかについて考察を行った。

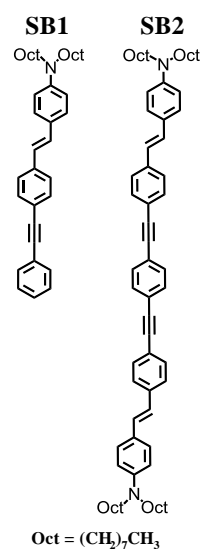
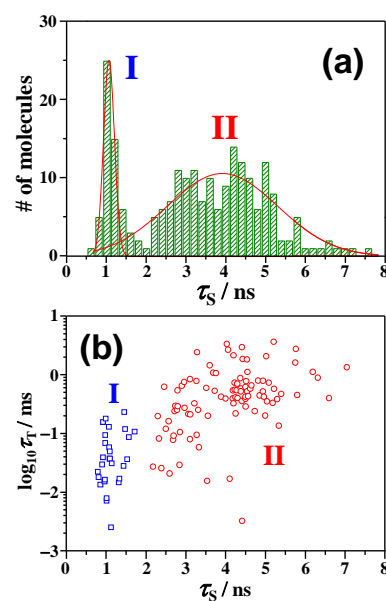


図 1 SB1, 2 の構造

【実験】 SB2 とポリスチレン (PS, $M_w = 50000$) を溶解させたトルエン溶液を洗浄したカバーガラスにスピコートし, SB2 を極希薄に分散させた PS 薄膜試料基板を作製した。SMS 測定には自作のレーザー走査蛍光顕微分光装置を用いた[1]。励起光には直線偏光の 441 nm ピコ秒パルスレーザー (70 ps FWHM, 20 MHz) を用い, 油浸対物レンズで回折限界まで集光して任意の 1 分子に照射し続けた。これにより蛍光強度, 蛍光寿命 (τ_s), 蛍光スペクトル, 偏光度の時間変化を並列測定した。測定はすべて室温・真空下で行った。なお, SB1 に対して SMS 測定を行うことはできなかったため, 溶液中での吸収・蛍光分光測定のみを行った。

【結果と考察】 図 2a に PS 薄膜中の 220 個の単一分子から得られた τ_s のヒストグラムを示す。無極性溶媒中の値 (0.7–0.8 ns) とほぼ同程度の 1 ns 付近を中心とする幅の狭い分布 (グループ I, 存在割合 26%) と 4 ns 付近を中心とする長寿命の幅広い分布 (II, 74%) が存在することが分かった。また, 各単一分子の蛍光自己相関関数 (ACF) を求めたところ, 単一指数的な減衰を示すものが多数存在した。そこで, これを T₁ 状態への項間交差 (ISC) によるものと帰属して解析を行い, ISC の量子収率 (Φ_{ISC}) と

図 2 (a) τ_s のヒストグラムと (b) τ_T と τ_s の相関プロット

T₁ 状態の寿命 (τ_1) を求めた。図 2b に得られた τ_1 と τ_S の相関プロットを示す。 τ_S の場合と同様、グループ I に比べ II のほうが τ_1 の不均一性は大きく、しかもグループ II のほうが、T₁ 状態の寿命が全体的に長くなっていることが分かる。さらに、図 3a, b にグループ I と II の蛍光スペクトルの典型例、図 3c, d に蛍光スペクトルの第二ピーク ($\lambda_{\text{max}}^{\text{2nd}}$) の波長およびその半値幅と τ_S との間の相関プロットを示す。グループ I の蛍光スペクトルにおける $\lambda_{\text{max}}^{\text{2nd}}$ の平均値は 494 nm、その半値幅は 1000–2000 cm^{-1} に分布しており、無極性溶媒中で観測されたスペクトルと形状が比較的類似していた。一方、グループ II の蛍光スペクトルはグループ I よりも短波長 (平均波長: 477 nm) に観測され、半値幅も 500–800 cm^{-1} と小さく、非常にシャープな形状を示した。

溶液中での結果も考慮すると、上記の結果は次のように解釈される。グループ I の SB2 は、蛍光寿命や蛍光スペクトルが無極性溶媒中と類似していることから、PS 中の自由体積が比較的大きな “flexible” な環境に存在していると考えられる。この場合、SB2 は励起状態において溶液中と同様の構造緩和を起こし、分子全体に非局在化した S₁(π, π^*) 状態のポテンシャルミニマムから発光していると考えられる。対照的にグループ II の分子は、PS 中の自由体積の小さな “rigid” な環境に存在していると考えられ、SB2 の内部回転が可能な部位が様々な角度にねじれたコンフォメーションで固定化されていると推測される。このため、励起状態においてねじれ角が変化するような構造緩和を起こすことができず、その結果、発光する際の構造と基底状態の構造が類似し、蛍光スペクトルが短波長かつシャープになっていると考えられる。グループ II の τ_S 値は、無極性溶媒中のデータから求めた自然放射寿命 (τ) の値 (ca. 1 ns) よりも数倍大きく、極性溶媒中の SB1 (図 1 参照) の τ (= 3.5–4.0 ns) と近い値であることから、グループ II の SB2 はねじれた構造に固定化されることで電子状態の非局在化が弱まり、 τ そのものが大きく (振動子強度が小さく) なっていると推測される。また、*trans*-スチルベンやその誘導体における T₁ 状態から基底状態への ISC 過程と同様[2]、SB2 でも styryl 部位の炭素-炭素二重結合まわりの回転によって ISC が促進されると仮定すると、グループ II では周辺環境によってこの回転が強く抑制されているため、基底状態への ISC が起こりにくくなり、柔軟な環境下に存在するグループ I よりも T₁ 状態の寿命が長くなっていると考えられる。以上の結果は、SB2 が高分子膜などの不均一媒体中の局所ナノ環境の性質をプローブするのに非常に有用な蛍光色素であることを示唆している。

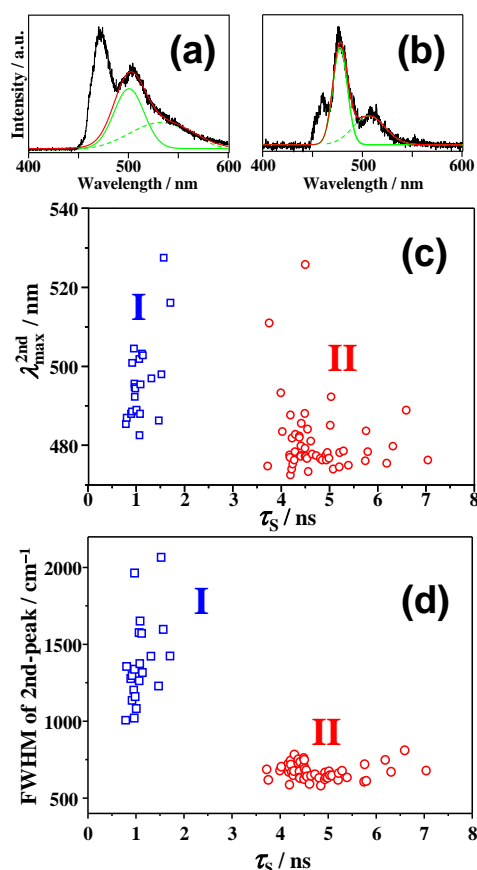


図3 SB2 単一分子の蛍光スペクトルの典型例：(a) グループ I, (b) グループ II (波長 460 nm 以下の領域はフィルターでカットされている)(c) $\lambda_{\text{max}}^{\text{2nd}}$ と τ_S , (d) 第 2 ピークの半値幅と τ_S の相関プロット

【参考文献】 [1] M. Mitsui *et al.*, *RSC Adv.* **2**, 9921 (2012). [2] (a) W.-G. Han, T. Lovell, T. Liu, L. Noodleman, *ChemPhysChem* **3**, 167 (2002).; (b) J.-S. Yang *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **109**, 6450 (2005).

表面プラズモン増強光電場によって励起された
 ホスト-ゲスト型ポリマー中における第二高調波発生

(静岡大院・工) ○佐藤 知幸, 周藤 要, 小野 篤史, 川田 義正, 杉田 篤史

The second harmonic generations in hosts-guest type polymer
 that are excited by surface plasmon enhanced optical field

(Shizuoka Univ.)

○Tomoyuki Sato, Kaname Sudo, Atsushi Ono, Yoshimasa Kawata, Atsushi Sugita

【序】

表面プラズモン及びその応用技術が近年大きな注目を集めている。金属に励起光を照射すると表面プラズモンが励起され、金属表面には入射電場と比較して2、3桁高い光電場が発生する。この表面プラズモン励起に伴う高密度電場を利用した非線形光学応用について活発に研究が進められている。従来の研究では金属自身の非線形性に注目した研究が盛んに行われていた。しかし金属はその導電性ゆえに非線形性が非常に小さく、大きな非線形動作も実現が出来ない点が問題である。この課題を克服するために本研究では非線形光学ポリマーを金属表面に積層させ、この系における表面プラズモン励起による非線形光学現象について検討した。

【実験】

本研究ではクレッチマン型光学配置による全反射減衰法によって表面プラズモンを励起した。測定用試料の構成を図1に示す。表面プラズモン励起のための銀薄膜をBK7ガラスプリズムの上に蒸着した。さらにその上に非線形光学ポリマーをスピコート法によって積層した。なお非線形光子ポリマーはホスト-ゲスト型構造をとり、ホスト分子はポリメチルメタクリレート(PMMA)、ゲスト分子はディスパースレッド1(DR1)を用いた。光源には、チタンサファイア再生増幅器より発生する光パルス(中心波長800 nm、パルスエネルギー0.5 mJ、繰り返し周波数1 kHz、パルス幅150 fs)を使用した。試料の表面プラズモン共鳴条件については反射率の励起光入射角度に対する依存性を測定することで決定した。また試料の二次非線形光学感受率は第二高調波を測定することで観測した。

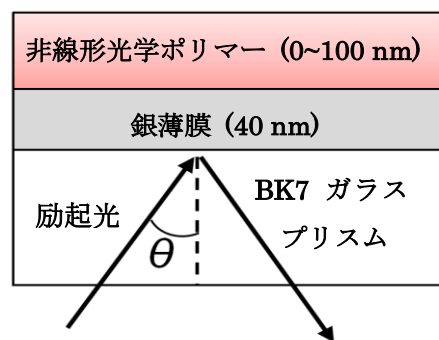


図1: 試料概略図

【結果と考察】

図2に励起光の入射角度に対する試料の反射率を示す。ここでは非線形光学ポリマーの膜厚が25 nm、50 nmの試料に関する結果を掲載した。また比較のために高分子を積層していない試料に関する結果も示す。各試料には反射率が大きく低下する入射角度が存在し、この角度においてプラズモンが励起されている。反射率のディップは高分子の膜厚が厚くなるほど広角側に現れていることが分かる。一方第二高調波はディップの現れる入射角度において強いものが観測された。この結果は表面プラズモン増強光電場によって高分子薄膜中に非線形光学分極が励起されたことを示すものである。励起光の角度を低角度側から広角度側へと変化させていくと、第二高調波の

強度はピークの直前に減少し、その後に信号強度が大きく増加してピーク部分となる。この一旦第二高調波光が低下する現象は、伝搬光によって励起されている弱い第二高調波光と表面プラズモン増強光電場によって励起された第二高調波光が、互いに位相が反転したために打ち消し合っているからだと考えられる。

図 3 は各膜厚におけるピーク強度をまとめたもので、第二高調波光の高分子膜厚に対する強度依存性を示している。実験の結果、膜厚 30 nm 付近において SHG 強度が最大となることが分かった。一般的に非線型光学相互作用は、光波と物質の相互作用する距離が大きくなるほど強くなる傾向がある。トランスフォーマトリクス法により表面プラズモン共鳴条件における電場増強度を求めたところ、膜厚が厚くなるに従って電場の増強度は減少することが確認された。この結果は膜厚が 30nm 付近で相互作用長と電場増強度のバランスが最もとれることを示すものと考えている。

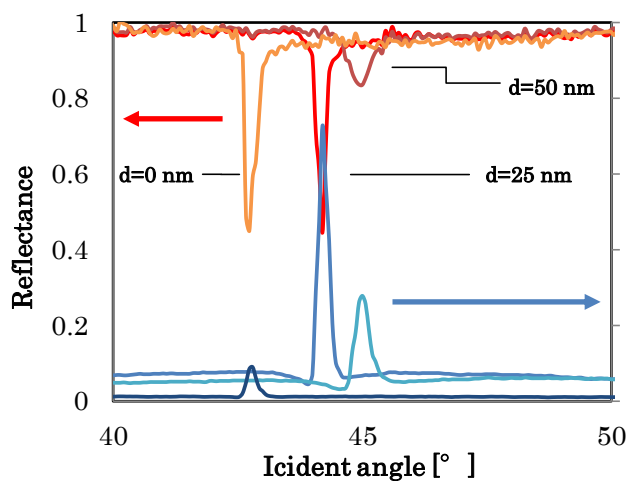


図 2：高分子薄膜を積層した金属膜の反射率及び第二高調波の入射角度依存性

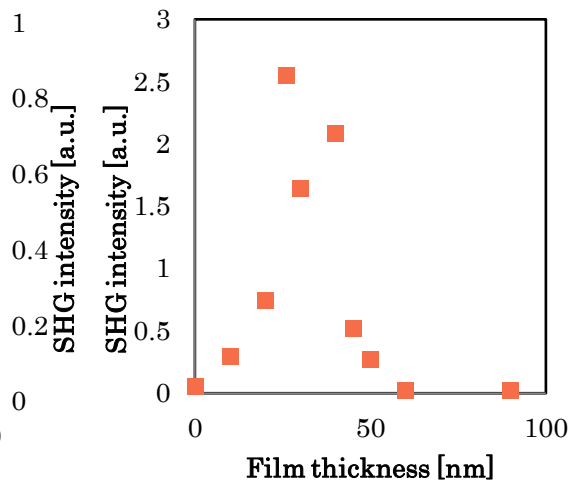


図 3：第二高調波光の高分子薄膜に対する依存性

試料角度を共鳴ピーク角度で固定したまま、試料に入射する光に対して半波長板を回転させることで発生する第二高調波光の入射光偏光依存性を図 4 に示す。偏光角度 180°(p 偏光)のときの SHG 強度で規格化し、極座標表示を行った。入射光の偏光角度が 0°や 180°といった p 偏光の際に SHG 強度は最大となり、s 偏光の時ほとんど発生しないことが確認できた。次に、試料から発生した第二高調波光の偏光成分を調べるために、試料角度を共鳴ピーク角度で固定し、励起光を p 偏光で試料に照射した。試料において発生した SH 光を偏光板を通過させることで SH 光の偏光を調べた。偏光板の角度を変化させ、それによる SH 光強度の変化を図 5 に示す。試料から発生した SH 光は p 偏光で最大となり s 偏光では検出されなかった。このことから p 偏光の入射光により励起された SH 光も、ほぼ p 偏光成分のみを持っていることが分かった。

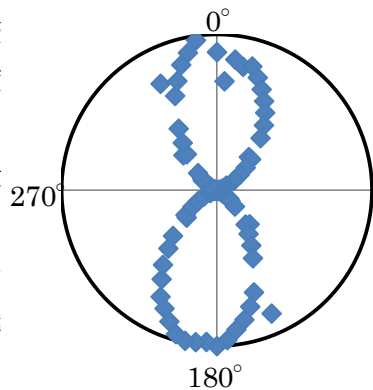


図 4：入射偏光依存性

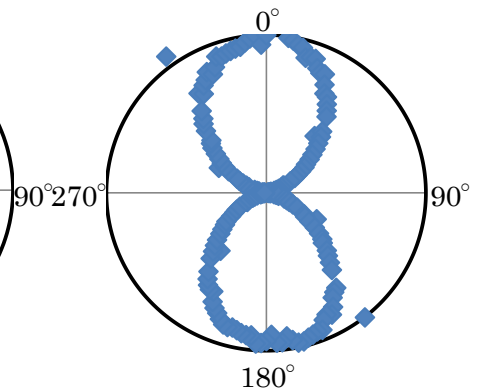


図 5：SH 光偏光依存性

イオン液体がつくる電気二重層の特性を活かした新規有機光電セル

(名大院理*, JSPS**, 名大物質国際研***)

○福岡聖*, Simon Dalglish**, 阿波賀邦夫***

Novel organic photocells operated by electric double layers in ionic liquids

(Department of Chemistry*, JSPS**, RCMS***, Nagoya Univ.)

○Syou Fukuoka*, Simon Dalglish**, Kunio Awaga***

【序】近年、有機物半導体を用いた光電変換素子の研究が盛んである。我々はこれまでの研究により、絶縁分極層と電荷分離層を積層した多層膜セルにおいて、大きな過渡光電流が発生することを明らかにした【1】。さらにイオン液体を絶縁分極層として用いることで、非常に大きな過渡光電流が得られること、透明電極がを問わずに過渡光電流を発生させられることが分かった【2】。そこで本研究では、二つの電極を同一基板上に平行に蒸着する、イオン液体の特性を活かした平面型セルを考案した。この平面型セルでは透明電極を必要としないため、どんな電極も使うことができ、さらに全て同一基板上で作製するためフレキシブルなデバイスにできるという利点がある。本研究ではこの平面型セルにおける過渡光電流発生を検討するとともに、様々なイオン液体を用いて光電変換を評価したので報告する。

【実験】図1に作製したセルの構造を示す。真空蒸着法によってガラス基板上に200nm ずつ金と銀を平行に蒸着し電極とした。P3HT/PCBM 薄膜は、P3HT/PCBM 重量比1:1のクロロベンゼン溶液(36mg/ml)を、基板上の金電極側にスピコート法で作製した。イオン液体の量を一定にするためのスペーサーを貼り付け、イオン液体を注入し、光電セルとした。過渡光電流測定光源には波長590nmのLEDを用い、セルで発生した電流を電流増幅器で増幅し、その信号をオシロスコープで観測した。

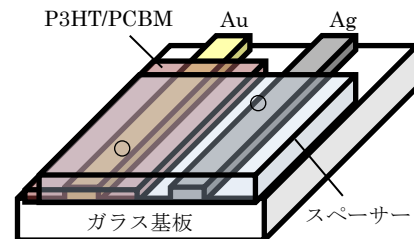


図1 平面型セルの構造

【結果と考察】図2に作製した平面型セルで得られた、1Hzで光を照射したときの過渡光電流の結果を示す。光を照射した瞬間に正の過渡光電流が流れ、光を切った瞬間に負の過渡光電流が流れた。そしてその間では電流が流れず、定常状態であった。図3を用いてこの挙動を説明する。正の過渡光電流は、光を照射した瞬間にP3HT/PCBM薄膜で電荷分離が生じ、発生したホールが金電極から外部回路を通り銀電極側に流れる際に観測される。イオン液体はコンデンサーとして働き、P3HT/PCBM薄膜で発生したホールは銀電極表面に蓄積する。このときイオン液体の

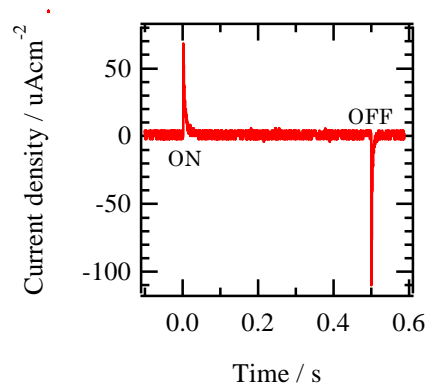


図2 平面型セルにおける過渡光電流

ニオンが銀電極表面に蓄積したホールを安定化するため、大きな正の過渡光電流が観測されたと考えられる。電荷が蓄積するにつれて抵抗が大きくなり、それ以上電流が流れなくなった状態が定常状態である。定常状態では、銀電極表面に蓄積したホールとイオン液体のアニオンとの間で電気二重層が形成されていると考えられる。光を切った瞬間、銀電極表面に蓄積していた電荷は、外部回路を通り対極へと移動し再結合するため、逆向きの電流が観測される。

図4は過渡光電流測定に用いた4種類のイオン液体の分子構造である。図5に各イオン液体における過渡光電流測定(10Hz)の結果を示す。過渡光電流のピーク値や緩和時間、発生する電荷量がイオン液体を変えることで変化することが分かった。イオン液体はコンデンサーとして働いているため、各イオン液体のキャパシタンスに着目した。イオン液体のキャパシタンスと発生した電荷量でプロットしたグラフが図6である。イオン液体のキャパシタンスが増大するにつれて、発生する電荷量も増大するということが分かった。このことは、コンデンサーに蓄えられる電荷がキャパシタンスに比例するという事実と一致する。また、緩和時間に関しても、イオン液体のキャパシタンスが大きいほど長くなるということが分かった。つまり、大きな過渡光電流を得るためには大きなキャパシタンスを持つイオン液体を用いれば良く、高速応答を得るためには小さなキャパシタンスを持つ絶縁分極層を用いれば良いことが明らかになった。

以上の研究から、キャパシタンスの大きいイオン液体を絶縁分極層に用いることで、平面型セルにおいて正と負の大きな過渡光電流が得られることが分かった。当日は電荷分離層の膜厚依存性についても述べたい。

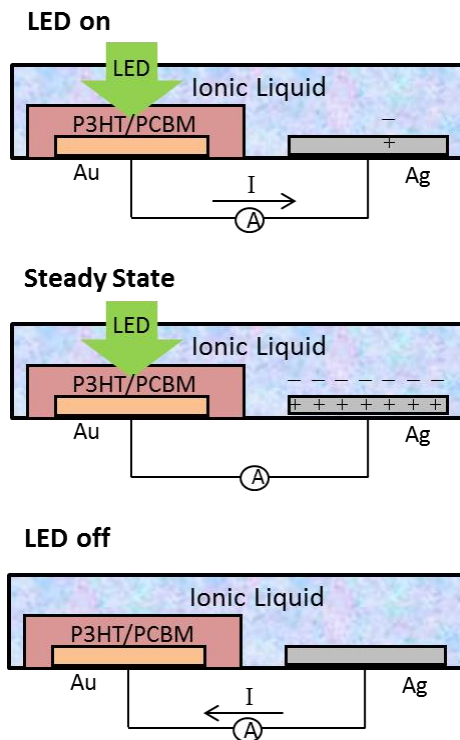


図3 過渡光電流発生メカニズム

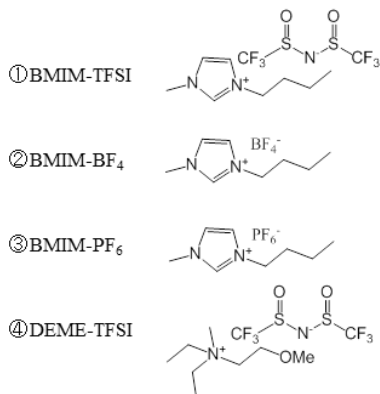


図4 イオン液体の分子構造

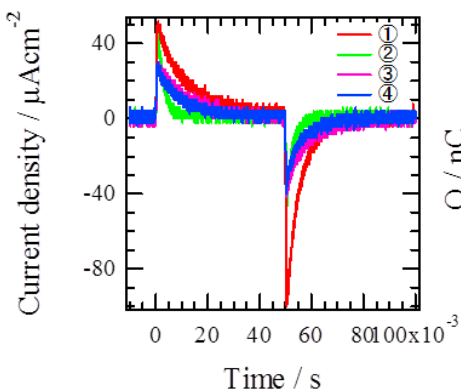


図5 各イオン液体における過渡光電流

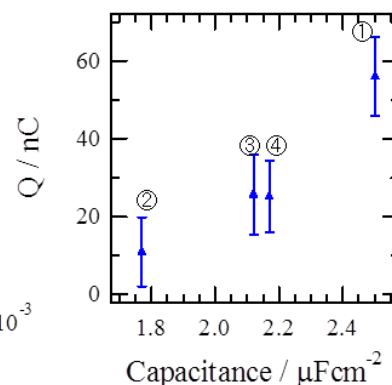


図6 キャパシタンスと電荷量

[1] L. Hu, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 243303 (2010)
 [2] B. Li, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 163304(2012)

水溶液表面における酸性度の理論計算

(東北大院理) ○田部裕輔, 吉川信明, 高橋英明, 森田明弘

Theoretic calculation of acidity of water solution surface

(Graduate School of Science, Tohoku University)

○Yusuke Tabe, Nobuaki Kikkawa, Hideaki Takahashi, Akihiro Morita

【序】水溶液表面の反応場としての性質は、それらが身の回りに広く存在しているにも関わらず未解明な部分が多い。水溶液表面における酸解離反応の議論もその一つで、水表面がバルク中と比べて酸性であるか塩基性であるかという問題について、電気泳動など実験からは水表面が負に帯電した OH^- が多く存在している塩基性の環境であると考えられている。しかし、近年の計算機を用いた分子動力学計算の結果からは、 H_3O^+ が OH^- より表面に浮いてきやすく、表面はバルクより酸性であるといわれている。

近年、これらの水表面の OH^- や H_3O^+ の濃度から水表面酸性度を調べた研究に対して、 pH を調整した水溶液の表面でトリメチルアミン (TMA) をプロトン化させ、トリメチルアンモニウム (TMAH^+) の生成量を調べる実験から、表面で TMA と TMAH^+ が等量となるバルクの pH が、バルクで等量となるときより小さくなるという実験結果が報告された[1]。本研究では計算からバルクと表面の酸解離定数 pK_a を求め、表面での TMA のプロトン化反応の実験結果を説明し、表面の反応場としての性質を調べた。

【方法】本研究では pK_a を計算から求めるために、 pK_a を平衡状態の化学ポテンシャルの関係の式から、気相中の反応自由エネルギーと分子の溶媒和自由エネルギーから表せることをしめた。また、バルクと表面の pK_a の差は、TMA と TMAH^+ のバルクと表面の溶媒和自由エネルギーから求められることをしめた。この TMA と TMAH^+ のバルクと表面での溶媒和自由エネルギーを計算で求め、気相中での反応自由エネルギーとして実験値を用いてバルクと表面の pK_a を計算した。

溶媒和自由エネルギーの計算は QM/MM 法を用いたエネルギー表示 (ER) による計算でおこなった。本研究で用いた QM/MM-ER 法[2][3]では溶質 1 分子を QM 分子、溶媒水分子を MM 分子として溶質分子の平均の電子密度を求め、得られた平均の電子密度における溶媒和自由エネルギーを計算した。また、平均の電子密度からの揺らぎによる溶媒和自由エネルギーの pK_a への寄与は小さいことを確認した。QM 分子の計算には実空間グリッドをもちいた KS-DFT を用いた。溶媒和した際の振動と回転の自由エネルギー変化は、各分子について Gaussina03 を用いた量子化学計算から求めた。このとき水溶液中の効果は PCM で表した。

また、水溶液表面における溶質分子の深さに対するバルクからの溶媒和自由エネルギーの変化とそれによる pK_a の差の変化を調べるため、AMBER10 パッケージを用いた分子動力学計算で、熱

力学的積分法を用いて TMA と TMAH⁺ バルクから水溶液表面のある深さ \hat{Z} へ移動した際の自由エネルギー変化を調べた。この深さ \hat{Z} は、水分子の密度がバルクの半分となる面を 0 とし、 \hat{Z} が正となる側を気相側として設定した。得られた 2 つの分子の溶媒和自由エネルギー変化の差から、 \hat{Z} におけるバルクとの pK_a の差 $\Delta pK_a(\hat{Z})$ を計算した。

【結果・考察】 QM/MM-ER 計算から得られた TMA と TMAH⁺ の溶媒和自由エネルギーから計算されたバルクの pK_a は 9.5 となった。これは、報告されている pK_a の実験値の 9.8 と 0.5 kcal/mol のずれであり、計算の精度がよいことが示された。同様に QM/MM-ER 計算で得られた表面の pK_a からバルクの pK_a を引いた値は -4.3 となった。実験結果と同様に表面の pK_a がバルクのものより下がる結果が得られた。

また、熱力学的積分法から得られた溶媒和自由エネルギー変化をもとに計算した $\Delta pK_a(\hat{Z})$ のグラフを図 1 に示す。この $\Delta pK_a(\hat{Z})$ は \hat{Z} がバルクから気相に動くにつれ、どんどん負の値、すなわち TMAH⁺ の酸解離反応が起こりにくく結果をしめした。これは QM/MM-ER 計算結果や実験結果と一致する。

これらの計算結果から、報告された TMA のプロトン化反応が表面では塩基性になるという実験結果は、溶媒和自由エネルギーの表面とバルクでの差が、TMA と TMAH⁺ で異なることに起因することがわかった。[4]

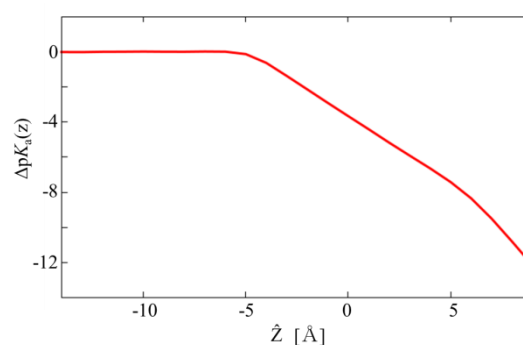


図 1 TMAH⁺, TMA の水溶液表面での溶媒和自由エネルギー変化

横軸は深さ \hat{Z} を表す。縦軸はその深さでの酸解離定数とバルクでの酸解離定数の差。

【謝辞】 今回の研究にあたり、京都大学の江波進一准教授と実験の詳細について有益な議論をしていただいた。

[1] Enami S. et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 1599-1604

[2] Takahashi H., et al., *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 3989-3999

[3] Matubayasi N. et al., *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 6070-6081

[4] Tabe Y. et al., submitted for publication.

ベントナイトの表面および層間内に存在する水の熱挙動

(日大院総合基*, 日大文理**)

○伊東 良晴*, 名越 篤志**, 藤森 裕基**, 竹村 貴人**

Thermal behavior of water on the surface and in the interlayer of bentonite

(Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon University*,
College of Humanities and Sciences, Nihon University**)

○Yoshiharu ITO*, Atsushi NAGOE**, Hiroki FUJIMORI**, Takato TAKEMURA**

【序】近年エコエネルギーとして地圏熱利用によるエネルギーの産出が注目を集めている。地中は土壌の断熱機能が働いており一年を通して地表の温度に依存せず一定の温度を保っており、そのため地表よりも夏は涼しく、冬は暖かいことが知られている。この温度差を利用してエネルギーを生み出すのだが、この地圏熱利用により地圏生態系や地下水環境に影響を与える恐れが考えられる。そこで本研究では地圏中にある粘土鉱物等に含まれる水の熱的挙動に注目した。粘土鉱物に含まれている水には少なからずヒ素や硫黄などの人体に悪影響な成分も含まれているため、地中の温度上昇に伴って地上に排出される、もしくは地下水に溶け出す恐れがある。そこで地圏に存在する水の評価を行うために、粘土鉱物である Na ベントナイトを用いて、そこに含まれる水の熱的性質を示差走査熱量分析法(Differential Scanning Calorimetry)で追跡した。また、Na ベントナイトと同様の粘土鉱物であるカオリンに対しても同様の実験を行った。

【実験】試料調製：Na ベントナイトおよびカオリンに存在する水を取り除くために、まず真空下 100°C で 30 時間以上加熱した。その後、一定量の水を滴下し、吸着させた。

DSC 測定：水の融解挙動は PerkinElmer 社製 DSC8500 を用いて測定を行った。測定温度範囲は -80~30°C、昇温速度 10°C min⁻¹ で行った。試料容器にはアルミニウム製密閉容器を、リファレンスには空容器を用いて測定を行った。一方、水の脱着挙動に関しては、TA Instrument 社製 DSC20P を用いて測定を行った。測定温度範囲は 20~300°C、昇温速度 10°C min⁻¹ で測定を行った。試料容器には、アルミニウム製ピンホール容器を、リファレンスには空容器を用いた。

【結果・考察】図 1, 2 は水を吸着させた Na ベントナイトおよびカオリンの -60~20°C の DSC 測定結果を示す。図中の数字は試料と水の質量比を示す。0°C 付近に水の融解ピークと考えられる 2 つの吸熱ピークが観測された。これら 2 つの吸熱ピークは結晶化した水が 2 つの異なる環境下にあることを示唆している。添加した水分量を減少させることによって、高温側の吸熱ピークは消失したので、高温側のピークは粘土鉱物周辺にバルク状態のままに存在する水の融解ピークと考えられる。一方、低温側のピークは粘土鉱物表面と何らかの相互作用をしている水の融解ピークと考えられる。また、このピークはカオリンより Na ベントナイトの融解ピークのほうが低温側へシフトすることが見出された。図 3, 4 は 20~300°C の DSC 測定結果を示す。Na ベントナイトの DSC 測定結果より 100°C 付近に 3 つの吸熱ピークが見出された。最も低温側のピークはバルク状態にある水の脱着であり、二番目のピークは Na ベントナイト表面に吸着している水の脱着ピークであると考えられる。また、最も高温側のピークは Na ベントナイトの層間内に含まれている水の脱着ピークであると考えられる。一方、カオリンの DSC 測定では 100°C 付近に幅広な吸熱ピークが観測された。これは、カオリン内に存在している水は、Na ベントナイトに存在する水と比べるとその環境に大きな違いがないと考えられる。

以上の結果より Na ベントナイトに含まれる水の状態は、三種類存在すると考えられる。脱着過程で観測された Na ベントナイトの層間内に存在する水の融解が観測されなかったことは、層間水がこの測定温度範囲では不凍結水の状態で存在しているためと考えられる。Na ベントナイトの特徴として水を含むことによって層間が膨潤することが知られている。そのため、Na ベン

トナイトはカオリンと比較すると、層間が広がることによってカオリンよりも水を層間内に吸着できるためと考えられる。カオリンに含まれるハロイサイトも層間に水を一分子厚さ程度吸着できるが、Na ベントナイトと比べると吸着できる水の量は明らかに少ないと考えられる。以上の結果、地圏内に存在する水はその岩石や粘土鉱物の種類により、その存在状態および熱的性質が異なることが見出された。

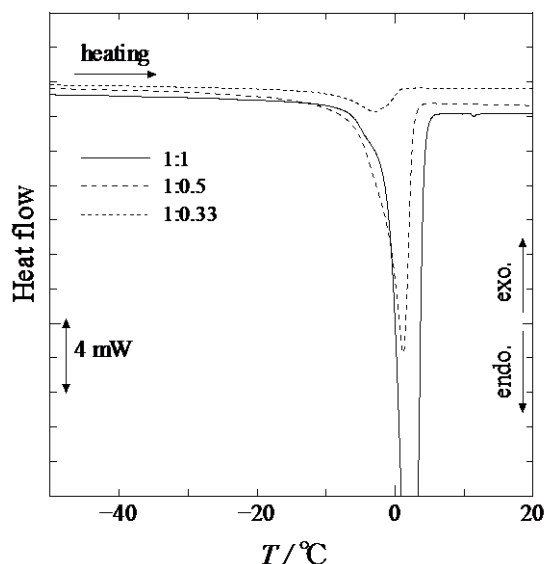


図 1. 水を含む Na ベントナイトの DSC 測定結果. 図中の数字は Na ベントナイトと水の質量比.

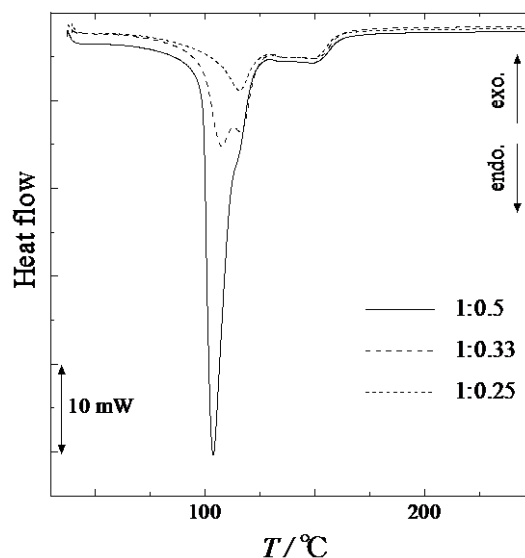


図 3. 水を含む Na ベントナイトの DSC 測定結果. 図中の数字は Na ベントナイトと水の質量比.

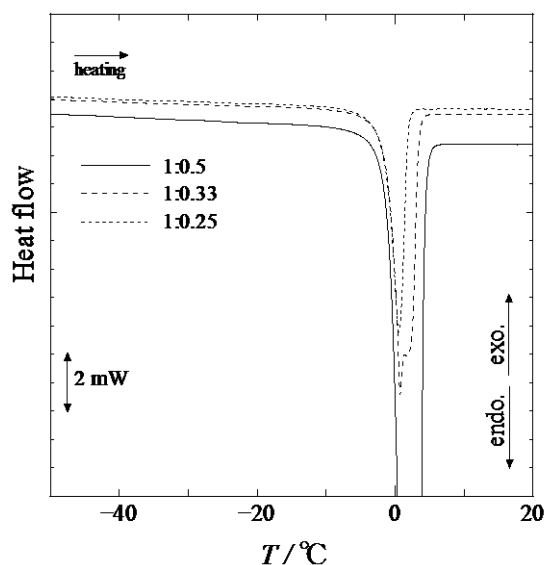


図 2. 水を含むカオリンの DSC 測定結果. 図中の数字はカオリンと水の質量比.

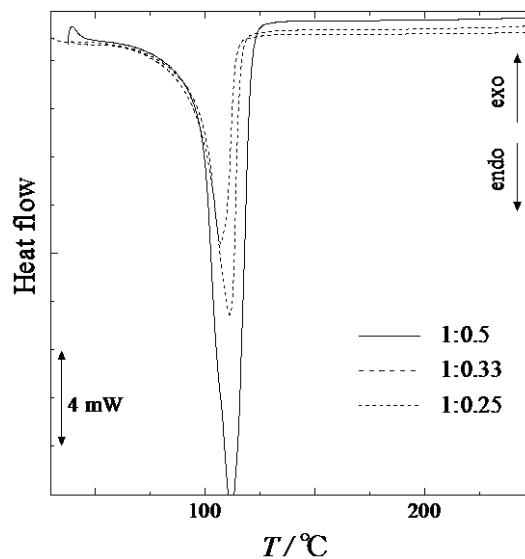


図 4. 水を含むカオリンの DSC 測定結果. 図中の数字はカオリンと水の質量比.

3P071

MC 法による Lennard-Jones 流体の圧力誘起相転移と結晶構造の研究

(中京大国際教養) ○六車千鶴

Monte Carlo Studies of the Pressure-Induced Phase Transition of Lennard-Jones Fluid System and the Structures of Solid States

(Chukyo University) ○Chizuru Muguruma

【序】これまで Lennard-Jones(L-J)粒子系にマルチカノニカルモンテカルロ(MUCA MC)法^{1,2} や isobaric-multithermal モンテカルロ(MUTH MC)法^{3,4}を適用し、液体-固体間の一次相転移を扱ってきた。そこで今度は、液体-固体間の圧力誘起相転移を調べるために multibaric-isothermal モンテカルロ(MUBA MC)法を L-J 粒子系に適用した。108 個の L-J 粒子系の MUBA MC 計算では、液体状態と面心立方格子(f.c.c.)の結晶構造をもつ固体との間の一次相転移が得られた。粒子数を 256 個にして同様の計算を行ったところ、液体状態との一次相転移が見られた。しかし、高圧側の状態は f.c.c.とはエネルギーも、体積も、動径分布関数も異なっていた。今回はこれらの結果について、MUBA MC 法および通常の MC 法を用いて解析した結果を報告する。

【計算方法】周期的境界条件を課した立方体セルに 256 個の L-J 粒子を入れ、温度 $T^* = 1.04$ で MUBA MC 計算⁵を行った。液体状態から体積が小さくなる方向に系を変化させて、MUBA 重み因子を決定した。粒子間の相互作用には Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。重み因子のアップデートに Berg の方法⁶を用いた。さらに決定した MUBA 重み因子を用いて長い production run を行い、得られた結果に再重法を適用して任意の温度と圧力での熱力学量期待値や動径分布関数などを求めた。また、256 個の L-J 粒子系での NPT アンサンブルでの MC 計算を行った。このとき、温度 $T^* = 0.585, 0.626, 0.668, 0.709, 0.751, 0.834, 1.043$ において、温度一定条件で $P^* = 0$ から 4.77 まで圧力を 0.48 ずつ変化させた。

【結果と考察】決定した MUBA 重み因子を用いて長い production run を行った結果を図 1 に示した。 $V^* = 1.04$ 付近を境に二つの状態間で一次相転移が起こっている。また、低密度側 (図 1 の体積の大きい状態; 赤線) と高密度側 (図 1 の体積の小さい状態; 黒線)、および $(T^*, P^*) = (1.04, 7.16)$ で f.c.c.結晶構造の NPT MC 計算 (青線) での動径分布関数を図 2 に示した。低密度側の状態が液体であること、高密度側の状態が液体とも f.c.c.の結晶構造とも全く異なることがわかる。

図 1 MUBA MC 計算による体積変化

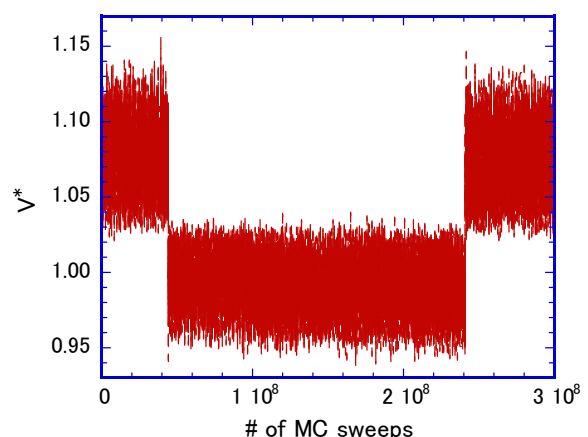


図 2 MUBA MC 計算による動径分布関数

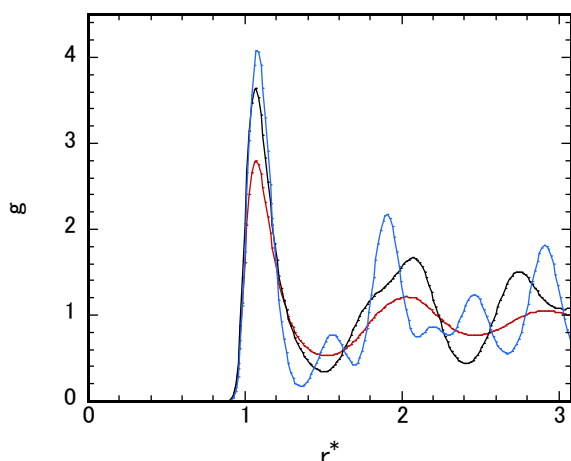
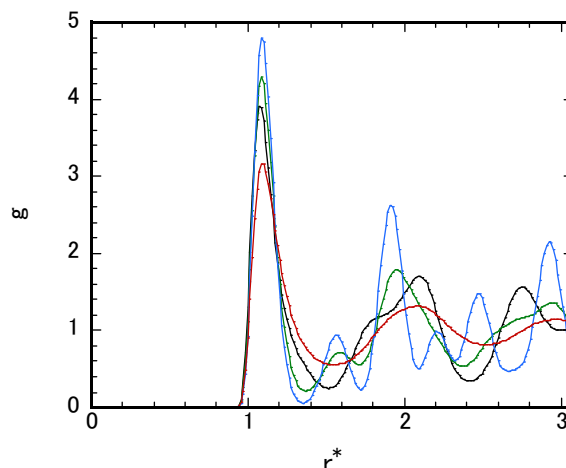


図 3 NPT MC 計算による動径分布関数



そこで、一次相転移で得られた高密度側の状態が温度によって変化するのか、条件が変われば最安定構造である f.c.c. 結晶構造が得られるのかを調べることにした。温度一定条件で圧力を少しずつ変化させながら NPT MC 計算を行い、(a) f.c.c. 結晶構造である $P^*=4.77$ から減圧していく場合と、(b) 液体状態である $P^*=0$ から加圧していく場合とで、エネルギー、体積、構造の変化を追った。

(a)では、減圧するにつれてエネルギーと体積が徐々に大きくなる様子が見られたが、動径分布関数から、すべての温度で $P^*=0$ で f.c.c. 結晶構造を保っていたことがからわかった。(b)では、加圧するにつれてエネルギーと体積が徐々に小さくなる様子が見られた。また、 $T^*=1.043$ を除いたすべての温度で、 $P^*=0\sim 4.77$ の圧力範囲で、体積が大きく変化する一次相転移が見られた。しかし、(a)の f.c.c. 結晶構造でサンプルされたエネルギー・体積範囲と比較したとき、どの高密度側の状態も同じ温度・圧力でわずかに高エネルギー・低密度側をサンプルしていた。図 3 に $T^*=0.668$ で得られた $P^*=3.34$ での高密度側の状態 (黒線と緑線)、f.c.c. 結晶構造 (青線)、 $P^*=0$ での液体状態 (赤線) の動径分布関数を示した。動径分布関数からは、2 種類の高密度側の状態が存在していることがわかる。これら 2 種類の高密度側の状態は個別の計算で得られたものである。このうちの 1 つは MUBA MC 計算で得られた曲線と似ており、もう 1 つの曲線は f.c.c. 結晶構造とのピーク位置等の形状が類似しているように思われる。

この 2 種類の状態の解析結果やそれぞれの状態との関係については当日報告する。

【参考文献】

1. C. Muguruma, Y. Okamoto, and M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **120**, 7557-7563 (2004).
2. C. Muguruma, Y. Okamoto, and M. Mikami, *Croat. Chem. Acta* **80**, 203-209 (2007).
3. C. Muguruma and Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 697-702 (2008).
4. C. Muguruma and Y. Okamoto, *Phys. Rev. E* **77**, 051201 (2008).
5. H. Okumura and Y. Okamoto, *Phys. Rev. E* **70**, 026702 (2004).
6. B. A. Berg, *Nuclear Physics B (Proc. Suppl.)* 63A-C 982 (1998).

電気伝導度の空間分割によるイオン対ダイナミクスの研究

(京都大学化学研究所) TU Kai-Ming、○松林 伸幸

Spatial-decomposition approach to ion-pair dynamics relevant to electric conductivity

(Inst. Chem. Res., Kyoto U.) Kai-Ming TU, ○Nobuyuki MATUBAYASI

1. 緒言

イオン種の輸送・ダイナミクスを全原子レベルで明らかにすることは、電池電解液の理解と開発にとって必須の要件である。特に、中高濃度の塩溶液系には、イオン会合体がある寿命をもって生成消滅する。本研究の目的は、イオン会合状態の寿命を、実験で観測される電気伝導度に即した形で解析する枠組みを構成することである。

従来、中高濃度条件での塩挙動の理解には、dimer, trimer ... の生成定数や輸送係数をパラメータとする手法が用いられてきた。無限希釈条件からの摂動展開と見なすことができる。これに対して、近年の分子動力学 (MD) シミュレーションの発達により、中高濃度条件の塩溶液を、「あるがまま」に取り扱うことが可能になっている。MD シミュレーションと統計力学理論の融合により、電気伝導度を解析する。濃厚塩溶液には、イオン会合体が transient に存在するが、それらの生成消滅を記述する時空間相関関数を、電気伝導度に即した形で導入する。

2. 定式化と計算

線形応答理論に基づいて、電気伝導度の表式を、1 体運動と 2 体相関運動へ分割した。1 体運動項は、拡散係数で決定され、Nernst-Einstein 式の形を持つ。2 体運動項については、時間相関関数の空間分割を定式化した。これは、イオン会合の静的描像と、電気伝導度に即した動的描像 (イオン対寿命) を統合的に解析するためである。イオン種 I と K の 2 体運動の電気伝導度への寄与を σ_{IK} とする。 IK 間の分布関数 (動径分布関数と関連) を $\rho_{IK}(\mathbf{r})$ とし、時間 0 で距離 (配置) \mathbf{r} にある IK ペアの伝導度への寄与を $\sigma_{IK}(\mathbf{r})$ と定義すると、

$$\sigma_{IK} = \int d\mathbf{r} \rho_{IK}(\mathbf{r}) \sigma_{IK}(\mathbf{r})$$

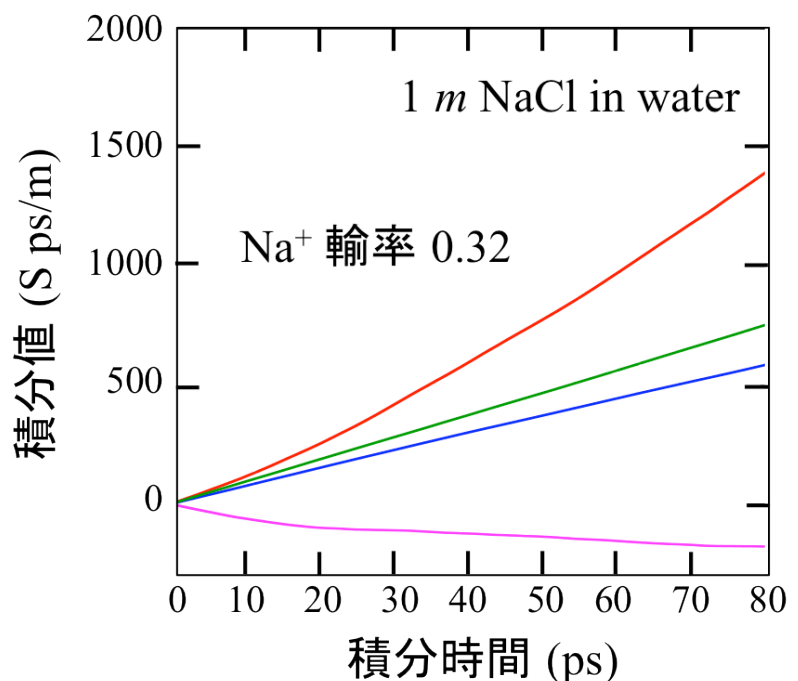
が成立つことを証明できる。これは、近似の入っていない厳密式であり、適用可能性は均一系に限らない。 $\rho_{IK}(\mathbf{r})$ がイオン会合の静的情報を与え、 $\sigma_{IK}(\mathbf{r})$ によって伝導度に寄与するイオン

対ダイナミクスを記述する。さらに、イオン種ごとの移動度の解析によって、輸率の計算も可能とした。

電気伝導度の計算では、計算の収束性を上げるために、Green-Kubo 式から Cesaro 総和法を構成した。数学解析分野では、収束しない級数を「無理矢理」収束させるための病理的手法であるが、ここでは、収束はするがそのスピードが遅い系の数値解析に持ってきた。Green-Kubo 式には、時間 0 から無限大までの積分計算があるが、この積分計算を時間 0 から t まで遂行し、積分値を t の関数としてプロットすると、大きな t で直線になることが分かる。この直線の傾きが、求めるべき Green-Kubo 式の積分値に相当する。長時間領域における数値ノイズの影響を、平均化によって除去する形になっている。Green-Kubo 式の小変形に見えるため、その理論的明快さ・拡張性は、そのまま移行される。同時に、Einstein アプローチの可能な系については、Einstein アプローチと同等の数値的収束性を持つことが証明可能であり、Einstein (的) アプローチの持つ収束性の高さを併せ持つ。

3. 結果と考察

1 m NaCl 水溶液をテスト系とした結果を、右に示す。図の横軸は、Cesaro 総和における積分の上端 t であり、縦軸が t まで積分した時の値である。傾きが、求めるべき電気伝導度およびその分割値を示す。傾きから、欲しい量を求めるのは、Einstein アプローチと類似である。計算で見出された電気伝導度の値は実験値



と良く対応しており、輸率については、特に良く合っている。さらに、2 体相関項をイオン対ごとに決定した。Na⁺と Cl⁻の対に関わる σ_{IK} は、負の寄与をすることが見出された。

次いで、 σ_{IK} の空間分割の結果、 $\sigma_{IK}(\mathbf{r})$ は最近接を越えた距離でも、有意な値を持つことが見出されている。イオン 2 体相関運動の電気伝導度への寄与は、1 m 水溶液の条件では非局在的であることが分かった。

膜厚可変な液膜装置の開発とテラヘルツ分光測定への応用

(原子力機構)○近藤正人、大場弘則、板倉隆二、坪内雅明

Development of the thickness-variable liquid jet sheet for terahertz spectroscopy

(JAEA) ○Masato Kondoh, Hironori Ohba, Ryuji Itakura, Masaaki Tsubouchi

【序】溶液内化学反応において水素結合等の弱い分子間相互作用は重要な役割を果たす。これらのエネルギー領域はテラヘルツ (THz) 帯に位置するため、溶液の THz 分光実験は弱い分子間相互作用を直接観測する手段として注目されてきた。しかし、溶液測定では試料保持に用いる窓材が THz 波形に与える影響が度々問題となる。例えば、窓からの反射や窓による吸収のため、透過スペクトルの信号雑音 (SN) 比が低下することは大きな問題である。そこで本研究では、流体力学の分野で知られる液体薄膜 (液膜) を応用し、窓材を用いない新しい溶液測定法を開発することを目指した。

液膜には、ループ状のワイヤーガイドを取り付けたノズル[1]や、特殊な開口形状を持つノズル[2]から溶液を射出させることで生成する方法が知られている。しかし、これら単一型ノズルで生成される液膜は、膜厚を変えることが容易でない。膜厚可変であれば、濃度を変えることなく吸光度を調整でき、これは濃度で会合状態が変わる試料測定の際に大きな利点となる。また、レーザー光で生成した過渡種のように、膜の深さ方向に濃度勾配を持つ試料を測定する場合、膜厚を変化させながら吸光度を測定することは必須であり、膜厚可変な液膜装置が望まれる。そこで本研究では、二本のノズルから射出した液体ジェットを交差させることで生成される液膜に着目した[3]。この交差型ノズルでは、ノズルの交差角度を変えることで容易に膜厚を変えることができる。本研究では、THz 分光への応用を目的として交差型ノズルを用いた液膜発生装置を制作し、純水を対象として動作試験を行った。さらに、生成される液膜の膜厚評価法を確立させ、膜厚の可変範囲の確認を行った。

【実験】(i) 交差型ノズルを用いた液膜装置

本研究で新しく制作した交差型液膜装置の概要を図1に示す。ノズルには、長さ 100 mm、内径 1 mm のステンレス管の対を用いた。送液ポンプと脈動減衰器により安定な二本の層流を射出させ、これらの二等分面上に楕円状の液膜を形成させた。液膜のサイズは試料溶液の粘度、流速、交差角度に依存する。本研究で試料とした純水の場合、幅 5-15 mm、長さ 10-20 mm 程度の液膜が得られた。本装置では、ノズルの交差角度と液膜位置を、回転ステージと 3 軸並進ステージを用いて調整することで、膜厚の制御を可能とした。

(ii) 液膜の評価

生成した液膜の膜厚は、以下に示す二つの手法で評価した。

- ① 分光干渉法：ハロゲンランプで発生させた白色光を液膜に入射させ、反射光スペクトルをファイバ分光器で検出した。液膜表面と裏面からの反射光による干渉がスペクトルに現れ、膜が厚い場合は干渉縞の間隔が狭く、薄い場合には広がる。本手法は従来確立された膜厚決定法であるが、分光器の波長分解能の制約から、厚い液膜の測定は難しい。
- ② THz 光を用いた膜厚決定法：そこで本研究では新たに THz 光の液膜透過に伴う位相の遅

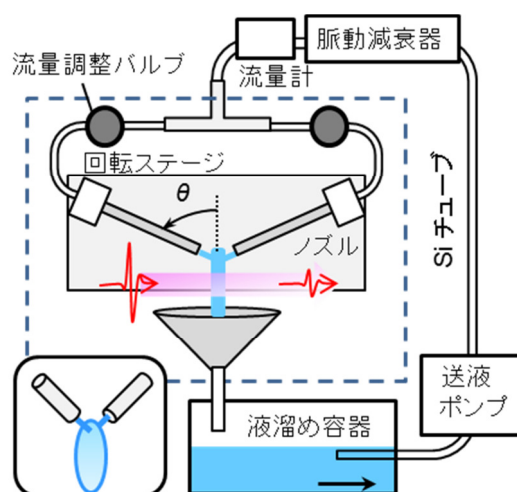


図1 交差型液膜装置の概要

れの測定に基づいた膜厚決定法 (THz 法) を開発した。手法の有効性を確認するために、まず液膜生成法として既に確立されている単一型ノズル (アライメントシステム社製 液膜ジェットノズル) による液膜の膜厚を、従来法である分光干渉法と本 THz 法で測定し、得られた結果を比較した。さらに、本手法を交差型ノズルにより生成する厚い液膜の膜厚評価に適用した。

【結果と考察】単一型ノズル、および本研究で作成した交差型ノズルを用いて発生させた純水の液膜を図 2 に示す。どちらのノズルでも、脈動のない安定な液膜が生成されることが確認された。

次に、生成された液膜の膜厚の決定を試みた。まず、単一型ノズルの膜厚を分光干渉法により測定したところ、 $8.4 \pm 0.5 \mu\text{m}$ (開口部からの距離 $r = 8 \text{ mm}$ の位置) と決定された。次に、THz 法により膜厚測定を行った。図 3 に液膜がないとき (灰色) および単一型液膜を透過後 (水色) の THz 波形を示す。観測された液膜透過 THz 波の位相の遅れは、液体の屈折率 n と吸収係数 k 、および膜厚を用いて記述される。純水の n, k の報告値[4]を用いて THz 法で決定した単一型液膜の膜厚は $8.0 \pm 1.6 \mu\text{m}$ ($r = 8 \text{ mm}$) であり、従来確立された膜厚決定法である分光干渉法で決定した値とよく一致した。このことから、今回新しく試みた THz 法による膜厚決定の信頼性が実証された。続いて、交差型液膜の膜厚決定を試みた。分光干渉法は、波長分解能の不足からスペクトルに干渉縞が観測されず、適用できなかった。しかし、図 3 に示すように、THz 法では液膜透過波形 (赤色) に位相の遅れが観測され、膜厚は $116 \pm 5 \mu\text{m}$ ($\theta = 30^\circ$) と決定された。

様々な交差角度 θ にて生成させた純水の液膜透過後の THz 波形を測定した結果を図 4 に示す。交差角度 θ を大きくするにつれて、透過 THz 波の振幅が増加し、位相が早い時間にシフトする様子が観測された。これは膜厚が薄くなったことに対応する。各交差角度で得られた膜厚を THz 法で決定した結果を図 5 に示す。本研究で開発した液膜装置では、膜厚を $50\text{-}120 \mu\text{m}$ の範囲で調整可能であることが示された。今後は本装置を応用し、種々の溶質、特に過渡種の THz 分光測定の実現を目指して研究を進める計画である。

【参考文献】 [1] M. J. Tauber et al. Rev. Sci. Instrum. 74, 4958-4960 (2003), [2] A. Watanabe et al. Opt. Comm. 71, 301-304 (1989), [3] Y. J. Choo et al. Experiments in Fluids 31, 56-62 (2001), [4] U. Møller et al. J. Opt. Soc. Am. B 9, A113-A125 (2009)

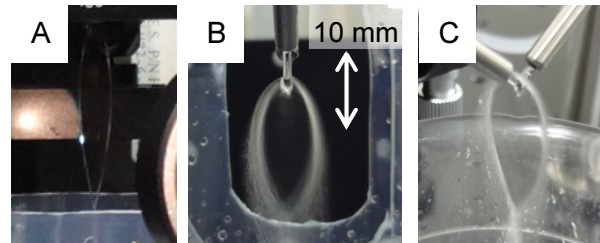


図 2 各ノズルで生成した純水の液膜
A : 単一型, B,C : 交差型

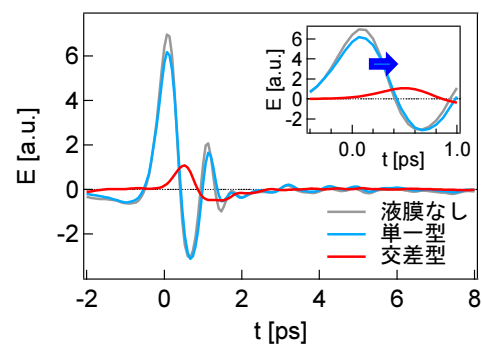


図 3 液膜なし、および、単一型、交差型液膜 ($\theta = 30^\circ$) を透過後の THz 波形

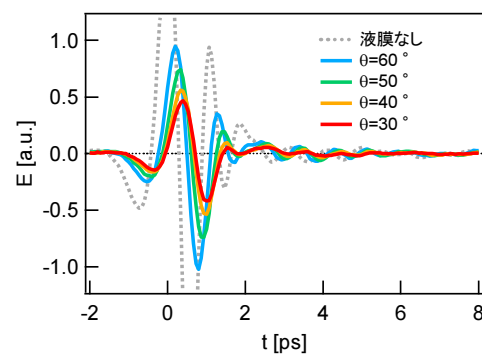


図 4 液膜透過 THz 波形の交差角度依存性

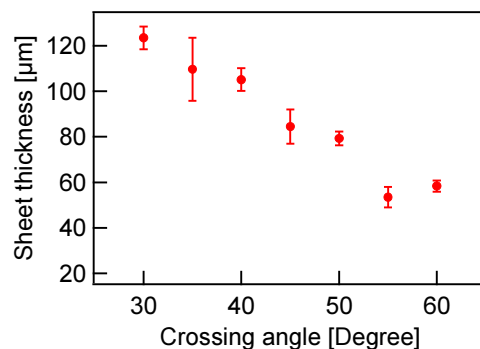


図 5 交差型液膜の膜厚の交差角度依存性

3P074

種々の局所麻酔薬によるインドメタシンの疎水性変化の分子構造的要因

(東京理科大・薬) ○建内 遼、遅沢周亮、佐川直輝、島田洋輔、後藤 了

The molecular structural factor of various local anesthetics in regulation of indometacin hydrophobicity

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of Science) ○Ryo Tateuchi, Naoki Sagawa, Syusuke Osozawa, Yohsuke Shimada, Satoru Goto

【序】

油などの物質が水に溶けない性質を疎水性といい、反対に物質が水に溶ける性質を親水性という。有効な薬物はこの相反する二つの性質を適当なバランスで併せ持つことが求められる。なぜなら、薬物の疎水性は生体膜や組織間の疎水性障壁を透過させるため、患部に浸透するには好ましいものである一方、薬物が血流を通じて体内のあらゆる部位に達するには親水性が重要だからである。疎水性の指標としては分配係数が用いられる。分配係数とは水と油のような互いに混じり合わない二つの液相中に物質が溶解しているとき、物質の水相中の濃度に対する油相中の濃度の比である。特にオクタノール/水分配係数は1-オクタノールが生体膜の疎水的性質をよく反映すると考えられていることから、薬物の吸収性の指標となる。

これまでに塩基性物質が酸性物質の分配係数を濃度依存的に増加させることが知られていた。これは両者によって形成された会合体が、見かけの分配係数を増大するためと考えられた。また、非ステロイド性抗炎症薬インドメタシン(IM)は酸性物質であり、これが塩基性物質である局所麻酔薬(LA)のリドカイン(LC)と熱力学的に安定な複合体を形成する¹。IMのオクタノール/水分配係数がLCを添加によって増強されたことから本研究ではIMとLCが会合体を形成すると仮定し、この分配係数変化に寄与する化学構造的要因を探索する。

【実験】

水相をリン酸緩衝液(0.1 M Pi, pH = 6.45)、油相を1-オクタノールとして、IMに種々のLAを添加しフラスコ振盪法(6 hr 振盪、16 hr 静置)にて分配係数の測定を行った。IM濃度は紫外可視吸光度計を用いて定量した。

【結果と考察】

Fig. 1にIMの分配係数に対する各LAの影響を示した。縦軸はIM単独の分配係数(P'_0)に対するLA存在下のIM分配係数(P'_{IM})の比の常用対数を、横軸は各LAの濃度を示している。それぞれのLAについて濃度依存的な直線が得られた。LCはほとんど変化が無い

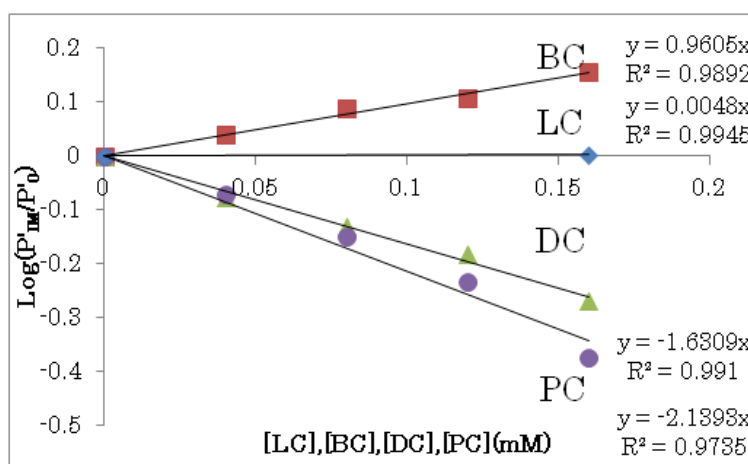


Fig. 1. 各局所麻酔薬によるIM分配係数の変化

が、ブピバカイン(BC)は IM の分配係数を増加し、ジブカイン(DC)、プロカイン(PC)は分配係数を減少した。したがって、BC は IM の疎水性を増大させ、DC と PC は IM の疎水性を減少させた。

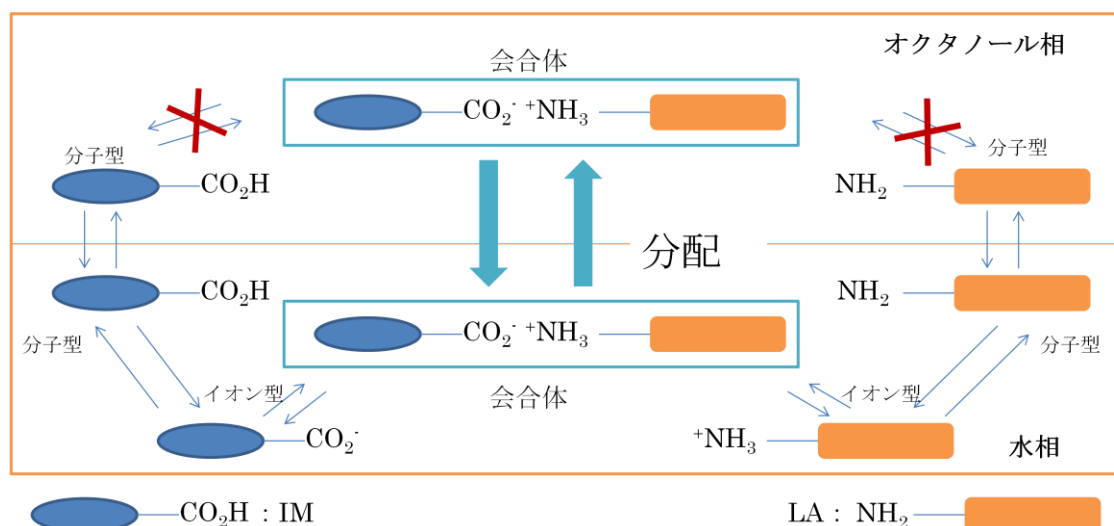


Fig. 2. IM と LA との会合体形成モデル

このような IM の疎水性の変化を説明するために Fig. 2 のような会合体形成を予想した。Fig. 2 においてオクタノール相では、IM や LA は分子型のみが存在し、水相では分子型とイオン型の両方が存在する。さらに、水相ではイオン型となった IM と LA が静電引力による会合体を形成する。このモデルにおいて IM のみかけの分配係数は IM 単独による分配係数と会合体としての分配係数の和で表される。ここで、会合体が疎水性であるならば油相への移行が容易となり、IM のみかけの分配係数は増大し、反対に、親水性であるならばみかけの分配係数を減少する。それならば、BC は疎水性会合体を、DC と PC は親水性会合体を形成する。我々は、このような疎水性がスイッチする会合体が形成される分子構造的な要因を考えるために、LA のアミノ基の位置に注目した。BC と DC と PC を比較すると、芳香環からのアミノ基からの距離に特徴がみられた。BC では距離が 4 原子分であるのに対し、PC と DC では 5 原子分であった。この距離差から会合体としての疎水性が変化しているのではないかと考えている。

この分子構造的な要因を決定することができれば、IM と LA との相互作用だけでなく、薬物一般に応用することで新たなドラッグデザインが可能となる。その結果、より薬物の吸収性を増したり、選択性を向上することで副作用を低減させたりすることが期待される。さらには、中枢への疎水性障壁である血液脳関門との関係性を考慮すると、社会問題化している向精神薬の多種大量処方や薬物乱用に対する問題提起に繋がると考えている。

【参考文献】

1. Y. Shimada, S. Goto, H. Uchiro, H. Hirabayashi, K. Yamaguchi, K. Hirota, H. Terada, "Features of heat-induced amorphous complex between indomethacin and lidocaine", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 102(2013), 590-596

小角 X 線散乱による疎水性溶質の添加と 2-ブトキシエタノール-水系のゆらぎ

(千葉大院・融合科学¹, 東北大院・理²)○森田 剛¹, 豊内 秀一², 梶本 真司², 福村 裕史², 西川 恵子¹

Hydrophobic solute effect on fluctuation of 2-butoxyethanol-water mixture using small-angle X-ray scattering

(Chiba University¹, Tohoku University²)* Takeshi Morita¹, Syuichi Toyouchi², Shinji Kajimoto², Hiroshi Fukumura², Keiko Nishikawa¹

【序】 ある種の液体は、混合により液液臨界点を示し、臨界点近傍では、通常の液体構造とは異なる、極めて大きな分子分布の不均一（構造のゆらぎ）を生じている。2-ブトキシエタノール(BE)は水との混合では、BE 濃度 30wt% を臨界組成として、48.9 °C で下部臨界点を示す。BE-水系のゆらぎ構造は、先駆的に、光散乱を用いて濃度ゆらぎなどの立場から詳細に検討されており、濃度と温度依存性の測定から、臨界組成と臨界温度近傍で濃度ゆらぎが顕著に変化することが示されている[1]。

豊内らは、BE-水系での大きなゆらぎ構造が、両親媒性、もしくは、疎水性を持つ蛍光分子の拡散に与える影響について、蛍光相関分光法 (FCS) により研究を行っている[2]。これによれば *N,N*-Bis(2,6-dimethylphenyl)perylene-3,4,9,10-tetra-carboxylic diimide (BDPI) の疎水性の色素を第三成分として添加し、粘性と有効共焦点体積の効果を考慮して求めた相対的な流体力学的半径は、臨界組成付近で特異的な増加を示した。これは、疎水性分子であるBDPIの周囲に選択的にBE分子が溶媒和し、BE分子を引き連れて拡散していることを示唆している。このことは、光散乱により示された大きな濃度ゆらぎが深く関与し、さらには、BDPI分子の添加により濃度ゆらぎが促進されていると考えられている。

また、墨らは、高分子-溶媒間相互作用に依存して、臨界点近傍において高分子鎖が膨潤する場合と、しない場合があることを見出した[3]。高分子鎖が大きく膨潤した場合は、一方の溶媒が高分子周りに集まり、もう一方の溶媒は高分子から遠ざかる傾向、すなわち高分子周りで液-液相分離が増幅される傾向にあることが示された。一方、臨界点近傍であるにも関わらず、高分子鎖がほとんど影響を受けない場合では、どちらの溶媒もわずかに高分子から遠ざかる傾向にあるが、液-液相分離傾向はほとんど見られないことが示された。以上の結果から2成分混合溶媒の系では、溶媒の高分子に対する選択的親和性が重要な要因であることが明らかとなった。

そこで、本研究は、選択的溶媒和に注目し、2成分溶液BE-水系のゆらぎ構造が、疎水性分子であるBDPIの添加により、選択的親和性に関連して、どのように変化するか検討することを目的とした。第三成分の添加により影響を受けた2成分系のゆらぎ構造の変化に注目し、ゆらぎ構造の観測に有効である小角X線散乱 (SAXS) 法により検討を行った。

【実験】 SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory にある BL-6A にて行った。小角散乱シグナルは、半導体型二次元検出器である PILATUS 300K を用いて測定した。第三成分の添加による過剰散乱強度の算出には、試料の吸収補正が大きく影響するため、X 線吸収係数は既報の *in situ* 測定装置[4,5]を改良した装置にて同時測定で取得した。

濃度依存については、BE 濃度で 6.1, 12, 18, 30, 48, 59, 68, 及び、78wt%の 2 成分溶液と、さらに、BDPI を 1.0×10^{-5} mol/L 添加した同濃度の溶液を、等温条件下 24 °C にて測定した。温度依存については、臨界組成 (BE 濃度で 30wt%) において、BDPI を 4.5×10^{-5} mol/L 添加した溶液について、室温から臨界温度近傍 ($T/T_c = 0.999$) まで測定した。過剰散乱強度を算出する際に対となる測定系において、測定温度は ± 0.01 °C で一致させ、臨界点のシフトについても検討し、過剰散乱強度の算出において影響がないことを確認した。

【結果と考察】 2 成分 BE-水系と 3 成分 BDPI-BE-水系の各 SAXS 強度から、散乱角ゼロ度における散乱強度 $I(0)$ と、Ornstein-Zernike の相関距離 ξ を求めた。図 1 にその温度依存性を示す。温度が臨界点近傍になるに従い、BDPI 添加による増大が観測された。

さらに、観測された各散乱シグナルから過剰分を算出した。図 2 に過剰散乱強度の温度依存性を示す。興味深いことに、臨界点に接近するにつれ過剰散乱強度は増加するが、臨界温度極近傍では、逆に減少した。これは、臨界散乱が極めて優位となり、BDPI 添加によるゆらぎ構造の変化分が相対的に顕著でなくなったためと考えられる。一方、図 3 に示す通り、24 °C で臨界温度から離れている場合、BDPI 添加の効果は見られなかった。これは、BDPI の添加濃度が希薄であったことから検出限界以下であった可能性もあり、今後、BDPI の濃度依存性の検討も必要と考えられる。

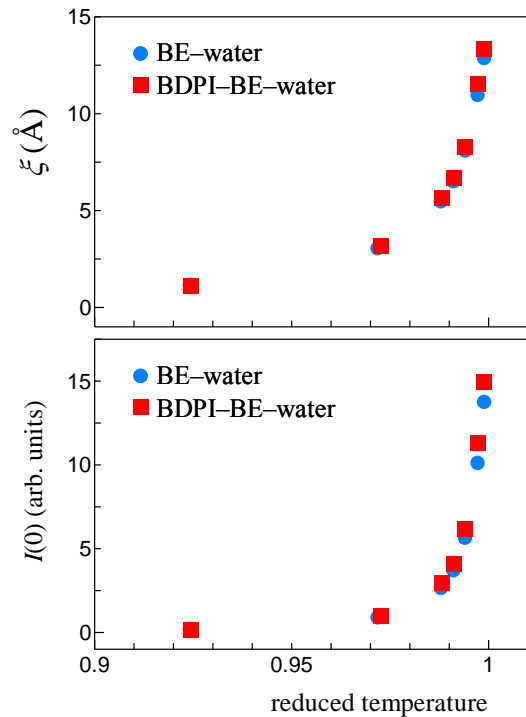


図 1 $I(0)$ と ξ の規格化温度依存性

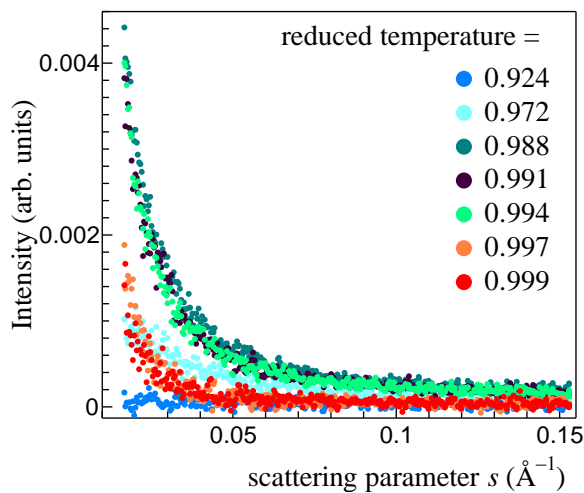


図 2 BDPI 添加による過剰散乱プロファイル

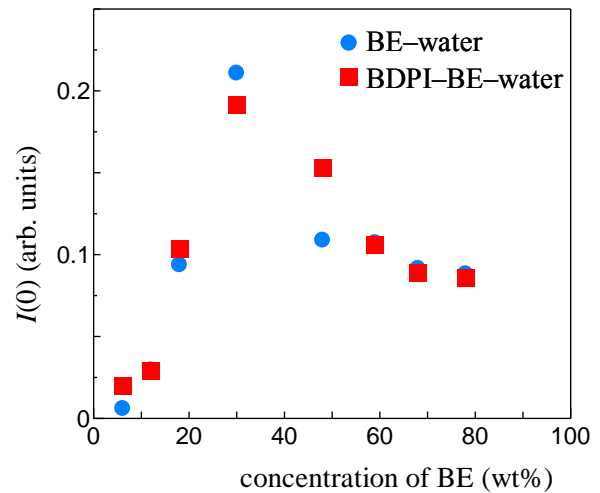


図 3 $I(0)$ の濃度依存性 ($T/T_c = 0.924$ 等温条件)

参照文献

- [1] N. Ito, T. Fujiyama, and Y. Udagawa: Bull. Chem. Soc. Jpn. **56** (1983) 379. [2] S. Toyouchi, S. Kajimoto, H. Fukumura, A. Kiel, and D.-P. Herten: Annual Meeting on Photochemistry (2010). [3] T. Sumi, K. Kobayashi, and H. Sekino: 7th Liquid Matter Conference (2008). [4] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi, and K. Nishikawa: J. Appl. Crystallogr. **40** (2007) 791. [5] T. Morita, M. Ushio, K. Kanoh, E. Tanaka, and K. Nishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 076703.

3P076

クエン酸およびクエン酸ナトリウム水溶液の熱特性

(日大院総合基¹,日大文理²) ○山本純史¹, 名越篤史², 藤森裕基²

Thermal properties of citric acid and sodium-citrate aqueous solutions
(Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon Univ.¹, College of Humanities and
Sciences, Nihon Univ.²)

○Atsushi Yamamoto¹, Atsushi Nagoe², Hiroki Fujimori²

【序】

一般に、水溶液中の水-親水分子は、マクロには均一に混合しているようにみえても、ミクロにみると不均一な会合状態を形成していると考えられている。そのような非理想的な混合状態は、混合エントロピーの低下につながる。凝固点降下度は、希薄な組成では、溶媒和熱の影響を受けず、混合エントロピーに依存するため溶液中の会合状態を調査するための指標となる。

クエン酸は、3個のカルボキシル基を持つ弱酸である。3種類のナトリウム塩は、ナトリウムイオンの数に応じてクエン酸イオンの価数が変化する。また、プロトンが解離していないカルボキシル基同士は、プロトンを媒体とした水素結合2量体を形成することも予想される。本研究では、水溶液中でのクエン酸イオンの会合状態に対するイオン強度、カルボキシル基の影響を調査するために、クエン酸と3種類のクエン酸ナトリウム塩水溶液の相図を調査し、凝固点降下特性を明らかにした。

【実験】

本研究では、クエン酸(以下 0NaC)、クエン酸二水素ナトリウム(以下 1NaC)、クエン酸水素二ナトリウム(以下 2NaC)、クエン酸三ナトリウム(以下 3NaC)の水溶液を試料として用いた。示差走査熱量測定(DSC)は、TA Instruments 製 DSC 2910 を用いた。試料を測定開始前に 223 K でアニール処理することで溶媒である水の一部を結晶化させ、7 Kmin⁻¹の昇温速度で測定した。セルにはアルミニウムセルを用い、走査温度範囲は、223~500 K である。また、それぞれの融解温度は融解開始側でベースラインと変曲点の接線の交点で決定した。

【結果と考察】

図1はクエン酸二水素ナトリウム(1NaC)水溶液 33wt%の DSC 測定結果を示す。溶媒である水の一部が、測定開始前のアニール処理で結晶化し、結晶化していない残存溶液が 240 K 付近にガラス転移を示すことが確認された。また、270 K 付近に氷の融解にともなう吸熱ピークが観測された。融点は、262.93 K と決定した。

各水溶液について濃度を変えて DSC 測定を行い、相図を作成した。また、相図上

において溶媒の一部または全部の結晶化・融解が観測される領域について、溶媒の融点を溶質のモル分率に対しプロットすることで図2のような各水溶液試料の凝固点降下特性を得た。希薄組成において溶媒の化学ポテンシャルに溶質のモル分率に比例する。溶質組成 $x < 0.01$ の濃度では、3つのナトリウム塩水溶液の融点は、溶質のイオン種の物質量の総和が異なるにもかかわらず等しい。 $x = 0.01$ で、1NaC、2NaC が 3NaC から分岐した。さらに、 $x = 0.02$ で 1NaC が 2NaC から分岐した。高濃度では、3水溶液の凝固点降下度の比率はおよそ 2:3:4 であり、各イオン種の物質量の総和に等

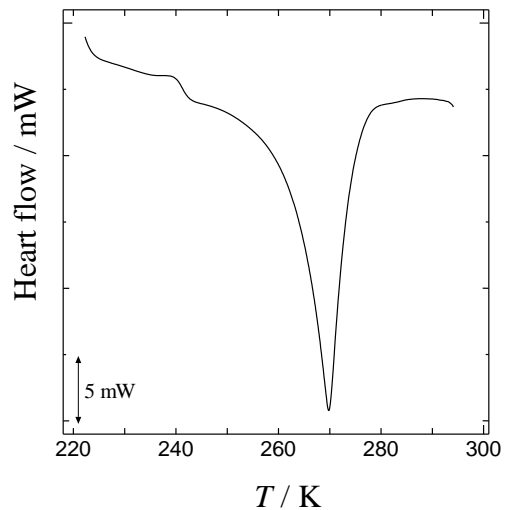


図1. 1NaC(33wt%)のDSC測定結果.

しい。このことはイオン強度によらず、高濃度では、水溶液中のクエン酸イオンが同じ様にふるまっていることを示しており、クエン酸イオン同士が互いに会合していないことを示している。一方、低濃度では凝固点降下の挙動が3水溶液で異なっている。クエン酸の $pK_{a1} = 3.09$ であるので、プロトンの解離は理由として適当でないと考えられる。低濃度では、ナトリウムイオンの減少にともなって、溶媒の融点が低下している（つまり、溶液状態が安定になっている）と考えられる。このことからカルボキシル基と溶媒の水の間で強い水素結合が存在し、溶液相を安定化していることが予想される。

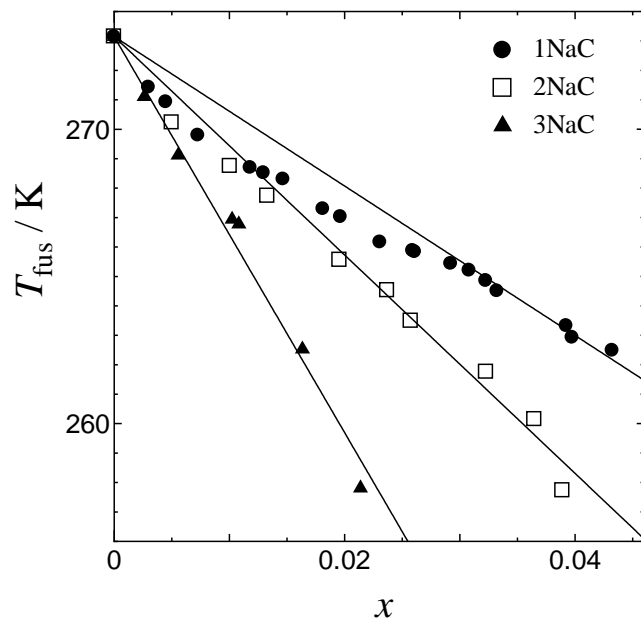


図2. それぞれの水溶液における氷の凝固点降下の挙動.

フッ化脂肪酸の動的分子挙動と液体物性

(北里大院理¹, 北里大理²)

○山本俊¹, 笠原康利², 南英之², 松沢英世², 岩橋槇夫², 石川春樹²

Dynamical molecular behavior and liquid property of fluorinated fatty acids

(Kitasato Univ.)

○Shun Yamamoto, Yasutoshi Kasahara, Hideyuki Minami, Hideyo Matsuzawa,
Makio Iwahashi, Haruki Ishikawa

【序論】

脂肪酸は融液中では大部分が水素結合したダイマーとして存在し、そのダイマーが指組構造的に会合してスメクチック結晶のようなクラスターを形成する。そのクラスターの存在が液体全体の物性を決定していると考えられている⁽¹⁾。炭化水素の水素をフッ素に置換した脂肪酸はフッ化炭素鎖同士の分子間力が弱く、分子間の摩擦が小さいため、分子間の運動性が通常の脂肪酸よりも大きく、粘性も小さくなるなどの溶液物性の変化が期待される。そこで、我々はフッ化脂肪酸の液体物性とその動的分子挙動の関係を検討してきた。これまでの研究では、炭化水素鎖の半分をフッ素化した脂肪酸(SF-脂肪酸)としてSF-オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸を用いて熱(DSC)測定や分光測定を行い、SF-脂肪酸の液体物性と対応する一般的な脂肪酸(オレイン酸、エライジン酸、ステアリン酸)の物理化学的性質を比較した。その結果、SF-脂肪酸の水素結合性は通常の脂肪酸と同じで、SF-脂肪酸も融液中でダイマーで存在し、ダイマーが分子運動の単位であることが分かった。また、SF-脂肪酸は通常の脂肪酸と比べて引力的相互作用は小さいが、フッ化炭素鎖が剛直なために分子の並進運動性や分子内回転運動性が低くなるということが明らかになった⁽²⁾。しかし、分子全体をフッ素化した脂肪酸(PF-脂肪酸)との比較はされておらず依然として興味を持たれる。そこで、本研究では炭素数6のヘキサン酸を対象として、その炭化水素鎖の全部をフッ素化したパーフルオロ体(PF-)と半分をフッ素化したセミフルオロ体(SF-)の液体物性を調べ、対応する通常の脂肪酸と比較することによりフッ素化の効果を検討した。各融液におけるNMRによる自己拡散係数測定や溶液におけるIR測定による二量体の解離平衡を中心にフッ化脂肪酸の液体物性について報告する。

【実験】

各融液について¹H NMRパルス磁場勾配法による自己拡散係数(D)測定を行い並進運動性を調べた。測定は温度範囲30~100°C(SF-ヘキサン酸のみ50~100°C)を10°C刻みで行った。さらに、ATR(減衰全反射)法によるIR測定を行い水素結合性を調べた。測定はプリズムにGeを用い、室温で行った。次に、溶液中で透過法によるIR測定を行った。測定は溶媒にCCl₄を用いて室温で行った。

【結果・考察】

Fig. 1に各融液の自己拡散係数(D)測定の結果を示す。自己拡散係数測定を行う前の予想では、フッ素原子は水素原子よりも大きく、重いため、自己拡散係数の値はヘキサン酸>SF-ヘキサン

酸>PF-ヘキサ酸の順になると考えていたが、実際の結果は、ヘキサ酸>PF-ヘキサ酸>SF-ヘキサ酸の順になった。この結果を融液中ではPF-ヘキサ酸はSF-ヘキサ酸よりもモノマーが多く存在しているためと考え、これを確認するために、ATR(減衰全反射)法を用いて、融液中でのIR測定を行った。

Fig. 2にPF-ヘキサ酸のC=O伸縮振動付近のATR法によるIRスペクトルを示す。その結果、1770 cm⁻¹にダイマーのC=O伸縮のバンドしか見られず、モノマーのC=O伸縮のバンドは観測されなかった。つまり、PF-ヘキサ酸も融液中ではほとんどダイマーで存在していることが分かった。

次に、PF-ヘキサ酸の水素結合性を調べるためにCCl₄溶液中でのIR測定を行った。Fig. 3にPF-ヘキサ酸のCCl₄溶液のC=O伸縮振動付近のIRスペクトルを示す。その結果、PF-ヘキサ酸は溶液中では濃度が薄くなると、ダイマーが解離してモノマーが増加することが分かった。ヘキサ酸やSF-ヘキサ酸の場合、同じ濃度ではモノマーのC=O伸縮のバンドは非常に弱いことから、全フッ素化により水素結合が解離しやすくなったことが明らかになった。

さらに、このIR測定の結果を用いてダイマーからモノマーへの解離の平衡定数 K を算出した。その結果、PF-ヘキサ酸の平衡定数 $K = 2.23 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ であった。同様に算出したヘキサ酸とSF-ヘキサ酸の平衡定数 K はそれぞれ $2.01 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $4.03 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ であることから、PF-ヘキサ酸はヘキサ酸やSF-ヘキサ酸よりも平衡定数が50~100倍大きくなっていることが分かった。

講演では、融液中におけるヘキサ酸の自己拡散係数に対するフッ素化の影響の検討と溶液における二量体の解離平衡を中心にフッ化脂肪酸の液体物性について報告する。

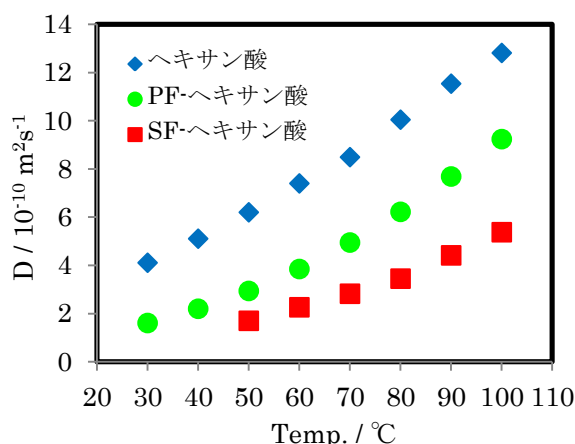


Fig. 1 各融液の自己拡散係数(D)

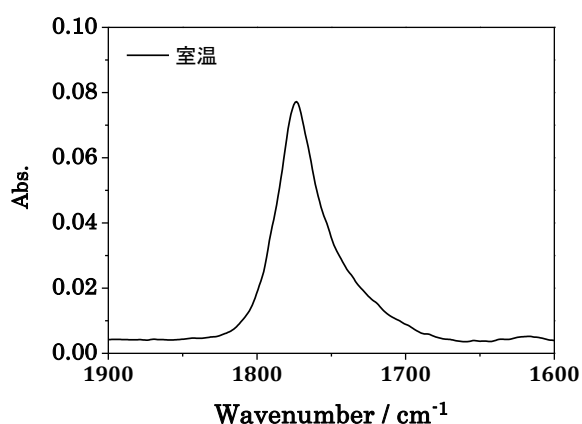


Fig. 2 PF-ヘキサ酸のATR法によるIRスペクトル

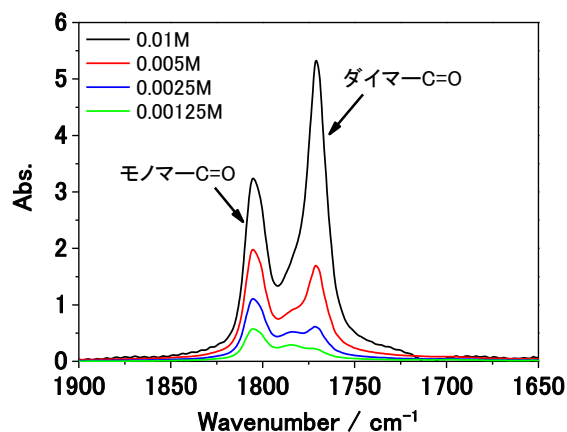


Fig. 3 PF-ヘキサ酸のCCl₄溶液のIRスペクトル

(1) M.Iwahashi, M.Suzuki, M.A.Czarnecki, Y.Liu and Y.Ozaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 697 (1995)

(2) S.Yamamoto, H.Matsuda, Y.Kasahara, M.Iwahashi, T.Takagi, T.Baba, T.Kanamori, *J. Ole Sci.* 61, (11) 649-657 (2012)

3P078

レーザー誘起温度ジャンプに伴う四塩化炭素中の水-AOT 逆ミセルの構造変化

(東北大院・理) ○小滝雄太、梶本真司、福村裕史

Structural change of water-AOT reverse micelles in carbontetrachloride upon a laser-induced temperature jump

(Tohoku univ.) ○Yuta Kotaki, Shinji Kajimoto, Hiroshi Fukumura

【序】水と有機溶媒の界面が存在する系は、生体反応や触媒反応など種々の特殊な反応が進行する反応場として、化学だけでなく様々な分野から広く関心を集めている。本研究では、界面が多数存在する系として四塩化炭素中に形成した水-AOT 逆ミセル溶液を対象とし、ナノ秒近赤外光パルス照射に伴う逆ミセルの構造変化のダイナミクスを観測することを目的とした。近赤外光パルスにより逆ミセル内の水分子を直接振動励起することで温度上昇が誘起され、逆ミセル内部の水の沸騰とそれに伴う逆ミセルの崩壊や再凝集が起こると考えられる。この過程を観測することによって、界面を形成する水分子の挙動や逆ミセルの凝集による界面形成の過程に関する知見が得られると期待される。今回は近赤外光照射に伴う分子レベルのミクロな変化をラマン分光法により観測した結果とよりマクロな構造変化をシャドウグラフ法によりとらえた結果を報告する。

【実験】四塩化炭素中に水-AOT (Sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate) 逆ミセルを形成したものを試料とし、25°C に保ちながらポンプを用いて厚さ 1 mm のフローセル中を循環させた。この試料に近赤外光パルス (1.9 μm 、 ~ 8 ns、2.3 J/cm²) を照射し水分子を直接振動励起することによって温度上昇を誘起した。近赤外光パルスは Nd:YAG レーザーの基本波 (1064 nm、8 ns、10 Hz) を高圧水素ガス中に集光し、ラマンシフトさせることによって得た。レーザー強度と吸光度から求められる温度上昇幅はセル中の表面付近の逆ミセル内部では 79°C、サンプル全体の逆ミセルの平均で 55°C、溶媒も含めたサンプル全体に熱が行き渡るとすると 9°C であった。温度上昇を誘起した後、もう 1 つの Nd:YAG レーザーの第二高調波 (532 nm、8 ns、10 Hz) を照射しラマンスペクトルを得ることで、温度上昇に伴うラマンスペクトルの変化を観測した。また、比較のため定常的に温度を上昇させた場合の試料のラマンスペクトルを測定した。

さらに、試料を評価するためにシャドウグラフ法により画像撮影を行った。光源としてローダミン B のエタノール溶液からの蛍光を用い、色素の励起には Nd:YAG レーザーの第二高調波を用いた。10 倍の対物レンズを用い、CCD カメラにより画像を得た。

【結果と考察】近赤外光照射に伴う試料の画像の変化を図 1 に示す。近赤外光照射後 1 μs 程度で多数の気泡が発生し、その後集まりながら成長して数 100 μs 程度で崩壊する様子が見られた。これは逆ミセル内の水が沸騰し、それに伴う逆ミセルの崩壊、再形成が起きていることを示していると考えられる。

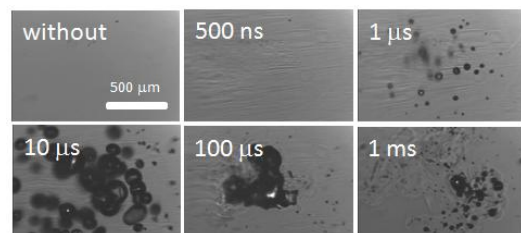


図 1: 近赤外光照射に伴う試料の画像の変化。各画像の左上に遅延時間を示した。

25°Cおよび55°Cの試料のラマンスペクトルとそれらの差スペクトルを図2に示した。2800 cm⁻¹から3000 cm⁻¹にかけて観測された鋭いピークはAOTのCH伸縮振動に、3000 cm⁻¹から3700 cm⁻¹にかけて観測されたブロードなピークは逆ミセル中の水のOH伸縮振動に対応していると報告されている[1]。水の場合、OH伸縮振動に対応するピークは温度変化などによる水素結合の状態の変化に敏感であることが知られており[2,3]、逆ミセル中の水も同様に変化することが予想される。差スペクトルをみると、温度の上昇に伴って3200 cm⁻¹付近の強度が減少、3550 cm⁻¹付近の強度が増加している。これは温度上昇に伴って水分子間の水素結合のネットワークが平均的に弱まっているためと考えられる。

次に近赤外光パルスを試料に照射した後、いくつかの遅延時間で測定したラマンスペクトルおよび遅延時間・100 nsを基準とした差スペクトルをそれぞれ図3に示した。近赤外光照射に伴い3200 cm⁻¹付近の強度が減少、3550 cm⁻¹付近の強度が増加し、定常的に温度を上昇させた場合と同様の変化を示していることがわかる。またスペクトルの時間変化を定量的に見積もるために、差スペクトルに現れた微分型ピークの最大値と最小値の差 $\Delta\Delta I$ をとり、遅延時間に対してプロットしたものを図4に示した。近赤外光照射後20 ns程度で $\Delta\Delta I$ が急激な上昇を示し、この結果は近赤外光パルス照射に伴う逆ミセル内部での水素結合に関する変化がパルス幅内で終了していることを表わしている。

発表ではシャドウグラフ法により得た試料の画像の変化とラマンスペクトルの変化との対応について考察し、逆ミセルの構造変化に関する詳細な議論を行う。

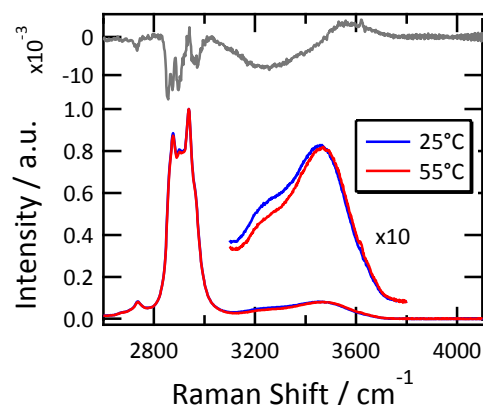


図2: 25°Cと55°Cでの水-AOT逆ミセル溶液のラマンスペクトルと25°Cを基準とした差スペクトル

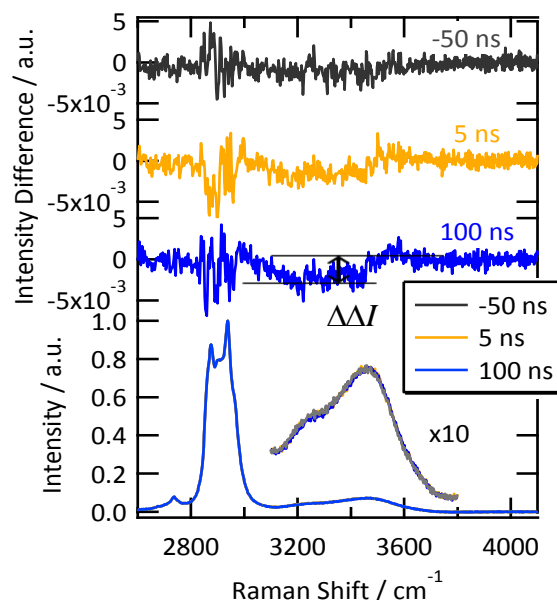


図3: 近赤外光照射に伴うラマンスペクトルと100 nsを基準とした差スペクトル

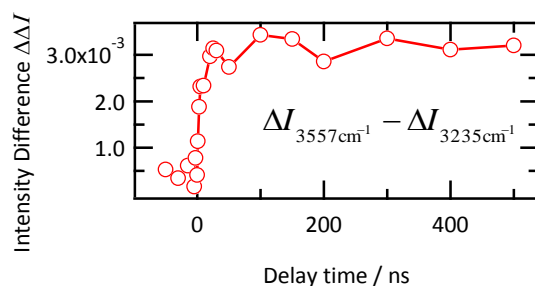


図4: 遅延時間に対する $\Delta\Delta I$ の変化

[1] Z. Lai, and P. Wu, *J. Mol. Struct.* 2008, 883, 236.

[2] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* 1967, 47, 114.

[3] A. Takamizawa, S. Kajimoto, J. Hopley, K. Hatanaka, K. Ohta and H. Fukumura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 888.

分子動力学計算によるイオン性 SDS ミセルおよび

非イオン性 C₁₂E₈ ミセルへの難溶性分子の

可溶化自由エネルギープロフィール

(名大院・工¹, 立命館大・薬², 名大院・工 計算セ³)○高林宏彰¹, 藤本和士², 吉井範行³, 岡崎進¹Molecular Dynamics Study of Free Energy Profile of Solubilization of Insoluble Molecules in Ionic SDS and Non-ionic C₁₂E₈ micelles(Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.¹, Department of Pharmaceutical Sciences, Ritsumeikan Univ.², Center for Computational Science, Nagoya Univ.³)○Hiroaki Takabayashi¹, Kazushi Fujimoto², Noriyuki Yoshii³, Susumu Okazaki¹

【序】ミセルの存在下では、溶媒に溶けにくい分子がミセルに結合することにより溶解する。これを可溶化という。これにより疎水性の分子が水中に溶解することができる。化粧品、食品、薬品、インクなどでは、この性質を利用して難水溶性の成分を水中に分散させている。可溶化について、実験的にはミセル水溶液への溶質分子の溶解度の測定を行い、溶質分子のミセル中と溶液中の濃度比を求めることで溶質分子のミセルへの結合量や可溶化の自由エネルギーが求められてきた¹。また、NMR を利用することにより、溶質分子のミセル内での大まかな結合位置についての情報も得られてきた²。しかしながら、これらの実験から得られた知見からは、溶質分子がミセルのどの部位に結合するか、またどの程度の強さで結合するかといった点において、分子レベルの十分に詳細な知見は得られていない。そこで、本研究では分子動力学(MD)シミュレーションを用いることにより、溶質分子とミセルとの相互作用に関して原子・分子レベルでの微視的な知見を得ることを目的とする。非イオン性界面活性剤である Octaethylenglycol Monododecyl Ether (C₁₂E₈) からなるミセルを対象とし、難水溶性のメタン分子をはじめ、メタノール、メチルアミンについて可溶化に伴う自由エネルギープロフィールを平均力計算を用いて評価する。これによりミセルのどの部位に溶質分子が結合するのか、またどのような相互作用が結合に影響を与えているのか、といった可溶化の分子論を明らかにする。また、本研究室でこれまでに進めてきたイオン性の Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)ミセルへの溶質分子の可溶化^{3,4}との比較により、イオン性ミセルと非イオン性ミセルの可溶化の描像の違いを明らかにする。

【計算方法】水中で安定に存在することが知られている C₁₂E₈ 分子 100 個からなる球状ミセルに、水分子 52000 個および溶質分子 1 つを加えた系を対象とした。MD 計算には本研究室を中心に開発した高並列汎用分子動力学シミュレーションソフト MODYLAS⁵ を用いた。圧力制御に Andersen の方法、温度制御に Nosé-Hoover chain 法をそれぞれ使い、圧力を 1 atm、

温度を 300 K に制御した。時間刻みは 2 fs、長距離計算は Particle Mesh Ewald (PME) 法を用いた。C₁₂E₈および水分子のポテンシャルモデルには、CHARMM および TIP4P をそれぞれ用いた。

溶質分子とミセル間に働く平均力 $\langle F(r) \rangle$ から

$$\Delta G(r) = -\int_{r_0}^r \langle F(r') \rangle dr'$$

に従って自由エネルギープロファイル $\Delta G(r)$ を求めた。ここで r はミセルと溶質分子の重心間距離であり、これを固定するために SHAKE/ROLL 法を用いた。ミセルと溶質分子間の距離は 0.5 から 5.5nm まで 0.5nm ごとに 11 点とった。各点にて少なくとも 6 ns の MD 計算を行い平均力を求めた。平均力の収束の悪い点においては、さらに MD 計算を追加した。

【結果と考察】図 1 に C₁₂E₈ ミセルへの結合に伴う $\langle F(r) \rangle$ および $\Delta G(r)$ を示す。 $\Delta G(r)$ の結果からメタンはミセル中心で安定化し局在化するが、メタノール、メチルアミンはいずれも不安定化し可溶化しないことが分かる。メタンでは、C₁₂E₈ ミセルの疎水基と接触する $r \leq 2.5$ nm において平均力が負の値となるが、これはメタンの水分子との疎水性相互作用による結果、メタンがミセルにとりこまれようとする引力的な力が働くことを示している。また、メタンの取り込み過程においては、エネルギー障壁が見られず、メタンは C₁₂E₈ ミセルにスムーズに取り込まれると考えられる。次に親水的なメタノールおよびメチルアミンについては、C₁₂E₈ ミセル疎水部の領域で自由エネルギープロファイルはそれぞれ +5 kJ/mol および +15 kJ/mol 程度の正の値を示しており、C₁₂E₈ ミセル内部で不安定化していることが分かる。先行して行った SDS ミセルにおける可溶化の結果と比較すると、メタン、メタノールの結合ではいずれのミセルについても同じ挙動を示すが、メチルアミンの場合のみ、C₁₂E₈ ミセルでは可溶化しないのに対し SDS ミセルではミセル表面付近に局在化するという相違がみられた。これは SDS ミセルでは大きな表面電荷をもちメチルアミンの親水基がそれに配向するのにに対し、C₁₂E₈ ミセルではそのような電荷が存在しないことにより配向による安定化が起こらないものと考えられる。

【参考文献】

1. A. Wishnia, J. Phys. Chem. 67, 2079 (1963).
2. G.J. Duns, L.W. Reeves, D.W. Yang, D.S. Williams, J. Colloid Int. Sci. 173, 261 (1995).
3. K. Fujimoto, N. Yoshii, S. Okazaki, J. Chem. Phys. 133, 074511 (2010).
4. K. Fujimoto, N. Yoshii, S. Okazaki, J. Chem. Phys. 136, 014511 (2012).
5. Y. Andoh, et al., J. Chem. Theory Comput. 9, 3201 (2013).

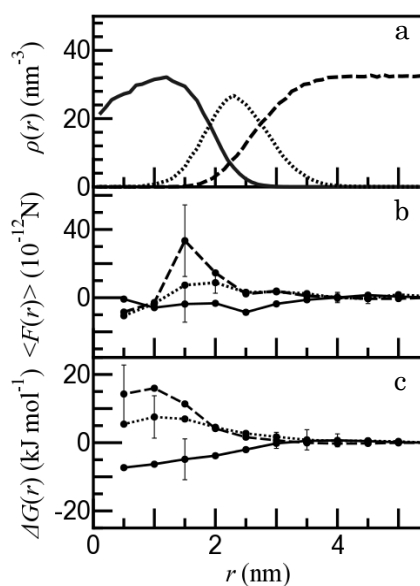


図 1. C₁₂E₈ ミセルの(a)動径密度プロファイル(実線：疎水基、点線：親水基、破線：水),(b)C₁₂E₈ ミセルに溶質分子を可溶化させた際の平均力,および(c)自由エネルギープロファイル.(実線：メタン、点線：メタノール、破線：メチルアミン)

3P080

シリカゲル細孔内における液晶 MBBA の DSC および NMR 測定

(日大院総合基) ○吉見 岳久, 萩原 祥子, 島 歩美, 藤森 裕基

DSC and NMR measurements of a liquid crystal, MBBA, confined within mesoporous silica

(Graduated School of Integrated Basic Sciences, Nihon University)

○Takehisa Yoshimi, Shoko Hagiwara, Ayumi Shima, Hiroki Fujimori

【緒言】液晶はメソスコピック領域を通じて階層的に形成される。この様なメソスコピック構造は様々な分子間相互作用が関与することで形成される。そのため、液晶相形成機構の解明にはこれらの分子間相互作用を明らかにする必要がある。そこでバルクとは異なる環境下で、液晶の相互作用距離を制限したとき、その物性にどのような変化が生ずるかを検討することを目的として研究を行った。試料として、*N*-(4-methoxybenzylidene)-4-butylaniline (MBBA, 図 1)を用いた。MBBA は結晶相として安定結晶相と準安定結晶相を持ち、さらに、大気圧下でネマチック液晶相を形成する物質であることが知られている[1]。融点はそれぞれ準安定結晶相が 294 K、安定結晶相が 295.3 K である。本研究では、MBBA を三次元細孔を有するシリカゲル CARiACT に充填し、示差走査熱量(DSC)測定および核磁気共鳴(NMR)測定を行った。

【実験】MBBA は東京化成工業(株)社製を用いた。測定には、Bulk 試料およびシリカゲル細孔の細孔内容積に対して 80%程度の MBBA を充填した試料を用いた。

DSC 測定は SII ナノテクノロジー製 DSC120 を用い、 3 K min^{-1} の昇温速度で行った。NMR 測定は JEOL 製

ECA-500 を用い、磁場中で配向させた静止試料に対して温度 306 K(ネマチック相)および 322 K(等方性液体相)、共鳴周波数 125.82 MHz でプロトンデカップリング ^{13}C NMR 測定を行った。

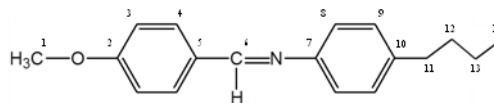


図 1. MBBA の分子構造.

【結果・考察】図 2 は Bulk および三次元シリカゲル細孔に充填した MBBA の DSC 測定の結果を示す。Bulk 試料の昇温過程においては結晶相からネマチック相への相転移に伴う吸熱ピーク(A, T_{CN})とネマチック相から等方性液体相への相転移に伴う吸熱ピーク(B, T_{NI})が観測された。シリカゲル細孔内に MBBA を充填すると、 T_{CN} が低温側へシフトすることが見出された。また、CARiACT Q15, 10 に充填した試料においては、200 K 付近にガラス転移(C)が観測された。次に、Bulk および CARiACT Q50 に充填した MBBA の NMR 測定結果を図 3 に示す。図中の番号は図 1 の炭素原子の番号に対応しており、NMR 吸収線の帰属は西山氏らの結果を参考に行った[2]。0~60 ppm 付近のピークはアルキル鎖部およびメトキシ基に対応しており、100~200 ppm 付近のピークは骨格部の炭素原子に対応している。Bulk 試料において等方性液体相から液晶相への転移に伴い、吸収線の低磁場シフトが見られた。これは磁場中で液晶分子が配向したことを示唆している。CARiACT Q50 に充填した試料では、等方性液体相においては Bulk 試料と同様の結果が得られた。しかし、液晶相においてアルキル鎖部およびメトキシ基、水素原子と結合している骨格部炭素は観測できたが、その他の炭素原子は観測できなかった。この理由に関しては現在調査中である。

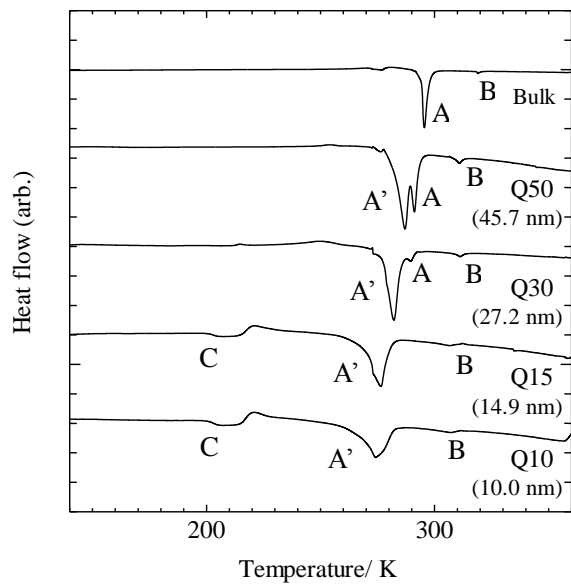


図 2. Bulk および三次元シリカゲル細孔に充填した MBBA の DSC 測定結果.

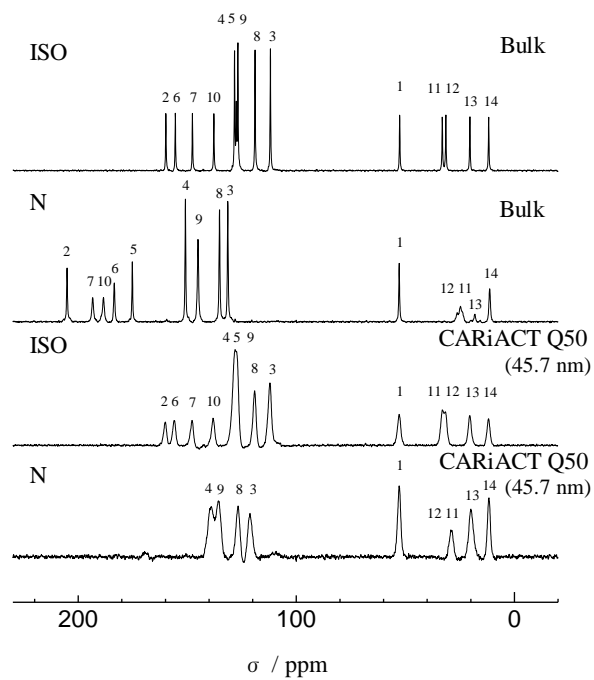


図 3. Bulk および CARiACT Q50 に充填した MBBA の NMR 測定結果.

[1] J. Mayer, T. Waluga and J. A. Janik, Phys. Lett., 41A, 102 (1972).

[2] Y. Nishiyama, A. Kubo and T. Terao, J. Magn. Reson., 158, 60 (2002).