

水溶液界面における分離・反応・計測化学の展開

大学院理学研究科・化学専攻・分析化学研究室

渡 會 仁 (5411) watarai@chem.sci.osaka-u.ac.jp

文珠四郎秀昭 (5412) monju@chem.sci.osaka-u.ac.jp

福本 敬夫 (5412) fukumoto@chem.sci.osaka-u.ac.jp

諏訪 雅頼 (5412) msuwa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

水溶液と気相、あるいは水溶液と有機相との界面における化学反応には、バルク相中とは異なる溶媒効果が作用する。特に、通常、油水界面と称される有機相/水相界面は、両溶媒分子の混合相の厚さは1nm程度であり、溶質分子と同程度のサイズの領域であるが、水溶液と有機相溶媒の両方の性質を併せ持つ。生体細胞の界面では、液液界面に類似のヘテロなナノ媒体環境において、種々の反応が生起している。また天然においては、化合物の多くが分子集合体（微粒子）として存在することから、主要な反応は水溶液との界面で起こっていると言っても過言ではない。我々は、液液界面と微粒子を研究対象のキーワードとして、様々な外場や微小作用力を用いる新たな分析化学手法を開拓し、それらの方法により新たな物質観の探求を進めている。

1. 新規な液液界面反応計測法の開発と界面分析反応の開拓（液液界面ナノ化学の開拓）

1.1 液液界面における新規なキラル計測法の開発と界面集合体のキラル発現

遠心液膜法と円二色測定法を組み合わせることにより、液液界面のCDスペクトルの測定をはじめて実現した。この方法により、それ自身は光学不活性なポルフィリンが、界面で集合体を形成するとキラリティーを発現することが見出された。さらに、界面選択性と感度に優れる第二高調波発生（SHG）法を利用し、液液界面のSHG-CD装置を開発した。これらの方法により、液液界面におけるキラル分離、キラル検出、キラル合成に関連する、新たな「液液界面キラル化学」が進展するものと期待される。ポルフィリンの集合体を示す新規なキラリティーの他、フタロシアニン誘導体においても、水溶液界面ではバルク相中とは異なる構造のキラル集合体が形成することを見い出している。

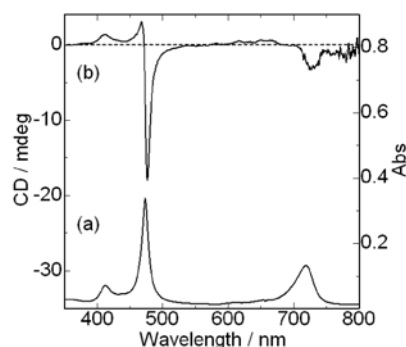


図1 界面ポルフィリン集合体のCDスペクトル(b)と吸収スペクトル(a)

1.2 表面増強ラマン法による界面ナノ微粒子の表面異方性解析

液液界面に吸着した銀ナノ微粒子の表面増強ラマンスペクトルより、ナノ微粒子表面に吸着するオレイン酸イオンは、有機相側ではカルボキシル基で、水相側ではエチレン基で吸着していることが示された。液液界面におけるドデカンチオールとの結合した銀ナノ微粒子の表面においても、ドデカンチオールの密度が低い場合は、ゴーシュ型のドデシル基が多く、水相側からのイオン吸着が起こり易いことが示された。

1.3 液液界面における単一分子の横拡散速度と反応速度

液液界面に吸着した蛍光性単一分子の横方向の拡散速度を、全内部反射フォトンカウンティング蛍光法により計測し、界面ナノ領域の粘性解析、および単分子の反応の直接計測を可能とした。界面での拡散速度は、その分子構造に依存し、疎水基の割合が高い場合は有機相の粘性を、低い場合は水相の粘性を反映することが示唆された。

1.4 液液界面抽出反応への磁場効果

希土類イオンの一種であるサマリウム (III) イオンを、シュウ酸溶液から β -ジケトンで抽出する際、磁気力の作用により抽出速度が促進されることを発見した。これは、水が反磁性であるのに対して、サマリウムは常磁性イオンであるため、水溶液内で生じたシュウ酸錯体の微小な集合体が界面方向に磁気泳動するためである。

2. 光・電場・磁場の微小作用力を用いる新しい分析法の開発

2.1 磁気泳動による単一液滴界面の磁化率計測

水溶液中に分散したマイクロメートルレベルの単一有機液滴の内部と界面の磁化率を同時に測定する方法を開発した。この方法により、水溶液中の2-フルオロトルエン液滴表面の Dy(III)-ラウリン酸錯体の磁化率と界面濃度が測定された。

2.2 磁気質量分析法の原理開発

今日の質量分析法はイオン化が必須であり、分子量の極めて大きな生体分子や、分子集合体の測定にはほとんど適用できない。我々はイオン化の不要な、しかも大気中で、細胞レベルの微粒子まで測定できる新規な磁気質量分析法の原理を提案した。大気中において、微小な水滴の磁化率と質量を同時に計測できた。

2.3 レーザー光泳動による血球細胞のフロー分離

水溶液中における赤血球細胞のレーザー光泳動速度が、白血球よりも速いことを見出し、それを用いる血球細胞のマイクロフロー分離法を開発している。

2.4 電磁泳動力を用いる新しい分析法の開拓

微粒子を含む水溶液に磁場と電流を作用させると、微粒子に電磁浮力が働く。これを用いて、酵母細胞表面のマンノース鎖とコンカナバリン A との単一結合力の測定に成功した。

最近の研究成果

- 1) Total internal reflection second-harmonic generation spectrometer system optimized for the liquid/liquid interface, K.fujiwara , H. Monjushiro , H . Watarai, *Rev.Sci.Instrum.* 76, 023111-1-5 (2005).
- 2) New principle of electromagnetophoretic adsorption-desorption microchromatography, Y. Iiguni and H. Watarai, *J. Chromatogr. A*, 1073, 93-98 (2005).
- 3) Lactone cleavage reaction kinetics of rhodamine dye at liquid/liquid interfaces studied by micro-two-phase sheath flow/two-photon excitation fluorescence microscopy, T. Tokimoto, S. Tsukahara and H. Watarai, *Langmuir*, 21, 1299 (2005).

相関分子集団システムの熱科学的研究

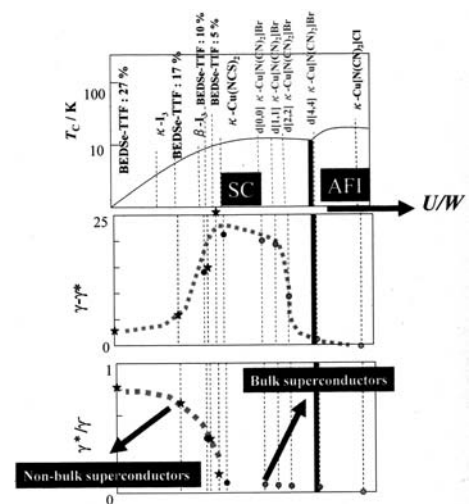
大学院理学研究科・化学専攻

中澤 康浩 (5396) nakazawa@chem.sci.

多数の分子が凝集して形成された分子集団系では、構成分子の間に様々なタイプの相互作用が働き独自の集団機能が発現する。ファンデルワールス相互作用から始まり、疎水結合、長距離的なネットワークを形成する水素結合など、その強さ、形態も様々である。しかし、それが故に、形成されるシステム機能の多様性、変化の可能性は豊富なものとなり、各種の量子力学的な姿があらわれる。このような集団現象を定量的に評価するためには熱を主体とした実験技法が重要である。特に、凝集体中の電子が集団効果を引き起こす系では、揺らぎや非線形効果、さらには均質な系の中で生じる不均一現象をあたえ、その熱力学的な性質に興味もたれる。本研究グループでは分子性システムのもつこのような特性を、熱的な手法を中心とした物性物理化学的な観点から研究をおこなう。

1. 分子性化合物での強相関超伝導現象の熱科学的研究

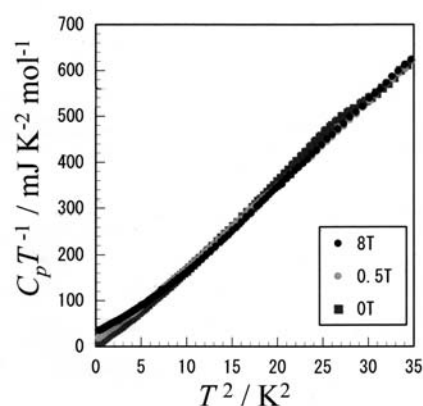
分子性化合物では柔らかい格子の中で、相互作用しあう電子の集団が様々な相転移をひき起こす。その中で興味深い現象のひとつに超伝導現象がある。ドナー性の分子を主体にした電荷移動錯体では、超伝導の発現機構に電子相関効果が大きな役割をもつことが確認されており、本テーマでは、そのような物質系での電子流体としての情報を得るために磁場印加下での熱容量測定を行っている。図に示したのは電子流体の状態密度に比例する電子熱容量係数 γ と超伝導状態中に混在する正常電子流体の状態密度 γ^* の振舞いを様々な物質で調べたものである。この図から超伝導相の中では、Fermi 流体状態と強相関超伝導が本質的に競合し、同一相内で量子力学的な共鳴状態として2流体的になっていることが示唆される。超伝導の本質的な安定性の問題として興味深い現象である。このような問題は、分子間の相互作用が強く、秩序構造クラスターを作り出す液体状態とよく似た性質であり、局所的に働く強い相関効果が本質的に不均一状態を出現させていると考えられる。



2. H₂O 分子を含む超伝導体, 磁性体の熱力学的特性

結晶格子中に水を含む分子性化合物は, ①水素結合ネットワークの広がりや結晶構成の上で重要である ②含有量の制御によって物性をコントロールすることができる可能性がある ③比較的変容しやすい格子構造であり, 系の秩序化度を制御できる可能性など電子系の物性制御に重要であるなどの特徴をもつ。本課題では, このような含水の分子性化合物, 特に超伝導や興味のある磁性現象を示す化合物をターゲットにし, その熱力学的な特性を研究している。

図に示したのは, 分子性超伝導体である κ -(BEDT-TTF)₂Ag(CN)₂H₂O の熱容量の温度変化である。この物質はドナー分子である BEDT-TTF 分子が二次元のシート状に配列し, その間に対アニオンと H₂O が配列する臨界温度 5K の超伝導体である。超伝導転移点付近に熱異常をみることができるが, 同時に低温領域での格子熱容量が結晶の冷却速度により違いを見せる。さらにドナー分子の重水素化によって転移温度が上昇する傾向をみせる。結晶中の H₂O の構造的, 物性的な役割解明, さらに磁気的な性質の制御に興味をもたれる。



3. 分子性化合物の物性物理化学的理解にむけた微量熱容量計測開発

物質開発研究の飛躍的な発展とともに, 従来では考えられなかった複雑化合物, 人工制御物質の合成が可能になっている。しかし, これらの新規材料は, 特殊環境, 非平衡状態で合成されることが多く, 大量均一試料の作成が困難である。本研究では mg, μ g オーダーの微小単結晶試料を用いたマイクロカロリメトリーの開発と, その特殊環境下での測定開発を進めている。①センサー, ヒーター技術の開発 ②強磁場下, 極低温下など特殊環境下計測の開発 ③微小単結晶熱容量測定技術の開発と応用などを進めている。課題 1,2 と結びつけたかたちで分子性化合物, 特に水素結合が電子物性発現にかかわっている系での熱力学的理解を進めていく。

最近の研究成果

- (1) A. Naito, Y. Nakazawa, K. Saito, H. Taniguchi, K. Kanoda, and M. Sorai, "Anomalous Enhancement of Electronic Heat Capacity in the Organic Conductors κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{3- δ} X₈ (X=Br, Cl)", *Phys. Rev. B*, 71, 054514 1-4 (2005).
- (2) Y. Nakazawa, W. Hoffman, J. S. Miller, and M. Soari, "Low-Temperature Heat Capacity of the Mn(III)-porphyrin-TCNE ferromagnetic complexes, [MnTXPP][TCNE]₂PhMe(X=Cl, Br)", *Solid State Commun.*, 135, 71-76 (2005).
- (3) K. Okuma, T. Fujisaki, Y. Nakazawa, K. Saito, and M. Oguni, "Unusual Low-Temperature Thermodynamic Properties of Pellet Samples of (DMe-DCNQI)₂M (M=Ag, Li)", *J. Calorimetry and Therm. Analysis*, 81, 587-590(2005).

水素結合ネットワーク系の非線形光学効果と 化学反応の量子化学計算による研究

大学院基礎工学研究科・物質創成専攻・化学工学領域

中野 雅由 (6265) mnaka@cheng.es.

高橋 英明 (6267) takahashi@cheng.es.

水分子間の相互作用を特徴づけている水素結合は、水分子にとどまらず様々な物質系の構造安定性、機能発現、反応制御に重要な役割を果たしている。水素結合の柔らかい性質に注目し、水素結合ネットワークをもつ分子系および分子集団系の非線形光学特性や水溶液や生体分子のような凝縮相中の化学反応の解析を通して、基底および励起状態が関与するダイナミクスを解明する。これらは水素結合を利用した新規量子機能材料、生体機能材料、凝縮相反応設計のための基礎研究としても極めて重要である。

1. 水素結合ネットワーク系の非線形光学特性の研究

1.1 非線形光学効果とは

非線形光学 (NLO) 現象は、レーザーなどの強い電場により誘起される分子の高次の分極 (外場に非線形的に依存する項) - 超分極率 - に起因する現象で、波長変換、多光子吸収など様々なレーザーと物質の相互作用において見られる。一般に外部電場 F が加わった分子系の分極 p は、外部電場のべき級数で展開できる (式 (1))。この F の各次の項は、実験で観測される物理的な現象に対応し、その係数 (α (分極率), β (第一超分極率), γ (第二超分極率)) が各々の過程に起因する現象を特徴づける。

$$p = \alpha F + \beta FF + \gamma FFF + \dots \quad (1)$$

NLO 物質は、波長変換材料、NLO 分光、多光子吸収を利用した極微細加工、3次元光メモリなどの光情報素子、光増感反応を使用した医療 (フォトダイナミックセラピー) などの幅広い分野で応用が期待されている。

1.2 非線形光学物質の量子設計

NLO 現象を記述する分子の超分極率は、量子化学計算により、分子の基底および励起状態の各物性量が求まれば計算できる。大きな NLO 効果を得るためには、大きな超分極率が必要であり、そのための分子設計指針や構造・特性相関が理論的、実験的に盛んに研究されてきた。特に、柔らかい電子系をもつ π 電子共役系が大きな NLO 効果を示すことが予測され、現在まで様々な物質が研究されているが、実用化に必要な条件を満たしているものは少ないのが現状であり、さらなる探索が望まれている。我々は、未開拓の開殻分子系の γ が従来のものに比べて非常に大きくなることを理論から予測し、そのモデル分子系を提案し、高精度量子化学計算により予測が正しいことを確かめている。最近、鎌田らによる実験により、これらの系が従来の系に比べて非常に大きな二光子吸収 (TPA) 断面積 (無

置換炭化水素系で最大級)をもつことが判明した(図1参照)。

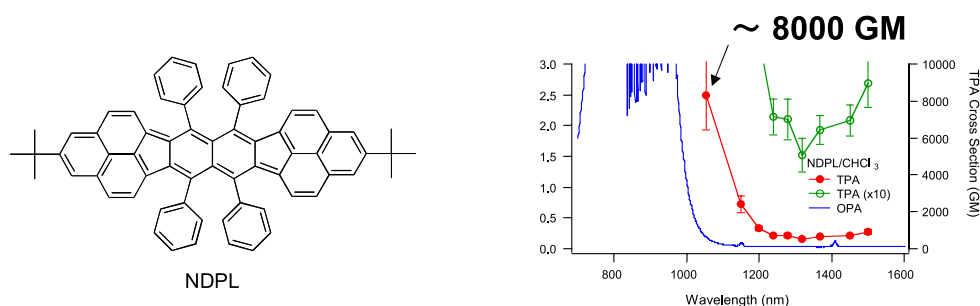


図1. 縮環フェナレニルラジカル系とTPAスペクトル

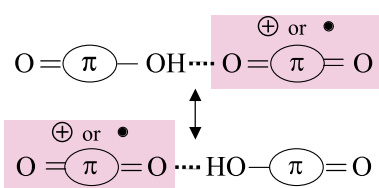


図2. 分子間水素結合系

本研究では、新たに水素結合を含む開殻および荷電分子集団系におけるNLO特性を理論・計算により検討する。これらの系は水素結合の切り替わりにより各分子の荷電/スピン状態が変化し(図2)、大きなNLO特性の変化を引き起こす可能性があり、将来の制御可能NLO材料の基礎研究として重要である。

2. 凝縮相中の化学反応

2.1 超臨界水中の化学反応

超臨界水のような低密度の熱水中においても、相当数の水素結合が残存していることが、確認されている。溶質と水分子間の水素結合鎖は、高速にプロトンを輸送するという重要な機能を持つ。量子化学計算により、超臨界水中でもこのプロトン移動により活性化エネルギーが大幅に減少することが分かった。これは、熱力学条件をパラメータにすることによって、反応の制御が可能であることを示唆するものであり、今後の発展が期待できる。

2.2 生体分子と水との関わり

タンパク質のもつ特異な機能は、その高次構造と本質的に深い関係がある。水とタンパク質の相互作用によってタンパクの高次構造が決定されていることから、水を単なるゆりかごとしての媒質と考えることは出来ない。量子化学と統計力学の理論をカップルした新しい方法により、代謝過程に関する補酵素FAD(flavin adenine dinucleotide)について、生体反応に対する水の役割を分子論的に明らかにする。

最近の研究成果

- (1) M.Nakano, I. Shigemoto, S. Yamada and K. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.*, 103, 4175-4191 (1995).
- (2) M. Nakano, H. Nagao and K. Yamaguchi, *Phys. Rev. A*, 55, 1503-1513 (1997).
- (3) M. Nakano, R. Kishi, et al. *J. Phys. Chem. A*, 109, 885-891 (2005)
- (4) M. Nakano, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 418, 138-143 (2005).
- (5) H. Takahashi, et al. *J. Chem. Phys.*, 121, 3989-3999 (2004).
- (6) H. Takahashi, et al. *J. Chem. Phys.*, 123, 124504-1-9 (2004).

地球内部の水の物理化学と その地球惑星科学における役割

大学院理学研究科・宇宙地球科学専攻

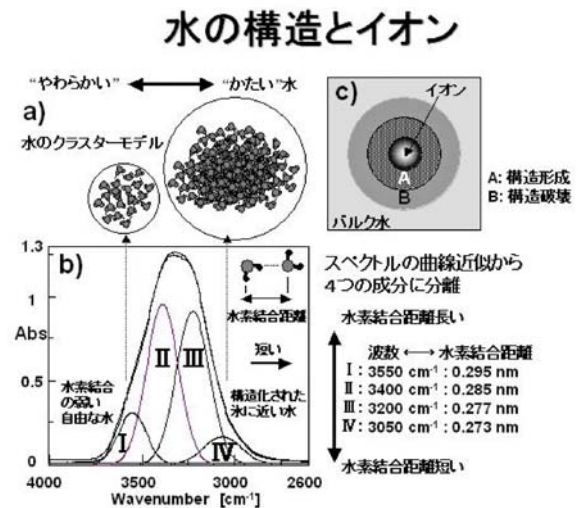
中嶋 悟 (5799) satoru@ess.sci.osaka-u.ac.jp

地球表層の岩石の変形や断層運動・地震活動などのダイナミクス、資源の集積や環境汚染、物質循環などの地球化学的反応の大部分は、岩石中結晶粒界での岩石・水相互作用によって支配されている。そして、その相互作用は結晶粒界薄膜水を介して起こると考えられる。従って、この薄膜水の物理化学的性質を明らかにすることがまず重要である。ここでは、水溶液及び薄膜水の構造とそれに対する溶存物質、温度、鉱物種等の影響を、主に赤外分光法等によって調べる。そして、これらの薄膜水の物理化学的性質が、物質の粘性・強度や拡散の速さ・浸透性、ぬれ特性等に与える影響を評価し、その地球惑星科学における役割を検討する。

1. 水溶液の水素結合構造に対するイオン・温度・固体表面の効果

1.1 水溶液の水素結合構造に対する溶存イオン種・温度の効果

地殻流体の代表として、純水、NaCl、炭酸水溶液などの人工的な水溶液を作成し、減衰全反射(ATR)赤外分光法を用いて、赤外スペクトルを測定し、OH伸縮振動赤外吸収帯の変化を定量的に解析し、流体の構造と性質を調べた。その結果、みかけのピーク位置は、高波数側から順にKCl、NaCl、 $\text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{純水}$ 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 となり、ピーク相対強度比3250/3350は値が大きい方から、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{純水} > \text{NaHCO}_3$ 、 Na_2SO_4 、 $\text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ 、 KCl 、 CaCl_2 の順となり、異なる水溶液の特性を評価することができた。また加熱ATR測定によって、これらの水溶液は200℃までの加熱によって、次第に水素結合距離の伸びたより自由で「やわらかい」構造となることがわかった。



1.2 人工薄膜水の顕微赤外その場観測

様々な物質にはさまれた人工薄膜水(純水)の顕微赤外その場観測を、ユトレヒト大学と共同で行い、物質の種類と方位によって、水の構造化の有無に差がみられた。特に、NaCl結晶にはさまれた人工薄膜水の顕微赤外その場観測では、NaClの結晶方位によって、水の構造化の有無に大きな差がみられた。

2. 地球惑星科学における水の役割

2.1 地震発生帯における水の役割

過去の地震発生帯と考えられるギリシャ・ティノス島変成岩石英中流体包有物については、せん断帯近傍の岩石中は NaCl 流体が、遠方には CO₂ 流体があった。これらを顕微赤外加熱その場観測してみると、これら 2 種の流体の OH ピーク位置の差が温度と共に増大した。従って、これらの岩石が地下で変形した高温条件では、これら 2 種の流体の「やわらかさ」は大きく異なっていたと考えられ、この特性の差が、せん断帯の形成に寄与していた可能性が高い。一方、現在の地震発生帯と考えられるパプア・ニューギニアの変形岩石英中流体包有物については、流体包有物を含む鉱物の形成温度はマトリックスで約 200℃であり、脈などでは約 300℃であり、地下深部から高温流体がもたらされたと推定された。この流体は H₂O-NaCl-CO₂ 流体であり、圧力は 200-300MPa と推定された。現在の地震発生帯は地下 5-8 km であり、この流体の移動が関与しているものと考えられた。以上のように、流体の化学組成、温度による構造とぬれ特性の変化は、地震発生帯の岩石中での変形・断層運動等へ大きな影響を及ぼしていることがわかってきた。

最近の研究成果

- (1) Masuda, K. Haramaki, T., Nakashima, S., Habert, B, Martinez, I. and Kashiwabara, S., (2003)
Structural change of water with solutes and temperature up to 100 C in aqueous solutions as revealed by ATR-IR spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, **57** (3), 274-281.
- (2) De Meer, S., Spiers, C.J. and Nakashima, S. (2005)
Structure and diffusive properties of fluid-filled grain boundaries: An in-situ study using infrared (micro) spectroscopy. *Earth and Planetary Science Letters*, **232**, 403-414.
- (3) Famin, V. and Nakashima, S. (2005)
Hydrothermal fluid venting along a seismogenic detachment fault in the Moresby rift (Woodlark basin, Papua New Guinea). *Geochemistry Geophysics Geosystems (G-Cubed)*, **6**, 1-15.
- (4) Nakashima, S, Spiers, C.J., Mercury, L., Fenter, P. and Hochella, Jr., M.F (2004)
“*Physicochemistry of Water in Geological and Biological Systems. -Structures and Properties of Thin Aqueous Films -*” Universal Academy Press, Tokyo, 281p.

アルコール水溶液中での超高速分子ダイナミクス

大学院基礎工学研究科・物質創成専攻・未来物質領域

長澤 裕 (6242) nagasawa@chem.es.

長藤 昭子

中川佑歌子

宮坂 博 (6241) miyasaka@chem.es.

単純なアルコール類のうち、メタノール、エタノール、プロパノール、*tert*-ブタノールは常温常圧で相分離を起こすことなく無制限に水と混合する。これらの透明な液体は完全に均一に混合しているように見えるが、微視的な分子レベルではどうなのであろうか？図1のように、水にアルコールを混ぜていくと、その粘度は上昇していくが、ある濃度で極大となり、その後は減少していく。このような非線形的な濃度と粘度の関係は液体のどのような分子物性に起因するのであろうか？

一般によく言われることは、水中でアルコール分子はクラスター（分子集団）を形成しているということである。アルコールはアルキル鎖を持つため、その疎水性相互作用で集まり、クラスターを形成する。さらにクラスターの周囲の水分子同士は水素結合ネットワークによりクラスレート（籠状）構造を形成するとも言われている。このような液体構造がもっとも顕著なのがアルコールモル分率 0.2~0.3 あたりであり、これ以上アルコール濃度が高くなると、クラスター同士が会合してクラスレート構造が破壊されて粘度が低下するというのである。つまり、アルコール・水混合溶液は分子レベルでは均一に混合していないことになる。このような不均一な溶媒中で分子運動はどのような影響を受けるのであろうか？

液体中の分子の拡散的な回転緩和時間 τ_r と液体粘度 η の間には Debye-Stoke-Einstein (DSE) の関係 $\tau_r \propto \eta/k_B T$ が成立するとされている。ここで、 T は絶対温度、 k_B はボルツマン定数である。Beddard ら (Nature 294 145-146 (1981)) はクレジルバイオレットという色素分子をアルコール・水混合溶液に溶かし、その回転緩和時間をピコ秒時間分解蛍光異方性解消法で測定した。その結果、アルコール濃度が高い領域では DSE の関係が成立しないことを見出した。このことは、アルコール濃度が高いとクレジルバイオレットはアルコールクラスター中に取り込まれ、その回転緩和は巨視的な粘度の影響を受けないためだと解釈された。

Beddard らの実験は分子運動と溶液の粘度の間に単純な相関がないことを示したが、分子運動には色々な種類があり、様々な時間領域で起こる。クレジルバイオレットの回転緩和時間は 50~330 ピコ秒であるが、それよりも速いものも遅いものもある。一般に、狭い空間で起こる運動ほど短い時間で

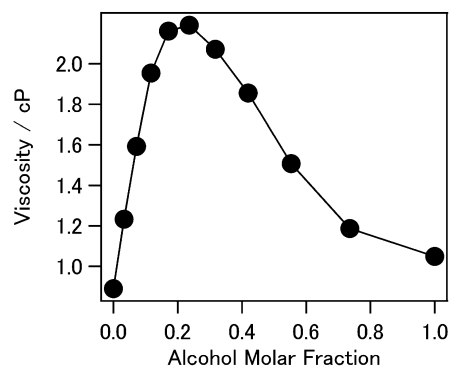


図1. エタノール・水混合溶液のエタノールモル分率と粘度の関係

起こると考えられる。そこで我々は、様々な時間領域で起こる色々な分子運動に関して粘度依存性を測定することにより、液体構造の階層性に関する知見が得られるのではないかと考えた。手始めに、クレジルバイオレットの回転緩和よりも短い時間で起こるマラカイトグリーン (MG) の無輻射失活過程の測定を行った。

マラカイトグリーン (MG) とはトリフェニルメタン色素の一種であり図2のような分子構造をしている。この分子の第一電子励起状態の寿命は極めて短く、しかも溶媒粘度に依存することが知られている。中心炭素回りのフェニル基のねじれ運動が無輻射失活過程とカップリングしているため、粘度上昇によりねじれ運動が遅くなると、励起状態寿命が長くなるのである。

そこで我々は、フェムト秒ポンプ・プローブ分光法で無輻射失活による基底状態の回復過程の観測をエタノール・水混合系について行った。基底状態の回復過程は3成分の指数関数 (2つの減衰と1つのライズ) でフィッティングすることが可能であり、それらの時定数のエタノール中での粘度依存性を図3に示す。一番速い減衰の時定数 (▲) は100 フェムト秒程度であるが、モル分率 (粘度) にはまったく依存しない。この時定数はフェニル基が周囲のエタノール分子と衝突する最初の時間領域にあり、溶媒粘度の影響を受けない。

その後の励起状態における構造緩和に相当するライズ成分の時定数 (□) は0.2~0.7 ピコ秒であるが、モル分率とともに単調に長くなるだけで、図1の粘度のような極大は現れない。励起状態寿命に相当する一番長い2つ目の減衰成分の時定数 (●、0.4~1.2 ピコ秒) が粘度のモル分率依存性に一番近い形をしているが、高アルコール濃度側にその極大がずれている。これらの結果は速い分子運動ほど粘度の依存性を受けないという粘度の時間的階層性を示していると考えられるが、その詳細については以下の論文を参照されたい。現在その他のアルコールについての詳細な実験を行っている。

最近の研究成果

Y. Nagasawa, Y. Nakagawa, A. Nagafuji, T. Okada, H. Miyasaka: "The microscopic viscosity of water-alcohol binary solvents studied by ultrafast spectroscopy utilizing diffusive phenyl ring rotation of malachite green as a probe", *J. Mol. Struct.*, **735-736** 217-223, (2005)

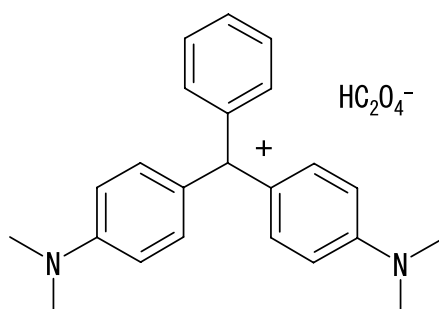


図2. マラカイトグリーン(MG)分子

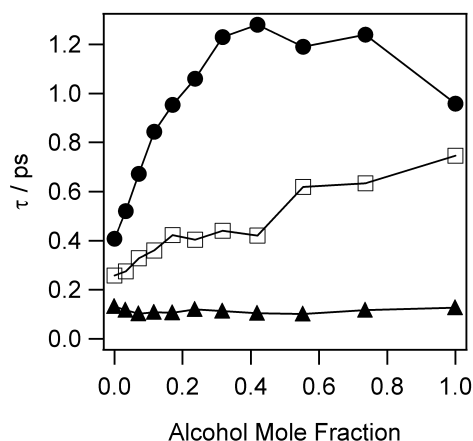


図3. マラカイトグリーン(MG)の基底状態回復の3つの指数関数成分の2つの減衰成分(▲、●)とライズ成分の時定数(□)のエタノールモル分率依存性

水が関与する不均一・非平衡系の構造熱科学的研究

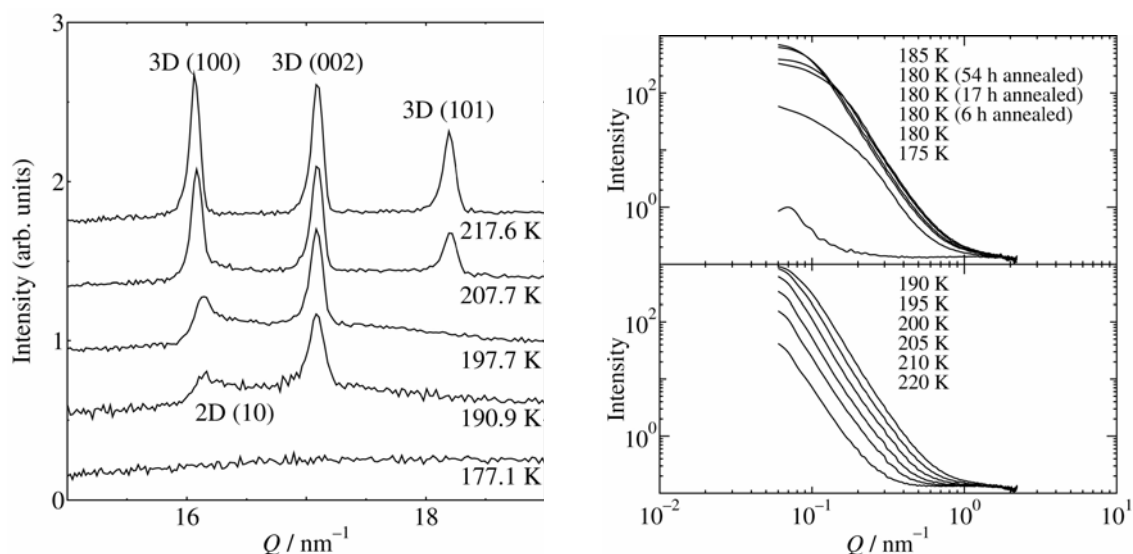
大学院理学研究科・分子熱力学研究センター

稲葉 章 (5523) inaba@chem.sci.osaka-u.ac.jp

氷には現在のところ 13 種の結晶（平衡相）と 4 種のアモルファス（非平衡状態）が存在することが知られている。温度・圧力を変化させたとき、相図をこのように複雑にしているのは特異な水素結合が原因とされる。最近になって水のガラス転移温度に異論が出されたように、水についてはまだまだ未知な部分が多い。水の構造や物性の特異性は、純水のみならず水溶液や包接水和物でも現れ、その本質を究めるために様々な研究が行われている [1, 2]。われわれも種々のタンパクや高分子と水との相互作用を調べるために熱力学的な研究を行っている。ここでは、比較的単純な系として最近手掛けた対象から、グリセロール・水の 2 成分系で得られた構造と熱力学的な知見を紹介する [3, 4]。

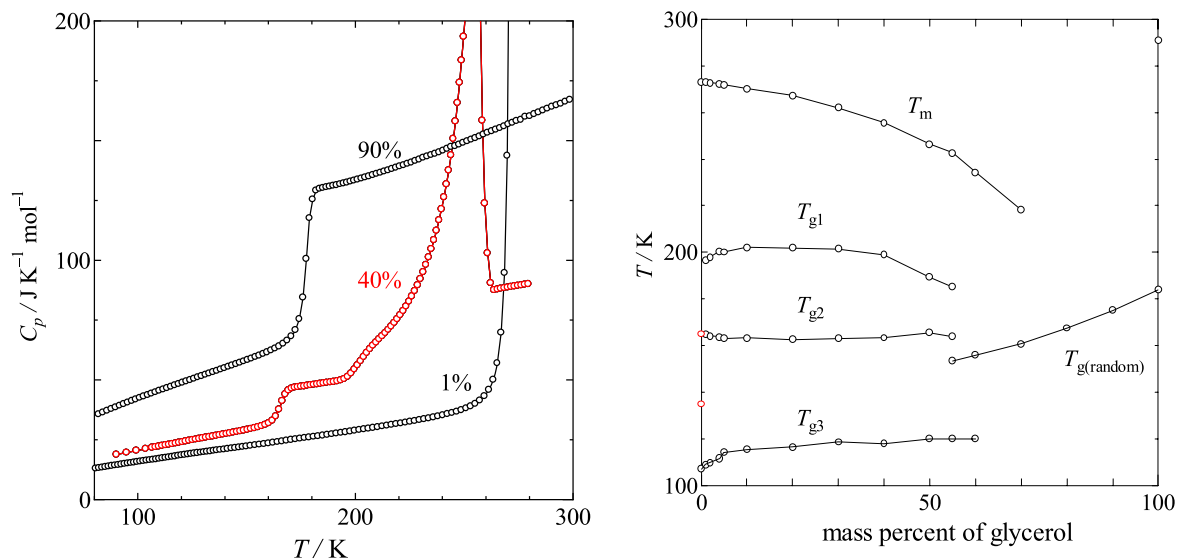
1. 結晶化の初期過程で見いだされた氷の構造の 2 次元性

グリセロールは結晶化させるのが困難な物質として有名で、これに対して水は緩慢な冷却ではガラスにならない。その 2 成分系として、グリセロール濃厚水溶液（55 質量%）を例に、過冷却水溶液からの水（重水）の結晶化を中性子回折と小角散乱で調べた。先ず水溶液を急冷することによりガラス状態を作成し、昇温させたとき過冷却液体からの結晶化に注目したものである。このとき、結晶化の初期過程で構造に 2 次元性をもつ実体が見いだされた [3]。小角中性子散乱でも、結晶化に伴う界面の増加、結晶粒の成長を示す貴重な情報が得られた [4]。



2. 水が関与した 2 成分系非平衡相図

種々の濃度のグリセロール水溶液について熱容量測定を行い、ガラス転移で観測される熱容量のステップと特異な温度ドリフト（自発的な吸発熱現象）を手掛かりに“2成分系非平衡相図”を作成した。高濃度試料では唯一のガラス転移が観測され、純グリセロールと同様、結晶化は見られない。これに対し低濃度試料では多重ガラス転移が観測された。最も低温で観測されたガラス転移は、氷のプロトンの位置の凍結によるものである。0～55 質量%では冷却時の結晶化が関与しており、約 115 K のガラス転移 (T_{g3}) は六方晶氷における H_2O 分子の再配向が凍結することによるものである。そのガラス転移は、グリセロールの濃度増加とともに温度値がわずかに上昇している。すなわち、グリセロール分子が水分子の再配向速度を減少させている。約 163 K に観測されたガラス転移 (T_{g2}) は、共融組成をもつガラス性液体によるものである。最も高温側で観測されたガラス転移 (T_{g1}) は、元の組成に近いガラス性液体によるものと考えている。これら 3 種のガラス転移は互いに独立なアニーリング効果を示すことが分かり、不均一系であることを示している。



最近の研究成果

- (1) O. Andersson and A. Inaba: "Thermal Conductivity of Crystalline and Amorphous Ices and Its Implications on Amorphization and Glassy Water", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**(7), 1441-1449 (2005).
- (2) O. Andersson and A. Inaba: "Unusual Grüneisen and Bridgman Parameters of Low-Density Amorphous Ice and Their Implications on Pressure Induced Amorphization", *J. Chem. Phys.* **122**(12), 124710 (2005). (5 pages)
- (3) A. Inaba, N. Sakisato, A.K. Bickerstaffe and S.M. Clarke: "Two-Dimensional Solids Formed at Interfaces", *J. Neutron Research* **13**(1-3), 87-90 (2005).
- (4) A. Inaba: "Structure and Phase Behavior of 2-D Solids Formed at Interfaces", *Pure Appl. Chem.* **78** (2006) in press.