

令和 5 年 5 月 16 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05428

研究課題名(和文) 磁場効果のアクティブ・コンディションの探求

研究課題名(英文) Exploring active conditions of magnetic field effects

研究代表者

勝木 明夫 (Katsuki, Akio)

信州大学・学術研究院総合人間科学系・教授

研究者番号：70283223

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：機能性ゲルを用い、様々な芳香族化合物をゲル内に取り込ませた。ゲル内の環境変化により、芳香族化合物の凝集状態または分散状態を変化させることができた。用いた機能性ゲルは温度により体積相転移を示すものである。このような系を用いて、芳香族化合物の微結晶、凝集体、エキシマー(ダイマー)、モノマーの状態変化を顕微鏡測定およびスペクトル測定、蛍光寿命測定を行った。ピレンではエキシマーから凝集体(微結晶)へ変化する過程を観測することができた。ゲル中で凝集状態を準安定に存在させることができた。この凝集体の状態がアクティブコンディションと推測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、温度変化による体積相転移を示すゲルを溶媒環境を変化させることができるゲルを用いることで、モノマー、エキシマー(ダイマー)、(凝集体)、微結晶へ変化する過程の手がかりを得ることができた。凝集体の状態に未確定なところがあるが、ゲル中で凝集体を準安定に存在させられる点は学術的に意義がある。申請者らは、この凝集体が磁場効果を活性化させる条件と推測している。この点を解明することで、より低磁場条件で効果的に磁場効果を起こすことができるようになることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Various aromatic compounds were doped into the functional gel. We were able to change the aggregation or dispersion state of aromatic compounds by changing the environment in the gel. The functional gel exhibits a volume phase transition depending on temperature. Microscopic observation, spectral measurement, and fluorescence lifetime measurement elucidated the change of microcrystals, aggregates, excimers (dimers), and monomers of aromatic compounds. In pyrene, we observed the process from excimers to aggregates (microcrystals). We showed the gel made the aggregate state exist metastable. The state of this aggregate was proposed to be the active condition for the magnetic field effects.

研究分野：基礎物理化学

キーワード：磁場効果 ゲル 凝集状態

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超伝導磁石により比較的容易に強磁場が得られるようになったため、強磁場環境における新しい磁場効果が報告され、注目を集めている。申請者らによって、非平衡状態や微小重力状態との相乗効果で磁場効果が顕著に現れることがわかった。申請者らによって有機結晶の磁場配向が見出されて以来、磁場効果の解明が進んでいるが、未だに弱磁場での磁気科学、磁気異方性の小さい無機結晶の磁場配向はほとんど機構が不明である。

2. 研究の目的

本研究では、固液界面に代表される境界面での磁場効果の機構を見出すこと、磁場に特異的に応答するアクティブマターの条件を探ることを目的とした。そこで、“その場”顕微観測を行い、詳細を明らかにする。本研究によって、顕著な磁場効果を引き起こす条件がより明らかになり、対象物質も一般的な反応からナノマテリアルまで幅広く応用できるため、未知の領域が多い磁気科学の基礎理論の明瞭化および一般化につながる。

3. 研究の方法

磁場配向は、分子の磁気異方性に従い、分子が配向すると考えられている。実際には分子が配向すると考えるよりは、分子の集まり(凝集体)が配向することにより引き起こされていることが推測される。そのため、凝集体の大きさ、凝集状態の観測が必要と考えられている。

試行錯誤の結果、温度により体積相転移を示すゲル (poly *N*-isopropylacrylamide (PNIPA) gel) を用い、磁場配向を示す代表的な化合物である芳香族化合物をゲル内に取り込ませた。ゲル内では拡散が抑えられるため、結晶成長等の状態変化が遅くなることが期待される。PNIPA ゲルは、相転移温度を境に、水を多く吸収した膨潤状態と水を放出した収縮状態を可逆的に示し、極性状態環境と無極性環境と大きく変えることができる。さらに、芳香族化合物は蛍光プローブとして用いることができる。

これらの性質を利用して、配向の活性状態の候補を探索した。芳香族化合物として、ナフタレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、テトラセンを用いた。芳香族化合物の状態を顕微観測およびスペクトル測定、蛍光寿命測定を行い、観測を行った。

4. 研究成果

PNIPA の体積相転移による芳香族化合物の状態変化の観測を行ったところ、予想に反して体積が小さい収縮状態でモノマー蛍光、体積が大きい膨潤状態でダイマー由来の蛍光が観測された。ピレンとペリレンでは、エキシマー蛍光が観測された。PNIPA の膨潤と収縮に合わせて、モノマー蛍光とエキシマー蛍光のスイッチングが観測された。この現象について、脱水した収縮状態では、極性が低い状態であるため、芳香族化合物はゲル鎖に分散している状態であると推測される。このため、モノマー蛍光が観測されたと考えられる。これに対し、膨潤状態では、ゲル内に水が入り、極性が高い状態になり、芳香族化合物の溶解度が下がるため、凝集してダイマーができていると推測している。

(Reversible Change between Excimer and Monomer Forms of Perylene Induced by Water Absorption and Dehydration of Poly-N-isopropylacrylamide Gel, *J. Phys. Chem. B*, 125, 2987 - 2993 (2021), A. Hamasaki, K. Kubo, M. Harashima, A. Katsuki, S. Ozeki).

PNIPA ゲル内の芳香族化合物の分布状態の探索の一環として、エネルギー移動の観測を行った。ドナー分子とアクセプター分子をゲル内に共存させて、膨潤ゲルと収縮ゲルで蛍光スペクトル等の比較を行った。アントラセンをドナーとして、テトラセンへのエネルギー移動を観測した。フェルスター型のエネルギー移動の効率は距離に依存することが知られている。脱水した収縮状態では、ほとんどドナー分子であるアントラセンの蛍光しか観測されなかったが、水を含んだ膨潤状態では、テトラセンの蛍光が大部分となった。これらの結果から収縮状態では、アントラセンとテトラセンがゲル鎖に分散しているため、エネルギー移動の効率が低くなっていると推測した。これに対し、膨潤状態ではアントラセンとテトラセンが凝集したため、エネルギー移動の効率が上がったと考えられる。

(Reversible Control of Energy Transfer Efficiency by Using Thermoresponsive Volume-Phase-Transition Gel and Application to Luminescence Chromism, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, accepted).

種々の濃度のテトラセンをドープした PNIPA ゲルを作成した。脱水した収縮状態と水を含む膨潤状態で顕微観測を行ったところ、テトラセンの様々な色や樹枝状形態の凝集体、微結晶の状態が観測された。蛍光スペクトルから、少なくとも3種類の形態があることがわかった。一つは未報告のものである。また粉末 X 線回折から微結晶の確認ができた。ピレンについてもダイマー

から凝集状態に変化していく過程が確認された。この現象に関する実験は、再現性等の確認も含めて継続中である。

以上の結果からゲル中で、磁場効果の活性条件と考えられている凝集状態を準安定に存在させる条件を詰めることができたが、まだ検討の余地があるため、引き続き、実験を行っているところである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 A. Hamasaki, A. Sadohara, H. Nakamura, Y. Takeuchi, A. Katsuki, S. Ozeki	4. 巻 11
2. 論文標題 The graphitization of a highly oriented graphite precursor prepared under a high magnetic field of 6 T	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 025041 1 - 5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/9.0000168	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 A. Hamasaki, K. Kubo, M. Harashima, A. Katsuki, S. Ozeki	4. 巻 125
2. 論文標題 Reversible Change between Excimer and Monomer Forms of Perylene Induced by Water Absorption and Dehydration of Poly-N-isopropylacrylamide Gel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B	6. 最初と最後の頁 2987 - 2993
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c11418	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 浜崎亜富, 久保圭, 原島幹, 勝木明夫, 尾関寿美男
2. 発表標題 PNIPA ゲルの体積相転移を利用した 芳香族系分子の蛍光波長のスイッチング
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浜崎亜富, 久保圭, 原島幹, 勝木明夫, 尾関寿美男
2. 発表標題 PNIPAゲルの体積相転移を利用した芳香族炭化水素の蛍光波長スイッチング
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原島幹, 勝木明夫, 尾関寿美男, 浜崎亜富
2. 発表標題 PNIPAゲル内におけるテトラセン分子の凝集体形成と蛍光スペクトル
3. 学会等名 第72回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浜崎亜富, 佐土原晟斗, 武内裕香, 勝木明夫, 尾関寿美男
2. 発表標題 高配向性グラファイト前駆体を与える黒鉛化プロセスの効率化
3. 学会等名 第15回日本磁気科学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浜崎亜富, 沢越 凌, 大島英明, 勝木明夫, 尾関寿美男
2. 発表標題 温度応答性体積相転移ゲルが実現する発光クロミズム
3. 学会等名 2022年光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浜崎亜富, 大島英明, 沢越 凌, 神田麻緒, 勝木明夫, 尾関寿美男
2. 発表標題 分子間エネルギー移動に起因した相転移クロミズム
3. 学会等名 第73回コロナイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------