

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月27日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23710106

研究課題名（和文） 閉じ込め液体の光化学反応挙動の解明とナノ反応場としての応用

研究課題名（英文） Characterization of photochemical behavior of molecules in confined liquids and their application to nano-reaction field

研究代表者

粕谷 素洋 (KASUYA MOTOHIRO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00582040

研究成果の概要（和文）： 閉じ込め液体中における化学反応特性の理解を目的として、ヘキサデカン中において典型的な2分子反応であるピレンのエキシマー形成・消滅反応の速度を、蛍光分光表面力装置を用いた寿命測定により観測した。これらの反応速度への閉じ込め効果はピレン濃度に依存し、より高濃度であるほど速くなることが分かった。共振ずり測定の結果と合わせて考えると、閉じ込めによる色素の固-液界面への濃縮がこれらの反応速度変化の原因と考えられる。

研究成果の概要（英文）： A fluorescence lifetime and spectrum of pyrene in liquid confined between mica surfaces were measured using the surface forces apparatus fluorescence spectroscopy. Pyrene excimer formation and extinction were investigated from the rise and decay of pyrene emission. These reactions were faster than those in the bulk. The confinement effects on the reactions were discussed on the basis of the results from the resonance shear measurement.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：共振ずり測定、表面力装置、閉じ込め液体、光化学反応、蛍光寿命、ツインパス法、ピレン

1. 研究開始当初の背景

近年のナノサイエンス・テクノロジーの進展に伴い、材料の機能化・微細化が進んでいる。このような機能材料におけるナノ空間内に閉じ込め液体と呼ばれ、分子運動の制限や表面との相互作用によりバルク中とは異なる構造・挙動を示す。

これまで申請者は、表面力測定および所属研究室が開発した共振ずり測定を用いて、シリカ表面間のイオン液体および水の閉じ込めによる構造化、粘性、摩擦・潤滑特性の評価を行ってきた。特にイオン液体については、表面近傍で層状構造が形成され、その粘性が表面間距離の減少に伴い増加することを明らかにしてきた。さらにこれらの特性変化と

マクロな物性との相関について議論し、ナノ閉じ込め空間の特性評価がマクロな系の理解に重要であることを示した。また、申請者は蛍光分光表面力装置を用いて、雲母間に閉じ込められたグリセリン中における蛍光性粘度プローブの寿命の表面間距離による変化を観測することで、閉じ込め液体の局所粘度を評価できることを示してきた。

さらに申請者等は、酸化チタンナノ粒子膜中や相分離による過渡的なナノ構造を持つ液体中といったナノ空間中の液体における分子挙動・化学反応のダイナミクスを研究してきた。前者では、吸着した色素から酸化チタンナノ粒子膜への電子注入・再結合ダイナミクスを観測し、閉じ込められた電解質溶液における溶媒や添加物が与える影響を明らかにした。一方、後者の研究では、温度ジャンプによる液-液相分離開始後の固-液界面において生じる過渡的な液体のナノ構造のサイズ成長ダイナミクスを明らかにし、また形成されたナノ液体中で光重合を誘起することでナノ構造を持つポリマーの作製に成功し、この系がナノ反応場として利用可能であることを示した。

これらの研究経験から、申請者は表面力装置内において精密に表面間距離を制御された閉じ込め液体において光化学反応を誘起し、ナノ反応場として用いるという着想に至った。閉じ込め液体を反応場として利用する場合、色素の濃縮や閉じ込めによる液体構造の変化等により、バルク中とは異なる興味深い化学反応挙動が観測できると期待している。

2. 研究の目的

本研究課題では、閉じ込め液体における表面間距離をナノメートルオーダーで制御しながら蛍光寿命・スペクトルを測定できる蛍光分光表面力装置を用いて、閉じ込め液体中の光化学反応挙動を評価することを目的とした。さらに、表面力・共振ずり測定によって評価した閉じ込めによる溶液の構造化等の特性変化と反応挙動との相関を明らかにし、閉じ込め液体中における化学反応制御の指針を得ることを目指した。これらの閉じ込め液体のナノ反応場としての特性の理解は、電気化学や触媒、生化学等のナノ反応場の関連する多くの研究分野における基礎となり、大きな波及効果が期待できる。

3. 研究の方法

紫外レーザーにより反応が誘起可能な光化学反応用表面力装置(図1)を構築し、典型的な二分子反応であるピレンのエキシマー・ダイマー生成反応を閉じ込め液体中で誘起し、蛍光寿命・スペクトルから反応ダイナミクスを評価し、反応場の特性について調べ

た。また、共振ずり測定により液体の閉じ込めによる構造化等の特性について調べ、これらと閉じ込め液体中の光化学反応挙動との相関について議論した。

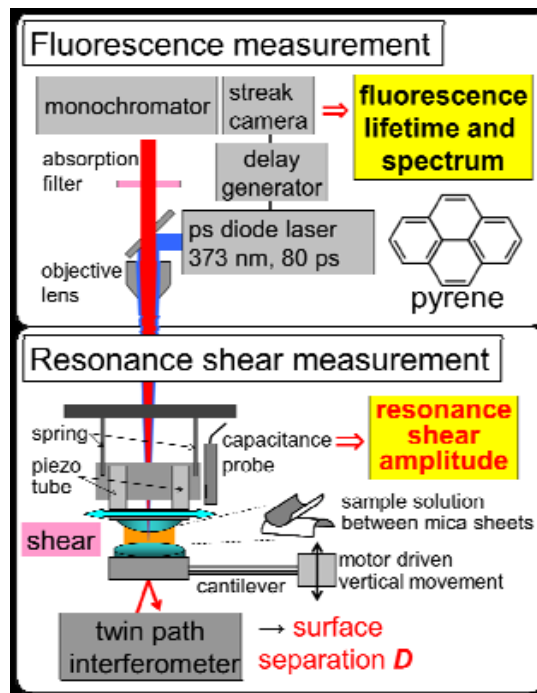


図1 蛍光分光表面力装置の模式図

4. 研究成果

閉じ込め液体中における化学反応特性の理解を目的として、雲母表面間のヘキサデカン中において典型的な2分子反応であるピレンのエキシマー形成・消滅反応のダイナミクスを、蛍光分光表面力装置を用いた寿命測定により観測した。表面間距離 20 nm においてピレンの蛍光スペクトルを測定すると、480

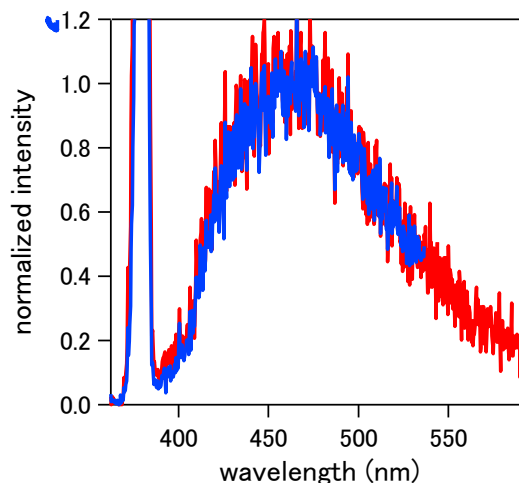


図2 雲母間に閉じ込められたヘキサデカン中のピレン(10 mM)の時間分解蛍光スペクトル。赤:~4 ns 青:~10 ns (表面間距離 20 nm)

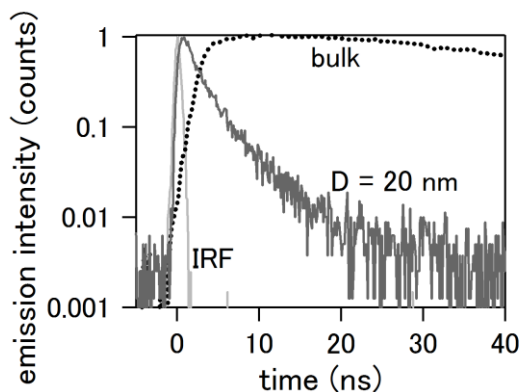


図 3 雲母間に閉じ込められたヘキサデカン中のピレン (10 mM) の波長 480 nm における蛍光減衰曲線 (表面間距離 20 nm)

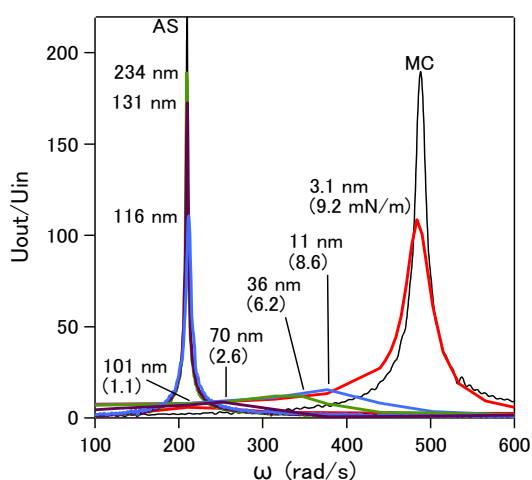


図 4 雲母間に閉じ込められたピレンのヘキサデカン溶液 (10 mM) の共振カーブの表面間距離依存性 (括弧内は負荷)

nm 周辺にエキシマーに特有のブロードな発光ピークが観測された (図 2). このエキシマーの発光波長である 480 nm における蛍光減衰曲線を図 3 に示す. エキシマー形成速度を示す蛍光の立ち上がり時間は 80 ps 以下となり, バルク状態より 2 桁以上速かった. また, その消滅ダイナミクスは 2 成分で 2.6, 12.6 ns となり, バルク状態より速かった. さらに蛍光測定に用いたピレンのヘキサデカン溶液の共振ずり測定 (図 4) により, 液体の構造化が 100 nm 程度の長距離で起こることを見出した. この距離がヘキサデカンの場合 (7 nm 程度) と比べて長距離であることから, ピレンが表面近傍に濃縮されて構造化を誘起していると考えた. このピレンの濃縮によりダイマーが形成されて, ピレンエキシマーの反応速度が速くなる原因となると考えられる.

また本研究ではさらにピレンの濃度を変化させ, 1 mM 以上の濃度では同様のダイナミクスの変化が生じるが, 色素濃度が大きい方が反応挙動に対する閉じ込め効果が大きく

なることを見出した. またピレン濃度 100 μ M では, 反応挙動の変化が起こらず, これは色素の界面における濃縮が起こらないことが原因と考えられる.

以上の結果から, 本研究では閉じ込め環境における液体の構造化と色素の濃縮が化学反応の制御因子として重要であることを示すことができた. この成果は, 閉じ込め液体の反応場として利用に貢献するものである.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. Koji Yamamoto, Naohiro Oyamada, Masashi Mizutani, Zengjian An, Nozomi. Saito, Masahiko Yamaguchi, Motohiro Kasuya, Kazue Kurihara, Two Types of Two-Component Gels Formed from Pseudoenantiomeric Ethynylhelicene Oligomers, *Langmuir*, 査読有, 2012, 28, 11939-11947.

DOI : 10.1021/la302759k

2. Yuko Saito, Motohiro Kasuya, Kazue. Kurihara, Evaluation of pH of Water between Solid Surfaces Using Surface Forces Apparatus Fluorescence Spectroscopy, *Chem. Lett.*, 査読有 2012, 41, 1282-1284.

DOI : 10.1246/cl.2012.1282

3. 梶原剛史, 粕谷素洋, 栗原和枝, 表面力測定, 査読有, *ぶんせき* 2012, 7, 365-370.

4. Daisuke Fukushi, Motohiro Kasuya, Hiroshi Sakuma, Kazue. Kurihara, Fluorescent Dye Probe for Monitoring Local Viscosity of Confined Liquids, *Chem. Lett.*, 査読有 2011, 40, 776-778.

DOI : 10.1246/cl.2011.776

[学会発表] (計 6 件)

1. 川島雅貴, 齋藤由布子, 粕谷素洋, 栗原和枝, 蛍光分光表面力装置を用いたアルミナー水界面の pH 評価, 第 93 回日本化学会年会, 草津 (2013. 3. 22-2013. 3. 25)

2. 川島雅貴, 齋藤由布子, 粕谷素洋, 栗原和枝, 表面力-蛍光複合測定装置を用いたアルミニウム-水界面の pH 評価, 日本化学会東北支部 化学系学協会東北大会, 秋田 (2012. 9. 15-2012. 9. 16)

3. Motohiro Kasuya, Evaluation of Viscosity of Confined Liquid Using

Fluorescence Lifetime Measurement System Based on Twin-path Surface Forces Apparatus; Australia-Japan Colloaboration Workshop Colloid and Materials Science, Sendai, Japan (2012. 5. 19-2012. 5. 20).

4. Motohiro. Kasuya, Masaya. Hino, Hisho. Yamada, Masashi. Mizukami, Hiroyuki. Mori, Seiji. Kajita, Toshihide. Ohmori, Atsushi. Suzuki, Kazue. Kurihara, Characterization of Water Confined between Silica Surfaces Using Resonance Shear Measurement, IACIS2012, Japan, Sendai, (2012. 5. 13-2012. 5. 18)

5. 齋藤由布子, 粕谷素洋, 栗原和枝, 日本化学会第92春季年会, 表面力-蛍光複合測定による固-液界面の局所的 pH 評価, 横浜 (2012. 3. 25-2012. 3. 28)

6. 齋藤由布子, 粕谷素洋, 栗原和枝, 表面力-蛍光複合測定によるシリカ表面間に閉じ込められた水の pH 評価, 第63回コロイドおよび界面化学討論会, 京都 (2011. 9. 7-2011. 9. 9)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

粕谷 素洋 (Kasuya Motohiro)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：00582040

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：