

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-7. クラスタ
小項目	1-7-12. 液体ジェットによるクラスタ生成と物性

概要（200字以内）

液体中には、時間とともに変化する、不均一なクラスタ構造が形成される。これは低振動数ラマン分光スペクトルによる分子間結合力の測定からも裏付けられている。液体中のクラスタ構造を解明するために、液体ジェット法が開発された。微小液滴を真空部に導入すると、液滴は内部エネルギーを保存したまま断熱膨張し破裂する。その際、液体中に存在したクラスタや分子はその状態を保ったまま個々に解離する。これらクラスタの組成を明らかにすることにより、様々なクラスタ構造が調べられている。

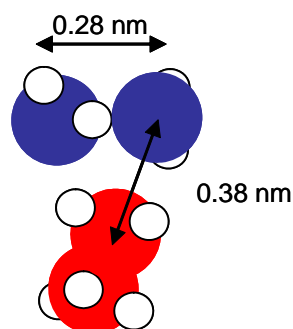


図 疎水基を含む水和殻の構造

現状と最前線

分子科学研究所の西らは、混合溶液中に過渡的に形成されるクラスタを、液体ジェット法を用いて明らかにした。液体に圧力をかけていびつな形状の小孔から噴霧し、微小液滴を形成した。この液滴を質量分析計の真空部に導入すると、液滴は内部エネルギーを保存したまま断熱膨張し破裂する。この際、液体中に存在したクラスタや分子はその状態を保ったまま個々に解離する。これを質量分析することで、液体中のクラスタの分子構成が明らかにした。

痕跡量の水を含むアセトニトリルから液滴を形成し、その質量スペクトルを解析した。スペクトル上には、アセトニトリル分子からなるクラスタのシリーズが観測されたが、質量数 142 のところに、ヒドロニウムイオンの周りにアセトニトリルが 3 分子配位したクラスタも同時に観測された。このクラスタは、ヒドロニウムイオンの 3 つの水素に対して、アセトニトリルが 1 分子ずつ付加したクラスタであり、わずかに負の電荷をもつニトリル基の窒素原子が、正に帯電したヒドロニウムイオンの水素側に配向すると考えられる。このクラスタの構造から、水分子には 4 個のアセトニトリル分子が配位すると考えられる。つまり、2 個のアセトニトリル分子は、水分子の水素原子を介して付着し、残りの 2 個のアセトニトリル分子は、水の酸素原子の電子対軌道方向に、アセトニトリル分子のメチル基を介して付着する。このようなクラスタ構造は、非常に大きな双極子モーメントをもつ。したがって、この構造を中心として、特異な組成をもつ不均一構造が形成されることが明らかになった。

一方、分子数比にして 2000 分 1 という非常に希薄なエタノール水溶液から液滴を作り、質量分析法により、水溶液中に形成されるクラスター構造について調べた。質量スペクトル中には、30~40 個の構成分子のうち数個のエタノール分子を含むクラスターが主に観測された。もとの水溶液の組成と比較すると、クラスター中のエタノールの比率が非常に高く、またサイズの大きなクラスターがより多く観測されることがわかった。この結果は、エタノール水溶液中のエタノールのエチル基が周囲の水分子の水素結合を、疎水性相互作用によりより安定化することを示唆している。

エタノールの濃度を上げていくと、エタノール分子を複数個含むクラスターが多く現れ、エタノールの分子数比が 20 分の 1 を超えると、水分子を含まないエタノールだけのクラスターが主に観測された。また、X 線構造解析と質量分析による組成解析の結果から、エタノールの分子数比が 5 分の 1 では、水とエタノール分子が層状に積み重なった構造が主体になると結論された。

参考文献

1. Japan Nanonet Bulletin 第 132 号
2. 茅幸二、西信之共著 「クラスター」産業図書

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題
水溶液中に形成されるクラスター構造の解明とそのデータベース化
分子分光による水溶液中に形成されるクラスター構造の構造解析
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
溶液中のクラスター構造のダイナミクスの解明
液体物性の解明

キーワード

液滴ジェット、クラスター、疎水性相互作用、不均一構造

(執筆者： 真船 文隆)