

東京大学大学院 新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 26 年度

修士論文

亜リン酸型イオン液体中における セルロースの溶存構造

平成 27 年 1 月 27 日提出

指導教員：柴山充弘 教授

47136031 廣澤 和

CONTENTS

<i>Chapter 1</i>	<i>Introduction</i>	1
1.1	Cellulose Dissolution into Ionic Liquids	1
1.2	Outline	2
	<i>References</i>	3
<i>Chapter 2</i>	<i>Theoretical Background</i>	5
2.1	Basic Theory of Scattering Experiment	5
	2.1.1 Definition of Scattered Intensity	5
	2.1.2 Interference Calculation	6
	2.1.3 Form Factor and Structure Factor in Scattering Intensity	9
2.2	X-ray Structural Analysis for Short Range Order within Amorphous Materials	11
	2.2.1 Scattering Phenomena of X-rays	11
	2.2.2 X-ray Weighted Structure Factor and Radial Distribution Function	15
	2.2.3 HEXRD Experiment	17
	2.2.4 MD Simulations	18
2.3	Small-Angle X-ray Scattering	21
	2.3.1 Dilute Particulate System	21
	2.3.2 Guinier Law	25
2.4	Dynamic Light Scattering	29
	2.4.1 Time Correlation Function	29
	2.4.2 Quasi-Elastic Scattering of Light	30
	2.4.3 Dynamic Light Scattering from Polymer Gel	32
	<i>References</i>	39
<i>Chapter 3</i>	<i>Microscopic Solvation Structure of Cellulose</i>	41
3.1	Introduction	41
3.2	Experimental	42
	3.2.1 HEXRD Experiment	42
	3.2.2 MD Simulations	44
3.3	Results and Discussion	46

3.3.1	HEXRD Experiment	46
3.3.2	MD Simulations	47
3.4	Summary	61
	<i>References</i>	62
<i>Chapter 4</i>	<i>Structure of Cellulose Solutions and Gels</i>	<i>65</i>
4.1	Introduction	65
4.2	Experimental	66
4.2.1	Viscosity Measurement	66
4.2.2	SAXS Experiment	67
4.2.3	DLS Experiment	67
4.3	Results and Discussion	67
4.3.1	Viscosity Measurement	67
4.3.2	SAXS Experiment	68
4.3.3	DLS Experiment	73
4.4	Summary	77
	<i>References</i>	78
<i>Chapter 5</i>	<i>Conclusions</i>	<i>79</i>
<i>Appendix</i>		<i>81</i>
	<i>References</i>	<i>83</i>
	<i>Acknowledgement</i>	<i>85</i>
	<i>Achievement</i>	<i>87</i>

Chapter 1

Introduction

1.1 Cellulose Dissolution into Ionic Liquids

イオン液体とは常温付近で液体となる塩の総称であり、イオンのみからなる液体である。イオン液体は一般に不揮発性、熱安定性、難燃性、高いイオン伝導性など、通常の分子性液体とは全く異なる物性を示すことが知られている。¹ このような特異な溶媒物性を活かした研究が近年多く行われており、有機合成化学、^{2, 3} 電気化学、⁴⁻⁶ 高分子材料科学⁷⁻¹⁰ 等広い分野において新規な溶媒として注目を浴びている。また、イオン種の構造を適切に設計することにより様々な溶媒物性をイオン液体に付加することができ、金属イオン、^{6, 11} 有機分子、^{3, 12} 生体高分子¹³⁻¹⁵ に至るまで様々な溶質をイオン液体に溶解させることが出来る。

このような特徴を活かした研究例の一つとして、イオン液体をセルロースの溶媒として用いる試みがある。セルロースとは樹木の主成分であり、自然界に最も多く存在する多糖類である。このため、セルロースは古くより紙やフィルム、繊維として広く利用されてきており、近年ではセルロースに対して溶解、加水分解等の処理を行うことによりエタノールを生産するバイオマス処理も行われている。しかしながら、自然界に存在するセルロースは分子内、分子間に強固な水素結合ネットワークを形成しており、水や一般的な有機溶媒には溶解しない。このため、セルロースの産業利用においてはその溶解プロセスにおいて高温での加熱、あるいは有毒な溶媒の使用が必要となり、そのエネルギー効率の悪さ、環境負荷の大きさが問題点として挙げられていた。そのような状況下で、イオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, $[\text{C}_4\text{mIm}^+][\text{Cl}^-]$ がセルロースを穏和な条件下 (100 以下) で迅速に溶解することが Rogers らにより報告され、イオン液体が新規セルロース溶剤として注目され始めている。¹⁶ Rogers らの報告以降セルロースを溶解するイオン液体の開発が試行錯誤的に行われ、^{17, 18} 最近では亜リン酸型イオン液体が室温下でセルロースを溶解することが大野らにより報告されている。¹⁹ 特に、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ は室温で 2-4 wt%、45 °C の加熱で 10 wt% のセルロースを溶解し、現段階で最も高いセルロース溶解能を持つイオン液体であるといえる。これらのイオン液体は、高いセルロース溶解能に加えて不揮発性、熱安定性といったイオン液体特有の物性を併せ持つため、セルロースの溶媒として用いたイオン液体を回収、再利用することも可能となる。このため、イオン液体はセルロースの産業利用、特にバイオマス変換の効率を大きく向上させると期待されている。²⁰

しかしながら、イオン液体がセルロースの水素結合ネットワークを切断する機構、あるいはイオン液体中でのセルロースの溶存構造に関する構造化学的研究はほとんど存在せず、イオン液体の開発も系統的というよりはむしろ試行錯誤的に行われているのが現状である。セルロース分解反応の最適化や、より高いセルロース溶解能を持つイオン液体を系統立てて進めるためにはセルロース/イオン液体系に対する詳細な構造研究が必要不可欠である。本研究では散乱実験を基軸としてセルロース-イオン液体間相互作用やセルロースの溶存構造を調べ、イオン液体に特有なセルロース溶解現象を分子レベルで明らかにすることを目的とする。

1.2 Outline

本論文では、現段階で最も高いセルロース溶解能を有するイオン液体である $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ をセルロースの溶媒として選択し、セルロース/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 溶液の構造を数Å ~ 数十nm の広いサイズスケールで調べた。まず、本研究において最も重要な位置を占める散乱実験による構造解析法の概略を第2章に述べた。次いで、第3章では高エネルギー X 線回折実験と MD シミュレーションによってセルロース- $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 間相互作用を原子間相関レベルで明らかにした。第4章では粘度測定、小角 X 線散乱実験、動的散乱実験により数 nm ~ 数十 nm スケールでのセルロースの溶存構造、凝集構造を調べた。最終的に第3章、第4章で得られた広いサイズスケールでの構造情報を基に、より効率よくセルロースを溶解するためのイオン液体の構造設計の方向性を指し示した。

References

- [1] T. Welton. *Chem. Rev.*, Vol. 99, p. 2071, 1999.
- [2] A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, P. B. McCormac, and K. R. Seddon. *Org. Lett.*, Vol. 1, No. 7, p. 997, 1999.
- [3] C. Chiappe and D. Pieraccini. *J. Phys. Org. Chem.*, Vol. 18, p. 275, 2005.
- [4] M. C. Buzzeo, R. G. Evans, and R. G. Compton. *Chem. Phys. Chem.*, Vol. 5, p. 1106, 2004.
- [5] M. Galinski, A. Lewandowski, and I. Stepniak. *Electrochem. Acta*, Vol. 51, p. 5567, 2006.
- [6] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, N. Kihira, M. Watanabe, and S. Terada. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, p. 1513, 2006.
- [7] T. Ueki and M. Watanabe. *Chem. Lett.*, Vol. 35, p. 964, 2006.
- [8] T. Ueki and M. Watanabe. *Langmuir*, Vol. 23, p. 988, 2007.
- [9] T. Kato. *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 49(43), p. 7847, 2010.
- [10] K. Fujii, H. Asai, T. Ueki, T. Sakai, S. Imaizumi, U. Chung, M. Watanabe, and M. Shibayama. *Soft Matter*, Vol. 8, No. 6, p. 1756, 2012.
- [11] S. Dai, Y. H. Ju, and C. E. Barnes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, No. 8, p. 1201, 1999.
- [12] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, and R. D. Rogers. *Chem. Commun.*, Vol. 16, p. 1765, 1998.
- [13] R. Madeira Lau, F. Van Rantwijk, K. R. Seddon, and R. A. Sheldon. *Org. Lett.*, Vol. 2, No. 26, p. 4189, 2000.
- [14] F. Rantwijk and R. A. Sheldon. *Chem. Rev.*, Vol. 107, p. 2757, 2007.
- [15] M. Moniruzzaman, N. Kamiya, K. Nakashima, and M. Goto. *Green Chem.*, Vol. 10, p. 497, 2008.
- [16] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, pp. 4974–4975, 2002.
- [17] Y. Fukaya, A. Sugimoto, and H. Ohno. *Biomacromolecules*, Vol. 7, No. 12, p. 3295, 2006.
- [18] N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M. L. Maxim, H. Rodriguez, and Robin D. Rogers. *Green Chemistry*, Vol. 11, No. 5, p. 646, 2009.
- [19] Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, and H. Ohno. *Green Chem.*, Vol. 10, p. 44, 2008.
- [20] M. Abe, Y. Fukaya, and H. Ohno. *Green Chem.*, Vol. 12, pp. 1274–1280, 2010.

Chapter 2

Theoretical Background

2.1 Basic Theory of Scattering Experiment

散乱実験とは、物質に光や粒子線といったプローブを照射して得られる散乱像から物質の構造情報を得る実験手法である。光や粒子線は物質との相互作用により散乱され、その機構はプローブの種類によって全く異なる。例えば、X線は自由電子との相互作用によって散乱され、中性子は原子核との相互作用によって散乱される。しかしながら、各点において生じた散乱波同士の干渉についてはプローブの種類によらず共通の理論により説明することができる。本節ではまず、散乱波同士の干渉によって生じる散乱パターンと物質の内部構造との関係について簡単に述べることにする。¹

2.1.1 Definition of Scattered Intensity

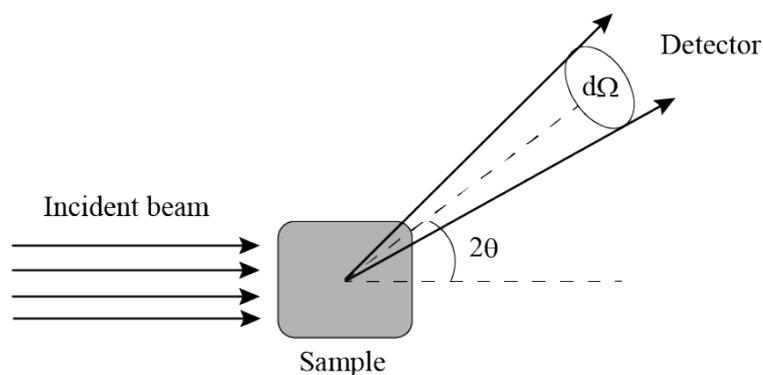


Fig. 2.1: Basic geometry of scattering involving the incident plane wave, the sample, the scattered spherical wave, and the detector.

はじめに、物質からの散乱強度の定義について述べる。典型的な散乱実験における入射波、試料、検出器の位置関係を Fig. 2.1 に示した。通常、散乱実験において波源から散乱体までの距離は波長に対して非常に大きく、入射波は平面波とみなすことができる。平面波の強度を表す際には、単位面積、単位時間あたりに入射する粒子（フォトン、中性子など）の個数であるフラックス、 J という物

理量が用いられる。ここで、 J は波の振幅 A の二乗に比例し、

$$J = |A|^2 = A^* A \quad (2.1.1)$$

と表される。また、ある点において生じた散乱波は球面波とみなすことができる。散乱波の強度を表す際には、球面波のフラックス、 J を「単位面積あたり」ではなく「単位立体角 $d\Omega$ あたり」に入射する粒子数と定義することによって、散乱が起こった点から測定点までの距離に関係なく J を評価することが可能になる。多くの場合、散乱実験において重要となるのはある散乱角 2θ における散乱強度であり、これを評価するために微分散乱断面積と呼ばれる量が用いられる。微分散乱断面積は散乱波のフラックス J_s と入射波のフラックス J_0 を用いて以下のように定義される。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{J_s}{J_0} \quad (2.1.2)$$

また、 J_0 は平面波のフラックス、 J_s は球面波のフラックスを表すため、微分散乱断面積は面積の次元を持つことになる（これは「微分散乱断面積」という名の由来でもある）。この微分散乱断面積の散乱角依存性を測定することによって物質の構造を得ることが可能となる。以降の節においては微分散乱断面積と物質の構造との関係について述べる。「散乱強度」という用語の意味するところは上述の微分散乱断面積と同義であり、本論文においてもこの意味で用いることとする。

2.1.2 Interference Calculation

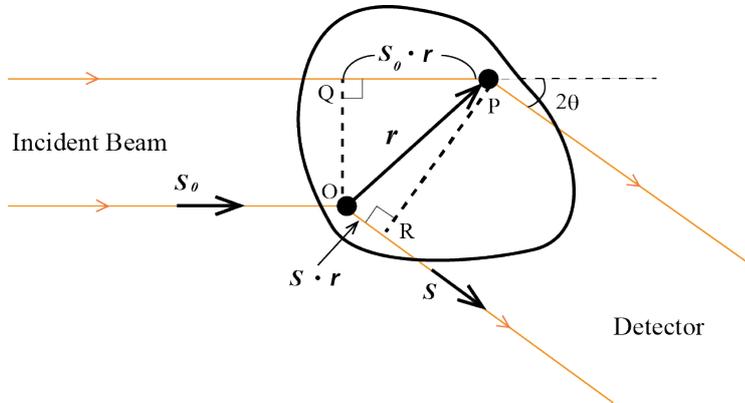


Fig. 2.2: Scattering geometry of the path length difference. S_0 and S are the unit vectors of incident beam and scattered waves, respectively.

ここでは、プローブと物質との間でエネルギー授受がない、すなわち入射波と散乱波が同一の波長を持つ弾性散乱を仮定し、散乱波同士の干渉を考える。まず簡単のために、Fig. 2.2 に示すように、入射波の単位ベクトルを S_0 、波長を λ とし、原点 O と、 O から r はなれた点 P の 2 点から生じる散乱波の干渉を考える。検出器は O, P から十分に離れた位置におき、その方向を表す単位ベクトルは S とする。散乱が起こる際に位相の変化がないとすると、 O, P から生じた散乱波の位相差 $\Delta\phi$ は、行路差 δ を用いて

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} \quad (2.1.3)$$

と表される。Fig. 2.2 において $QP = S_0 \cdot r$, $OR = S \cdot r$ であるから、光路差 $\delta = S_0 \cdot r - S \cdot r$ であり、下式が成り立つ。

$$\begin{aligned}\Delta\phi &= \frac{2\pi}{\lambda} (S_0 \cdot r - S \cdot r) \\ &= -\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\end{aligned}\quad (2.1.4)$$

ここで、 \mathbf{q} は散乱ベクトルであり、

$$\mathbf{q} \equiv 2\pi \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda}, \quad \delta \equiv \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}\quad (2.1.5)$$

である。散乱ベクトル \mathbf{q} は入射波、散乱波の方向と波長の情報を含んでおり、散乱実験において最も重要なパラメータである。また、散乱角 2θ に対して、散乱ベクトルの大きさは以下のように与えられる。

$$|\mathbf{q}| = q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}\quad (2.1.6)$$

今、点 O において生じた散乱波 $A_1(x, t)$ を球面波とみなし、振動数を ν として次のように書き表すこととする。

$$A_1(x, t) = A_0 b \exp \left[2\pi i \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \right]\quad (2.1.7)$$

ここで、 A_0 は入射波の振幅であり、 b は散乱の起こりやすさを表すパラメータである。また、散乱波が伝播する方向を x とした。先述のように入射波は平面波とみなされるため、 b は長さの次元をもち、散乱長と呼ばれる。また、点 P において生じた散乱波 $A_2(x, t)$ は $A_1(x, t)$ に対して $\Delta\phi$ だけ位相が遅れているため、

$$\begin{aligned}A_2(x, t) &= A_1(x, t) \exp [i\Delta\phi] \\ &= A_0 b \exp \left[2\pi i \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \right] \exp [-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}]\end{aligned}\quad (2.1.8)$$

と書き表される。したがって、点 O, P から生じた散乱波の足し合わせとして検出器に届く波 $A(x, t)$ は

$$\begin{aligned}A(x, t) &= A_1(x, t) + A_2(x, t) \\ &= A_0 b \exp \left[2\pi i \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \right] (1 + \exp [-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}])\end{aligned}\quad (2.1.9)$$

となる。この $A(x, t)$ に基づいてフラックス $J(\mathbf{q})$ を求めると、下式を得る。

$$\begin{aligned}J(\mathbf{q}) &= |A(x, t)|^2 \\ &= A_0^2 b^2 (1 + \exp [i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}]) (1 + \exp [-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}])\end{aligned}\quad (2.1.10)$$

ここで、 t, x に依存する項は打ち消されている。このため、これらの項を省略し、式 (2.1.9) を以下のように書き換えることが可能になる。

$$A(\mathbf{q}) = A_0 b (1 + \exp [-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}])\quad (2.1.11)$$

ここまでは、2つの点 O, P からの散乱波の干渉を考えていたが、 N 個の点からの散乱を想定した際は式 (2.1.11) を以下のように拡張する必要がある。

$$A(\mathbf{q}) = A_0 b \sum_{j=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j] \quad (2.1.12)$$

ここで、 \mathbf{r}_j は j 番目の散乱点の位置を表す。さらに、散乱点の数が十分に多く、その分布が連続的であるとみなすことが出来るとき、式 (2.1.12) における和は積分で置き換えられる。位置 \mathbf{r} における体積要素 $d\mathbf{r} = dx dy dz$ に存在する散乱点の数を $n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ と書くと、式 (2.1.12) は以下のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}) &= A_0 b \int_V n(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= A_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

積分記号の添字 V は、積分を被照射体積全体にあたって行うことを意味する。式 (2.1.13) は散乱波の振幅 $A(\mathbf{q})$ は散乱長密度分布 $\rho(\mathbf{r}) = bn(\mathbf{r})$ の Fourier 変換に比例することを意味しており、この関係は散乱プロファイルを解釈する上で最も重要となるものである。この時、散乱強度 $I(\mathbf{q})$ (微分散乱断面積) は以下のように表される

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= \frac{J(\mathbf{q})}{J_0} \\ &= \left| \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \right|^2 \end{aligned} \quad (2.1.14)$$

式 (2.1.14) において、入射波の振幅 A_0 は打ち消されており、 $I(\mathbf{q})$ の表式には現れていない。したがってこれ以降 A_0 を省略し、規格化された $A(\mathbf{q})$ の表式として以下の式を用いることとする。

$$A(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \quad (2.1.15)$$

この表式を用いて式 (2.1.14) を以下のように書きなおす。

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= |A(\mathbf{q})|^2 \\ &= \left[\int_V \rho(\mathbf{u}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}] d\mathbf{u} \right] \left[\int_V \rho(\mathbf{u}') \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}'] d\mathbf{u}' \right] \\ &= \int \left[\int \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d\mathbf{u} \right] \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \int \Gamma_\rho(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.1.16)$$

ここで、 $\mathbf{r} = \mathbf{u}' - \mathbf{u}$ とした。 $\Gamma_\rho(\mathbf{r})$ は

$$\int \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d\mathbf{u} \quad (2.1.17)$$

で定義される、 $\rho(\mathbf{r})$ の自己相関関数である。位置 \mathbf{r} における密度の、 ρ_0 からの変位 $\eta(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0$ の自己相関関数

$$\Gamma_{\eta}(\mathbf{r}) = \int \eta(\mathbf{u})\eta(\mathbf{u} + \mathbf{r})d\mathbf{u} \quad (2.1.18)$$

を用いて $\Gamma_{\rho}(\mathbf{r})$ を書き直すと、

$$\begin{aligned} \Gamma_{\rho}(\mathbf{r}) &= \int [\eta(\mathbf{u}) + \rho_0][\eta(\mathbf{u} + \mathbf{r}) + \rho_0]d\mathbf{u} \\ &= \int \eta(\mathbf{u})\eta(\mathbf{u} + \mathbf{r})d\mathbf{u} + \rho_0^2 \int d\mathbf{u} + \rho_0 \int \eta(\mathbf{u})d\mathbf{u} + \rho_0 \int \eta(\mathbf{u} + \mathbf{r})d\mathbf{u} \\ &= \Gamma_{\eta}(\mathbf{r}) + \rho_0^2 V \end{aligned} \quad (2.1.19)$$

が得られ、これを式 (2.1.16) に代入すると、

$$I(\mathbf{q}) = \int \Gamma_{\eta}(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}]d\mathbf{r} + \rho_0^2 V \delta(\mathbf{q}) \quad (2.1.20)$$

となる。ここで、式 (2.1.20) における第二項は $\mathbf{q} = 0$ においてのみ値を持つが、散乱実験において $\mathbf{q} = 0$ の散乱波は非常に強い入射波と重なるために測定できない。したがって、散乱強度 $I(\mathbf{q})$ は自己相関関数 $\Gamma_{\eta}(\mathbf{r})$ の Fourier 変換により得られることがわかる。

2.1.3 Form Factor and Structure Factor in Scattering Intensity

非晶質や結晶といった凝縮系からの散乱プロファイルには、物質の基本構成単位の形状、大きさの情報と、それらの代表点の空間配置の情報が重ね合わされた形で含まれている。結晶のような長距離秩序を有する物質や、単一成分からなる非晶質においてはこれらの情報を比較的簡単に分離することができ、散乱強度を形状因子、構造因子と呼ばれる 2 つの要素に分けることが出来る。いま、系全体の散乱長密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ が、物質の基本構成単位の形状、大きさを表す散乱長密度分布 $\rho_u(\mathbf{r})$ と、基本構成単位の代表点の分布を表す $z(\mathbf{r})$ の畳み込み積分により

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \int \rho_u(\mathbf{u})z(\mathbf{r} - \mathbf{u})d\mathbf{u} \\ &= \rho_u(\mathbf{r}) * z(\mathbf{r}) \\ &= \rho_0 \sigma_u(\mathbf{r}) * z(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.1.21)$$

と表されるとする。ただし、基本構成単位が均一な散乱長密度 ρ_0 を有し、基本構成単位の形状をあらわす分布関数 $\sigma_u(\mathbf{r})$ を用いて $\rho_u(\mathbf{r}) = \rho_0 \sigma_u(\mathbf{r})$ と表すことができると仮定した。ここで、 $\sigma_u(\mathbf{r})$ は \mathbf{r} が指定する点が粒子内にあるとき $\sigma_u(\mathbf{r}) = 1$ 、そうでないとき $\sigma_u(\mathbf{r}) = 0$ となる関数である。式 (2.1.15) より散乱振幅 $A(\mathbf{q})$ は $\rho(\mathbf{r})$ の Fourier 変換により得られるので、 $\sigma_u(\mathbf{r})$, $z(\mathbf{r})$ の Fourier 変換をそれぞれ $p(\mathbf{q})$, $s(\mathbf{q})$ とする時、

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}) &= \int \rho(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}]d\mathbf{r} \\ &= \rho_0 p(\mathbf{q})s(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (2.1.22)$$

が成り立つ。したがって、散乱強度 $I(\mathbf{q})$ は $P(\mathbf{q}) = |p(\mathbf{q})|^2$, $S(\mathbf{q}) = |s(\mathbf{q})|^2$ を用いて、下式のように書き表される。

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= |A(\mathbf{q})|^2 \\ &= \rho_0^2 |p(\mathbf{q})|^2 |s(\mathbf{q})|^2 \\ &= \rho_0^2 P(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) \end{aligned} \tag{2.1.23}$$

式 (2.1.23) における $P(\mathbf{q})$ が基本構成単位の形状や大きさを表す形状因子である。例えば、単原子液体における基本構成単位は原子であり、原子散乱因子が形状因子に対応する。高分子溶液や粒子分散系においては、単一の高分子、あるいは粒子からの散乱強度が形状因子となる。 $S(\mathbf{q})$ は基本構成単位の代表点の位置相関を表す構造因子である。多成分系においては形状因子、構造因子の定義は簡単ではなくなり、対象となる系や議論したい物性に依じて適切に定義しなおす必要がある。

2.2 X-ray Structural Analysis for Short Range Order within Amorphous Materials

溶液のような非晶質においては各分子の熱運動により長距離秩序が失われており、共有結合や分子間力による近～中距離秩序のみが存在する。このため、一般に非晶質に対する散乱実験においては結晶の回折パターンのような鋭いピークが現れることはなく、散乱像は同心円状のブロードなパターンとなる (Halo パターン)。したがって、非晶質からの散乱像から得られるのは一次元の限られた情報であり、この点が非晶質の構造解析を困難にしている要因である。以上の特徴を踏まえた上で、非晶質における X 線散乱実験の解析方法を以下に記述する。¹⁻³

2.2.1 Scattering Phenomena of X-rays

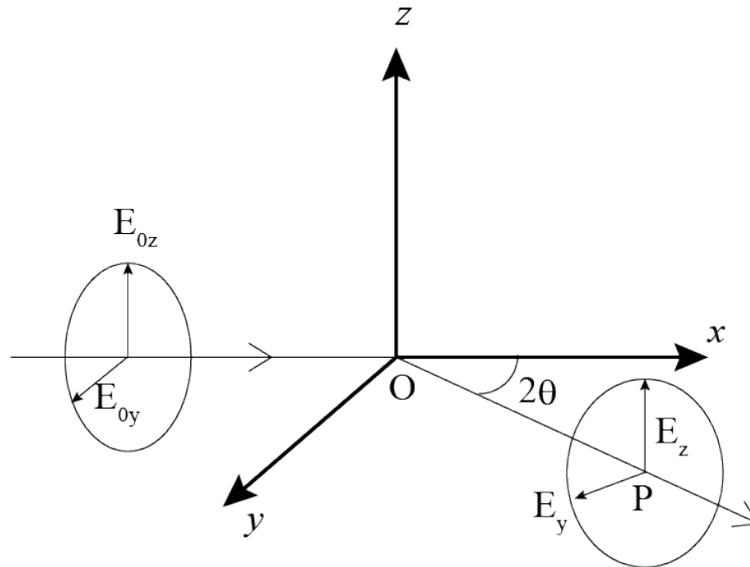


Fig. 2.3: Scattering of an unpolarized X-ray by a single free electron at the origin, O.

はじめに、物質に X 線が散乱される機構について簡単に記す。X 線は電磁波であり、物質中の電子と相互作用することによって散乱される。まず、Fig. 2.3 に示すように、一つの自由電子が原点 O に存在し、フラックス J_0 の X 線が X 方向に伝播する場合を考える。検出器は XY 平面上の点 P に存在し、原点 O から距離 R 離れているとする。ここで、散乱角は 2θ である。入射 X 線は平面波であり、その電場の振動方向は伝播方向と垂直な YZ 平面上にある。ここで、入射 X 線の振動の Y, Z 成分をそれぞれ、 E_{0y} , E_{0z} とおいた。この電場の振動が自由電子を振動させ、入射波と同じ振動数の散乱波の輻射が起こる。まず、入射 X 線の振動が完全に Z 方向に偏向しており、 $E_{0y} = 0$ であるとき、点 P において観測される電場の Z 成分 E_z は

$$E_z = E_{0z} \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R} \quad (2.2.1)$$

となる。 e, m はそれぞれ自由電子の素電荷と質量である。次に、入射 X 線が Y 方向に偏向していて $E_{0z} = 0$ であるとき、点 P で観測される電場の Y 成分 E_y は下のようになる。

$$E_y = E_{0y} \frac{e^2}{mc^2} \frac{\cos 2\theta}{R} \quad (2.2.2)$$

偏向していない X 線に関しては、 E_{0y}, E_{0z} の時間平均に対して

$$E_0^2 = \langle E_{0y}^2 \rangle + \langle E_{0z}^2 \rangle, \quad \langle E_{0y}^2 \rangle = \langle E_{0z}^2 \rangle = \frac{1}{2} E_0^2 \quad (2.2.3)$$

が成り立つ。このとき、点 P において単位面積あたりに入射するエネルギーは散乱電場の振幅の二乗、 $E^2 = \langle E_y^2 \rangle + \langle E_z^2 \rangle$ に比例するため、

$$J_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{R^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.2.4)$$

となる。ここで、 $J_0 = E_0^2$ である。点 P における単位面積は原点 O における立体角 $1/R^2$ に対応するため、 OP 方向に散乱された X 線の単位立体角あたりのフラックス J_e は式 (2.2.4) より下式のように与えられる。

$$J_e = J_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.2.5)$$

式 (2.2.5) において、係数 e^2/mc^2 は長さの次元を持っており、古典電子半径、 r_e と呼ばれる。以上より、1つの自由電子からの X 線散乱断面積は

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_e = r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.2.6)$$

となり、電子の散乱長 b_e は

$$b_e = r_e \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)^{1/2} \quad (2.2.7)$$

となる。また、1つの原子からの X 線の弾性散乱をあらわす原子散乱因子、 $f(\mathbf{q})$ は式 ((2.1.13) に基づいて以下のように書き表される。

$$f(\mathbf{q}) = \int n(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \quad (2.2.8)$$

$n(\mathbf{r})$ は、原子内に存在する電子密度分布である。 $n(\mathbf{r})$ が球対称であるならば、 $f(\mathbf{q})$ は q の大きさ q の関数となり、式 (2.2.8) は以下のように変形される。

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 n(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (2.2.9)$$

以上の議論を踏まえて、原子 N_{atom} 個、電子 N 個からなる物質からの散乱を考える。 N 個の電子から生じる散乱波の足しあわせを考えると、検出器に到達する電磁波、 $A(\mathbf{q})$ は、

$$A(\mathbf{q}) = b_e \sum_{j=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j] \quad (2.2.10)$$

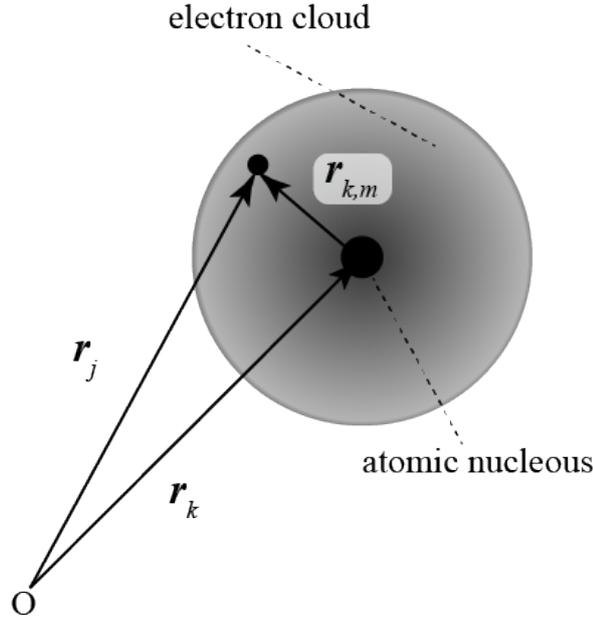


Fig. 2.4: Vectors \mathbf{r}_j and \mathbf{r}_k denote the positions of an electron and the atomic center measured from the origin O, respectively, and $\mathbf{r}_{k,m}$ denotes the position of the electron measured from the atomic center.

となる。ここで、Fig. 2.4 に示すように系中に存在する k 番目の原子の中心座標を \mathbf{r}_k ($k = 1, 2, \dots, N_{\text{atom}}$) とおき、

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_k + \mathbf{r}_{k,m} \quad (2.2.11)$$

と書き直すと、式 (2.2.10) を原子散乱因子 $f_k(q)$ を用いて書きなおすことができ、

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}) &= b_e \sum_{k=1}^{N_{\text{atom}}} \left(\sum_{m=1}^Z \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{k,m}] \right) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k] \\ &= b_e \sum_{k=1}^{N_{\text{atom}}} f_k(q) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k] \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

を得る。したがって、本来 X 線の散乱は自由電子との相互作用によって起こるが「原子の散乱長」として $b = b_e f(q)$ を用いることによって、系中の原子を仮想的な散乱点とみなすことができる。この古典電子半径や各原子の原子散乱因子は *International Tables for Crystallography, Vol. C* にデータベースとして記載されており、解析に際してはこれらの値を必要に応じて用いる。

Compton-Modified Scattering

上述の原子散乱因子の計算では光子と電子との間にエネルギー授受がない、弾性散乱を想定した。弾性散乱においては入射波と散乱波との間で位相の変化がなく、干渉性散乱によって生じる散乱像から構造情報を得ることができる。一方で光子と電子との間でエネルギー授受が起こる散乱機構も存在

し、こちらは Compton 散乱、あるいは非干渉性散乱とよばれる。ここでは、Compton 散乱について簡単に述べる。

Fig. 2.5 に示すように、 $h\nu$ のエネルギーを持つ光子が、静止している電子に衝突する場合を考える。この衝突において、光子のエネルギーの一部を電子が受け取り、電子が速度 v で並進運動を始め

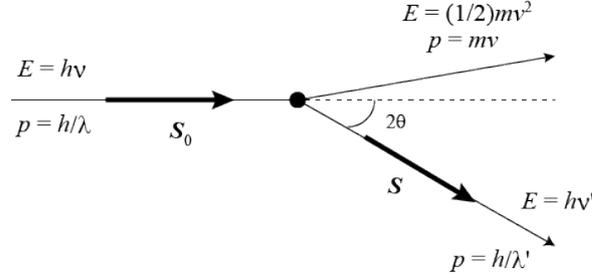


Fig. 2.5: Geometry of the Compton-modified scattering. The electron, initially at rest, moves away at velocity v after having been struck by an X-ray photon of energy $h\nu$ and momentum h/λ .

るとする。このとき、エネルギー、運動量保存則により

$$h\nu = h\nu' + \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.2.13)$$

$$\frac{h}{\lambda}\mathbf{S}_0 = \frac{h}{\lambda'}\mathbf{S} + m\mathbf{v} \quad (2.2.14)$$

が成り立つ。 $(\lambda' - \lambda)/\lambda \ll 1$ のもとに連立方程式を解くと、

$$\begin{aligned} \Delta\lambda &= \lambda' - \lambda \\ &= \frac{h}{mc}(1 - \cos 2\theta) \\ &= \frac{h}{mc}2\sin^2\theta \end{aligned} \quad (2.2.15)$$

を得る。Compton 散乱においては位相は保存されておらず散乱波同士の干渉は起こらないため、構造情報が含まれていない。量子力学に基づいた計算によると、単一の電子からの、干渉性散乱と Compton 散乱の和としての散乱強度 $I_e(q)$ は、式 (2.2.6) に等しくなる。このことから、原子番号 Z の原子に属する電子に対しては、電子一つあたりの干渉性散乱強度は $I_e(q)[f(q)/Z]^2$ 程度と見積もることが出来る。したがって、原子一つあたりの Compton 散乱の強度 $I_{\text{Compton}}(q)$ は

$$I_{\text{Compton}}(q) \sim b_e^2 \left[Z - \frac{f(q)}{Z} \right] \left(\frac{\lambda}{\lambda'} \right)^3 \quad (2.2.16)$$

と見積もられる。ここで、 $(\lambda/\lambda')^3$ は Breit-Dirac の反跳因子とよばれ、Compton 散乱における波長変化に対する補正因子である。各原子の Compton 散乱強度は *International Tables for Crystallography, Vol. C* に記載されている。

2.2.2 X-ray Weighted Structure Factor and Radial Distribution Function

ここでは、非晶質物質における構造因子、動径分布関数の定義について述べる。

まず、X線散乱強度 $I(\mathbf{q})$ は結晶・非晶質物質を問わず、

$$\begin{aligned}
 I(\mathbf{q}) &= |A(\mathbf{q})|^2 \\
 &= \left[\sum_n f_n(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n] \right] \left[\sum_m f_m(\mathbf{q}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m] \right] \\
 &= \sum_n \sum_m f_n(\mathbf{q}) f_m(\mathbf{q}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm}] \\
 &= \sum_n f_n(\mathbf{q})^2 + \sum_n \sum_{n \neq m} f_n(\mathbf{q}) f_m(\mathbf{q}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm}] \quad (2.2.17)
 \end{aligned}$$

と表される。係数 b_e^2 は省略した。ここで、 n 、 m は系中における原子の番号であり、 $f(\mathbf{q})$ は原子散乱因子、 $A(\mathbf{q})$ は散乱振幅、 $\mathbf{r}_{nm} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$ である。さらに、熱運動や位置のゆらぎの効果（結晶の場合の Debye-Waller 因子に対応）を考慮すると式 (2.2.17) は

$$I(\mathbf{q}) = \sum_n f_n(\mathbf{q})^2 + \sum_n \sum_{n \neq m} f_n(\mathbf{q}) f_m(\mathbf{q}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm}] \exp\left(-\frac{l_{nm}^2}{2} q^2\right) \quad (2.2.18)$$

となる。 l_{nm} は距離 r_{nm} に対する根二乗平均振幅であり、原子間距離に対するゆらぎの情報を与える。実験的には、散乱角 2θ を変化させ、Halo パターンの動径方向に対する散乱強度測定を行うことにより $I(q)$ を得ることができる。

Monatomic Liquids

非晶質のような乱れた系の構造を議論するために用いられる関数として、対分布関数、動径分布関数があげられる。はじめに、単原子液体における動径分布関数の定義について述べる。 N 粒子系において、任意の粒子に着目し、その粒子から r 離れた位置に存在する体積要素 dr に存在する他の粒子数のアンサンブル平均を、 $n_2(\mathbf{r})dr$ と書き表す。ここで、系全体の平均数密度を ρ_0 とすると $n_2(\mathbf{r} \rightarrow 0) = 0$ 、 $n_2(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = \rho_0$ となる。この $n_2(\mathbf{r})$ に対して対分布関数 $g(r)$ は以下のように定義される。

$$g(r) = \frac{n_2(\mathbf{r})}{\rho_0} \quad (2.2.19)$$

液体のように等方的な系の場合、対分布関数は r の大きさ r のみの関数となり、このような場合の対分布関数は特に動径分布関数とよばれる。定義からも明らかなように動径分布関数とは、ある粒子に注目して、その粒子を中心とする半径 r の薄い球殻中に存在する他の粒子の密度のアンサンブル平均と、系全体の平均数密度との比を表す関数である。たとえば $g(r) = 0$ であれば、注目している粒子から距離 r にほかの粒子は存在していないことを意味し、 $g(r) = 1$ であれば平均の数密度と同じ、 $g(r) = 2$ であれば平均数密度の二倍の密度になっていることを意味する。

単原子液体の場合、原子の動径分布関数は散乱実験から直接求めることができる。ここでは、散乱パターンから動径分布関数 $g(r)$ を求める手順を示す。簡単のために、原子間距離のゆらぎを無視した式(2.2.17)をもとに、原子散乱因子 $f(q)$ の単一成分からなる単原子液体を考えると、式(2.2.17)は

$$I(q) = f(q)^2 \left(N + \sum \sum_{n \neq m} \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{nm}] \right) \quad (2.2.20)$$

となる。液体・溶液や非晶質固体の場合、式(2.2.20)の第二項を無限個の原子対についてどのように平均化するかが重要になる。いま、 N 個の原子からなる系を考え、その体積を V とする。ある原子から r の位置にある体積要素 dr に存在するほかの原子の数は平均して $n_2(r)dr$ であるため、式(2.2.20)は以下のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} I(q) &= Nf(q)^2 \left(1 + \int_V n_2(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \right) \\ &= Nf(q)^2 \left(1 + \int_V [n_2(\mathbf{r}) - \rho_0] \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} + \int_V \rho_0 \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \right) \\ &= Nf(q)^2 \left(1 + \rho_0 \int_V [g(\mathbf{r}) - 1] \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} + \rho_0 \delta(\mathbf{q}) \right) \end{aligned} \quad (2.2.21)$$

式(2.2.21)の右辺第三項は $q \neq 0$ で 0 となる δ 関数である。散乱実験において $q = 0$ における散乱強度は、非常に強い入射 X 線に埋もれてしまい測定できないので、実験で得られる散乱強度 $I(q)$ を考える上で式(2.2.21)の右辺第三項は無視して、下式を用いても問題は生じない。

$$I(q) = Nf(q)^2 \left(1 + \rho_0 \int_V [g(\mathbf{r}) - 1] \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \right) \quad (2.2.22)$$

さらに、単原子液体のような等方的な系に対しては $g(r)$ は $|\mathbf{r}| = r$ のみに依存するため、式(2.2.22)の第二項において配向平均をとる。 $\exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}]$ の配向平均 $\langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] \rangle_{\text{orient}}$ は

$$\langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] \rangle_{\text{orient}} = \frac{\sin qr}{qr} \quad (2.2.23)$$

となり、式(2.2.22)は次のように変形される。

$$I(q) = Nf(q)^2 \left(1 + \rho_0 \int_V [g(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \right) \quad (2.2.24)$$

いま、原子間相関を表す構造因子 $S(q)$ を

$$S(q) = \frac{I(q)}{Nf(q)^2} \quad (2.2.25)$$

と定義すると、式(2.2.24)より

$$S(q) = 1 + \rho_0 \int_V \{g(r) - 1\} \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (2.2.26)$$

となり、Fourier 変換により

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_V q \{S(q) - 1\} \sin qrdq \quad (2.2.27)$$

を得る。したがって、 q 空間において散乱プロファイル $I(q)$ を取得し、式(2.2.27)にしたがって Fourier 変換することにより実空間における構造情報として原子の $g(r)$ が得られることになる。

Polyatomic Molecular Liquids

単原子液体の場合は、式 (2.2.25) の Fourier 変換が原子の動径分布関数を与える。ここで求まる動径分布関数 $g(r)$ はある原子周辺の他の原子の分布を表しており、中心となる原子の選び方に制限はない。一方、多原子分子からなる物質の場合、動径分布関数の定義・解釈に注意する必要がある。散乱実験から得られる散乱強度は原子対による干渉に還元されるのであって、分子の代表点の分布関数を実験から得ることはできない。分子を成分原子の集団とみなし、個々の原子間の二体分布関数の重み付きの重ね合わせによって散乱パターンが決定されると考えるべきである。以下では、一般の多原子分子からなる液体における構造因子 $S^{\text{exp}}(q)$ 、動径分布関数 $G^{\text{exp}}(r)$ の定義を述べる。

$I(q)$ は、1 原子内の電子相関に由来する自己散乱強度を含んでいる (式 (2.2.18) の第一項に対応)。自己散乱強度は原子の空間分布によらず原子が存在するだけで生じる散乱であり、これを $I(q)$ から差し引いた、原子間相関成分のみからなる散乱強度 $i(q)$ は以下のように書き表される。

$$i(q) = I(q) - \sum_i f_i(q)^2 \quad (2.2.28)$$

ここで、第二項における和は基本構造単位を構成する全原子に対してとる。この $i(q)$ を液体の基本構造単位 (分子性液体であれば 1 分子) の散乱強度で規格化し、多原子分子からなる液体の構造因子 $S^{\text{exp}}(q)$ を下式のように定義する。

$$S^{\text{exp}}(q) = \frac{i(q)}{\left(\sum_j f_j(q)\right)^2} + 1 \quad (2.2.29)$$

このように定義した $S(q)$ を用いて式 (2.2.27) に基づいて Fourier 変換を行うことにより、動径分布関数 $G(r)$ は以下のように得られる。

$$G^{\text{exp}}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{q_{\text{max}}} q \{S^{\text{exp}}(q) - 1\} \sin qr \exp(-Bq^2) dq \quad (2.2.30)$$

ここで、 $\exp(-Bq^2)$ は有限の範囲で Fourier 変換を行うことによって生じる $G^{\text{MD}}(r) - 1$ の波打ち (リップル) をおさえるための窓関数である。X 線を用いた液体構造解析ではこれらの $S^{\text{exp}}(q)$ 、 $G^{\text{exp}}(r)$ を用いる。

2.2.3 HEXRD Experiment

2.2.2 でも述べたように、回折実験によって直接得られる構造情報は動径分布関数 $G^{\text{exp}}(r)$ であり、これは構造因子 $S^{\text{exp}}(q)$ の Fourier 変換として式 (2.2.30) のように与えられる。このため、高い空間分解能で $G^{\text{exp}}(r)$ を得るためには、積分が行われる q の最大値を可能な限り大きくとる必要がある。このような要求に応える質の良い光源として、シンクロトロン放射光が挙げられる。放射光を用いることによって高輝度かつ短波長の単色 X 線を用いた回折実験が可能になる。小原らは SPring-8 の放射光を用いて「高エネルギー X 線回折 (HEXRD)」と呼ばれる実験手法を確立している。以下に、従来の X 線回折実験と比較した際の HEXRD 実験の利点を列挙する。^{2, 4, 5}

- 高強度、短波長の X 線を用いるため、比較的low角度の回折実験で高い散乱ベクトル q までの測定が短時間で可能となり、高分解能の実空間データが得られる。
- 高い透過能を有する低角度回折実験であることから、試料や試料容器による吸収や多重散乱の影響が小さく、かつ補正因子の角度依存性をほとんど無視できる。
- 中性子回折の場合に比べて高強度であり、ビームのサイズも格段に小さい ($1 - 4 \text{ mm}^2$) ので、少ない試料量でも精度の高い実験が可能である。

また、後述のように非晶質物質の構造解析において、構造因子 $S^{\text{exp}}(q)$ や $G^{\text{exp}}(r)$ といった散乱関数を再現するような構造モデルを MD シミュレーションにより構築する手法が存在するが、このような手法においても実験と比較できる q 範囲、または $G^{\text{exp}}(r)$ の空間分解能が高いほどそれを再現できる構造モデルの信頼性は向上することになる。このような利点から、HEXRD 実験は溶液試料のようなランダム系物質の構造解析に最適の実験手法であるといえる。

実験で得られる散乱プロファイルから干渉性散乱強度を計算するためには、いくつかの補正が必要である。まず、液体試料に対して実験で直接得られる強度から、サンプルセルによる散乱や寄生散乱などのバックグラウンドを差し引き、次に偏光因子、光電吸収の補正を行ったものを $I_{\text{total}}(q)$ とする。ここで得られる $I_{\text{total}}(q)$ は自己散乱強度、干渉性散乱強度、非干渉性散乱 (Compton 散乱) 強度を含んでおり、以下のように表される。

$$I_{\text{total}}(q) = k \left\{ \sum f_n(q)^2 + i_1(q) + i_2(q) + \sum I_n^{\text{Comp}}(q) \right\} \quad (2.2.31)$$

ここで、 $f_n(q)$ は n 番目の原子の原子散乱因子、 $I_n^{\text{Comp}}(q)$ は式 (2.2.16) で見積もられる Compton 散乱強度であり、 k は化学量論的体積あたりの散乱強度に直すためのスケール因子である。分子性液体を試料とする場合、式 (2.2.31) における $i_1(q)$, $i_2(q)$ はそれぞれ 1 分子内の原子間相関、異なる分子に属する原子間の相関による成分を表す。 q が大きい領域においては $i_1(q)$, $i_2(q)$ は 0 に収束し、

$$I_{\text{total}}(q) \sim k \left\{ \sum f_n(q)^2 + \sum I_n^{\text{Comp}}(q) \right\} \quad (2.2.32)$$

となる。式 (2.2.32) における第一項、第二項はともに、理論に基づいて厳密に計算できる量である。このため、試料の組成と式 (2.2.32) に基づいて化学量論的体積あたりの散乱強度を計算し、 q が大きい領域における実験値 $I_{\text{total}}(q)$ と比較することによってスケール因子 k を求めることが出来る。このようにして、化学量論的体積辺りの干渉性散乱強度

$$\begin{aligned} I_{\text{coh}}(q) &= \frac{I_{\text{total}}(q)}{k} - \sum I_n^{\text{Comp}}(q) \\ &= \sum f_n(q)^2 + i_1(q) + i_2(q) \end{aligned} \quad (2.2.33)$$

を取り出すことが出来る。この $I_{\text{coh}}(q)$ を用いて、構造因子 $S^{\text{exp}}(q)$ (式 (2.2.29)) と、動径分布関数 $G^{\text{exp}}(r)$ を計算する。

2.2.4 MD Simulations

2.2.2 で述べたように、一般に液体試料からの散乱パターンは個々の原子間の二体分布関数の重み付きの足し合わせとして得られるため、ここから必要な構造情報 (例えば溶媒和構造) を抽出するた

めには特別な工夫が必要となる。その一つとして、分子動力学 (MD) シミュレーションによって特定の分子 x 、 y 間の部分構造因子 $S_{xy}^{\text{MD}}(q)$ や部分動径分布関数 $G_{xy}^{\text{MD}}(r)$ を計算する方法がある。以下では、HEXRD 実験と MD シミュレーションを組み合わせさせた構造解析手法の概略を述べる。^{6, 7}

MD シミュレーションとは、系中のすべての原子に古典的なポテンシャルを与え、それに基づいて運動方程式を解くことによって系の振る舞いを再現する手法である。当然ながら MD シミュレーションの結果は各原子に与えられるポテンシャルに強く依存するため、系中の原子・分子に対して正しいポテンシャルを与えることが非常に重要になる。多くの場合ポテンシャルパラメータは、目的変数となる物理量が実験と MD で一致するように経験的に決定されるが、本研究のように溶液構造を評価することが目的である場合、それを直接反映する目的変数として散乱関数を選択することが妥当である。したがって、実験と MD シミュレーションの各々から得られる散乱関数が一致する時、少なくとも液体構造に関する限りは MD シミュレーションの結果を信頼してよいといえる。

MD シミュレーションから直接求められる物理量は、各原子の座標である。実験的に得られる散乱関数との比較を行うためにはこの $g_{\alpha\beta}^{\text{MD}}(r)$ を用いて、原子散乱因子と組み合わせ数で重み付けされた散乱関数 $S^{\text{MD}}(q)$ や $G^{\text{MD}}(r)$ を計算する必要がある。まず、MD シミュレーションより出力される原子配置から、原子種 α 、 β 間の原子-原子間対分布関数 $g_{\alpha\beta}^{\text{MD}}(r)$ を以下のように計算する。

$$g_{\alpha\beta}^{\text{MD}}(r) = \begin{cases} \frac{1}{4\pi r^2 \Delta r} \frac{V}{n_\alpha (n_\beta - 1)} \left\langle \sum_{m=1}^{n_\alpha} \Delta N_m^{\alpha\beta}(r) \right\rangle & (\alpha = \beta) \\ \frac{1}{4\pi r^2 \Delta r} \frac{V}{n_\alpha n_\beta} \left\langle \sum_{m=1}^{n_\alpha} \Delta N_m^{\alpha\beta}(r) \right\rangle & (\alpha \neq \beta) \end{cases} \quad (2.2.34)$$

ここで、 n_α 、 n_β はそれぞれ系中に存在する α 、 β 分子の総数である。 $\Delta N_m^{\alpha\beta}(r)$ は、 m 番目の原子 α を中心とした、半径 r 、厚み Δr の球殻中に存在する β 原子の数である。この $g_{\alpha\beta}^{\text{MD}}(r)$ に対し分子 x 、分子 y に含まれる原子同士の干渉を表す X 線部分構造因子 $S_{xy}^{\text{MD}}(q)$ は以下のように得られる。

$$S_{xy}^{\text{MD}}(q) = \frac{\sum_{\alpha \in x} \sum_{\beta \in y} w_{\alpha\beta}(q)}{\left\{ \sum_{\gamma} (n_\gamma f_\gamma(q)/N) \right\}^2} \int_0^{r_{\text{max}}} 4\pi r^2 \rho_0 (g_{\alpha\beta}^{\text{MD}}(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} dr + 1 \quad (2.2.35)$$

ここで、 $w_{\alpha\beta}(q)$ は重み付け因子であり、以下のように定義される。

$$w_{\alpha\beta}(q) \equiv \begin{cases} n_\alpha (n_\beta - 1) f_\alpha(q) f_\beta(q) / N(N - 1) & (\alpha = \beta) \\ 2n_\alpha n_\beta f_\alpha(q) f_\beta(q) / N^2 & (\alpha \neq \beta) \end{cases} \quad (2.2.36)$$

すべての分子について和を取るとき、X 線構造因子 $S^{\text{MD}}(q)$ は

$$S^{\text{MD}}(q) = \frac{\sum_{\alpha} \sum_{\beta} w_{\alpha\beta}(q)}{\left\{ \sum_{\gamma} (n_\gamma f_\gamma(q)/N) \right\}^2} \int_0^{r_{\text{max}}} 4\pi r^2 \rho_0 (g_{\alpha\beta}^{\text{MD}}(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} dr + 1 \quad (2.2.37)$$

となり、この $S^{\text{MD}}(q)$ が実験的に得られる X 線構造因子 $S^{\text{exp}}(q)$ に対応する。部分動径分布関数 $G_{xy}^{\text{MD}}(r)$ 、あるいは動径分布関数 $G^{\text{MD}}(r)$ はそれぞれ $S_{xy}^{\text{MD}}(q)$ 、 $S^{\text{MD}}(q)$ の Fourier 変換として、下式より得られる。

$$G^{\text{MD}}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{q_{\text{max}}} q \{S^{\text{MD}}(q) - 1\} \sin(qr) \exp(-Bq^2) dq \quad (2.2.38)$$

HEXRD と MD シミュレーションを組み合わせた構造解析においては、第一に $G^{\text{MD}}(r)$ と $G^{\text{exp}}(r)$ 、あるいは $S^{\text{MD}}(q)$ と $S^{\text{exp}}(q)$ を比較し、両者の一致を以って MD シミュレーションの妥当性を確認する。さらに、MD シミュレーションによる出力結果を元に部分動径分布関数 $G_{xy}^{\text{MD}}(r)$ 、原子-原子間対分布関数 $g_{\alpha\beta}^{\text{MD}}$ を計算することによって、液体試料中の溶媒和構造や分子のパッキング等の構造情報を抽出することができる。

2.3 Small-Angle X-ray Scattering

式 (2.1.20) からわかるように、散乱強度 $I(q)$ は逆空間 (q 空間) において定義される関数であり、大きなサイズスケールの構造情報は q が小さい領域の散乱プロファイルに表れる。したがって、高分子、ミセルなどといった比較的大きな分子、粒子からなる物質の構造を調べる際には散乱角 2θ が小さい領域、すなわち小角領域における散乱プロファイルを取得し、解析する必要がある。小角散乱実験においても 2.1 節で導いたような表式、定義は当然用いることができるが、これらに加えて小角散乱実験に特有ないくつかの仮定をおくことがある。例えば、散乱角 2θ が小さいため、 $\sin \theta \sim \theta$ と近似することができるし、一般的な高分子溶液や粒子分散系に対する小角散乱実験においては溶媒分子からの散乱は非常に弱く、得られる散乱強度は高分子や粒子の構造情報のみを含むとみなすことができる。また、一般に小角散乱実験においては q を掃引する範囲が小さいため、X 線をプローブとして用いる場合でも散乱長 (原子散乱因子) の q 依存性を無視し、定数とみなすことができる。以下に、小角散乱実験において用いられる種々のモデル関数や解析手法について述べる。^{1, 8, 9}

2.3.1 Dilute Particulate System

希薄な粒子分散系においては粒子の位置に相関は無く、それぞれの粒子から生じた散乱波が互いに干渉しあうことはない。したがって、得られる散乱強度は、各粒子から生じる散乱強度を系中のすべての粒子に対して単純に足し合わせたものとなる。また、希薄系においては粒子はそれぞれ自由に熱運動しており、その配向も完全に等方的なものとなっている。しばらくは、この仮定の下に議論をすすめる。

Radius of Gyration

まず、小角散乱実験において粒子のサイズを表すパラメータとして、慣性半径 R_g を定義する。 R_g は、散乱長密度 $\rho(\mathbf{r})$ を用いて以下のように定義される。

$$R_g^2 = \frac{\int \mathbf{r}^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \quad (2.3.1)$$

粒子全体にわたって散乱長が一定であるとき散乱点の分布関数 $\sigma(\mathbf{r})$ を用いて $\rho = \rho_0 \sigma(\mathbf{r})$ と書くことができ、式 (2.3.1) は

$$R_g^2 = \frac{1}{v} \int \mathbf{r}^2 \sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.3.2)$$

と変形される。ここで、 v は粒子の体積であり、 $\sigma(\mathbf{r})$ は \mathbf{r} が指定する点が粒子内にあるとき $\sigma(\mathbf{r}) = 1$ 、そうでないとき $\sigma(\mathbf{r}) = 0$ となる関数である。例えば、粒子が半径 R の剛体球であるとき、 $\sigma(\mathbf{r})$ は

$$\sigma(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & (|\mathbf{r}| \leq R) \\ 0 & (|\mathbf{r}| > R) \end{cases} \quad (2.3.3)$$

と定義され、

$$\begin{aligned}
 R_g^2 &= \frac{3}{4\pi R^3} \int \mathbf{r}^2 \sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &= \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^R r^4 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\
 &= \frac{3}{5} R^2
 \end{aligned} \tag{2.3.4}$$

より

$$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R \tag{2.3.5}$$

となる。式 (2.3.4) と同様の手順により、軸の長さが a, b, c の剛体楕円体に対しては

$$R_g = \frac{1}{\sqrt{5}} (a^2 + b^2 + c^2)^{\frac{1}{2}} \tag{2.3.6}$$

長さ L 、断面の半径が R の円柱状粒子に対しては

$$R_g = \left(\frac{L^2}{12} + \frac{R^2}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.3.7}$$

が得られる。これらの換算式を用いることにより、散乱実験で得られた R_g から R や L といった散乱体の大きさに関する情報を得ることができる。

Scattering Functions for Independent Particles of Simple Geometric Shape

式 (2.1.15) と同様に、単一の粒子からの散乱振幅 $A(\mathbf{q})$ は

$$A(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \tag{2.3.8}$$

となる。ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ は粒子の散乱長密度分布である。また、希薄系においては系は等方的であるため、単一粒子あたりの散乱強度 $I(q)$ は、 $|A(\mathbf{q})|^2$ の配向平均をとることによって得られる。

はじめに、単一の剛体球からの散乱を考える。剛体球は点対称性を有するため散乱長密度 $\rho(\mathbf{r})$ は $|\mathbf{r}| = r$ のみに依存し、半径 R の剛体球の散乱長密度 $\rho(r)$ は

$$\rho(r) = \begin{cases} \rho_0 & (r \leq R) \\ 0 & (r > R) \end{cases} \tag{2.3.9}$$

により与えられ、散乱振幅 $A_{\text{sph}}(q)$ は

$$\begin{aligned}
 A_{\text{sph}}(q) &= \int \rho(r) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\
 &= \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \\
 &= \frac{\rho_0}{q} \int_0^R 4\pi r \sin qr dr \\
 &= \rho_0 v_{\text{sph}} \frac{3(\sin qR - qR \cos qR)}{(qR)^3}
 \end{aligned} \tag{2.3.10}$$

となる。ここで、 $v_{\text{sph}} = 4\pi R^3/3$ は剛体球の体積である。以上より、剛体球の散乱強度 $I_{\text{sph}}(q)$ は以下のように書き表される。

$$\begin{aligned} I_{\text{sph}}(q) &= |A_{\text{sph}}(\mathbf{q})|^2 \\ &= \rho_0^2 v_{\text{sph}}^2 \frac{9 (\sin qR - qR \cos qR)^2}{(qR)^6} \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

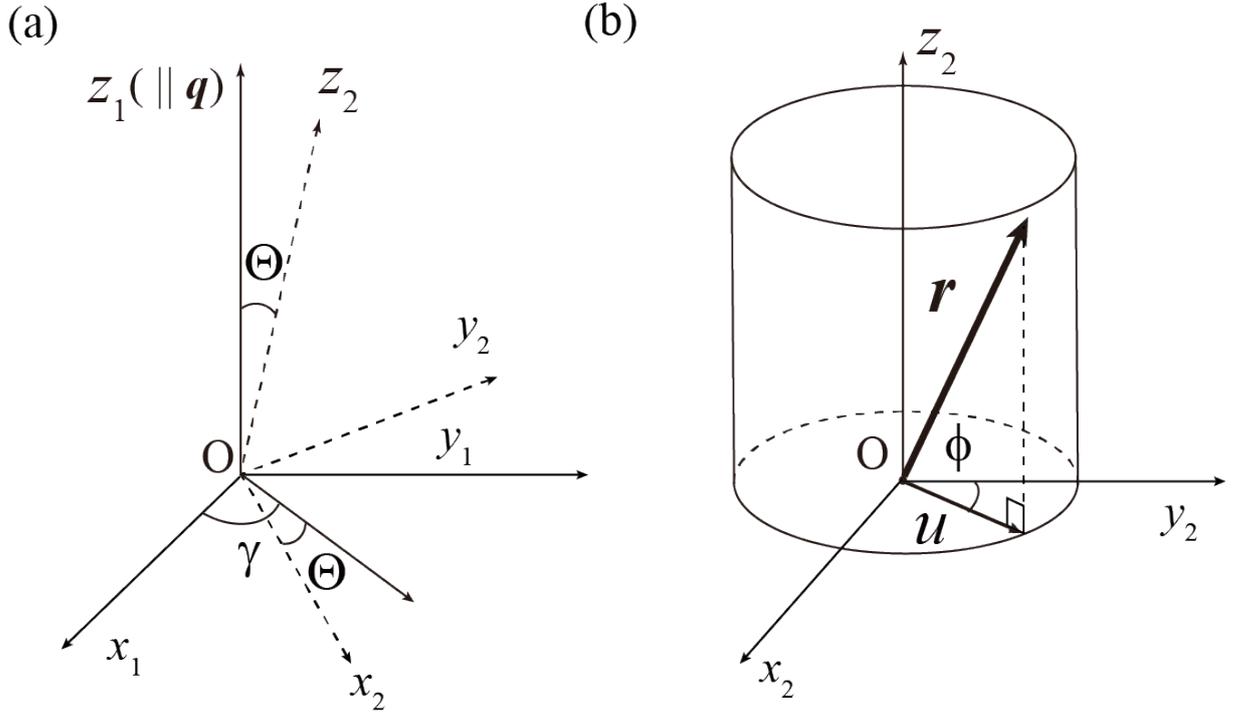


Fig. 2.6: (a) Space fixed system of coordinates ($z_1 \parallel \mathbf{q}$), $O_{x_1y_1z_1}$ and (b) cylindrical coordinates system, $O_{x_2y_2z_2}$.

次に、長さ L 、断面の半径 R の円柱状粒子からの散乱を考える。Fig. 2.6 に半径 R 、長さ L の円筒が、散乱ベクトル \mathbf{q} に対して Θ , γ で規定される配向を有する場合の散乱振幅 $A_{\text{cyl}}(\mathbf{q}, \Theta, \gamma)$ を考える。粒子内の散乱長密度が均一であるとき、1 粒子あたりの散乱振幅は

$$\begin{aligned} A_{\text{cyl}}(\mathbf{q}, \Theta, \gamma) &= \int \rho(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \rho_0 \int_V \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.3.12)$$

より得られる。ここで、 ρ_0 は散乱長密度である。Fig.2.6 に示すように \mathbf{q} , \mathbf{r} に対してそれぞれ空間固定座標 $O_{x_1y_1z_1}$ と円筒固定座標系 $O_{x_2y_2z_2}$ をとり、 $O_{x_1y_1z_1}$ と $O_{x_2y_2z_2}$ の単位ベクトルをそれぞれ \mathbf{i}_1 , \mathbf{j}_1 , \mathbf{k}_1 , \mathbf{i}_2 , \mathbf{j}_2 , \mathbf{k}_2 とする。このとき、 \mathbf{k}_1 軸は散乱ベクトル \mathbf{q} と平行になる向きをとっているので、

$$\mathbf{q} = q\mathbf{k}_1 = q \{-\mathbf{i}_2 \sin \Theta + \mathbf{k}_2 \cos \Theta\} \quad (2.3.13)$$

$$\mathbf{r} = x_2\mathbf{i}_2 + y_2\mathbf{j}_2 + z_2\mathbf{k}_2 \quad (2.3.14)$$

が成り立つ。したがって、

$$x_2 = u \sin \phi, \quad y_2 = u \cos \phi, \quad z_2 = z_2 \quad (2.3.15)$$

を用いると

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = -uq \sin \phi \sin \Theta + qz_2 \cos \Theta \quad (2.3.16)$$

となり、式 (2.3.12) は

$$\begin{aligned} A_{\text{cyl}}(\mathbf{q}, \Theta, \gamma) &= \rho_0 \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^R u \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] du d\phi dz_2 \\ &= \rho_0 \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \exp[-iqz_2 \cos \Theta] dz_2 \int_0^R \int_0^{2\pi} u \exp[iqu \sin \phi \sin \Theta] d\phi du \\ &= \rho_0 \pi R^2 L F_z(q, \Theta) F_{\perp}(q, \Theta) \end{aligned} \quad (2.3.17)$$

と変形される。ここで、円柱の軸に対して平行方向の寄与 $F_z(q, \Theta)$ と垂直方向の寄与 $F_{\perp}(q, \Theta)$ はそれぞれ

$$\begin{aligned} F_z(q, \Theta) &\equiv \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \exp[-iqz \cos \Theta] dz \\ &= \frac{\sin(qL \cos \Theta/2)}{qL \cos \Theta/2} \end{aligned} \quad (2.3.18)$$

$$\begin{aligned} F_{\perp}(q, \Theta) &\equiv \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R \int_0^{2\pi} u \exp[iqu \sin \phi \sin \Theta] d\phi du \\ &= \frac{2}{R^2} \int_0^R u J_0(qu \sin \Theta) du \\ &= \frac{2}{R^2} \int_0^1 t J_0(qRt \sin \Theta) dt \\ &= \frac{2J_1(qR \sin \Theta)}{qR \sin \Theta} \end{aligned} \quad (2.3.19)$$

となる。ただし、 $t = r/R$ と変数変換を行った。 $J_0(x)$ 、 $J_1(x)$ はそれぞれ第 0 次、第 1 次のベッセル関数であり、下式のように定義される。

$$J_0(x) \equiv \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \exp[ix \cos \phi] d\phi \quad (2.3.20)$$

$$\frac{1}{x} J_1(x) \equiv \int_0^1 t J_0(xt) dt \quad (2.3.21)$$

式 (2.3.18), (2.3.19) を式 (2.3.17) に代入することにより、

$$A_{\text{cyl}}(\mathbf{q}, \Theta, \gamma) = \rho_0 v_{\text{cyl}} \left[\frac{\sin(qL \cos \Theta/2)}{qL \cos \Theta/2} \right] \left[\frac{2J_1(qR \sin \Theta)}{qR \sin \Theta} \right] \quad (2.3.22)$$

が得られる。ここで、 $v_{\text{cyl}} \equiv \pi R^2 L$ である。粒子の配向が完全に等方的なとき、1 粒子あたりの散乱強度 $I_{\text{cyl}}(q)$ は

$$\begin{aligned} I_{\text{cyl}}(q) &= \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |A(\mathbf{q}, \Theta, \gamma)|^2 \sin \Theta d\Theta d\gamma}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \Theta d\Theta d\gamma} \\ &= \frac{1}{2} \rho_0^2 v_{\text{cyl}}^2 \int_0^\pi \left[\frac{\sin(qL \cos \Theta/2)}{qL \cos \Theta/2} \right]^2 \left[\frac{2J_1(qR \sin \Theta)}{qR \sin \Theta} \right]^2 \sin \Theta d\Theta \end{aligned} \quad (2.3.23)$$

となる。式 (2.3.23) に基づいて、太さ無限小の棒状粒子の散乱強度 $I_{\text{rod}}(q)$ 、厚み無限小の円盤状粒子の散乱強度 $I_{\text{disk}}(q)$ を計算することが出来る。

式 (2.3.23) において $R \rightarrow 0$ の極限をとり、 $h = qL \cos \Theta$ と変数変換を行うことによって、

$$\begin{aligned} I_{\text{rod}}(q) &= \lim_{R \rightarrow 0} I_{\text{cyl}}(q) \\ &= \frac{1}{2} \rho_0^2 v_{\text{cyl}}^2 \int_0^\pi \frac{\sin^2(qL \cos \Theta/2)}{(qL \cos \Theta/2)^2} \sin \Theta d\Theta \quad \left(\because \lim_{x \rightarrow 0} \frac{J_1(x)}{x} = \frac{1}{2} \right) \\ &= \rho_0^2 v_{\text{cyl}}^2 \frac{1}{qL} \int_{-qL}^{qL} \frac{1 - \cos h}{h^2} dh \\ &= \rho_0^2 v_{\text{cyl}}^2 \frac{2}{qL} \left[\int_0^{qL} \frac{\sin h}{h} dh - \frac{1 - \cos qL}{qL} \right] \end{aligned} \quad (2.3.24)$$

が得られる。また、 $L \rightarrow 0$ の極限では、

$$\begin{aligned} I_{\text{disk}}(q) &= \lim_{L \rightarrow 0} I_{\text{cyl}}(q) \\ &= \frac{1}{2} \rho_0^2 v_{\text{cyl}}^2 \int_0^\pi \left[\frac{2J_1(qR \sin \Theta)}{qR \sin \Theta} \right]^2 \sin \Theta d\Theta \quad \left(\because \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1 \right) \\ &= 2 \left(\frac{\rho_0 v_{\text{cyl}}}{qR} \right)^2 \left[1 - \frac{J_1(2qR)}{qR} \right] \end{aligned} \quad (2.3.25)$$

を得る。

式 (2.3.11), (2.3.24), (2.3.25) からわかるように、 $q \rightarrow \infty$ において

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (2.3.26)$$

の関係が成り立ち、球、棒、円盤についてそれぞれ $\alpha = 4$, $\alpha = 1$, $\alpha = 2$ となる。このように、式 (2.3.26) における α は粒子の形状（厳密には、フラクタル次元）によって決定され、散乱実験において得られた散乱強度 $I(q) \propto q^{-\alpha}$ における指数 α から粒子の形状をある程度推測することが出来る。

2.3.2 Guinier Law

2.3.1 節では、散乱体の形を球、棒などと仮定してそれぞれの形状に対応する散乱関数を導出した。しかしながら、散乱体の形状が未知であるとき、あるいは不規則な構造をとっており単純な表式では

書き表すことが出来ない場合でも、形状に無関係に成り立つ散乱関数が存在する。 $q \ll R_g^{-1}$ の領域において、単一の散乱体からの散乱強度 $I(q)$ はその形状と無関係に

$$I(q) = \rho_0^2 v^2 \exp \left[-\frac{1}{3} q^2 R_g^2 \right] \quad (2.3.27)$$

と書くことが出来る。式 (2.3.27) の関係は Guinier 則と呼ばれ、この式を用いることによって散乱体の形状が未知の場合においても慣性半径 R_g を求めることが可能である。ただし、式 (2.3.27) は、系が希薄かつ等方的な場合のみ成り立つ。

Guinier 則は上述のような仮定にもとづき、以下のように導かれる。まず、式 (2.1.15) において $\exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}]$ を Taylor 展開すると、単一の散乱体からの散乱振幅として

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}) &= \int \rho(\mathbf{r}) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - i \int \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2!} \int (\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots \\ &= \rho_0 v - i \int \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2!} \int (\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots \end{aligned} \quad (2.3.28)$$

を得る。ここで、 \mathbf{r} の原点を粒子の重心に置くと、

$$\int r_x \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad \int r_y \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad \int r_z \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (2.3.29)$$

が成り立ち、式 (2.3.28) の第一項は

$$i \int \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = i \int (q_x r_x + q_y r_y + q_z r_z) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (2.3.30)$$

となる。また、式 (2.3.28) の第二項は、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2!} \int (\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \frac{\rho_0 v}{2} \left(\sum_{\alpha, \beta} q_\alpha q_\beta \frac{\int r_\alpha r_\beta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \right) \\ &= \frac{\rho_0 v}{2} \left(\sum_{\alpha, \beta} q_\alpha q_\beta \overline{r_\alpha r_\beta} \right) \end{aligned} \quad (2.3.31)$$

となる。よって、式 (2.3.28) は下式のように変形される。

$$A(\mathbf{q}) = \rho_0 v \left[1 - \frac{1}{2} \left(\sum_{\alpha, \beta} q_\alpha q_\beta \overline{r_\alpha r_\beta} \right) + \dots \right] \quad (2.3.32)$$

q が小さい時、式 (2.3.32) において二次以上の項は無視することができ、散乱強度 $I(q)$ は以下のよ

うに書き表される。

$$I(q) = \left\langle \rho_0^2 v^2 \left[1 - \frac{1}{2} \left(\sum_{\alpha, \beta} q_\alpha q_\beta \overline{r_\alpha r_\beta} \right) + \dots \right]^2 \right\rangle$$

$$\sim \rho_0^2 v^2 \left[1 - \left\langle \left(\sum_{\alpha, \beta} q_\alpha q_\beta \overline{r_\alpha r_\beta} \right) \right\rangle \right] \quad (2.3.33)$$

ここで、 $\langle \rangle$ は配向平均を表し、等方的な系においては

$$\langle r_\alpha r_\beta \rangle = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} R_g^2 \quad (2.3.34)$$

となる。したがって、最終的に

$$I(q) \sim \rho_0^2 v^2 \left(1 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 \right)$$

$$\sim \rho_0^2 v^2 \exp \left[-\frac{1}{3} q^2 R_g^2 \right] \quad (2.3.35)$$

より式 (2.3.27) の Guinier 則が得られる。

式 (2.3.27) の両辺に対してそれぞれ対数をとると、

$$\ln [I(q)] = \ln [\rho_0^2 v^2] - \frac{1}{3} R_g^2 q^2 \quad (2.3.36)$$

となり、Guinier 則がなりたつ q 領域において $\ln [I(q)]$ vs q^2 グラフは傾き $-R_g^2/3$ の直線となる。 $\ln [I(q)]$ vs q^2 プロットは一般に Guinier プロットと呼ばれており、このプロットを行うことによって散乱体の R_g を見積もることができる。

また、棒状の散乱体に対して断面の半径を求める方法として断面 Guinier プロットがある。2.3.1 節において導いたように、散乱ベクトル q と軸のなす角を Θ とするとき円柱状粒子の散乱振幅 $A_{\text{cyl}}(q)$ 、散乱強度 $I_{\text{cyl}}(q)$ は下式のように書き表される。

$$A_{\text{cyl}}(q, \Theta) = \rho_0 v_{\text{cyl}} F_z(q, \Theta) F_\perp(q, \Theta) \quad (2.3.37)$$

$$I_{\text{cyl}}(q) = \frac{1}{2} \int_0^\pi |A_{\text{cyl}}(q)|^2 \sin \Theta d\Theta \quad (2.3.38)$$

ここで、

$$F_z(q, \Theta) = \frac{\sin(qL \cos \Theta/2)}{qL \cos \Theta/2} \quad (2.3.39)$$

$$F_\perp(q, \Theta) = \frac{2J_1(qR \sin \Theta)}{qR \sin \Theta} \quad (2.3.40)$$

である。いま、 $R \ll L$ の場合を考える。 $L^{-1} \ll q \ll R^{-1}$ となる領域において、 $F_z(q, \Theta)$ は $\cos \Theta$ の増加に伴って急速に 0 に収束する。したがって、 $F_z(q, \Theta)$ は $\Theta \sim \pi/2$ 、すなわち円柱の軸が散乱ベクトル q とほぼ垂直方向に向いている時にのみ有限の値をとるため、式 (2.3.38) を

$$I_{\text{cyl}}(q) \sim \frac{1}{2} \rho_0^2 v_{\text{cyl}}^2 \left| F_\perp \left(q, \frac{\pi}{2} \right) \right|^2 \int_0^\pi |F_z(q, \Theta)|^2 \sin \Theta d\Theta \quad (2.3.41)$$

と近似することができる。ここで、式 (2.3.24) において $qL \rightarrow \infty$ のとき

$$\int_0^\pi |F_z(q, \Theta)|^2 \sin \Theta d\Theta = \frac{2}{qL} \left[\int_0^{qL} \frac{\sin h}{h} dh - \frac{1 - \cos qL}{qL} \right] \sim \frac{\pi}{qL} \quad \left(\because \int_0^\infty \frac{\sin h}{h} dh = \frac{\pi}{2} \right) \quad (2.3.42)$$

である。また、式 (2.3.19) において $qR \rightarrow 0$ の極限をとると下式が得られる。

$$\begin{aligned} \left| F_\perp \left(q, \frac{\pi}{2} \right) \right|^2 &= \left(\frac{2J_1(qR)}{qR} \right)^2 \\ &= \left\{ 1 - \frac{1}{8} (qR)^2 + \dots \right\}^2 \\ &\sim 1 - \frac{1}{4} (qR)^2 \\ &\sim \exp \left[-\frac{q^2 R^2}{4} \right] \\ &= \exp \left[-\frac{q^2 R_c^2}{2} \right] \end{aligned} \quad (2.3.43)$$

ここで、断面の慣性半径 $R_c \equiv R/\sqrt{2}$ を用いた (式 (2.3.7) 参照) 式 (2.3.41) に式 (2.3.42), (2.3.43) を代入することによって、最終的に下に示す断面 Guinier 則が得られる。

$$I(q) \propto \frac{1}{q} \exp \left[-\frac{R_c^2}{2} q^2 \right] \quad (2.3.44)$$

式 (2.3.44) より、棒状散乱体に対して得られた散乱強度 $I(q)$ に対して、 $\ln [qI(q)]$ vs q^2 プロットの傾きから断面の慣性半径 R_c を見積もることができ、これを断面 Guinier プロットと呼ぶ。

2.4 Dynamic Light Scattering

上で述べた HEXRD 実験や小角 X 線散乱実験は、物質の静的な構造を調べるための実験手法である。これらの実験においては入射波と散乱波との間で波長の変化がない弾性散乱を仮定しているが、実際の系においては、散乱体がブラウン運動や並進運動など、様々な運動している。このため、散乱波の波長は散乱体の運動による Doppler 効果によってシフトする。このような散乱現象は準弾性散乱とよばれる。この波長シフトは拡散係数や緩和時間といった情報を含んでおり、これを詳細に解析することにより散乱体のダイナミクスに関する知見を得ることが出来る。特に、入射波として可視光を用いたものは動的散乱 (DLS) と呼ばれ、高分子溶液や粒子分散系においてよく用いられている。本節ではこの DLS 実験における解析手法について述べる。¹⁰⁻¹³

2.4.1 Time Correlation Function

先述のように、散乱体が運動している時、Doppler シフトにより散乱光の周波数変化が起こる。しかしながら、光散乱においてはこの周波数の変化は非常に小さいので、この周波数変化を分光学的に調べることはほとんど不可能である。したがって、動的散乱法では、散乱光の周波数変化を調べる代わりに散乱光強度の時間相関を調べることで物質のダイナミクスに関する情報を得る。以下に時間相関関数について述べる。

時間とともに変動する散乱電場 $E(\mathbf{q}, t)$ を考える。この $E(\mathbf{q}, t)$ に対して、散乱電場の時間相関関数 $G^{(1)}(\tau)$ は以下のように定義される。

$$\begin{aligned} G^{(1)}(\tau) &\equiv \langle E^*(\mathbf{q}, t)E(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle \\ &= \langle E^*(\mathbf{q}, 0)E(\mathbf{q}, \tau) \rangle \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E(\mathbf{q}, t)^* E(\mathbf{q}, t + \tau) dt \end{aligned} \quad (2.4.1)$$

ここで、 $\langle \rangle$ は時間平均を意味する。一般に実験から求められる量は、散乱光電場の時間相関関数 $G^{(1)}(\tau)$ ではなく、散乱光強度の時間相関関数 $G^{(2)}(\tau)$ である。 $G^{(2)}(\tau)$ は散乱光強度 $I(\mathbf{q}, t)$ を用いて、以下のように定義される。

$$\begin{aligned} G^{(2)}(\tau) &\equiv \langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle \\ &= \langle E^*(\mathbf{q}, 0)E(\mathbf{q}, 0)E^*(\mathbf{q}, \tau)E(\mathbf{q}, \tau) \rangle \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

ここで、 $G^{(2)}(\tau)$ は $G^{(1)}(\tau)$ の関数として次のように表すことができる。

$$G^{(2)}(\tau) = \left| G^{(1)}(0) \right|^2 + \left| G^{(1)}(\tau) \right|^2 \quad (2.4.3)$$

さらに、 $G^{(1)}(\tau)$, $G^{(2)}(\tau)$ をそれぞれ $G^{(1)}(0)$, $G^{(2)}(0)$ で規格化したものを $g^{(1)}(\tau)$, $g^{(2)}(\tau)$ と定義す

ると、

$$\begin{aligned}
 g^{(1)}(\tau) &\equiv \frac{G^{(1)}(\tau)}{G^{(1)}(0)} \\
 g^{(2)}(\tau) &\equiv \frac{\langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}, 0) \rangle^2} \\
 &= \frac{G^{(2)}(\tau)}{|G^{(1)}(0)|^2} \\
 &= 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2
 \end{aligned} \tag{2.4.4}$$

が成り立つ (Siegert の関係)。

2.4.2 Quasi-Elastic Scattering of Light

ここでは、光散乱における散乱電場とその周波数シフトについて述べる。可視光は X 線と同様に電磁波であり、その散乱機構は節 2.2.1 に述べたものと似通っている。ただし、短波長 (すなわち高振動数) の X 線は自由電子により散乱されるとみなすことが出来たが、可視光は X 線より遥かに長波長の電磁波であるため、分子を散乱点としてみなす必要がある。

まず、一分子からの弾性散乱を考える。Fig. 2.7 に示すように入射光が完全に偏向しており、その振動方向を z 軸にとるとする。このとき、原点 O における入射光電場 $E_0(t)$ を

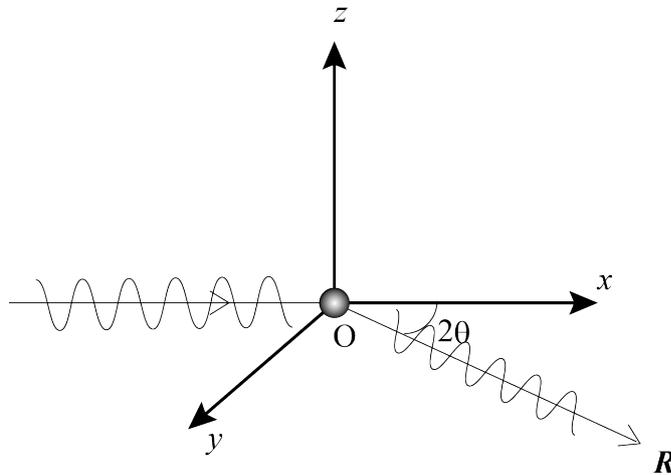


Fig. 2.7: Geometry of scattered light and a molecule which acts as scattering point.

$$E_0(t) = E_0^\circ \exp[-2\pi i\nu t] \tag{2.4.5}$$

と表す。ここで、 E_0° , ν , t は入射光電場の振幅、振動数、時刻を表す。この電場によって、原点 O に位置する分子には z 軸方向に振動する双極子が誘起される。誘起双極子 p は入射光電場に比例し、下式で表される。

$$p = \alpha E_0^\circ \exp[-2\pi i\nu t] \tag{2.4.6}$$

ただし、式中の α は分子の分極率であり、分子の種類と ν に依存するパラメータである。この誘起された双極子によって散乱波が輻射される。 xy 平面内に散乱される散乱光を考えると、散乱点から観測点までを結んだベクトル \mathbf{R} は xy 平面 ($x = 0, |\mathbf{R}| = R = \sqrt{y^2 + z^2}$) 上に存在し、1 分子からの散乱光電場 $E_u(t)$ は

$$\begin{aligned} E_u(t) &= \frac{\alpha E_0^\circ}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right)^2 \frac{1}{R} \exp\left[-2\pi i\nu\left(t - \frac{R}{c}\right)\right] \\ &= \alpha K_E \exp\left[-2\pi i\nu\left(t - \frac{R}{c}\right)\right] \end{aligned} \quad (2.4.7)$$

となる。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 λ_0 は真空中での光の波長、 c は光速であり、 $K_E = \frac{E_0^\circ}{4\pi R \epsilon_0} \left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right)^2$ とした。散乱体が多数存在するとき、散乱光電場 $E(\mathbf{q}, t)$ とその自己相関関数 $G^{(1)}(\mathbf{q}, \tau)$ は

$$E(\mathbf{q}, t) = \sum_j \alpha(\mathbf{r}_j, t) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t)] \quad (2.4.8)$$

$$\begin{aligned} G^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) &= \langle E^*(\mathbf{q}, t) E(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle \\ &= K_E^2 \left\langle \sum_{j,k} \alpha^*(\mathbf{r}_j, t) \alpha(\mathbf{r}_k, t + \tau) \exp[i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(t + \tau)\}] \right\rangle \end{aligned} \quad (2.4.9)$$

と書き表される。ここで、 j, k に対する和はアンサンブル全体に対してとる。

Intensity Correlation Function for Dilute Particulate System

ここで、 N 個の散乱体からなる希薄分散系を考える。希薄系においてはそれぞれの粒子が互いに相互作用すること無く、それぞれ独立にブラウン運動しているとみなすことができる。このような系における散乱光電場の自己相関関数 $G^{(1)}(\tau)$ は式 (2.4.9) より以下のように書き表される。

$$G^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = K_E^2 \left\langle \sum_{j,k}^N \alpha^*(\mathbf{r}_j, t) \alpha(\mathbf{r}_k, t + \tau) \exp[i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(t + \tau)\}] \right\rangle \quad (2.4.10)$$

希薄系においては式 (2.4.10) における位相についての平均を、同時刻 t における異なる粒子間の相関と、異なる時刻 $t + \tau$ における同一粒子内の相関に分解し、次のように書き表すことができる。

$$\begin{aligned} \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(t + \tau)\}] \rangle &\sim \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(t)\}] \rangle \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \{\mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(t + \tau)\}] \rangle \\ &= \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{jk}(t)] \rangle \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \delta\mathbf{r}(\tau)] \rangle \end{aligned} \quad (2.4.11)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{jk}(t)$ 、 $\delta\mathbf{r}(\tau)$ は以下のように定義した。

$$\mathbf{r}_{jk}(t) \equiv \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(t) \quad (2.4.12)$$

$$\delta\mathbf{r}(\tau) \equiv \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t + \tau) \quad (2.4.13)$$

式 (2.4.11) の仮定により、散乱光電場の相関関数は

$$G^{(1)}(\tau) \sim K_E^2 \sum_{j,k}^N \langle \alpha^*(\mathbf{r}_j) \alpha(\mathbf{r}_k) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{jk}(t)] \rangle \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \delta\mathbf{r}(\tau)] \rangle \quad (2.4.14)$$

式 (2.4.14) 右辺の 1 つ目の時間平均 $\langle \rangle$ は静的光散乱において得られる散乱光強度と等しく、2 つ目の時間平均は時間経過による位相変化を表している。ここで、前者は静的な構造を反映しており、

$$K_E^2 \sum_{j,k}^N \langle \alpha^*(\mathbf{r}_j) \alpha(\mathbf{r}_k) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{jk}(r)] \rangle = G^{(1)}(\mathbf{q}, 0) \quad (2.4.15)$$

である。また、時間 τ の間に $\delta\mathbf{r}$ の変位が生じる確率を表す分布関数 $W(\delta\mathbf{r}, \tau)$ は

$$W(\delta\mathbf{r}, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\tau}} \exp\left[-\frac{\delta r^2}{4D\tau}\right] \quad (2.4.16)$$

とあらわすことができる。したがって、式 (2.4.14) 右辺の時間相関にかかわる平均は

$$\begin{aligned} \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \delta\mathbf{r}(\tau)] \rangle &= \int \exp[i\mathbf{q} \cdot \delta\mathbf{r}(\tau)] W(\delta\mathbf{r}, \tau) d\delta\mathbf{r} \\ &= \exp[-Dq^2\tau] \end{aligned} \quad (2.4.17)$$

のようになる。以上の議論より、規格化された自己相関関数として

$$g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) \equiv \frac{\langle E^*(\mathbf{q}, 0) E(\mathbf{q}, \tau) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}, 0) \rangle} = \exp[-Dq^2\tau] \quad (2.4.18)$$

$$g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) \equiv \frac{\langle I(\mathbf{q}, 0) I(\mathbf{q}, \tau) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}, 0) \rangle^2} = 1 + \exp[-2Dq^2\tau] \quad (2.4.19)$$

を得る。この式を用いることにより散乱光強度の時間相関関数 $g^{(2)}(\tau) - 1$ より粒子の拡散係数を得ることが出来る。とくに、散乱体が単分散粒子であるとき、以下の Stokes-Einstein 式を用いて拡散係数 D から粒子の流体力学的半径 R_h を見積もることが出来る。

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (2.4.20)$$

ここで、 η , k_B , T はそれぞれ、溶媒の粘度、ボルツマン定数、絶対温度である。

2.4.3 Dynamic Light Scattering from Polymer Gel

通常、動的散乱法は主として媒質中に分散した粒子、あるいは高分子のサイズ分布の評価に用いられる。このような系において粒子は単純な並進拡散をしているため、式 (2.4.19) に基づいて拡散係数を求め、Stokes-Einstein 式を用いることによって流体力学的半径を計算することが出来る。一方、高分子ゲルは高分子鎖が無限につながった構造を有しており、ゲル自身は並進拡散を起こさない。しかしながら、ゲル網目を構成する要素自身はそれぞれの平衡位置を中心としてブラウン運動しているため、動的散乱測定においてはその協同拡散運動が観測される。さらに、ゲルにおいては協同拡散が架橋によって拘束されており、静的な濃度不均一性が存在する（非エルゴード性を有する）。このような非エルゴードな系に対して、架橋の存在による静的成分と協同拡散による動的成分を分離して構造を評価するためには、特殊な解析手法が必要になる。ここでは、ゲル状構造を有する系を対象とした動的散乱実験における解析手法を簡単に述べる。^{10, 11, 13, 14}

高分子溶液においては高分子は自由に熱運動することができ、静的成分は存在しない。したがって、高分子溶液の散乱強度は、測定位置によらず一定である。対して、高分子ゲルにおいては協同拡散が架橋点により拘束されており、Fig. 2.8 のように散乱光強度はサンプルの位置によって大きく変化する、非エルゴード的振る舞いを示す。このように散乱光強度が著しい位置依存性を有するとき、これをスペックルパターンとよぶ。高分子ゲルのような非エルゴード系からの散乱光強度を記述

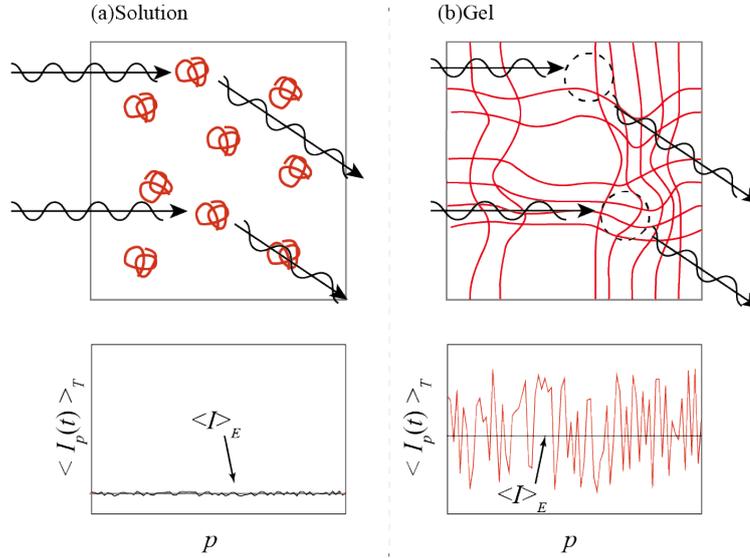


Fig. 2.8: Position dependence of time-averaged scattered intensity of light, $\langle I_p(t) \rangle_T$ from (a) polymer solution and (b) polymer gel.

するためには時間平均散乱光強度 $\langle I \rangle_T$ とアンサンブル平均散乱光強度 $\langle I \rangle_E$ を定義する必要がある。 $\langle I \rangle_T$ はある測定点 p での散乱光強度 $I_p(t)$ の時間平均であり、 $\langle I \rangle_E$ は $\langle I \rangle_T$ のアンサンブル平均である。すなわち、

$$\begin{aligned} \langle I(q) \rangle_E &= \langle I_p(q, t) \rangle_{T,E} \\ &= \frac{1}{N} \sum_p \langle I_p(q, t) \rangle_T \end{aligned} \quad (2.4.21)$$

であり、 N は測定点数を表す。通常の高分子希薄溶液のようなエルゴードな系においては $\langle I \rangle_E = \langle I_p(t) \rangle_T$ が成り立つが、非エルゴード系では、散乱光強度の時間平均とアンサンブル平均は一般に異なる。この $I_p(t)$ に対応する、測定点 p における動的光散乱測定から求められる時間相関関数 $g_{T,p}^{(2)}(\tau)$ は以下のように定義される。

$$g_{T,p}^{(2)}(q, \tau) \equiv \frac{\langle I_p(q, 0) I_p(q, \tau) \rangle}{\langle I_p(q, 0) \rangle_T^2} \quad (2.4.22)$$

上述のように、高分子ゲルのような非エルゴード系においては散乱体のブラウン運動が拘束を受けている。この拘束を考慮するために、 i 番目の散乱体がある平均位置 \mathbf{R}_i を中心としてブラウン運動していると考え、その座標を

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{R}_i + \mathbf{\Delta}_i(t) \quad (2.4.23)$$

と書くことにする。ここで、 $\Delta_i(t)$ は平均位置 R_i からの変位であり、

$$\mathbf{R}_i(t) = \langle \mathbf{r}_i(t) \rangle_T \quad (2.4.24)$$

$$\langle \Delta_i \rangle_T = 0 \quad (2.4.25)$$

がなりたつ。この r_i に対して、 N 個の散乱体からの散乱光電場 $E(\mathbf{q}, t)$ は

$$\begin{aligned} E(\mathbf{q}, t) &= \sum_i^N \alpha_i \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i(t)] \\ &= \sum_i^N \alpha_i \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i] \exp[-i\mathbf{q} \cdot \Delta_i(t)] \end{aligned} \quad (2.4.26)$$

と表される。ここで、 α_i は i 番目の散乱体の分極率である。散乱体の平均位置からの変位に由来する $w_i \equiv \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \Delta_i] \rangle_T$ を用いて $E(\mathbf{q}, t)$ に含まれる動的成分 $E_F(\mathbf{q}, t)$ 、静的成分 E_C を

$$E_F(\mathbf{q}, t) \equiv \sum_i^N \alpha_i \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i] (\exp[-i\mathbf{q} \cdot \Delta_i(t)] - w_i) \quad (2.4.27)$$

$$E_{C,p}(\mathbf{q}) \equiv \sum_i^N \alpha_i w_i \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i] \quad (2.4.28)$$

と定義すると、式 (2.4.26) を

$$E(\mathbf{q}, t) = E_F(\mathbf{q}, t) + E_{C,p}(\mathbf{q}) \quad (2.4.29)$$

と書き直すことが出来て、その時間平均は

$$\langle E(t) \rangle_T = E_{C,p}(\mathbf{q}) \quad (2.4.30)$$

となる。ここで、散乱体の運動が拘束されていない時 w_i は 0 となるため、 $E_{C,p}(\mathbf{q}) = 0$ となり、 $E_F(\mathbf{q}, t)$ のみが残る。動的成分、静的成分それぞれに由来する散乱光強度 $I_F(\mathbf{q})$ 、 $I_{C,p}(\mathbf{q})$ は

$$\begin{aligned} I_F(\mathbf{q}) &\equiv |E_F(\mathbf{q})|^2 \\ I_{C,p}(\mathbf{q}) &\equiv |E_{C,p}(\mathbf{q})|^2 \\ &= \sum_i^N \sum_j^N \alpha_i^* \alpha_j w_i^* w_j \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)] \end{aligned} \quad (2.4.31)$$

と表され、 $I_{C,p}(\mathbf{q})$ は各散乱体の平均位置 R_i によって決定されることがわかる。動的成分についての散乱光電場の相関関数 $\langle E_F^*(\mathbf{q}, 0) E_F(\mathbf{q}, \tau) \rangle_T$ は

$$\begin{aligned} \langle E_F^*(\mathbf{q}, 0) E_F(\mathbf{q}, \tau) \rangle_T &= \sum_i^N \sum_j^N \alpha_i^* \alpha_j \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)] \\ &\quad \times \langle \{ \exp[i\mathbf{q} \cdot \Delta_i(0)] - w_i^* \} \{ \exp[-i\mathbf{q} \cdot \Delta_j(\tau)] - w_j \} \rangle_T \\ &= \sum_i^N \sum_j^N \alpha_i^* \alpha_j \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)] \{ \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot (\Delta_i(0) - \Delta_j(\tau))] \rangle_T - w_i^* w_j \} \end{aligned} \quad (2.4.32)$$

となる。ここで、各散乱体の分極率の平均値 $\bar{\alpha} \equiv \sum_i^N \alpha_i / N$ を用いて動的構造因子 $S(\mathbf{q}, \tau)$ を

$$S(\mathbf{q}, \tau) \equiv \frac{1}{N\bar{\alpha}^2} \sum_i^N \sum_j^N \alpha_i^* \alpha_j \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)] \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot (\boldsymbol{\Delta}_i(0) - \boldsymbol{\Delta}_j(\tau))] \rangle_T \quad (2.4.33)$$

と定義すると

$$S(\mathbf{q}, \infty) = \frac{1}{N\bar{\alpha}^2} \sum_i^N \sum_j^N \alpha_i^* \alpha_j w_i^* w_j \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)] \quad (2.4.34)$$

$$\langle I(\mathbf{q}) \rangle_E = N\bar{\alpha}^2 S(\mathbf{q}, 0) \quad (2.4.35)$$

であるから、式 (2.4.32) は

$$\begin{aligned} \langle E_F^*(\mathbf{q}, 0) E_F(\mathbf{q}, \tau) \rangle_T &= N\bar{\alpha}^2 [S(\mathbf{q}, \tau) - S(\mathbf{q}, \infty)] \\ &= \langle I(\mathbf{q}) \rangle_E [f(\mathbf{q}, \tau) - f(\mathbf{q}, \infty)] \end{aligned} \quad (2.4.36)$$

と変形できる。ここで、 $f(\mathbf{q}, \tau) \equiv S(\mathbf{q}, \tau) / S(\mathbf{q}, 0)$ を用いた。また、式 (2.4.36) において $\tau \rightarrow 0$ の場合を考えると、下式が得られる。

$$\langle I_F(\mathbf{q}) \rangle_T \equiv \langle I(\mathbf{q}) \rangle_E [1 - f(\mathbf{q}, \infty)] \quad (2.4.37)$$

一方、静的成分を含んだ散乱光強度の相関関数 $\langle I^*(\mathbf{q}, 0) I(\mathbf{q}, \tau) \rangle_T$ に対して下式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \langle I(\mathbf{q}, 0) I(\mathbf{q}, \tau) \rangle_T &= \left\langle |E(\mathbf{q}, 0)|^2 |E(\mathbf{q}, \tau)|^2 \right\rangle_T \\ &= \langle I_F(\mathbf{q}, 0) I_F(\mathbf{q}, \tau) \rangle_T + 2I_{C,p}(\mathbf{q}) \langle E_F^*(\mathbf{q}, 0) E_F(\mathbf{q}, \tau) \rangle_T \\ &\quad + 2 \langle I_F(\mathbf{q}) \rangle_T I_{C,p}(\mathbf{q}) + I_{C,p}^2(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (2.4.38)$$

ここで、 $E_F(\mathbf{q}, t)$ は複素ガウス変数であるため、式 (2.4.36), (2.4.37) を用いると $I_F(\mathbf{q}, t)$ の時間相関関数は以下のように書き表すことが出来る。

$$\begin{aligned} \langle I_F(\mathbf{q}, 0) I_F(\mathbf{q}, \tau) \rangle_T &= \langle I_F(\mathbf{q}) \rangle_T^2 + \langle E_F(\mathbf{q}, 0) E_F^*(\mathbf{q}, \tau) \rangle_T^2 \\ &= \langle I(\mathbf{q}) \rangle_E^2 \left[\{1 - f(\mathbf{q}, \infty)\}^2 + \{f(\mathbf{q}, \tau) - f(\mathbf{q}, \infty)\}^2 \right] \end{aligned} \quad (2.4.39)$$

式 (2.4.39) において式 (2.4.32), (2.4.36), (2.4.37) を用い、 $\langle I(\mathbf{q}) \rangle_T = \langle I_F(\mathbf{q}) \rangle_T + I_{C,p}(\mathbf{q})$ を考慮すると、

$$\langle I(\mathbf{q}, 0) I(\mathbf{q}, \tau) \rangle_T - \langle I(\mathbf{q}) \rangle_T^2 = \langle I(\mathbf{q}) \rangle_E^2 [f(\mathbf{q}, \tau) - f(\mathbf{q}, \infty)]^2 + [f(\mathbf{q}, \tau) - f(\mathbf{q}, \infty)]^2 \quad (2.4.40)$$

となり、最終的に $g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)$ として下式が得られる。

$$\begin{aligned} g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) &\equiv \frac{\langle I(\mathbf{q}, 0) I(\mathbf{q}, \tau) \rangle_T}{\langle I(\mathbf{q}) \rangle_T^2} \\ &= 1 + Y^2 \left\{ [f(\mathbf{q}, \tau)]^2 - [f(\mathbf{q}, \infty)]^2 \right\} + 2Y(1 - Y) [f(\mathbf{q}, \tau) - f(\mathbf{q}, \infty)] \end{aligned} \quad (2.4.41)$$

ここで、 $Y \equiv \langle I(\mathbf{q}) \rangle_E / \langle I(\mathbf{q}) \rangle_T$ を用いた。

式 (2.4.41) は粒子分散系のように散乱体の分布が離散的な場合を想定して導出したが、密度分布 $\rho(\mathbf{r}, t)$ のフーリエ変換である $\rho(\mathbf{q}, t)$ を用いて $f(\mathbf{q}, \tau)$ を以下のように書き換えることによって、式 (2.4.41) を一般の系に適用できる。

$$f(\mathbf{q}, \tau) \equiv \frac{\langle \rho(\mathbf{q}, 0) \rho^*(\mathbf{q}, \tau) \rangle_{\text{E}}}{\langle |\rho(\mathbf{q})|^2 \rangle_{\text{E}}} \quad (2.4.42)$$

ここで、

$$E(\mathbf{q}, \tau) \propto \rho(\mathbf{q}, t) = \int \rho(\mathbf{r}, t) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] d\mathbf{r} \quad (2.4.43)$$

が成り立つ。協同拡散運動はスモルコフスキー方程式により記述され、 $f(\mathbf{q}, \tau)$ は短時間極限において以下のように展開される。¹²

$$f(\mathbf{q}, \tau) = 1 - D_{\text{NE}} q^2 \tau + \dots \quad (2.4.44)$$

ここで D_{NE} は $\langle \rho(\mathbf{q}, 0) \rho^*(\mathbf{q}, \tau) \rangle_{\text{E}}$ の緩和を表す拡散係数である。これを式 (2.4.41) に代入することにより

$$g^{(2)}(q, \tau) - 1 = \sigma_I^2 (1 - 2D_{\text{A}} q^2 \tau + \dots) \quad (2.4.45)$$

を得る。ここで σ_I^2 は $g^{(2)}(\tau)$ の初期振幅を表し、

$$\begin{aligned} \sigma_I^2 &\equiv \frac{\langle I(q)^2 \rangle_T}{\langle I(q) \rangle_T^2} \\ &= g^{(2)}(q, 0) - 1 \\ &= Y^2 [1 - f(\mathbf{q}, \infty)] [2Y^{-1} - 1 + f(\mathbf{q}, \infty)] \end{aligned} \quad (2.4.46)$$

が成り立つ。 D_{A} は見かけの拡散係数であり、

$$D_{\text{A}} \equiv \frac{Y}{\sigma_I^2} D_{\text{NE}} \quad (2.4.47)$$

である。動的光散乱において系の非エルゴード性を考慮せずエルゴードな系と同様な解析を行った場合、

$$g^{(2)}(q, \tau) - 1 = \exp[-2D_{\text{A}} q^2 \tau] \quad (2.4.48)$$

を仮定して拡散係数を見積もることになる。系がエルゴードな場合 $Y = 1$ 、 $\sigma_I^2 = 1$ であるから、式 (2.4.48) より見積もられる見かけの拡散係数 D_{A} は D_{NE} と等しくなり、 D_{A} を用いてダイナミクスに関する議論を行っても問題は生じない。しかし、非エルゴード系においては一般に $Y \neq 0$ 、 $\sigma_I^2 < 1$ であり、式 (2.4.48) より見積もられた見かけの拡散係数 D_{A} は $\langle \rho(\mathbf{q}, 0) \rho^*(\mathbf{q}, \tau) \rangle_{\text{E}}$ の緩和を特徴づける D_{NE} とは異なる。

Partial Heterodyne Method

高分子ゲルからの散乱光強度は、協同拡散による濃度ゆらぎに由来する成分と、静的な濃度不均一性に由来する成分を含む。後者は時間に対して変動しないため、これを局所振動子とみなして解析を

行うことにより協同拡散のダイナミクスを直接反映する拡散係数を得ることが出来る。以下に、部分ヘテロダイン法と呼ばれる解析手法の概略を示す。部分ヘテロダイン法において、動的成分についての $f_N(\mathbf{q}, \tau)$ が以下のように定義される。

$$f_N(\mathbf{q}, \tau) \equiv \frac{\langle E_F^*(\mathbf{q}, 0)E_F(\mathbf{q}, \tau) \rangle_T}{\langle I_F(q) \rangle_T} \quad (2.4.49)$$

式 (2.4.39) と $\langle I(q) \rangle_T = \langle I_F(q) \rangle_T + I_{C,p}(q)$ を考慮すると、 $f_N(\mathbf{q}, \tau)$ に対して下式が導かれる。

$$f_N(\mathbf{q}, \tau) = 1 + \frac{1}{X} \left[\sqrt{g^{(2)}(q, \tau) - \sigma_I^2} - 1 \right] \quad (2.4.50)$$

ここで、

$$X \equiv \frac{\langle I_F(q) \rangle_T}{\langle I(q) \rangle_T} = 1 - \sqrt{1 - \sigma_I^2} \quad (2.4.51)$$

である。さらに、協同拡散係数 D を用いると

$$f_N(\mathbf{q}, \tau) = 1 - Dq^2\tau + \dots \quad (2.4.52)$$

と描くことができる。また、式 (2.4.39) は式 (2.4.49), (2.4.51) を用いて

$$g^{(2)}(q, \tau) - 1 = X^2 f_N^2(q, \tau) + 2X(1 - X)f_N(q, \tau) \quad (2.4.53)$$

と書きなおすことが出来る。ここで、 D は $\langle E^*(\mathbf{q}, 0)E(\mathbf{q}, \tau) \rangle_T$ の緩和を表す協同拡散係数である。式 (2.4.53) と $\sigma_I^2 = X(2 - X)$ を式 (2.4.47) に代入すると、 D と D_A に対して

$$\begin{aligned} D &= \frac{Y}{X} D_{NE} \\ &= \frac{\sigma_I^2}{X} D_A \\ &= (2 - X)D_A \end{aligned} \quad (2.4.54)$$

が成り立つ。したがって、式 (2.4.51) より

$$\frac{\langle I \rangle_T}{D_A} = \frac{2}{D} \langle I \rangle_T - \frac{\langle I_F \rangle_T}{D} \quad (2.4.55)$$

が得られる。式 (2.4.55) を用いると、各測定点で得られた $g^{(2)}(\tau) - 1$ よりそれぞれ見かけの拡散係数 D_A を求め、 $\langle I \rangle_T$ を $\langle I \rangle_T$ に対してプロットして得られる直線の傾きと切片から、協同拡散定数 D を求めることが出来る。したがって、非エルゴード性を有するサンプルに対しても、多くの測定点で散乱光強度の時間平均 $\langle I \rangle_T$ と、時間相関関数 $g^{(2)}(\tau) - 1$ を測定することによって真の協同拡散定数 D が得られる。

Collective Diffusion within Polymer Gel

1973年に田中らは、高分子ゲルを連続体とみなして網目の局所変位ベクトルを変数として運動方程式を解くことによりゲルの協同拡散理論を構築した。¹⁴ 立式、計算の詳細はここでは述べないが、

最終的に散乱光電場の時間相関関数として

$$\langle E^*(q, \tau)E(q, 0) \rangle \sim \frac{k_B T}{\mu} \exp \left[-\frac{\mu q^2 \tau}{f} \right] \quad (2.4.56)$$

が得られることが明らかになっている。ここで、 μ はゲルのずり弾性率、 f は溶媒と網目との間の摩擦係数である。式 (2.4.56) は式 (2.4.18) と同じ形をしており、ゲルの協同拡散が単一指数関数で表されることを示している。ゲルの動的散乱測定からは、分散系における流体力学的半径 R_h に対応する長さとして相関長 ξ が求められる。田中らにより協同拡散係数は

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} \quad (2.4.57)$$

と求められている。これは、Stokes-Einstein 式と同じ形をしている。したがって、高分子ゲルにおいても部分ヘテロダイン法によって協同拡散係数 D を求めることができれば、式 (2.4.57) に基づいて相関長 ξ を計算することができる。

References

- [1] R. J. Roe. *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press, 2000.
- [2] 西川恵子. 実験化学講座, 11 巻. 日本化学会, 第五版, 2007.
- [3] J. A. Nielsen and D. Mcmorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. John Wiley and Sons, 2011.
- [4] M. Isshiki, Y. Ohishi, S. Goto, K. Takeshita, and T. Oshikawa. *Nucl. Instrum. Meth. A*, Vol. 467-468, p. 663, 2001.
- [5] S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki, and I. Sakai. *Nucl. Instrum. Meth. A*, Vol. 467-468, p. 1030, 2001.
- [6] 岡崎進, 吉井範行. コンピュータ・シミュレーションの基礎. 化学同人, 第二版, 2011.
- [7] K. Fujii, S. Seki, K. Ohara, Y. Kameda, H. Doi, S. Saito, and Y. Umebayashi. *J. Solution Chem.*, Vol. 43, p. 1655, 2014.
- [8] B. Hammouda. *The SANS Toolbox*. 2008.
- [9] O. Glatter and O. Kratky. *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press, 1982.
- [10] P. N. Pusey and Megen W. V. *Physica A*, Vol. 157, p. 705, 1989.
- [11] J. G. H. Joosten, J. L. McCarthy, and P. N. Pusey. *Macromolecules*, Vol. 24, p. 6690, 1991.
- [12] J. B Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering*. Dover, 2000.
- [13] M. Shibayama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 12, p. 1799, 2006.
- [14] T. Tanaka, L. O. Hocker, and G. B. Benedek. *J. Chem. Phys.*, Vol. 59, p. 5151, 1973.

Chapter 3

Microscopic Solvation Structure of Cellulose

3.1 Introduction

イオン液体へのセルロース溶解現象を理解する上で第一に明らかにすべきは、分子レベルでの高分子-イオン液体間相互作用である。高分子溶液系において、数 Å スケールでのミクロな溶媒和構造は高分子鎖を構成するセグメントと溶媒との間の相互作用によって決定される。このため、ミクロなセルロース-イオン液体間相互作用を解析する際にはセルロースのモノマーユニットであるグルコースがしばしばモデル分子として用いられ、過去にグルコース/イオン液体溶液系に対して ^{13}C 、 $^{35/37}\text{Cl}$ NMR 緩和測定¹ や (MD) シミュレーション²⁻⁵ を用いた研究が行われている。また、大野らはイオン液体の水素結合供与能、水素結合受容能を Kamlet-Taft パラメータによって評価し、水素結合受容能の高いアニオン種を持つイオン液体がセルロースを良く溶解することを示した。^{6, 7} これらの先行研究により、セルロース結晶の水素結合ネットワークを切断する上でイオン液体のアニオン種が重要な役割を担っていることが示唆されている。また、最近 Hardacre らはイオン液体である 1,3-dimethylimidazolium chloride ($[\text{C}_1\text{mIm}^+][\text{Cl}^-]$)、1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ($[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$) 中に溶解したグルコースの溶媒和構造を中性子回折実験と MD シミュレーションにより解析し、グルコース周辺のイオンの配位数、空間分布、相互作用エネルギーを見積もった。^{8, 9} Hardacre らはこれらの構造パラメータから、セルロースの溶媒和において支配的な相互作用は Cl^- 、あるいは CH_3COO^- アニオンとグルコースとの間の水素結合であると結論づけている。しかしながら、複雑な分子構造を有するイオン液体系の構造解析は一般に困難を伴い、現時点では上述の Hardacre らによる報告がセルロース-イオン液体間相互作用を実験的に直接観測した唯一の研究例である。したがって、イオン液体中へのセルロース溶解現象を構造化学的な視点から理解するために、より詳細な構造研究が必須である。

本研究においては、近年大野らにより開発された亜リン酸型イオン液体、1-ethyl-3-methylimidazolium methylphosphonate ($[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$) に着目する。このイオン液体は室温で 2-4 wt%、 40°C の加熱で 10 wt% のセルロースを溶解し、現在報告されている中では最も高いセルロース溶解能を有するイオン液体である。⁶ したがって、このイオン液体が持つ液体構造

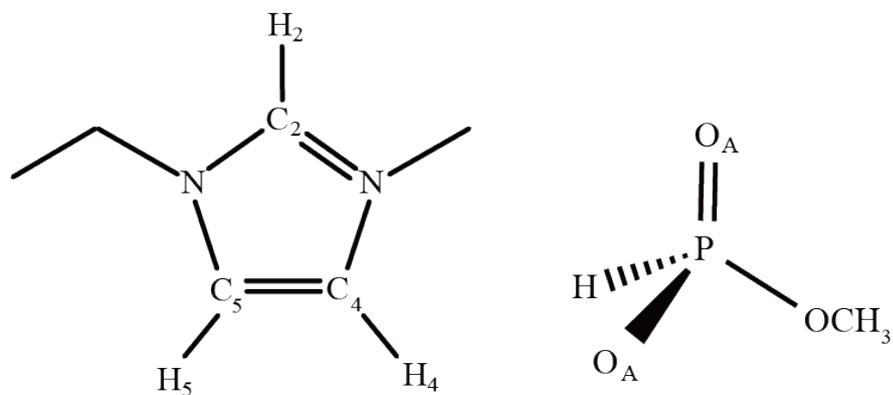
の特異性、あるいは糖類との相互作用を解明することによって、より高いセルロース溶解能を有する新規イオン液体開発の指針とすることができると考えられる。本節では、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中に、セルロースを構成する単糖ユニットであるグルコース、あるいはその二量体であるセロビオースを溶解させた溶液に対して HEXRD 実験と MD シミュレーションによる溶媒和構造の解析を行った。まず第一に、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 自体の液体構造に着目し、最近接のカチオン-アニオン間相互作用、イオンのパッキングを他の一般的なイオン液体と比較することによって $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ が持つ特異性を明らかにした。さらに、グルコース、あるいはセロビオースと $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ との間の相互作用を原子間相関のレベルで調べ、糖類の溶媒和において $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ のカチオン、アニオン種が担う役割を明らかにした。

3.2 Experimental

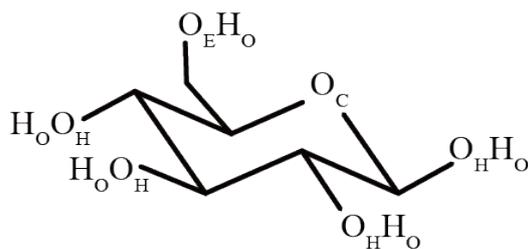
亜リン酸型イオン液体、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ は以下に示すような方法で合成した。まず、*N*-エチルイミダゾールとジメチル亜リン酸をテトラヒドロフラン (THF) 中に溶解した溶液をアルゴンガスを封入した圧力容器中に密閉し、90 °C で 2 日間反応させた。減圧下で THF を除去して得られた粗生成物を過剰量のジエチルエーテルで 3 回程度洗浄し、未反応の原料を取り除いた。さらに、得られた液体をジクロロメタンに溶解して活性アルミナを充填したカラムに通し、微量の分解物を取り除いた。ジクロロメタンを除去した後に減圧下、80 °C にて 48 h の乾燥を行い、無色透明の液体、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ を得た。生成物の分子構造は ^1H NMR 分光法で確認した。また、水分含有量を Karl-Fischer 法によって見積もったところ、1000 ppm 以下であった。原料である *N*-エチルイミダゾールとジメチル亜リン酸はそれぞれ和光純薬、東京化成株式会社から購入し、蒸留によって精製したものをを用いた。 α -D-グルコースとセロビオースは Aldrich 社から購入したものをそのまま使用した。Fig. 3.1 に $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 、グルコース、セロビオースの分子構造を示した。ここで、各分子において着目する原子に対して O_A 、 O_H 、 O_E といった符号を割り当てた。HEXRD 実験においては、10、20、30 wt% のグルコース、あるいはセロビオースを $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中に溶解した溶液に対して測定を行った。

3.2.1 HEXRD Experiment

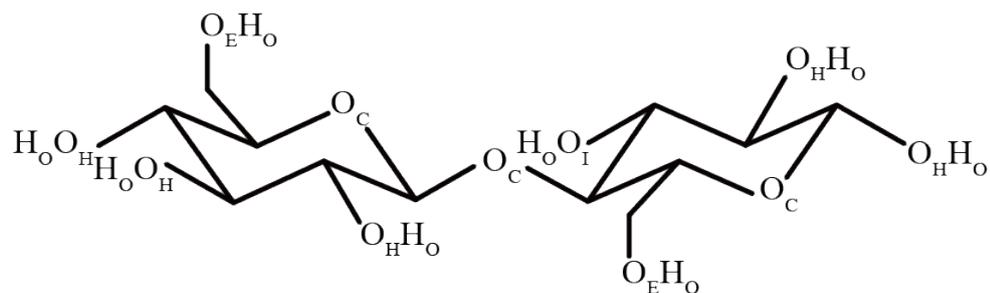
HEXRD 実験は、SPring-8 (JASRI、兵庫) BL04B2 ビームラインに設置の高エネルギー X 線回折装置^{10, 11}において、Si(220) モノクロメータによって得られた $\lambda = 0.2012 \text{ \AA}$ 、61.6 keV の単色 X 線を用いて室温で測定を行った。測定においてはカプトン (ポリイミドフィルム) を窓剤とする平板型セル (Fig. 3.2) 中にサンプル溶液を注入し、散乱角を $2\theta = 0.3 - 42^\circ$ の範囲で掃引して $q = 0.27 - 22 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で X 線散乱強度 $I(q)$ を計測した。計測された散乱強度に対して各原子の X 線吸収項¹²、偏光因子、非干渉性散乱^{13, 14}の補正を行った干渉性散乱強度 $I_{\text{coh}}(q)$ から、化学量論的体積あたりの構造因子 $S^{\text{exp}}(q)$ 、動径分布関数 $G^{\text{exp}}(r)$ を下の式にしたがって計算した (2.2



1-ethyl-3-methylimidazolium methylphosphonate



glucose



cellobiose

Fig. 3.1: Schematic illustration for chemical structures of 1-ethyl-3-methylimidazolium methylphosphonate, $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$, glucose, cellobiose together with the indices given for each atom species.

参照)。

$$S^{\text{exp}}(q) = \frac{I_{\text{coh}}(q) - \sum n_i f_i(q)^2}{\left(\sum n_i f_i(q)\right)^2} + 1 \quad (3.2.1)$$

$$G^{\text{exp}}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{q_{\text{max}}} q \{S^{\text{exp}}(q) - 1\} \sin(qr) \exp(-Bq^2) dq \quad (3.2.2)$$

ここで、 i は原子の種類 (H, C, N, O etc.) を表し、 n_i 、 f_i はそれぞれ化学量論的体積当たりの原子数、原子散乱因子¹⁵を表す。また、 ρ_0 は数密度、 B は窓関数の減衰因子である。

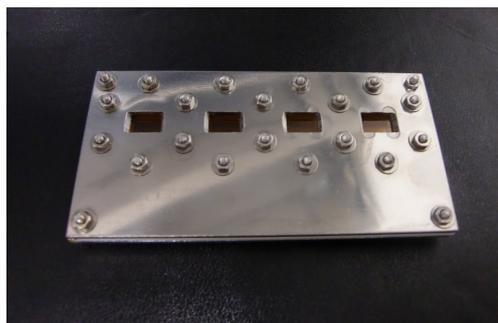


Fig. 3.2: The sample cell used in HEXRD experiments which is composed of aluminium flat plate and polyimide film.

3.2.2 MD Simulations

MD シミュレーションは Materials Explorer 4.0 (Fujitsu) を用いて、298 K、1 atm の *NTP* アンサンブルで行った。分子動力学計算においては下式のように、結合の伸縮、変角、ねじれ運動に対して調和型ポテンシャルを与え、非結合相互作用としては Lennard - Jones ポテンシャルとクーロンポテンシャルを考慮した。

$$E_{\text{bonded}} = \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_{\text{eq}})^2 + \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_{\text{eq}}) + \sum_{\text{dihedrals}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\varphi - \varphi_0)] \quad (3.2.3)$$

$$E_{\text{nonbonded}} = \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\varepsilon R_{ij}} \right] \quad (3.2.4)$$

ここで、 r 、 θ 、 φ 、 R_{ij} はそれぞれ結合長、結合角、ねじれ角、原子 i と原子 j の原子間距離を表し、添字の "eq" は平衡値を意味する。また、 q_i 、 q_j は原子 i 、 j の電荷、 ε は誘電率である。分子内ポテンシャル E_{bonded} 、非結合ポテンシャル $E_{\text{nonbonded}}$ の表式中の定数は CLaP 力場、OPLS-AA 力場として報告されているものを文献を参考に設定した。¹⁶⁻²⁰ これらのポテンシャルによってモデリングした溶質 (グルコース、セロビオース)、 C_2mIm^+ カチオン、 $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ アニオンを溶質濃度が 10、20、30 wt% となるように立方体型 MD セル内に配置した (MD セルに配置した分子数を Table 3.1, 3.2 に示す)。この MD セルに周期境界条件を与えることによってアンサンブルを構築し、298 K、1 atm での分子動力学計算を 0.2 fs の間隔で行い、0.5 ns かけて平衡化を行った。シ

ミュレーション結果から計算される各ステップでの密度値は計算開始から 0.1 ns 程度で一定値に収束し、アンサンプルが十分に平衡に達していると判断できた。また、その密度値は各溶質濃度において実験値と概ね一致しており (Table 3.1, 3.2)、計算に用いたポテンシャルの妥当性を確認することが出来た。さらに、上述のように 0.5 ns かけて平衡化したアンサンプルに対して 0.1 ps 毎に各原子の座標を出力して原子対分布関数 $g^{\text{MD}}(r)$ を計算し、5000 step = 0.5 ns にわたって平均化した。この $g^{\text{MD}}(r)$ を用いて、X 線散乱振幅で重み付けした構造因子 $S^{\text{MD}}(q)$ 、加えて $S^{\text{MD}}(q)$ の逆フーリエ変換として得られる動径分布関数 $G^{\text{MD}}(r)$ を下の式にしたがって計算し、HEXRD 実験との比較を行った (2.2 参照)。

$$S^{\text{MD}}(q) = \begin{cases} \frac{\sum_i \sum_j \{n_i(n_j - 1)f_i(q)f_j(q)/N(N-1)\}}{\left\{\sum_k (n_k f_k(q)/N)\right\}^2} \int_0^r 4\pi r^2 \rho_0 (g_{ij}^{\text{MD}}(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} dr + 1 & (i = j) \\ \frac{\sum_i \sum_j \{2n_i n_j f_i(q)f_j(q)/N^2\}}{\left\{\sum_k (n_k f_k(q)/N)\right\}^2} \int_0^r 4\pi r^2 \rho_0 (g_{ij}^{\text{MD}}(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} dr + 1 & (i \neq j) \end{cases} \quad (3.2.5)$$

$$G^{\text{MD}}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{q_{\text{max}}} q \{S^{\text{MD}}(q) - 1\} \sin(qr) \exp(-Bq^2) dq \quad (3.2.6)$$

ここで、 N は MD セル内に存在する原子の総数であり、 $N = \sum_k n_k$ である。

Table 3.1: Compositions and densities of the glucose/[C₂mIm⁺][CH₃(H)PO₃⁻] systems for the MD simulations.

Conc. ^a / wt%	ρ_{MD}^b / g cm ⁻³	$\rho_{\text{Exp.}}^c$ / g cm ⁻³	Glucose	Cation	Anion
0 ^d	1.178	1.172	-	256	256
10	1.201	1.203	40	300	300
20	1.228	1.235	80	280	280
30	1.251	1.243	120	240	240

Table 3.2: Compositions and densities of the cellobiose/[C₂mIm⁺][CH₃(H)PO₃⁻] systems for the MD simulations.

Conc. ^a / wt%	ρ_{MD}^b / g cm ⁻³	$\rho_{\text{Exp.}}^c$ / g cm ⁻³	cellobiose	Cation	Anion
0 ^d	1.178	1.172	-	256	256
10	1.212	1.207	20	280	280
20	1.236	1.240	50	310	310
30	1.259	1.270	70	250	250

^aWeight fraction of glucose or cellobiose in [C₂mIm⁺][CH₃(H)PO₃⁻]

^bDensity values obtained from MD simulations.

^cExperimental density values.

^dNeat [C₂mIm⁺][CH₃(H)PO₃⁻].

3.3 Results and Discussion

3.3.1 HEXRD Experiment

Fig. 3.3 に、それぞれグルコース溶液、セロビオース溶液に対して行った HEXRD 実験の結果を示す。グルコース溶液、セロビオース溶液の間で化学量論的体積あたりの構造因子 $S^{\text{exp}}(q)$ に大きな差異は見られず、グルコース溶液、セロビオース溶液ともに溶質濃度の増加に伴って $q \sim 1.55 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークが減衰、 $q \sim 3 - 4 \text{ \AA}^{-1}$ のショルダーが成長していた。この変化は溶質の溶解にともなって溶媒である [C₂mIm⁺][CH₃(H)PO₃⁻] のイオン間相関が乱れ、新たにイオン-グルコース間相関が表れていることを反映している。さらに、グルコース溶液、セロビオース溶液に対して計算した $r^2[G^{\text{exp}}(r) - 1]$ を Fig. 3.4 に示す。 $S^{\text{exp}}(q)$ と同様に溶質濃度の増加にともなって $r^2[G^{\text{exp}}(r) - 1]$ が系統的に変化しており、グルコース、あるいはセロビオースの分子内相関に帰属される $r \sim 2.5 \text{ \AA}$, 3.0 \AA のピークが成長していた。また、一般にイオン液体溶液系においては $r = 3 - 6 \text{ \AA}$ の範囲で分子内相関成分、分子間相関成分が重なった形で現れることが知られており、²¹⁻²⁴ イオン-イオン間相互作用、イオン-グルコース間相互作用に関する情報を得るためには分子間相関成分のみを何らかの方法で抽出する必要がある。したがって、本研究では全原子 MD シミュレーションを用いて実験的に得られる散乱曲線を再現し、分子内相関成分、分子間相関成分を分離して溶液構造に対する詳細な解析を試みた。

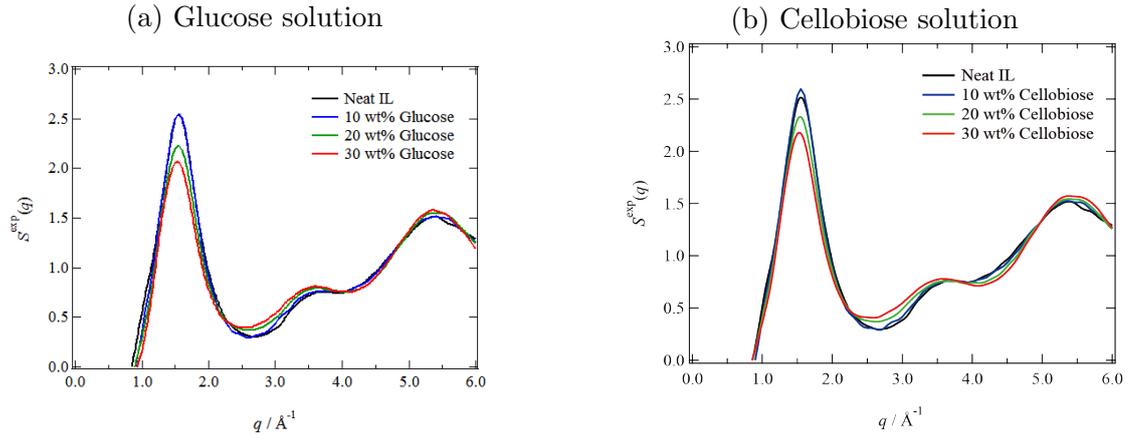


Fig. 3.3: $S^{\text{exp}}(q)$ s for (a) glucose/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ solutions and (b) cellobiose/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ of various concentration in the q -range of 0.2 - 10 \AA^{-1} .

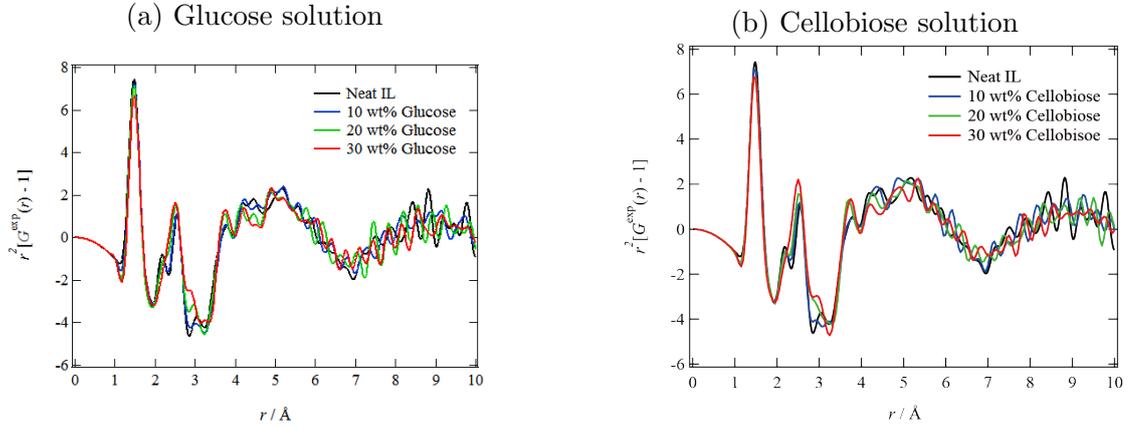
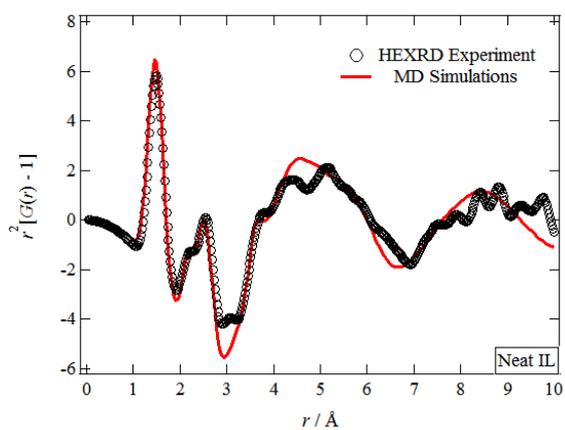


Fig. 3.4: $r^2[G^{\text{exp}}(r) - 1]$ s for (a) glucose/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ solutions and (b) cellobiose/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ of various concentration in the r -range of 0.2 - 10 \AA .

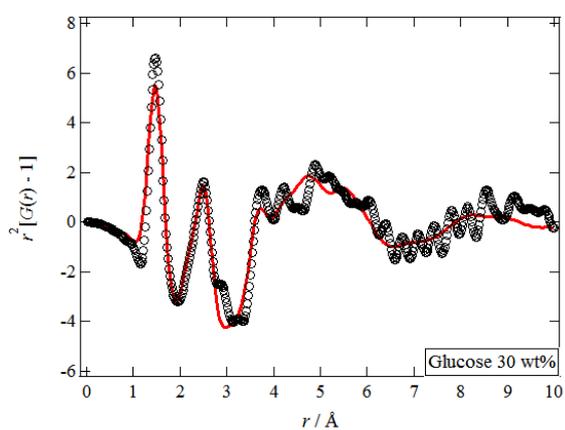
3.3.2 MD Simulations

はじめに、MD シミュレーションから得られる分子配置の妥当性を確認するために、動径分布関数を実験と MD シミュレーションとで比較した。MD シミュレーションの結果を用いて式 (3.2.6) より $r^2[G^{\text{MD}}(r) - 1]$ を計算し、 $r^2[G^{\text{exp}}(r) - 1]$ と比較した結果を Fig. 3.5 に示す。純 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 、グルコース/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 溶液、セロビオース/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 溶液それぞれにおいて MD シミュレーションが HEXRD 実験を良く再現しており、MD シミュレーションから導いた分子配置の妥当性を確認できた。次に、MD シミュレーションの結果を用いて $r^2[G^{\text{MD}}(r) - 1]$ から分子内相関成分 $r^2[G_{\text{intra}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ と分子間相関成分 $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ を分離した。ここで、分子間相関成分 $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ は溶質- C_2mIm^+ 、溶質- $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 、溶質-溶質、 $\text{C}_2\text{mIm}^+-\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 、 $\text{C}_2\text{mIm}^+-\text{C}_2\text{mIm}^+$ 、 $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^- - \text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$

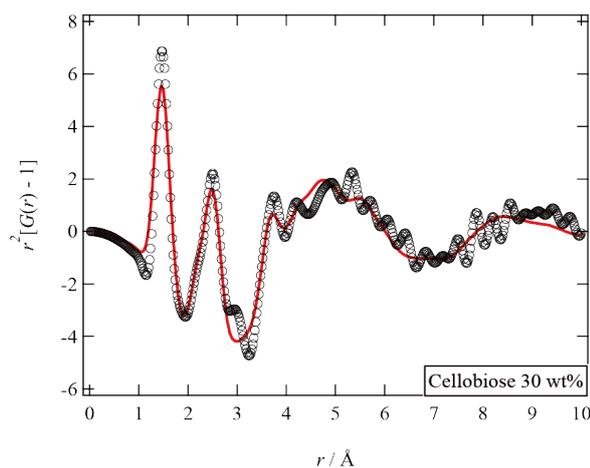
の6つの相関成分が足しあわされたものである。次節以降はこれら6つの分子間相関に対応する部分動径分布関数 $r^2[G_{\text{partial}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ に着目して、純 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 、グルコース溶液、セロビオース溶液に対する溶液構造解析を行った。



(a) Neat IL



(b) Glucose solution



(c) Cellobiose solution

Fig. 3.5: Radial distribution functions $r^2[G(r) - 1]$ for (a) neat $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$, (b) 30 wt% glucose in $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ and (c) 30 wt% cellobiose in $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$. The open-circled plots correspond to the experimental $r^2[G^{\text{exp}}(r) - 1]$, and the solid line with red to the theoretical $r^2[G^{\text{MD}}(r) - 1]$ derived from MD simulations.

Liquid Structure of Neat Ionic Liquid

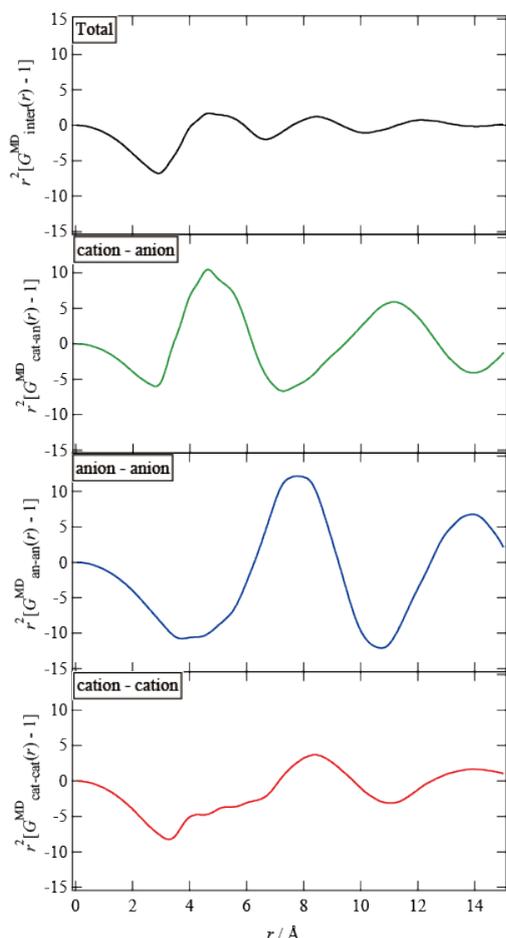


Fig. 3.6: X-ray weighted total $G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r)$ as a form of $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ obtained from MD simulations for neat $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$, together with the components of cation-anion ($r^2[G_{\text{cat-an}}^{\text{MD}}(r) - 1]$), anion-anion ($r^2[G_{\text{an-an}}^{\text{MD}}(r) - 1]$) and cation-cation ($r^2[G_{\text{cat-cat}}^{\text{MD}}(r) - 1]$) correlation. $G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r)$ is the sum of these components.

るものであると考えられる。このショルダーは、同じく高い水素結合受容能を有するアニオンから構成される $[\text{C}_1\text{mIm}^+][\text{Cl}^-]^{25}$ や $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]^{26}$ についても観測されており、高極性イオン液体の液体構造において共通の特徴であると考えられる。動径分布関数は距離の絶対値のみの関数であり、3次元的なイオンの配向に関する情報は含まれていない。したがって、イオンの空間配置を議論するために、空間分布関数 (Space Distribution Function, SDF) を計算した。 C_2mIm^+ 周辺の $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 重心の空間分布を Fig. 3.7(a)、(b) に、 $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 周辺の C_2mIm^+ 重心の空間

アニオン種として $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ を持つイオン液体は高い水素結合受容能を示すことが知られており、この特徴はセルロースを溶解するイオン液体が共通して有するものでもある。⁶ このため $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ から構成されるイオン液体は、 PF_6^- や bis(fluorosulfonyl)amide (FSA^-)、bis(trifluorosulfonyl)amide (TFSA^-) のような電荷が非局在化されたアニオンから成る典型的なイオン液体とは異なる、特異な液体構造を有すると考えられる。したがって、第一に $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ が持つ液体構造の特異性を明らかにするために、純 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ の液体構造を調べ、一般的なイオン液体との比較を行った。Fig. 3.6 に動径分布関数の分子間相関成分、 $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ と、カチオン-アニオン、アニオン-アニオン、カチオン-カチオン間相関に対応する部分動径分布関数、 $r^2[G_{\text{cat-an}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ 、 $r^2[G_{\text{an-an}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ 、 $r^2[G_{\text{cat-cat}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ を示す。Fig. 3.6 より、 $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ における第一、第二ピークはそれぞれ、最近接のカチオン-アニオン間相関、第二配位圏のアニオン-アニオン、カチオン-カチオン間相関にそれぞれ帰属されることが見て取れる。ここで、 $r^2[G_{\text{cat-an}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ における第一ピーク的位置は、最近接イオン間の配位距離を反映している。また、 $r^2[G_{\text{cat-cat}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ において 3 ~ 5 Å 周辺にショルダーが表れており、これはイミダゾール環同士の π - π スタッキングによる

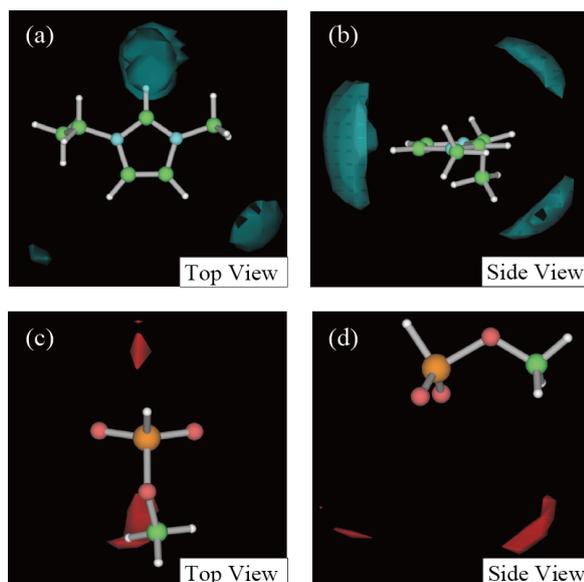


Fig. 3.7: Spatial distribution functions (SDFs) of center of mass of $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ anion around C_2mIm^+ cation (a, b) and C_2mIm^+ cation around $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ anion (c, d). The green and red cloud indicate the isoprobability surfaces of a given ion. The white, green, blue, red and orange balls represent hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen and phosphorus atoms respectively.

分布を Fig. 3.7(c)、(d) に示した。ここで、図中の雲はイオンの等密度面を表す。Fig. 3.7(a)、(b) から読み取れるように、 C_2mIm^+ 周辺において $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 重心は H_2 , H_4 , H_5 付近に位置していた(添字については Fig. 3.1 を参照)。他のイミダゾリウム系イオン液体に対して行われた先行研究では、イオン内で電荷が局在化しているアニオン種 (Cl^- , CH_3COO^- etc.) は $\text{C}_2\text{-H}_2$ と水素結合を形成する傾向があり、アニオンは $\text{C}_2\text{-H}_2$ 結合の直線上に位置することが知られている。対して、電荷が非局在化したアニオン種 ($[\text{TFSA}]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ etc.) はイミダゾリウムカチオンと水素結合を形成せず、アニオンはイミダゾリウム環平面の上下方向に位置する傾向があることが報告されている。これらの結果より、アニオン種のサイズと電荷の非局在化の程度によってイミダゾリウム環周辺のアニオンの空間分布が決まると考えられている。²⁷ 本研究における C_2mIm^+ 周辺の $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ の空間分布は Cl^- , CH_3COO^- と同様の傾向を示しており、 $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ が $\text{C}_2\text{-H}_2$ と水素結合を形成していることが明らかになった。次に、 $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 周辺における C_2mIm^+ 重心の分布 (Fig. 3.7(c), (d)) を見ると、 C_2mIm^+ 重心は 2 つの O_A 付近に分布していることがわかる。このため、 $\text{C}_2\text{mIm}^+\text{-CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 間相互作用において、 $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 中の 2 つの O_A が水素結合アクセプターとしてはたらいっていることがわかる。以上の結果により、 $\text{C}_2\text{mIm}^+\text{-CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 間の相互作用は主に $\text{C}_2\text{-H}_2$ と 2 つの O_A との間の水素結合であることが明らかになった。次節以降ではこれらの知見に基づいて、グルコース、あるいはセロビオースと $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ との間の相互作用について議論する。

Solvation Structure of Glucose

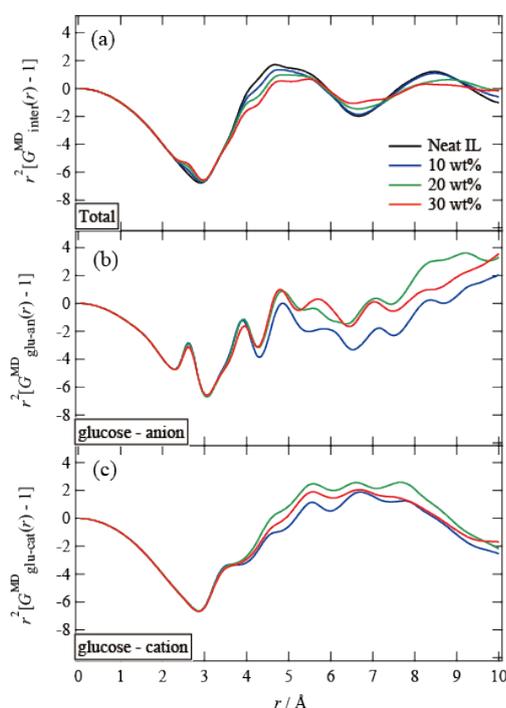


Fig. 3.8: X-ray weighted total $G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r)$ as a form of (a) $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ obtained from MD simulations for 10, 20, 30 wt% glucose in $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$, together with the components of (b) glucose-anion ($r^2[G_{\text{glu-an}}^{\text{MD}}(r) - 1]$) and (c) glucose-cation ($r^2[G_{\text{glu-cat}}^{\text{MD}}(r) - 1]$) correlation.

$[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 溶液系に対して行った。Fig. 3.9 にグルコース分子中のヒドロキシ基の酸素 (O_H , O_E) の、 C_2mIm^+ 、 $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 周辺における SDF を示した。黄色の雲は O_H あるいは O_E の等密度面であり、雲のある場所に原子が局在化していることを表している。まず、 $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 周辺の SDF を見ると、ヒドロキシ酸素が2つの $\text{P}-\text{O}_\text{A}$ 結合の直線上に局在化しており、 O_A とヒドロキシ基が確かに水素結合を形成していることが明らかになった。このことは、水素結合需要能が高いアニオンを持つイオン液体がセルロースをよく溶解する、⁶ という先行研究の結果と一致しており、このアニオン-グルコースユニット間水素結合がイオン液体中へのセルロース溶解現象において最も重要であると言える。また、カチオン周辺の SDF を見ると、ヒドロキシ酸素が C_2 位のプロトンを中心としてブロードに分布していることがわかる。分布に異方性はほとんどなく、カチオン-グルコース間相互作用が主に C_2-H_2 とヒドロキシ基間のクーロン相互作用であることを示唆している。さらに、イオン-グルコース間相互作用を原子間相関のレベルで明らかにするため

Fig. 3.8 に分子間相関成分 $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ と、グルコース-アニオン、グルコース-カチオン間相関成分を表す部分動径分布関数、 $r^2[G_{\text{glu-an}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ 、 $r^2[G_{\text{glu-cat}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ を示した。 $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ においては、グルコース濃度の増加にともなって $r = 2.6 \text{ \AA}$ に新たなピークが現れていた。また、 $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ において $r = 4.0, 4.8, 5.5 \text{ \AA}$ に存在するブロードなピークは Fig. 3.6 からわかるようにバルクの $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中のイオン間相関に由来するものであり、これらのピークはグルコース濃度の増加に伴って減衰している。さらに、部分動径分布関数、 $r^2[G_{\text{glu-an}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ においては、すべての濃度で $r = 2.6 \text{ \AA}$ にシャープなピークが現れていた。これに対して、 $r^2[G_{\text{glu-cat}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ においては $r < 3 \text{ \AA}$ にピークは存在しておらず、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中のグルコース溶媒和における最近接相互作用はグルコース-アニオン相互作用であり、カチオンの担う役割は比較的小さいことが明らかになった。

さらに、カチオン、アニオンのグルコースに対する配向を明らかにするために空間分布関数、SDF を計算した。ここで、SDF の計算は 30 wt% のグルコース

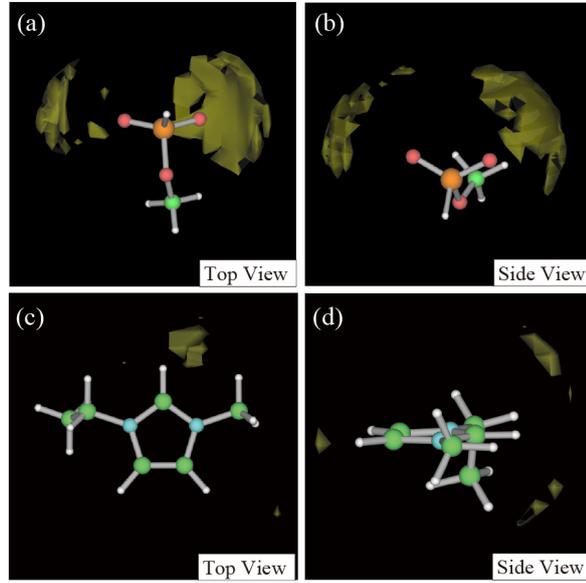


Fig. 3.9: Spatial distribution functions (SDFs) of O_E and O_H in glucose around C_2mIm^+ (a, b) and $CH_3(H)PO_3^-$ (c, d) calculated for 30 wt% glucose in IL system. The yellow cloud indicate the isoprobability surfaces of glucose. The white, green, blue, red and orange balls represent hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen and phosphorus atoms respectively.

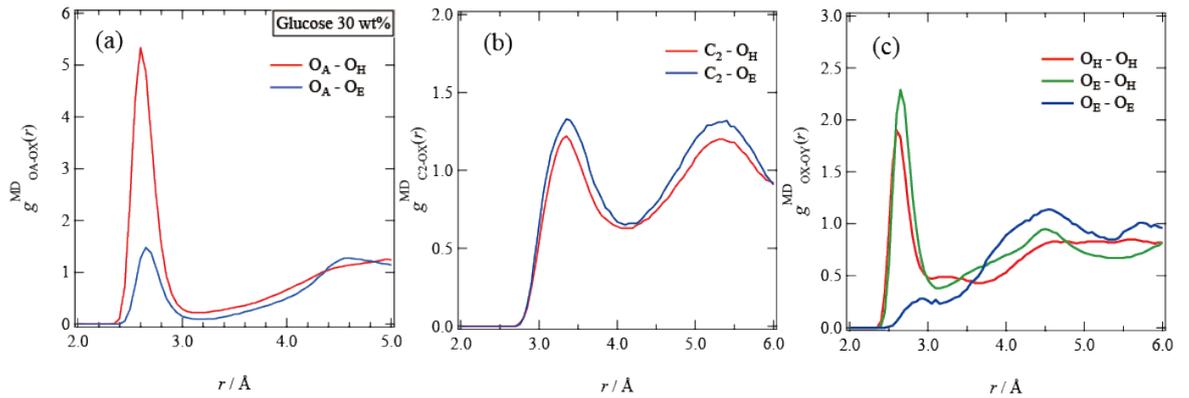


Fig. 3.10: Atom-atom pair correlation functions $g_{atom-atom}^{MD}(r)$ for $O_{H,E}$ (glucose), and (a) O_A (anion), (b) C_2 (cation) and (c) $O_{H,E}$ (glucose) calculated for 30 wt% glucose in $[C_2mIm^+][CH_3(H)PO_3^-]$ system. The indices for atoms within $[C_2mIm^+][CH_3(H)PO_3^-]$ and glucose correspond to those shown in Fig. 3.1.

に、原子対分布関数 $g_{\text{atom-atom}}^{\text{MD}}(r)$ を計算した。

Fig. 3.10 に、アニオン-グルコース、カチオン-グルコース、グルコース-グルコース間相互作用において注目すべき原子、 O_A (アニオン)、 C_2 (カチオン)、 O_H 、 O_E (グルコース) に対して計算した原子対分布関数、 $g_{O_A-O_X}^{\text{MD}}(r)$, $g_{C_2-O_X}^{\text{MD}}(r)$, $g_{O_X-O_Y}^{\text{MD}}(r)$ ($X, Y = H, E$) を示した。 $g_{O_A-O_H}^{\text{MD}}(r)$ 、 $g_{O_A-O_E}^{\text{MD}}(r)$ においてはそれぞれ 2.6 Å、2.7 Å に明瞭なピークが現れており、このピーク位置は $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ においてグルコース濃度の増加と共に現れていたピーク位置 ($r \sim 2.6$ Å) と一致していた (Fig. 3.8)。さらに、 $g_{O_H-O_H}^{\text{MD}}(r)$ 、 $g_{O_H-O_E}^{\text{MD}}(r)$ においては、それぞれ 2.6 Å、2.7 Å に第一ピークが存在しており、 $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ に現れたピーク位置と一致している。以上の結果より、 $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ においてグルコース濃度の増加とともに現れた特徴的なピークは、アニオン-グルコース間 ($O_A \cdots H_O-O_H$)、あるいはグルコース-グルコース間水素結合 ($O_H \cdots H_O-O_H$, $O_E \cdots H_O-O_H$) に原子間相関のレベルで帰属されることが明らかになった。また、 $g_{C_2-O_H}^{\text{MD}}(r)$ 、 $g_{C_2-O_E}^{\text{MD}}(r)$ においては共に 3.4 Å に第一ピークが現れていた。これらの結果より、ヒドロキシ基 O_H-H_O 、 O_E-H_O の第一配位圏に O_A が存在し、次いで C_2 が第二配位圏に存在していることが明らかになった。

ここで、 $g_{O_A-O_H}^{\text{MD}}(r)$ と $g_{O_A-O_E}^{\text{MD}}(r)$ 、あるいは $g_{O_H-O_H}^{\text{MD}}(r)$ と $g_{O_E-O_E}^{\text{MD}}(r)$ では第一ピークの高さが明らかに異なっていることに注意する。このピーク強度の差はグルコース分子内水素結合の存在によるものであると考えられたため、ヒドロキシメチレン基の O_E-H_O が関与するグルコース分子内の水素結合を議論するために、MD セル内に存在するグルコース分子に対して $O_C-C-C-O_E$ の二面角 ϕ の分布を計算した。30 wt% グルコース/[$C_2\text{mIm}^+$][$\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$] 溶液系における ϕ のヒストグラムを Fig. 3.11 に示した。グルコース水溶液系においては $\phi = 60^\circ$ (gauche-trans, *gt*)、 180° (trans-gauche, *tg*)、 300° (gauche-gauche, *gg*) の3つの安定な回転異性体が存在し、その存在比は $gg > gt > tg$ であることが MD シミュレーションによって明らかにされている。²⁸⁻³⁰ 本研究においても、Fig. 3.11 からわかるように $\phi = 35^\circ$ (*gt*)、 170° (*tg*)、 330° (*gg*) の3つの回転異性体が存在しており、その存在比も水溶液系と同様 $gg \geq gt > tg$ であった。ここで、2つの安定な回転異性体、*gg*、*gt* においてはヒドロキシメチレン基の O_E-H_O がグルコース間を構成する酸素である O_C に近接しており、これらのコンフォメーション $O_E-H_O \cdots O_C$ の分子内水素結合によって安定化されていると考えられる。これらの分子内水素結合が存在しているために $O_E-H_O \cdots O_A$ のグルコース-アニオン間水素結合が阻害されており、この結果として $g_{O_A-O_H}^{\text{MD}}(r)$ と $g_{O_A-O_E}^{\text{MD}}(r)$ 、 $g_{O_H-O_H}^{\text{MD}}(r)$ と $g_{O_E-O_E}^{\text{MD}}(r)$ においてピーク強度に大きな差異が生じたと考えられる。また、*gg*、*tg*、*gt* の3つの回転異性体において、カチオン-グルコース間相互作用 ($C_2-H_2 \cdots O_E$) を妨げる要因は存在していない。 $g_{C_2-O_H}^{\text{MD}}(r)$ 、 $g_{C_2-O_E}^{\text{MD}}(r)$ においてピーク強度に差異が見られなかったのはこのためである。以上の結果より、[$C_2\text{mIm}^+$][$\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$] 中においてもグルコース分子内に水素結合 $O_E-H_O \cdots O_C$ が残存しており、アニオン-グルコース間の水素結合、 $O_E-H_O \cdots O_A$ を妨げていることが明らかになった。

高濃度でセルロースをイオン液体中に溶解させるためには、濃度増加によって分子間水素結合がどのように変化していくかを明らかにする必要がある。本研究では、濃度増加に伴うグルコース分子間水素結合の成長を議論するために、ヒドロキシ基 O_H-H_O の第一配位圏における O_A (アニオン)、 O_H 、 O_E (グルコース) の配位数をそれぞれ $g_{O_A-O_H}^{\text{MD}}(r)$ 、 $g_{O_H-O_H}^{\text{MD}}(r)$ 、 $g_{O_E-O_H}^{\text{MD}}(r)$ を用いて、下式に従っ

て計算した。³¹

$$n_{ij}(r) = \int_0^R \left(\frac{N_j}{V} g_{ij}^{\text{MD}}(r) \right) 4\pi r^2 dr \quad (3.3.1)$$

ここで、 N_j 、 V はそれぞれ MD セル内に存在する原子 j の数、MD セルの体積を表し、 N_j/V は MD セル内における原子 j の数密度に対応する。 $g_{ij}^{\text{MD}}(r)$ は原子 i, j 間の対分布関数であり、式 3.3.1 に従って第一ピークを積分することによって原子 j 周辺の原子 i の配位数 $n_{ij}(r)$ を得た。10 wt%、20 wt%、30 wt% のグルコース溶液系に対して配位数を計算した結果を Table. 3.3 に示した。グルコース濃度の増加に伴って O_A の配位数は減少、 O_H 、 O_E の配位数は増加しており、グルコース分子間水素結合の割合が増加していることが見て取れる。ここで、 O_H 、 O_E の配位数の差はグルコース分子内に存在する O_H 、 O_E の原子数の違いによるものである（グルコース一分子中に O_H-H_O は 4 つ、 O_E-H_O は 1 つ）。いずれの濃度においてもヒドロキシ基 O_H-H_O は主に O_A と相互作用しているが、 $O_H-H_O \cdots O_H$ と $O_H-H_O \cdots O_E$ の水素結合が濃度とともに成長し、30 wt% ではグルコース分子間水素結合の割合が $0.29 + 0.8 = 0.37$ まで増加する。したがって、セルロースの濃厚溶液系においてはグルコースユニット間水素結合が残存していることが示唆された。

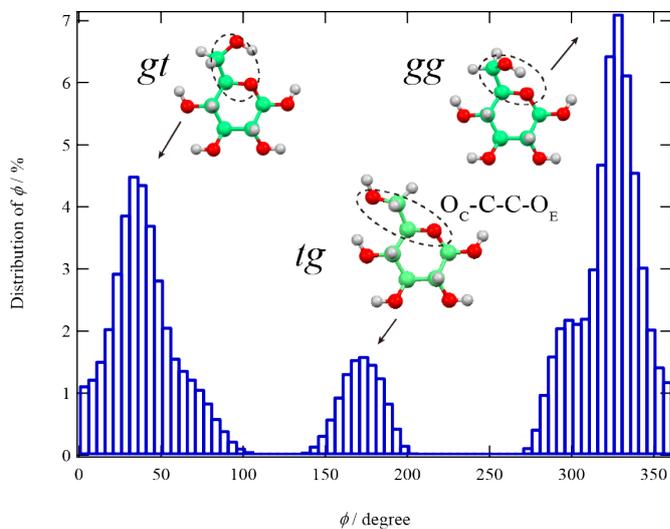


Fig. 3.11: Histogram of dihedral angle of $O_C-C-C-O_E$, ϕ for all glucose molecules in MD cell. The left axis shows the distribution of dihedral angle calculated for 30 wt% glucose in $[C_2mIm^+][CH_3(H)PO_3^-]$ system where interval of ϕ is 5° . The molecular model of glucose for $\phi = 35, 170, 325^\circ$ are also shown in the figure. Color of atoms correspond to those in Fig. 3.9.

Table 3.3: Coordination number of atoms in the first solvation shell of O_H-H_O within glucose.

Conc. ^a / wt%	Coordination number ^b		
	O_A	O_H	O_E
10	0.87	0.03	0.02
20	0.75	0.15	0.05
30	0.62	0.29	0.08

^aWeight fraction of glucose in $[C_2mIm^+][CH_3(H)PO_3^-]$

^bCalculated by integrating the first peak in the corresponding $g_{X-OH}^{MD}(r)$ from $r = 0$ to 3.0 \AA .

Intramolecular Hydrogen bond within Cellobiose

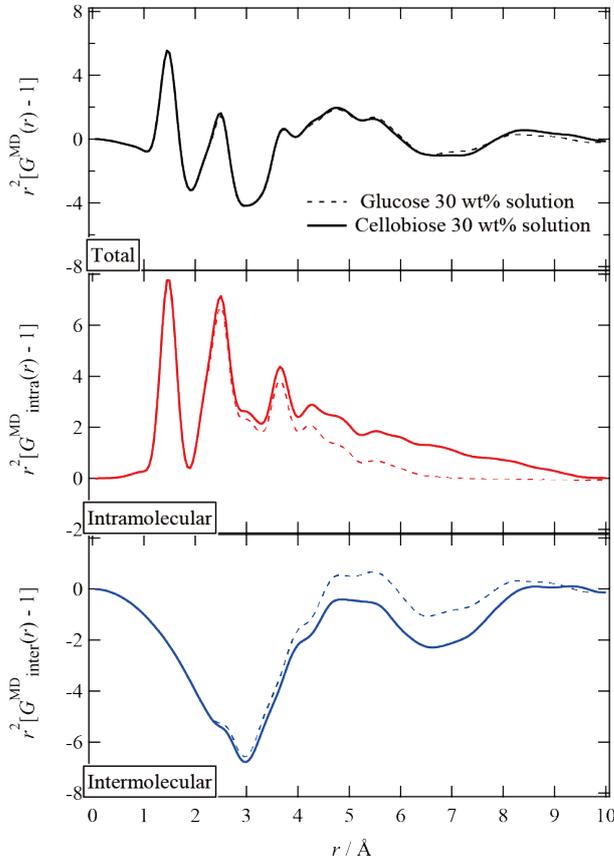


Fig. 3.12: Comparison between X-ray weighted $G^{\text{MD}}(r)$ as a form of $r^2[G^{\text{MD}}(r) - 1]$ obtained from MD simulations for 30 wt% cellobiose in $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ (solid lines) with the corresponding ones for glucose (dotted lines) (a). The components of intermolecular correlations, $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ (b) and intramolecular correlations, $r^2[G_{\text{intra}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ (c) are also shown.

ロビオース- C_2mIm^+ 間相関に対応する部分動径分布関数を計算し、グルコース溶液系との比較を行った。Fig. 3.13 に、溶質- $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 間相関成分、 $r^2[G_{\text{x-an}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ と、溶質- C_2mIm^+ 間相関成分 $r^2[G_{\text{x-cat}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ を示した (x = cello, glu)。結果として、グルコース溶液系と同様に、セロビオースの溶媒和において最近接となるのは $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ であり、 C_2mIm^+ は第二配位圏に存在することが明らかになった。以上より、セロビオース/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 間相互作用において中心となるのはグルコース溶液系と同様に、セロビオース- $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 間の相互作用であることが明らかになった。

前節では、グルコースと $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ との間の相互作用を詳細に解析した。本節では $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中でのセロビオースの溶存構造を解析することによって、セロビオース鎖に沿った分子内水素結合を評価することを試みた。

まず、MD シミュレーションの結果より分子内相関成分、 $r^2[G_{\text{intra}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ を計算し、グルコース溶液系との比較を行った。Fig. 3.12 に、30 wt% グルコース/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 溶液と 30 wt% セロビオース/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 溶液のそれぞれについて計算した動径分布関数 $r^2[G^{\text{MD}}(r) - 1]$ と、 $r^2[G_{\text{intra}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ 、 $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ を示した。結果として、セロビオース溶液の $r^2[G_{\text{intra}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ はグルコース溶液と比較して値が大きくなり、より長距離領域まで現れていた。これは、セロビオース分子のサイズがグルコース分子に比べて大きいためである。このため、 $G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) = G^{\text{MD}}(r) - G_{\text{intra}}^{\text{MD}}(r)$ より計算される分子間相関成分、 $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ はグルコース溶液系と比較して全体的に小さくなっていた。 $r^2[G_{\text{inter}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ に存在するピークの位置、幅についてはセロビオース溶液、グルコース溶液ともほぼ同様であった。さらに、セロビオース-イオン間相互作用を議論するために、セロビオース- $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 間相関、セロビオース- C_2mIm^+ 間相関

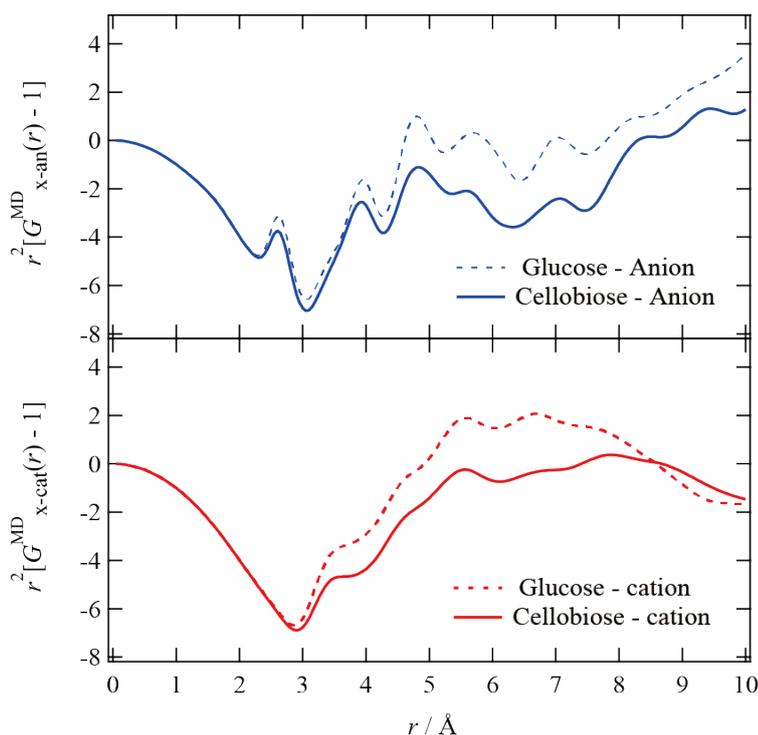


Fig. 3.13: X-ray weighted partial radial distribution functions for correlations of (a) solute-anion, $r^2[G_{x\text{-cat}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ and (b) solute-cation, $r^2[G_{x\text{-an}}^{\text{MD}}(r) - 1]$ obtained from MD simulations for 30 wt% glucose (dotted lines) and cellobiose (solid lines) in $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$.

以上の結果を踏まえたうえで、セロビオース分子内水素結合の議論にうつる。Fig. 3.14 に、セロビオース- $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 間相互作用を反映する原子対分布関数、 $g_{\text{OA-OX}}^{\text{MD}}(r)$ ($X = \text{H}, \text{B}, \text{E}$) を示した。ここで、セロビオース分子内に存在するヒドロキシ基を三種類に分類し、 O_H 、 O_I 、 O_E と表記することとした (Fig. 3.1 参照)。結果として、三種類すべてのヒドロキシ基に対して 2.6 - 2.7 Å にシャープなピークが表れており、セロビオース- $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 間に確かに水素結合が形成されていることが明らかになった。加えて、 O_H 、 O_I 、 O_E の順でピークの高さが低くなっており、 $\text{O}_\text{I}\text{-H}_\text{O} \cdots \text{O}_\text{A}$ 、 $\text{O}_\text{E}\text{-H}_\text{O} \cdots \text{O}_\text{A}$ 間水素結合は何らかの要因によって阻害されていることが示唆された。そこで、これらの水素結合を阻害する要因がセロビオース分子内水素結合であると考え、 O_I 、 O_E が関与する 3 つの分子内水素結合について原子対分布関数を計算した。Fig. 3.15 に、分子内水素結合 $\text{O}_\text{E}\text{-H}_\text{O} \cdots \text{O}_\text{C}$ (a,c)、 $\text{O}_\text{I}\text{-H}_\text{O} \cdots \text{O}_\text{C}$ (b) について計算した原子対分布関数 $g_{\text{HO-OC}}^{\text{MD}}(r)$ を示した。ここで、 $g_{\text{HO-OC}}^{\text{MD}}(r)$ は (a)、(b)、(c) それぞれに対応する $\text{H}_\text{O} \cdots \text{O}_\text{C}$ のセロビオース分子内相関を計算したものである。Fig. 3.15 からわかるように (a)、(b)、(c) に対応する $g_{\text{HO-OC}}^{\text{MD}}(r)$ においてそれぞれ 1.4, 1.5, 1.4 Å にシャープなピークが現れており、これらの分子内水素結合が存在していることが明らかになった。(a)、(c) は、グルコース分子においても存在していた $\text{O}_\text{E}\text{-H}_\text{O} \cdots \text{O}_\text{C}$ 間の水素結合であるが、(b) はグルコース分子には存在しない、2 つのグルコース環にまたがる $\text{O}_\text{I}\text{-H}_\text{O} \cdots \text{O}_\text{C}$ の分子内水素結合である。

以上の結果より、高いセルロース溶解能を持つ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中においてもセロビ

オース分子内水素結合 $O_E-H_O \cdots O_C$ あるいは $O_I-H_O \cdots O_C$ が残存しており、セロビオース- $CH_3(H)PO_3^-$ 間水素結合を阻害していることが明らかになった。

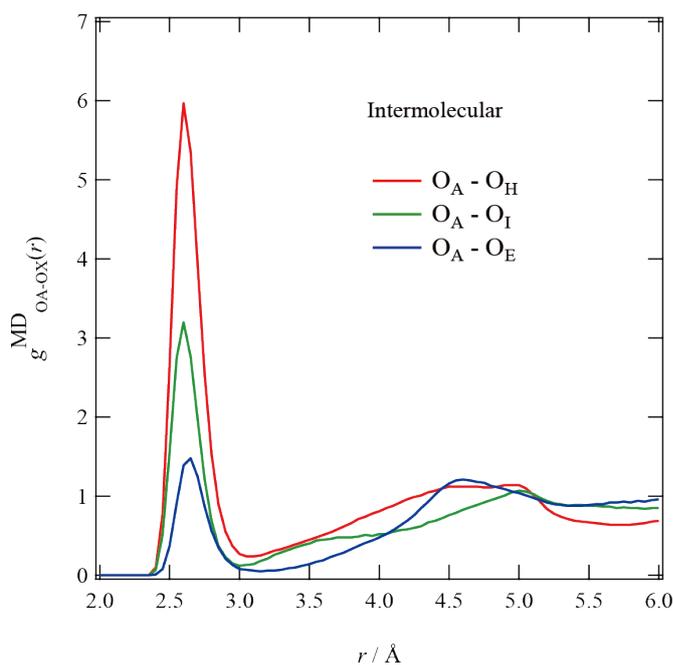


Fig. 3.14: Atom-atom pair correlation functions $g_{O_A-O_X}^{MD}(r)$ for $O_{H,B,E}$ (cellobiose), and O_A (anion) calculated for 30 wt% cellobiose in $[C_2mIm^+][CH_3(H)PO_3^-]$ system. The indices for atoms within cellobiose correspond to those shown in Fig. 3.1. The $g_{O_A-O_X}^{MD}(r)$ are averaged among all the O_A-O_X correlations.

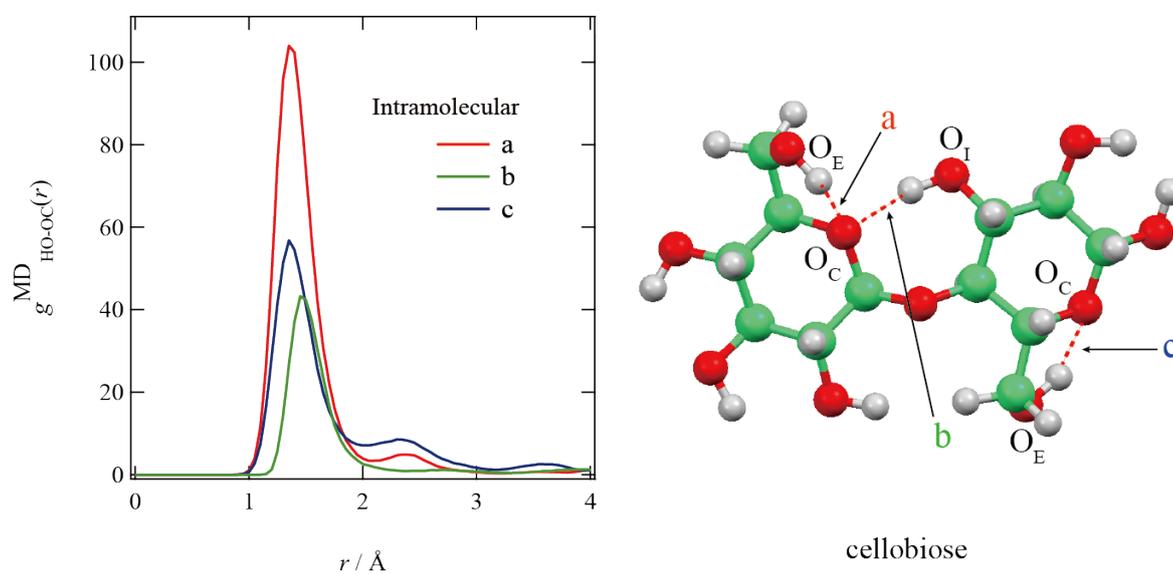


Fig. 3.15: Atom-atom pair correlation functions for intramolecular correlations of H_O-O_C within cellobiose, $g_{H_O-O_C}^{MD}(r)$ s calculated for 30 wt% cellobiose in $[C_2mIm^+][CH_3(H)PO_3^-]$ system (left). The $g_{H_O-O_C}^{MD}(r)$ s correspond to intramolecular hydrogen bonds of (a), (b), (c) which are shown in the picture for a cellobiose molecule (right).

3.4 Summary

亜リン酸型イオン液体である $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ と、グルコース、あるいはセロビオース/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 溶液の液体構造を HEXRD 実験と MD シミュレーションによって解析した。結果として、グルコース、セロビオースの溶媒和において最近接となるのは溶質- $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 間相互作用であり、 C_2mIm^+ は第二配位圏に存在することが明らかになった。また、原子対分布関数、 $g_{i-j}^{\text{MD}}(r)$ より $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ と $\text{O}_\text{H}-\text{H}_\text{O} \cdots \text{O}_\text{A}$ の水素結合を形成していることが明らかになった。これらの相互作用はグルコース/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 系における最近接の原子間相互作用であり、特にアニオン-溶質間 ($\text{O}_\text{A} \cdots \text{H}_\text{O}-\text{O}_\text{H}$) 水素結合を強化するような分子設計を行うことによってイオン液体のセルロース溶解能を大きく向上させることができると考えられる。また、セロビオース分子内の原子対 $\text{H}_\text{O}-\text{O}_\text{C}$ についての原子対分布関数 $g_{\text{H}_\text{O}-\text{O}_\text{C}}^{\text{MD}}(r)$ より、セロビオース分子内水素結合 $\text{O}_\text{E}-\text{H}_\text{O} \cdots \text{O}_\text{C}$ あるいは $\text{O}_\text{I}-\text{H}_\text{O} \cdots \text{O}_\text{C}$ が $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中においても残存しており、 $\text{O}_\text{H}(\text{セロビオース})-\text{O}_\text{A}(\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-)$ 間水素結合を阻害していることが明らかになった。今後は、10 量体程度のセルロースオリゴマーに対して同様の手法による解析を行い、上述の、分子内水素結合と高分子の溶存構造の関係を詳細に解析することを予定している。

References

- [1] R. C. Remsing, R. P. Swatloski, R. D. Rogers, and G. Moyna. *Chem. Commun.*, No. 12, p. 1271, 2006.
- [2] H. Liu, G. Cheng, M. Kent, V. Stavila, B. A. Simmons, K. L. Sale, and S. Singh. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 116, No. 28, p. 8131, 2012.
- [3] H. Liu, K. L. Sale, B. M. Holmes, B. A. Simmons, and S. Singh. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 114, No. 12, p. 4293, 2010.
- [4] B. D. Rabideau, A. Agarwal, and A. E. Ismail. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 117, No. 13, p. 3469, 2013.
- [5] B. D. Rabideau, A. Agarwal, and A. E. Ismail. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 118, No. 6, p. 1621, 2014.
- [6] Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, and H. Ohno. *Green Chem.*, Vol. 10, p. 44, 2008.
- [7] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, and R. W. Taft. *J. Org. Chem.*, Vol. 48, No. 17, p. 2877, 1983.
- [8] T. G. A. Youngs, C. Hardacre, and J. D. Holbrey. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 111, No. 49, p. 13765, 2007.
- [9] T. G. A. Youngs, J. D. Holbrey, C. L. Mullan, S. E. Norman, M. C. Lagunas, C. D'Agostino, M. D. Mantle, L. F. Gladden, D. T. Bowron, and C. Hardacre. *Chem. Sci.*, Vol. 2, No. 8, p. 1594, 2011.
- [10] S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki, and I. Sakai. *Nucl. Instrum. Meth. A*, Vol. 467, p. 1030, 2001.
- [11] M. Isshiki, Y. Ohishi, S. Goto, K. Takeshita, and T. Oshikawa. *Nucl. Instrum. Meth. A*, Vol. 467-468, p. 663, 2001.
- [12] S. Sakai. *KEK Report 90-16*. National Laboratory for High Energy Physics, Japan, 1990.
- [13] D. T. Cromer. *J. Chem. Phys.*, Vol. 50, p. 4857, 1969.
- [14] D. T. Cromer and R. J. Howerton. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 4, p. 471, 1975.
- [15] E. N. Maslen, A. G. Fox, and M. A. O Keefe. p. 572, 1999.
- [16] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 117, p. 5179, 1995.
- [17] W. Damm, A. Frontera, R. J. Tirado, and W. L. Jorgensen. *J. Comput. Chem.*, Vol. 18, No. 16, p. 1955, 1997.
- [18] J. N. A. C. Lopes, M. F. C. Gomes, and A. A. H. Padua. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, p. 16816, 2006.
- [19] J. N. A. C. Lopes and A. A. H. Padua. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, pp. 2038–2047, 2004.
- [20] K. Murzyn, M. Bratek, and G. M. Pasenkiewicz. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 117, No. 51, p.

- 16388, 2013.
- [21] K. Fujii, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Kameda, S. Kohara, M. Kanakubo, M. Shibayama, S. Ishiguro, and Y. Umebayashi. *J. Chem. Phys.*, Vol. 135, p. 244502, 2011.
- [22] K. Fujii, S. Seki, S. Fukuda, T. Takamuku, S. Kohara, Y. Kameda, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro. *J. Mol. Liquids*, Vol. 143, p. 64, 2008.
- [23] S. Fukuda, M. Takeuchi, K. Fujii, R. Kanzaki, T. Takamuku, K. Chiba, H. Yamamoto, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro. *J. Mol. Liquids*, Vol. 143, p. 2, 2008.
- [24] K. Fujii, Y. Soejima, Y. Kyoshoin, S. Fukuda, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, T. Yamaguchi, S. Ishiguro, and T. Takamuku. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 112, p. 4329, 2008.
- [25] C. Hardacre, S. E. J. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Boeron, and A. K. Soper. *J. Chem. Phys.*, Vol. 18, p. 273, 2003.
- [26] D. T. Bowron, C. D. Agostino, L. F. Gladden, C. Hardacre, J. D. Holbrey, M. C. Lagunas, J. McGregor, M. D. Mantle, C. L. Mullan, and T. G. A. Youngs. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 1214, p. 7760, 2010.
- [27] C. Hardacre, J. D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen, and T. G. A. Youngs. *Acc. Chem. Res.*, Vol. 40, p. 1146, 2007.
- [28] Y. Nishida, H. Ohruai, and H. Meguro. *Tetrahedron Lett.*, Vol. 25, p. 1575, 1984.
- [29] A. Bagno, F. Rastrelli, and G. Saielli. *J. Org. Chem.*, Vol. 72, No. 19, p. 7373, 2007.
- [30] J. C. Corchado, M. L. Sanchez, and M. A. Aguilar. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, p. 7311, 2004.
- [31] K. Fujii, S. Seki, K. Ohara, Y. Kameda, H. Doi, S. Saito, and Y. Umebayashi. *J. Solution Chem.*, Vol. 43, p. 1655, 2014.

Chapter 4

Structure of Cellulose Solutions and Gels

4.1 Introduction

第3章においては、ミクロな視点からセルロース-イオン液体間の相互作用、あるいは分子内水素結合を議論した。本節では、より大きなサイズスケールにおけるセルロース鎖の溶存構造に着目する。

第1章でも述べたように、セルロースは古くより紙、繊維、フィルム等に広く応用されてきた物質であり、近年では地球上で最大量の非可食バイオマスエネルギー源としても注目を浴びている。したがって、高いセルロース溶解能と難揮発性、難燃性といった優れた溶媒物性を併せ持つイオン液体を用いることによって、セルロースを用いた材料設計、あるいはセルロースのバイオマスエネルギー変換は大きく進展すると考えられる。このような応用を想定した際に、イオン液体中でセルロースの溶存構造、あるいは凝集構造の有無は非常に重要な要素となる。例えば、セルロース溶液を紡糸して生産するセルロース繊維の物性はイオン液体中でのセルロース鎖の剛直性や形態(コイル状、棒状 etc.)に大きく依存するであろうし、セルロース溶液中での会合体形成の有無によってセルロース分解反応の効率は大きく変化するであろう。これまでに、キシログルカン、アガロース、カラギーナン、メチルセルロースといった多糖類の水溶液系においては小角中性子・X線散乱、光散乱等による研究が数多く行われており、らせん構造、フィブリル状の物理ゲル構造等、様々な会合体を形成することが明らかにされている。¹⁻⁸ また、*N*-morpholine-*N*-oxide monohydrate (NMMNO) や CS₂/NaOH 水溶液系、LiCl/*N,N*-dimethylacetamide 溶液系などの従来溶媒系におけるセルロースの構造研究では、セルロースは 1 wt% 程度の低濃度においても半径数百 nm 程度のミセル状凝集体を形成しており、分子レベルでは分散していないことが明らかになっている。⁹⁻¹¹ しかしながら、イオン液体は概して複雑な分子構造を有するためにイオン液体溶液系の構造解析は一般に困難であり、イオン液体中に溶解したセルロース鎖の構造を実験的に明らかにした例は存在しない。したがって、より高いセルロース分解能を有するイオン液体の開発のみならず、イオン液体を用いたセルロースの工業利用を行う上でもイオン液体中でのセルロースの溶存構造を明らかにすることは必要不可欠であると言える。

本研究では [C₂mim⁺][CH₃(H)PO₃⁻] 中に溶解したセルロースの溶存構造を数 nm - 数十 nm スケール程度のスケールで明らかにした。まず、粘度測定によって、セルロー

ス/[C₂mim⁺][CH₃(H)PO₃⁻] 溶液系の性質を、マクロな視点から評価した。次に、小角 X 線散乱 (SAXS) 実験によって、[C₂mim⁺][CH₃(H)PO₃⁻] 中でのセルロース鎖の形態、凝集構造を調べた。さらに動的光散乱 (DLS) 測定によってセルロース鎖によって形成されるネットワーク構造を観測し、最終的に 0.1 wt% - 10 wt% の広い濃度域におけるセルロース/[C₂mim⁺][CH₃(H)PO₃⁻] 溶液の構造を明らかにした。

4.2 Experimental

セルロースの溶媒として用いた亜リン酸型イオン液体、[C₂mIm⁺][CH₃(H)PO₃⁻] は 3.2 節に示した方法で合成した。セルロースは粉末状の微結晶セルロース (Aldrich 社) を購入し、使用前に減圧下で 90 °C、2 日間の乾燥を行った後に使用した。セルロース/[C₂mIm⁺][CH₃(H)PO₃⁻] 溶液は、目的の濃度に応じて適当な量のセルロース粉末を [C₂mIm⁺][CH₃(H)PO₃⁻] に分散させ、減圧下で 80 °C、24 h の加熱を行って調製した。調製した溶液は薄黄色 - 薄茶色で透明な粘調の液体であった (Fig. 4.1)。

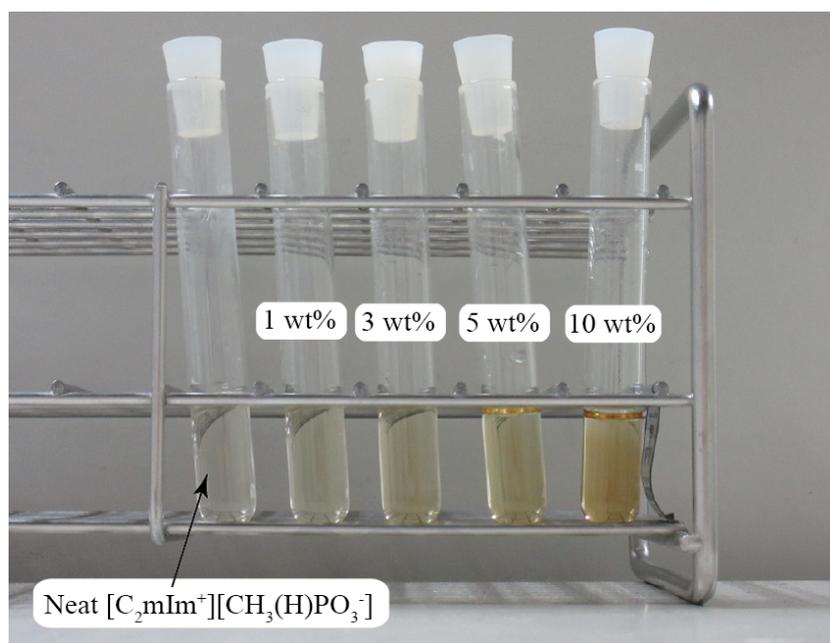


Fig. 4.1: Appearance of neat [C₂mIm⁺][CH₃(H)PO₃⁻] and prepared 1 - 10 wt% cellulose solutions of [C₂mIm⁺][CH₃(H)PO₃⁻].

4.2.1 Viscosity Measurement

回転式レオメータ (MCR501, Anton Paar) とコーンプレート状治具を用いてセルロース/[C₂mIm⁺][CH₃(H)PO₃⁻] 溶液に回転ずりをかけ、各ずり速度における溶液の粘度を測定した。ずり速度 $d\gamma/dt$ は 0.01 - 100 s⁻¹ の範囲で 30 点変化させ、すべての測定において温度は 25 °C とした。高濃度のセルロース溶液に回転ずりをかけると、セルロースが配向して透明なゲル状固体となり

粘度の測定を行うことができなかったため、粘度測定は 0.05 - 4 wt% の比較的低濃度の溶液に対して行った。

4.2.2 SAXS Experiment

小角 X 線散乱実験は SPring-8 の BL03XU ビームラインで室温にて行い、入射 X 線の波長は $\lambda = 1.00 \text{ \AA}$ とした。上述の方法で調製したセルロース溶液 (1 - 10 wt%) を厚み 0.01 mm、半径 1 mm の石英キャピラリーに注入し、80 °C で 10 h のアニーリングを行ったものを測定サンプルとした。測定時間は 10 s とし、検出器はイメージングプレート (RIGAKU, R-AXIS) を用いた。得られた散乱強度に対してキャピラリーの厚み、透過率、装置定数の補正を行った後に溶媒の散乱成分を差し引き、セルロース鎖からの散乱強度 $I(q)$ を得た。ここで、絶対強度化を行うための標準試料として Glassy Carbon (Alfa Aesor 社、厚み 1 mm、type-2) を用いた。

4.2.3 DLS Experiment

動的光散乱実験は、DLS/SLS-5000 (ALV 社) を用いて 25 °C にて行った。入射光として、波長が 632.8 nm、強度が 22 mW 程度の He - Ne レーザーを用いた。SAXS のサンプルと同様、セルロース溶液 (1 - 10 wt%) を直径 1 cm の試験管に注入した後に 80 °C にて 10 h のアニーリングを行ったものを測定サンプルとした。ただし、サンプル調製に用いた $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ は、1 μm 径のナイロンフィルタを通したものを用いた。散乱強度 $\langle I \rangle$ の位置依存性の測定は、各測定毎にサンプルを回転させ、ビームスポットの相対的な位置を変化させることによって行った。各測定点について測定時間は 60 s とし、45 点程度の測定点に対して時間相関関数 $g^{(2)}(\tau) - 1$ と散乱強度の時間平均を取得した。

4.3 Results and Discussion

4.3.1 Viscosity Measurement

0.05 - 4 wt% のセルロース溶液に対して行った粘度測定の結果を Fig. 4.2(a) に示した。濃度 $c < 0.5 \text{ wt\%}$ の希薄領域においては粘度 η はずり速度によらず一定値をとる Newtonian 流体的な性質が観測されたが、 $c \geq 0.5 \text{ wt\%}$ の領域においては粘度 η がずり速度の増加にともなって単調に減少する、shear thinning と呼ばれる振る舞いが観測された。Shear thinning は絡み合った高分子溶液系においてよく見られる現象であり、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中に溶解したセルロース鎖がずりによって配向した結果として shear thinning が観測されたものと考えられる。さらに、Fig. 4.2(b) に、以下の式で定義される還元粘度 η_0 を示した。

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\phi \eta_s} \quad (4.3.1)$$

ここで、 η_0 は溶液粘度の低せん断極限における値、ゼロせん断粘度であり、本研究においては便宜的に $d\gamma/dt = 0.01 \text{ s}^{-1}$ における値を用いた。 ϕ , η_s はそれぞれ溶質の体積分率、溶媒の粘度であり、こ

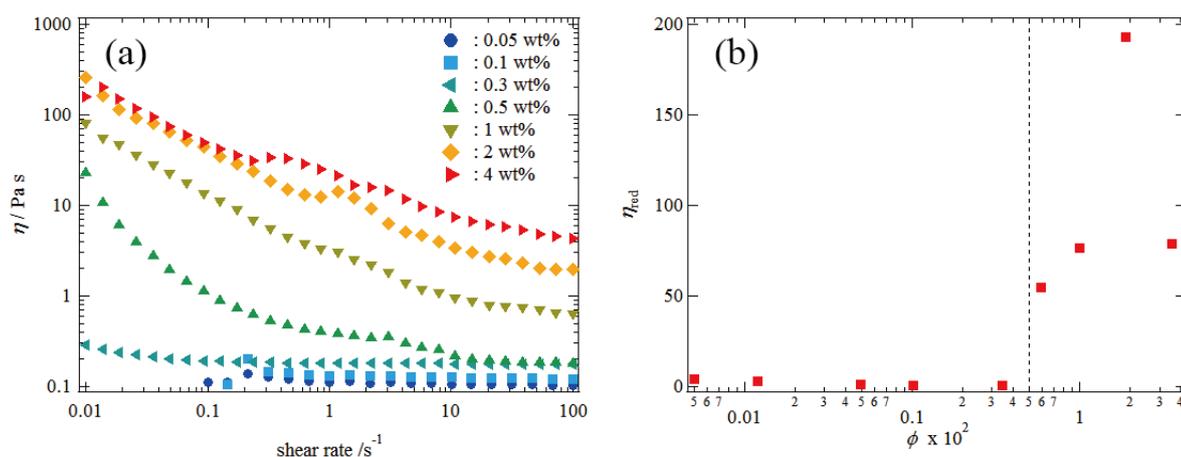


Fig. 4.2: (a) Viscosity of cellulose solutions, η in the shear rate of $0.01 - 100 \text{ s}^{-1}$. (b) cellulose concentration dependence of reduced viscosity, η_{red} calculated from $\eta_{c \rightarrow 0}$. The dotted line shows the estimated overrapping concentration, $\phi^* \sim 0.5 \text{ wt}\%$.

ここでは η_s として $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ の粘度、 $0.116 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ を用いた。一般に高分子溶液系において、高分子間の流体力学的相互作用が無視できる希薄領域においては η_0 が ϕ に比例し、 η_{red} が一定値をとることが知られている。¹² ϕ が増加し、分子間の流体力学的相互作用や絡み合いの影響が無視できなくなると η_0 と ϕ との間に線形関係が成り立たなくなり、 η_{red} が増加しはじめる。今回の系においても、 η_{red} は $c < 0.5 \text{ wt}\%$ では一定値をとるが、 $c \geq 0.5 \text{ wt}\%$ では濃度の増加に従って急激に増加していた。

以上の結果より、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 溶液中では $c \sim 0.5 \text{ wt}\%$ と比較的低い濃度からセルロース鎖間の流体力学的相互作用が顕著に現れ、 η_0 が急激に増加すると同時に shear thinning が現れることが明らかになった。

4.3.2 SAXS Experiment

SAXS 実験から得られたセルロース鎖の散乱プロファイル、 $I(q)$ を Fig. 4.3 に示した。1 - 2 wt% の低濃度領域においては広角領域で $I(q) \propto q^{-1}$ の振る舞いが観測された。一般に $I(q) \propto q^{-\alpha}$ となる時 α は散乱体の形状（厳密には質量フラクタル次元）を反映しており、棒状粒子に対しては $\alpha = 1$ となることが知られている（2.3 節参照）。このことから、 $[\text{C}_2\text{mim}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中に溶解したセルロース鎖は棒状の形態をとっていることが明らかになった。第 3 章で行ったセロビオース/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 溶液系のマイクロな溶媒和構造の解析から、セルロース鎖に沿った分子内水素結合が $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中でも残存していることがわかっている。この分子内水素結合がセルロースのセグメント間の回転運動を阻害した結果として、セルロースが棒状高分子鎖として溶存していると考えられる。また、一般に棒状高分子溶液では、屈曲性高分子溶液に比して非常に低い濃度から絡み合いの効果が現れることが知られている。¹³ 今回の系における粘度測定でも $c \sim 0.5 \text{ wt}\%$ 程度とかなり低い濃度からセルロース鎖同士の絡み合いや shear thinning が見られており、こ

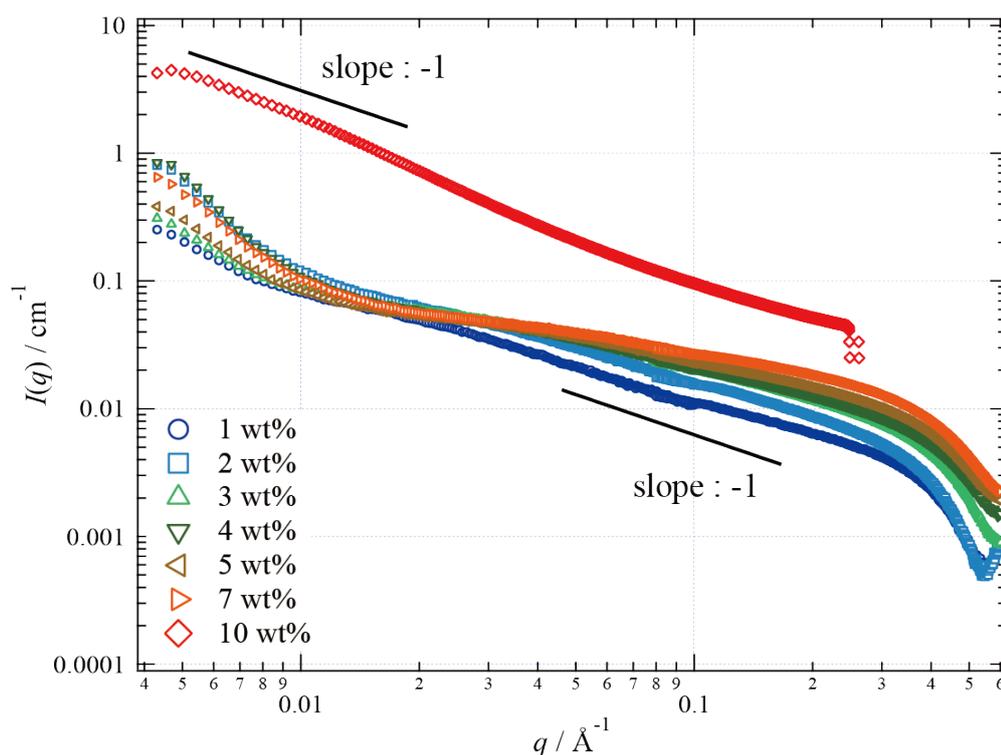


Fig. 4.3: SAXS profiles obtained for 1 - 10 wt% cellulose solutions of $[\text{C}_2\text{mim}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$.

これらの結果はセルロースが棒状コンフォメーションをとっていることに由来するものであると考えられる。

3 - 7 wt% の領域においてはセルロース濃度の増加にともなって広角領域の $I(q)$ の傾きが減少しており、これはセルロース鎖同士のからみ合いによって $I(q)$ に分子間干渉成分が現れた結果である（詳しくは後述）。10 wt% においては小角領域において $I(q) \propto q^{-1}$ の振る舞いが観測され、1 - 7 wt% の溶液では見られなかった繊維上の凝集体が形成されていることが示唆された。ここで、1 - 7 wt% の $I(q)$ の小角領域 ($q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$) における立ち上がりは濃度に対して系統的に変化しておらず、サンプルセルとして用いたキャピラリーからの寄生散乱であると考えられたためここでは議論しないこととした。この濃度域のサンプルは散乱強度が非常に弱いため、特に小角領域において寄生散乱の影響が強く現れていたが、10 wt% の溶液については1 - 7 wt% の溶液よりも散乱強度が強く、寄生散乱の影響が現れなかったものと考えられる。

1 - 10 wt% のセルロース溶液に対して得られた散乱プロファイル $I(q)$ を用いて断面 Guinier プロット (2.3 節参照) を行った結果を Fig. 4.4(a) に示した。1 - 7 wt% 溶液の $I(q)$ において $0.15 - 0.30 \text{ \AA}^{-2}$ の領域で $\ln [qI(q)]$ vs q^2 プロットは線形となり、この領域における傾きから散乱体断面の慣性半径 R_c を見積もった。1 - 7 wt% セルロース溶液に対する断面 Guinier プロットから見積もった散乱体断面の半径、 $R = \sqrt{2}R_c$ をセルロース濃度、 c に対してプロットした結果を Fig. 4.4(b) に示した。濃度増加に従って見かけの R は減少しており、これは濃度増加に伴って現れる分子間干渉によって小角側の $I(q)$ が減少したために断面 Guinier プロットにおいて R が過小評価された結果である。見かけの R が c に対して線形に減少すると仮定し、 $c = 0$ の外挿値から希薄極限における散乱

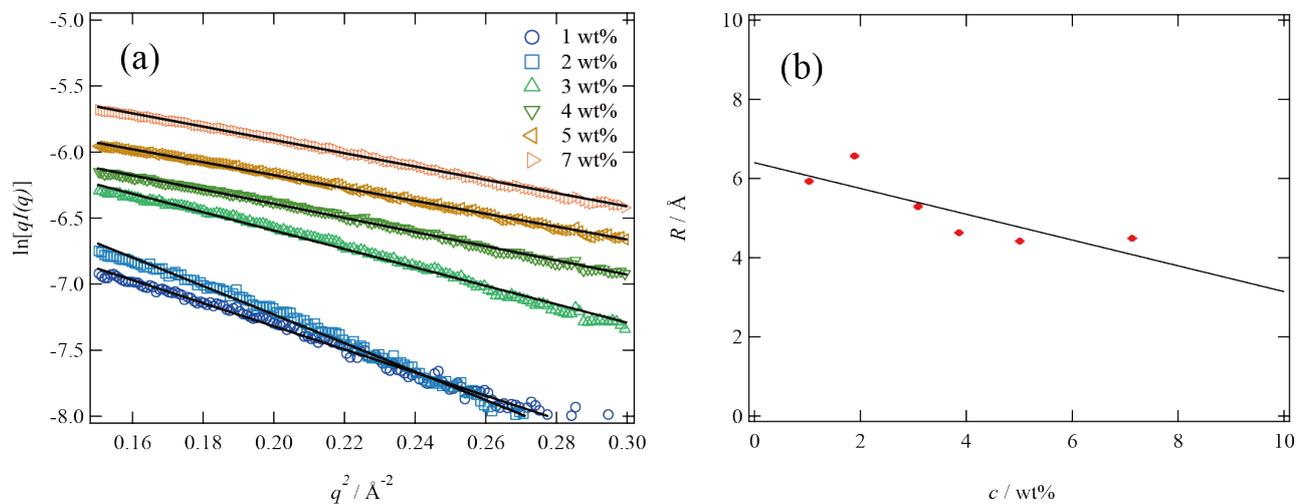


Fig. 4.4: (a) Cross-sectional Guinier plot, $\ln[qI(q)]$ vs q^2 for 1 - 7 wt% and cellulose solutions of $[\text{C}_2\text{mim}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ in the q -range of 0.15 - 0.30 \AA^{-2} . The circles and solid lines show the experimental data and the results of linear fit, respectively. (b) Cellulose concentration dependence of radius of cross - section, $R = \sqrt{2}R_c$ of cellulose chains estimated from cross-sectional Guinier plot for 1 - 7 wt% solutions of $[\text{C}_2\text{mim}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ (red circles). The solid line shows the results of linear fit for R and $R_{c \rightarrow 0}$ is 6.4 \AA at dilute limit.

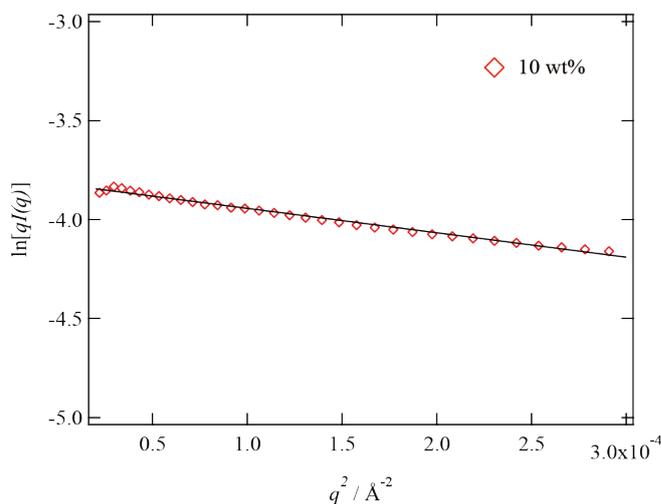


Fig. 4.5: Cross-sectional Guinier plot, $\ln[qI(q)]$ vs q^2 for 10 wt% and cellulose solutions of $[\text{C}_2\text{mim}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ in the q -range of 0.00002 - 0.0003 \AA^{-2} . The circles and solid lines show the experimental data and the results of linear fit, respectively.

体断面の半径を見積もったところ、半径 $R_{c \rightarrow 0} = 6.4 \text{ \AA}$ という結果が得られた。この値は、多糖類の水溶液に対する散乱実験から見積もられる多糖類一本鎖の半径と同程度であり、³1 - 7 wt% の濃度域では分子レベルで溶媒和されたセルロース一本鎖が棒状散乱体として観測されていることが明らかになった。また、10 wt% セルロース溶液において行った断面 Guinier プロットを Fig. 4.5 に示した。10 wt% 溶液からの散乱プロファイルで小角領域に観測されていた散乱体断面の半径は 27 \AA 程度と見積もられ、10 - 20 本程度のセルロースが凝集した会合体が存在していることが明らかになった。

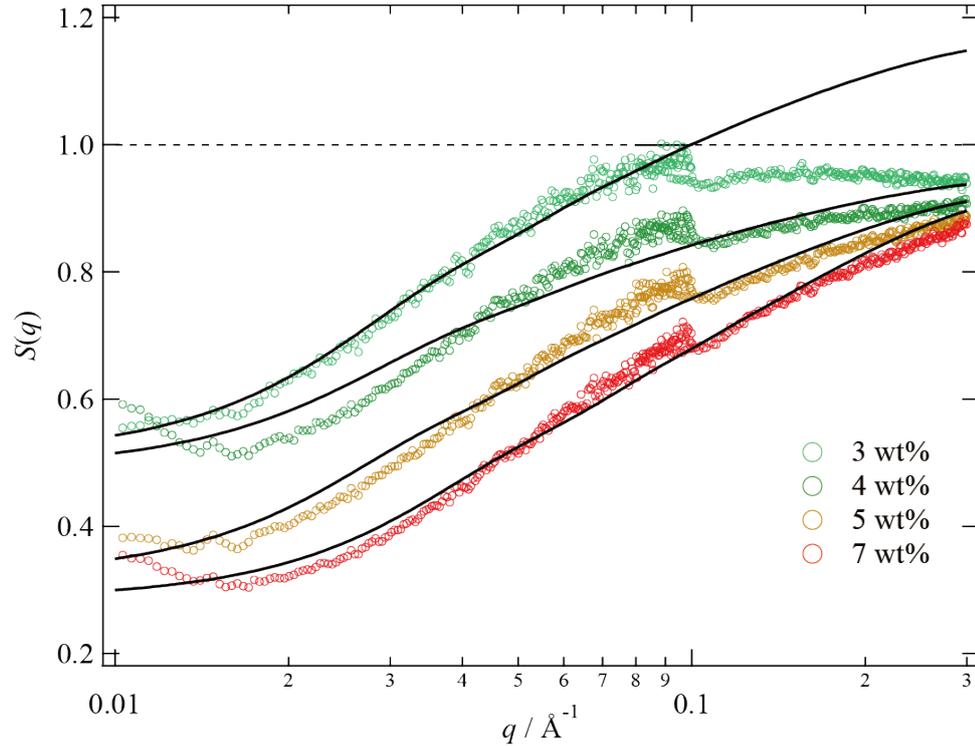


Fig. 4.6: Structure factor, $S(q) = I(q)/I_{1\text{wt}\%}(q)$ for 3 - 7 wt% cellulose solutions of $[\text{C}_2\text{mim}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ (circles) together with the fitting results by polymer reference interaction site model, PRISM (solid line). In the fitting by PRISM, the radius of polymer chains is fixed at $R = 6.4 \text{ \AA}$ (estimated from cross-sectional Guinier plot) for all concentrations.

さらに、1 wt% セルロース溶液の散乱強度 $I_{1\text{wt}\%}(q)$ をセルロース鎖の形状因子とみなし、 $S(q) = I(q)/I_{1\text{wt}\%}(q)$ より計算した構造因子 $S(q)$ を Fig. 4.6 に示した。ここで、 $q = q_{\text{max}}$ において $S(q) = 1$ となるように規格化を行った。このようにして求めた構造因子 $S(q)$ に対して、式 4.3.2 に示す polymer reference interaction site model (PRISM) と呼ばれるモデル関数によるフィッティングを試みた。このモデルは剛体棒の絡み合いを表す構造因子であり、散乱関数は Schweizer らによりモンテカルロシミュレーションを用いて導かれたものである。^{14, 15}

$$S(q) = \frac{1}{1 + vc(q)P_{\text{rod}}(q)} \quad (4.3.2)$$

ここで、 $c(q)$ と v は棒状散乱体の半径 R と長さ L 、数密度 n を用いて以下のように定義される。

$$c(q) = \frac{3 [\sin(2qR) - 2qR \cos(2qR)]}{(2qR)^3} \quad (4.3.3)$$

$$v = \frac{\left\{1 + 2(B + C)^2\right\} + 2D \left(1 + B + \frac{5}{4}C\right)}{(1 - B - C)^4} - 1 \quad (4.3.4)$$

$$B = \pi R^2 L n, \quad C = \frac{4}{3} \pi R^3 n, \quad D = \frac{1}{4} \pi R L^2 n \quad (4.3.5)$$

$P_{\text{rod}}(q)$ は十分に細い剛体棒 (Infinity Narrow Rod) の形状因子であり、

$$P_{\text{rod}}(q) = \frac{2}{qL} \left[\int_0^{qL} \frac{\sin u}{u} du - \frac{1 - \cos qL}{qL} \right] \quad (4.3.6)$$

である (2.3 節参照)。パラメータ R を断面ギニエプロットより求めた $R_{c \rightarrow 0} = 6.4 \text{ \AA}$ に固定してフィッティングを行った結果、Fig. 4.6 に示すようにフィッティング曲線と実験データが概ね一致しており、3 - 7 wt% セルロース溶液において観測された構造因子 $S(q)$ が剛体棒に対する PRISM モデルによって再現できることが明らかになった。したがって、Fig. 4.3 の広角領域において見られた傾きの減少は、棒状セルロース鎖同士の分子間干渉によって生じたことが明らかになった。

以上の結果より、セルロース鎖が $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中で分子レベルで溶媒和されていること、濃度の上昇に従って顕著な絡み合いが見られること、最終的に繊維上の凝集体を形成することが明らかになった。

4.3.3 DLS Experiment

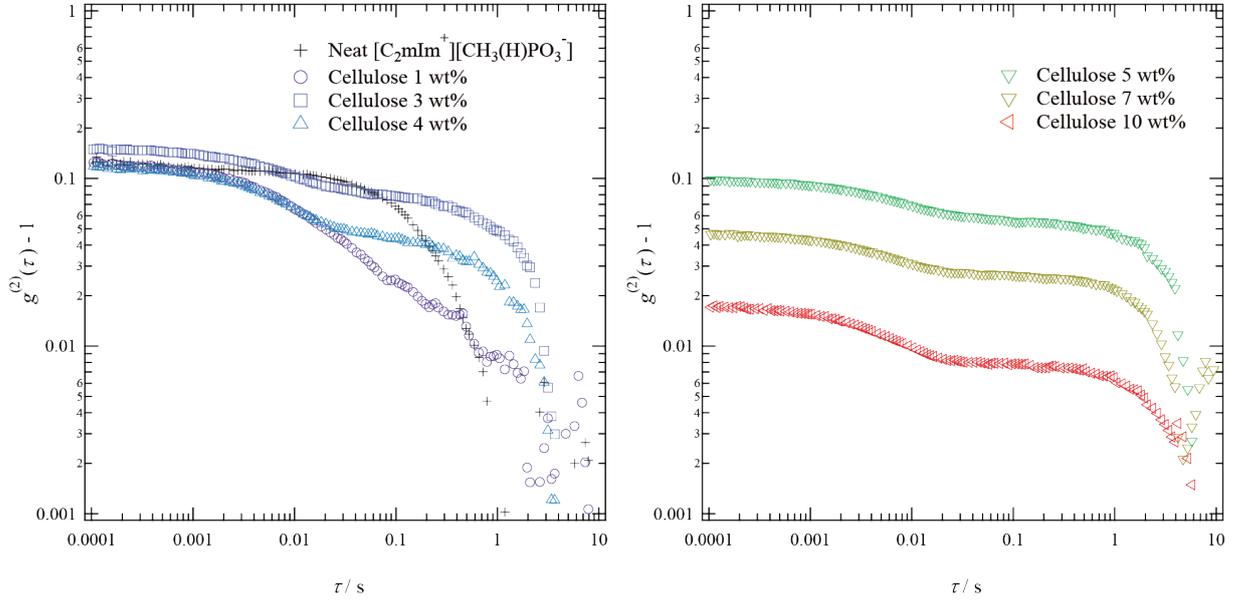


Fig. 4.7: Time-correlation functions, $g^{(2)}(\tau) - 1$ obtained from DLS experiment for 1 - 10 wt% cellulose solutions of $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$.

$[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中のセルロースのダイナミクスを調べるために、セルロース溶液に対して動的光散乱 (DLS) 測定を行った。Fig. 4.7 に、純 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 、1 - 10 wt% セルロース溶液に対する DLS 測定から得られた時間相関関数、 $g^{(2)}(\tau) - 1$ を示した。まず、純 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ において明確な緩和が現れており、その緩和は単一の指数関数で再現された。このような緩和モードは通常分子性溶媒においては見られないものであり、イオン液体に特有のものである。この緩和はイオン液体中にはたらくクーロン力に由来する長距離にわたる密度揺らぎによるものと考えられており、 $[\text{C}_4\text{mIm}^+][\text{Cl}^-]$ 等のイオン液体においても観測されている (詳細は Appendix 参照)。¹⁶ 1 - 10 wt% のセルロース溶液においては全ての濃度において 2 つの緩和モードが現れていた。これらの 2 つの緩和のうち長時間側の緩和モードについては、上述のイオン液体由来の緩和が溶液粘度が増加することによって長時間側にシフトしたものと考えられる。したがって、ここでは短時間側の緩和モードをセルロース由来の緩和とみなし、この緩和モードに基づいて溶液中におけるセルロースのダイナミクスを議論する。また初期振幅 $g^{(2)}(0) - 1$ は濃度増加にともなって減少していた。2.4 節で導いたように

$$g^{(2)}(0) - 1 = \frac{\langle I_F \rangle_T}{\langle I \rangle_T} \left(2 - \frac{\langle I_F \rangle_T}{\langle I \rangle_T} \right) \quad (4.3.7)$$

であり、 $g^{(2)}(0) - 1$ の減少は静的な不均一性の割合が増加していることを意味する。ゲルのような非エルゴードな系における DLS 実験では、サンプル中のビームスポットの位置によって散乱強度や時間相関関数が変化することが知られており、定量的な解析を行うためには部分ヘテロダイン法と呼ば

れる解析手法を用いる必要がある。¹⁷ まず、セルロース溶液中の静的な密度不均一性の有無を確認するために、散乱光強度の位置依存性を測定した。

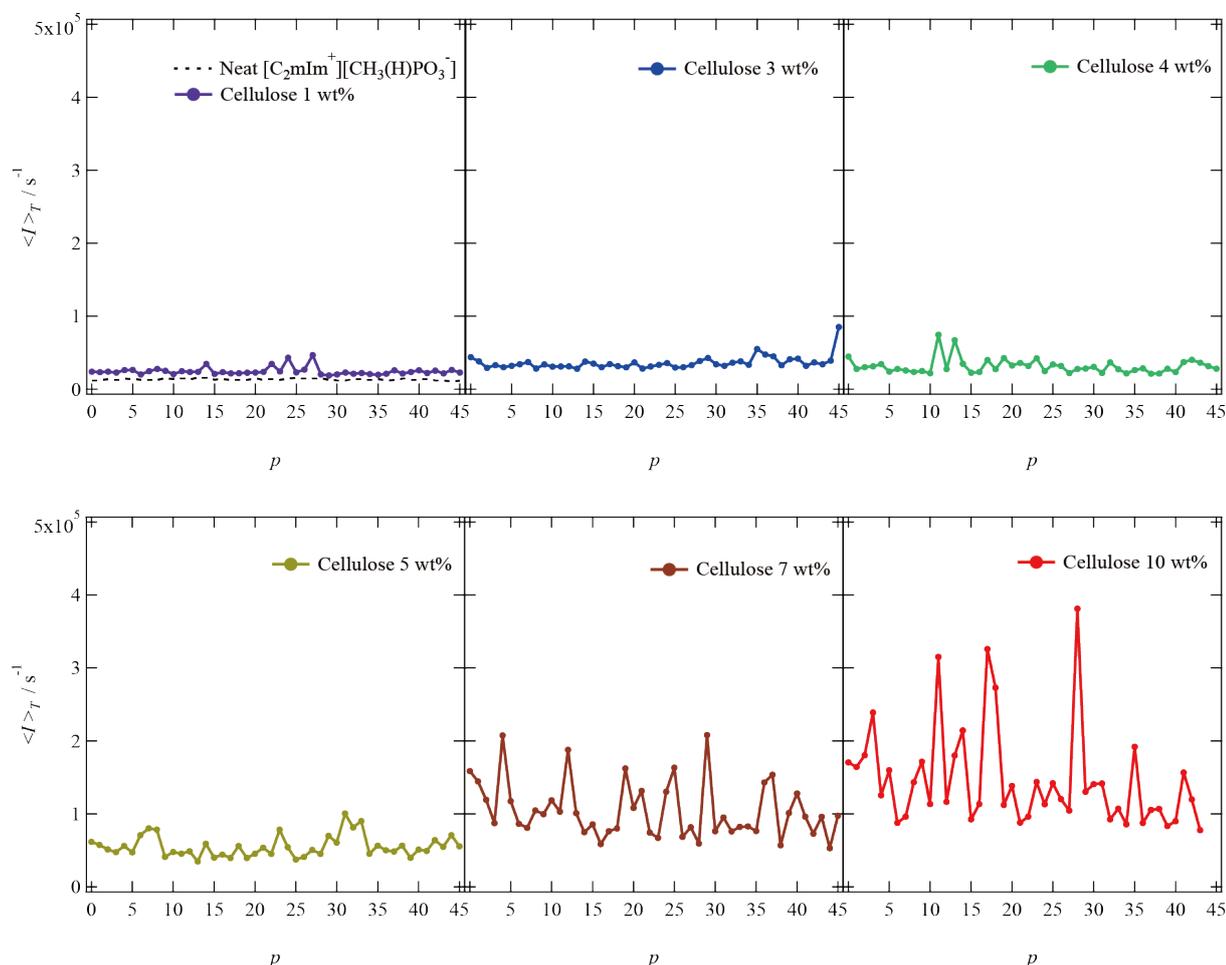


Fig. 4.8: Position dependence of time-averaged scattered intensity of light, $\langle I \rangle_T$ obtained for neat $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ and 1 - 10 wt% cellulose solutions of $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$.

Fig. 4.8 にビームスポットの位置を変化させた際の散乱光強度の位置依存性を示した。 $c = 1, 3, 4$ wt% では散乱光強度に位置依存性は見られず、各点でおおむね一定であった。対して、 $c \geq 5$ wt% においては濃度の増加にともなって散乱光強度がビームスポットの位置によって大きく変化する、スペックルパターンが観測された。通常の高分子溶液系においては、絡み合いが生じても高分子鎖は自由に拡散していくため、静的な濃度不均一性は生じない。しかしながら、セルロース溶液系においては $c \geq 5$ wt% の領域においてスペックルが現れており、セルロース鎖同士の単純な絡み合いに加えて静的な濃度不均一性が存在していることが明らかになった。スペックルパターンは高分子ゲルに対する動的散乱実験において典型的な現象であり、¹⁷ 今回の系においてもセルロース分子間の物理架橋によって物理ゲル状構造が形成されていることが示唆された。

さらに、相関長 ξ を評価するために、各点でそれぞれ得られる時間相関関数に対して以下の式に

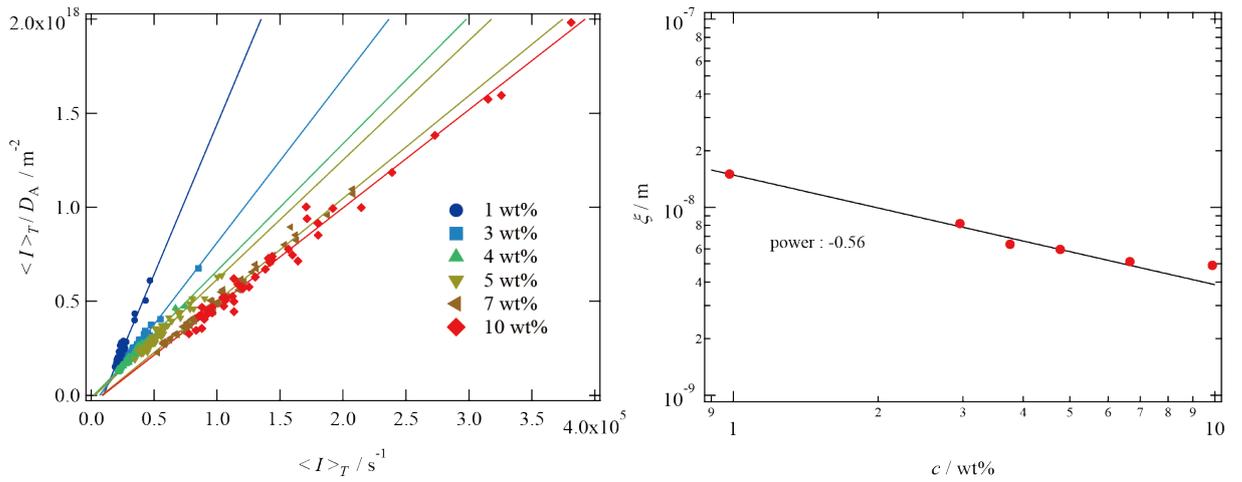


Fig. 4.9: (a) $\langle I \rangle_T / D_A$ vs $\langle I \rangle_T$ plot for 1 - 10wt% cellulose solutions of $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ and (b) correlation length, ξ plotted against cellulose concentration. The solid lines in (a), (b) show the results of linear fit for each graph.

よってフィッティングを行うことにより、見かけの拡散係数 D_A を計算した。

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = \sigma_1^2 \exp[-D_A q^2 \tau] + \sigma_2^2 \exp[-D_{\text{slow}} q^2 \tau] \quad (4.3.8)$$

ここで、 σ_1, σ_2 はそれぞれ速い緩和モードと遅い緩和モードの初期振幅であり、 D_A, D_{slow} はその拡散係数である。 $\langle I \rangle_T$ と D_A を用いて、1 - 10 wt% セルロース溶液に対して $\langle I \rangle_T / D_A$ vs $\langle I \rangle_T$ プロットを行った結果を Fig. 4.9(a) に示した。Fig. 4.9(a) において 1 - 10 wt% の全ての濃度で $\langle I \rangle_T / D_A$ と $\langle I \rangle_T$ との間に線形関係が成り立っており、2.4.3 節で導いた

$$\frac{\langle I \rangle_T}{D_A} = \frac{2}{D} \langle I \rangle_T - \frac{\langle I_F \rangle_T}{D} \quad (4.3.9)$$

の関係を用いて、協同拡散係数 D と散乱光強度に含まれる動的成分 $\langle I_F \rangle_T$ を計算することができる。最終的に以下の式にしたがって ξ を計算した結果を Fig. 4.9(b) に示した。(2.4.3 参照)

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} \quad (4.3.10)$$

ここで、 k_B, T, η はそれぞれ Boltzmann 定数、絶対温度、溶媒の粘度である。Fig. 4.9(b) から読み取れるように ξ はセルロース濃度の増加に従って減少しており、 $\xi \propto c^{-0.56}$ の振る舞いが観測された。一般に準希薄高分子溶液系において、相関長 ξ と濃度 c との間に $\xi \propto c^{-\mu}$ のべき乗則が成り立つことが知られており、両溶媒中に溶解した屈曲性高分子では $\mu = 0.75$ 、剛直性高分子では $\mu = 0.5$ となる。^{12, 18} セルロース/ $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 溶液においては $\mu = 0.56$ が得られ、良溶媒に溶解した剛直性高分子のべき乗則に近い値となった。この結果は、先述の粘度測定や SAXS の結果とも一致しており、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中においてセルロースが棒状高分子として溶解していることを示唆している。

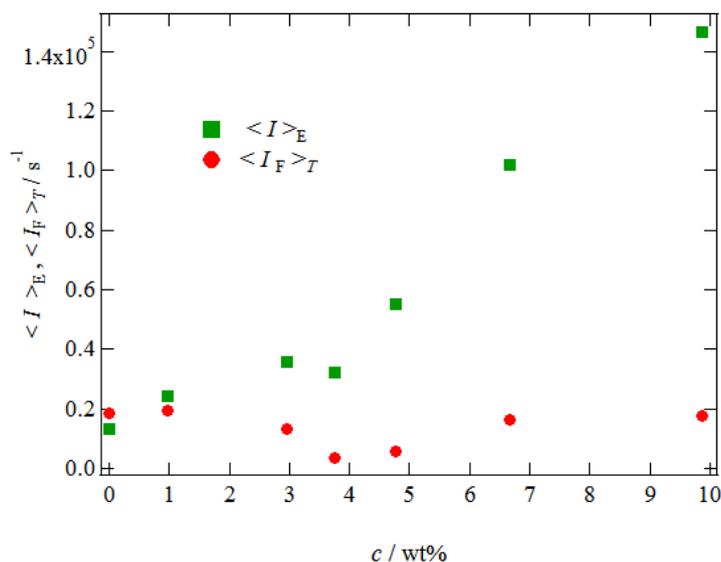


Fig. 4.10: The ensemble-averaged intensity, $\langle I \rangle_E$ and time-averaged intensity of fluctuating component, $\langle I_F \rangle_T$ plotted against cellulose concentrations.

さらに、散乱光強度に含まれる静的成分と動的成分の割合を定量的に見積もるために、散乱光強度のアンサンブル平均 $\langle I \rangle_E$ と、式 (4.3.9) より計算した $\langle I_F \rangle_T$ を計算した結果を Fig. 4.10 に示した。通常の高分子溶液のようにエルゴードな系においては静的成分は存在せず、

$$\langle I \rangle_E = \langle I \rangle_T = \langle I_F \rangle_T \quad (4.3.11)$$

となる。セルロース溶液に対する測定結果では、純 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ と 1 wt% セルロース溶液においてはほぼ $\langle I \rangle_E = \langle I_F \rangle_T$ となったが、 $c \geq 5$ wt% では $\langle I \rangle_E$ が濃度増加に伴って急激に増加した。この結果は、 $c \geq 5$ wt% 以上でセルロース溶液のゲル化が始まることを意味している。また、 $\langle I_F \rangle_T$ は濃度によらずほぼ一定であり、セルロース鎖の協同拡散による散乱成分は濃度に依存しないことが明らかになった。

4.4 Summary

Exp.	Cellulose Concentration, c / wt%			
	$c \leq 0.5$	$0.5 < c < 5$	$5 \leq c \leq 7$	$c = 10$
Viscosity	Newtonian	Shear thinning	—	—
SAXS	—	$I(q) \propto q^{-1}$ (High- q)	Chain interference	$I(q) \propto q^{-1}$ (Low- q)
Speckle	—	Not observed	Observed	Observed

Dilute
Concentrated

Fig. 4.11: Summary for results of viscosity measurement, SAXS and DLS experiments and cartoons for structure of cellulose chains at various concentration estimated from the results. Aggregates are gradually formed with increasing concentration and cellulose chains are percolated in the concentration range larger than gelation point, $c^* \sim 5$ wt%. Furthermore, bundle-like aggregates are formed by several celluloses chains.

Fig. 4.11 に、セルロース/[C₂mIm⁺][CH₃(H)PO₃⁻] 溶液に対して行った粘度測定、SAXS 実験、DLS 実験の結果をまとめた。セルロースが棒状高分子として溶存しており、 $c < 5$ wt% の領域では通常の高分子溶液同様の絡み合い現象が観測された。セルロースが棒状コンフォメーションをとることは、イオン液体による分子内水素結合の切断が不十分であることを示唆しており、これは 3 章の結果とも一致する。分子内水素結合が完全に切断されればセルロースが溶液中でコイル状コンフォメーションをとることにより溶解に伴うエントロピー増分が大きくなり、結果としてセルロースをより効率よく溶解させることができると考えられる。 $5 \text{ wt}\% \leq c \leq 7 \text{ wt}\%$ では光散乱測定においてスペックルパターンが観測され、物理ゲル状のネットワーク構造を形成していることがわかった。さらに濃度が上昇 ($c = 10 \text{ wt}\%$) するとネットワーク構造を形成する網目鎖同士の凝集が起こり、SAXS 実験において繊維状の会合体が観測された。このようなネットワーク構造、あるいは繊維状会合体の存在は、セルロースのバイオマス処理における分解反応の効率を大きく低下させると考えられるため、今後はより効率的にセルロースを分散させるようなイオン液体の分子設計が必要になる。

References

- [1] T. Turquois, C. Rochas, F. R. Taravel, J. L. Doublier, and M. A. V. Axelos. *Biopolymers*, Vol. 36, p. 559, 1995.
- [2] Y. Yuguchi, T. Kumagai, M. Wu, T. Hirotsu, and J.. Hosokawa. *Cellulose*, Vol. 11, p. 203, 2004.
- [3] Y. Yuguchi, M. Mimura, H. Urakawa, S. Kitamura, S. Ohno, and K. Kajiwara. *Carbohydr. Polym.*, Vol. 30, p. 83, 1996.
- [4] L. V. Abad, I. R. Nasimova, L. S. Rellve, C. T. Aranille, A. M. De la Rosa, and M. Shibayama. *Int. J. Biological Macromolecules*, Vol. 34, p. 81, 2004.
- [5] C. Esquenet, P. Terech, F. Boue, and E. Buhler. *Langmuir*, Vol. 20, p. 3583, 2004.
- [6] F. Muller, S. Manet, B. Jean, G. Chambat, F. Boue, L. Heux, and F. Cousin. *Biomacromolecules*, Vol. 12, p. 3330, 2011.
- [7] T. Chatterjee, A. L. Nakatani, R. Adden, M. Brackhagen, D. Redwine, H. Shen, Y. Li, T. Wilson, and R. L. Sammler. *Biomacromolecules*, Vol. 13, p. 3355, 2012.
- [8] J. R. Lott, W. McAllister, S. A. Arvidson, F. S. Bates, and T. P. Lodge. *Biomacromolecules*, Vol. 14, p. 2484, 2013.
- [9] L. Schulz, B. Seger, and W. Burchard. *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 201, p. 2008, 2000.
- [10] W. Burchard. *Biomacromolecules*, Vol. 2, p. 342, 2001.
- [11] T. Roder, B. Morgenstern, N. Schelosky, and O. Glatter. *Polymer*, Vol. 42, p. 6765, 2001.
- [12] H. Asai, K. Fujii, T. Ueki, T. Sakai, U. I. Chung, M. Watanabe, Y. S. Han, T. H. Kim, and M. Shibayama. *Macromolecules*, Vol. 45, p. 3902, 2012.
- [13] S. G. Chu, S. Venkatraman, G. C. Berry, and Y. Einaga. *Macromolecules*, Vol. 14, p. 939, 1981.
- [14] K. S. Schweizer and J. G. Curro. *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 116, p. 109, 1981.
- [15] J. S. Pedersen and P. Schurtenberger. *J. Polym. Sci. B*, Vol. 42, p. 3081, 2004.
- [16] Q. Kuang, J. Zhang, and Z. Wang. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 111, p. 9858, 2007.
- [17] M. Shibayama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 12, p. 1799, 2006.
- [18] D. W. Shaefer, J. F. Joanny, and P. Pincus. *Macromolecules*, Vol. 13, p. 1280, 1980.

Chapter 5

Conclusions

亜リン酸型イオン液体である 1-ethyl-3-methylimidazolium methylphosphonate, $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中に溶解したセルロースに対して、数 Å ~ 数十 nm の広いサイズスケールにおける溶存構造を散乱実験を基軸として明らかにした。

ミクロなセルロース- $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 間相互作用については、セルロースの構成要素となるグルコース、セロビオースをモデル分子として高エネルギー X 線回折と分子動力学シミュレーションを用いた解析を行った。結果として、セルロース溶媒和において最近接の相互作用はセルロース- $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 間の水素結合であり C_2mIm^+ は第二配位圏に存在すること、高いセルロース溶解能を有する $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中においてもセルロース分子内水素結合が残存しており、セルロース- $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ 間水素結合を阻害していることが明らかになった。

数 nm - 数十 nm スケールでのセルロース鎖の溶存構造は、粘度測定、小角 X 線散乱測定、動的光散乱測定によって調べた。結果として、セルロース濃度 $c < 5 \text{ wt}\%$ の領域においてセルロースは分子レベルで分散しており、棒状高分子として存在していることが分かった。上述の高エネルギー X 線回折実験と分子動力学シミュレーションによる解析からはセルロース鎖に沿った分子内水素結合が残存していることが明らかになっており、この分子内水素結合がセグメントの回転運動を拘束した結果としてセルロースが棒状のコンフォメーションをとっていると考えられる。また、 $c \geq 5 \text{ wt}\%$ ではセルロース鎖は物理ゲル状のネットワーク構造を形成し、さらに濃度が増加すると繊維状の会合体を形成することが明らかになった。

結論として、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中においてもセルロース分子内、分子間水素結合が残存し、セルロース鎖が溶液中においてエントロピー的に不利な棒状コンフォメーションをとる、高濃度域において会合体を形成してセルロース鎖の拡散が制限されるなどといった現象が起こることが明らかになった。将来的により高いセルロース溶解能を有するイオン液体を開発するためには、セルロース分子内水素結合を完全に切断するような分子設計が必要になると考えられる。

Appendix

Dynamic Light Scattering from Ionic Liquid

ここでは、純 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ に対する動的光散乱実験において観測された遅い緩和モードについて述べる。過去に Kuang らにより、高極性のイオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ($[\text{C}_4\text{mIm}^+][\text{Cl}^-]$), 1-allyl-3-methylimidazolium chloride ($[\text{AmIm}^+][\text{Cl}^-]$) について同様の緩和モードが観測されており、長距離にわたる濃度ゆらぎが存在することが示唆されている。¹ しかしながら、純イオン液体の遅い緩和モードを観測した研究例は他に存在せず、この緩和の詳細な機構はいまだ不明である。

本研究では、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ に対して 298 - 341 K の間で温度を変化させながら動的光散乱実験を行った。1 μm のナイロンフィルタを通した $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ を試験管に注入したものを測定サンプルとした。測定は、サンプルを各温度で 1 h 以上アニーリングした後に行い、測定時間は 60 s とした。散乱角 θ は $30^\circ - 150^\circ$ の間で変化させた。Fig. 5.1 に、 $\theta = 90^\circ$ で得られた

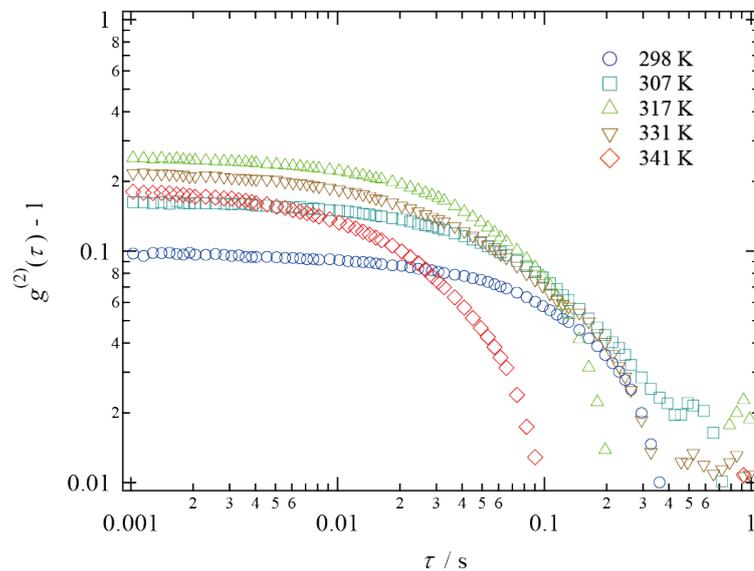


Fig. 5.1: Time-correlation function, $g^{(2)}(\tau) - 1$ of scattered intensity obtained from dynamic light scattering experiment for neat $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ in 298 K - 341 K.

時間相関関数 $g^{(2)}(\tau) - 1$ を示す。各温度において単一の緩和が観測され、その緩和時間は温度の上昇とともに短時間側にシフトしていた。また、全ての温度において時間相関関数の初期値 $g^{(2)}(0) - 1$

は 1 より十分小さいことから、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中に動的不均一性が存在することが示唆された。ここで各温度において観測された緩和モードは

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = A \exp[-2\Gamma\tau] \quad (5.0.1)$$

のように単一の指数関数により再現され、緩和率 Γ を見積もることができた。ここで見積もった Γ の q 依存性を Fig. 5.2 に示した。Fig. 5.2 から読み取れるように、298 - 341 K の全ての温度におい

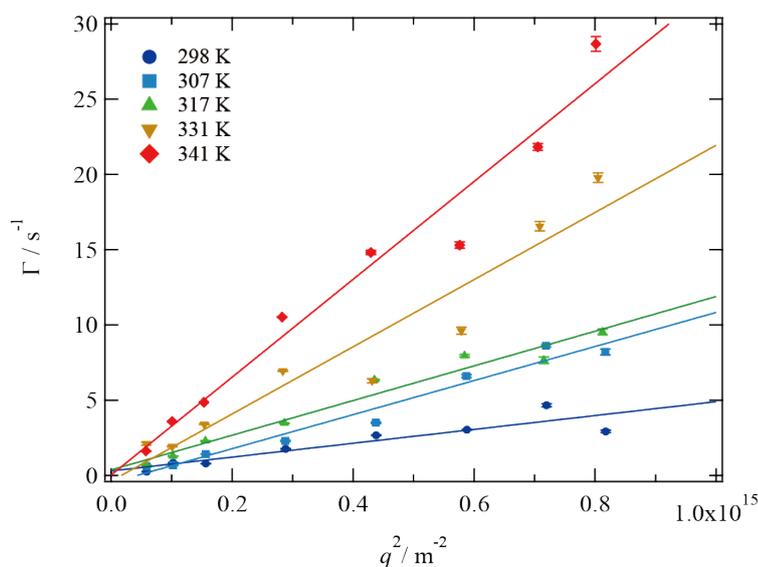


Fig. 5.2: q -dependence of relaxation rate, Γ of neat $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ in 298 K - 341 K.

て $\Gamma \propto q^2$ の関係が成り立ち、この緩和モードが何らかの熱運動に由来することが明らかになった。ここで、2.4 節に示したように、

$$\Gamma \equiv Dq^2 \quad (5.0.2)$$

が成り立つため、 Γ vs q^2 プロットの傾きから拡散係数 D を見積もることができる。このようにして見積もった D と、測定温度 T を用いて $\ln D$ vs $1/T$ プロット (Arrhenius プロット) を行った結果を Fig. 5.3 に示す。

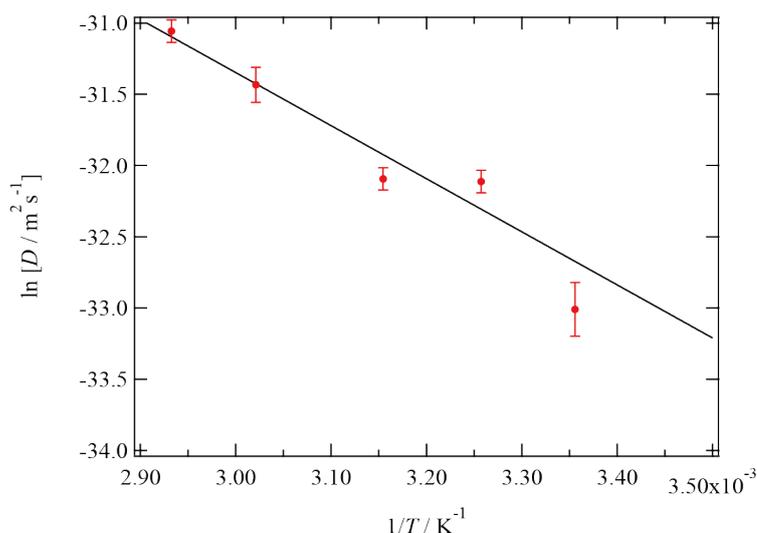


Fig. 5.3: Arrhenius plot ($\ln D$ vs $1/T$ plot) for diffusion coefficient, $D \equiv \Gamma/q^2$ of neat $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$.

結果として、 $\ln D \propto 1/T$ の関係が成り立ち、拡散係数 D は以下に示すような Arrhenius 型の T 依存性を持つことが明らかになった。

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{\Delta E}{RT} \right] \quad (5.0.3)$$

ここで、 D_0 は定数、 ΔE , R はそれぞれ活性化エネルギー、気体定数である。Fig. 5.3 において式 (5.0.3) を用いると、拡散の活性化エネルギーは $\Delta E = 31.0 \pm 2.5 \text{ KJ mol}^{-1}$ と見積もられた。Kuang らの報告¹ において ΔE は $[\text{AmIm}^+][\text{Cl}^-]$ において 53.6 KJ mol^{-1} 、 $[\text{C}_4\text{mIm}^+][\text{Cl}^-]$ では 67.4 KJ mol^{-1} と見積もられており、今回 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ について見積もられた値はこれらの値よりも小さくなっていった。この差異は、 $\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-$ が Cl^- に比べて嵩高いために、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ 中ではたらくカチオン-アニオン間相互作用が $[\text{AmIm}^+][\text{Cl}^-]$ 、 $[\text{C}_4\text{mIm}^+][\text{Cl}^-]$ の場合よりも弱いことを反映していると考えられる。

今回用いた $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{CH}_3(\text{H})\text{PO}_3^-]$ は $[\text{C}_4\text{mIm}^+][\text{Cl}^-]$ や $[\text{AmIm}^+][\text{Cl}^-]$ と同様に高極性のイオン液体であり、またイオン間に水素結合を形成するという共通の特徴を有している (3章参照)。² したがって、純イオン液体において観測される遅い緩和モードは、強いイオン間相互作用によって生じる長距離の密度揺らぎに由来するものであることが示唆された。

References

- [1] Kuang Q., J. Zhang, and Wang. Z. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 111, p. 9858, 2007.
- [2] C. Hardacre, J. D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen, and T. G. A. Youngs. *Acc. Chem. Res.*, Vol. 40, p. 1146, 2007.

Acknowledgement

本論文を執筆するにあたり、指導教員である柴山充弘教授には素晴らしい研究環境と多くの議論、助言をいただきました。非常にご多忙にもかかわらず、研究内容についての相談のために貴重な時間を割いていただきました。心より感謝申し上げます。

山口大学大学院応用化学科の藤井健太准教授には、テーマの立ち上げから研究方針、データの解析、サンプル調製に至るまで全ての面において御指導頂きました。特に高エネルギー X 線回折実験と MD シミュレーションによる解析においては懇切丁寧な指導をいただきました。心より感謝申し上げます。

柴山研究室の皆様、特にイオン液体溶液系を研究テーマとする草野巧巳氏、橋本慧氏には実験室の使い方、イオン液体の合成、散乱データの解析において幾度となく助言、指導を頂きました。東京大学理学系研究科化学専攻山内研究室の廣井卓思助教には、動的光散乱実験や小角散乱実験の実験・解析において大変お世話になりました。また、住友ベークライト株式会社の和泉篤志博士には、SPring-8, BL03XU ビームラインにおいて行った SAXS 実験で、装置の使い方等を丁寧に御指導頂きました。柴山研究室秘書の安保真理子氏には各種書類の管理、出張の手配などといった事務手続き全般において大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

新潟大学大学院自然科学研究科の梅林泰宏教授には、HEXRD 実験と MD シミュレーションによる解析に関して助言をいただきました。また、MD 計算を行うにあたって、新潟大学のワークステーションを使用させていただきました。心より感謝申し上げます。

東京大学理学系研究科化学専攻の森初果教授には、NMR 装置を使用させていただきました。また、森研究室の上田顕助教には、 ^1H -NMR の測定で大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

本研究を行うにあたって、修士課程一年次から日本学術振興会博士課程教育リーディングプログラム「統合物質科学リーダー養成プログラム (MERIT)」による研究奨励費を受給し、また他のコース生との交流の場や企業見学など、貴重な経験をさせて頂きました。心より感謝申し上げます。その他、ここに上げることの出来なかった多くの方々の助力のおかげで本論文を執筆することが出来ました。本当に有難うございました。

Achievement

Publication

1. "Microscopic Solvation Structure of Glucose in 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Methylphosphonate Ionic Liquid"

Kazu Hirose, Kenta Fujii, Kei Hashimoto, Yasuhiro Umebayashi and Mitsuhiro Shibayama, *J. Phys. Chem. B*, submitted.

Presentation

1-3. 第4回イオン液体討論会、第25回高分子ゲル研究討論会、第63回高分子年次大会「イオン液体中におけるセルロースの溶存構造に関する分子論的研究」

4. 平成26年度繊維学会年次大会「イオン液体中におけるセルロースのフィブリル状構造」

5. The joint symposium of the 22nd Polymer Networks Group Meeting (PNG) and the 10th Gel Symposium, "High-Energy X-ray Diffraction and MD Simulation Study on Microscopic Solvation Structure of Cellulose Dissolved in Ionic Liquid"

6. 第63回高分子討論会「Phosphonate型イオン液体中でのセルロース-イオン間相互作用に関する構造化学的研究」

7. 第5回イオン液体討論会「亜リン酸型イオン液体中におけるグルコースの溶媒和構造」

8. The 14th Korea-Japan Meeting on Neutron Science, "Solvated Structure of Cellulose in Phosphonate-Type Ionic Liquid."