

## <解説>

### フェムト秒ラマン誘起カー効果分光による液体の低振動数スペクトル 千葉大学大学院理学研究院化学研究部門 城田秀明

液体および溶液の分子間ダイナミクスには、溶媒・液体分子の集団的な配向運動や分子間振動が含まれる。これらは溶液中の反応素過程に大きな影響を与える。それ故、液体・溶液の分子間ダイナミクスは、化学における非常に重要な基礎テーマの一つである。液体・溶液の分子間ダイナミクスは、おおよそ数十フェムト秒から数百ピコ秒以上の時間領域（波数単位の周波数領域では約  $10^3$  から  $10^1$   $\text{cm}^{-1}$ ）で起こる。そのため、液体・溶液の分子間振動や集団的な配向運動の詳細な理解には低振動数領域（約  $200$   $\text{cm}^{-1}$  以下）の観測が必要である。フェムト秒レーザーパルスを用いたラマン誘起カー効果分光法ではレイリー散乱の影響を除いたスペクトルを得ることができる。本解説では、液体の分子間振動について特に注目し、筆者らのフェムト秒ラマン誘起カー効果分光法を用いた研究を紹介したい。

#### 1. はじめに

液体および溶液の分子間ダイナミクスには、溶媒・液体分子の集団的な配向運動や分子間振動が含まれる。これらは溶液中の反応素過程に大きな影響を与える[1]。それ故、液体・溶液の分子間ダイナミクスは、化学における非常に重要な基礎テーマの一つである。液体・溶液の分子間ダイナミクスは、おおよそ数十フェムト秒から数百ピコ秒以上の時間領域（波数単位の周波数領域では約  $10^3$  から  $10^1$   $\text{cm}^{-1}$ ）で起こる。そのため、液体・溶液の分子間振動や集団的な配向運動の理解のためには低振動数領域（約  $200$   $\text{cm}^{-1}$  以下）の観測が必要である。フェムト秒レーザーパルスを用いた時間領域分光法であるフェムト秒ラマン誘起カー効果分光法（fs Raman-induced Kerr effect

spectroscopy, fs-RIKES）やテラヘルツ時間領域分光法（THz time-domain spectroscopy, THz-TDS）では、周波数領域の（一般的に市販で手に入る）定常状態ラマン分光や遠赤外線分光に比べ感度良く、また、より低振動数側のスペクトル測定が可能である。fs-RIKES と THz-TDS は、定常状態のラマン分光と赤外分光のように、分極応答と双極子応答を観測する相補的な分光手法である。fs-RIKES では、レイリー散乱の影響を除いたスペクトルを得ることができ、このことはこの分光法の大きな特徴である。また fs-RIKES では、 $0.5 - 300$   $\text{cm}^{-1}$  の周波数領域の分子運動の測定は容易にできるため、液体・溶液の低振動数領域のスペクトルの測定に非常に適している。

本解説では、非プロトン性分子液体とイオン液

体の分子間振動について、筆者らのフェムト秒ラマン誘起カー効果分光法を用いた低振動数スペクトルに関する研究を中心に紹介したい。特に、非プロトン性分子液体とイオン液体の低振動数スペクトルの一般性や特徴について、現在分かっている範囲での全体像を掴むことを目的とする。今後の課題についても筆者の私見を少し述べたい。

## 2. フェムト秒ラマン誘起カー効果分光

光と媒質の相互作用による分極は、

$$P(t) = \chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots \quad (1)$$

と逐次的に表される。ここで $\chi^{(n)}$ は $n$ 次の電気感受率であり、 $E$ は電場である。右辺第一項は線形成分の分極であり、第二項以上が非線形成分のものとなる。二次の項 $\chi^{(2)}E^2(t)$ は二次の分極 $P^{(2)}(t)$ 、三次の項 $\chi^{(3)}E^3(t)$ は三次の分極 $P^{(3)}(t)$ 、 $\dots$ 、 $n$ 次の項 $\chi^{(n)}E^n(t)$ は $n$ 次の分極 $P^{(n)}(t)$ である。 $n$ 次の電気感受率は $n$ 次の電気感受率は相互作用する入射光の角周波数 $\omega_i$ と信号光 $\omega_s$ の関数であり、しばしば

$$\chi^{(n)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) \quad (2)$$

と表わされる。フェムト秒レーザーパルスは瞬時に非常に強い電場を持つため、非線形効果を容易に引き起こすことができる。そのため、様々な非線形分光法に応用できる[2,3]。

fs-RIKES はフェムト秒光カー効果分光ともよばれることがあり、三次の非線形分光の一つである。もともと RIKES と光カー効果分光は異なる分光法であったが、スペクトル幅 ( $\Delta\omega$ ) の広いフェムト秒光パルスを光源として使われるようになり、単色光源での利用の場合には、両者の区別がなくなった。1980年代末から1990年代前半ごろに様々なグループが fs-RIKES の開発を行ったが[4-7] (今見てもすごいメンバーである)、特に McMorow と Lotshaw のグループの貢献は非常に

大きい[8-11]。

Fig. 1 に fs-RIKES の信号を得る原理の模式図を示す。ポンプ光が物質に入射するとインパルスラマン過程により、振動のコヒーレンス状態ができる。その時、誘起される振動モードの周波数領域 ( $\omega_1 - \omega_2$ ) は実験で用いる光パルスのスペクトル幅に依存する。これはフェムト秒光パルスの特徴によるものである。瞬間的に強い電場かつ幅広いスペクトルを持つフェムト秒パルスは、一発のパルスでインパルスラマン過程を達成することができる。ポンプ光から $\tau$ 秒後に入射するプローブ光は、インパルスラマン過程で生じた振動のコヒーレンス状態から $\tau$ 秒後の状態で信号を観測する。

ポンプ光とプローブ光の時差 $\tau$ に対する信号強度 (時間軌跡) が時間領域のデータとなり、これをフーリエ変換することで (周波数領域の) スペクトルが得られる。この時、時間軌跡のベースラインの強度を0とすることで、レイリー散乱の影響を取り除いたスペクトルが得られる。また、時間領域の装置応答関数をフーリエ変換したもので割ることにより装置応答の寄与を取り除いた (脱畳み込みした) スペクトルとなる。加えて、

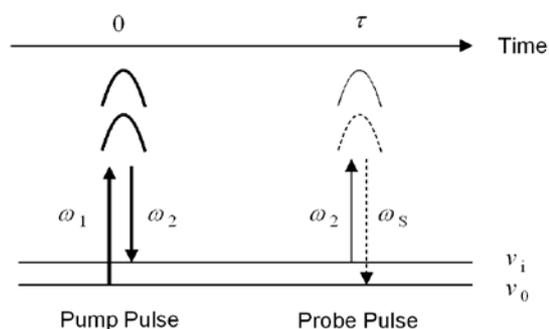


図 1. fs-RIKES の模式図。ポンプパルスがスペクトル幅内 ( $\omega_1 - \omega_2$ ) のラマン活性モードを誘起し、 $\tau$ 秒後の状態についてプローブパルスで信号光 $\omega_s$ を得る。図はアンチストークス散乱の場合を示しているが、実験では、ストークス散乱由来の信号も同時に得ることになる。

時間領域で得られるデータのノイズは早い周期のものが多いので（取得する測定データ間隔に近い）、フーリエ変換を行うことで信号とノイズ比の高いスペクトルを得ることができる。

fs-RIKESでの信号光の検出について補足しておきたい。fs-RIKESでは、その簡便さから、信号光を増幅させるために光ヘテロダイン検出を行うことが一般的である。fs-RIKESで用いる光ヘテロダイン検出はピコ秒の光カー効果分光や連続波のRIKESで開発されてきた手法[12,13]を用いることが多い。fs-RIKESの信号光はプローブ光と同じ方向に現れる。そのため、プローブ光路に1/4波長板を設置し、直線偏光の条件から少し（約1~1.5°程度）傾けてほんの少し楕円偏光にすることで局所発振器（local oscillator）を作りだし、信号光と混ぜ合わせることで信号光強度を増強できる。このヘテロダイン検出ではホモダインの信号光も混ざっているが、ヘテロダイン由来の信号光強度の方がかなり大きいものとして扱われることが多い。筆者のグループでは、1/4波長板で局所発振器を生成する際に正と負で絶対値が等しい二つの条件（±1.5°）で測定を行い、両データを足し合わせることでホモダイン信号の寄与を取り除いたヘテロダイン信号を得ている。この際、局所発振器の強度をモニターすることで、1/4波長板の角度の絶対値をかなり正確に調整できる。

筆者のグループで作製したfs-RIKESの装置は光源にフェムト秒チタンサファイアレーザーのオシレータを用いたものであり、約0.3 – 700  $\text{cm}^{-1}$ の周波数領域の測定が可能である[14-16]。原理的には、更に低振動数領域の測定も可能であるが、より光パルス一発当たりのエネルギーが大きい光源（また約 $3 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 以下の周波数領域を観測する場合は、オシレータよりも繰り返しの少ないもの）、例えば増幅器の利用が必要であり[17,18]、

分光装置としてかなり高額なものとなる。

### 3. 液体の分子間振動スペクトルの形状

液体・溶液中の分子間振動バンドは、サンプルにもよるが、かなり幅広である。また、スペクトルの形状もサンプルによって大きく異なる。そのため、サンプル数が限られたケーススタディー的な報告が多かった。例外として、Castner らによる溶媒和ダイナミクス、誘電緩和データとの比較検討[19]、Fourkas らによる 10 種類の芳香族分子液体[20]及び 8 種類の非芳香族分子液体の温度依存性を含めた比較があるが[21]、ここでは、40 種といふかなり多くの非プロトン性分子液体（20 種は芳香族分子液体、残りの 20 種は非芳香族分子液体）について主に分子間振動に由来する低振動数スペクトルについて包括的に検討した筆者らの研究についてみてゆく[15]。

図2にベンゼン、トルエン、二硫化炭素、プロピオニトリルの低振動数スペクトルを示す。約150  $\text{cm}^{-1}$ 以下に現れる幅広いスペクトルは主に分子間振動によるものである。尚、ピコ秒以上に現れる指数関数（液体によっては複数の指数関数）的に減衰する集団的な回転ダイナミクスの寄与は除いている。トルエンとプロピオニトリルに見られる約210  $\text{cm}^{-1}$ 付近に見られるバンドは分子内振動モード（トルエンはベンゼン環とメチル基間の bending modes）である。

図2の4つの分子液体のスペクトルを見て分かるように、低振動数領域のスペクトルの形状は、サンプルによって異なる。40種類の非プロトン性分子液体のスペクトルを包括的に検討したところ、パーフルオロベンゼン（ $\text{C}_6\text{F}_6$ ）が例外的に三角形状のスペクトルを示したものの、その他の芳香族分子液体については幅広い台形状もしくは

二峰性のスペクトル形状を示すことが分かった[15]。液体ベンゼンの分子動力学シミュレーションに基づいて計算された fs-RIKES の測定に相当する低振動数スペクトル[22]との比較から、芳香族分子液体の特徴的なスペクトル形状は芳香環の秤動運動 (libration) に起因するものであり、炭化水素系 (およびイミダゾリウム系) 芳香環に一般的に現れるスペクトル形状であると結論した。このような幅広いスペクトル形状 (台形もしくは二峰性のスペクトル) が現れるのは、芳香環のみならず、共役により現れる平面的な構造を有する分子液体について見られることも後に分かった[23]。例外的なスペクトル形状を示すパーフルオロベンゼンについては、水素に比べ重いフッ素が芳香環についているために芳香環の秤動運動が

遅くなり、低振動数側にスペクトルがシフトすることで三角形になるものと解釈される。

芳香族分子液体とは対照的に、非芳香族分子液体のスペクトル形状の一般性を見出すことは難しい。20種類の内、少なくとも数種の非芳香族分子液体は図2に示した二硫化炭素のように単峰型のスペクトルを示したものの、プロピオニトリルのように三角形のスペクトル形状を示すもの、酢酸エチルのように低振動数側に偏った台形型のスペクトル形状を示すものもある[15]。20種の非芳香族系分子液体を見比べて、その一般的な特徴を抽出することはできなかった。本研究でターゲットとした芳香族分子液体のように、分子を構成する主な部分が芳香環である場合は、芳香環の秤動運動がスペクトル形状を決める要因になるかもしれないが、分子の形状や分子間相互作用の大きさなどがバラエティーに富んだ分子液体については分子間振動に由来する幅広のスペクトル形状における普遍的性質は現れないかもしれない。

低振動数領域のスペクトルの形状についての芳香族系と非芳香族系の分子種の違いは中性の分子液体だけではなく、イオン液体にも認められる[24]。図3に fs-RIKES で得られた 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス (フルオロスルホニル) アミド (注意: イオン液体の代表的なアニオンであるトリフルオロメチルスルホニル) アミドではない) と 1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス (フルオロスルホニル) アミドの低振動数スペクトルを示す。カチオンの芳香族性と非芳香族性の違いを明らかにするために、アニオンが同じで、カチオンの構造が似たものを比較している。約  $20\text{ cm}^{-1}$  に現れる強いスペクトル強度は、ビス (フルオロスルホニル) アミドアニオンを含むビス (パーフルオロアルキルスルホニル) アミドアニオン

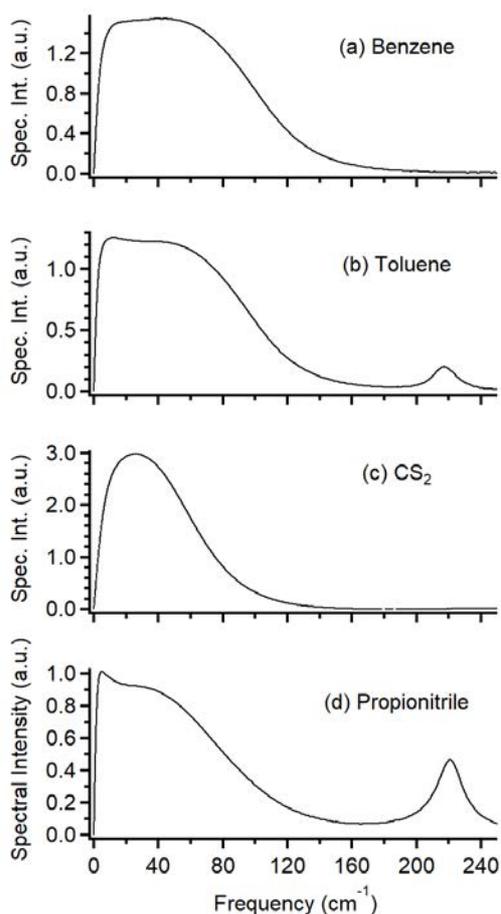


図2. 分子液体の低振動数スペクトル。(a) ベンゼン, (b) トルエン, (c) 二硫化炭素, (d) プロピオニトリル。

を対としたイオン液体で見られる典型的なスペクトルである[25]。

両スペクトルを比較して、芳香族カチオン型イオン液体である 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミドには、約 100  $\text{cm}^{-1}$  辺りにも強いスペクトル強度を示し、二峰型のスペクトルになっていることが分かる。このようなスペクトル形状の特徴は、40 種類の芳香族カチオン型イオン液体のスペクトルデータから一般的であることが確認された[25]。この高振動数側のスペクトル強度は、イミダゾリウムカチオンの秤動運動によるものであると帰属している[24,26]。

芳香環の秤動運動は中性の分子液体とイオン液体では異なり、電荷を有する芳香族カチオンの方が中性分子の芳香環よりも 10  $\text{cm}^{-1}$  以上も高振動数であることが、イオン液体の低振動数スペクトルに関する研究が世界的に始まった初期の頃から知られていた[27]。両者におけるこの周波数の違いは、同じ対アニオンを有するイオン液体において、中性と電荷を有する芳香環を有するカチオン(1-ベンジル-3-メチルイミダゾリウムカチオン

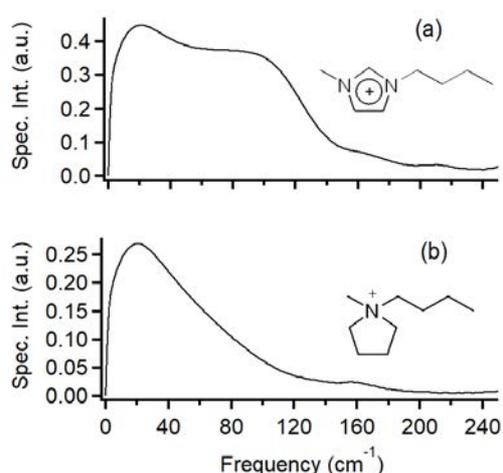


図3. イオン液体の低振動数スペクトル。(a) 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(フルオロスルホニル)アミドと (b) 1-ブチル-1-メチルピロリジニウムビス(フルオロスルホニル)アミド。

), 中性の芳香環のみを有するカチオン(1-ベンジル-1-メチルピロリジニウムカチオン), 電荷を持つ芳香環のみを有するカチオン(1-シクロヘキシルメチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン), 全く芳香環を持たないカチオン(1-シクロヘキシルメチル-1-メチルピロリジニウムカチオン)を比較することで明らかにしている[28]。電荷を持つ芳香環の秤動運動は約 80–100  $\text{cm}^{-1}$  に、中性の芳香環のものは約 60  $\text{cm}^{-1}$  に現れることが確認された。これらの結果から、液体のイオンの外場環境というよりも、芳香環が持つ電荷自体が芳香環の秤動運動に与える影響が大きいものと結論した。分子液体とイオン液体の低振動数スペクトルにおいて見られる普遍的な相違の原因である。

#### 4. 分子間振動バンドとバルク因子の関係

液体・溶液中の分子間振動はどのようなバルク物性・物理因子と関係があるのだろうか、(それともそのような関係はないのだろうか) ということは筆者の長年の疑問であった。40 種の非プロトン性分子液体のデータに基づけば、ある程度の検討が可能であろうと考え、分子間振動に由来する低振動数スペクトルバンドの一次モーメント  $M_1$  についてみてゆくことにした[15]。分子間振動を考える上で、出発点を調和振動子から出発するのは悪いアプローチではないだろう、と安直に考えた。調和振動子の振動周波数  $\tilde{\nu}$  は波数単位で

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3)$$

と表される。ここで、 $c$  は光速、 $k$  は力の定数、 $\mu$  は換算質量である。分子間振動において、調和振動子の  $k$  と  $\mu$  を液体のどのような物理量に置き換えるか、ということが問題になる。粘度、蒸発熱、量子化学計算で求めた二分子間の相互作用エネルギー、分子量といった物理量・因子を検討した

ところ、 $M_1$  は表面張力 $\gamma$ と液体密度 $\rho$ を使った値 $(\gamma/\rho)^{1/2}$  に対して比例関係が現れることが明らかになった[15]。図 4 に示しているプロットは、元のもの[15]に、3 種の非芳香族分子液体[29]および 6 種の芳香族分子液体についてのデータ[16]を後に加えたものである。興味深いことに、非芳香族分子液体と芳香族分子液体の間にはっきりした区別はない。

最初にこのプロットを見た時には、このようなきれいな線形関係が得られるとは正直思っていなかった。因みに、このプロットを行う前に、液体密度の代わりに分子量を用いた値に対して $M_1$ のプロットを行ったが、かなりプロットはばらついており、しかも非芳香族分子液体と芳香族分子液体の間に異なる関係が見られた[15]。分子量よりも液体密度の方が良い関係を示した理由であるが、現在のところ、密度には重量の要素のみならず、分子量にはない多体的な効果が含まれる物理量だからであると考えている。

最近、40 種の芳香族カチオン型イオン液体[25]

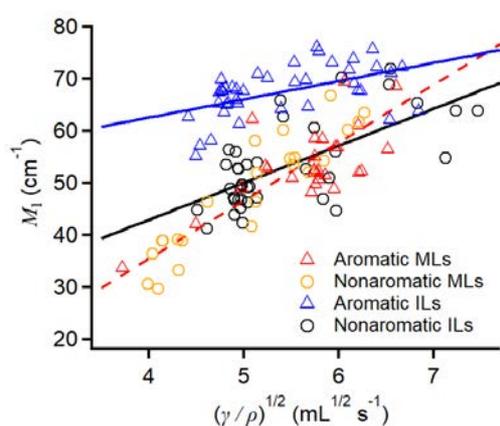


図 4. 低振動数スペクトルバンドの一次モーメント  $M_1$  と表面張力 $\gamma$ を密度 $\rho$ の商の平方根 $(\gamma/\rho)^{1/2}$ のプロット。赤三角は芳香族分子液体、橙丸は非芳香族分子液体、青三角は芳香族イオン液体、黒丸は非芳香族分子液体。赤の破線は分子液体、青線は芳香族イオン液体、黒線は非芳香族イオン液体のデータの線形フィット。

と 40 種の非芳香族型イオン液体[30]について、低振動数バンドとバルク因子の関係について検討を行った。図 4 にはそれらのプロットも示している。興味深いことに、芳香族カチオン型イオン液体はバルク因子に対して  $M_1$  はあまり変化しないが、非芳香族カチオン型イオン液体の  $M_1$  はバルク因子に敏感で、分子液体に近い比例関係を示すことが分かる。

芳香族カチオン型イオン液体が異なる関係を示す理由については、その不均一構造が関係しているのではないかと考えている。同じ対アニオンおよびカチオンのアルキル基が同じもので比較した場合、芳香族カチオン型イオン液体は非芳香族カチオン型イオンよりも不均一構造が顕著になることが報告されている[31]。fs-RIKES では、芳香族液体の方が非芳香族液体よりも信号が強いため、芳香族カチオン型イオン液体の低振動スペクトルは芳香族カチオン部の微視的環境の情報を強く反映する。その結果、バルク因子に比べ、分子間振動バンドの振動周波数は鈍感になるのではないかとと思われる[24]。現在、水素結合性液体についても研究を開始しており、将来的には、本研究会溶液化学シンポジウムで報告したい。

## 5. まとめと今後の課題

本解説では、fs-RIKES で得られた特に非プロトン性分子液体の低振動数スペクトルについて見てきた。fs-RIKES が開発された 1990 年前半頃に比べ、現在では分光装置の信号光の検出感度や観測領域について進歩している。そのため、かなり詳細に低振動数領域のスペクトルの形状について議論できるようになった。また、溶液中の溶質の特殊な会合状態（7-アザインドールの共同水素結合による二量体）[32,33]や金属イオンの水和構造[34]についても観測・議論されている。

しかしながら、低振動数領域のスペクトルが報告されている液体・溶液は未だ限られている。今後更に低振動数スペクトルデータが蓄積されることは溶液化学分野において重要であると考えられる。液体・溶液の低振動数領域のスペクトルは分子間振動という多体的な分子間相互作用の影響が大きい分子運動が反映しているため、コンピューターシミュレーションに必要な、より洗練された力場の構築の一助となることが期待される。

(もしそのような研究を行っている、もしくは、行う予定の方が居られましたら是非お知らせ下さい。スペクトルデータを提供いたします。)

また、佐藤らによる液体の集団的な回転的緩和に関する誘電緩和データとラマンスペクトルの比較はあるものの[35]、液体の分子間振バンドに関して分極率応答と双極子応答の関係はクリアになっていない(初期の頃に行われた THz-TDS による液体のスペクトルについては、観測領域が非常に狭いもの、正確性に問題(窓材やサンプル長による多重反射の影響の見逃し)のあるものがある)。秤動運動のような回転的な振動運動のラマンスペクトルと赤外 (THz) スペクトルで振動周波数にどのような関係があるのかを明らかにすることも分光学のみならず溶液化学においても根本的な課題だと思われる。加えて、最近開発されている低振動数領域における新しい分光手法(例えばテラヘルツ領域の二次元分光[36])を用いた異なるタイプの分子間振動モードの結合性の解明やスペクトル内の均一成分と不均一成分の分離など、溶液化学における新しい知見を得てゆくことも重要である。

## 謝辞

本解説で紹介した研究は、藤澤知績博士(現佐賀大学)、深澤宏紀氏、加藤達也氏、柿沼翔平博

士、松崎裕憲氏、高橋浩太郎氏、多胡彰人氏、Hocheon Jeong 氏、安藤雅俊氏(千葉大学)、James F. Wishart 博士、Sharon Ramati 氏(米国 Brookhaven National Laboratory)と共同して行ったものであり、ここに謝意を表します。また、科研費をはじめ、山田科学振興財団、日本科学協会、日揮・実吉奨学会、泉科学技術振興財団、双葉電子記念財団、稲盛財団、岩谷直治記念財団、島津科学技術振興財団、高橋経済産業研究財団による援助のおかげで本関連の研究を遂行できましたことを申し添えます。

## 参考文献

- [1] A. Nitzan, *Chemical Dynamics in Condensed Phases. Relaxation, Transfer and Reactions in Condensed Molecular Systems.*, Oxford University Press, Oxford, 2006.
- [2] M.D. Levenson, S.S. Kano, *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1988.
- [3] S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, New York, 1995.
- [4] T. Hattori, T. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* 94, 3332-3346 (1991).
- [5] M. Cho, S.J. Rosenthal, N.F. Scherer, L.D. Ziegler, G.R. Fleming, *J. Chem. Phys.* 96, 5033-5038 (1992).
- [6] K. Wynne, C. Galli, R.M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.* 193, 17-22 (1992).
- [7] Y.J. Chang, E.W. Castner, Jr., *J. Chem. Phys.* 99, 113-125 (1993).
- [8] D. McMorro, W.T. Lotshaw, G.A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantum. Electron.* QE-24, 443-454 (1988).

- [9] W.T. Lotshaw, D. McMorro, C. Kalpouzos, G.A. Kenney-Wallace, *Chem. Phys. Lett.* 136, 323-328 (1987).
- [10] D. McMorro, W.T. Lotshaw, *J. Phys. Chem.* 95, 10395-10406 (1991).
- [11] W.T. Lotshaw, D. McMorro, N. Thantu, J.S. Melinger, R. Kitchenham, *J. Raman Spectrosc.* 26, 571-583 (1995).
- [12] E.P. Ippen, C.V. Shank, *Appl. Phys. Lett.* 26, 92-93 (1975).
- [13] M.D. Levenson, G.L. Eesley, *Appl. Phys.* 19, 1-17 (1978).
- [14] H. Shirota, *J. Chem. Phys.* 122, 044514/1-12 (2005).
- [15] H. Shirota, T. Fujisawa, H. Fukazawa, K. Nishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 82, 1347-1366 (2009).
- [16] H. Shirota, *J. Phys. Chem. A* 115, 14262-14275 (2011).
- [17] H. Cang, V.N. Novikov, M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.* 118, 2800-2807 (2003).
- [18] D.A. Turton, T. Sonnleitner, A. Ortner, M. Walther, G. Hefter, K.R. Seddon, S. Stana, N.V. Plechkova, R. Buchner, K. Wynne, *Faraday Discuss.* 154, 145-153 (2012).
- [19] E.W. Castner, Jr., M. Maroncelli, *J. Mol. Liq.* 77, 1-36 (1998).
- [20] Q. Zhong, J.T. Fourkas, *J. Phys. Chem. B* 112, 8656-8663 (2008).
- [21] Q. Zhong, J.T. Fourkas, *J. Phys. Chem. B* 112, 15342-15348 (2008).
- [22] S. Ryu, R.M. Stratt, *J. Phys. Chem. B* 108, 6782-6795 (2004).
- [23] S. Kakinuma, H. Shirota, *J. Phys. Chem. B* 119, 4713-4727 (2015).
- [24] H. Shirota, *ChemPhysChem* 13, 1638-1648 (2012).
- [25] H. Shirota, S. Kakinuma, K. Takahashi, A. Tago, H. Jeong, T. Fujisawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 89, 1106-1128 (2016).
- [26] G. Giraud, C.M. Gordon, I.R. Dunkin, K. Wynne, *J. Chem. Phys.* 119, 464-477 (2003).
- [27] H. Shirota, E.W. Castner, Jr., *J. Phys. Chem. A* 109, 9388-9392 (2005).
- [28] H. Shirota, H. Matsuzaki, S. Ramati, J.F. Wishart, *J. Phys. Chem. B* 119, 9173-9187 (2015).
- [29] H. Shirota, T. Kato, *J. Phys. Chem. A* 115, 8797-8807 (2011).
- [30] H. Shirota, M. Ando, K. Takahashi, S. Kakinuma, submitted.
- [31] A. Triolo, O. Russina, B. Fazio, G.B. Appetecchi, M. Carewska, S. Passerini, *J. Chem. Phys.* 130, 164521/1-6 (2009).
- [32] T. Kato, H. Shirota, *J. Chem. Phys.* 134, 164504/1-9 (2011).
- [33] H. Shirota, T. Fukuda, T. Kato, *J. Phys. Chem. B* 117, 16196-16205 (2013).
- [34] I.A. Heisler, S.R. Meech, *Science* 327, 857-860 (2010).
- [35] T. Fukasawa, T. Sato, J. Watanabe, Y. Hama, W. Kunz, R. Buchner, *Phys. Rev. Lett.* 95, 197802/1-4 (2005).
- [36] P. Hamm, A. Shalit, *J. Chem. Phys.* 146, 130901/1-10 (2017).

## <トピックス>

### 疎水性を有する深共晶溶媒

佐賀大学工学部 梅木辰也

深共晶溶媒は、水素結合受容体と水素結合供与体から生成され、低揮発性、難燃性、高導電性などのイオン液体と類似の性質を有する液体である。深共晶溶媒は、イオン液体と比較して、安価で容易に調製できることから、有機溶媒の代替として期待されている。深共晶溶媒のほとんどは親水性であるが、近年、水に難溶な水素結合受容体や水素結合供与体を用いた疎水性深共晶溶媒が見出されており、水溶液から有機化合物やイオンを抽出する媒体として注目されている。本稿では、疎水性深共晶溶媒の研究例を紹介する。

#### 1. はじめに

深共晶溶媒は、水素結合受容体と水素結合供与体の2種類以上の化合物から生成される液体であり、低揮発性、難燃性、高導電性などのイオン液体に類似の特徴を有することが知られている[1-5]。多くの深共晶溶媒は、水素結合受容体と水素結合供与体を均一な液体になるまで混合および加熱することで得られるため、深共晶溶媒の調製はイオン液体と比較して安価かつ容易である。深共晶溶媒の代表は、水素結合受容体の塩化コリン（塩化(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウム、融点 302 °C）と水素結合供与体の尿素（融点 133 °C）の混合物であり、共晶組成は塩化コリン：尿素 = 1：2（モル比）、共晶温度は 12 °C である[6]。塩化コリン-尿素系が報告されてから、深共晶溶媒に対する関心が高まっており、最近では、低い毒性と高い環境親和性を有する天然化合物を用いた深共晶溶媒が数多く創出されている[7-9]。

深共晶溶媒の親媒性は、用いられる水素結合受容体と水素結合供与体の親媒性に大きく依存する。水素結合受容体にはハロゲン化物アニオンやカルボキシレートアニオンを有するイオン性化合物、カルボニル基を有する非イオン化合物が用

いられ、水素結合供与体にはアミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基を有する非イオン性化合物が用いられることが多い[10]。そのため、深共晶溶媒は一般に親水性で[11]、水との混和性が高いことが課題であった（上記共晶組成の塩化コリン-尿素系は水と混和し、三成分系の新たな深共晶溶媒を形成する[12]）。近年、水に難溶な水素結合受容体や水素結合供与体を用いた疎水性深共晶溶媒に注目が集まっており、水溶液中の有機化合物やイオンを除去するための抽出媒体としての利用などが検討されている[13]。本稿では、疎水性深共晶溶媒について概説する。

#### 2. イオン性化合物を水素結合受容体とする疎水性深共晶溶媒

疎水性深共晶溶媒に用いられる水素結合受容体は、イオン性化合物（例えば、塩化テトラオクチルアンモニウム）と非イオン性化合物（例えば、リドカイン、メントール）に大別できる。一方、水素結合供与体は、非イオン性化合物（例えば、デカン酸）に限られており、これまでのところ、イオン性化合物を水素結合供与体とする深共晶溶媒の報告はない。疎水性深共晶溶媒に用いられる代表的な化合物の構造を Fig. 1 に示す。

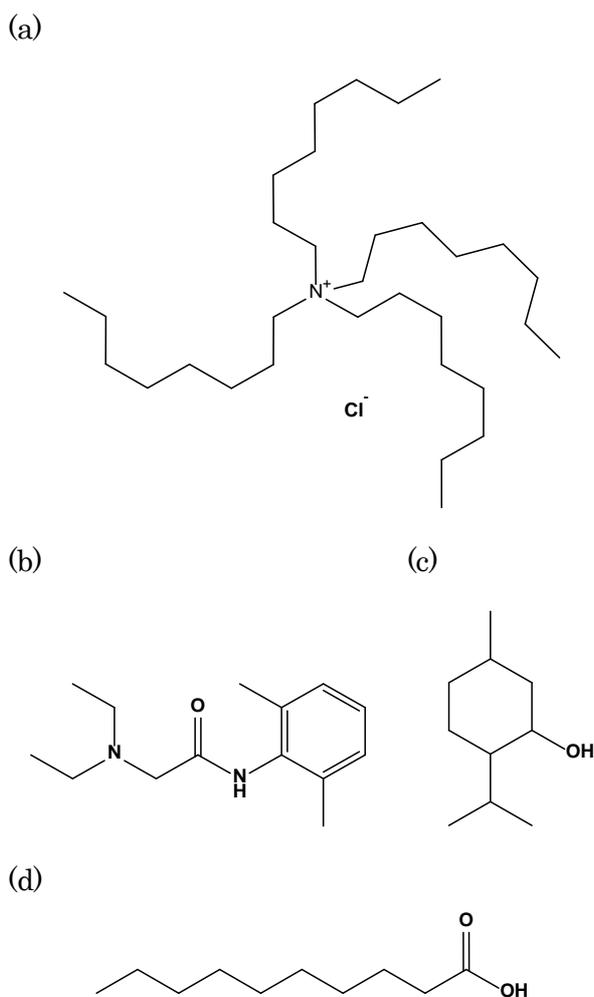


Fig. 1. (a) 塩化テトラオクチルアンモニウム、(b) リドカイン、(c) メントール、(d) デカン酸の分子構造.

Rocha と Kroon のグループは、水素結合受容体としてイオン性化合物のハロゲン化テトラアルキルアンモニウムに着目し、それらアンモニウム塩とその2倍モル量のデカン酸（融点 31 °C）から生成される液体を、イオン性化合物を用いたはじめての疎水性深共晶溶媒として報告している[14]。ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム-デカン酸系の飽和含水量は、塩化テトラオクチルアンモニウム系（~1.8 wt%） < 塩化テトラヘプチルアンモニウム系（~2.3 wt%） < 塩化テトラブチルアンモニウム系（~6.9 wt%）の順に大き

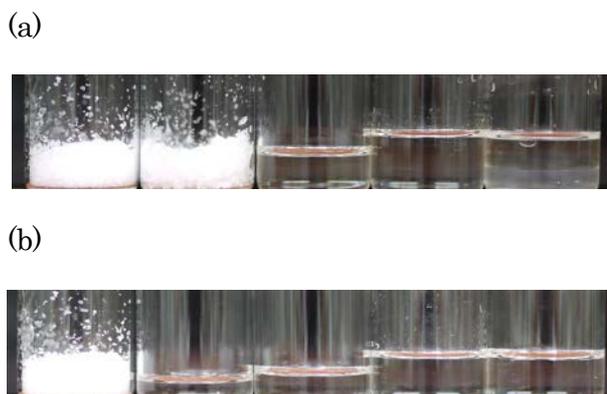


Fig. 2. (a) 臭化テトラブチルアンモニウムとデカン酸の深共晶溶媒、(b) 臭化テトラブチルアンモニウムと酢酸の深共晶溶媒.

それぞれ、左から、臭化テトラブチルアンモニウム、モノカルボン酸（デカン酸、酢酸）、深共晶溶媒、深共晶溶媒に1-オクタノールを加えた試料、深共晶溶媒に水を加えた試料を示す。

く、テトラアルキルアンモニウムイオンのアルキル鎖長が増加すると、深共晶溶媒の疎水性は増加することを明らかにしている。また、臭化テトラオクチルアンモニウム系と塩化テトラオクチルアンモニウム系の間に飽和含水量の差はほとんどなく、深共晶溶媒の疎水性に及ぼすハロゲン化物イオンの効果はないとされている。

Marrucho らは、水素結合受容体に塩化テトラブチルアンモニウムを用いた深共晶溶媒について、水素結合供与体である飽和脂肪族モノカルボン酸（酢酸（融点 17 °C）、ヘキサン酸（融点-3 °C）、オクタン酸（融点 17 °C）、デカン酸、ドデカン酸（融点 44 °C））の系統的研究を行い、水に難溶なドデカン酸を用いても、深共晶溶媒に含まれる塩化テトラブチルアンモニウムの一部が水に溶出することを明らかにしている[15]。臭化テトラブチルアンモニウム-デカン酸系は、水と相分離し、1-オクタノールに溶解する、疎水性かつ親油性の深共晶溶媒である (Fig. 2 (a))。一方、モ

ノカルボン酸を水に難溶なデカン酸から水に易溶な酢酸に変えると、深共晶溶媒は水と1-オクタノールの両方に溶解する、親水性かつ親油性を有する液体になる (Fig. 2 (b))。水に対する塩化テトラアルキルアンモニウムの溶解性は低いことから、イオン性化合物を水素結合受容体とする深共晶溶媒の親水性/疎水性には、水素結合供与体であるモノカルボン酸が大きな役割を果たしていると推察される。

### 3. 非イオン性化合物を水素結合受容体とする疎水性深共晶溶媒

非イオン性化合物を用いた疎水性深共晶溶媒は、イオン性化合物を用いた疎水性深共晶溶媒の報告よりも早く見出されている。Bica と Rogers のグループは、リドカイン (融点 68-69°C) と脂肪族モノカルボン酸 (ヘキサン酸、デカン酸、オクタデカン酸 (融点 69°C)、オレイン酸 (融点-13°C)、リノール酸 (融点-8°C)) の混合物が共晶系の液体であることを報告している[16]。リドカ

(a)



(b)



Fig. 3 (a) リドカインとデカン酸の深共晶溶媒、

(b) リドカインと酢酸の深共晶溶媒。

それぞれ、左から、リドカイン、モノカルボン酸 (デカン酸、酢酸)、深共晶溶媒、深共晶溶媒に1-オクタノールを加えた試料、深共晶溶媒に水を加えた試料を示す。

イン-デカン酸系に対する水の溶解度は~20 wt%であり[17]、上記のハロゲン化テトラアルキルアンモニウム-デカン酸系と比較して、リドカイン-デカン酸系の疎水性はあまり高くない。リドカイン-デカン酸系は、1-オクタノールに溶解し、水と相分離する、疎水性かつ親油性の深共晶溶媒である (Fig. 3 (a))。一方、リドカイン-酢酸系は、1-オクタノールと相分離し、水に溶解する、親水性かつ疎油性の深共晶溶媒である (Fig. 3 (b))。

Marrucho らは、イブプロフェンと共晶系[18]を形成することが知られていたメントールに着目し、メントールと脂肪族モノカルボン酸 (酢酸、乳酸 (融点 26°C (L 体))、ピルビン酸 (融点 14°C)、ドデカン酸) の深共晶溶媒を報告している[19]。水に対するメントールの溶解性は非常に低く、メントール-モノカルボン酸系の飽和含水量は2 wt%以下である。飽和含水量に対するモノカルボン酸の構造効果はほとんど見られず、水に易溶な酢酸を用いても疎水性深共晶溶媒を得ることができる。このことから、非イオン性化合物を水素結合受容体とする深共晶溶媒の疎水性には、水素結合受容体であるメントールが大きな役割を果たしていると考えられる。メントールやメントールの脂肪族六員環を芳香族六員環に置換したチモールをモノカルボン酸と混合し生成される深共晶溶媒の多くは粘性 10 mPa s 以下であり[13]、取り扱い性が高く、有機溶媒の代替としての実現性が高い疎水性深共晶溶媒である。

### 4. 今後の課題

本稿では、疎水性深共晶溶媒について研究例を紹介した。疎水性深共晶溶媒の水素結合受容体や水素結合供与体には、均一な液体を生成するための水素結合性官能基と疎水性を発現するための

疎水基が必要不可欠である。疎水基については経験的に鎖状や環状の炭化水素基が用いられているが、深共晶溶媒の疎水性については分子レベルで未解明な点が多い。また、紹介したリドカインやメントールは、鎮痛作用や消炎作用を持った外皮用薬として一般に用いられており、それらの深共晶溶媒は、現在、治療用深共晶溶媒[20]として注目され、薬剤の溶解性や浸透性の研究が進められている[21-23]。今後、疎水性深共晶溶媒中における水素結合や疎水基間相互作用、また溶液中における溶質-溶媒分子間相互作用が解明されることを期待したい。

#### 参考文献

- [1] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer and F. Jérôme, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 7108 (2012).
- [2] M. Francisco, A. van den Bruinhorst and M. C. Kroon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 52, 3074 (2013).
- [3] E. L. Smith, A. P. Abbott and K. S. Ryder, *Chem. Rev.*, 114, 11060 (2014).
- [4] A. Shishov, A. Bulatov, M. Locatelli, S. Carradori and V. Andrich, *Microchem. J.*, 135, 33 (2017).
- [5] L. I. N. Tomé, V. Baião, W. da Silva and C. M. A. Brett, *Appl. Mater. Today*, 10, 30 (2018).
- [6] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed and V. Tambyrajah, *Chem. Commun.*, 70 (2003).
- [7] Y. Dai, J. van Spronsen, G.-J. Witkamp, R. Verpoorte and Y. H. Choi, *Anal. Chim. Acta*, 766, 61 (2013).
- [8] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis and A. R. C. Duarte, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2, 1063 (2014).
- [9] Y. Liu, J. B. Friesen, J. B. McAlpine, D. C. Lankin, S.-N. Chen and G. F. Pauli, *J. Nat. Prod.*, 81, 679 (2018).
- [10] Y. Marcus: *Deep Eutectic Solvents*: Springer 2019.
- [11] T. E. Achkar, S. Fourmentin and H. Greige-Gerges, *J. Mol. Liq.*, 288, 111028 (2019).
- [12] P. J. Smith, C. B. Arroyo, F. L. Hernandez and J. C. Goeltz, *J. Phys. Chem. B*, 123, 5302 (2019).
- [13] P. Makoś, E. Słupek and J. Gębicki, *Microchem. J.*, 152, 104384 (2020).
- [14] D. J. G. P. van Osch, L. F. Zubeir, A. van den Bruinhorst, M. A. A. Rocha and M. C. Kroon, *Green Chem.*, 17, 4518 (2015).
- [15] C. Florindo, L. C. Branco and I. M. Marrucho, *Fluid Phase Equilib.*, 448, 135 (2017).
- [16] K. Bica, J. Shamshina, W. L. Hough, D. R. MacFarlane and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 47, 2267 (2011).
- [17] D. J. G. P. van Osch, D. Parmentier, C. H. J. T. Dietz, A. van den Bruinhorst, R. Tuinier and M. C. Kroon, *Chem. Commun.*, 52, 11987 (2016).
- [18] P. W. Stott, A. C. Williams and B. W. Barry, *J. Control. Release*, 50, 297 (1998).
- [19] B. D. Ribeiro, C. Florindo, L. C. Iff, M. A. Z. Coelho and I. M. Marrucho, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 3, 2469 (2015).
- [20] I. M. Aroso, R. Craveiro, Â. Rocha, M. Dionísio, S. Barreiros, R. L. Reis, A. Paiva and A. R. C. Duarte, *Int. J. Pharm.*, 492, 73 (2015).
- [21] H. Wang, G. Gurau, J. Shamshina, O. A. Cojocar, J. Janikowski, D. R. MacFarlane, J. H. Davis Jr. and R. D. Rogers, *Chem. Sci.*, 5, 3449 (2014).

[22] I. M. Aroso, J. C. Silva, F. Mano, A. S. D. Ferreira, M. Dionísio, I. Sá-Nogueira, S. Barreiros, R. L. Reisa, A. Paiva and A. R. C. Duarte, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 98, 57 (2016).

[23] M. K. AlOmar, M. A. Alsaadi, M. Hayyan, S. Akib and M. A. Hashim, *Appl. Surf. Sci.*, 389, 216 (2016).

## <研究室めぐり東西南北>

### 京都大学大学院工学研究科 分子工学専攻 分子理論化学講座

佐藤啓文

2020年4月に寺嶋正秀先生より引き継ぎ、溶液化学研究会運営委員長を仰せつかりました。会員の皆様、運営委員の先生方のご指導とご協力を頂戴しながら、溶液化学研究会の益々の発展に少しでもお役に立てるよう努める所存です。どうぞよろしくお願い申し上げます。なお事務局としては、番場みちよ秘書と中野美香秘書が担当致します。

【概要】京都大学は京都市左京区の吉田を中心とするエリア、京都市の南に隣接する宇治市、そして我々の研究室のある京都市西京区と3つのメインキャンパスを有しています。最寄りの阪急電車桂駅は京都の繁華街である河原町から10分あまり、大阪梅田へも35分-40分程度です。桂駅から運動を兼ねて歩く方も少なくありませんが(30分程度)、10分に一本程度のバスが出て概ね10分で到着します。意外に感じる方も少なくないようですが、吉田地区に比べると大阪方面からのアクセスが良く、自宅から通う学生も少なくありません。キャンパスは西山の一角、丘陵地帯にあり(378,993m<sup>2</sup>、甲子園球場の約28倍)、工学研究科(大学院)のみで構成されています。坂をさらに上がると桂坂と呼ばれる住宅街が広がり、最近ではメディアでもよく見聞きする大学共同利用機関・国際日本文化研究センター(日文研)などもあります。

我々の研究室も元々吉田地区にありましたが2003年夏に引っ越しをしてきました。既に17年が経過して予定していた全ての引っ越しも終了、

図書館も完成しました。ただ工学部は吉田地区で、三回生までの講義や学生実験は全て吉田で行われますので、教員は片道一時間あまりを掛けて、しばしば京都市を横断しています。

工学部・工学研究科は全学定員のおおよそ1/3を占める最大の組織で、化学系も材料化学専攻、物質エネルギー化学専攻、分子工学専攻、高分子化学専攻、合成・生物化学専攻、化学工学専攻と6つの専攻から構成されます。学部に関してはこれら全てが工業化学科の教育に関わります。桂地区だけで50あまりの研究室があり、学内他部局(化学研究所、福井謙一記念研究センターなど)から協力講座が出ており、国内(おそらく世界的にも)屈指の規模と聞いています。基礎から応用まで極めて広い範囲の化学をカバーし、これまでに多くの優れた研究者・技術者を輩出してきました(ちなみに京都大学からのノーベル化学賞受賞者3名とも全て工学部の出身者です…)

分子工学専攻は福井謙一先生のノーベル賞が契機となって1983年に設立され、筆者は2010年7月から当講座を担当し、ちょうど10年を迎えます。現在のスタッフは東雅大准教授、中農浩史助教であり、元素戦略拠点の福田良一特定准教授とMaxim Shishkin博士研究員とも協力して研究・教育にあたっています。

毎年概ね4-5名の四回生が配属され、ほぼ全員がそのまま修士課程へ進学し、数年に1名程度の割合で他大学出身も合流しています。修士課程修了後は、多くの学生が化学系・電工系などのメーカーに就職し、平均すると毎年1名程度が博士後期課程へ進学しています。これまでに数多くの学生が巣立ち、大学や企業等各界で活躍しております。溶液化学の分野で活躍している者も増えてきました。

【研究内容】スタッフが各自のテーマを遂行しながら緩やかに連携することを基本に、互いに協力しています。とりわけ教授が頼りないこともあり、博士後期課程の学生を中心に、自らの考えに基づいて独自の展開を図っていくことも少なくありません。現在研究室には博士後期課程 5 名、修士課程 10 名、学部生 4 名が在籍しており幅広いテーマの研究に取り組んでいます。ここでは過去の在籍者の溶液に関わる研究も含め、いくつかのテーマをご紹介します。

〔統計力学と量子化学のハイブリッド法〕溶液内過程の理解には、溶媒に対する統計力学的な観点が必須ですが、反応やスペクトルなど電子状態の考慮も必要とされます。統計力学と量子化学の様々なハイブリッド法を開発し、現実の溶液内化学現象へ展開してきました。大きな柱は、RISM (reference interaction site model)をはじめとした液体の統計力学理論 (液体論) を量子化学の方法と組み合わせた方法です[1]。

筆者は京都大学理学研究科化学専攻で故加藤重樹先生のご指導の下で 1996 年に学位を取得後、分子科学研究所平田文男グループ (当時) に助手として採用され、この頃初めて溶液化学シンポジウムに参加しました。学生時代から平田先生をはじめとする多く先生方のご研究を間近に拝見してきたので親しみを感じていた一方で、自身は電子構造や量子化学に軸足を置いた勉強して来ており、ここで意義ある研究をするためには、どんな展開をしたら良いかしらば考えていました。何かの機会に故大瀧仁志先生に、「 $pK_w$  の温度変化はよく知られているが、そのメカニズムを理論では説明できるのか」と尋ねられたことがありました。実際に取り組んでみると、量子化学と統計力学の双方を見ていないとその背景を正しく理解できない、非常に興味深い問題でした。随分と

以前の研究で、邦文を含めて既に紹介したことがあるので [2] 詳細は繰り返しません、この研究を通じて現象の見方が深まったように思います。

これまでに研究室では城戸健太郎博士 (現: 原子力開発機構) らによる MC-MOZ-SCF 法など新しい方法も開発してきました。なかでも横川大輔博士 (現: 東京大学) が開発した RISM-SCF-SEDD 法は現在でも主力であり、電解質中での化学過程やイオン液体中での化学反応の第一原理的計算を世界に先駆けて成功しています。また適切な量子化学の方法と組み合わせることで、光励起状態の研究などにも取り組んでいます。最近では今村洸輔君が RISM-SCF-SEDD 法に基づいた NMR 遮蔽定数 (化学シフト) の理論を発表しました[3]。以前にも RISM-SCF 法に基づく定式化を平田先生、当時大学院生の山崎健博士 (現: 1QBit) と報告していますが、RISM-SCF-SEDD 法を採用することでより定量的な議論が期待できます。

〔分子と液体の統計力学理論〕RISM をはじめとする液体論は解析的と言われるアプローチに特徴があります。無限個の溶媒分子を扱いつつながら、近似的ではあるものの完璧な統計集団平均を実現します。これまでに三次元空間における分布関数や熱力学量を求める方法、分子の配座に関わる理論、拡散に代表される時間依存の理論などを開発してきました。例えば液体構造のダイナミクスに関しては、飯田健二博士 (現: 北海道大学) が SSSV (site-site Smolkowski Vlasov) 方程式を溶質-溶媒系へ拡張するとともに、界面近傍での溶媒和ダイナミクスを計算しています。また笠原健人博士 (現: 大阪大学) は、三次元空間における方程式 (3D-SSSV) を開発し、さらに拡散律速反応を扱う積分方程式理論をはじめとする様々な

新規理論の開発に成功し、拡散現象の分子理論を  
発展させました。矢木智章君は、脂質膜を意識し、  
平面に固定された分子流体に対する積分方程式  
や、最近では密度汎関数理論の枠組みで相互作用  
点モデルを調べ上げています。

溶液に関しては分子シミュレーションが強力な  
手法であり、計算機の充実と相まってその有用性  
は益々高まるでしょう。一方、化学現象に関わる  
統計力学理論では、分子から構成される凝縮系が  
どんな方程式で記述できるのか、どこまで記述す  
ることができるのか、現象の数理的構造を探る上  
でより直接的に多体系と対峙する方法の一つと  
も言えます。

[自己集合の理論化学] 平岡秀一先生 (東京大  
学) の研究室と協力しながら様々な自己集合過程  
の解析を進めています。井内哲先生 (名古屋大学)  
とは安東秀峰博士 (現: 山形大学) が進めた金属  
錯体の研究以来協力を続けており、松村祥宏博士  
(現: 分子科学研究所) は、井内先生の開発した  
有効量子化学ハミルトニアン法に基づき、約 800  
原子からなる八面体型カプセル分子  $[Pd_6L_8]^{12+}$  の  
自己集合過程の律速段階を明らかにしています。  
吉田悠一郎君は D. Wales 先生 (Cambridge 大学)  
との共同研究で、ナノキューブと呼ばれる自己集  
合系のポテンシャルエネルギー地形を明らかに  
するとともに、井内先生との共同研究で溶液中に  
おける金属錯体の安定性と構造を調べています。

紙面の都合上、全ての研究を紹介できませんで  
したが、この他にも高橋健君が中農助教と協力し  
電極界面をターゲットにした新しい分子動力学  
法に取り組み、中谷佳萌君は化学結合を量子化学  
の観点から解析する方法の開発を、高松晃彦君や  
Shishkin 博士研究員は、元素戦略プロジェクト  
による触媒や二次電池電極に関する理論開発・解

析を展開しています。2019 年 3 月に着任した東  
准教授はこれまでの凝縮系の励起状態反応ダイ  
ナミクスに関する研究など、数々の顕著な業績で  
知られており、生体分子や触媒反応について多く  
の実験研究者との共同研究を進めるとともに、さ  
きがけ研究者として光合成反応中心における初  
期電荷分離過程についても取り組んでいます。

プログラムパッケージと計算機が普及して、今  
では誰もが手軽に量子化学計算や分子動力学法  
を実行できるようになりました。しかし使うと作  
るは大違いです。こうした方法論の開発では、導  
いた新しい方程式のプログラムコードとして具  
現化していく地道で時間のかかる作業です。もち  
ろん基礎理論に精通している必要があり、多くの  
学生さんは悪戦苦闘しながら高度な技術を身に  
つけ、自分のアイデアをプログラムを通じて実  
現化できる、研究者としての自由を身につけてい  
きます。独自の視座を身につけて、大学や企業で  
溶液化学を含む幅広い研究分野で「革命」を起  
こしてくれればと願っています。

[謝辞] 東雅大准教授、中農浩史助教、中野秘  
書、番場秘書をはじめ協力して研究室活動を進め  
てくれている皆さんに御礼申し上げます。

#### 参考文献

[1] H. Sato. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**,  
7450–7465 (2013).

[2] H. Sato and F. Hirata, *J. Phys. Chem. B*, **103**,  
6596–6604 (1999); H. Sato and F. Hirata, *J. Phys.*  
*Chem. A*, **102**, 2603–2608 (1998);

佐藤啓文、化学と工業, 54, 47-51(2001); 佐藤啓文、  
日本物理学会誌, 54, 696-701 (1999).

[3] K. Imamura, T. Yamazaki, D. Yokogawa, M.  
Higashi, and H. Sato. *J. Chem. Phys.*, **152**, 194102  
(2020).

## <【延期】第43回溶液化学シンポジウムについて>

先日メーリングリストにてお伝えした通り、第43回溶液化学シンポジウムの実施へ向け準備を進めていたところですが、依然として COVID-19 の先行きが見通せないことから、溶液化学研究会運営委員会とも協議いたしまして、開催を延期することといたしました。

現在のところ、おおよそ1年後の2021年10月末頃に、同じ実行委員会で鹿児島にて現地開催する予定です。詳細は、次ページの若手の会オンラインシンポジウムでの場を目途にご案内できる予定です。

第43回溶液化学シンポジウム（2020年6月時点での予定）

会期：2021年10月末頃

会場：鹿児島大学 郡元キャンパス 稲盛会館

シンポジウム：プレシンポジウム、Yamaguchi Symposium

<http://envchem.sci.kagoshima-u.ac.jp/sscj43/index.html>

来年には活発な活動が戻り、皆さまが心置きなく鹿児島に来られ、成果発表できる状況になっていることを祈念いたします。

第43回溶液化学シンポジウム 実行委員長  
鹿児島大学 神崎 亮

## <溶液化学研究会若手の会オンラインシンポジウムのご案内>

事業名：溶液化学研究会若手の会オンラインシンポジウム

主催：溶液化学研究会若手の会、溶液化学研究会運営委員会

日時：2020年10月29日(木)～30日(金)

一般講演が多い場合は、10月28日(水)～30日(金)開催

参加費：無料

ツール：Zoom

要旨集：pdfファイル (PW付)

PWは講演者と参加登録者のみに通知

内容：招待講演4件 + 一般講演

招待講演時間は30分 (質疑応答を含む)

一般講演時間は基本15分 (質疑応答を含む)

一般講演申込者は学生、ポスドク、任期付き助教 (助手) に限定

講演者と参加者ともに研究会会員に限定しない

1 研究室あたりの講演申込数は制限しない

講演申込期間：7月20日(月)～8月31日(月)

参加申込期間：(検討中)

要旨提出期間：(検討中)

要旨集公開期間：(検討中)

Zoom ID&PW案内日：(検討中)

申込方法・提出方法：Google formsからの登録・提出を計画中

※講演申込み、参加申込み等の詳細につきましては、後日学会のウェブページ及びメール配信でのご案内します。

実行委員会：(50音順)

梅木辰也 (佐賀大学) [委員長]

下村拓也 (室蘭工業大学)

比江嶋祐介 (金沢大学)

藤井健太 (山口大学)

藤澤知績 (佐賀大学)

藤本和士 (名古屋大学)

牧野貴至 (産業技術総合研究所)

松上優 (熊本高等専門学校)

<溶液化学研究会会員 2019 年度受賞報告>

横川大輔先生 (東京大学大学院総合文化研究科・准教授)

「溶液内化学現象の微視的理解を目指した理論開発と応用研究」

平成 31 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞

(2019 年 4 月受賞)

永井哲郎先生 (名古屋大学大学院工学研究科・特任助教 (当時); 東京大学大学院新領域創成科学研究科・特任助教 (現所属))

“A new method to obtain position dependent-diffusion constant with flat-bottom potential”

Best Poster Award (The 5th International Conference on Molecular Simulation)

(2019 年 11 月受賞)

<溶液化学研究会会員 2019 年度出版報告>

平田文男先生 (名誉会員)

Fumio Hirata, "Exploring Life Phenomena with Statistical Mechanics of Molecular Liquids",

CRC Press (Taylor & Francis group), [ISBN 9781138563889](https://doi.org/10.1080/9781138563889),

Published February 14, 2020 by CRC Press

<溶液化学研究会 2019年度収支報告>

1) 収入の部

前年度繰越金 1,790,844 円

利息 11 円

溶液化学研究会年会費(振込手数料差し引き分) 214,852 円

第 42 回溶液化学シンポジウム実行委員会より寄付 254,466 円

小口現金より戻入 2,080 円

-----  
合計 2,262,253 円

2) 支出の部

溶液化学研究会「若手の会」運営補助金 80,000 円

通信費(ニューズレター、会員名簿送付料ほか) 23,502 円

レンタルサーバー等契約料 9,699 円

WWW 管理費(2018 年 10 月～2019 年 3 月分および 2019 年 4 月～10 月分として) 120,000 円

第 42 回溶液化学シンポジウム経費 39,259 円

文具費 8,450 円

事務補佐謝金 60,000 円

振込手数料 2,406 円

次年度繰越金 1,918,937 円

-----  
合計 2,262,253 円

以上

※年会費 2,000 円のお支払いをお願いいたします。今年度の請求書と振込用紙をお送りさせていただきます。過年度におきまして年会費未納分がおありの会員の方には、請求書にその旨を記載させていただいておりますので、今年度分と合わせてお振込みくださいますよう、お願い申し上げます。

※個人情報保護の観点から、原則として名簿を送付しないことが運営委員会にて決議されました。何卒ご理解の程よろしくをお願いいたします。

発行所： 溶液化学研究会

<http://www.solnchem.jp/>

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻

分子理論化学講座内 溶液化学研究会事務局

e-mail: [jimukyoku@solnchem.jp](mailto:jimukyoku@solnchem.jp)