

学位論文

周期性を有する分子集合体および機能界面の形成と
特性評価に関する研究

2002年3月

熊本大学大学院自然科学研究科

物質・生命科学専攻 福永勝則

第 1 章	序論	1
	参考文献	6
第 2 章	Briggus-Rauscher 反応および塩水振動子における振動子の引き込み現象	
2 - 1	緒言	7
2 - 2	実験操作	8
2 - 3	実験結果と考察	13
2 - 3 - 1	マロン酸、デンプンの特異的役割と発生気体の増減	13
2 - 3 - 2	反応のメカニズム	22
2 - 3 - 3	振動子の相互作用による引き込み現象（結合振動子の動的パターン）	28
2 - 4	塩水振動子における振動子の引き込み	37
2 - 4 - 1	塩水振動子の原理と実験操作	37
2 - 4 - 2	塩水振動子の同調	39
2 - 5	結言	45
2 - 6	参考文献	46
第 3 章	アスコルビン酸のつくる同心円、樹枝状の結晶パターン	48
3 - 1	実験	49
3 - 2	結果と考察	51
3 - 2 - 1	同心円生成のメカニズム	55
3 - 2 - 2	結晶形の分岐と駆動力	59
3 - 2 - 3	結晶形のモデル化	62
3 - 3	結言	63
3 - 4	参考文献	65
第 4 章	ポリピロール薄膜の電気化学振動現象のセンシング素子（味覚センサー）への展開	66
4 - 1	緒言	66
4 - 2	従来の化学センサーの原理と本センサーの特徴	67
4 - 3	非線形振動のアトラクター表示	67

4 - 4	実験	70
4 - 4 - 1	試薬および電極	70
4 - 4 - 2	電解重合ポリピロール薄膜の製法と取り付け方	72
4 - 4 - 2	測定方法	76
4 - 4 - 3	測定機器	76
4 - 5	結果と考察	76
4 - 5 - 1	印可電圧を変えたとき	77
4 - 5 - 2	対極側、参照電極側の KCl 濃度を同じ濃度にしたとき	77
4 - 5 - 3	対極側の KCl 濃度を変えた場合	77
4 - 6	本実験系による味覚センサーとしての可能性	80
4 - 6 - 1	酸添加に対する応答	80
4 - 6 - 2	塩基添加に対する応答	82
4 - 6 - 3	アルコール添加に対する応答	82
4 - 6 - 4	有機酸や糖、苦味物質添加に対する応答	84
4 - 6 - 5	酸と糖、苦味物質の混合物質添加に対する応答	84
4 - 7	ポリピロール膜の評価	89
4 - 7 - 1	顕微鏡観察	89
4 - 7 - 2	ラマンスペクトル分析	89
4 - 8	電流振動のメカニズムと酸の影響	91
4 - 8 - 1	振動のメカニズム	91
4 - 8 - 2	酸で電流振動が大きくなる理由	93
4 - 9	結言	95
4 - 10	参考文献	96

第 5 章	蒸着金 (111) 表面上でのアルカンチオール類の分子集合体 形成における電位制御効果	98
5 - 1	緒言	98
5 - 2	試薬及び使用電極	99
5 - 2 - 1	電極材料	99
5 - 2 - 2	電極修飾剤	99
5 - 2 - 3	溶媒その他	99
5 - 2 - 4	使用電極	100
5 - 3	測定法及び機器	101
5 - 3 - 1	CV (Cyclic Voltammetry) 法	101
5 - 3 - 2	真空蒸着	101

5-3-3	走査型プローブ顕微鏡	103
5-4	実験	104
5-4-1	蒸着金電極の制作	104
5-4-2	蒸着金電極の表面特性評価	104
5-4-2-1	原子間力顕微鏡及び走査トンネル顕微鏡による蒸着金の評価	104
5-4-2-2	電気化学測定による蒸着金電極の評価	106
5-4-3	各種チオール分子による自己組織化単分子膜の形成と電気化学測定	107
5-4-4	各種チオール分子による自己組織化単分子膜のCV及びSTM測定	109
5-4-5	自己組織化膜のフラクタル解析	115
5-4-6	各種溶媒にチオール溶液を添加したときの自己組織化単分子膜の形成と電気化学測定	120
5-4-6-1	オープンサーキットでの各種溶媒での自己組織化膜の形成	121
5-4-6-2	電位規制下での自己組織化単分子膜の形成	121
5-4-6-2-1	ブタンチオール	121
5-4-6-2-2	オクタンチオール	128
5-4-6-2-3	デカンチオール	128
5-4-6-2-4	メルカプトプロピオン酸	128
5-4-7	エタノール中でのアルカンチオールのマイナス電位効果	132
5-4-8	電位規制下で形成されたSAMのSTM観察	134
5-4-9	電位規制下におけるSAMs形成過程のSTM その場観察	136
5-5	結言	136
5-6	参考文献	138
第6章	蒸着金(111)の表面特性とアルカンチオール類の分子集合体形成	139
6-1	緒言	139
6-2	ピットレス金電極製作の取り組み	140
6-2-1	修飾時間の違いによる単分子膜SAMs形成とそのCV及びSTM観察	140
6-2-2	修飾溶液濃度の違いによる単分子膜SAMs形成とそのCV	

及び S T M 観察	145
6 - 2 - 3 溶媒の違いによる単分子膜 SAMs 形成とその C V 及び S T M 観察	150
6 - 3 蒸着金電極表面の状態特性と混合チオール溶液から形成された 単分子膜構造の関係について	152
6 - 4 S A M 形成の駆動力の要因及びそのパターン制御の可能性	158
6 - 5 結言	161
6 - 6 参考文献	162
第 7 章 総括	163

謝辞

生物は秩序を自ら作り出す。その点で生命は、時間発展している分子集合体として捉えることができる。系が物質やエネルギーの出入りのある非平衡開放系の中にあるとき、負のエントロピーを生成し、一様な構造の中に非一様な時間的リズムや空間的パターンが形成される¹⁾。非平衡系において自発的に生み出される時間的リズムや空間的パターン形成は、生物において見られる大きな特徴であるが、それだけにとどまらず、広く化学、物理、電気等、自然界の多方面と関連した大変興味深い現象である^{2) 3)}。具体的には、生物の日周リズム(時間的リズム)や形態形成(空間的パターン)等⁴⁾からVan der Polの電気振動の研究(1918年)まで、さらに近年では様々な電極での電気化学振動現象⁵⁾が報告されている。電極表面では化学種の拡散や吸脱着、溶液の対流などがあるため、電気化学系は特に強い非線形特性を持つ。これらのリズムやパターンは、カオス⁶⁾やフラクタルとも関連し近年多くの関連の研究がなされている^{7) 8)}。このような時間的・空間的情報がどのようにして起こり、何を媒介にして伝えられるか、いかなるメカニズムで時間的・空間的秩序が作り出されているかは大変興味深い現象である。

非平衡系において自発的に生み出される秩序を、Prigogine は「散逸構造(dissipative structure)」⁹⁾と名付けた。この秩序構造は、視覚的にも大変きれいなものである。この散逸構造とほぼ同義語に使われる言葉に「自己組織化構造」がある。この自己組織化現象は機構的に二つに分類できる。協同現象型自己組織化(self-organization)とセルフ・アSEMBル型自己組織化(self-assembly)である¹⁰⁾。

本研究の化学的振動反応や塩水振動子、ポリピロール薄膜による電流振動現象は前者、アスコルビン酸の同心円結晶やチオール類の自己組織化単分子膜(SAM)は後者に属する。

自己組織化現象

協同現象型自己組織化 (self-organization)

- ・ 化学的振動反応、塩水振動子、
- ・ ポリピロール薄膜による電流振動現象

セルフ・アSEMBル型自己組織化 (self-assembly)

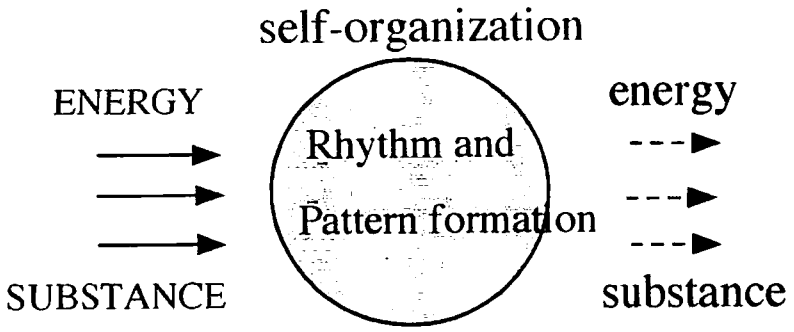
- ・ アスコルビン酸の同心円結晶
- ・ チオール類の自己組織化単分子膜 (SAM)

熱力学の法則によれば、自然現象は時間と共にエントロピーが増加する方向、すなわち秩序がくずれる方向（熱力学的平衡状態）に変化する。しかしこれとは逆に生物をはじめとする上記の実験系は、時間と共に秩序を形成する。この場合、系のエントロピー（ S ）は減少している。一方で温度、圧力一定で自発的に起こる反応では、Gibbsの自由エネルギー（ $dG = dH - TdS$ ）が減少する。よって自発的に秩序が形成される系では、エントロピーの減少を上回るエンタルピー（ H ）の減少、または系の中で別の何らかのエントロピー減少の作用が働いているはずである。

量子力学を作ったシュレディンガー（Schrodinger）は、「生物体は負エントロピーを食べて生きている、すなわち負エントロピーの流れを吸い込んで、生きていることによって生じるエントロピーの増加を相殺し、生物体自身を定常的な低いエントロピーの水準に保っている」と述べている²⁾。開放系において、この立場で秩序形成を考えると、系が物質やエネルギーの流れの中（非平衡開放系の場合）にあるとき、Fig.1のように、流れの寄与による負のエントロピーを生成して秩序が形成されると考えることができる。また流れの中で自由エネルギーを散逸しながら、その過程で秩序を形成しているとも言える。

Driving force of self-organization

Open system (Nonequilibrium system)



Dissipative structure

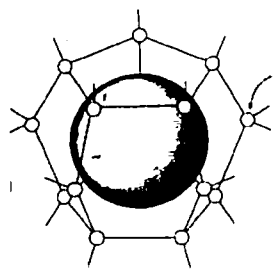
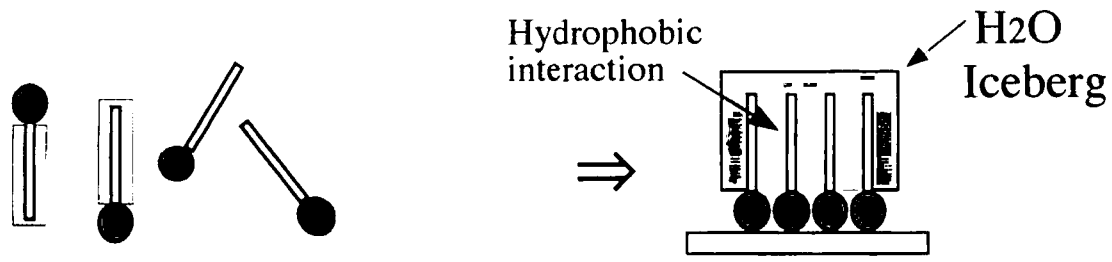
- BR reaction
- Electrochemical oscillation
- Rhythmic crystallization

$dS = deS + diS$

deS: Contribution of the flow
 diS: Entropy caused by the reaction
 $dS/dt = 0$ (steady-state)

$deS = -diS < 0$ $\Delta G < 0$

Closed system (Equilibrium system)



Process of spontaneous reaction.
 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$

Entropy caused by cage structure of water < Entropy of bulk

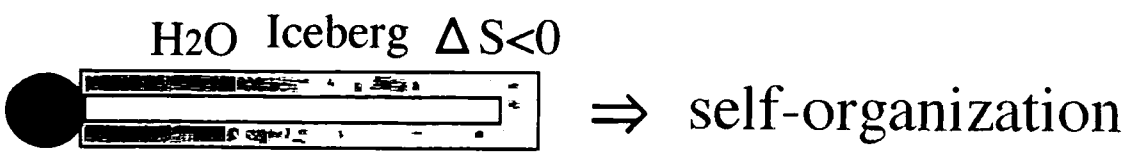


Fig.1 Spontaneous rhythm and pattern formation.

2・3章で取り上げる化学的振動反応や塩水振動子、4章のポリピロール薄膜による電流振動のような非線形現象におけるリズムやパターン形成、さらに各振動子の相互作用による振動子の引き込み等の現象は、まさに自発的に生み出される周期的秩序構造である。またアスコルビン酸の同心円結晶やチオール類の金電極表面での自己組織化単分子膜も自発的な秩序構造である。これらを統一的に共通の物理現象として解明しようと試みた。

筆者は、これまで界面活性剤のミセル形成と相転移の物理化学的研究、化学的振動反応や塩水振動子とその振動子の相互作用による引き込み現象、非平衡下で起こるアスコルビン酸の周期的結晶パターンの研究等、非平衡場において秩序を形成する実験系の研究を行ってきた^{13) 14)}。

さらに本大学院において、関連の二つの研究を進めた。第一は、一定電位を印加した電解重合ポリピロール薄膜による非線形振動とそれを利用した味覚センサーの開発である。金メッシュ電極を作用極として、KCl電解質を含むピロール溶液中で定電流電解を行い電極表面にピロールを電解重合させる。このようにして得た導電性ポリピロール膜を仕切り板として一方の液に対極、反対側の液に参照電極を入れ、金メッシュを支持体としたポリピロール膜を作用極として一定電位を印加すると電流振動が観察される。この状態から対極側に味覚物質を入れると振動の変調が見られる。この変化を電流 I に対して dI/dT のアトラクター (attractor) のパターンとして捉え、そのパターン変化から物質の認識を行うものである。本系は発振型の人工膜による非線形センサーで、従来の線形応答を利用したタイプのセンサーとは全く異なっている。これは生体類似の多次元情報伝達素子を指向するもので、単一のセンサーにより多種類の物質とその濃度を同時に測定する方法について検討し、新しいタイプの味覚センサーとしての方向性を見出した。

第二は、金電極表面で形成されるチオール系分子の自己組織化単分子膜による機

能界面の形成とその特性評価に関する研究である。チオールを含む溶液に金電極を浸すだけで高配向の自己組織化単分子膜を作ることができる。この単分子膜は、溶媒や溶液の濃度、電極の表面状態によっても違いが生じる。特に構造を規制した系でのチオール分子の自己組織化について、ある電位規制下でチオールを修飾させると、ピットの少ない密にパッキングしたチオール系分子の自己組織化膜を形成することを、電気化学測定と走査型プローブ顕微鏡（STM、AFM）により確認した。また濃度や溶媒、さらに電極特性によっても自己組織化膜の形成状況が異なることを確認した。どのような条件で行うと、目的とする修飾電極を作ることができるか、その物理的基本原理を解明できれば、もっと自在に電極の設計、作製が可能となる。本研究はその基礎となるものである。

最近、溶媒が蒸発する際の潜熱によって空気中の水分子が凝結して微小な水滴をつくることを利用して、自発的ハニカムパターンの鋳型をつくる方法が提案されている。溶媒蒸発時の非平衡過程で形成されるダイナミックな構造を利用した自己組織化的なパターン形成の利用¹⁵⁾はリソグラフィーに代わる加工技術として期待される。また金属表面のマイクロパターンをチオール誘導体の自己組織化膜のパターンとして金表面に転写する技術などは、本研究の非平衡下での秩序形成やチオールによる自己組織化単分子膜とも関連するものである。このように非平衡系での自己組織化現象への利用は工学面でも確実な広がりを見せている。本研究は、自発的に生み出されるリズムやパターン形成を一貫したテーマとして、種々の研究を全体として取りまとめたものである。

参考文献

- 1) シュレディンガー、”生命とは何か”、岩波書店(1984)
- 2) 吉川研一，秋田谷龍男，441，21，数理科学(2000)
- 3) 蔵本，川崎，山田，甲斐，篠本，”パターン形成”，朝倉書店(1991)
- 4) 沢田康次，”非平衡系の秩序と乱れ”，朝倉出版(1993)
- 5) 吉川研一，”非線形科学”，学会出版センター(1992)
- 6) 小島陽之助、”生体现象の物理化学”、講談社(1989)
- 7) Y.Mukoyama, S.Nakanishi, H.Konishi, Y.Nakato, J.Electroanal. Chem.,**473** , 156(1999)
- 8) Z.Noszticzius, W.D.McCormick, H.L.Swinney, J.Phys. Chem.,**91** . 5129(1987)
- 9) 三池秀敏、森義仁、山口智彦、”非平衡系の科学”、講談社サイエンティフィック(1997)
- 10) 川上博,吉永哲哉,407,71,数理科学(1997)
- 11) G.Nicolis,I.Prigogine,小島,相沢訳,”散逸構造”、岩波書店(1980)
- 12) 甲斐昌一，5，418，数理科学(1998)
- 13) K.Yoshikawa, K.Fukunaga, and H.Kawakami, Chem.Phys.Lett.,**174** . 203(1990)
- 14) 吉川研一監修、中田、福永、金田、”ダイナミックな現象を科学する”、産業図書
(1996)
- 15) 下村政嗣，55，70，化学(2000)

第 2 章 Briggs-Rauscher 反応および塩水振動子における振動子の引き込み

現象

2-1 緒言

非線形振動において、各振動子が相互作用して同調することを振動の引き込み現象 (Entrainment) という。この引き込み現象について、Briggs-Rauscher 反応¹⁾と塩水振動子 (salt-water oscillator) について調べた。

化学的振動反応としては、Belousov-Zhabotinsky 反応^{2) 3)} (以下、B Z 反応と記す) が有名であるが、溶液の色が無色→青→無色→青→・・・と繰り返して変化し、視覚的に観察しやすい Briggs-Rauscher 反応について、振動のメカニズムや振動の相互作用による秩序形成について調べた。この反応は B Z 反応の発見から遅れて約 20 年後の 1973 年に高校教師の Rauscher らによって発見された。B Z 反応が注目された分、B R 反応は研究が遅れていた。反応機構については 1982 年以降、Epstein らによって 10 以上の素反応からなる反応機構が提案された⁴⁾。しかしデンプンの役割については何も述べられていない。本研究においてマロン酸及びデンプンの特異的役割を確認した⁵⁾。B R 反応は、同じ組成の溶液について同時に反応させても初期のわずかな違いが影響して振動の周期が揃うことはないが、この振動子を 2 つ、3 つと小さな穴で連結し相互作用させると、その相互作用の強さ (穴の大きさ) に応じて様々な引き込みの振動パターンを生じることを発見した⁶⁾。本研究に従事した当時は 2 槽系または 3 槽系の反応の相互作用について、容量が同じ対称セルについて研究^{7) 8)} がなされている。

生物においては、シナプス間の結合や細胞膜、細胞の形や大きさなど、非対称が自然の姿である。そこで 2 槽、3 槽連結の非対称セルを用いた研究を行い、特に 3 槽系 (各セルが穴で連絡) の引き込み現象について、反応セルの大きさを変え容量

を非対称にすることによって引き込みが起こりやすくなり、120度位相のずれた安定な3相モード (tri-phasic mode)が生じ易くなることを先駆けて発見し発表した⁹⁾。

一方、塩水振動子は、1970年、アメリカ人の海洋学者 Martin が海水の演示実験中に偶然発見した現象¹⁰⁾である。コップの底に1mm程度の穴を開けて中に食塩水を入れ、これを純水の入った容器に固定しコップ内外の液面を同じにすると、コップの中の食塩水が初め下へ流れ出すがしばらくして止まり、今度は逆に、外の水がコップの中へ流れ込む。すなわちコップの穴を通して溶液の上下の繰り返し運動が自発的に起こる。さらにこの振動子を同一水面上に2つ、3つと同時に固定して振動させると、各振動子間で相互作用をして規則的秩序を形成する⁹⁾。すなわち溶液の流れに規則的リズムを生じ振動に引き込み (Entrainment)が発生する。この相互作用について系統的に研究を進めた^{11) 12)}。

B R 反応および塩水振動子ともに簡単な実験系であるが、引き込みや分岐などの非線形振動子の特性を備えており、非線形振動子の引き込み現象を調べる実験系として大変優れている。特にB R 反応の3槽系における引き込みにおいて、反応槽の容量 (体積) を変えて非対称にすることにより、安定な3相モードの振動が見られる現象の発見は、その後の連続攪拌反応装置を使った研究によって更に詳しく調べられ、多くの知見を得る発端となった。

2-2 実験

過酸化水素、ヨウ素酸カリウム、マロン酸、硫酸マンガン (II)、過塩素酸、デンプンは、市販品 (特級) をそのまま蒸留水に溶かして Table 2-1のように調製した。

ビーカーにA、B溶液各10mlを入れ、マグネチックスターラーで一定速度で攪拌しながらC液を加える。加えると同時にストップウォッチで計時を始める。Fig. 2-1のように混合液は初め無色であるが次第に黄褐色になり、そして一瞬にして青色

に変わる。攪拌した場合、この青変は大変鋭敏である。青変して数秒の後、また無色にもどる。この変化を十回程度繰り返す。すなわち振動（時間的リズム）する。青変するまでの時間を測定し、この時間と反応物の有無や濃度との関連について調べ、各試薬の役割や反応機構を考察した。

Table 2-1 Standard solutions A, B and C stored in three containers.

A: 1.0M H_2O_2 B: 0.2M KIO_3 , 0.16M HClO_4 C: 0.15M Malonic acid, 0.015M MnSO_4 , 0.1% Starch

As equal amounts of solutions A, B and C are mixed, the BR reaction starts. When the mixture is stirred, the reaction gives cyclic changes from colorless to brown to blue. The change of color is very sharp.

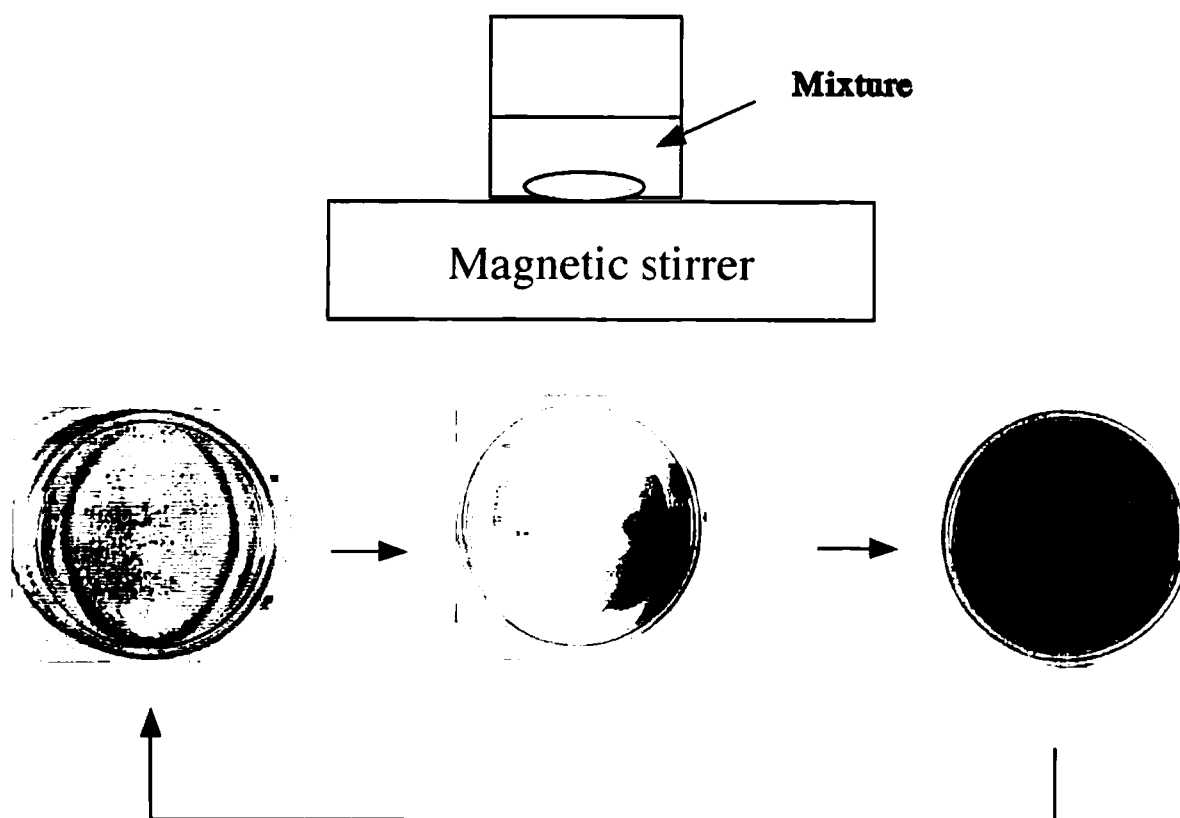


Fig.2-1 The colour variation of the solution in the BR reaction.

This reaction gives striking cyclic changes from colorless to brown to blue using simple reagents.

反応機構の解析のために、この反応の酸化還元電位を測定した。標準濃度の結果をFig.2-2に示す。図から分かるように、この反応はbを境にして大きく2つに分けられる。そこで溶液を混合してbまでを誘導期、b以降を振動期とすると、b、b'で青変するので視覚的測定で誘導期と周期の時間を求めることができる。

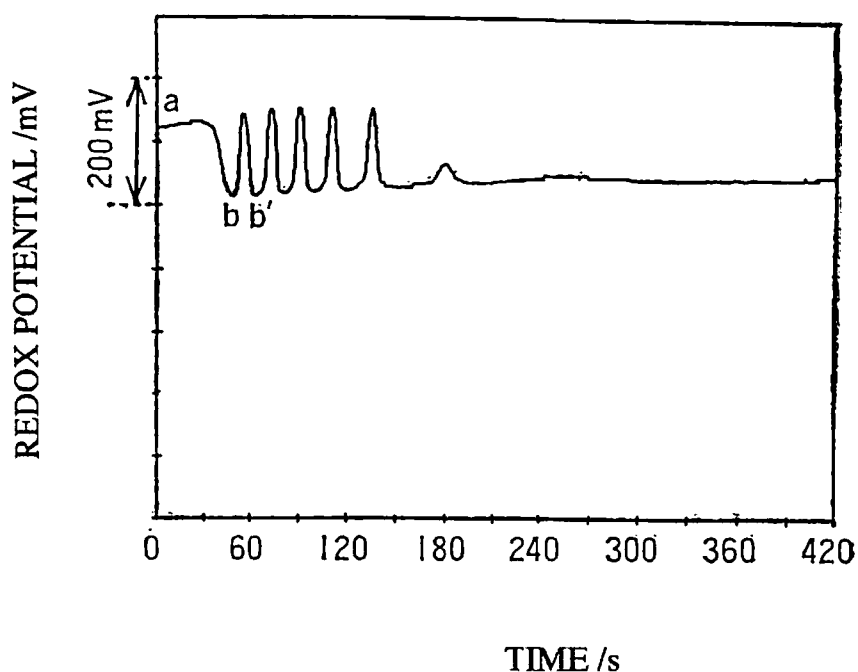


Fig. 2-2 Experimentally observed oscillation in the redox potential exhibited by the B-R reaction. Experimental conditions are as in Table 2-1.

この青変は、溶液中でヨウ化物イオンの増減が繰り返し起こるためである。そこで、 I^- イオン濃度の増減については、自作の $Ag - AgI$ 電極（ヨウ化物イオン選択性電極）を用いてヨウ化物イオン濃度を電位変化として記録した。その測定系、

ならびに濃度と電位の関係をFig. 2-3.2-4に示す^{11) 12)}。

Ag-AgI電極は、銀線（径0.8mm）を約3cmに切り、これを電極として、5% KI溶液中において、1.5Vで15分間電気分解する。これにより銀線の表面がヨウ化銀の膜で覆われる。これだけの簡単な操作でヨウ化物イオン選択性電極となる。

図から分かるようにヨウ化物イオン濃度が大きくなるについで、電位は小さくなる。KI溶液の1.0Mから 3×10^{-5} Mまでは、電位の傾きは -56mV （20℃）でネルンスト勾配に近く、よい直線性と再現性が得られた¹¹⁾。応答速度も5秒以内で大変良好である。 3×10^{-5} M以下の濃度では、電位が不安定で直線からずれてくる。これは水の電離によって生ずる水酸化物イオンの競争による影響¹³⁾で、イオン選択性電極の一つの限界と考えられる。この低濃度域では、電位が不安定なので電極を入れて30秒後の電位を目盛ってある。

ネルンストの式 (Nernst equation)で表すと

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{nF} \log [I^{-}]$$

$$n = -1, F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}, R = 8.31 \text{ joule/K}\cdot\text{mol},$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$E = E^{\circ} - 0.059 \log [I^{-}]$$

実測式は

$$E = E^{\circ} - 0.056 \log [I^{-}]$$

また振動反応に用いる試薬が共存している場合、 10^{-4} M以下の低濃度域で応答速度に若干の遅れを生じるが、電位にはほとんど影響しないことも確認した。また同一条件で作った電極の個体差もほとんどないことが分かった⁹⁾。

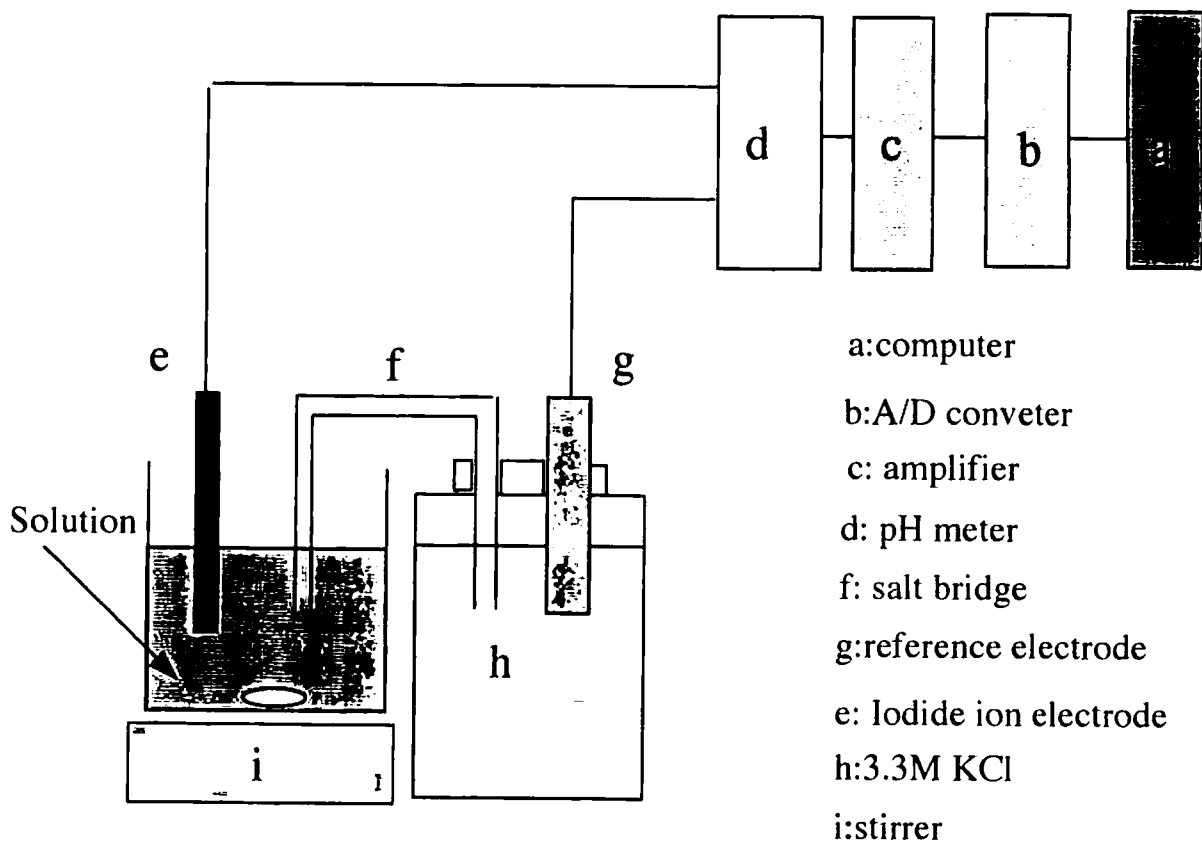


Fig.2-3 Measuring System for Iodide Ion Concentration.

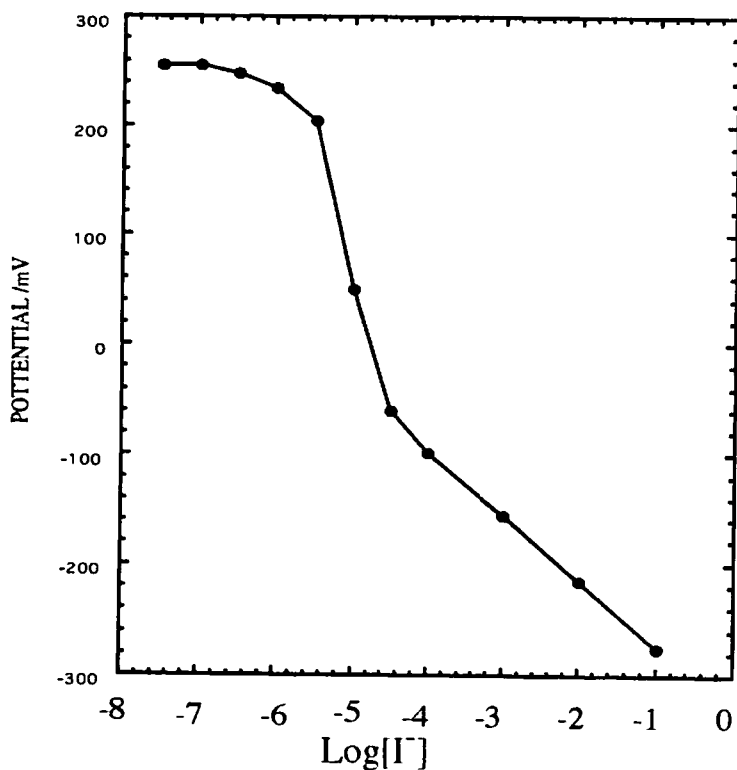


Fig.2-4 Potential vs. Iodide Ion Concentration

2-3 実験結果と考察

2-3-1 マロン酸、デンプンの特異的役割と発生気体の増減

Table 2-1の試薬のうちのどれか1つを除くと周期的な色の変化は起こらない。すなわち振動反応はみられない。特徴的なのはマロン酸を除いた系で、この場合、反応開始後数十秒で青変するが、溶液の色は青のままでその後の色の変化が見られない。これは、最初の誘導期だけでその後の振動期がないことを意味する。このことは、マロン酸がないとヨウ素消費過程がうまく進まないことを示唆する。Table 2-1と同じ試薬濃度でマロン酸濃度だけを $1.67 \times 10^{-2} \text{M} \sim 1.00 \times 10^{-1} \text{M}$ に変化させたときの結果を、Fig.2-5A,Bに示す。マロン酸濃度が大きくなると周期はあまり変化が見られないが誘導期が長くなった (Fig.2-5A)。これは、他の試薬と逆の現象で大きく異なる点である⁹⁾。これは振動に必要な何らかの物質の生成がマロン酸の存在のために遅くなるためと考えられる。

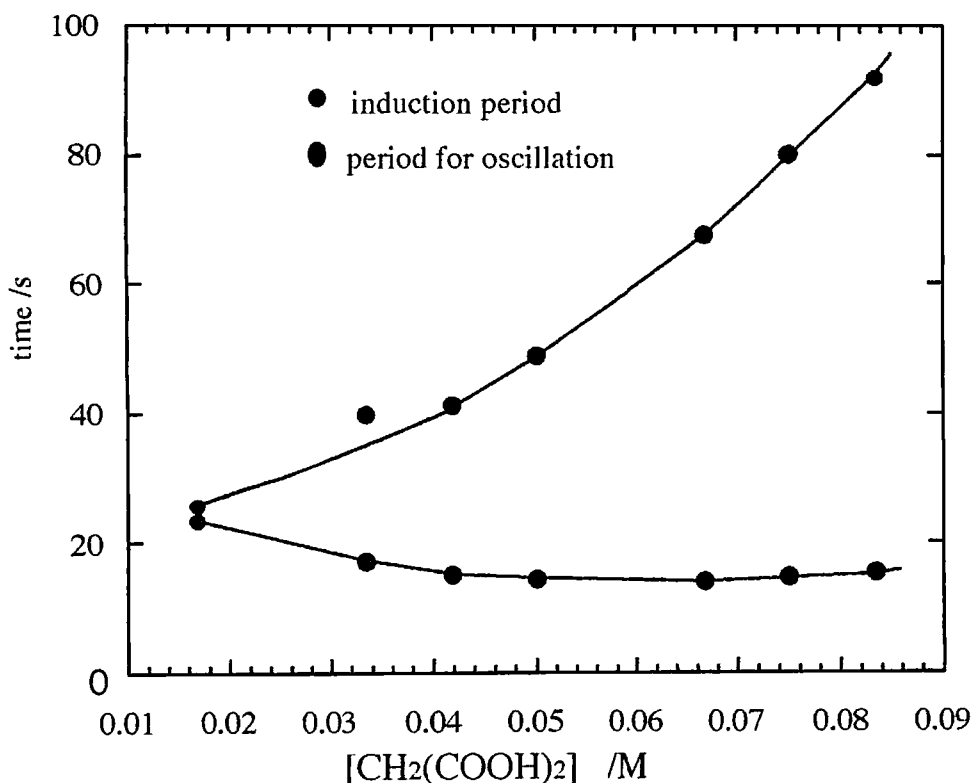


Fig. 2-5 A Effect of malonic acid concentration on the BR reaction.

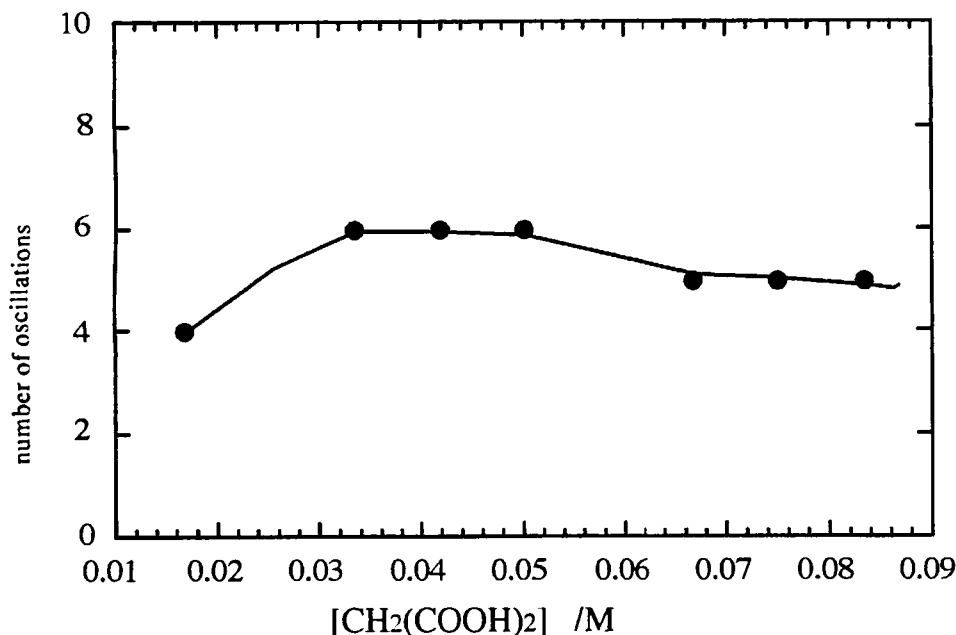


Fig. 2-5B Effect of malonic acid on the BR reaction.

そこでマロン酸濃度の異なる2種の溶液について、反応時のヨウ化物イオン濃度の変化を調べた。その結果をFig.2-6に示す。2つの図から分かるようにマロン酸濃度が大きいと誘導期が長くなり、最初のヨウ化物イオンの生成が遅くなっている。そこでこのヨウ化物イオンの生成の遅れによって誘導期が長くなっているのかどうかを調べるために、反応の初めからヨウ化物イオン (10^{-3} 及び 10^{-2} M KI 0.5 ml) を加えたときの振動の様子を調べた。Fig.2-7から分かるように、ヨウ化物イオンを加えたときにすぐ青変するが、数秒後また無色になり、その後に誘導期に相当する部分がやはり存在する。すなわち、溶液中にヨウ化物イオンが存在するとこの一部が I_2 に酸化されすぐ青変するが、振動が起こるためにはヨウ化物イオンだけでは不十分で、第三、第四の物質の存在が必要なことを示唆している。また 10^{-2} M KI 2 mlを加えると振動が2回に減少し、 10^{-1} M KI 0.5 mlの高濃度を加えると瞬時に青変し、そのままで振動は停止した。通常の電位振動幅が200 mV ~ 0 mVであり、この値からヨウ化物イオン濃度の振動幅は、 $3 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}$ Mである。

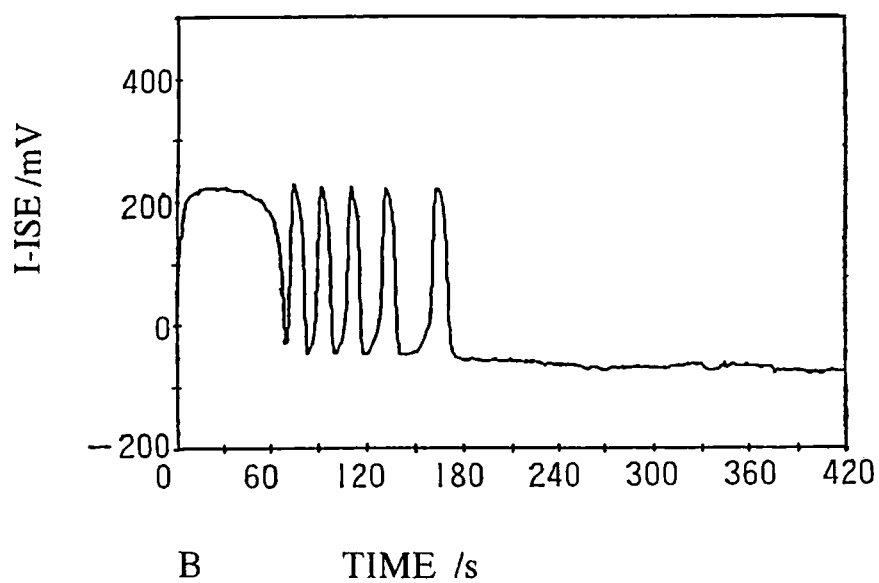
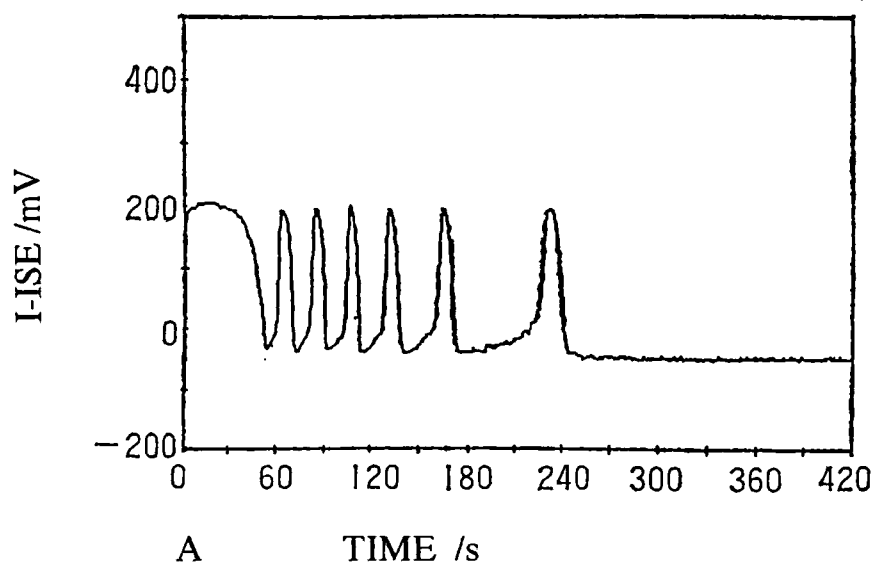


Fig. 2-6 Oscillations in electric potential of iodide ion-sensitive electrode.

Experimental conditions were as following : Solution A ,
 [malonic acid] = $5 \times 10^{-2} \text{M}$; Solution B, [malonic acid] = $6.7 \times 10^{-2} \text{M}$
 and others were as in table 2-1.

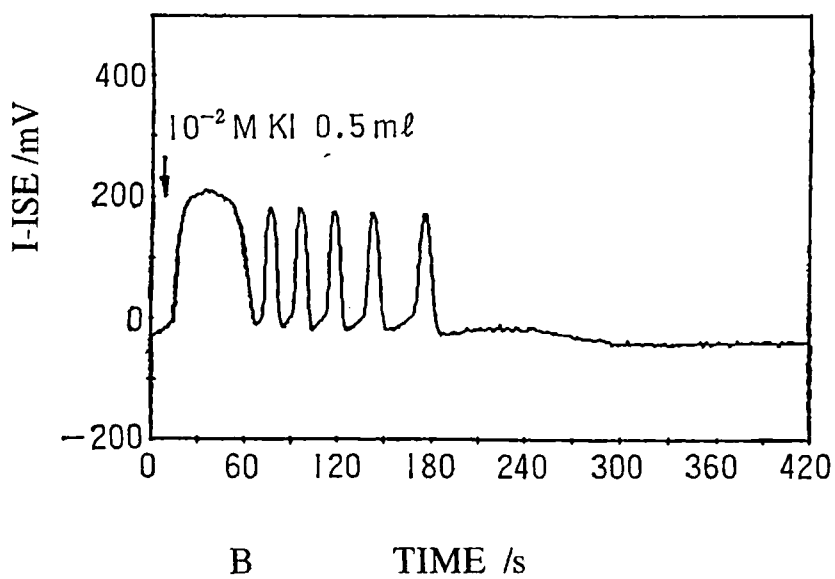
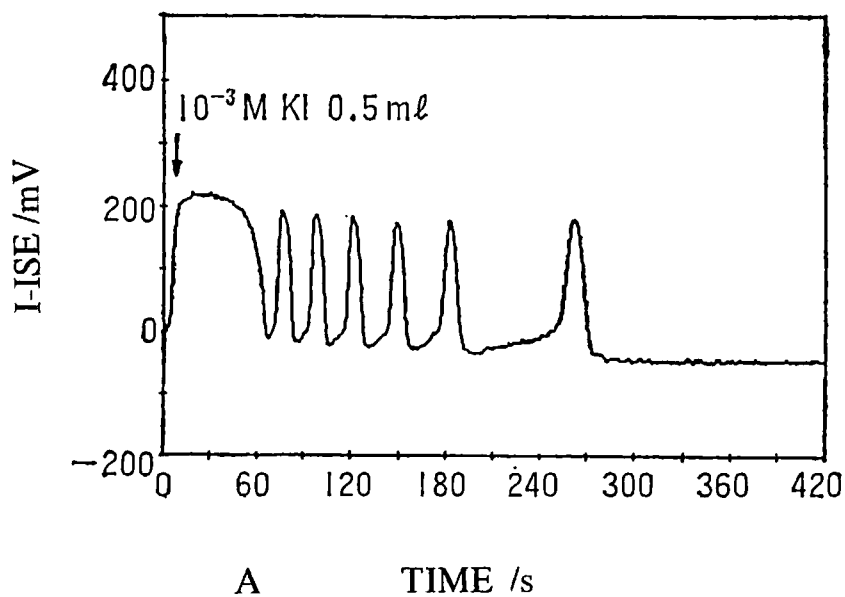


Fig. 2-7 Oscillations in electric potential of iodide ion-sensitive electrode.

Experimental conditions were as following : Solution A was added to KI solution ($1.0 \times 10^{-3} \text{M}$: 0.5ml) ; Solution B was added to KI solution ($1.0 \times 10^{-2} \text{M}$: 0.5ml) at the beginning shown by arrow.

これらのことからヨウ化物イオンが、溶液中にある濃度を越えて存在すると、振動のサイクルからはずれ、反応が熱平衡の方向へ一気に進み振動が停止すると考えられる。以上のことからヨウ化物イオンの濃度の域値が存在し、この濃度を境にして振動が入れ替わるメカニズムが存在していると考えられる。

さらに振動反応において、KIを含むデンプン溶液に何を加えたとき、色の変化が見られるかを調べた。その結果、 KIO_3 のみでは青変しないが、これに過塩素酸、硫酸、マロン酸など一種類の酸を加えると青変することがわかった。ただしマロン酸の場合、青変するが、その後すぐ、無色にもどるところが他の酸と大きく異なる点である。これは生成したヨウ素がマロン酸と反応しヨウ化マロン酸となり消費されたためと考えられる。振動するためには、第3の物質の1つ、マロン酸が酸化されたヨウ化マロン酸が重要であると考えられる。

また振動反応には塩化物イオンが妨害するといわれる。そこで反応最初から塩化物イオン ($10^{-4}M$ 0.5 ml) を加えた場合 (Fig. 2-8A)、振動途中から塩化物イオンを加えた場合 (Fig. 2-8B) の結果を示す。図から分かるように塩化物イオン存在下では振動は全く起こらないが、振動途中から加えた場合では、周期に影響を与えるものの振動は続くことが分かる。初めから塩化物イオンがある場合、Fig. 2-8Aから電位は200 mV (ヨウ化物イオン濃度は $3 \times 10^{-6}M$) のままでヨウ化物イオンは生成しないことがわかる。これは誘導期において塩化物イオンがあると、ヨウ化物イオンの生成が妨げられ、これが振動に不可欠な第三の物質の生成を妨害するためと考えられる。

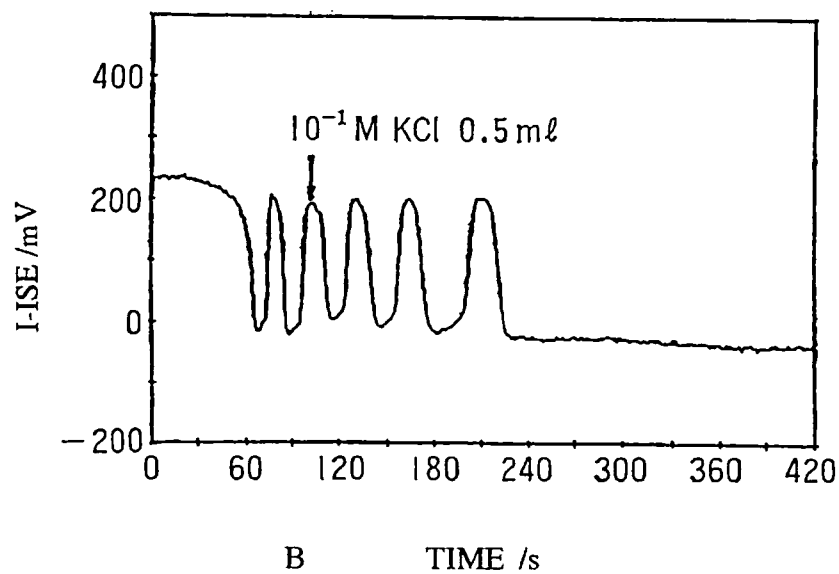
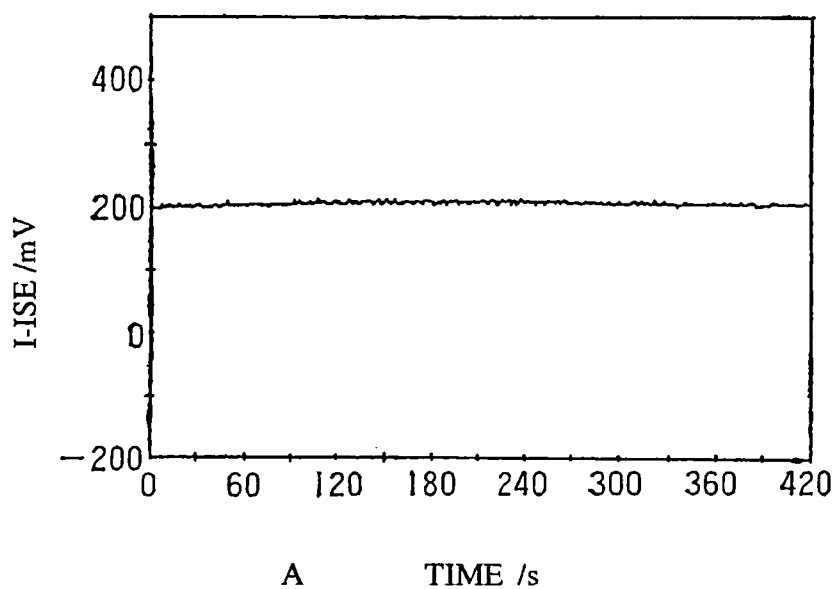


Fig.2-8 Observed oscillations in Electric potential of iodide ion-sensitive electrode.

Experimental conditions were as following : Solution A was added to KCl solution ($1.0 \times 10^{-1} \text{M}$: 0.5ml) in the beginning ; Solution B was added to KCl solution ($1.0 \times 10^{-2} \text{M}$: 0.5ml) on the way shown by arrow.

次にデンプンの濃度を変えたときの誘導期、周期、振動回数の関係をFig. 2-9A, Bに示す。Fig. 2-9Bから濃度が大きくなると誘導期はわずかに短くなり、周期は逆に長くなる傾向を示した。またFig. 2-9Aに示すようにデンプン濃度を 0.03 g L^{-1} 以上に大きくすると振動回数が10回と多くなった。これまでデンプンは指示薬としての役目¹⁾といわれているが、今回の実験により、指示薬の役目だけにとどまらず反応に関与し、振動に影響を与えていることが分かった²⁾。さらにデンプンの濃度だけでなく重合度も振動に影響を与えることを確認した。重合度が小さくなると振動回数が少なくなり、振動の無色域がなく薄褐色である。デキストリンでは、青色と青色の間に無色域がなく褐色である。可溶性デンプンをアミラーゼで完全に加水分解すると誘導期や振動周期は確認できなかった。デンプンが単なる指示薬だけの役目であるなら、デンプンを完全に除いた系でもヨウ化物イオン濃度は同じ回数振動するはずである。しかしデンプンがないと無色と褐色の間で変化し、Fig. 2-10に示すようにヨウ化物イオン濃度も3回の振動をするのみでその後、ヨウ素(I_2)が急速に生成する。130秒を過ぎたあたりから電位が -40 mV すなわちヨウ化物イオン濃度が $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 程度まで上がり、そのままヨウ化物イオン濃度の増減が見られないことが分かった。デンプンがないと通常の振動域よりヨウ化物イオン濃度が約10倍まで上昇し、200秒後には遂に固体のヨウ素が析出した。以上のことから、デンプンは単にヨウ素デンプン反応の指示薬としての役目の他に、ヨウ素を一時的にデンプンのヘリックス内に保持し、遊離のヨウ素濃度を調節していることが考えられる(Fig. 2-11)。振動が進み溶液中に遊離のヨウ素がある程度以上増えてくると、反応は自己触媒的に I_2 生成の方へ加速され、反応は振動系から外れてくると考えられる。一定以上のKI溶液を入れると瞬時に青変して振動が停止するのもこのためと考えられる。またヨウ素の供給源である KIO_3 の濃度を標準濃度の半分にすると振動周期はほとんど変化しないが誘導期が約2倍の80秒と長くなる

こと、また振動回数が増えることなどから溶液中にヨウ素がある濃度範囲を越えないことが振動には必要と考えられる。この溶液中のヨウ素量調節に参与しているのがデンプンと考えられる。通常の反応では振動終了後、急速に I_2 結晶が析出する。

また反応に伴って気体が発生するが、反応中の気体の発生量は、溶液の色の変化と対応していることも分かった⁵⁾。

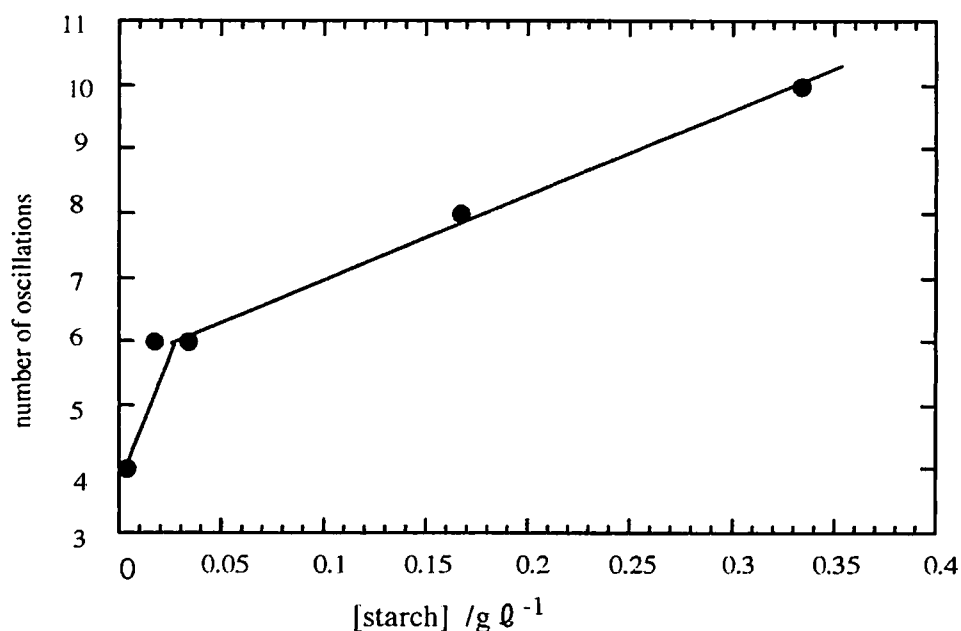


Fig.2-9A Effect of starch on the duration of the BR reaction.

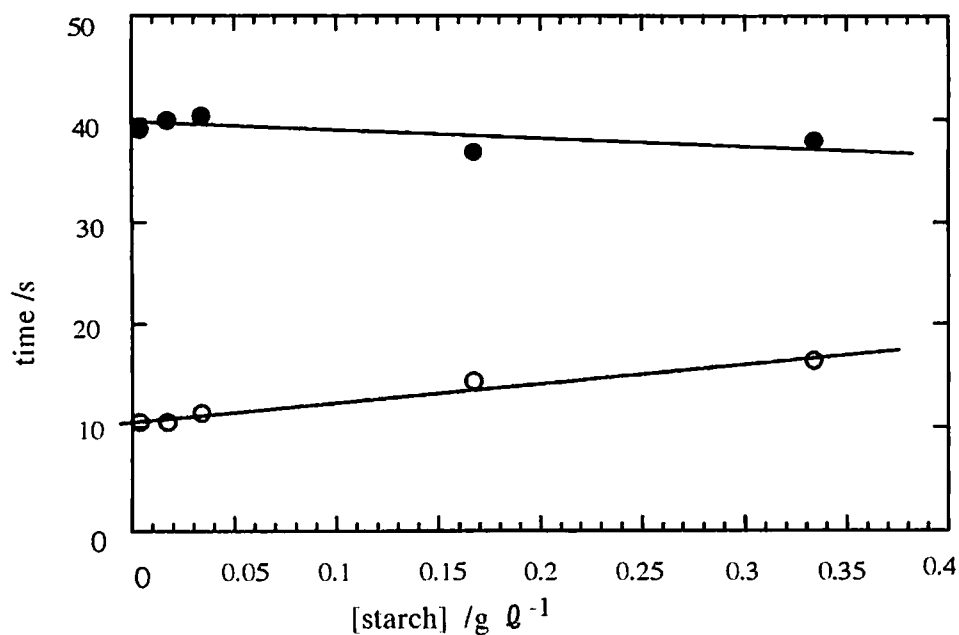


Fig.2-9B Effect of starch on the periods of the BR reaction.

○ period for oscillation ● induction period

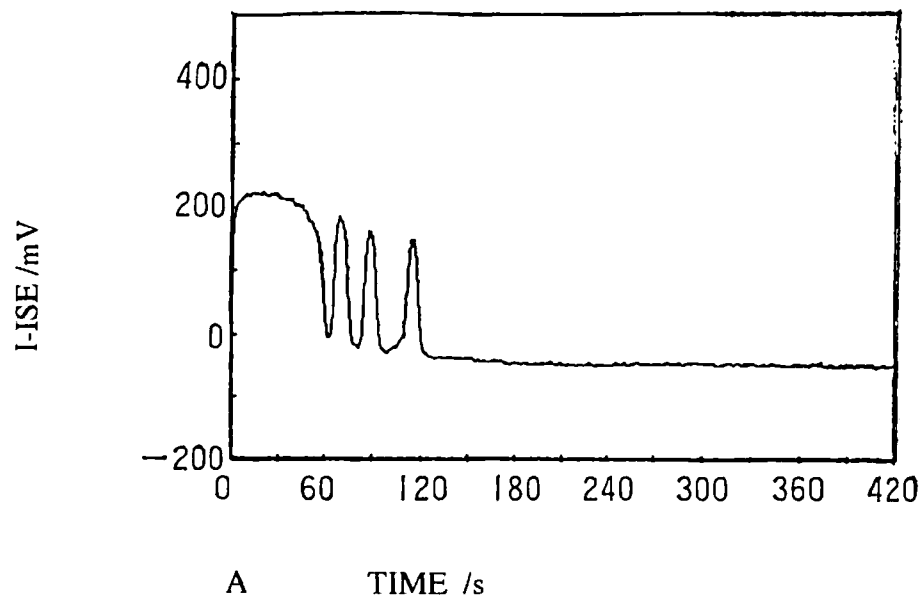


Fig. 2-10 Observed oscillation in electric potential of iodide ion.
 In this system, starch was excluded from the solution.

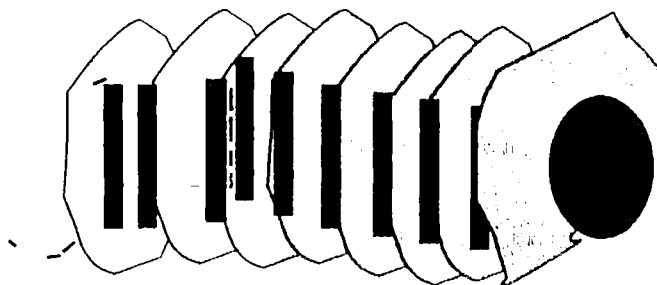


Fig.2-11 Schematic illustration of the interaction between starch and iodide.

2-3-2 反応のメカニズム

B R 反応は、ヨウ素酸カリウムと過酸化水素によるマロン酸の酸化過程で起こる振動現象とみることができる。この酸化により、自由エネルギーを消費する過程で時間的なリズムを形成する。酸化還元反応は、通常、一方向に一気に進むのが普通であるが、B R 反応では振動する。マンガンイオン、 H_2O_2 、 IO_3^- の酸化還元電位は次のように表される。

$$E_{\text{ORP}} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Mn}^{3+}]}$$

$$E_{\text{ORP}} - E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Mn}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (1)$$

$$E_{\text{ORP}} - E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (2)$$

$$E_{\text{ORP}} - E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{IO}_3^-]}{[\text{I}_2]} \quad (3)$$

振動反応では IO_3^- と H_2O_2 は徐々に分解していく。この電位変化は、式(2)、(3)により電位が小さくなる方向である。同じく $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ の変化も電位が小さくなる。しかし Fig. 2-2 より約 130 mV の増減が見られる。このことはマンガンイオンが、 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ の変化が起きていることを意味する。

よって酸化還元電位が増加するときは、 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$

減少するときは、 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$

の変化が起こっていると考えられる。すなわちマンガンイオンも2価と3価の間で振動していると判断できる。

既知のBZ反応のメカニズムとこれまでの実験結果からBR反応の反応機構は、次のように推測される。

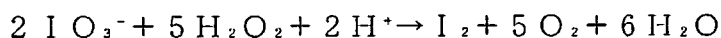
反応は、マロン酸、ヨウ化マロン酸、マンガンイオンやヨウ素酸、ヨウ素、ヨウ化物イオンなど中間体を含め10以上の反応物が関係していると考えられる¹⁴⁾¹⁵⁾。振動反応が起こるためには一般に次の2つの過程が必要である。

* 自己触媒過程

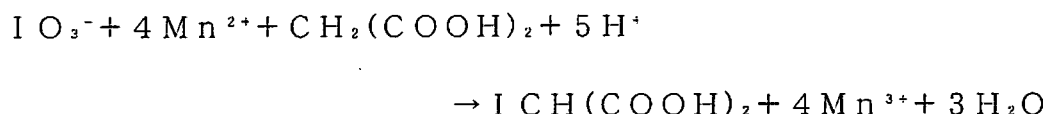
* 負のフィードバック過程

自己触媒過程とは、一度変化が起こり始めるとその変化が加速されていくようなプロセスである。一方、負のフィードバック過程とは、ある閾値を境に反応を抑制する機構が働くことを意味する。

過酸化水素の濃度が0.08M以下では振動は観察されないこと、酸が必要なこと、 KIO_3 の濃度は振動周期にはあまり影響を与えないが、濃度が小さくなると誘導期は長くなることから反応の1つとして次のようなヨウ素生成過程が存在すると考えられる。

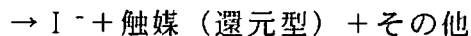


溶液が青変する前の段階で、溶液が褐色になるのは、上式のようにしてヨウ素 I_2 が溶液中に生成するためと考えられる。溶液が青変するためにはヨウ素と共にヨウ化物イオンの存在が必要である。またマロン酸濃度が大きいと誘導期が長いことから次のようなヨウ化物イオン生成過程が存在する。





マロン酸 + ヨウ化マロン酸 + 触媒 (酸化型 Mn^{3+})



一方、ヨウ化物イオンが増減していることからヨウ化物イオンを消費する過程も存在する。たとえば



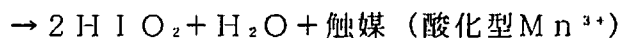
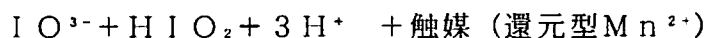
振動反応には、いくつかの素反応が組み合わさっていると考えられるが、BZ反応をよく記述するものとして、Field、Koros、Noyes らによって提唱されたFKNメカニズム^{15) 16) 17) 18)}を参考にすると、BR反応でも次のA、B、Cの3つの過程が働いていると考えられる¹⁹⁾ (反応式は各過程での主なものを1つだけ記す)。反応液に多量のヨウ化物イオンを加えると振動が停止することなどから、これらの反応を切り替える役目をしているのはヨウ化物イオンであると考えられる。

BR反応の振動のメカニズムの概略をFig. 2-12に示す。

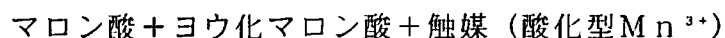
過程A：ヨウ化物イオン消費、 HIO_2 生産



過程B：金属触媒酸化、 HIO_2 を自己触媒的に生産 (I^- があると過程Bは阻害される)



過程C：金属触媒還元、ヨウ化物イオン生産



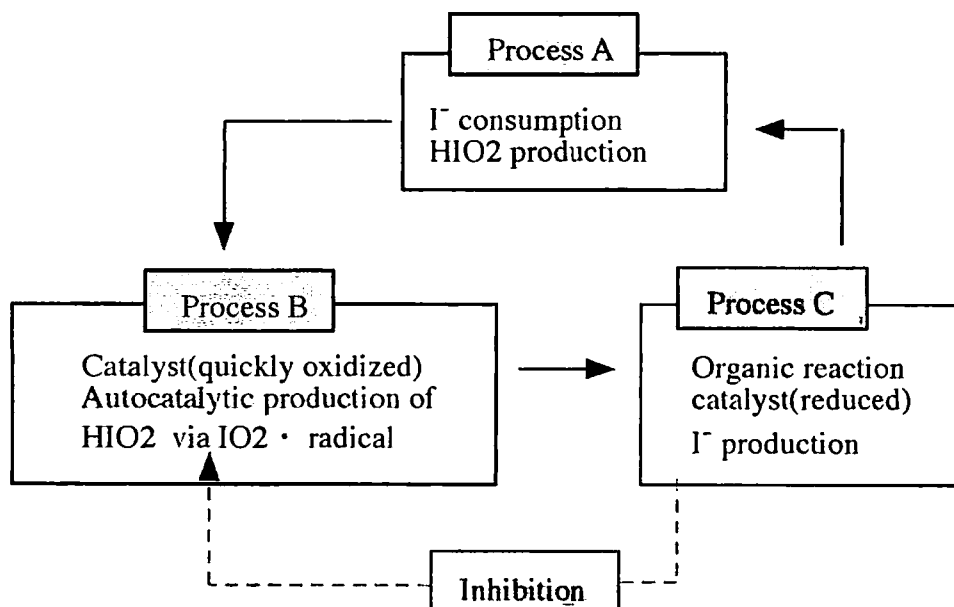


Fig.2-12 Rough sketch of the mechanism of the BR reaction.

Because of the inhibitory step by I^- , which is produced during Process C, the reaction loop proceeds only in the direction given by arrow ($A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A \rightarrow$)

このメカニズムで大事なところは反応中間体 HIO_2 が自己触媒的に生産される過程 B である。この過程が起こると HIO_2 が倍増する。さらに生成した HIO_2 が同反応に加わり反応は、さらに加速する自己触媒過程である。すなわち自己触媒過程とは、その反応が起こり始めると急激な濃度上昇を引き起こす過程で、振動反応が起こるためにはこの自己触媒過程を必要とする。そしてこの自己触媒過程は、系に強い非線形性をもたらすことになる。過程 A と B は、共に HIO_2 生産を含んでおり、そのため互いに競争反応の関係にある。

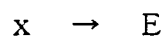
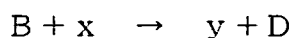
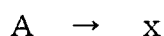
この過程 A と B を切り替える役目をするのが、ヨウ化物イオンと考えられる。ヨウ化物イオン濃度が大きいときは過程 B は阻害されるため、過程 A が進行する。しかし過程 A は元々、ヨウ化物イオンを消費するように働く過程であるため、やがてヨウ化物イオン濃度が、ある濃度（域値）以下になる。すると過程 B に対する阻害が解除される。そのため過程 B が自己触媒的に進行を始め過程 A を上回る。この過程によって酸化状態の触媒が多くなってくると過程 C が働き始める。過程 C ではヨウ化物イオンが生産されるため、ヨウ化物イオンによって過程 B が阻害される（負のフィードバック）。過程 B が阻害されると酸化状態の触媒が供給されないため過

程Cは停止する。一方、ヨウ化物イオンの生成によって過程Aが進行し始める。このようにして過程A→B→C→A→と周期的に反応が進行する。そのため反応に伴って繰り返し、時間的振動を生じる¹⁹⁾と考えられる。

高濃度のヨウ化物イオンを反応系に加えると、振動は止まり、一気にヨウ素I₂を生成する方向へ行くのは、ヨウ化物イオン濃度が閾値をはるかに越えて過程AもBも反応の限度を超えてこのサイクルからはずれるためと考えられる。

BZ反応を再現できる単純化した方程式として Brusselator model (ベルギーブリュッセル大学の Prigogine 学派が考えた微分方程式) で表現してみる。

A, Bから中間体x, yを経て最終的にD, Eが生成する反応系とすると



従って全体の反応は



簡単のため反応速度定数を1とすると、xおよびyの濃度は次の連立方程式で記述される。

$$dx/dt = [A] - ([B] + 1)x + x^2y$$

$$dy/dt = [B]x - x^2y$$

ただし[A]、[B]は多量に存在していて一定に保たれているものとする。

ここで、右辺にx²yの項があるので非線形の微分方程式である。この式を解けば、この系の時間t₁における状態S₁はx-y平面上の点P₁(x₁, y₁)で表される。この式をパソコンでシミュレートすると、[A]、[B]の値が、一定の範

圈内であれば、 x と y がどんな値から出発しても最後には安定な振動 (limit cycle, 極限軌道) に落ち着く。仮に limit cycle からはずれた点 (x , y) から出発しても limit cycle に巻き込まれる、すなわち初期値に依存しない安定な化学振動が続くことを示している。また x , y のある値を境にして、 x , y が limit cycle からはずれる分岐現象が現れる (Fig. 2-13)。このようにブリュセレーターは、振動反応の特徴を表現できる。

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = [A] - ([B]+1)x + x^2y & (\text{ブリュセレーターの式}) \\ \frac{dy}{dt} = [B]x - x^2y & ([A]=1, [B]=3) \end{cases}$$

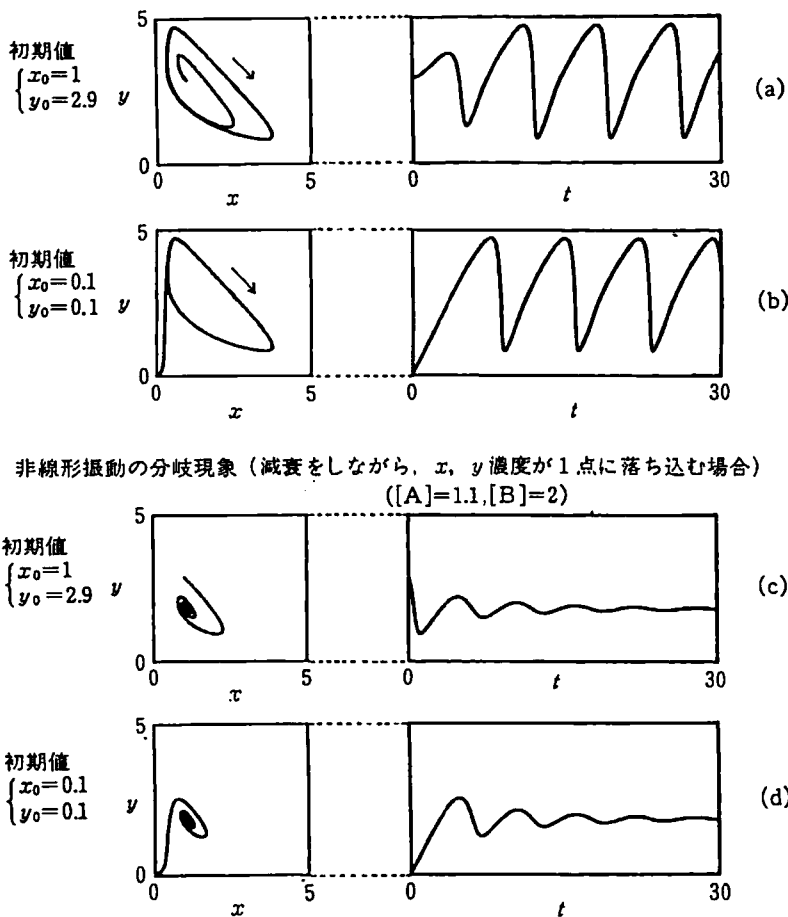


Fig.2-13 Bifurcation and non-linear oscillations observed in the Brusselator model.

a, b: limit cycle; c, d: bifurcation

B R 反応において、ヨウ化物イオン濃度がこの分岐現象の重要な役割をしていると考えられる。B Z 反応の同心円パターンを表現するには、上記の方程式に物質の拡散の効果を入れればよい。B Z 反応やB R 反応では、マロン酸が反応基質、臭素酸カリウムやヨウ素酸カリウムと過酸化水素が酸化剤、フェロインやマンガンイオンが触媒として働いている¹⁵⁾。limit cycle は非線形振動子でのみ現れる振動現象である。B R 反応と生物の代謝との類似性を Table 2-2に示す。

Table2-2. Analogy between chemical reaction and metabolism of organism.

	Chemical Reaction	Metabolism
substrate	malonic acid	sugar
oxidizing agent	potassium bromate	oxygen
catalyst	metal	enzyme

2-3-3 振動子の相互作用による引き込み現象(結合振動子の動的パターン²⁰⁾)

組成の異なる溶液を、小さな穴やセロハン、ガラスフィルターを境にして接すると、振動周期が簡単な整数比で同調した⁶⁾。振動の同調実験に用いた装置をFig.2-14に示す。図中の各セルは、I槽、II槽及びIII槽が小さな穴で接している。

I、II、III槽には、それぞれ回転子を入れ、1台のスターラーで同時にかき混ぜることができるようにした。また反応はすべて、各槽の液面が同じになるように反応液を入れ、これをストップウォッチと一緒にビデオ撮影して、各槽の溶液が青変するときの時間を測定した。

過酸化水素濃度が1Mと0.93Mの溶液を、2槽系のI槽とII槽に入れて反応させたときの結果と模式図をFig.2-15に示す。図から分かるように反応開始から3分を経過したころからI槽とII槽の振動周期と位相が一致し、ほとんど同時に青変するようになった。これは振動波形からも確認することができる¹²⁾。

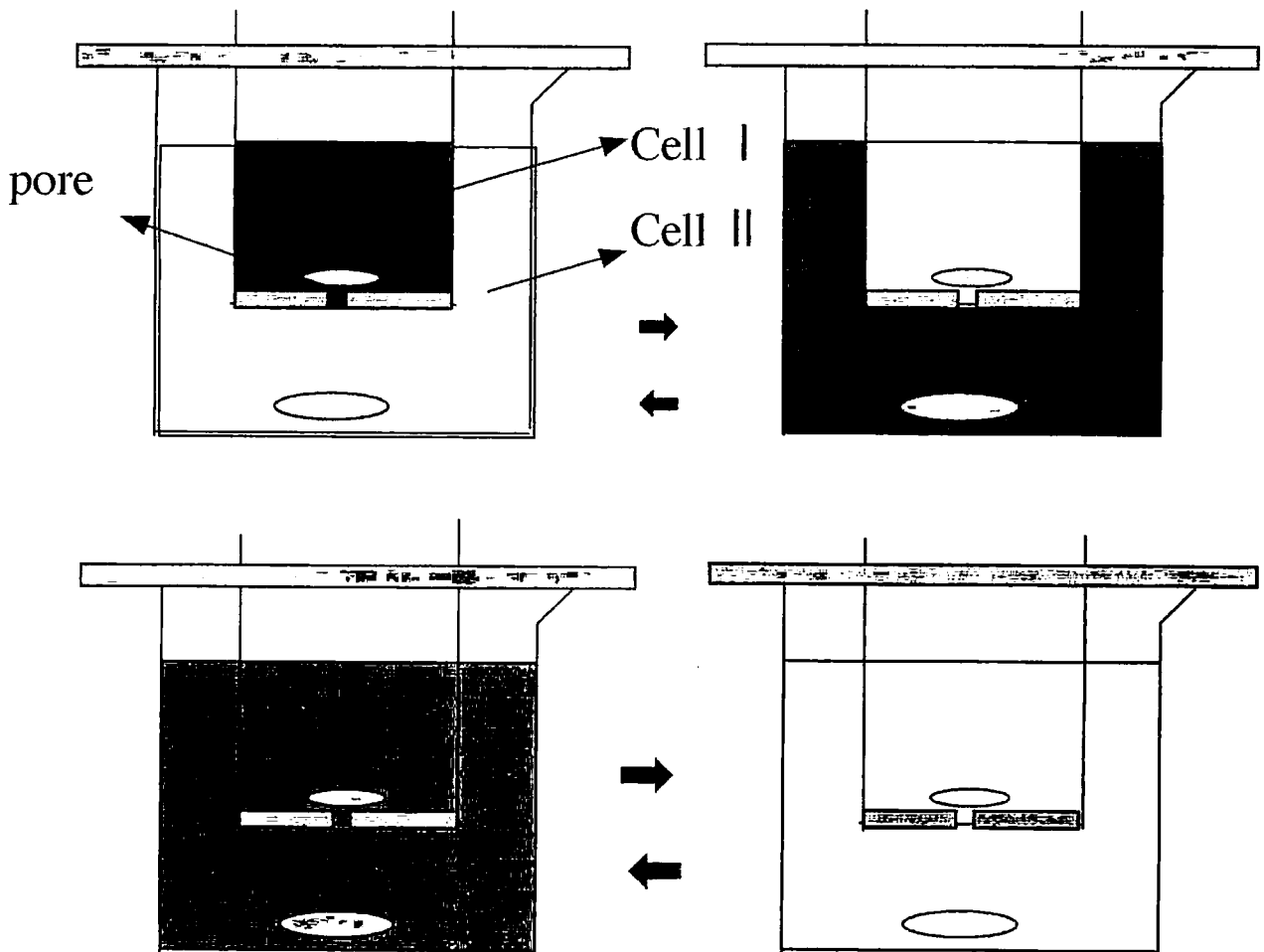


Fig.2-14 Experimental apparatus for the measurement of interference among two chemical oscillators.

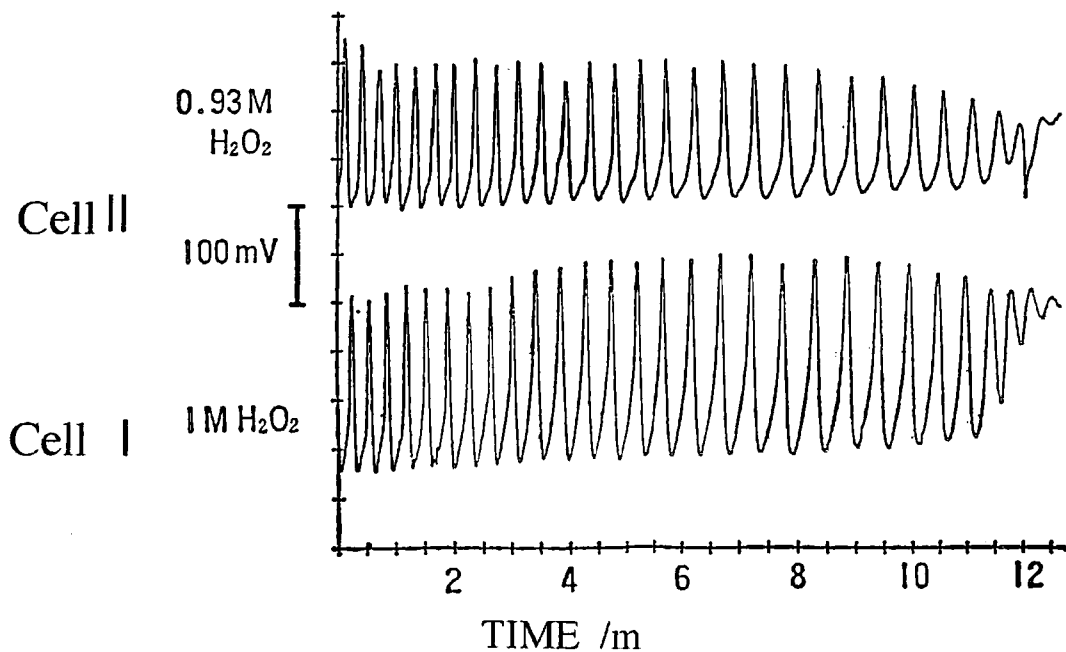


Fig. 2-15 Schematic diagram of synchronization in the asymmetric two coupled oscillators and its oscillation in electric potential of iodide ion. Pore size was 3mm in diameter.

B-R反応では、同じ組成でも反応時刻をずらせたり、攪拌状態によって振動状態（周期、形態など）が変わってくる。たとえば、かき混ぜない状態では溶液の一部が青変し、これを起点として青変が全体に広がっていく。

このことからBR反応において、上のような同調が起こるのは、ヨウ化物イオンが穴を通して拡散し、その周りが青変する方向に引き込まれたためと考えられる。すなわちこの秩序情報の伝達は化学物質によって行われたことになる。

反応によって振動が1:1の同相(in-phase)にそろったという事実は、単に攪拌によって同じ組成になったためではなく、お互いの振動が干渉し合い、同一位相に引き込みを生じたためと考えられる。これは2つのセル間の結合(相互作用)が強いときにみられる現象である。2つの反応のリズムが相互作用することにより、反応モードは、細孔の大きさを大きくするにつれて準周期→並相同調→順相同調へと分岐していく。

Fig. 2-16は、穴径2mmの下穴セルについて、 H_2O_2 の濃度だけを変えたときの結果である。図の○印は、溶液が青変したときを表す。I槽(内側)に0.33M、II槽(外側)に1.0Mの H_2O_2 、他は標準濃度である。図から分かるように2分を経過したころからI、II両槽で、同時に青変する 때가現れた。I槽が2周期でII槽が5周期目のとき、同時に青変している。すなわち2:5の引き込みが見られた。

Fig. 2-17は、同じく穴径2mmの下穴セルについて、 KIO_3 の濃度だけを変えたときの結果である。この場合は、2:3の引き込みが見られた。同じ組成で、セル間の連絡を2mm下穴から2mm横穴、さらに1mm下穴と変えると、同調比は、Table 2-3のように2:3→3:4→4:5と変化した。これは穴を通して2つの振動子が影響し合い、簡単な整数比で引き込みが起こり同調したためと考えられる⁶⁾。連結する穴がないとそれぞれ個別に振動し同調することはなかった。

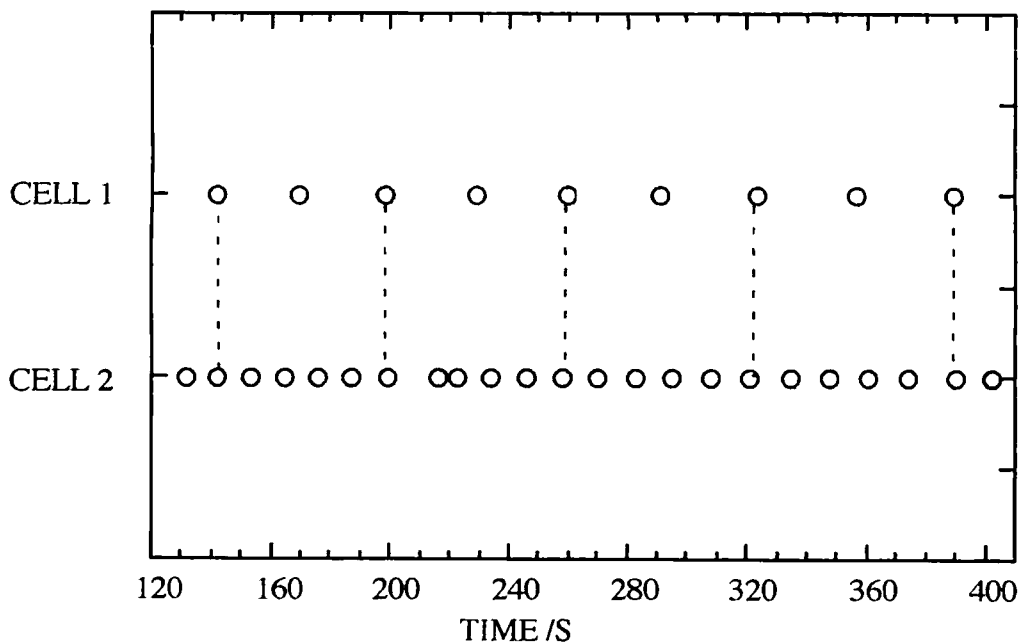


Fig. 2-16 Entrainment in the BR reaction: 2:5.
The circles indicate the appearance of dark blue color in the reacting solution.

Cell 1: H_2O_2 : 0.33M, KIO_3 : $6.7 \times 10^{-2}\text{M}$, HCO_4 : $5.3 \times 10^{-2}\text{M}$
 MnSO_4 : $5.0 \times 10^{-3}\text{M}$, Malonic acid: $5.0 \times 10^{-2}\text{M}$, Starch : 0.33%
 Cell 2: H_2O_2 : 1.0M, The others are same.

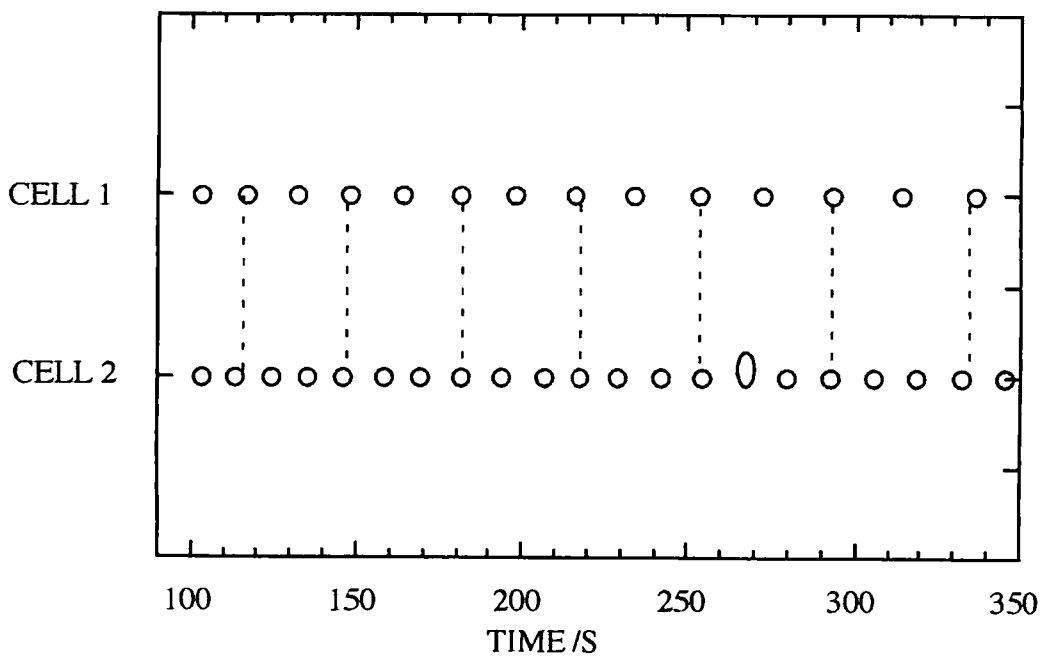


Fig.2-17 Entrainment in the BR reaction : 2:3.
The circles indicate the appearance of dark blue color in the reacting solution.

Cell 1: H_2O_2 : 1.0M, KIO_3 : $6.7 \times 10^{-2}\text{M}$, HCO_4 : $5.3 \times 10^{-2}\text{M}$
 MnSO_4 : $5.0 \times 10^{-3}\text{M}$, Malonic acid: $5.0 \times 10^{-2}\text{M}$, Starch : 0.33%
 Cell 2: KIO_3 : $6.7 \times 10^{-2}\text{M}$ The others are same.

Table 2-3 Synchronization ratios of cell I to cell II in the various condition.

Excepting KIO3 or H2O2 another substance are same concentration as table2-1.

	KIO3 cell I : II 0.067M:0.050M	H2O2 cell I : II 0.33M:1.0M
2mm in diameter(base)	2:3	2:5
2mm in diameter(side)	3:4	×
glass filter	3:4	/
1mm in diameter (base)	4:5	1:4

一般に二つの非線形振動子の引き込みのパターンには以下の特徴がある。二つの振動子が全く同じになったときの引き込み（1 : 1 の同調）を $1/1$ と表すことにする。振動数が 1 : 2 のとき、 $1/2$ となる。一般に、引き込みの振動数は簡単な整数比になるが、それぞれの引き込みのモードの間には Fig. 2-18 のような関係が成り立つ。これを Farey tree¹⁸⁾ という。図の上方すなわち、1 : 1 の引き込みの起こる範囲が一番広く、次に 1 : 2 となり、その次には 1 : 3 と 2 : 3 が起こりやすい。

今回の結果は、 $2:3 \rightarrow 3:4 \rightarrow 4:5$ と反応セル間の結合（相互作用）が弱くなるにつれて Farey tree の下の階層に移っている。結合の強度を弱くしていくと、より下層の細かな引き込みモードに移行したと考えられる。

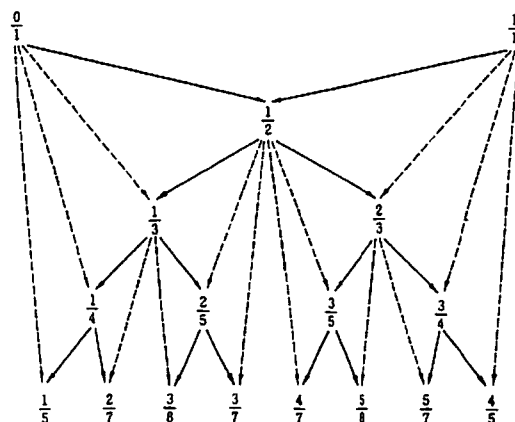


Fig.2-18 Ratio of frequency on entrainment(farey tree).

2槽の相互作用による振動の同調は、筆者の発表後、CSTR（連続攪拌反応装置）を用いた実験により、共同研究者の吉本 稔氏の研究で明らかになった^{21) 22) 23)}。セル（槽）間の結合（Coupling Strength）を大きくしていくと初めに逆相（anti-phase）の同調が起こり、更に結合を強めると双安定状態（bistable）を経て同相（in-phase）で同調することが分かった。しかもセル容量が同じものより、非対称でかつその容量比が大きいものほど逆相、同相ともに、より弱い結合で同調が起こりやすいことが確かめられた。

本実験で使用したセルは、非対称セルであるのでこのような微妙な安定同調が生じたと考えられる。

次に3槽連結セルを用いて、同じ溶液組成で同調の起こり易さを調べた。

I、II、III槽それぞれに回転子を入れ、1台のスターラーで同時にかき混ぜることができるようセルを自作した。直径3mmの穴で、I槽、II槽、III槽がつながっている。溶液注入は、穴に栓をした状態で、各槽の液面が同じになるように液を入れた。その後、栓を抜くと同時にビデオ撮影して、各槽の溶液が青変するときの時間を測定した。3槽セルとそのときの結果をFig. 2-19に示す。溶液が青変したときを○印で示している。反応初期は、各槽ばらばらの周期で振動していた振動子が、約3分後、周期が完全にそろい、かつそれぞれの振動子が 120° の位相差、すなわち1:1:1の安定振動（tri-phasic mode）になった。しかも容量の大きさと振動の回転方向の関係については、容量の最も大きな槽が最初に青変し、その次に小→中→大→小→と変化した（mono-stable）。これは容量の最も小さな反応槽が大きな槽から一番影響を受けやすいためと考えられる。すなわち振動子が相互作用して秩序が形成されたといえる²⁴⁾。

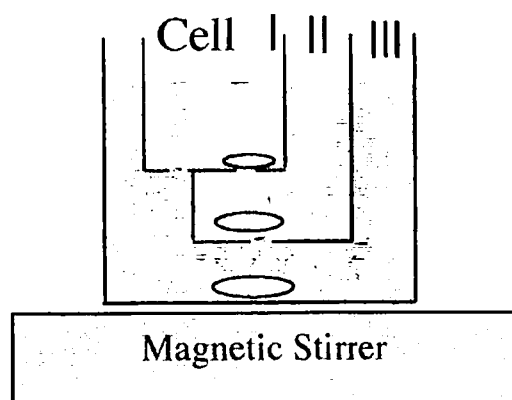


Fig. Experimental apparatus for the measurement of interference among three chemical oscillations.
 Pore size: 3 mm diameter. Magnetic bars rotate at the same speed.

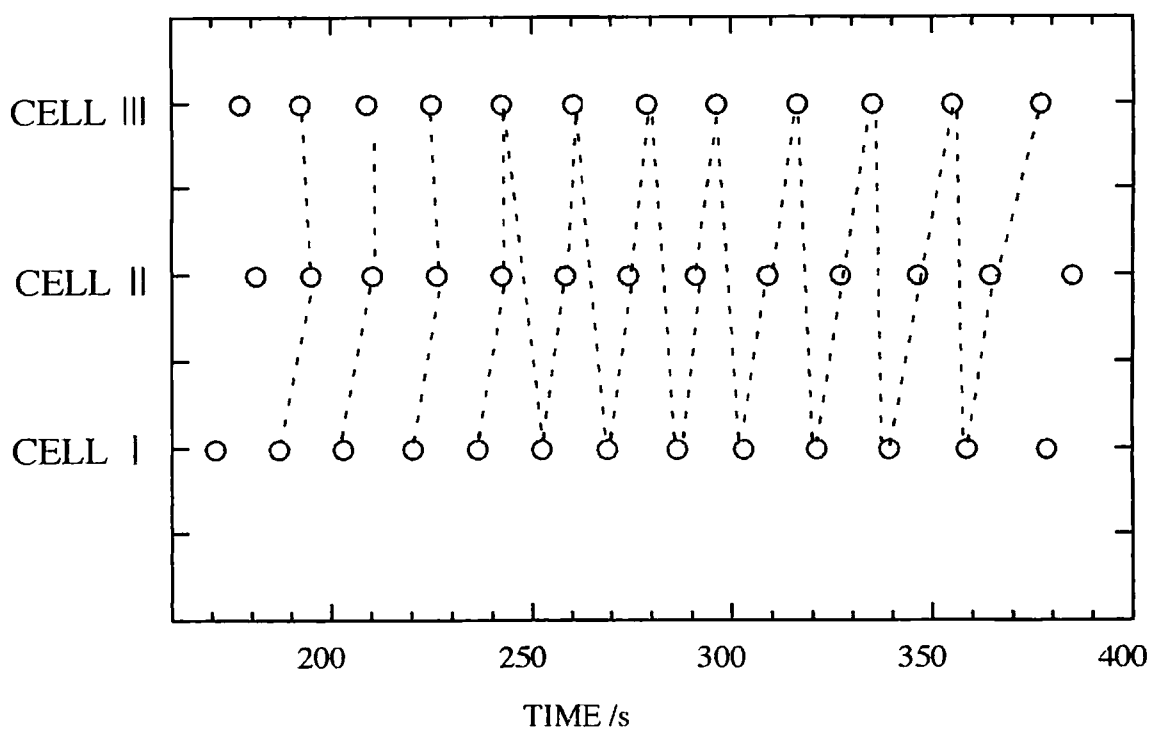


Fig. 2-19 Tri-phasic mode of entrainment among three chemical oscillators in the BR reaction ; 1:1:1
 The circles indicate the appearance of dark blue color in the reacting solution.

通常、同じ組成の溶液でも振動が同期することはない。これは溶液状態や拡散が微妙に違ってくるためと考えられる。しかし3槽連結セルで、このような1:1:1の整った秩序 (tri-phasic mode) が形成されたのは、非線形振動の引き込みが起こったためと考えられる。しかも1:1:1の引き込み(tri-phasic mode)は、各セルの容量を変えて非対称にすることによって安定に起こることを明らかにした⁹⁾。穴の大きさは、セル間の結合 (相互作用) の強さに対応する。

この3槽系の同調実験でも、本研究を元にCSTRを用いた吉本氏の研究により、安定な「tri-phasic mode」は、3槽非対称セル (asymmetric three coupled oscillators) により初めて安定に実現することが実験によって検証された^{21) 22) 23)}。その点で本実験は、その先駆けとなる貴重な研究成果である。

本実験で使用した上記のセルでは、溶液組成を調製しても、約10分間で振動は停止する。そこで溶液を一定速度で反応槽に送りながらフロー系で実験すると、振動をいくらでも継続させることができる。ペリスターポンプで溶液を送る連続攪拌反応装置 (CSTR) をFig. 2-20に、その結果をFig. 2-21に示す。ヨウ化物イオンの電位振動も規則正しい波形になった⁹⁾。中間体が重要な役割をしている振動反応では、反応組成が一定に保たれるCSTRの方が望ましい。吉本氏の研究はこのCSTRを用いている。

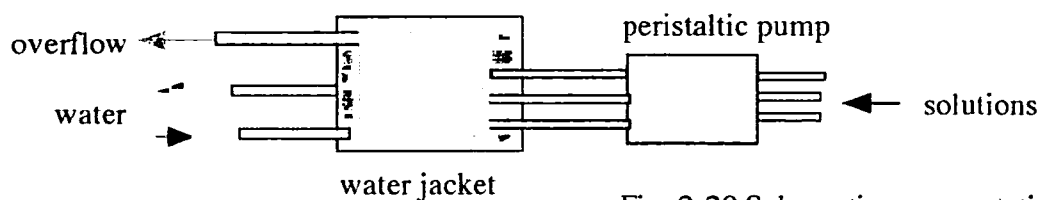


Fig. 2-20 Schematic representation of a CSTR.

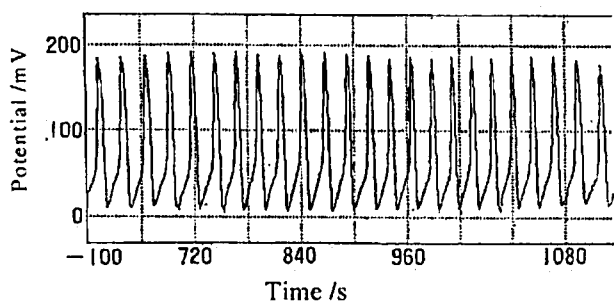


Fig. 2-21 Stationary oscillation of iodide in CSTR (Continuous-flow stirred tank reactor)

反応拡散方程式で考えると2つの相互作用する化学反応系のダイナミクスは次式で表すことができる^{9) 24)}。

$$d x_1 / d t = 1 / \tau (x_1 - 1 / 3 x_1^3 + y_1) + \varepsilon^2 v / V_1 (x_2 - x_1) \quad (1)$$

$$d y_1 / d t = -\nu y_1 + v / V_1 (y_2 - y_1) \quad (2)$$

$$d x_2 / d t = 1 / \tau (x_2 - 1 / 3 x_2^3 + y_2) + \varepsilon^2 v / V_2 (x_1 - x_2) \quad (3)$$

$$d y_2 / d t = -\nu y_2 + v / V_2 (y_1 - y_2) \quad (4)$$

ここで x_1 、 x_2 は反応槽1と2のそれぞれの活性化因子(activator: HIO_2 などの反応活性種)、 y_1 、 y_2 は抑制因子(inhibiter: ヨウ化物イオン)、 V_1 、 V_2 は反応槽1と2の容量、 v は穴を通して移動する液量(相互作用項)を表す。

(1)~(4)式の解の安定性については次のことが導かれ、実際の反応の実験結果と対応する。

- (a) 相互作用項 v (溶液の交換量) が大きくなると、2つの反応系は同調する。
- (b) $V_1 = V_2$ (対称セル) のときは、同相のモードが安定で逆相は不安定である。
- (c) $V_1 \neq V_2$ (非対称セル) になると、逆相モードも安定化し v が小さいときは逆相、 v が大きくなると同相モードとなる。

ここで反応槽の容積を $V_1 \neq V_2$ とすることは、互いの結合を非対称にしていることである。このように相互作用の対称性を変えることにより、同相・逆相モードの対称性を変化させることができる。

よって2つのセル間で互いに逆相モードが安定な非対称反応槽を3つ連結した結合振動子の場合、セル間でフラストレーションが生じ、これを少しでも緩和するために振動子の位相がお互いに 120° ずれた三相モードを生じると考えられる。

2-4 塩水振動子における振動子の引き込み

2-4-1 塩水振動子の原理と実験操作

Fig. 2-22のようにコップの底に1 mm程度の穴を開けて中に食塩水を入れ、これを純水の入った容器に固定しコップ内外の液面を同じにすると、コップの中の食塩水が初め下へ流れ出すがしばらくして止まり、今度は逆に、外の水がコップの中へ流れ込む。すなわちコップの穴を通して溶液の上下の繰り返し運動が自発的に起こる²⁴⁾。Fig. 2-23aのようにコップの底の穴を大きくしていくと、リズムの周期が小さくなっていき、穴の径がある閾値(2 mm程度)を越えると、液の上下の繰り返し運動は停止し、穴を介して上下流が同時に起こる状態に遷移する。すなわち分岐現象(bifurcation)が起こる。またFig. 2-23bのように0.1 M KCl以下の低濃度になると、同じく上下流が同時に起こるようになる。このような分岐現象が見られることも、塩水振動子が非線形振動である証拠である。この振動子は、食塩水に限らず、スクロース溶液と水、または水と低級アルコールの組合せでも起こる。スクロースやグリセリンのような粘性の大きな液体では、振動周期が濃度によって大きく影響される。お互いに混ざり合う液体について、密度の大きな液を上に入れると、この繰り返し運動が見られる。すなわちリズムという秩序が形成される。これは密度の大きなものの方が密度の小さいものの上に存在するという密度の逆転現象があることに原因している。しかも純水側に流れ込んだ塩水は容器の底にたまり、塩水側に流れ込んだ純水は容器の上層にたまり、穴の近傍の密度差がかなり長時間一定に保たれるために持続型(1 M KCl溶液を使い穴径1 mmのセルで50分以上一定)のlimit cycleが発生する。すなわち、この振動の駆動力は、重力に助けられた溶液の拡散力であり、このとき生成する構造は非平衡開放系での散逸構造ということが出来る。本実験では、溶液として1 M NaCl、KClを用いた結果である。

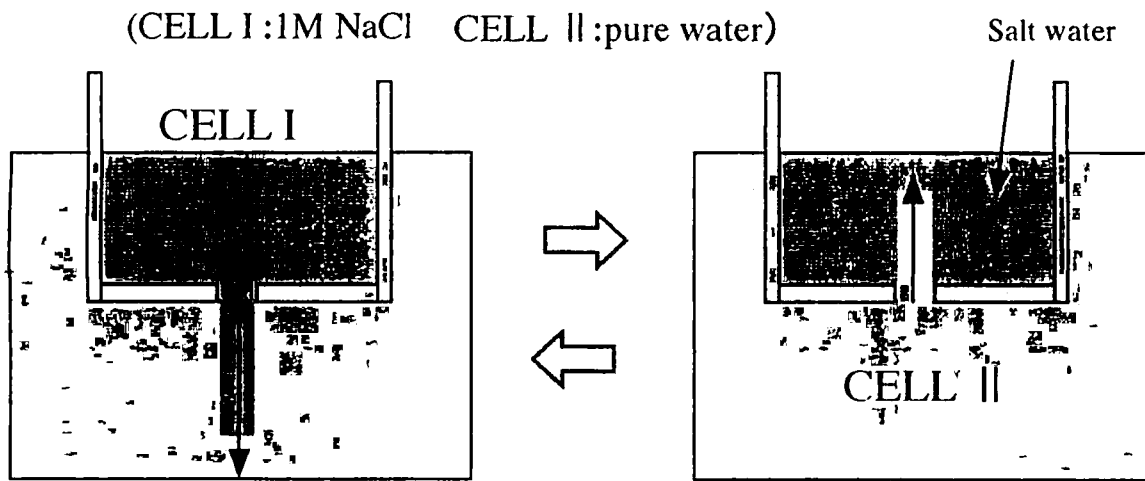


Fig. 2-22 Salt water oscillation (CELL I: 1M NaCl; CELL II : Water)
 A rhythmic change of water flow is generated and continues for several hundred cycles.

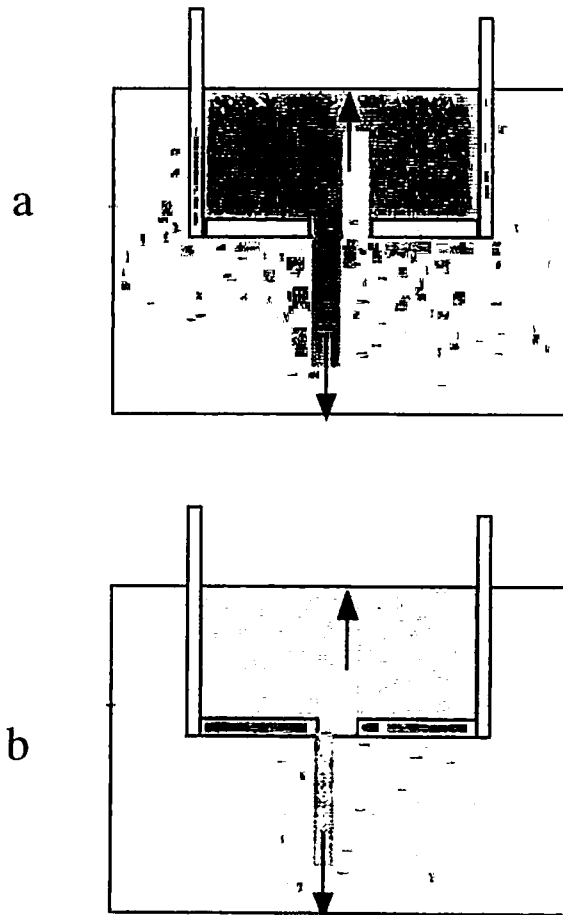


Fig.2-23 Bifurcation occurred in case of (a) large pore size ($>2\text{mm}$ in ϕ) and (b) low concentration ($<0.1\text{M}$) for the inner solution.

2-4-2 塩水振動子の同調

Fig. 2-24のような溶液の入ったセルを2個、3個と純水の入った同じ容器に固定したときの各振動子の状態を調べた。各セルに1M KCl溶液を入れ、内外の液面を一致させた。この状態からセルの穴を開放して、その後の振動の様子を調べた。

その結果、単独のセルのときは各セルの周期が少し異なっているが、2個、3個と同時に振動させると、各振動子が相互作用して振動周期が完全に一致するようになった⁹⁾。各セルの振動の引き込みをモニターするため、自作の電圧フォロア回路 (Fig. 2-25) と自作の塩化物イオン選択性電極を使って、塩水振動子の2槽、3槽、4槽系の引き込み現象を測定した。LF356の入カインピーダンスは、 $10^{12}\Omega$ と大きいので、内部抵抗の大きな電極間の電位測定も可能である。この自作器を組み込んだ3槽の測定系の例をFig. 2-26に示す。

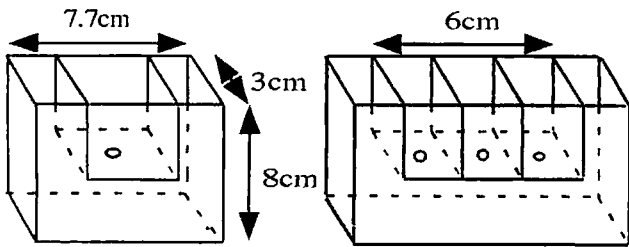


Fig. 2-24 Reactor used for the salt water oscillation measurement. pore size is 1mm in diameter

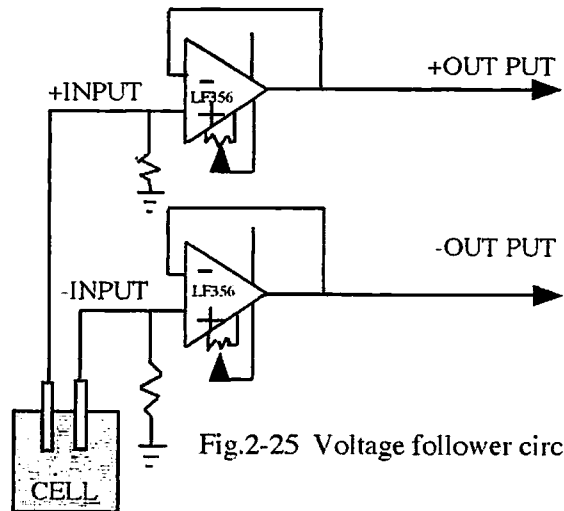


Fig.2-25 Voltage follower circuit.

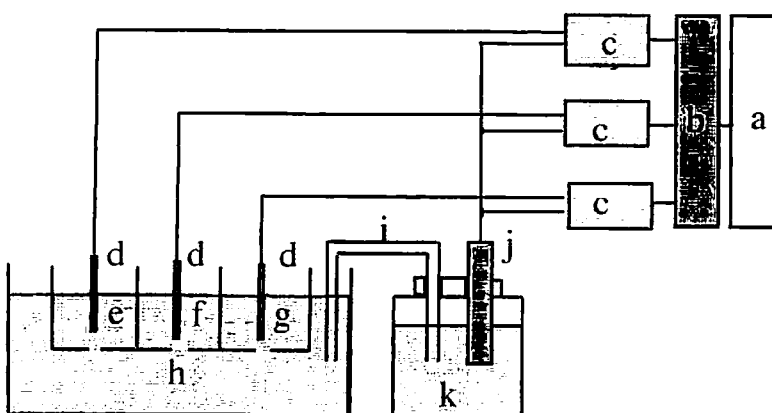


Fig.2-26 Measurement system for salt-water oscillators.

- a: computer
- b: A/D converter
- c: voltage follower
- d: ion-selective electrode
- e,f,g: I II III cell
- h: water
- i: salt bridge
- j: reference electrode
- k: 3.3M KCl

この装置は、Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ槽に入れた塩化物イオン溶液の動きを、穴の真上にセットした自作の塩化物イオン（銀－塩化銀）電極によってモニターするものである。純水が槽内に入り込むとき、電極の周りの塩化物イオン濃度が小さくなるので電位は上がる。槽の溶液が下へ流れ出すとき、電極付近の濃度が元に戻る（大きくなる）ので、それに対応して電位が下がる。よって電極を穴の真上にセットすることによって、電位変化から溶液の動きをモニターすることができる¹²⁾。1 M KCl 溶液を入れて繰り返し運動をさせたときの2槽系、3槽系の結果をFig. 2-27、2-28に示す。単独では微妙に違っていた周期が、二つ同時に繰り返し運動を行わせると、それぞれの振動が影響し合い、周期が完全にそろった。そして位相差が、 180° ずれた状態 (anti-phase) で振動するようになった¹²⁾。すなわち1 : 1の引き込みが起こり時間的秩序が自発的に形成された。これは電位波形からも確認することができる。このときセルの大きさが違っていても穴径が同じなら1 : 1に同調した。このように個々の固有振動がわずかに違っていても、また揺すったりして振動をかき乱しても常に元と同じ振幅と周期を持った振動に戻る性質が見られた。このことは塩水振動子が、limit cycle であることを物語っている。

次に3槽系（穴径や塩水濃度は同じ）について、同様の実験を行った。この場合も3つ同時に行うと、1つ1つの固有振動がわずかに違っていてもそれぞれの振動子が影響し合い、周期が完全にそろった。しかもそれぞれの振動は、 120° の位相差を生じている (tri-phasic mode)。すなわち3槽系において、1 : 1 : 1の引き込みが起こることが分かった⁹⁾。このとき溶液の流れがⅠ→Ⅱ→Ⅲ槽の順になるか、逆にⅢ→Ⅱ→Ⅰの順になるかは初期値に依存してどちらでも可能であるので双安定 (bistable) といえる。

同様に4槽同時に測定した。このときも同一の周期にそろった。このような同調を起こさせている因子は、外水槽の水位である。2槽のときの 180° の位相差、

3槽で 120° の位相差をとるとき、外水槽の水位の変動が最も小さく、お互いの振動が安定であるためである。

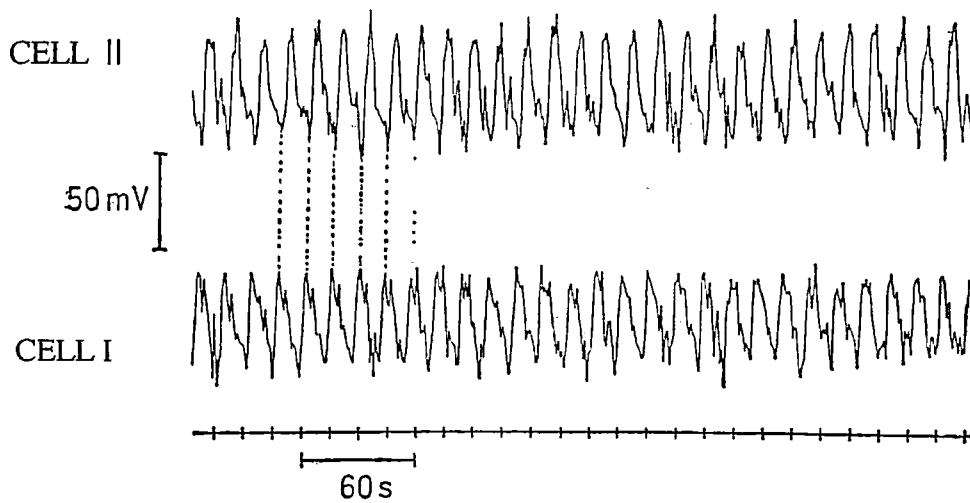


Fig. 2-27 Entrainment in Salt-water oscillator (1:1).
Inner solution (cell I) is 1M NaCl.
While cell I's solution flow into cell II, electric potential goes down.

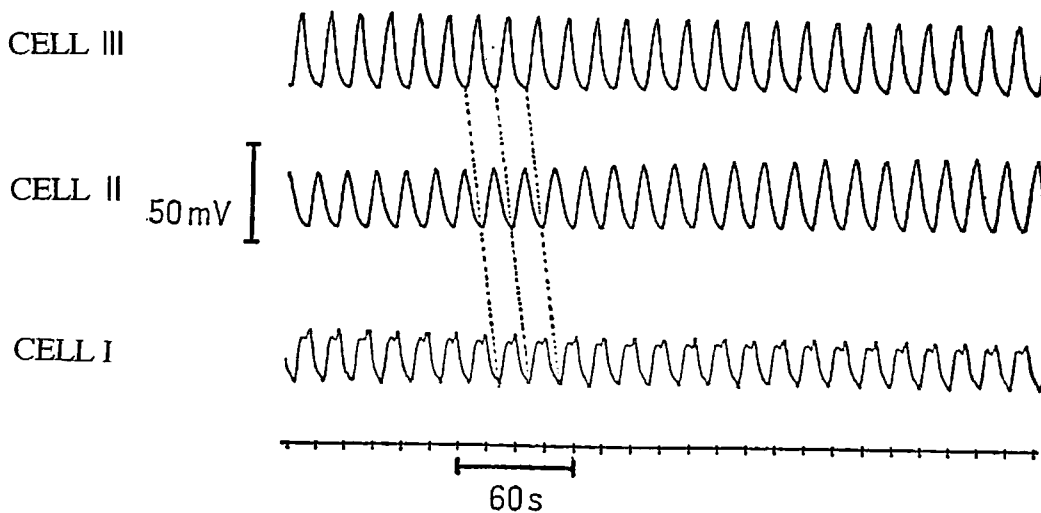


Fig. 2-28 Entrainment in salt-water oscillator (1:1:1).

次に穴径が1 mmと1.5 mmの2槽セルの繰り返し運動を調べた。その結果、1 : 3の完全な同調が、視覚および電位測定から確認された (Fig.2-29)。各槽の周期が相互作用して変化し、単独の周期の比に最も近い整数比になっている。

このような引き込みが起こる原因は、外水槽の水位である。外水面の動きをなるべく小さくしてエネルギー的に最も有利にするためには、上記のような引き込みによる振動が最も効率がよいためと考えられる。よって外水槽の面積を大きくしていくと振動子間の結合が弱くなり最終的にはそれぞれ独立に振動するようになる。塩水振動子の結合の強さはセル内の面積と外水面との比である。

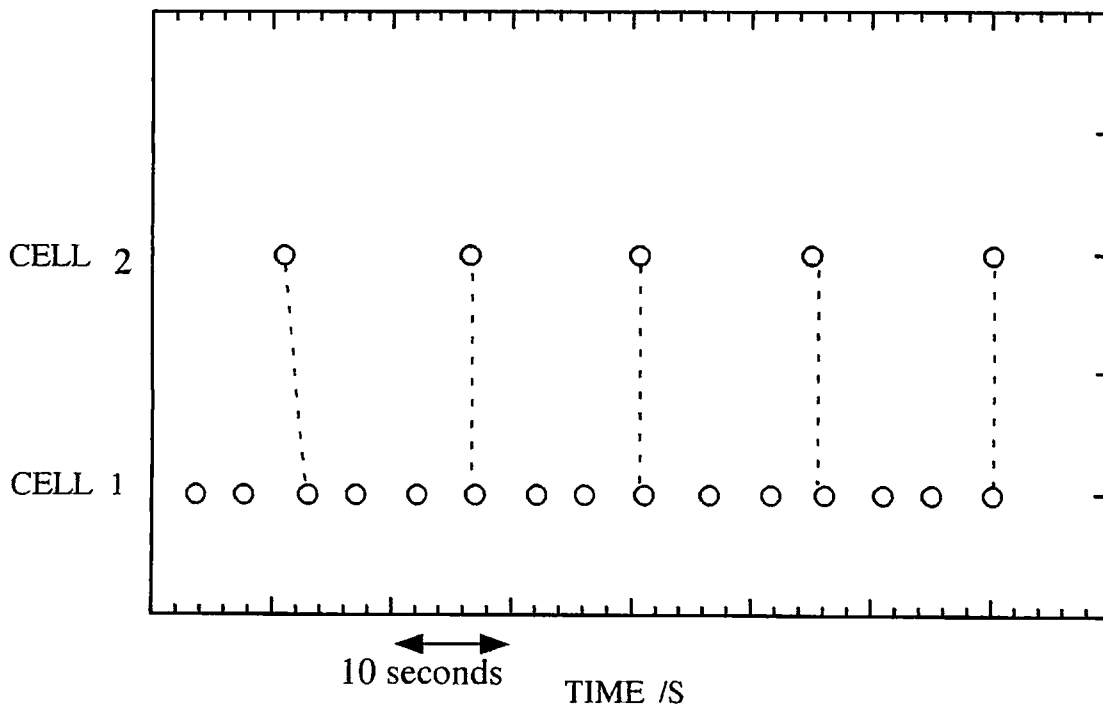


Fig.2-29 Entrainment between the two salt-water oscillators :1:3.

CELL 1: 1M NaCl solution and pore diameter $\phi=1.0$ mm.

CELL 2: 1M NaCl solution and pore diameter $\phi=1.5$ mm.

塩水振動子をシミュレーションすると

計算式 上向きの流れのとき ($dx/dt \geq 0$) :

$$dx^2/dt^2 = -a(dx/dt)^2 + b dx/dt - \rho c x$$

下向きの流れのとき ($dx/dt < 0$)

$$dx^2/dt^2 = a(dx/dt)^2 + b dx/dt - c x$$

ここで、 x はセル内の塩水の水面の高さ（セル内外の水圧がつり合うときの水面の高さを $x=0$ としたとき）、 a は水が小さな穴を通ることによる圧力損失、 b は自己触媒的な加速度と粘性項の和、 c は水面の高さが変化することによる穴の位置に働く圧力に関係している。 ρ は塩水の比重である。これをパソコンでシミュレーションした一例を、Fig.2-30に示す。図中Aの小さな振幅の振動は、Bに比べて穴の面積を2倍にしたときのものである。穴が大きくなると液面の上下動は速く小刻み（振幅小、振動数増）になっている。これは実験事実と一致した。このように時間的、空間的な動的秩序が自発的に形成されることを実験と、非線形の微分方程式によるシミュレーションによって再現することができる。3槽系の3相モードの引き込みについてもコンピューターシミュレーションによって再現できた⁹⁾。

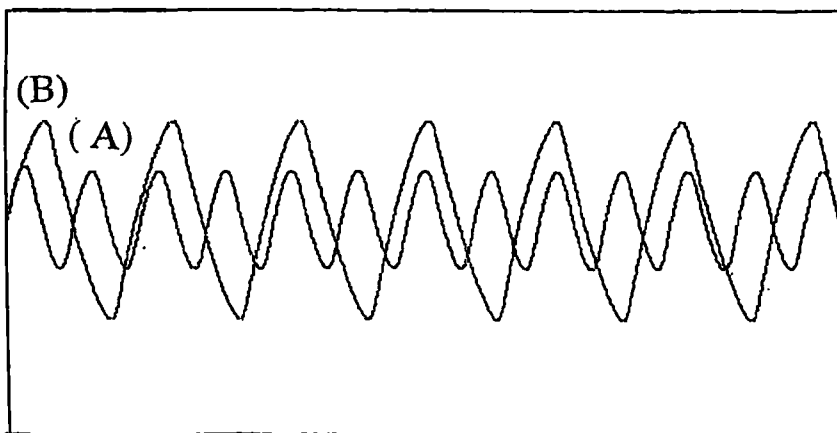


Fig.2-30 Computer simulation for a salt-water oscillator.
Pore size of (A) is twice that of (B) in area.

3槽系の引き込みに関して塩水振動子とBR反応化学振動子における振動の安定性をFig.2-31に示す。塩水振動子は bistable であるが、非対称の化学振動反応系では monostable である。

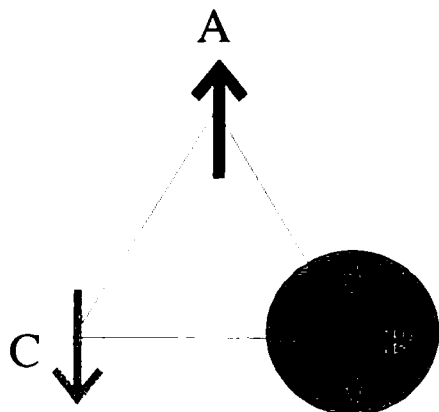
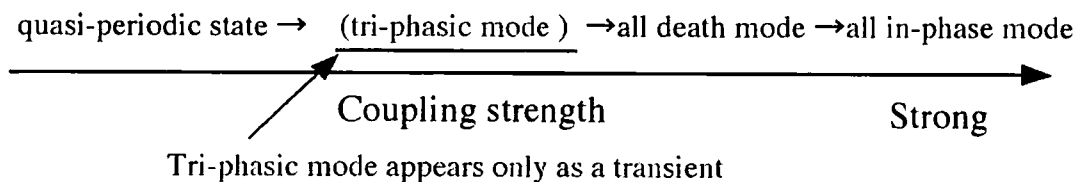


Fig. Schematic illustration of the mode of tri-phasic entrainment in the asymmetric three coupled chemical oscillators. When B is anti-phase against A and C.

B has frustration against A and B. The monostable tri-phasic mode occurs in the sequence A(large oscillator)-B(small oscillator)-C(middle oscillator)-A- in case of weak coupling strength.

Symmetric three coupled oscillators



Asymmetric three coupled oscillators

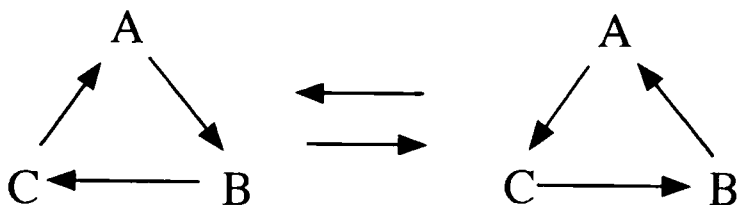
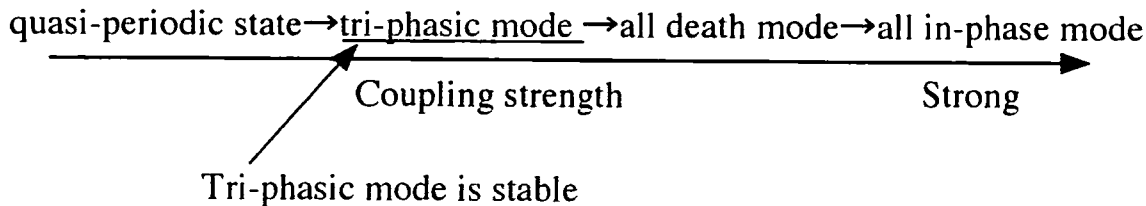


Fig.2-31 Bistability of the mode of tri-phasic entrainment on three equivalent oscillators. In case of the asymmetric three coupled chemical oscillators, monostability occurs in the sequence A(large oscillator)-B(small oscillator)-C(middle oscillator)-A-.

2 - 5 結言

- (1) B R 反応には誘導期が存在し、初期濃度に依存して反応に違いが生じる。
- (2) B R 反応においてデンプンは単なる指示薬としての役目以外に、デンプン濃度を大きくすると振動回数を多くなるなど反応に直接関わっている。
デンプンは溶液中の遊離のヨウ素濃度を調節する役目と考えられる。
- (3) マロン酸は他の試薬と異なり、特異的な役割をしている。
- (4) 2 槽、3 槽連結セルを用いた化学振動子の相互作用では、相互作用が強くなるにつれて逆相 (anti-phase)、双安定 (bistable) を経て同相 (in-phase) で同調する。
この傾向は反応セルの容量を非対称にすることにより逆相、同相共に安定性が増し、特に 3 槽系の相互作用では 3 相モードの引き込み域が安定に存在し、tri-phasic mode が起こりやすくなることを世界に先駆けて発見した。
- (5) 塩水振動子は簡単な系であるが、非線形振動子の特徴を備えており、B R 反応同様に双安定状態や分岐、引き込み等の非線形振動特有の現象が現れる。
その点で簡単な系であるが優れた非線形振動子モデルである。

2 - 6 参考文献

- 1) T. Briggs, W.C. Rauscher, J. Chem. Educ., 49, 50 (1973)
- 2) 吉川研一, 現代化学, 243, 30 (1991)
- 3) K. Yoshikawa et al., Am. J. Phys., 59, 137 (1991)
- 4) P.D. Kepper, I.R. Epstein, J. Am. Chem. Soc., 104, 49 (1982)
- 5) 福永勝則, 化学と教育, 296, 36 (1988)
- 6) 福永勝則, 化学と教育, 414, 37 (1989)
- 7) H. Fujii, Y. Sawada, J. Chem. Phys., 69, 3830 (1978)
- 8) K. Nakajima, Y. Sawada, J. Chem. Phys., 72, 2231 (1980)
- 9) K. Yoshikawa, K. Fukunaga and H. Kawakami, Chem. Phys. Lett., 174, 203 (1990)
- 10) S. Martin, Geophysical Fluid Dynamics, 1, 143 (1970)
- 11) 福永勝則, 化学と教育, 526, 37 (1989)
- 12) 福永勝則, 化学と教育, 452, 38 (1990)
- 13) G.J. Moody, J.D.R. Thomas, 宗森、日色訳, "イオン選択性電極", 共立出版 (1977)
- 14) S.D. Furrow, R.M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 104, 38 (1982)
- 15) R.J. Field, E. Koros, R.M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 94, 8649 (1972)
- 16) 山口智彦, 科学技術研究所報告, 86, 247 (1991)
- 17) T. Yamaguchi, L. Kuhnert, Zs. Nagy-Ungvarai, S.C. Muller and Hess, J. Phys. Chem., 95, 5833 (1991)
- 18) 吉川研一, "非線形科学", 学会出版センター (1992)
- 19) 吉川研一監修, 中田、福永、金田, "ダイナミックな現象を科学する", 産業図書 (1996)
- 20) 吉川研一, 数理科学, 350, 24 (1992)
- 21) M. Yoshimoto, K. Yoshikawa, Y. Mori and I. Hanazaki, Chem. Phys. Lett., 189, 18 (1992)

- 22) M. Yoshimoto, K. Yoshikawa, Y. Mori and I. Hanazaki, *Forma* 7, 39 (1992)
- 23) M. Yoshimoto et al., *Phys. Rev.* . 47E. 864 (1993)
- 24) 岡村実奈, 吉川研一, *数理科学*, 408, 7 (1997)
- 25) 山中正広, 脇健, 吉川研一, *化学と教育*, 36, 606 (1988)

第3章 アスコルビン酸のつくる同心円、樹枝状の結晶パターン

アスコルビン酸メタノール溶液をペトリ皿に取り室温下で溶媒を蒸発させると、ガラス面に結晶ができる。このとき湿度によって3種の結晶パターン（同心円、樹枝状、均一成長）に分岐することを発見した¹⁾²⁾³⁾。結晶が形成される数分から数十分の範囲では、外的な温度・湿度はほぼ一定であり、このとき室温下でできる結晶パターンは、一定条件下、溶媒が蒸発する非平衡過程で形成される秩序構造である。特に65%前後で形成される同心円結晶は、一定条件下、溶媒が蒸発する非平衡下で起こる自発的パターン形成であり秩序構造として大変興味深い。

非平衡系の同心円のパターン形成については、古くは、Liesegang ring⁴⁾やBZ反応がよく知られている。結晶形では針状結晶の同心円として2、3の報告⁵⁾があるが、アスコルビン酸の結晶については報告はなく、またその生成過程のその場観察の例もない。関連したものとして、冷蔵庫内でのアスコルビン酸の同心円生成について、岩元ら⁶⁾⁷⁾が非平衡下で形成される空間的秩序構造の例として報告している。しかし当時は小型のビデオがなかったため直接観察はなされていない。そこでまず、これについてビデオによるその場観察を行い、その冷蔵庫内での同心円生成過程を解明した。その結果、冷蔵庫内で形成される同心円は、庫内の単なる温度変動に連動したものであることが判明した。その後、筆者は室温下でできる結晶について、生成条件と結晶パターンの関係を調べ、室温下で同心円ができる条件を発見した²⁾。この同心円は、岩元の述べている同心円とはサイズも生成条件も違うまったく新しい実験系であることを確認した。この同心円生成の条件や生成過程、及び他の結晶形への分岐とその要因について調べた。その結果、最初の溶液濃度は均一であっても、外的条件によって蒸発と結晶化が部分的に進むことにより濃度分布が一様でなくなり、均一な液膜中に様々な空間パターンの結晶が形成されることを明らかにし

た。

3-1 実験

Fig. 3-1のように、L-アスコルビン酸 4.0g を天秤ではかり、メスフラスコを使って100mlのアスコルビン酸メタノール溶液を作る。この溶液2mlを駒込ピペットを使って内径9cmのペトリ皿（よく洗浄したもの）に取る。これを室温下に放置する。時間経過と共にペトリ皿のガラス面に生成する結晶パターンを観察した。

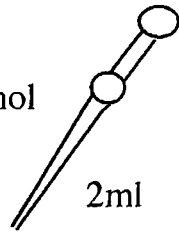
結晶の成長速度や同心円のバンド幅は顕微鏡テレビ撮影装置（SHIMADZU CCD-Z1、顕微鏡リハス）で撮影（40倍、100倍、200倍、600倍）し、そのビデオを解析することにより求めた。成長速度は、画面上のマイクロメータの目盛で読みとった。湿度は記録式温湿度計（SHIMADZU E型）で記録した。冷蔵庫内での同心円生成の過程は、Fig. 3-2のようにビデオカメラ（三菱MV-S30）を冷蔵庫の上の棚に置き、下に置いたペトリ皿に生成する結晶を撮影して確認した。ペトリ皿を冷蔵庫または低温恒温槽に入れて2～3時間後、結晶ができ始めたところをリモコン操作で30秒撮影、4分半停止のペースで約3時間にわたって撮影した。

アスコルビン酸とメタノールは試薬特級をそのまま使用した。またアスコルビン酸溶液は、空気酸化されるので溶液調製後、1週間以内のものを使用した。

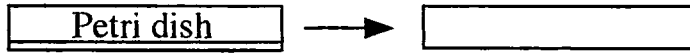
Experimental

The amount 2ml of ascorbic acid methanol solution is put into the Petri dish with 9cm diameter.

L-ascorbic acid
4g/100ml methanol
solution



When the methanol solution, including ascorbic acid, in the petri dish was evaporated at room temperature, various crystallization patterns were obtained.



Top view

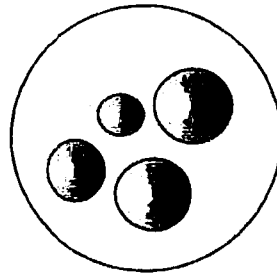
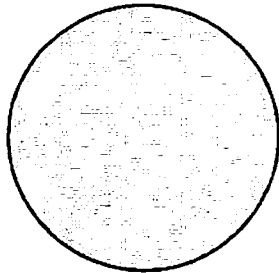


Fig.3-1 The method of experiment.

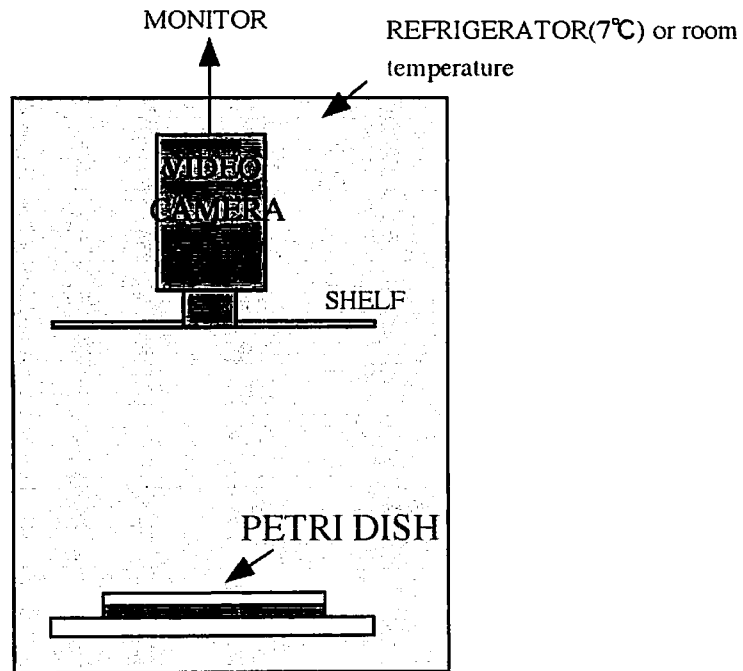


Fig.3-2 The method of recording by video camera during crystal growth in a refrigerator or a room.

3-2 結果と考察

岩元の論文の追試から、Fig. 3-3は冷蔵庫内でできる同心円結晶である。同心円状に結晶化し同心円が衝突したところは等高線状につながっている。このパターンはリーゼガングリング^{11) 12)}やペロゾフージャボチンスキー反応（BR反応）の同心円パターンとよく似ている。岩元等は、この同心円は非平衡下で生成される同心円と述べている。しかしその生成過程は彼らによって視覚的に直接確認されていない。そこでこの同心円生成のメカニズムについて調べるため、生成過程をビデオ撮影し、結晶生成とそのときの庫内の温度変化を同時に記録し解析した。Fig. 3-4は冷蔵庫内の温度変動と同心円の結晶先端の成長速度をプロットしたものである。庫内温度は周期50分、温度 8 ± 3 ℃で周期的に変動していた。この温度変動に対応して結晶先端の成長速度も周期的に増減を繰り返していることがわかった。すなわち温度が上昇するとき成長速度が増している。これは温度上昇に伴って溶媒の蒸発が速くなり結晶成長が促進されたためと考えられる。また温度が下がり始めると溶媒蒸発が小さくなるために成長速度も小さくなったと考えられる。

さらにこのことの実証を得るために温度周期が違う別の冷蔵庫（周期20分、温度 10 ± 1 ℃）で同様の実験を行った。この場合は成長速度の周期が温度周期と同じ20分になった。また温度変動のほとんどない別の冷蔵庫（ 5.5 ± 0.5 ℃）内では同心円は生成せず、一面に均一な結晶ができるだけである。さらに冬期の室温が8℃前後の一定条件でも、均一成長となり同心円は生成しなかった。

これらのことからアスコルビン酸のメタノール溶液を冷蔵庫内で蒸発させると結晶の同心円パターンができるという報告^{11) 12)}について、この場合の同心円は、冷蔵庫内の規則的溫度変動に同期した結晶成長の結果であることが確認された¹³⁾。ただ温度変動の同一の外的要因のときも、同心円結晶のパターンが、Fig. 3-3のように長周期と短周期の2つが生成するのは依然不明である。このことからこの実験系は、

もっと複雑な分岐要素を持っていることが推察される。



Fig.3-3 Rhythmic crystallization patterns of ascorbic acid in a refrigerator.

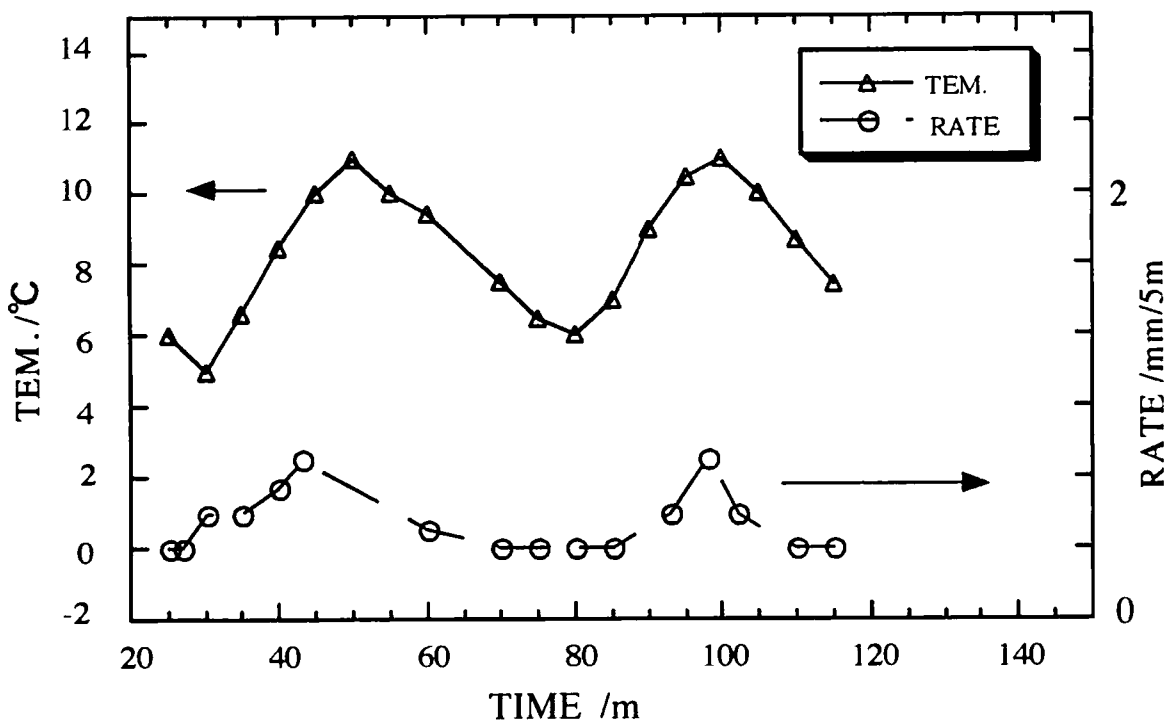


Fig.3-4 The relation between temperature in refrigerator and the growth rate of the crystal front.

それでは一定温度の下ならば同心円結晶はできないのか、条件によっては同心円生成があるのではないかと考え、室温下で同心円パターンができる条件を探した。アスコルビン酸以外では、丸底フラスコの中のクロロホルム溶液から methyl mesitylcarbamate の同心円結晶ができる例が報告されている¹¹⁾。

室温下では、温度が短時間に周期的に変動することはあり得ないので、もし室温下で同心円が生成する条件が見つかれば、これこそ一定条件下での周期的結晶構造ということになる。実験の結果、Fig. 3-5のように室温下では、そのときの天気によって樹枝状や同心円、均一成長の大きく3つの結晶パターンが形成されることがわかった。

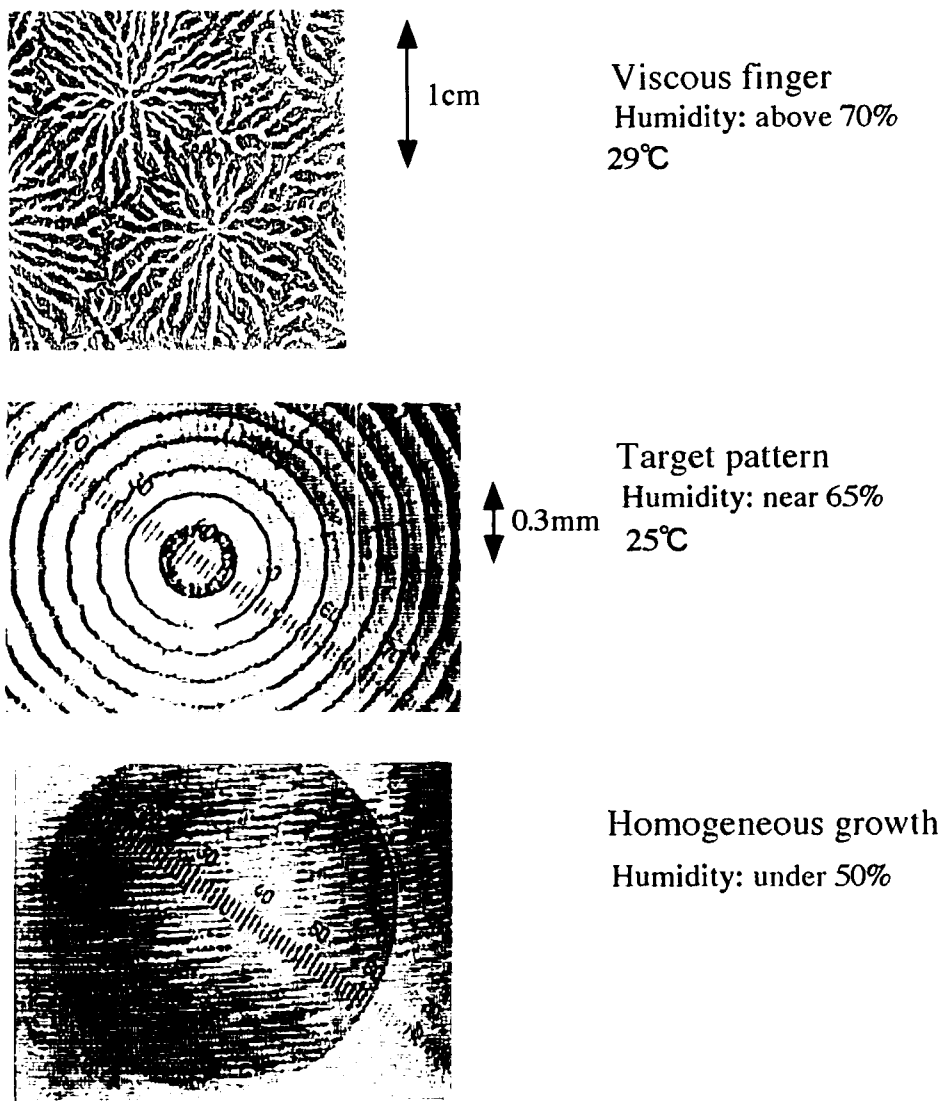


Fig. 3-5 Various crystallization patterns of ascorbic acid precipitated at room temperature.

温度、湿度と結晶形の相関をFig. 3-6に示す。これから分かるように、アスコルビン酸の結晶パターン分岐の条件は、温度よりも湿度が大きく関係することがわかった。12℃～33℃の室温下で同心円ができる条件があることがわかった（湿度60～65%のとき）。また湿度70%以上では樹枝状結晶、50%以下では均一成長に分岐することが判明した。

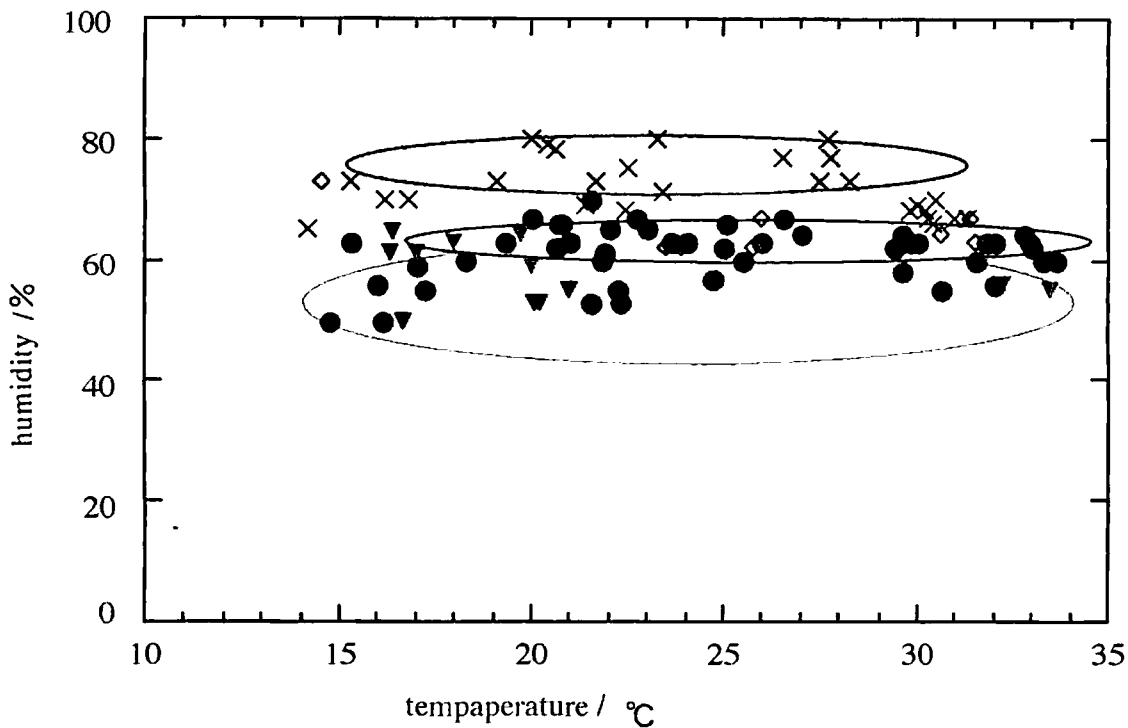


Fig. 3-6 Influence of humidity and temperature on the crystal form.

- target pattern
- outer: target pattern
- ▽ homogeneous growth
- center :target pattern
- × viscous finger

3-2-1 同心円生成のメカニズム

ビデオ解析の結果、時間に対する同心円の結晶先端の位置および写真をFig. 3-7とFig. 3-8に示す。図から分かるように、ある結晶中心から一定速度で結晶先端が外に向かって成長するが、しばらくすると成長が停止し、その後再び、成長を始める。これを周期的に繰り返すために同心円パターンが形成されることが分かった。

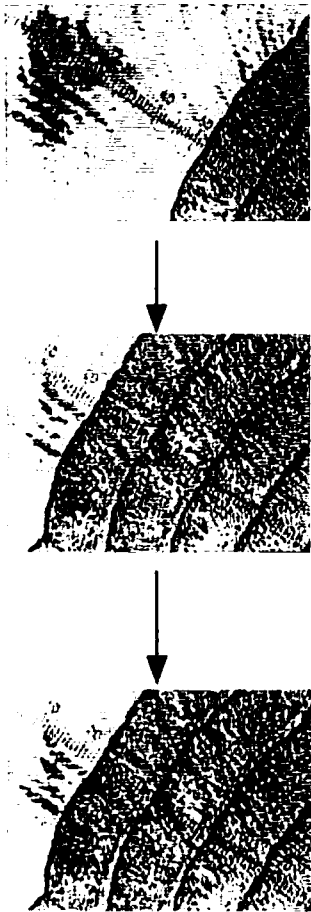


Fig.3-8 Rhythmic pattern formation of ascorbic acid.

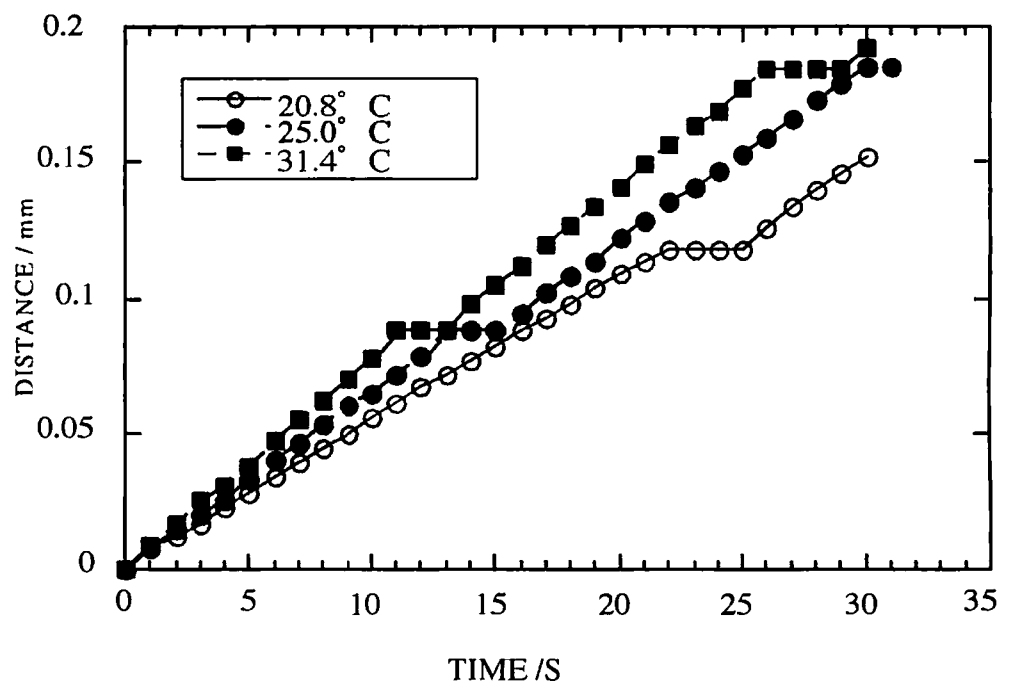


Fig. 3-7 Change in distance from a point to the crystal front with time at various temperatures.

また結晶先端の溶液の流れを分析した結果（山口大三池秀敏氏に依頼）をFig.3-9に示す。結晶が成長しているとき、結晶先端にある溶液が結晶に向かって結晶成長方向とは逆の方向に流れ込んでいる（(a)(b)図中→が溶液の流れを示している）。成長が停止する直前に溶液流の加速傾向がみられた(b)。そして結晶成長が止まると同時に、粘性によって溶液流の逆転が起こり（図(c)）、結晶先端から溶液が遠ざかっている。これらのことから結晶成長のオン・オフの原因は、溶液の粘性である。同心円生成のときの溶液は、粘性があり急激な結晶成長によって溶質粒子の供給が間に合わなくなる。これが負のフィードバック機構として働いていると考えられる。狭い範囲で溶質を取り込む結晶成長点に対して、粘性は遠くまで及ぶため、均一な中に空間的な周期構造が生じると考えられる。またアスコルビン酸が針状結晶であることも要因としてあると考えられる。以上のことから同心円生成のメカニズムを次のように考えた。

同心円生成のメカニズム

- (1) 溶媒が蒸発し、粘性のある溶液中に結晶核が生成する。
- (2) 結晶の潜熱によって局部的に周りの温度が上昇し溶媒の蒸発も盛んになるため、結晶先端から針状の結晶が溶液中に向かって成長する。
- (3) この結晶に取り込まれる形で周りの溶液が結晶側に引き寄せられる。
- (4) 溶液が供給されることにより結晶先端は、溶質を取り込みながら成長する。
- (5) 成長速度より速い速度で溶液がより遠くから取り込まれるようになる。
- (6) 溶液の粘性があるために、結晶先端への溶質粒子の供給（拡散）が間に合わなくなり（負のフィードバック機構）、結晶成長が停止する。
- (7) しばらくすると溶液が結晶先端へゆっくりと拡散し、再び、針状結晶が溶液中に伸び溶質を取り込みながら成長を始める。
- (8) 上の(2)～(7)を繰り返すために同心円ができる³⁾。

Top view

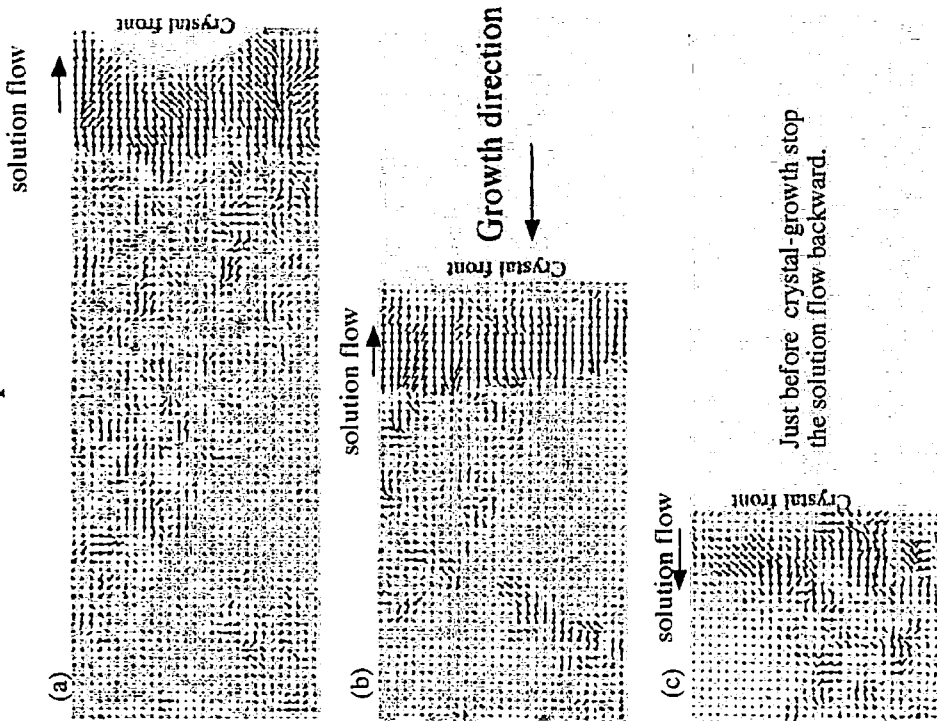


Fig.3-9 Video analysis of crystal front and the mobility of solution.

Side view

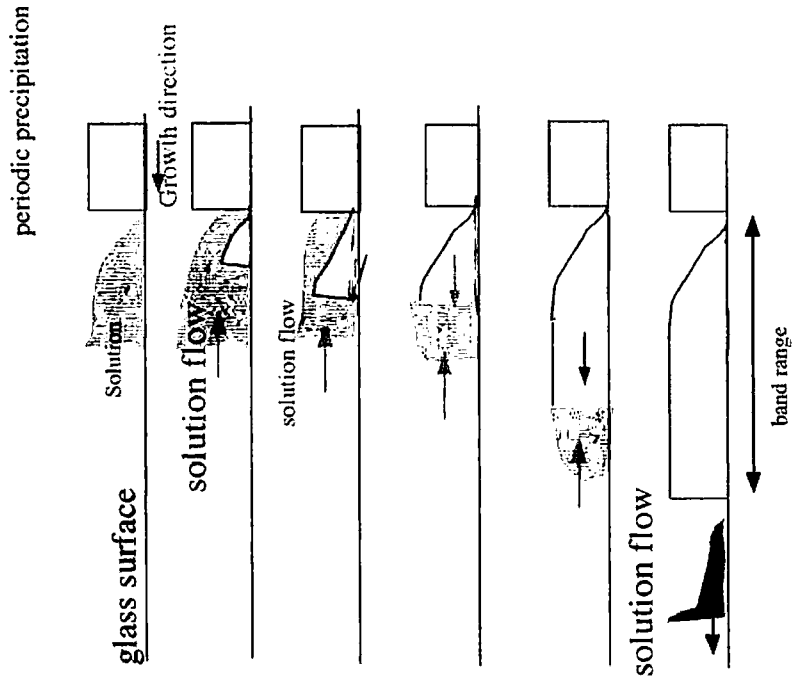


Fig.3-10 Illustration of rhythmic pattern formation of ascorbic acid.

同心円成長のとき、温度が低い条件では、成長速度が小さく周期は長くなる。これは溶媒の蒸発速度が小さく結晶化が遅くなるためと考えられる。12℃から33℃の範囲で成長周期は10～80秒、同心円のバンド幅は0.05～0.15mm、成長速度は $2 \sim 9 \times 10^{-3} \text{mm/s}$ である³⁾。これは、冷蔵庫内での同心円の成長周期20～50分、バンド幅が約2mmと比べて、室温下の同心円バンド幅が約10の1と小さいが、成長速度は約10倍と逆に大きくなっている。このように冷蔵庫内と室温下での同心円結晶生成には大きな違いがあることが分かった。また同心円形成の条件も全く違うことがわかった。室温下で形成される同心円結晶の周期は大変小さいので、生成過程をビデオで連続撮影して解析することが可能となった。

次に同心円結晶の表面を原子間力顕微鏡（AFM）で解析した。Fig.3-11はアスコルビン酸結晶表面のAFM像である。これより、表面は周期的な凹凸を形成しており、さらにいろいろな階層のレベルで周期的な沈殿が生じていることがわかった。

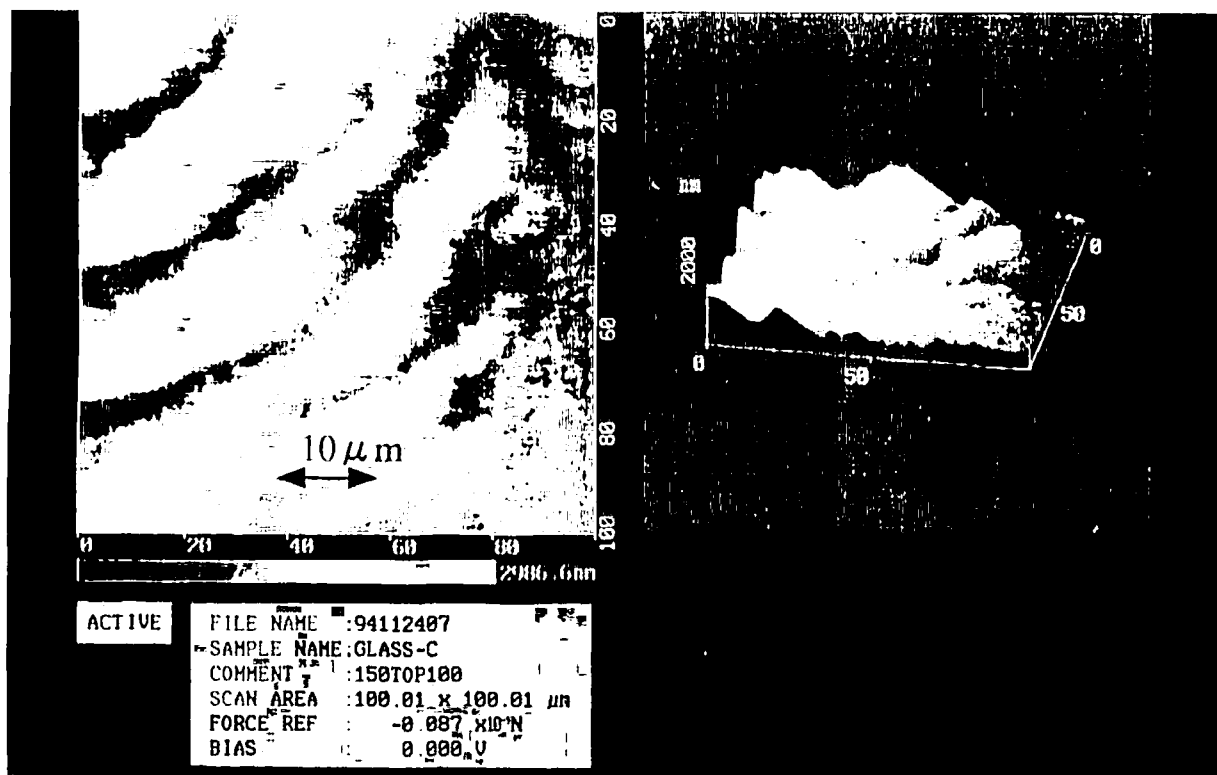


Fig.3-11 AFM images of ascorbic acid crystal on a petri dish. Periodic precipitation of ascorbic acid is observed in various hierarchies.

3-2-2 結晶形の分岐と駆動力

結晶成長の駆動力は化学ポテンシャルの差である。

湿度が70%以上では、結晶化開始までの時間が長い。また結晶化が始まっても結晶の成長速度が小さく、かつ成長方向に異方性がある。すなわち結晶先端が優先的に成長する。その結果、結晶形が樹枝状になる。これは金属葉やカビの成長パターン¹¹⁾と類似している。この類似性は結晶先端が溶質粒子の濃度が大きいところを求めて成長する結果、このような樹枝状になると考えられる。

一方、湿度が50%以下では、液面に現れた結晶中心から結晶が一定速度で外側に向かって円形に成長する。その結果、特異な結晶パターンは見られず固化部分は均一面となる。そして各結晶先端が衝突したところで止まり、ポロノイ分割のような境目ができる。湿度が55%前後では中心が同心円、その外側が均一成長の中間的な形態を示した。

このような結晶形の違いはどのようにして起こるのか。アスコルビン酸の結晶は、分子が溶液中から拡散してきて結晶面に取り込まれることによって作られる。このような一見単純な成長過程の中に、結晶形が分岐する複雑性と多様性を生み出すメカニズムが内在していると考えられる。均一成長は等方的成長の結果であり、樹枝状結晶は先端部の異方的成長である。一方、同心円結晶は周期性のある等方成長の結果である。

この中で樹枝状結晶は視覚的には、カビやDLA (Diffusion Limited Agregation = 拡散律速凝集) パターンに酷似している¹²⁾。このDLAパターンは、結晶に取り込まれるべき粒子(分子)が拡散により環境相をランダムウォークして結晶面に到達したら結晶に取り込まれる事を繰り返すことによって生じる。過飽和度がある臨界値を越えると不安定化が起り、フラットな結晶面は維持できずに樹枝状結晶形になると考えられる。一般に溶質粒子が少ない稀薄環境相からの成長である気相成長や

溶液成長で、かつ過飽和度が大きい場合に樹枝状成長をする。過飽和の度合は非平衡の大きさを表すパラメータといえる^{12) 13)}。結晶先端の過飽和度の模式図をFig. 3-12に示す。

このことから推察するとアスコルビン酸の樹枝状結晶ができる湿度70%以上の状態では、空気中からの水分供給によって結晶時の溶液の粘性が小さく、溶媒中の溶質粒子が自由に動ける状態と考えられる。また空気中から供給された水分子は、すぐには全体には拡散せず、過飽和度は部分的に維持され過飽和度部分の不均一を生じる。全体として結晶成長の駆動力である過飽和度は、角や突き出た部分が面の中心よりも大きいので先端が異方的に成長すると考えられる。また結晶先端は結晶化による潜熱によって温度勾配が大きくなるため溶媒蒸発が優先的に進み不安定化が増す。これらのために溶質を求めて結晶先端が樹枝状に成長すると考えられる。局所的には結晶先端の狭い範囲で結晶成長の増減が生じている。これは溶液の前進後退の周期的な溶液の流れがビデオから観察されることから分かるが、マクロな周期的結晶成長には至らない。結局、非平衡の大きさというマクロな条件によって同じ樹枝状でも微妙な結晶形の違いが生じてくると考えられる。

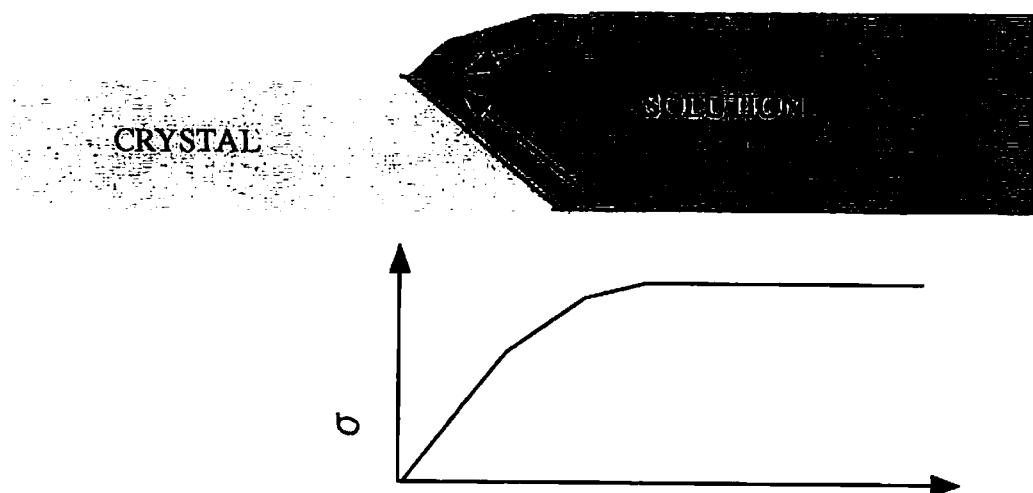


Fig.3-12 Schematic diagram of the crystal front and its supersaturation degree σ .

これに対して湿度50%以下では、結晶成長速度は同心円生成時より大きい。これは溶媒が急速に蒸発して過飽和度が大きいためと考えられる。しかし樹枝状にならないのは、結晶の周りの環境相が溶液というより液膜に近い高粘性状態（指で触ると指紋がつく程度）で表面張力が大きいため、異方的に成長しようとしても丸め効果が働く。また溶質拡散（供給）が遠方に及ばないため、濃度分布の不均衡が生じない。その上、潜熱が周りに均等に排除される。この結果、結晶成長が結晶先端の近傍の一定の溶質拡散の速度により決まると考えられる。しかし一見、均一成長のようでも光の方向によって緻密な同心円模様がみられるときがある。このときの結晶を偏光顕微鏡で観察すると緻密な同心円模様（成長縞）があることが分かった。このことから均一成長の場合も、視覚的に確認できない狭い時間範囲で成長速度の周期的変動が起こっている場合があることが確認できた。

一方、巨視的な同心円状の結晶パターンは、溶液の粘性が上記2つの中間段階にあり、溶質粒子の供給源が結晶先端よりかなり遠方まで及んでいる。結晶成長に伴って溶質供給が結晶成長速度より速く進む。このため溶質拡散が間に合わなくなり、あるところで溶質の供給が表面張力によって止められる。すなわち溶質粒子の供給が溶液側の表面張力によって断たれるため結晶成長が一旦完全に停止する。しかしこの間も溶媒の蒸発は続いているため、しばらくすると結晶先端近くの溶液が再び臨界点を越えて結晶化が再開し、針状結晶先端が溶液相に伸び始める。すると毛管現象によって溶液を取り込みながら結晶化が進行する。これを繰り返す結果、同心円結晶が形成されると考えられる。

成長速度の周期的変動が起こる原因として、二つ考えられる。一つは溶液の巨視的な流動の周期性によるもの、もう一つは界面で分子が結晶相に組み込まれる過程（界面成長カインेटクス）と界面へ向かう分子の拡散流のカップリングである¹²⁾。

上で述べた巨視的な同心円結晶パターンは前者に、偏光顕微鏡で確認できる均一成
長の中に見られる成長縞は後者にあたると考えられる。

結晶先端の成長速度は、Table 3-1 に示すように均一成長が最も大きく、その次に
同心円、樹枝状結晶となっている。結晶成長の駆動力は、化学ポテンシャルの差で
あり、これは過飽和度と対応している。

Table 3-1 The growth rate of crystal front.

	Homogeneous growth	Target Pattern	Viscous Finger
Growth rate(mm/min.) (Temp. 21℃)	0.45	0.36	0.12

本実験系では溶媒が蒸発して、結晶とその周りの環境（溶液）相が熱力学的に非
平衡の状態にあり、このような非平衡状態で形成される結晶形を成長形（平衡形と
の違い）という。このような条件では、上記のような結晶形の分岐現象が起こると
考えられる。この動的特性を扱うとき、物質や熱の輸送の問題が重要である。（三
種の結晶パターンでは、円形に成長する場合は最も簡単と思われる。この場合、結
晶成長の全過程が溶質（アスコルビン酸）の拡散律速(diffusion control)であると考
えられる。界面で、環境相と結晶相とが、常に熱力学的な平衡状態にあると考えられ
る。）

3-2-3 結晶形のモデル化¹⁴⁾

これまで反応拡散系では、巨視構造としてBZ反応の同心円パターンがよく研究
されてきたが、このパターン構造は limit cycle または化学反応波(Chemical wave)で
あり、時間と共に進行し静止構造ではない。BZ反応をゲル中で反応させるなどし

て空間静止構造をつくる試みもなされているが、限界がある。その点、本実験系は巨視的な空間静止構造と言うべきものである。しかもこの実験系は、簡単な実験系であるからこそ、メカニズムが物理的に理解しやすく研究対象としても大変優れている。

筆者が発見したこのアスコルビン酸の結晶形分岐に注目し、筆者と連絡を取りながら現在さらに研究とそのモデル化を進めている北大電子科学研究所のグループが、周期的結晶生成に対して数理モデルを提案している⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。その例を次に示す。

$$\tau \frac{\partial \phi}{\partial t} = \varepsilon^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \phi(1-\phi)(\phi - 1/2 + m(c))$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \psi_{diff}[\phi, v, p] = \Psi_{dissipation}[\phi, p] - e(\phi, p) + \frac{\partial(\phi c)}{\partial t}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -F(\phi, p, q, r)$$

$$\frac{\partial r}{\partial t} + \Psi_{diff}[\phi, v, r] = \Psi_{dissipation}[\phi, r] + F[\phi, p, q, r]$$

ϕ : a phase field , p, q and r :メタノールの密度、静止したアスコルビン酸と移動するアスコルビン酸

v : 空間容量、 $c = r + q$: アスコルビン酸の密度

このコンピューターシミュレーションによって、同心円構造を再現している。

3-3 結語

アスコルビン酸溶液の室温下での結晶生成は、湿度によって周期的同心円パターン、樹枝状結晶、均一結晶成長の3つのパターンに分岐することがわかった。また

同心円生成はメタノール以外のアセトン、2-プロパノールなどの溶媒でも、ある条件で観察された。これは湿度の違いによって溶液中に取り込まれる水蒸気量に差を生じて、溶液の粘性や蒸発速度が変化するためと考えられる。これにより界面成長カインेटィクス、溶質の拡散流、熱伝導による潜熱の排除の3つの過程が相互作用して、このような結晶形の分岐を生じることが分かった。

上記の同心円生成は一定条件下で起こる同心円形成であり、溶媒が蒸発する非平衡下で起こる自発的パターン形成である。また結晶生成後、パターンは動くことなく固定される空間静止構造である。

結晶形の分岐に関してはまだ未知の部分が多い。今回、溶液を室温下に放置するだけの簡単な実験で、様々な結晶パターンが形成されることがわかった。また室温下なので結晶の生成過程を顕微鏡でその場観察することが可能である。

同心円の秩序構造を示すものとしては、リーゼガング環 (Liesegang Ring)¹⁷⁾ やペロゾフ-ジャボチンスキー (Belousov-Zhabotinsky) 反応がよく知られている。これらは化学反応系における秩序構造として盛んに研究されてきた^{17) 18) 19)}。

本実験はこれらの実験に比べて特別な試薬や装置も必要とせず、実験系も大変簡単である。非平衡下におけるパターン形成として議論できる実験系であり、現在も物理や情報数理研究グループがこの実験系の研究を継続している。その点で筆者の発見は非実験系の研究者にも大きなインパクトを与えた貴重な研究である。

3 - 4 参考文献

- 1) 福永勝則、第4回非線形反応と協同現象シンポジウムポスター発表(1994)
- 2) 福永勝則、化学と教育、44、548(1996)
- 3) 吉川研一監修、中田聡、福永勝則、金田義亮、"ダイナミックな現象を科学する"、産業図書(1996)
- 4) R.F. Liesegang, Phot. Arch.,21,22(1896)
- 5) K. Iwamoto, S. Mitomo and M. Seno, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55,709(1982)
- 6) 三友俊一、岩元和敏、化学と教育、33、434(1985)
- 7) K. IWAMOTO, S. MITOMO and M. SENO, J. Colloid & Interface Sci.,102,477(1984)
- 8) A. Toramaru, K. Ito and S. Kai, Forma,6,247(1991)
- 9) Stefan C. Muller, Shoichi Kai, John Ross, Science.216,635(1982)
- 10) Stefan C. Muller, Shoichi Kai, John Ross, J. Phys. Chem.,86,4076(1982)
- 11) K. Iwamoto, S. Mitomo, J. Fukide, Bull. Chem. Jpn.,55,709(1982)
- 12) 黒田登志雄、"結晶は生きている"、サイエンス社(1990)
- 13) 大川章哉、"結晶成長"、掌華房(1989)
- 14) 三村昌泰、数理科学、395、58(1996)
- 15) 小林亮、上坂美花、山口智彦、研究会：リーゼガング現象とそれに関連した沈殿構造形成 "アスコルビン酸の振動的成長について" 発表(九州大学)(2001年12月)
- 16) H. Uesaka, R. Kobayashi, PATTERNS AND WAVES, "Pattern Formation in the Crystallization of Ascorbic Acid",ポスター発表(Leiden University)(2001年9月)
- 17) 甲斐昌一、山田知司、山崎秀樹、岩鉦 特別号、27(1989)
- 18) D. Fein, P. Ortoleva, W. Scalf, S.Schmidt and M. Wolff, J. Chem. Phys.,68,27(1978)
- 19) M. Flicker, J. Ross, J. Chem. Phys.,60,3458(1974)

第4章 ポリピロール薄膜の電気化学振動現象のセンシング素子（味覚センサー）への展開

4-1 緒言

導電性高分子は、ノーベル化学賞を受賞された白川博士のポリアセチレンの発見以後、1970年代後半から急速に開発が進められてきた機能性高分子である¹⁾。特に電解重合法による簡単なプロセスで良質の膜を作れるようになったこと、また重合時に電解質をドーピングすることにより高導電性を示す導電性ポリマーの製作が可能になったことで様々な機能性電極が作製されている。その中でポリピロールは、1979年、Diazによって合成されて以来、多くの注目を集めてきた^{2) 3)}。

金メッシュ薄膜電極上にピロールを電解重合して導電性ポリピロール薄膜を形成させ、これを2つのセルの間に隔膜として設置しポリピロール膜を作用極として一定電位を印加すると電流振動が発生することが報告されている^{4) 5) 6)}。これは電位印加に伴って起こるポリピロール膜へのイオンのドーブ、脱ドーブに基づく電流振動現象である。振動現象は生体系が情報伝達に利用していることや、同時に多次元の情報を伝達するための手段として極めて興味深い。そこで電流振動現象を利用した生体系の情報伝達類似の新しい多次元情報伝達素子構築の可能性を検討した。

本研究では電流振動を dI/dt vs. I のアトラクター表示によるパターン認識によって、各種酸や塩基、糖やアルコール、更に苦み物質を加えたときの電流振動の変調をパターン変化として捉えることにより、1つのセンサーによって多種類の物質を認識するセンサーとしての特性を確認した^{7) 8)}。これは生物の行っている情報処理に近いものであり、これまでになかった新しい自励発振型^{9) 10)}の非線形センサーとしての可能性を示した。

4-2 従来の化学センサーの原理と本センサーの特徴

従来の化学センサーは、感応部の目的物質に対する選択性を高め、その濃度に対応して出力される線形応答を利用したものである。すなわち濃度を直流電圧や電流に変換し、その値から未知濃度を知ろうとするものである。pHメータなどは、その代表的なもので水素イオン濃度によって生じた起電力を検量線によりイオン濃度に変換し、pHを求める。

従来の線形センサーとは全く違ったタイプのセンサーとして近年DOPHなどの合成脂質膜や triolein を注入した membrane filterを使った自励発振による興奮性人工脂質膜を使った研究もされている^{11) 12) 13) 14)}。しかしこれらの系は、膜の再現性という点で大きな課題がある。

本実験系のセンサーは、同じく人工膜による発振型の非線形応答^{16) 18)}を利用したものであるが、再現性のよい電極を作ることに成功した。これに酸や糖、アルコール、苦味物質を加えると振動波形や振幅、振動数が変調を起こす。この変化を、 dI/dt vs. I のアトラクター表示をすることにより、多種類の物質を1つのセンサーでアトラクターのパターンとして認識することを試みた。生物は、化学物質を生体膜で神経インパルスとして認識しているが、本センサーは生物と同じ非線形応答を利用した生物センサーを指向するものである。

4-3 非線形振動のアトラクター表示

時間軸に対して変位が規則的に振動する系を、Fig.4-1に示す。線形の非減衰自由振動系の場合、変位 I に対してその微分 dI/dt をプロットすると、円形または楕円形の周期アトラクターになる。一方、減衰振動では、変位 I に対する dI/dt のアトラクターは、次第に中心の一点に収束するポイントアトラクターになる¹⁷⁾。

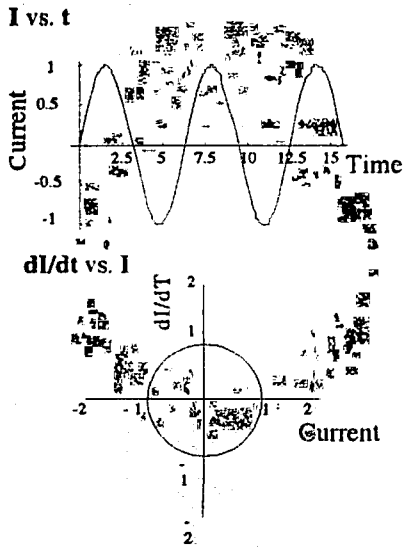
Fig.4-1 Attractor expression of non-linear oscillations

- 目的: ○ 振動の規格化
 ○ 変調振動(検出物質)の符号化

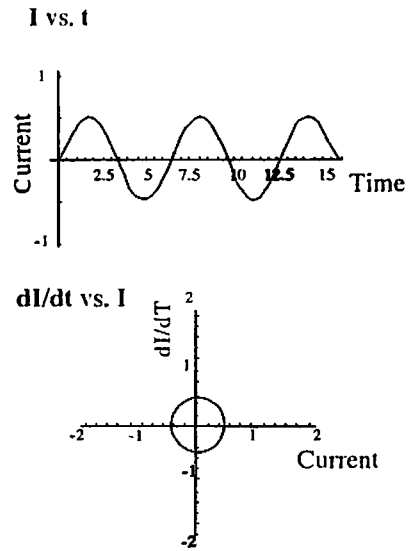
変換: Oscillation data (Current vs. Time) → attractor expression (dI/dt vs. I)

Example

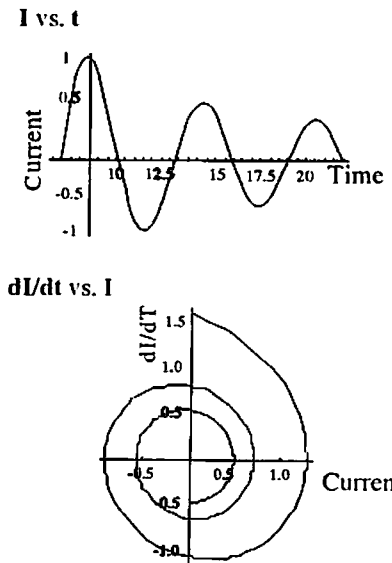
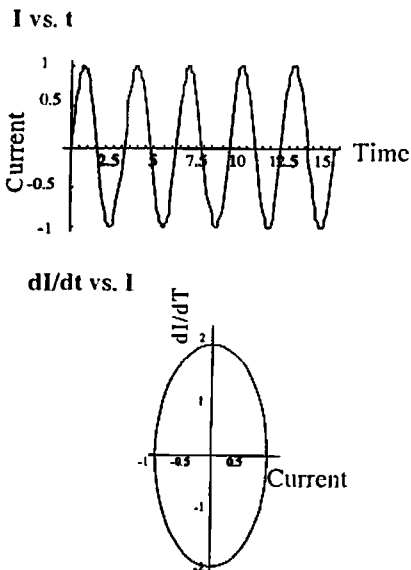
基本振動



振幅 1/2



振幅の減衰



自然界で見られる振動は、ほとんどが非線形振動である。特に電気化学系は非線形特性を強く持つ。これは電極表面での化学種の拡散や吸脱着、溶液の対流などがあり、これらが電気化学的非線形性を作り出す要因になっているためである。よって本実験系の電流振動は非線形系であり、そのアトラクターは、歪んだ楕円をしている。しかも数時間一定の振動が得られる。代表的な振動とそのアトラクターの例を、Fig. 4-2に示す。この振動系に味覚物質を入れると振動の変調が起こり、アトラクターのパターンが変化する。このパターン変化と全体のパターン認識から味覚物質の判別や濃度を知る方法を検討した。

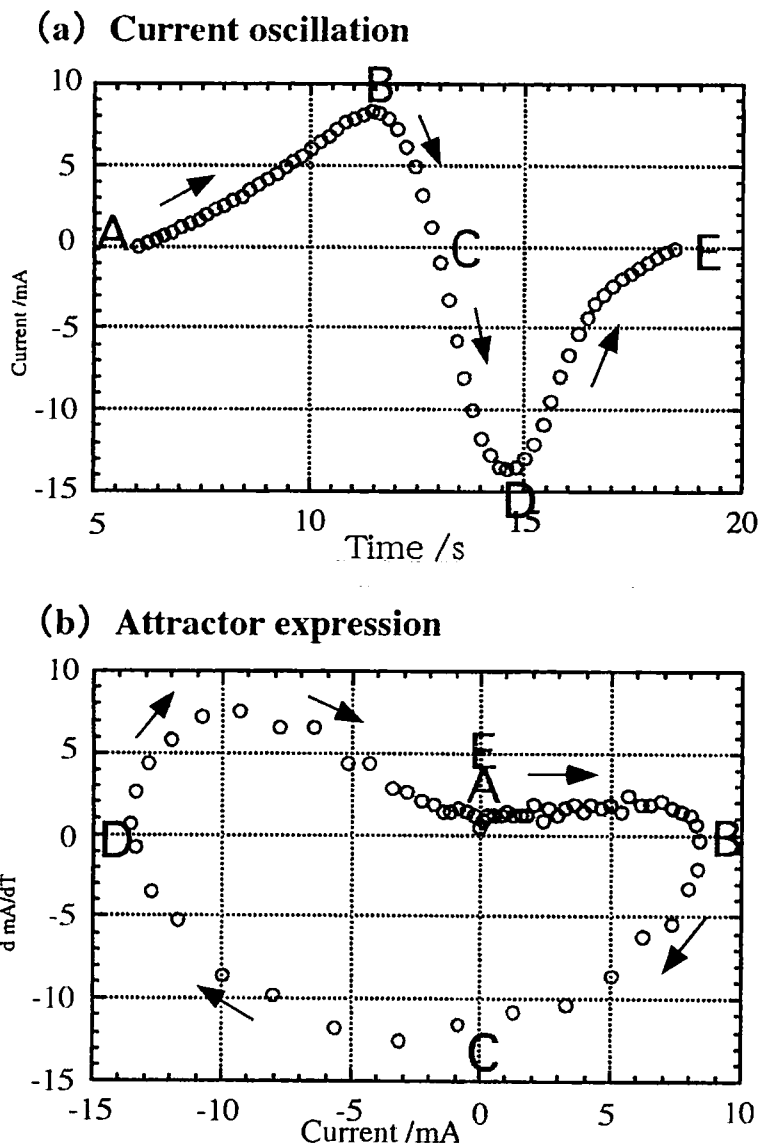


Fig.4-2 Current oscillation (a) and its Attractor expression (b)

4-4 実験

4-4-1 試薬および電極

Pyrrrol ピロール $C_4H_5N = 67.09$

空気酸化を受けるので本実験室にて定期的に蒸留したものを使用

塩化カリウム $KCl = 74.55$

過塩素酸 $HClO_4 = 122.44$

塩酸 $HCl = 36.55$

硫酸 $H_2SO_4 = 98.09$

酢酸 $CH_3COOH = 60.05$

水酸化ナトリウム $NaOH = 40.0$

すべて試薬特級を使用した。

金メッシュ電極 code : G1000 HS-G3,type : G100HS

(1000 lines per inch,ca.25 μ m pitch,3.05mm diameter,SPI Slim Bar Grids)

E.M.SPECIMEN SUPPORT

Pt-wire $\phi 0.05$ mm (株) ニラコ

銀ペースト ドータイト、Type D-550 藤倉化成 (株)

シリコーン クリア、東芝シリコーン (株)

金メッシュ電極の取り付け

- (1) 厚さ0.35mmアクリル板をFig.4-3のように加工する。
- (2) 金のミニグリッドの端に0.05mm ϕ のPt-wireを銀ペーストで接着する (Fig.4-3)。
- (3) (2)の金メッシュをアクリル板の穴の部分にエポキシ樹脂で接着固定する (Fig.4-4)。

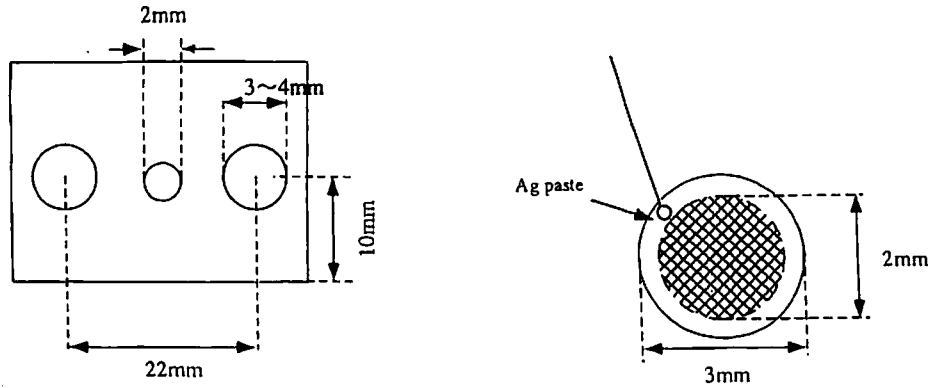


Fig.4-3 Schematic illustration of acrylic resin and Au minigrids,1000 mesh.

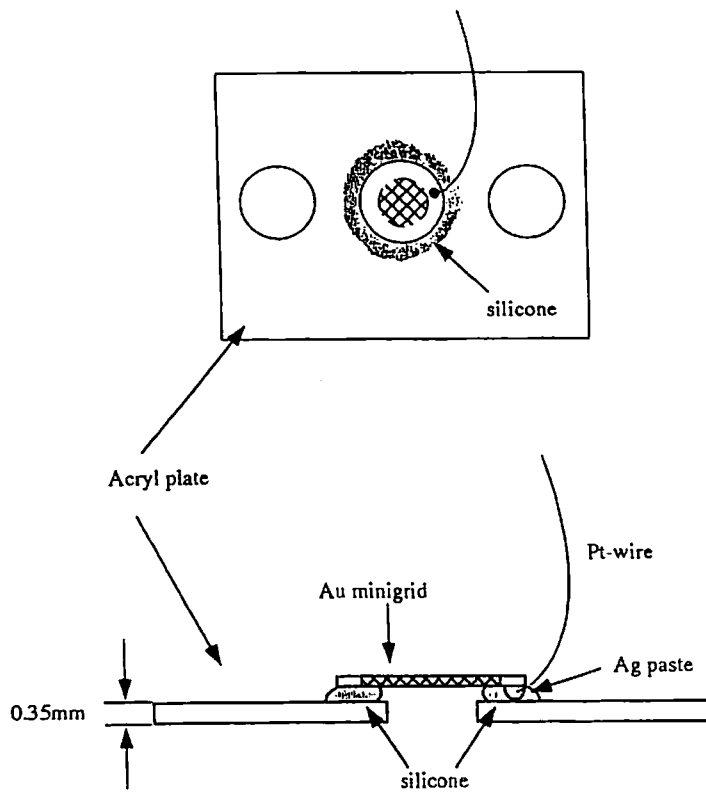


Fig.4-4 Schematic illustration of Au minigrids.

対極には Pt-plate を用いた。使用前にはバーナーで加熱して有機物を酸化処理した。参照電極は、研究室で作製した Ag/AgCl 電極を用いた。内部液は飽和塩化カリウム溶液であり、使用前に電位を確認して使用した。

自己組織化単分子膜修飾金メッシュ電極の作製

ブタンチオール修飾電極は 20 μ M ブタンチオール水溶液に金メッシュ電極を 5～20 分間浸漬することによって作製した (Fig. 4-5)。

4-4-2 電解重合ポリピロール薄膜の製法と取り付け方

ポリピロールの平均重合度は放射性同位体を使った実験から 100～1000 といわれる¹⁸⁾。重合反応は Fig. 4-6 のようにピロールの α 水素がプロトンとして脱離することにより進行する。またポリピロールは、ドナーをドーピングすることによって高い導電性を示す¹⁹⁾。ドーパントとして KCl 溶液を用いた。金グリッドは、重合前、ピスタ中で超音波 4 分洗浄後、ミリQ水でよく洗浄した。その後、金メッシュ (1000 lines/inch) 電極をテフロン製のセルに挟み、これを作用極として支持電解質 0.1 M KCl 溶液を含む 0.1 M ピロール溶液中で 700 μ A で定電流電解を行い電気量 1 C を流した。するとピロールが金表面に電解重合し、メッシュは一面黒色のポリピロール膜で覆われる。このように 0.1 M KCl 支持電解質水溶液中で定電流電解によって、金グリッドを支持体とした導電性高分子であるポリピロール膜を得た。これをミリQ水で 3 回洗浄した後、解体して測定用の同型の別のセルに取り付け、測定液の KCl 溶液で 3 回共洗いした後、新たに溶液を入れて測定した (Fig. 4-7)。

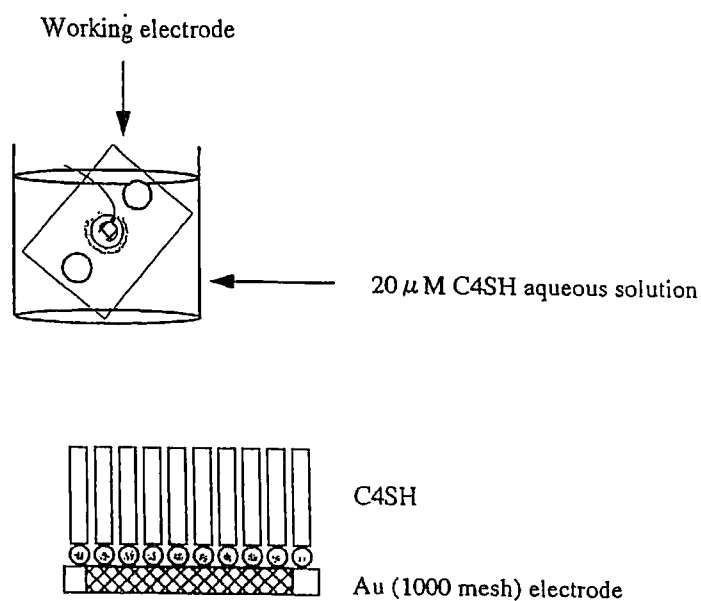
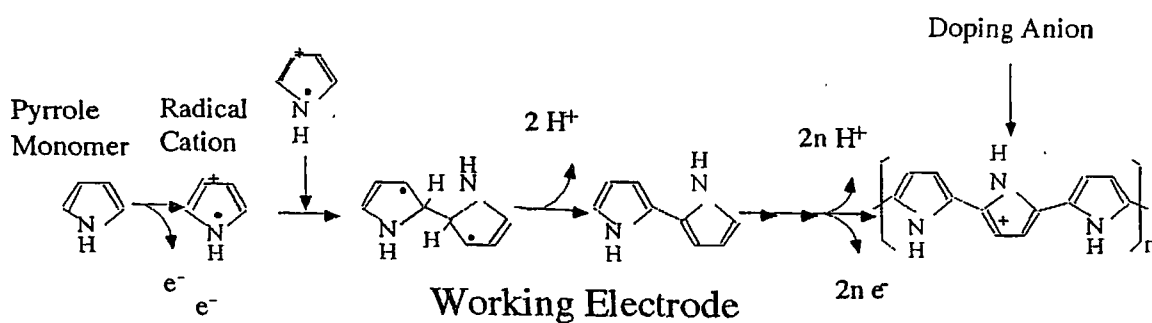


Fig.4-5 Preparation of modified Au(1000mesh) electrode and illustration of Au electrode modified with butanethiol.



Sample	: 0.1 M Pyrrole
Solution	: 0.1 M KBr , KCl
Reference Electrode	: Ag/AgCl
Counter Electrode	: Pt - plate
Working Electrode	: Au (1000 mesh/inch, 3.05 mm ²)
Current density	: 5 mA/cm ²

Fig.4-6 Reaction scheme of electropolymerization of pyrrole and experimental conditions.

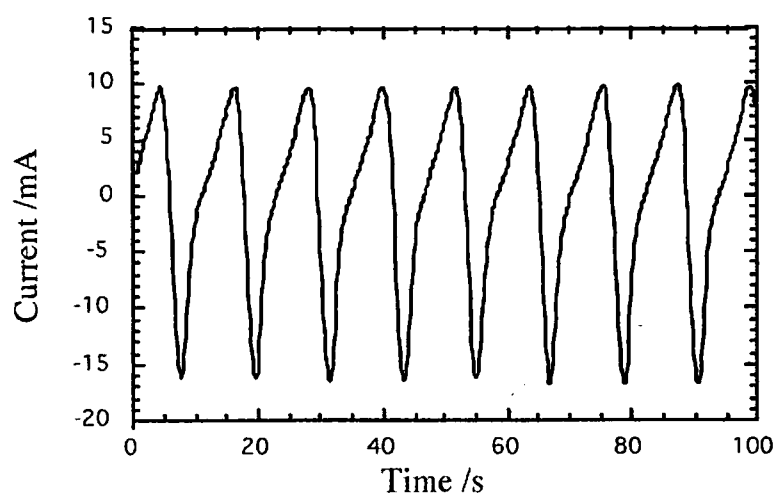
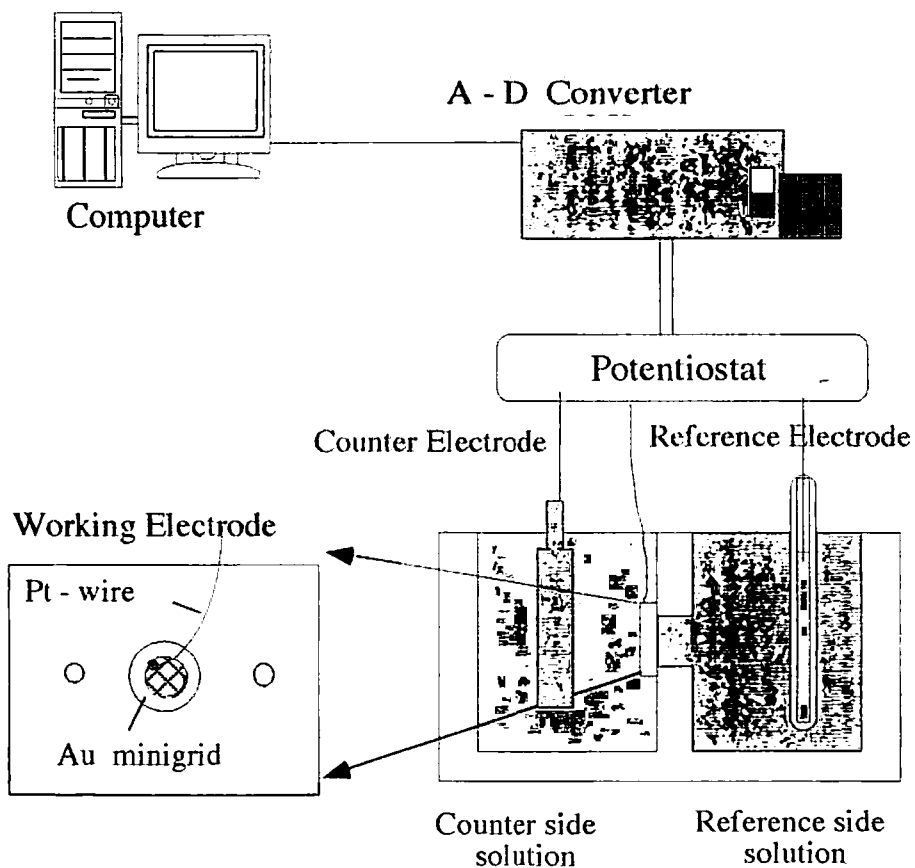


Fig.4-7 Schematic illustration of the system and current oscillation observed in PPy/C4SH membrane at 0V vs. Ag/AgCl in 0.1M KCl(reference side) and 1M KCl(counter side)

このポリピロール薄膜を作用極として、参照電極である $\text{Ag} - \text{AgCl}$ 電極に対して、一定電位を印加すると、図のような規則的な電流振動が観察される。次に対極側に味覚物質を入れると振動波形に変化が起こる。この変化をアトラクターのパターンとして認識することを試みた。

ポリピロール膜形成時の制御因子としては、重合電圧が一番重要であることがわかった。重合電圧が 1 V 以下で、かつ安定した重合電圧のときは、性能のよい電極が得られた。重合が進むにつれて膜の導電性が増し電解電位は低下した。これは重合が進むにつれて電極の抵抗が小さくなるためと考えられる。この場合、安定した振動が約 2 時間続いた。定電流電解中、数 V から十数 V の電圧がかかることがあるが、この場合は重合がうまく進まなかったときで、このときは振動しないか、振動しても不安定で短時間で減衰した。これは、ピロールモノマーの酸化電位が、 1.2 V (vs. SCE) で、電解重合時の電位が高いと望ましくない副反応、例えば β 位での結合を引き起こす原因となるのではないかと考えられる。実験の結果、重合時の電位が高くなる原因として次の 2 つがある。この場合、高抵抗となるため電位が高くなることが分かった。

- (1) 溶液注入時に Au グリッド面に気泡が付着するため(絶縁性が増加するため)。
- (2) Pt wire の接触不良のため。

このことより、重合時、上の 2 つに注意をはらった。このように重合時の電圧がポリピロール重合膜の生成に大変重要であることを確認した。またピロールは空気酸化して着色するので定期的に減圧蒸留して使用した。酸化したものを使うと振動の振幅が小さかったり発振の持続時間が短かった。

電解重合後の膜の評価法には、光学顕微鏡ならびにラマンスペクトルを用いた。

4-4-2 測定方法

測定用セルに電解重合ポリピロール膜を挟んで隔膜とし、対極側に1 M KCl 溶液 1.5 ml、参照電極側に0.1 M KCl 溶液 1.5 ml を入れ、ポテンシオスタットで作用極と参照電極の間に一定電位を印加した。すると電流振動が観察され、数分後には安定した振動が得られた。

4-4-3 測定機器

- ・ Potentiostat PORARIZATION UNIT PS-06 TOHO TECHNICAL RESEARCH
- ・ X-Y Recorder X-Y RECORDER MODEL F-5C RIKEN DENSHI CO.,LTD
- ・ A-D Converter JJ-162ER NIPPON FILCON,CO.,LTD
- ・ COULOMB/AMPERE HOUR METER HF-201 HOKUTO DENKO CO.,LTD
- ・ CELL 脂質二分子膜（黒膜）作製用テフロンセル（サンツリー機工社製）

4-5 結果と考察

チオールで修飾していない電極に重合した電極の場合、約2時間で振動は減衰した。そこで膜の性能を上げるため、重合前に金メッシュを20 μ M ブタンチオール水溶液に5分間浸し、電極をブタンチオールで修飾したのち重合させると、4時間は安定な振動が得られるようになり、電極性能が大きく向上した。これはブタンチオールがあることにより、ポリピロールと電極との密着性がよくなり電極の性能が向上したためと考えられる。そこで以後は、ブタンチオールで修飾したものをを用いた。

ブタンチオール以外のチオフェノール(Thiophenol)やメルカプトプロピオン酸(MPA)、2-アミノエタンチオール(2-AET)では振動の著しい改善は確認されていない⁸⁾。

4-5-1 印可電圧を変えたときの振動

印加電圧を、 -0.3 V ～ $+0.3\text{ V}$ にして、その時の電流振動、振動数を求めた。その結果をFig.4-8A, Bに示す。図から分かるように、印加電圧の上昇と共に電流変化（振幅）、振動数ともに大きくなった。特に振動数はよい直線性を示した。これは電位が振動の駆動力になっているためと考えられる。

4-5-2 対極側、参照電極側のKCl濃度を同じ濃度にしたとき振動

対極側、参照電極側の両セルに共に同じ濃度のKCl溶液を入れて、 0.1 M ～ 1.0 M の範囲で変化させた場合について調べた。すると濃度の増加に伴って振動数は増加した（Fig.4-9）。この理由は、塩化物イオン濃度の増加によって塩化物イオンのドーピング、脱ドーピングの量と速度が増加するためと考えられる。このことから電流振動の駆動力は、塩化物イオン濃度も関係していると考えられる。

4-5-3 対極側のKCl濃度を変えた場合

参照電極側のKCl濃度を、 1.0 M 、または 0.10 M の一定濃度に保ち、対極側のKCl濃度を 0.10 M ～ 1.0 M に変えたときの電流変化、振動数を調べた。その結果をFig.4-10に示す。図から分かるように、 0.8 M までは対極側の濃度の上昇と共に振動数は大きくなったが、それ以上では、あまり変化しなかった。この理由も上と同様に塩化物イオンの増加によって塩化物イオンのドーピング、脱ドーピングの量と速度が増加するためと考えられる。そこで以後の実験では、対極側の濃度を 1.0 M に固定して実験を行った。

また上の例を塩に対する味覚センサーと見なした場合、塩濃度に対応して振動数が増加しているのは塩濃度に応答しているとみることができる。

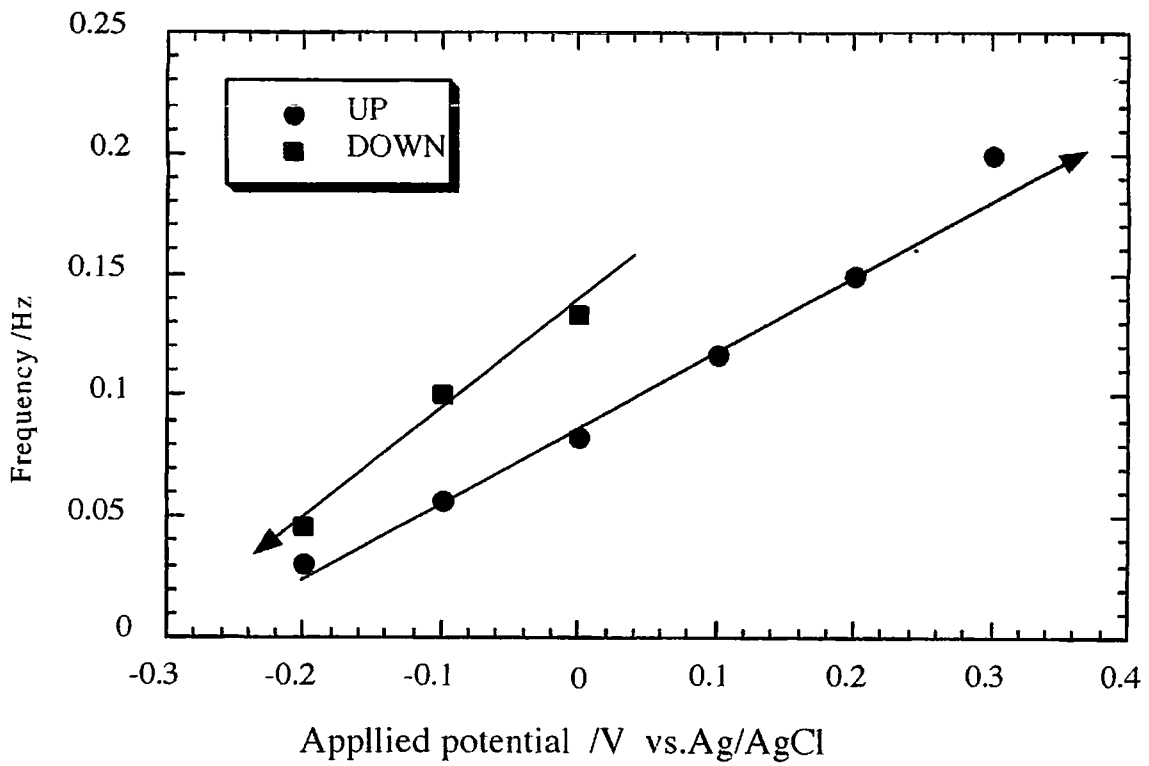


Fig. 4-8B Plot of frequency vs. applied potential.

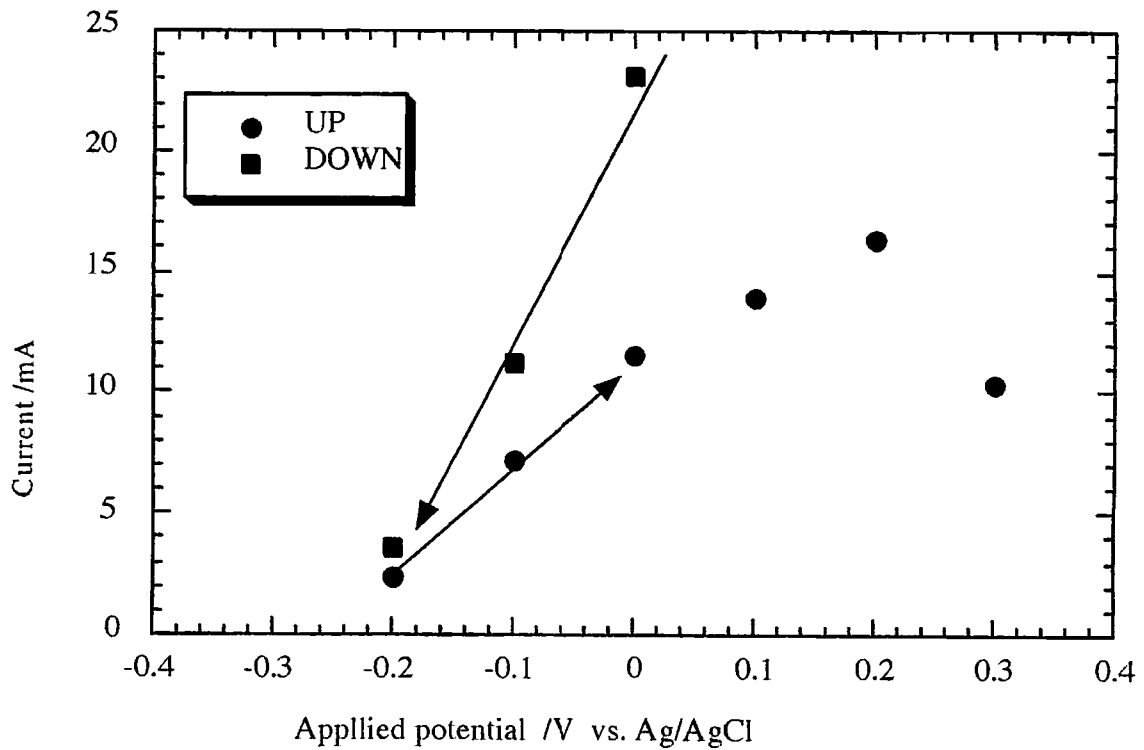


Fig. 4-8A Plot of current vs. applied potential.

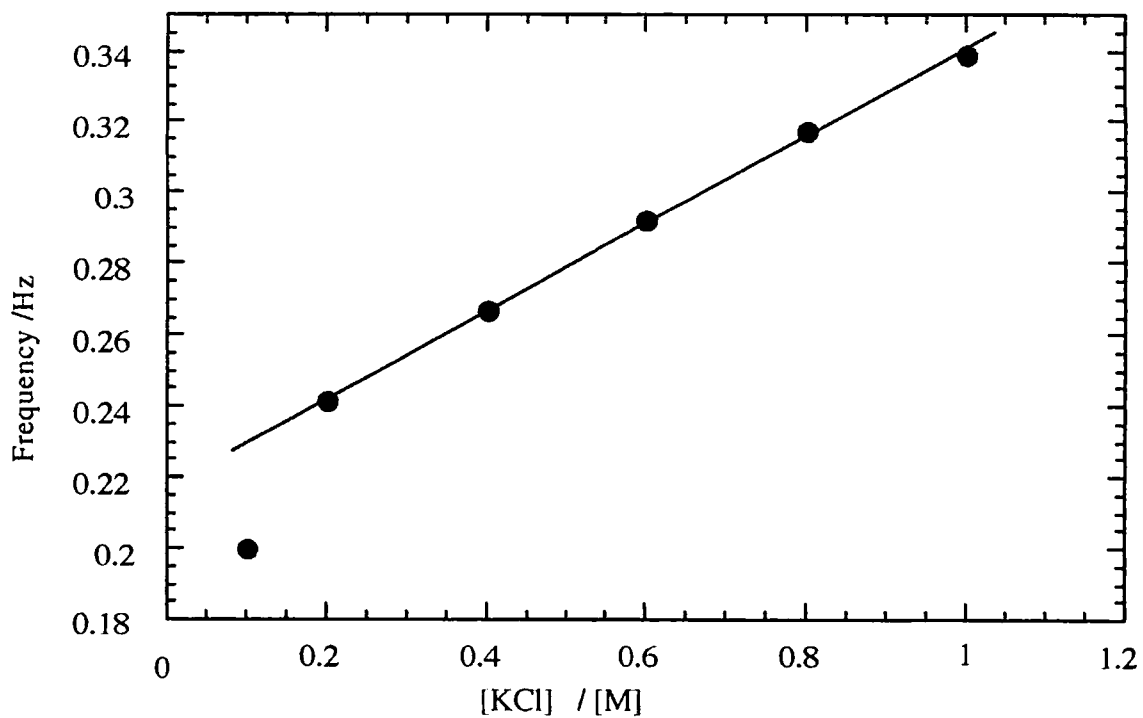


Fig. 4-9 Plot of frequency vs. KCl concentration.
 (Concentration on the counter side is the same as on the reference side)

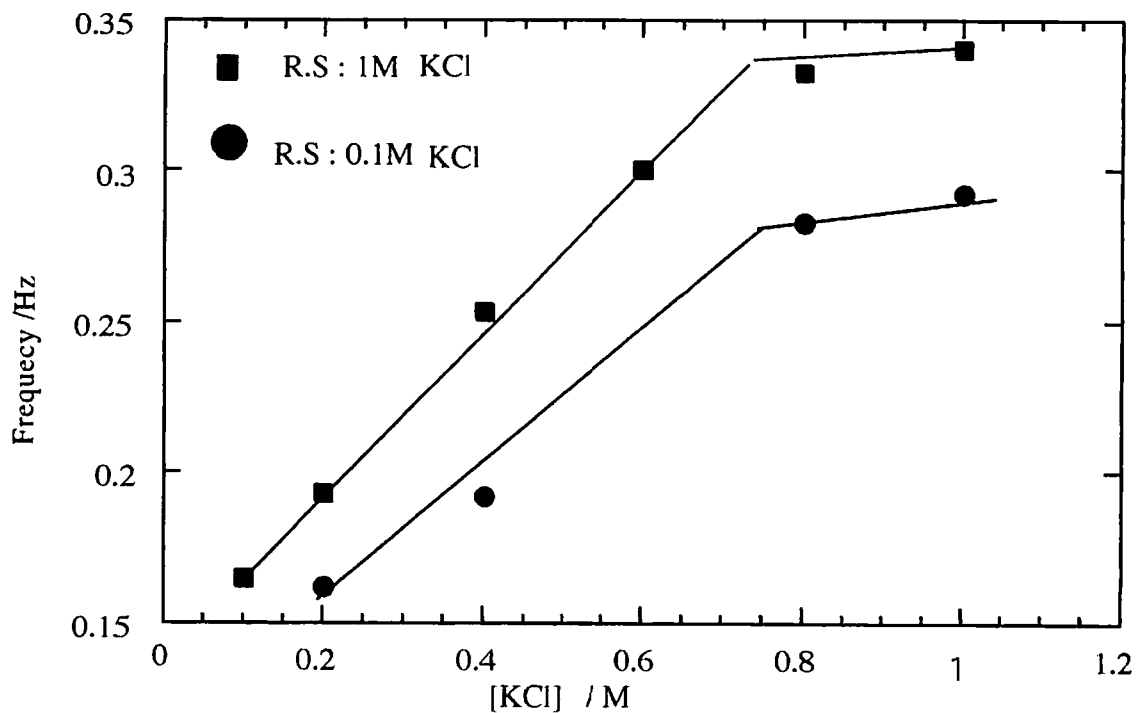


Fig. 4-10 Plot of frequency vs. KCl concentration in counter side.
 R.S : reference side

4-6 本実験系による味覚センサーとしての可能性

以上の実験から参照電極側に0.1 M KCl 溶液 1.5 ml、対極側に1 M KCl 溶液 1.35 ml を入れて振動が安定した後、対極側に各種溶液 0.15 ml を添加して振動変調の様子を波形やアトラクターのパターンから検討した。

4-6-1 酸に対する応答

Fig.4-11は、対極側に塩酸を添加したときのアトラクターである。酸の濃度は、拡散時の値である。添加する塩酸濃度が大きくなるにつれてアトラクターは横に広がり電流振幅が大きくなった。これが酸に対する応答の大きな特徴である。振幅の増加は酸の濃度に依存し、酸の濃度によってアトラクター表示のパターンに変化が見られた。また振動数は逆に小さくなった。図から分かるように塩酸濃度が大きくなるにつれて特にマイナス側の電流値が大きくなっていることが分かる。

Fig.4-12は、対極側に0.01 M の塩酸、酢酸、硫酸を加えたときのアトラクター表示である。塩酸以外の無機酸でも電流振幅が大きくなりパターンに変化が見られた。すなわち酸に応答するので、アトラクターのパターン認識により、ある程度の酸の判定と濃度予測の可能性が示された。

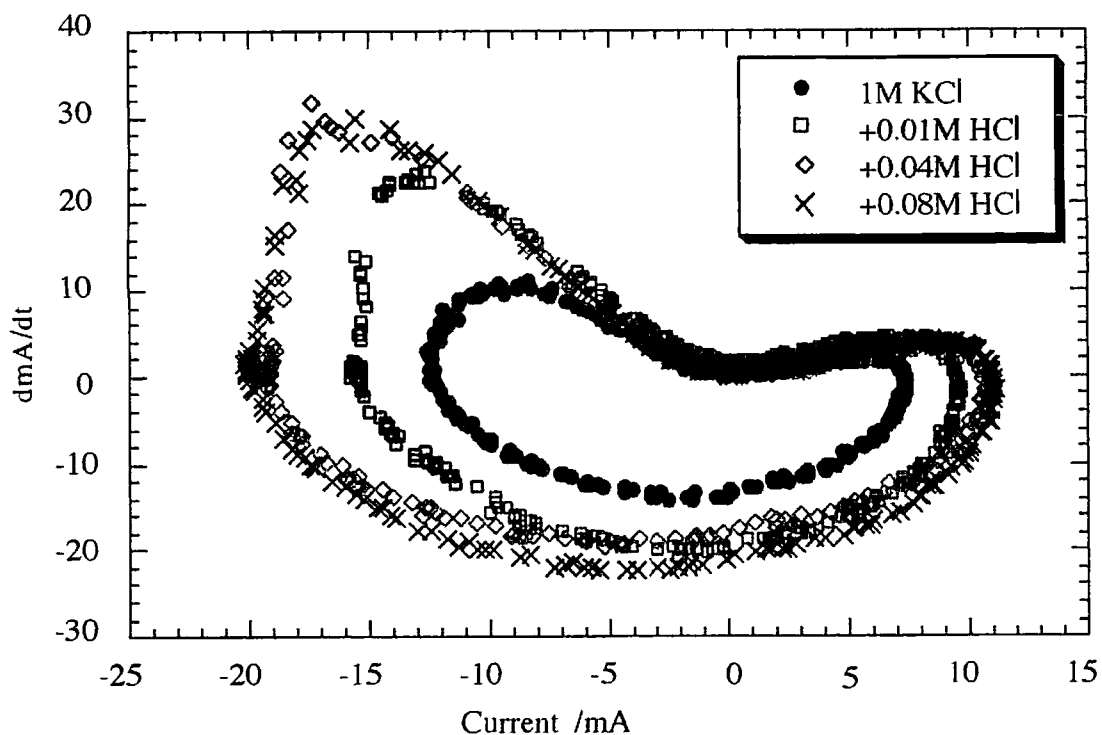


Fig.4-11 dl/dt vs. I curve in a KCl-PPy/C4SH/Au electrode at 0V vs. Ag/AgCl in 0.1M KCl(reference side) and 1.0M KCl(+HCl)(counter side).

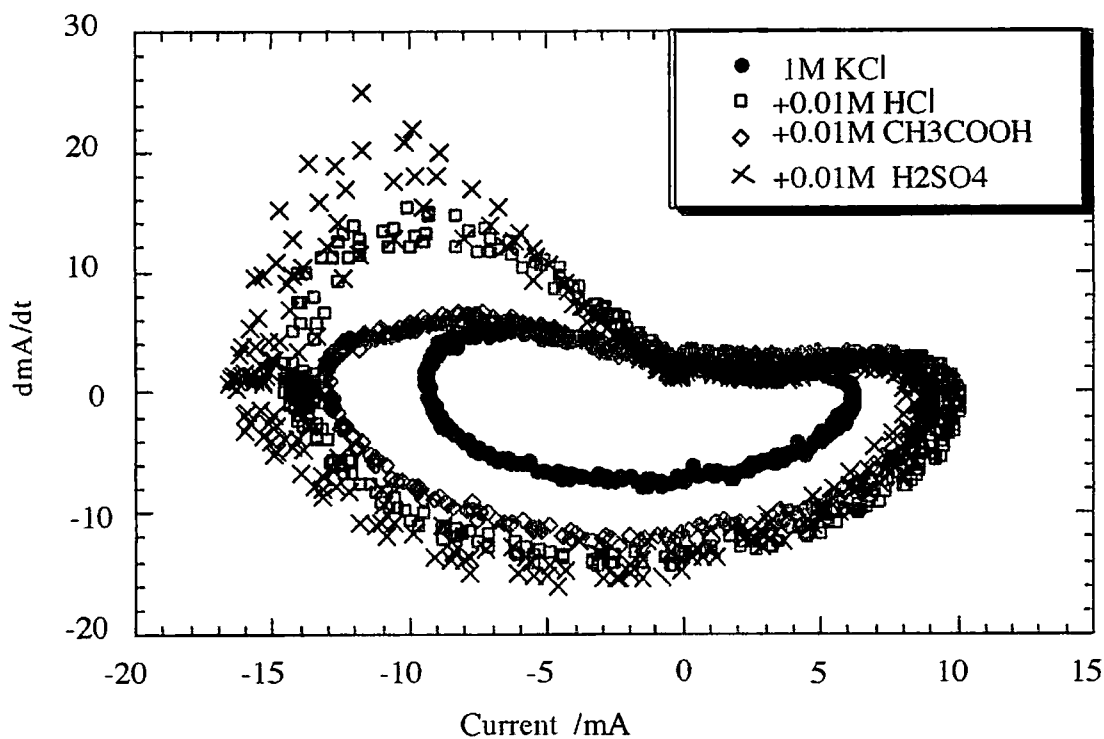


Fig.4-12 dl/dt vs. I curve in a KCl-PPy/C4SH/Au electrode at 0V vs. Ag/AgCl in 0.1M KCl(reference side) and 1.0M KCl(+acid)(counter side).

4-6-2 塩基に対する応答

pHの違いを確認するため水酸化ナトリウム水溶液を加えたときの変化をFig.4-13に示す。0.002~0.02M NaOH溶液ではほとんど振動およびアトラクターに応答は見られない。これから塩基には応答しないとみることができる。しかしそれ以上の濃度になると振幅や振動数が減少した。特に0.12Mでは急激に振動が減衰、停止した。同時に溶液の色が着色することから、アルカリによって膜の成分が溶け出し膜の構造が変化するためと考えられる。

以上の酸・塩基の添加の結果から、添加物質によってイオンドーピングと脱ドーピングが影響されることを示しており、膜に侵入性の物質やイオンの存在で、あるいは溶液の変化に伴って膜構造に変化を生じたためと考えられる。すなわち、膜透過性の大きなプロトン膜は膜のドーピング、脱ドーピングを容易にするのに対して、アルカリは膜を変性させて、イオンの出入りを妨害する等のことが考えられる。そこで更に様々な物質について電流振動挙動に与える影響を検討した。

4-6-3 アルコールに対する応答

アルコールについては、一般には電流振幅の減少傾向が認められた。Fig.4-14から分かるようにその減少の様子はアルコールの種類によって異なり、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールでそれぞれ応答に違いが見られた。特に1-プロパノールと2-プロパノールでは大きな違いが見られた。おそらくアルコールが膜の特性を変化させて、イオンのドーピング、脱ドーピングを抑制したものと考えられる。

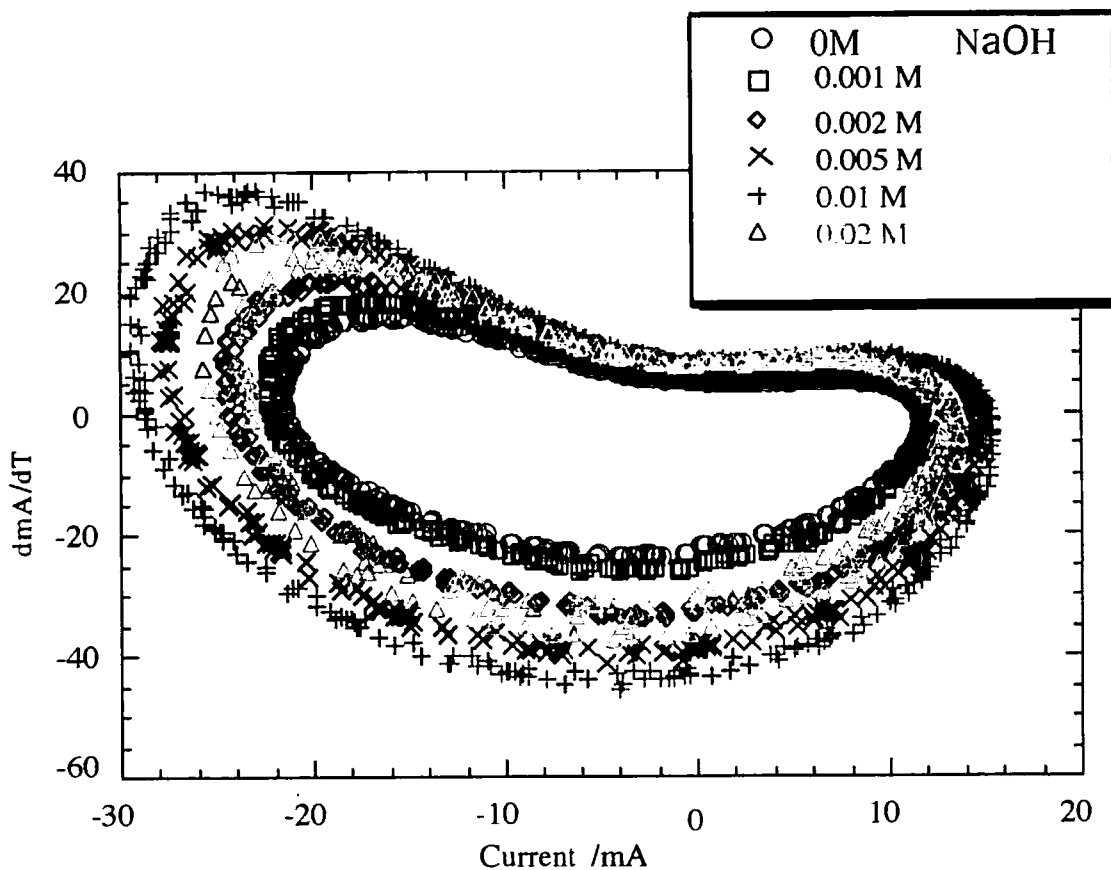


Fig.4-13 dl/dt vs. I curve in a KCl-PPy/C4SH/Au electrode at 0V vs. Ag/AgCl in 0.1M KCl(reference side) and 1.0M KCl(+NaOH)(counter side).

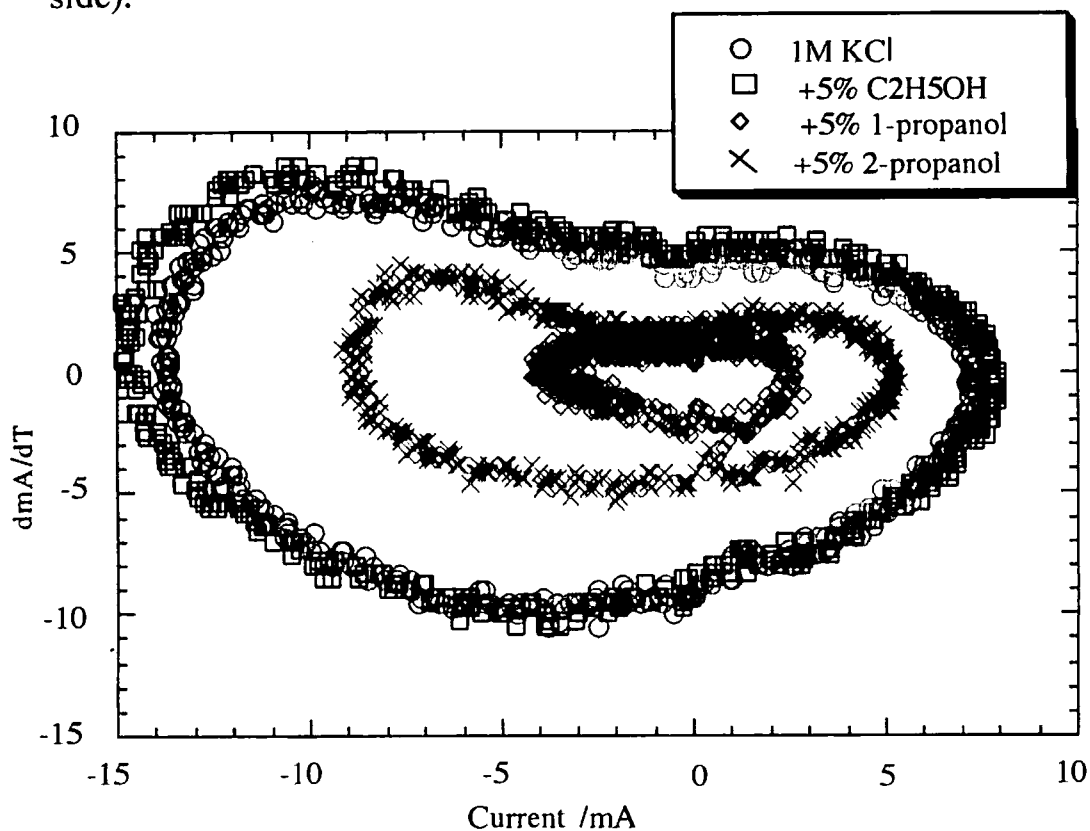


Fig.4-14 dl/dt vs. I curve in a KCl-PPy/C4SH/Au electrode at 0V vs. Ag/AgCl in 0.1M KCl(reference side) and 1.0M KCl(+alcohol)(counter side).

4-6-4 有機酸や糖、苦味物質に対する応答

クエン酸、リンゴ酸、アスコルビン酸を加えたときの変化をFig. 4-15に示す。無機酸と同じく、有機酸でも濃度が大きくなると電流振動も大きくなった。次に糖としてグルコース、スクロース、ラクトースを加えたときの変化をFig. 4-16に示す。どの場合も糖を加えると振動の振幅は小さくなり、濃度が大きくなるとその傾向は更に増した。キニーネ、没食子酸、タンニン酸などの苦味物質を加えたときの変化をFig. 4-17に示す。この場合も振幅が濃度増加と共に減少した。糖や苦味物質の場合、これらの物質が膜に吸着して膜表面の特性を変化させてイオンのドーピング、脱ドーピングを抑制することが考えられる。しかしその物質の構造の違いを反映してその抑制挙動は必ずしも同じではなかった。

4-6-5 酸と糖、苦味物質の混合物に対する応答

クエン酸とキニーネ、クエン酸とグルコース、キニーネとグルコースの各混合物質を加えたときの変化をFig. 4-18に示す。

クエン酸と糖の混合物の場合、電流振幅は初めは酸の影響を受けて増加するがやがて、時間の経過と共に糖が膜表面を覆うことでイオンのドーピング、脱ドーピングを抑制し、電流振動が徐々に減少していく様子が捉えられた。

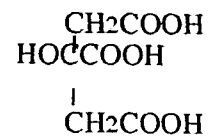
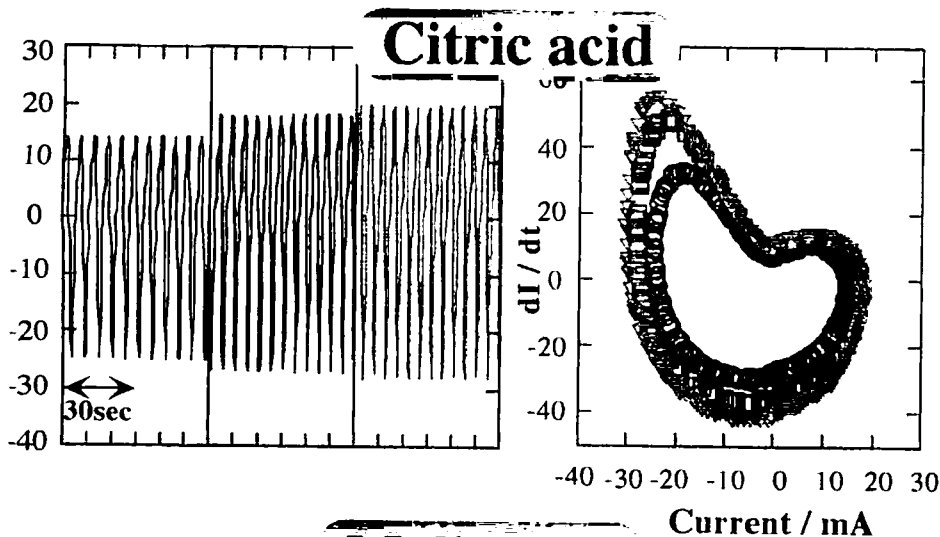
クエン酸とキニーネの混合物では、同じく初め酸の影響で電流振幅が増加するが、グルコースのときより減少に時間がかかる。これはグルコースとキニーネの吸着状態の違いが反映していると考えられる。

次にキニーネとグルコースの混合物では、添加と同時に振幅は小さくなる傾向を示した。これは共に電極表面に吸着することが影響していると考えられる。

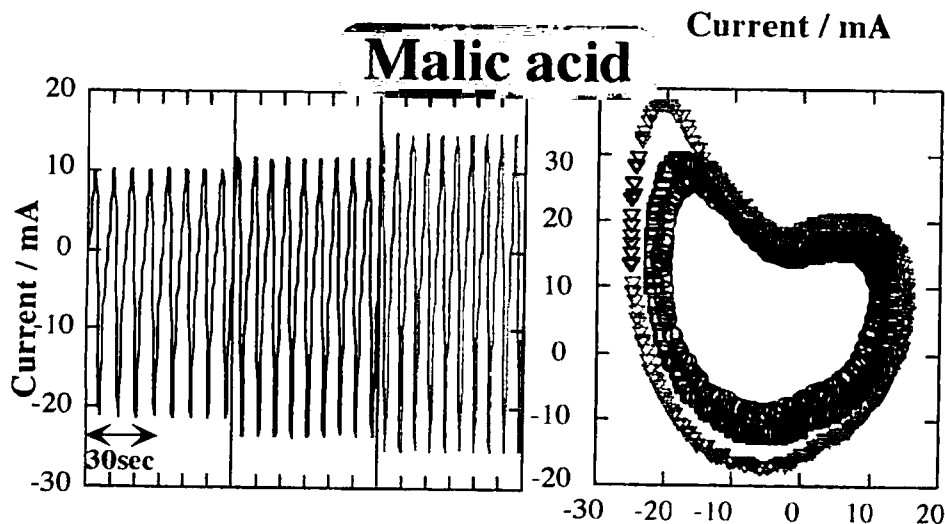
このように、電流振動は膜の状態や共存物質によるイオン透過性の変化などを反映して変化するものと考えられる。

Organic acid

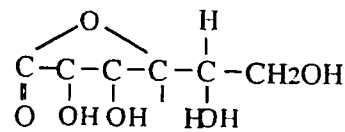
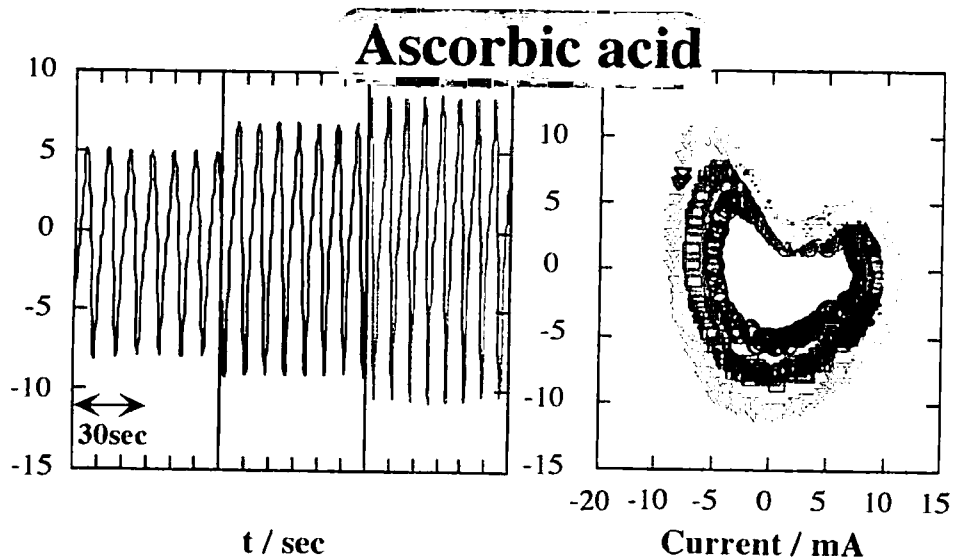
Blank
0.01 M
0.05 M



Citric acid



Malic acid

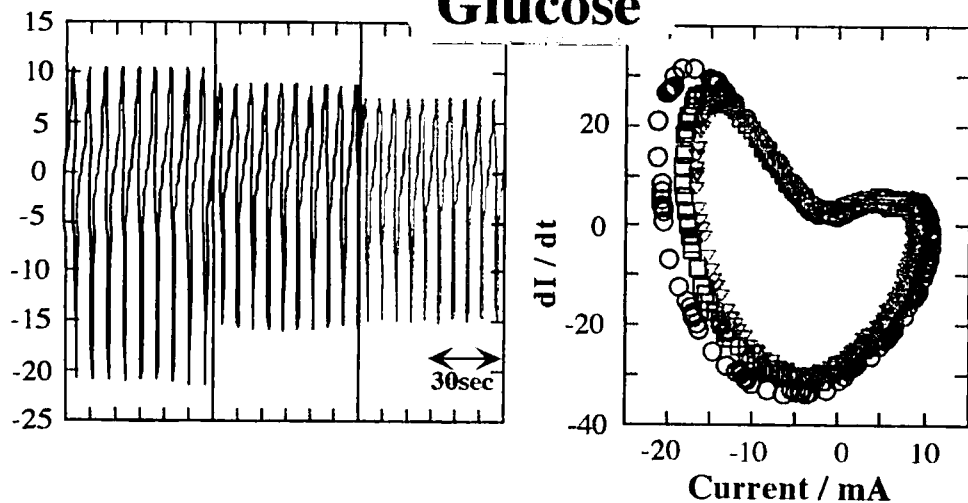


Ascorbic acid

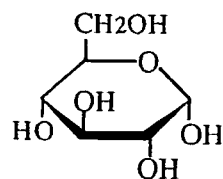
Figs. 4-15 Change of current oscillation with addition of various organic acids in counter side solution for a PPy / Au electrode at 0 V in 0.1 M KCl (reference side).

Sugar

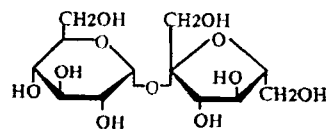
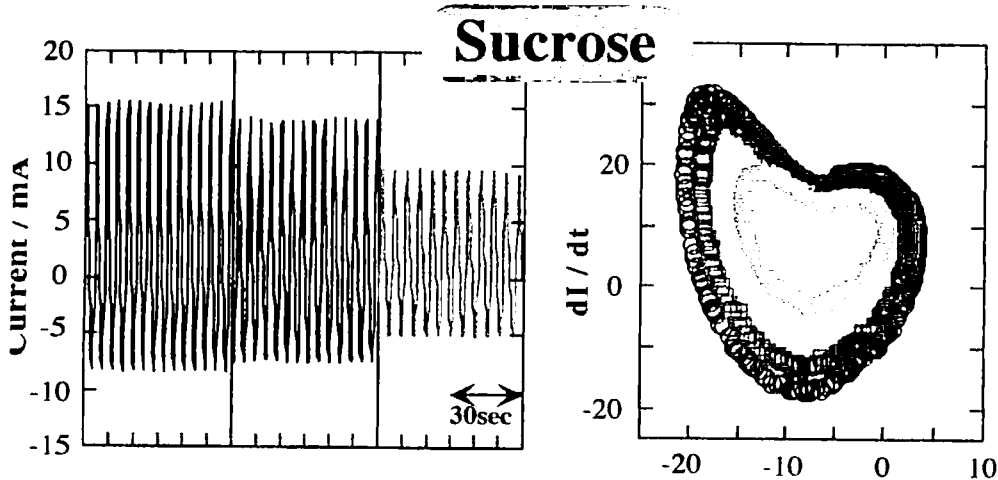
Glucose



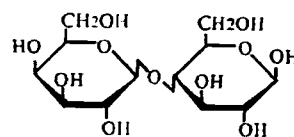
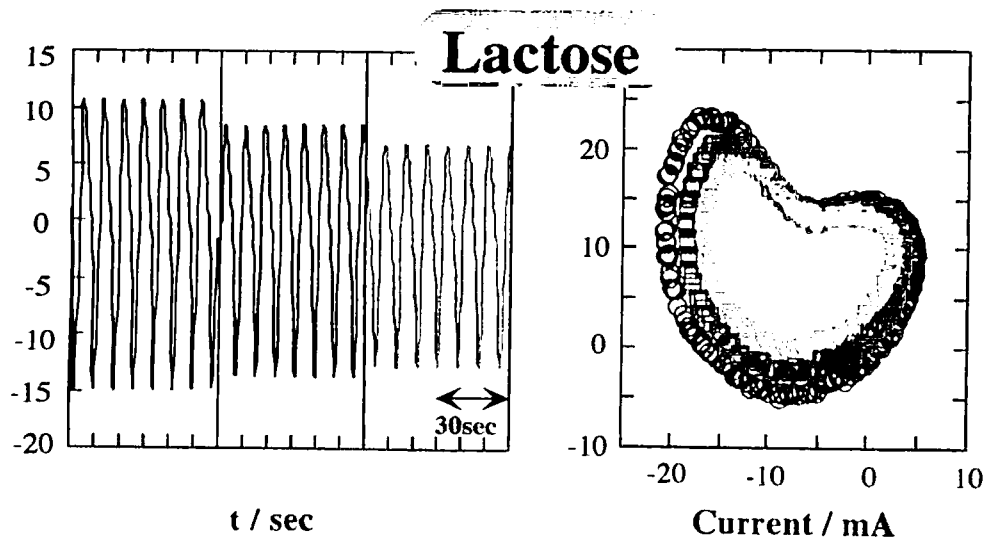
Blank
0.01 M
0.05 M



Glucose



Sucrose

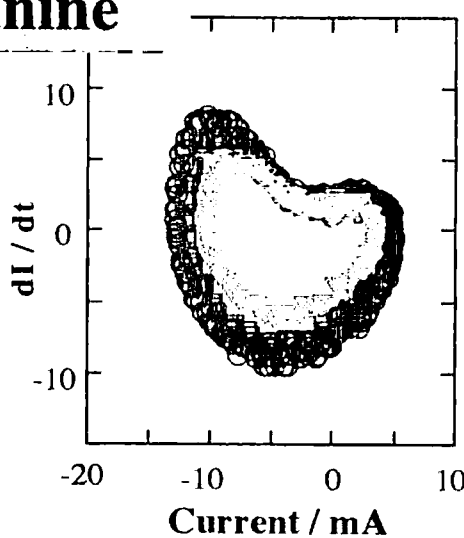
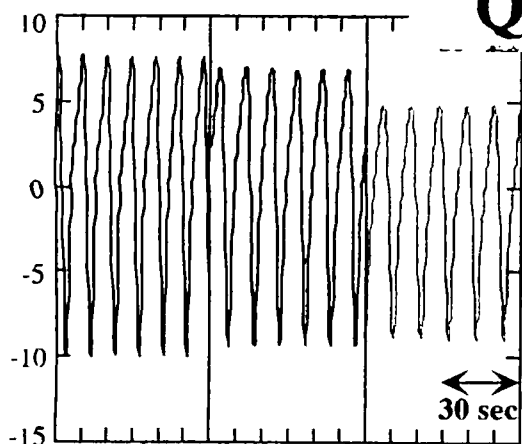


Lactose

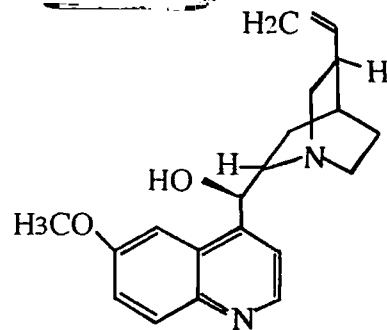
Figs. 4-16 Change of current oscillation with addition of various sugars in counter side solution for a PPy / Au electrode at 0 V in 0.1 M KCl (reference side).

Bitter

Quinine

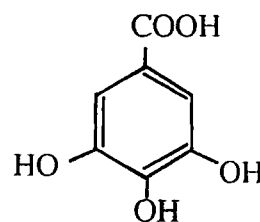
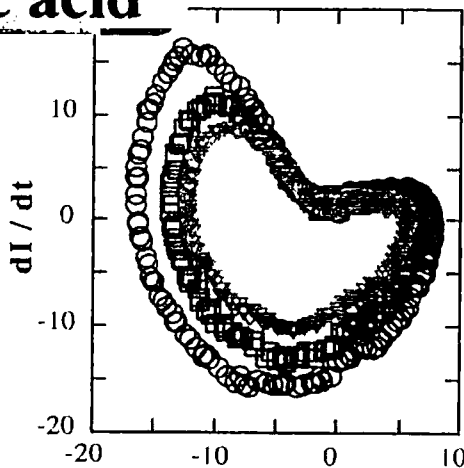
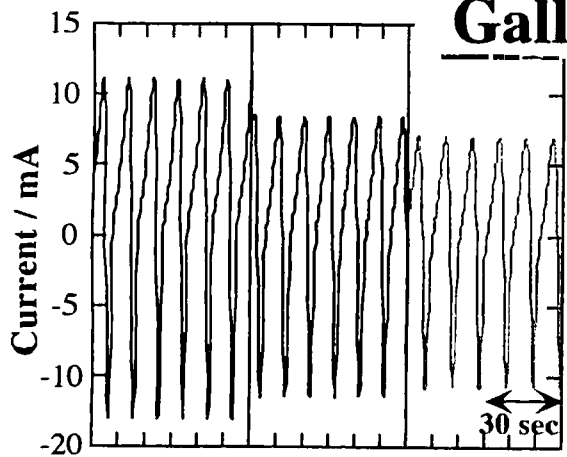


Blank
0.15 ml
0.30 ml



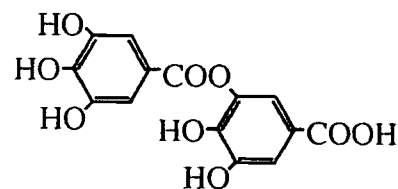
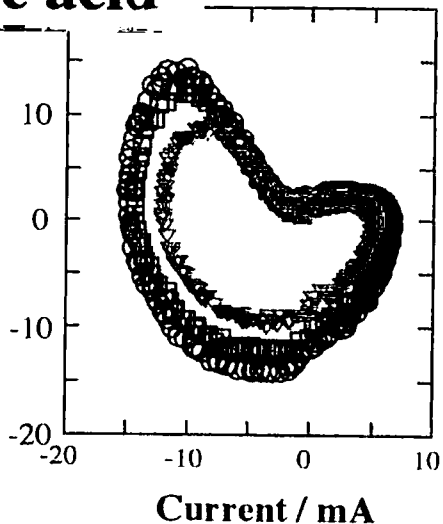
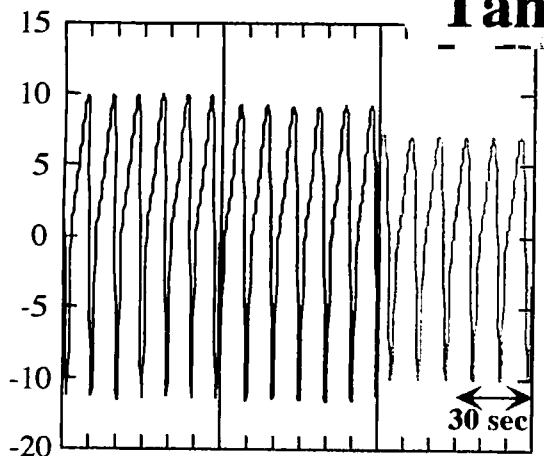
Quinine

Gallic acid



Gallic acid

Tannic acid

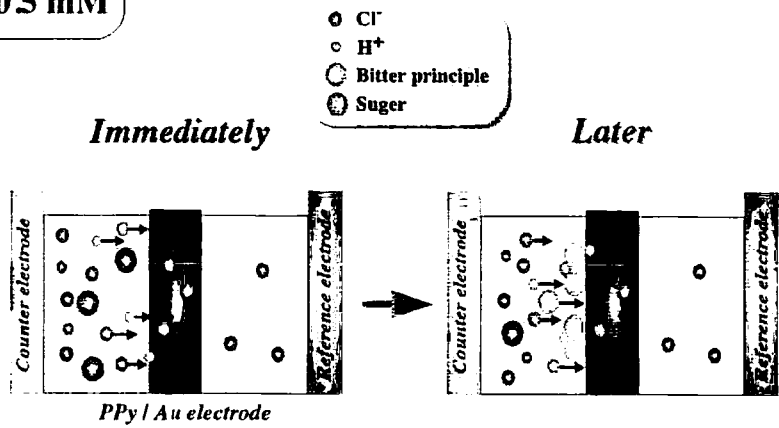
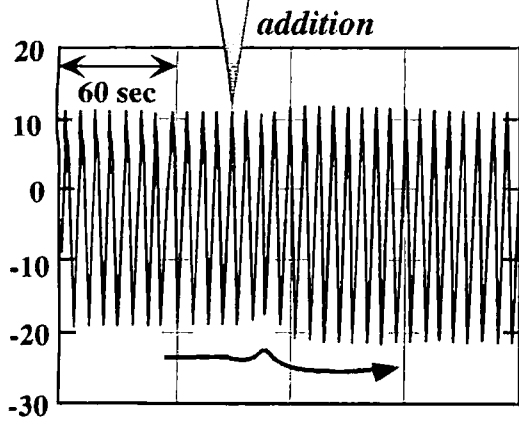


Tannic acid

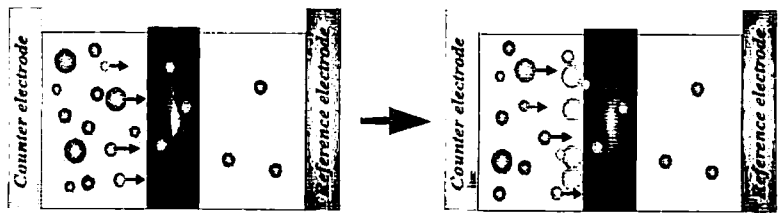
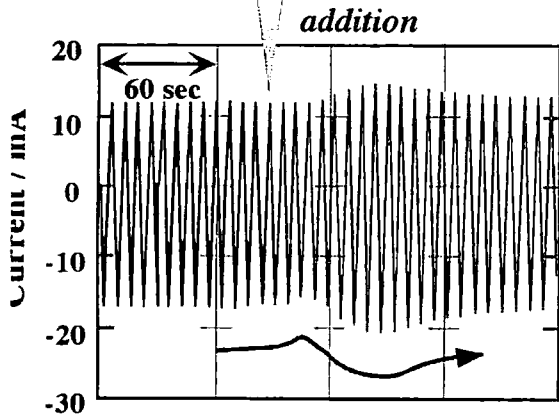
Figs. 4-17 Change of current oscillation with addition of various bitters in counter side solution for a PPy / Au electrode at 0 V in 0.1 M KCl (reference side).

Mixture

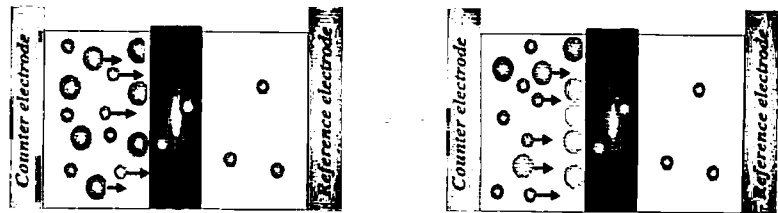
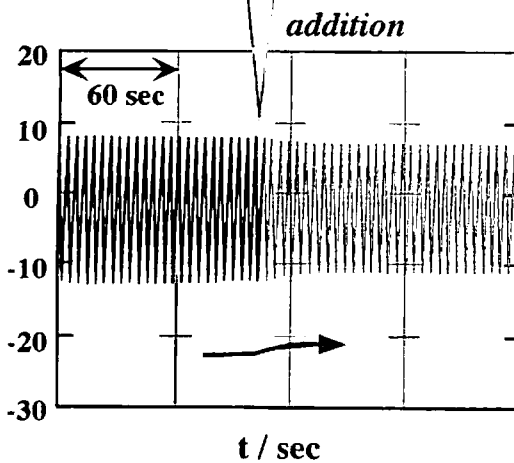
Citric acid : Quinine = 0.5 mM : 0.5 mM



Citric acid : Glucose = 0.5 mM : 0.5 mM



Quinine : Glucose = 0.5 mM : 0.5 mM



Figs.4-18 Change of current oscillation with addition of various mixtures in counter side solution for a PPy / Au electrode at 0 V in 0.1 M KCl (reference side).

4-7 ポリピロール膜の評価

4-7-1 顕微鏡観察

安定した振動が長時間得られる膜では、重合電圧が0.85Vから0.67Vと安定し、しかも重合とともに電圧は低くなる傾向が見られた。このときの重合膜を光学顕微鏡（40倍）で観察すると、表面がきれいな塗壁状で緻密である。それに対して振動しなかったり振動が不安定ですぐ減衰する膜では、表面からキノコ状またはタケノコ状に重合が不均一に進行して膜厚が薄かったり、すき間があるなど重合膜面が不均一である。このことからポリピロール膜は均一に重合していることが膜特性にとって重要であることが分かった。

SEMを使った石村の報告⁹⁾でも金メッシュがポリピロールで完全に覆われていることが必要であることが示されている。

4-7-2 ラマンスペクトル分析

膜の表面状態を評価するために赤外吸収スペクトルおよびラマンスペクトル分析を行った。赤外吸収では違いは確認できなかったが、ラマンスペクトルには、膜の違いを示すシグナルが得られた。

安定した振動が得られた膜についてそのラマンスペクトルを取った結果をFig. 4-19に示す。振動系に酸を加えたとき、振幅が増加する場合が普通であるが、逆に小さくなる膜が形成されるときがある。この違う結果を示す膜についてラマンスペクトルを見ると、明らかにスペクトルに違いが見られた。これは重合している分子構造の違いを反映していると考えられる。同じ傾向を示す膜では、スペクトルもほとんど同じ結果を示した。

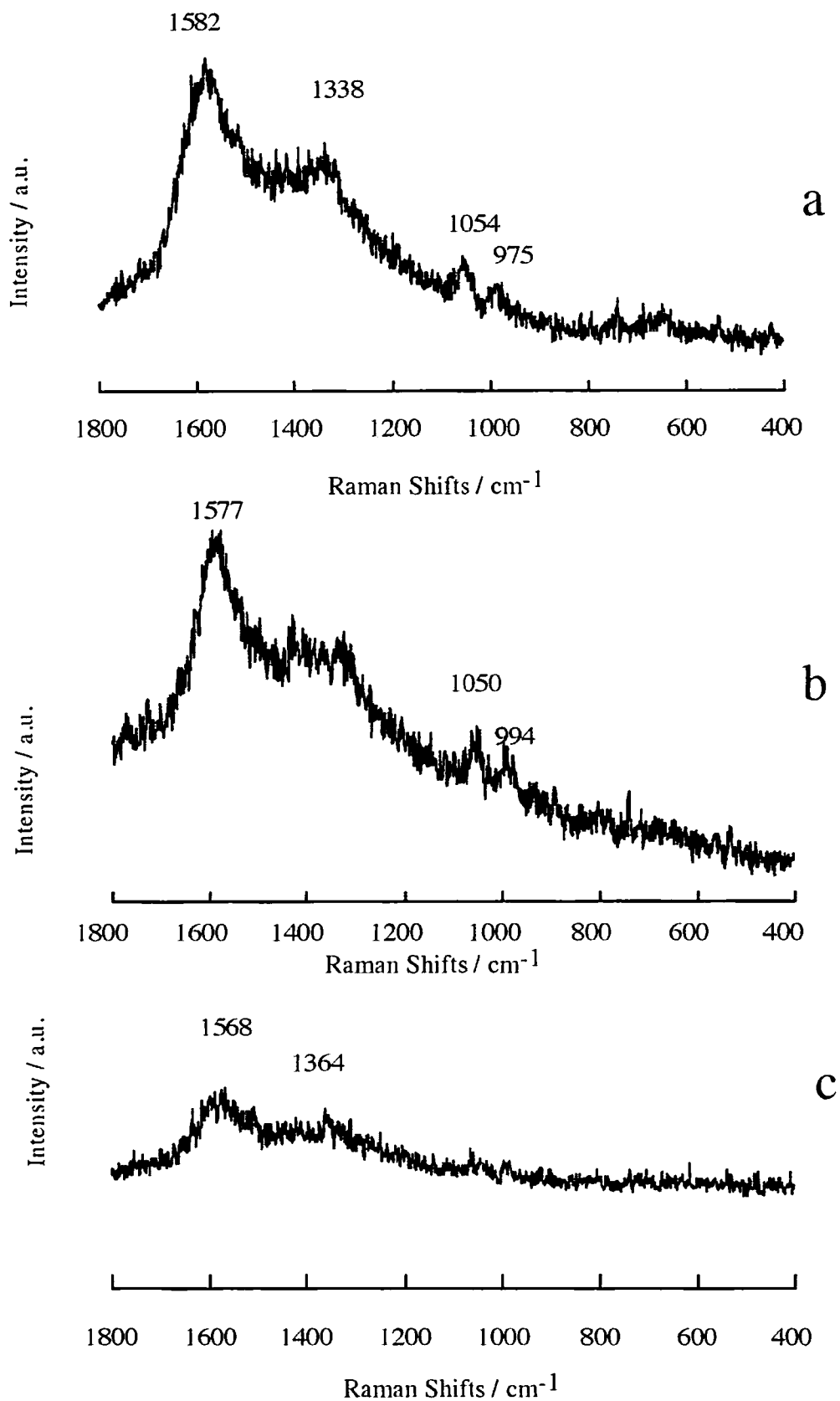


Fig.4-19 SERS spectra of PPy/C4SH/Au electrodes.

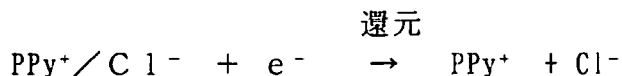
The character of membrane (a) is similar to one of (b).

4-8 電流振動のメカニズムと酸の影響

4-8-1 振動のメカニズム

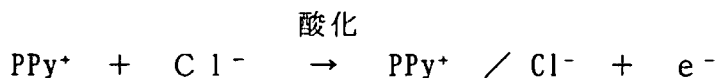
この実験系において、電流振動現象が形成される原因は、ポリピロール(PPy)が酸化型と還元型の2つの安定状態を持つことと、選択的イオン透過性(アニオン選択性)を持つことにより起こるものである¹⁾。さらに非線形の振動現象という視点も加えて電流振動のメカニズムを考察した。その模式図をFig. 4-20に示す。

- (1) ポリピロール膜と基準電極の間に一定電位(通常0V)を印加するが、この電位はピロール重合時の酸化電位より低い電位に設定してあるため、初めにポリピロール膜に電子が流れ込み膜の還元反応が起こる。



- (2) PPy膜の還元反応が始まると膜中のCl⁻イオン(ドーパント)の対極側への脱ドーブにより負電流が流れる。膜で隔てられた2つの電解質槽では、対極側電解質槽のみのCl⁻濃度が増加し、比較電極側の濃度は変化しないという不均衡が生じる。PPy膜は選択的アニオン透過性を持つためCl⁻の濃度差に起因した膜電位差を生じる。この濃度の不均衡はPPy膜を酸化する側に働くため、ポテンシostatにより、これを解消しようと電位制御を自己触媒的に加速することになる。その結果、電位制御は設定電位を飛び越えてPPy膜を過剰に還元してしまう。

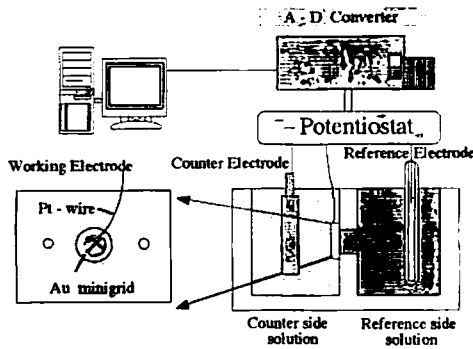
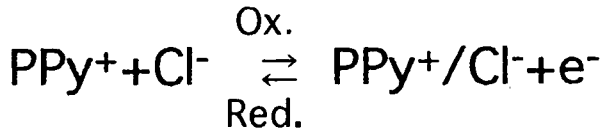
- (3) 臨界点でCl⁻イオンがPPy膜に戻り始め酸化反応に切り替わる。



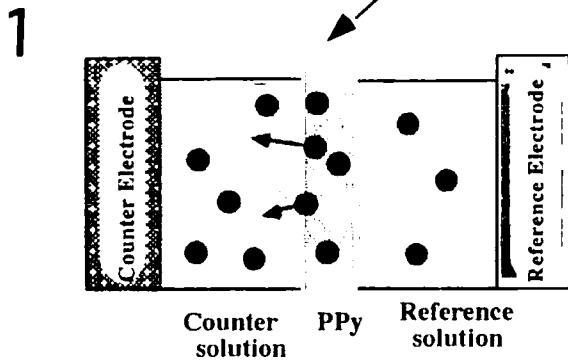
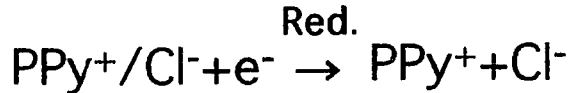
Cl⁻が膜に入り込むと、これにより生じる電位差を解消しようと一層、酸化反応が進み過剰に酸化される。このためある臨界点で、この酸化反応から還元反応への逆方向へのスイッチングが起こる。

(2)、(3)の反応とも一旦、一方向の反応が起こるとその反応を加速するような自己触媒過程が働いている。

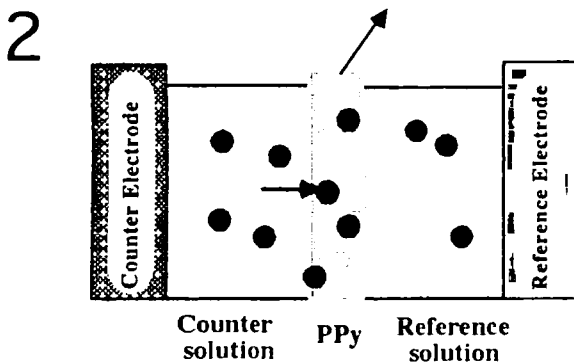
上の(1)(2)(3)を繰り返すことにより、電流振動が継続的に起こる。



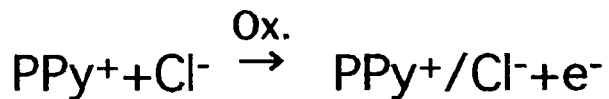
初期酸化電位より低い電位に設定
PPy膜の還元反応が起こる。



ドーパントの対極側への脱ドーブ
により負電流が生じる
Potentiostatにより一定電位に設定
しているので自己触媒的にさらに還元



臨界点でCl⁻イオンがPPy膜に戻り
始め酸化反応に切り替わる。



3 上の1、2を繰り返す

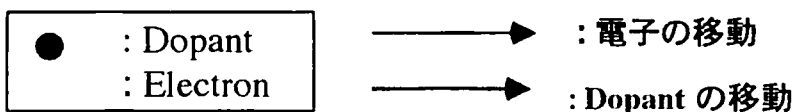
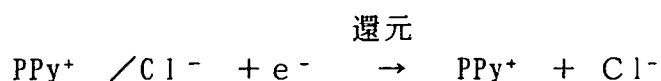


Fig.4-20 Proposed mechanism of the oscillation

4-8-2 酸で電流振動が大きくなる理由

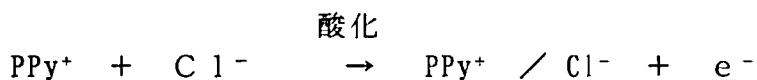
4-6-1で述べたように酸を加えると電流振動が大きくなる。そのときの模式図をFig. 4-21に示す。電流値を一定時間毎にプロットすると、C→Dと電流値が減少するとき電流変化速度(dI/dT)が大きくなっている。このとき急激に塩化物イオンの脱ドーブが起こっており、同時にH⁺イオンが膜中に入り込むために電流値が多くなると考えられる。

C→D



次に塩化物イオンが膜にドーブするとき、同時にH⁺イオンが膜から脱ドーブする。

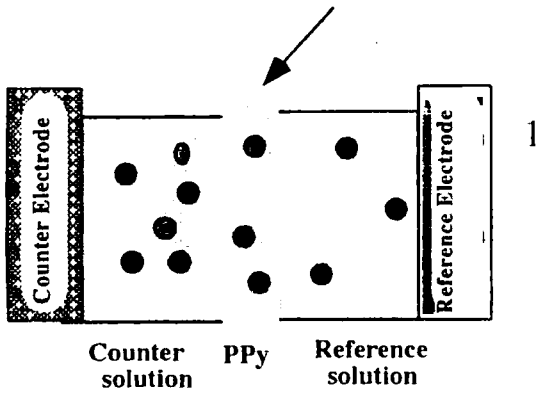
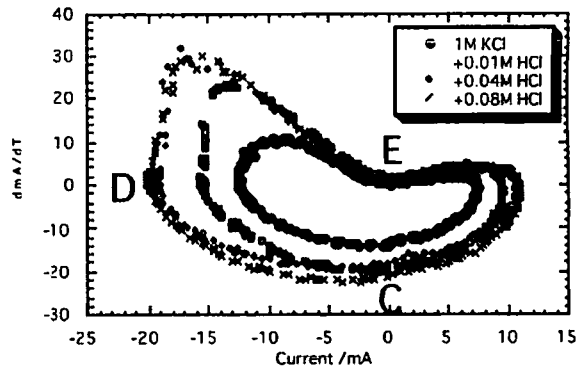
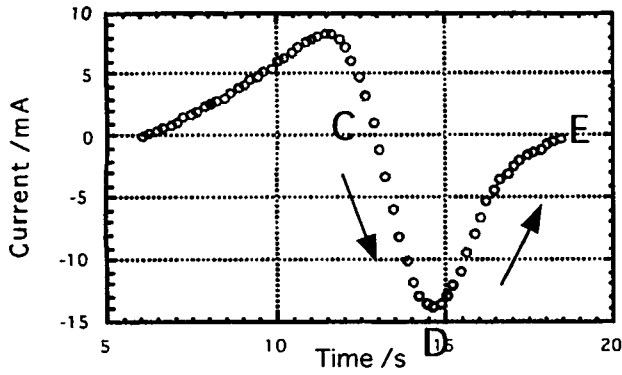
D→E



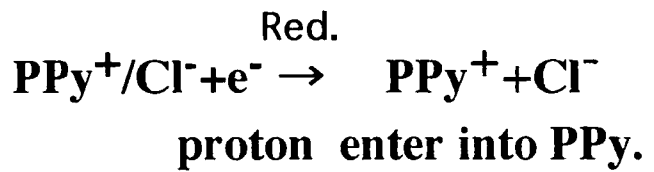
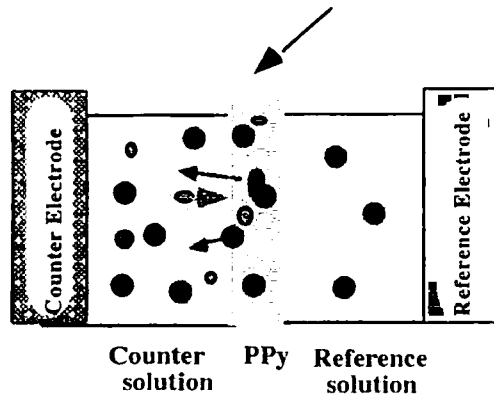
このように塩化物イオンのドーブ、脱ドーブに伴ってプロトンが出入りするため、その相乗効果によって電流値が大きくなると考えられる。

生物の味の受容機構については、酸味はプロトンが、塩味は塩を構成する陽イオンが味細胞膜のイオンチャネルを透過することにより発現し、糖や人工甘味料は受容体を介して、苦味物質は脂質膜に吸着して応答を発現すると言われる²⁰⁾。これと比較すると本センサーは、酸味、塩味、糖、苦味物質について生物の応答機構と類似している。本実験系は振動時間や再現性など課題もあるが、新しいタイプの味覚センサーとしてさらに工夫、研究の可能性があると確信する。

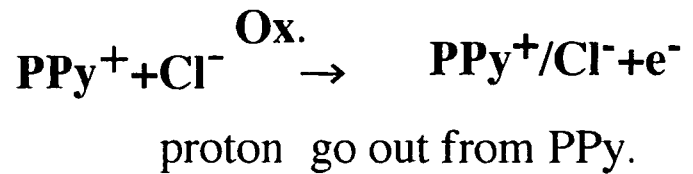
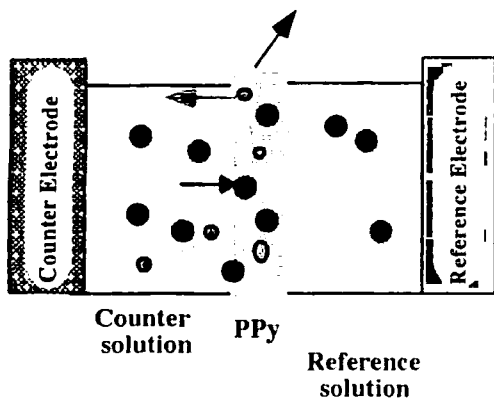
Reason for the induced bigger oscillation by addition of acid.



C → D



D → E



- : Dopant
- : Electron
- proton
- : Dopant move
- Electron move
- Proton move

Fig.4-21 Proposed mechanism of the oscillation

4 - 9 結言

本実験系は電流振動現象を利用した新しいタイプのセンシングであり、これは生物類似の多次元情報伝達素子構築を指向するものである。しかも構造が簡単であり、デバイス化も可能である。本実験系は、味覚物質への応答が確認され酸やアルコール、糖など多種類の物質を1つのセンサーでセンシングする新しいタイプの素子として展開できる可能性が判明した。自励発振型の人工膜による新しいタイプのセンサーの可能性を示すことができた。

- (1) 蒸留したピロールの使用や低電位での電解、ブタンチオール修飾電極への電解重合により、電流振動を4時間に亘って持続させることに成功した。
- (2) 振動の変調をアトラクター表示することにより酸や糖、アルコール、苦味物質の認識と、その濃度の推定ができることを示した。
- (3) 自励発振型の非線形振動を用いた全く新しいタイプの味覚センサーの可能性を示した。

4-10 参考文献

- 1) T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Chem.ed.*, **12**,11(1974)
- 2) M.H. POURNAGHI-AZAR and R. OJANI, *Talanta.*, **42**, 657 (1995)
- 3) L.F. Warren, J.A. Walker, D.P. Anderson and C.G. Rhodes, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2286 (1989)
- 4) M. Iseki, M. Ikematsu, Y. Sugiyama and A. Mizukami, *Bioelectro.*, **34**,149(1994)
- 5) M. Iseki, M. Ikematsu, Y. Sugiyama, I. Taga and A. Mizukami, *J. Electroanal. Chem.* . **386**, 253 (1995)
- 6) 杉山幸宏, *DENKI KAGAKU*, **66**, 9944 (1997)
- 7) Katsunori Fukunaga, Miki Kimura, Takeshi Ishimura and Isao Taniguchi, *Chemical Sensors*, **15**, 160 (1999)
- 8) 石村武、熊本大学大学院修士論文 (1998)
- 9) K.Yoshikawa, K. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.* . **105**, 5967 (1983)
- 10) 熊沢紀之、吉川研一、蛋白質 核酸 酵素, **40**, 427 (1995)
- 11) K. Urabe, H. Sakaguchi, *Biophys. Chem.* . **59**, 33 (1996)
- 12) S. Nakata, E. Ozaki, N. Ojima, *Analytica Chimica*, **361**, 93 (1998)
- 13) 都甲潔, *数理科学*, **348**, 23 (1992)
- 14) 甲潔, *数理科学*, **356**, 25 (1993)
- 15) 中田聡, 生島希美, *ぶんせき*, **1**, 25 (1997)
- 16) S. Nakata et al., *Biophys. Chem.* . **62**, 63 (1996)
- 17) J.M.T. Thompson, H.B. Stewart, 武者利光監修, 橋口住久訳, “非線形力学とカオス”、オーム社 (1989)
- 18) A. Nazzari, G.B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1983**, 83
- 19) 緒方直哉編, “導電性高分子”、講談社サイエンティフィック (1996)

20) 柏柳, 栗原, 現代化学, 340, 36 (1999)

第5章 蒸着金（111）表面上でのアルカンチオール類の分子集合体形成 における電位制御効果

5-1 緒言

チオール溶液に蒸着金電極を浸すと金表面にチオール分子が二次元的に規則配列し自己組織化単分子膜（Self-assembled Monolayer: SAM）を形成する¹⁾。このときの単分子膜の形成過程や形成条件を分子レベルで解明することは、機能化電極の表面状態を制御する上で非常に重要である。また本研究の一貫したテーマであるパターン形成という点からも、電極上に最密充填構造の単分子膜を自発的に形成する現象は大変興味深い。

金表面での単分子膜形成時、多くの場合、同時に電極表面にピットといわれる円形の欠陥を生じる。単分子膜形成状態やピットパターンは炭素鎖長の異なるアルカンチオールや、その他のチオール系分子で違いが見られる。また溶媒の種類や修飾時間でも違いが起こる。現在、電極の高機能化については盛んに研究されているが、SAMやピットの形成過程については、パターン形成という視点から研究したものはほとんど見られず、まだ十分に理論的解明もされてはいない。そこで本研究では、特にサイクリックボルタンメトリー（CV）による電気化学測定と、走査型プローブ顕微鏡（AFMおよびSTM^{2) 3) 4) 5)}）によってSAMの形成過程及びピットの表面形成過程を考察した。

その結果、アルカンチオールでは、炭素鎖が長くなるにつれて1つのピットの径が小さくなる一方でピットの数が多くなる傾向が観察された。また50 μ M デカンチオールでは修飾時間5秒でもSAMの規則配列がテラス上に観察された。しかもこの場合、修飾時間が長くなるにつれてピットが多くなる傾向がみられた。またC4SHではSTM観察で溶媒に水を用いた場合がエタノールするときよりピットの径

が大きくなった。また還元脱離のCVでは水を用いた場合が脱離ピーク電位は鋭く、かつネガティブシフトした。このことから溶媒や濃度によっても修飾電極の表面構造が異なることが示された。

さらに、修飾時に電極に一定電位を印加することにより、電位による単分子膜制御の可能性を探った。その結果、ブタンチオールでは、 -0.5 V (10 mM 過塩素酸、水酸化カリウム、エタノール中 (vs.Pt)) のマイナス電位を印加した状態で修飾させたSAMの還元脱離電位は鋭く、かつネガティブシフトした。またSTM観察によりマイナス電位規制下で修飾させた電極表面はピットが極めて少なかった。この傾向は、炭素鎖の長さや官能基によっても違いが確認された。このことは電位制御⁹⁾によってSAMの構造をコントロールできたことになる。これは電位制御という簡便な方法で自己組織化膜改質の方向を示すものとして意義あるものであり、単分子膜を自在にコントロールできる可能性を見出した点で重要な発見である。

5-2 試薬及び使用電極

5-2-1 電極材料

・白雲母 (Mica) 厚さ $0.40\sim 0.45\text{ mm}$ の天然マイカを数回劈開して使用。

ニラコ株式会社

・金 (Gold) $\phi 0.5\text{ mm}$ ワイヤー、重度 99.99% 石福金属興業株式会社

5-2-2 電極修飾剤

・チオール系修飾剤は試薬特級をそのまま使用した。

5-2-3 溶媒その他

・水 (water) 2回イオン交換した水を1回蒸留し、さらに Millipore SP TOC で精製

した。(Milli-Q Water、比抵抗18.3M $\Omega \cdot \text{cm}$)

- ・エタノール(Ethanol) 本研究室で1回蒸留した。
- ・窒素(Nitrogen Gas: N_2) 高純度窒素(99.999%以上)
- ・水素(Hydrogen Gas: H_2) 高純度水素(99.999%以上)

支持電解質

- ・過塩素酸 $\text{HClO}_4=100.46$

関東化学株式会社 超高純度試薬

- ・過塩素酸ナトリウム
- ・水酸化カリウム $\text{KOH}=56.11$

和光純薬向上株式会社

- ・硫酸 $\text{H}_2\text{SO}_4=98.08$

関東化学株式会社 超高純度試薬

5-2-4 使用電極

- ・蒸着金電極

裏表共に数回、セロテープで劈開してステップが少ない清浄な面を露出させたマイカを基板として、真空蒸着法により製作した。電極を使用直前に水素炎でアニールして清浄な電極表面を用いた。電気化学測定の場合は、オーリング内に雲母のステップ面が入らないように注意した。

- ・参照電極

参照電極には本実験室で作製した Ag/AgCl (sat. KCl) を用いた。

- ・対極

白金電極

5 - 3 測定法及び機器

5 - 3 - 1 C V (Cyclic Voltammetry) 法

使用機器

- Potentiostat :POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT 2020

TOHO TECHNICAL RESEARCH

- X-Y Recorder :X-Y RECORDER MODEL F-5C

RIKEN DENSHI Co.,Ltd

測定にはFig. 5-1に示した挟み込み型セルを用いた。蒸着金とセルの間には、内径 0.58 mmのo-ringを用いてシールした。電極の修飾は上記の測定セル中で蒸着金電極を固定した状態でセル内にチオール溶液を注ぎ込んだ。溶液排出後、エタノール、そして水 (Milli-Q) でセル内をよく洗浄し電極表面をきれいにした後、0.1 M KOH溶液を入れた。これに20分間窒素を通気し、溶存酸素の除去を行った後、還元脱離等のCVを取った。

5 - 3 - 2 真空蒸着

蒸着装置の模式図をFig. 5-2に示す。

- 真空機工 VPC-260F 真空蒸着装置
- 真空機工 PSE1.5 KVA 型 蒸着用電源
- 真空機工 基板加熱装置
- 日本真空技術株式会社 電離真空計 GI-TM3
- 日本真空技術株式会社 成膜コントローラー CRTM-5000
- 日本真空技術株式会社 ピラニ真空計 GP-1S
- 日本真空技術株式会社 ターボ分子ポンプ UTM-50

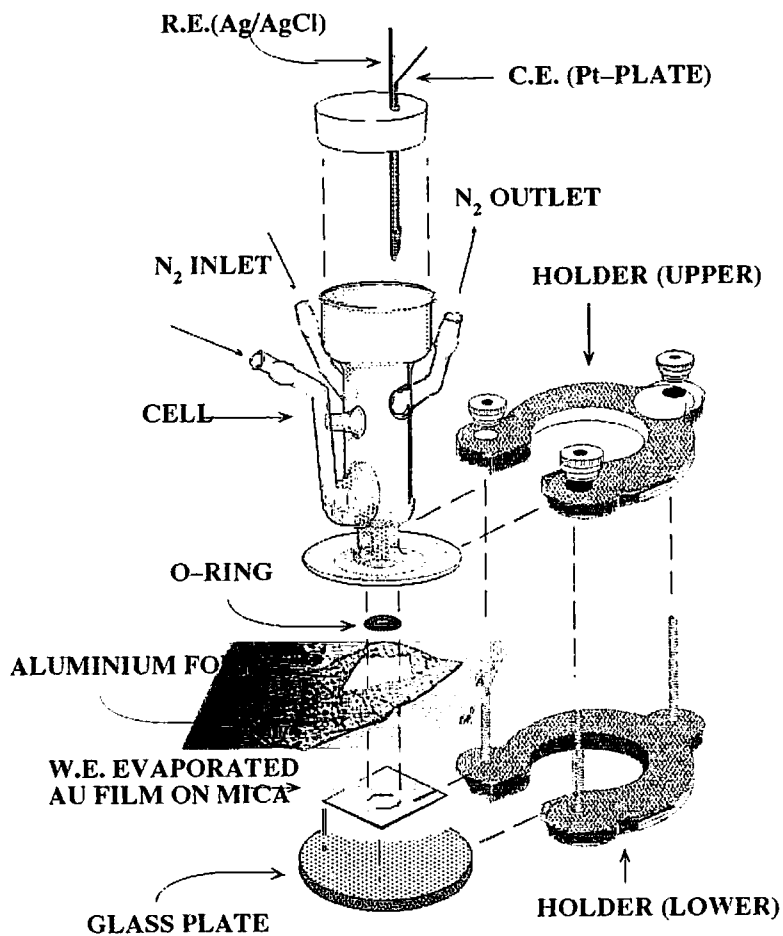


Fig.5-1 Schematic illustration of cell for cyclic voltammetry.

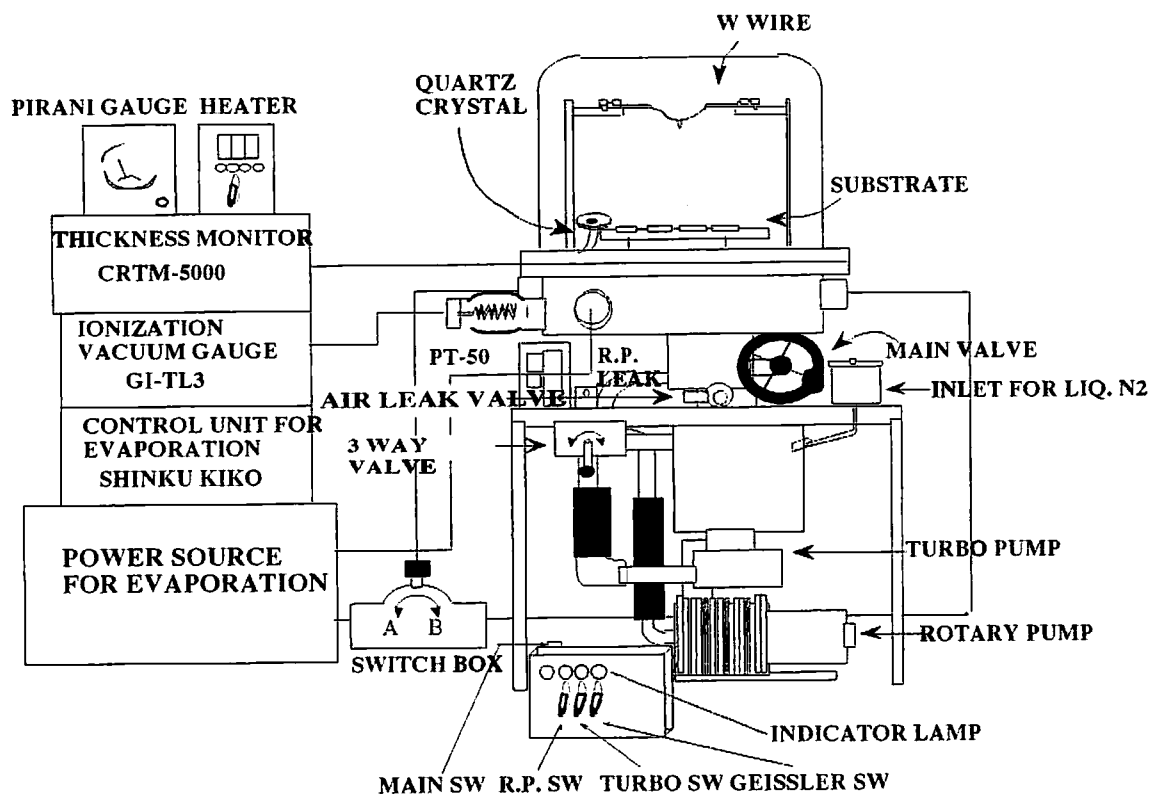


Fig. 5-2 Schematic illustration of vacuum evaporation system.

蒸着条件

圧力 : 1×10^{-5} torr 以下 蒸着速度 : $1.0 \text{ \AA} / \text{s}$

基板温度 : 350°C

蒸着前には、ベルジャー内をエタノールで湿らせたキムワイプでよく拭き、極力汚れを落とした。蒸着試料（金ワイヤー）はタングステンフィラメントと共にトルエン中で30分間超音波洗浄を行ってから蒸着した。蒸着終了後、ベルジャー内を大気圧に戻す際、高純度窒素ガスを注入し金電極表面が汚染するのを極力防いだ。

5-3-3 走査型プローブ顕微鏡

<原子間力顕微鏡 (AFM)>

装置構成

セイコー電子工業株式会社 SPI3700 走査型プローブ顕微鏡システム

- ・SPA 300 走査型プローブ顕微鏡ユニット (AFM)

<走査型トンネル顕微鏡 (STM)>

装置構成

- ・SPMコントロールステーション Nanoscope E 型 Digital Instruments 社
- ・STMユニット Pico SPM MS300 Molecular Imaging 社
- ・PicoStat PS300 Molecular Imaging 社

探針 (STM tip) は、タングステンワイヤーを 0.6 M NaOH 溶液中で約5分ほどエッチングして先端を先鋭化したものを用いた。instu STMとして用いる場合は、STMチップの先端にマニキュアを均一に塗りファラデー電流を抑えた。基板として水素炎でアニールした後、チオールで修飾した蒸着金電極を用いた。電解質溶液には、高純度試薬から調製した 0.1 M HClO_4 、対極と参照電極には共に白金ワイヤーを用いた。

5-4 実験

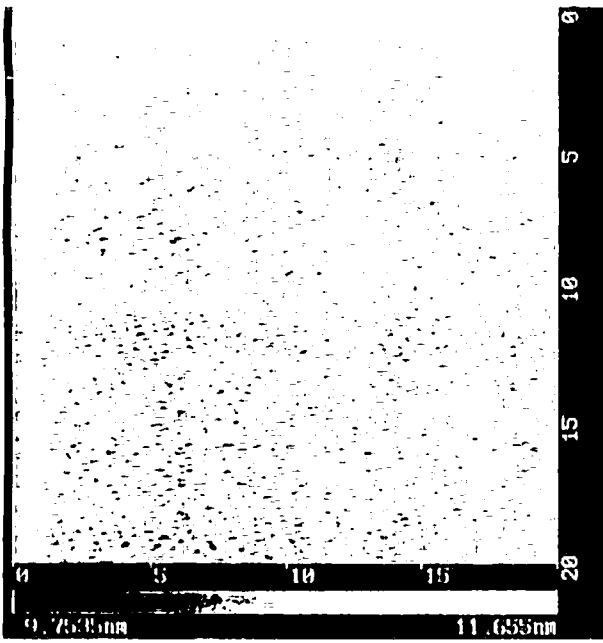
5-4-1 蒸着金電極の制作

厚さ約0.4 mmのマイカをはさみで $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ の大きさに切り、表面を数回へき開して得た清浄なマイカ表面に、約 $1 \times 10^{-5} \text{ torr}$ 、基板温度 350°C で金を真空蒸着法により 1 \AA/s の一定速度で膜厚 1 K\AA になるまで蒸着した。使用する直前に水素炎で30 s アニールを行った。

5-4-2 蒸着金電極の表面特性評価

5-4-2-1 原子間力顕微鏡及び走査トンネル顕微鏡による蒸着金の評価

原子レベルで平滑な蒸着金表面を得るためには、蒸着の下地となる基板が平滑であることが必要である。マイカ（雲母mica）は、表面を数回へき開することにより、その表面はAFMのFig. 5-3に示すように広い領域にわたって原子レベルで平滑で清浄な表面を露出することができる。マイカ上に蒸着した金電極を30秒間、水素炎でアニールした表面をSTMによって高分解能解析をした結果をFig. 5-4に示す。隣接原子間の距離は 0.30 nm であり、文献⁷⁾によるAu(111)面の隣接原子間距離 0.29 ± 0.03 によく一致していた。これにより 350°C で蒸着し、かつアニールをした金電極表面上には単結晶領域が存在し、原子レベルで平滑な表面であることが示された。蒸着時の金電極の基板温度を 50°C と 350°C で行った場合、 350°C の方が金の粒塊が大きくなることや、さらに水素炎でアニールすると $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ の領域で原子レベルで平滑なテラスと直線的なステップのステップ-テラス構造が一面に生じることが、本研究室で確認されている⁸⁾。これは高温にすることにより結晶粒内の歪みエネルギーを解消する方向に結晶粒の整理統合が行われ原子の再配列が起こって単結晶が成長したためと考えられる。すなわちこれは高温における結晶の固相成長にあたる。



5nm

Fig.5-3 AFM image of mica .

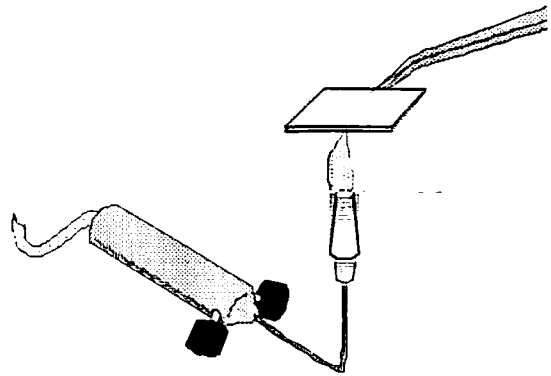


Fig.5-4A Schematic illustration of hydrogen flame annealing.

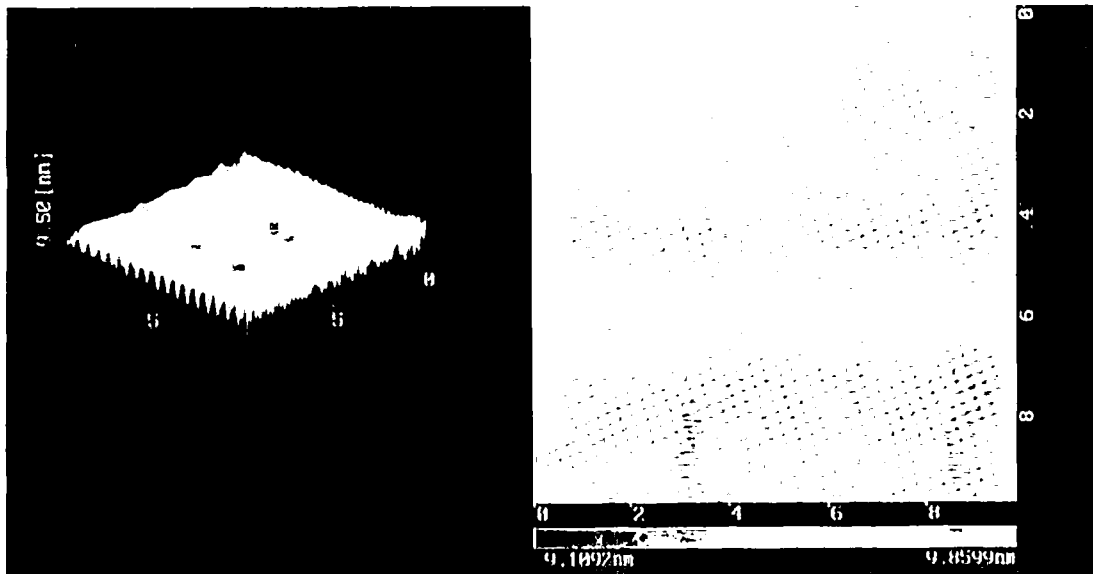


Fig.5-4B AFM image of evaporated Au Film on mica after annealing in H₂ flame for 30 seconds.

5-4-2-2 電気化学測定による蒸着金電極の評価

A F M、S T Mを用いた電極表面の観察はマイクロレベルでの詳細な評価という点で優れているが、電極全体として広く平均的な特性評価をするためにC V法による電気化学測定を行った。

金の単結晶電極では過塩素酸や硫酸中で各面指数に特徴的なボルタモグラムを示すことが知られている^{11,12,13}。この方法を使うと蒸着金表面の電極全体の平均的な単結晶性を評価できる。そこで蒸着金電極表面の評価を、0.1 M 硫酸中のボルタモグラムによって行った。水素炎でアニールしたA u / mica (350) 表面の電気二重層領域でのボルタモグラムでは、Fig. 5-5で示すように0.2 V (vs. Pt) に水素吸着によるスパイク波が、-0.3 V 付近に硫酸イオンの吸脱着によるブロードなピークが見られた。この結果より水素炎でアニールしたA u / mica (350) 表面は、A u (111)面に近い結晶面が露出していることが確認された。

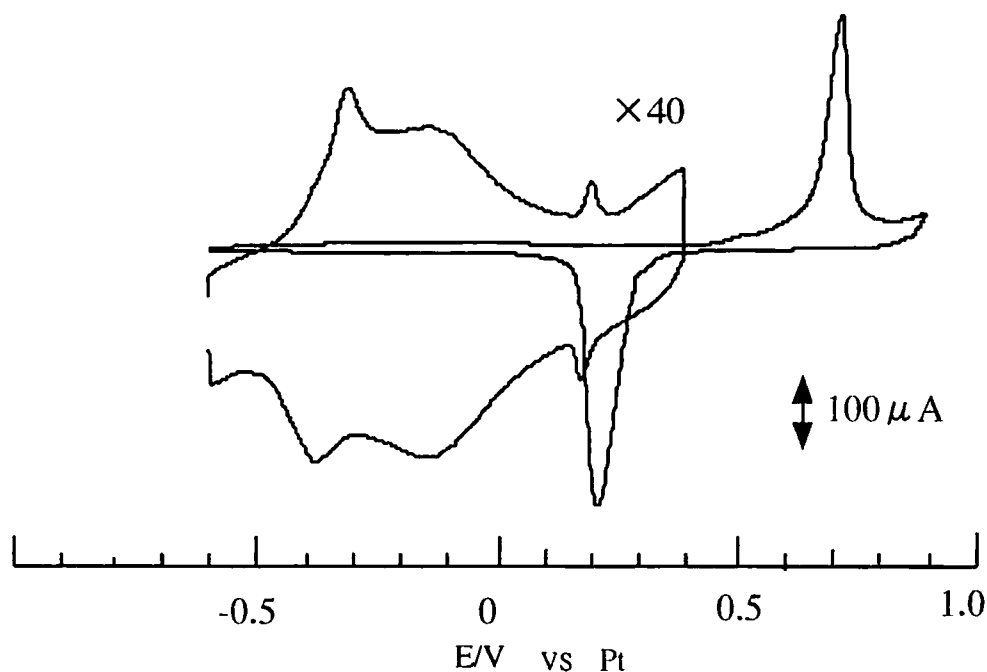


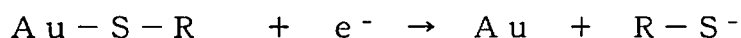
Fig.5-5 Cyclic voltammograms of Au/mica in 0.1 M H₂SO₄ solution. Au was evaporated at 350°C and treated in H₂-flame for 30s.

5-4-3 各種チオール分子による自己組織化単分子膜の形成と電気化学測定

金と硫黄の強い相互作用を利用して、チオール溶液に金電極を浸すだけの簡単な操作で金電極表面上にAu-S結合を形成すると共に、アルキル鎖等の疎水性相互作用によって配向性の高い単分子膜（自己組織化単分子膜：Self-assembled Monolayer: SAM）を形成することが知られている¹⁾¹²⁾。

ここで金表面に結合したチオール分子の状態や構造、ならびにSAM形成過程を知ることは、電極表面のミクロレベルの機能制御を行う上で大変重要である。チオールが吸着した電極を0.1M KOHのアルカリ溶液中において還元方向に電位掃引し、その際に起こるチオール分子の電極表面からの電気化学的還元脱離挙動を調べることによって、吸着チオール分子の吸着状態を定性、定量的に評価した。

吸着チオール分子の還元脱離反応は一般に次式で表される。



吸着している分子が一電子を受け取ることにより脱離するとすれば、ピーク面積より求められる脱離の際の電気量は電極表面の吸着分子の量を表すことになり、次の式により単位面積当たりの吸着分子のモル数である修飾量（ Γ : mol/cm²）を求めることができる。また脱離ピーク電位が鋭く、かつネガティブシフトするほど、その膜が還元脱離しにくい密に配列した膜を形成しているものと判断できる。その他、修飾時間差によるCV波形の違いからSAMの形成過程を推定する手がかりが得られる。

$$\text{修飾量 (mol/cm}^2\text{)} = \frac{\text{ピーク単位面積当たりのク-ロン数 [C}\cdot\text{cm}^{-2}\text{]} \times \text{ピーク面積 [cm}^2\text{]}}{96485 [\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\text{]} \times \text{電極面積 [cm}^2\text{]} \times n}$$

そこでブタンチオール、デカンチオール、ヘキサデカンチオールについて、 $20\ \mu\text{M}$ エタノール溶液中に蒸着金を20分間浸し修飾させた (Self-assembly 法)。それを $0.1\ \text{M}$ KOH 溶液中で還元脱離反応の CV 測定を行い、その波形から修飾状態を考察した。その結果を Fig.5-6 に示す。

アルキル鎖が長くなるにつれて、還元脱離ピーク電位はネガティブシフトした。この脱離電位の差は、分子間の疎水性相互作用の強さの違いによるものと考えられ、アルキル鎖が長いほど疎水性相互作用が強いと考えられる。

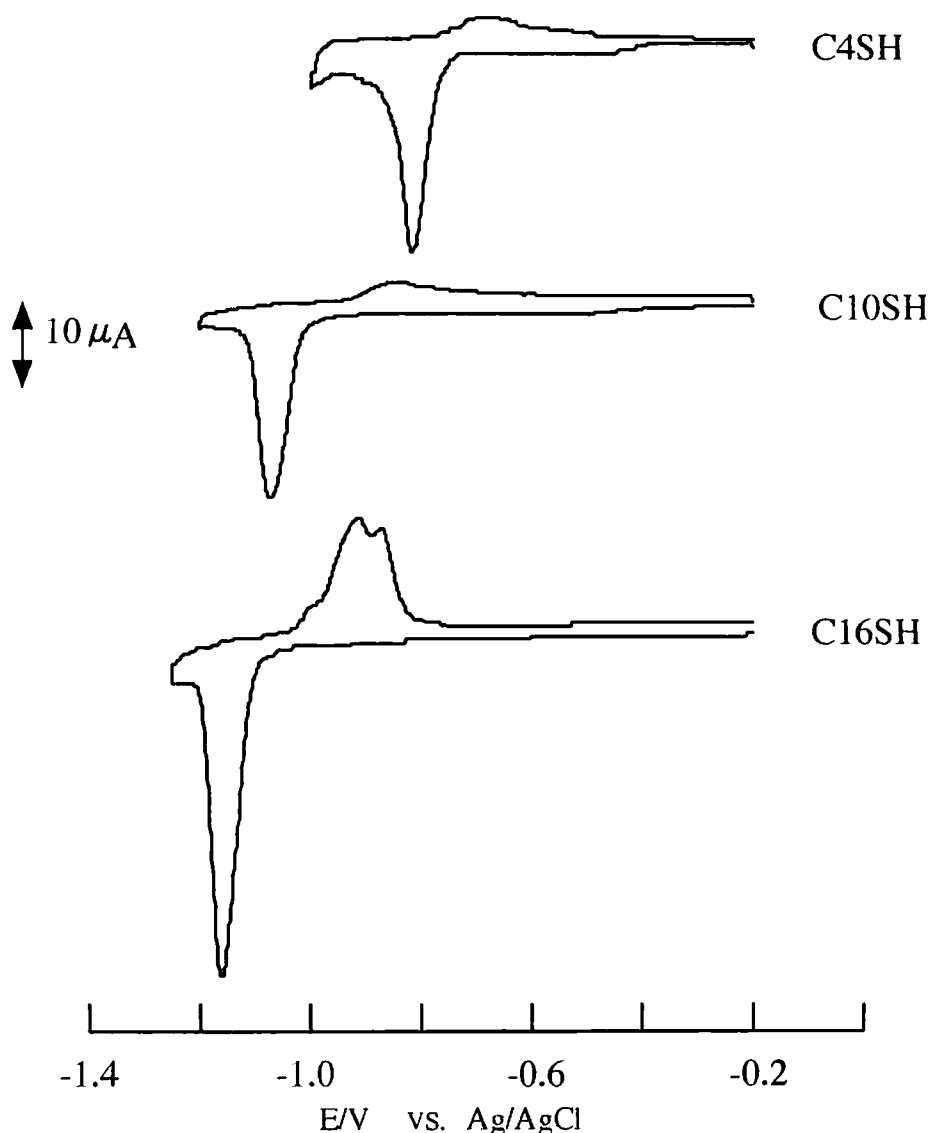


Fig.5-6 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of alkanethiols monolayer from Au/mica electrodes. Modification was made from $20\ \mu\text{M}$ alkanethiols in EtOH solution for 20 minutes. Au was evaporated at 350°C and treated in H₂-flame for 30s. The CVs were recorded at 50mV/s in a 0.1M KOH solution.

5-4-4 各種チオール分子による自己組織化単分子膜のCV及びSTM測定

修飾したSAMの表面を走査トンネル顕微鏡で観察（大気中）し、チオール分子の修飾状態を調べた。

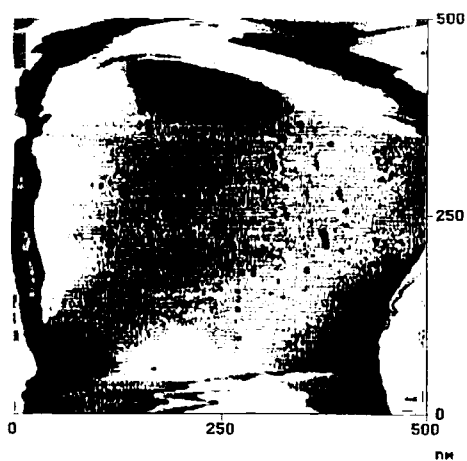
その結果、ブタンチオール、デカンチオール、ヘキサデカンチオールについて、表面にどれも円形のピットとよばれる小さな欠陥が観察された。そして炭素鎖が長くなるにつれてピットの直径は小さくなるが、その数は多くなる傾向が見られた。またピットの大きさ（直径）はチオール分子の大きさに比べて十数倍から数十倍と大きい。500nm四方の広範囲についてSTMの図をFig.5-7に示す。またピットの直径とその深さをTable5-1に示す。

Table 5-1 Diameter and its depth of pit.

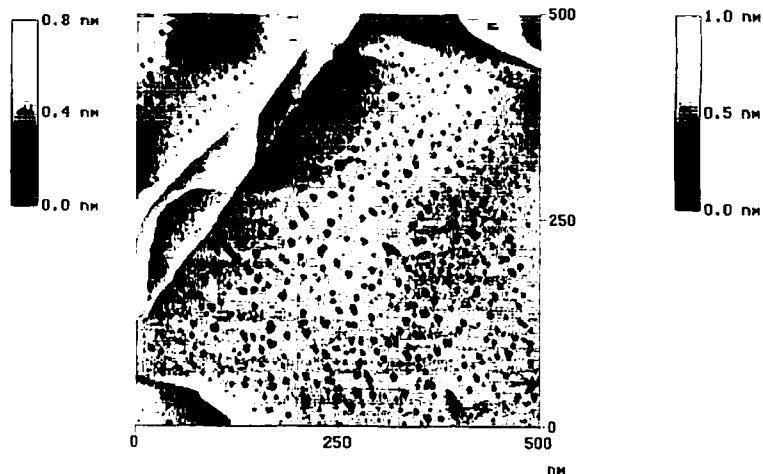
	solvent	diameter of pit	depth of pit
C 4 S H	water	4 ~ 18 nm	0.21 ~ 0.29 nm
	ethanol	5 ~ 12	0.18 ~ 0.29
C 10 S H	ethanol	3 ~ 9	0.20 ~ 0.30
C 16 S H	ethanol	3 ~ 9	0.18 ~ 0.24

ピットの深さは0.2~0.4nm、ほとんどが0.29nmで金の1原子層に相当することが分かった。またエタノール溶液の場合では、C4SHのピットが最も大きく、アルキル基の炭素数が多くなるにつれてピットは小さくなる傾向が見られた。またブタンチールではエタノール溶液より水溶液の方がピットの径は大きかった。更によく観察すると金のステップラインの周辺には、ピットが少ない。本来、ステップ面は、結合エネルギー的には平面に比べて結合し易い状態にある。チオールが最初に結合するとすれば、ステップ面ではないかと考えられる。そこで最密充填の分子配列がどこから先に生成するか詳細に調べた。

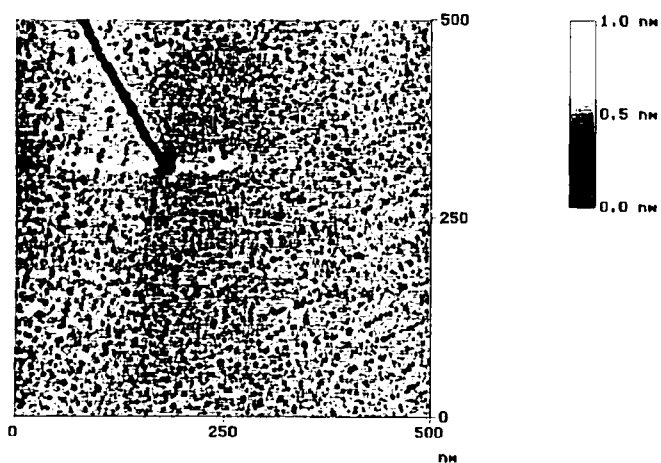
A 20 μ M C4SH(EtOH solution)



B 20 μ M C4SH (aqueous solution)



C 20 μ M C10SH (EtOH solution)



D 20 μ M C16SH (EtOH solution)

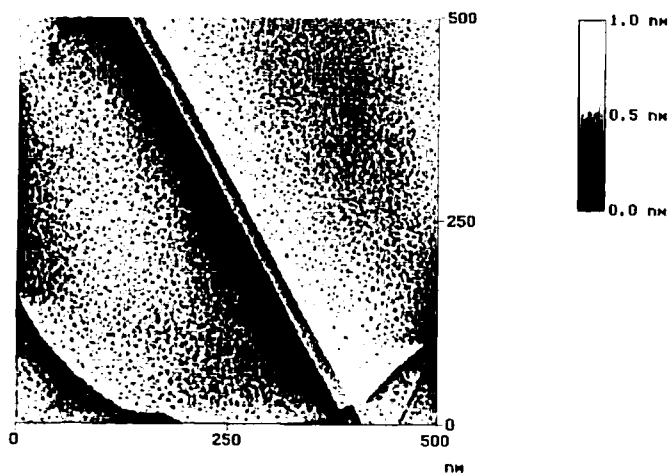


Fig.5-7 STM images of (A),(B) and (C) 500 \times 500nm² area Modification was made from 20 μ M Alkanethiol;(A)20 μ M C4SH in EtOH solution, (B)20 μ M C4SH in aqueous solution, (C)20 μ M C10SH in EtOH solution (D)20 μ M C10SH in EtOH solution.

しかし予想に反してSTM像解析の結果、ステップ面よりもテラスにチオールのドメインが先に形成されていることが分かった。これは原子レベルで平滑な面にSAMが形成されやすいことを示唆している。フラットな平面の場合が、炭化水素鎖の密着性がよく疎水性相互作用が強く働くためと考えられる。

金表面へのチオールの吸着については、魚崎等が0.5 μ M C10SHについて、QCM法やSTMによるその場観察によって二段階の吸着過程でSAMが形成されることを述べている¹³⁾¹⁴⁾。第一段階は、初期の速い段階で吸着し分子が横に寝た状態でSTM像ではストライプ状に見える。第二段階は炭化水素の疎水性相互作用により分子が最密充填構造に密に吸着し分子が立った状態へと進む。

そこでSAM形成過程を考察するため修飾時間を変えて金表面をSTM観察した。そのときのSTM像をFig. 5-8に示す。50 μ M C10SHエタノール溶液に5分間浸した後、素早く取り出してミリQ洗浄した蒸着金 (Fig. 5-8 a, d) は、STM像に、すでにこの段階で全体に無数のピットがあり、その間のフラットな面に分子配列が観察された。分子配列は、魚崎の報告のようにストライプと最密充填構造の2つのタイプが存在している。ピットパターンは、フラットな金属面がエッチングされたように見える。さらに修飾時間を短くして、50 μ M C10SHエタノール溶液に30秒間浸し、その後溶液を排出して観察した電極についてSTM観察 (Fig. 5-8 b, e) した。一面に細かなピットがあり、高解像では規則配列した分子像とストライプの像が同一画面に見られた。このことから自己組織化膜は、50 μ M C10SHでは、30秒以内に形成されることが考えられる。修飾時間をさらに5秒間として、その後溶液を素早く排出してエタノールとミリQ水で洗浄したものについてSTM観察 (Fig. 5-8 c, fとFig. 5-9) を行った。この時すでに分子配列が見られる部分とそうでない部分が共存している。このことから50 μ M デカンチオールは電極を浸すと5秒以内でも修飾することが分かった。

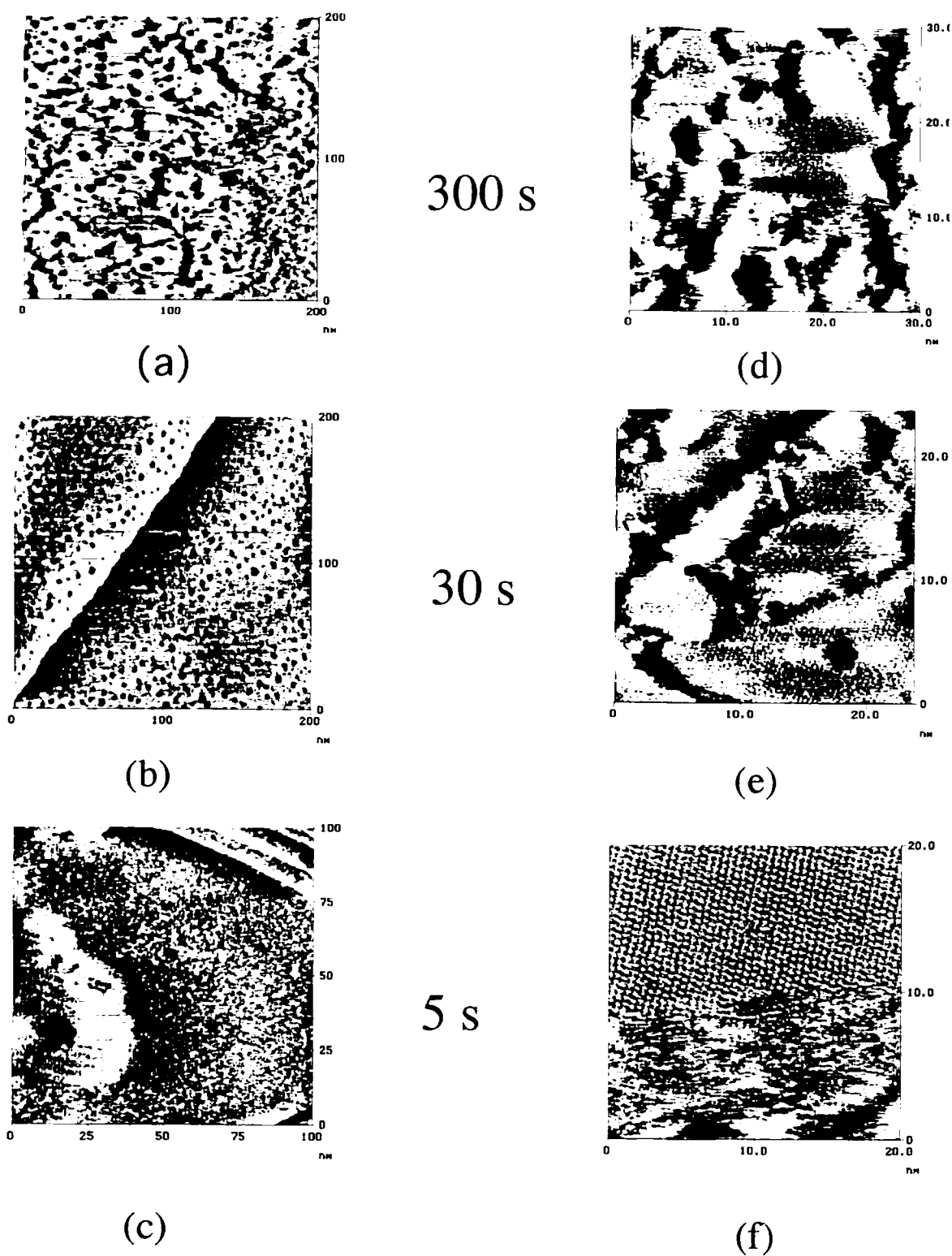
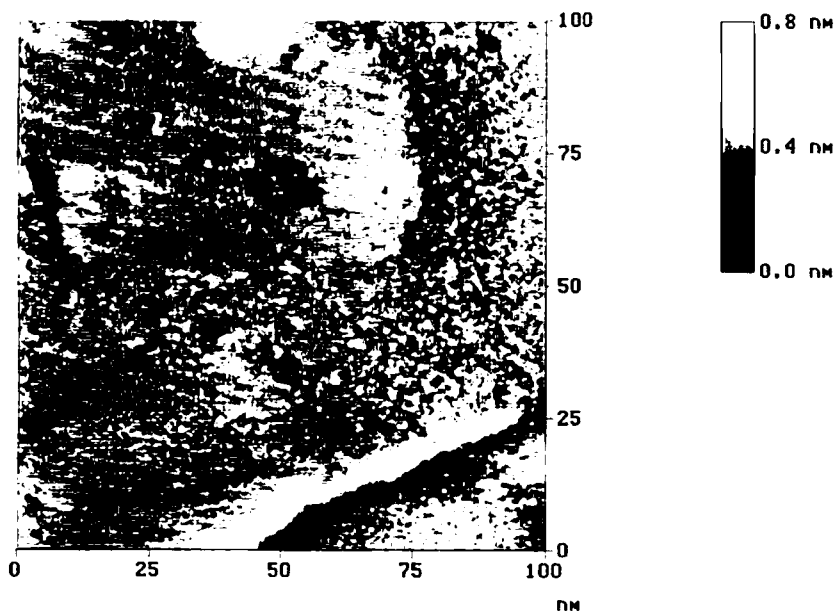


Fig.5-8 STM images of (a) and (b) $200 \times 200 \text{ nm}^2$, (c) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, (d) $30 \times 30 \text{ nm}^2$, (e) $23 \times 23 \text{ nm}^2$ and (f) $20 \times 20 \text{ nm}^2$ on Au/mica. Modification was made from $50 \mu\text{M}$ Cl0SH in EtOH solution for (a), (d) 300 seconds, (b), (e) 30 seconds and (c), (f) 5 seconds.

(A)



(B)

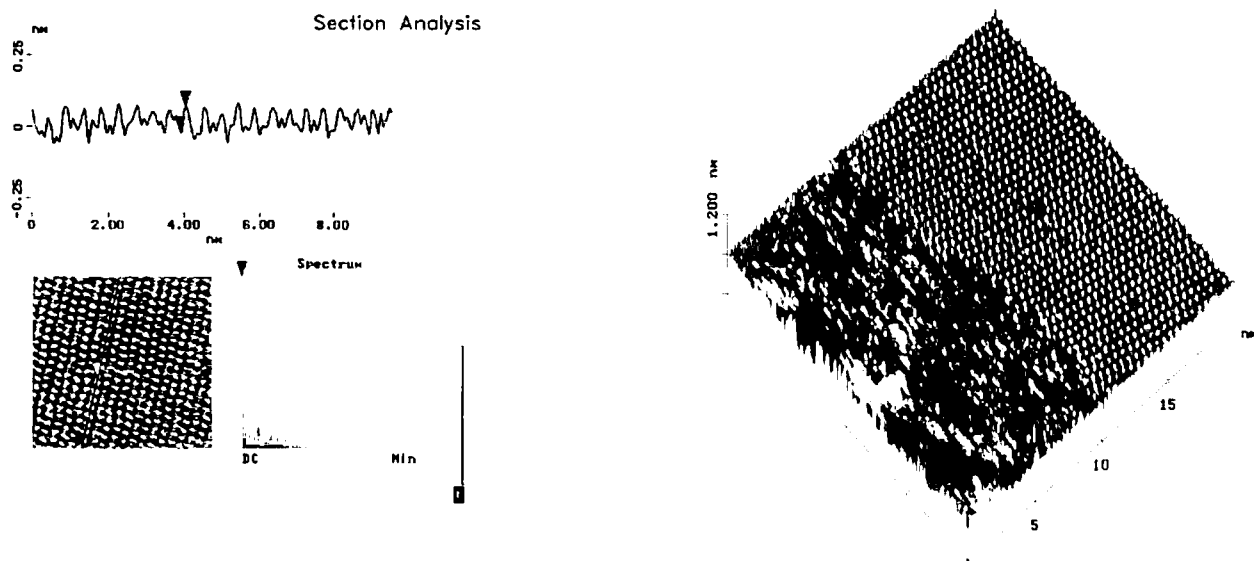


Fig.5-9. STM images of (A) 100×100 and (B) $20 \times 20 \text{ nm}^2$ area of C10SH monolayer on Au/mica in air. Modification was made from $50 \mu\text{M}$ C10SH in EtOH solution for 5 seconds. Au was evaporated at 350°C and treated in H_2 -flame for 30s. Bias voltage of 1.0 V. Tunneling current was 60 pA.

以上のことから魚崎等がいう二段階吸着過程（初期の速い吸着過程が縞状構造の形成、遅い吸着過程が最密充填構造の形成に対応している）は、 $0.5 \mu\text{M}$ C_{10}SH についてのものであり、 $50 \mu\text{M}$ C_{10}SH では、各エリアで二段階の過程が存在すると考えられる。またピットもすでに5秒の時点で生じているが、ピットの密度は高濃度からの修飾や、30秒、30分と長時間修飾したものに比べて大変少ないことが分かった。このことは金表面に高濃度でチオール分子が存在するとき、時間と共に金原子をはぎ取るという考えを支持するものである。

またSTM像をよく観察すると、自己組織化膜のドメインが楕円状であるものが多い。これは、分子配列の境目が固体結晶のキンク面に相当し、かつドメインの成長方向に異方性があるためと考えられる。Fig. 5-10のようにアルカンチオールのモデルを棒状分子と仮定すると、テラス上に傾いたアルキル基の疎水性相互作用が周りに均等に作用するのではなく方向性があるために、ドメインの成長が一定の方向に片寄る現象が起こると考えられる。

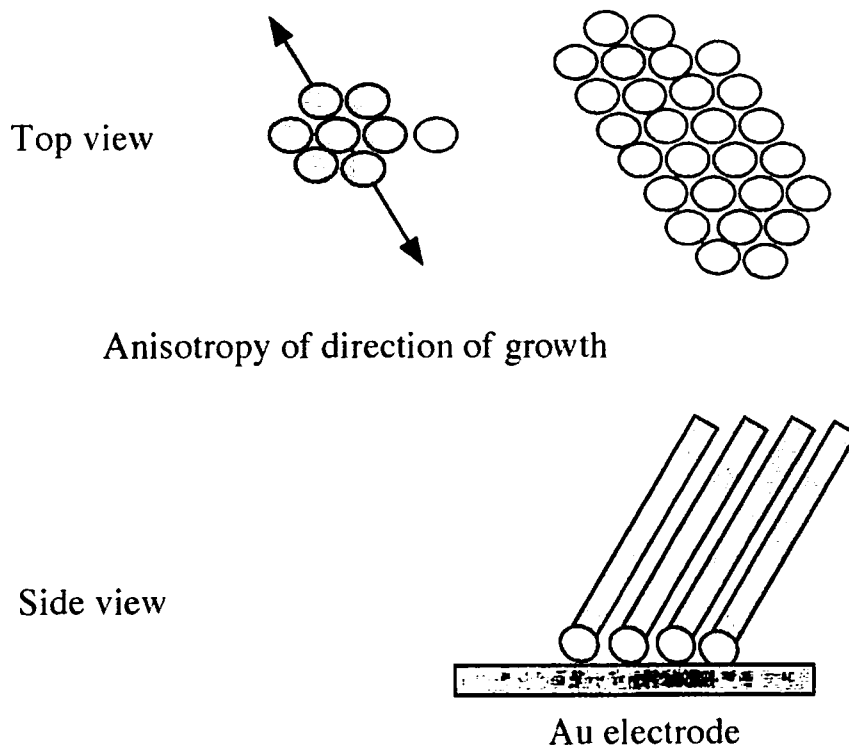


Fig.5-10 Schematic illustrations on growth of domain.

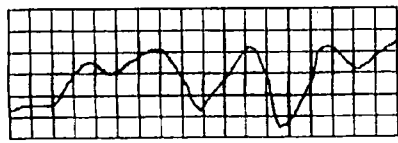
上の結果から粗い面よりフラットなテラス上にC10SHのSAMが優先的に修飾することが予想される。そこで電極の平滑さ（単結晶性）とチオール修飾状態との関係を調べるために、C4SHとC16SHの混合SAMを形成させ、電極の特性と単分子膜形成のメカニズムを調べることにした。これについては第7章で述べる。

5-4-5 自己組織化膜のフラクタル解析

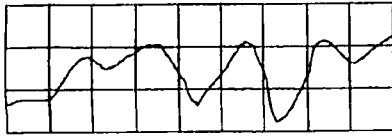
ピット生成の機構については、チオール分子が膜形成するときの金表面のエッチング、または疎水性相互作用によるテンションによって金がはがれ落ちる等が言われている¹⁶⁾。ピット生成の機構が詳細に分かれれば、ピットが少ないフラットな電極を得ることも可能となる。これは電極をより高度に機能化する上で大変重要な技術となる。そこで、このピット生成の機構を考察するために電極表面を評価する方法としてフラクタル分析^{16) 17)}を行った。

STM装置の分析手段の1つとしてフラクタル分析の機能を使用した。これは表面の滑らかさを次元として数値化するもので次元が2.000から3.000で表示される。フラクタル解析は主に材料科学において表面の幾何学的複雑さを数学的な関係にまとめる手段として使用する。次元2.000が完全にフラットな面を意味する。

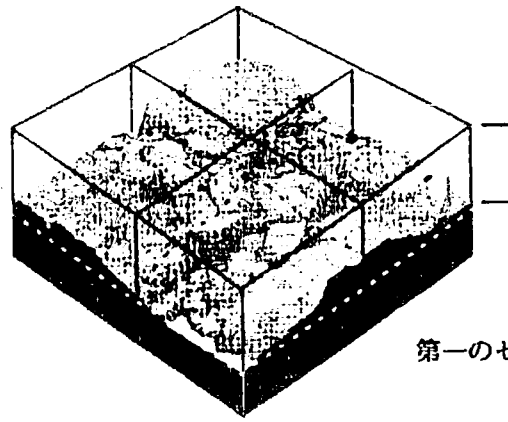
原理を説明すると、Fig. 5-11のようにまず立方体の3次元配列を3次元画像に重ね、立方体が画像を完全にカバーするようにする。次に立方体のサイズを変え、各立方体のサイズ毎に画像と交差する立方体の数を数える。ある与えられた立方体のサイズに対して、表面の粗い試料と平滑な試料を比べた場合、粗い試料の方が多くの立方体（セル）と交差する。そこでセルサイズに対して交差するセル数を対数でプロットすることにより得られたラインの勾配をフラクタル次元として定義する。



□ セルサイズ 36セルに分割



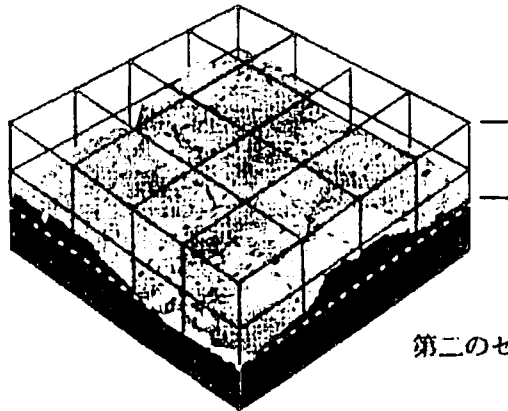
□ セルサイズ 16セルに分割



Cell Z height

第一のセル分割 = 4セル

$$\text{Partition } 2^2 = 4$$



Cell Z height

第二のセル分割 = 32セル

$$\text{Partition } 2^4 = 32$$

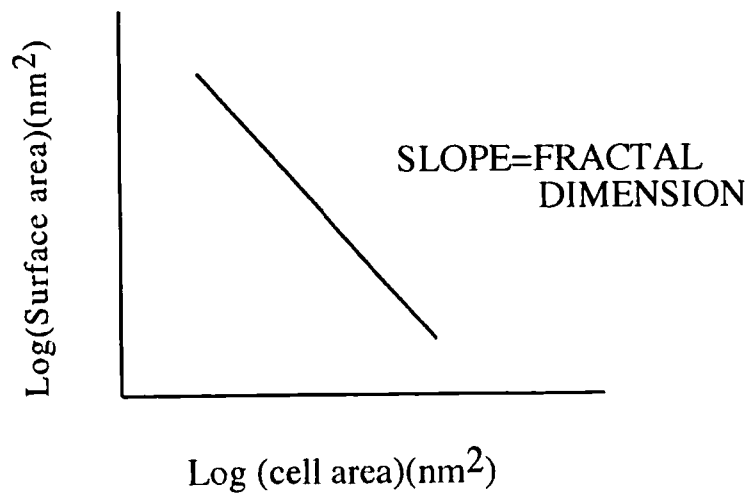


Fig.5-11 Schematic illustration of fractal dimension.

フラクタル次元は、平らな表面の場合で最小の2.000、非常に粗い表面の場合で、3.000となる。

20 μ M チオール溶液で20分修飾させた場合について、500nm \times 500nmの領域でのフラクタル次元の結果をFig.5-12とTable5-2に示す。

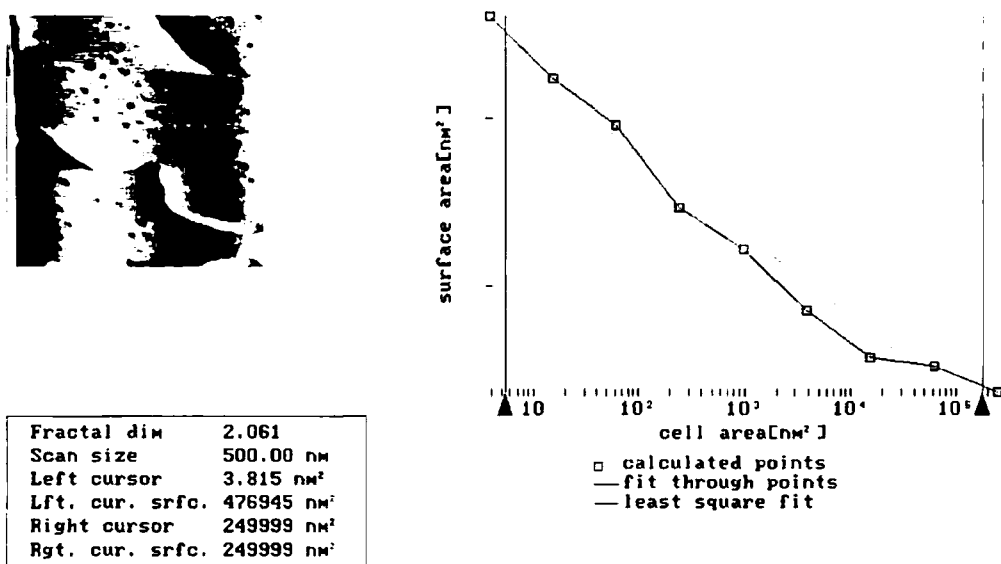


Fig.5-12 Fractal analysis

Table 5-2 The Fractal dimensions of C4SH,C10SH and C16SH(Scan Area;500 \times 500nm). Modification was made from 20 μ M RSH in aqueous solution (A) and in EtOH solution (B),(C) and (D) for 20 minutes and (E) 5 seconds.

	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
thiol	C4SH	C4SH	C10SH	C16SH	C10SH(5s)
dimension	2.078	2.035	2.122	2.179	2.072

この値から分かるようにアルキル鎖が長くなるにつれて、フラクタル次元が大きくなる傾向を示した。これはアルキル鎖が長くなるにつれて、ピットの数が増え、それだけラフな面を構成しているためと考えられる。

また $20 \mu\text{M}$ C10SH 溶液 5 秒 (d) と 20 分 (b) 修飾させたものについてフラクタル次元を求めると、5 秒の方が次元が小さかった。これは同じ C10SH でも修飾時間が短かいとピットの生成が少ないことを意味する。このようにフラクタル次元から金表面全体の粗さの程度を評価できることがわかった。

次に STM 像について、もう 1 つの解析として、ピットを上から見た場合の 2 次元面上のピット分布について解析を試みた。Fig. 5-13 のように立方体の代わりにある点を中心に円を描き、その円の内側にピットが全くなければ次元 1、ピットが全面にあれば次元 2 として、次元 1 から 2 の値で表す方法を試みた。この場合、ある点を中心として半径 r の円を STM 像の上に書き、その中に含まれるピット数 N を数えた。もしピットの分布が平面 (2 次元) 的であれば、 $N \propto r^2$ となる。そこで、これを一般化し

$$N \propto r^D$$

という関係を満たす場合、ピット分布のフラクタル次元は D であるとする。

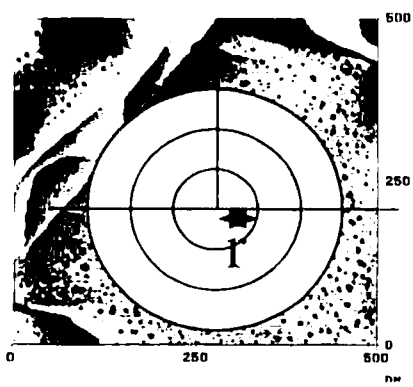
$$\log N = D \log r \quad \text{よって} \quad D = \frac{\log N}{\log r}$$

そこで、上の関係から $\log r$ に対して $\log N$ をプロットし、これが直線に載れば、ピット分布がフラクタルと考えることができる。さらにその直線の傾きから、ピットのフラクタル次元を求めることができる。この結果を Fig. 5-14 に示す。C4SH、C10SH、C16SH とともに直線関係が得られた。またピットの直径も、ある幅で分布し特徴的な大きさがなくともフラクタルの性質を備えていると言える。こ

のことからピットパターンはフラクタルということが出来る。傾きから求めたピットの次元を Table 5-3 に示す。

Table 5-3 The fractal dimensions of C4SH, C10SH and C16SH.

thiol	C4SH	C10SH	C16SH
dimension	2.0	1.8	1.7



10101237.001

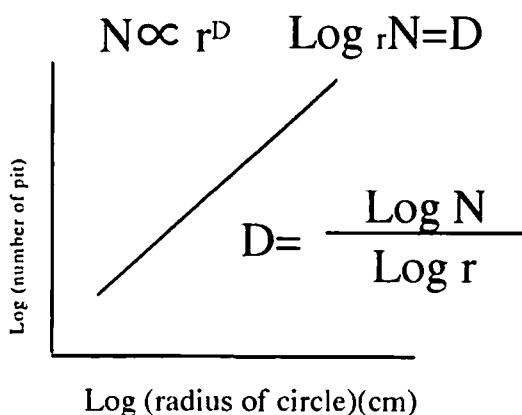


Fig.5-13 Schematic illustration of fractal dimension.

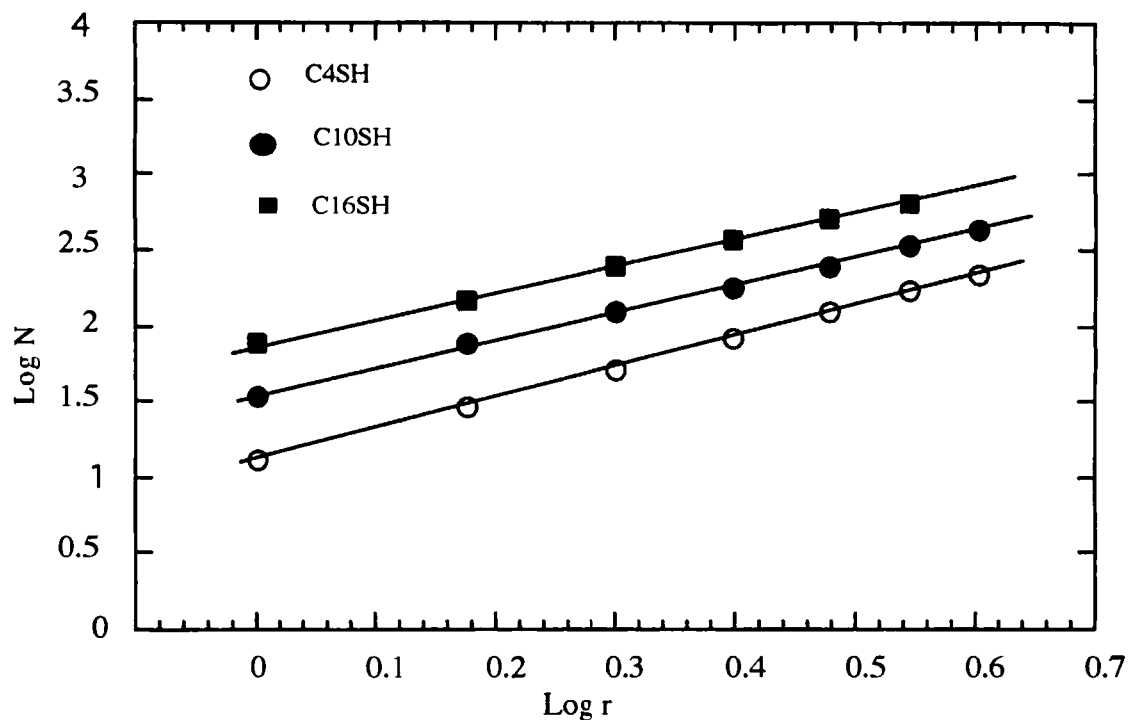


Fig.5-14 Fractal dimension of pit on SAMs.

ブタンチオールでは次元がほぼ2で、デカンチオールでは、1.8、ヘキサデカンチオールで1.7となった。炭素数が長くなるにつれて次元が小さくなっている。これはピットの占める面積領域が、炭素数の増加と共に小さくなっていくことを示している。

以上の2つの結果からアルキル鎖が長いほど、ピットの数が多く表面はラフであるが、ピットの占める領域は小さくなっていることが分かった。

非平衡開放系の1つとしてフラクタルが中心的役割を果たしている凝集現象と対比して考えてみる。金表面にチオール分子が修飾していく過程は、溶液中からチオールが次々に供給される系と見なすことができる。その点でSAM形成過程の機構と過飽和溶液からの結晶の凝集過程には類似点があると言える。そのため共通のフラクタル次元が意味を持ってきたと考えられる。このようにフラクタル解析は、SAM表面の三次元、二次元的構造を評価する手段としても意味がある解析手法であることが分かった。

次に修飾過程を制御する目的で、溶媒（溶液）に後からチオール溶液を注入し、そのSAMの形成過程を調べた。

5-4-6 各種溶媒にチオール溶液を添加したときの自己組織化単分子膜の形成と電気化学測定

チオール分子の吸着は初期に急速に進み、その後、ゆっくりと吸着していく2つの吸着過程が知られている。吸着の過程は、金とチオールの結合力、チオール間の疎水性相互作用の強さによって決まる。そこでチオール溶液を後から添加してどのように修飾していくかを調べた。

5-4-6-1 オープンサーキットでの各種溶媒での自己組織化膜の形成

Fig. 5-1のような挟み込みセルに溶媒（溶液）2.5 mlを入れ、これに2 mMチオール溶液25 μ lを添加して拡散後、20 μ Mになるようにした。この状態で20分間チオールを修飾させた。その後、素早く溶液を排出し、セル内をmilli Q水で充分洗浄した。これに0.1 M KOH溶液を入れて還元脱離させ、そのボルタモグラムから修飾状態を評価した。その結果、ブタンチオールでは、エタノール以外に10 mM 過塩素酸、過塩素酸ナトリウム、水酸化カリウム溶液でも修飾した。これはC4SHが溶液中を金表面まで拡散していきSAMを形成したことを示す。それに対してデカンチオールでは過塩素酸、過塩素酸ナトリウム、水酸化カリウム（100 mMも）、ミリQ水に添加した場合、まったくピークは出なかった。エタノールでは、脱離ピークが見られた（Fig. 5-15）。このことからデカンチオールの溶液中での存在状態、特に溶解性が問題ではないかと考えられる。デカンチオールは、過塩素酸、過塩素酸ナトリウム、水酸化カリウム中では、デカンチオールが金表面まで到達できないと判断される。エタノールを溶媒にを使った場合、どれも脱離ピークが得られブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ヘキサデカンチオールの結果では、やはり炭素鎖が長くなるにつれて還元脱離のピーク電位はネガティブシフトした。

5-4-6-2 電位規制下での自己組織化単分子膜の形成

5-4-6-2-1 ブタンチオール

上記の実験でチオールが電極表面まで移動するし易さが問題であることが分かった。修飾時、二段階の過程を経て単分子膜を形成するとすれば、その間に何らかの外的規制を加えると修飾状態を制御できるのではないかと考え、吸着に影響を与えると考えられる電位制御を行った。

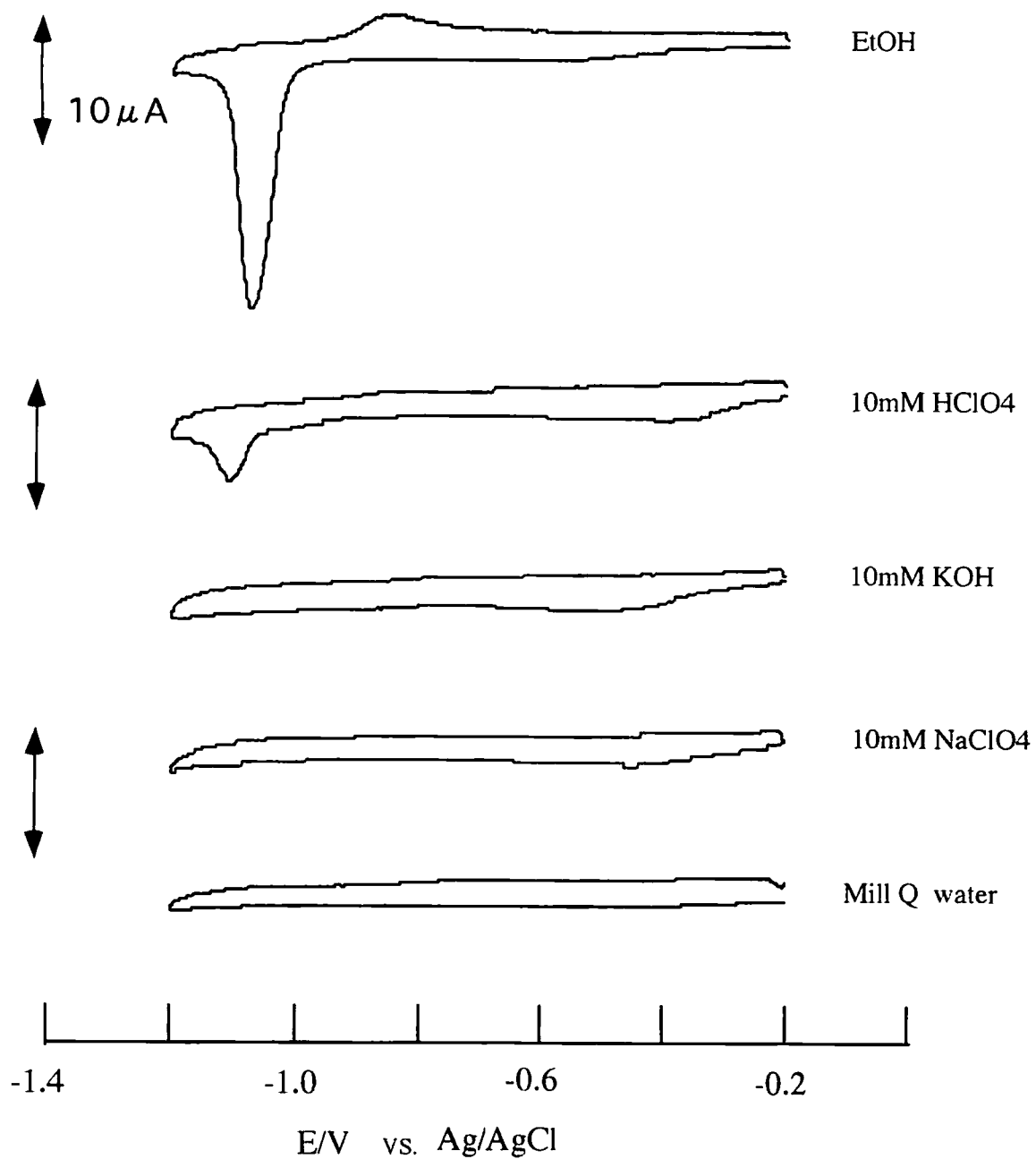


Fig.5-15 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of the monolayers at Au/mica electrodes. Modification was made from several solution containing $20 \mu M$ C10SH in EtOH under open-circuit potential.

10 mM 過塩素酸、過塩素酸ナトリウム、水酸化カリウム溶液 2.5 ml を Fig. 5-1 のセルに取り、一定電位を印加した状態で 2 mM アルカンチオール溶液 25 μ l を上から注入し、拡散時に 20 μ M になるように加えて 20 分間チオールを修飾させた。この後、0.1 M KOH 溶液中で還元脱離させ、その CV から修飾状態を評価した。pH の影響を調べるため、10 mM HClO₄ と KOH 溶液中で、同様に電位を変えて修飾させてみた。その結果、酸、塩基両支持電解質溶液ともにマイナス電位 (-0.5 V vs. Pt) を印加したとき、ブタンチオールの修飾量が大幅に増大した。-0.7 V では減少傾向を示した。結果を Fig. 5-16、5-17 に示す。このことから pH に関係なく、マイナス電位規制下で修飾させると、C4SH は金表面に密に配列すると考えられる。

Fig. 5-18 は、電位に対してそのときの修飾量をプロットしたものである。図から分かるようにブタンチオールでは、-0.5 V (vs. Pt) 付近まではマイナス電位を印加するほど修飾量が増していることが確認できた。特に -0.5 V 印加時は、+0.1 V のときの約 3 倍の修飾量であった。また Fig. 5-18 は、電位に対して、そのときの還元脱離のピークポテンシャルをプロットしたものである。図から修飾時にマイナス側に電位規制したものほど、還元脱離電位もネガティブシフトしていることが分かった。しかも -0.5 V のとき脱離電位は最もネガティブシフトしており、かつ鋭いピークである。このことから -0.5 V のとき、ブタンチオールは金表面に密に吸着していると考えられる。

マイナス電位印加では、チオールが電氣的反発により、修飾量や速度は小さくなると予想したが、実際は逆に修飾速度や量が増大した。これは、どのように考えたらよいか。電気二重層の構造と関係があるのではないか。

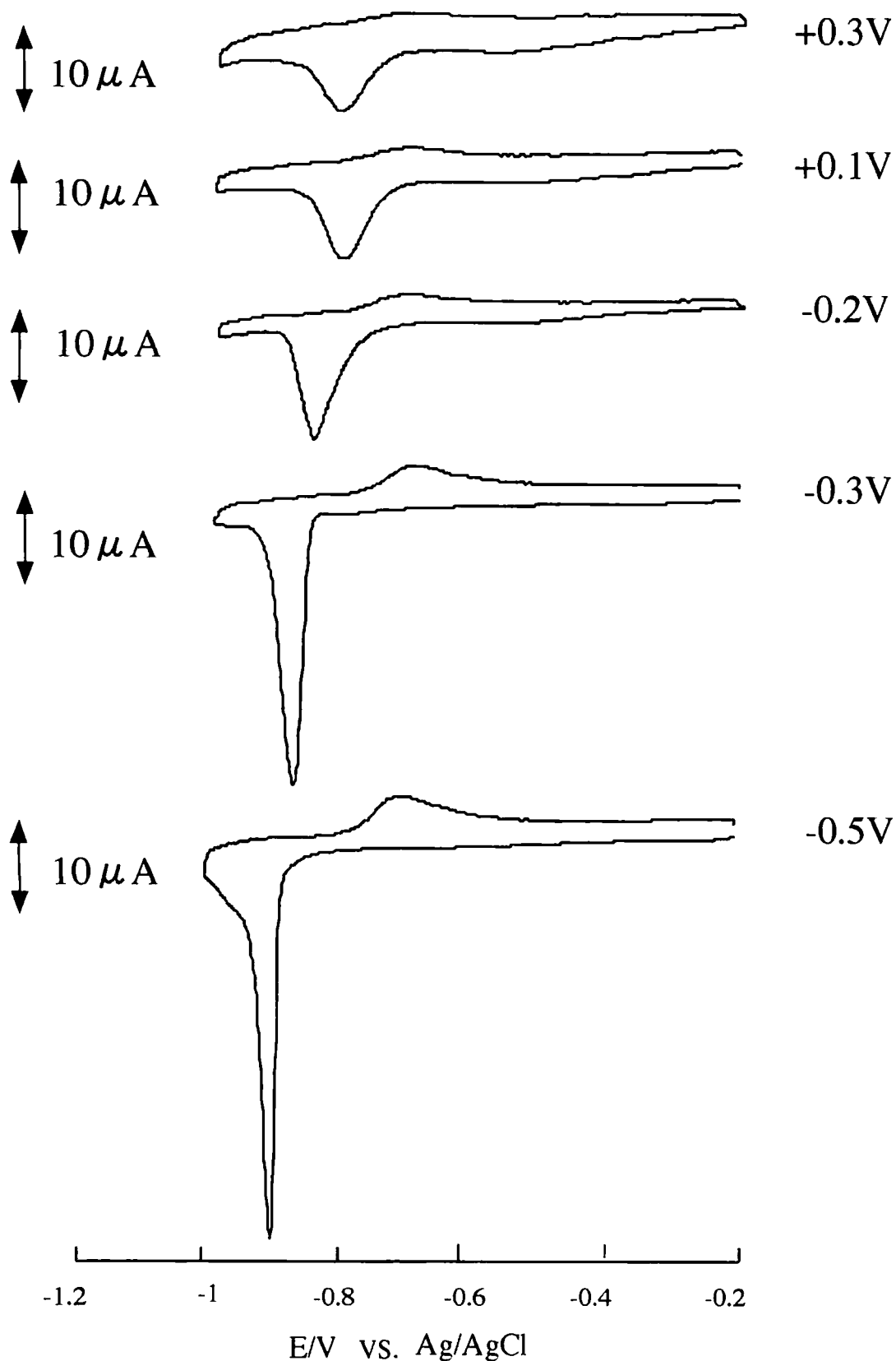


Fig.5-16 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of the monolayers at Au/mica electrodes. Modification was made from 10mM HClO₄ containing 20 μM C4SH under given applied potentials.

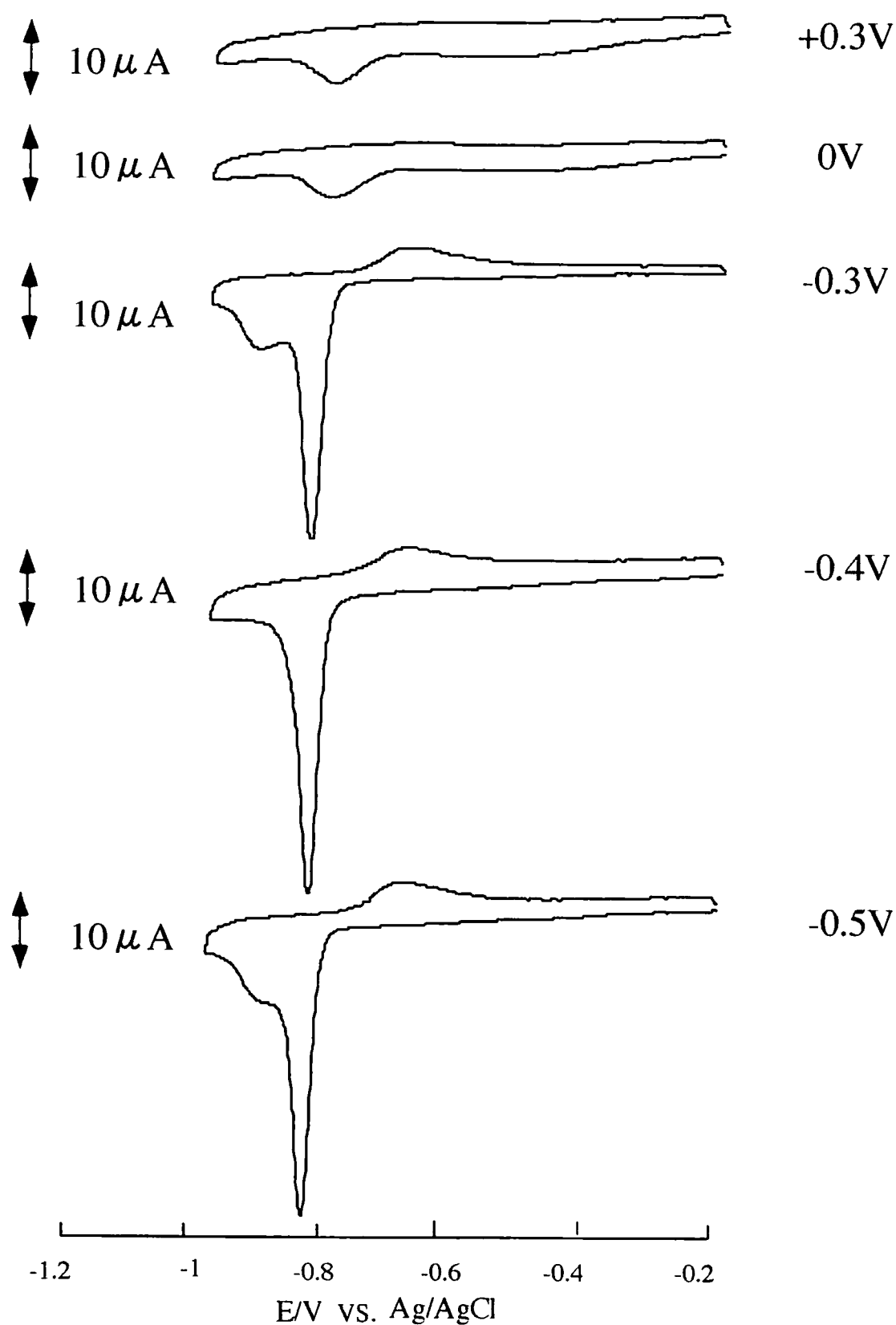


Fig.5-17 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of the monolayers at Au/mica electrodes. Modification was made from 10mM KOH containing $20 \mu\text{M}$ C4SH under given applied potentials.

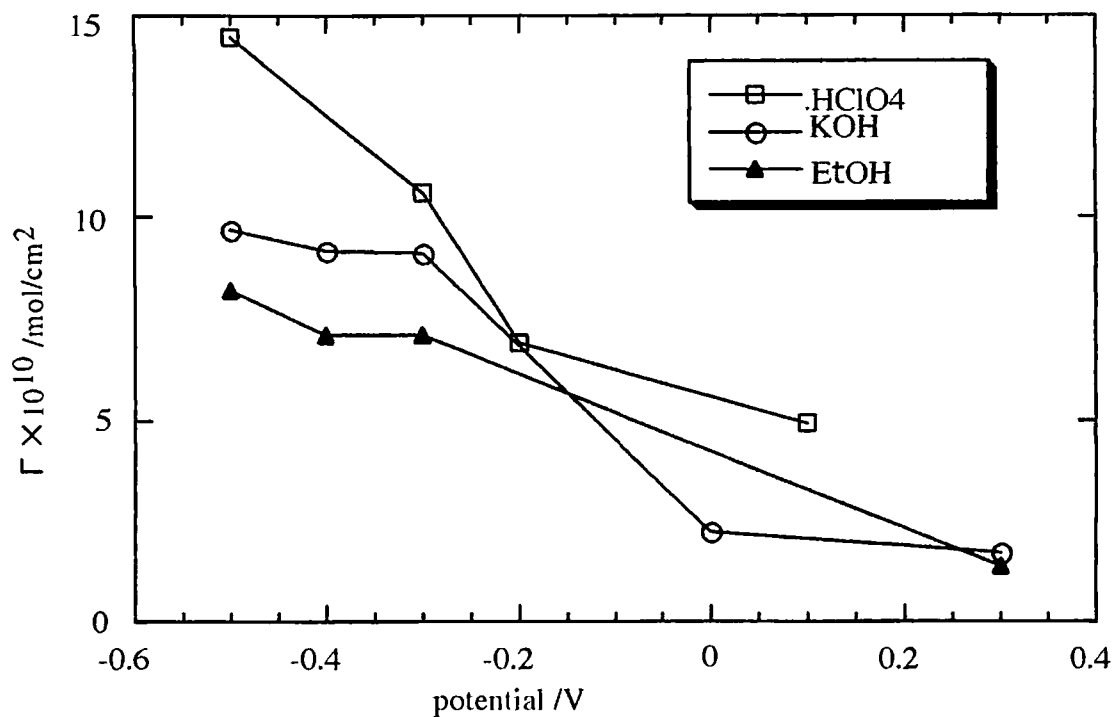


Fig. 5-18 Plots of surface excesses of C₄SH in the monolayers on Au/mica vs. potential of Au electrode.

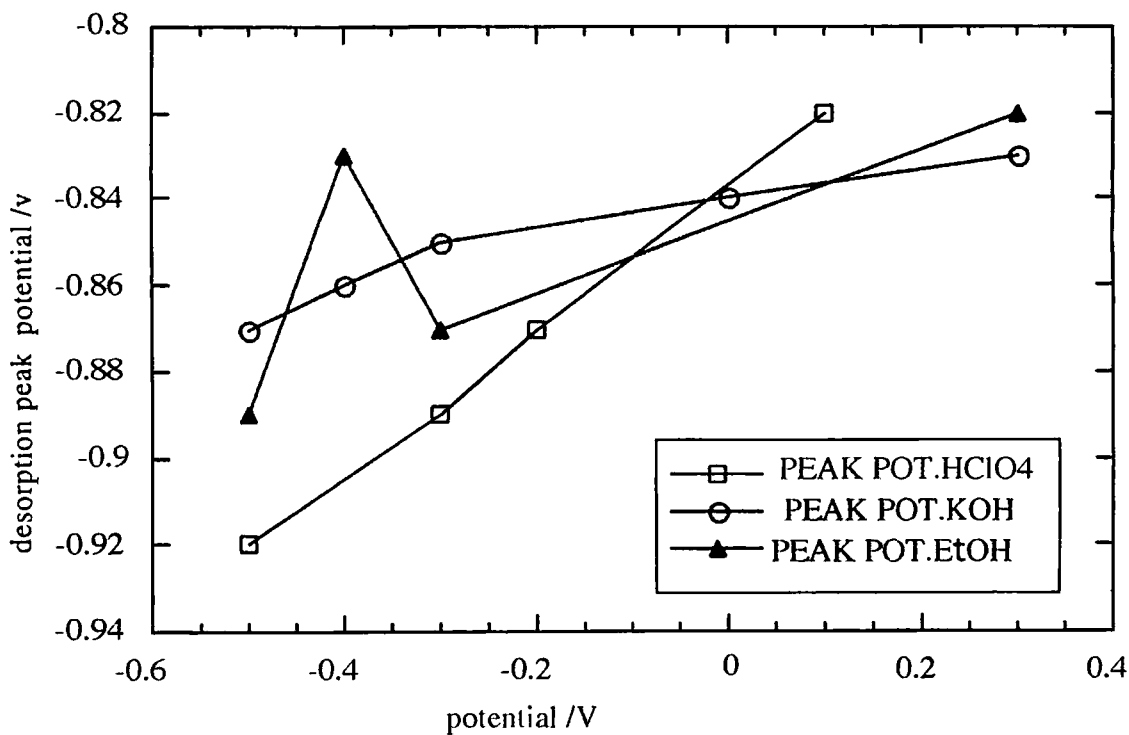


Fig. 5-19 Plots of desorption peak potential of C₄SH in 0.1M KOH vs. potential of Au electrode during modification.

Fig.5-20に電位効果についての模式図を示す。マイナス電位で金電極表面にカチオンが選択的に吸着してチオールと電極の結合が弱まること、また界面張力が低下し、チオールが電極表面拡散を起こしやすくなっているのではないか、金とチオールとの結合が弱くなった分、相対的にチオールの疎水性相互作用がより強く作用して横方向の力が働くために相分離を起こしやすくなって密に修飾すると考えられる。さらに電位印加とSAMのパターン制御の可能性について調べた。

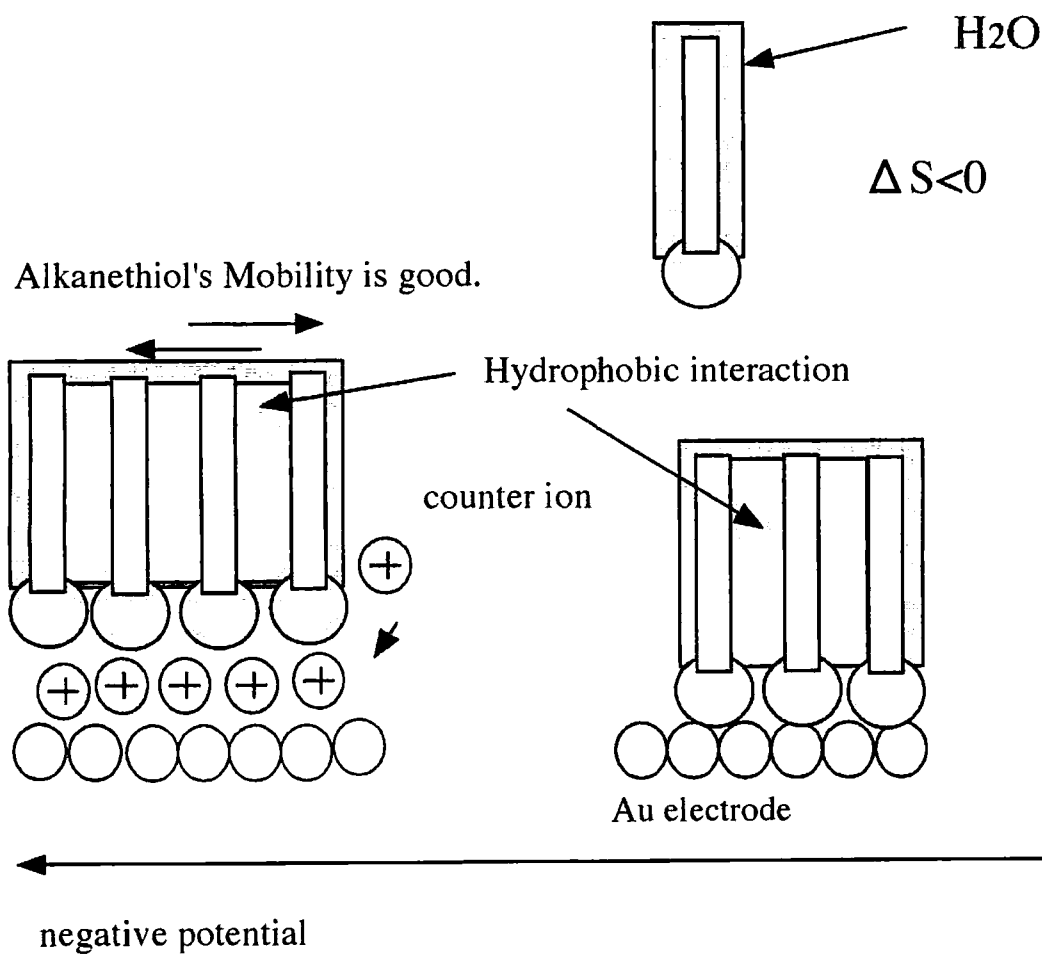


Fig.5-20 Schematic illustration of the effect of negative potential on mobility of C₄SH.

5-4-6-2-2 オクタンチオール

オクタンチオールでは、0 V (vs. Pt 10 mM HClO₄中) で修飾速度が大きくなった (Fig. 5-21)。マイナス側では大きな効果は確認できなかった。分子間疎水性相互作用と、分子と金原子間の結合の強さとの強弱等の関連が考えられ、これについてはさらに実験検討する必要がある。

5-4-6-2-3 デカンチオール

過塩素酸、水酸化カリウム、過塩素酸溶液中で一定電位を印加した状態で2 mM デカンチオール 25 μ l エタノール溶液を添加し20分修飾させた。しかしオープンサーキットのときと同様に、どれも脱離ピークは得られなかった。この結果からデカンチオールは修飾していないと考えられる。これは大きな疎水基を持つデカンチオールの溶解度が十分でないなどの理由で、チオール分子が金表面まで到達できなかったのではないかと考えられる。

5-4-6-2-4 3-メルカプトプロピオン酸

一定電位規制の下、2 mM 3-メルカプトプロピオン酸 (MPA) 25 μ l を10 mM 過塩素酸、また水酸化カリウム溶液 2.5 ml に加えた。その結果、Fig. 5-22 に示すように水酸化カリウム溶液のときは、ブタンチオールと同じくマイナス電位側で修飾量 (速度) が大きくなることが分かった。アルカリ中ではMPAは電離して陰イオンになっていると考えられ、これがマイナス側で鋭い脱離ピークを示すということは意外である。

逆に過塩素酸中では、Fig. 5-23に示すようにプラス (+0.2 V) 側で鋭い脱離ピークが得られた。

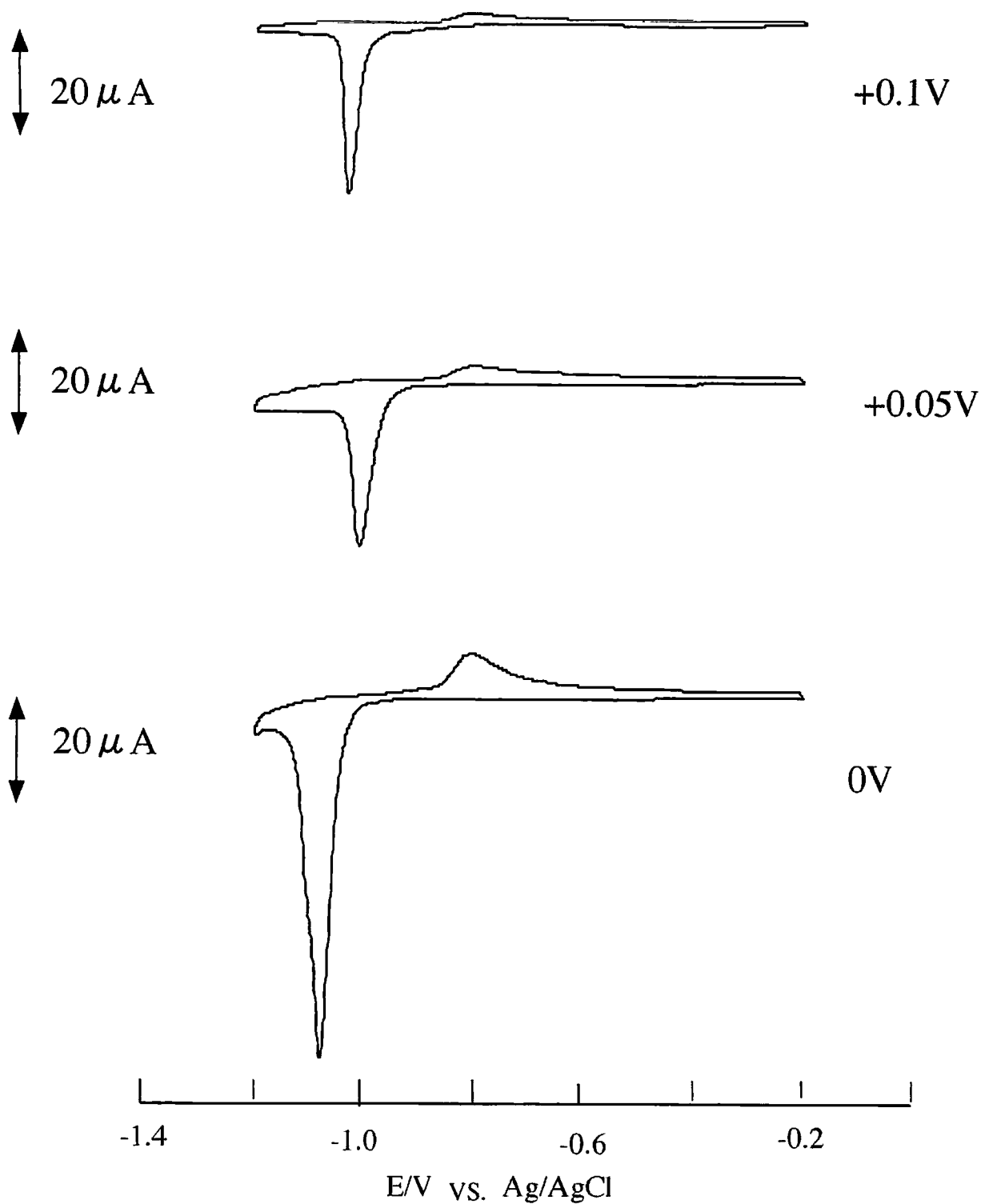


Fig.5-21 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of the monolayers at Au/mica electrodes. Modification was made from 10mM HClO₄ containing 20 μM C8SH under given applied potentials.

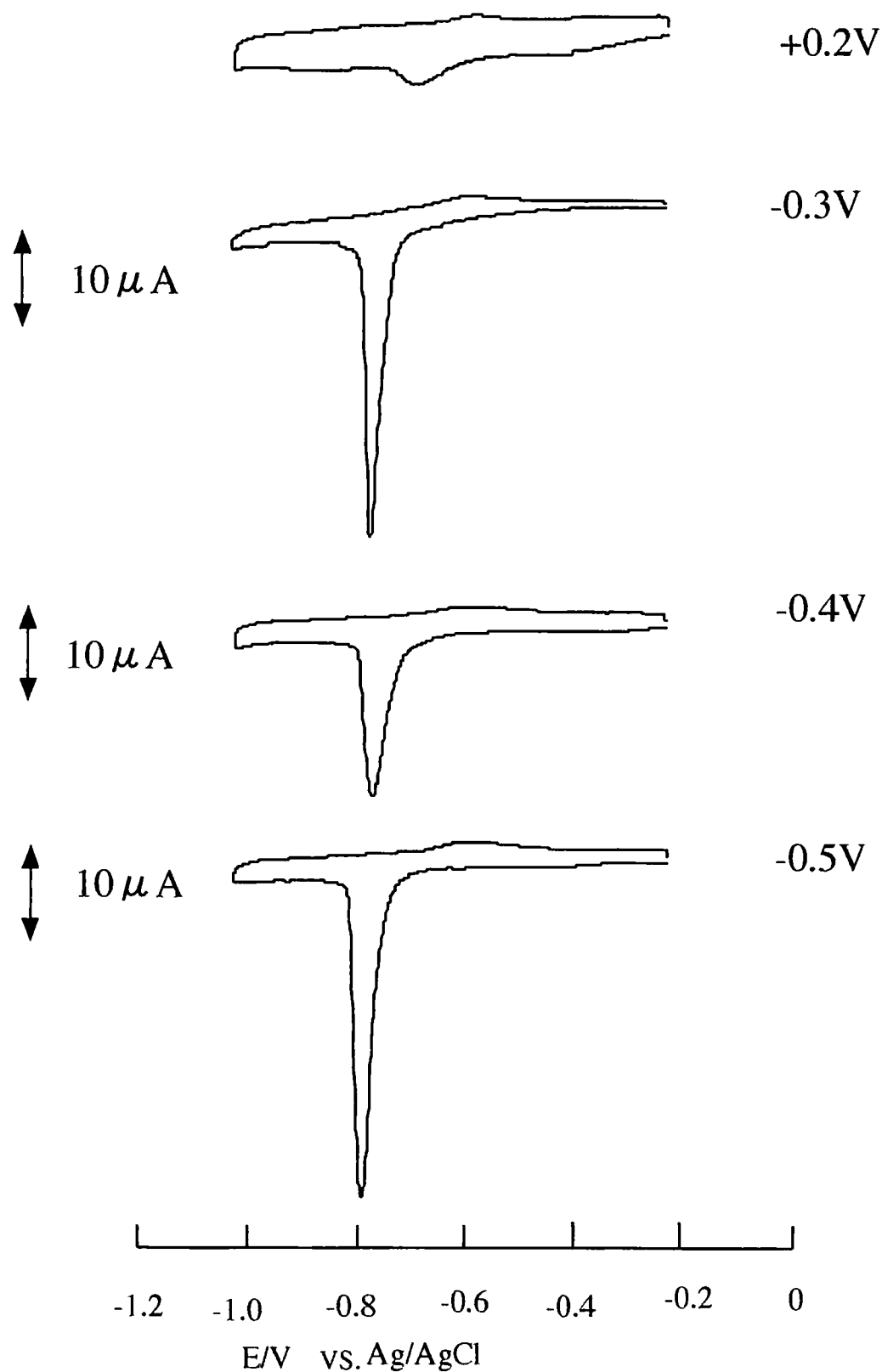


Fig.5-22 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of the monolayers at Au/mica electrodes. Modification was made from 10 mM KOH containing 20 μM MPA under given applied potentials.

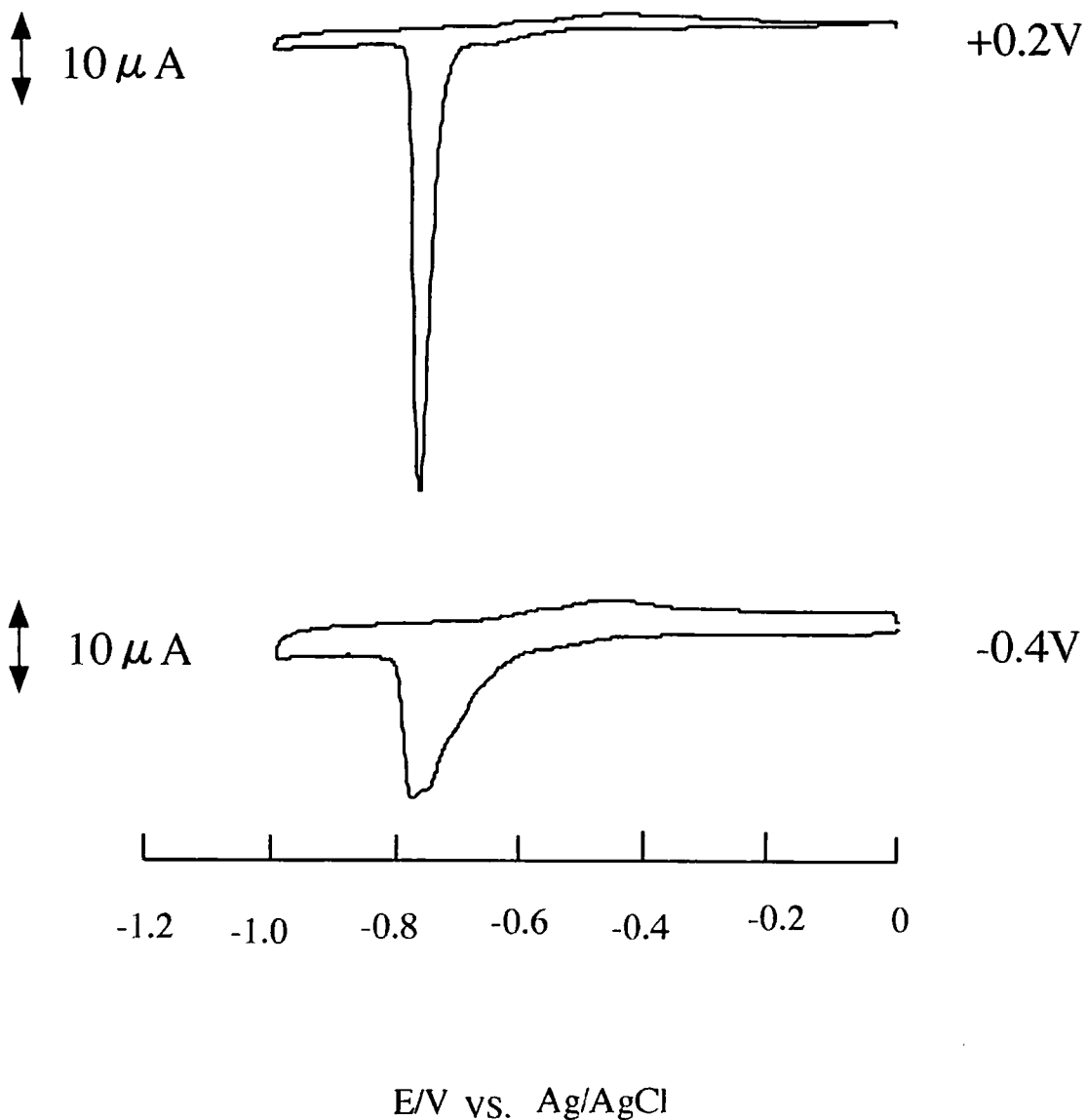


Fig .5-23 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of the monolayers at Au/mica electrodes. Modification was made from 10 mM $HClO_4$ containing $20 \mu M$ MPA under given applied potentials.

マイナス側では修飾量はかなり多いが、ブロードで規則正しく並んでいないことが考えられる。規則的に並ぶためにはもっと時間が掛かるとも考えられるがMPAについては更に実験で確認する必要がある。

ただMPAについては、電位に関わらずKOH溶液の方が、HClO₄溶液より脱離ピークがポジティブ側にシフトしている。これはMAA、MPA、CDMについてエタノール、酸性溶液に比べてアルカリ中（0.1 M）で修飾させたSAMは還元脱離ピークがポジティブシフトしたという小林の報告¹⁰⁾とも一致する。このことからアルカリ中では、カルボキシル基が電離した状態で互いに反発して疎水性相互作用が弱められるためにポジティブシフトすることが考えられる。以上のことから考えると、分子が規則配列するためには疎水性相互作用の他にチオールと溶液との親和性が関与していることが示唆される。

5-4-7 エタノール中でのアルカンチオールのマイナス電位効果

エタノール中に同じく2 mM C₄SHエタノール溶液を添加し、マイナス電位の効果がアルコール中でもみられるかを確認した。その結果、Fig. 5-24に示すように水溶液に比べてブロードでピークの鋭さに欠けるが、ブタンチオールについて、同じく-0.5 Vで修飾量が増す現象が確認された。ブタンチオールについて、エタノール中でもマイナス電位効果が見られたので、水に難溶性のオクタンチオールとデカンチオールについて、同じくエタノール中でマイナス電位効果の有無を調べた。しかしオクタンチオールではマイナス電位を印加した状態では、脱離ピークは見られなかった。+0.1 Vでも脱離ピークは見られなかった。しかしオープンサーキットでは、-1.08 Vのところに大きな脱離ピークが観察された。同じく-0.5~-0.2 Vの一定電位印加で2 mM デカンチオール25 μlを添加し20分修飾させた。しかしこの場合も脱離ピークは得られなかった。

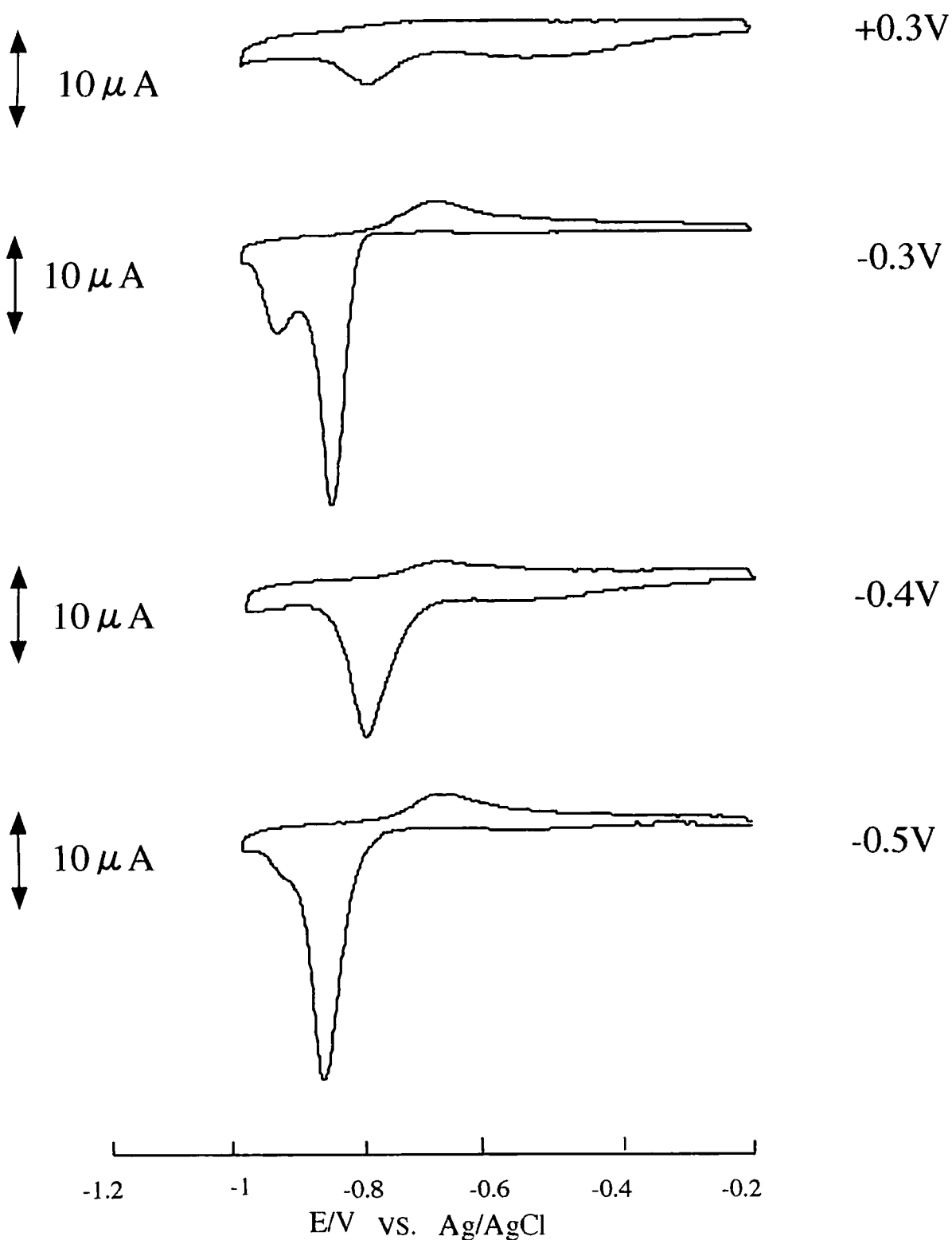


Fig.5-24 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of the monolayers at Au/mica electrodes. Modification was made from EtOH containing $20 \mu M$ C4SH under given applied potentials.

ただオクタンチオール、デカンチオールともにオープンサーキットでは、脱離ピットが見られた。これらの結果から、いずれにしても修飾の駆動力とも関係して、さらに実験検討する必要がある。

5-4-8 電位規制下で形成されたSAMのSTM観察

10 mM 過塩素酸中に2 mM ブタンチオールを電位印加(-0.5 V vs.Pt)状態で添加して20分間修飾させた金電極を(拡散時に20 μ Mブタンチオール)、溶液から取り出して単分子膜の修飾状態を大気中でSTM観察した。そして電位印加が自己組織化単分子膜形成やピット生成にどのような影響があるかを調べた。

open-circuit potential、+0.3 V、-0.5 V (vs.Pt) 印加状態で20 μ M ブタンチオール溶液を添加して20分修飾させた後、すぐに溶液を排出し、エタノールとミリQ水でよく洗浄して、その表面を大気中でSTM観察した結果をFig.5-25に示す。+0.3 Vやopen-circuit potentialではピットが見られるが、マイナス電位規制の状態では修飾させたものは、通常観察されるピットがない。あってもピットは小さくその数も極めて少ないことがわかった。これはマイナス電位により、チオールと金原子との結合が弱まり、金原子がチオールによってエッチングされにくくなるためと考えられる。

ピットフリーのSAM形成法として金原子の上にAgをUPDする方法が示されている¹⁹⁾が、本法は電位制御だけの簡単な操作でこれを実現している点で画期的である。

一方、open-circuit potentialや、+0.3 V規制のように、チオール溶液を後から添加する方法で得たSAMは、初めからチオール溶液に浸す方法に比べて、ピットが少ない。これは5-4-4の結果と一致する。すなわちC4SHでは濃度が小さいとピットができにくいということを裏付けるのものである。

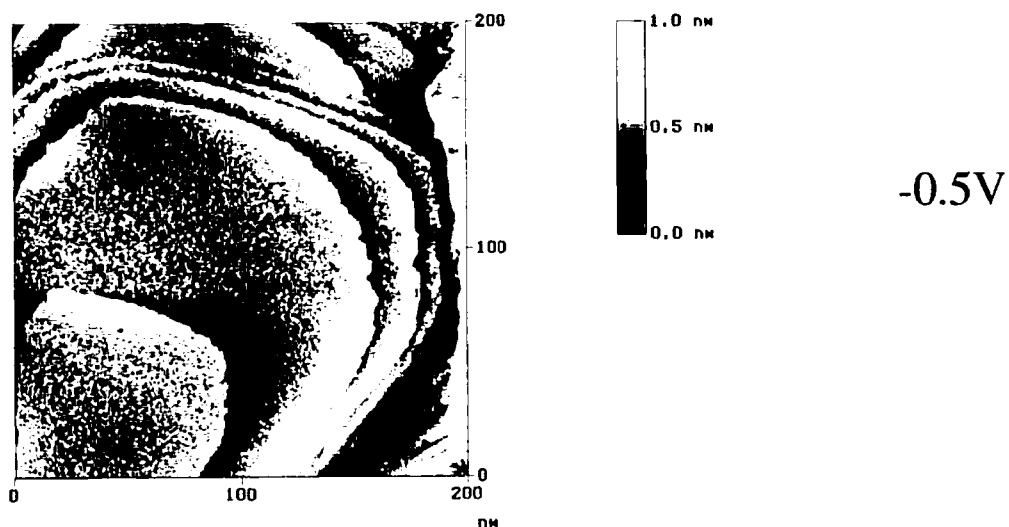
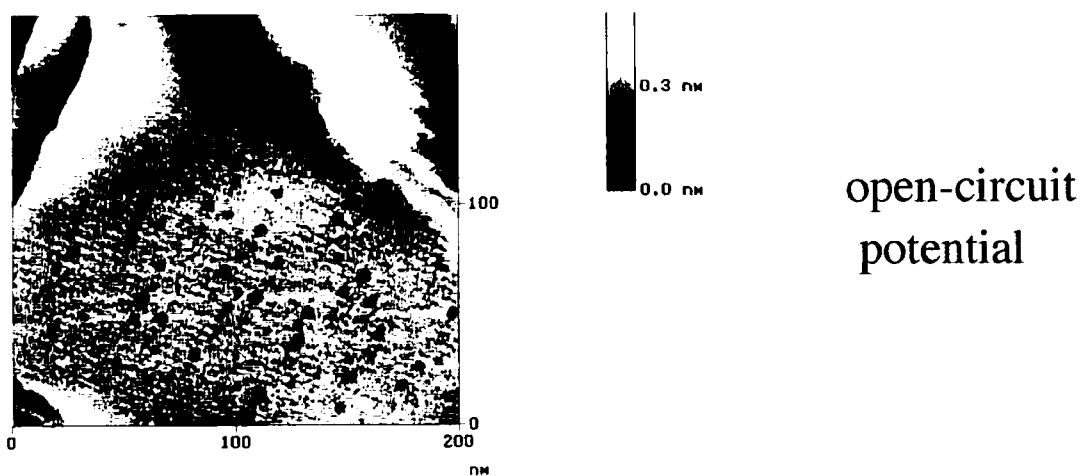
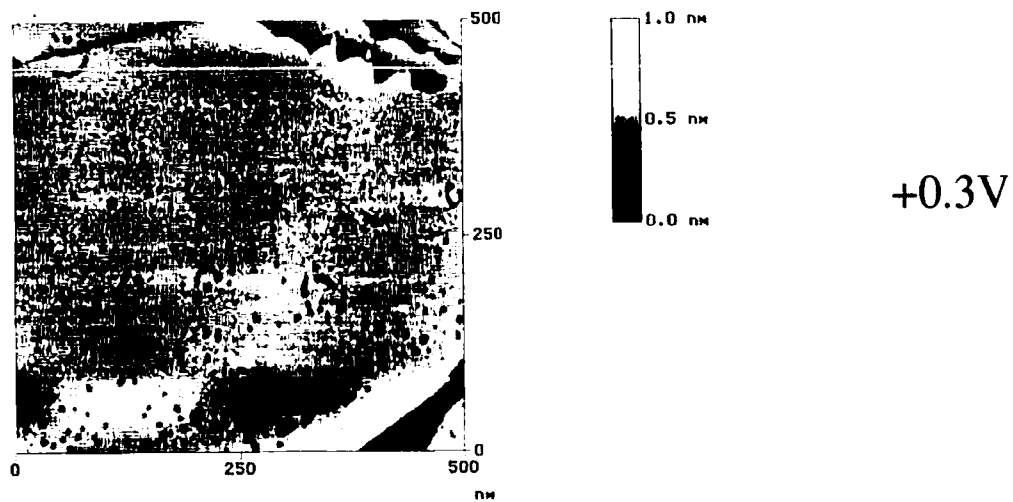


Fig.5-25 STM images of (a) $500 \times 500 \text{ nm}^2$, (b) and (c) $200 \times 200 \text{ nm}^2$, Modification was made from 10mM HClO_4 containing $20 \mu\text{M}$ C_4SH under given applied potential (a)+0.3V, (b)open-circuit potential, (c)-0.5V.

5-4-9 電位規制下におけるSAMの形成過程のSTMその場観察

金表面にチオールが規則配列していく過程をその場観察できれば、電位規制の効果やSAMの形成過程をよりの確に知ることができる。そこで電位規制下でチオールを添加し、そのチオールが金表面に秩序形成される過程をその場観察することを試みた。

テフロンセルに0.01M 過塩素酸を入れてEC-STM測定を行い、画像が静止した時点でピペットから2mM ブタンチオールを添加した。これについては、まだ確実な結果を得るに至っていない。

これまで述べてきた電位印加状態で形成される自己組織化膜は、電位勾配のある非平衡下におけるパターン形成と言える。電位により非平衡状態を調整することでSAMの形成状態をコントロールできることを示した点で画期的である。

5-5 結言

- (1) アルカンチオールでは、炭素鎖が長くなるにつれて還元脱離のピーク電位がネガティブシフトする。
- (2) アルカンチオールのSAMでは、炭素鎖が長くなるにつれてピットの数が多くなるがピットの径は小さくなる。
- (3) ピットの深さは約0.29nmでほぼ、金原子層に相当する。
- (4) 自己組織化単分子膜SAMsの表面状態を評価する方法としてフラクタル次元による次元解析が有効である。またピットパターンはフラクタルと見ることが出来る。
- (5) ブタンチオールについては、修飾時、マイナス電位（特に-0.5V vs.Pt）を印加することによりピットが少なく、かつ、チオールが密にパッキングし

たSAMができることをCVによる電気化学測定とSTM観察によって確認した。電位規制という簡単な操作で修飾状態を制御できる可能性を示すものとして画期的である。

(6) 電位規制についてブタンチオール以外のアルカンチオールについては、さらに検討を要する。

(7) メルカプトプロピオン酸(MPA)は、水酸化カリウム溶液ではマイナス電位印加で修飾量が増し、逆に過塩素酸溶液ではプラス電位でも規則配列する。

(8) MPAの規則配列の駆動力として疎水性相互作用の他にイオン化した吸着チオールと周りの溶液との親和性が関与していることが示唆された。

(9) 炭素鎖長や官能基によって電位規制の効果が異なることが示された。

5 - 6 参考文献

- 1) R.G. Nuzzo and D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 4481(1983)
- 2) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49(1), 57(1982)
- 3) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 50(2), 120(1983)
- 4) 大西 洋, 現代化学、255, 56(1992)
- 5) 特集：原子を視る・原子を操る, 現代化学、289(4), (1995)
- 6) 國武雅司、大平昭博、上村 忍、坂田真砂代、平山忠一、高分子論文集, 56, 609 (1999)
- 7) A. Alves, E.L. Smith and M.D. Potter, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1222(1992)
- 8) 藤井健吾、熊本大学大学院修士論文(1997)
- 9) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet and Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 107, 205(1980)
- 10) H.A. Kozłowska, B.E. Conway, A. Hamelin and Stoicoviciu, *J. Electroanal. Chem.*, 228, 429 (1987)
- 11) A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, 407, 1(1996)
- 12) I. Taniguchi, K. Toyosawa, H. Yamaguchi and K. Yasukouchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1032(1982)
- 13) R. Yamada, K. Uosaki, *Langmuir*, 13, 5218(1997)
- 14) R. Yamada, K. Uosaki, *Langmuir*, 14, 855(1998)
- 15) C. Sconenberger, J. Jorritsma, J.A.M. Sondag. Huethorst and L.G.J. Fokkink, *J. Phys. Chem.*, 99, 3259(1995)
- 16) 高安秀樹、”フラクタル”、朝倉書店(1988)
- 17) Mandelbrot, "The Science of FRACTAL IMAGES", springer(1987)
- 18) 小林俊一、熊本大学大学院修士論文(2000)
- 19) M. Hsieh, C. Chen, *Langmuir*, 16, 1729(2000)

第6章 蒸着金（1 1 1）の表面特性とアルカンチオール類の分子集合体 形成

6-1 緒言

蒸着金にチオールを修飾させると、ほとんどの場合、金電極表面のSAMの中にピットと呼ばれる欠陥¹⁾を生じる。均一な表面特性の電極を作る上で、このピットが生成する原因を探り、かつピットレスの電極を作ることができれば、電極の質を向上させることができる。そこで溶液の濃度や溶媒、チオールの種類を変えて電極に修飾させ、このときのピット生成の条件を探った。その結果、ピットを少なくするためには、5章で述べた基板の電位制御を行うこと以外に修飾剤濃度を小さくして修飾させることが有効であることを確認した。

また蒸着金表面に、いろいろな混合比のC4SHとC16SHの溶液中で一定時間修飾させ、そのときの混合SAMの物質質量比を検討した。その結果、溶液中の混合比がそのまま混合SAMの修飾比になっておらず、C16SHが優勢に修飾するなど修飾する力に差があることが分かった。また蒸着金のアニール²⁾の程度でも修飾比に違いを生じ、アニール30秒と2秒では、2秒より30秒の方がC16SHが優勢に修飾する傾向が見られた。

チオールが電極上に規則配列する過程として、(1)チオールが溶液中から電極表面に移行する段階と(2)電極表面でチオールが移動(側方拡散)し規則配列する段階の2つがあると考えられるが、SAM形成の速さは(2)電極表面でのチオールの移動(ランダムに吸着したチオールが再配列するまでの速度)によって決まることが分かった。このとき再配列するための駆動力は疎水性相互作用と溶液とチオールの親和性が関係していることが分かった。

6-2 ピットレス金電極製作の取り組み

修飾時間が長くなるにつれて次第にピットが形成され、その数が増えていくことを、C10SHのSTM像から第5章で説明した。その他、ピット生成は修飾剤濃度や溶媒によっても違うことが考えられる。そこで修飾時間や修飾剤濃度、溶媒の種類によってピットの数や形がどのような影響を受けるのかをCVの電気化学測定とSTM観察によって調べた。

6-2-1 修飾時間の違いによるSAM形成とそのCV及びSTM観察

20 μ M 濃度のブタンチオール（エタノール及び水溶液）とヘキサデカンチオールのエタノール溶液について、修飾時間を5秒、30秒、60秒、20分として、還元脱離によって修飾状態を考察した。その結果をFig.6-1とFig.6-2、Fig.6-3に示す。図からわかるように時間が長くなるにつれてどの場合も脱離ピークはネガティブシフトし、かつピークは鋭くなった。これは時間と共にチオール分子が密にパッキングして秩序構造を形成していくことを示している。C4SHについて、脱離ピークは修飾に用いた溶媒が水の場合は、エタノールよりも脱離ピークは鋭く、かつネガティブシフトした。このことからC4SHでは、エタノール溶液より水溶液の方がより密にチオール分子が配列すると考えられる。この理由として、ブタンチオールはエタノールより水溶液中で自由エネルギーが大きく水溶液中で不安定であると考えられる（疎水基の周りの水分子がiceberg状でエントロピー小）。そのため水との接触を断とうとしてチオール同士が接するような駆動力が働くために水溶液中ではエタノール溶液に比べて密に並ぶと考えられる。このようにSAM形成には、チオールの炭素鎖長の他に溶媒も影響することが分かった。

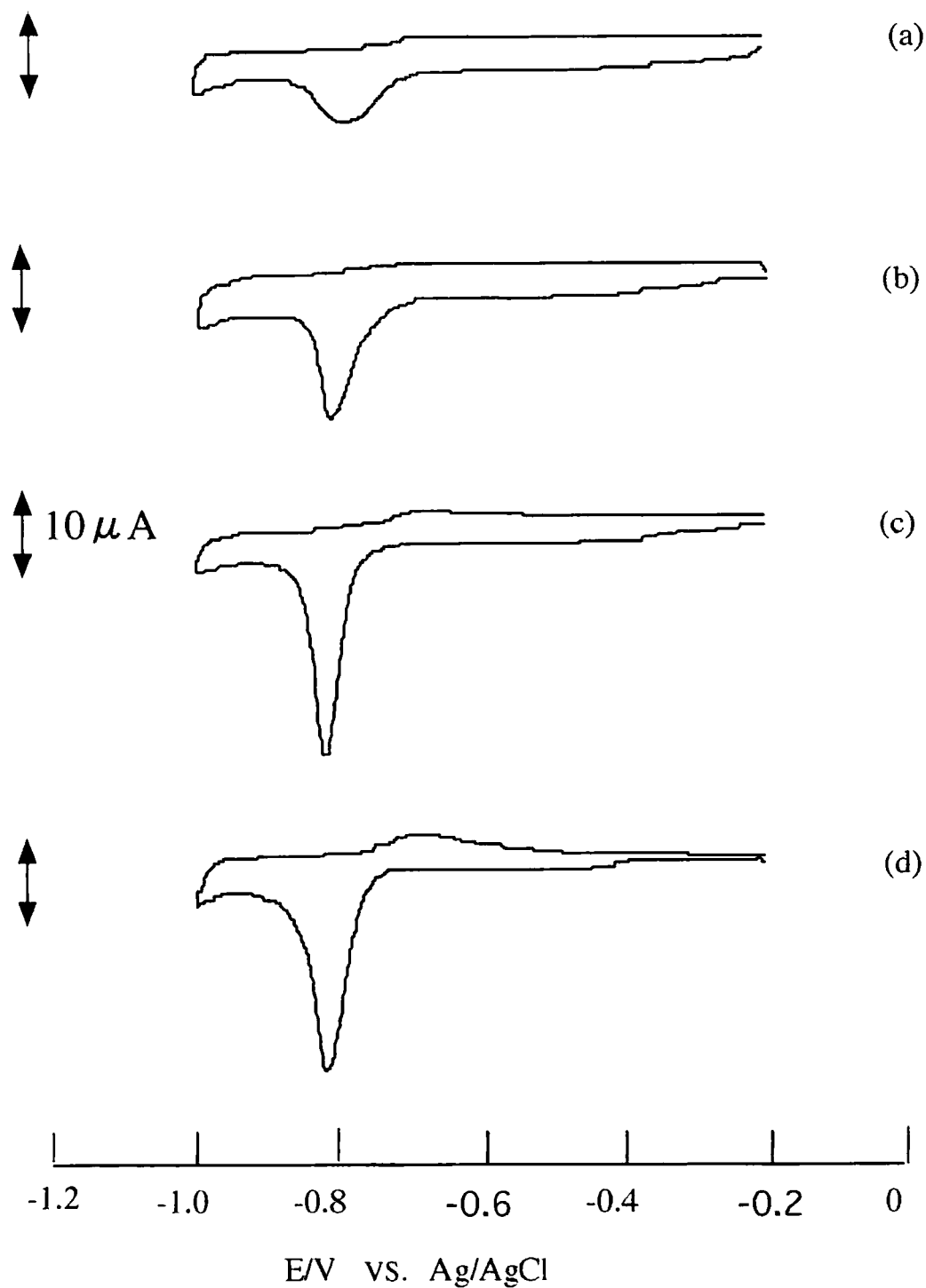


Fig.6-1 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of the monolayers at Au/mica electrodes. Modification was made from $20 \mu\text{M}$ C4SH in EtOH solution for (a) 5 seconds, (b) 30 seconds, (c) 60 seconds, and (d) 20 minutes.

Au was evaporated at 350°C and treated in H_2 -flame for 30s.

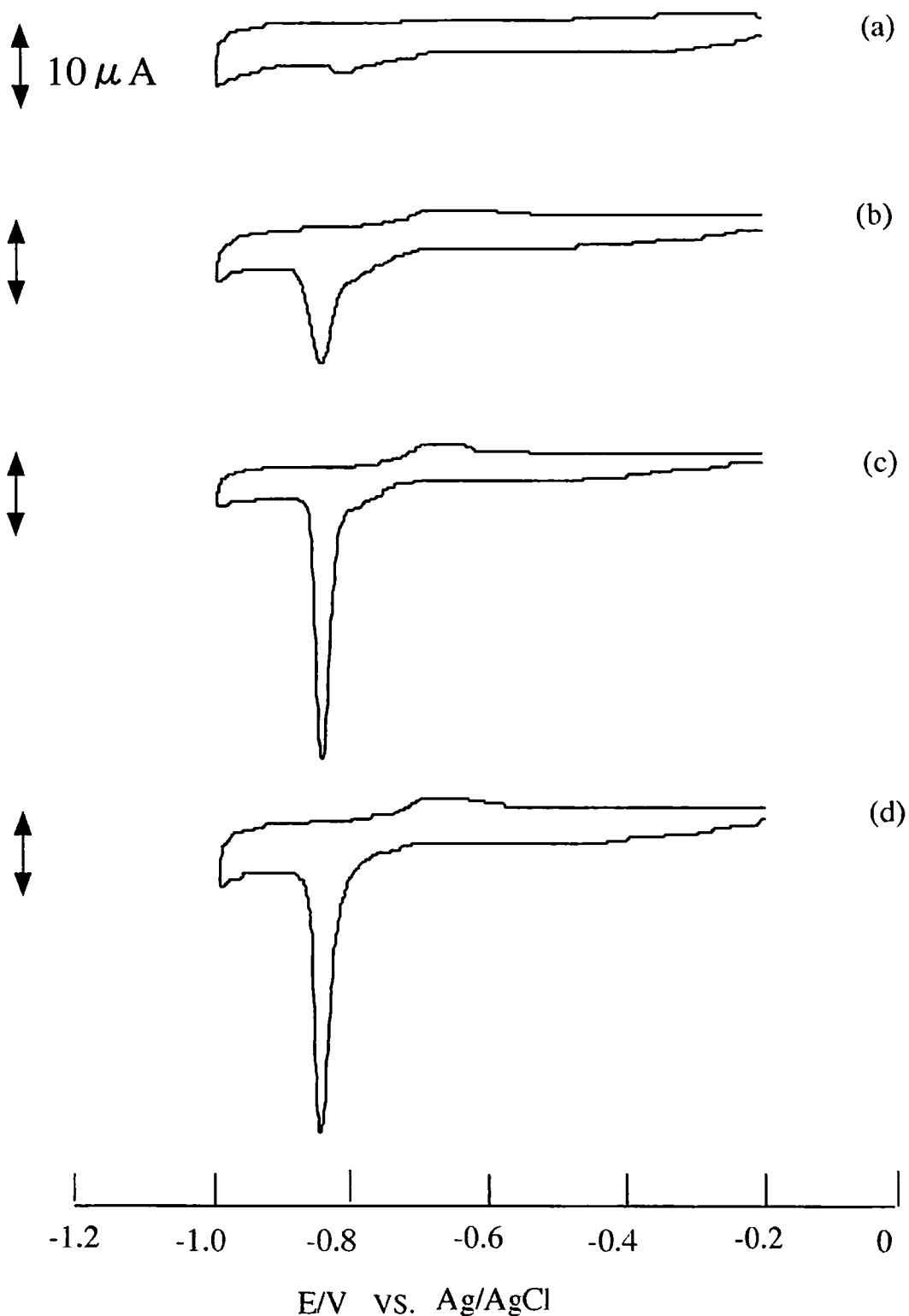


Fig.6-2 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of the monolayers at Au/mica electrodes. Modification was made from $20 \mu M$ C4SH in aqueous solution for (a) 5 seconds, (b) 30 seconds, (c) 60 seconds, and (d) 20 minutes. Au was evaporated at $350^{\circ}C$ and treated in H_2 -flame for 30s.

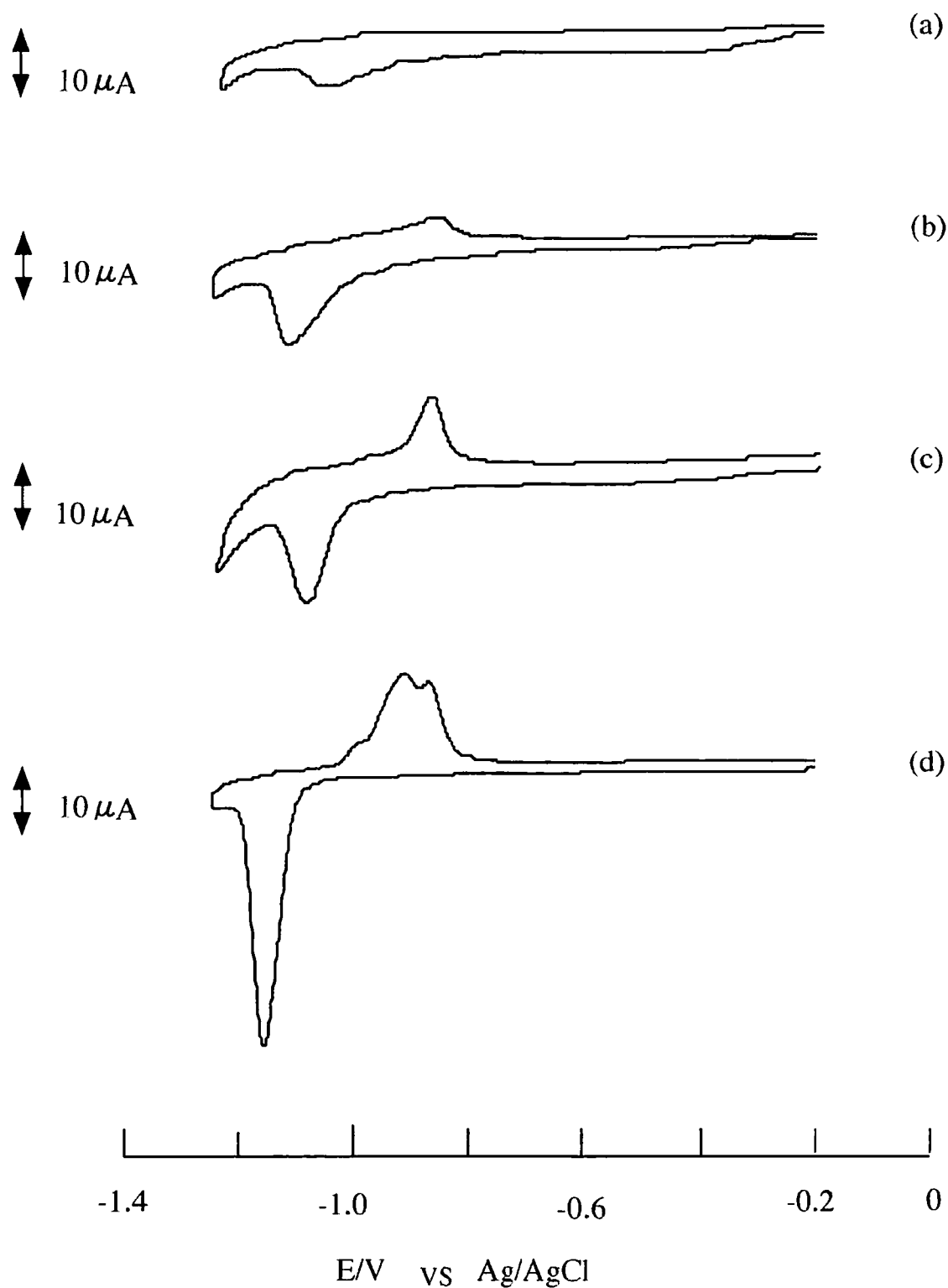


Fig.6-3 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of the monolayers at Au/mica electrodes. Modification was made from $20 \mu\text{M}$ C16SH in EtOH solution for (a) 5 seconds, (b) 30 seconds, (c) 60 seconds, and (d) 20 minutes. Au was evaporated at 350°C and treated in H_2 -flame for 30s.

またC4SHとC16SHでは、C16SHの方が疎水基が大きいため修飾速度が大きいと予想したが、Fig.6-4の修飾量の時間変化からは、初めの1分まではほとんど差はないが時間が経つにつれてC16SHが優勢になってきた。このことから時間経過と共に疎水性相互作用が効いてくると考えられる。

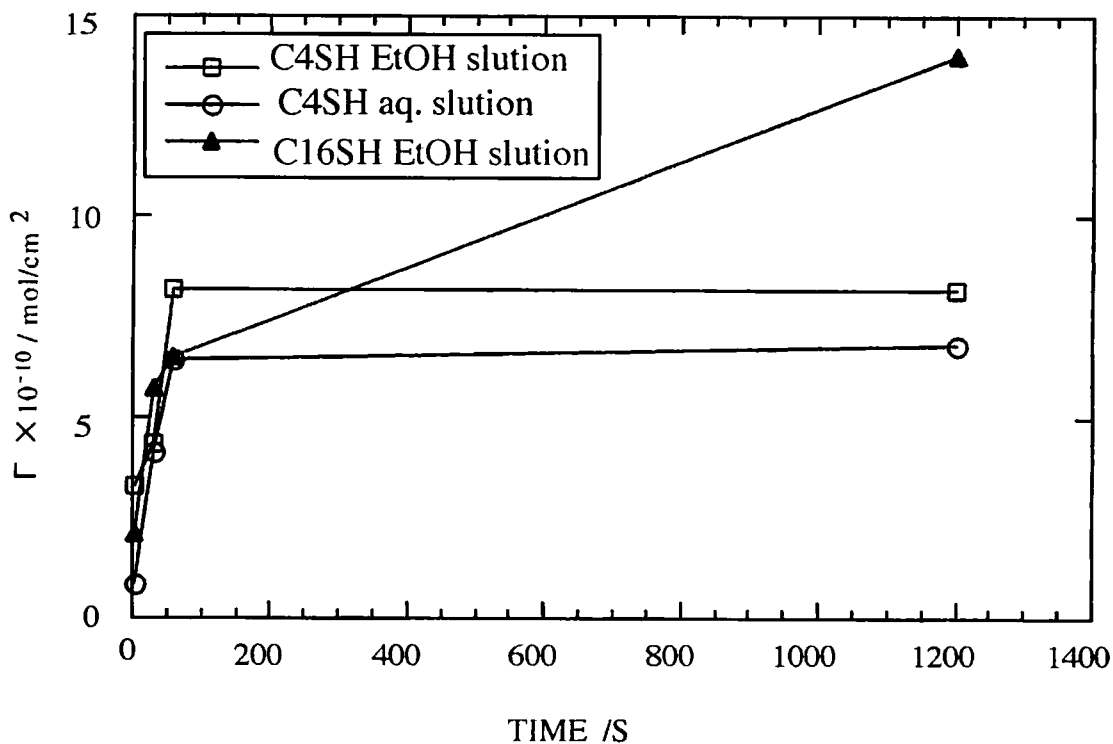


Fig.6-4 Plots of surface excess of C4SH in the monolayers made from (a)20 μ M C4SH-EtOH solution (b) 20 μ M C4SH-aqueous solution vs. times and plots of surface excess of C16SH in the monolayers made from (a)20 μ M C16SH-EtOH solution vs. time.

6-2-2 修飾溶液濃度の違いによるSAM形成とそのCV及びSTM観察

C4SHとC16SHの $1\mu\text{M}$ エタノール溶液の低濃度について、10、20、40、80分と修飾時間を変えて修飾させ、その後、アルカリ中で還元脱離させ、そのCVを検討した。その結果をFig.6-5とFig.6-6に示す。図から分かるように、この場合も時間と共に修飾量が増し、脱離ピークがネガティブ側にシフトした。しかしC4SHとC16SHでは、修飾量の時間変化の実験結果 (Fig.6-7)からは、予想に反してC4SHの方が速く修飾する傾向が見られた。さらにC16SHでは、 $1\mu\text{M}$ の低濃度で修飾した場合、その脱離ピークはC4SHに比べてブロードである。疎水性相互作用は、疎水基の長いC16SHの方が大きいと考えられるが、低濃度においてはCVデータからはその効果は確認できず、規則配列が遅いと考えられる。この理由として、C16SHが電極表面に衝突して吸着するとき吸着密度が小さいためにC16SH分子が倒れて電極表面に寝てしまうために、却って次の吸着が阻害されて規則配列しにくいのではないかと考えられる。

一方、 $20\mu\text{M}$ と $1\mu\text{M}$ C4SHのエタノール溶液では、 $1\mu\text{M}$ の低濃度から修飾させた方が還元脱離CVのピークが鋭く、かつネティブシフトしている。このことは、C4SHでは低濃度から修飾させた方が、チオールがより規則正しく配列することを示している。

$1\mu\text{M}$ C4SHエタノール溶液中で80分修飾させた蒸着金電極をSTM観察した。 $1\mu\text{M}$ C4SH80分修飾させたもののSTM像 (Fig.6-8) は 100nm 四方でピットが確認できなかった。さらに高解像度で観察すると、単分子膜が密に修飾している像が得られた。しかも分子の間隔が 0.5nm で金原子間 0.29nm の $\sqrt{3}$ 倍である。

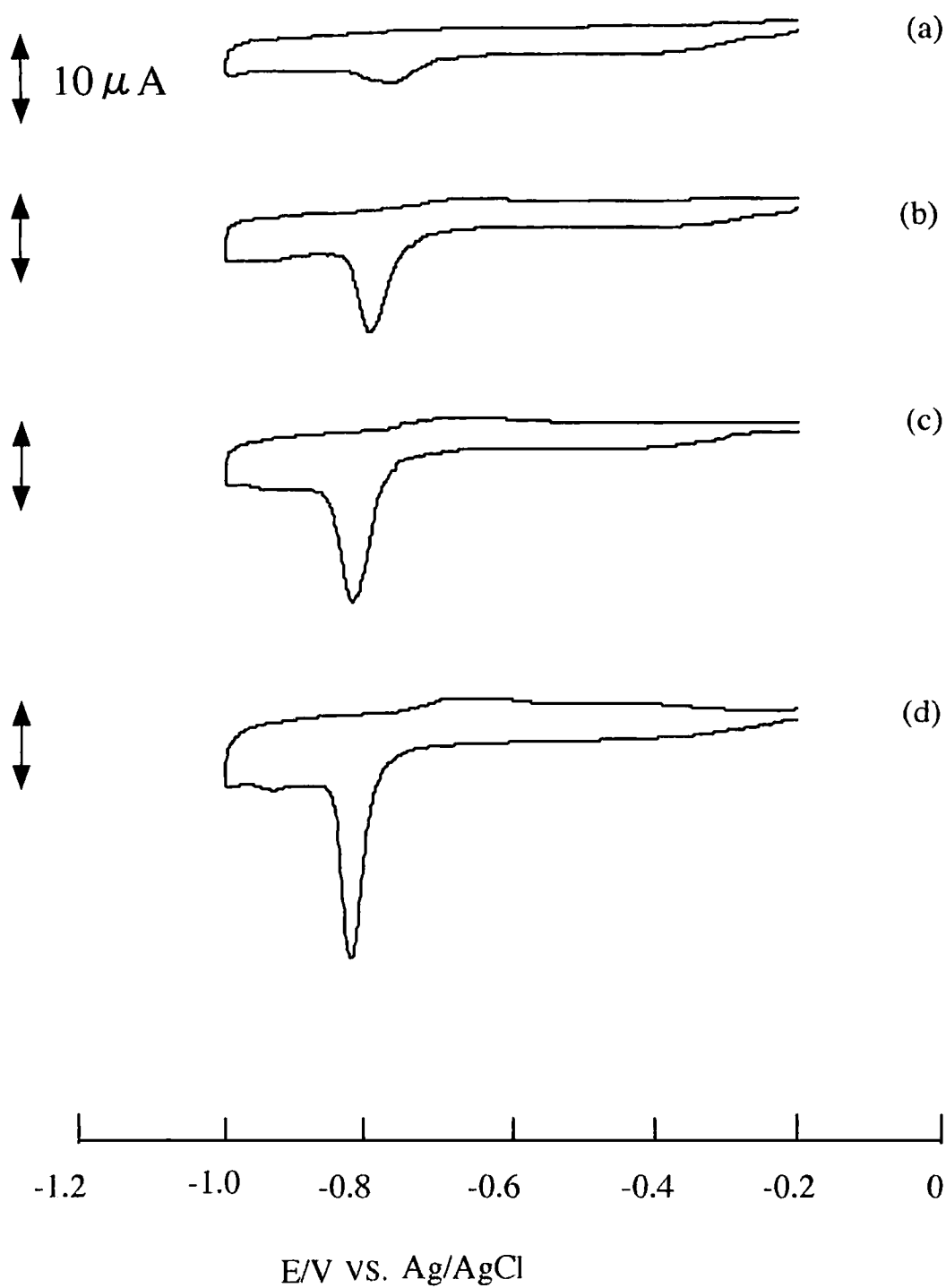


Fig.6-5 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of the monolayers at Au/mica electrodes. Modification was made from $1 \mu M$ C4SH in EtOH solution for (a) 10 minutes, (b) 20 minutes, (c) 40 minutes, and (d) 80 minutes. Au was evaporated at $350^{\circ}C$ and treated in H_2 -flame for 30s.

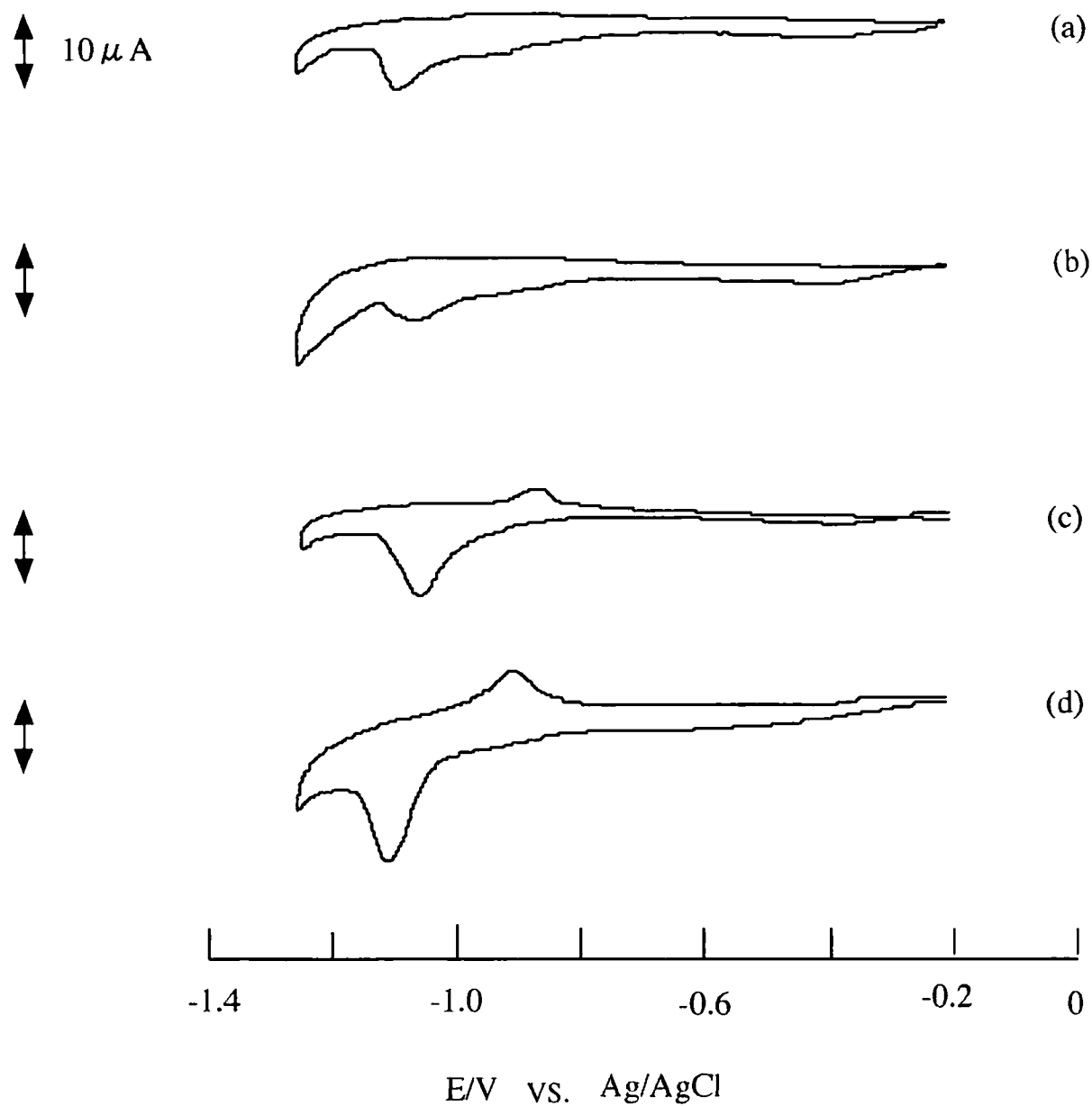


Fig.6-6 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of the monolayers at Au/mica electrodes. Modification was made from $1 \mu M$ C16SH in EtOH solution for (a) 10 minutes, (b) 20 minutes, (c) 40 minutes, and (d) 80 minutes. Au was evaporated at $350^{\circ}C$ and treated in H_2 -flame for 30s.

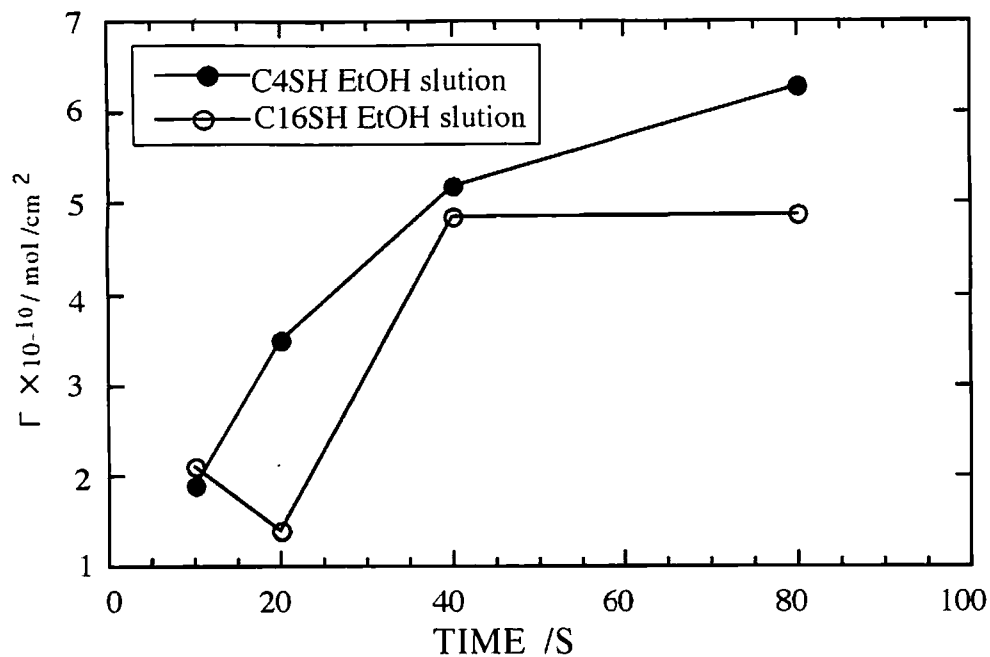


Fig.6-7 Plots of surface excess of C4SH in the monolayers made from (a) $1 \mu\text{M}$ C4SH-EtOH solution vs. time and plots of surface excess of C16SH in the monolayers made from (b) $1 \mu\text{M}$ C16SH-EtOH solution vs. time.

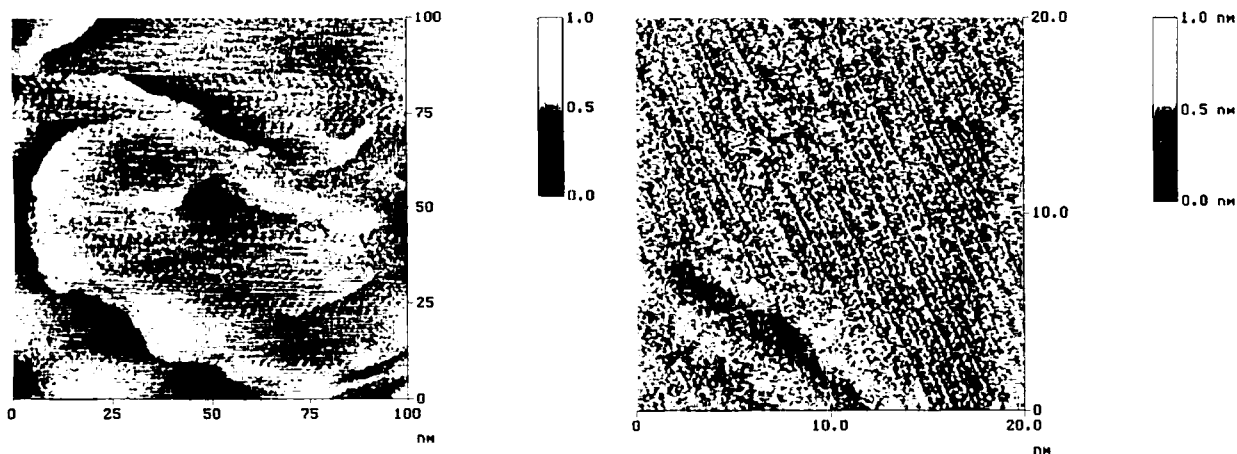


Fig.6-8 STM images of (a) 100×100 and (b) $20 \times 20 \text{nm}^2$ area of C4SH monolayer on Au/mica in air. Modification was made from $1 \mu\text{M}$ C4SH in EtOH solution for 80 minutes. Au was evaporated at 350°C and treated in H_2 -flame for 30s. Bias voltage of 0.39V. Tunneling current was 690 pA.

以上のことからこの構造はC4SH吸着分子の最密充填構造であり、C4SHを低濃度で修飾させるとチオールが密に規則配列した、しかもピットがない修飾電極が得られる可能性があることを確認した。これはピットレスの電極を作る上で重要な発見である。

1 μ M C16SHについても80分修飾させたSAMについてその表面をSTM観察した。この場合、予想に反して径は小さいが多数のピットが見られた (Fig. 6-9)

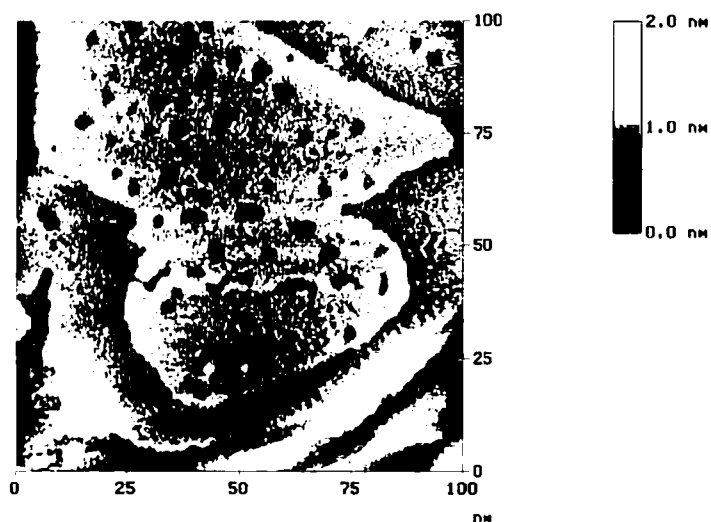


Fig.6-9 STM images of (a) 100 \times 100 area of C16SH monolayer on Au/mica in air. Modification was made from 1 μ M C16SH in EtOH solution for 80 minutes. Au was evaporated at 350 $^{\circ}$ C and treated in H₂-flame for 30s. Bias voltage of 0.60V. Tunneling current was 250 pA.

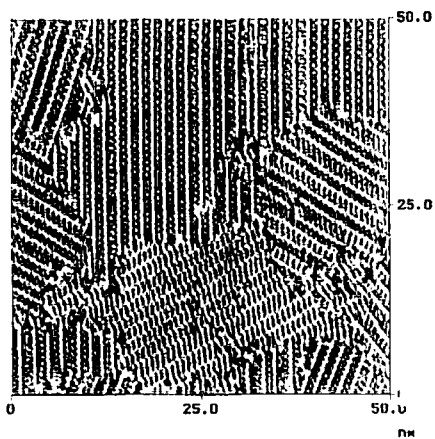
6-2-3 溶媒の違いによる単分子膜SAM形成とそのCV及びSTM観察

C4SHについて、溶媒にエタノールの代わりに水を使った場合、水の方がピットの直径が大きいことをSTM像から既に得ている。またFig. 6-1、6-2からエタノール溶液に比べて水溶液では、脱離ピークが鋭く、かつネガティブシフトしている。このことから水溶液の方がエタノールよりブタンチオールが密に修飾していることがうかがえる。しかし還元脱離のCVからはC4SHの水溶液とエタノール溶液で修飾速度に大きな差は確認できなかった。

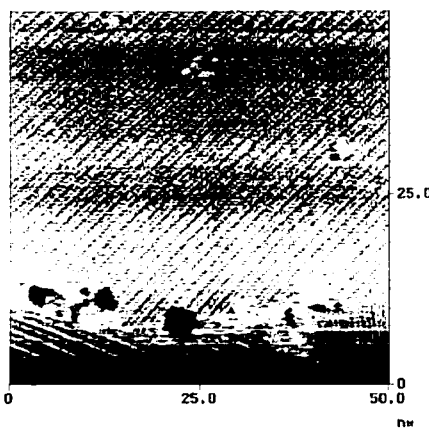
以上のことから水溶液の方が、チオールが電極吸着後の再配列が起こりやすいために密に配列すると考えられる。しかも再配列が起こりやすい事とピットが多いことが、何か関連あると考えられる。

2-PySH、3-PySH、4-PySHについて、STM像をFig. 6-10に示す。2-PySHでは、ピットはほとんど確認できないが、4-PySHになるとピットが存在する。これは4-PySHが溶媒との親和性がよいことと関係しているのではいかと考えられる。

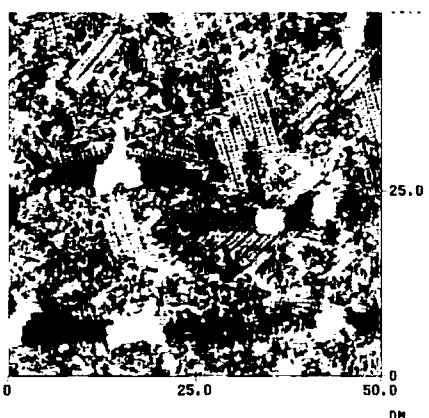
Hobaraら³⁾は、3-メルカプト-1-プロパノールについて低濃度から修飾させるとピットの大きなSAMが生じることを述べている。この理由として金表面のチオール密度が小さいとき、ピット自身の拡散（移動）が起こりピットが集合するためと述べている。このことと合わせて考えると、C4SH水溶液ではチオールが再配列しやすいために密に並ぶが、同時にピットも移動して大きくなると考えられる。このことからピット生成はチオールの種類や濃度以外に溶媒との親和性も関係していることが推察される。



2-PySH



3-PySH



4-PySH

Fig.6-10 STM images of $50 \times 50 \text{ nm}^2$ area of (a)2-PySH,(b)3-PySH and (c)4-PySH monolayer on Au(111) facet. Tunneling current was (a)850pA, (b)1.5nA and (c)875pA.

6-3 蒸着金電極表面の状態特性と混合チオール溶液から形成された単分子膜構造の関係について

二成分系混合単分子膜は、これまでの実験結果からチオールの種類や濃度、溶媒、電極の特性に依存すると考えられる。混合単分子膜^{(4) (5) (6) (7)}を自在に制御するためには、どのような要素によって混合単分子膜が形成されるかを知る必要がある。そこで修飾剤中のチオールの物質質量比、基板である蒸着金電極の単結晶性や平滑性と混合単分子膜形成との相関を詳細に検討した。

初めに修飾前の電極の評価を0.1 M H₂SO₄とHClO₄を使った電気化学測定とSTMで行った。水素炎アニール時間の長さが金電極表面にどのような違いとなって表れているのかを確認した。アニールが2秒と30秒のときの0.1 M H₂SO₄のCVをFig.6-11に示す。0.1 M H₂SO₄についてアニール2秒のものは、アニール30秒の時にみられるスパイク波がみられないことなど、アニール30秒の電極に比べて2秒のものは単結晶性が低いことがわかった。

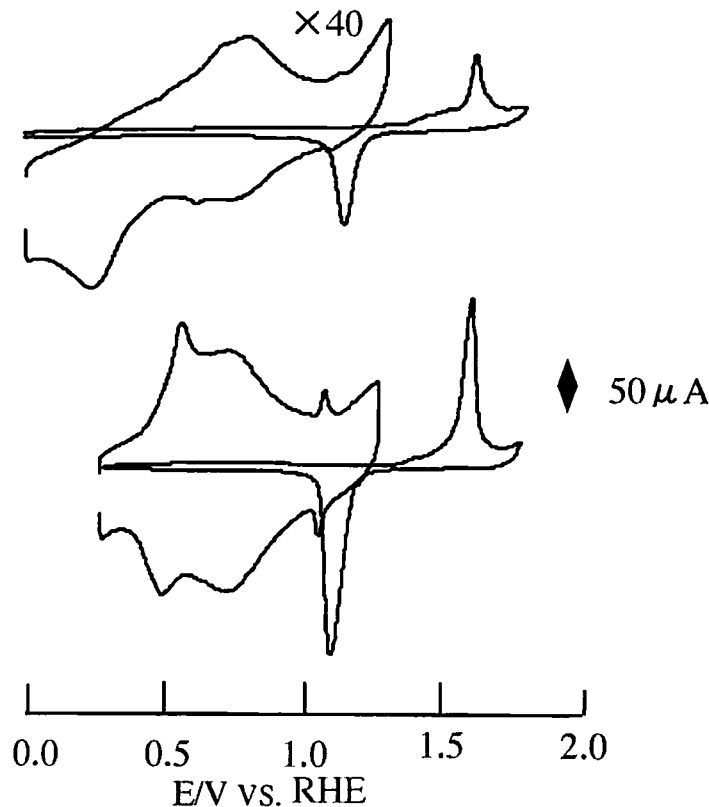


Fig.6-11 Cyclic voltammograms of Au/mica in 0.1 M H₂SO₄ solution. Au was evaporated at 350°C and treated in H₂-flame for (a) 2s (b) 30seconds.

そこでアニール 2 秒と 30 秒の 2 種の電極表面に種々の物質質量比で混合 SAM を形成させ、その修飾状態を STM 観察および還元脱離による CV をとり、電極特性と混合単分子膜の修飾状態を評価した。Fig. 6-12 に水素炎 30 秒間アニールを行った Au/mica(350) 上に、C4SH と C16SH の物質質量比を変えた修飾剤溶液から製作した混合単分子膜の 0.1 M KOH 中での還元脱離波形を示す。

修飾剤中の物質質量比 $\chi_{C4SH} = (C_{C4SH}) / (C_{C4SH} + C_{C16SH})$ ($C_{C4SH} = 20 \mu M$) に対する脱離ピークより得られる混合単分子膜中のそれぞれの修飾量を Table 6-1 と Fig. 6-13 に示す。

Table 6-1 Ratio of surface excesses of C4SH and C16SH in the mixed monolayers on Au/mica as factor of molar ratio C4SH:C16SH in ethanol solution. The electrode was annealed in H2-flame for 30s.

C4SH:C16SH in solution	3:1	5:1	10:1
Γ (C4SH(mol/cm ²) × 10 ¹⁰) in mixed monolayers	3.4	4.9	10.4
Γ (C16SH(mol/cm ²) × 10 ¹⁰) in mixed monolayers	7.8	3.0	4.8
C4SH:C16SH in mixed monolayers	0.43:1	1.6:1	2.1:1

これから分かるように溶液中のチオール組成が C4SH : C16SH = 10 : 1 のとき、金電極上の混合単分子膜中の修飾比が 2 : 1 である。すなわち C4SH は C16SH より溶液中に 10 倍も多く存在するにも関わらず、混合 SAM 中の C4SH は C16SH の 2 倍である。このことから炭素鎖の長い C16SH が C4SH より優先的に修飾していることがわかった。Table 6-1 より C4SH : C16SH = 5 : 1 のとき、混合単分子膜中の C4SH : C16SH = 1.6 : 1 になっている。これは炭素鎖の長い C16SH の方が 6-2-1 の結果でも示したとおり、C16SH が速く修飾するからではなく、C4SH を押しつけて C16SH が強く結合するためと考えられる。

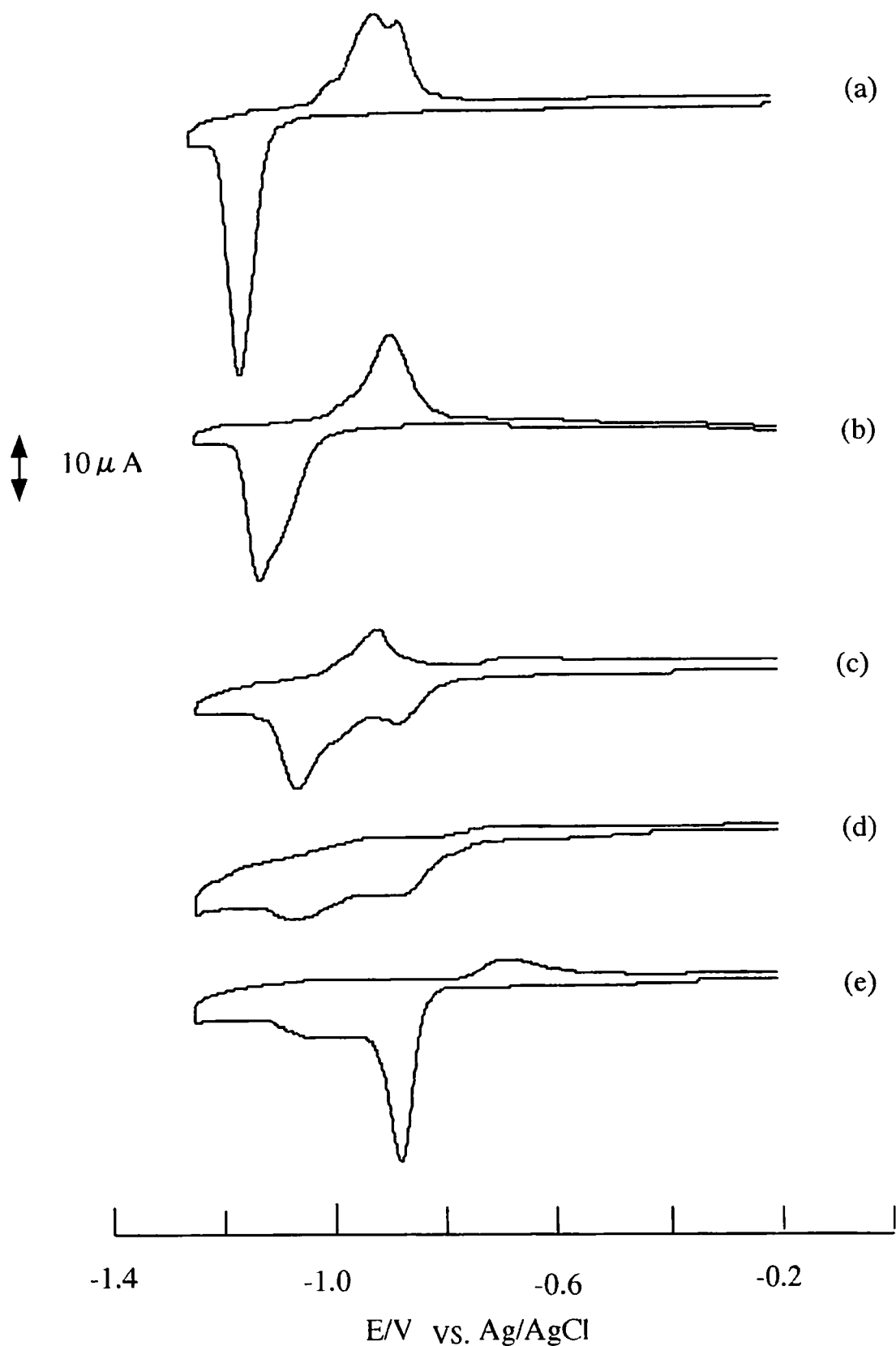


Fig.6-12 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of C4SH and C16SH mixed monolayers Au/mica electrodes. Modification was made from two kinds of alkanethiols in EtOH solution. (a) C4:C16=0:20 μ M, (b) 20:20 μ M (c) 20:6.7 μ M, (d) 20:4 μ M and (e) 20:2 μ M. Au was evaporated at 350°C and treated in H₂-flame for 30s.

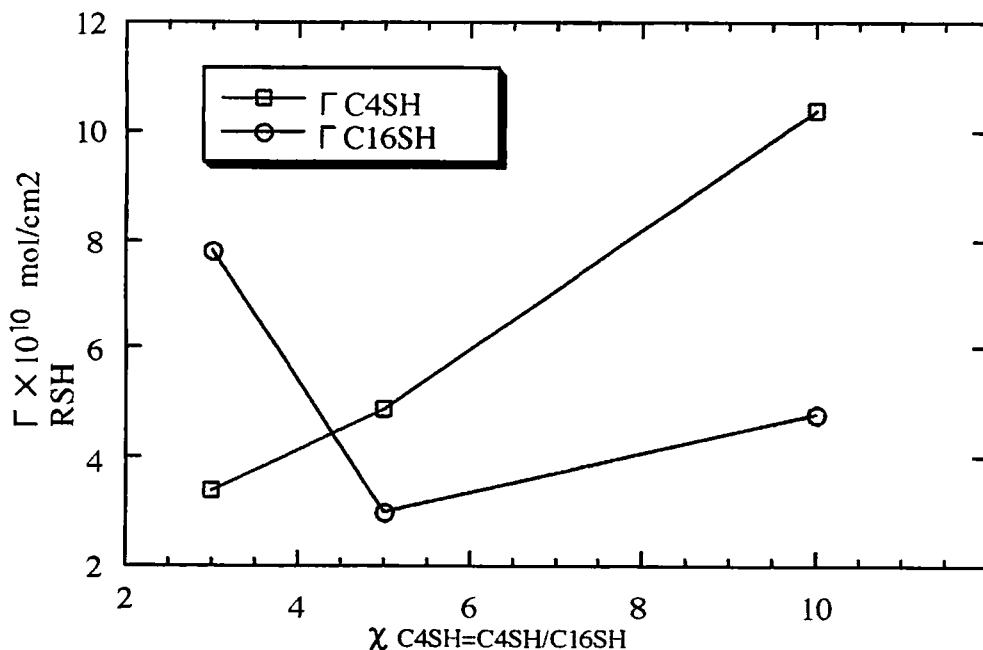


Fig.6-13 Plots of surface excesses of (a) C4SH(—□—), (b) C16SH(—●—) in the mixed monolayers on Au/mica as a function of molar ratio $\chi_{C4SH} = C4SH/C16SH$ in ethanol solution. Au was evaporated at 350°C and treated in H₂-flame for 30s.

次に水素炎で2秒間アニールしたAu/mica(350)電極に、上と同じくC4SHとC16SHの物質比を変えた修飾剤溶液から製作した混合単分子膜の0.1M KOH中での還元脱離波形をFig.6-14に示す。この場合は、アニール30秒の場合に比べて、各脱離ピークがポジティブ側にシフトしている。

修飾剤中の物質比 $\chi_{C4SH} = (C_{C4SH}) / (C_{C16SH})$ ($C_{C4SH} = 20 \mu M$) に対する脱離ピークより得られる混合単分子膜中のそれぞれの修飾量をTable 6-2に示す。

Table 6-2 Ratio of surface excesses of C4SH and C16SH in the mixed monolayers on Au/mica as a function of molar ratio C4SH:C16SH in ethanol solution. The electrode was annealed in H₂-flame for 2s.

C4SH:C16SH in solution	3:1	5:1	10:1
Γ (C4SH(mol/cm ²) × 10 ¹⁰) in mixed monolayers	6.4	6.9	10.1
Γ (C16SH(mol/cm ²) × 10 ¹⁰) in mixed monolayers	0.96	3.0	2.6
C4SH:C16SH in mixed monolayers	6.6:1	2.3:1	3.9:1

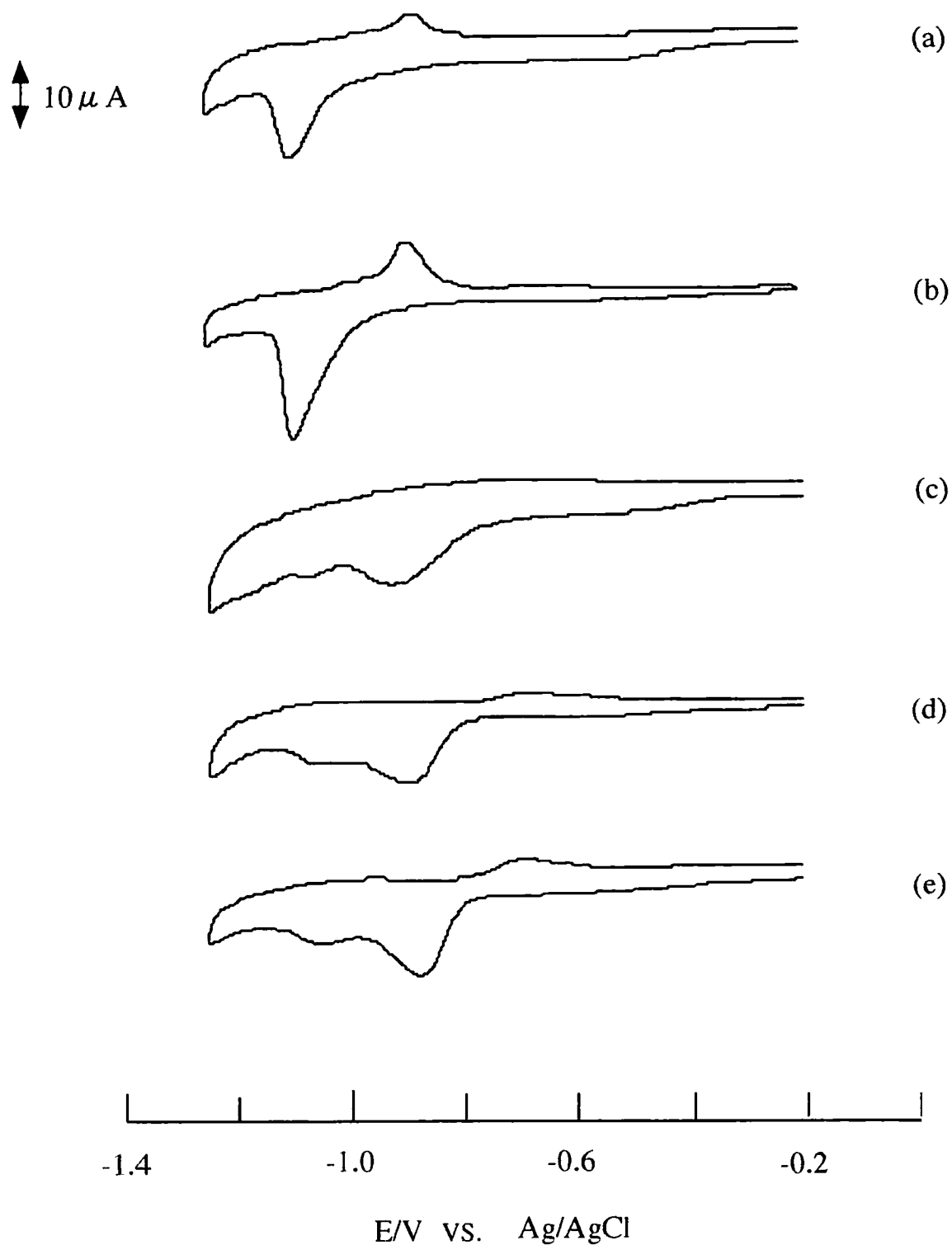


Fig.6-14 Cyclic voltammograms for the reductive desorption of C4SH and C16SH mixed monolayers Au/mica electrodes. Modification was made from two kinds of alkanethiols in EtOH solution.

(a) C4:C16=0:20 μ M, (b) 20:20 μ M (c) 20:6.7 μ M, (d) 20:4 μ M and (e) 20:2 μ M.

Au was evaporated at 350°C and treated in H₂-flame for 2s.

Table 6-2 から分かるようにアニール 30 秒と比べて、C 4 S H の吸着比が増していることが分かった。

このことから電極表面が平滑で単結晶性が高いアニール 30 秒の方が C 16 S H が吸着しやすく、単結晶性が悪くなると C 4 S H の修飾量が増してくることが分かった。この理由は、Fig.6-15 に示すように C 4 S H と C 4 S H、C 4 S H と C 16 S H より C 16 S H と C 16 S H で会合する方が、自由エネルギーの減少が大きくエネルギー的に有利である。しかも吸着表面が平滑であるほど、炭化水素の密着性がよくこの効果が大きい。そのため C 16 S H 同士の集合・配列が優先して進むと考えられる。

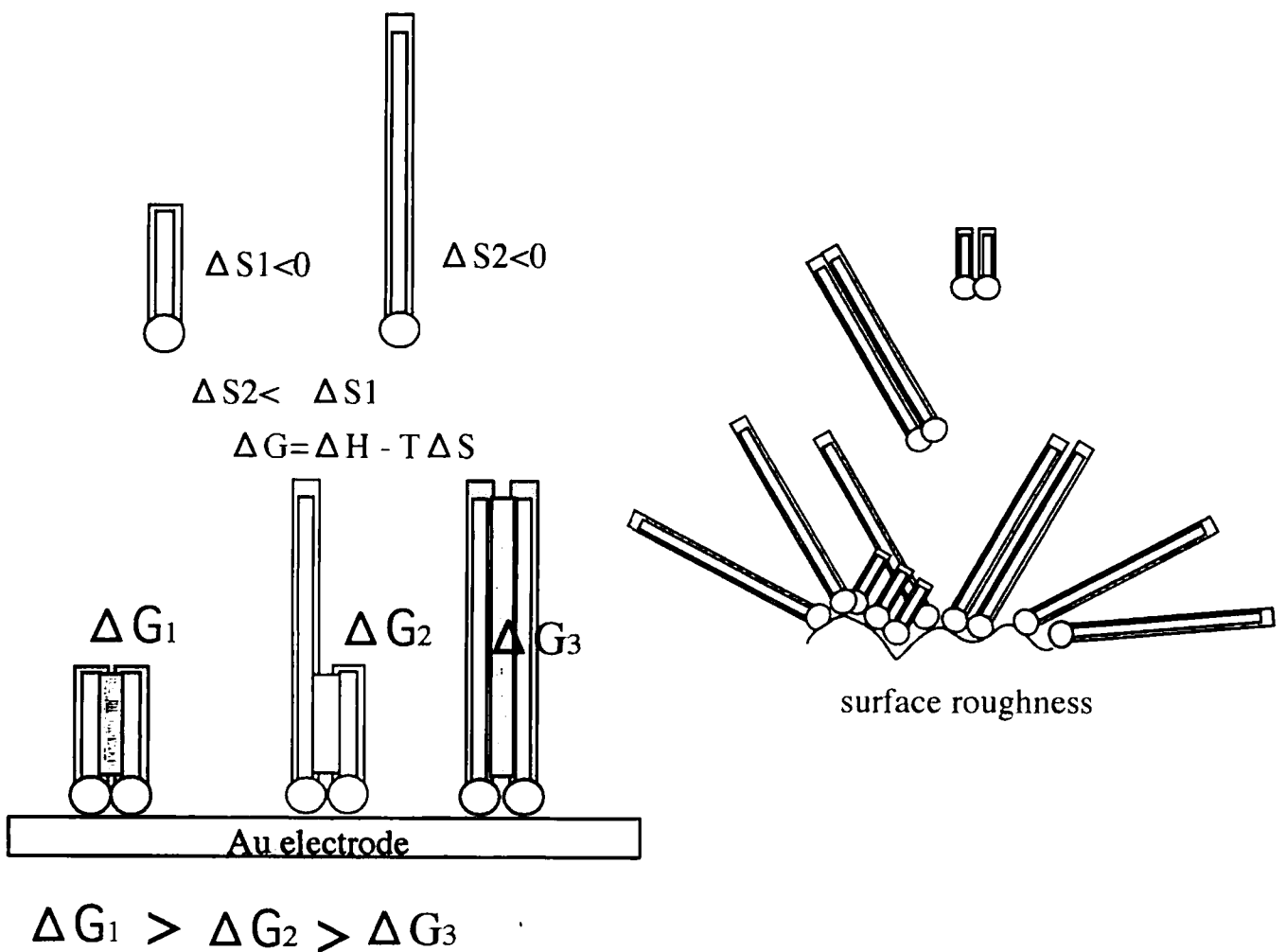


Fig. 6-15 Effect of hydrophobic interaction as a driving force of rearrangement.

以上のことからアニール時間の長短による電極特性の違い、主に電極表面の平滑性や単結晶性が二成分系混合単分子膜の形成に大きく影響していることがわかった。

修飾した混合単分子膜のSAMのSTM像を、Fig. 6-16に示す。このように電極表面の単結晶の質が、チオールの修飾状態に影響することがわかった。これは電極がラフな場合、アルカンチオールの疎水性相互作用がうまく作用していないことを裏付けるものである。

6-4 SAM形成の駆動力の要因およびそのパターン制御の可能性

修飾速度はC4SHとC16SH（共にエタノール溶液）では、C16SHの方が速いと予想したが、CVデータからは大きな差は認められなかった。一方でC4SHとC16SHの競争吸着では、C16SHの方が優先的に修飾するという事実が確認された。

またC4SHはエタノールより水溶液から作ったSAMの方がピットの径は大きかった。C4SHでは水溶液の方が脱離ピークが鋭いので、水溶液とエタノール溶液では、CVデータから水溶液の方が修飾速度は大きいと予想したが、結果は必ずしもそうではなかった。これらのことからチオールが電極まで移動し吸着するまでの過程と、規則配列する過程とは別であると考えられる⁹⁾。

以上のことからSAMの形成速度は、次の2つの段階が関係していると考えられる。その模式図をFig. 6-17に示す。

(A)チオールが溶液中から電極表面に移動、吸着する段階

（溶媒の違いによる自由エネルギーが駆動力）

(B)電極表面でチオールが移動（側方拡散）し規則配列する段階

（溶媒及び疎水性相互作用が駆動力：ランダムに吸着したチオールが再配列するまでの段階）

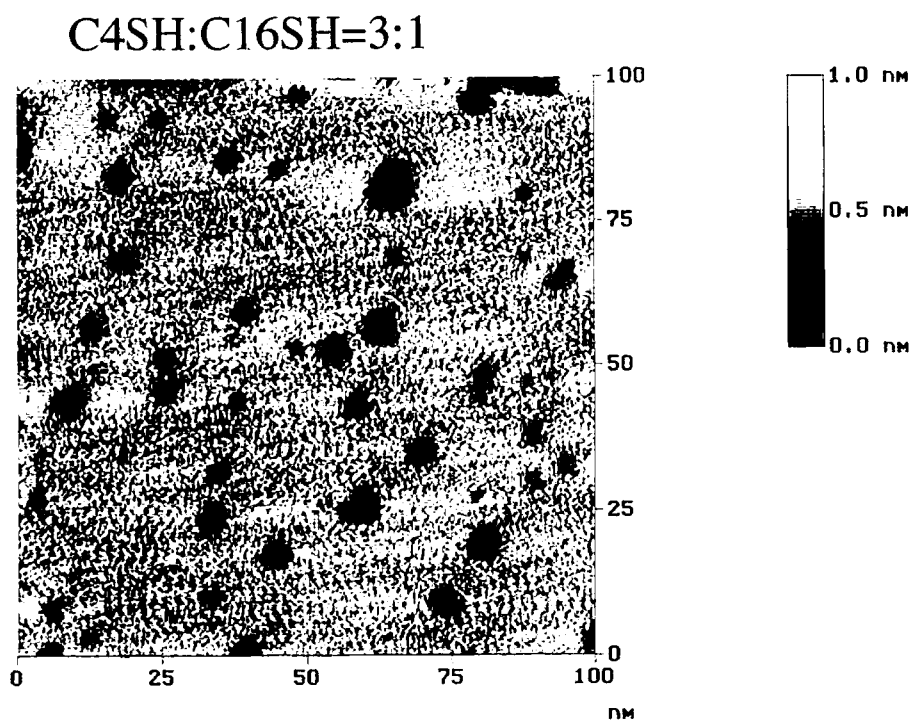
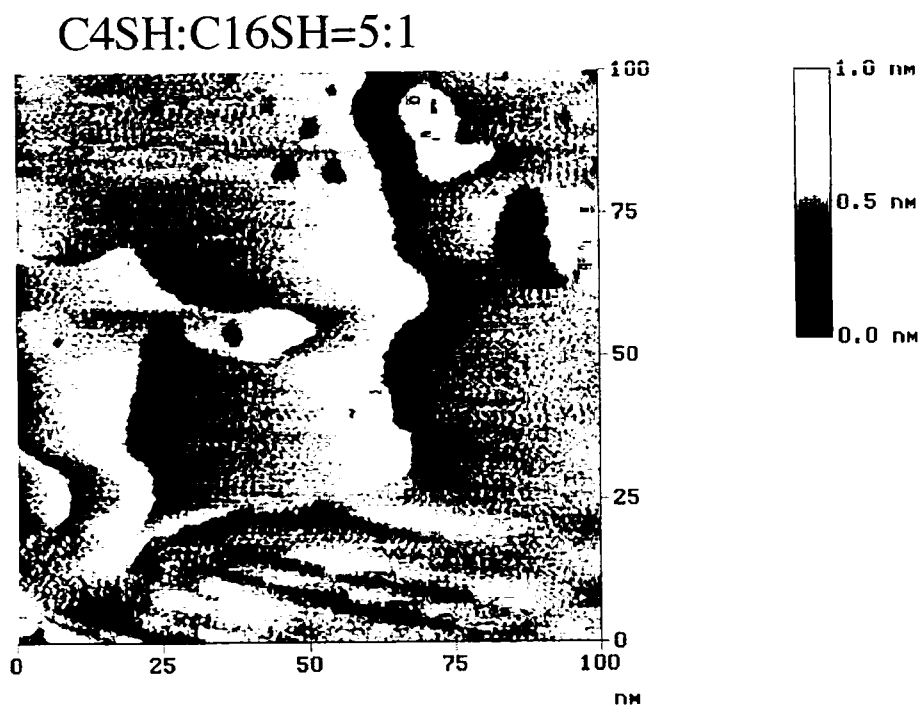


Fig.6-16 STM images of binary SAMs of C4SH and C16SH formed (A) 20 μ M C4SH and 4 μ M C16SH, (B) 20 μ M C4SH and 6.7 μ M C16SH EtOH solution. Modification was made for 20 minutes. Au was evaporated at 350°C and treated in H₂-flame for 30s.

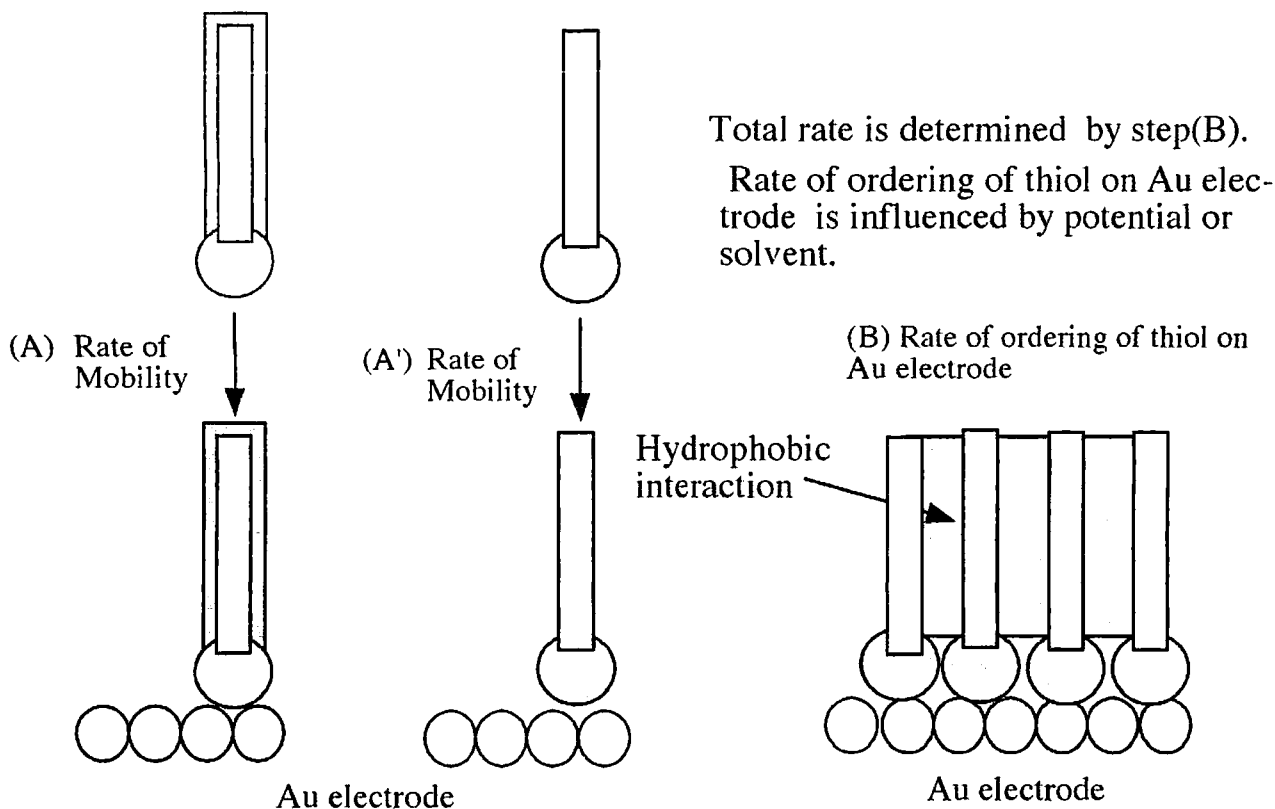


Fig.6-17 Schematic illustration of step (A) and (B) for SAM-formation.

一方、Hobara⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾は、11-mercaptopundecanoic acid $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ と 1-undecanethiol $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ について、炭素鎖長が同程度の 2 成分系混合 SAM では均質の混合 SAM ができることを示している。

これらを総合するとチオール形成の上の 2 つの要素では、(B) の段階が大きく影響すると考えられる。溶媒ではエタノールより水、同じ溶媒では C_4SH より C_{16}SH の方が修飾の駆動力は大きいと判断される。修飾の駆動力は自由エネルギー変化である。溶媒や炭素数の違いによる自由エネルギーの駆動力は、より低濃度での自己組織化膜の形成を促すが、これはチオールが電極に到達するまでの速さであり、これで SAM の形成が完了するわけではない。それより電極表面に吸着後のチオールの再配列が重要な過程と考えられる。そのとき作用する駆動力は、自由エネルギー減少が有利に働く疎水性相互作用である。5 章で述べた SAM 形成時のマイナス電位効果もこの段階 (B) にプラスに作用するためと考えられる。

上の (A)、(B) 2つの段階が、魚崎等の二段階の修飾過程に相当すると考えられる。

6-5 結言

- (1) 1 μ M C4SHエタノール溶液から修飾させた場合のSAMではピットが少ない。
- (2) C4SHでは、エタノール溶液より水溶液の方がより密に分子が配列する。また第5章からMPAでは、酸やエタノール溶液よりアルカリ中で修飾させると脱離ピークがポジティブシフトするという事実から、チオールと溶液との親和性が段階(B)に関与していると考えられる。
- (3) C4SHとC16SHの競争吸着では、炭素鎖長の長いC16SHの方が疎水性相互作用のために優勢に修飾する。
- (4) 炭素鎖長の異なるC4SHとC16SHの2成分系混合溶液から修飾させるとき、金電極表面の単結晶性がよいほどC16SHが優先的に修飾する。
- (5) 2成分系混合溶液から修飾させた混合SAMは、炭素鎖長の違いによる疎水性相互作用の強弱だけでなく電極の表面特性が大きく作用する。
- (6) SAM形成の速さは電極表面でのチオールの移動(側方拡散)および規則配列への移行速度(ランダムに吸着したチオールが再配列するまでの速度)によって決まる。特に段階(B)が重要である。その駆動力は、溶媒及び疎水性相互作用を含めた吸着過程の自由エネルギー変化である。
- (7) 第5章の電位制御も段階(B)の効果を高める役目をするためチオールが規則配列し易くなる。

6 - 6 参考文献

- 1) G.E. Poirier. Chem. Rev., 97,1117(1997)
- 2) C. Sconenberger. J.A.M. Sondag.Huethorst, J. Jorritsma and L.G.J. Fokkink, Langmuir,10.611
(1994)
- 3) D. Hobara, M. Ota, S. Imabayashi, K. Niki, T. Kakiuchi, J. Electroanal. Chem.,444,113
(1998)
- 4) S.J. Stranick, D.L. Allara and P.S. Weiss, J. Phys. Chem., 98,7636(1994)
- 5) Y. Sato, F. Mizutani, DENKIKAGAKU.,12,1173(1995)
- 6) E. Delamarcha.B. Michel, ADVANCED,8,719(1996)
- 7) Songu. Xu, Gang-yu. Liu, Langmuir,13,127(1997)
- 8) P. Diao, D. Jiang, X. Cui, D. Gu, R. Tong, B. Zhong, J. Electroanal. Chem.,464.61(1999)
- 9) D. Hobara, K. Ueda, S. Imabayashi, M. Yamamoto, T. Kakiuchi, Electrochemistry,67,1218
(1999)
- 10) D. Hobara, Y. Uno, T. Kakiuchi, J. Phys., Chem.,3,3437(2001)
- 11) D. Hobara, Y. Uno, K. Sasaki. S. Imabayashi. T. Kakiuchi, Langmuir,15,5073(1999)

第 7 章 総括

自発的に秩序を形成する反応系について一連の研究を進めてきた。自然界に目を向けると秩序構造を形成するものが多数存在する。受精卵の規則的細胞分裂、心筋細胞の引き込みによる統一的なリズムの形成から、昆虫の複眼、トウモロコシの実、蜂の巣、シャボン玉、ベナール対流、雲の形また原子配列などのパターンと、リズムやパターンを形成する現象は、生物から無生物まで、また地球レベルからミクロの原子まで、様々な領域や階層に存在する。これらを支配している力は同一の物理法則である。生命を分子機械と捉えるとき、この秩序構造という視点から生命に向かい生命現象を探ろうとする試みは新たな発見を生みだしていくものと期待できる。またチオールのSAMを使った各種修飾電極等の開発にも新たな展開が期待される。

これまでチオール系分子の自己組織化現象について、パターン形成という視点から扱った研究はほとんど存在しなかった。筆者は、共通の視点からSAMのドメインやピットのパターンに注目した。また電極表面の評価にフラクタル分析の手法を取り入れた。各種修飾剤が、電極の特徴によってどのような力で自己組織化されるかを統一的に探ることによって、今後、機能性電極を自在に設計、製作できるようになると思われる。

本研究では、自発的に生み出される自己組織化構造という視点から一連の研究を述べた。

第 1 章では、序論として本論文の目的および非平衡下で起こる秩序形成に関して、その統一的視点やバックグラウンドを論じている。様々な階層で起こる秩序形成を取り上げ、そこにある共通の視点を明らかにした。

第 2 章では、化学的振動反応 (Briggs-Rauscher Reaction: BR 反応) と塩水振動子 (Salt-Oscillator) に関して、振動子間の結合の強さに応じて振動子の多重安定性や分岐、

引き込み現象等の非線形振動特有の現象を明らかにしている。特にBR反応の3槽連結セルの相互作用に関して、容量を変え各振動子を非対称にすることによって単安定 (monostable) な3相モード (tri-phasic mode) の引き込みが生じることを明らかにした。上記の引き込みは、ケミカルコミュニケーションによる秩序形成であり、時間的、空間的情報が何を媒介にして伝達されるかを明らかにしようとした。

第3章では、アスコルビン酸について、3つの結晶パターン (同心円、樹枝状、均一成 長) を見出し、その結晶形分岐の要素として湿度が重要であることを明らかにした。特に同心円パターンは、BZ反応やリーゼガング環の同心円と並ぶ非平衡系における巨視的空間構造として新しい極めて重要な発見であることを述べた。

第4章では、一定電位を印加した電解重合ポリピロール薄膜による非線形振動とそれを利用した味覚センサーについて論じた。KCl電解質を含むピロール溶液中で金メッシュ電極を作用極として定電流電解を行い、電極表面にピロールを電解重合させた。このポリピロール膜を仕切り板にして左右にKCl溶液を入れ、この膜を作用極として一定電位を印加すると電流振動が観察される。この状態から対極側に味覚物質を入れると振動の変調が見られるので、この変化を電流 I に対して dI/dT のアトラクターのパターンとして捉え、そのパターン変化から物質の認識を行った。本系は発振型の人工膜による非線形センサーで、従来の線形応答を利用したタイプのセンサーとは全く異なり、生体類似の多次元情報伝達素子を指向するものである。すなわち、この単一のセンサーにより多種類の物質とその濃度を同時に測定する方法について検討し新しいタイプの味覚センサーとしての可能性を見出した。

第5章では、蒸着金電極表面で形成されるチオール系分子の自己組織化単分子膜 (SAM) による機能界面の形成とその特性評価に関する研究について論じた。チオールを含む溶液に金電極を浸すだけで高配向の自己組織化単分子膜を作ることが

できる。アルカンチオールのSAMでは炭素鎖が長くなるにつれてピットの数は多くなるが、ピットの径は小さくなることを明らかにした。また構造を規制した系でのチオール分子の自己組織化について、 -0.5 V (vs. Pt)の電位規制下でブタンチオールを修飾させると、密にパッキングした自己組織化膜を形成することを、電気化学測定と(CV)と走査型プローブ顕微鏡(STM)により確認した。この電位規制の効果はアルカンチオールの炭素鎖長や官能基によっても異なることを明らかにし、自由エネルギーの変化、非平衡下で起こる秩序形成として論じた。

第6章では、自己組織化単分子膜形成に関して、溶媒の種類や溶液の濃度、電極の表面特性によっても違いが生じることを示した。特にSAMの形成速度は、チオールが溶液中から電極表面に拡散・吸着する過程と電極表面でのチオールの規則配列への移行過程で決まると考えられるが、規則構造の形成においては、後者の寄与が大きいことを明らかにした。またこの主な駆動力は疎水性相互作用で、混合チオールのSAM形成では長鎖長のチオールが優先的に修飾されることを示した。

第7章では結論として本研究の成果を総括した。

本研究は、非平衡下において生じる秩序形成に関して、マクロから分子レベルまでの各階層において起こる諸現象の共通性を論じたもので、現在、各種修飾電極等の工学的利用へと確実な広がりと成果を挙げていることから関係分野への寄与も大きいと考える。

「自己組織化構造」は、本研究における一貫したテーマである「散逸構造」と同義であり、この自己組織化現象は構造的に2つの異なった現象として分類できることを初めに述べた。これまでの内容を分類すると

(1) 「協同現象型自己組織化 (self-organization)」

系全体にわたってある空間モードが不安定化され時空間パターンが形成される場合

本例①BR反応や塩水振動子における非線形振動とその引き込み現象

②ポリピロール膜を用いた電流振動現象と味覚センサーへの応用

この場合、自己触媒機構と負のフィードバック機構が必要である。

(2) 「セルフ・アセンブル型自己組織化 (self-assembly)」

局所的な不安定、いわゆる過飽和からの核生成がトリガーとなり周期性を持つリーゼガングリングなどがこれである。

本例③アスコルビン酸の結晶形（同心円、樹枝状、均一成）分岐

④金電極表面の自己組織化単分子膜 (SAM) 形成

⑤電位制御によるブタンチオールやMPAの自己組織化促進効果

⑥金電極のアニールによる単結晶性の向上

今後、自己組織化現象が工学面でさらに積極的に活用され、自然に優しく、省エネルギーで高機能の分子素子を生み出していく力になるものと確信する。

謝辞

本研究は熊本大学大学院自然科学研究科、物質・生命科学専攻応用物質生命化学講座に在籍した平成十年から平成十四年までの四年間にわたり行ったもの、および昭和六一年から平成十年までの独自の研究を総合的にまとめたものであります。

社会人入学で熊本大学大学院自然科学研究科後期課程の研究生として平成九年から半年、大学院生として平成十年から十四年までの四年の長きに亘り、受け入れていただきました大学当局に対しまして厚く御礼申し上げます。

本研究をまとめるに至ったことは指導教授になっていただいた谷口 功教授の終始変わらぬ温かいご援助、励ましそして懇切なるご指導によるものであります。ご多用の中にあって、いつも笑顔で温かく支えていただきましたことに心より感謝し、厚く御礼申し上げます。また本研究を遂行するにあたり、丁寧なご指導、ご援助をいただきました谷口研究室の西山勝彦講師、山口博子助手、赤山千鶴氏に厚く御礼申し上げます。またSTM解析に関してご助言いただいた國武雅司助教授に感謝申し上げます。

一連の非線形反応および協同現象に関する研究に関して、本大学院入学前の昭和六一年より平成十年までご指導、ご援助いただきました名古屋大学、現在京都大学理学部物理学教室の吉川研一教授、奈良教育大学助教授中田聡助教授に厚く御礼申し上げます。またアスコルビン酸の結晶成長解析に関してご援助、ご助言をいただきました山口大学工学部三池秀敏教授、化学技術研究所山口智彦氏に心より感謝申し上げます。

社会人の私を温かく迎え入れていただいた谷口研究室の学生諸氏、特に吉本惣一郎（平成13年卒業）、久保 敦、古賀哲舟各氏には入学当初よりご協力をいただきました。皆様に心より御礼申し上げます。最後に、研究に理解を示し入学を許可していただいた済々黉元校長緒方孝臣氏に深く感謝申し上げます。