

2P061

イオン化法を用いた水面上多環芳香族炭化水素の状態分析

(九州大院・総理工) ○磯田 美紀, 前田 祐希, 石岡 寿雄, 古屋 謙治, 原田 明

【序】

ゴミやガソリンなどの不完全燃焼から様々な多環芳香族炭化水素(PAHs)が大気中に放出されている。大気中に放出された PAHs は水に難溶性のため気相中よりも気水界面(雨、霧、海など)に濃縮吸着して存在し、一部はオゾンやラジカル等と反応して芳香族ニトロ化合物(ニトロ PAHs)、芳香族クロロ化合物(クロロ PAHs)など新たな反応物に変化していく。液面はバルク溶液中と大きく異なった化学的環境であるが、観測手法が限られることから、研究報告例は著しく少ない。光イオン化法は水面に存在する化学種を選択的・高感度に測定する手法の一つであり、強い蛍光性をもたないニトロ PAHs、クロロ PAHs に対しても利用できる。本研究では PAHs、ニトロ PAHs、クロロ PAHs に対してシンクロトロン放射光 1 光子イオン化測定により水面でのイオン化しきい値を求め、またレーザー 2 光子イオン化測定により水面およびヘキサン中での定量を行って、検出限界値を算出した。水面とバルク溶媒中で検出感度を比較し、さらに検出感度と各種化学種特性(n-オクタノール/水分配係数、モル吸光係数、余剰エネルギー)との相関から検出感度を決定する因子について検討した。

【実験】

・シンクロトロン放射光イオン化電流測定

シンクロトロン放射光(分子科学研究所 UVSOR, BL1B, 4-12eV)を分光後、ヘリウム雰囲気下の水面に照射した。水面から放出された電子を水面の上方 10mm の対電極(電圧+500V)で捕集して、電流として観測し、一光子イオン化電流スペクトルを得た。

・レーザー 2 光子イオン化電流測定

Nd:YAG レーザー第 3 高調波(355nm、パルス幅 5ns)を水面に入射角 85 度で集光照射した。光イオン化によって生じた電子を水面の上方 8mm の対電極(電圧+1.5kV)で捕集して、電流増幅器とオシロスコープで検出した。また、Nd:YAG レーザーをヘキサン溶液中の 2 つの電極の間(電極間距離 2mm)に照射し、生じた信号を一方の電極(電圧+1.5kV)で捕集して、水面上の実験と同様に光イオン化信号を検出した。

【結果と考察】

シンクロトロン放射光イオン化電流実験によって得られた一光子イオン化電流スペクトルはある光子エネルギー以上で電流が立ち上がる閾値挙動を示した。経験式でフィッティングし、水面におけるイオン化しきい値(IP_{WS})を決定した。イオン化しきい値はアントラセンが 5.71eV、クロロ PAHs が 5.56-6.11eV、ニトロ PAHs が 5.98-7.5eV であった。強い電子吸引基をもつニトロ PAHs のイオン化しきい値はアントラセンやクロロ PAHs のしきい値より高かった。

水面およびヘキサン中の 2 光子イオン化実験では、いずれの PAHs においても光イオン化電流がレーザー光強度の二乗に比例した。水面およびヘキサン中の 2 光子イオン化信号強度は、全て

の PAHs において PAHs 濃度に対して傾き 1 の直線関係を示した。検量線から得られた検出限界 (S/N=3) を各種パラメーターとともに Table 1 に示す。光イオン化信号は経験的に余剰エネルギーの 2.5 乗に従うことが知られている。しかしながら、検出感度は余剰エネルギーの 2.5 乗とは相関が悪い。一方、レーザー波長 355nm でのモル吸光係数が大きくなるほど高感度に検出できる。このことは 2 光子イオン化の第一段階が吸収スペクトルに表れる励起状態への遷移であることと対応する。検出感度が n-オクタノール/水分配係数 ($\log K_{OW}$ 、疎水性を表すパラメータ) の系列に従っていることを見出した。これは、感度良く検出できる化学種ほど、水面に濃縮していることを示しているとともに、 K_{OW} が水面への濃縮度の良い指標となることも意味している。ニトロ PAHs、クロロ PAHs の中には 355nm にほとんど吸収がないものもあるが、水面では濃縮されるため、ヘキサン中より 1~4 桁感度良く検出できる。モル吸光係数と n-オクタノール/水分配係数の積と水面での検出限界値は良好な直線関係を示した (Figure 1)。検出感度に寄与する因子は多数考えられるが、PAHs の水面での検出感度を支配する因子はモル吸光係数と水面への分配率の 2 つであると結論できる。

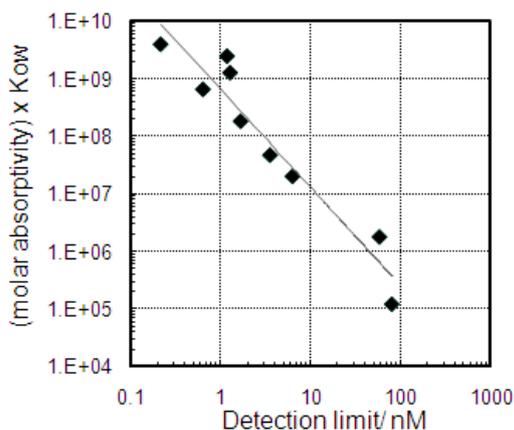


Figure 1 モル吸光係数と n-オクタノール/水分配係数の積と水面上での検出限界の関係

Table 1 多環芳香族炭化水素の水面上、ヘキサン中における検出限界と各種パラメーター

	IP _{WS} /eV	IP _G /eV	(Excess Energy) ^{2.5}	log Kow	molar absorptivity /M ⁻¹ cm ⁻¹	Detection limit (S/N=3)/nM	
						on water	in hexane
9,10-dichloroanthracene	5.67	7.58 ^a	0.77	5.92*	4900	0.22	9.4
1-chloroanthracene	6.11	7.71*	0.30	5.20*	4200	0.65	5.5
5-chlorodibenzosuberane	5.59	8.25*	-	4.97*	19	59	350000
anthracene	5.71	7.44 ^b	1.27	4.56 ^b	5100	1.7	0.50
1-chloronaphthalene	5.56	8.13 ^c	-	3.90 ^b	15	81	61000
1-nitropyrene	6.07	7.89*	0.17	5.29 ^d	13000	1.2	860
2-nitroanthracene	6.03	7.87*	0.11	4.23 ^d	2800	3.6	460
9-nitroanthracene	5.98	7.88 ^c	0.92	4.16 ^d	1400	6.4	620
3-nitrofluoranthene	6.04	8.21*	0.44	5.15 ^d	9200	1.3	1900

IP_G : 気相中でのイオン化しきい値

*) 計算値

a) D.G.Streets, T.A.Williams, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,3 (1974) 71-81.

b) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed.;Lide, D.R.,Frederikse,H.P.R.,Eds.;CRC:New York,1997; p.10-222-10-234, p.16-39-16-42.

c) Klasinc, L.; Kovac, B.; Gusten, H., Photoelectron spectra of acenes. Electronic structure and substituent effects, Pure Appl. Chem., 1983, 55, 289.

d) J.Kielhorn, U.Wahnschaffe,I.mangelsdorf, "Selected nitro-and Nitro-oxy-polycyclic aromatic Hydrocarbons", Environmental Health Criteria 229, 2004.

2P062

周波数変調方式原子間力顕微鏡を用いた *p*-ニトロアニリン-液体界面の観察

(神戸大院・理) ○西岡利奈, 日浅巧, 木村建次郎, 大西洋

[序論]

固体と液体の界面における構造解析は、液相からの結晶成長・溶解過程のメカニズムの基礎理解に有効である。本研究では水溶液と *p*-ニトロアニリン結晶の界面を対象として、結晶表面の官能基が界面の液体構造にもたらす影響を明らかにすることを目指した。*p*-ニトロアニリンは再結晶が容易であり、平坦な面が得られやすい結晶である。近年、原子間力顕微鏡 (AFM) における変位検出系のノイズが低減され、周波数変調方式の AFM (FM-AFM) を用いて液体中でも原子分子分解能観察が可能となった[1]。また溶液中で探針に加わる力の空間分布を精密に測定することにより、固体表面との界面に形成された液体構造を単一分子スケールで可視化できることが示されている[2]。本研究では高感度な FM-AFM の測定技術を応用し、液体中で *p*-ニトロアニリンの結晶の表面構造を観察した。さらに、結晶表面と水の飽和溶液との界面に形成された水の構造を計測した。

[実験]

p-ニトロアニリン粉末 (東京化成工業, >98.0 %) をエタノールで再結晶し、結晶を約 5 mm 角の大きさまで成長させた。SPM9600 (島津製作所) を改良した原子間力顕微鏡を用いて、作成した結晶の表面形状を観察し、さらに結晶表面と液体の界面に形成された水の構造を計測した。測定は純水を結晶上に滴下し結晶を溶かすことによってできた飽和水溶液中で行った。探針には背面を金でコートしたシリコン単結晶カンチレバーを用いた。

[結果]

水溶液中で *p*-ニトロアニリンの結晶の表面構造を FM-AFM を用いて観察した。表面形状観察では広域で平坦なテラスとステップが確認できた (図 1)。テラス上の凹凸は 0.5 nm 以下であり、原子レベルで平坦な面であることがわかった。また平坦な面を拡大していくと個々の分子に対応する凹凸像を得ることができた (図 2)。図 2 に見える個々の輝点が *p*-ニトロアニリンのベンゼン環に対応していると考えられ、その間隔は 0.6 nm で、X 線結晶構造

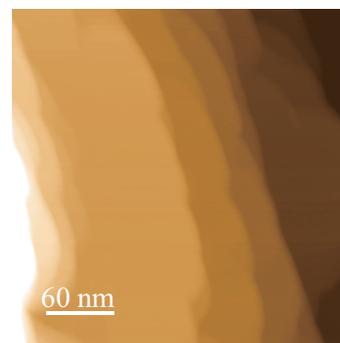


図 1. *p*-ニトロアニリン結晶の飽和水溶液中での表面形状像。

$\Delta f = +50$ Hz

解析による(101)面の b 軸方向の分子の間隔[3]と一致している。また 1.2 nm ごとに周期的な明暗のパターンがあり、これは p -ニトロアニリン分子間の水素結合部分でベンゼン環の位置に対して高くなっているところと低くなっているところが交互にあるために、二分子で1組のユニットとして観察されていると考えられる (図 3)。

次に結晶表面と飽和水溶液の界面において垂直断面に沿って探針に加わる力の分布を計測した (図 4)。像中の最も下部の非常に明るいコントラストの部分には p -ニトロアニリン結晶表面の形状を反映した周期的な凹凸が現れている。図 4(a)での凹部と凹部の間隔は 1.2 nm、図 4(b)では 0.6 nm であり、表面形状と比較すると(a)は黄色の矢印上の断面を、(b)では青色の矢印上の断面を測定していると考えられる。溶液側では結晶表面の凸部と凹部の上に力の変調がみられた。この力の変調は水分子の密度分布に対応しており[2]、 p -ニトロアニリン結晶の極性基の上の位置に水分子が局在していることを示している。

[参考文献]

- [1] T. Fukuma et al., Appl. Phys. Lett. 86, 193108 (2005).
- [2] K. Kimura et al., J. Chem. Phys. 132, 194705 (2010).
- [3] S. C. Abrahams and J. M. Robertson, Acta Cryst. 1, 252 (1948).

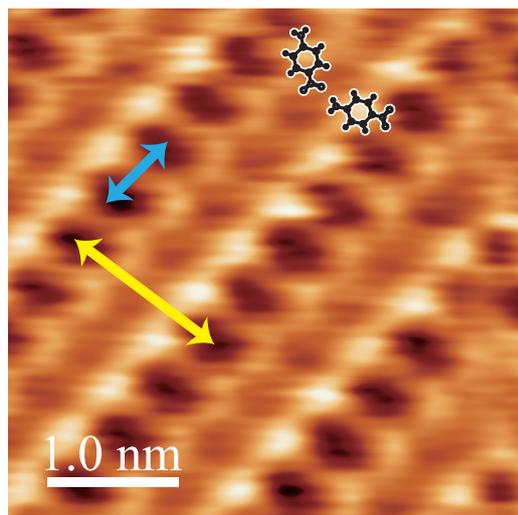


図 2. 平坦なテラス上を拡大した図。

$\Delta f = +200$ Hz

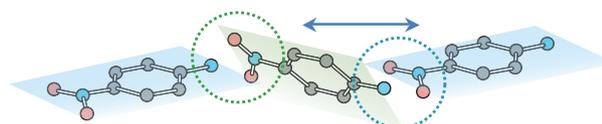


図 3. p -ニトロアニリン結晶のモデル図。図の矢印は(101)面の方向を示している。

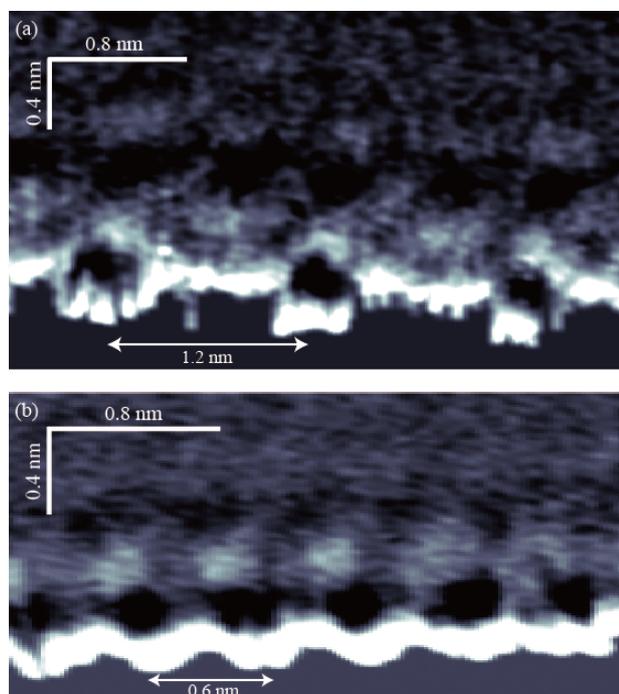


図 4. p -ニトロアニリン結晶と飽和水溶液の界面における針に作用する力の垂直断面分布。(a)と(b)は異なる断面で測定した。

2P063

Time-Resolved Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency (TR-HD-VSFG) Study of Interfacial Water Molecules

(Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN) oPrashant Chandra Singh, Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, Tahei Tahara

Introduction

The chemistry at soft interfaces has not been studied much due to lack of suitable experimental methods. Recently, several powerful new nonlinear spectroscopic techniques such as heterodyne-detected electronic sum-frequency generation (HD-ESFG)¹ and heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG)² have been developed in our group, which have enabled us to study interfacial molecules extensively. Though these new techniques provide a lot of molecular level understanding at the interfaces, the information is limited only to steady state. Dynamics study in bulk has provided deep understanding of various phenomena. Therefore, it is highly desired to develop a technique which can provide dynamics of interfacial molecule. In order to achieve this, we have developed a new technique, Time-Resolved Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy (TR-HD-VSFG) to explore the dynamics of the interfacial molecules.

Experiamental Setup

Figure1 shows the optical configuration for the TR-HD-VSFG setup. A narrow band visible (ω_1) beam and broadband IR (ω_2) are used for HD-VSFG probe. The steady state spectra are normalized to the quartz spectrum. For the pump-probe measurements, ca. 80 % of IR energy is split from the ω_2 beam and is used as a pump IR. The pump IR passes through a band

pass filter to narrow the bandwidth down to ca. 100 cm^{-1} (ω_{pump}). The modest narrowing of the bandwidth enables us to avoid a significant broadening of the pulse duration. The power of ω_1 , ω_2 and ω_{pump} beams are 9, 3, 2.5 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, respectively. The ω_1 , ω_2 and ω_{pump} beams are focused by calcium fluoride lenses with focal length of 200, 50 and 75 mm, respectively. The sum frequency (SF), ω_1 , ω_2 and ω_{pump} beams are *s*-, *s*-, *p*- and *p*- polarized, respectively, (*sspp* polarization combination). The instrument response function is ca. 170 fs, which was measured as the $\chi^{(3)}$ cross-correlation of the three pulses ($\omega_1 + \omega_2 + \omega_p$).

Results and Discussion

Figure 2A shows the $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra of the air/aqueous-CTAB

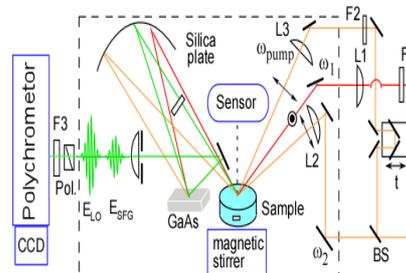


Figure1: The optical Scheme of the TR-HD-VSFG setup.

(cetyltrimethylammonium bromide) solutions interface at various delay times for the isotopically diluted water excited at 3400 cm^{-1} . A narrow spectral hole-burning is clearly observed at the frequency of the excitation pulse along with negative ν_{1-2} hot band. The hole and hot band spectrally diffuse rapidly after the excitation and become almost flat at 0.4 ps . At later times, the higher frequency sides of the spectra become negative while the lower frequency side turns to increase. This change is attributed to the thermalization process of the system, which causes a blue shift of the water spectrum due to the higher local temperature after the vibrational relaxation. Figure 2B shows the $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ spectra of the interfacial isotopic diluted excited for the 3300 , 3400 and 3500 cm^{-1} respectively at 0 ps delay. It can be clearly seen that the observed hole position changes with the excitation, which shows the inhomogeneous nature of the interfacial water. It is very clear from Figure 2C that after 0.3 ps diffusion process for sub-ensembles excited at 3300 , 3400 and 3500 cm^{-1} is over.

Hot band and spectral diffusion have been observed first time for interfacial molecules, which demonstrates the prospect of this technique. By using the novelty of this technique, inherent properties of different sub-ensembles of isotopic diluted water at interface has been explored.

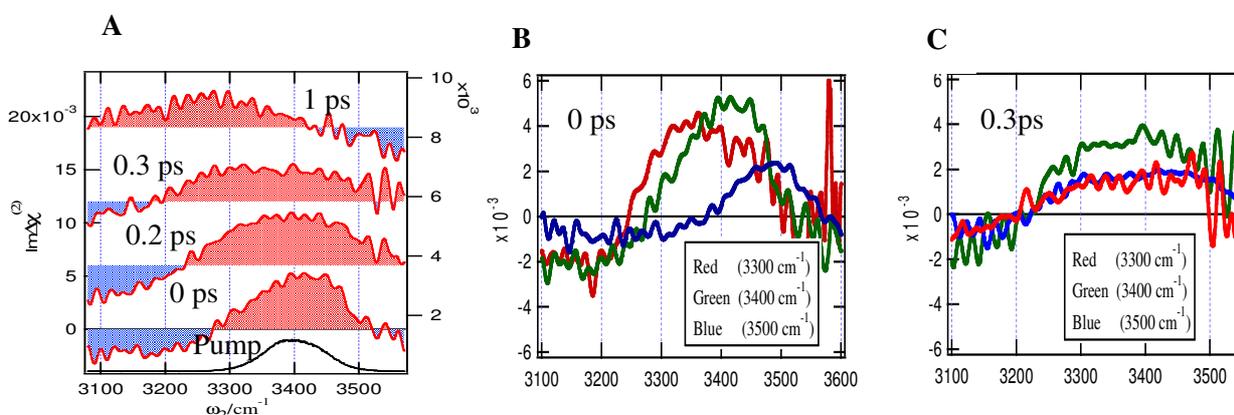


Figure 2 (A) TR-HD-VSFG spectra of the air/CTAB HOD interfaces at the pump delays of 0, 0.2, 0.3 and 1 ps, respectively for 3400 cm^{-1} excitation. Black line shows the pump spectrum while red and blue colour indicate the positive value and the negative value for $\text{Im}\Delta\chi^{(2)}$ respectively. (B) TR-HD-VSFG spectra of the air/CTAB HOD interfaces at the pump delays of 0 for 3300 , 3400 and 3500 cm^{-1} excitation. (C) TR-HD-VSFG spectra of the air/CTAB HOD interfaces at the pump delays of 0.3 ps for 3300 , 3400 and 3500 cm^{-1} excitation.

References

1. S. Yamaguchi, T. Tahara J. Chem. Phys. **129**, 101102 (2008).
2. S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara J. Am. Chem. Soc. **132**, 6867 (2010).

2P064

重水含有 poly-N,N-dimethylacrylamide ハイドロゲルにおける水の構造

(明治大院・理¹, 東医歯大²) ○綿野 仁¹, 池田 尚弘¹, 関根 由莉奈², 深澤 倫子¹

【序論】

高分子ハイドロゲル内の水は、バルク水とは異なる性質を持ち、ゲルの物性に大きく影響することが知られている。これまでに我々は、ラマン分光法を用いてハイドロゲルの乾燥過程を研究し、高分子の網目構造および水の構造が含水率に依存して変化することを明らかにしてきた^[1,2]。しかし、水の構造解析に用いていた O-H 伸縮振動モードの振動数域には、高分子と水分子の振動に帰属される複数のピークが重なって存在するため、詳細な構造を解明するには至らなかった。そこで、本研究では、乾燥に伴うゲル中の水の局所構造の変化を解明することを目的として、5 mol%の重水を含む poly-N,N-dimethylacrylamide (PDMAA) ハイドロゲルのラマン散乱の測定を行った。

【実験】

N,N-dimethylacrylamide(DMAA)を、開始剤である過硫酸カリウム (KPS)、促進剤である tetramethylethylenediamine(TEMED)、架橋剤である N,N-methylenebisacrylamide(BIS)、および 5 mol%の重水を含む超純水と混合した水溶液をラジカル重合させ、ハイドロゲルを生成した。このとき、架橋剤濃度は 3 mol%とした。生成したゲルを温度 25 ± 5 °C、湿度 $30 \pm 10\%$ の条件下で自然乾燥させ、その過程でラマンスペクトルを測定した。測定には日本分光製の NRS3100 を用いた。

【結果と考察】

本研究では水の構造を調べるため、主に $2000-2750\text{ cm}^{-1}$ に存在する O-D 伸縮振動に着目して、ラマンスペクトルの解析を行った。O-D 伸縮振動の振動数域には、複数のピークが重なって存在する。そこで本研究では、この振動数域のバンドを、5 つの振動モード (2200 、 2320 、 2400 、 2550 、 2670 cm^{-1}) に分離して解析した (Figure 1)。5 つの O-D 伸縮振動モードについて、乾燥に伴う振動数の変化を解析した結果、 2200 、 2550 cm^{-1} 付近の 2 つのピークについては含水率に対してほぼ正比例して増加するのに対して、 2320 、 2400 、 2670 cm^{-1} の 3 つのピークの場合は、増加率が含水率に依存して変化することが明らかとなった。ハイドロゲル中の水は、バルク水に似た構造の水 (自由水)、高分子鎖の周辺に存在して、緻密な水素結合ネットワークを形成する水 (束縛水)、自由水と束縛水の境界に存在する水 (中間水) の三種類に分類され、三種類の水の構成は含水率に依存して変化する^[1]。含水率 75 wt%以上の乾燥初期 (Figure 2 中の領域 I) には主に自由水が、乾燥中期 (Figure 2 中の領域 II) には中間水が脱水し、含水率 15 wt%以下の乾燥後期 (Figure 2 中の領域 III) になるとほぼ束縛水のみになる。従って、本研究の結果は、 2200 cm^{-1} と 2550 cm^{-1} 付近の 2 つのピークが、束縛水または、束縛水同様の四面体構造を形成する水の振動に起因したモードであることを示唆する。

さらに、O-D 伸縮振動モードのバンドと、 $2750-3900\text{ cm}^{-1}$ 付近に存在する O-H 伸縮振動

のバンドとの強度面積比を基に、乾燥に伴う重水濃度の変化を解析した。Figure 2 に、重水濃度の含水率依存性を示す。この図から、ハイドロゲル中の重水濃度は、含水率約 20%まではほぼ一定であるが、20%以下になると増加することが分かる。ハイドロゲルは、乾燥後期になるとガラス化し、残存する水はほぼ束縛水のみとなる。従って、本研究の結果は、束縛水からは軽水が優先的に蒸発することを示す。これは、軽水に比べて重水の方が、ポリマー鎖および周囲の水分子との間に強い水素結合を形成することに起因すると考えられる。

以上の結果を基に、乾燥に伴うゲル中の水の局所構造の変化の過程について議論する。

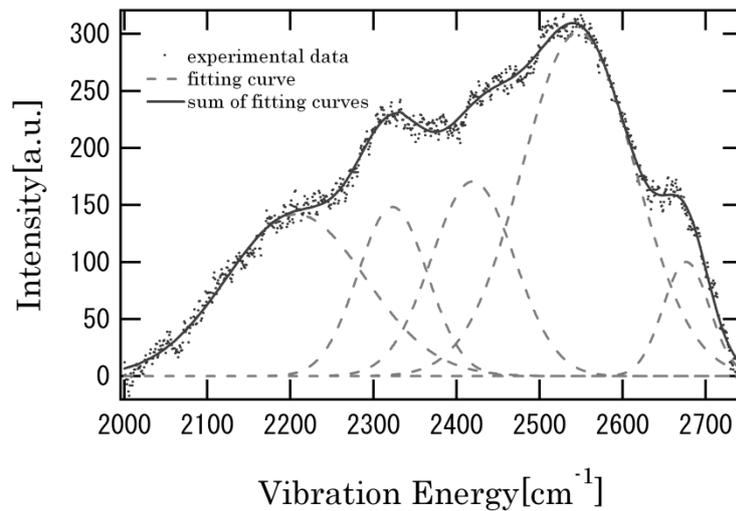


Figure 1. 含水率 1.36 wt%の重水含有 PDMAA ハイドロゲルの O-D 伸縮振動のラマンスペクトル

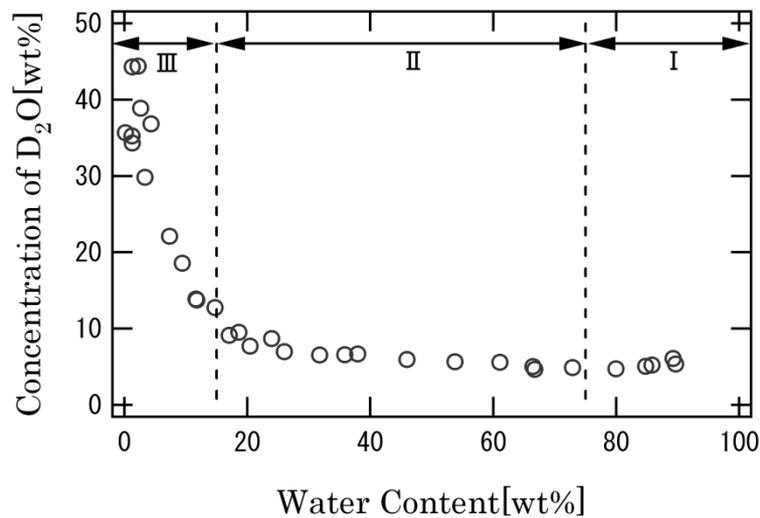


Figure 2. 乾燥に伴う重水含有 PDMAA ハイドロゲル中の重水濃度の変化

【参考文献】

- [1] Y. Sekine and T. Ikeda-Fukazawa, J. Chem. Phys **130** (2009) 034501.
- [2] Y. Sekine and T. Ikeda-Fukazawa, J. Phys. Chem. B **114** (2010) 3419.

2P065

金ナノ構造体を用いたジアセチレン単量体 LB 膜の光重合反応の検討

(埼玉大院理工¹, 分子研²)

○大竹 智史¹, 小林 徹¹, 坂本章¹, 成島 哲也², 岡本 裕巳²

【序論】様々なジアセチレン化合物は一般に熱や紫外光照射により重合反応を起こし、共役π電子系を有するポリジアセチレン骨格を形成する(図1). 我々のグループではこれまでに、近接場光学顕微鏡

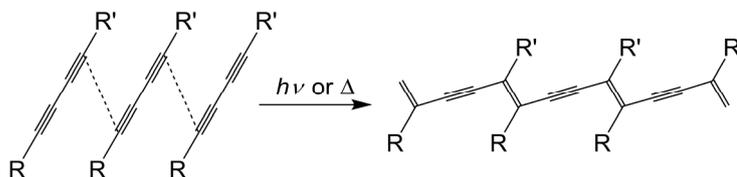


図1 ジアセチレン化合物の重合反応の模式図

(SNOM)を用いて、ジアセチレン単量体 LB 膜にフェムト秒近赤外パルスレーザー光を近接場照射することで二光子光重合反応を誘起できること、CW 近赤外レーザー光を近接場照射しても光重合反応を誘起できないことを明らかにしてきた[1]. 本研究では、可視光や近赤外光の照射によって局所的な増強光電場をつくることのできる金属ナノ構造体を用いて、ジアセチレン単量体 LB 膜の光重合反応を Xe ランプや CW レーザー光といった比較的小さな光出力(パワー)で誘起することを目的としている. そのために、ジアセチレン単量体 LB 膜と金ナノ三角形プレートの複合薄膜を作製し、この複合薄膜に対して Xe ランプからの近赤外光のマクロ照射を行い、その後、近接場ラマン散乱測定により光重合反応を検証した.

【実験】10,12-ペンタコサジイン酸のクロロホルム溶液を塩化カドミウムを含む緩衝溶液(15 °C, pH 6.8)上に展開し、LB 膜作製装置(LAUDA, FW-2)を用いて、LB 法(表面圧 25 mN m⁻¹)により清浄なガラス基板を1回引き上げて単量体 LB 膜を作製した. この単量体 LB 膜にアニーリング処理(50 °C, 72 時間)を施し、複合薄膜の作製に用いた. 金ナノ三角形プレートは、既報に従い合成し[2], 遠心分離法により分離した. 複合薄膜は単量体 LB 膜上にネブライザー(噴霧器)を用いて金ナノ三角形プレート/ポリビニルアルコール(PVA)混合水溶液を分散することで作製した. 走査型プローブ顕微鏡(Seiko Instruments, SPI3800/SPA300)を用いて複合薄膜の AFM 像を測定した. 複合薄膜に対して、近赤外光透過フィルターをつけた Xe ランプからの近赤外光をマクロ照射(45 分間)し、その後、SNOM を用いて光ファイバーの開口部(<100 nm 径)より He-Ne レーザー光(波長 633 nm)を近接場照射して近接場ラマン散乱測定を行った. 比較のために、単量体 LB 膜に PVA 水溶液のみを分散した試料についても同条件で近赤外光のマクロ照射、および近接場ラマン散乱測定を行った.

【結果と考察】複合薄膜の AFM 像を図2に示す. LB 膜の高さは約 6 nm で、金ナノ三角形プレート(緑色の丸の中)の高さは約 10 nm, 一辺の長さは約 200 nm であった. 高さ約 30 nm の球状の微粒子も存在し、PVA の影響により 2 nm 程度の凹凸が全体にわたって広がっていた.

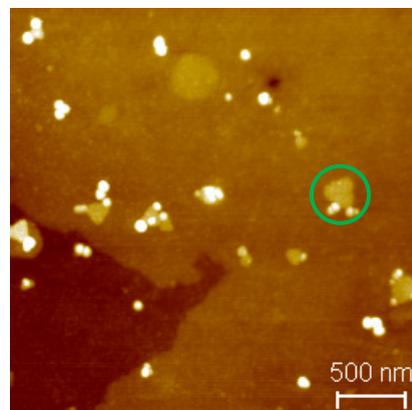


図2 複合薄膜の AFM 像
[3 μm×3 μm]

同じ試料について Xe ランプからの近赤外光のマクロ照射を行った後に SNOM を用いて近接場ラマン散乱測定を行った。その際に得た形状像を図 3(a)に示す。LB 膜の上に金ナノ構造体が存在することが確認できる。近接場ラマン散乱測定では、図 3 の赤い四角を含む数多くの点

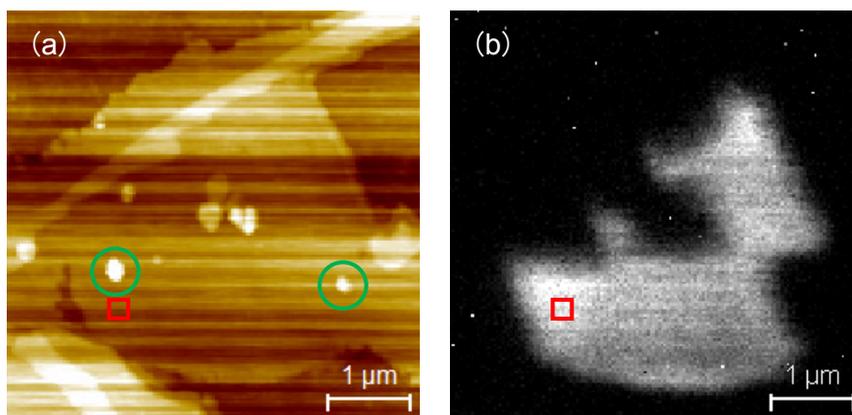


図 3 近赤外光のマクロ照射を行った複合薄膜の (a) 形状像と (b) 同じ領域におけるラマン散乱強度像 (1440 cm^{-1} 付近) [5 $\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$]

うな近接場ラマン散乱スペクトルが得られた。2070 cm^{-1} 付近と 1440 cm^{-1} 付近に観測された 2 本のラマンバンドは、それぞれポリジアセチレン骨格の $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動と $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動に帰属される。1440 cm^{-1} 付近のラマンバンド強度を用いてラマン散乱強度像を作成すると図 3(b)が得られた。図 3(b)より、数 μm にわたる広い領域においてポリジアセチレンが生成していることがわかる。比較のために、PVA 水溶液のみを分散し、近赤外光をマクロ照射した試料について同様の近接場ラマン散乱測定を行ったところ、主に LB 膜の端に近い領域で 1 μm 以下の広さでポリジアセチレンが生成しているところはあったが、広い範囲にわたってポリジアセチレンが生成していることはなかった。これらの結果を比較すると、金ナノ構造体が存在する場合の方がより広い範囲にわたってポリジアセチレンが生成しており、このことは金ナノ構造体の存在によって単量体 LB 膜の光重合反応がより強く誘起された可能性を示唆している。また、図 3(a)と (b)を比較すると、ポリジアセチレンが広く生成している領域内には金ナノ構造体が 2 つ程度しか存在していない(例えば緑色の丸の中)。したがって、この実験結果が複合薄膜に対する近赤外光のマクロ照射によって金ナノ構造体(緑色の丸の中)近傍で光重合反応が誘起され、その重合反応が連鎖的に周辺の領域へ広がったことを示唆している可能性があり、非常に興味深い。

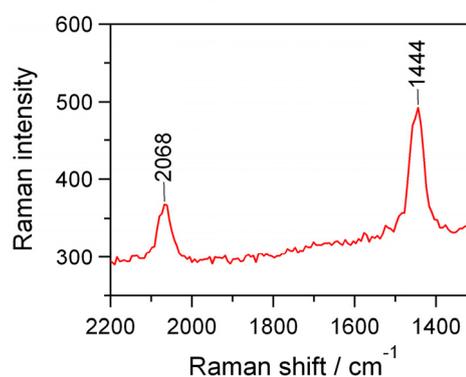


図 4 図 3 の赤い四角における近接場ラマン散乱スペクトル

今後、実験の再現性を確認するとともに、近赤外光を照射していない試料について同様の近接場ラマン散乱測定を行い、金ナノ三角形プレートの存在と近赤外光の照射が光重合反応の誘起に関与していることをより明確にしていく予定である。

【参考文献】 [1] A. Sakamoto, K. Mori, K. Imura, and H. Okamoto, *J. Chem. Phys. C*, **115**, 6190 (2011).

[2] S. S. Shanker, A. Rai, A. Ahmad, and M. Sastry, *Chem. Mater.*, **17**, 566 (2005).

Electroabsorption spectroscopy of DAST microcrystals in solution

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido Univ.,¹ Research Institute of electronic Science, Hokkaido Univ.,² Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ.³) ○Hung-Chu Chiang,¹ Toshifumi Iimori,^{1,2} Tsunenobu Onodera,³ Hidetoshi Oikawa,³ Nobuhiro Ohta^{1,2}

[Introduction] The organic crystal 4-(*N,N*-dimethylamino)-*N*-methyl-4'-toluene sulfonate (DAST) has been widely studied as an organic nonlinear optical material. In the present study, we aim at clarification of electro-optical properties of DAST microcrystals in solution. Using electroabsorption (EA) spectroscopy, we measured electric field-induced change in absorption spectrum (EA spectrum). EA spectroscopy is a powerful technique to probe the electronic structure straightforwardly because the EA spectra can be related to the differences in the sample's dipole moment and polarizability between the electronically ground and excited states and the field-induced change in the transition dipole moment. For an ensemble of mobile polar molecules, the parameters characterizing the field-induced orientation/alignment can be also obtained. These molecular parameters are determined by fitting the EA spectra to the theoretical model [1].

[Experimental Section] DAST microcrystal was synthesized by the reprecipitation method [2]. 0.5 ml Mixture solution of DAST ethanol solution (5mM) and dodecyltrimethylammonium was injected into stirred acrylic A-138 decaline (50ml) solution. The resulting mixture was then filtrated with a Millipore filter (type: JH; pore size: 0.45 μ m). The sample solution was flowed in a home-made cell which consisted of two quartz plates coated with ITO conductive film and insulating layer. The cell was assembled with the polymer spacer to form a sandwiched structure. EA spectra were measured using electric-field modulation spectroscopy technique [3]. Sinusoidal voltage with a frequency of 4 Hz was applied.

[Results] The absorption spectrum of DAST microcrystals is shown in Figure 1. The DAST microcrystals show absorption peak at 553 nm and a shoulder below 500 nm. The absorption band can be decomposed into three components.

EA spectra are shown in Figure 2. The EA spectra remarkably depend on χ , which is the angle between the direction of the applied electric field and the direction of the electric field vector of the incident light inside the cell. The spectra could be simulated by a linear combination of the absorption and its derivative spectra (Figure 3, 4). With the theoretical model fitting, we obtained the ground state dipole moment to be

$\sim 3 \times 10^4$ D. Difference of the dipole moments between the ground and excited states was obtained to be $\sim 3.5 \times 10^3$ D, which is one order of magnitude smaller than the dipole moment in the ground state. Electrophotoluminescence measurements have been also done for DAST crystals.

1. E. Jalviste, N. Ohta, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 8, 30 (2007).
2. Y. Kaneko, S. Shimada, T. Fukuda, T. Kimura, H. Yokoi, H. Matsuda, T. Onodera, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi, Adv. Mater. 17, 160 (2005).
3. N. Ohta, S. Okazaki, I. Yamazaki, Chem. Phys. Lett. 229, 394 (1994).

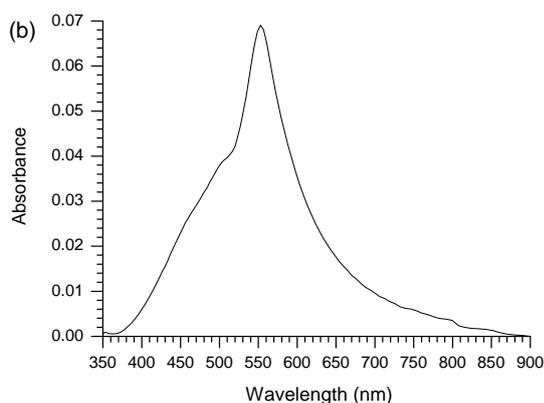


FIG.1 The absorption spectrum of DAST microcrystals

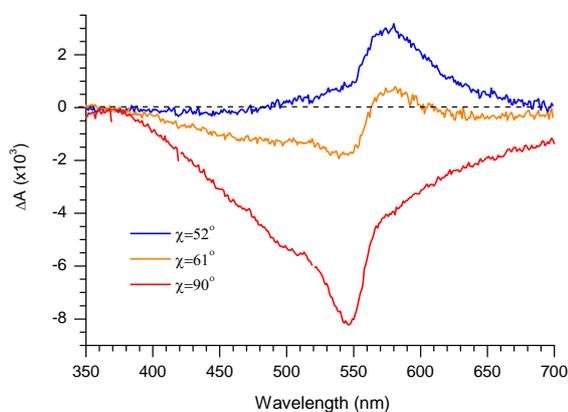


FIG.2 EA spectra of DAST microcrystals observed with different angles of χ

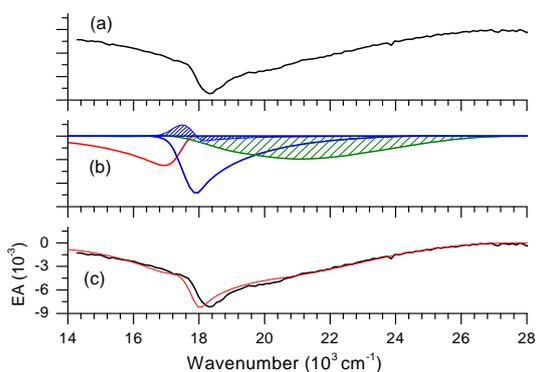


FIG.3 (a). EA spectra observed at $\chi=90^\circ$ (b). The first and the second derivative components of the EA spectra (b). EA spectra of DAST microcrystals with simulations

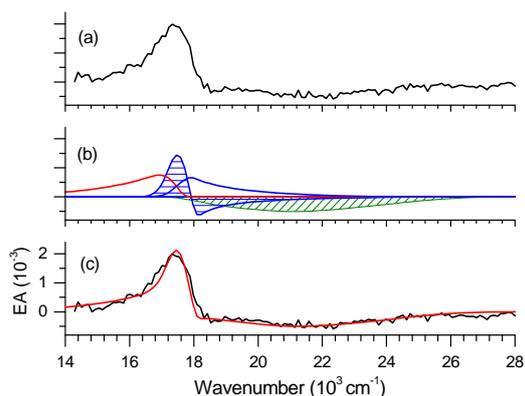


FIG.4 (a). EA spectra observed at $\chi=54.7^\circ$ (b). The first and the second derivative components of the EA spectra (b). EA spectra of DAST microcrystals with simulations

【序】CVD法によるカーボンナノチューブ(CNT)合成は、低コスト、大量合成が可能などという理由から合成に関しては主流となっている。現在生成メカニズムに関する研究が進められているが、CVD法によるCNT合成は原料ガスの分解現象と核生成が複雑に絡み合っているため明らかとなっていない。また近年の研究では、原料ガスとしてアルコールを用いたアルコールCVD、一酸化炭素を用いたHiPco法や、原料中に微量の水を混合させるsuper growth法(SG法)によりSWCNTの大量合成が可能になった。このことから合成中のOやHもしくはOHが重要な役割を果たしていることが推測される。そこで本研究では原料ガスの熱分解について注目し、実際の合成過程において反応場から直接反応分子を超高真空中に抜き取り、質量分析装置による測定を行うことによって、ナノチューブ合成時の反応物質を調査した。更にその結果から炭素源の分解の様子を考察した。

【実験】本研究で用いた実験装置をFig. 1に示す。本研究では炭素源として分子量が小さく、構造が簡単なことからメタンを用いた。また触媒としてアルミナ担持のFe/Moを用いた。前処理された触媒はまず電気炉中の石英管の中央部に準備され、装置内をAr/H₂で満たした状態で反応温度まで昇温する。装置内の温度が反応温度に達して30分間放置した後、内部のガスを排気し、一定の流量で炭素源とAr/H₂の混合ガスを導入し、石英管の中で触媒と反応させた。反応温度は700℃、反応圧力は3KPaで行った。反応後のガスの一部をニードルバルブを介して超高真空中に導入し、質量分析装置による分析を行い、その結果からメタンの熱と触媒効果による分解の様子を考察した。

【結果・考察】まずメタンの熱分解の様子を見るために、メタンとAr/H₂の混合ガスを一定の流量で導入し、温度を700℃~1000℃で変化させた時のマスペクトルをFig. 2に示す。この結果より単純に熱のみによるメタンの分解を考えた場合、1000℃以下ではほとんど変化が見られないことが分かる。

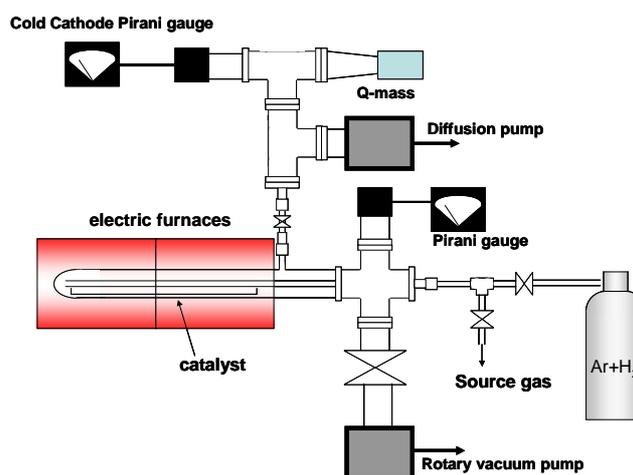


Fig. 1 実験装置

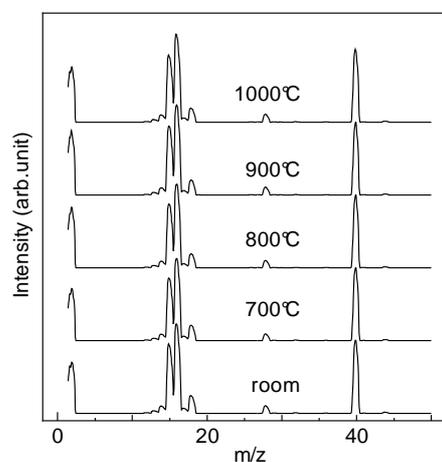


Fig.2 熱分解の様子

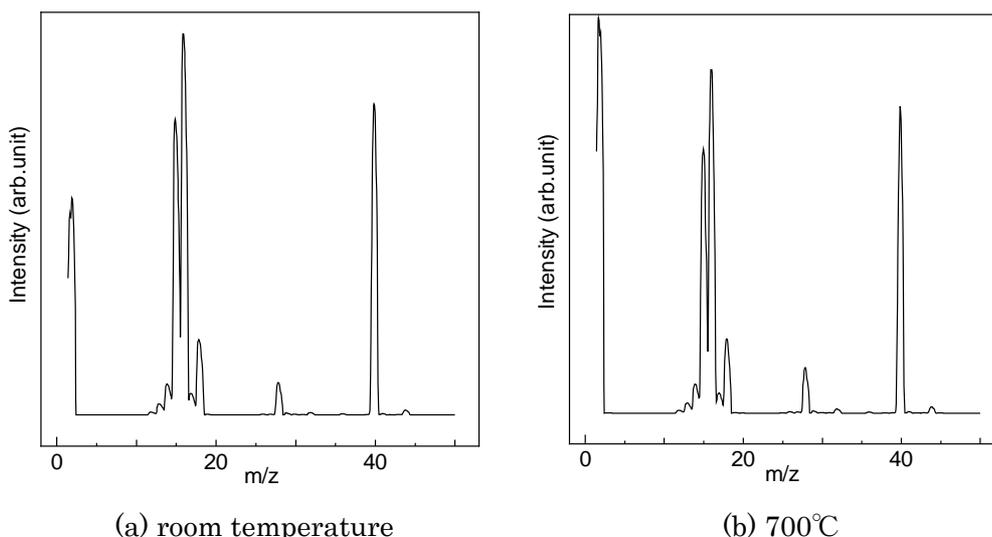


Fig. 3 触媒の影響の比較

次に実際の CNT 合成時において、触媒と熱によるメタンの分解の様子を調べるために、室温と 700°C で同様の混合ガスを導入した場合の結果を比較した。得られたマスペクトルを Fig. 3 に、更に Ar で規格化して差分化した結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 3 (a) と (b) を比較すると、合成過程ではメタンが減少し、水素が増加していることが確認できる。このことから、最終的にメタンが減少した分、別の炭化水素が生成し、残った水素原子が H_2 として生成したことが確認できる。また Fig. 4 より CNT 生成過程で(26)、(28)、(32)、(44)のピークが見られた。この結果から CNT 合成時におけるメタンの分解過程でアセチレン(26)とエチレン(28)の生成が確認出来る。またその他のピークに関して(32)と(44)のピークはそれぞれ H_2O の熱分解によって生成した酸素原子による O_2 と CO_2 だと考えられる。(26)と(28)のピークを比較するとエチレンのピークが 20 倍以上も大きいことが見られる。

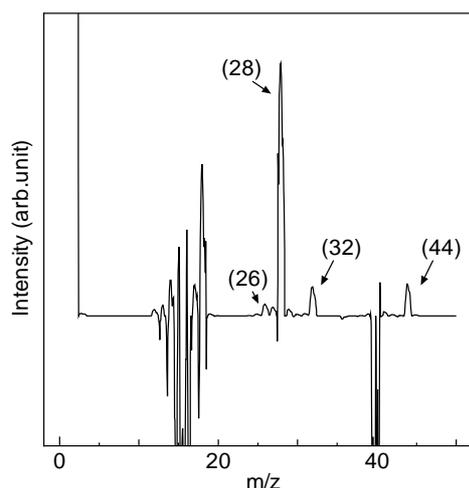


Fig. 4 差分化

このことから、本実験ではメタン分子が触媒表面に吸着し、CNT の核生成が始まるというよりは、触媒表面において $2CH_4 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ 、 $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 2H_2$ または $C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$ のような反応が前段階としてあり、その後二重、三重結合を持つ炭化水素が触媒表面に吸着し、CNT の核生成に繋がるということを示唆している。いずれにせよナノチューブの生成過程でこの二つの物質が重要な役割を持っていると思われる。

【結言】 本実験では CVD 法による CNT 合成過程でのメタンの熱分解による組成の変化を調べるために、実際の合成時に反応場から直接分子を抜き取り質量分析装置による解析を行った。この結果から CNT 合成時の反応物質としてアセチレンとエチレンの生成が確認出来た。また反応温度を変化させて反応物質への影響を調査することにより、反応温度により CNT の生成の可否が決定する原因の解明が期待できる。

2P068

液相レーザー蒸発法によるサイズ制御された 金ナノ粒子の生成とそのカーボンナノチューブ上への担持

(中大理工¹, 東大院総合文化², 中大理工³) ○遠藤貴裕¹, 真船文隆², 佐久間和子², 西田直樹³, 田中秀樹^{1,3}

【序】金属は、数 nm の微粒子になると、バルク状態では見られないサイズ・形状に依存する物理的、化学的、光学的特性が現れる。特に、金ナノ粒子は、バルク状態では化学的に不活性であるが、3 nm 以下の極小ナノ粒子になるとアルコールの酸化反応に対して顕著な活性を示すことで知られている。こうした観点から、生成時のサイズ制御がとりわけ重要となってくる。また、こうして得たナノ粒子を担持しても、形状や粒子径に変化させないことも重要である。しかし、一般に担持体としてよく用いられるシリカ支持体などでは、電子顕微鏡による形状、粒子径測定を行う際には、電気伝導性の観点から表面全コーティングなど表面処理が必要となるため、担持したままの状態を観察するのは困難であった。そこで本研究では、極小金ナノ粒子を、電気伝導性に優れたカーボンナノチューブ(CNT)上に担持させることを試みた。具体的には、極小金ナノ粒子は、液相レーザー蒸発法によって作製した。また、これらナノ粒子の CNT 上への担持については、電子顕微鏡による直接観察、および溶液の吸収スペクトル測定による液中残存量評価の両面から検討した。

【実験】界面活性剤に Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)を用いた。10⁻² M の SDS 水溶液中に設置した金板に対し、Nd:YAG レーザー基本波(1064 nm、10 Hz)を照射し金コロイド分散液を得た。さらに、この金コロイド分散液に Nd:YAG レーザー2 倍高調波(532 nm、10 Hz)を照射し、コロイド粒子の微小化を行った。また、あらかじめ CNT を SDS 水溶液中で超音波振とう法を用いて分散させ、この懸濁液をナノ粒子分散液に加えた。こうして得た沈殿物を Cu グリッドに滴下、乾燥させ走査透過型電子顕微鏡(STEM)にて観察を行った。さらに、ナノ粒子と CNT 懸濁液の混合溶液を遠心分離によって分離し、その上澄み溶液の吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】図 1 に、YAG レーザー2 倍高調波を照射して得られたナノ粒子分散液の吸収スペクトルと STEM 像を示す。図 1 (a)は、生成したナノ粒子の吸収スペクトルである。520 nm 付近に吸収が見られた。図 1(b)は、生成したナノ粒子の STEM 像である。形状は球形で、平均粒子径は、

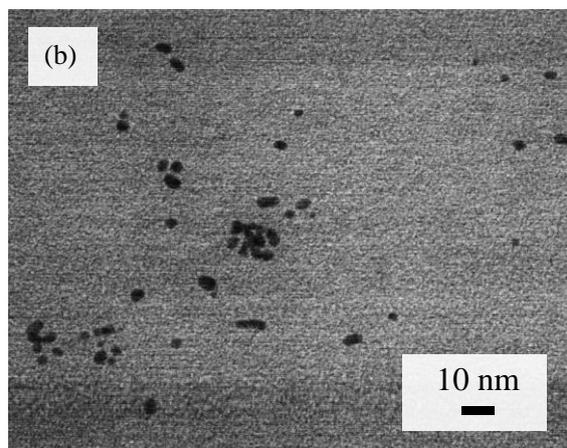
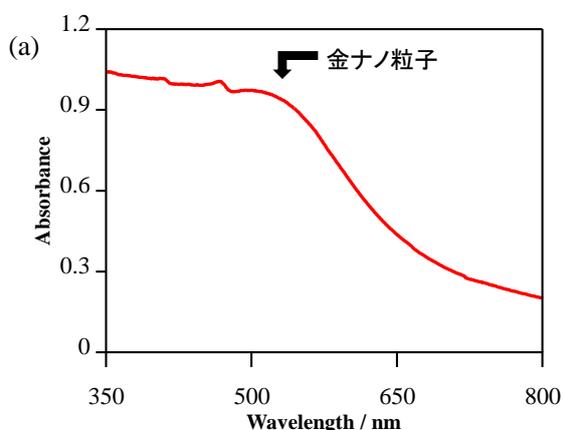


図 1 YAG レーザー2 倍高調波を照射して得られたナノ粒子分散液の吸収スペクトルと STEM 像
(a)ナノ粒子分散液の吸収スペクトル、(b)生成したナノ粒子の STEM 像

約 2 nm であった。金ナノ粒子の表面プラズモン吸収は 520 nm 付近に現れることと STEM 像から、レーザー照射によって金ナノ粒子が生成していることが示唆される。

さらに、生成した金ナノ粒子分散液に SDS 水溶液中で分散させた CNT 懸濁液を加えた。図 2 に、生成した金ナノ粒子分散液と CNT 懸濁液の混合分散液の STEM 像を示す。CNT 上に担持された金ナノ粒子が凝集せずに分布している様子が、表面処理をしなくても観察された。CNT 上の金ナノ粒子の形状は球形で、平均粒子径が約 2 nm であった。粒子径が 2 nm 付近の金ナノ粒子の分散液は、赤茶色を呈するが、さらに CNT 懸濁液を加えていくと、金ナノ粒子溶液の赤茶色が少しずつ失われていった。

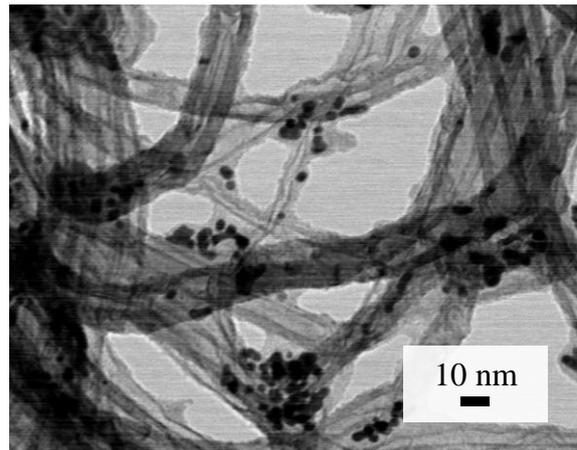


図 2 金ナノ粒子分散液と CNT 懸濁液の混合溶液の STEM 像

ここで、この混合溶液を遠心分離によって分離し、その上澄み溶液の吸収スペクトルを測定した。図 3(a)に、その上澄みの吸収スペクトルを示す。CNT 懸濁液を加えていくと吸収スペクトルの強度が減少した。これにより、溶液中のナノ粒子は、減少していると考えられる。また、図中の点線に示した 380 nm の吸収は、金濃度に依存し、金ナノ粒子の粒子径に依存しないことが知られている。そこで、この吸収から溶液中の金ナノ粒子の濃度を算出した。図 3(b)に、その上澄みの濃度変化を示す。CNT 懸濁液の加える量が増加すると溶液中の金ナノ粒子の濃度減少が確認できる。これは、混合溶液中で金ナノ粒子が CNT 上に担持されたためだと考えられる。以上の結果から、CNT 上へ金ナノ粒子を担持することが出来たと考える。また、CNT 上への担持は、ナノ粒子の形状や粒子径に影響を与えないと考えられる。

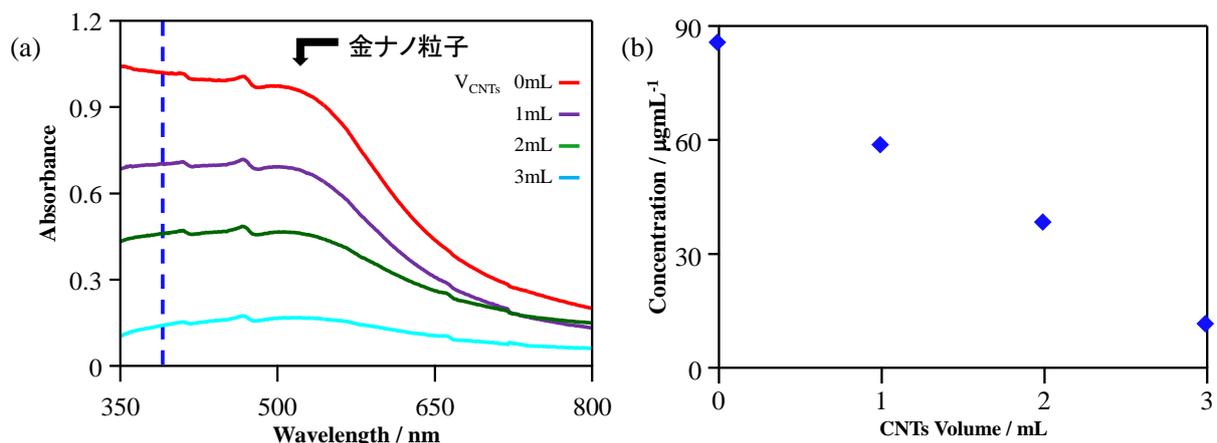


図 3 金ナノ粒子分散液に CNT 懸濁液を加えた混合溶液を遠心分離によって分離して得た上澄み溶液の吸収スペクトルとその濃度変化 (a)その吸収スペクトル V_{CNTs} ; 加える CNT 懸濁液、(b)380 nm の吸光度から得た上澄み溶液中の金ナノ粒子の濃度変化

メデューサ型金属ナノ構造体による Si 量子ドットの発光強度増強

(広島大院・理¹, 広島大・理², 広島大・N-BARD³) ○玉光弘典¹, 西尾一志¹,
北迫拓史², 齋藤健一^{1,2,3}

【序】我々は超臨界流体や溶液中でパルスレーザーアブレーション(PLA)を行い、光機能性ナノ構造体を創製している [1-4]. これまでの研究より、光の三原色で発光する Si 量子ドットや、メデューサタイプ金属ナノ構造体 (図 1) の生成が報告されている[3].

本研究では、巨大な増強効果を有するメデューサ型の貴金属ナノ構造体を用い、Si 量子ドットの発光強度増強を検証した. すなわち、SERS 増強度 10^9 を得た金ナノ構造体[5]と、新たに短波長で局在表面プラズモン共鳴が期待されるメデューサ型銀ナノ構造

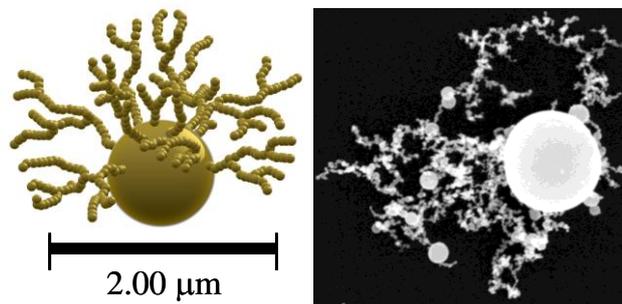


図 1 メデューサ型金ナノ構造体

体による Si 量子ドットの PL 増強測定

を行った. また、単一の金と銀のメデューサ型ナノ粒子の散乱スペクトル測定も測定し、増強度のメカニズムを考察した. その結果、Si 量子ドットの PL 強度が可視領域全体で $10^3 - 10^5$ 倍増強し、その増強効果は、貴金属ナノ構造体上の局在電場強度によると帰属された. この成果は、レアアースフリーの照明・ディスプレイの実用化にもつながる. すなわち、安価で入手容易な Si は、レアアースの代替材料として期待され、その実現には、Si 量子ドットの発光強度の増加が重要である.

【実験】増強基板は、超臨界 CO_2 中での PLA 法で作製した. すなわち、当研究室で開発した超臨界用セルに純金、または、純銀のプレートと基板を静置し、Nd:YAG レーザーの二倍波を照射して PLA を行った. その後生成物を基板の上に沈降させ、増強基板とした. Si ナノ粒子は有機溶媒中での PLA により生成した. これらを自作の薄層溶液セルに入れフォトルミネッセンス(PL)の測定を行った.

スペクトル測定は、共焦点顕微分光法を用い、単一金属ナノ構造体による Si 量子ドットの PL 増強効果を検証した. また、励起波長を 400–650 nm の範囲で変え、増強

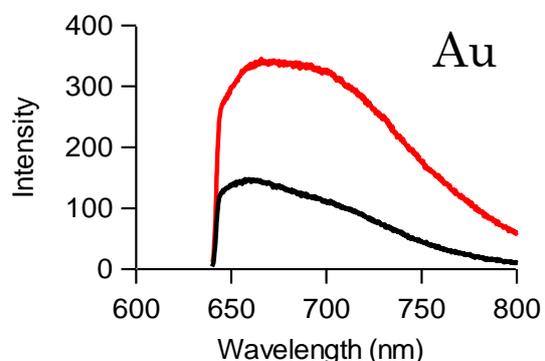


図 2 金がある場合(—)とない場合(—)の Si の PL スペクトル

効果の波長依存性を研究した。その他、暗視野顕微分光法により、単一金属ナノ構造体散乱スペクトル測定を行い、粒子上に生成する増強電場を検証した。

【結果・考察】図2に633 nm 励起での Si ナノ粒子溶液の PL スペクトルを示す。赤の実線は、金がある場合の Si ナノ粒子溶液のスペクトル、黒の実線は、金がない場合の Si ナノ粒子溶液のスペクトルである。また、図3に銀を用いた時の同様のスペクトルである。図2,3より、Si ナノ粒子の PL 強度は、貴金属ナノ構造体により著しく増加することがわかる。それぞれの結果を、表面増強効果の及ぶ増強空間で補正し、増強度を算出した。図4(a),(b)は、

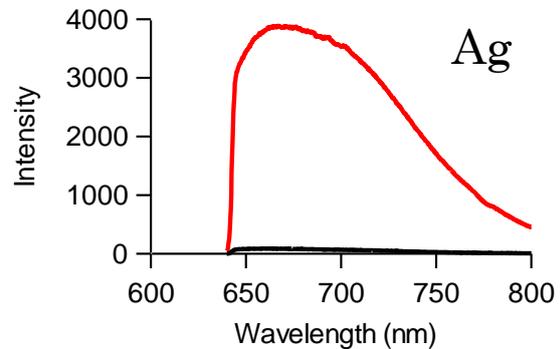


図3 銀がある場合(—)とない場合(—)の Si の PL スペクトル

それぞれ金と銀の増強度 (■のマーカで示す) スペクトルである。従って、Si 量子ドットの PL 強度は金では最大 10^3 倍、銀では最大 10^5 倍増強されることが明らかとなった。また、図4は、増強度が励起波長で大きく変化することも示している。この結果を、別途測定したメデューサタイプの金属ナノ構造体の散乱スペクトルから検証した(図4点線、右軸)。散乱強度は電場強度の二乗に比例するため、図4の点線は金属ナノ粒子上に局在する電場強度を示している。増強度と電場強度のそれぞれの形状が、よく対応している。従って、Si 量子ドットの発光強度は、メデューサ型貴金属ナノ構造体の局所電場で増強されていることがわかる。当日は FDTD (Finite-difference time-domain)法による、局所増強電場のシミュレーションを用いた、増強の定量化も紹介する。

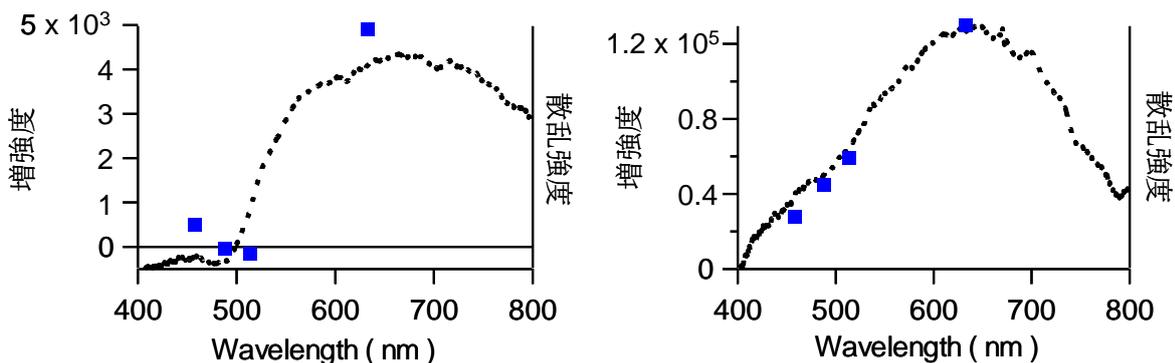


図4 (a)金と(b)銀の増強度の励起波長依存性(■マーカ)と局在電場強度(点線)

【参考文献】

- 1) K. Saitow, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 3731 (2005).
- 2) K. Saitow, T. Yamamura, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8465 (2009).
- 3) K. Saitow, T. Yamamura, T. Minami, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18340 (2008).
- 4) K. Saitow, Chap 12, in *Laser ablation in liquid: principles, methods, and applications in nanomaterials preparation and nanostructures fabrication*, ed. G.W. Yang, (Pan Stanford Publishing, Singapore, 2010).
- 5) ナノ粒子体, その製造方法, およびナノ粒子体を用いた分析装置
齋藤健一, 玉光弘典, 荒川美紀 PCT/JP2011/057979 (特願) (2011年)

Ni およびその合金クラスターの NO、CO との反応性

(東大院・総合)○佐久間 和子, 宮島 謙, 真船 文隆

【序】遷移金属とその酸化物は、工業的な触媒として重要な役割を担う。中でもニッケルは、メタンの水蒸気改質反応[1]といった多くの触媒反応において活性が見出されている金属である。本研究では、分子レベルでの反応モデルとして気相クラスターの手法を用い、ニッケルを中心元素としたクラスターと、一酸化窒素ガス、一酸化炭素ガスとの反応性の解明を目指した。ニッケルとその酸化物クラスターとこれらのガスとの反応[2,3]は、これまでに A. W. Castleman らにより報告されているが、温度依存性を確認した例は報告されていない。そこで本研究ではニッケルクラスターとその酸化物クラスターを生成し、温度依存性を考慮した反応性の変化を調べた。

【実験】レーザー蒸発法およびリフレクトロン型飛行時間型質量分析計を用いて実験を行った。Nd³⁺:YAG レーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz, 10 mJ/pulse)を真空チャンバー内のニッケル金属棒に照射することで蒸発し、このニッケルの蒸気にキャリアガスである 8 気圧のヘリウムを吹き付けて冷却し、ニッケルクラスターカチオンを生成した。生成したニッケルクラスターを、クラスター生成部から 15 mm 先に取り付けた別のバルブより、ヘリウム 780 Torr で希釈した反応ガスまたは参照用に希釈したヘリウムガス 780 Torr のみを混合し反応させた。

この質量スペクトルから反応ガスとの反応によるクラスターの減少量および反応生成物の種類と生成量を調べた。また、ニッケル酸化物クラスターの測定を行う場合は、キャリアの 8 気圧のヘリウムガスに酸素を 1 % 混合することにより酸化物クラスターを生成させた。

【結果・考察】

(I) ニッケル酸化物クラスターの生成

キャリアガスに 1 % の酸素を混合した結果、ニッケルと酸素が 1 : 1 で混合したクラスターとそれに対して酸素の不足、あるいは過剰なクラスター、Ni_nO_{n+x} クラスター (4 < n < 14, -2 < x < 5) を生成した (図 1)。組成はキャリアガスの酸素濃度、および反応管の温度を変化させることにより変化した。酸素濃度の増加に伴い酸素が 1 : 1 よりも過剰に混合したクラスターが生成した (図 2)。また、反応管温度を上げる

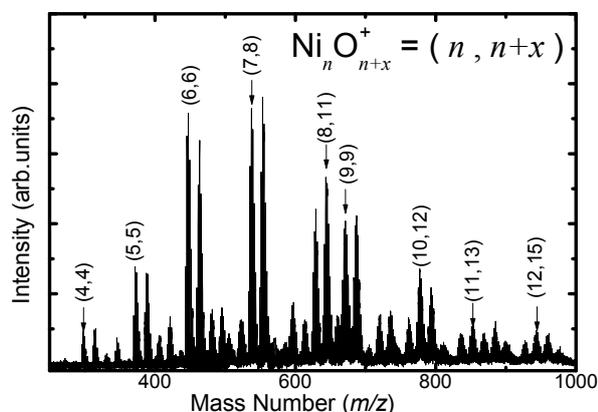


図1 Ni_nO_{n+x} クラスターの質量スペクトル (O₂ 濃度 1 %)

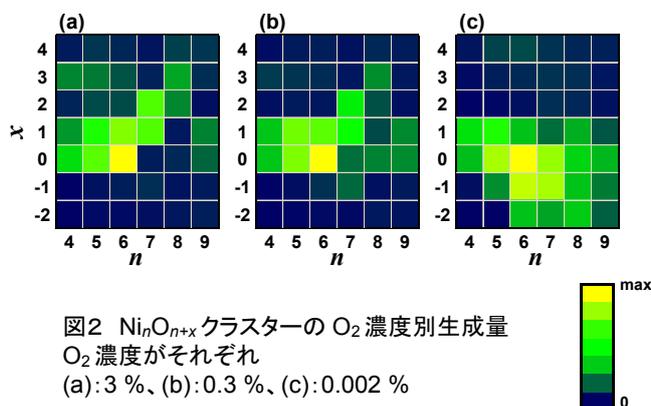
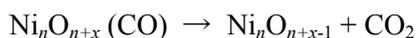


図2 Ni_nO_{n+x} クラスターの O₂ 濃度別生成量 O₂ 濃度がそれぞれ (a): 3 %, (b): 0.3 %, (c): 0.002 %

とニッケルと酸素の組成が 1 : 1 に近づいていくことが分かった (図 3 (a)、(b))。その中でも、ニッケル 7, 8 量体は隣の 6, 9 量体に比べて 1 : 1 より多くの酸素を含んで安定に存在する傾向がある。ニッケルは一般に II 価が安定だが、表面では III 価の酸化状態をとることが知られている。表面積の大きいクラスターでは、II 価と III 価の混合原子価状態をとっていると考えられ、7, 8 量体はこの影響を受け特異な組成を持つと考えられる。

(II) ニッケル酸化物クラスターと一酸化炭素ガスとの反応性

生成したニッケル酸化物クラスターと一酸化炭素との反応性を調べた。図 3 の (c)、(d) はそれぞれ反応管温度が 303 K、473 K におけるニッケル酸化物クラスターと一酸化炭素との反応前後の強度比を組成ごとにカラーコードで示したものである。また、図 4 にニッケル原子数が 6, 7 個のものの反応前後のスペクトルを示してある。反応管の温度が 303 K の時、一酸化炭素の付着に伴い酸化物クラスターの生成量は一律に減少するが、473 K では、たとえば (6, 6) が酸素の一つ多い (6, 7) に比較して減少量が少ない。この傾向は 7, 8, 9 量体にも確認できる。これは、反応温度の上昇により、



といった一酸化炭素の酸化反応がクラスター表面上で起こるためだと考えられる。発表では、これらに加えて一酸化窒素との反応についても議論する。

【参考文献】

- [1] Somorjai, G. A. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1994.
- [2] Vann, W. D.; Wagner, R. L.; Castleman, A. W., Jr. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1708.
- [3] Reveles, J. U.; Johnson, G. E.; Khanna, S. N.; Castleman, A. W., Jr. *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 5438.

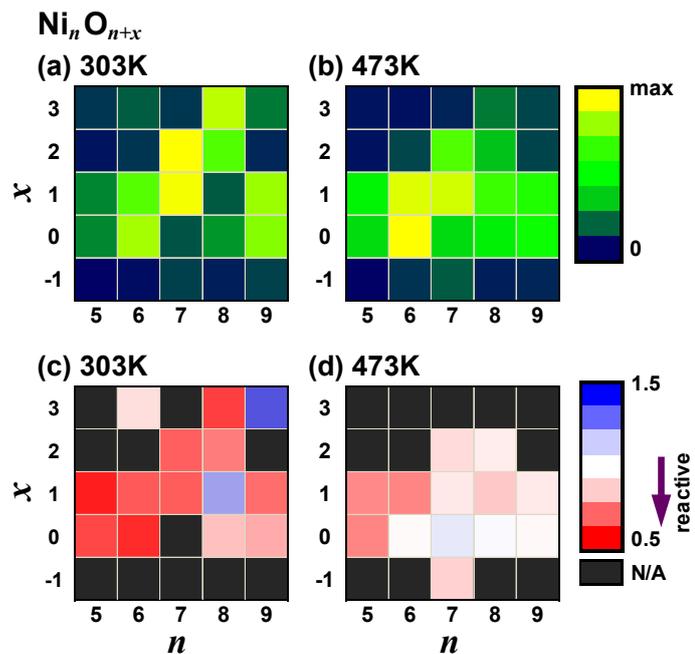


図3 O₂ 1%における(a): NiO クラスター生成分布 303 K、(b): 473 K における(a)、(c): CO ガス反応後の NiO クラスター減少量マップ 303 K、(d): 473 K

$$\text{クラスター減少量} = I_{\text{after}} / I_{\text{before}}$$

I_{before} : 反応前のクラスター強度、 I_{after} : 反応後のクラスター強度

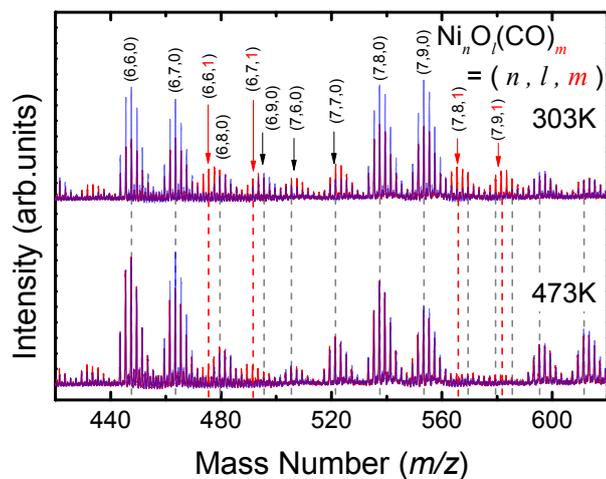


図4 NiO+CO 青: 反応前、赤: 反応後 (O₂ 濃度 1 %, CO 濃度 987 ppm) (上) 反応管温度 303 K (下) 反応管温度 473 K

セリア及びセリアを含む多元素クラスターの反応性

(東大院・総合)○工藤 沙紀, 宮島 謙, 真船 文隆

【序】 実用触媒では通常、活性物質が酸化セリウム（セリア）や酸化チタン等の担体に担持されており、その活性は、活性物質のサイズや組成の他に金属-担体間の電荷移動などの相互作用に大きく影響を受ける。ナノメートルサイズの担体に金属が付着した気相クラスターは、このような担体触媒のモデルとなりうる。しかしこのようなクラスターの生成及びその触媒活性は報告されていなかった。我々は以前の研究で、チタニアクラスター上に金原子及びクラスターが担持されたクラスターの生成及び反応性について調べた。本研究では、セリアを用い、セリア上に金が吸着したカチオンクラスターの生成と一酸化炭素ガスのとの反応を測定した。

【実験方法】 レーザー蒸発法およびリフレクトロン型飛行時間型質量分析計を用いて実験を行った(図 1)。真空チャンバー内で Nd³⁺:YAG レーザーの第二高調波を照射することでセリウムおよび金の金属棒を独立に蒸発した。セリウム及び金に、2.5%程度の酸素を混合したヘリウムガスを噴出させることでセリアと金の合金クラスターを生成させた。さらに 15 mm 先に取り付けた別のバルブから、ヘリウムで希釈した一酸化炭素を吹き込み反応させた。一酸化炭素ガスと反応する前後の質量スペクトルを測定することで、反応によるクラスターの減少量及び反応生成物の種類と生成量を調べた。

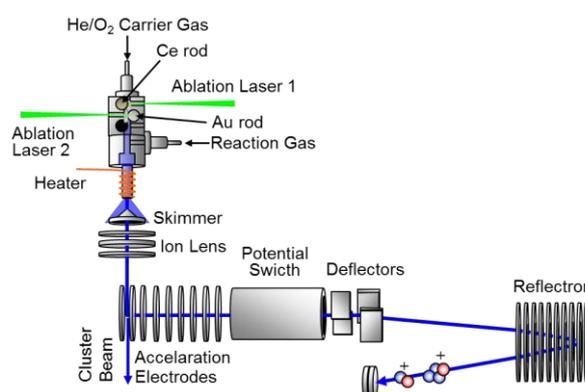


図 1 実験装置概略図

【結果および考察】

(a) セリアクラスターの気相合成

まず、 $Ce_nO_{2n+x}^+$ クラスターを生成した。ここで x は $Ce : O = 1 : 2$ 組成のものからの酸素原子数の過不足を示している。生成したクラスターは $Ce_nO_{2n+x}^+$ ($3 \leq n \leq 14, -1 \leq x \leq 2$) の範囲であり、いずれのセリウムのサイズにおいても $Ce_nO_{2n-1}^+$, $Ce_nO_{2n}^+$ 及び $Ce_nO_{2n+1}^+$ が多く生成することが分かった。これはクラスター中で大部分の Ce が +4 価、 O が -2 価となっているためと考え、Ding らの先行研究の結果と一致している[1]。

(b) 金を付着させたセリアクラスターカチオン

続いて金を付着させたセリアクラスターの質量スペクトルを図 2 に示す。合金クラスターにすると、セリアクラスターの場合に比べて強度が増加し、 Ce 原子の数の少ない合金クラスターがより多く生成した。図 3 に金が 1~4 個ついた合金クラスターの組成別生成強度マップを示した。このプロットからも、付着する金の数が増すと、クラスターを構成する Ce の数が少なくなることがわかる。金を付着させた場合も、生成量の多い組成は $Ce_nO_{2n-1}^+$, $Ce_nO_{2n}^+$ 及び $Ce_nO_{2n+1}^+$ に対して金が付着した組成であることが分かった。

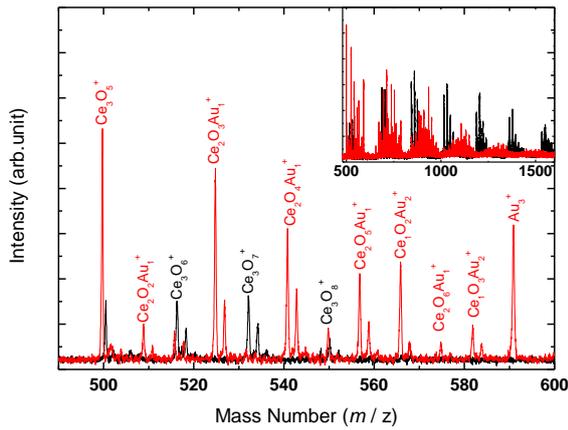


図 2 $Ce_n O_{2n+x}^+$ クラスタ及び $Ce_n O_{2n+x} Au_k^+$ クラスタの質量スペクトル 黒はセリアクラスタ、赤は金を混合させたときのスペクトルを示す

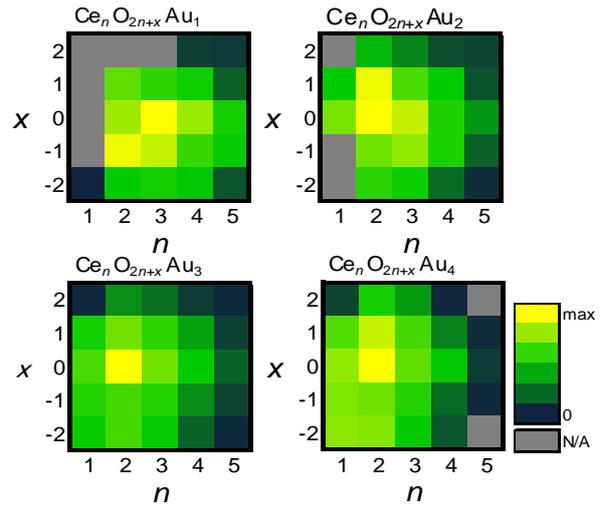
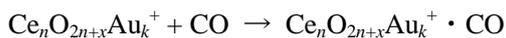


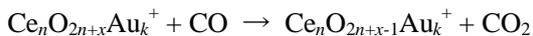
図 3 $Ce_n O_{2n+x} Au_k^+$ クラスタにおける生成量の組成別強度マップ

(c) セリアクラスタの一酸化炭素との反応性

図 4 に一酸化炭素(CO)との反応前後の、セリアクラスタ及び混合クラスタの質量スペクトルを示す。セリアクラスタに対して CO が付着する反応を質量スペクトル上で観測するには、CO 濃度を 2% 以上にすることが必要であり、セリアクラスタは一酸化炭素ガスとの反応性が低いことがわかった。金の付着によって反応性は向上し、特に $Ce_n O_{2n} Au_1^+$ 及び $Ce_n O_{2n+1} Au_1^+$ の反応性が高くなることがわかった。この反応では、CO が付着する反応



及び、CO によって酸素が引き抜かれる反応



が進行していることがわかった。その結果として、酸素原子数の不足したクラスタが多く生成した(図 5)。この引き抜き反応は、金の付着していない $Ce_n O_{2n+x}^+$ ではほとんど観測されなかった。

【参考文献】

[1]Xun-Lei Ding ., et al.,
Phys.Chem.Chem.Phys.,**2010**,12,3984-3997

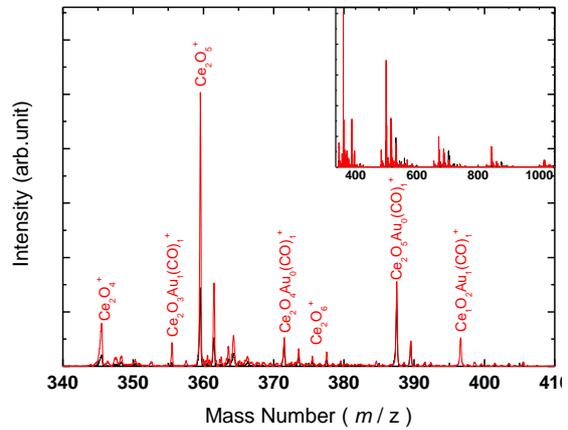


図 4 $Ce_n O_{2n+x}^+$ 及び $Ce_n O_{2n+x} Au_k(CO)_i^+$ クラスタの質量スペクトル 黒は未反応の合金クラスタ、赤は CO との反応後の合金クラスタ

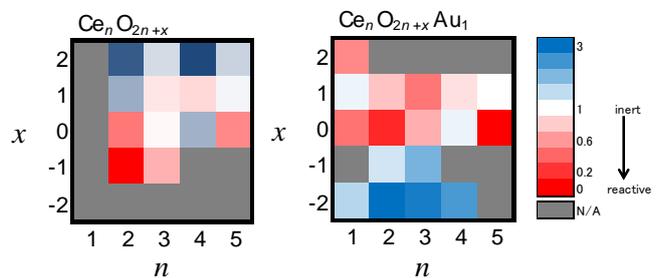


図 5 $Ce_n O_{2n+x}^+$ クラスタ及び $Ce_n O_{2n+x} Au_1^+$ クラスタの CO ガス反応性のカラーマップ

van der Waals 錯体 $N_2-C^{16}O_2$, $-C^{16}O^{18}O$, $-C^{18}O_2$ の構造
 - N_2 の回転を考慮した比較-

(城西大理) ○女屋 敬, 紺野 東一, 尾崎 裕

【序】最近、希ガス- CO_2 van der Waals 錯体の分子間ポテンシャルや錯体形成による CO_2 のバンドオリジンのシフトが量子化学計算により求められ、実験値とかなりよく一致することが報告されている。¹⁾ 希ガス- CO_2 錯体の構造で興味深いことは、この錯体は T 型構造をとるが、錯体の回転定数から古典的な構造を求めると希ガス-C-O 角は 90° とならず、この角に関する零点振動の幅だけ 90° より小さくなることである。 N_2-CO_2 錯体はかなり希ガス- CO_2 錯体と似ており、T 型構造をとり、同様の零点振動幅をもつが、 N_2 の錯体内での回転運動が存在するため簡単にはこの幅を比較できない。本研究では、 $N_2-^{12}C^{16}O^{18}O$ の赤外ダイオードレーザー分光を再度行い、分子定数を改善した。量子化学計算により錯体内での N_2 の回転運動を調べ、この効果を差し引くことにより $N_2-^{12}C^{16}O_2$ 、 $-^{12}C^{16}O^{18}O$ 、 $-^{12}C^{18}O_2$ 同位体種の N_2-C-O 角に関する変角振動の零点振動幅を求め、希ガス- CO_2 錯体の零点振動幅と比較した。

【 $N_2-^{12}C^{16}O^{18}O$ の分子定数】既に報告した赤外ダイオードレーザーパルスジェット分光装置²⁾を用い、 $^{12}C^{16}O^{18}O$ の反対称伸縮振動(ν_3)領域 $2331.65\sim 2333.15\text{cm}^{-1}$ で新たに 13 本の $N_2-^{12}C^{16}O^{18}O$ のピークを帰属した。昨年報告したピーク 22 本²⁾と併せて解析し、表 1 の分子定数を得た。今回誤差は前回の約 2 分の 1 に改善された。

【 N_2-CO_2 の振動平均構造】これまで N_2-CO_2 錯体では下の式(1)を用いて近似的に振動平均構造での N_2 (重心)-C-O 角 θ が計算されている。^{2,3)}

$$\sin\theta \approx \sqrt{\frac{b_{CO_2}}{A}} \quad (1)$$

ここで A は錯体の回転定数、 b_{CO_2} はそれぞれの二酸化炭素同位体種の回転定数である。式(1)の計算では N_2 の回転運動は考慮されていないので、量子化学計算で N_2 の回転運動の影響を見積もった。Gaussian03 を用いて N_2-CO_2 錯体内で N_2 が錯体面内で回転(最安定である N_2 の分子軸が CO_2 の分子軸に直交したときが $\varphi = 0^\circ$) したときのエネルギーを計算した。MP2/6-311+G(3df)を用いて

得られた結果を図 1 に示した。なお、各 φ のエネルギーは N_2 の重心と C 間の距離を変化させたときの最小の値である。このポテンシャル上で Numerov 法により 1 次元の波動関数を解いた(図

表 1 $N_2-^{12}C^{16}O^{18}O$ の分子定数

ν_0/cm^{-1}	2332.61882(23)
A''/MHz	11185.9(24)
B''	2025.47(56)
C''	1701.87(54)
A'	11099.1(25)
B'	2023.91(53)
C'	1697.41(60)
D_J	【0.0067】
D_{JK}	【0.511】
D_K	【-0.65】

【】内の値は文献 4 の値に固定した

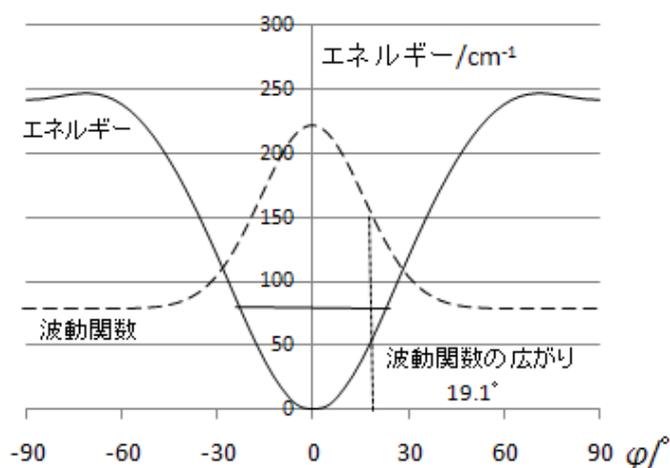


図 1 N_2 の回転によるエネルギー変化と基底状態波動関数 $\Psi(\varphi)$ 。

1)。波動関数は半値半幅 19.1° の Gaussian に近く、 N_2 がこの零点振動でかなり大きく傾いていることがわかる。回転定数に対する影響を見積もるため、この波動関数での回転定数の期待値を、 $\int \Psi^* A(\varphi) \Psi d\varphi$ から求めた。ここで $A(\varphi)$ は角度 φ での古典的回転定数である。 B, C についても同様の計算を行った。この期待値を $\varphi = 0^\circ$ での回転定数と比較すると、例えば $N_2-^{12}C^{16}O_2$ の A'' は N_2 の回転により 82.9MHz だけ小さくなることがわかり、 B'' は 2.6MHz だけ大きくなることがわかった。逆にいえば、 $N_2-^{12}C^{16}O_2$ の A'' は実験値に 82.9MHz だけ加えれば、 N_2 の回転の影響のない、希ガス錯体と比較することのできる回転定数が得られることになる。表2にこのようにして得られた回転定数をまとめた。表2の値を用いて、希ガス- CO_2 錯体で用いられている式(2)から θ を決定した。

表2 N_2 の回転の寄与を除いた N_2-CO_2 の回転定数

	$N_2-C^{16}O_2$	$N_2-C^{16}O^{18}O$	$N_2-C^{18}O_2$
A''/MHz	11968.2	11257.1	10617.1
B''/MHz	2060.56	2023.03	1996.69
C''/MHz	1743.21	1701.87	1668.20

表3 N_2-CO_2 の N_2 (重心)-C-O 角の零点振動幅 $90^\circ - \theta$

	$N_2-C^{16}O_2^{3)}$	$N_2-C^{16}O^{18}O$	$N_2-C^{18}O_2^{4)}$
式(1)	7.20°	6.60°	6.85°
式(2)	7.86°	7.26°	7.45°

$$\sin\theta = \frac{b_{CO_2}}{A} \sqrt{\frac{C-A}{C-b_{CO_2}}} \quad (2)$$

ここで A と C は N_2 の回転の寄与を除いた回転定数である。3つの同位体種に対してここで得られた $90^\circ - \theta$ と式(1)から求めた $90^\circ - \theta$ を表3に示す。 $90^\circ - \theta$ が零点振動幅である。 N_2 の回転の寄与を除くことにより、全体的に 0.7° 程度大きくなっている。 $N_2-C^{16}O^{18}O$ の θ が $N_2-^{16}O_2$ と $N_2-C^{18}O_2$ の平均からずれている。この不規則性は N_2 の回転とは関係がないことがわかった。

【希ガス- CO_2 錯体との比較】 CO_2 に付加した分子の質量と角度 $90^\circ - \theta$ の関係を図2に示す。式(1)を用いた結果では不規則であったが、今回 N_2 の回転の影響を取り除いた式(2)では、Ne、 N_2 、Ar の $90^\circ - \theta$ が質量と直線関係にあることが分かった。

【謝辞】 $N_2-C^{16}O^{18}O$ の測定と解析において、桑垣 貴之氏、福富 慎也氏、要門 嶺氏に協力いただいたことを感謝します。

【文献】 1)Chen et.al., J. Chem. Phys. 133, 104302 (2010). 2)桑垣ら 第4回分子科学討論会 2P072 (2010). 3)Walsh et. al., J. Mole. Struct. 189, 111 (1988). 4)Konno et. al., submitted to J. Mol. Spectrosc. 5)Randall et. al., Faraday Discuss. Chem. Soc., 85,13- (1988).

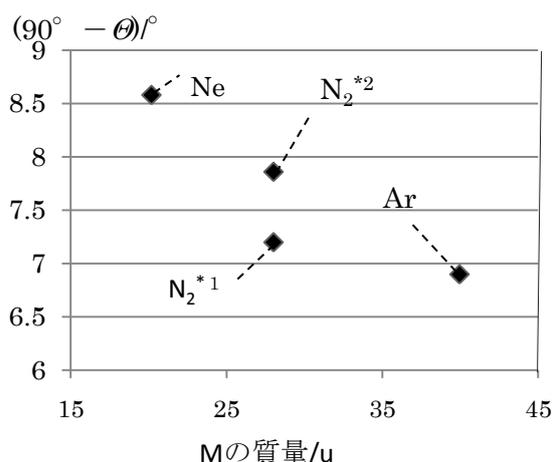


図2 $M(M=Ne, Ar, N_2)-^{12}CO_2$ のM-C-O角の0点振動幅とMの質量の関係。*1:式(1)を用いた結果。*2:式(2)を用いた結果。M=Ne, Arは文献5から計算。

TiO₂ 電子状態の異方性緩和の動力学

(学習院大理) ○菅野智子, 高屋智久, 岩田耕一

【序】

光触媒として知られている TiO₂ は、色素増感太陽電池から自動車のドアミラーまで広い範囲で利用されている。しかし、TiO₂ に光を照射したときに生成するキャリアの基本的性質、特にそれらの動力学に関しては、未知の部分が多い。本研究では、フェムト秒時間分解近赤外分光計を用いて、TiO₂ のキャリア（電子）による電子吸収の異方性とその緩和を観測した。その結果をもとにして、キャリアの緩和過程に関する新たな知見を得ることを目指した。

【実験】

蒸留水に懸濁した TiO₂ 粉末(JRC-TIO-11) を超音波処理し、TiO₂ を分散させた。この懸濁液を CaF₂ 板上に滴下し、水分を除いたものを分光測定に用いた。

TiO₂ の時間分解近赤外スペクトルを、図 1 に示すような装置により測定した¹⁾。チタンサファイア再生増幅器から得た 800 nm のパルス光の一部をサファイア板に集光し、自己位相変調により近赤外光を含む白色光に

変換した。この白色光をプローブ光として用いた。

ポンプ光には再生増幅器の出力を OPA によって 370 nm の紫外光に変換したパルス光（水平偏光）を用いた。プローブ光は試料を透過した後、偏光ビームスプリッターに入射する。ここで水平偏光の光が透過され、垂直方向の光が反射される。それらの光を別々の InGaAs フォトダイオードアレイで検出した。

試料透過後の励起時、非励起時のプローブ光強度をそれぞれ $I_{pump\ on}$, $I_{pump\ off}$ とするとき、吸光度変化 ΔA を、

$$\Delta A = \log \left(\frac{I_{pump\ off}}{I_{pump\ on}} \right)$$

によって算出した。ポンプ光とプローブ光の偏光方向が平行なときの吸光度変化を ΔA_{\parallel} 、垂直なときの吸光度変化を ΔA_{\perp} としたときの吸収異方性 r を、

$$r = \frac{\Delta A_{\parallel} - \Delta A_{\perp}}{\Delta A_{\parallel} + 2\Delta A_{\perp}}$$

により算出した。

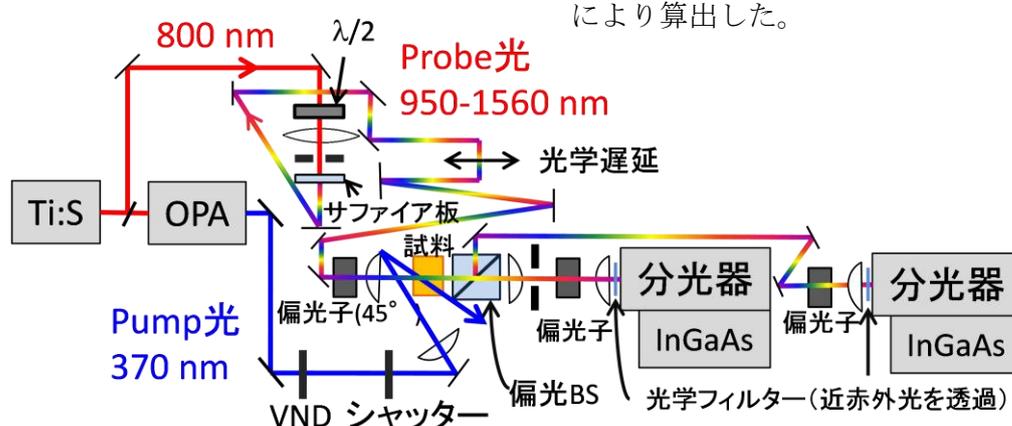


図 1: 実験装置のブロック図

【結果と考察】

フェムト秒時間分解近赤外吸収の偏光測定の結果により、各遅延時間におけるTiO₂の吸収異方性を算出した。その結果を図2および図3に示す。時刻0におけるTiO₂の吸収異方性スペクトルでは、吸収異方性が1050 nmよりも長波長のすべての領域において約0.1であった(図2)。遅延時間が増加するに従って吸収異方性は一様に減少する。1000 nm, 1200 nm, および1400 nmにおける吸収異方性の減衰曲線は、単一指数関数によりよく近似することができた(図3)。減衰の時定数は約50 fsとなった。これらの結果は、TiO₂の光照射によって生成したキャリアが時刻0において近赤外領域(950 から1600 nm)に吸収異方性を持ち、その吸収異方性が数十フェムト秒で緩和することを示唆している。ただし、吸収異方性の値および減衰の時定数には、測定ごとに大きなばらつきがみられた。本測定は試料の作成条件(均一さ、2次粒子径)に影響される可能性があると考えており、より再現性の高い測定のための光学系および試料条件を検討している。

今回観測されたTiO₂における近赤外吸収異方性およびその緩和過程の詳細は、TiO₂の電子状態およびTiO₂中でのキャリアの生成・緩和機構を解明するための重要な知見となるであろう。

【参考文献】

1) T. Takaya, H. Hamaguchi, H. Kuroda, K. Iwata, *J. Chem. Phys. Lett.* **399**(2004) 210-214.

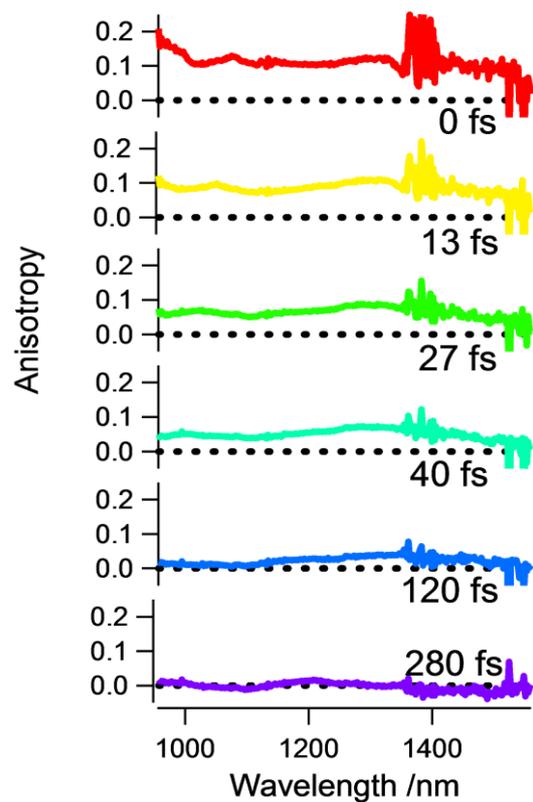


図2: 典型的なTiO₂の吸収異方性スペクトル

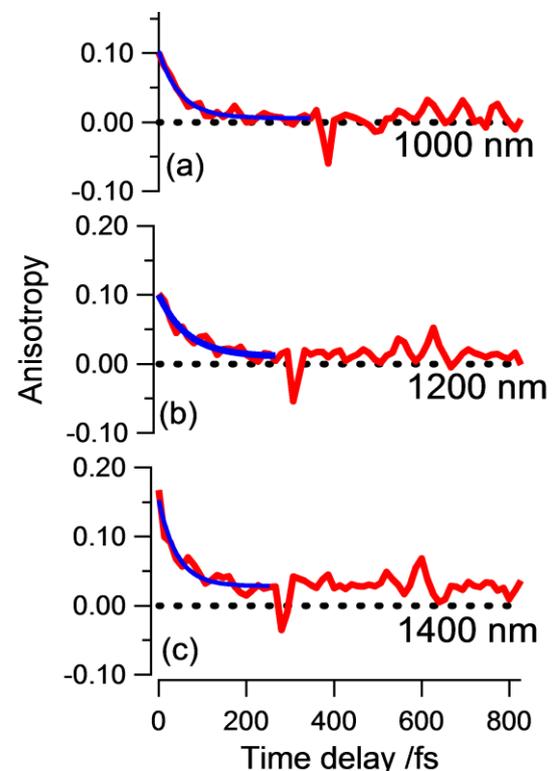


図3: 典型的なTiO₂の(a)1000 nm, (b)1200 nm, (c)1400 nmにおける吸収異方性減衰

CdSe ナノ粒子の光励起ダイナミクスへの外部電場効果

(北大院環境¹・北大電子研²) ○大島瑠利子¹・中林孝和^{1,2}・太田信廣^{1,2}

[序論]

ナノサイズの物質の光学特性は大変注目されており、広く研究されている。サイズ範囲が 2-10 nm にあるナノ粒子は粒径の減少に伴い、吸収スペクトルが高エネルギー側へシフトするといった量子サイズ効果を示し、このようなナノ粒子は量子ドットと呼ばれている。一般的な量子ドットとしては Cd を含む CdSe、CdS、そして CdTe がよく知られている。これらのナノ粒子は発光収率が非常に高く、さらに作成方法が比較的容易であることから、新奇の光機能材料への可能性が指摘されている。しかし、その光励起状態の性質や発光メカニズムについては未だに明らかにされていない部分も多く、現在も多くの研究対象となっている。

吸収-発光スペクトルへの外部電場効果は分子や分子集合体の電子構造や光励起ダイナミクスを調べるために用いられてきた。いわゆる電場吸収、および電場発光スペクトル（電場を印加した際、吸収強度と発光強度の変化をそれぞれ波長の関数としてプロットしたもの）は、基底状態と励起状態の間の電気双極子モーメントや分子分極率の変化量についての情報も与える。これらのスペクトルを測定することは光励起に伴う分子ダイナミクス、およびその電場効果を明らかにするうえでも大変重要である。本研究ではヘキサデシルアミンを保護基とした CdSe ナノドットの吸収、発光スペクトルの外部電場効果（電場吸収・電場発光スペクトル）を測定し、CdSe ナノ材料の光学特性について調べた。

【実験】

CdSe ナノ粒子は Aldrich 社の Lumidot™ CdSe-6、量子ドットナノ粒子キットを使用した。CdSe ナノ粒子のトルエン溶液とポリメタクリル酸メチル(PMMA)トルエン溶液を混合し、ITO 基板上にスピコートすることによって CdSe ナノ粒子を含む高分子膜を得た。得られた高分子膜に 0.6 MV cm^{-1} の強度で外部電場を印加し、電場吸収・電場発光スペクトルを測定した。

【結果と考察】

PMMA 中にドーブされたサイズの異なる CdSe ナノドットの吸収スペクトルと電場吸収スペクトルを図 1 に示す。CdSe ナノドットのサイズは(A)~(F)に従って増加している。 $15000\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ の領域のエキシトンバンドの電場吸収スペクトルは吸収スペクトルのエキシトンバンドの 2 次微分に類似した形を示した。エキシトン領域の電場吸収は光励起に伴う双極子モーメントの変化が支配的であり、エキシトン吸収の電子励起状態は大きな双極子モーメントを持つことが示唆される。

同様の試料を用いて観測された CdSe ナノドットの電場発光スペクトルを図 2 に示す。電場発光スペクトルは消光が支配的であり、発光状態からの無輻射緩和速度が電場によって増大することがわかる。しかし、電場発光スペクトルを再現するためには発光スペクトルの 1 次微分と 2 次微分の寄与が必要であり、発光過程に伴い、分子分

極率および永久双極子モーメントが変化していることを意味している。

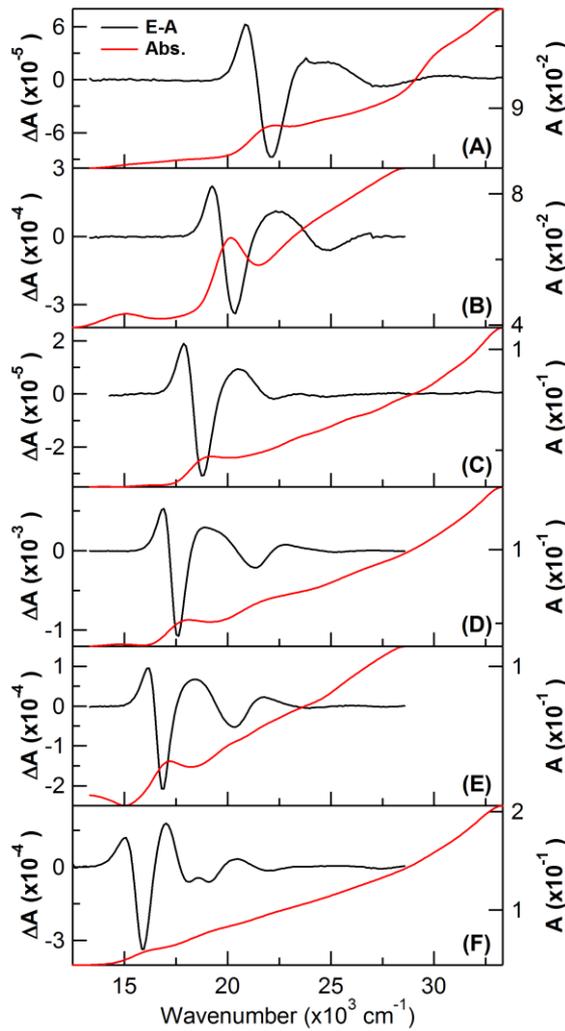


図1 固体膜中における CdSe ナノドットの吸収スペクトル (赤) と電場吸収スペクトル (黒) 印加電場; 0.6 MVcm^{-1}

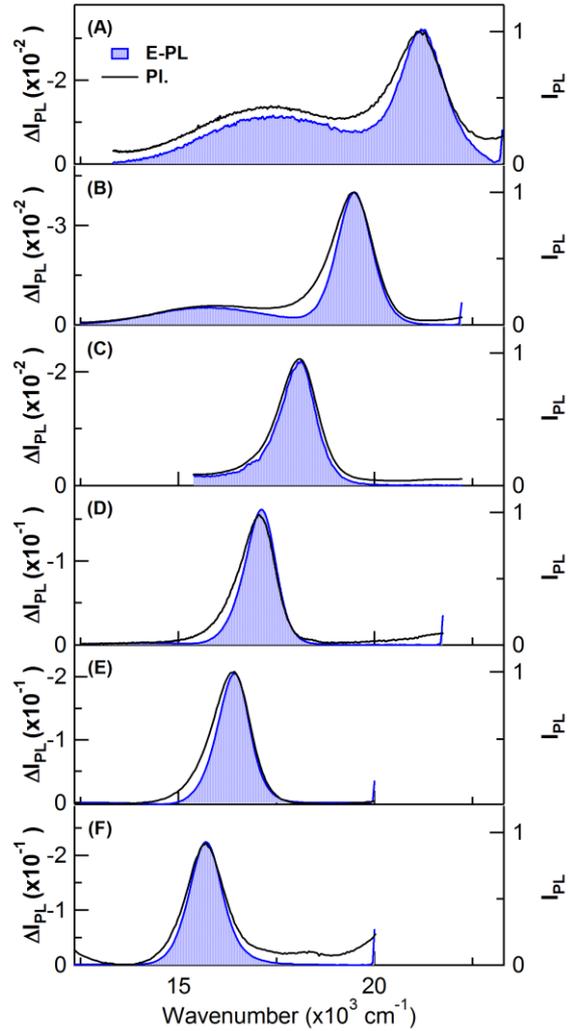


図2 固体膜中における CdSe ナノドットの発光スペクトル (黒) と電場発光スペクトル (青) 印加電場; 0.6 MVcm^{-1}

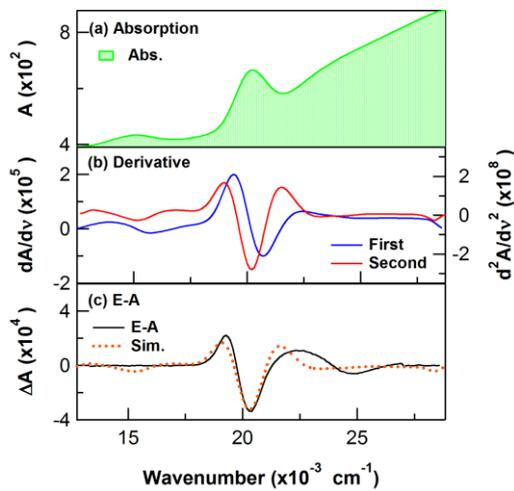


図3 固体膜中における CdSe ナノドットの吸収スペクトル(a)とその微分形(b)および電場吸収スペクトルと解析結果(c)

溶液中に分散した単層カーボンナノチューブのラマン分光法による評価

(京産大理¹, 神奈川大工², 産総研ナノチューブ応用³, 首都大院理⁴)

○鈴木 信三¹, 粟津勝元¹, 池田泰浩¹, 畑野雄哉¹, 中西碧¹, 水澤崇志¹,
小野晶², 岡崎俊也³, 阿知波洋次⁴

【はじめに】共鳴ラマン分光法は、単層カーボンナノチューブの直径分布やねじれ方(キラリティ)分布を調べる非破壊的な分析方法として、光吸収法や発光マッピング法と並んで広く用いられてきた。発光マッピング法が、その原理的な制約から、半導体的性質をもつ単層カーボンナノチューブのみ評価可能であるのに対し、共鳴ラマン分光法は、励起光エネルギーを変えることにより、金属的性質をもつ単層カーボンナノチューブも選択的、かつ高感度に検出できるという特徴をもつ。最近、界面活性剤(SDS等)やDNA分子を分散剤として用いることにより、単層カーボンナノチューブを他の炭素系物質から分離して水溶液中に孤立分散できるようになった。また比較的細い直径分布を持つ半導体カーボンナノチューブについては、ゲルろ過法クロマトグラフィーその他の方法により、単一のねじれ方(キラリティ)をもつ単層カーボンナノチューブの分離精製まで、可能な状況になりつつある[1, 2]。

本研究では、窒素雰囲気中アーク放電法により作製された単層カーボンナノチューブや高温レーザー蒸発法で作製された単層カーボンナノチューブを含むススを出発物質として、DNA分子を用いて単層カーボンナノチューブを水溶液中に分散化した後に、その水溶液に対して共鳴ラマン分光を行った[3]。得られたスペクトルから、ねじれ方(キラリティ)分布についての知見を得た。また、分散化した単層カーボンナノチューブのAFM画像観察を試み、孤立分散化の操作後に得られた単層カーボンナノチューブの長さについて調べた。

【実験方法】単層カーボンナノチューブを含むススは、窒素中アーク放電法により作製された試料、或いは、窒素雰囲気中高温レーザー蒸発法により作製された試料を用いた。DNAを含む緩衝溶液(0.05wt%)中にそれらのススを分散させた後、超遠心分離装置を用いて、分散したナノチューブを含む水溶液部分と固形物とに分離した。分散したナノチューブを含む水溶液は、顕微ラマン分光装置(HORIBA LabRAM ARAMIS)を用いて、光を集光しない状態で、3種類の励起波長(532nm, 633nm, 735nm)を用いて共鳴ラマン分光を行った。

AFM画像観察は、分散したナノチューブを含む水溶液をマイカ基板にキャストした後、数回水で洗浄したものを、島津のAFM装置(SHIMADZU SPM-9700)を用いて行った。

【実験結果と考察】 1. 孤立分散した単層カーボンナノチューブの共鳴ラマン散乱

図1に、雰囲気温度を1000°Cから1200°Cまで温度変化させて作製した単層カーボンナノチューブの各々について、孤立分散化させた水溶液の共鳴ラマンスペクトル(励起波長:532nm)を示す。雰囲気温度が上がるにつれて、1590 cm⁻¹付近に見られる比較的鋭いラマンピーク強度が、他のシグナルに比べて相対的に強くなっていることが分かる。これは、装置

内の雰囲気温度が上がるにつれて、生成する単層カーボンナノチューブの直径分布がより太くなり、この励起波長で共鳴を起こしやすい半導体的性質をもつ単層カーボンナノチューブの割合が増加したとして説明できる。金属的な単層カーボンナノチューブが共鳴しやすい 633 nmに励起波長を変えた結果からも、同様の結論が見られた。

2. 孤立分散した単層カーボンナノチューブの AFM 画像観察

図2に、孤立分散した単層カーボンナノチューブの AFM 画像の例を示す。高さ方向の評価から、このナノチューブはほぼ孤立していると考えられる。孤立分散化により得られた単層カーボンナノチューブの長さについて、いくつかの画像観察の結果から、数百 nm ~ 1 μ m 程度になっていることが分かった。この長さの原因は、孤立分散化操作を行ったときの超音波破碎処理の影響により、単層カーボンナノチューブが長さの短い断片に切断されたため、だと考えられる。

【参考文献】

1. X. Tu et al., *Nature*, **460**, 250–253(2009).
2. H. Liu et al., *Nature Commu.*, **2**, 309(2011).
3. S. Suzuki et al., *The 40th Commemorative Fullerenes–Nanotubes General Symposium*, 1–2(2011).
4. S. Suzuki et al., *The 41st Fullerenes–Nanotubes–Graphene General Symposium*, (2011).

連絡先:

〒603-8555 京都産業大学理学部(物理科学科) 鈴木 信三

Tel: 075-705-1631 FAX: 075-705-1640(事務室気付)

e-mail: suzukish@cc.kyoto-su.ac.jp

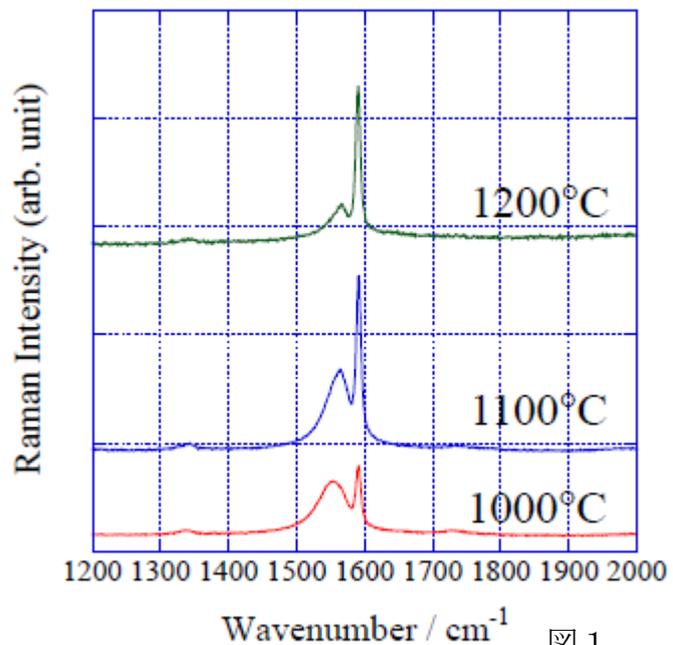


図 1 .

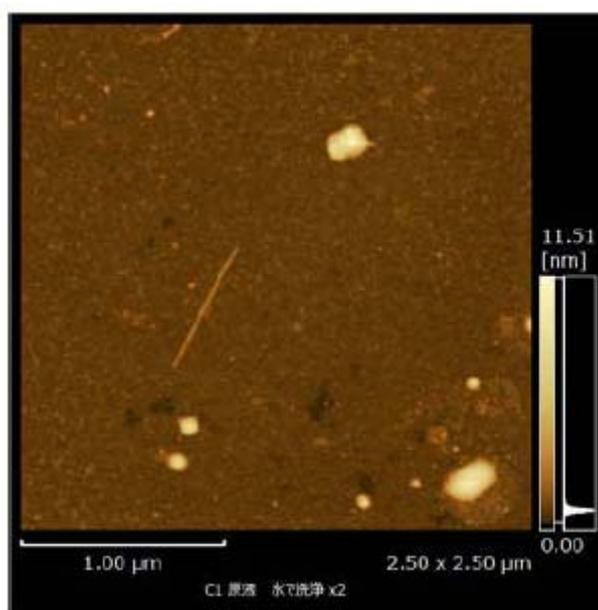


図 2 .

希ガスクラスタと金属クラスタイオンとの合流型衝突

ー 極低温クラスタ分光装置の開発に向けて

(コンボン研*、豊田工大**) ○尾高 英穂*、市橋 正彦**

[序] 金属クラスタと分子との複合体における化学反応は、クラスタサイズによって特異的に生成物や反応断面積が変化するため、興味深く研究されている。反応機構を解明するためには、クラスタの電子構造や複合体の幾何構造の理解が非常に重要である。これらの構造を明らかにするため、我々は赤外光を用いた分子吸着金属クラスタイオンの光解離スペクトルを測定してきた。通常、赤外光1光子では分子の脱離エネルギーに満たないためスペクトルは観測されないはずである。しかし内部エネルギーの高い分子吸着クラスタならば脱離が進行するため、ピーク幅が比較的広い赤外解離スペクトルが得られた。現在、分子吸着クラスタの構造を詳細に検討するため、合流型衝突を用いたヘリウム液滴による金属クラスタイオン捕獲装置の開発を行っている。この装置では、ヘリウム液滴を熱浴とする内部エネルギーの低下、およびヘリウム原子をプローブとする光脱離効率の改善が期待される。予備実験として、コバルトクラスタイオンとアルゴンクラスタとの合流型衝突実験を行った結果を報告する。

[実験] コバルトクラスタイオンは YAG レーザーの 2 倍波(532 nm, ~10 ns, 10 Hz) を用いたレーザー蒸発法により生成し、四重極質量選別器により特定のサイズのコバルトクラスタイオンを選択した。このイオンを四重極ディフレクターにより進行方向を 90° 曲げて衝突領域に導入した。また、アルゴンクラスタはパルスバルブを用いてイオンビームと同軸上に衝突領域に導入した。衝突領域においてイオンは相対速度の低いアルゴンクラスタと衝突する。衝突領域はイオンガイド内にあり、衝突によるイオンの発散を抑えてある。このようにして生成したイオンを質量分析器により分析した。

[結果と考察] コバルト 2 量体 Co_2^+ とアルゴンクラスタ Ar_N の衝突実験の結果を図 1 に示す。以下のような反応により Co_2^+Ar_n ($n \leq 16$) の生成が観測された。



質量スペクトルでは $n = 6$ と 7 の間で強度の急激な低下が見られる。この強度変化は、 Co_2^+Ar_6 が Co_2^+ を中心とした安定

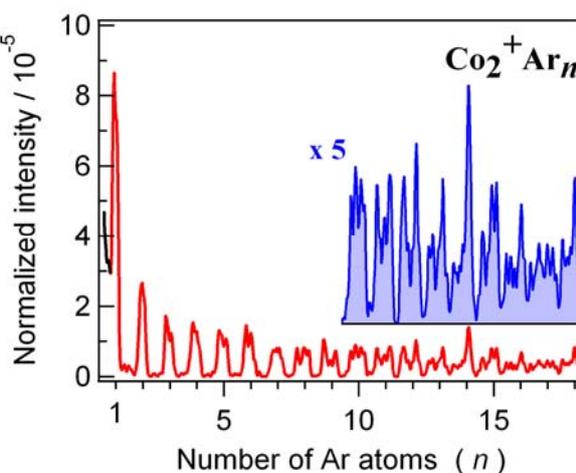


図 1. Co_2^+ と Ar_N の衝突により生成したイオンの質量スペクトル (赤)。親イオン(Co_2^+)の強度を 1 として生成物の強度を規格化した。青は強度を 5 倍に拡大したスペクトル。

な8面体構造をとっているためと考えられる。 Co^+Ar_6 でも同様の構造が報告されている¹。

衝突領域のイオンガイドのバイアス電位を変化させ、 Co_2^+ と Ar_N の相対速度に対する生成物イオン強度の依存性を測定した。質量スペクトルから求めた Co_2^+Ar_n ($n=1-8$)の強度と、相対速度との関係を図2に示す。生成物の強度はいずれのサイズであっても相対速度に対して同様の傾向を示している。全体的に、相対速度の低下とともに生成物強度が増加することがわかる。これは、相対速度の低下によって、 Co_2^+ と Ar との静電引力により衝突確率が高くなることに由来すると考えられる。一方、コバルト単量体 Co^+ とアルゴンクラスターの衝突に関して同様に測定したところ、 $0.8 - 2.2 \text{ km s}^{-1}$ の範囲で生成物強度はほぼ一定であった。

また、 Co^+ と Ar_N の合流型衝突において、アルゴンクラスターのパルス幅に対する生成物強度の変化を測定した(図3)。 Co^+Ar の強度はパルス幅とともに徐々に増加している。一方、 Co^+Ar_n ($n=2-8$)の強度は $300 \mu\text{s}$ 以下で急激に減少し、 $300 \mu\text{s}$ 以上ではほぼ一定となっている。これはパルス幅の増加に伴うアルゴンとの多数回衝突により、 Ar 原子の脱離が起これり Co^+Ar へと解離するためと考えられる。

今後アルゴンクラスターの代わりにヘリウム液滴を用いて金属クラスターイオンとの合流型衝突実験を行う予定である。

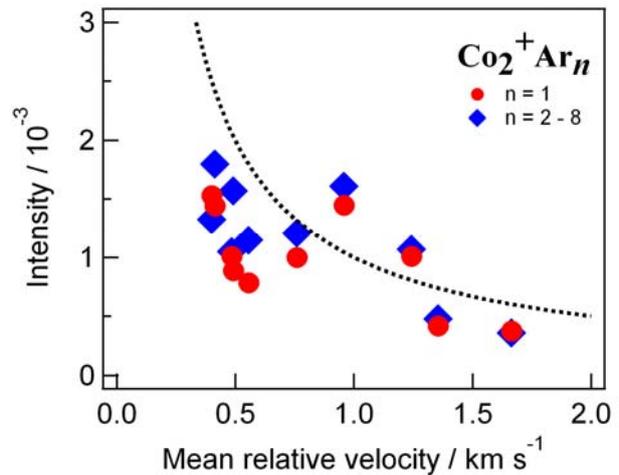


図2. Co_2^+Ar_n の強度と相対速度の関係。 $n=2-8$ は対応するサイズの強度の和をとったもの。点線は双曲線を示す。

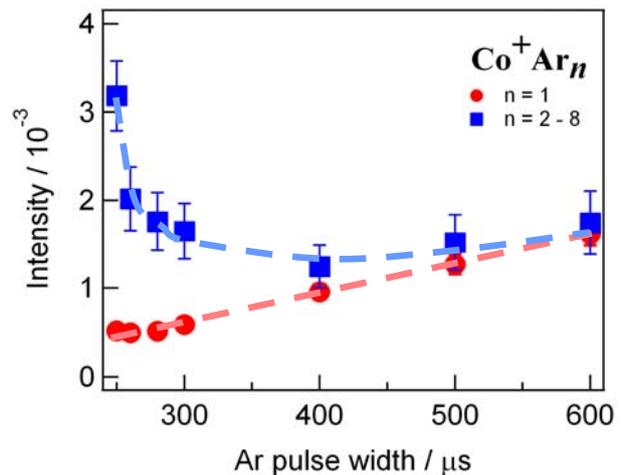


図3. Co^+Ar_n の強度とアルゴンクラスターのパルス幅との関係。 $n=2-8$ は対応するサイズの強度の和をとったもの。

¹ D. Lessen and P. J. Brucat, Chem. Phys. Lett. **149**, 10-13 (1988).

アルカリ土類金属イオンを含んだ多孔性軽金属錯体の合成とその性質

(北大院環境科学¹・電子科学研究所²) 水谷純也¹・高橋由紀子²
野呂真一郎^{1,2}・久保和也^{1,2}・中村貴義^{1,2}

【緒言】

近年、金属イオンと有機架橋配位子を溶液中で反応させることによって得られる高分子型金属錯体を用いた新規多孔性材料の研究が活発に行われている。多様な配位数・配位構造を持つ金属イオンと、精密化学的修飾が可能な有機架橋配位子を合理的に組み合わせることにより、様々な形状・大きさの細孔を金属錯体骨格中に導入することができる。また、骨格中に含まれる原子のほとんどが細孔表面に露出しているため、比表面積の非常に高い多孔体が合成できる。さらに、配位結合や水素結合、 $\pi-\pi$ 相互作用などにより組み上がった金属錯体は他の多孔体（ゼオライト、活性炭）では見られない構造柔軟性を持つ。これらの性質を生かすことによって、様々な分子の大量貯蔵・高選択的分離が可能となる。これまで金属錯体の構成成分の1つとして重金属イオンが頻繁に利用されてきたが、軽量かつ地球上に豊富に存在する軽金属イオンで代替することができる。そこで本研究ではアルカリ土類金属イオンを含む新規多孔性軽金属錯体 $[\text{Ca}(1,4\text{-bdc})(\text{DMF})]_n$ ($1\cdot\text{DMF}$, $1,4\text{-bdc}^{2-}$ = 1,4-benzenedicarboxylate (図1), DMF = dimethylformamide) の作製を行い、その結晶構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにしたので報告する。

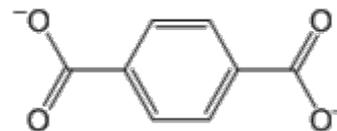


図 1. $1,4\text{-bdc}^{2-}$ の分子構造

【結果と考察】

$1\cdot\text{DMF}$ は、Hubberstey, Schröderらによって過去に報告されている Sr 金属錯体 $[\text{Sr}(1,4\text{-bdc})(\text{DMF})]_n$ ($2\cdot\text{DMF}$) と同型の結晶であった^[1]。そこで $1\cdot\text{DMF}$ と $2\cdot\text{DMF}$ の結晶構造を詳細に比較するために、 $1\cdot\text{DMF}$ と同様の条件で $2\cdot\text{DMF}$ の単結晶 X 線構造解析も行った。 $1\cdot\text{DMF}$ の Ca(II) イオン周りの配位構造を図 2(a) に示す。Ca(II) イオンは歪んだ square antiprism 型 8 配位構造をとり、5つのカルボキシレートおよび1つの DMF 分子が配位していた。一方で有機架橋配位子 $1,4\text{-bdc}^{2-}$ に着目すると、1つの $1,4\text{-bdc}^{2-}$ は5つの Ca(II) イオンに配位していた。また、Ca(II) イオン同士はカルボキシレートによって連結され、図 2(b) のような zigzag 型 1 次元鎖を形成していた。次に、 $1\cdot\text{DMF}$ の集積構造を見てみると、 $1,4\text{-bdc}^{2-}$ が Ca(II) イオンの 1 次元鎖を架橋することにより c 軸方向に 1 辺が約 6.4 Å の三角形型の 1 次元細孔を有する 3 次元多孔性骨格が形成されていた (図 2(c))。その細孔中には、Ca(II) イオンに配位した DMF 分子が位置していた。 $1\cdot\text{DMF}$ と $2\cdot\text{DMF}$ の構造を比較してみると、Sr(II) イオンよりも Ca(II) イオンのほうがイオン半径が小さいため、 $1\cdot\text{DMF}$ の金属-酸素間距離は $2\cdot\text{DMF}$ よりも短く、また PLATON プログラムにより計

算された**1**の空隙率 (42.1 %) は**2** (43.3 %) よりもわずかに小さくなっていました。一方で、Ca(II)イオンはSr(II)イオンよりも軽いため、**1**の密度 ($1.120 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) は**2** ($1.307 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) よりも小さかった。空隙率および密度の値から、重量当たりの細孔体積を計算するとそれぞれ0.38 (**1**) 及び0.33 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (**2**) となった。すなわち、本結果はSr(II)イオンをCa(II)イオンで置換することにより多孔性骨格の軽量化に成功したことを示している。

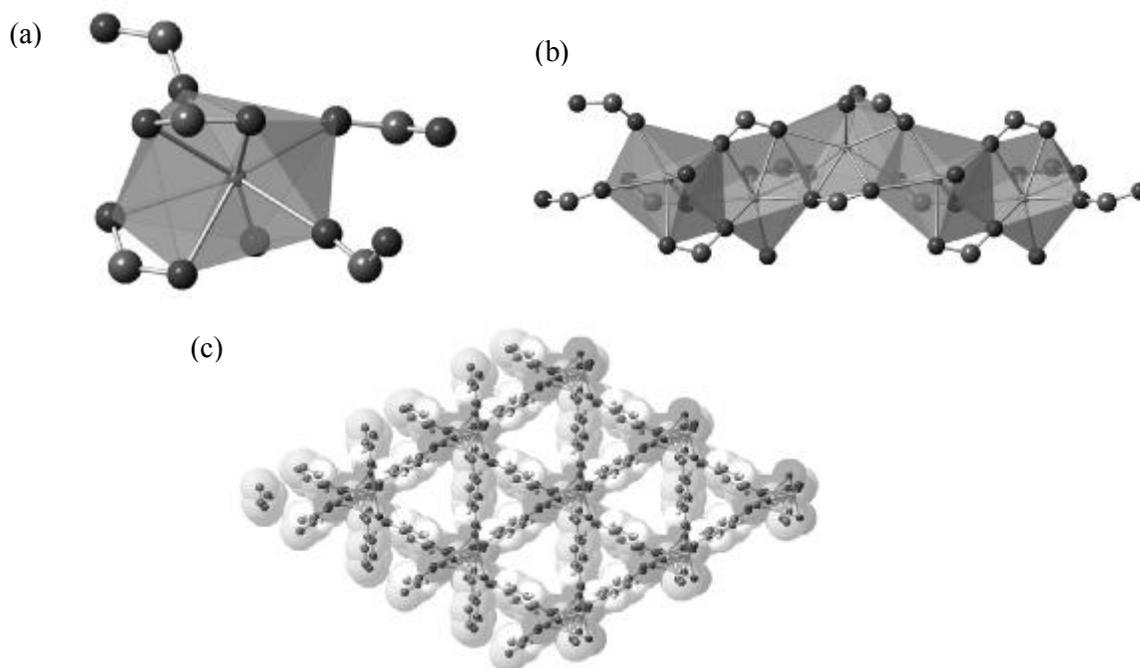


図 2. **1**·DMFの結晶構造。(a) Ca(II)イオン周りの配位構造。(b) zigzag 型 1次元鎖構造。(c) *c* 軸方向からみた3次元多孔性構造 (DMF分子は省略)。

1·DMFと**2**·DMFの金属イオンに配位しているDMF分子を3次元多孔性骨格を保持したまま取り除くことができれば、金属イオンの配位サイトが露出した空の1次元細孔を作り出すことができ、興味ある吸着特性を示す可能性がある。しかしながら、過去に報告された**2**·DMFは混合物として得られたため、そのバルク特性に関しては未検討であった。そこで我々は純粋な**2**·DMFの試料を準備し、粉末 X 線回折測定および熱重量分析測定を行った。**2**·DMFの粉末 X 線回折パターンおよび単結晶構造解析結果から計算されたシミュレーションパターンは非常によく一致していることから、測定に用いた試料は不純物を含んでいないことが示唆された。また、熱重量分析測定を行ったところ、270度から370度の範囲で約22.2%の重量減少が観測された。この重量減少は、配位DMFの脱離に対応していることが明らかとなった (計算値: 22.5%)。

2·DMF中に存在するDMFの除去および**1**·DMFのバルク特性に関する検討結果については当日報告する。

[1] Williams, C. A.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Hubberstey, P.; Schröder, M. *Cryst. Growth & Des.* **2008**, *8*, 911-922.

金ナノ薄膜の動的近接場分光研究

(早大理工¹, JST さきがけ²) ○今枝 佳祐¹, 井村 考平^{1,2}

【序】ナノメートルスケールの粗さを有する金属薄膜は、プラズモン共鳴効果により増強光電場を形成し、近接して存在するラマン散乱を増強するため、表面増強ラマン散乱 (SERS) 活性基板として注目されている¹⁾。SERS の増強メカニズムの解明や SERS 活性基板の構造最適化を目的に、これまで電磁場シミュレーションや通常の光学顕微鏡を用いた研究が行われている。しかしながら、SERS はナノスケールの金属構造に生じる増強光電場に起因するため、正確な考察を行うためには回折限界を超えた高い空間分解能での測定が必要不可欠である。また SERS は、試料の形状や光電場強度のみならず、光励起されるプラズモンの寿命の影響を受ける可能性が考えられる。プラズモンの寿命は、数フェムト秒と非常に短いことが知られており²⁾、これを測定するには、超短パルスを用いたポンプ・プローブ法などの高い時間分解能が必要となる。本研究では、走査型近接場光学顕微鏡と超短パルスとを組み合わせることで、プラズモンの寿命を反映する二光子光学過程を高時間、高空間分解能で測定した。さらに試料に誘起される局所増強光電場、透過特性、ラマン散乱強度について高空間分解能で測定することにより、金ナノ薄膜の特異な光学特性について多方面から考察した。

【実験】スパッタリング法によりガラス基板上に、金薄膜 (厚さ 20 nm) を作製し、開口型近接場光学顕微鏡 (開口径 100 nm) を用いて観察した。光源にモードロックチタンサファイヤレーザー (中心波長 800 nm, 繰返し周波数 80 MHz, パルス幅 35 fs 以下) を用い、試料の形状を測定しながら同時に二光子発光励起像の測定を行った。また光学系にマイケルソン干渉計を構築し、二光子発光の時間相関波形の計測を行い、試料の各位置における相関波形幅と二光子発光強度との関係について評価した。二光子励起像や時間相関波形の測定においては、時間幅の短いパルスを用いることが本質的であるため、プリズム対による群速度分散補償を行った。さらに光源にキセノンランプを用いて、近接場透過像の測定を行った。また金薄膜にラマン活性色素 (ローダミン 6G) を吸着させた試料について、波長 785 nm の CW レーザーを用いてラマン散乱測定を行った。

【結果と考察】作製した金薄膜の表面形態測定から、ナノメートルサイズの凹凸が存在することが分かった。図 1 (a) に励起波長 800 nm で測定した試料の二光子励起像を示す。二光子励起像は、光電場強度分布を反映する。表面形態像との比較から、試料の突起間に局所的な光電場増強が生じていることが明らかとなった。また励起波長を変化させた結果、観察される二光子励起像が変化することがわかった。さらに二光子発光の時間相関波形幅をモニターしながら、近接場プローブを走査した結果、試料の位置により相関幅が変化することが明らかとなった。二光子励起には、逐次励起過程と同時励起過程とがあり³⁾、相関幅の変化は、これらの励起過程の差異を反映していると考えられる。逐次二光子励起の場合、中間状態の励起状態の寿命により相関波形幅が広がると考えられる。一方、同時二光子励起の場合、励起光のパルス幅を反映する相関幅が測定されると考えられる。つまり、時間相関幅

の広がり、近接場プローブ位置において一光子励起される中間状態（表面プラズモン）の寿命を反映すると考えられる。

図 1 (b) に図 1 (a) と同じ位置で測定した金ナノ薄膜の近接場透過像（観測波長 800-820 nm）を示す。図 1 (b) から試料の位置に依存して透過光強度が変化することがわかる。図中の暗部は吸収や散乱による透過光の減少部分に相当する。これはナノメートルサイズの凹凸により金ナノ薄膜上において光学特性が変化することを示している。また測定した透過スペクトルから、金ナノ薄膜には近赤外域（700~900 nm）において吸収バンドが存在することが分かった。近赤外光の励起により二光子発光が誘起されることから、この吸収バンドは、プラズモン共鳴に起因するものであると推測される。また異なる励起波長での二光子励起像の変化は、プラズモン共鳴波長の変化に起因すると考えられる。

図 1 (c) に金ナノ薄膜により増強されたローダミン 6G の近接場ラマン励起像を示す。図 1 (c) より SERS が金ナノ薄膜上において局所的に観測されることが分かる。また、増強光電場分布を示す二光子発光像と比べて、金薄膜上で SERS が観測される領域が少ないことも分かる。さらに、SERS が観測される位置において二光子相関幅を測定した結果、その周辺部と比べて相関幅が最大 10 fs 短くなるということが分かった。これは SERS が観測された位置において光励起されるプラズモンの寿命がそれ以外の部分と比べて短いことを示している。以上の実験から、SERS の増強には、プラズモン励起に加えて、プラズモンの寿命が重要であることが明らかとなった。

現在、金ナノ薄膜における二光子発光、近接場透過像、近接場ラマン励起像、二光子相関幅像について研究している。これらの結果から、金ナノ薄膜のプラズモン共鳴効果と SERS の相関関係がより明確に解明できると期待される。また、計算手法による評価も進めており、これら全体から、薄膜表面における表面ラマン増強散乱の増強メカニズムが明らかになると考えている。

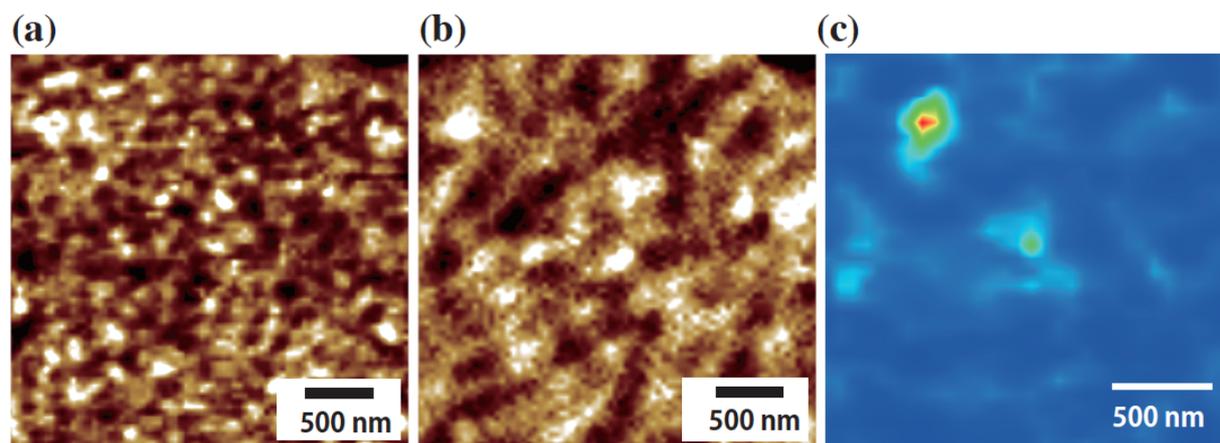


図 1 スパッタリング法で作製した金ナノ薄膜の近接場 (a) 二光子励起像 ($\lambda_{\text{ex}}=800$ nm), (b) 透過像 ($\lambda_{\text{obs}} \approx 810$ nm), (c) ラマン励起像 ($\lambda_{\text{ex}}=785$ nm)。

【文献】

- 1) A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akemann, *J. Phys : Condens. Matter.* **4**, 1143 (1992).
- 2) G. V. Hartland, *Chem. Rev.* **111**, 3858 (2011).
- 3) K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13214 (2005).

液滴分子線赤外レーザー蒸発法による負イオン生成過程

(学習院大学理学部) ○佐々木信輝、河野淳也

【序論】 溶液反応の詳細を明らかにするためには、反応過程にある化学種の同定が必要である。本研究は、溶媒和電子の反応などを調べるために、溶液中の負イオンを分析することを目的とした。そのために、液滴分子線赤外レーザー蒸発質量分析法を用いた。同法は、高真空中に導入した直径数 $10\ \mu\text{m}$ の液滴分子線に赤外レーザー光を照射し、溶液中の不揮発性分子やイオンを気相中に単離して分析する手法である。気相単離したイオンは飛行時間型質量分析計で測定を行う。本研究では、反応研究展開への基礎とするため、液滴分子線赤外レーザー蒸発法により生成する負イオンがどのように観測されるかを調べた。本研究の発展として、ヨウ化物イオン(I^-)の紫外光励起による溶媒和電子生成と、後続の化学反応過程の観測を予定している。そのため、溶液としてヨウ化カリウム(KI)水溶液を用いた。また、溶媒和電子との反応物として系にはジクロロメタン(CH_2Cl_2)を加えた。

【実験】 実験装置の概略図を図1に示す。試料として、 KI と CH_2Cl_2 の濃度がともに $4\ \text{mM}$ の水溶液を用いた。圧電素子駆動のノズルを用いて、直径約 $70\ \mu\text{m}$ の試料液滴を大気中に生成した。生成した液滴を3段階の差動排気を用いて高真空下($1.2 \times 10^{-6}\ \text{Torr}$)に導入し、液滴分子線とした。飛行時間型質量分析計(TOF-MS)の加速領域に到達した液滴に、溶媒である水の O-H 結合の伸縮振動に共鳴する $3586\ \text{cm}^{-1}$ の赤外レーザー光 ($6\ \text{mJ pulse}^{-1}$) を集光して照射し、溶液中のイオンを気相単離した。赤外レーザー照射から一定の遅延時間(加速遅延時間)の後にイオンを加速し、飛行時間質量分析を行った。 TOF-MS 加速領域の概略図とパルス加速条件を図2に示す。使用した TOF-MS には、2段加速に用いる3枚の加速電極の前に、もう1枚の電極を配置した。これは、真空槽の壁

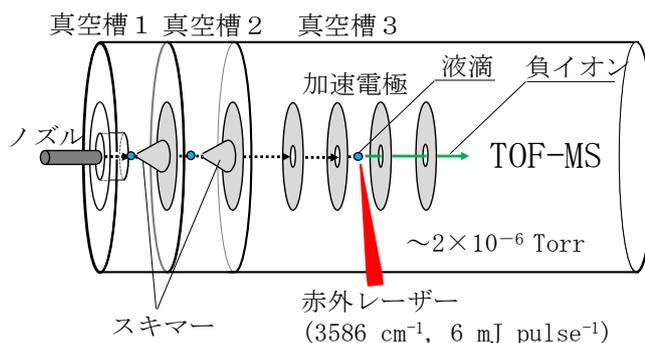


図1 液滴分子線赤外レーザー蒸発装置の概略図

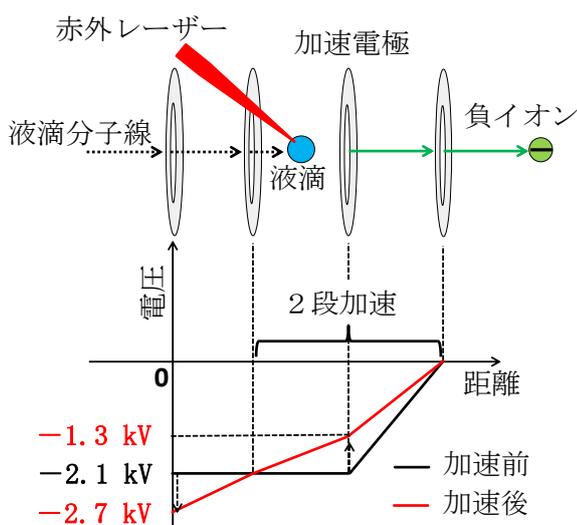


図2 飛行時間型質量分析計の概略図とパルス加速条件

の接地電位による加速領域の電場の乱れを防ぐためである。

[結果] (4 mM KI + 4 mM CH₂Cl₂)水溶液から得られた質量スペクトルを図3に示す。スペクトル中のピークはH⁻、OH⁻、I⁻(H₂O)_k (0 ≤ k ≤ 7)、I⁻(KI)に帰属することができた。CH₂Cl₂由来の負イオンは観測されなかった。加速遅延時間をおくと、質量スペクトルのピークの幅が減少した。また、OH⁻およびI⁻(H₂O)_kのピークは、加速遅延時間が1.5 μs以上のとき2つに分裂する。この分裂の幅は0.4 μs程度であり、加速遅延時間と無関係に一定であった。

[考察] 加速遅延時間をおくことによってピークの幅が細くなるのは、以下のように説明できる。液滴の赤外レーザー蒸発の際、運動エネルギー(KE)の大きなイオンが生成する。KEの異なるイオンは、検出器までの飛行時間が異なるため、KEの分布はTOF-MSのピーク幅の増加を招く。一方、加速遅延時間の間にKEの大きなイオンはTOF-MSの加速領域から散逸する。

その結果、KEの小さなイオンのみが加速領域に残り、KEに由来する飛行時間の広がり少ないスペクトルを与える。

加速遅延時間によるピークの分裂については、以下のように考えることができる。液滴への赤外レーザー照射によってI⁻(H₂O)_Nが生成し、TOF-MSの加速領域において、そこからH₂O分子が蒸発すると考える。このとき、蒸発を経て生成したイオンは、同じ質量で蒸発を経ないイオンよりも小さな運動エネルギーをもつため、速度が遅くなる。このため、蒸発過程の有無により、飛行時間の長短がそれぞれ生まれる。加速遅延時間が1.5 μs以上のときにピークの分裂が観測されるため、H₂O分子の蒸発過程は1.5 μs程度を要すると考えられる。

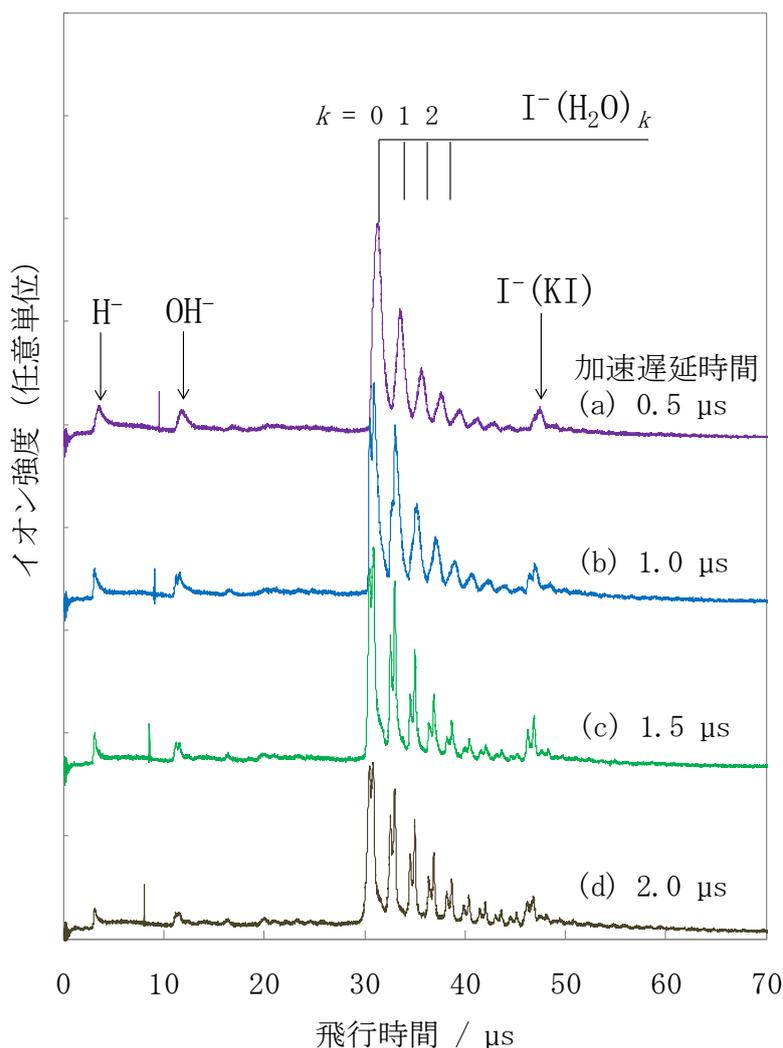


図3 (4 mM KI + 4 mM CH₂Cl₂)水溶液より得られた飛行時間型質量スペクトル。加速遅延時間は(a) 0.5 μs, (b) 1.0 μs, (c) 1.5 μs, (d) 2.0 μsである。加速遅延時間をおくと、I(H₂O)_kのピークの分裂が生じる。

形状制御されたPd及びPd/Ptナノクリスタルの合成と水素吸蔵特性

(京大院理¹、京大iCeMS²、JST-CREST³)

辺見航次郎¹、小林浩和²、北川宏^{1 2 3}

【序】我々はこれまでに、金属ナノ粒子特有であるコア・シェル構造に着目し、Pd をコアに、Pt をシェルとした Pd/Pt コア・シェル型ナノ粒子の水素吸蔵特性について研究を行い、Pd/Pt ナノ粒子が水素を高密度に吸蔵することを明らかにした。最近、金属粒子のサイズに加えて、形状が化学的・物理的性質に影響を与える重要な因子であることが報告されている。そこで本研究では、立法体型および八面体型の Pd ナノクリスタルを作製し、形状が水素吸蔵特性に与える影響について調べた。さらに立法体型 Pd ナノクリスタルの周りに Pt シェルを被覆させた際の水素吸蔵特性変化についても検討した。

【実験】保護剤として poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)(PVP)用い、Pd 塩をアスコルビン酸およびクエン酸で還元することで、立方体型と四面体型の Pd ナノクリスタルをそれぞれ作製した。さらに、得られた立方体型 Pd ナノクリスタルの溶液中に Pt 塩を加え、アスコルビン酸により還元することで立法体型 Pd ナノクリスタルの周りを Pt が被覆した Pd/Pt ナノクリスタルを作製した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察によって、得られたナノクリスタルの粒径および形状を調べた。また、水素が吸蔵された際の格子の膨張について調べるため、水素圧力下での粉末 X 線回折(XRD)測定(SPring-8 BL02B2、水素圧力 0 ~ 1 atm、 $\lambda = 0.57803(3) \text{ \AA}$)を行った。さらに、水素圧力-組成等温(PCT)曲線測定および固体重水素 NMR 測定によりナノクリスタルの水素吸蔵特性を調べた。

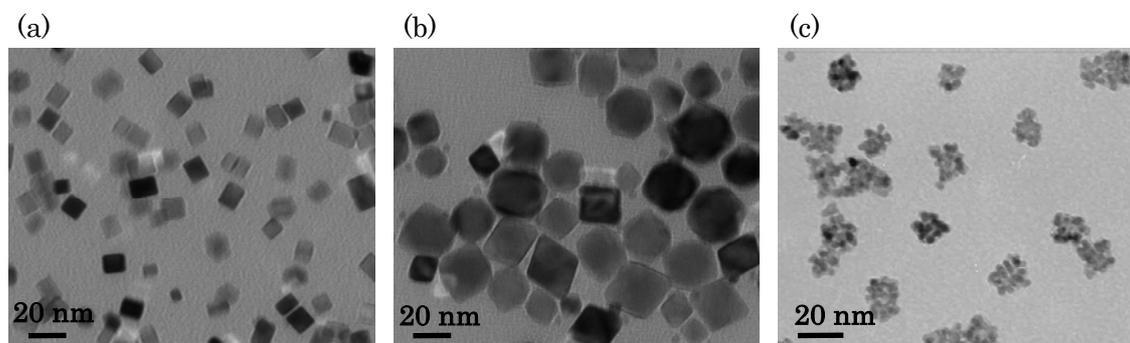


図 1 (a) 立方体型 Pd ナノクリスタル、(b) 八面体型 Pd ナノクリスタル、(c) Pd/Pt ナノクリスタルの TEM 像

【結果と考察】TEM 写真から、立方体型、八面体型 Pd ナノクリスタルおよび Pd/Pt ナノクリスタルの平均粒径はそれぞれ 11.7 ± 1.6 nm 22.0 ± 3.1 nm 15.3 ± 2.8 nm であった(図 1)。得られた Pd/Pt ナノクリスタルはコア部に用いた立方体型 Pd ナノクリスタルとは異なり、デンドリック構造を有することがわかった(図 1c)。図 2 に立方体型 Pd および Pd/Pt ナノクリスタルの水素圧力下粉末 XRD 測定結果を示す。図 2b より、Pd/Pt ナノクリスタルの構造は立方体型 Pd ナノクリスタルと同様、fcc 構造を形成していることがわかった。また、Pd/Pt ナノクリスタルにおいて水素圧力をかけると水素吸蔵に伴う回折ピークの低角度側へのシフトが観測された(図 2b)。そのシフト値は立方体型 Pd ナノクリスタルよりも小さいことから、水素吸蔵に伴う格子の膨張は小さいことがわかった。

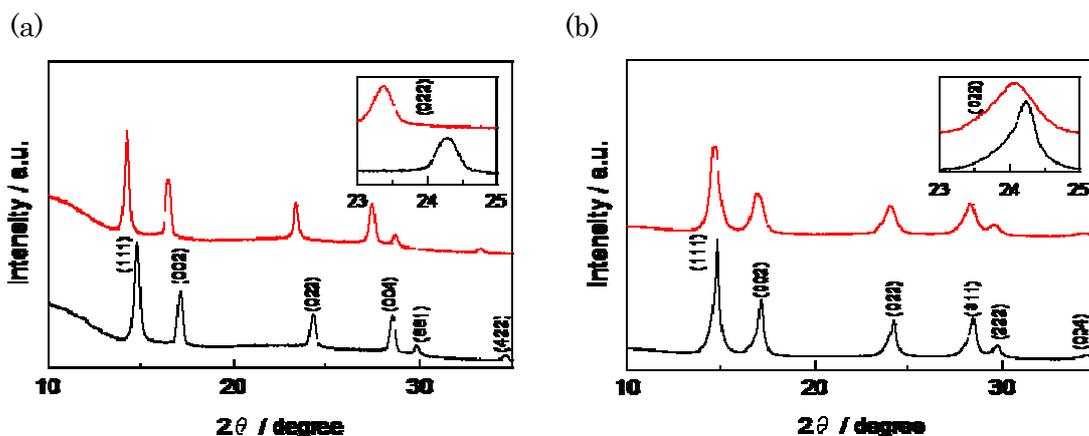


図 2 (a) 立方体型 Pd ナノクリスタルおよび(b) Pd/Pt ナノクリスタルの XRD パターン
(黒線:水素圧 0 kPa 赤線:水素圧 101 kPa)

図 3 の水素圧力-組成等温(PCT)曲線より、立方体型 Pd ナノクリスタルはバルク Pd と類似した水素吸蔵特性を示した(図 3a)。一方、Pd/Pt ナノクリスタルでは立方体型 Pd ナノクリスタルに比べて、水素吸蔵量が減少し、水素吸蔵・放出圧力(プラトー圧力)が上昇していることがわかった。この結果はコア部の周りに Pt を被覆することでプラトー圧力制御できる可能性を示唆している。当日は Pd/Pt ナノクリスタルの水素吸蔵特性の詳細と Pd の形状が水素吸蔵特性に与える影響について議論する。

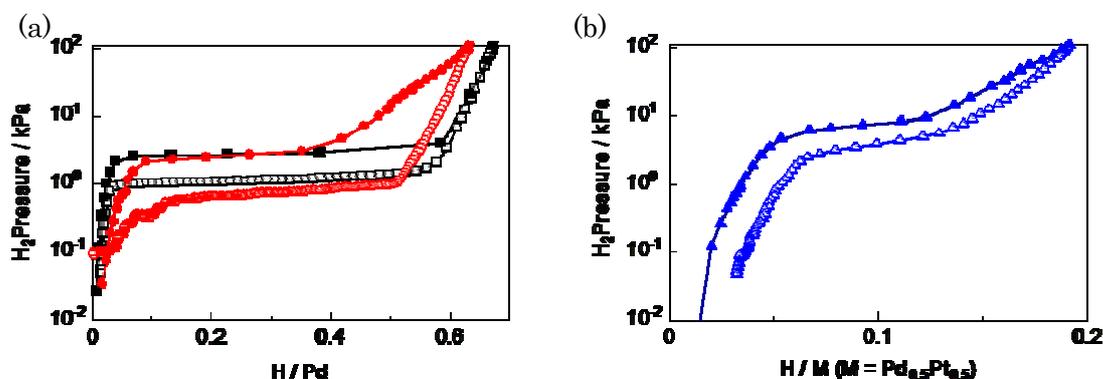


図 3 (a) 立方体型 Pd ナノクリスタル、バルク Pd および(b) Pd/Pt ナノクリスタルの PCT 曲線(303 K)

(\blacktriangle : 立方体型 Pd ナノクリスタルの水素吸蔵および放出 \blacktriangle : バルク Pd の水素吸蔵および放出過程
 \blacktriangle : Pd/Pt ナノクリスタルの水素吸蔵および放出過程)

ホタルルシフェリンの吸収・発光スペクトルの理論的研究

(名大院・情報科学¹、東大・物性研²)樋山みやび¹、秋山英文²、古賀伸明¹

【序論】ホタルルシフェリン(図1. 以下、ルシフェリン)は、ホタル生物発光の基質であり、かつ、その発光起源であるオキシルシフェリンの関連物質である。ホタル生物発光の理解のため、ルシフェリンの分光的性質にも古くから興味を持たれ研究がなされてきた[1-4]。例えば、吸収・発光ピークの pH 依存性が詳細に調べられている。しかし、そこでは未だに帰属不明なピークも存在する。pH を変化させた水溶液中では、pH=10 のとき 390nm に、pH=1-8 のとき 330 nm に主要吸収ピークが観測され、それぞれ一価のアニオン($6'OH, 4COO^-$)と二価のアニオン($6O^-, 4COO^-$)と一価のアニオン($6'OH, 4COO^-$)とに帰属されているが、pH=1 では 410nm に帰属不明の小さな吸収ピークが存在する。一方、主要発光ピークは、pH=1-10 で常に 540nm に位置し、二価のアニオン($6'O^-, 4COO^-$)の励起状態からの発光と帰属されているが、pH=1-2 で見られる 620nm のピークの起源が明らかではない。

本研究では、ルシフェリンの吸収発光の機構解明を目的とし、溶液中に存在する可能性のある ($6'OH, 4COO^-$)と($6'O^-, 4COO^-$)だけでなく、図1に示すような中性ルシフェリン($6'OH, 4COOH$)と、もう一つの一価のアニオン ($6'O^-, 4COOH$)、さらに強酸性条件下で存在すると考えられる中性ルシフェリンの窒素原子にプロトンが付加した ($6'OH, 3H^+, 4COOH$)と($3'H^+, 6'OH, 4COOH$)に対しても電子状態計算を行い、吸収・発光スペクトルの解析を行った。

【計算方法】基底状態と第一励起状態の安定構造を、それぞれ B3LYP/ AUG-cc-pVTZ 法と TDDFT B3LYP/AUG-cc-pVTZ 法を用いて決定するとともに、TDDFT 法でそれぞれの構造での第一励起エネルギーを計算した。溶媒効果をとるこむために連続誘電体モデル (PCM、水溶液) を用いた。

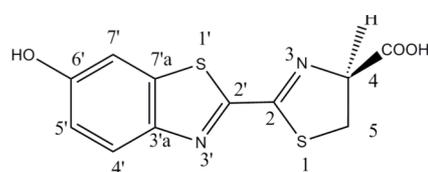


図1：中性ルシフェリン

【結果】図2に理論吸収スペクトルを示す。400nm-500nm の間のエネルギー領域では、($6'O^-, 4COOH$)、($6'O^-, 4COO^-$)、($6'OH, 3H^+, 4COOH$)の第一励起状態への吸収が起こり、これよりも短波長側にそれ以外の分子の第一励起状態への吸収が起きる。また、図3に理論発光スペクトルを示す。($6'O^-, 4COO^-$)の発光スペクトルの近辺には、($6'O^-, 4COOH$)、($6'OH, 3H^+, 4COOH$)、($3'H^+, 6'OH, 4COOH$)の発光スペクトルも存在し、長波長側には($6'OH, 4COO^-$)からの発光がある。これらの計算結果は、実験スペ

クトルと比べて、吸収スペクトルは長波長側へシフトし、発光スペクトルは短波長側へシフトしているものの、その形状や pH 依存性[4]をうまく再現する。

水溶液中におけるルシフェリンは、pH=10 の場合はほとんど二価のアニオン($6'O^-, 4COO^-$)として存在すると考えられる。一方、COOH と OH の pKa はそれぞれおよそ 4 と 8 であることから、pH=6~8 では COOH の H^+ が解離した($6'OH, 4COO^-$) が主に存在し、pH=4 では($6'OH, 4COO^-$) が存在し、($6'O^-, 4COOH$)も可能性はある。また、pH=1~2 ではこれらの分子に加えて、中性の($6'OH, 4COOH$)、さらにはプロトンが付加した($6'OH, 3H^+, 4COOH$)の分子が存在すると考えられる。

理論吸収スペクトルと実験スペクトルを比較すると、実験の pH=10 での 390nm の主要吸収ピークが ($6'O^-, 4COO^-$)に帰属されることは確かであるが、pH=1-8 の 330nm の吸収ピークには、($6'OH, 4COO^-$)だけでなく ($6'OH, 4COOH$)、($6'O^-, 4COOH$)、($6'OH, 3H^+, 4COOH$)、および($3'H^+, 6'OH, 4COOH$)が寄与している可能性があると言える。また、これまで帰属が不明であった pH=1 の 410nm 付近のピークは、強酸条件であることから($6'OH, 3H^+, 4COOH$)の第一励起状態への吸収と帰属できる。

理論発光スペクトルと実験スペクトルを比較すると、pH=6-10 で 540nm に現れる主要ピークは確かに ($6'O^-, 4COO^-$)に帰属されるが、pH=1-4 の場合は ($6'O^-, 4COOH$) が寄与している可能性がある。また、これまで帰属が不明であった強い酸性条件で現れる 620nm のピークは、($6'OH, 4COO^-$)からの発光であると考えられる。計算の詳細については当日発表する。

参考文献

- [1] R. A. Morton et al., Biochemistry **8** (1969) 1598
- [2] J. Jung et al., J. Am. Chem. Soc. **98** (1976) 3949
- [3] O. A. Gandelman et al., J. Photochem. Photobiol. B**19** (1993) 187
- [4] Y. Ando and H. Akiyama, Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 117002

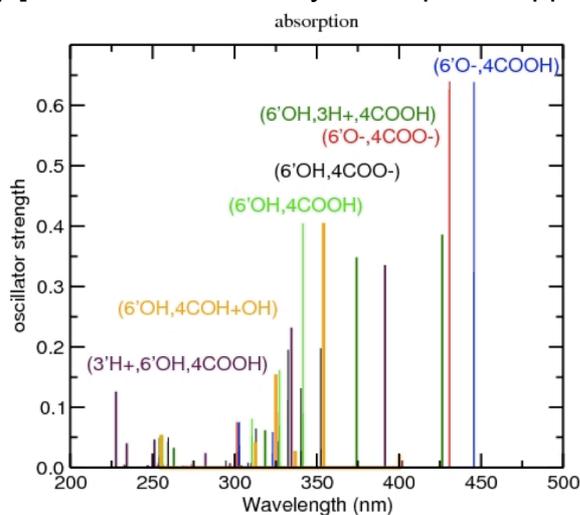


図 2 : 理論吸収スペクトル

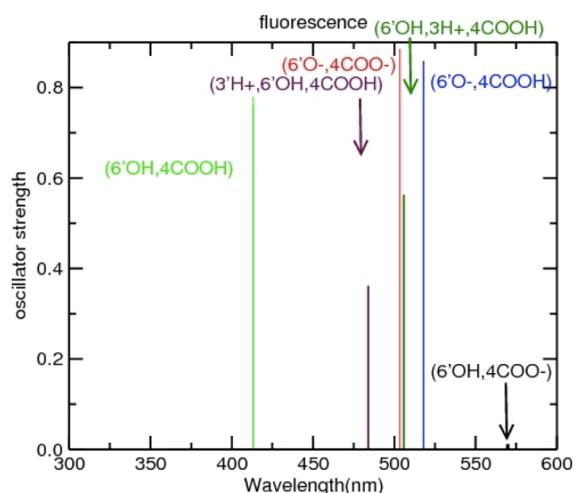


図 3 : 理論発光スペクトル

アミノ酸薄膜の真空紫外円二色性分光研究

(産総研・計測フロンティア¹, 神戸大院・人間発達環境学²)○田中 真人¹, 渡辺 一寿¹, 中川 和道²

【序】

左右円偏光での光吸収の差である円二色性(Circular Dichroism; CD)スペクトルはキラル分子の立体構造に敏感な分光手法であり、紫外域ではタンパク質の二次構造解析などに広く用いられている。近年、この CD の分野においていくつかの大きな発展がなされた。ひとつは放射光などを光源とすることで真空紫外領域にまで拡張した CD 計測が可能になったことである。発表者らは産総研つくばセンターの放射光リング TERAS において偏光アンジュレータを利用した CD 計測装置を開発し[1,2]、世界初の波長 40nm までの極紫外域における有機分子の CD 計測に成功している[3,4]。もう一つの大きな進展は CD の理論計算が Gaussian プログラムパッケージに実装され、比較的容易に行えるようになったことである。これにより従来では経験則などに依っていた CD によるキラリティの決定や構造解析が非経験的に行えるようになってきた。

しかしながら特に真空紫外域における CD の実験的、理論的研究は多くない。CD の実験・理論両面による構造解析の制度を向上するには、より多くの実験的、理論的知見の蓄積が必要であると考えられる。そこで本講演では基本的なアミノ酸薄膜試料、特に脂肪族アミノ酸薄膜の真空紫外領域における CD 計測と結晶構造を基とした理論計算結果を報告し、また将来的な CD による構造解析について議論を行う。その際紫外域では観測されなかった側鎖のアルキル基の変化が真空紫外域の CD スペクトルにどのように寄与するか特に注目した。

【実験】

真空紫外域における CD 測定は産総研の放射光施設 TERAS BL-5 にて行った。このビームラインは挿入光源として小貫型偏光可変アンジュレータが利用でき、最短波長 40nm までの CD 測定を行うことができる。今回は基板である MgF₂ の透過限界である 120nm 程度までの計測を行った。

アミノ酸薄膜試料は真空蒸着法を用いて、c 軸カットした MgF₂ 基板上に約 30-50nm の膜厚で作製した。試料として、アラニン(Ala)、 α -アミノ酪酸(Abu)、バリン(Val)、ノルバリン(Nva)、ロイシン(Leu)、イソロイシン(Ile)、ノルロイシン(Nle)の脂肪族アミノ酸等を選択した。

CD 計測の際、正確な計測のために L 体試料と D 体試料の CD スペクトル測定を行い、その差分をとった。また試料の直線異方性が CD スペクトルに与える寄与を考慮するために、CD の試料角度依存性を計測し、その平均をとった。このとき大きな角度依存性が見られた試料はなく、今回の薄膜試料では直線異方性の寄与はほとんどないことが示された。

CD の理論計算はすべて Gaussian09W プログラムパッケージにおいて、B3LYP/6-31+G(d,p)レベルで行った。このとき分子構造は各アミノ酸の結晶構造を利用し、両性イオン状態の孤立分子として計算し、velocity ゲージの結果を用いた。上記の実験・計算の詳細は文献[5]を参照されたい。

【結果と考察】

図1に真空紫外域における脂肪族アミノ酸薄膜のCDスペクトルの実験結果(実線)ならびに計算結果(点線)を示す[5]。6.8eV付近の正のCDピークは強度の大小はあれど、全ての脂肪族アミノ酸で共通して見られている。また7.5eV付近にはVal等の側鎖のアルキル鎖が分岐しているアミノ酸のみに負の大きなCDピークが見られているが、Ala等の直鎖のアミノ酸には見られないか、その強度が小さい。分子軌道計算による各CDピークの帰属を試みたところ、この7.5eVピーク付近から側鎖の寄与が見られてくるようことがわかった。この付近のCDスペクトルは従来装置では計測できず、真空紫外領域に拡張した計測をすることで初めて、アルキル基のような発色団をもたない側鎖のCDスペクトルへの寄与を明らかにすることができた。また吸収スペクトルはアミノ酸側鎖による変化は僅かであるため、真空紫外CDはアミノ酸等生体分子の構造解析手法として有用であると期待される。

講演では詳細な計算や水溶液状態との比較、その他のアミノ酸試料の結果などについても議論する予定である。

【謝辞】

加速器およびTERASの運転に関して、豊川弘之博士(産総研)および産総研Linacグループの皆様のご協力に深謝いたします。本研究の一部は文科省原子力試験研究費、文科省科学研究費補助金等からの支援を受けて行われました。

【引用文献】

[1] K. Yagi-Watanabe, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 123106 (2007). [2] M. Tanaka, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 083102 (2008). [3] M. Tanaka, *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, **16**, 455 (2009). [4] M. Tanaka, *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **181**, 177 (2010). [5] M. Tanaka, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 11928 (2010).

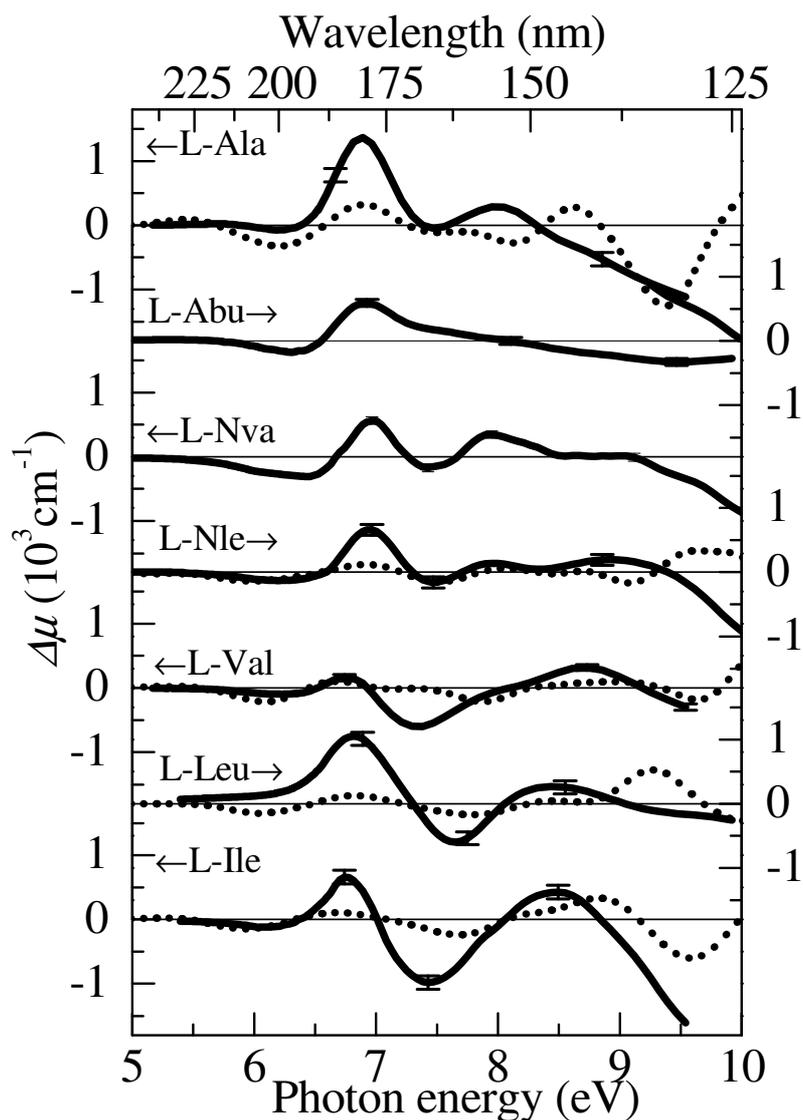


Fig.1
CD spectra in the VUV regions of L-aliphatic amino acids films. Solid lines; experimental results, dotted lines; calculated results.

可逆的な形状変化に誘起される脂質ラフト（秩序液体相）の応答

(富山大・先端ライフサイエンス¹, 富山大院・薬², 富山大・薬³)○岡芳美^{1,2}, 細貝亮³, 上野雅晴^{2,3}

【序】リポソームは、生体の細胞膜を形成しているリン脂質から構成される人工の細胞膜様の二重膜であり、薬物送達の理想的な運搬体とみなされている。生体細胞の二重膜は、均一ではなくマイクロドメイン構造（ラフト構造）をとること、コレステロールが重要な役割を果たしていることが知られている。コレステロールの構造変化を化学刺激により誘起したときのラフト構造の変化、膜流動性の変化については、昨年の本討論会で報告した。[1] コレステロールを20%程度含むモデル膜においては、図1のように、「曲率の違いによって異なる秩序相をとる」ことが報告されている。[2] そこで、本研究では、外部刺激によってコレステロールを含むモデル膜の形状変化を導くことにより、秩序液体相（ラフト相）や膜流動性の変化を誘起できるのではないかと考えた。本研究において、合成脂質を用いた三成分系一枚膜リポソームで、超音波照射と静置の繰り返しにより、膜の形状が可逆的に変化することを見出した。このときの膜の形状、秩序相、流動性の変化について比較検討を行った。

GUV（巨大一枚膜リポソーム）

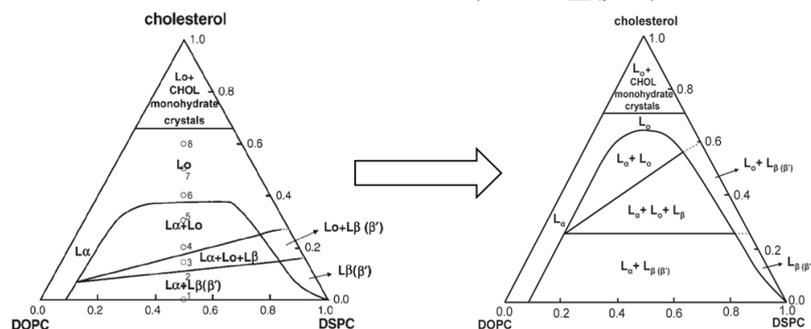
曲率の大きい（ $\sim 0.04 \text{ nm}^{-1}$ ）リポソーム（マイカ基板上）

図1 三成分系 DSPC/DOPC/Chol リポソームの 23 °C における相図[2]

【実験】一枚膜リポソームを、以下のエクストルージョン法（加圧押し出し濾過）で調製した。合成リン脂質 1,2-Dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine（DPPC）、1,2-Dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine（DOPC）を用い、コレステロール（Chol）とのクロロホルム混合溶液に窒素ガスを吹き付けて蒸発させた後、減圧乾燥させ、脂質フィルムを作製した。その後、リン酸緩衝液（pH 7、10 mM）を加え、加熱とボルテックス操作により懸濁させ、凍結融解を行った後、エクストルーダーを用い、30 °C で孔径 600 nm のマイクロフィルターを 3 回通した。脂質濃度を 400 μM 、Chol 含有率を 20%（100 μM ）とした。このリポソームにおいて、超音波照射（バス型）と静置の繰り返し実験を行った。リポソームの形状は、準弾性光散乱法と TEM により確認した。秩序液体相（ L_0 ）は、この相を選択的に検出できると報告のある蛍光プローブの組み合わせ、Dehydroergosterol（DHE）と 3,3'-Diocadecyloxycarbocianine（DiO）を用いた蛍光共鳴エネルギー移動（FRET）により評価した。[3] 膜流動性は、1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene（DPH）を用いた蛍光異方性により評価した。それぞれの測定は、15, 25, 35 °C で行い、Chol

を含有しないサンプルと比較検討した。

【結果と考察】エクストルージョン法により調製したChol含有率20%の一枚膜リポソームは、平均粒径が450 nm程度であった。このリポソームを用いて、超音波照射と静置の繰り返し実験を行い、形状、秩序相、膜流動性の変化を調べた。図2に示したように、超音波照射によりSUV (small unilamellar vesicle) が形成され、10分間の静置で、LUV (large unilamellar vesicle) へと膜融合が起こることが確認できた。この経過をFRETにより評価を行ったところ、超音波照射後 (SUVリッチ状態)、25 °C においてはFRET強度が小さくなったことから、秩序液体相 (L₀相) が減少し、無秩序液体相 (L_α相) になったのではないかと推測される。また、25 °C で10分間の静置後 (LUVリッチ状態) では、FRET強度が回復したことから、L_α相がL₀相に戻ったのではないかと考えられる。これらの結果は、「曲率の違いによって異なる秩序相をとる」ことと矛盾しない。

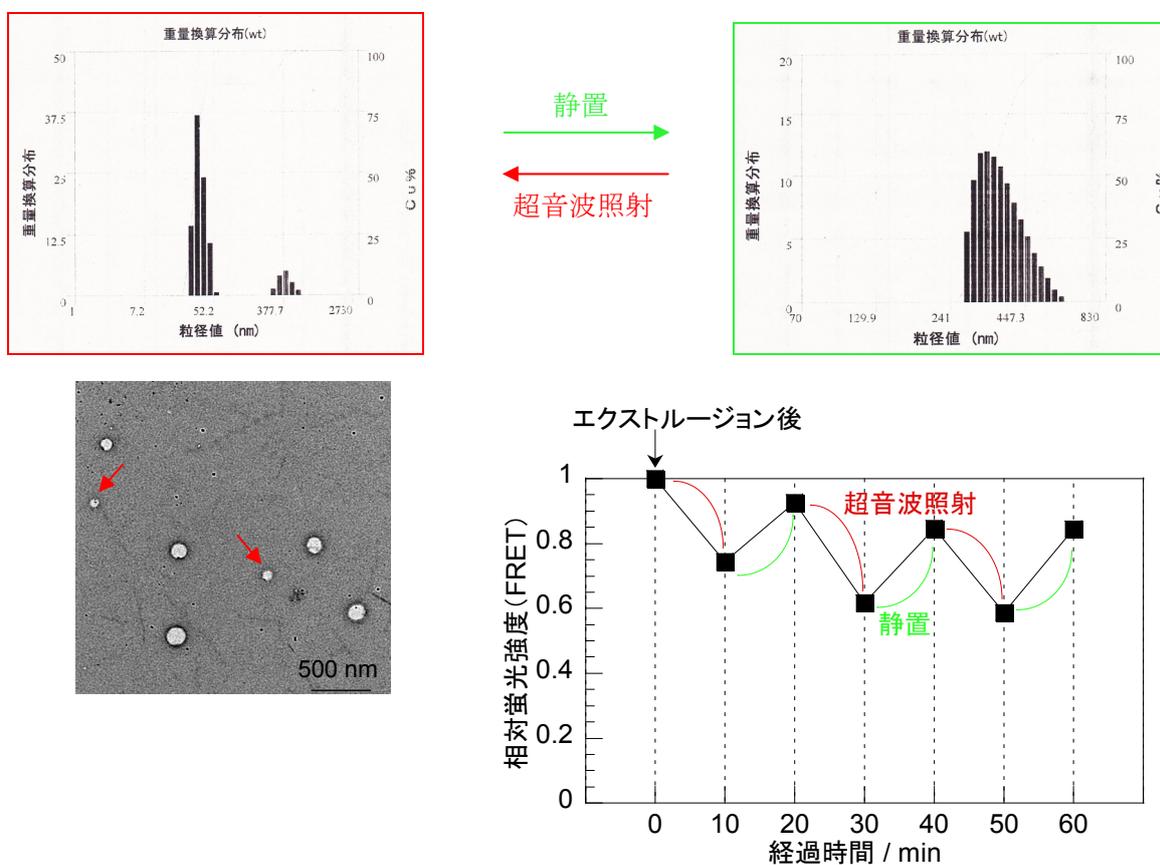


図2 三成分系 DPPC/DOPC/Chol リポソームにおける超音波照射及び静置後の形状 (上図、左下図) と FRET (右下図、25 °C) の変化

詳細は、Cholを含有しないサンプルとの比較、膜流動性の評価も併せて報告する予定である。

【参考文献】

[1] 岡芳美、細貝亮、上野雅晴、第4回分子科学討論会 3P074 (2010).
 [2] E. I. Goksu, M. L. Longo, *Langmuir* **2010**, *26*, 8614.
 [3] J. T. Buboltz, C. Bwalya, K. Williams, M. Schutzer, *Langmuir* **2007**, *23*, 11968.

光検出光音響法を用いたチオ置換核酸塩基の二光子吸収スペクトル

(青学大・理工) ○池見 淳、磯崎 輔、鈴木 正

【序】

光線力学療法 (PDT) は、光感受性物質の腫瘍組織への特異的な集積性と、光増感反応により生成した活性酸素の強い細胞破壊効果を利用した治療法である。ピリミジン塩基であるチミンのヌクレオシドであるチミジンの O 原子を S 原子に置換したチオ置換核酸塩基は、分子構造がチミジンと類似しているため、腫瘍細胞の DNA 内に取り込まれる。

UVA 光 (320~400 nm) 照射により、チオ置換核酸塩基を取り込んだ腫瘍細胞は、アポトーシスを起こす。これを PDT に応用するためには、皮下組織への光の浸透を考慮し、より長波長の光で励起する必要がある。そこで本研究では、励起状態からの無放射失活による音響波を検出光のゆらぎとして観測する光検出光音響分光 (OPPAS) 法を用いて、チオ置換核酸塩基である 6-アザ-2-チオチミン (ATT) と 2-チオチミン (2TT) の二光子吸収スペクトルの測定を試みた。

【実験】

二光子吸収スペクトル測定には、励起光源として Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm) で励起した光パラメトリック発振 (OPO) レーザーを用いた。励起光をビームスプリッターによって 2 つに分け、片方を試料溶液に照射し、もう一方を色素 (styryl 9M) に吸収させた。色素の蛍光をパワーメーターによって検出することで励起光強度を測定した。試料溶液への励起光照射により生じた音響波は、He-Ne レーザーを用いて検出した。検出光の強度変化は光電子増倍管を用いて検出し、デジタルオシロスコープに取り込んだ。光反応生成物の影響を取り除くために試料はセル中をフローさせた。すべての測定は室温で行った。

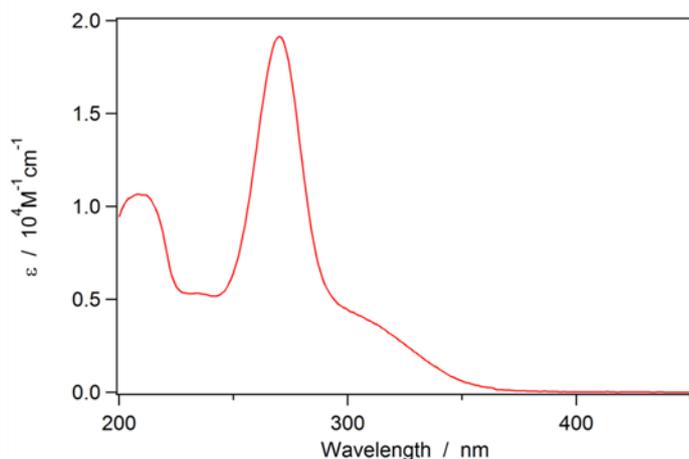
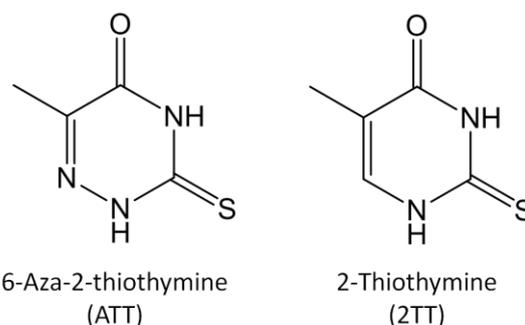


図1. ATTのアセトニトリル中における吸収スペクトル



【結果と考察】

図1に ATT のアセトニトリル溶液中における吸収スペクトルを示す。270 nm に強い吸収ピーク (19100 M⁻¹cm⁻¹)、300~380 nm にブロードな吸収が表れた。密度汎関数法 (B3LYP/6-31+G(d,p)/PCM) によって構造最適化を行った後、TD-DFT 計算をにより遷移エネルギーと振動子強度を見積もった [1]。350 nm 付近の弱い吸収帯は nπ*、310 nm 付近の

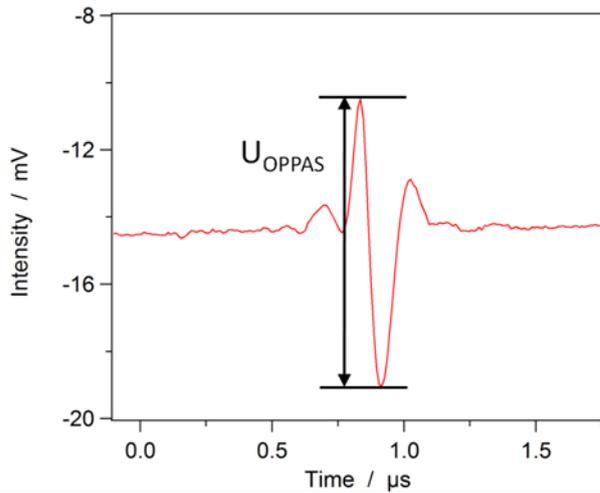


図2. ATTのOPPAS信号

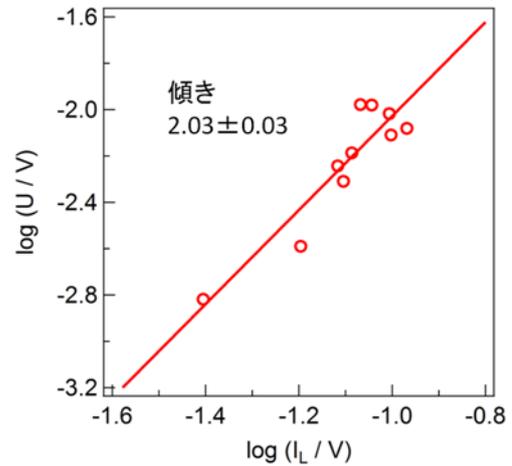


図3. OPPAS信号のレーザー光強度(I_L)依存性

吸収帯は $\pi\pi^*$ 遷移と帰属した。

ATTのアセトニトリル溶液に510 nmのレーザー光を照射したところ、OPPAS信号が観測された(図2)。これは、励起光照射によって生成した励起分子が、無放射失活する際に余剰エネルギーを周囲の溶媒に熱として放出し、温度上昇によって発生した音響波に因る。OPPAS信号強度(U_{OPPAS})のレーザー光強度依存性を調べた(図3)。両対数プロットは直線となり、その傾きは 2.03 ± 0.03 であった。このことから、今回測定したOPPAS信号はATTの二光子吸収によるものであると結論した。

レーザー光の波長を掃引して、ATTの二光子吸収スペクトルの測定を行った(図4)。ブロードな吸収帯が観測され、450 nmに最も強い吸収が観測された。チオ置換核酸塩基の二光子吸収スペクトルを観測することに初めて成功した。OPPAS法は無蛍光性の分子の二光子吸収スペクトル測定に有用な手法であることが立証された。

チオ置換核酸塩基における二光子吸収スペクトルを初めて観測した。また、その吸収帯は可視領域にあり、UVAよりも長波長側であることから、PDTへの応用の可能性が広がった。皮下組織への光の浸透には赤外領域の波長がより有利なため、三光子以上の多光子吸収過程の可能性も検討していく。発表では、2TTの二光子吸収スペクトル及び、その遷移確率についても報告する。

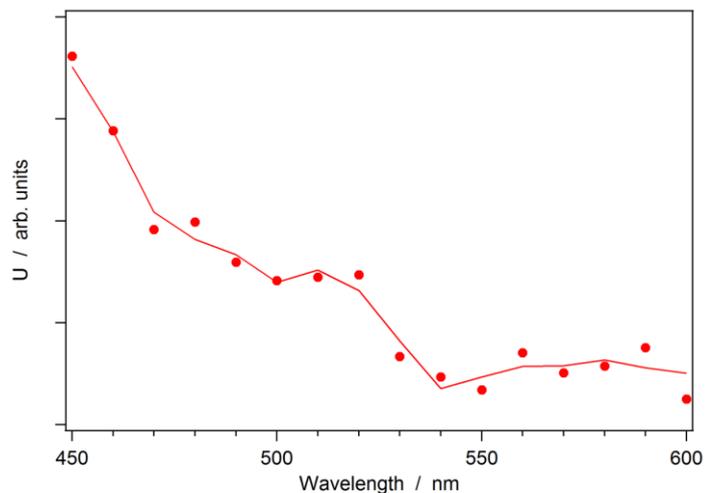


図4. ATTの2光子吸収スペクトル

【参考文献】

[1] H.Kuramochi et al., *J.Phys.Chem.B* **2010**, *114*, 8782.

2P085

テラヘルツ時間領域分光法による脂質の構造ダイナミクス

(神戸大院・理¹, 神戸大・分子フォト²) ○安達知世¹, 山本直樹^{1,2}, 田村厚夫¹, 富永圭介^{1,2}

【序】脂質は細胞の主要成分であり、両親媒性の脂質分子の自己集合により脂質二分子膜を形成する。脂質二分子膜は単に境界を定めるだけではなく、膜タンパク質などを取り囲んで生体膜の基盤となっており、細胞の構造と機能において中心的な役割を果たしている。膜の流動モザイクモデルで示されているように、脂質二分子膜は柔軟かく膜内で流動性がある。脂質は熱運動によって絶えず大きく揺らいでおり、分子内に非局在化した振動や水分子との水素結合、van der Waals力に由来するダイナミクスがテラヘルツ周波数領域に存在する。よって、テラヘルツ波を用いると脂質の集団的運動を観測できると考えられる。そこで本研究では、テラヘルツ時間領域分光法を用いて脂質の低振動スペクトルを測定することにより、水和による脂質の構造ダイナミクスを観測し、脂質の構造ダイナミクスの水和依存性、及び脂質の構造の違いがダイナミクスに与える影響について調べることを目的とした。

【実験】脂質にはリン脂質である DMPG

(図1)を用いた。また、操作を加えないものとクロロホルム：メタノール=2：1の混合溶液に溶かした後溶媒を蒸発させ乾燥させたものの、2種類の試料を作製し

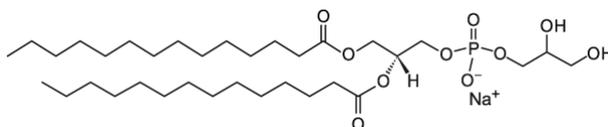


図1. DMPGの分子構造

た。各試料の構造状態はX線回折測定の結果より決定した。粉末状にした試料を加圧してペレット状にし、真空乾燥機で乾燥させた。その後、湿度を調整した密閉容器内に試料を放置し水和させた。放置時間を変えることで水和の程度を変化させた試料を用い、テラヘルツ領域の吸収スペクトルの温度変化を測定した。テラヘルツ電磁波の発生と検出にはフェムト秒レーザーパルス(中心波長800 nm)と光伝導アンテナを用いた。

【結果と考察】テラヘルツ時間領域分光法では、試料を透過したテラヘルツ波と参照となる電磁波の電場の時間依存性を測定し(図2)、これをフーリエ変換することにより、スペクトルを得ることができる。この電場の振幅の変化から試料の吸光係数を求められる。吸光係数は系の全双極子モーメントの時間相関関数のフーリエスペクトルに対応する。系の全双極子モーメントの時間変化は系のダイナミクスに依存するので、テラヘルツ領域での吸光係数の変化から脂質の集団運動などに関する情報を抽出することができる。

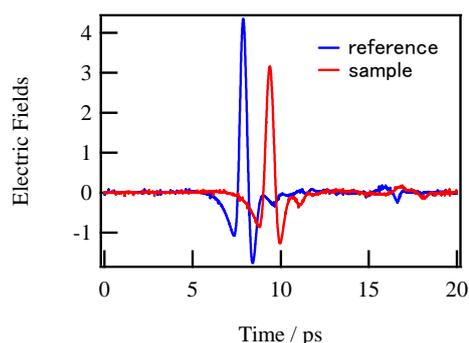


図2. 電場の時間変化

X線回折測定の結果より、操作を加えずに作製した試料は脂質二分子膜の結晶相の状態、混合溶液に溶かしてから作製した試料はゲル相の状態であることがわかった。各試料をテラヘルツ時間領域分光法で測定し、異なる水和状態での吸光係数の温度依存性を観測した(図3)。5 cm⁻¹以下、55 cm⁻¹以上にみられる構造はノイズであり、定量的に議論できる波数範囲は10~50 cm⁻¹である。結晶相の試料で30~40 cm⁻¹に存在するブロードなピークは試料の結晶性に由来するピークで

あると考えられる。ゲル相の試料では波数の増加に伴いスペクトル強度が単調に増加しているが、これは試料の不均一性や多くの振動モードが存在するためであると考えられる。どちらの試料も、乾燥試料、水和試料ともに温度上昇にともなってスペクトル強度は増加した。また、乾燥試料に比べ水和試料の方が温度変化に対してスペクトル強度が大きく変化した。温度の上昇と水和量の増加に伴ってスペクトル強度が増加したことから、脂質の集団運動は温度や水和水の影響を受けて運動性が増加することが示唆される。

20 cm⁻¹での吸光係数を温度に対してプロットすると、結晶相の試料では水和量が増加してもスペクトルの傾きに変化はなかったが、ゲル相の試料では水和量の増加により 230 K 付近でスペクトルの傾きに変化がみられた(図4)。この傾きの変化は、テラヘルツ周波数領域における脂質と水分子のダイナミクスの変化を反映している。水和状態におけるみスペクトルの傾きに変化が生じることから、ダイナミクスの変化には水分子が何らかの役割を果たしていることが示唆され、また、同じ水和状態においてもゲル相の試料でのみダイナミクスに変化が生じることから、ここでは脂質と水分子のダイナミクスが相互作用したものが観測されていると推察される。結晶相の試料においては水和状態でもダイナミクスに変化が生じなかったが、これは結晶相が硬い二重膜構造であるために水和状態でも二重膜の流動性が増加しなかったためであると推察される。一方、ゲル相の試料において水和するとダイナミクスに変化が生じたのは、ゲル相は軟らかい二重膜構造であるために水和した水分子によって膜の流動性が増加したためであると考えられる。以上の結果から、脂質二分子膜の硬さと軟らかさがダイナミクス変化の重要な因子であると考えられる。

【参考文献】

1. S. Kawaguchi, O. Kambara, M. Shibata, H. Kandori and K. Tominaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 10255-10262.
2. P. Garidel, W. Richter, G. Rapp and A. Blume, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 1504-1513.
3. R. M. Epand, B. Gabel, R. F. Epand, A. Sen, S. W. Hui, A. Muga, and W. K. Surewicz, *Biophys. J.*, 1992, **63**, 327-332.

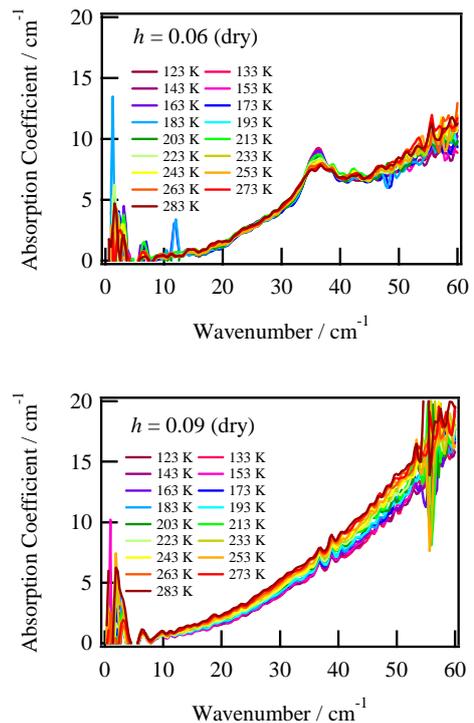


図3. (上) 結晶相 (下) ゲル相の試料における、吸光係数の水和及び温度依存性、 h は乾燥試料1g当たりの水和水量(g)

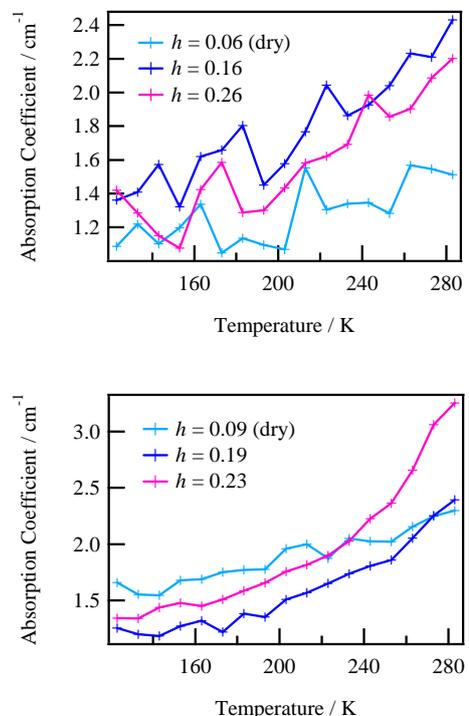


図4. (上) 結晶相 (下) ゲル相の試料における、20 cm⁻¹での吸光係数の異なる水和状態における温度依存性

フーリエ変換型発光分光分析装置によるポリアミドの熱ルミネッセンススペクトルとメイラード反応

(農工大院 BASE¹、(株)日本アプライドテクノロジー²) ○山田太志¹、唐木沢威人¹、
関根正彦¹、石井浩²、佐藤親弘²、中田宗隆¹

【序】我々は以前、必須アミノ酸の一つであるリシンが 453 K の酸素中で 600 nm 付近に微弱発光を示すことを見出した[1]。また、リシンの多量体である ϵ -ポリリシンについて同様の実験を行い、側鎖のアミノ基だけではなく主鎖のアミド結合も酸素と相互作用して発光することを見出した[2]。本研究では、単量体では発光しなかったグリシンやアラニンのポリアミド(図 1)の発光を観測し、 ϵ -ポリリシンの結果と比較することによって、ポリアミドの熱発光機構を解明した。また、 ϵ -ポリリシンを還元糖と一緒に加熱すると、メイラード反応を起こすことが知られている。そこで、 ϵ -ポリリシンと様々な還元糖との混合物の熱発光スペクトルを測定し、メイラード反応が熱発光スペクトルに及ぼす影響とその原因を検討した。

【実験】ポリグリシンおよびポリアラニンは Sigma Aldrich より購入した。グルコース、マルトース、デキストリンは(株)和光より購入した。また、 ϵ -ポリリシンと還元糖の混合物(重量比 1:1)は、 ϵ -ポリリシン水溶液(JNC(株)より提供)に還元糖を溶かした後に、水を除去することによって得た。熱発光スペクトルは固体試料(約 1 g)を 20 ϕ のアルミニウム製の皿に入れて、室温から 453 K に温度を徐々に上げながら、フーリエ変換型発光分光分析装置(日本アプライドテクノロジー社、FT-CL-8310)によって、酸素中または窒素中で測定した。

【結果と考察】グリシンやアラニンは側鎖にフリーのアミノ基を持たないために発光しないことが確認されている[1]。そこで、これらのアミノ酸の多量体であるポリグリシンとポリアラニンの発光スペクトルの測定を行った。二つのポリアミドは酸素中で発光し、開始温度が若干異なったが、ともに 600 nm 付近の発光を示すことがわかった(図 2)。したがって、側鎖にフリーのアミノ基がなくても、主鎖にアミド結合あれば発光すると考えられる。 ϵ -ポリリシンやナイロン-6 などのポリアミドでも熱発光が観測されているが

[2]、最大発光の波長は 550 nm 付近であり、ポリグリシンとポリアラニンの波長 600 nm 付近とは異なっていた。この違いは主鎖のアミド結合間の距離の違いによるものと思われる。すなわち、 ϵ -ポリリシンとナイロン-6 はアミド結合間の炭素数が 5 個、ポリグリシンとポリアラニンでは 1 個であり、立体構造の違いから酸素との相互作用が異なるためであると考えられる。

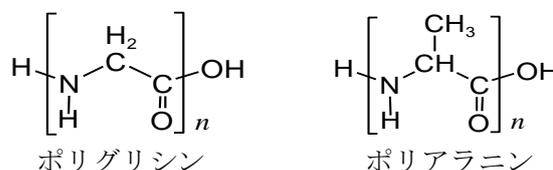


図 1 ポリグリシンとポリアラニンの構造式

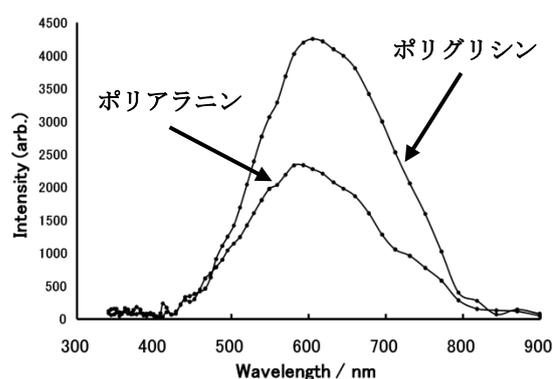
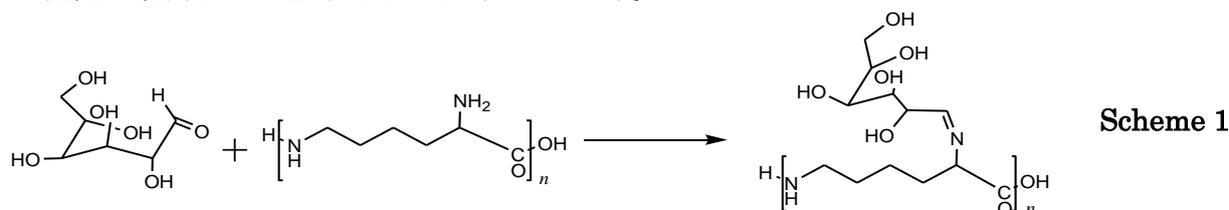


図 2 ポリアラニンおよびポリグリシンの熱発光スペクトル

次に、メイラード反応が ϵ -ポリリシンの発光スペクトルにどのような影響を及ぼすかについて調べた。 ϵ -ポリリシンとグルコースとの混合物は酸素中で 428 K 付近で発光を始め、これまでに調べた化合物と同様に、温度上昇とともに強度が増加することがわかった (図 3)。この間、波長は徐々に長波長側へシフトし、最終的に 740 nm 付近に到達した。強度は ϵ -ポリリシン単独の場合に比べて 1/30 程度と弱かった。また、453 K に温度を一定に保っても、強度は減少しなかった。そこで、加熱の前後で混合物の赤外吸収スペクトルを測定すると、スペクトルは大きく変化していることがわかった。したがって、波長シフトの原因は、加熱によってメイラード反応が起きたためであると考えられる。すなわち、 ϵ -ポリリシンのフリーのアミノ基と還元糖のアルデヒド基が Schiff 塩基を形成し、最終糖化生成物 (AGEs) を生成し、 ϵ -ポリリシンの代わりに AGEs の発光が観測されたと考えられる (Scheme 1)。



次に、還元糖をグルコース (単糖類) からマルトース (二糖類) に変えて発光スペクトルを測定すると、グルコースと同様の温度変化が観測された (図 4)。しかし、発光の開始温度はグルコースとの混合物よりも低く 418 K であり、長波長側へのシフト量は少なく 720 nm 付近であった。また、強度はグルコースとの混合物よりも強かった。さらに還元糖をデキストリン (多糖類) に変えて発光スペクトルを測定すると、400 K 付近で、まず ϵ -ポリリシンのアミド結合の関与する発光を 550 nm 付近に観測できた。さらに温度を上げると、波長はしだいに 680 nm にシフトしながら、強度もしだいに増加した。デキストリンとの混合物では、 ϵ -ポリリシンの発光が始まる温度よりも高い温度でメイラード反応が起こって AGEs が生成し、温度上昇とともに AGEs の発光が増加したと考えられる。また、強度はマルトースとの混合物よりもさらに強かった。以上のことから、還元糖の空間的なサイズが大きいほどメイラード反応は高温で起こり、生成する AGEs の発光は短波長にシフトすることがわかった。また、還元糖の空間的なサイズが大きいほど AGEs の発光強度が大きくなることがわかった。今回、熱発光スペクトルの測定によって、メイラード反応の進行を観測できることがわかった。

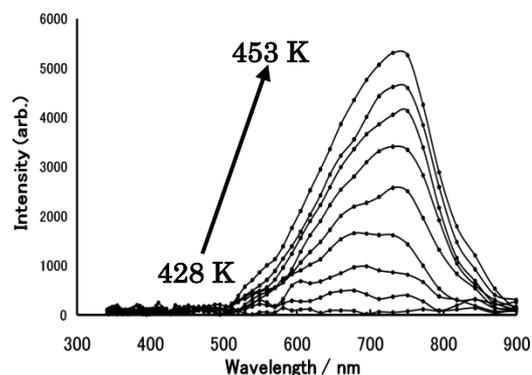


図 3 ϵ -ポリリシンとグルコース混合物の熱発光スペクトル

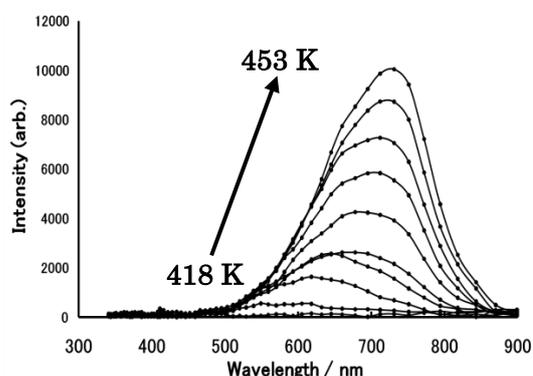


図 4 ϵ -ポリリシンとマルトース混合物の熱発光スペクトル

[1] H. Ishii et al., *Chem. Phys. Lett.*, **496**, 330-334 (2010).

[2] 山田太志ら, 本討論会要旨, 1B07.

2P087

ストリークカメラを用いたピコ秒時間分解けい光顕微鏡の試作

(学習院大理) 高屋智久, 久保沙穂里, ○岩田耕一

【序】

けい光寿命は、けい光分子周囲の化学的環境（極性や粘度など）を鋭敏に反映する指標となり得る。MRI が核スピンの緩和時間を指標として用いてマッピングを行うのと同様に、けい光寿命を用いて試料の化学的環境をマッピングすることも可能である。けい光寿命によるマッピングは、けい光強度の変動による影響を受けにくいという利点も有する。顕微鏡下でけい光を時間分解測定し、けい光寿命をマッピングするための手法は、これまでも複数開発されてきた。われわれは、光ファイバーバンドルとストリークカメラを利用した新たな方式の高効率ピコ秒時間分解けい光顕微鏡を発案し、このけい光顕微鏡を試作した。このピコ秒時間分解顕微鏡を用いることで、顕微鏡下での 23 点からのけい光減衰曲線を一度の露光で多点同時計測することに成功した。

【測定装置の構成】

けい光励起用の光源には、波長 376 nm、パルス幅 64 ps、繰り返し周波数 50 kHz の小型ピコ秒パルサー（浜松ホトニクス PLP10）を用いた。この励起光を顕微鏡（オリンパス IX70）に導入し、10 から 40 倍の対物レンズで試料に励起光を集光した。後方に放射されたけい光を同じレンズを用いて集光し、36 本の光ファイバーを正方形に集めたファイバーバン

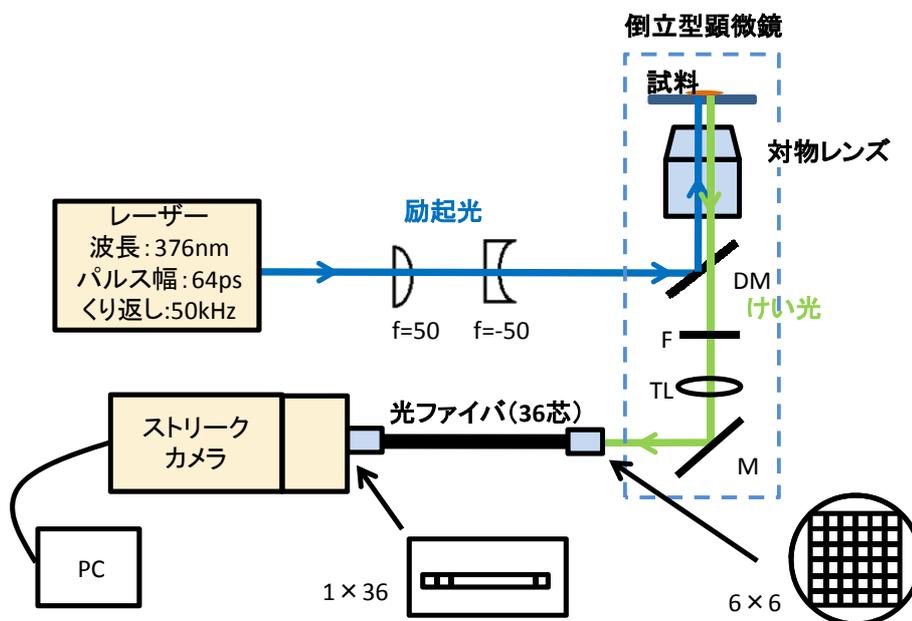


図1 ピコ秒時間分解けい光顕微鏡のブロック図. ここで, DM: ダイクロイックミラー; F: ロングパスフィルター; TL: チューブレンズ; M: 反射鏡である.

ドル上に結像させた。この光ファイバーバンドルの出口側では光ファイバーを一系列に並べ、そこから出射したけい光をストリークカメラ（浜松ホトニクス C10627）で検出した。測定系の概要を図 1 に示す。

【測定結果】

試作したピコ秒時間分解顕微鏡の性能評価のために、顕微鏡下でアントラセン結晶やけい光色素、ゴマなどの試料からのけい光減衰曲線の多点同時計測を行った。ゴマからのけい光減衰を測定した結果を図 2 に示す。図では、23 本の光ファイバーからのけい光が時間変化する様子を示している。縦軸の数字は遅延時間（単位は ns）である。同時に測定した 23 個のけい光減衰曲線のそれぞれは、二重指数関数でよく再現された。最小 2 乗解析で求められた 2 種類の減衰時定数は、それぞれ 0.8 から 1.2 ns および 5.3 から 6.2 ns の間で分布した。

ストリークカメラの掃引範囲を 1 ns に設定したときの装置応答関数の半値全幅は 74 ps だった。これは、励起光源のパルス幅（64 ps）を考えると妥当な値である。顕微鏡下での測定点の間隔（ファイバーバンドルでの個々の光ファイバーの間隔と顕微鏡の光学系で決定される）は、10 倍の対物レンズを用いた場合 10 μm であった。

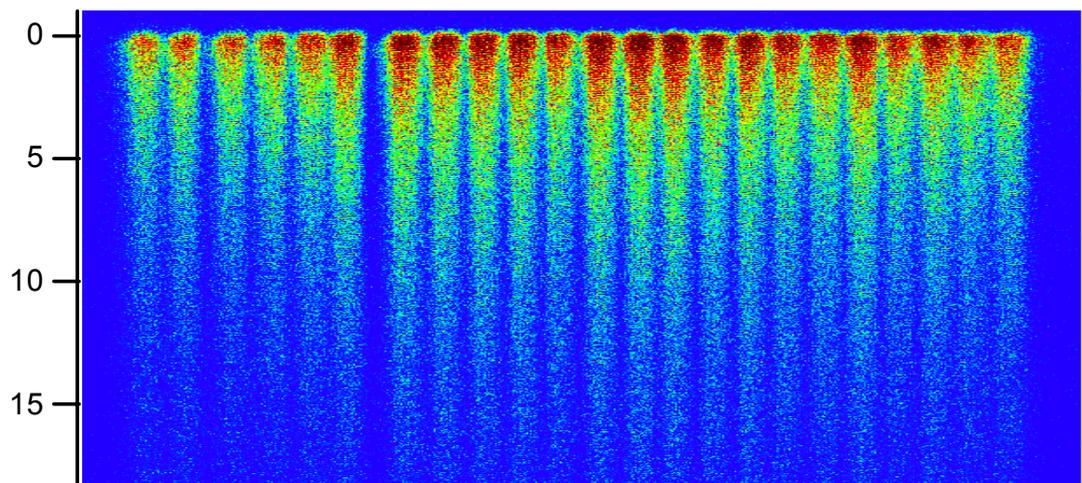


図 2 ゴマによるけい光をファイバーバンドルで測定したときのストリーク画像。縦軸の数字は遅延時間（単位はナノ秒）。光ファイバー 23 本分のけい光減衰の様子を示している。

今回の方式を用いれば、顕微鏡下でのけい光イメージのピコ秒時間分解測定 of 多点同時計測を高効率で行うことができる。今後、測定点の数や空間分解、時間分解などの性能をさらに向上させる予定である。

ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法による

モデル生体膜界面における水の構造

(理研・田原分子分光) Mondal, A. Jahur, 二本柳聡史、山口祥一、○田原太平

【序】脂質やたんぱく質等の生体分子と水の相互作用を理解することは種々の生物化学過程を理解する上で決定的に重要である。殊に、双イオン性リン脂質膜は生体膜の重要構成物質であり、その膜界面における水和構造は興味深い。これまでに界面水の分子情報を得るためには、界面選択的な振動分光法である赤外可視振動和周波発生(VSFG)分光法が用いられてきた。しかしながら、従来の VSFG 分光法では 2 次の非線形感受率の二乗($|\chi^{(2)}|^2$)を計測するため、 $\chi^{(2)}$ が本来持っている符号の情報を得ることはできない。また、水の OH 伸縮領域のように、 $|\chi^{(2)}|^2$ が重なり合う複数の共鳴項および非共鳴項をふくむ場合は正確なピーク分離が困難であり、 $|\chi^{(2)}|^2$ とバルクの吸収スペクトル($\chi^{(1)}$ の虚部)を直接比較することが難しくなる。我々が開発したマルチプレックス方式のヘテロダイン検出 VSFG(HD-VSFG)分光法を用いると比較的に複素 $\chi^{(2)}$ スペクトルを測定することが可能である^{1,2}。 $\chi^{(2)}$ の虚部($\text{Im}\chi^{(2)}$)から界面分子の振動情報が直接得られる。

我々はヘテロダイン検出の VSFG 分光法を用いて生体膜のモデルである空気/脂質単分子膜/水界面の研究を行ってきた。昨年の討論会において、正あるいは負のイオン性脂質/水界面と、正と負の両方の電荷をもつ中性な双イオン性脂質分子/水界面とで OH 伸縮振動領域のスペクトルが顕著に異なることを報告している³。本研究では、双イオン性脂質分子と類似する中性な双イオン性界面活性剤分子の単分子膜/水界面に対する測定を行い、この界面における水の配向と水素結合構造を直接決定した。

【実験】HD-VSFG 分光法の詳細は既報の通りである²。SF, ω_1 , ω_2 光はそれぞれ、s-, s-, p-偏光である。実験は分子内カップリングの効果を除去するために同位体希釈した水($\text{H}_2\text{O}/\text{HOD}/\text{D}_2\text{O} = 1/8/16$)を使用した⁴。ここに示す試料の $\chi^{(2)}$ は全て水晶の $\chi^{(2)}$ で規格化してある。図 1 に示す種々の脂質分子のクロロフォルム溶液を水面に展開し、試料とした。単分子膜の表面圧はおよそ 25 mN/m である。水に可溶性双イオン性界面活性剤分子 DDAO については 0.1 mM 同位体希釈

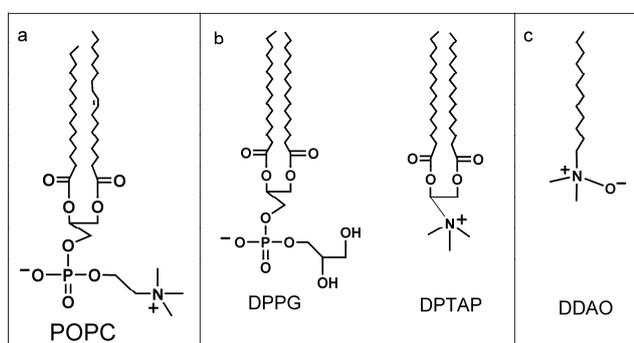


図 1. 本研究で用いた脂質分子の化学構造 (a) 双イオン性脂質 POPC (b) 負イオン性脂質 DPPG および正イオン性脂質 DPTAP (c) 双イオン性界面活性剤, DDAO。(対イオンは簡単のため省略)

水溶液を用いた。

【結果と考察】

図 2 に示すように DDAO 溶液/空気界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは 3000 cm^{-1} 以下の領域に負の CH 伸縮振動バンド、 3000 cm^{-1} 以上の領域にブロードな OH 伸縮振動バンドを示す。CH バンドの符号が負であることは末端メチル基が空気側を向いて配向していることを意味する。一方、OH 伸縮領域のスペクトルは正と負の符号を持つバンドを持つ複雑な形状をしている。 3200 cm^{-1} 付近の正の OH バンドは水素上向きに配向した水、 3450 cm^{-1} 付近の負の OH バンドは水素下向き配向の水に対応する。これらの上向き、下向きの水は DDAO の O⁻ 近傍の水と N⁺ 近傍の水に帰属できる。つまり、測定された $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは双イオン性界面活性剤の界面には、二つの異なる水和構造が共存することを明確に示している。この結果は図 3 に示す POPC 単分子膜/水界面における $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルに見えるディップ($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$)が正に帯電したコリン基に水和した水に由来するという解釈を支持するものである。また、 3650 cm^{-1} 付近の正のバンドは界面活性剤単分子膜中に存在する炭化水素部分と弱く相互作用している水の OH に帰属される。

これら双イオン性界面活性剤に関する新しい実験結果を加え、脂質単分子膜/水界面におけるわれわれの研究を総括する。

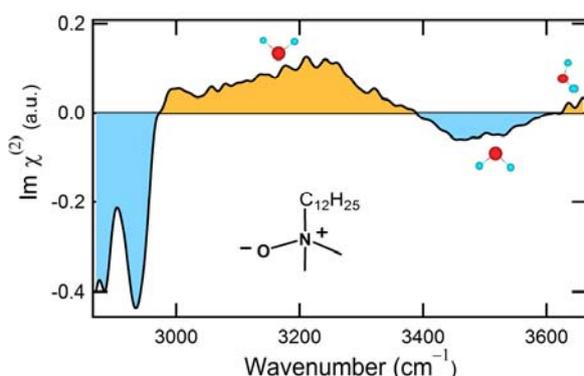


図 2. 双イオン性界面活性剤 DDAO 溶液(HOD) と空気の界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル。正の信号をオレンジ、負の信号を青で示す。

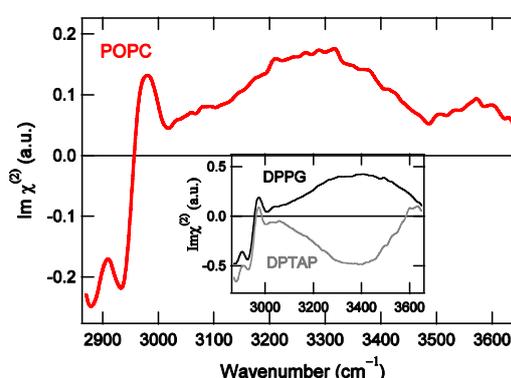


図 3. 双イオン性リン脂質 POPC と水(HOD) の界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル。インセットに DPPG と DPTAP と水の界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す。

References ;

- (1) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102.
- (2) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (3) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10656-10657.
- (4) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6867-6869.

ピコ秒時間分解蛍光分光法によるシアノバクテリアの 強光応答に関する研究

(神戸大院・理¹, 神戸大・分子フォト², 神戸大院・工³, JST-CREST⁴)

○神戸えりな¹, 横野牧生², 藍川晋平^{3,4}, 近藤昭彦^{3,4}, 秋本誠志^{1,2,4}

【序論】 光合成生物は効率的に光エネルギーを利用するために多数のアンテナ色素を有し, 捕えたエネルギーを反応中心へと移動する. 同時に, 強光条件下で生じる過剰なエネルギーを消光し, 光障害から身を守るための光防御の仕組みをもつ.

シアノバクテリアは地球上に最も古くから存在する酸素発生の原核光合成生物である. シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC6803はチラコイド膜内に光化学系I (PSI) と光化学系II (PSII) をもち, 膜外アンテナとしてPhycobilisome (PBS) をもつ (Fig. 1). PSIとPSIIは光合成色素としてChlorophyll (Chl) を有し, PBSはPhycocyanin (PC) とAllophycocyanin (APC) で構成される. PCを光励起すると, 励起エネルギーはAPCを経由し, Chlへと伝達される.

近年, シアノバクテリアが青色光によって駆動する独自の消光メカニズムを持つことが報告されているが [1], 詳細は明らかでない. 本研究では, 時間分解蛍光分光法を用いて色素間のエネルギー移動を観測し, シアノバクテリアの消光メカニズムを検討した.

【実験】 *Synechocystis* sp. PCC 6803細胞を暗条件に20分間置いた後, 続いて, 青色または赤色の強光 ($500 \mu\text{mol photons m}^{-2} \text{s}^{-1}$) を5分間照射し液体窒素温度で凍結したものを試料とした (それぞれ, BLUE, RED). また, 暗条件に20分間置いたものを凍結し, 対照試料とした (DARK). これらの3種の試料について, 定常蛍光スペクトルおよびピコ秒時間分解蛍光スペクトルの測定を行った. 時間分解測定では, 励起波長を400 nmとし, 時間相関単一光子計数法 (時間間隔: 2.4 ps/ch) を用いた. 全波長領域の蛍光減衰曲線についてグローバル解析を行い, その結果から fluorescence decay-associated spectra (FDAS) を得た.

【結果と考察】 定常吸収・蛍光励起スペクトル 定常吸収スペクトルは光条件を設定せず, 室温で測定したものである (Fig. 2 (a)). 蛍光励起スペクトルは, 685 nm (PSII-Chl), 695 nm (PSII-Chl), 730 nm (PSI-Chl) を観測波長とし, 77 Kで測定した (Fig. 2 (b)-(d)). 蛍光励起スペクトルには, 440 nm, 625 nm, 675 nmにピークが観測され, それぞれChl, PC, APCと帰属された. これらは吸収スペクトル (Fig. 2 (a)) のピークに対応する. 観測波長によらずDARK

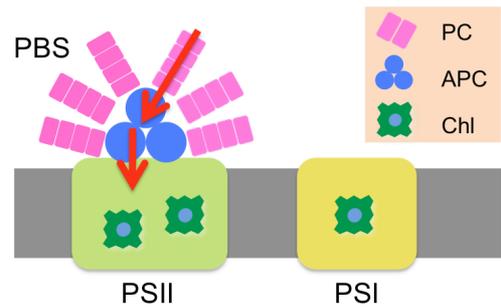


Fig. 1 チラコイド膜の模式図.

とREDではスペクトルが概ね一致しているが、BLUEではPCの吸収領域の強度が顕著に減少している。これは、青色光下でPCからChlへのエネルギー移動効率が低下することを示唆している。

時間分解蛍光スペクトル 励起直後には660 nm, 685 nm, 723 nmにピークが観測され、それぞれ、APC, PSII-Chl, PSI-Chlと帰属された (Fig. 3)。これらのピーク強度は時間とともに減少し、時間後期 (≥ 210 ps) では667 nm, 687 nm, 697 nm, 732 nmの相対強度が増加している。これは、エネルギーの高い色素から低い色素へのエネルギー移動を示している。

PBS領域 (Fig. 3 左) では、DARKとREDのスペクトルが概ね一致しているが、BLUEではAPC領域の蛍光強度が顕著に減少している。特に時間初期 (≤ 37 ps) にはその差が大きく、時間の経過にしたがい差が小さくなる。これは、早い時間領域で起こるPBS内のエネルギー移動過程が光環境による影響を受けていることを示唆する。青色強光下でAPCの蛍光強度が減少している原因として、(1) PCからAPCへのエネルギー移動効率の低下、(2) APCからquencherへのエネルギー移動効率の上昇が考えられる。

Chl領域 (Fig. 3 右) では、210-260 psでのDARK, RED, BLUEのスペクトルがほぼ一致している。これに対し、時間初期 (≤ 85 ps) ではBLUEのPSI-Chlのピーク強度が顕著に減少し、時間後期 (≥ 820 ps) ではBLUEのPSII-Chlのピーク強度が減少している。これは、青色光照射により、PSI-Chlへの速いエネルギー移動の効率が低下したこと、PSII-Chlへの遅いエネルギー移動の効率が低下したことを示唆している。

まとめ 青色強光下では、PBS内でのエネルギー移動、PBSからPSII-Chlへのエネルギー移動、PSIでのChl間エネルギー移動が変化し、APC, PSI-Chl, PSII-Chlの蛍光強度の減少として観測されたと考えられる。

【参考文献】

[1] Diana Kirilovsky, *Photosynth Res*, 93:7-16 (2007).

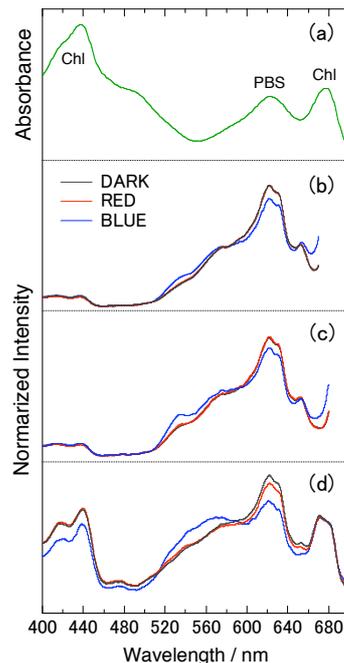


Fig. 2 (a) 定常吸収スペクトル (室温), (b)-(d) 蛍光励起スペクトル (77 K). 観測波長: (b) 685 nm, (c) 695 nm, (d) 730 nm.

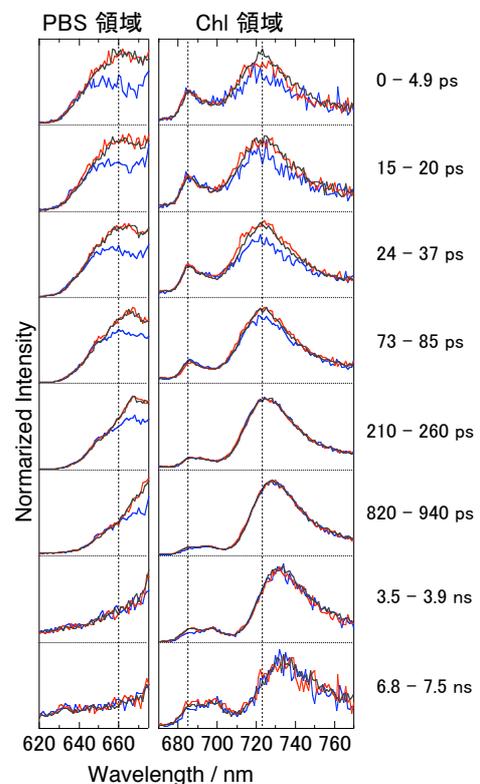


Fig. 3 時間分解蛍光スペクトル. 励起波長 400 nm, 77 K の測定.

(コンボン研・学習院大理) ○外山南美樹・河野淳也

【序】 糖は主要な生体物質の一つであり、タンパク質や脂質と結合した複合体として生体内で重要な生理機能を担っている。例えば、細胞表面に存在する数～十数個の単糖からなる糖鎖は、特定のタンパク質や別の糖鎖と結合することで、他の分子や細胞との物質（情報）のやり取りをする。この現象は、細胞接着や分化、ウイルス感染、抗原抗体反応などの生理機能に深く関わっている。この糖鎖の機能は、糖鎖分子の立体構造や溶媒水分子や他の溶質分子との水素結合により発現する。しかし、タンパク質や DNA に比べて糖鎖の構造は多様で柔軟性に富むため、その立体構造や溶媒和構造を得る方法は未だ確立していない。

我々は、水溶液中の糖鎖の構造を明らかにすることを目指して、糖-水クラスターの構造を調べる実験手法の開発に取り組んでいる。水溶液試料を液体分子線として真空中に導入し、赤外レーザーを照射すると、水溶液中の溶質分子やイオンをそれらの水和クラスター（イオン）として気相中に単離できる。気相単離されたクラスターイオンは質量分析法によってサイズ選別され、水分子数や会合数を調べることができる。本研究では、水溶液中の糖水和物をクラスターイオンとして気相単離し、質量分析法により水和数を選別した。図1に示す3つのアルドヘキソースは OH 基の配座の異なる異性体であり、細胞表面の糖鎖の基本構成単糖である。配座異性体間の水和数の差の有無を調べ、その結果に基づき分子内、分子間の水素結合構造の違いを検証する。

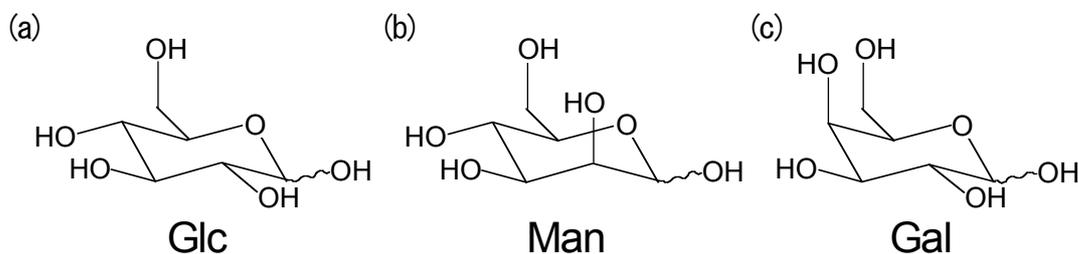


図1 アルドヘキソース配座異性体の立体配置、(a) グルコース、(b) マンノース、(c) ガラクトース。

【実験】 試料溶液として、100 mM のグルコース(Glc)、マンノース(Man)およびガラクトース(Gal)水溶液を調製した。試料溶液をノズル先端のアーチャー($\phi 20 \mu\text{m}$)から 0.2 ml/min で液体分子線として真空中に導入した。ノズルから 0.5-2 mm 下流にナノ秒赤外レーザー(2850 nm, 12 mJ/pulse)を照射後、気相に放出されるイオンをパルス電場で加速して飛行時間型質量分析計で分離、検出した。

【結果】 3つの糖 (M=Glc、Man および Gal)、の水溶液に赤外レーザーを照射して得られる正および負イオンの質量スペクトルを観測した。観測された正イオンは $(M+H_3O)^+(M)_m(H_2O)_n$ および $H_3O^+(H_2O)_n$ に、負イオンは、 $(M+OH)(M)_m(H_2O)_n$ 、 $OH(H_2O)_n$ および $HCO_3^-(H_2O)_n$ に帰属された。これらの正および負イオンの質量スペクトルの $m/z < 360$ の領域をそれぞれ図2の (a) と (b) に示す。図2(a)の $m/z > 180$ では糖分子（分子量 180）1個に H_3O^+ が付加したものに 0~8 個の水分子（分子量 18）が溶媒和したクラスターイオンが観測された。水分子数 (n) に対するイオン強度の分布を各糖分子で比較すると、Glc の場合は $n=0$ から単調に減少するのに対し、Man では $n=1$ で極

大を示した。Gal は水分子数に対してイオン強度はほぼ一定となった。図 2 (b) の $m/z > 180$ では糖分子 1 個に OH が付加したものに水分子が 0~4 個溶媒和したクラスターイオンが観測された。これら OH 付加体においては、Glc と Man は $n=0$ 、Gal は $n=1$ においてイオン強度が極大を示した。以上の結果から、 $(M+H_3O)^+(H_2O)_n$ および $(M+OH)(H_2O)_n$ クラスターイオン内の水分子数は $Glc < Man < Gal$ の順に増加する事が分かった。

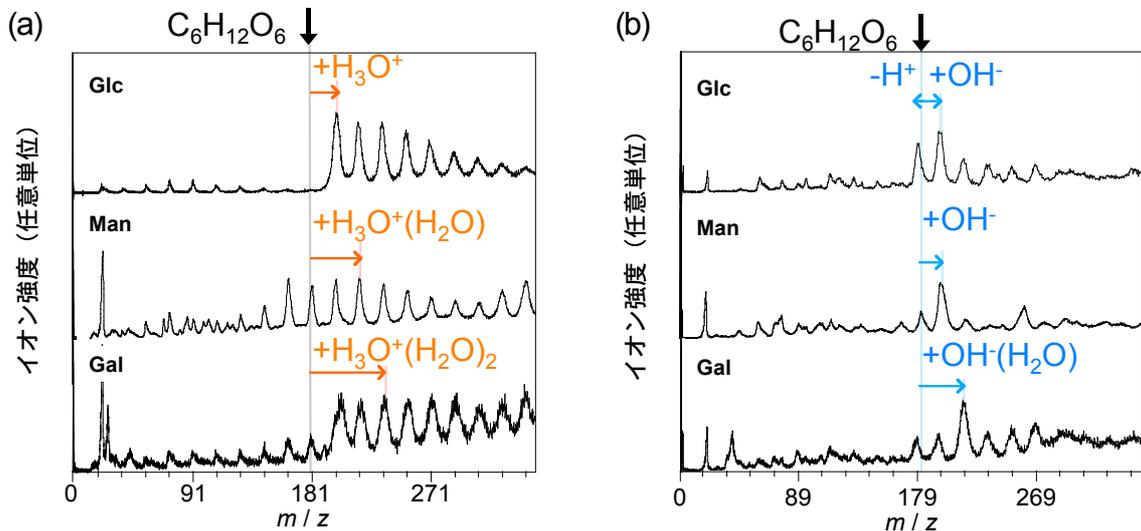
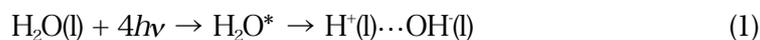


図2 糖水溶液(100 mM)の液体分子線から生成する (a) 正イオンおよび (b) 負イオンの質量スペクトル

【考察】 糖水溶液への赤外レーザー照射による溶液中のクラスターイオン生成過程は、赤外多光子励起による水分子間のプロトン移動とイオン対 ($H_3O^+ \cdots OH$) の生成(式1)¹、溶質糖分子(M)とイオン対の反応による H_3O^+ および OH 付加体の生成 (式2、3) からなる。



その後、水分子に吸収された赤外光の余剰エネルギーにより、溶液中のイオンが液体の分散に伴って気相に放出される¹。この放出過程におけるクラスターイオンからの分子の脱離は、イオン種 (H_3O^+ および OH) と直接結合していない外側の溶媒和分子から起こると予想される。したがって、気相単離されたクラスターイオンの組成は、溶液中の第一溶媒和圏の組成に強く依存していると考えられる。観測されたクラスターイオン、 $(M+H_3O)^+(H_2O)_n$ および $(M+OH)(H_2O)_n$ の水分子数は、 $Glc < Man < Gal$ の順に増加した。一方、3つのアルドヘキソースの OH 基の立体配座を比較すると、 β 面 (図1の六員環上面) のアキシシャル位の OH 基の数は Glc で1個、Man と Gal では2個である。つまり、アキシシャル位の OH 基の数が多いほど、水分子数が増加する。この結果は、糖がこれらアキシシャル位の OH 基、六員環内の O 原子およびアノマー位の OH 基との複数の水素結合でイオン種や水分子との水素結合ネットワークを作るモデルで説明できる。ネットワークに含まれる OH 基の数が多いほど水素結合した水分子はより安定化され、その結果クラスター内の水分子数が増加すると考えられる。

本研究では、気相単離した水和クラスターイオンの質量スペクトル測定により、糖の配座異性体を識別し水和構造の違いが観測できる事が明らかとなった。

[1] N. Toyama, J. Kohno, T. Kondow, Chem. Phys. Lett. 420 (2006) 77.