

トリメチルアミン-*N*-オキシド水溶液の軟 X 線発光スペクトルおよびその偏光依存性(広島大院理<sup>1</sup>, 理研/SPring-8<sup>2</sup>, 山口大院理工<sup>3</sup>, 広島大 QuLiS<sup>4</sup>)○佐々木 優<sup>1,2</sup>, 堀川 裕加<sup>3,2</sup>, 徳島 高<sup>2</sup>, 岡田 和正<sup>1,2</sup>, 大浦 正樹<sup>2</sup>, 相田 美砂子<sup>1,4</sup>Soft X-ray emission spectra of aqueous solutions of trimethylamine-*N*-oxide and their polarization dependence(Hiroshima Univ.<sup>1</sup>; RIKEN/SPring-8<sup>2</sup>; Yamaguchi Univ.<sup>3</sup>; QuLiS, Hiroshima Univ.<sup>4</sup>)○Yuu Sasaki<sup>1,2</sup>, Yuka Horikawa<sup>3,2</sup>, Takashi Tokushima<sup>2</sup>, Kazumasa Okada<sup>1,2</sup>,  
Masaki Oura<sup>2</sup>, Misako Aida<sup>1,4</sup>

## 【序論】

トリメチルアミン-*N*-オキシド (TMAO) はサメなどの海洋生物内の浸透圧調節物質であることが知られているが, TMAO がどのように機能して浸透圧を調節しているのかは未だに不明である。TMAO は水と強く相互作用するため, 浸透圧調節機能には水和構造が関係していると考えられる。そこで, 分子の内殻励起と脱励起から特定の原子周辺の電子構造を知ることができる軟 X 線分光を用いることで, TMAO と水との相互作用により生じる TMAO の電子構造の変化を観測する実験を行った。TMAO の水和構造の知見を得るため, TMAO 水溶液の濃度を変化させ, O 1s 領域の軟 X 線吸収・発光分光測定を行い, 比較のために TMAO との相互作用が小さいと考えられるジクロロメタン溶液に対しても同様の測定を行った。さらに, 溶媒による相互作用の大きさの違いや溶媒和した時の TMAO の軌道の対称性に関する知見を得るため, それぞれの溶媒での偏光依存性の比較を行った。

## 【実験】

実験は SPring-8 の BL17SU で Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜を窓材としたセルに試料溶液を循環させ行った。励起光として  $h\nu = 533$  eV を照射し, LUMO ← O 1s への遷移の後の緩和過程である発光を測定した。濃度依存性測定は TMAO のモル分率  $x = 0, 0.005, 0.011, 0.022, 0.047$  に調製した TMAO 水溶液と  $x = 0.059$  のジクロロメタン溶液を用いた。偏光依存性測定では, 入射光の進行方向に対し 90° で床面に平行な位置に設置された検出器と入射光の偏光のなす角を  $\theta$  とし, 入射光の偏光が垂直の場合は  $\theta = 90^\circ$ , 水平の場合は  $\theta = 0^\circ$  とした。 $h\nu = 533$  eV の水平偏光または垂直偏光した放射光をそれぞれ  $x = 0.020$  の TMAO 水溶液と  $x = 0.067$  のジクロロメタン溶液に照射し, 発光スペクトルの偏光依存性を確認した。発光スペクトルの規格化には, 試料および窓材に含まれる窒素の N 1s 領域での全発光スペクトル強度を用いた。

## 【結果と考察】

図 1 に O 1s 領域での軟 X 線発光スペクトルの濃度変化を示す。TMAO 水溶液では TMAO (HOMO → O 1s) の発光ピークが 525.6 eV に存在する。一方, TMAO ジクロロメタン溶液では 525.8 eV にピークが現れる。このピーク位置のずれは, TMAO と溶媒との相互作用の大きさの違いを反映したものだと考えられる。TMAO ジクロロメタン溶液では 527.1 eV に水溶液にはないピークが観測された。この違いは TMAO を含む溶媒和構造全体の対称性の違い, または溶媒

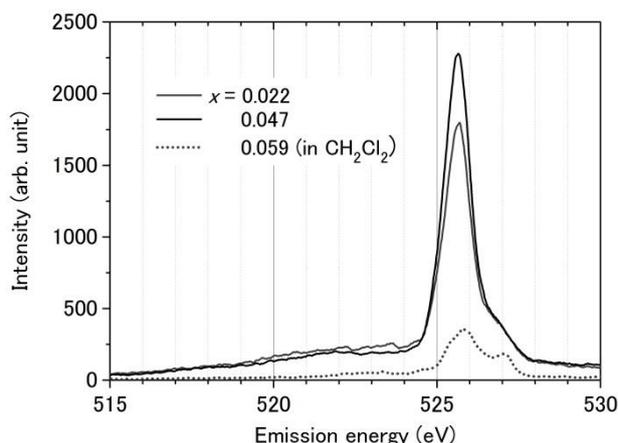


図 1. TMAO 水溶液およびジクロロメタン溶液の軟 X 線発光スペクトルの濃度依存性

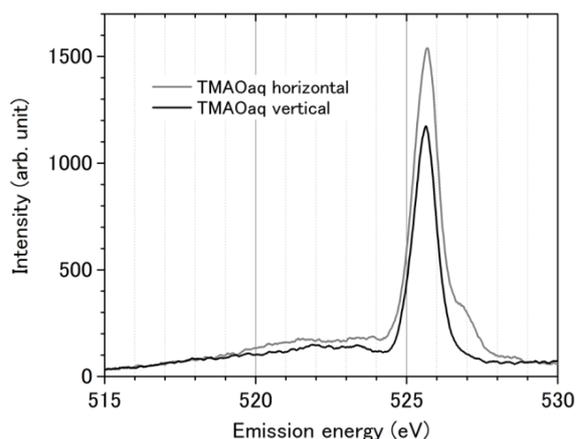


図 2. TMAO 水溶液の軟 X 線発光スペクトルの偏光依存性

和数の異なる別の溶媒和構造があることが原因だと考えた。そこで、それぞれの溶媒中での TMAO の分子軌道の対称性について調べるため、偏光依存性測定を行った。TMAO 水溶液にそれぞれ水平偏光と垂直偏光を照射し、得られたスペクトルを図 2 に示す。発光強度に大きな違いがあるジクロロメタン溶液と水溶液に対し、TMAO の軌道の対称性について考察するために、次式で定義される異方性比  $A$  を求めた[1]。

$$A = \frac{I(90^\circ) - I(0^\circ)}{I(90^\circ) + I(0^\circ)}$$

垂直偏光を照射した時の発光検出強度を  $I(90^\circ)$ 、水平偏光を照射した時の発光検出強度を  $I(0^\circ)$  とした。そして、ジクロロメタン溶液の 525.8 eV および 527.1 eV のピークの異方性比  $A$ 、水溶液の 525.6 eV におけるピークの異方性比  $A$  を比較した。異方性比  $A$  を求める際、TMAO 水溶液に対して CLS 解析を行った[2]。CLS 解析は多成分の実測スペクトルから各成分スペクトルを抽出する解析法で、解析の結果、水和した TMAO を 1 成分とみなして解析を行うことが妥当だと分かった。TMAO 水溶液と純水の実測スペクトルから水和した TMAO の発光スペクトルを得た後、各偏光入射光に対する水和した TMAO スペクトルから異方性比  $A$  を求めた。

ジクロロメタン溶液の 525.8 eV と 527.1 eV の 2 本のピークの異方性比  $A$  はほぼ同じ値であることから、同じ軌道 (HOMO) からの遷移に対応するピークであると判断できる。このことから、ジクロロメタン溶液では、TMAO の溶媒和構造が 2 つあり、それぞれの溶媒和構造に対する発光エネルギーが異なるために 2 本のピークとして観測されたと解釈できる。水溶液の 525.6 eV のピークに関しては、ジクロロメタン溶液における 2 本のピークの異方性比  $A$  と同様に負の値をとることから、同じ分子軌道 (HOMO) からの遷移に対応するピークであることが確認できる。したがって、水溶液中ではある 1 つの水和構造が特に安定であると結論づけられる。

[1] J. Forsberg et al., Phys. Rev. B. **79**, 132203 (2009).

[2] Y. Sasaki, Y. Horikawa, T. Tokushima, K. Okada, M. Oura, M. Aida, 第 31 回化学反応討論会, 1P22, 札幌 (2015 年 6 月).