

酸素分子の A-band 吸収スペクトルにおける外部気体の影響

(東工大院・理工) ○東海林 敦士, 柏原 航, 秀森 丈寛, 渋谷 一彦, 河合 明雄

Foreign gas effect on A-band absorption spectrum of molecular oxygen

(Tokyo Tech) ○Atsushi Shoji, Wataru Kashihara, Takehiro Hidemori,

Kazuhiko Shibuya, and Akio Kawai

【序】 酸素分子の励起状態のうち、 $b^1\Sigma_g^+$ は一重項酸素とよばれる活性酸素の一種である。酸素分子の吸収バンドのうち、 $b^1\Sigma_g^+(v' = 0) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v'' = 0)$ という遷移は A-band とよばれている。A-band は、 $\Delta S = 0$, $g \leftrightarrow u$, $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ という電気双極子遷移の選択則を満たさないため、禁制遷移である。しかし、酸素分子は周囲の酸素分子と衝突することで禁制が緩み、光吸収量が増加したり、2分子同時励起を引き起こしたりすることが知られている[1]。この遷移は衝突誘起吸収とよばれ、そのメカニズムの詳細はまだ明らかになっていない。また、酸素以外の分子と衝突することでも衝突誘起吸収が起こると示唆されているが、気相中における実験データ、及び定量的な結果が不十分である。本研究では酸素の単分子遷移であり、比較的光吸収量が多い A-band について着目し、衝突誘起吸収のメカニズムを定量的に考察することを目的とする。酸素と外部気体を混合し、A-band の吸収スペクトルを高圧条件で測定した。得られた結果から A-band の積分強度の O_2 および外部気体の数密度依存性を調べた。

【実験】 気体試料を光路長 100 cm のステンレス製の高圧セルに封入し、0~100 atm の範囲で試料の圧力を変化させた。 O_2 ガスは純度 99.9%以上である。外部気体 M には N_2 , Ar, CO_2 , Kr, Xeを用いた。光源にはハロゲンランプを使用し、分光器 (StellarNet, EPP2000, 1.5 nm resolution) に通した後、CCD で検出して吸収スペクトルを得た。

【結果と考察】 Fig.1 は A-band の吸収スペクトルであり、(a)は O_2 のみ、(b)は O_2 とXeの混合気体、(c)は(a)と(b)の差スペクトルを示している。いずれも O_2 の分圧は 60 atm である。 O_2 /Xe混合気体では純 O_2 と比べて光吸収量が増加すると共に、ブロードニングを起こしてスペクトル線形が変化している。また差スペクトルにはわずかに O_2 の回転構造の痕跡が見られた。Fig.2 は純 O_2 と O_2 /M混合気体の O_2 数密度に対する A-band の積分強度の変化を示している。混合気体の濃度比は全て $n(M)/n(O_2) = 0.28$ である。 O_2 にXeを混合したときのみ、光吸収量が顕著に増大している。

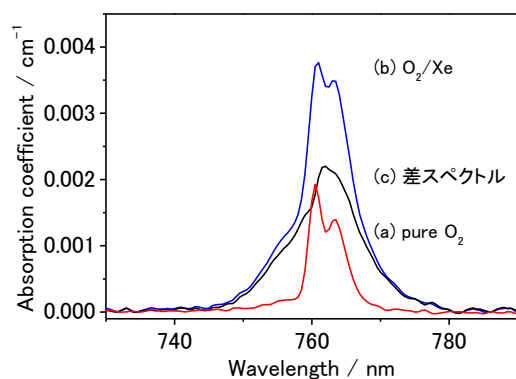


Fig.1 A-band の吸収スペクトル
 (a) pure O_2 (60 atm)
 (b) O_2 (60 atm)/Xe(30 atm)
 (c) (a)と(b)の差スペクトル

Fig.2 で純O₂の積分強度 $S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ はO₂の数密度 $n(\text{O}_2)$ に対して2次関数的に増加している。 $S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ と $n(\text{O}_2)$ は以下の関係にあることが知られている[2].

$$S_{\text{total}}^{\text{O}_2} = S_{\text{O}_2} n(\text{O}_2) + S_{\text{O}_2-\text{O}_2} \{n(\text{O}_2)\}^2 \quad (1)$$

ここで S_{O_2} は磁気双極子による単分子の遷移, $S_{\text{O}_2-\text{O}_2}$ はO₂に他のO₂が衝突することで誘起された遷移の係数を表す. Fig.2 に式(1)をフィットし, これらの係数を決定したところ, 文献値と同程度の値が得られた.

次に, O₂/Xe混合気体の積分強度 $S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}}$ のO₂数密度依存性は, (1)式の $S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ にXeの効果の項を加えた以下の式で書けると仮定した.

$$S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} = S_{\text{total}}^{\text{O}_2} + S_{\text{O}_2-\text{Xe}} n(\text{O}_2) n(\text{Xe}) \quad (2)$$

ここで, $S_{\text{O}_2-\text{Xe}}$ はO₂とXeの衝突によって誘起された遷移の係数を表す. 式(2)の仮定の妥当性を検討するために, $S_{\text{O}_2-\text{Xe}}$ を2つの方法で決定した. まず Fig.2 で $n(\text{Xe})/n(\text{O}_2)$ は一定なので, 式(2)を変形して得られる式(3)より, $S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} - S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ は $n(\text{O}_2)$ の2乗に比例する.

$$S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} - S_{\text{total}}^{\text{O}_2} = S_{\text{O}_2-\text{Xe}} \frac{n(\text{Xe})}{n(\text{O}_2)} \times \{n(\text{O}_2)\}^2 \quad (3)$$

Fig.3 に各積分強度のO₂数密度依存性を示した.

$S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} - S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ は $n(\text{O}_2)$ の2乗に比例しているのので, 式(3)でフィットし, $S_{\text{O}_2-\text{Xe}}$ を決定した. また, 式(2)で $n(\text{O}_2)$ の数密度が一定ならば, $S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} - S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ はXeの数密度に比例する. Fig.4 に $S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} - S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ のXe数密度依存性を示した. いずれもO₂の分圧は60 atmである.

$S_{\text{total}}^{\text{O}_2/\text{Xe}} - S_{\text{total}}^{\text{O}_2}$ がXeの数密度に対して比例しているのので式(2)を用いて $S_{\text{O}_2-\text{Xe}}$ を求めたところ, Fig.3 から得られたものと一致した. これより式(2)の仮定が妥当であると結論した.

以上より, 酸素の A-band はO₂に対して他のO₂やXeが衝突することで, 光吸収量が増加することを見出した. また, $S_{\text{O}_2-\text{O}_2}$ と $S_{\text{O}_2-\text{Xe}}$ を比較することで, 衝突誘起吸収の効果はO₂と比べてXeの方が約15倍大きいと見積もった. 衝突誘起吸収は酸素分子に他の分子が衝突することでO₂の電子雲がゆがみ, 遷移モーメントが誘起されることで起こると考えられている. Xeは今回用いた外部気体の中で最も分極率が大きく, O₂との間の分散力が大きくなり, 他の分子と比べて電子雲をゆがめる効果が大きいと考えられる. また, O₂同士は電子スピンによる磁気モーメントの相互作用が衝突誘起吸収に寄与していると考えている.

[1] T. Hidemori et al. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2032

[2] H. Tran et al. *J. Geophys. Res.* **2006** *111*, D15210

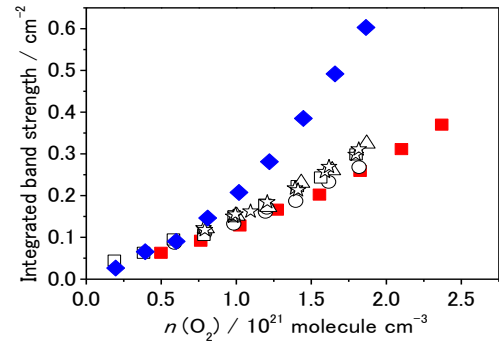


Fig.2 純O₂(■)と混合気体O₂/MのO₂数密度依存性(M = N₂(○), Ar(□), CO₂(△), Kr(☆), Xe(◆))
混合比は $n(\text{M})/n(\text{O}_2) = 0.28$

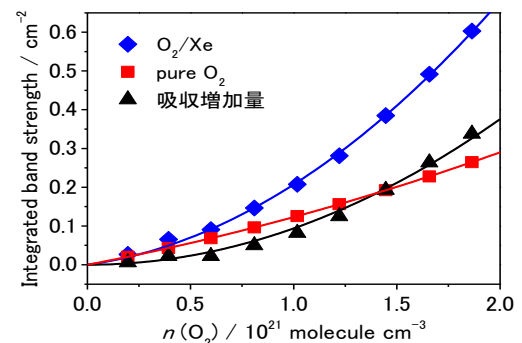


Fig.3 純O₂, O₂/Xe, 及び光吸収増加量の積分強度のO₂数密度依存性

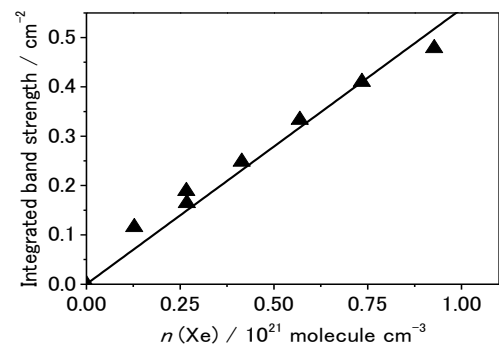


Fig.4 光吸収増加量のXe数密度依存性
 $P_{\text{O}_2} = 60 \text{ atm}, P_{\text{Xe}} = 0 \sim 30 \text{ atm}$

1P022

大質量星形成領域 Sgr B2(M)での HOCO ラジカルの探査

(東京理科大学¹, 日本大学², 上智大学³, 群馬大学⁴, 国立交通大学⁵)

○安部 凜¹, 宮崎 彩音¹, 小山 貴裕¹, 荒木 光典¹, 高野 秀路²,
久世 信彦³, 住吉 吉英⁴, 築山 光一¹, 遠藤 泰樹⁵

A search for the HOCO radical in the massive star-forming region Sgr B2(M)

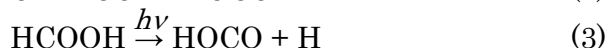
(Tokyo Univ. of Science,¹ Nihon Univ.,² Sophia Univ.,³
Gunma Univ.,⁴ National Chiao Tung Univ.⁵)

○Rin Abe,¹ Ayane Miyazaki,¹ Takahiro Oyama,¹ Mitsunori Araki,¹ Shuro Takano,²
Nobuhiko Kuze,³ Yoshihiro Sumiyoshi,⁴ Koichi Tsukiyama,¹ Yasuki Endo⁵

【序】アミノ酸は生命を構成するのに欠かせない化学物質である。その中でもグリシンは最も単純なアミノ酸であり、それを星間空間で発見することは、生物の起源に迫ることにつながる。しかし、グリシンのような大きな分子は回転遷移の強度が弱くなるので、星間空間での直接観測は簡単ではない。そこで、グリシン探査の前段階として、前駆体の検出が注目を集めている。星間空間でのグリシンの生成過程の一つに、星間塵表面での HOCO ラジカルとアミノメチルラジカル(CH₂NH₂)の反応がある¹。



ここで CH₂NH₂ は、星間空間でのシアン化水素への3段階水素付加反応によって生じ、HOCO ラジカルは星間空間の塵表面上でヒドロキシルラジカル(OH)と一酸化炭素(CO)の反応や、ギ酸(HCOOH)の分解で生じると考えられる¹。



しかし、CH₂NH₂ については実験室での純回転遷移の観測報告がなく、星間空間での観測は行われていない。一方、我々は近年、HOCO ラジカルについて実験室での回転遷移の観測を行い、超微細構造定数を含めた分子定数を高精度で決定した²。これにより、遷移周波数の高精度な予想が可能になった。そこで本研究では、星間空間での HOCO ラジカルの検出を目指して観測を行った。

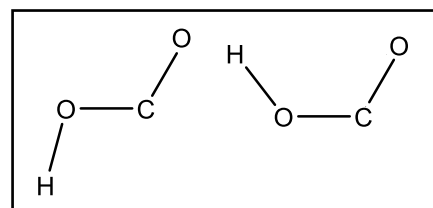


図 1. HOCO の構造

左が *trans* 体、右が *cis* 体

HOCO ラジカルは二つの構造異性体を持ち、*trans* 体が安定状態であり、*cis* 体が準安定状態である(図 1)。また、双極子モーメント μ_a はそれぞれ 2.6 D、1.3 D で、*trans* 体の方が大きい値を持つ²。そこで、今回は *trans* 体を観測分子に選んだ。観測領域は、銀河中心領域にあり、多くの分子が多量に存在する大質量星形成領域 Sgr B2(M)とした。

【観測】国立天文台野辺山宇宙電波観測所の 45 m ミリ波望遠鏡を用いて、Sgr B2(M) (17^h47^m20.3^s, -28°23'07.3") に対して、2016 年 4 月 9 ~ 11 日に 3 mm 帯 (87.5-91.5、99.6-103.6 GHz)、5 月 23 ~ 24 日に 7 mm 帯 (42.5-45.5 GHz) で観測を行った。分光計に

はデジタル型の電波分光計(SAM45)を、受信機には 3 mm 帯で両偏波同時受信の SIS 素子を用いたものを、7 mm 帯で冷却 HEMT アンプを用いたものをそれぞれ使用した。ビーム幅は、それぞれ $18.''2 \pm 0.1$ 、 $38.''7 \pm 0.1$ であった。実質的な積算時間(総 ON 点時間)は 3 mm 帯が約 4 時間、7 mm 帯が約 1 時間である。

【結果と考察】図 2 に観測結果を示す。今回、HOCO の $N = 2_{02}-1_{01}$ 、 $4_{04}-3_{03}$ の観測を試みたが、この領域で明らかなピークは検出できなかった。HOCO の電子基底状態は $^2A'$ であり、回転遷移は不対電子と水素の核スピンによる微細、超微細構造を持つ。しかし、Sgr B2(M) では分子雲内の運動により一般的に線幅が太くなるので、核スピンによる分裂は観測されないと考えられる。

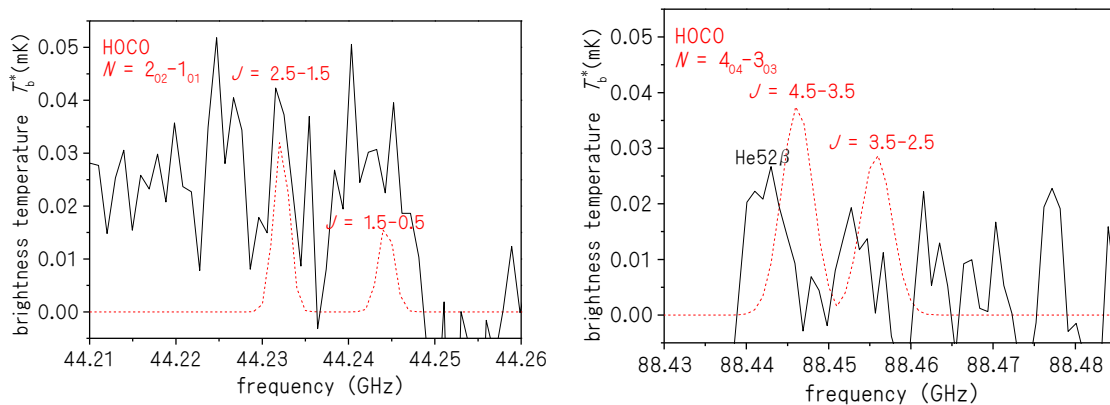


図 2. HOCO の予測される強度(破線)と実測のスペクトル(実線)

左が 44 GHz 帯、右が 88 GHz 帯、He52 β はヘリウムの再結合線である

ノイズの二乗平均平方根(root mean square, RMS)は、44 GHz 帯と 88 GHz 帯でそれぞれ、23.8、5.2 mK となった。そこで、88 GHz 領域での RMS から回転ダイヤグラム法³を用いて HOCO ラジカルの柱密度の上限値を $9.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ と算出した。その際、回転温度は双極子モーメントに近い HOCO⁺の Sgr B2 での報告値、12.3 K に固定し³、ピークの検出には最低でも S/N=3 を必要とすると仮定した。この柱密度から予想されるラインの強度を図 2 に破線で示す。(1)式の反応過程がグリシン生成の主な経路と仮定した場合、HOCO ラジカルはグリシンと同程度、星間空間に存在すると予想される¹。これより Sgr B2(M)でのグリシンの柱密度の上限値も $\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度だと推測される。表 1 にこれまでに報告されている星間空間でのグリシンの柱密度の上限値を示す。今回求めた値は、これらより 1、2 桁小さくなった。また、Sgr B2(M)でのグリシンの上限値の報告は今回が初である。

表 1. これまでに報告されたグリシンの柱密度の上限値⁵⁻⁸

Objects	Upper limits	
Sgr B2(N)	$2.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	[1] D. E. Woon <i>et al.</i> , <i>ApJ</i> . 571 , L177 (2002).
L1544	$1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	[2] T. Oyama <i>et al.</i> , <i>J. Chem. Phys.</i> 134 , 174303 (2011).
Sgr B2(N-LMH)	$4.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	[3] B. E. Turner <i>et al.</i> , <i>ApJS</i> . 76 , 617 (1991).
Sgr B2(LMH)	$3.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	[4] A. Belloche <i>et al.</i> , <i>A&A</i> 482 , 179 (2008).
Sgr B2(OH)	$7.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$	[5] P. A. Jones <i>et al.</i> , <i>MNRAS</i> . 374 , 579 (2007).
		[6] Y. J. Kuan <i>et al.</i> , <i>ApJS</i> . 593 , 848 (2003).
		[7] M. R. Cunningham <i>et al.</i> , <i>MNRAS</i> . 376 , 1201 (2007).
		[8] R. D. Brown <i>et al.</i> , <i>MNRAS</i> . 186 , 5 (1979).

1P023

超臨界アンモニアのゆらぎ構造と水素結合性の寄与

(千葉大院・融合科学) ○後藤 サユリ, 澁田 諭, 森田 剛, 西川 恵子

The Density Fluctuation of Supercritical Ammonia and the Effect of Hydrogen Bonding

(Chiba Univ.) ○Sayuri Goto, Satoshi Shibuta, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa

【緒言】超臨界流体は、数十～数百 Å オーダーの様々な大きさのクラスターが生成と消滅を絶えず繰り返し、分子分布に大きな不均一性が生じている。この不均一性の度合いは「ゆらぎ」というパラメータにより定量化することができる。

これまでの研究により、様々な超臨界流体のゆらぎを決定したところ、水を始めとする水素結合性分子では特異的なゆらぎ挙動を示すことが明らかとなった^{1,2)}。このことから、超臨界流体の水素結合とゆらぎには関連性があることが予想される。しかしながら、液体や固体状態における水素結合の効果に関しては、これまで自己拡散係数などから水素結合性分子の特異性が明らかにされてきた³⁾のに対し、超臨界流体の水素結合に関しては、その存在さえも未だ議論の最中である。ゆらぎはファンデルワールス相互作用や双極子相互作用を有する分子間で差が現れないパラメータであるという過去の報告から、水素結合性分子の特異的な挙動が持つ意義を考察することは、未だ研究例の少ない超臨界流体の水素結合の効果に関する暗雲を晴らす足がかりとして非常に意義のある研究であると考えられる。

本研究では、超臨界アンモニアのゆらぎ構造を新たに取り上げ、N-H-N という水素結合の形態が及ぼすゆらぎ挙動について議論する。また、アンモニアを含めた複数の水素結合性分子のゆらぎを比較し、超臨界流体のゆらぎ構造に与える水素結合の効果を実験的に議論する。

【実験】超臨界アンモニアのゆらぎを決定するために、小角 X 線散乱 (SAXS) 実験が必要である。SAXS 実験で得られた散乱プロファイルに Ornstein-Zernike プロットを適用し、直線近似を行うことで散乱角ゼロの散乱強度を決定する。これを密度で規格化することで密度ゆらぎが導出される。SAXS 実験には、当研究室が保有する小角 X 線散乱装置を用いる。実験に際し、サンプルセルとして X 線が通るダイヤモンド窓のついたステンレス製の耐圧容器を自作した。(図 1)

現在、自作のサンプルセルを用いた超臨界 CO₂ の予備実験を行い、耐圧・耐熱性能の確認や小角 X 線散乱装置の調整を行っているところである。予備実験により、得られた散乱プロファイルから算出した密度ゆらぎが状態方程式を用いて算出された密度ゆらぎとほぼ一致する結果となることが確認された。この予備実験をもとに、アンモニアの臨界点 ($T_c: 405.4 \text{ K}$, $P_c: 11.33 \text{ MPa}$) を基準として、温度は $T/T_c=1.02$ となる温度、圧力条件は 11.33 MPa をはさんだ範囲で実験を行う。

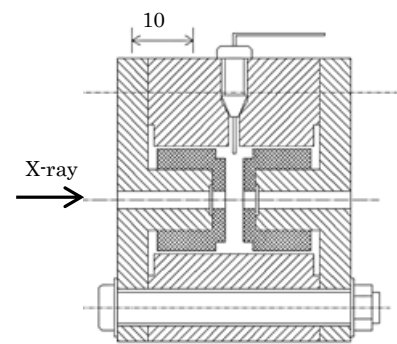


図 1 サンプルセル

【結果・考察】状態方程式を用いて熱力学量を算出し、その値から密度ゆらぎを算出した結果を図 1 に示す。温度条件は、臨界温度 T_c に対しそれぞれ $T/T_c=1.02$ となる温度である。この結果から、すべての分子に共通して、ゆらぎは $\rho/\rho_c=1$ 付近における極大を示すことが分かる。また、 CO_2 , C_2H_4 , CHF_3 , ベンゼンはそれぞれファンデルワールス相互作用や双極子相互作用, π - π スタッキングなど分子間に働く相互作用の種類が異なるのにも関わらずゆらぎの挙動がほぼ一致することが分かる。このようにゆらぎによって分子構造を普遍的に評価できる分子群はファンデルワールス流体と呼ばれ、先行研究によりこのゆらぎの普遍性については実験的にも明らかにされている⁴⁻⁶⁾。一方、水素結合性分子である水, MeOH , NH_3 のゆらぎは、ファンデルワールス流体と最大値が大きく異なっている。

この水素結合性分子の特異的な挙動について考察するために、図 2 に示した各分子のゆらぎの最大値を図 3 に赤点で示した。また、この特異性と水素結合との関連性を議論するため、ハンセン溶解度パラメータの水素結合項 δ_H^2 ⁷⁾ を図 3 に青点で示した。ハンセン溶解度パラメータは、凝集エネルギーを物質の分子間力と関連づけるヒルデブランドの溶解度パラメータ⁸⁾を 3 つの寄与に分解したもので、London 分散力、双極子間力、水素結合力を定量的に扱うことができる。

このパラメータには温度依存性・圧力依存性があるが、図 3 に示したものはゆらぎが最大となる点における温度・圧力条件によって補正を加えた値である。超臨界流体の水素結合度の評価として液体状態に適用されるパラメータを用いることは議論を要するが、図 3 の結果から、密度ゆらぎとハンセン溶解度パラメータの水素結合項が半定量的に一致することが明らかとなった。このことから、超臨界流体の分子分散状態には水素結合の効果が大きく寄与すると言え、超臨界状態においてもなお水素結合が存在することが示唆される。

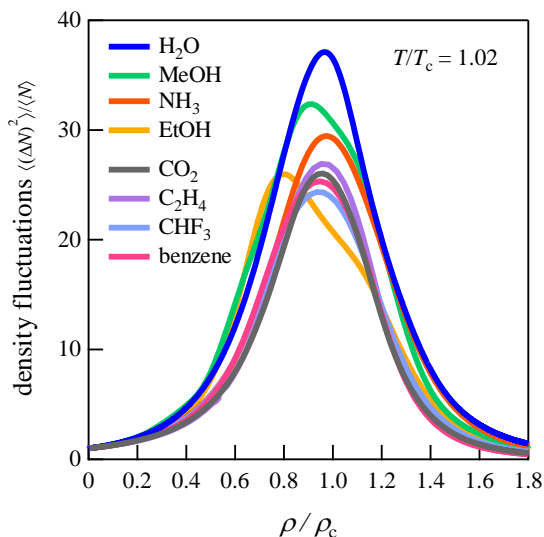


図 2 各種超臨界流体の密度ゆらぎ

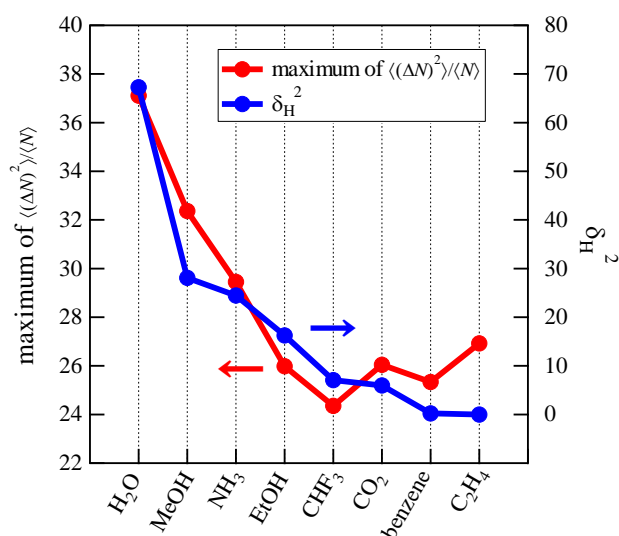


図 3 密度ゆらぎの最大値とハンセン溶解度パラメータの関連性

- 1) T. Morita, K. Kusano, H. Ochiai, K. Saitow, K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, No. 9, 4203.
- 2) K. Nishikawa, K. Kusano, A. Arai, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, 1341.
- 3) M. A. Ricci, C. Andreani, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, No. 19, 7650.
- 4) K. Nishikawa H. Ochiai, K. Saitow, T. Morita, *Chem. Phys.*, **2003**, 286, 421
- 5) K. Nishikawa and T. Morita, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 316, 238
- 6) A. Arai T. Morita, K. Nishikawa, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119, No. 3, 15
- 7) C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, 2nd ed.; CRC Press, **2007**.
- 8) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd ed.; Dover Publications Inc, **1950**

真空中で蒸発冷却された液滴の温度測定

(九大院理) ○安東航太, 荒川雅, 寺寄亨

Spectroscopic thermometry of a liquid droplet evaporatively cooled in a vacuum

(Kyushu University) ○Kota Ando, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

【序】 真空中への液体導入により、近年、水和電子の光電子分光や液体水分子の X 線吸収分光が可能となり、高精度な気相分析手段を液相化学に適用する機運が高まっている。また、真空中でのみ生成が可能な物質を液相に導入して結晶化するなど、物質合成の新たなアプローチとしても注目されている。真空中の液体は、蒸発に伴う冷却効果（蒸発冷却）で速やかに温度が低下する。例えば純水の場合には、蒸気圧が比較的高いため蒸発冷却効果が大きく、直径 60 μm の水液滴がおよそ 10 ms で凍結する。一方で、水よりも蒸気圧が 2 桁ほど低いエチレングリコール (EG) では、イオントラップを用いた液滴の観察実験から、数十秒にわたり真空中でも液相を保持していることが見だされた[1]。その際、蒸発冷却効果は室温からの熱輻射など比較的小さな加熱効果と拮抗し、温度が一定に保たれることが示唆された。蒸発冷却を受ける液滴の温度は、液体の蒸発速度と蒸発エンタルピー、熱容量より見積もることができるが、液体の種類や状況に応じた正しい補正を計算中に組み込むことは容易ではなく、温度の正確な見積もりは測定によるほかない。液体に直接接触することのできない真空中では、分光法による間接的な温度測定が手段の一つである。これまでラマン分光法により真空中の水液滴の温度を測定した例が報告されている[2]が、これはスペクトル中の O-H 伸縮バンドに温度依存性があることを利用している。水と同様に OH 基をもつ EG であれば、同様の温度測定が可能であると考えられる。本研究では光学セル中の EG のラマンスペクトルを測定して温度依存性を捉え、真空中にトラップした液滴の温度測定への応用を試みた。

【実験】 ラマンスペクトルの測定は、乾燥窒素を満たしたアクリル製ハウジングに液体試料の入った光学セル（光路長 10 mm）を静置して行った。乾燥窒素の配管を液体窒素で冷却したエタノールに浸し、一定流量 (3 atm L min⁻¹) の冷却された乾燥窒素をハウジング中に流して液体試料を冷却する構造とした。EG の温度測定には熱電対を用い、測定誤差は ± 1 K 以下であった。励起用の連続レーザー光 (532.4 nm, 215 mW) はハウジングの壁面に開けた直径 3 mm の穴を通して導入した。レーザー導入部と垂直な壁面に開けた直径 13 mm の穴を通過したラマン散乱光を F 値 2.6 のレンズで集光し、ノッチフィルターで励起光を除去した後に分光器に取り込んでラマンスペクトルを得た。分光器の波数分解能はおよそ 60 cm⁻¹ であった。また、信号の積分時間は 1 秒、積算回数は 10 回とした。

【結果と考察】 まず、EG のラマンスペクトルを測定し、870、1060、1270、1450、2930、3350 cm^{-1} を中心波数とする 6 本のバンドを確認した。レーザー出力の不安定性によるスペクトルの強度揺らぎを補正するために、100–4000 cm^{-1} までの積分強度が各測定で同じになるように規格化し、259–292 K の範囲でスペクトルの温度依存性を観察した。全てのバンドは温度に依存して強度が増加、または減少する傾向にあったが、OH 基の伸縮振動に由来する 3350 cm^{-1} のバンドのみ図 1 に示すようなピーク位置のシフトが見られた。ピークシフトは、3380 cm^{-1} 付近の波数を境界に、高温ほど低波数側 (3070–3380 cm^{-1}) の強度が減少し、高波数側 (3380–3700 cm^{-1}) の強度が増大する挙動として現れた。そこで、高波数側と低波数側の積分強度比 Σ_L/Σ_H を各温度で計算し、その対数値を温度の逆数に対してプロットしたところ、良い線形性が得られた。これは OH 基の伸縮振動に 2 状態が存在し、その占有比がボルツマン分布に従って温度変化していると捉えることができる。以上の結果より、EG のラマンスペクトルから温度の測定が可能であることを示した。

次に真空中にトラップした直径 40–60 μm の EG 液滴のラマンスペクトルの測定を試みた。しかし、真空中にトラップした液滴は直径およそ 1 mm の空間で 3 次元的な周期運動を繰り返しており、スポット径 100 μm まで集光したレーザーを照射することは容易ではなかった。そこで、液滴が静止する大気中のトラップでレーザーを照射し、ラマンスペクトルを測定した。その際、液滴からの Mie 散乱がラマン散乱光と同時に分光器に入射し、ノッチフィルターでも励起光を完全には除去できず、図 3 のように比較的強いベースラインが検出された。今後、真空中でも液滴を静止させ、かつスペクトルのベースラインを補正する方法を検討する必要があると考えている。

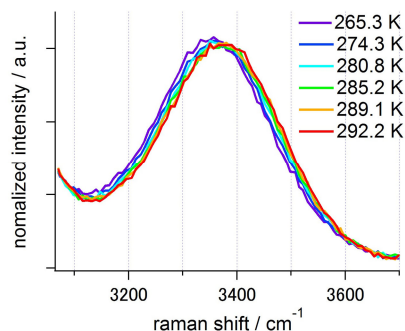


図 1. エチレングリコールのラマンスペクトル中に現れる O–H 伸縮バンドの温度変化

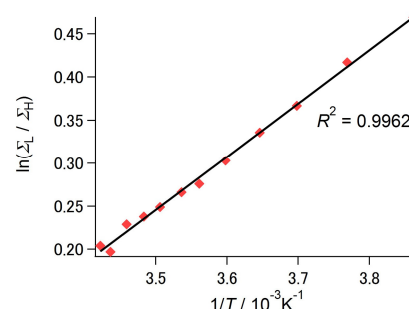


図 2. 高波数側と低波数側の積分強度比 Σ_L/Σ_H の対数値を温度 T の逆数に対してプロットした図

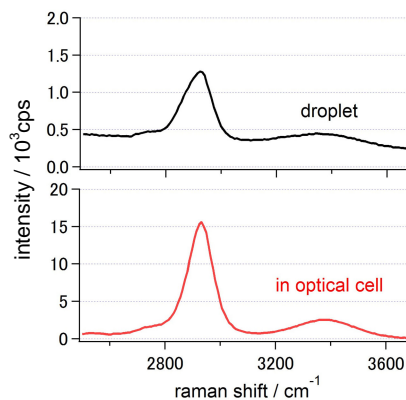


図 3. 液滴と光学セルに入れた試料とのラマンスペクトルの比較

[1] Kota Ando, Masashi Arakawa, and Akira Terasaki, *Chem. Lett.*, doi:10.1246/cl.160381, in press

[2] J. D. Smith, C. D. Cappa, W. S. Drisdell, R. C. Cohen, and R. J. Saykally, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12892

広帯域分光法によるテトラフェニルホウ酸イオンの水和水の

動的挙動に関する研究

奈良 隆史¹、太田 薫²、富永 圭介^{1,2}

1. 神戸大院・理、2. 神戸大・分子フォト

Dynamics of Hydration Water Around Tetraphenyl Borate ion by Broadband Spectroscopy

Takafumi Nara¹, Kaoru Ohta², Keisuke Tominaga^{1,2}

1. Graduate School of Science, Kobe University, Kobe, Japan.

2. Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Kobe, Japan

【序論】水は他の液体で見られない多くの熱力学的・動的な特異性を示す。水は水分子間の水素結合により四面体構造をとることができ、水中では三次元的な水素結合ネットワークを形成する。このネットワークの構造揺らぎや、水素結合の生成・解裂のダイナミクスによる集団運動が、水のダイナミクスの特異性の原因である。この水のダイナミクスは、マイクロ波領域から中赤外領域にわたる広い周波数領域において、水素結合が関連する特徴的な運動成分を持つ。一方で物質が水に溶解すると、水-溶質間の相互作用が生じるため、溶質周囲での水の振る舞いはバルクと異なったものになる。特に、疎水性物質の周囲では水分子は分子間水素結合によるかご状構造、ないしクラストレート構造を形成しているといわれており、タンパク質の立体構造の安定性や水溶液中での有機反応はこの疎水基周囲での水和水構造と密接な関係がある。したがって、疎水性物質の水和は生体系においても極めて重要であり、生体内での反応やタンパク質の機能発現などを理解するためには疎水基周囲の水に関する詳細な知見が必要である。



図 1. TPB⁻の構造

これまで疎水性水和について様々な研究が行われてきたが、その水和水構造の微視的描像に関する統一的な見解は得られていない。水は広い周波数領域にわたり、それぞれの周波数領域に対応する特徴的な運動成分をもつため、広い周波数領域で精密な分光測定を行うことが必要である。本研究では、疎水基であるベンゼン環を4つ持ち、疎水性水和をした水分子のダイナミクスを観測するのに適していると考えられる、テトラフェニルホウ酸イオン(TPB⁻)を溶質として選び、低濃度でのTPB⁻周辺における水和水構造およびそのダイナミクスを広帯域分光法により調べた。

【実験】テトラフェニルホウ酸ナトリウム(NaTPB)水溶液を50, 100, 200, 400 mMの濃度に調整した。本研究では200 MHzから4000 cm⁻¹における周波数領域で分光測定を行った。マイクロ波領域(200 MHzから20 GHz)ではベクトルネットワークアナライザーを用いて複素誘電率スペクトル測定を行い、水分子の集団的な回転緩和を調べた。サブテラヘルツ(THz)領域とTHz領域(3 cm⁻¹から100 cm⁻¹)では時間領域分光法により水素結合ネットワークの構造揺らぎを調べた。そして、遠赤外領域(30 cm⁻¹から700 cm⁻¹)では透過型FT-IR測定で水分子の分子間振動とライブラレーション

運動を、中赤外領域(600 cm⁻¹ から 4000 cm⁻¹)では減衰全反射(ATR)型 FT-IR 測定によって分子内振動をそれぞれ調べた。また、これらの測定と合わせて溶液の密度と粘度についても測定を行った。さらに比較のため塩化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウムについても同じ濃度で各測定を行った。

【結果】 図 2 に本研究で得られた複素誘電率スペクトルを示す。純水のマイクロ波領域から THz 領域の複素誘電率スペクトルは回転緩和に由来する遅い Debye 緩和、水素結合の揺らぎに由来する速い Debye 緩和、そして分子間伸縮振動に由来する減衰振動の寄与からなる。水溶液ではさらに水和水の寄与が加わる。TPB⁻は球対称なイオンであるため、このスペクトルに TPB⁻は寄与しない。このスペクトルを解析するためには3つの Debye 緩和、減衰振動、イオン伝導率の6つの成分が必要であることが分かった(式(1))。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \sum_{j=1}^3 \frac{\Delta\epsilon_j}{1+i\omega\tau_j} + \frac{A_s}{\omega_s^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_s} + i\frac{\kappa}{\omega\epsilon_0} + \epsilon_{\text{inf}} \quad (1)$$

線形解析から、NaTPB 水溶液にはバルク水に由来すると考えられる緩和成分のほかに 15 ps と数 100 ~ 1000 ps の長い時間スケールで緩和する Debye 型緩和成分が含まれ、NaTPB 以外のサンプルに対する解析結果との比較から前者は TPB⁻周囲の水和水に由来することが示唆された。後者は先行研究[1,2]からイオンペアに由来する緩和であると考えられる。

中赤外領域では OH 伸縮振動を観測した。OH 伸縮振動バンドの低周波側には強く水素結合した水分子が寄与し、高周波数側には弱く水素結合した水分子がそれぞれ寄与する。このスペクトルから水和水に関する知見を得るため、溶質による溶液の密度変化を補正し純水との差スペクトルをとった。その結果 TPB⁻周辺では単原子イオンよりも強い水素結合が形成されていることが示唆された。また、差スペクトルでは、非常に弱く水素結合した水分子も観測された。

以上のように中赤外領域での測定から水素結合をほとんどしていないフリーな OH 基が存在していることが示唆され、一方、誘電緩和は遅くなった。発表ではこれらを踏まえ、TPB⁻周囲の水和水について、統一的な水和水構造のダイナミクスについて議論する。

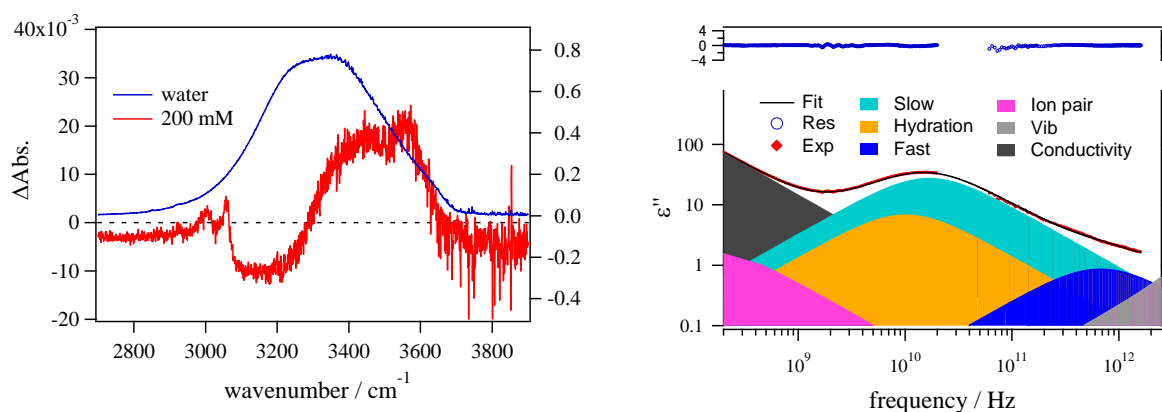


図 2 .200 mM における NaTPB 水溶液の差スペクトル(左)と誘電率虚部(右)

誘電率虚部の上部にはフィットの残差を示す。

- 【参考文献】 [1] W. Wachter, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 8675 (2005).
 [2] W. Wachter, R. Buchner and G. Hefter, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5147 (2006).

H₂¹⁸O とその同位体の複素誘電率測定と水素結合ダイナミクスに関する理論計算(神戸大院・理¹, 神戸大・分子フォト², 分子科学研究所³)○中塚 真莉子¹, 奥田 真紀¹, 山本 直樹¹, 太田 薫², 斉藤 真司³, 富永 圭介^{1,2}**Broadband dielectric spectroscopic measurements and theoretical calculations on H₂O, D₂O, and H₂¹⁸O**(Graduate School of Science, Kobe Univ.¹, Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ.², Institute for Molecular Science³)○Mariko Nakatsuka¹, Masaki Okuda¹, Naoki Yamamoto¹, Kaoru Ohta², Shinji Saito³, Keisuke Tominaga^{1,2}

【序】水分子は、水素結合により 3 次元的に広がる水素結合ネットワーク構造を形成しており、このネットワーク構造は、水素結合の生成・解裂によりサブピコ秒からピコ秒の時間スケールで動的に揺らいでいる。このネットワーク構造の揺らぎが水の持つ特異性の原因であると考えられている。そのため、水素結合ダイナミクスおよび水素結合ネットワーク構造についての理解は、水溶液中の化学反応や生体高分子の機能発現を理解する上で必要である。水は広範囲の周波数領域に特徴的な運動を持つことが知られている。例えば、MHz から GHz の周波数領域では、集団的な回転緩和、THz (1 THz ≈ 33.3 cm⁻¹) の周波数領域では、水素結合ネットワークの揺らぎが観測される。そこで、広帯域で水の複素誘電率測定を行うことにより、水素結合ダイナミクスおよび水素結合ネットワーク構造についての知見を得ることができる。本研究では、水と二種類の同位体置換した水 (D₂O と H₂¹⁸O) の広帯域分光測定 (200 MHz から 4000 cm⁻¹) を行い、3 つの分子を比較することにより、水のダイナミクスを詳細に調べることを目的とした。また、温度を 273 K から 323 K まで変化させて測定した。

【実験】マイクロ波領域 (200 MHz~20 GHz) では、ベクトルネットワークアナライザ (VNA, E5071C, キーサイトテクノロジー) を用いて複素誘電率を測定した。本研究では、サブ THz 領域 (40 GHz~300 GHz) に特化したスパイラル型の光伝導アンテナを用いた時間領域分光装置を製作した。THz 領域 (300 GHz~2.5 THz) では、ダイポール型の光伝導アンテナを用いた。2.5 THz から 7 THz では、THz 波をエアプラズマ法により発生し、エア・バイアスト・コヒーレント検出法により測定した。また、通常の FTIR 分光器を用いて 100 cm⁻¹ より高波数側の吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】100 cm⁻¹ から 1000 cm⁻¹ にかけて観測される、吸収スペクトルから、複素誘電率スペクトルをその周波数帯で求め、その結果がエアプラズマ法により求めた結果と一致することを確認した。これに VNA と時間領域分光法を用いて得た 200 MHz から 2.5 THz の複素誘電率スペクトルを繋げ、200 MHz から 30 THz (~1000 cm⁻¹) の周波数帯で複素誘電率スペクトルの解析を以下の式を用いて行った。

$$\tilde{\epsilon}(\nu) = \frac{\Delta\epsilon_1}{1 - i2\pi\nu\tau_1} + \frac{\Delta\epsilon_2}{1 - i2\pi\nu\tau_2} + \frac{A_3}{\nu_3^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_3} + \sum_{i=4}^6 \frac{A_i}{\nu_i^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_i} + \epsilon_\infty \quad (1)$$

図1に実験と解析結果を示す。第1項はデバイ緩和、第2項は水素結合ネットワーク構造の揺らぎに由来するもので、速い緩和成分を用いた。第3項は分子間伸縮振動成分、第4項はライブラーションによるものである。水分子の回転の主軸周りの3つの回転運動のうち2つが赤外活性であるが、液体中では分子の対称性が崩れるため、3つの減衰振動の和を用いた。第2項は現象論的な観点から緩和成分が用いられてきたが、物理的にそれが妥当であると実験的、理論的に示されていない。そこで、第2項として、減衰振動を用いた場合、緩和（低波数側）と減衰振動（高波数側）の和を用いた場合等について検討した。水の各スペクトル成分は他のスペクトルと重なり合うため、広帯域にスペクトルを測定し、全ての帯域を同時に解析する必要がある。例えば、ライブラーションのパラメータが速い緩和過程の時定数の決定に影響を与える。そのため、広帯域測定が必須となる。

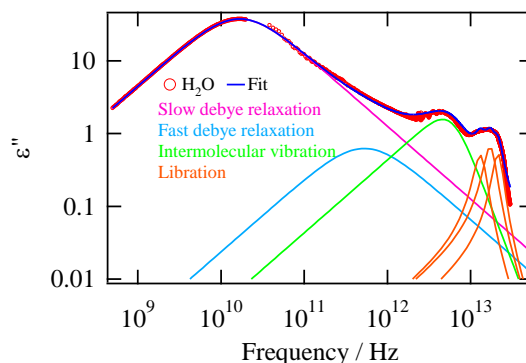


図1. H₂O の 20°C における複素誘電率スペクトルの虚部とそのスペクトル解析の結果。

また、THz 帯の成分に対する分子論的な描像を得るため、H₂O の分子動力学シミュレーションと基準振動解析を行った。まず、水の MD シミュレーション (TIP4P モデル: 374 個) を行った。ある瞬間の 30 個の水分子の分子配置を選び、その分子クラスターの分子配置を崩さずに、基準振動解析を行った。さらにこの水分子の配置に対する瞬間的な基準振動の解析を行うために、分子性結晶の解析で開発した、THz 帯の振動スペクトルを分子間振動、ライブラーション、分子内振動の

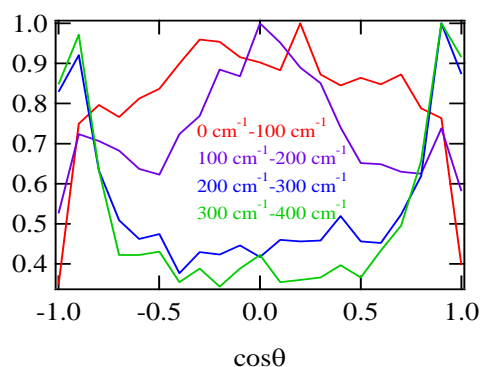


図2. MD シミュレーションと基準振動解析による低波数帯 (0~400 cm⁻¹) の水の運動の解析結果

3つの寄与に分解する手法を応用した[1]。さらに、分子間振動を二つの寄与に分けた。すなわち、水素結合による分子間の伸縮振動か、または分子間の変角振動の二つに分解した。そこで、解析で得られた分子間振動について、まず、水素結合しているペアを探し、そのペアの運動の方向と水素結合の方向の余弦を計算した。伸縮振動であれば、その角度は、 $\theta = 0$ か π となり、変角振動であれば、それからずれる。以上の解析を振動数の異なる分子間振動に用いて行った結果が図2である。図2に示すように、高振動数帯では $\theta = 0$ か π の成分が多い。これは振動数が高いところでは分子間の伸縮振動が支配的であることを示す。一方、振動数が低いところでは、 $\theta = 90^\circ$ 付近に集まってくるのがわかり、これは伸縮よりも変角の成分が支配的になってきたことを示す。しかし、水分子の配置が完全な正四面体の場合、変角振動は $\theta = 54.7^\circ$ となるため、液体の水の変角振動は大きく“崩れている”ことがわかる。

[参考文献] [1] F. Zhang, et al., *RCS Advances*, **4**, 269–278 (2014).

1P027

広帯域分光による水/ジメチルスルホキシド二成分液体中における
タンパク質の構造安定性

(神戸大院理*、神戸大分子フォト**)

○飯沼美紀*、山本直樹*、太田薫**、茶谷絵理*、富永圭介***

Structure stability of protein in water/DMSO binary mixtures studied by
broadband dielectric and vibrational spectroscopy

(Graduate School of Science* and Molecular Photoscience Research Center**, Kobe Univ.)

○Miki Inuma*, Naoki Yamamoto*, Kaoru Ohta**, Eri Chatani*, Keisuke Tominaga***

【序】タンパク質は、大別すると親水基と疎水基を持ち、タンパク質周辺の環境とこれらの官能基間の相互作用により、その構造安定性が決まる。二成分液体中では、構成分子によりタンパク質への親和性が異なるため、一方の液体分子がタンパク質に対して選択的な溶媒和を起こす。そのため、二成分液体は溶媒が与えるタンパク質の構造安定性への影響を、分子論的な視点でとらえるモデルとして注目され、熱力学的測定や分光学的測定など多くの研究が行われてきた。

タンパク質水溶液にジメチルスルホキシド(DMSO)を添加すると、溶媒となる水/DMSO 二成分液体の組成比の変化に伴い、タンパク質の構造安定性が変化することが知られる。モデルタンパク質としてリゾチームを用いた分光測定より、溶媒中の DMSO 組成比の増加に伴い、リゾチームが天然状態、中間状態、変性状態の順に変化すると考えられている[1]。また、熱力学的測定より、DMSO 分子が水分子との強い相互作用により、リゾチームと水分子との相互作用を阻害することで間接的に変性を引き起こしているという機構が提唱されている[2]。さらに、理論計算より、DMSO 低濃度領域では、DMSO 分子がリゾチームに選択的に結合していると考えられている[3]。

本研究では、二成分液体中におけるタンパク質の構造安定性の変化について、分子レベルでの機構を明らかにすることを目的とし、二成分液体（水/DMSO）とタンパク質溶液（水/DMSO/リゾチーム）に対してそれぞれ広帯域での分光測定を行った。

【実験】試料として、二成分液体とタンパク質溶液を調整した。まず、二成分液体についてその組成比を変化させ、詳細な分光測定を行うことで、水分子と DMSO 分子の持つバンドの同定や、二成分液体単独の性質の研究を行った。その後タンパク質溶液の測定を行い、観測される二成分液体とタンパク質溶液とのスペクトル変化から、タンパク質の構造安定性の変化とその機構について議論した。

二成分液体に対しては、200 MHz から 4000 cm^{-1} の領域で分光測定を行った。また、タンパク質溶液に対しては、30 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} の領域と 310 nm から 260 nm の領域で分光測定を行った。

上記の領域において、それぞれ 200 MHz から 20 GHz のマイクロ波領域では、ネットワークアナライザーを用いた誘電緩和測定を行った。1 cm^{-1} から 20 cm^{-1} のサブテラヘルツ領域と、7 cm^{-1} から 100 cm^{-1} のテラヘルツ領域では、時間領域分光測定を行った。30 cm^{-1} から 700 cm^{-1} の遠赤外領域では透過型 FT-IR 測定を、500 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} の中赤外領域では減衰全反射法 (ATR 法) による FT-IR 測定を行った。310 nm から 260 nm の近紫外領域では円偏光二色性測定を行った。

タンパク質の構造安定性の変化については、水/DMSO/リゾチーム三成分液体の近紫外領域円偏光二色性スペクトルと、中赤外領域アミド I バンド（タンパク質のペプチド結合における CO 伸

縮振動バンド) から推測する。

【結果と考察】水/DMSO 二成分液体中におけるタンパク質の構造安定性の変化の機構については、水分子と DMSO 分子が持つ固有の振動バンドの変化から推測した。図 1 に水/DMSO 二成分液体の DMSO 分子の SO 伸縮振動バンドを示す。DMSO モル分率(X_{DMSO})が変化すると、スペクトル形状が大きく変化する。 X_{DMSO} が小さいときは 1015 cm^{-1} 付近にバンドを示すが、 X_{DMSO} の増加に伴い、高波数側 ($1025 \text{ cm}^{-1} \sim 1065 \text{ cm}^{-1}$) にバンド構造が観測される。これは、低濃度では DMSO が水分子に溶媒和されているが、濃度増加により DMSO が会合しスルフィニル基周辺の微視的な環境に分布が生じるためであると考えられる。水/DMSO

二成分液体中にタンパク質を溶解すると、この SO 伸縮振動バンドが変化することを見出した。例えば、 $X_{\text{DMSO}} = 0.15$ のとき、振動バンドはタンパク質の濃度の増加により低波数側の強度が減少した。一方、 $X_{\text{DMSO}} = 0.45$ のときは、逆に高波数側の強度が減少した (図 2)。この現象を、リゾチームを溶かすことにより親水性環境下にあるスルフィニル基と疎水性環境下にあるスルフィニル基の比率が変化するために生じると考え、以下の解析を行った。まず、リゾチームの存在しない二成分液体系で、各 X_{DMSO} での SO 伸縮振動バンドを複数のガウス関数の和で解析し、その中で X_{DMSO} の増加に伴い減少するバンドを「親水性バンド(*phob*)」、増加するバンドを「疎水性バンド(*phil*)」とした。すなわち、振動バンドを

$$I^{SO}(\nu) = A_{phil} \cdot I_{phil}^{SO}(\nu) + A_{phob} \cdot I_{phob}^{SO}(\nu) \dots (1)$$

と表す。次に各溶媒でのリゾチーム濃度増加に伴う親水性バンドと疎水性バンドの強度 (A_{phil} と A_{phob}) の変化を調べ、その比を求めた (図 3)。DMSO 低濃度領域と高濃度領域で、リゾチームの添加に伴う、疎水性雰囲気下にある DMSO と親水性雰囲気下にあるその比の変化が逆であることがわかる。以上の結果から、DMSO 低濃度領域では水分子がリゾチームに選択的に結合しており、DMSO 高濃度領域では DMSO 分子がリゾチームに選択的に結合しているということが一つの可能性として考えられるが、発表では、他領域の測定結果も併せて、二成分液体中におけるタンパク質の構造安定性についてその変化と機構を詳細に議論する。

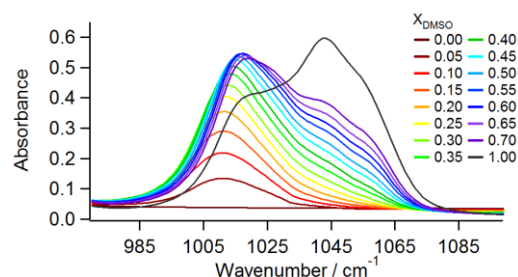


図 1. 水/DMSO 二成分液体の SO 伸縮振動バンド。

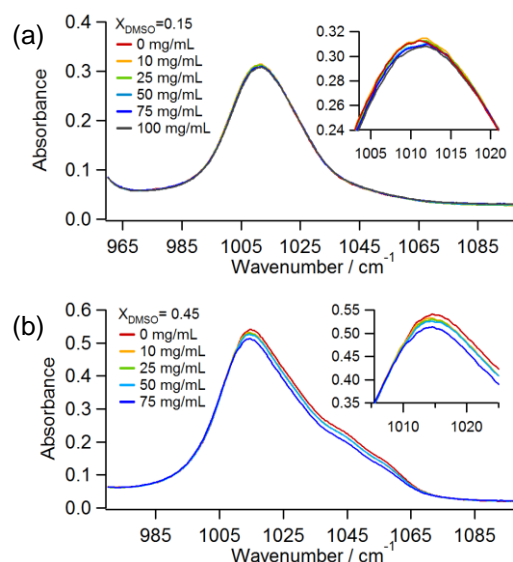


図 2. リゾチーム増加に伴う SO 伸縮振動バンドのシフト。(a) $X_{\text{DMSO}} = 0.15$ の場合、(b) $X_{\text{DMSO}} = 0.45$ の場合。挿入図はピーク付近の拡大図。

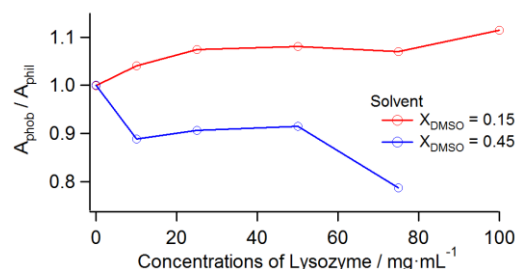


図 3. リゾチーム増加に伴う親水性バンドと疎水性バンドの強度変化の比。

[1] S. Bhattacharjya, P. Balaram, *PROTEINS*, **29**, 492 (1997).

[2] T. Kamiyama, H. L. Liu, T. Kimura, *J. Therm. Anal. Cal.*, **95**, 353 (2009).

[3] S. Roy, B. Jana, B. Bagchi, *J. Chem. Phys.*, **136**, 115103 (2012).

タンパク質の構造安定性に対するイオン液体の効果

(福岡大理・防衛大応用化学) ○吉田亨次¹・藤吉彩子¹・山口敏男¹・
竹清貴浩²・吉村幸浩²

The effect of ionic liquid on the stability of protein

(Fukuoka University¹, National Defense Academy²)

Koji Yoshida¹, Ayako Fujiyoshi¹, Toshio Yamaguchi¹,

Takahiro Takekiyo², Yukihiro Yoshimura²

【序論】タンパク質水溶液に対する共溶媒の添加はタンパク質の構造安定性に影響を与える。そのため、共溶媒効果を調べることはタンパク質のフォールディング過程の研究やその過程における水の役割の解明につながる。本研究では、共溶媒としてイオン液体を用いた。イオン液体は工業化学分野のみならず、生物化学分野でも注目されている溶媒である。イオン液体の多くは水と任意の割合で混合することができるため、電解質水溶液に似た性質（イオン液体が低濃度の場合）から熔融塩類似の性質（イオン液体が高濃度の場合）まで変化させることができる。本研究では、3種類のアルキルアンモニウム系イオン液体を用いて、リボヌクレアーゼ A の構造安定性およびβ-ラクトグロブリンの熱変性に対する共溶媒効果について、X線小角散乱(SAXS)ならびに示差走査熱量(DSC)測定を用いて調べた。

【実験】3種類のアルキルアンモニウム系イオン液体：methyllummonium nitrate([MAN][NO₃]), ethylammonium nitrate ([EAN][NO₃]), propylammonium nitrate ([PAN][NO₃]) (関東化学)を水と混合した。そこにリボヌクレアーゼ A(20 mg/mL)ならびにβ-ラクトグロブリン(50 および 100 mg/mL)を溶解した。SAXS 測定は NANO-Viewer (Rigaku)を用い、X線源は CuKα (波長 1.541 Å) である。カメラ長は 650 mm、散乱角は 0.2 から 4° である。室温測定では平板セル (溶液

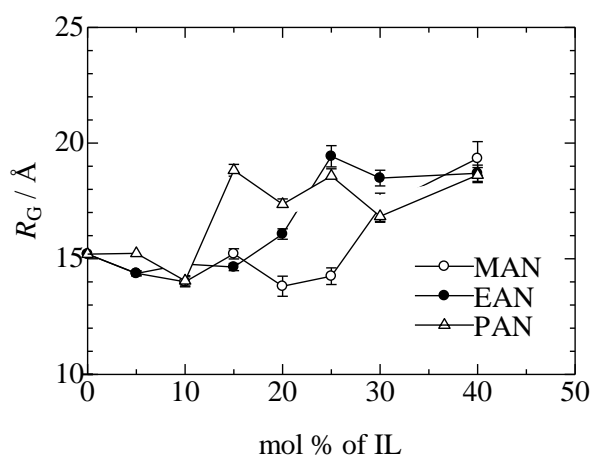


Fig. 1. Guinier radii of ribonuclease A in MAN-, EAN-, and PAN-D₂O mixtures at room temperature

厚みは 1 mm、窓材は雲母) を使用した。室温から 100°Cまでの温度可変測定では、試料溶液をホウケイ酸ガラスキャピラリー (直径は 1.5 mm、厚みは 0.01mm) に封管した。温度制御はホットステージ(メトラ製)を用いて行った。溶媒の測定も同じ温度で行い、試料の吸収補正を行い、タンパク質の散乱を得た。DSC 測定は試料溶液をアルミ製パンに封入し、DSC6100 (Seiko Instruments Inc)を用いて、25~100 °Cの温度範囲で、昇温・降温速度は 5 K/min で行った。

【結果および考察】 次式により SAXS プロファイル $I(q)$ からタンパク質の Guinier 半径(R_G)が得られる。

$$I(q) \propto \exp\left(-\frac{1}{3}R_G^2 q^2\right) \quad q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

ここで、 q は散乱ベクトルの大きさ、 λ は波長、 2θ が散乱角である。

Fig. 1 にリボヌクレアーゼ A の Guinier 半径のイオン液体の組成依存性を示す。SAXS プロファイルからは会合体を形成している傾向は見られなかった。 R_G は MAN では 25 mol%、EAN では 15 mol%、PAN では 10 mol% で急激に増加し、イオン液体のアルキル鎖長と関連が見られた。イオン液体の濃度がさらに増加しても R_G は $\sim 20 \text{ \AA}$ より増加しなかった。完全にアンフォールドした場合の R_G は 24 \AA であり[1]、リボヌクレアーゼ A はモルテングロビュール状態であると考えられる。Kratky プロットから、イオン液体が高濃度でもコンパクトな構造を保っていることを示している。

β -ラクトグロブリン(濃度は 100 mg/mL)の純水中での変性温度は 78°C であったが、5 mol% MAN では 76°C 、5 mol% EAN では 68°C となり、アルキル鎖が長くなるに従い、変性温度が低下した。これはエタノール添加の効果と定性的には同じである[2]。また、熱変性に伴う発熱ピークがブロードになった。

濃度 50 mg/mL の SAXS プロファイル(Fig. 2)では、熱変性後は EAN と PAN 中でフラクタル構造の会合体が形成されることがわかった。これは、エタノールと水の混合溶媒中での結果と類似している[2, 3]。つまり、 β -ラクトグロブリンの会合に関して、EAN や PAN では電荷の影響より疎水基の影響が強いと考えられる。一方、MAN では、不規則な会合体の形成が示唆され、NaCl および NaNO_3 溶液の結果と類似していた。測定された濃度範囲では、MAN 溶液は電解質水溶液に似た性質を示すといえる。アルキルアンモニウム系イオン液体と水の混合溶液では、アルキル鎖が長くなるとナノドメイン構造を形成しており[4, 5]、タンパク質の構造安定性と溶媒構造との関連が示唆される。

[1] T. R. Sosnick, et al., *Biochemistry* **31**, 8329–8335 (1992). [2] K. Yoshida, et al., *BBA - Proteins and Proteomics*, **1824**, 502–510 (2012). [3] K. Yoshida, et al., *J. Mol. Liquids* **189**, 1–8 (2014). [4] W. Jiang, et al., *J. Phys. Chem. B* **111**, 4812 – 4818 (2007). [5] H. Abe, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1175–1180 (2014).

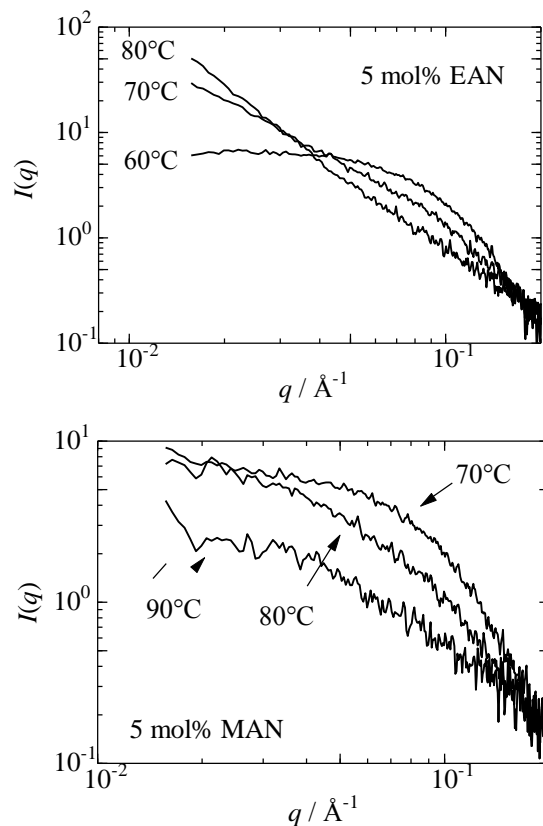


Fig. 2. SAXS profiles of β -lactoglobulin in MAN- and EAN-water mixtures at various temperatures

1P029

ヒドロキシプロピルセルロースの構造転移に対する
ホフマイスターアニオンおよびポリエチレングリコールの複合効果
(九州大学¹, 大阪市立大学²) ○米山可凜¹, 関谷博¹, 迫田憲治²

The synergistic effect of Hofmeister anions and polyethylene glycol
on the structural transition of hydroxypropyl cellulose
(Kyushu Univ.¹, Osaka City Univ.²) ○Karin Yoneyama¹, Hiroshi Sekiya¹, Kenji Sakota²

【緒言】 温度応答性ポリマーは、溶液中における立体構造がある温度で可逆的に変化する高分子である。ドラッグデリバリーシステムの中には、温度応答性ポリマーを薬剤放出の分子スイッチング基剤として用いているものもあり、生理環境における温度応答性ポリマーの構造転移メカニズムの解明が求められている。生体細胞内は塩やタンパク質などで混み合っていることから、我々は、生理環境に近い条件における温度応答性ポリマーの構造転移メカニズムを理解するために、塩と高分子の共存溶液中での構造転移温度の変化を系統的に調べている。本研究で用いたヒドロキシプロピルセルロース (HPC) はセルロース誘導体の温度応答性ポリマーであり、増粘剤や乳化安定剤などの食品添加物、錠剤等のコーティング剤として国内外で広く用いられている。HPC は約 40°C でコイル-グロビュール転移を起こし、転移温度以下では広がったランダムコイル状態、転移温度以上ではコンパクトなグロビュール状態をとる。更にグロビュール状態の HPC は可視光の波長スケール以上の大きさの凝集体を形成するため、光散乱により溶液が白濁する (図 1)。HPC の構造転移に対する塩の添加効果はホフマイスター系列に従うことが知られている

(1). ホフマイスター系列は強く水和するイオン (コスモトロープ) と弱く水和するイオン (カオトロープ) からなり、一般的にコスモトロープは塩析, カオトロープは塩溶効果を示す。また、実際の細胞中は無機イオンのほかにタンパク質などの生体高分子が混み合った環境にあり、このような巨大分子混み合い環境では、

タンパク質の折り畳み・酵素反応といった生化学過程の速度や平衡が変化することが知られている。本研究では、HPC 水溶液に中性ポリマーであるポリエチレングリコール (PEG) を加えることで分子混み合い環境を模倣した。ここにカオトロピック塩の 1 つであるヨウ化ナトリウム (NaI) を添加し、生体内に近い環境における HPC の構造転移温度を測定することで、塩 (NaI) 添加と分子混み合いが HPC の構造転移に及ぼす複合効果について調査した。

【実験手法】 分子量 1.0×10^5 の HPC 2.0 mg/mL と分子量 35000 の PEG 0, 20, 40, 50, 60, 80, 100, 150

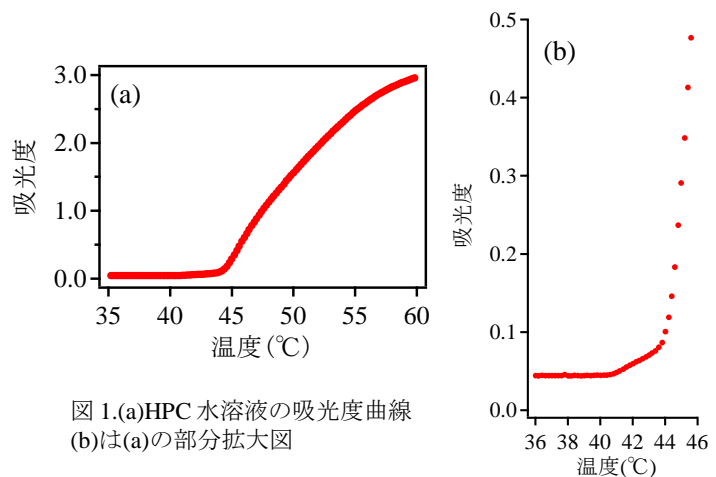


図 1.(a)HPC 水溶液の吸光度曲線
(b)は(a)の部分拡大図

mg/mL の溶液, HPC 2.0 mg/mL と NaI 0~2.0 M の溶液, NaI 0~2.0 M の水溶液で調整した PEG 0, 20, 40, 60, 80, 100 mg/mL の溶液を HPC 2.0 mg/mL と混合した溶液をそれぞれ調整し, 532 nm における吸光度の温度変化を測定した. 各溶液の吸光度が上昇し始めた温度を転移温度とすることで HPC の転移温度曲線を測定した.

[結果及び考察] HPC 水溶液の吸光度曲線 (図 1(b)) から, HPC の構造転移は 2 段階で起きていることが分かる. 本研究では 1 段階目の 41.6°C を HPC の転移温度と定めた. まず, PEG のみを添加したときの HPC の転移温度変化を測定した. 各溶液における転移温度 T_1 と HPC 水溶液における転移温度 T_0 (41.6°C) の差 $\Delta T_1 = T_1 - T_0$ を PEG の濃度に対してプロットすると図 2 のようになった. PEG による混み合い効果のため, PEG の濃度が増加するほど転移温度が低下することが分かった. つぎに, PEG の濃度を一定にして NaI の濃度を変化させたときの HPC の転移温度変化を測定した. 各溶液における転移温度 T_2 と, 図 2 より得られた HPC+PEG 水溶液における転移温度 T_1 の差 $\Delta T_2 = T_2 - T_1$ を NaI の濃度に対してプロットすると図 3 のようになった. もし, PEG の混み合い効果と NaI の添加効果が単純な足し合わせになるとすると, PEG の添加量を変化させても図 3 のプロットは全て同一の曲線になるはずであるが, 実際はそうなっていない. このことから, PEG の混み合いと塩添加は HPC の構造転移に対して複合的に効果を及ぼしていることが分かった. また, 図 4 は, NaI の濃度が一定の条件において, PEG の濃度を変化させたときの転移温度変化をプロットしたものである.

図 4 から, PEG の混み合いによる転移温度の変化は, 共存する NaI の濃度に依存していることが分かる. このことから, NaI によるイオンの効果と PEG による分子混み合い効果が複合的に作用すると, 混み合い効果単独の場合とは異なる機構によって HPC の構造転移温度が変化していることが示唆された.

当日は NaI 以外のカオトロピックアニオンについても同様の実験を行った結果に基づいて, ホフマイスターアニオンおよび分子混み合いの複合効果を調査した結果を報告する.

[参考文献]

(1) Y. Nishino *et al.*, *Polym. J.*, **34**, 149-157 (2002).

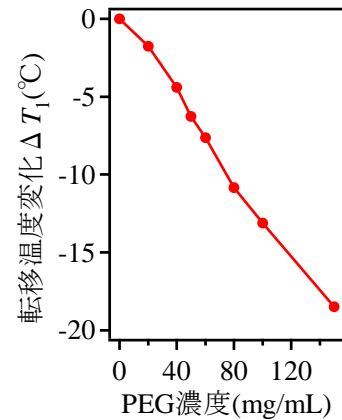


図 2. HPC の構造転移温度の PEG 濃度依存性

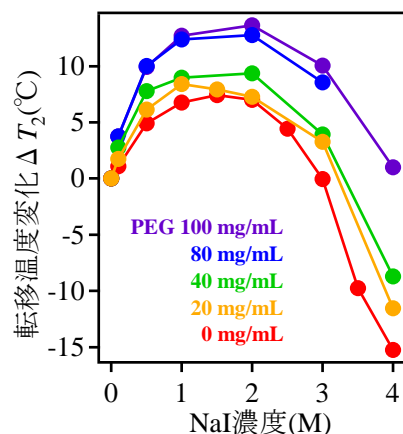


図 3. 一定濃度の PEG が溶解した HPC 水溶液に NaI を添加したときの転移温度変化

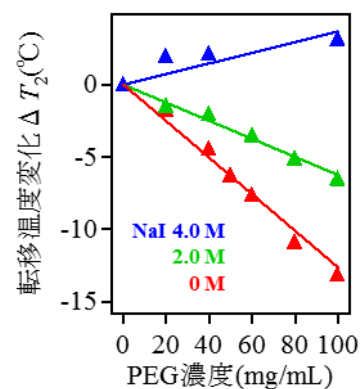


図 4. 一定濃度の NaI が溶解した HPC 水溶液に PEG を添加したときの転移温度変化

1P030

水酸化物イオンとヒドロニウムイオンによる水の近赤外吸収スペクトルの変化

(東農工大院・農¹, 連農²) ○勝さやか¹, 吉村季織², 高柳正夫²

Variation of near-infrared absorption spectrum of water by hydroxyl ion and hydronium ion

(Tokyo Univ. Agricult. & Technol.)

○Sayaka KATSU, Norio YOSHIMURA, Masao TAKAYANAGI

【序】水の近赤外吸収スペクトルは、温度や他の物質を溶かすことにより変化する。その変化は、重なり合ういくつかのスペクトル成分の比の変化で表すことができると考えられる。先行研究により、種々の塩を溶かしたときの水のスペクトル変化が主に二つの成分からなることが分かってきた^{1,2)}。第一の成分は、温度を変化させたときに純水のスペクトルに見られる変化と類似している。一方、第二の成分は、水の pH と関連しているように見えるので、水酸化物イオン (OH^-) またはヒドロニウムイオン (H_3O^+) が引き起こす変化であると考えられるが、その起源は明確ではなかった。そこで本研究では、後者を解明するための実験と解析を行った。

【実験】強塩基 (水酸化ナトリウム, 水酸化カリウム) と強酸 (硫酸, 硝酸, 塩酸) (いずれも和光特級, 精製や乾燥をせずに使用) の水溶液を様々な濃度 (モル分率) で調製し, FT-NIR 分光光度計 (Bruker, MPA, 分解能 8 cm^{-1} , 積算回数 64 回) により, 光路長 1 mm と 10 mm の石英セルを用いて近赤外吸収スペクトルを測定した。溶液の温度は, 外部温度調節器 (タイテック, CTU-Mini を用いて作製) により設定した。得られたスペクトルには, 溶液調製時の重量測定および文献³⁾を参考にして密度補正を施した。

【結果と考察】はじめに, OH^- によるスペクトル変化について述べる。Figure 1 は, 純水と様々な濃度 (モル分率 1.0~20%) の水酸化ナトリウム水溶液の近赤外吸収スペクトルである。濃度が高くなると約 7060 cm^{-1} を吸収極大とする幅の狭いバンドと等吸収点 (約 6630 cm^{-1}) の低波数側の吸収強度の増大が観測される。前者のバンドの位置は温度やカチオン (Na^+ と K^+) によって変わることがない。また高温で顕著に観測される水素結合していない水の吸収と比べると極大がやや高波数側で幅が狭い。これらのことから, このバンドは OH^- の伸縮振動の倍音であると考えられる。このことは, 量子化学計算によっても支持される。この帰属が正しいとすると, 後者の吸収増大は OH^- によるものではなく, 水の吸収によるものと考えられる。

Figure 2 に, 濃度の異なる水酸化ナトリウム水溶液と純水の近赤外吸収スペクトル (それぞれ 3 つの温度で測定) 計 21 の解析により得られたローディングを示した。まず, 第一成分 p1 は温度の異なる純水のスペクトルのみ主成分分析にかけた結果, 得られたローディングである。第二主成分 p2 は残りの平均スペクトルに対応するので省略し, 変化の成分にあたる p1 と第三主成分 p3 のローディングを示した。2 つの成分, p1 と p3 でスペクトル変化の大部分にあたる約 99.9%を説明することができる。p1 のみでは, スペクトルの低波数側側の吸収強度変化を説明することができない。一方 p3 には, 低波数側の吸収

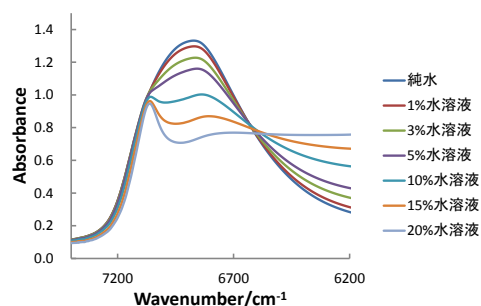


Figure 1 温度 20°C で測定した純水と 6 つの異なる濃度の NaOH 水溶液の近赤外吸収スペクトル

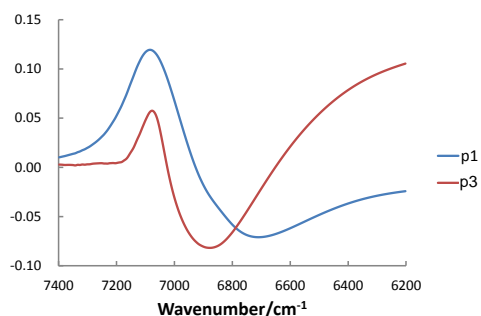


Figure 2 種々の濃度の NaOH 水溶液と純水の近赤外吸収スペクトル (種々の温度で測定) の主成分分析結果 (ローディングスペクトル)

変化が含まれている。さらに p3 には、OH⁻の吸収に帰属した 7060 cm⁻¹ のバンドも含まれる。これらから、p3 は OH⁻に起因したスペクトル変化に対応していること、すなわち低波数側の吸収強度変化も OH⁻が引き起こしていると考えられる。

次に H₃O⁺による変化について述べる。Figure 3 に、純水と様々な濃度の硫酸水溶液の近赤外吸収スペクトルを示す。約 6650 cm⁻¹ の等吸収点の低波数側の吸収強度の増大がみられる。この部分の吸収強度の増大は水の吸収によるものであると考えられる。スペクトル形状は少し異なるが、塩酸や硝酸の水溶液でも同様のスペクトル変化が観測された。

Figure 4 に、濃度の異なる硫酸水溶液と純水の近赤外吸収スペクトル（それぞれ 3 つの温度で測定）計 18 を成分解析して得られたローディングを示した。p1 と p3 でスペクトル変化のほぼ 100.0% を再現できる。p1 は OH⁻の場合と同様に純水スペクトルの温度変化を説明する成分になるように処理を行った。得られた p3 は Figure 2 の p3 と似ており、低波数側の吸収強度の変化を説明する。すなわち、強酸の水溶液の場合も強塩基の水溶液の場合と同様な成分でスペクトルの変化を説明できる。

OH⁻の場合とは異なり、Figure 3 の波数領域には H₃O⁺に帰属できる吸収バンドが見られない。そこで、より高波数領域のスペクトルに注目した。Figure 5 は、Figure 3 の高波数側に隣り合う領域で種々の濃度の硫酸のスペクトルを測定した結果である。硫酸の濃度上昇とともに約 8600 cm⁻¹ の吸収強度が増大することが観測された。この波数の吸収は、溶質の吸収が重なっていなければ増大することは無い。従って、約 8600 cm⁻¹ の吸収増大は、水による吸収に H₃O⁺の吸収が重なって起こったと考えられることができる。

Figure 3 と Figure 5 の波数領域間の吸収の相関を、Figure 6 に示した二次元相関スペクトル（同時相関）により検討した。この解析には、フリーウェアの 2D shige⁴⁾を用いた。濃度変化という摂動に対して、約 6650 cm⁻¹ の等吸収点の低波数側の吸収と約 8600 cm⁻¹ の H₃O⁺によるものと考えられる吸収は高い相関を示し、同方向の動きをしていることがわかる。このことから、Figure 5 の p3 に含まれる低波数側の吸収強度の増加は H₃O⁺に起因していると考えられることができる。

【参考文献】 1) Uchida, N., et al., *J. Solution. Chem.*, 44, 2167 (2015). 2) 高柳, 勝, 内田, 吉村, 本討論会, 1B12. 3) 化学便覧, 第 5 版. 4) Shigeaki Morita, <https://sites.google.com/site/Shigemorita/home/2dshige>.

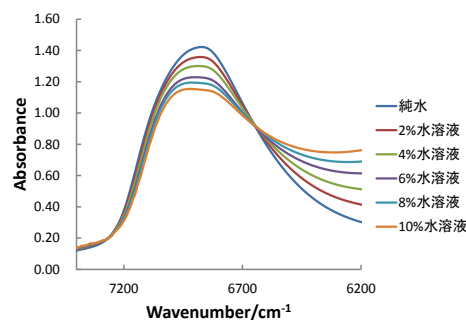


Figure 3 20°Cで測定した純水と種々の濃度の硫酸の近赤外吸収スペクトル

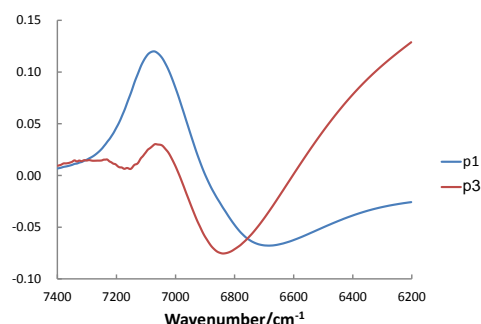


Figure 4 種々の濃度の硫酸および純水の近赤外吸収スペクトル（種々の温度で測定）の主成分分析結果（ローディングスペクトル）

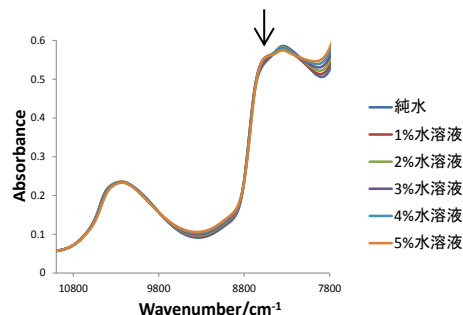


Figure 5 硫酸の近赤外吸収スペクトル（20°C）

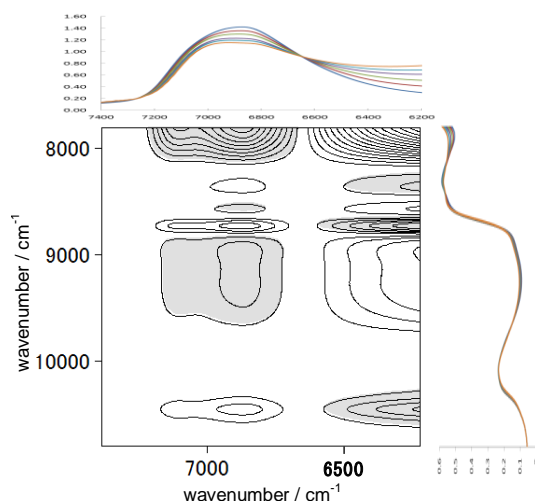


Figure 6 二次元相関スペクトル（同時相関）

1P031

トリメチルアミン-*N*-オキシド溶液の
N 1s 軟 X 線発光スペクトルの溶媒依存性

(広島大院・理¹, 理研・放射光センター², 山口大院・創成科学³, 広島大・QuLiS⁴)

○佐々木 優^{1, 2}, 堀川 裕加^{3, 2}, 徳島 高², 岡田 和正^{1, 2},
大浦 正樹², 相田 美砂子^{1, 4}

Solvent dependent N 1s soft X-ray emission spectra
of trimethylamine-*N*-oxide solution

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ. ¹, RIKEN SPring-8 Center²,
Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ. ³,
QuLiS, Hiroshima Univ. ⁴)

○Yuu Sasaki^{1, 2}, Yuka Horokawa^{3, 2}, Takashi Tokushima², Kazumasa Okada^{1, 2},
Masaki Oura², Misako Aida^{1, 4}

【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て、尿素や圧力に対してタンパク質の安定化作用があることが分かっている[1]。しかし、TMAO 分子の性質とこれらの機能の関係は明らかにはなっていない。しかし、TMAO は水と強く相互作用するため水和構造が TMAO の機能には関係していると推測できる。そこで、我々は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の情報が得られる軟 X 線分光を用いて、水溶液中の TMAO について電子構造を調べる実験を行ってきた[2]。本研究では、溶媒による TMAO との相互作用の違いに関する知見を得るため、窒素を含まない溶媒を選択し、N 1s 領域の軟 X 線吸収・発光分光測定を行うことで、TMAO の電子状態を選択的に観測した。

【実験】 本実験は SPring-8 BL17SU で行った。150nm 厚の薄膜を大気圧と真空を隔てる窓材として用いる実験装置[3]を使用し、大気圧下の溶液サンプルの測定を行った。この装置は、真空側から励起光を薄膜窓材を透過させて大気圧側の液体試料に入射し、試料からの発光を真空側に配置された分光器で分光し検出する構造になっている。N 1s 領域の軟 X 線吸収・発光分光測定を行うため、窓材には窒素原子を含まない SiC の薄膜を使用した。また、試料の溶媒には、窒素を含まない水、メタノール、ジクロロメタンを選択し、試料濃度はモル濃度 1 M に揃えた TMAO 溶液を調製した。

【結果・考察】 Fig.1a に示したのは励起エネルギーを 407.2 eV にした場合の N 1s 軟 X 線発光スペクトルである。スペクトルは同一の入射光条件、測定時間で測定を行っている。発光スペクトルには、各溶媒で共通に、398.5, 394.7, 391.8, 385.1, 382.1 eV のピーク構造が観測された。また、もっとも強度が強い水溶液のスペクトルに対するピークフィッティング解析からスペクトルは 7 本のピークから成っていることが分かった。N 1s 領域全体での発光強度は、水>メタノール>ジクロロメタンの順番で強くなっている。エネルギー範囲 378~401 eV の全発光強度比は水を 100 とすると、ジクロロメタン=28, メタノール=47 となっている。

この発光強度比の顕著な違いとして、まず窒素端よりも低エネルギーの領域に存在する炭素端の吸収の影響が考えられる。今回の測定の場合、炭素原子を含まない水を溶媒とした場合に発光強度がもっとも強くなることが予想され、実測結果も水溶液がもっとも強度が高い。さらに、炭素原子を含むメタノールとジクロロメタンについて溶媒の密度から溶媒の炭素数を比較すると、メタノールの方が溶媒中の炭素密度が高い。そのため、発光強度がジクロロメタン溶液系よりも弱くなると考えられるが、実測結果は逆にジクロロメタン溶液の強度の方が高い。したがって、炭素端の吸収の影響だけでは実験結果を説明できないことが分かる。

発光スペクトルの構造の違いをみるため、378~401 eV の範囲で面積規格化した結果が Fig.1b である。面積規格化後のスペクトルを見ると、変化が異なる様子がわかる。たとえば、398.5、391.8 eV のピーク強度は、水>メタノール>ジクロロメタンという強度の順番になっている。これは、各溶媒と TMAO との相互作用によって、TMAO の電子構造が変化していることを示唆している。つまり、溶媒との相互作用により電子構造が変化することで TMAO の軟 X 線発光の過程における遷移確率が変化し、スペクトル全体の発光強度に差が表れたと解釈している。

討論会では、溶液中の TMAO の N 1s 軟 X 線発光スペクトルの測定結果および以前に得られた O 1s 軟 X 線発光スペクトルの結果との関係について議論する。

【参考文献】

- [1] Paul H. Yancey, *Journal of Experimental Biology* **208**, 2819-2830 (2005).
- [2] 佐々木優, 堀川 裕加, 徳島 高, 岡田 和正, 大浦 正樹, 相田 美砂子, 分子科学討論会, 東京(2015)
- [3] T. Tokushima, et al., *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **177**, 192-205 (2010).

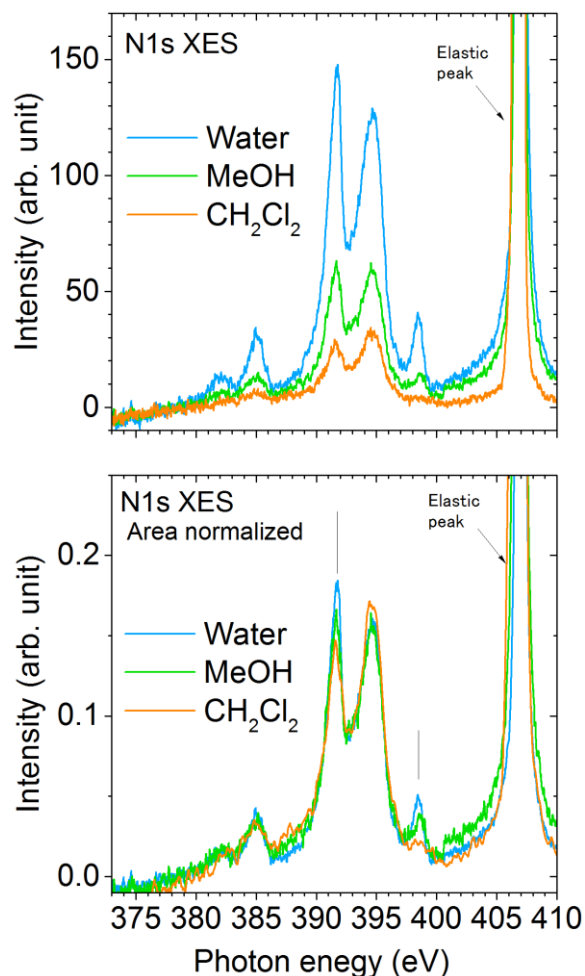


Fig. 1 TMAO 水溶液の N 1s 軟 X 線発光スペクトルの溶媒依存性 (a)測定時間による規格化 (b) 378~401 eV の範囲で面積規格化したスペクトル

1P032

軟 X 線吸収分光法によるチオシアン酸カリウム水溶液 の局所構造観察

(分子研) ○湯沢 勇人, 長坂 将成, 小杉 信博

Local Structure Observation of aqueous KSCN Solution by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

(IMS) Hayato Yuzawa, Masanari Nagasaka, Nobuhiro Kosugi

【序】 高濃度の電解質水溶液中では陽イオンと陰イオンが完全に水和された構造をとらず互いに相互作用を及ぼしあい複雑な凝集構造をとる[1]. この構造と濃度の相関関係は興味深いが解明は困難であるため, 様々なスペクトル測定の見解が必要である.

本研究グループでは透過法による軟 X 線吸収分光法(XAS)において困難であった液体の厚みを薄く制御する($< 1 \mu\text{m}$)ことが可能な液体セルの開発に成功し[2], いくつかの電解質水溶液の水側(O-K XAS)のスペクトル測定から陽イオン周りの水和状態の観察に成功している[3]. そこで本研究では, この手法によりチオシアン酸カリウム水溶液の水と電解質の両側からスペクトル測定を行い, 電解質の濃度依存性を検討した.

【実験】 X 線吸収分光測定は分子研 UVSOR-III の軟 X 線アンジュレータービームライン BL3U で行った. チオシアン酸カリウム水溶液 (溶液組成: $(\text{KSCN})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$, $x = 0 - 0.3$) を窓材が Si_3N_4 または SiC 製の液体セルに流通させた後, 外圧の変化に対する窓材の弾性を利用して液体層の厚みを調節することで吸光度を最適化し測定を行った. チオシアン酸カリウム固体試料のスペクトル測定は試料電流測定 (全電子収量に相当) により行った. 吸収エネルギー校正は $\text{O}_2 1s \rightarrow \pi^*$ ピーク (530.8 eV), $\text{CH}_4 1s-3p_{t_2}$ リドバークピーク (297.99 eV) および $\text{N}_2 1s \rightarrow \pi^*$ ピーク (400.84 eV) により行った.

【結果と考察】 図 1 (a) に $(\text{KSCN})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ ($x = 0 - 0.3$) 溶液における水の O-K (酸素 K 吸収端) XAS スペクトルの結果を示す. 540 eV 周辺のポストエッジ領域において, KSCN の濃度増加に伴い吸収の強度減少が観察された. この傾向は水の水素結合が壊れていくことを反映している[4]. また, 537 eV 周辺のメインエッジの領域に注目すると KSCN 濃度が増加するほどシャープなピークが見られた. この変化は, 液体の水から水蒸気のように水素結合が切れて孤立した際のスペクトルの変化に類似している. そのため, KSCN 濃度が増加すると壊れる水の水素結合の数が増加することで, KSCN 凝集体に囲まれて孤立した水分子やクラスターの生成が増加したと考えられた[5]. 一方, 534.5 eV のプレエッジピークは高濃度ほど高エネルギーシフトし(図 1 (e) 緑線), これは K^+ に水和する水分子の数が増加していることを示している[3].

図 1 (b) に KSCN の K-L XAS スペクトルの結果を示す. 得られた二つのピークは濃度が増加するほど低エネルギー側にシフトし, KSCN 固体試料の吸収エネルギーに

直線的に近づいた(図 1 (e) 青・赤線). そのため, K^+ に対する SCN^- の配位数が増加する傾向を反映していると考えられた. 水の O-K XAS のプレッジピークの結果と合わせて考えると, KSCN 濃度の増加に対して $K^+ - OH_2$ および $K^+ - SCN^-$ の相互作用の数が共に増加する範囲で K^+ に対する SCN^- の配位数増加および H_2O の配位数減が起こっていることが分かった.

図 1 (c)に N-K XAS スペクトルを示す. 得られた $1s \rightarrow \pi^*$ 励起の吸収ピークは K-L XAS と同様に KSCN 固体試料の吸収エネルギーに直線的に近づいた(図 1 (e) 黄線). そのため K^+ に対して N 側から相互作用する SCN^- の数が増加していると考えられる.

図 1 (d)に C-K XAS スペクトルの $1s \rightarrow \pi^*$ 励起の吸収ピークを示す. 溶液試料の吸収ピークエネルギーは KSCN 濃度に対してほぼ一定の値を示した. このことから SCN^- 中の炭素原子周りの相互作用は弱いと考えられる.

以上の結果より, KSCN が高濃度になるほど $K^+ - SCN^-$ と $K - SCN^-$ の相互作用の数が増加して生成した凝集体が水素結合を壊していく傾向が明らかになった.

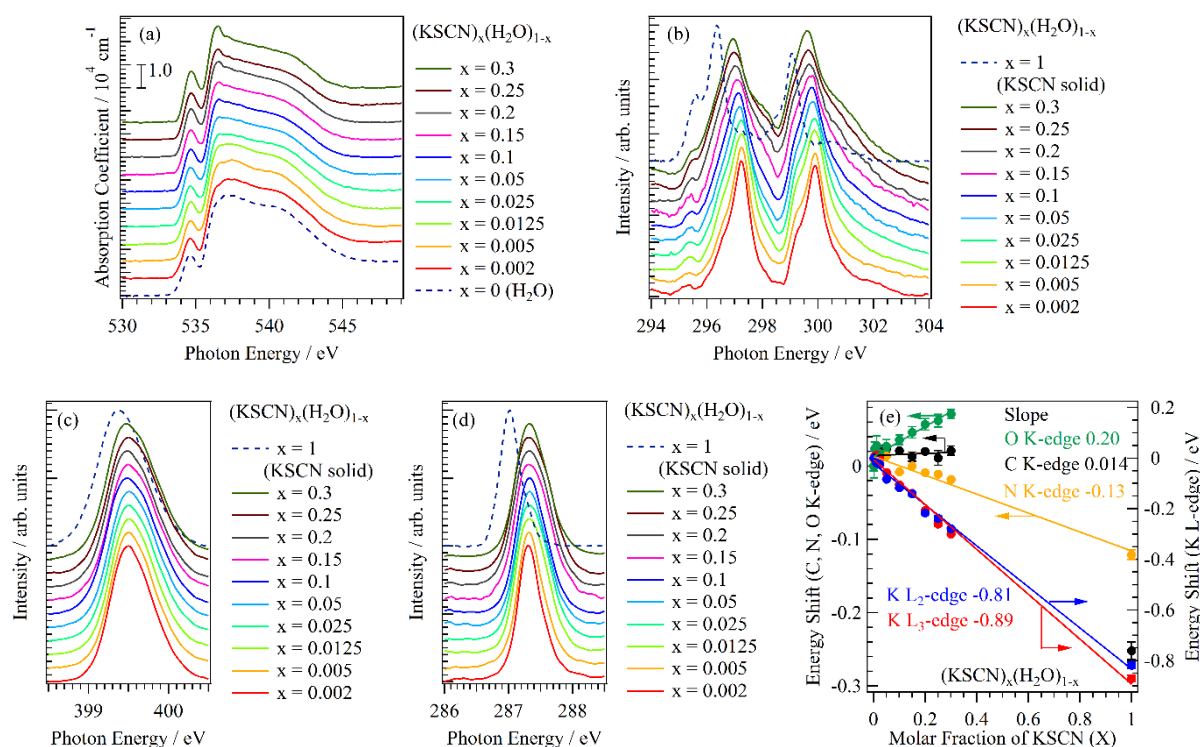


図 1. (a) $(KSCN)_x(H_2O)_{1-x}$ ($x = 0 - 0.3$) 溶液の O-K XAS. $(KSCN)_x(H_2O)_{1-x}$ ($x = 0.002 - 0.3$)溶液および KSCN 固体試料 ($x = 1$) の(b) K-L XAS, (c) N-K XAS (d) C-K XAS. (e) (a)-(d)で得られた吸収ピークエネルギーの変化.

[1] Y. Marcus, Chem. Rev. **109**, 1346 (2009).

[2] M. Nagasaka et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 130 (2010).

[3] M. Nagasaka et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **200**, 293 (2015).

[4] Ph. Wernet et al., Science **304**, 995 (2004).

[5] T. Tokushima et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 10753 (2014).

1P033

分子性ナノ細孔に取り込まれた糖類の水和構造とその性質

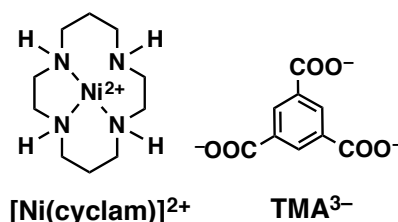
(東理大理¹, 東北大院理²) ○玉城奈和¹, 武内明日香¹, 亀渕 萌¹, 松井広志², 田所 誠¹

Behavior and hydrate structure of saccharide confined to molecule-based nanoporous framework

(¹TUS, ²Tohoku Univ.) ○Nao Tamaki¹, Asuka Takeuchi¹, Hajime Kamebuchi¹, Hiroshi Matsui², Makoto Tadokoro¹

【序】糖類の水和構造に関する情報は、DNAやオリゴ糖などの生体高分子の構造を理解する上で非常に重要であるが、現在のところ分光分析や理論計算から推測されているにすぎず、直接分子レベルで観測した例は少ない。

これは、通常の糖類を水中で結晶化させると糖類の分子同士が集積した単結晶が生成してしまい、X線結晶解析などで水和構造を直接観測することが難しいためである。本研究では $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})]^{2+}$ と TMA^{3-} (=



trimesate) を用いて、直径 > 1 nm の一次元ナノチャンネルを有する分子性多孔質結晶 $\{[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})]_3(\text{TMA})_2 \cdot 35\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) を合成し⁽¹⁾、結晶内に巨大な水分子クラスター (water molecular cluster: WMC) を安定化させ、この WMC 内に五炭糖アルコールの xylitol を包接させて単結晶化することに成功した。得られた結晶に内包された xylitol 量は、¹H-NMR により定量し、この結晶の単結晶 X 線構造解析を行うことでその水和構造の観測を目指した。また、結晶のプロトン伝導性についても報告する。

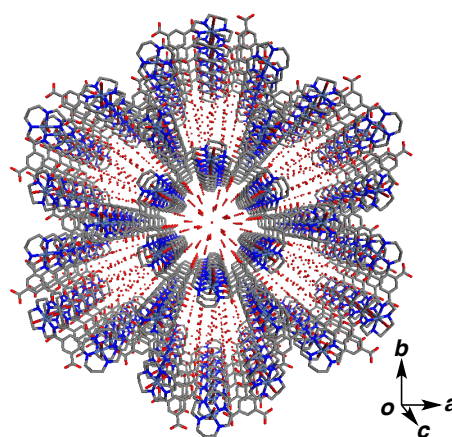


図1 結晶 1 のチャンネル構造

【実験】 H_2O (10 cm^3) に xylitol を A: 2.0 g (17 wt%), B: 4.0 g (29 wt%), C: 6.0 g (38 wt%), D: 7.0 g (41 wt%), E: 8.0 g (44 wt%), F: 10.0 g (50 wt%) のそれぞれ溶解させた水溶液から単結晶を析出させることで、細孔内に xylitol を内包した結晶 $\{[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{cyclam})]_3(\text{TMA})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{xylitol})_m\}_n$ (2) を得た。内包された xylitol 量は、乾燥

させた 2 を D_2O 中で加熱溶解させ、 1H -NMR の測定によって定量し、骨格に由来する TMA^{3-} (8.41 ppm, 3H) と xylitol の H_b ピーク (3.74 ~ 3.79 ppm, 2H) の積分比から、それぞれの条件下で得られた結晶を定量した。また、単結晶 1 と 2 のプロトン伝導度を測定した。結晶は六角柱状晶であり、その長軸方向に対して WMC

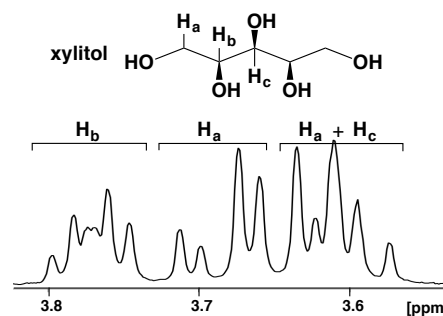


図2 xylitolが取り込まれた結晶2の 1H -NMRスペクトル

が形成されている。プロトン伝導度測定は、チャンネル方向に沿って測定するため、単結晶の六角底面に対して金線 ($\phi 50 \mu m$) を金ペーストで貼り付け、擬似四端子法を用いて交流周波数 10 MHz ~ 1 Hz の範囲内で測定した。結晶を空気中に放置すると水分子が脱離してしまうため、測定とサンプリングは相対湿度 100% の条件下で行った。

【結果と考察】 1H -NMR による定量の結果、A~F の条件では 1 つの単位細孔空間に対してそれぞれ 0.32、0.46、0.72、1.02、1.10 および 1.20 個 の割合で xylitol を取り込んで、結晶化時の xylitol 水溶液の濃度が高いほど結晶内に取り込まれる量が増えることが分かった。

1 のプロトン伝導度は、298 K で $1.13 \times 10^{-4} S/cm$ であり、チャンネル内に取り込まれた水分子クラスターがバルク水 ($\sim 10^{-7} S/cm$) よりもはるかに高いプロトン伝導度をもつことがわかった。また、サンプル D のプロ

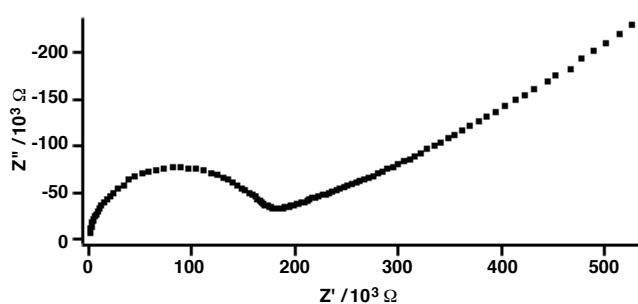


図3 結晶 1の交流インピーダンス測定結果

トン伝導度 ($1.89 \times 10^{-4} S/cm$) は 1 とほとんど変わらなかった。

WMC を内包した多孔質結晶 1 は、*trigonal P3* (#146) の空間群を持つ。今回、2 の X 線結晶構造解析を行ったところ、WMC の中心部分の電子密度に偏りがあることから結晶を *triclinic P1* (#2) の空間群で解析を行った。

Xylitol は結合距離 (C-C: 1.54 Å, C-O: 1.43 Å) と 1 原子おきに隣り合う原子間距離 (2.42 Å) を固定化し、最適化を行った。1 の WMC 構造と比較すると、多孔質骨格と強固な水素結合を形成する第 1 と第 2 水和層の構造は同じであるが、水

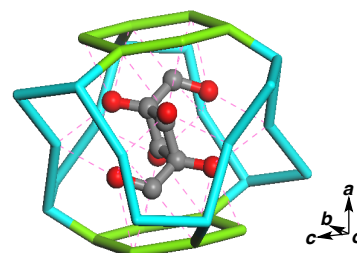


図4 条件Dの結晶中で水和した xylitol の構造

和した xylitol は細孔の中心に近い第三水和層の水分子の一部が xylitol の O 原子と置き換わっていた。恐らく、水の構造化に関係するものと考えている。(Crystal Data: $a = 18.216(2) \text{ \AA}$, $b = 18.218(3) \text{ \AA}$, $c = 7.346(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.021(3)^\circ$, $\beta = 89.987(3)^\circ$, $\gamma = 119.987(2)^\circ$, $V = 2111.7(6) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 8.03\%$, $wR_2 = 24.69\%$, $GOF = 1.520$).

(1) M. Tadokoro, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jp.*, **88**, 1707-1715 (2015).

分子性ナノ多孔質結晶に閉じ込められた電解質含有水クラスターの性質

(東理大理)○土肥千明, 杉尾友理恵, 鈴木 陽, 亀渕 萌, 田所 誠

Behavior of Water Cluster with Electrolyte
Confined to Molecule-based Nanoporous Crystal

(TUS)○Chiaki Dohi, Yurie Sugio, You Suzuki, Hajime Kamebuchi,

Makoto Tadokoro

【緒言】 Clathrate Hydrate (CH) は水分子が水素結合によってかご状の構造体をつくり、その中に気体分子やイオンなどが内包されてできる氷の結晶である。代表的な CH であるメタンハイドレートや水素ハイドレードなどは環境に優しく、高いガス貯蔵効率などから、有益なエネルギー源として期待

されている。しかし、準安定な氷の構造であるため CH の生成には低温・高圧という厳しい条件が必要であった。

本研究では電解質イオンがゲストとして取り込まれる Ion Clathrate Hydrate (ICH) に注目した。ICH は常温常圧下に近い条件で安定化され、高いイオン伝導性をもつことからガスの貯蔵・分離のほか、固体電解質などへの応用も検討されている。当研究室では、まず水素結合型金属錯体 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$ ($\text{H}_2\text{bim} = 2,2'$ -biimidazole) と水素結合スパーサーの TMA^{3-} (= trimesate) を水溶液中で自己組織化させることにより、内部にナノチューブ型の水分子クラスター

(water nanotube: WNT) を閉じ込め、多孔質結晶 $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{bim})_3] (\text{TMA}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) の合成に成功した。一方、電解質を導入した ICH の構築には、3 mol% の Me_4NCl 水溶液中で結晶 **1** と同様にナノ多孔質結晶を成長させたところ、WNT の構成単位に平均で 0.5 個の Me_4NCl を内包した緑色単結晶として $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{bim})_3]_2 (\text{TMA})_2 \cdot 31.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Me}_4\text{NCl}\}_n$ (**2**) を得た。結晶 **2** の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、ディスオーダーした Cl^- イオンが WNT の水素結合骨格に組み込まれ、また Me_4N^+ イオンは WNT 中心の空孔空間へ取り込まれていることが分かった。(図 1) 今回、このチャンネル内の Me_4NCl の濃度を変化させるため、1, 3, 5, 7 mol% の濃度に調整した 4 種類の Me_4NCl 電解質水溶液中で合成を行い、それぞれの単結晶 $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{bim})_3]_2 (\text{TMA})_2 \cdot (32-m)\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{Me}_4\text{NCl}\}_n$ を得ることに成功した。内包された

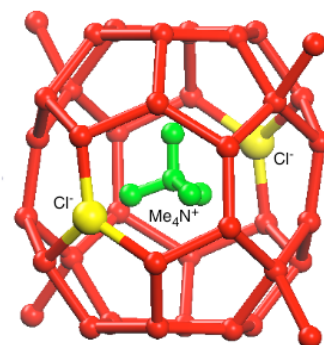
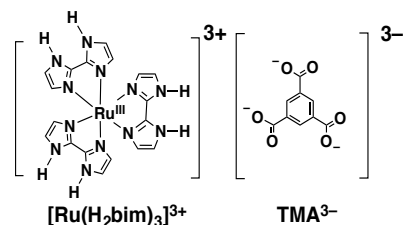


図1 3の内部に構築されたICHの図

Me₄NCl の正確な濃度は、イオンクロマトによる Cl⁻ イオンの定量によって正確に決定した。また、7 mol% の電解質水溶液から得られた単結晶は、WNT の構成単位に平均で 1 個の Me₄NCl が含まれており、カチオンのディスオーダーのない構造であるため、X線構造解析やイオン伝導性、WNT の運動性を調べた。

【結果と考察】 Me₄NCl 水溶液の濃度を 1, 3, 5, 7 mol% に分けてそれぞれ成長させた結晶をイオンクロマトで Cl⁻ イオンの定量を行なった。その結果、WNT の構成単位中にそれぞれ 0.31, 0.54, 0.80, 1.00 個の Me₄NCl が内包されていた。電解質濃度が高いほど結晶内に取り込まれる Me₄NCl 量が増加することが分かった。さらに、得られた結晶について、

298 K で交流インピーダンス測定を行い、伝導度の算出を行なった。結晶 1 では、WNT し

か含まれていないが、バルク水 (5.70×10^{-8} S/cm) よりも 3 桁も伝導度が高い 2.45×10^{-5} S/cm を示した。3 mol% の Me₄NCl 濃度から析出した結晶 2 では、さらに 2 桁も高い 2.6×10^{-3} S/cm の伝導度を、7 mol% からの結晶では、 5.1×10^{-3} S/cm の伝導度を観測した。内包される Me₄NCl 量の増加とともに伝導度も増加した。また、Me₄NCl が 1 個含まれる 7 mol % 水溶液から得られた単結晶 3 の伝導度の温度依存性を調べた。交流周波数を 10 MHz ~ 1 Hz、温度変化は 253 K ~ 323 K まで 5 K ずつ昇温させながら測定した。(図 2) 273 K と 298 K を境に伝導度の傾きに変化が見られた。273 K から 298 K の中間領域における伝導度の活性化エネルギーは 0.33 eV であり、これは典型的な Grotthuss 機構のプロトン伝導度の活性化エネルギーに相当する。一方、298 K から 323 K の高温および 273 K 以下の低温では、それぞれ 0.085 eV と 1.36 eV の活性化エネルギーを得た。273 K 付近で WNT の構造相転移が起こり、プロトンが動きやすくなる変化が起きる。298 K からは主に Cl⁻ イオンによる伝導性が関係しているものと考えられる。一方、D₂O を導入した結晶 3 の ²H-NMR の緩和時間 T₁ の温度変化を測定した。(図 3) この活性化エネルギーは、3 つに分かれ活性化エネルギーが、それぞれ低温領域から 0.02 eV, 0.22 eV, 0.45 eV となっており、伝導度の変化と関係していることが明らかになった。当日は、この各種電解質の濃度変化させた単結晶についての電導性の起源について議論していきたいと考えている。

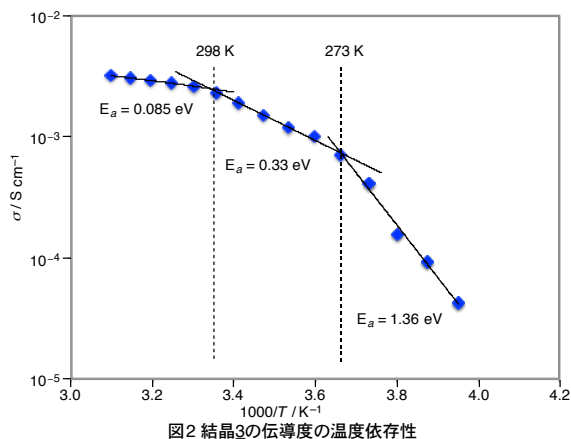


図2 結晶3の伝導度の温度依存性

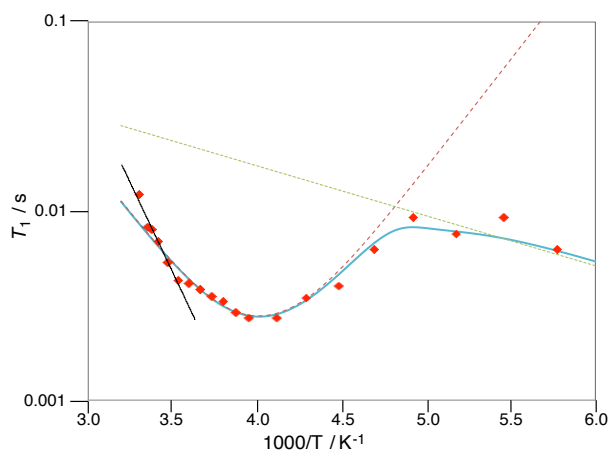


図3 結晶3の固体²H-NMRによる緩和時間T₁

1P035

分子性ナノチャンネル内で安定化されたガスハイドレート
(東理大理) ○山岸良彰・中山連太郎・鈴木 陽・亀渕 萌・田所 誠

Artificial gas hydrate stabilized in molecule-based nanoporous framework

(TUS) ○Yoshiaki YAMAGISHI, Rentaro NAKAYAMA, You SUZUKI,
Hajime KAMEBUCHI, Makoto TADOKORO

【序】ガスハイドレート (GH) は水分子が水素結合によって形成するケージの内部に気体分子が取り込まれた特異な氷の構造である。その代表例であるメタンハイドレートは次世代のエネルギーとして期待されている。一方、このような GH の氷の構造は本質的に準安定な状態であり、低温かつ高圧な条件でしか安定に存在できない。また、私たちは $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$ ($\text{H}_2\text{bim} = 2,2'$ -biimidazole) と TMA^{3-} (trimesate) が、互いに相補

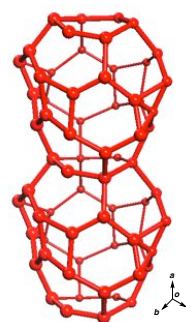


図 1 1 に閉じ込められた
WNT の構造 (2 単位分)

的な水素結合によって自己組織化された分子性ナノ多孔質結晶を集積することに成功した。この一次元ナノチャンネル細孔内には、天然の GH 骨格に存在しない水分子クラスター (Water Nanotube : WNT) が安定化されている。特に $\text{H}_2\text{O}/\text{THF} = 8/2$ (v/v) の混合溶液から得られる単結晶 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA})\}_2 \cdot 3\text{THF} \cdot 30\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) は、図 1 のような WNT 構造を有しており、30 個の水分子からなる構成単位 (1 つのケージ) あたり THF を 3 分子包接した THF ハイドレートを形成していることがわかった。図 1 はケージの水分子の O 原子を水素結合距離 ($< 3.3 \text{ \AA}$) でつないだ結晶 1 の WNT 構造を示している。さらに、結晶 1 を 293 K で相対湿度 50%RH の大気圧下で 1 時間風乾処理を行うことで内部の THF だけが取り除かれて $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3](\text{TMA})\}_2 \cdot 30\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2) の単結晶に変化することが分かった。この内部の WNT は X 線結晶構造解析によって中空状態のハイドレート構造をもつ。我々はこの中空構造をもつハイドレートクラスターにガスを導入することで、人工的なガスハイドレートの安定化を目標として、Xe や CH_4 を用いて GH 化を試みた。その固体 ^{129}Xe -NMR や ^2H -NMR を用いて、GH の存在状態やダイナミクスについて研究を行ったので報告する。

【実験】結晶 2 をガラスサンプル管内に入れ、そこに液体窒素温度雰囲気下で Xe ガスを導入し、封じ切ることでサンプル調製した。そして、Xe 重量や ^{129}Xe ガスピークの化学シフトの圧力依存性^[1]から 7 atm 程度に加圧したサンプル A を作成した。また、同様の手法を用いて CH_4 ガスを封入したサンプルを計画した。結晶 2 の骨格中の H 原子の影響を取り除くため、重水素によって同位体置換したメタン

(CD₄ ガス) を用いてサンプル B (CD₄ の封入重量から ~7 atm) を作成し、²H-NMR による観測を行った。

【結果と考察】サンプル A に対する ¹²⁹Xe-NMR 測定では、0 ppm 付近と 200 ppm 付近に 2 種類のピークが観測された。0 ppm 付近のピークは、ナノ細孔に取り込まれずサンプル管内に存在する Xe ガスのピークである。200 ppm 以降の低磁場側では、先の研究で通常の Xe ハイドレートのシグナル (242 ppm, Small Cage) が現れることが知られている。^[2] 結晶 2 に取り込まれた Xe も 253 K で 230 ppm に ¹²⁹Xe ピークが観測されたことから、恐らく WNT 内に取り込まれて Xe ハイドレート化されているものと考えている。また、この ¹²⁹Xe ピークは温度変化にともなってピークの分裂やピーク形状の変化を観測した。すなわち、結晶 2 の Xe ハイドレートのピークは、213 K では高温相 (236 ppm) と低温相 (273 ppm) に分かれており、253 K で観測された高温相のピークは、193 K 以下でブロード化し、主に低温相のピークが観測された。恐らく WNT

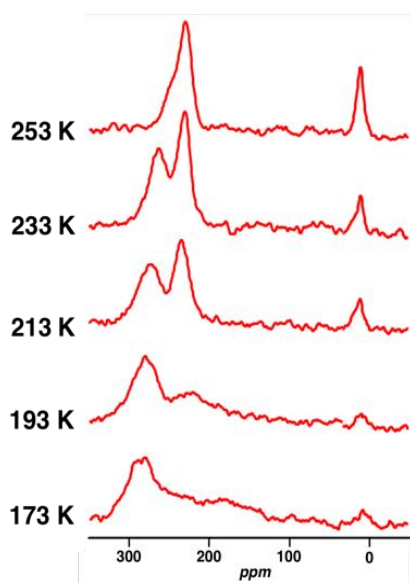


図 2 サンプル A の温度変化 ¹²⁹Xe-NMR スペクトル

内の Xe ハイドレート構造が高温相と低温相では異なるからであろう。(図 2) また、¹²⁹Xe ガスのピークのシフト位置からガス圧を決定することができる。そのため、得

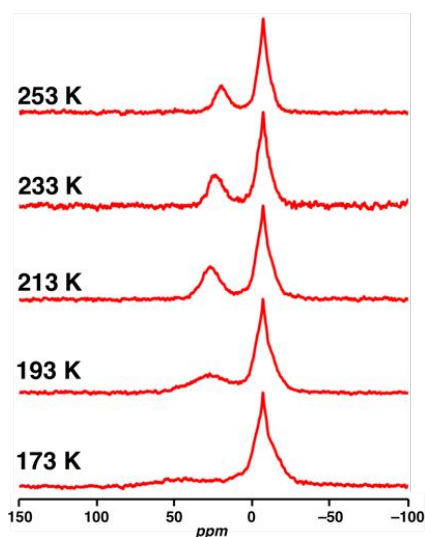


図 3 サンプル B の温度変化 ²H-NMR スペクトル

られた系内の圧力と Xe 重量からもとめた封入時の圧力を比較することで、結晶内に吸蔵されてハイドレート化した Xe 量を見積もることができる。この ~7 atm では WNT の 1 単位ケージあたり 1 原子程度の Xe が吸蔵されていた。

サンプル B に対する 253 K における ²H-NMR 測定では、CD₄ ガスのピーク (-7 ppm) と異なるピークが低磁場側 (~20 ppm) に観測された。(図 3) また、温度変化に伴って低磁場側のピークはガスピークに比べて低磁場側へとシフトし、213 K 付近以下の温度では、広幅化する。213 K 付近の温度では、WNT の相転移が観測されていることから、この広幅化は WNT の運動性の変化と同期して CD₄ の状態が変化したものと考えられ、CD₄ が WNT 内に取り込まれたピークと考えている。

[1] C. J. Jameson, A. K. Jameson and S. M. Cohen, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 4540-4545.

[2] J. A. Ripmeester and C. I. Ratcliffe, *J. Chem. Phys.*, 1990, **94**, 8773-8776.

ナノ制限空間における水の電場変調赤外分光

(関学大院理工) ○戸田尚吾, 重藤真介

Infrared Electroabsorption Spectroscopy of Water in Nanoconfinement

(Kwansei Gakuin Univ.) ○Shogo Toda and Shinsuke Shigeto

[序] ナノメートルサイズに制限された空間における水の電場応答は、生体分子の水和水や電極近傍の水などの電場にさらされた水の水素結合構造や挙動を理解する上で非常に重要である。しかしその重要性にもかかわらず、測定が困難であることから水の電場応答は未だよくわかっていない。本研究では、ナノ制限空間内の水のモデル系として水/1,4-ジオキサン溶液および逆ミセル中の水を用い、外部電場を印加したときの水の赤外吸光度変化 (ΔA) を当研究室独自の電場変調赤外分光装置^[1-3]により超高感度に測定し、ナノ制限空間における水の外部電場応答を明らかにすることを目的とした。

[実験] 試料として水/1,4-ジオキサン溶液 ($[H_2O] = 1.0 \text{ M}$) と水/エーロゾル OT(AOT)/イソオクタンからなる逆ミセル溶液を用いた。逆ミセル中の内水相 (water pool) の大きさは水と界面活性剤の濃度比 $W_0 = [H_2O]/[AOT]$ とともに変化することが知られている^[4]。本研究では、AOT の濃度は 40 mM に固定し、添加する水の量を変化させることで内水相の大きさを制御し、水の外部電場応答の内水層サイズ依存性 ($W_0 = 5, 10, 15$) を調べた。電場変調赤外分光装置を用いて、外部電場 ($0.04\text{--}0.07 \text{ MV cm}^{-1}$, 25 kHz の正弦波) 印加による水の O-H 伸縮振動バンド ($3200\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$) の赤外吸光度変化を測定した。

[結果と考察] まず、1,4-ジオキサン中の水の電場変調赤外吸収差 (ΔA) スペクトルおよび定常赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。水の赤外吸収に対する極めて微小な電場応答 ($\Delta A \approx 10^{-7}$) を観測することに成功した。定常吸収スペクトル (図 1, 下段) では 3504 cm^{-1} と 3560 cm^{-1} にピークを持つ幅の広いバンドが観測された。それに対して、 ΔA スペク

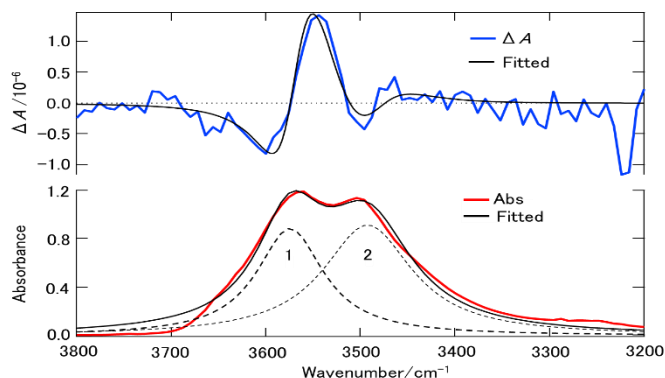


図 1. 1,4-ジオキサン中の水 (1.0 M) の ΔA スペクトル (上段) と定常吸収スペクトル (下段)。吸収スペクトルは 2 つのバンドからなると仮定した。

トル (図 1, 上段) では正と負のピークを持つ微分形のパターンが観測された. 定常吸収スペクトルが 2 つのバンドからなると仮定し, 式^[5]

$$\Delta A(\tilde{\nu}) = F^2 \left\{ A_\chi A(\tilde{\nu}) + \frac{B_\chi}{15hc} \tilde{\nu} \frac{\partial}{\partial \tilde{\nu}} \left(\frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \right) + \frac{C_\chi}{30h^2c^2} \tilde{\nu} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\nu}^2} \left(\frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \right) \right\} \quad (1)$$

を用いて ΔA スペクトルのフィッティング解析を行った. 式(1)で $\tilde{\nu}$ は波数, A_χ, B_χ, C_χ は印加電場の方向と入射光電場ベクトルのなす角度 χ に依存した係数である. ΔA スペクトルはそれらの 0 次微分だけではうまく説明することができず 1 次および 2 次微分を考慮する必要があることがわかった. これは他の極性分子に対するこれまでの結果^[1,2]と異なり, 1,4-ジオキサン中の水の外部電場応答には遷移分極率 \mathbf{A} や振動励起状態と基底状態の双極子モーメントの差 $\Delta\mu$ ^[5] が大きく寄与していることを示唆する結果である. 発表では, ΔA スペクトルの角度 χ 依存性についても示し, 1,4-ジオキサン中の水の外部電場効果の起源について議論する予定である.

次に, AOT 逆ミセル中の水の ΔA スペクトルおよび定常吸収スペクトルを図 2 に示す. 逆ミセル中の水の外部電場応答 (図 2, 上段) は 1,4-ジオキサン溶液中の水のそれ (図 1 上段) とは大きく異なっている. この結果はこれら 2 種類のナノ制限空間における水が異なるメカニズムで外部電場に応答していることを示唆おり, 非常に興味深い.

W_0 が大きくなると, 赤外吸収スペクトルのピーク強度は線形に増加し, ピーク位置はレッドシフトを示すが, ΔA スペクトルではそれとは異なる変化が観測された. 逆ミセルの内水相は主に, バルクに近い状態の水, 界面活性剤の親水基電荷の影響を強く受けた水, それらの中間領域に存在する水から構成されることが考えられている^[6]が, その水素結合構造に関する詳細な知見はあまり得られていない. 今後図 2 の ΔA スペクトルを解析することにより, 外部電場応答の観点から逆ミセルというナノ空間に閉じ込められた水の水素結合構造を明らかにできるものと期待される.

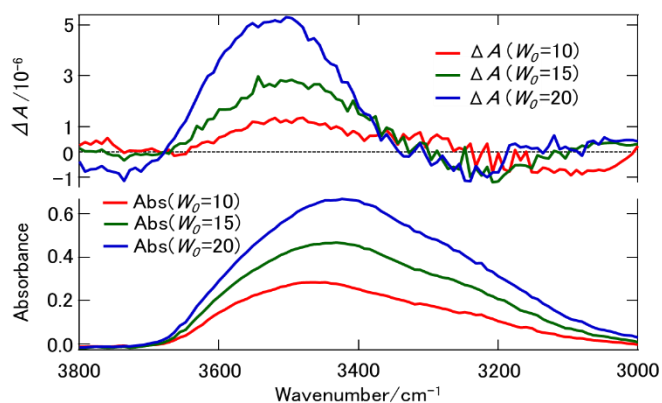


図 2. 逆ミセル溶液 ($W_0 = 10, 15, 20$) の ΔA スペクトル (上段) と定常赤外吸収スペクトル (下段). $W_0 = 10$ (赤), 15 (緑), 20 (青) をそれぞれ示した.

[1] W.-C Wang and S. Shigeto, *J. Phys. Chem. A* **115**, 4448–4456 (2011).

[2] S. Shigeto, H. Hiramatsu, and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **110**, 3738–3743 (2006).

[3] H. Hiramatsu and H. Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.* **58**, 355–366 (2004).

[4] N. E. Levinger, *Science*, **298**, 1722–1723 (2002).

[5] S. G. Boxer, *J. Phys. Chem. B* **113**, 2972–2983 (2009).

[6] J.-B. Brubach et al: *J. Phys. Chem. B* **105**, 430–435 (2001)

液相における J 会合体を用いた強結合系の研究

(奈良先端大・物質) ○辰巳 源太、香月 浩之、柳 久雄

Study on strong coupling system of J-aggregates in liquid phases

(NAIST) OGenta Tatsumi, Hiroyuki Katsuki, Hisao Yanagi

【序】

本研究では液相におけるキャビティ中の光子と有機分子の電子励起状態（フレンケル励起子）が強結合を形成するような状態の生成とその様々な特性について研究する。本研究における強結合系とは光と分子の電子励起状態との相互作用パラメータ g が分子の緩和パラメータ γ と比較してはるかに大きくなる条件が成り立つ系である。このような系の代表的なものとして、光と原子の相互作用する cavity QED 系が研究対象とされてきたが、その後量子ドットや有機分子と光が結合した系へとその研究対象は広がりつつある。本研究では試料の準備、再充填が容易に行える液体状態にあるサンプルで強結合の実現を目指す。液相での強結合状態については、つい最近赤外光と分子振動状態との強結合状態の観測が報告され、今後その分野は大きく広がると期待される[1]。

本研究で用いるシアニン系分子は液相中で分子同士が横にずれて積み

重なり、J 会合体を形成することが知られている。J 会合体は単量体よりも長波長側に特有の吸収帯を持つ。この性質を利用して、Stokes-shift が約 1 nm と非常に小さいシアニン系色素溶液を調製した。発光波長と吸収波長が重なっている(図 1)ことは、分子からの発光と再吸収過程が起こりやすいことを意味し、光と電子励起子の結合状態（ポラリトン）が生成しやすいことを意味している。液相における強結合状態の観測を目指し、 μm 程度の厚さを持ったキャビティ中にシアニン系色素溶液を循環させ、フェムト秒レーザーを用いて励起した場合の角度分解蛍光計測を行い、角度依存のポラリトン分散曲線の観測を目指す。これとは別に、ダブルパルス励起を用いた量子干渉手法を用いて、この J 会合体溶液における電子緩和時間の見積りを行う。

【実験】

液相における強結合系を観測するための光学系および、試料導入部を図 2 に示す。この光学系では、時間幅 150 fs のレーザー光源を用いて、 $-30^\circ \sim +30^\circ$ までの角度分解発光スペクトルが連続的に観測でき、試料導入部では、J 会合体液体試料がビームによるダメージを

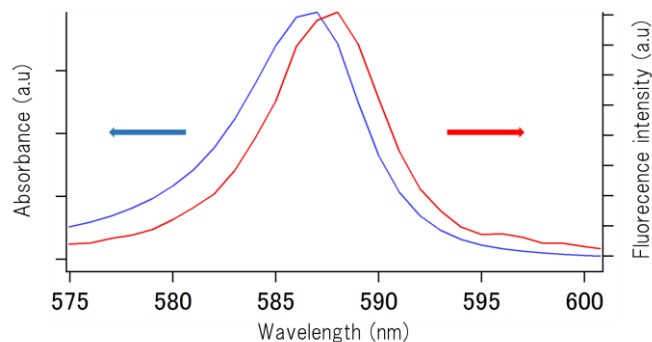


図 1 シアニン系 J 会合体溶液の発光・吸収スペクトル

受けないように、液体を二枚の Ag ミラーから構成されるキャビティ内を循環させる機構になっている。これらを用いて、キャビティ内での液体試料における発光の分散曲線を観測する予定である。次に、同じ液体試料の電子緩和時間を観測するためのダブルパルス干渉計を作製した。この干渉計では、時間幅 150 fs の励起パルス対間の遅延時間 $\Delta \tau$ をピエゾステージを用いてアト秒精度で掃引できる。光学干渉の結果と側面から観測する蛍光スペクトル、さらにレーザー励起波数ベクトルと同軸方向で計測する誘導放出の影響を含んだスペクトル干渉を同時に二つのパルスの遅延時間を掃引しながら測定する。コヒーレントな誘導放出過程と有限の電子緩和時間の影響により、誘導放出の影響を含んだスペクトル干渉だけがテールを引くような形状になると期待される [2]。

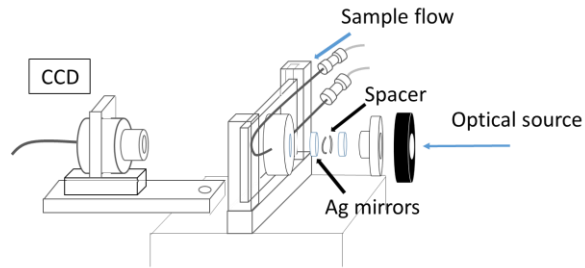


図2 液相における強結合系観測に用いた光学系の模式図

【結果及び考察】

液相における強結合系の観測については観測系を作製した段階に留まっており、これから観測を行う予定である。一方、液体試料の電子緩和時間の測定実験において、蛍光のピーク波長より高エネルギーのパルス(570 nm)で励起した場合のダブルパルスの光学干渉波形と側面から観測した蛍光のスペクトル干渉の結果を図

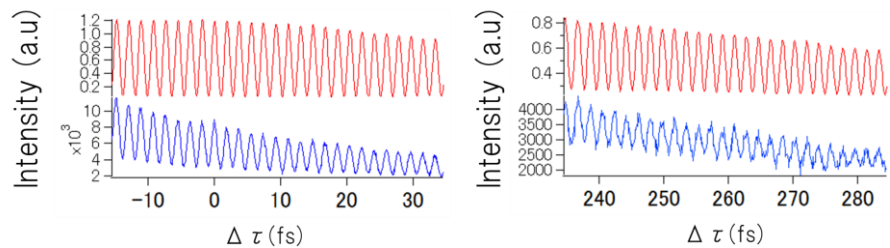


図3 光学干渉(赤線)と蛍光スペクトル干渉(青線)

3に示す。左図中 0 fs が二つのパルスが完全に重なっている原点であり、そこから 200 fs 程度遅延時間をかけた結果が右図である。本来、光学干渉と蛍光強度は同じ時間依存性を示すはずであるが [2]、図3では蛍光スペクトル干渉の減衰が大きいことから、光照射によるサンプルへのダメージによる経時劣化が影響していると予想される。今後、フローセルを導入して光励起によるダメージの影響を軽減した状態で測定する必要がある。誘導放出の影響を測定するには、図1より励起波長を 586 nm 周辺に設定する必要がある、その結果については当日報告する。

【参考文献】

- [1] J. George et al., J. Phys. Chem. Lett. **6**, 1027 (2015).
- [2] A. Konar et al., J. Spectrosc. Dyn. **4**, 26 (2014).

ゲスト分子挿入による MOF の電子および電気化学特性の変化

(名古屋大学院・理¹, 名大物質国際セ²) ○山本祥平¹, 張中岳^{1,2}, 阿波賀邦夫^{1,2}

Modulation of the Electronic and Electrochemical Properties of Metal Organic-Frameworks with Guest Introduction

(Graduate School of Science, Nagoya Univ.¹, Research Center for Materials Science, Nagoya Univ.²)○Yamamoto Shouhei¹, Zhang Zhongyue^{1,2}, Awaga Kunio^{1,2}

【序論】

金属と有機配位子から形成される MOF は多孔質結晶であり、ガス吸着、正極、分離精製、触媒材料などのさまざまな利用が期待されている物質群である。現在、その基礎物性や応用について幅広く研究が行われている。MOF の一つの応用の例として、藤田、猪熊らの報告した結晶スポンジ法が注目を集めている。これは、ホスト-ゲスト相互作用により周期的配列を持つ結晶スポンジ内にゲスト分子を配向させ、微量な化合物や結晶性を示さない化合物でも構造解析が可能な手段である^[1]。また当研究室からは、金属と有機配位子が独立に酸化還元活性を示す MOF、[Mn₇(2,7-AQDC)₆(2,6-AQDC)(DMA)₆]。 (以下、Mn-MOF と略記, AQDC = anthraquinone dicarboxylics, DMA = *N,N*-dimethylacetamide) を報告しており、リチウム電池の正極材料として高い活性を示した^[2]。その結晶構造は P-1 に属し、7 つの Mn 原子が形成するクラスターを AQDC が架橋する構造をとっている(図 1a)。Mn-MOF は有機配位子として、アクセプター性を示すキノン骨格を有しているため、ドナー分子挿入を行った場合、ドナー・アクセプター相互作用によりゲスト分子が配向する事が期待される。そこで、本研究では、Mn-MOF に TTF などのドナー分子を挿入、これに伴う構造や物性変化を検討した。

【結果と考察】

Mn-MOF 10mg を TTF 12.5mg を溶解させた CH₂Cl₂ 5ml 溶液に浸漬し空気化にて静置し、溶媒を蒸発させた。その後、析出した TTF を真空下、60°C の昇華で未挿入 TTF を除去し、サンプル (TTF@MnMOF) を回収した。Mn-MOF は淡黄色であるのに対し、TTF@MnMOF は暗緑色を示した。

TTF@MnMOF について、X 線構造解析を行ったところ、TTF を含めてその構造を最適化することができた。その結晶構造はホストである Mn-MOF の構造を保たれており、単位格子あたりに 5 つの TTF が内包されていることが分かった (図 1b)。図 1c には単位格子あたりの構造を示したが、TTF はその対称性から 3 つに色分けされている。TTF(青)は屈曲構造をとりながらキノン骨格に配位している。一方、TTF(赤)、

(黄)は平面構造を有しキノン骨格に配位していない。したがって2つのTTF(青)のみがキノン骨格とドナー・アクセプター相互作用を持っていると考えられる。このTTF@MnAQDCについて磁化率測定を行ったところ、磁化率曲線はわずかに正にシフトしたが、MnMOFと同様のキュリーワイス常磁性を示した。また、EPR測定も行ったが、低温、室温ともにMnによるブロードなピークのみが観測できた。したがって、今のところTTFはすべて中性の状態でMn-MOF内に存在すると考えている。

また、他のドナー分子に対しても類似のゲスト分子挿入操作を行った。BEDT-TTFやTMTSFといった嵩高い分子に対しては、挿入操作後も色の変化に乏しく、SEM-EDXからもゲスト分子挿入が起きていないことが示唆された。よりも強いドナー分子である*N,N*-Dimethylaniline、*N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPDA)に対しては、挿入後はラジカルに由来すると考えられる黒紫色を示した。これらの分子に対してもX線構造解析を行ったところ、Mn-MOFの骨格の保持は示唆されているものの、ゲスト分子に重元素を含んでいないため強い回折が得られず、ゲスト分子の存在は確認できていない。弱い π ドナーであるPyreneについては、挿入操作後はCT相互作用に由来すると思われる橙色を示した。

以上、正極活性を持つ機能性MOF、Mn-MOFへのTTFの分子挿入は成功しX線結晶解析に成功した。他のドナー分子についても、シンクロトロン等の強い線源を用いることで構造解析が可能になると考えられる。今後はTMPDA等の分子挿入後のX線構造解析を続けるとともに、伝導性や光学的特性などのさまざまな測定により物性変化を明らかにしていく予定である。

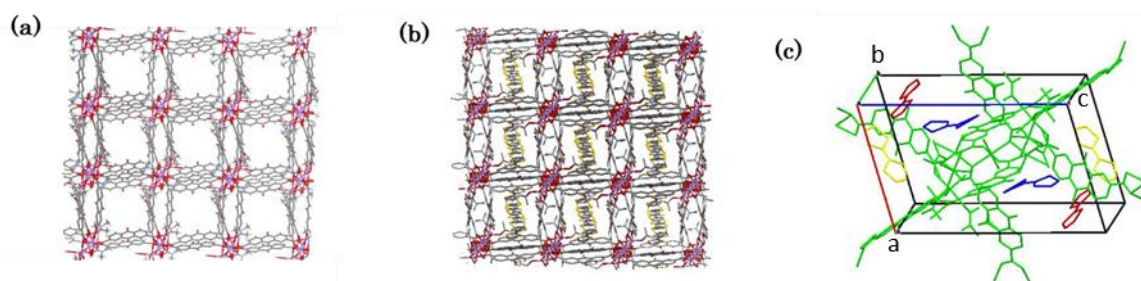


図1,(a) Mn-MOF(as-prepared)の構造 (b) TTF@Mn-MOFの構造
(c)単位格子とTTFの色分け

参考文献

- [1] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita. *Nature*. **495**, 461 (2013).
- [2] Z. Zhang, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Chem. Mater.* **28**, 1298 (2016).

1P039

LiF-MO(M=Ni,Mn)コンポジットにおける構造と充放電特性

(静岡大院総, ヤマハ発動機*) ○富田 靖正・和泉 佑甫・那須 大将・新井 寿一*・小林 健吉郎

Structure and Charge-Discharge Properties of LiF-MO (M=Ni, Mn) composites

(Shizuoka Univ., YAMAHA Motor CO., LTD.*) ○Yasumasa Tomita, Yusuke Izumi,
Hiromasa Nasu, Juichi Arai*, Kenkichi Kobayashi

【序】リチウムイオン二次電池は、高容量・高出力・優れたサイクル特性などの特長から、携帯電話やノートパソコン等の小型電子機器の小型バッテリーや電気自動車用の大型バッテリーなどに幅広く用いられており、特に、電気自動車用電池のような汎用的な大電流電源としての必要性から、これまで以上の高エネルギー密度化が望まれている。現在、リチウムイオン二次電池の正極活物質は、 LiCoO_2 や LiMn_2O_4 , LiFePO_4 などの酸化物が主流であり、高エネルギー密度化を目指して化合物開発のみならず、構造的見地からも広く研究が進められている。一方、フッ化鉄やフッ化マンガンのような遷移金属フッ化物も、正極活物質として応用するために研究が進められ、中でも、フッ化鉄 FeF_3 は、鉄を中心金属とした活物質の中で高いエネルギー密度を達成できる化合物として知られている。われわれは、Li 含有遷移金属フッ化物として、 Li_2NiF_4 などを合成し、正極活物質として検討したが、導電性が低いことなどから、ある程度の容量は得られるものの、優れた充放電特性を得るに至っていない。そこで、導電性の向上を目的として、原料の一部に酸化物を用いた合成を試み、LiF-NiO コンポジットにおいて、LiF が NiO に固溶し、充放電が可能になることを見出した。NiO と LiF はどちらも岩塩型構造であり、粉砕によって NiO 中に LiF が固溶すると同時に放電容量の増加がみられており、144 時間粉砕することで、平均電圧 3.53 V、理論容量の約 81% に相当する 216 mAh/g の放電容量を得ている。一方で、その充放電メカニズムや構成元素、構造と電池特性との関連は明らかになっていない。そこで、本研究では、新たなコンポジット正極活物質の探索および構成元素と充放電特性との関連の検討を目的として、NiO と MnO の固溶体を合成し、その固溶体と LiF とのコンポジット体を作製後、充放電特性の評価を行うことで、LiF とのコンポジット化の進行度や構成元素・構造と電池特性の関連を調べた。

【実験】原料として LiF, NiO および $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ を使用し、遊星ボールミルによって混合・粉砕することにより、コンポジット試料とした。 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ については、NiO と MnO とを所定のモル比で混合粉砕し、800 °Cにて焼成することで固溶体を得た。コンポジット化にお

ける、粉碎条件は、650 rpm, 1~144 h とし、得られた試料は、XRD, XPS, SEM, CV, 充放電測定により評価した。コンポジット試料の XRD パターンは Rietveld 法を用いて解析した。CV および充放電測定では、得られたコンポジット試料を、ケッチェンブラック(KB)と複合化した後、PVDF と混合(試料 : KB : PVDF = 70 : 20 : 10 wt%)し、Al 箔上に塗布して作用極または正極とした。対極または負極に Li 金属、電解液に 1M LiPF6 EC:DEC(1:1)を使用し、ステンレス製の 2 極セルを用いてセルを作製した。

【結果と考察】合成した NiO と MnO との固溶体、およびそれらを LiF とコンポジット化した試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。LiF とのコンポジット化前の試料において、Ni の割合が大きくなるほど、試料のピークは高角側にシフトしていた。それぞれの試料の回折パターンから求められる格子定数はベガード則に従っており、NiO-MnO 固溶体が合成されていることを確認した。また、コンポジット試料の回折パターンでは、コンポジット化前と比較してピークが高角側へシフトしブロードになっていたが、LiF のピークおよび新しいピークは見られなかった。コンポジット前後でのピーク強度をみると、コンポジット化により、 $2\theta = 40\text{-}44$ 度のピークと比較して $2\theta = 35\text{-}37$ 度付近のピーク強度が減少している。これは、LiF-NiO と同様に LiF が固溶したために起きた変化であり、LiF との粉碎混合により、 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ に LiF が固溶していることが明らかとなった。

LiF- $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ コンポジット試料の充放電測定結果を Fig. 2 に示す。充放電測定は 0.05 C, 2.0-5.0 V の Cut-off 電圧で行った。Mn の割合が多いほど放電電位は低くなり、 $x \leq 0.5$ の放電曲線は直線に近い形になったが、放電容量、重量エネルギー密度はともに高くなる傾向にあり、LiF-NiO が 187 mAh/g, 656 Wh/kg, LiF- $\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}$ では 248 mAh/g, 766 Wh/kg を示した。

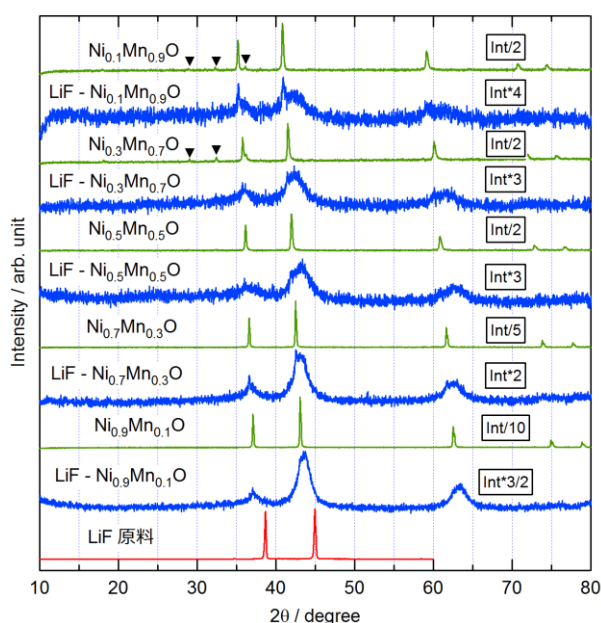


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ and LiF- $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ composites.

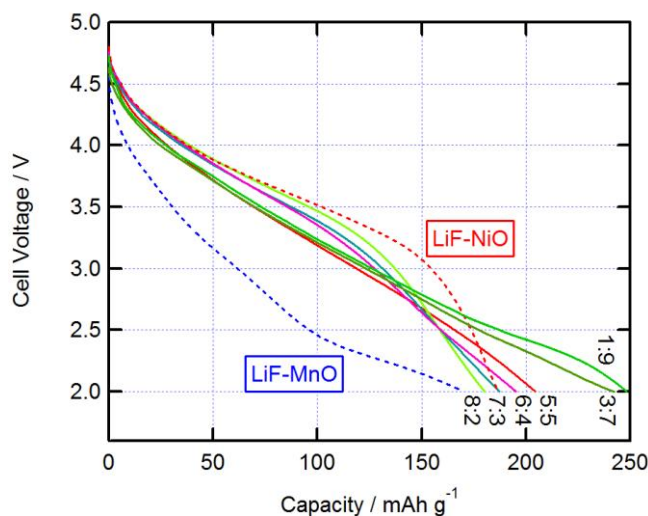


Fig. 2. Discharge curves of LiF- $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ composites.

1P040

イオン性 Disordered Crystal における指向的イオン伝導

(九州大院・工¹, 分子システム科学センター², JST さきがけ³, 京都大院・理⁴,
高輝度光科学研究センター⁵)

○ 松木 昌也¹, 山田 鉄兵^{1,2,3}, 出倉 駿⁴, 北川 宏⁴, 安田 伸広⁵, 君塚 信夫^{1,2}

Rectified ionic conduction in ionic disordered crystals

(Graduate School of Engineering, Kyushu Univ.¹, the Center for Molecular Systems, Kyushu University², PREST, JST³, Graduate School of Science, Kyoto University⁴, Japan Synchrotron Radiation Research Institute⁵) ○Masaya Matsuki¹, Teppei Yamada^{1,2,3}, Shun Dekura⁴, Hiroshi Kitagawa⁴, Nobuhiro Yasuda⁵, Nobuo Kimizuka^{1,2}

【序】 イオンの運動方向を制御することはエネルギー変換や信号伝達系の構築において重要な因子の一つである。その中でもイオンの運動方向を一方向のみに指向的に制御する整流作用を人工系において設計するための指針は未だに得られていない。そこで本研究ではイオンの整流作用を示すイオン伝導システムの開発を目標とした。

整流作用を発現させるために、我々はラチェット構造と Disordered Crystals に着目した。

ラチェットとは周期的な非対称構造によって動作方向を一方向に制限する仕組みで、近年、分子の一方向輸送に応用されている¹⁾。また Disordered Crystals は分子が周期的に配列していながらその配向に自由度を有する物質のことで、近年イオン性 Disordered Crystals においてイオン伝導性が報告されている。²⁾ つまり分子スケールでイオン伝導パスの構造を決めることができる。そこで我々はラチェット構造を有するイオン伝導パス(Fig. 1)を構築すべく、イオン性 Disordered Crystals にキラリティを導入し、そのイオン伝導特性を評価した。

昨年テトラエチルアンモニウムと D-10-カンファースルホン酸から成るイオン対 **1** (Fig. 2) についてイオンの運動性を電気化学測定によって検討した結果、イオンの拡散運動が結晶中で指向性を有していることが示唆された。³⁾

指向的なイオン伝導の機構及び一般性を調べるため、本発表において我々は系統的な構造の違いに伴う物性評価を目的とした。イオン対 **1** の類似体としてテトラメチルアンモニウムを用いたイオン対 **2** (Fig. 2) について結晶構造とイオンの運動性について報告する。

【実験】

すべてのプロトンを重水素化したテトラメチルアンモニウムヒドロキシドと D-10-カンファースルホン酸を水中で混合し、再結晶することにより、イオン対 **2** を得た。相転移温度を DSC により評価した。また各相の結晶構造を単結晶 X 線構造解析、イオンの運動挙動を固体 NMR 及びイオン伝導度測定によって評価した。

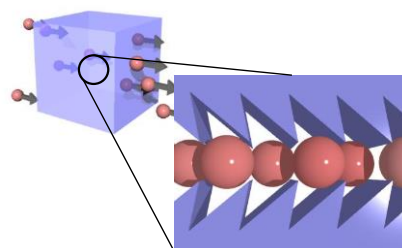


Fig. 1 ラチェット構造の伝導パス

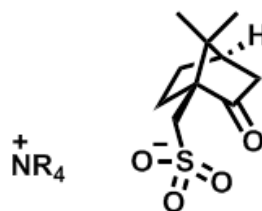


Fig. 2 イオン対の構造式 (**1**: R=Et, **2**: R=Me)

【結果及び考察】

DSC 測定の結果 (Fig. 3)、イオン対 **2** は 4 つの結晶相を有していることがわかった。

次に固体 NMR によりイオン対 **2** の運動性を評価した。 ^1H NMR によってアニオン、 ^2H NMR によってカチオンの運動性をそれぞれ別々に評価した。 ^1H NMR (Fig. 4) において、III 相でスペクトルの先鋭化が観測され、カンファースルホン酸アニオンが長軸方向を軸にスイング運動していることがわかった。一方 ^2H NMR (Fig. 5) より、カチオンはすべての相で等方的に回転しており、イオン対 **2** が Disordered Crystal であることが示された。

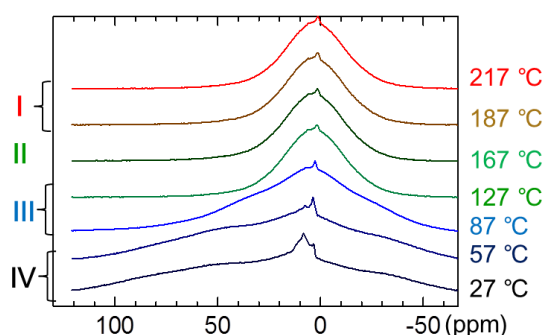


Fig. 4 イオン対 **2** の固体 ^1H NMR

また単結晶 X 線構造解析の結果 (Fig. 6) 空間群はキラルな空間群となり、その結晶構造はアニオンのカンファー部分のカルボニル基が矢印のように $+b$ 軸方向に傾いて配列した、ラチェット状構造である。このような構造はイオン対 **1** においても確認されており、イオン伝導の整流性が期待できる。またこのような構造は IV~II 相で確認され、広い温度領域でのラチェット効果が期待できる。

当日はこれらのデータをイオン対 **1** と比較しながら考察し、さらにイオン伝導の整流性についても議論する。

【参考文献】

- 1) T. Katagiri, et al., *Nanoscale*, **5**, 1298-1300 (2013).
- 2) D. R. MacFarlane, et al., *Adv. Mater.*, **13**, 957-966 (2001).
- 3) 松木昌也, et al., 第 9 回分子科学討論会, 4P045 (2015)

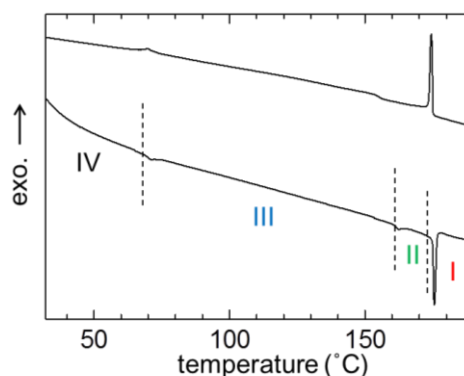


Fig. 3 イオン対 **2** の DSC 曲線

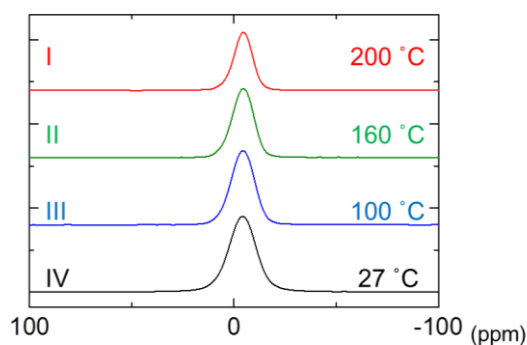


Fig. 5 イオン対 **2** の固体 ^2H NMR

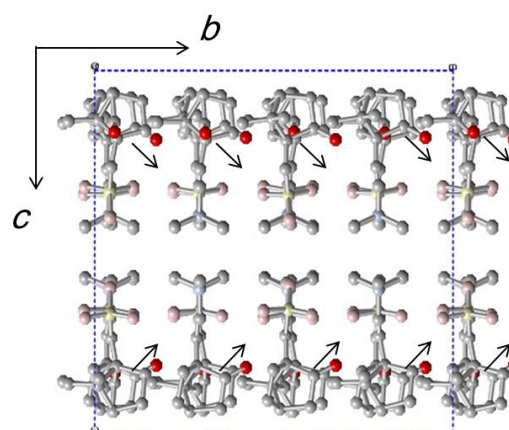


Fig. 6 イオン対 **2** の結晶構造