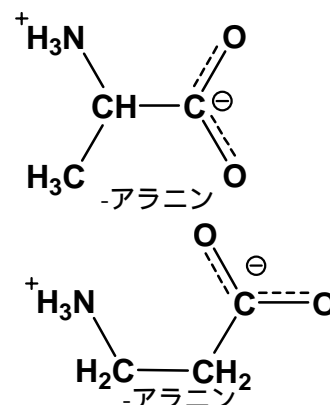


【序論】これまで、天然に存在する単純なアミノ酸として知られている β -アラニンに関して、ラマン分光法が適用され、常温常圧、温度及び圧力の条件下でのラマン効果の研究が行われてきた。

β -アラニン結晶は、斜方結晶系で、空間群 $P2_12_12_1(D_2^4)$ に属する。本研究に用いた β -アラニン(3-アミノプロピオン酸)は、天然に存在するアミノ酸の中で、単純なアミノ酸として知られている β -アラニン(2-アミノプロピオン酸)の異性体として存在する。

β -アラニン結晶は、アミノ基のプロトンとカルボキシル基の酸素原子の間で、水素結合を介して、結晶を形成する。



本研究では、ラマンスペクトルに対する温度及び圧力効果の測定結果に基づいて、結晶の相転移、分子間力に関して考察を行った。

【実験】ラマンスペクトルの測定は、JOBIN-YVON T64000FU レーザラマン分光光度計、励起光として Ar^+ レーザー(514.5nm)を用いて行った。温度効果の測定には、OXFORD 社製 cryostat DN 1704 を用い、測定を行った。圧力効果の測定には、TOSHIBA TUNGALOY 社製の Diamond Anvil Cell(DAC)を用い、Cell 中に試料とともにルビー粉末、圧媒体であるヌジョールを詰めて測定した。圧力の決定は、Cell 中のルビー蛍光のシフトより行い、その線幅によって静水圧の確認を行った。

【結果と考察】 β -アラニン結晶は、斜方結晶系で、空間群 $Pbca(D_{2h}^{15})$ に属し、単位格子中に 8 個の分子を含む。

温度効果: 77~300K の温度範囲で測定を行った。分子間振動領域のラマンスペクトルに及ぼす温度効果を図 1 に示す。分子間振動領域のスペクトル構造において、温度が下がるにつれて、バンド c の重なりが分離し、三本に分かれていることを示す。分子内振動領域のスペクトル構造は、顕著な変化を示さなかった。

分子間振動領域のバンド a 及び d、分子内振動領域の 1390cm^{-1} 及び 2930cm^{-1} のバンドに対して、温度に対して振動数をプロットすると(図 2-a、2-b)、プロットはスム

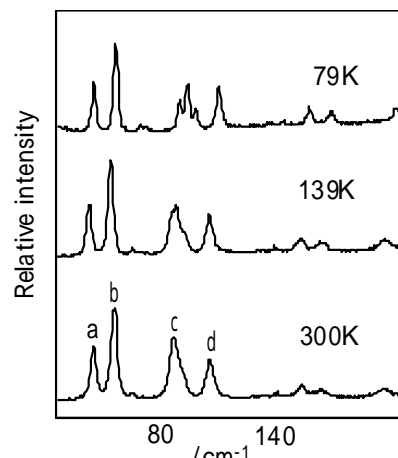


図1. 分子間振動領域のラマンスペクトルに及ぼす温度効果

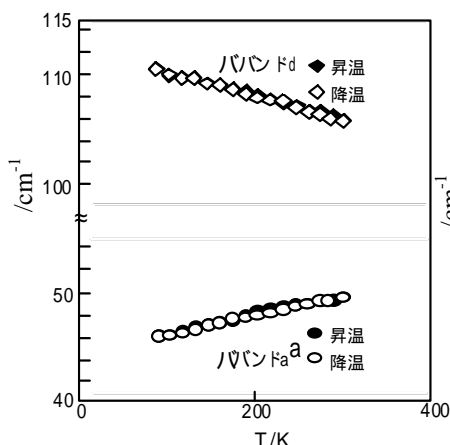


図2-a. 分子間振動領域の温度-振動数プロット

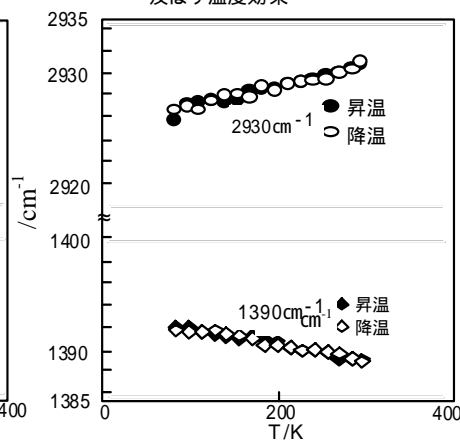


図2-b. 分子内振動領域の温度-振動数プロット

ーズな曲線を示した。これらのことより、 α -アラニン結晶は、測定温度範囲以内では、温度誘起相転移を起こしていないことを示唆している。

圧力効果：1atm~3 GPa の圧力範囲で測定を行った。分子間振動領域におけるラマンスペクトルに及ぼす圧力効果(図 3)を示す。ここで、分子間振動領域のスペクトル構造において、加圧に伴い、約 0.6GPa、約 1.0GPa、約 2.0GPa 付近で、新しいバンドが出現したが、これらは、圧力によりシフト量の異なるバンドが出現したものと考えられる。分子内振動領域のスペクトル構造は、顕著な変化を示さなかった。

一般に、水素結合をしない分子性結晶は、温度低下や加圧に伴い、分子間距離が縮まることにより、分子間反発力が静電引力を上回るため、振動数は増加する。水素結合が存在する分子性結晶は、温度低下や加圧において振動モード

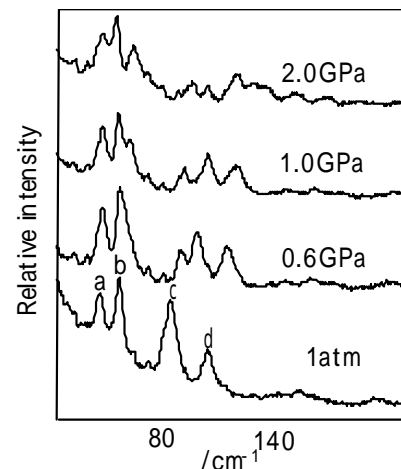


図3. 分子間振動領域のラマンスペクトルに及ぼす圧力効果

によっては水素結合が強くなり、振動数が減少する場合がある。まず、温度に対する振動数のプロット (図 2-a、2-b)によると、温度が下がるにつれて、バンド d 及び 1390cm^{-1} のバンドは、振動数が増加し、バンド a 及び 2930cm^{-1} のバンドは振動数が減少した。バンド a 及び 2930cm^{-1} のバンドは、 α -アラニンが、双性イオンとして存在し、水素結合を介して結晶を形成していることにより、温度が下がるにつれて、水素結合が強くなるために振動数が低下する水素結合に関連したバンドと考えられる。次に、圧力に対する振動数のプロット (図 4-a、4-b)によると、加圧するにつれて、バンド d 及び 1390cm^{-1} のバンドは、振動数が増加し、分子性結晶に見られる一般的な特徴と一致する。しかし、バンド a は、振動数はほとんど変化せず、一般に高波数シフトする分子性結晶の分子間振動に比べて異なった振る舞いをする。これは、加圧により、一般的に振動は増加するが、水素結合が強くなることにより、静電引力が反発力を上回り、振動数の増加が抑制されていると考えられる。分子内振動領域の C-H 伸縮振動に帰属される 2930cm^{-1} のバンドは、水素結合をしないモードであるにもかかわらず、温度低下により、振動数が減少し、加圧により、振動数が増加し、温度と圧力で逆の振る舞いをする。これに関して、C-H 伸縮振動が水素結合に関連している可能性があるのか、別の原因があるのか、現段階では原因は不明であるが、この振動モードの振る舞いは、とても興味深い。今後、この振る舞いの原因に関して、基準振動計算により振動モードの帰属を行うなどし、議論をする予定である。

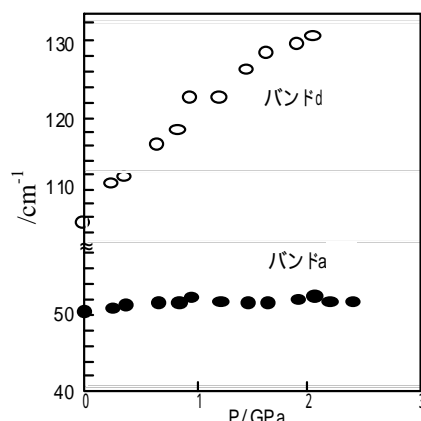


図4-a. 分子間振動領域の圧力-振動数プロット

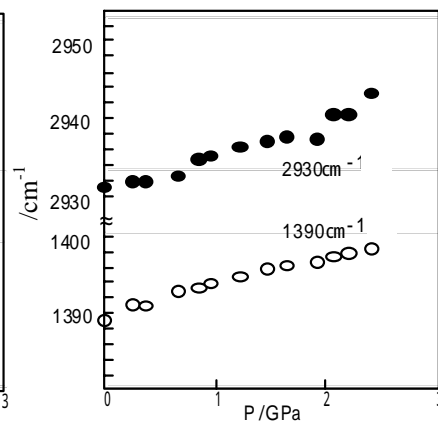


図4-b. 分子内振動領域の圧力-振動数プロット