

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 23 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360282

研究課題名(和文)「水中」反応場・その場顕微赤外分光分析システムの構築 - 水反応科学への展開 -

研究課題名(英文) Fabrication of microscopic infrared spectrum analysis system for in-situ observation of chemical reaction in the water

研究代表者

石黒 孝 (ISHIGURO, Takashi)

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号：10183162

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円、(間接経費) 4,560,000円

研究成果の概要(和文)：透過赤外分光装置の高速化安定化を図り水中反応のその場観察システムを構築した。そして金属膜の水熱処理による水酸化反応、加熱による酸化・脱水反応のその場観察を透過赤外分光法により定量評価した。氷、水、水蒸気、超臨界水の透過赤外スペクトルを温度・圧力を変化させて系統的に測定し、吸光度の成分分離を行い、水素結合の系統的変化を評価した。さらにアデノシン三リン酸水溶液の赤外吸光度の測定・成分分離・同定を行うことに成功した。以上のように透過赤外分光法による水中反応の定量評価が可能であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：A stable and high-speed transmission infrared spectroscopy system for in-situ observation of chemical reaction in the water was fabricated. In-situ transmission infrared spectroscopy of hydroxylation of metallic film and subsequent dehydration processes were observed. Systematic change of absorbance in the three phases and the supercritical phase of the water were also observed and evaluated their states of the hydrogen bond. Furthermore, absorbance spectra of the adenosine triphosphate solution were observed and identification of the decomposed components was achieved. As a result, it was confirmed that transmission infrared spectroscopy was useful for the evaluation of chemical reaction in the aqueous solution.

研究分野：ナノ材料

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：透過赤外分光 水熱反応 バイオ・ソフトマター 水

1. 研究開始当初の背景

私たちの棲む地球は水の惑星である。そこで生起する生命活動や水熱反応をはじめとする化学反応の多くは水中で生じている。キーワードは「水の中」である。そして、我々は“活きた化学反応”の観察手段を求めている。

我々は光学的には不透明な金属アルミニウム膜を超純水中で煮沸する事で透明化に成功した。しかも、このとき可視領域の透過率はガラス基板自体よりも大きくなり、波長によっては、ほぼ100%の透過率を実現することができた。これは煮沸後に膜が水酸化アルミニウム（ペーライト）に改質され、サブミクロン規模の凹凸が形成され、これにより光学的傾斜屈折率が実現されていたからである。この膜は太陽光エネルギー利用分野、光触媒分野、オプト・エレクトロニクス分野で熱望されている光反射損失のない透明エレクトロニクス材料の実現につながる。しかしながら、独特な表面構造が形成される水熱反応途中のアルミニウムの溶存状態や水中の水酸基の挙動はよくわかっていない。

従来の常識では、“水は赤外線にとって不透明な物質である”ということになっている。そのため水中赤外分光には高屈折のプリズムを用いて液滴表面近傍のみに近接場光を発生させ、その反射光測定による全反射測定(ATR)分光法が使われている。しかしながらこの方法では構造上、試料は開放型に設置されるために、赤外分光の大気ノイズ除去のために光路を真空排気すると溶液は蒸発してしまい使い物にならないという技術的課題があった。

濡れた状態、さらには水中の様子を定量的に赤外分光評価するにはどうしたらよいか？ 赤外線を透過する窓材を用いて、赤外線が透過できるほどの薄い水の行路長を実現した密閉型のセルを作製するのが正攻法である。

そこで我々は次に、CVD ダイヤモンド窓材を用いた高温・高圧対応のセルを作製し、温度・圧力を変化させて超臨界状態を含む水の赤外透過吸収スペクトルを直接観察することに成功し、水分子の変角振動の基本振動による吸収を世界で初めて系統的にとらえることに成功した。水の吸収スペクトルは例えば水中に残留する二酸化炭素の吸収スペクトルに比べて広がっており、これは水中の水分子同士の水素結合に由来する。こうしたスペクトルの変化を実験的に詳細測定し、これを解析することで水分子の会合構造を推定できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では下記3つの水に関する課題：水熱反応、水素結合、生化学的基本分子の活きた状態での観察を実現すべく、光路長を短く制御したセルを作製し、これに顕微赤外分光装置を組み合わせ、従来にない水中化学反応その場観察装置を構築する。

課題① 金属水熱反応のその場観察 金属Alと水の反応で金属がどのように溶出し、どのように析出しているのかを水分子、水酸基等の赤外振動状態の変化としてとらえる。

課題② 水の水素結合の定量測定 氷、水、水蒸気、超臨界水において、水分子のクラスター・ネットワークの高次構造に起因する赤外吸収スペクトルの圧力・温度変化を水素結合の観点で分類・定量する。

課題③ アデノシン三リン酸(ATP)加水分解反応場のその場観察 ATPの水和状態の透過赤外分光スペクトルを測定し、加水分解によるP-O結合の切断に関する知見を得る。加えてMg²⁺イオン、Ca²⁺イオン共存下における差異について調査する。

3. 研究の方法

本研究テーマにおいては水を観察対象としているために、試料の水以外に赤外線光路に残存する水蒸気はスペクトルノイズとなる。そこで先ず、図1に示す真空試料室+XYステージ+IR検出器からなる全真空赤外顕微鏡を本科研費にて購入し、これに既存の真空対応FT-IR装置を光源として装着した。またターボ分子ポンプ排気系を取り付け、全真空・赤外顕微鏡システムを立ち上げた。ここでパソコンによりXYステージ上の試料セルの移動とIRシグナル検出を同期して特定の赤外線領域を抜き出してマッピングをすることで顕微鏡機能を付与した。また真空試料室は、反応セル導入を考慮した配管を設計・製作した。その後さらに別予算にてIR検出器の高感度化、FT-IR装置の干渉計の高速化、そして無停電電源導入による電源システム安定化を図り、これにより高速・高感度でしかも安定性に優れた低ドリフト・システムとなった。その結果、透過赤外スペクトルのバックグラウンドの揺らぎが最小化され、正味の吸収スペクトルを評価でき、さらにそれらを成分分離が可能となった。

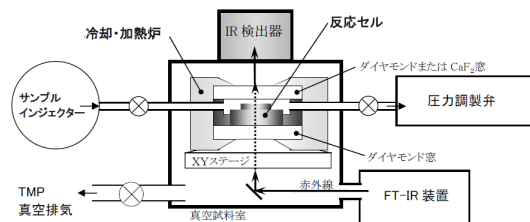


図1 全真空・顕微赤外線分光システム

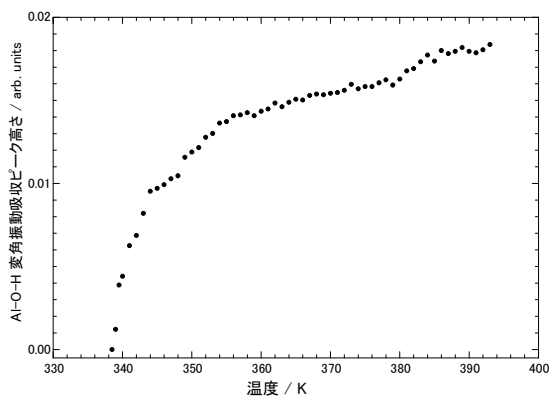


図2 水熱反応の進行状況の定量評価

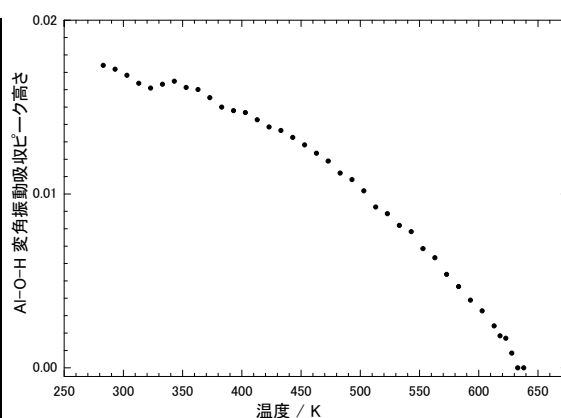


図3 脱水酸化反応の進行状況の定量評価

4. 研究成果

(1) 金属水熱反応・脱水反応その場観察^{4,5)}

DLC コートされた Si 基板上にスパッタ Al 膜を成膜し、透過赤外分光装置超純水中にセットし、室温から昇温させ、Al-O-H 変角振動吸収ピークの高さ変化から水熱反応の定量的進行を評価した。(図2) 加えて、特定の吸収ピークを示さない 4100cm^{-1} におけるバ

ックグラウンドの温度依存性を評価し 312K という低温からすでに前駆的水熱反応が開始されることを見出した。

また図3に示すように、同様の吸収ピークに注目し、真空中加熱による脱水・酸化過程の定量的に進行状況を評価することができた。

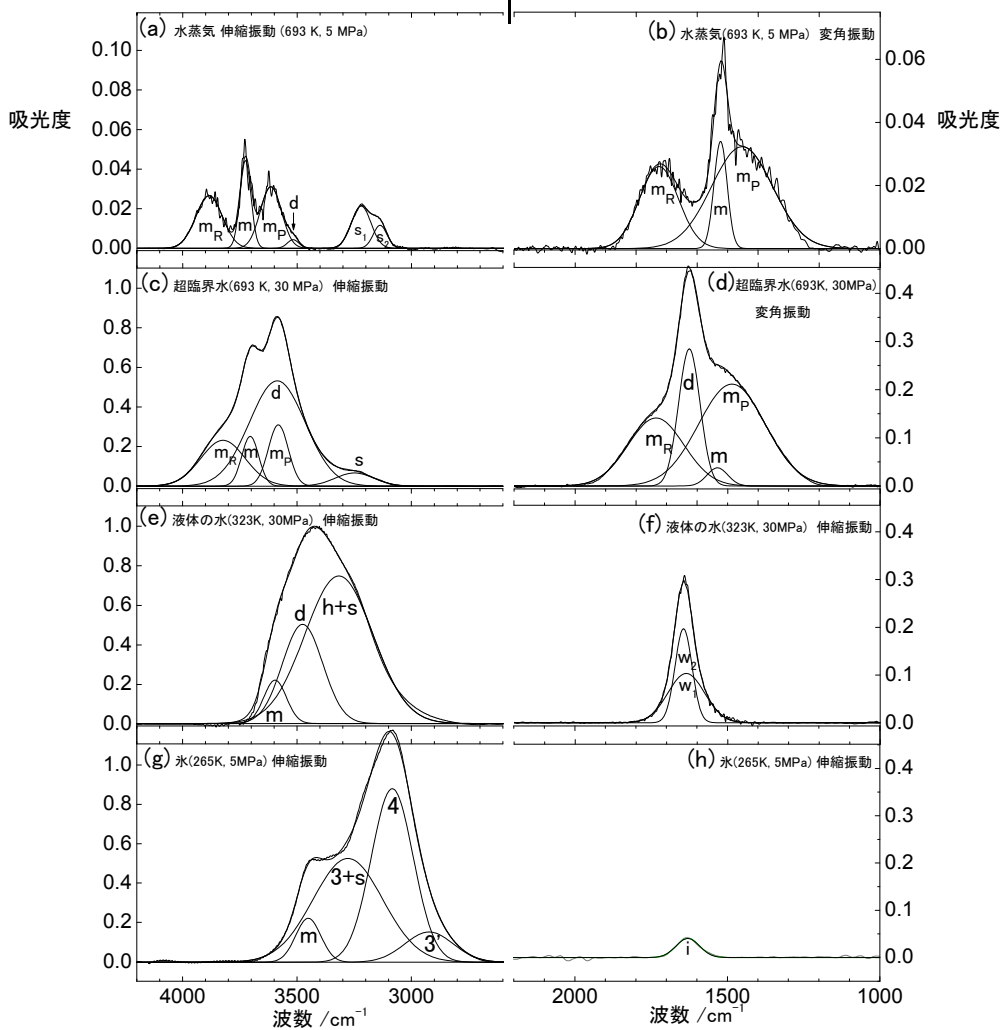


図4 異なる水の状態の赤外線吸光度スペクトルとそれらの成分分離

(2) 水の四状態における結合評価

水の圧力・温度を系統的に変化させ、統計精度を上げて透過赤外分光測定を行った。氷、水、水蒸気の三態に加えて超臨界状態の水の伸縮振動のみならず、変角振動も測定することができた。図4に示すように、吸光度を成分に分離し、成分の系統的变化からそれらの起源を類推した。図4(a), (b)に水蒸気の吸光度を示す。水分子一個の振動回転スペクトルが主であり伸縮振動には若干の二量体による吸収(d)も含まれている。s₁, s₂は変角振動の倍音と考えられる。図4(c), (d)の超臨界状態では二量体成分が増加している。図4(e)の液体の水では単量体成分、二量体成分、多量体水素結合成分(h)の順に徐々に吸収強度は増加し水素結合のネットワーク化が進行していることがわかる。変角振動の図4(f)では二成分に分離できたがその起源は今後の課題である。そして図4(g)の水ではRaman散乱の結果(Q. Sun and H. Zheng, Prog. Natur. Sci. 19(2009)1651)と同様の形状のスペクトルが得られた。単量体、3量体、4量体の成分に分離された。図4(h)では一成分(i)のみが確認されている。

(3) ATP加水分解反応場のその場観察

まずはじめにリン酸の滴定曲線を測定し、解離状態を予測し、典型的なpHの対応するリン酸水溶液の赤外透過スペクトルを求めた。そして図5に示すような吸光度ピーク同定結果を得た。続いて図6に示すように、NaOH溶液を用いてAMP、ADP、ATPの40mM水溶液の中和滴定曲線を測定した。この結果から、pH=7.0近傍においては主たる成分として、AMP、ADP、ATP溶液それぞれがAMP⁻、ADP²⁻、ATP³⁻状態にあると推定された。次に、AMP、ADP水溶液の吸光度成分同定を行い、これらの結果をもとに、

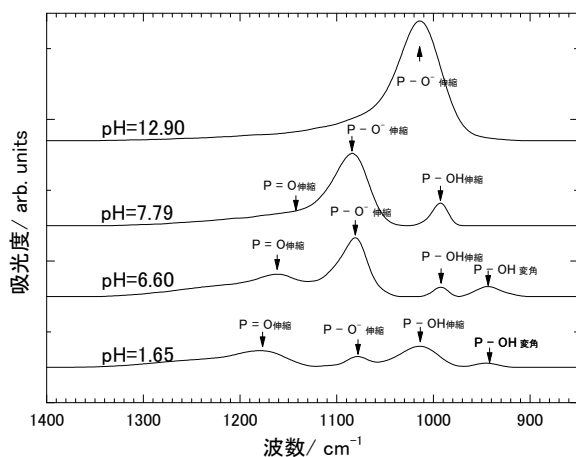


図5 リン酸水溶液のIR透過スペクトル

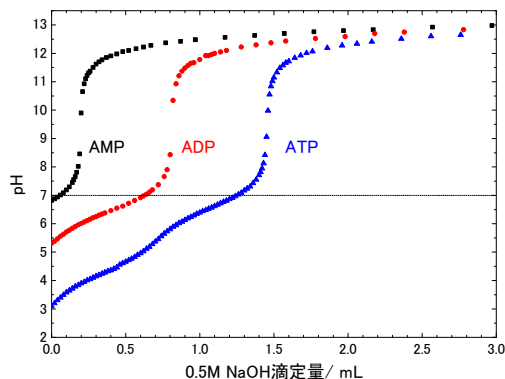


図6 AMP, ADP, ATPの中和滴定曲線

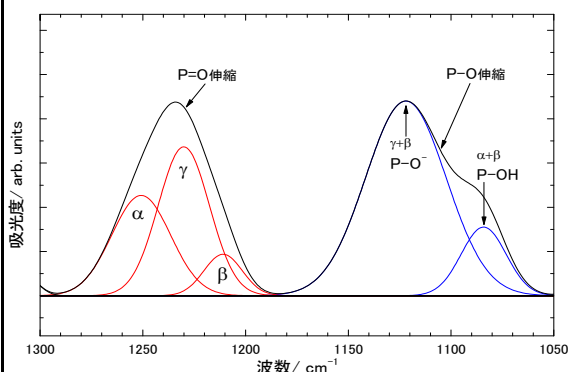


図7 ATP水溶液吸光度の成分同定

図7に示すようにATP水溶液の吸収成分のリン酸基部位α、β、γの特定を行うことができた。こうした成分のCa²⁺、Mg²⁺共存下における吸収ピーク強度、位置の変化について測定を行い、アルカリ土類イオンの付加量に応じてα、β、γ位で異なる挙動を示すことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- ① Synthesis of liposome reinforced with cholesterol and application to transmission electron microscopy observation. Marina Kamogawa, Takuji Ube, Junichi Shimanuki, Takashi Harumoto, Makoto Yuasa, and Takashi Ishiguro, MRS Online Proceedings Library, vol. 1498 (2013), DIO: 10.1557/opl.2013.390
- ② Transmission Electron Microscopy Observation of Antibody. Marina Kamogawa, Junichi Shimanuki, Takachika Azuma, Akikazu Murakami, Takashi Ishiguro, Procedia Engineering, vol. 36 150-153 (2012), DIO: 10.1016/j.proeng.2012.03.023, 2012
- ③ Insertion effect of the 3-nm-thick Co(Pt) layer on AlN preferred orientation and residual

stress in the c-axis textured AlN film. Takashi Harumoto, Shinji Muraishi, Ji Shi, Yoshio Nakamura and Takashi Ishiguro, MRS Online Proceedings Library, vol. 1515 (2013), DIO: 10.1557/opl.2013.390

④ Formation of Anti-Reflection Coating by Hydrothermal Treatment of Aluminum Films and Their Stabilization by Dehydration. Aki Egashira, Takuji Ube, Yusuke Hosoki, Takashi Harumoto and Takashi Ishiguro, Materials Transactions, 54, No. 6, 1025-1028(2013), DIO: 10.2320/matertrans.M2013026

⑤ In situ Transmission Infrared Spectroscopy of Hydroxylation of Aluminum Thin Film and Subsequent Dehydration Processes, Takuji Ube, Takashi Harumoto, and Takashi Ishiguro, Jpn. J. Appl. Phys., 53(6), 066701-1-4, (2014), DIO:10.7567/JJAP.53.066701 (査読有)

[学会発表] (計 14 件)

① Antireflection Coating of γ -alumina with Gradient-refractive Index Structure. Yusuke Hosoki, Takuji Ube, and Takashi Ishiguro, ISE S Solar World Congress 2011, 2011年8月28日～9月2日, Congress Palais in Kassel, Germany

② In-situ Infrared Spectroscopy of Reaction between Aluminum Thin Film and Ultrapure Water. Takuji Ube and Takashi Ishiguro, 12th International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia 2011, 2011年9月19日～9月22日, Taipei World Trade Center Nangang Exhibition Hall, Taiwan

③ 水熱・脱水反応過程のその場・透過赤外吸収スペクトル測定, 宇部卓司, 石黒孝, 2012年日本金属学会春期大会, 2012年3月28日～3月30日, 横浜国立大学

④ In-situ Infrared Spectroscopic Study of Hydrogen Bonds in Supercritical Water and Methanol. Takuji Ube, Takashi Harumoto, and Takashi Ishiguro, 2012 Taiwan-Japan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES 2012), 2012年9月5日, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan

⑤ Transmission FT-IR Spectroscopy of ATP-Mg Complex in Aqueous Solution. Masayuki Watanabe, Takuji Ube, Koji Tamura, Shin Aoki, Takashi Harumoto, and Takashi Ishiguro, 2012 Taiwan-Japan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES 2012), 2012年9月5日, National Tsing Hua University, Hsinchu, Taiwan

⑥ 過冷却水中 Mg 水和反応のその場・透過赤外吸収スペクトル測定. 宇部卓司, 佐藤和裕,

春本高志, 石黒孝, 2012年日本金属学会秋期大会, 2012年9月17日～9月19日, 愛媛大学

⑦ Mg 膜の低温水による膜改質. 佐藤和裕, 宇部卓司, 春本高志, 石黒孝, 2012年日本金属学会秋期大会, 2012年9月17日～9月19日, 愛媛大学

⑧ Fe, Co, Ni 遷移金属膜の高温高压水熱反応. 富永知宏, 石塚徹, 春本高志, 石黒孝, 2013年日本金属学会春期大会, 2013年3月27日～3月29日, 東京理科大学(神楽坂キャンパス)

⑨ メゾスコピック凹凸アルミナ表面形成によるガラスの高透過率化. 阿曾亮介, 春本高志, 石黒孝, 2013年日本金属学会春期大会, 2013年3月27日～3月29日, 東京理科大学(神楽坂キャンパス)

⑩ Development of In-situ Transmission FT-IR Measurement of Supercritical Water. Takuji Ube, Takashi Harumoto and Takashi Ishiguro, Materials Research Society Spring Meeting 2013, 2013年4月1日～4月5日, San Francisco, CA USA

⑪ Transmission Infrared Absorption Spectroscopy of ATP in Aqueous Solution. Masayuki Watanabe, Toru Ishizuka, Takuji Ube, Takashi Harumoto, Koji Tamura, Shin Aoki, and Takashi Ishiguro, 2013 Taiwan-Japan Symposium on Polyscale Technologies for Biomedical Engineering and Environmental Sciences (PT-BMES 2013), 2013年9月7日～9月10日, Tokyo University of Science, Oshamambe, Hokkaido, Japan

⑫ 第一原理計算による水の赤外吸収スペクトルのシミュレーション. 石塚徹, 宇部卓司, 春本高志, 中村吉男, 石黒孝, 2013年第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013年9月16日～9月20日, 同志社大学

⑬ In-situ Transmission Infrared Spectroscopy of ATP in Aqueous Solutions. Masayuki Watanabe, Toru Ishizuka, Takuji Ube, Takashi Harumoto, Koji Tamura, Shin Aoki, and Takashi Ishiguro, International Symposium on Technologies against Cancer 2014, 2014年3月8日～3月9日, Katsushika Campus, Tokyo University of Science, Tokyo, Japan

⑭ エタノール水溶液の透過赤外吸収スペクトルその場観察. 宇部卓司, 中山璃子, 春本高志, 石黒孝, 2014年日本金属学会春期大会, 2014年3月21日～3月23日, 東京工業大学(大岡山キャンパス)

6. 研究組織

(1)研究代表者

石黒 孝 (ISHIGURO TAKASHI)
東京理科大学・基礎工学部・教授
研究者番号：10183162

(2)研究分担者

平成 23, 24 年度

田村浩二(TAMURA KOUJI)

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号：30271547

平成 23, 24 年度

早瀬仁則(HYASE MASANORI)

東京理科大学・理工学部・准教授

研究者番号：70293058

平成 25 年度

中村吉男(NAKAMURA YOSHIO)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00164351

(3) 連携研究者

平成 25 年度

田村浩二(TAMURA KOUJI)

東京理科大学・基礎工学部・教授

研究者番号：30271547

平成 25 年度

早瀬仁則(HYASE MASANORI)

東京理科大学・理工学部・准教授

研究者番号：70293058