

電子を用いた新しい水計測法の開発とその応用

Development of a Novel Measurement Method for Aqueous Solutions Utilizing Electrons and Its Applications

由井 宏治

Hiroharu YUI

水溶液中で作動する電極・触媒表面や細胞内小器官の間隙、酵素の反応ポケットといった界面・ナノ空間に存在する水の微視的構造環境を計測できる技術への要望が高まりつつある。そのような局所空間の水は絶対量が少なくだけでなく、埋もれた環境に存在するため、その計測技術には高感度性だけでなく測定空間選択性も要求される。本研究はラマン散乱分光法をベースとし、電子を信号増強プローブとした新しい水の局所構造分析法を提案するものである。ラマン散乱スペクトルは水の微視的構造環境変化を鋭敏に反映するため、電子を目的計測部位に選択的に生成する技術と組み合わせることができれば、新しい水計測法の開発につながると期待できる。

New analytical tools that enable the measurements on water in nanometer-sized interfacial and confined nanospaces have been required. Water in such restricted nanospaces plays important roles for chemical processes at the surfaces of electrodes and catalysts, in nanospaces between intracellular organelles, and in reaction pockets of enzymes. However, such analytical tools have to meet the requirements both high-sensitivity and site-specificity, because the total amount of water in such nanospaces is extremely small and it is generally buried in surrounding aqueous solutions. Here we developed a new Raman spectroscopic technique based on a signal enhancement utilizing transiently generated electrons. Since Raman spectra sensitively reflect local water structures, it can be expected that the electron-enhanced Raman technique will provide a new tool to measure water in restricted environments when it is combined with site-selective electron-injecting methods.

はじめに

細胞内小器官に挟まれたナノ空間、酵素の基質代謝のための微小反応空間、水溶液中の電極・触媒表面といった局所空間における水の構造環境が、生命科学や材料合成の分野で注目を集めている。代謝反応や化学反応が進行するこのような不均一ナノ空間では、水はバルク中のように水素結合を正四面体様に発達できない。その結果、微視的な構造がバルク中と異なり、さらにマイクロな粘性や誘電率といった物性も変化するといわれている。このような局所空間における水の微視的構造や物性の特異性

が、局所反応場における分子の輸送速度や分子間の静電相互作用を変え、化学反応に本質的な寄与をしていると考えられている。

しかしこれらの水計測には、対象となる水分子が少ないため、これを克服する高感度さが要求される。さらに測定部位が他の大多数の水分子に埋もれているため、空間選択性も要求され、その計測を極めて難しいものとしている。このような背景のもと、著者らは電子を信号増強プローブとした新しいラマン散乱増強分光法を提案した。ラマン散乱は水の微視的構造環境、すなわち水素結合

ネットワーク構造の違いを鋭敏に反映するため、もし電子を目的部位に生成することができたら、目的部位における水の微視的構造環境を高感度で計測可能な新しい分析ツールとして応用できると期待される。

電子増強ラマン散乱効果との出会い

本研究の発端は全くの偶然であった。著者らは原子力発電所の冷却水や半導体洗浄水中の微小不純物の同定・カウンティングを目的として、レーザー誘起ブレイクダウン分光法(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy : LIBS)と光音響分光法(Photoacoustic Spectroscopy : PAS)を応用した計測装置を開発していた。LIBSはレーザー光の強い光電場により物質を誘電破壊しプラズマ化させ、観測される元素固有の発光線から測定対象の原子組成を分析する分光法である^[1]。このとき固体は液体に比べてプラズマ化のための初期電子を放出しやすく、光照射強度を適切に設定すると、光を連続的に照射していても、液体中の集光領域に固体不純物が通過したときのみ、それをプラズマ化することができる。一方PASは、物質が光を共鳴的に吸収して温度上昇し、このときの体積変化に基づく超音波を捉える分光法であり、光の波長を掃引することで、物質識別の高感度計測が可能になる^[2]。著者らは流水中の固体微粒子を誘電破壊し、プラズマ化する際の急激な体積膨張による超音波発生と、プラズマからの発光を利用して、超純水中の不純物微粒子の計数・分析を行っていた。このような実験中、著者らは以下のような奇妙な現象に気がついた。同じ光強度のパルスレーザーを流水中に集光照射しているにも関わらず、固体微粒子が集光領域をよぎりプラズマ化したときのみ、水の誘導ラマン散乱(Stimulated Raman Scattering : SRS)が強く放射された(**Figure 1**)。さらにプラズマ化したときのみ観測されるにもかかわらず、そのスペクトル

は水がまだ常温液体の状態にあることを示していた。

時間分解分光による増強機構の探査

この一見不可思議な現象を明らかにするため、著者らは時間分解分光を行った。その結果10ナノ秒のパルス励起にも関わらず、プラズマの再結合放射が観測される前、ほんの一瞬だけ前述のラマン散乱の増強が起きていることが判明した^[3]。水がプラズマ(電離気体)に相転移する前に、光学現象に劇的な影響を与える可能性があるのは、水中におけるアバランシェイオン化*¹による電子の多量生成である。著者らのレーザー集光条件では電子密度が 10^{20} 個/cm³程度に達すると想定される。このような多量の電子が生成しやすい光入射方向(後方)のラマン散乱光も観測し、水和電子クラスターにおける振動エネルギー領域の光脱離スペクトルと比較検討した。その結果、水中環境に過渡的に生み出され、多量に溶けている電子が、前述のラマン散乱の増強に関与していることをつきとめた。著者らはこの現象を電子増強ラマン散乱(Electron Enhanced Raman Scattering : EERS)と名付けた^[3]。このとき強い光電場によって、非線形光学効果の一種である誘導効果*²が起これ、プラズマ発光による妨害にも関わらず、たった1回りの光励起で目視できるぐらい強い信号が出ていたこと、また通常観測しない励起光前方からもプラズマ発光を観測していたことの2つの幸運が重なって、本現象の発見につながった。

レーザー電場による誘導破壊における物質の状態変化とEERS, LIBS, PASの信号発生の関係を**Figure 2**に示す。最終的にはプラズマ化するものの、水がまだ液体にある環境からEERS信号を得られていることに加え、水のラマンスペクトルにおける $3,000\text{ cm}^{-1}\sim 3,800\text{ cm}^{-1}$ のOH伸縮振動バンドは、水の微視的な水素結合ネットワーク構造の違いを鋭敏に反映するため、著者らはこの増強現象を水の微視的構造環境の計測に応用できないものかと考えた。

電子増強ラマン散乱の特徴

ラマン散乱の増強といえば、その代表格として1970年代半ばに発見され現在もその原理と分析化学的应用が試みられている表面増強ラマン散乱(surface enhanced Raman scattering : SERS)

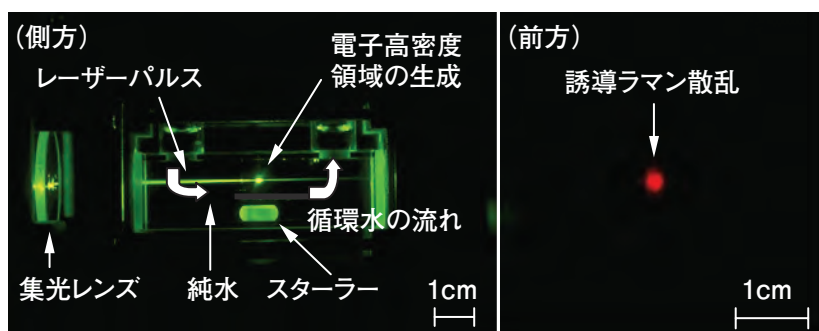


Figure 1 LIBS, PASによる循環水中の極微量固体不純物の光・音響検出。固体不純物が集光点を通過した際にのみプラズマ化するような励起エネルギーに調整してある。固体不純物が集光領域を横切り、プラズマ化した際にラマン散乱が異常増強する現象を見出した(図右)。

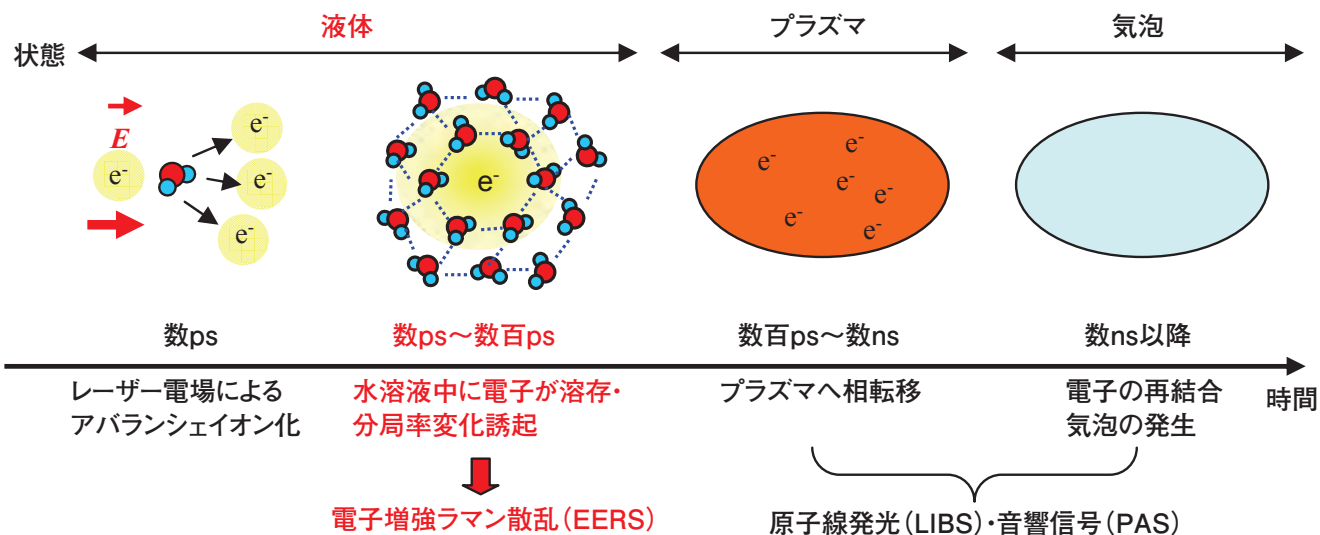


Figure 2 水溶液中におけるレーザー誘起プラズマ生成に伴う物質の状態変化と対応する信号。EERSは、プラズマに相転移する前の液体状態において数psから数百ps間、過渡的に観測される。電子は水分子のつくる水素結合ネットワーク構造中に雲のように分散しており、その数は水分子100に対して電子1程度の割合である。

が挙げられる^[4]。しかしこの信号増強の恩恵に与るには、特殊処理された金属表面への測定化学種の吸着が必要になるため、その適用は基本的に金属固体表面に限定される。一方、EERSは電子さえ供給できれば、その適用は溶液中でもかまわない。X線や中性子線構造解析により、水分子は水中ではほぼ6員環構造が積み重なった水の構造に近い、隙間の多い四面体構造をとっていると言われている^[5]。そこで代表例として6員環構造のDFT計算を行い、電子付加によるラマン散乱増強度を比較検討した (Figure 3)。電子はその存在が雲のように広がり、安定な水素結合ネットワーク構造が改変されていないことに注意されたい。その結果、EERSの増強度は水中で普遍的

にみられる水素結合ネットワーク構造に対しては $10^2 \sim 10^5$ 程度と見積もられた^[3]。増強度に関してEERSは、種々の条件さえ揃えば 10^{14} にまで達するSERSに対して及ばない。しかしSERSではなぜか金属表面に存在するはずの水分子からの増強信号が得られないこと^[6]、また金属粒子を導入することが困難な生体細胞内にもEERSは原理的に適用可能なことなどをふまえると、本法は緒言で述べた目的に対する水の新しい高感度計測法としての応用用途が広がっていると考えられる。

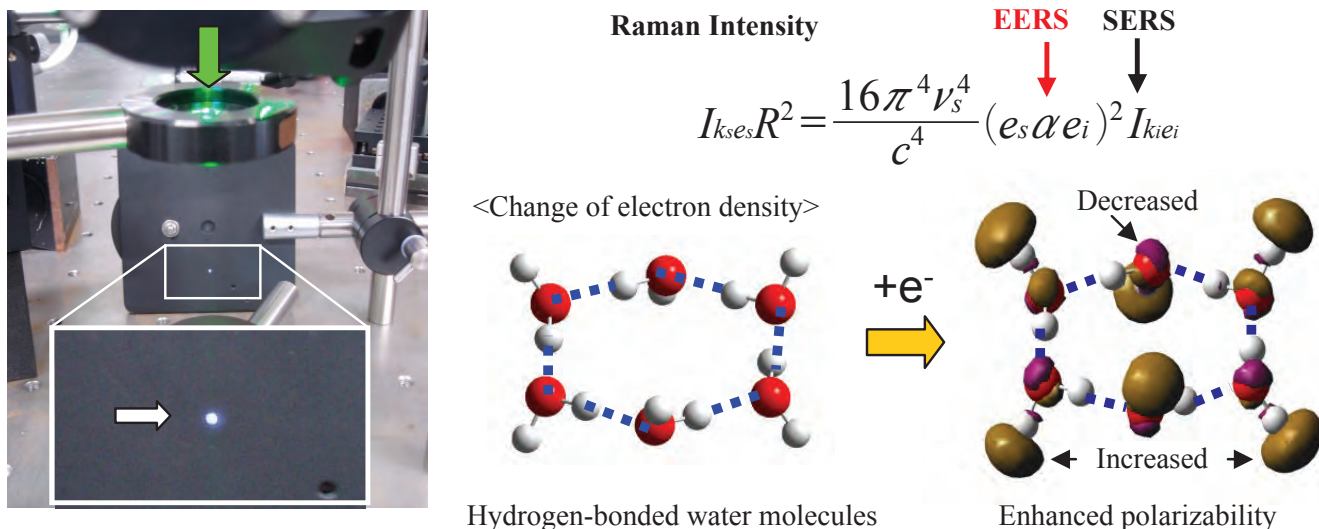


Figure 3 光の集光により誘起されるプラズマ(図中、白い矢印)。星のような白い球には自由電子が多く含まれる。プラズマを水溶液中の分析したい場所に作り出せば、増強ラマン信号を得ることができる。SERSでは、式中の外部電場(I) (黒矢印)を金属表面を用いて増強する。EERSでは、分子分極率(赤矢印)の変化を電子で誘起する。図中式の左辺は散乱球面電磁波の強度を表す。増強度は $10^2 \sim 10^5$ 、直接電子と相互作用する場所で 10^7 に達する。図は水の代表的な6員環構造と分極変化を示す。計算は基底関数: O: 6-31++g**+3SP, H: 6-31++g**, B3LYP, Gaussian 03を用いた。

応用への試み

著者らはこれまでにEERSを用いた電子と相互作用する水の初の振動スペクトルの観測や、溶液化学や食品分野等で重要なエタノール水溶液における水素結合ネットワーク構造などの解析を行ってきた^[7, 8]。ここでは今後の応用展開をにらんだ2つの試みを紹介したい。

1例目として超臨界水を選んだ。超臨界水は、難分解性有機物の溶解・分解などといった污水处理だけでなく、新しい化学合成場としても期待されている^[9]。超臨界水中では、水分子が気体とも液体ともつかない、様々な大きさをもつクラスターとして存在しており、表面の割合が大きい。さらに温度圧力制御により、液体のような状態から気相のような状態まで密度を広く振ることができるのが特徴である。このような超臨界水における電子と水分子の相互作用は、超臨界水中における酸化・還元反応、電子移動反応、放射化学などの理解にとって欠かせない。このような重要性から1970年代頭頃からその分光学的研究が進められてきた。しかし、40年近く解けていない謎として、超臨界水中に電子を発生させて、水の密度を液相に近いところから気相に近いところまで変えても、電子の光

吸収スペクトルにほとんど変化がみられないことが挙げられる^[10]。ここでは電子と相互作用する水分子にEERS分光を適用することでこの謎に迫った。**Figure 4**に通常の水、亜臨界水、超臨界水のEERSスペクトルを示す。通常温度を上げていくとラマンシフトのピーク位置は高波数側にシフトしていくが、亜臨界あたりから低波数側の成分の上昇が観測され、超臨界では完全に低波数シフトを示した。これは超臨界水中に発生した電子が、電気双極子を有する水分子を引力相互作用で積極的に糊付けしているような状況を表している。電子が水分子を積極的に水和していると考え、水の密度変化に対する電子の吸収スペクトルの不感応性を良く説明できる^[11]。また、低波数シフト量からDFT計算と合わせて、計測した温度・圧力条件下での水和数の平均値が3と見積もられた。この結果は、MDシミュレーション^[10]により理論的に予測されていた水和数とよい一致を示し、著者らの計測したEERSスペクトルが、初の実験的検証を与えることになった。

2例目は気体(空気)/水、水/固体(銀)不均一界面への適用である。空気/水界面における物質の取りこみにはたす水の役割は、大気化学や環境化学などで重要であ

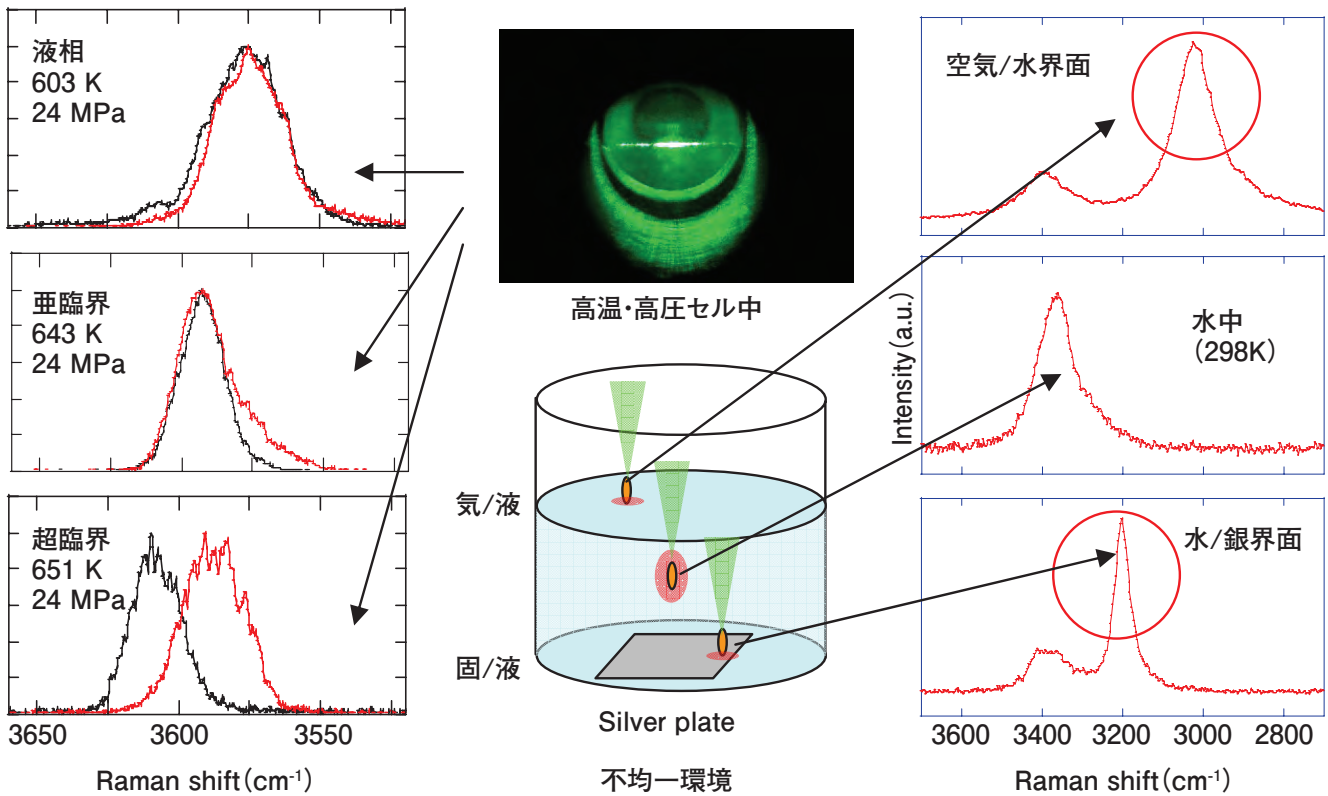


Figure 4 高温・高圧環境や、不均一界面におけるEERSスペクトルの取得。左図は超臨界状態に移行する様子(黒線：バルク水のスペクトル、赤線：電子に水和した水のスペクトル)を示す。右図はSERSでは計測できない空気/水界面や水/金属界面の水の微視的環境を表すEERSスペクトル。それぞれの界面でバルク水よりOH伸縮振動が束縛されている水の存在を示している。いずれも積算せずに1回の光励起でスペクトルが取得できる。

る。また河川水中の有害有機物を自然酸化分解する水酸基ラジカルの発生には、太陽光により光励起された腐植物質(フミン物質)が増感剤として働き、水との反応により生成する水和電子が重要な働きをしていると考えられている^[12]。一方、水/固体界面における水と電子との相互作用は、固体表面と水中の溶質との間の電子移動が本質的な電気化学や、酸化・還元反応といった触媒化学反応の理解にとって重要である。いずれもこのような不均一界面では、水分子が正四面体ルールに則った水素結合ネットワーク構造を発達できず余ってしまうOH基がバルク中に比べて多く発生すると予想される。逆にできるだけエネルギー的に得をしようと水中にはない水素結合ネットワークを発達させているケースも考えられる。このときOH基のH原子が正に分極しているため、水素結合ネットワークにおける構造不整合な点は、負電荷を有する電子が局在を好むサイトとして機能すると考えられる。今回、気体としては通常の大気中の空気を、一方固体としては銀を選んだ。その理由とし、銀は代表的なSERS活性基板であるにもかかわらず、なぜか銀表面の水のSERS信号が得られていないので、EERSとSERSとの増強機構の違いを浮き彫りにするのに格好の材料であると考えたためである。

結果をFigure 4に示す。空気/水界面、水/銀界面とも、バルク水中には見られないピークが新たに観測されていることが分かる。今回、我々はレーザーをこれらの界面に垂直に集光したので、深さ方向の空間分解能はせいぜい共焦点長(数 μm)程度である。一方、界面は分子数層、場合によっては一層分しかないものと思われる。1 nmに水分子は3~4個ほど並ぶので、集光領域に関して深さ方向の分子数の比を考えると、バルク水が $10^3\sim 10^4$ に対して、界面領域の水分子は1程度しかない。それにも関わらずバルク水からの信号と同等もしくはそれ以上であることは、先の理論的な増強の見積もり(最大で $10^2\sim 10^5$ 程度)とオーダーとして良い一致をしている。得られたスペクトルの解釈には今後理論計算とつき合わせていくなど、より詳細な検討が必要であるが、全く同じ励起方法で不均一界面に適用した場合、バルク水中には見られない界面固有な信号が観測されることは、界面特有の水の構造を反映しているはずであり大変興味深い。不均一界面への適用は始まったばかりであるが、電極・触媒表面だけでなく、シングルイベントでの計測が要求される、河川水・海水表面における光化学反応や、レーザー表面微細加工プロセスにおける冷却・洗浄水/加工表面のオンラ

イン計測などへの応用展開も考えられる。

おわりに

電子をラマン散乱分光の増感剤とした、局所空間の水の分析法としての新しい応用展開が、いくつかの具体事例とともに見えてきた。しかしアバランシェイオン化に基づく電子注入法では、たとえ1回の励起でラマンスペクトルが計測できても破壊分析法の範疇を免れない。そこで緒言で述べたような生体や材料分析の非破壊・*in situ*分析への展開をめざし、著者らはタンパク質の局所物性計測に長年実績のある電荷移動型色素の作り出す溶媒への電荷移動状態(charge transfer to solvent state: CTTS)^{*3}からの電子放出や、材料表面でナノメートルの分解能を有する走査型トンネル電子顕微鏡からのトンネル電子を利用する新しい電子導入方法について検討を開始した^[13]。一方、水中放電プラズマを用いた新しい環境浄化・汚水処理といった水処理プロセスや外科医療器具への応用が近年盛んに検討され始めている。このような新たなプラズマ/水界面化学反応場における水計測にも対応すべく、水中放電プラズマを用いた新しい取り組みも展開しつつある^[14]。科学・技術分野で普遍的な粒子でありながら、質量が極めて軽く光電場に鋭敏にตอบสนองし、しかもその存在確率が雲のように広がって分布する不思議な粒子—電子—をプローブとした、新しい高感度水計測法への応用とそれを支える原理の詳細を今後も追求していきたい。

謝辞

最後に本研究をご指導くださった澤田嗣郎東京大学名誉教授、北森武彦東京大学教授、また理論計算のご協力をいただいた平尾公彦理化学研究所計算科学研究機構長、中嶋隆人同機構チームリーダー、また超臨界水の実験でご協力いただいた寺嶋和夫東京大学教授、笠居高明博士に厚く御礼申し上げます。本研究はJSTさきがけ「構造機能と計測分析」(寺部茂研究総括)、文部科学省科学研究費補助金若手研究(A)(課題番号22685009)の支援を受けて遂行した。

用語解説

*1: アバランシェイオン化

初期に放出された電子がレーザー電場で加速されて別の水分子に衝突し、そこからさらに電子を放出し、その電子が加速され…を繰

りかえし、わずか数ピコ秒の間に溶液中の電子密度が劇的に増大する現象。プラズマ化が起こる密度の閾値は 10^{18} 個/cm³程度といわれている。

*2: 誘導効果

レーザーの放射原理にもなっている非線形光学効果。ここではラマン散乱光の電場と励起光の電場が作り出す場におかれた分子に、さらに励起光が導入されると、それがラマン散乱光へと誘導される効果。3つの光電場が同時に作用しなくては起こらないので、導入される光電場の強度に閾値が存在する。ここではEERS効果は、閾値を超えるためのラマン散乱光の電場増強に寄与している。

*3: 溶媒への電荷移動(CTTS)状態

基底状態にあるアニオンの電子はアニオンの原子核に補足されているが、光励起された電子は、周囲の極性溶媒分子に補足されている状態。光イオン化による溶媒への電子放出の前駆状態であり、しばしばハロゲンイオンなどの原子状アニオンが研究に用いられる。

会測定法シリーズ(1982)。

- [3] H. Yui, "Electron-enhanced Raman scattering: a history of its discovery and spectroscopic applications to solution chemistry and interfacial chemistry", *Anal. Bioanal. Chem.*, **397**, 1181(2010).
- [4] See, for example, G. A. Baker, D. S. Moore, Progress in plasmonic engineering of surface-enhanced Raman-scattering substrates toward ultra-trace analysis, *Anal. Bioanal. Chem.*, **382**, 1751(2005).
- [5] A. H. Narten, H. A. Levy, Liquid Water: Molecular Correlation Functions from X-Ray Diffraction, *J. Chem. Phys.*, **55**, 2263(1971); 山口敏男, 「水および液体の構造と物性」, 季刊化学総説 第2章, No. 25(1995); 上平恒, 「水の分子工学」, 講談社サイエンティフィック(1998) など
- [6] Z.-Q. Tian, B. Ren, J. -F. Li, Z. -L. Yang, Expanding generality of surface-enhanced Raman spectroscopy with borrowing SERS activity strategy, *Chem. Comm.*, 3514(2007).
- [7] H. Yui, T. Sawada, Interaction of excess electrons with water molecules at the early stage of laser-induced plasma generation in water, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3512(2000).
- [8] H. Yui, K. Kanoh, H. Fujiwara and T. Sawada, "Stimulated Raman scattering of liquid water under the strong focusing condition: Analysis of local hydration network environments in dilute ethanol solutions", *J. Phys. Chem. A*, **106**, 12041(2002).
- [9] See, for example, N. Akiya, P. E. Savage, Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water, *Chem. Rev.*, **102**, 2725(2002).
- [10] M. Boero, Excess Electron in Water at Different Thermodynamic Conditions, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 12248(2007); D. Laria, M. S. Skaf, Path Integral-Molecular Dynamics Study of Electronic States in Supercritical Water, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 8066(2002); A. Gaathon, G. Czapski, J. Jortner, Localized excess electrons in water vapor, *J. Chem. Phys.*, **58**, 2648(1973).
- [11] H. Yui, T. Tomai, M. Sawada, K. Terashima, Generation of laser-induced plasma in supercritical water and vibrational spectroscopic study of accompanying stimulated Raman scattering, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 091504(2011).
- [12] R. M. Baxter, J. H. Carey, Evidence for photo-chemical generation of superoxide ion in humic water, *Nature*, **306**, 575 (1983); R. G. Petasne, R. G. Zika, Fate of superoxide in coastal sea water, *Nature*, **325**, 516-518(1985); 河口英樹, 水環境中における有害有機化学物質のフミン物質増感光分解, *水環境学会誌*, **18**, 20 (1995).
- [13] Y. Someya and H. Yui, Fluorescence lifetime probe for solvent microviscosity utilizing anilino-naphthalene sulfonate, *Anal. Chem.*, **82**, 5470(2010); H. Nakamura, J. Tanaka, N. Nakashima, K. Yoshihara, Biphotonic Ionization of 8-Anilino-1-Naphthalenesulfonate in Polar Solvents, *Chem. Phys. Lett.*, **77**, 419(1981).
- [14] H. Yui, Y. Someya, Y. Kusama, K. Kanno and H. Takakuwa, Microscopic Optical Discharge Cell for Micro-Spectroscopic Measurements of Plasma in Solutions and Its Chemical-contrasted Imaging, *Bunsekikagaku*, **62**, 19(2013).

参考文献

- [1] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, 2nd Eds. Wiley(2013).
- [2] L. V. Wang eds. Photoacoustic Imaging and Spectroscopy, CRC Press (2009); 澤田嗣郎, 光音響分光法とその応用-PAS, 日本分光学



由井 宏治

Hiroharu YUI

東京理科大学 理学部第一部化学科
教授
博士 (工学)