

理工学研究戦略サブワーキング

アクア

水の多機能活用…

水の都の総合科学技術を目指して



目 次

理工学研究戦略プロジェクト「アクア」設立にあたって.....	1
理工学研究戦略プロジェクト「アクア」	
水の多機能活用・・・水の都の総合科学技術を目指して.....	2
メンバーリスト	4
研究紹介：水を科学する	
水溶液界面における分離・反応・計測化学の展開.....	6
相関分子集団システムの熱科学的研究.....	8
水素結合ネットワーク系の非線形光学効果と化学反応の量子化学計算による研究.....	10
地球内部の水の物理化学とその地球惑星科学における役割.....	12
アルコール水溶液中での超高速分子ダイナミクス.....	14
水が関与する不均一・非平衡系の構造熱科学的研究.....	16
研究紹介：水を活用する	
水溶液処理によるSi太陽電池の効率向上.....	18
気相／液相（水）変換の電極触媒のナノオーダーデザインとエネルギー変換.....	20
水溶液中における高分子複合体の形成と水溶液物性.....	22
金属錯体ユニットの組織化と構造制御.....	24
気体包接化合物の構造・機能の解明と環境・エネルギー資源対策への活用.....	26
水を用いる物質変換反応における効率的触媒系の開発.....	28
有機合成反応における反応剤または反応場としての水の活用.....	30
水溶液中の核酸塩基およびDNAの電子移動酸化特性とDNA損傷機構.....	32
水中で機能する選択的物質変換用光触媒および発光型分子デバイスの開発.....	34
研究紹介：水と共生する	
沿岸都市域環境開発技術の開発と大阪湾再生行動計画への適用.....	36
バイオテクノロジーを活用した水域の環境浄化・保全.....	38
降水の有効利用による乾燥地植林と植林プロセスシミュレータの開発.....	40
降水汚染機構のモデル化と降水水質の予測.....	42
地表面過程における植物・土壌と水の相互作用とそのモデリング.....	44
水域の流動・物質循環機構の解明とモデル化.....	46

理工学研究戦略プロジェクト 「アクア」設立にあたって

国立大学法人化に伴い、特に大学としての研究戦略策定は重要な課題となっている。なかでも基礎科学分野の発展をどう支援していくかは大学の存続に係わる重要課題であり、その意味で平成17年度からスタートした研究推進室主導による理工学研究戦略ワーキングの発足を支援し、また研究プロジェクトの公募に応募し、それらを通して本ワーキングの活動に積極的に協力してきた。応募数約30件の内から3件が採択され、「水の多機能活用・・・水の都の総合科学技術を目指して」を副題にした理工学研究戦略プロジェクト「アクア」が最初に承認されたことは非常に喜ばしく感じると同時にその責任を痛感するところである。

大阪大学における水に関する研究では古くから素晴らしい成果を挙げており、文字通り「知的財産」として現在も脈々とその精神が受け継がれている。古くて新しい研究課題である水に焦点を当て、水が関与する基礎科学を基盤研究とし、環境やエネルギー問題に貢献できる水の活用を図り、地球レベルの環境問題を水を通して捉え自然と共生する技術開発を目指す、まさに水の総合科学技術の創成が本プロジェクトの目的である。

水の都大阪に位置し、全国に例を見ない理学・基礎工学・工学の3研究科の特徴を生かしながら、各研究科および学内関連研究施設を横断し、「水を科学する・水を活用する・水と共生する」という3グループで構成することにより、様々な研究者間の融合と相乗効果のなかから今世紀最大の課題のひとつである「水とどう付き合っていくか」について考える機会を与えられたことを感謝する次第である。

2006年2月吉日

大阪大学・理工学研究戦略プロジェクト「アクア」代表
基礎工学研究科・化学工学領域・教授 大垣 一成

理工学研究戦略プロジェクト「アクア」

水が多機能活用…水の都の総合科学技術を目指して

● 設立理念と目的

水は人類を含む総ての生命の存続と、人類の生産活動はもちろん地球上のほとんど総ての自然現象をつかさどっている。我々が水とどう付き合っていくか・・・水を知り、そのポテンシャルを利用し、また大きな水循環システムに戻していく・・・水とどう付き合っていくかが人類にとって 21 世紀の最大の課題である。

大阪は「水の都」と呼ばれるように古くから地域全体として水になじみがあり、また大阪大学においても水の基礎物性に関する研究は理学研究科の研究グループをはじめ、環境エネルギー問題と水との関連を先駆けた基礎工学研究科、治水・利水はじめ豊かな社会基盤づくりを手掛けた工学研究科など世界的研究成果を挙げた実績を持っている。環境問題との関連で「水の柔らかい機能」に注目した新規な科学技術の展開が期待されている現在、これまでの大阪大学の科学的歴史を踏まえ、水素結合の持つ柔らかい性質が関与する諸現象（分子から流体まで）を解明し、それを基に水の多面的機能を有効活用する科学技術を提案し、また水の大循環に戻し水と共生するための総合的な科学技術を確立することが重要である。

本プロジェクトは水の可能性を新しい視点で捉え、「科学する・活用する・共生する」という 3 つの柱を有機的かつ相補的に融合し、理学・基礎工学・工学 3 研究科をはじめ関連する学内研究機関による大阪大学発の総合的な「アクア」科学技術として、「地域に根ざし世界に伸びる」理念を実践するものである。

● 研究の必要性

水の惑星と呼ばれるように、水は地球上のあらゆる環境に対応しながら、固体・液体・気体と状態を変化させ、連綿と動植物の生命活動を司ってきた。しかし、20 世紀後半、地球レベルの環境問題がクローズアップされ、地球温暖化問題を始め、砂漠化による緑の急激な減少、あるいは化学物質による河川および海洋汚染、さらには人口増加による水資源問題も人類にとって避けては通れない重要課題であることが明らかになってきた。

日常生活において水はもっとも馴染深い物質であり、科学的にも古くから研究対象として取り扱われ、その多くの特異な物性が明らかにされている。特に水素結合と呼ばれる分子間相互作用が支配する水の熱的性質、水和性、界面エネルギー、自己組織化などは、まさに古くて新しい科学として現在でも基礎科学の中心的な分野を形成している。また、水の応用分野でもその特異な性質に着目して、水を材料とし、また反応・分離場として活用した研究が広範な科学技術領域を網羅している。さらに大気を循環する水は、エントロピーの輸送物質として重要な役割を担いながら生物を育て海洋を育み、沿岸域に暮らす我々に無限の恵みを与え続けている。水そのものを知り、水を有効に利用し、水を循環し水と共生する・・・水とどう付き合っていくかが人類にとって21世紀の最大の課題である。

水に関する基礎科学をさらに深化し、その成果を取り入れた活用技術を開発し、水との共生を図るために、本学の理工学研究体制の特徴であり、それぞれ独自の文化を育んできた理学・基礎工学・工学の3研究科を鼎に、関連する学内研究機関を有機的に組織して協同研究を推進する。



メンバーリスト

● アクアコア（幹事グループ）

「アクア」の運営・企画・グループ統括を担当するメンバー

- 代表： 大垣 一成（基礎工学研究科・物質創成専攻）
- 全体事務局： 江頭 靖幸（基礎工学研究科・物質創成専攻）
- 理学研究科担当： 中澤 康浩（理学研究科・化学専攻）
- 基礎工学研究科担当： 中野 雅由（基礎工学研究科・物質創成専攻）
- 工学研究科担当： 池 道彦（工学研究科・環境・エネルギー工学専攻）
- 工学研究科担当： 桑畑 進（工学研究科・応用化学専攻）

● 研究グループ

部局横断型の以下の三つの研究グループによって研究を推進する。

水を

科学する

水素結合の柔らかい性質に注目し、水分子の立体・電子情報の動的認識機構の解明と分子内・分子間伝達・制御手法の開拓を通じて、水分子の集合体やタンパクとの相互作用あるいは界面およびミセルや包接籠のような微小空間、超臨界水や準安定領域など極限状態における基底・励起状態相互作用のダイナミクスを解明する。

部局横断型の以下の三つの研究グループによって研究を推進する。と光や熱が関与する物質・エネルギー変換における高効率・高選択性変換システム構築の先導的役割を担い、アクア総合科学技術の基盤部分を構成する。

- リーダー： 渡會 仁 大学院理学研究科・化学専攻
- 中澤 康浩 大学院理学研究科・化学専攻
- 中野 雅由 大学院基礎工学研究科・物質創成専攻
- 中嶋 悟 大学院理学研究科・宇宙地球科学専攻
- 宮坂 博 大学院基礎工学研究科・物質創成専攻
- 稲葉 章 大学院理学研究科・分子熱力学研究センター

水を 活用する

酸素水素発生源として、水溶液中でのエネルギーと物質変換を支配するフィールドとして、また水の界面エネルギーが支配するミセルなど極小空間として、さらには水溶液を利用して有効成分の高選択生成と分離精製あるいは難分解物質の除去など水の機能を生かした、省資源・省エネルギーのアクア化学を推進する。また水の水素結合からなる包接籠を利用した環境・エネルギー問題への新規な展開を図り、水素エネルギー社会実現に向けての総合的な科学技術を創出する。

リーダー：	松村 道雄	太陽エネルギー化学研究センター
	桑畑 進	大学院工学研究科・応用化学専攻
	佐藤 尚弘	大学院理学研究科・高分子科学専攻
	今野 巧	大学院理学研究科・化学専攻
	大垣 一成	大学院基礎工学研究科・物質創成専攻
	佐藤 博	大学院基礎工学研究科・物質創成専攻
	海老谷幸喜	大学院基礎工学研究科・物質創成専攻
	茶谷 直人	大学院工学研究科・応用化学専攻
	福住 俊一	大学院工学研究科・生命先端工学専攻
	平井 隆之	太陽エネルギー化学研究センター

水と 共生する

磁場・音波・マイクロ波や膜などを利用した廃水処理技術や微量有害物質を除去・分解するプロセス開発など広い意味での造水技術関連の基礎的研究をはじめ、地球上の水の大循環システムの解明と保持、あるいは乾燥地帯の緑化を目指すパイロットプラントなど地球レベルの環境問題を「水」を通して捉える視点を開拓・展開する。分析化学との連携による水質浄化技術の開発や、都市沿岸域の再生に向けた環境修復技術の開発など、総合的なアクア技術の創成を担う。

リーダー：	中辻 啓二	大学院工学研究科・地球総合工学専攻
	池 道彦	大学院工学研究科・環境・エネルギー工学専攻
	江頭 靖幸	大学院基礎工学研究科・物質創成専攻
	芝 定孝	大学院基礎工学研究科・物質創成専攻
	町村 尚	大学院工学研究科・環境・エネルギー工学専攻
	西田 修三	大学院工学研究科・地球総合工学専攻

水溶液界面における分離・反応・計測化学の展開

大学院理学研究科・化学専攻・分析化学研究室

渡 會 仁 (5411) watarai@chem.sci.osaka-u.ac.jp

文珠四郎秀昭 (5412) monju@chem.sci.osaka-u.ac.jp

福本 敬夫 (5412) fukumoto@chem.sci.osaka-u.ac.jp

諏訪 雅頼 (5412) msuwa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

水溶液と気相、あるいは水溶液と有機相との界面における化学反応には、バルク相中とは異なる溶媒効果が作用する。特に、通常、油水界面と称される有機相/水相界面は、両溶媒分子の混合相の厚さは1nm程度であり、溶質分子と同程度のサイズの領域であるが、水溶液と有機相溶媒の両方の性質を併せ持つ。生体細胞の界面では、液液界面に類似のヘテロなナノ媒体環境において、種々の反応が生起している。また天然においては、化合物の多くが分子集合体（微粒子）として存在することから、主要な反応は水溶液との界面で起こっていると言っても過言ではない。我々は、液液界面と微粒子を研究対象のキーワードとして、様々な外場や微小作用力を用いる新たな分析化学手法を開拓し、それらの方法により新たな物質観の探求を進めている。

1. 新規な液液界面反応計測法の開発と界面分析反応の開拓（液液界面ナノ化学の開拓）

1.1 液液界面における新規なキラル計測法の開発と界面集合体のキラル発現

遠心液膜法と円二色測定法を組み合わせることにより、液液界面のCDスペクトルの測定をはじめて実現した。この方法により、それ自身は光学不活性なポルフィリンが、界面で集合体を形成するとキラリティーを発現することが見出された。さらに、界面選択性と感度に優れる第二高調波発生（SHG）法を利用し、液液界面のSHG-CD装置を開発した。これらの方法により、液液界面におけるキラル分離、キラル検出、キラル合成に関連する、新たな「液液界面キラル化学」が進展するものと期待される。ポルフィリンの集合体を示す新規なキラリティーの他、フタロシアニン誘導体においても、水溶液界面ではバルク相中とは異なる構造のキラル集合体が形成することを見い出している。

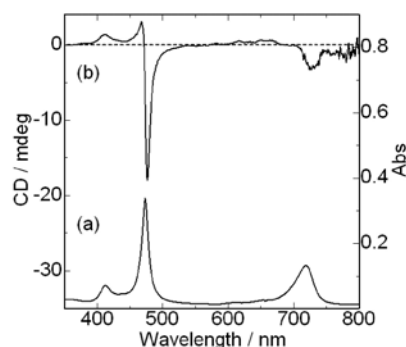


図1 界面ポルフィリン集合体のCDスペクトル(b)と吸収スペクトル(a)

1.2 表面増強ラマン法による界面ナノ微粒子の表面異方性解析

液液界面に吸着した銀ナノ微粒子の表面増強ラマンスペクトルより、ナノ微粒子表面に吸着するオレイン酸イオンは、有機相側ではカルボキシル基で、水相側ではエチレン基で吸着していることが示された。液液界面におけるドデカンチオールとの結合した銀ナノ微粒子の表面においても、ドデカンチオールの密度が低い場合は、ゴーシュ型のドデシル基が多く、水相側からのイオン吸着が起こり易いことが示された。

1.3 液液界面における単一分子の横拡散速度と反応速度

液液界面に吸着した蛍光性単一分子の横方向の拡散速度を、全内部反射フォトンカウンティング蛍光法により計測し、界面ナノ領域の粘性解析、および単分子の反応の直接計測を可能とした。界面での拡散速度は、その分子構造に依存し、疎水基の割合が高い場合は有機相の粘性を、低い場合は水相の粘性を反映することが示唆された。

1.4 液液界面抽出反応への磁場効果

希土類イオンの一種であるサマリウム (III) イオンを、シュウ酸溶液から β -ジケトンで抽出する際、磁気力の作用により抽出速度が促進されることを発見した。これは、水が反磁性であるのに対して、サマリウムは常磁性イオンであるため、水溶液内で生じたシュウ酸錯体の微小な集合体が界面方向に磁気泳動するためである。

2. 光・電場・磁場の微小作用力を用いる新しい分析法の開発

2.1 磁気泳動による単一液滴界面の磁化率計測

水溶液中に分散したマイクロメートルレベルの単一有機液滴の内部と界面の磁化率を同時に測定する方法を開発した。この方法により、水溶液中の2-フルオロトルエン液滴表面の Dy(III)-ラウリン酸錯体の磁化率と界面濃度が測定された。

2.2 磁気質量分析法の原理開発

今日の質量分析法はイオン化が必須であり、分子量の極めて大きな生体分子や、分子集合体の測定にはほとんど適用できない。我々はイオン化の不要な、しかも大気中で、細胞レベルの微粒子まで測定できる新規な磁気質量分析法の原理を提案した。大気中において、微小な水滴の磁化率と質量を同時に計測できた。

2.3 レーザー光泳動による血球細胞のフロー分離

水溶液中における赤血球細胞のレーザー光泳動速度が、白血球よりも速いことを見出し、それを用いる血球細胞のマイクロフロー分離法を開発している。

2.4 電磁泳動力を用いる新しい分析法の開拓

微粒子を含む水溶液に磁場と電流を作用させると、微粒子に電磁浮力が働く。これを用いて、酵母細胞表面のマンノース鎖とコンカナバリン A との単一結合力の測定に成功した。

最近の研究成果

- 1) Total internal reflection second-harmonic generation spectrometer system optimized for the liquid/liquid interface, K.fujiwara , H. Monjushiro , H . Watarai, *Rev.Sci.Instrum.* 76, 023111-1-5 (2005).
- 2) New principle of electromagnetophoretic adsorption-desorption microchromatography, Y. Iiguni and H. Watarai, *J. Chromatogr. A*, 1073, 93-98 (2005).
- 3) Lactone cleavage reaction kinetics of rhodamine dye at liquid/liquid interfaces studied by micro-two-phase sheath flow/two-photon excitation fluorescence microscopy, T. Tokimoto, S. Tsukahara and H. Watarai, *Langmuir*, 21, 1299 (2005).

相関分子集団システムの熱科学的研究

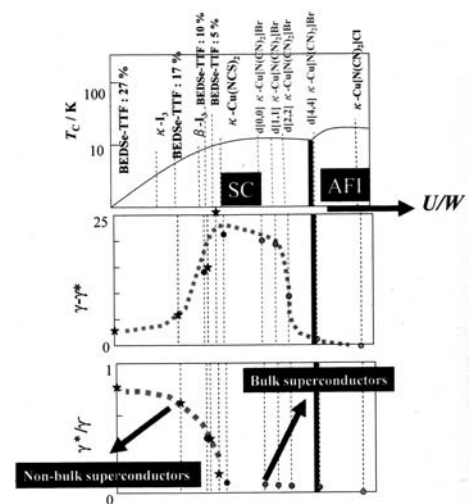
大学院理学研究科・化学専攻

中澤 康浩 (5396) nakazawa@chem.sci.

多数の分子が凝集して形成された分子集団系では、構成分子の間に様々なタイプの相互作用が働き独自の集団機能が発現する。ファンデルワールス相互作用から始まり、疎水結合、長距離的なネットワークを形成する水素結合など、その強さ、形態も様々である。しかし、それが故に、形成されるシステム機能の多様性、変化の可能性は豊富なものとなり、各種の量子力学的な姿があらわれる。このような集団現象を定量的に評価するためには熱を主体とした実験技法が重要である。特に、凝集体中の電子が集団効果を引き起こす系では、揺らぎや非線形効果、さらには均質な系の中で生じる不均一現象をあたえ、その熱力学的な性質に興味もたれる。本研究グループでは分子性システムのもつこのような特性を、熱的な手法を中心とした物性物理化学的な観点から研究をおこなう。

1. 分子性化合物での強相関超伝導現象の熱科学的研究

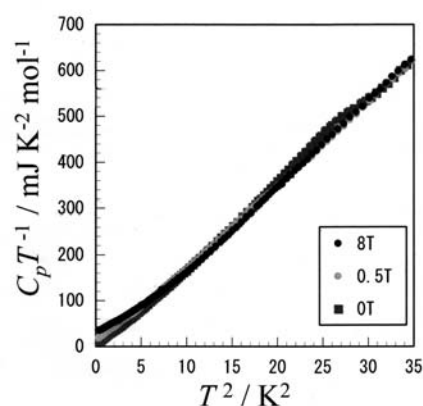
分子性化合物では柔らかい格子の中で、相互作用しあう電子の集団が様々な相転移をひき起こす。その中で興味深い現象のひとつに超伝導現象がある。ドナー性の分子を主体にした電荷移動錯体では、超伝導の発現機構に電子相関効果が大きな役割をもつことが確認されており、本テーマでは、そのような物質系での電子流体としての情報を得るために磁場印加下での熱容量測定を行っている。図に示したのは電子流体の状態密度に比例する電子熱容量係数 γ と超伝導状態中に混在する正常電子流体の状態密度 γ^* の振舞いを様々な物質で調べたものである。この図から超伝導相の中では、Fermi 流体状態と強相関超伝導が本質的に競合し、同一相内で量子力学的な共鳴状態として2流体的になっていることが示唆される。超伝導の本質的な安定性の問題として興味深い現象である。このような問題は、分子間の相互作用が強く、秩序構造クラスターを作り出す液体状態とよく似た性質であり、局所的に働く強い相関効果が本質的に不均一状態を出現させていると考えられる。



2. H₂O 分子を含む超伝導体, 磁性体の熱力学的特性

結晶格子中に水を含む分子性化合物は, ①水素結合ネットワークの広がりや結晶構成の上で重要である ②含有量の制御によって物性をコントロールすることができる可能性がある ③比較的変容しやすい格子構造であり, 系の秩序化度を制御できる可能性など電子系の物性制御に重要であるなどの特徴をもつ。本課題では, このような含水の分子性化合物, 特に超伝導や興味のある磁性現象を示す化合物をターゲットにし, その熱力学的な特性を研究している。

図に示したのは, 分子性超伝導体である κ -(BEDT-TTF)₂Ag(CN)₂H₂O の熱容量の温度変化である。この物質はドナー分子である BEDT-TTF 分子が二次元のシート状に配列し, その間に対アニオンと H₂O が配列する臨界温度 5K の超伝導体である。超伝導転移点付近に熱異常をみることができるが, 同時に低温領域での格子熱容量が結晶の冷却速度により違いを見せる。さらにドナー分子の重水素化によって転移温度が上昇する傾向をみせる。結晶中の H₂O の構造的, 物性的な役割解明, さらに磁気的な性質の制御に興味をもたれる。



3. 分子性化合物の物性物理化学的理解にむけた微量熱容量計測開発

物質開発研究の飛躍的な発展とともに, 従来では考えられなかった複雑化合物, 人工制御物質の合成が可能になっている。しかし, これらの新規材料は, 特殊環境, 非平衡状態で合成されることが多く, 大量均一試料の作成が困難である。本研究では mg, μ g オーダーの微小単結晶試料を用いたマイクロカロリメトリーの開発と, その特殊環境下での測定開発を進めている。①センサー, ヒーター技術の開発 ②強磁場下, 極低温下など特殊環境下計測の開発 ③微小単結晶熱容量測定技術の開発と応用などを進めている。課題 1,2 と結びつけたかたちで分子性化合物, 特に水素結合が電子物性発現にかかわっている系での熱力学的理解を進めていく。

最近の研究成果

- (1) A. Naito, Y. Nakazawa, K. Saito, H. Taniguchi, K. Kanoda, and M. Sorai, "Anomalous Enhancement of Electronic Heat Capacity in the Organic Conductors κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{3- δ} X₈ (X=Br, Cl)", *Phys. Rev. B*, 71, 054514 1-4 (2005).
- (2) Y. Nakazawa, W. Hoffman, J. S. Miller, and M. Soari, "Low-Temperature Heat Capacity of the Mn(III)-porphyrin-TCNE ferromagnetic complexes, [MnTXPP][TCNE]₂PhMe(X=Cl, Br)", *Solid State Commun.*, 135, 71-76 (2005).
- (3) K. Okuma, T. Fujisaki, Y. Nakazawa, K. Saito, and M. Oguni, "Unusual Low-Temperature Thermodynamic Properties of Pellet Samples of (DMe-DCNQI)₂M (M=Ag, Li)", *J. Calorimetry and Therm. Analysis*, 81, 587-590(2005).

水素結合ネットワーク系の非線形光学効果と 化学反応の量子化学計算による研究

大学院基礎工学研究科・物質創成専攻・化学工学領域

中野 雅由 (6265) mnaka@cheng.es.

高橋 英明 (6267) takahashi@cheng.es.

水分子間の相互作用を特徴づけている水素結合は、水分子にとどまらず様々な物質系の構造安定性、機能発現、反応制御に重要な役割を果たしている。水素結合の柔らかい性質に注目し、水素結合ネットワークをもつ分子系および分子集団系の非線形光学特性や水溶液や生体分子のような凝縮相中の化学反応の解析を通して、基底および励起状態が関与するダイナミクスを解明する。これらは水素結合を利用した新規量子機能材料、生体機能材料、凝縮相反応設計のための基礎研究としても極めて重要である。

1. 水素結合ネットワーク系の非線形光学特性の研究

1.1 非線形光学効果とは

非線形光学 (NLO) 現象は、レーザーなどの強い電場により誘起される分子の高次の分極 (外場に非線形的に依存する項) - 超分極率 - に起因する現象で、波長変換、多光子吸収など様々なレーザーと物質の相互作用において見られる。一般に外部電場 F が加わった分子系の分極 p は、外部電場のべき級数で展開できる (式 (1))。この F の各次の項は、実験で観測される物理的な現象に対応し、その係数 (α (分極率), β (第一超分極率), γ (第二超分極率)) が各々の過程に起因する現象を特徴づける。

$$p = \alpha F + \beta FF + \gamma FFF + \dots \quad (1)$$

NLO 物質は、波長変換材料、NLO 分光、多光子吸収を利用した極微細加工、3次元光メモリなどの光情報素子、光増感反応を使用した医療 (フォトダイナミックセラピー) などの幅広い分野で応用が期待されている。

1.2 非線形光学物質の量子設計

NLO 現象を記述する分子の超分極率は、量子化学計算により、分子の基底および励起状態の各物性量が求まれば計算できる。大きな NLO 効果を得るためには、大きな超分極率が必要であり、そのため分子設計指針や構造・特性相関が理論的、実験的に盛んに研究されてきた。特に、柔らかい電子系をもつ π 電子共役系が大きな NLO 効果を示すことが予測され、現在まで様々な物質が研究されているが、実用化に必要な条件を満たしているものは少ないのが現状であり、さらなる探索が望まれている。我々は、未開拓の開殻分子系の γ が従来のものに比べて非常に大きくなることを理論から予測し、そのモデル分子系を提案し、高精度量子化学計算により予測が正しいことを確かめている。最近、鎌田らによる実験により、これらの系が従来の系に比べて非常に大きな二光子吸収 (TPA) 断面積 (無

置換炭化水素系で最大級)をもつことが判明した(図1参照)。

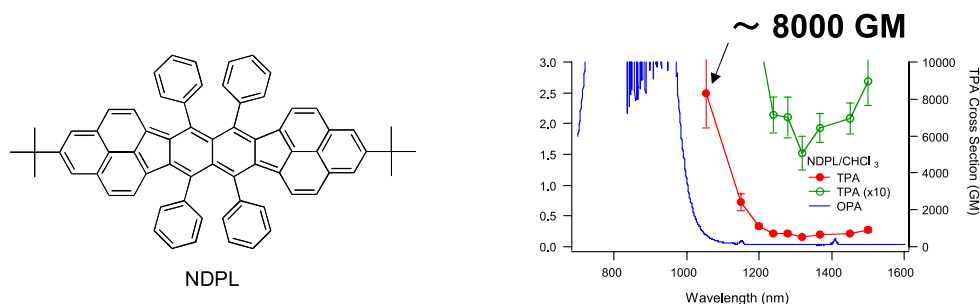


図1. 縮環フェナレニルラジカル系とTPAスペクトル

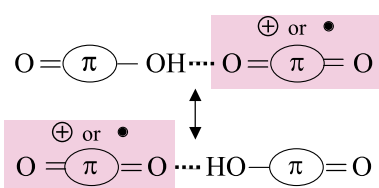


図2. 分子間水素結合系

本研究では、新たに水素結合を含む開殻および荷電分子集団系におけるNLO特性を理論・計算により検討する。これらの系は水素結合の切り替わりにより各分子の荷電/スピン状態が変化し(図2)、大きなNLO特性の変化を引き起こす可能性があり、将来の制御可能NLO材料の基礎研究として重要である。

2. 凝縮相中の化学反応

2.1 超臨界水中の化学反応

超臨界水のような低密度の熱水中においても、相当数の水素結合が残存していることが、確認されている。溶質と水分子間の水素結合鎖は、高速にプロトンを輸送するという重要な機能を持つ。量子化学計算により、超臨界水中でもこのプロトン移動により活性化エネルギーが大幅に減少することが分かった。これは、熱力学条件をパラメータにすることによって、反応の制御が可能であることを示唆するものであり、今後の発展が期待できる。

2.2 生体分子と水との関わり

タンパク質のもつ特異な機能は、その高次構造と本質的に深い関係がある。水とタンパク質の相互作用によってタンパクの高次構造が決定されていることから、水を単なるゆりかごとしての媒質と考えることは出来ない。量子化学と統計力学の理論をカップルした新しい方法により、代謝過程に関する補酵素FAD(flavin adenine dinucleotide)について、生体反応に対する水の役割を分子論的に明らかにする。

最近の研究成果

- (1) M.Nakano, I. Shigemoto, S. Yamada and K. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.*, 103, 4175-4191 (1995).
- (2) M. Nakano, H. Nagao and K. Yamaguchi, *Phys. Rev. A*, 55, 1503-1513 (1997).
- (3) M. Nakano, R. Kishi, et al. *J. Phys. Chem. A*, 109, 885-891 (2005)
- (4) M. Nakano, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 418, 138-143 (2005).
- (5) H. Takahashi, et al. *J. Chem. Phys.*, 121, 3989-3999 (2004).
- (6) H. Takahashi, et al. *J. Chem. Phys.*, 123, 124504-1-9 (2004).

地球内部の水の物理化学と その地球惑星科学における役割

大学院理学研究科・宇宙地球科学専攻

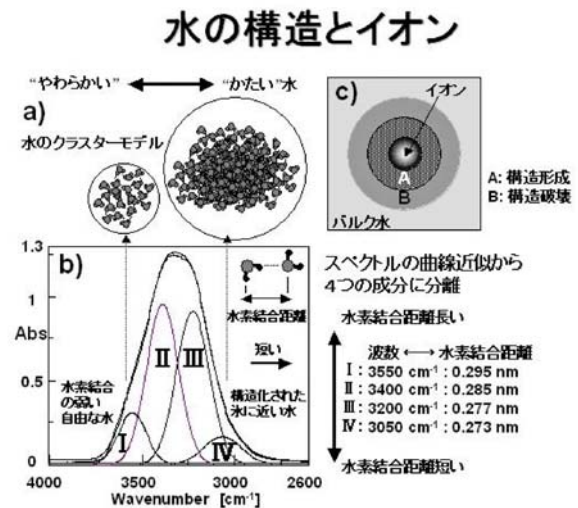
中嶋 悟 (5799) satoru@ess.sci.osaka-u.ac.jp

地球表層の岩石の変形や断層運動・地震活動などのダイナミクス、資源の集積や環境汚染、物質循環などの地球化学的反応の大部分は、岩石中結晶粒界での岩石・水相互作用によって支配されている。そして、その相互作用は結晶粒界薄膜水を介して起こると考えられる。従って、この薄膜水の物理化学的性質を明らかにすることがまず重要である。ここでは、水溶液及び薄膜水の構造とそれに対する溶存物質、温度、鉱物種等の影響を、主に赤外分光法等によって調べる。そして、これらの薄膜水の物理化学的性質が、物質の粘性・強度や拡散の速さ・浸透性、ぬれ特性等に与える影響を評価し、その地球惑星科学における役割を検討する。

1. 水溶液の水素結合構造に対するイオン・温度・固体表面の効果

1.1 水溶液の水素結合構造に対する溶存イオン種・温度の効果

地殻流体の代表として、純水、NaCl、炭酸水溶液などの人工的な水溶液を作成し、減衰全反射(ATR)赤外分光法を用いて、赤外スペクトルを測定し、OH伸縮振動赤外吸収帯の変化を定量的に解析し、流体の構造と性質を調べた。その結果、みかけのピーク位置は、高波数側から順にKCl、NaCl、 $\text{CaCl}_2 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{純水}$ 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 となり、ピーク相対強度比3250/3350は値が大きい方から、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{純水} > \text{NaHCO}_3$ 、 Na_2SO_4 、 $\text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ 、 KCl 、 CaCl_2 の順となり、異なる水溶液の特性を評価することができた。また加熱ATR測定によって、これらの水溶液は200℃までの加熱によって、次第に水素結合距離の伸びたより自由で「やわらかい」構造となることがわかった。



1.2 人工薄膜水の顕微赤外その場観測

様々な物質にはさまれた人工薄膜水(純水)の顕微赤外その場観測を、ユトレヒト大学と共同で行い、物質の種類と方位によって、水の構造化の有無に差がみられた。特に、NaCl結晶にはさまれた人工薄膜水の顕微赤外その場観測では、NaClの結晶方位によって、水の構造化の有無に大きな差がみられた。

2. 地球惑星科学における水的作用

2.1 地震発生帯における水的作用

過去の地震発生帯と考えられるギリシャ・ティノス島変成岩石英中流体包有物については、せん断帯近傍の岩石中は NaCl 流体が、遠方には CO₂ 流体があった。これらを顕微赤外加熱その場観測してみると、これら2種の流体の OH ピーク位置の差が温度と共に増大した。従って、これらの岩石が地下で変形した高温条件では、これら2種の流体の「やわらかさ」は大きく異なっていたと考えられ、この特性の差が、せん断帯の形成に寄与していた可能性が高い。一方、現在の地震発生帯と考えられるパプア・ニューギニアの変形岩石英中流体包有物については、流体包有物を含む鉱物の形成温度はマトリックスで約 200°C であり、脈などでは約 300°C であり、地下深部から高温流体がもたらされたと推定された。この流体は H₂O-NaCl-CO₂ 流体であり、圧力は 200-300MPa と推定された。現在の地震発生帯は地下 5-8 km であり、この流体の移動が関与しているものと考えられた。以上のように、流体の化学組成、温度による構造とぬれ特性の変化は、地震発生帯の岩石中での変形・断層運動等へ大きな影響を及ぼしていることがわかってきた。

最近の研究成果

- (1) Masuda, K. Haramaki, T., Nakashima, S., Habert, B, Martinez, I. and Kashiwabara, S., (2003)
Structural change of water with solutes and temperature up to 100 C in aqueous solutions as revealed by ATR-IR spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, **57** (3), 274-281.
- (2) De Meer, S., Spiers, C.J. and Nakashima, S. (2005)
Structure and diffusive properties of fluid-filled grain boundaries: An in-situ study using infrared (micro) spectroscopy. *Earth and Planetary Science Letters*, **232**, 403-414.
- (3) Famin, V. and Nakashima, S. (2005)
Hydrothermal fluid venting along a seismogenic detachment fault in the Moresby rift (Woodlark basin, Papua New Guinea). *Geochemistry Geophysics Geosystems (G-Cubed)*, **6**, 1-15.
- (4) Nakashima, S, Spiers, C.J., Mercury, L., Fenter, P. and Hochella, Jr., M.F (2004)
“*Physicochemistry of Water in Geological and Biological Systems. -Structures and Properties of Thin Aqueous Films -*” Universal Academy Press, Tokyo, 281p.

アルコール水溶液中での超高速分子ダイナミクス

大学院基礎工学研究科・物質創成専攻・未来物質領域

長澤 裕 (6242) nagasawa@chem.es.

長藤 昭子

中川佑歌子

宮坂 博 (6241) miyasaka@chem.es.

単純なアルコール類のうち、メタノール、エタノール、プロパノール、*tert*-ブタノールは常温常圧で相分離を起こすことなく無制限に水と混合する。これらの透明な液体は完全に均一に混合しているように見えるが、微視的な分子レベルではどうなのであろうか？図1のように、水にアルコールを混ぜていくと、その粘度は上昇していくが、ある濃度で極大となり、その後は減少していく。このような非線形的な濃度と粘度の関係は液体のどのような分子物性に起因するのであろうか？

一般によく言われることは、水中でアルコール分子はクラスター（分子集団）を形成しているということである。アルコールはアルキル鎖を持つため、その疎水性相互作用で集まり、クラスターを形成する。さらにクラスターの周囲の水分子同士は水素結合ネットワークによりクラスレート（籠状）構造を形成するとも言われている。このような液体構造がもっとも顕著なのがアルコールモル分率 0.2~0.3 あたりであり、これ以上アルコール濃度が高くなると、クラスター同士が会合してクラスレート構造が破壊されて粘度が低下するというのである。つまり、アルコール・水混合溶液は分子レベルでは均一に混合していないことになる。このような不均一な溶媒中で分子運動はどのような影響を受けるのであろうか？

液体中の分子の拡散的な回転緩和時間 τ_r と液体粘度 η の間には Debye-Stoke-Einstein (DSE) の関係 $\tau_r \propto \eta/k_B T$ が成立するとされている。ここで、 T は絶対温度、 k_B はボルツマン定数である。Beddard ら (Nature 294 145-146 (1981)) はクレジルバイオレットという色素分子をアルコール・水混合溶液に溶かし、その回転緩和時間をピコ秒時間分解蛍光異方性解消法で測定した。その結果、アルコール濃度が高い領域では DSE の関係が成立しないことを見出した。このことは、アルコール濃度が高いとクレジルバイオレットはアルコールクラスター中に取り込まれ、その回転緩和は巨視的な粘度の影響を受けないためだと解釈された。

Beddard らの実験は分子運動と溶液の粘度の間に単純な相関がないことを示したが、分子運動には色々な種類があり、様々な時間領域で起こる。クレジルバイオレットの回転緩和時間は 50~330 ピコ秒であるが、それよりも速いものも遅いものもある。一般に、狭い空間で起こる運動ほど短い時間で

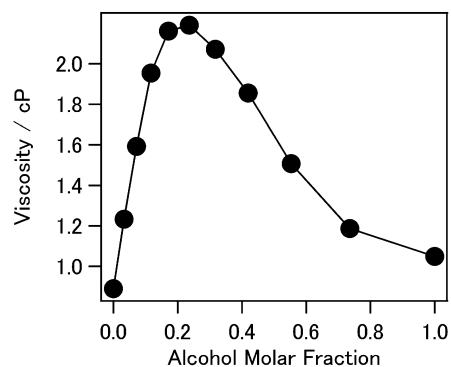


図1. エタノール・水混合溶液のエタノールモル分率と粘度の関係

起こると考えられる。そこで我々は、様々な時間領域で起こる色々な分子運動に関して粘度依存性を測定することにより、液体構造の階層性に関する知見が得られるのではないかと考えた。手始めに、クレジルバイオレットの回転緩和よりも短い時間で起こるマラカイトグリーン (MG) の無輻射失活過程の測定を行った。

マラカイトグリーン (MG) とはトリフェニルメタン色素の一種であり図2のような分子構造をしている。この分子の第一電子励起状態の寿命は極めて短く、しかも溶媒粘度に依存することが知られている。中心炭素回りのフェニル基のねじれ運動が無輻射失活過程とカップリングしているため、粘度上昇によりねじれ運動が遅くなると、励起状態寿命が長くなるのである。

そこで我々は、フェムト秒ポンプ・プローブ分光法で無輻射失活による基底状態の回復過程の観測をエタノール・水混合系について行った。基底状態の回復過程は3成分の指数関数 (2つの減衰と1つのライズ) でフィッティングすることが可能であり、それらの時定数のエタノール中での粘度依存性を図3に示す。一番速い減衰の時定数 (▲) は100 フェムト秒程度であるが、モル分率 (粘度) にはまったく依存しない。この時定数はフェニル基が周囲のエタノール分子と衝突する最初の時間領域にあり、溶媒粘度の影響を受けない。

その後の励起状態における構造緩和に相当するライズ成分の時定数 (□) は0.2~0.7 ピコ秒であるが、モル分率とともに単調に長くなるだけで、図1の粘度のような極大は現れない。励起状態寿命に相当する一番長い2つ目の減衰成分の時定数 (●、0.4~1.2 ピコ秒) が粘度のモル分率依存性に一番近い形をしているが、高アルコール濃度側にその極大がずれている。これらの結果は速い分子運動ほど粘度の依存性を受けないという粘度の時間的階層性を示していると考えられるが、その詳細については以下の論文を参照されたい。現在その他のアルコールについての詳細な実験を行っている。

最近の研究成果

Y. Nagasawa, Y. Nakagawa, A. Nagafuji, T. Okada, H. Miyasaka: "The microscopic viscosity of water-alcohol binary solvents studied by ultrafast spectroscopy utilizing diffusive phenyl ring rotation of malachite green as a probe", *J. Mol. Struct.*, **735-736** 217-223, (2005)

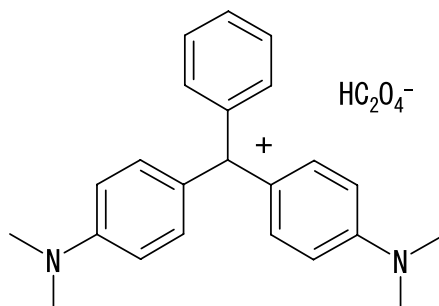


図2. マラカイトグリーン(MG)分子

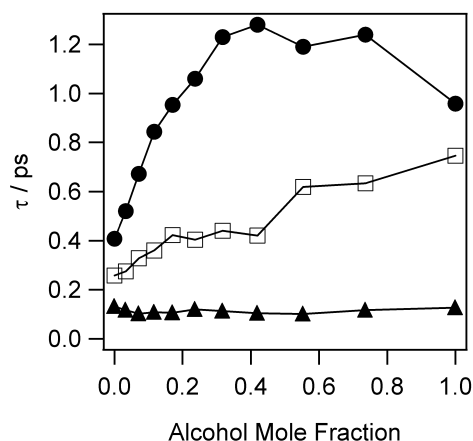


図3. マラカイトグリーン(MG)の基底状態回復の3つの指数関数成分の2つの減衰成分(▲、●)とライズ成分の時定数(□)のエタノールモル分率依存性

水が関与する不均一・非平衡系の構造熱科学的研究

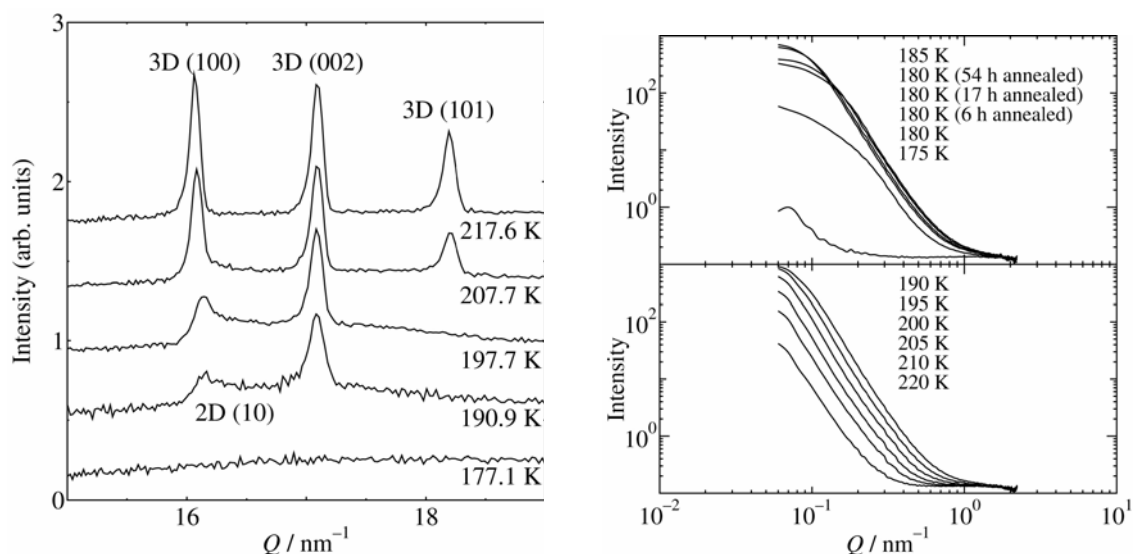
大学院理学研究科・分子熱力学研究センター

稲葉 章 (5523) inaba@chem.sci.osaka-u.ac.jp

氷には現在のところ 13 種の結晶（平衡相）と 4 種のアモルファス（非平衡状態）が存在することが知られている。温度・圧力を変化させたとき、相図をこのように複雑にしているのは特異な水素結合が原因とされる。最近になって水のガラス転移温度に異論が出されたように、水についてはまだまだ未知な部分が多い。水の構造や物性の特異性は、純水のみならず水溶液や包接水和物でも現れ、その本質を究めるために様々な研究が行われている [1, 2]。われわれも種々のタンパクや高分子と水との相互作用を調べるために熱力学的な研究を行っている。ここでは、比較的単純な系として最近手掛けた対象から、グリセロール・水の 2 成分系で得られた構造と熱力学的な知見を紹介する [3, 4]。

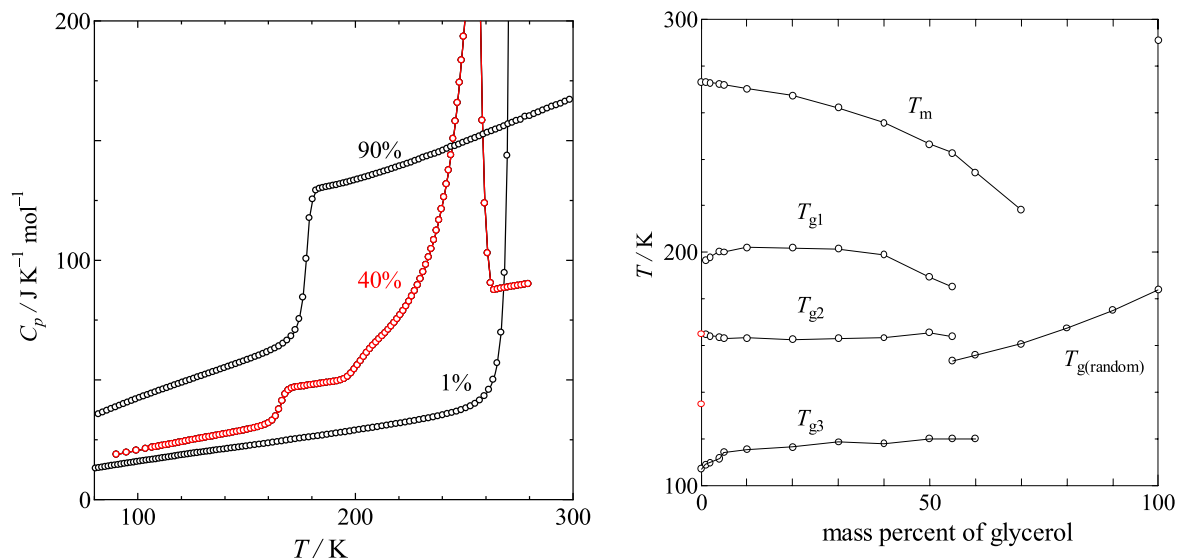
1. 結晶化の初期過程で見いだされた氷の構造の 2 次元性

グリセロールは結晶化させるのが困難な物質として有名で、これに対して水は緩慢な冷却ではガラスにならない。その 2 成分系として、グリセロール濃厚水溶液（55 質量%）を例に、過冷却水溶液からの水（重水）の結晶化を中性子回折と小角散乱で調べた。先ず水溶液を急冷することによりガラス状態を作成し、昇温させたとき過冷却液体からの結晶化に注目したものである。このとき、結晶化の初期過程で構造に 2 次元性をもつ実体が見いだされた [3]。小角中性子散乱でも、結晶化に伴う界面の増加、結晶粒の成長を示す貴重な情報が得られた [4]。



2. 水が関与した 2 成分系非平衡相図

種々の濃度のグリセロール水溶液について熱容量測定を行い、ガラス転移で観測される熱容量のステップと特異な温度ドリフト（自発的な吸発熱現象）を手掛かりに“2 成分系非平衡相図”を作成した。高濃度試料では唯一のガラス転移が観測され、純グリセロールと同様、結晶化は見られない。これに対し低濃度試料では多重ガラス転移が観測された。最も低温で観測されたガラス転移は、氷のプロトンの位置の凍結によるものである。0～55 質量 % では冷却時の結晶化が関与しており、約 115 K のガラス転移 (T_{g3}) は六方晶氷における H_2O 分子の再配向が凍結することによるものである。そのガラス転移は、グリセロールの濃度増加とともに温度値がわずかに上昇している。すなわち、グリセロール分子が水分子の再配向速度を減少させている。約 163 K に観測されたガラス転移 (T_{g2}) は、共融組成をもつガラス性液体によるものである。最も高温側で観測されたガラス転移 (T_{g1}) は、元の組成に近いガラス性液体によるものと考えている。これら 3 種のガラス転移は互いに独立なアニーリング効果を示すことが分かり、不均一系であることを示している。



最近の研究成果

- (1) O. Andersson and A. Inaba: "Thermal Conductivity of Crystalline and Amorphous Ices and Its Implications on Amorphization and Glassy Water", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**(7), 1441-1449 (2005).
- (2) O. Andersson and A. Inaba: "Unusual Grüneisen and Bridgman Parameters of Low-Density Amorphous Ice and Their Implications on Pressure Induced Amorphization", *J. Chem. Phys.* **122**(12), 124710 (2005). (5 pages)
- (3) A. Inaba, N. Sakisato, A.K. Bickerstaffe and S.M. Clarke: "Two-Dimensional Solids Formed at Interfaces", *J. Neutron Research* **13**(1-3), 87-90 (2005).
- (4) A. Inaba: "Structure and Phase Behavior of 2-D Solids Formed at Interfaces", *Pure Appl. Chem.* **78** (2006) in press.

水溶液処理による Si 太陽電池の効率向上

—シリコン表面のテクスチャ化、ナノホール形成の新技术—

太陽エネルギー化学研究センター

松村 道雄 (6695) matsu@chem.es.osaka-u.ac.jp

水と係わりがある研究として、我々は光触媒を利用した水の分解、油/水界面での触媒反応などを研究している。また、以前より、シリコンが酸素を除去した水によってエッチングされることなどの研究もおこなってきたが¹⁾、ここでは最近我々が見出した、水溶液中での化学処理によるシリコンの新奇な挙動について報告する。この現象は太陽電池への応用を目指す中で見出したものである。

多結晶系シリコンは、その経済性と変換効率の兼ね合いから、現状においても太陽電池の大半を占めているが、将来的にも最も重要な材料であるといえよう。多結晶シリコン太陽電池の問題点は、表面反射率を低下することが難しいことがあげられる。単結晶の場合には、Si(100)面をアルカリエッチングすることにより、ピラミッド構造の低反射表面（テクスチャ表面）が容易に得られるが、多結晶シリコンについてはそれに代わる簡便な表面テクスチャ化技術は知られていなかった。我々は、この問題解決に取り組み、銀を触媒とする溶液処理により、多結晶シリコン表面にミクロンサイズの凹凸を形成して低反射率化することに成功した。また、この研究を行う中で、ある処理条件では、金属粒子がシリコン内部に深く沈みこみながら、シリコンウエハに深い細孔を形成するという新しい現象を見出した。

1. 太陽電池への応用

シリコンウエハの処理は以下のように行った。²⁾ まず、シリコン表面に銀微粒子を無電解メッキ法により付着させる。具体的には過塩素酸銀と水酸化ナトリウムを溶かした水溶液に室温で約 20 分間浸す。この処理によりシリコン表面に 30 から 100nm 程度のサイズの銀粒子がランダムに析出する。次に、フッ化水素酸と過酸化水素水の混合液を用いてウェットエッチングを行う。銀を付けていない状態ではエッチングはほとんど進まないが、銀があると銀の触媒作用によってエッチングが進むとともに、表面に凹凸構造が形成される。

この触媒の作用によって、銀の上で過酸化水素の還元反応が進行し、その分、シリコンから電子が引き抜かれる。その結果、シリコン内に正孔 (h^+) が生成し、シリコンの酸化的溶解を引き起こすことになる。これが、銀を触媒としたテクスチャ構造の形成の基本反応である。

このような細孔形成とともに、表面付近にはステイン層（ナノメートルサイズの多孔質シリコン層）が形成される。このステイン層は高抵抗であるために太陽電池の特性に悪影響を及ぼす。そこで、我々はステイン層を低濃度（1 wt.%）の水酸化ナトリウム水溶液で室温にて処理し、ステイン層を除去した。この時、シリコン内部に形成していた筒状細孔の壁も多少エッチングされて拡大し、処理時間を調整することにより低反射表面に適したサイズとなる。図 1 にそのような表面の例を示した。

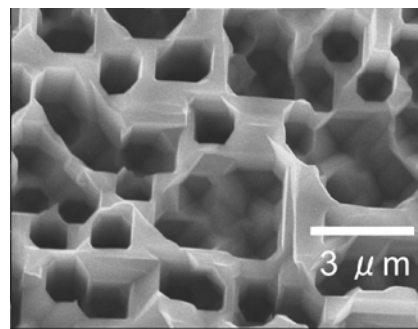


図1. テクスチャ表面

表1. 太陽電池セル特性の比較 (9個の試料の平均)

	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [%]	Eff. [%]
Wafer-Alk	32.89	0.607	76.0	15.18
Wafer-Ag	34.32	0.610	76.7	16.08

セル面積 4 cm², AM 1.5, 100 mW cm⁻², 25°C
 J_{sc} : 短絡電流、 V_{oc} : 開放電圧、FF: 曲線因子、
 Eff.: 変換効率.

用いた方法のものの短絡電流 (J_{sc}) が増加していることが、このテクスチャ構造の有効性をよく示している。なお、この光電流の増大によって太陽電池の変換効率としては1%近い増加を実現できた。

多結晶シリコン太陽電池の表面反射率低下の別の方法として、太陽電池の表面電極が銀でできていることから、この電極を触媒として低反射表面を形成することも試みた。³⁾ p/n 接合および表面電極を作製したウエハを、上記の方法と同様に、フッ酸-過酸化水素混合液に浸すことにより、シリコン表面に生じるステイン層によって極めて反射率の低い表面が得られた。この場合、すでに p/n 接合が形成されているので、このステイン層を反射防止膜として利用できる可能性がある。ただし、処理中に銀電極が部分的に剥離する問題があり、現状では、太陽電池での評価は行っていない。

2. シリコンウエハへの細孔形成現象

上記の銀粒子を触媒としたシリコンのテクスチャ化処理を、Si(100)ウエハについて長時間 (30分) 行ったところ、図2に示すようにウエハ内部に奥深く銀粒子が沈み込んでいることが見出された。⁴⁾ これは、銀と接触した部分でシリコンの酸化・溶解が起こることによると考えられる。また、触媒粒子を白金に変え、エッチング液中のフッ酸濃度を高くすると、図3に示すように螺旋の細孔が形成することも見出された。⁵⁾ これらの現象は、最近大きな注目を集めているナノワイヤやナノコイルの形成の逆過程と見ることができ興味深い。

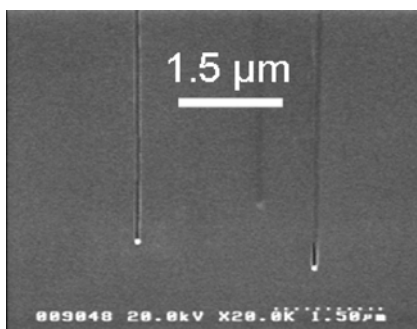


図2. 直線的な細孔

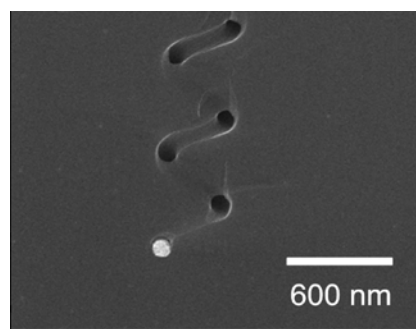


図3. 螺旋の細孔

最近の研究成果

1) H. Fukidome, M. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L1085 - L1086 (1999). 2) K. Tsujino, M. Matsumura, Y. Nishimoto, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 100-110 (2006), 3) K. Tsujino, M. Matsumura, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, in press, 4) K. Tsujino, M. Matsumura, *Adv. Mater.*, **17**, 1045-1047 (2005), 5) K. Tsujino, M. Matsumura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, C193-C195 (2005).

気相／液相(水)変換の電極触媒の ナノオーダーデザインとエネルギー変換

大学院工学研究科・応用化学専攻・物質機能化学講座・応用電気化学領域

桑畑 進 (7372) kuwabata@chem.eng.

橋 泰宏 (7374) y.tachibana@chem.eng.

小谷松大祐 (7374) oyamarts@chem.eng.

水素、酸素から水を温和な反応で作ること、ならびにその逆反応は、物質変換としての意義も大きく、かつ、反応から電気化学エネルギーを取り出すことは、燃料電池としての利用の観点から非常に重要である。それを可能にするには触媒が必要であるが、温和かつ高効率に行うためには触媒のデザインが重要である。それを、ナノレベルで設計する技術の確立と触媒の有効利用が大きな課題となっている。

1. Pt 単原子層アイランドの調製

燃料電池といえば Pt 触媒であるが、Pt の単原子層アイランドはこれまでに合成されたことがない。我々は Fig.1 に示す方法を開発し、金表面に白金の単原子層アイランドを調製することに成功した。最初のステップは、オクタンチオール (OT) とメルカプトプロピオン酸 (MPA) の混合 SAM を形成し、Au 電極にある電位を印加して MPA のみを脱離することである。これによって単原子膜中にナノサイズの孔を調製することができ、OT と MPA の比を変えると孔のサイズを変化させられる。そこへ Cu の単原子層を UPD 反応によって析出させ、それを白金酸が存在する塩酸溶液に浸漬すると、Cu が還元剤として働くことによって Pt の単原子層が形成される。その後 OT を還元脱離することで裸の Pt 単原子層アイランドが析出した Au 電極を調製することができる。Fig.2 は MPA/OT 比が 4 の SAM を使って調製した Pt アイランドである。アイランドの平均直径は 10nm であり、断面図よりわかるようにアイランドの高さは 0.3nm で、Pt 原子の直径とほぼ一致することから Pt の単原子層であることがわかる。

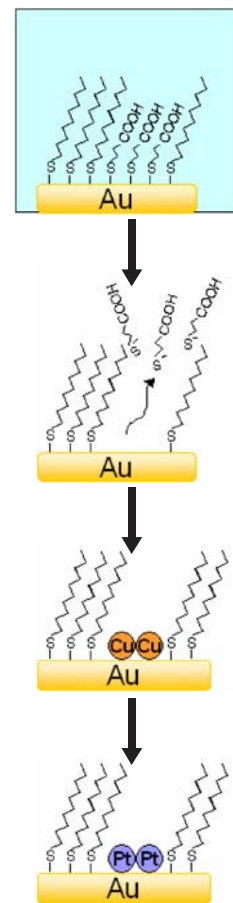


Fig.1 Pt 単原子層アイランドの調製法

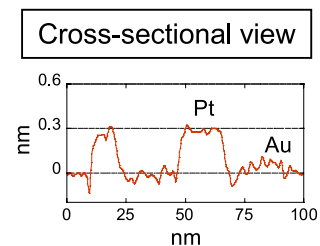
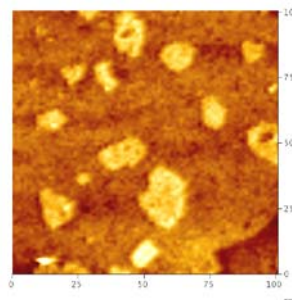


Fig.2 白金単原子層アイランドのSTM画像

2. Pt 単原子層アイランドによる酸素還元反応

Fig. 3(A)に酸素飽和0.1M硫酸水溶液中で測定した裸のAu電極、多結晶Pt電極、Pt単原子層被覆Au電極およびPt単原子層アイランド電極の分極曲線を示す。裸のAu電極はほとんど酸素還元電流が流れず触媒能を示さないのに対し、Pt単原子層アイランド電極は多結晶PtやPt単原子層電極と同様の還元電流が観察され、サイズの増加に伴って還元電流も増大した。そこで、0.55V vs. Ag/AgClにおける、Ptの析出面積当たりの電流密度の対数をアイランドのサイズに対してプロットし、触媒能のサイズ効果を検証したところ、Fig. 3(B)に示すように、5.5nmのアイランドが最大の触媒能を示し、それより小さいと触媒能が急激に低下した。逆に、5.5nmより大きくなっても触媒能は低下し、14 nmのものはPt MLのときと一致した。これは、Ptアイランド全体が微小電極の集合体として働いて電極の面積以上の領域に拡散層が広がり、その効果は電極サイズが小さいほど大きいためである。3次元のPt粒子でも触媒能のサイズ効果は調べられているが、表面に露出した結晶面の変化も影響するので、サイズ効果だけを純粹に観測することは不可能である。一方、Fig. 3(B)ではサイズ効果のみを純粹に観測しているため、微小化によって触媒能が増加するという、今までに報告されたことの無い新しいサイズ効果を発見したといえる。

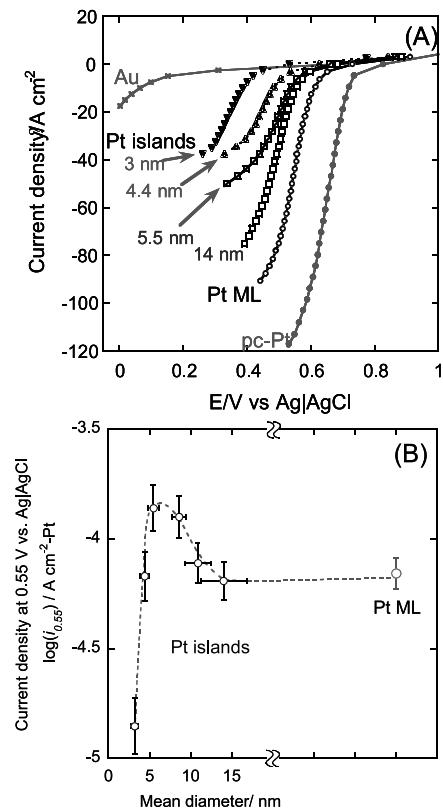


Fig.3 多結晶Pt(pc-Pt)、Pt単原子層被覆Au(Pt-ML)、Pt単原子層アイランド電極および裸のAu電極の、酸素飽和0.1M硫酸水溶液中における分極曲線(A)と、0.55V vs. Ag/AgClにおける電流密度の対数とアイランドサイズの関係

最近の研究成果

- (1) Kongkanand, A.; Kuwabata, S., "Oxygen Reduction at Platinum Monolayer Islands Deposited on Au(111)," *J. Phys. Chem. B*, **109**(49), 23190-23195 (2005).
- (2) Hasobe, T.; Kamat, P. V.; Troiani, V.; Solladie, N.; Ahn, T. K.; Kim, S. K.; Kim, D.; Kongkanand, A.; Kuwabata, S.; Fukuzumi, S., "Enhancement of Light-Energy Conversion Efficiency by Multi-Porphyrin Arrays of Porphyrin-Peptide Oligomers with Fullerene Clusters," *J. Phys. Chem. B*, **109**(1), 19-23 (2005).
- (3) Kongkanand, A.; Kuwabata, S., "Preparation of Pt Monolayer Islands Using Self-assembled Monolayer Technique," *Electrochemistry*, **72**(6), 412-414 (2004).
- (4) Munakata, H.; Oyamatsu, D.; Kuwabata, S., "Effects of ω -Functional Groups on pH-Dependent Reductive Desorption of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers," *Langmuir*, **20**(23), 10123-10128 (2004).

水溶液中における高分子複合体の形成と水溶液物性

大学院理学研究科・高分子科学専攻

佐藤 尚弘 (5461) tsato@chem.sci.

水は、強い極性と水素結合能を有し、有機物とは非常に異なった溶媒として知られている。この水の持つ特性により、水溶性高分子の水溶液系は種々の特異的な性質を示す。高分子水溶液およびヒドロゲルは、水の精製や回収、水からの物質の回収、保水などに利用され、また最近では、環境負荷の軽減の目的で、高分子合成の溶媒としての水の利用が注目されている。これらの応用の基礎として、高分子水溶液系の呈する特異的な会合挙動や相挙動の基礎的な理解を目的としている。

1. 低分子アミンとの複合体形成によるポリアクリル酸の分子形態変化

屈曲性高分子の溶液中での分子形態は、一般に側鎖の化学構造に依存する。高分子の側鎖が何らかの低分子と強く相互作用する原子団を有する場合には、低分子を溶液に添加することにより、側鎖の化学構造を超分子的に変化させることができ、それに伴って高分子主鎖の形態も変化させることができると予想される。実際、側鎖にカルボキシル基を有するポリアクリル酸が、低分子アミン、イソプロピルアミン (A1) と (R)-1-フェニルエチルアミン (A2)、と複合体を形成すると、水溶液中イオン強度無限大において、図3に示すように固有粘度 $[\eta]_{\infty}$ 、すなわち高分子鎖のサイズは非常に増大することを見出した。この形態変化は、主としてポリアクリル酸主鎖の複合体形成にともなう剛直化に起因することが判明した。

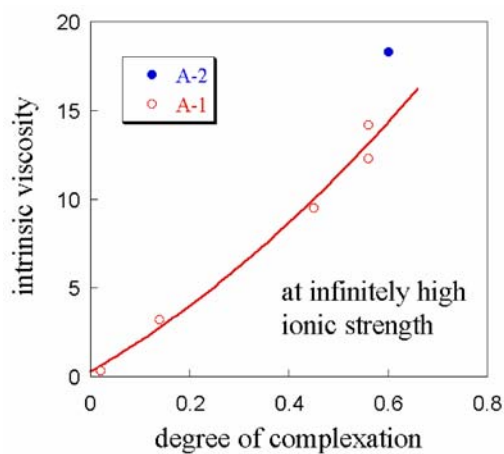


図1 ポリアクリル酸の固有粘度の低分子アミンとの複合体形成分率依存性

2. 両親媒性高分子電解質の会合挙動

疎水基で修飾した高分子電解質（両親媒性高分子電解質）は水溶液中において、電解質間の電荷反発と疎水基間の疎水性相互作用とのバランスにより、また疎水基会合が分子内で起こるか分子間で起こるかにより、様々な分子形態をとる。その結果形成される会合体の形態と大きさは、種々の溶液物性に決定的な影響を与える。近年この両親媒性高分子電解質の溶液について盛んに研究が行なわれているが、高分子が複雑な集合体構造をとるために、その水溶液中での分子形態について、まだ系統的な理解が得られているとは言いがたい状況にある。

本研究では、最近開発された静的光散乱と動的光散乱を組み合わせた新しい手法を利用して、種々の疎水性モノマーと電解質モノマーから合成したランダム共重合体の塩水溶液中での分子形態について調べた。その結果、両親媒性高分子電解質の主要成分は、水溶液中で数分子からなる会合体として存在し、その会合体は1～数個の疎水性コアを持ち単核あるいは複核のミセルを形成していることが判明した。すなわちこの会合体は、高分子鎖の会合数 m 、疎水性コアの数 n_c 、およびサイズ（流体力学的半径）によって特徴づけられるが、これらの特性値は、共重合体の重合度、ならびに疎水基の種類と含量に敏感に依存することを実証した。図2には、実験で得られた特性値から想像される、ランダム共重合体が形成する会合体

の構造を模式的に示す。図中、線分とループは高分子主鎖を、また小さい丸印は疎水性コアを表しており、多様な構造体が形成されている可能性が示唆される。会合体の特性値が、共重合体の重合度、疎水基の種類・含量にどのように依存するかの体系的な理解を、現在めざしている。

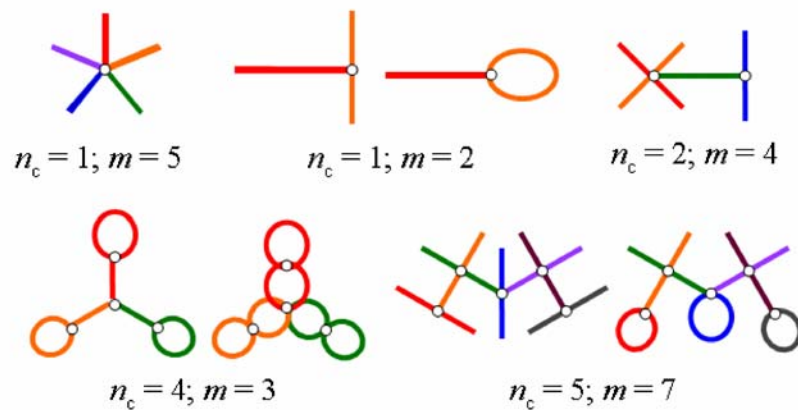


図2 両親媒性高分子電解質が水溶液中で形成する会合体の模式図

また最近、植物病原菌が細胞外に産生する2重らせん多糖であるザンサンを熱変性後に再生させた際に、もとの2重らせん構造に完全には戻らずに形成される2重らせん会合体の構造研究にも着手している。この研究は、この多糖水溶液から形成されるゲルの物性制御の基礎となると考えられる。

最近の研究成果

- (1) Y. Kimura, T. Sato: "Remarkable Expansion of the Poly(acrylic acid) Chain by Acid-Base Complexation with Low Molecular Weight Amines," *Polym. J.*, **38**(2), 190-196 (2006).
- (2) A. Hashidzume, A. Kawaguchi, A. Tagawa, K. Hyoda, T. Sato: "Synthesis and Structural Analysis of Self-Associating Amphiphilic Statistical Copolymers in Aqueous Media", *Macromolecules*, Web release on Jan. 14 (2006).
- (3) Y. Matsuda, Y. Miyazaki, S. Sugihara, S. Aoshima, K. Saito, T. Sato: "Phase Separation Behavior of Aqueous Solutions of a Thermoresponsive Polymer", *J. Polym. Sci.: B: Polym. Phys.*, **43**, 2937-2949 (2005).
- (4) T. Sato: "Scattering Theory for Threadlike Micellar Solutions", *Langmuir*, **20**(4), 1095-1099 (2004).

金属錯体ユニットの組織化と構造制御

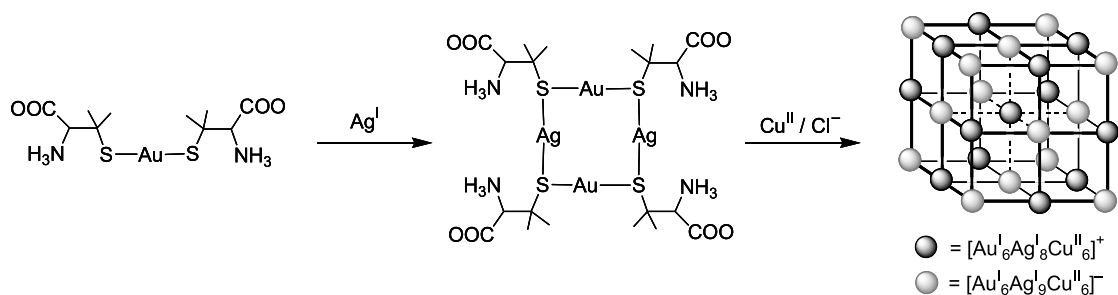
大学院理学研究科・化学専攻・無機化学講座

今野 巧 (5765) konno@ch.wani.

水を溶媒として用いる金属錯体ユニットの段階的な組織化と構造の高次化に関する研究は、単純な化学物質の誕生から生命体に至るまでの化学進化の過程との関連からも興味深く、また、高次構造中への水分子の取り込みに関する基礎研究、ならびに水素結合による高次構造の制御に関する基礎研究としても重要である。

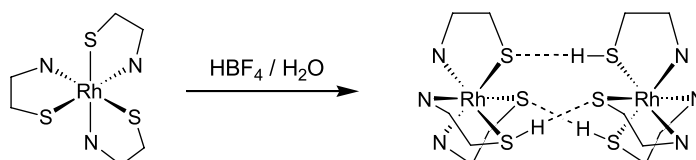
1. 金属錯体ユニットの段階的集積化

これまで、配位チオラト基 (RS^-) の高い求核性を利用して、水溶液中における金属錯体ユニットの集積化とそれに伴う異種金属多核錯体の構築に関する研究を行ってきた。現在、配位チオラト基のほかに非配位カルボキシル基や非配位アミノ基をもつ各種単核の合成、およびこれら単核錯体と各種金属イオンとの水中における段階的な反応を検討しており、多彩な金属イオンの多核構造中への取り込みや高次構造をもつ異種金属化合物の段階的かつ合理的構築が期待される。



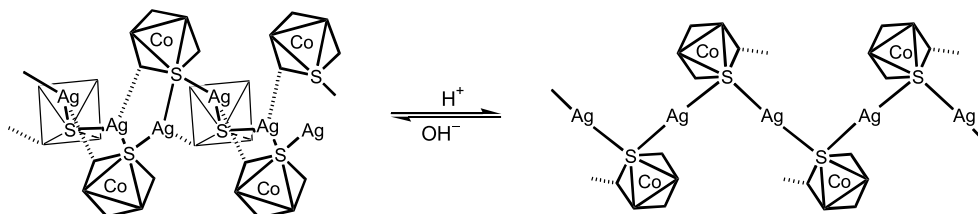
2. 金属錯体ユニットの集積化による水素結合の発現

これまで、水素結合が金属錯体ユニットの集積化と構造の安定化に対して重要な役目を果たしていることを認めている。一般には、 $NH\cdots O$ 型や $OH\cdots O$ 型の水素結合が見られるが、配位チオラト基をもつ金属錯体では、 $NH\cdots S$ 型や極めて珍しい $SH\cdots S$ 型の水素結合が形成されることを見出している。今後、錯体ユニットの集積化に関する研究を通して、特異な水素結合様式や水素結合ネットワークの発現が期待される。



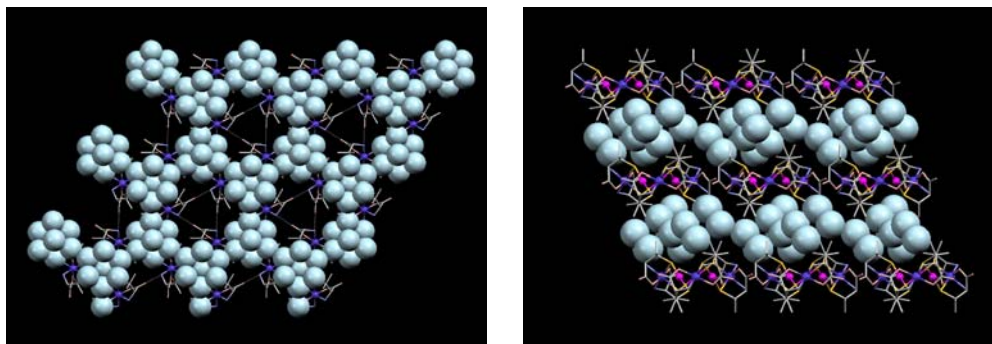
3. 水素結合による構造制御

水素結合により安定化されている多核金属錯体に対して水素結合の切断を施すと、異なる幾何配置やキラル配置をもつ金属錯体への変換が期待される。また、単核ユニットが集積した金属化合物においては、異なる高次構造への変換も期待される。現在、カルボキシル基をもつ金属化合物に対して、水素結合の形成-切断に伴うキラル構造および次元構造の相互変換について検討を行っている。



4. 多核構造中への水分子の取り込み

水溶液中において錯形成を行うと、多くの場合、水分子が結晶水として取り込まれる。従って、錯体ユニットの集積化を水溶液中で行うと、単なる水分子の取り込みのみならず、1次元あるいは2次元構造をもつ特異な水分子クラスターの構築も期待できる。このような水分子クラスターの構築は、水クラスターそのものの構造特性の解明のみならず、小分子包接の可能性の観点からも興味深い。現在、水溶液中における錯体ユニットの集積化、さらにはサイズの大きい多核錯体や錯体クラスターの集積化にともなう水分子の金属化合物中への集積化について模索している。



最近の研究成果

- (1) T. Konno: "Aggregation of Octahedral Thiolato Complexes by Forming Sulfur-Bridged Structures with Transition Metal Ions", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 627-649 (2004) (Accounts).
- (2) A. Toyota, T. Yamaguchi, A. Igashira-Kamiyama, T. Kawamoto, and T. Konno: "A Rock-Salt Like Lattice Structure Consisting of Monocationic and Monoanionic $\text{Au}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ Supramolecular Cages of D-Penicillamine", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1088-1092 (2005).
- (3) Y. Chikamoto, T. Kawamoto, A. Igashira-Kamiyama, and T. Konno: "Two Stereoisomers of an S-Bridged $\text{Rh}^{\text{III}}_2\text{Pt}^{\text{II}}_2$ Tetranuclear Complex $[\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\}_2\{\text{Rh}(\text{aet})_3\}_2]^{4+}$ That Lead to a Discrete and a 1D $\text{Rh}^{\text{III}}_2\text{Pt}^{\text{II}}_2\text{Ag}^{\text{I}}$ Structures by Reacting with Ag^{I} (aet = 2-Aminoethanethiolate)", *Inorg. Chem.*, **44**, 1601-1610 (2005).

気体包接化合物の構造・機能の解明と 環境・エネルギー資源対策への活用

大学院基礎工学研究科・物質創成専攻・化学工学領域

大垣 一成 (6290) ohgaki@cheng.es

佐藤 博 (6291) hsato@cheng.es

水分子間の水素結合が構成する単位籠の安定性と、ゲスト分子による籠の占有がもたらす結晶構造の安定化に対する研究は、水そのものの構造解明として捉えても興味深く、また気体包接化合物を利用した環境・エネルギー資源対策（天然ガス採掘・輸送技術や水素分離・貯蔵技術開発など）のための基礎研究としても極めて重要である。

1. 気体包接化合物の熱力学物性とその利用

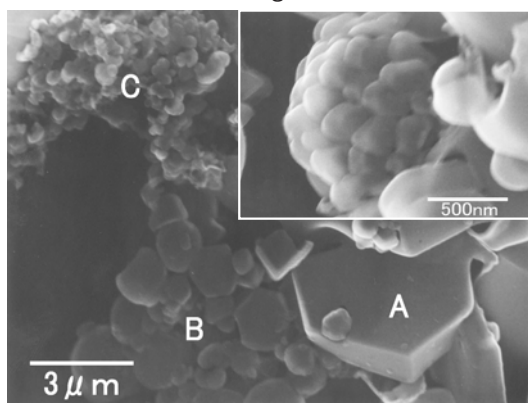
1.1 気体包接化合物の安定性とゲスト分子の籠占有性

これまで、気体包接化合物を含む混合系の平衡物性を検討し、温度・圧力・混合組成が支配する構造相転移、ゲスト分子による籠の競争・圧迫・棲み分け占有など興味深い現象を明らかにしてきた。さらに空白籠が存在することによる安定化なども明らかにしていく必要がある。

1.2 自己保存性を利用した天然ガス輸送システムの開発

天然ガス包接化合物の自己保存性（熱力学的不安定状態における見かけ上安定な状態を保持する性質）を引き起こす原因・機構の解明は急務な課題である。またこの性質を利用することにより、従来の液化天然ガス輸送に替わる新しい輸送システム実現を目指す。操作温度・圧力とも穏和な条件であり、輸送コストの低減のみならず、これまで輸入対象とならなかった中小ガス田からの輸送システムとしても注目に値する。

Plasma Replica SEM Photograph of CH₄ Hydrate
Dissociating at 268 K



1.3 水素の高圧力場分離と貯蔵・輸送システムの開発

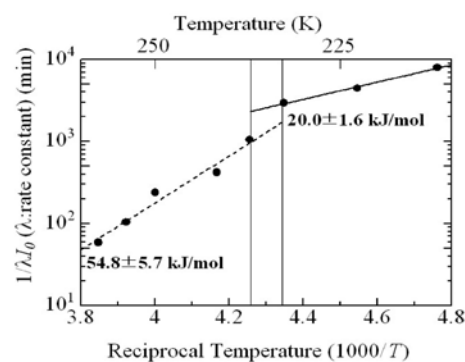
水素の製造・貯蔵・輸送に関する技術開発は、これからの水素エネルギー社会にむけて重要な研究課題である。一般的には水素分子はそのサイズが小さ過ぎるため籠を占有しにくいと考えられており、事実二酸化炭素と水素混合気体を水と接触させると二酸化炭素包接化合物は生成するが、水素は高圧流体として気体側に濃縮される。ついで高濃度水素と水の混合系にある種の補助剤を微量添加すると

ハイブリッドな水素包接化合物が穏和な条件で生成することが判明した。新たな水素貯蔵システム実現化を目指す。

2. 超微小空間の調製と反応場・分離場としての利用

2.1 水素結合籠によるラジカル種の包接機能について

籠に包接されたゲスト分子に放射線を照射すると、水素原子をはじめさまざまなラジカル種が生成するが、かなり高温まで長時間にわたって安定に生存することが判ってきた。特に本来のゲスト分子からなる包接化合物の熱力学的安定限界までは（籠が安定に存在できる範囲では）、ある種のラジカルは籠に保護され安定に存在するものと考えられる。籠に包接されたラジカルのエネルギー状態のさらに詳細な検討が必要である。またラジカルの崩壊過程に関する解明は、自己保存性の究明にとって重要な情報となるものと考えている。



Activation Energy of Methyl Radical Decay in the Methane Hydrate Crystal

2.2 表面エネルギーとミセル・微小気泡・液滴の安定性について

水中での微小気泡・液胞あるいは気体中での微小液胞の安定性は表面エネルギーと密接な関係があることは確かであるが、安定限界に関する有効な議論はなされていない。気体中の微小液胞や水中での微小気泡の調製法を検討し、それぞれの微小空間内および表面でおこる状態変化を利用した化学的な意味での微小反応場創成を考える。

最近の研究成果

- (1) K. Takeya, K. Nango, T. Sugahara, K. Ohgaki and A. Tani: "Activation Energy of Methyl Radical Decay in Methane Hydrate", *J. Phys. Chem. B*, **109**(44), 21086-21088 (2005).
- (2) T. Makino, T. Sugahara, K. Ohgaki: "Stability Boundaries of Tetrahydrofuran + Water System", *J. Chem. Eng. Data*, **50**(6), 2058-2060 (2005).
- (3) T. Makino, M. Tongu, T. Sugahara and K. Ohgaki: "Hydrate Structural Transition Depending on the Composition of Methane + Cyclopropane Mixed Gas Hydrate", *Fluid Phase Equilibria*, **233**(2), 129-133 (2005).
- (4) T. Sugahara, S. Murayama, S. Hashimoto and K. Ohgaki: "Phase Equilibria for H₂ + CO₂ + H₂O System Containing Gas Hydrates", *Fluid Phase Equilibria*, **233**(2), 190-193 (2005).

水を用いる物質変換反応における効率的触媒系の開発

大学院基礎工学研究科・物質創成専攻・化学工学領域

金田 清臣 (6260) kaneda@cheng.es.

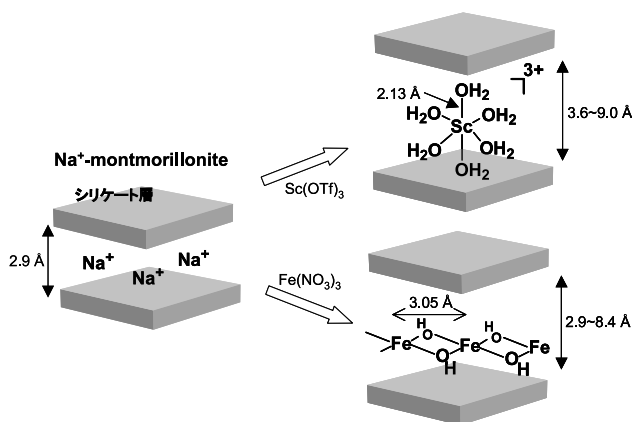
海老谷幸喜 (6262) ebitani@cheng.es.

水垣 共雄 (6263) mizugaki@cheng.es.

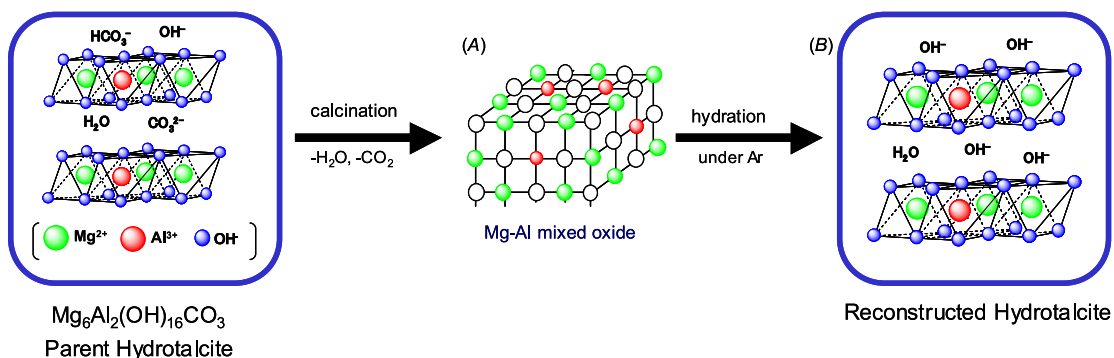
水を反応媒体に用いると特殊反応場の形成により、有機溶媒中とは異なる反応性や選択性が発現する可能性があるため、水を溶媒とする反応が近年注目されている。一般に、水は触媒に強く配位吸着し不活性化するため、水中で機能できる触媒の開発は触媒科学の重要な課題となっている。また、新資源開拓の観点から、水を反応試剤に用いる物質変換法も極めて重要である。

1. 固体酸塩基触媒

層状粘土鉱物モンモリロナイトの層間に固定化したスカンジウムや銅カチオン種は、水中で種々の炭素-炭素結合形成反応に有効な不均一系触媒として機能することを見出している。

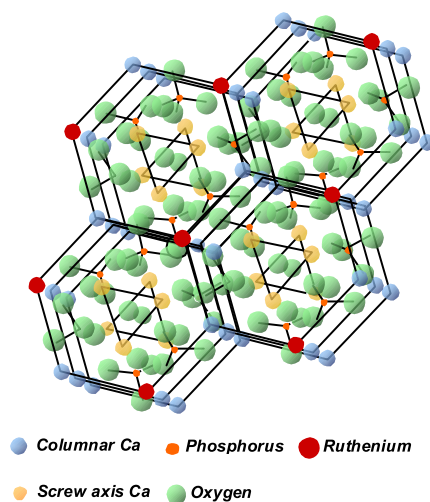
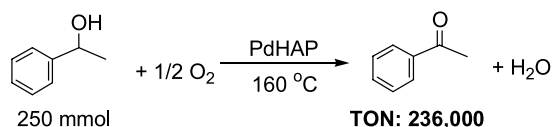


また、ハイドロタルサイトの層状構造を復元させ、炭酸アニオンを水酸化物アニオンに置換した再構築 HT は、水存在下でアルドール反応、Knoevenagel 反応、および Michael 反応に高い触媒活性を示した。再構築 HT 表面では、狭い強度分布をもつ新たな塩基点が発現している。



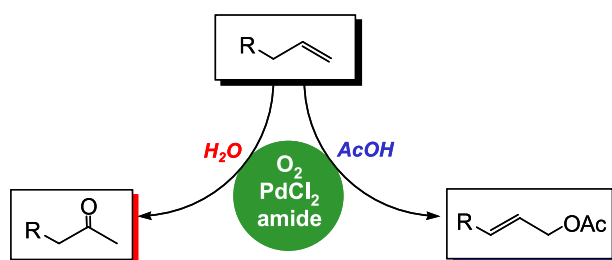
2. 固定化金属触媒

生体硬組織の主成分であるヒドロキシアパタイトの表面で創製した Pd ナノ粒子は、水中で、O₂ を酸化剤とするアルコールの選択的酸化反応、H₂ を用いたハロゲン化炭化水素の脱ハロゲン化反応に極めて有効な固体触媒となる。



3. 均一系 Pd 触媒

オレフィンへの水の付加によりメチルケトンを得る Wacker 酸化反応では、反応中に生成した Pd⁰ 種を Pd²⁺ へ効率的に再酸化し、触媒サイクルを形成させるために大量の塩化銅と塩酸が使用されている。Pd⁰ の凝集を防ぎ、分子状酸素のみで Pd²⁺ へと再酸化できるシンプルでクリーンな Wacker 触媒系を見出している。



今後も、水の競争配位に打ち勝って、反応物を選択的に活性化する特異な触媒活性点と触媒反応場の設計に取り組む。また、水和反応と組み合わせた one-pot 合成反応への展開も目指す。

最近の研究成果

- (1) K. Kaneda, et. al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (account), in press.
- (2) K. Kaneda, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10486-10487(2003); *Chem.Eur.J.*, **11**, 288-297 (2005); *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9674-9675 (2005); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3423-3426 (2005); *Tetrahedron Lett.*, **47**, 1425-1428 (2006).; *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press.
- (3) K. Kaneda, et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11460-11461(2003); *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10657-10666 (2004); *Green Chem.*, **6**, 507-509 (2004); *New J. Chem.*, **29**, 1174-1181 (2005); *Chem. Commun.*, 3331-3333 (2005); *New J. Chem.*, **30**, 44-52 (2006).
- (4) K. Kaneda, et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 481-485 (2006).

有機合成反応における反応剤または反応場としての水の活用

大学院工学研究科・応用化学専攻・分子創成化学コース・
分子設計化学領域

茶谷 直人 (7397) chatani@chem.eng.

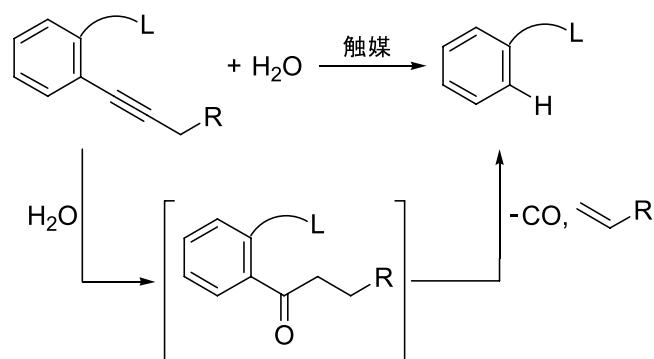
福本 能也 (7398) fukumoto@chem.eng.

水は地球上に大量に存在する安全で安価な物質であるが、これまでの有機合成反応は、できる限り水を含まない系、つまり禁水系で行われてきた。しかし近年、環境に負荷を与えない有機合成化学として、水を用いることに注目が集まっている。有機合成反応における水の活用法としては、(1) 反応剤としての活用、ならびに(2) 溶媒(反応場)としての活用が挙げられる。水素源としての水は水素(H_2)より明らかに簡便に扱うことができ、また従来の石油由来の有機溶媒と比較して水は、安全、生成物の単離が容易、リサイクルが可能、等の利点があり、水を有機合成反応に用いることは持続可能な社会の実現のために欠かすことのできない研究課題の1つである。本研究では特に、水を反応剤または反応場として用いる新しい型の均一系遷移金属触媒反応の開発を目的とする。

1. 反応剤としての水の活用

1.1 水和反応を鍵とする新しい炭素-炭素開裂反応の開発

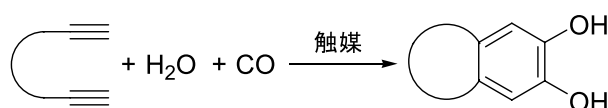
炭素-炭素結合を切断することは、その結合エネルギーが高いため困難な過程とされている。そこで本研究ではその炭素-炭素結合の切断を新しい手法により、温和な反応条件下で可能にするをを目指す。具体的には遷移金属錯体触媒存在下、芳香族 sp^2 炭素-アルキン sp 炭素結合の切断を、水を反応剤として用いて行う。すなわち、反応系中に水を添加することによりアルキンへの水和反応が進行



し、ケトンが生成する。続いて脱カルボニル化と脱オレフィン化が起こる。これら2つの反応が遷移金属触媒を用いて one-pot で進行することにより、目的の炭素-炭素結合切断が達成されると想定している。後者の反応については反応点の近傍に適切な官能基(図中の L)を置くことにより進行することをすでに見出しており、本研究目的の実現は十分可能であると考えている。

1.2 一酸化炭素連続導入反応の開発

一酸化炭素は工業的に重要な基幹原料の一つである。一酸化炭素が基質分子に取り込まれる反応は数多く知られているが、そのほとんどは一酸化炭素が1分子取り込まれる反応である。それに対し本研究では一酸化炭素が2分子連続して取り込まれる反応について検討する。例えば下式に示すように、基質としてジインを用いれば2環性カテコール誘導体が得られる。この反応では水が水素源として必須であり、水素 (H₂) では全く反応しない。本反応生成物を基本骨格に持つ化合物は天然物や医薬、電子材料など数多くあり、本反応はそれらを合成する新たな手法となることが期待される。さらに本反応は生成物が有用だけでなく、一酸化炭素が連続して取り込まれる機構についても興味深く、反応機構に関する知見が得られれば新たな触媒反応群が構築できるものと考えている。



2. 溶媒としての水の活用

これまで有機合成反応は様々な有機溶媒中で行われてきた。その選択は非常に重要で、極性等、溶媒の物理的性質により反応性が大きく変わることが多々ある。水は有機溶媒に比べて極性が高く、さらに強い水素結合を持つなど有機溶媒にはない性質を持ち合わせている。そのため水溶媒を用いたときのみ進行する反応があることが期待され、本研究ではそのような反応の開発を目指す。

最近の研究成果

- (1) M. Oshita, K. Yamashita, M. Tobisu, and N. Chatani: "Catalytic [4+1]-Cycloaddition of α, β -Unsaturated Carbonyl Compounds with Isocyanides", *J. Am. Chem. Soc.* **127**(2), 761-766 (2005).
- (2) T. Uemura and N. Chatani: "Copper Salt Catalyzed Addition of Arylboronic Acids to Azodicarboxylates", *J. Org. Chem.*, **70**(21), 8631-8634 (2005).
- (3) Y. Harada, Y. Fukumoto, and N. Chatani: "Palladium-Catalyzed Carbonylation of Yne Esters Leading to γ -Alkylidene α, β -Unsaturated γ -Lactones", *Org. Lett.*, **7**(20), 4385-4387 (2005).
- (4) S. Yoshioka, M. Oshita, M. Tobisu, and N. Chatani, "GaCl₃-Catalyzed Insertion of Isocyanides into a C-O Bond in Cyclic Ketals and Acetals", *Org. Lett.*, **7**(17), 3697-3699 (2005)

水溶液中の核酸塩基および DNA の電子移動酸化特性と DNA 損傷機構

大学院工学研究科・生命先端工学専攻・物質生命工学コース

大久保 敬 (7369) ookubo@chem.eng.

福住 俊一 (7368) fukuzumi@chem.eng.

DNA は遺伝情報をつかさどる生体の重要な構成成分である。DNA 内に存在する 4 つの核酸塩基の内、グアニンが最も酸化されやすいということはよく知られているが、一電子酸化電位などの電子移動反応の本質的な事柄についてはまだよくわかっていない。また、これら 4 種類の核酸塩基が水素結合を介して π スタックした DNA 反応場は、特異な分子認識場としての興味、分子ワイヤーとしての可能性だけでなく、DNA 酸化損傷機構解明を目指した医学的応用面からも注目されている。特に DNA 反応場における電子移動特性を水溶液中と DNA 溶液中とで比較検討してその相違を完全に定量的に明らかにした例はない。そこで我々は、水中および DNA 反応場における電子移動特性について明らかにするとともに、DNA の酸化的損傷機構について研究を推進している。

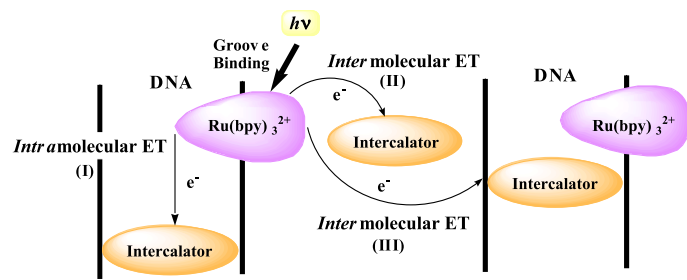
1. 水中における核酸塩基の電子移動酸化特性

核酸塩基を含む、緩衝溶液中でトリスビピリジン鉄三価錯体 $[\text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+}]$ により電子移動酸化するとグアニンだけが効率よく酸化され、 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ の生成が観測された。この反応はグアニンの二電子酸化で進行しており、反応速度の pH 依存性を測定することにより、グアニンはラジカルカチオン生成後、脱プロトン化が起こっていることがわかった。次に光増感剤との光電子移動反応を行ったところ、全ての核酸塩基で効率よく反応が進行し、反応速度定数 (k_{et}) を決定した。この k_{et} と光増感剤の励起一重項の還元電位との間には電子移動に特有の相関関係が得られ、この関係から核酸塩基の一電子酸化電位を決定した (グアニン: 1.07 V, アデニン: 1.18 V, チミン: 1.21 V, シトシン: 1.26 V)。決定された酸化電位はグアニンが最も低かったが、核酸塩基間で従来考えられていたほど大きな差はなく、核酸塩基の反応性にはラジカルカチオン生成後の脱プロトン化の過程が大きく影響を及ぼしていることがわかった。

2. DNA 間・DNA 内における電子移動特性の比較

DNA 反応場で一連の還元電位を有する補酵素類縁体 (NAD^+ 類縁体) と臭化エチジウムやルテニウム錯体間の光誘起電子移動反応の電子移動特性について検討した。まず、DNA に挿入された状態および水中における一電子酸化還元電位を決定した。その結果、挿入した NAD^+ 類縁体の一電子還元電位が DNA 中への挿入率に対応して正側へシフトし、より還元されやすくなることがわかった。 NAD^+ 類縁体を電子受容体とし、臭化エチジウムおよびルテニウム錯体を電子供与体とした光誘起電子移動の反応速度を決定して解析した結果、DNA 内の電子移動過程 (I)、DNA 鎖内分子から DNA

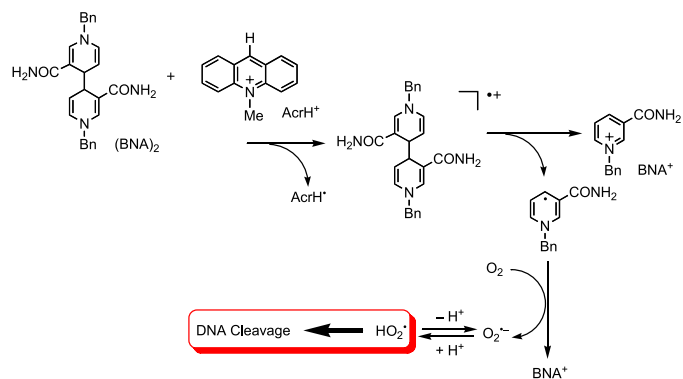
鎖外分子への電子移動過程(Ⅱ)、DNA鎖間の電子移動過程(Ⅲ)の速度定数をそれぞれ分離して決定することができた(スキーム1)。この電子移動速度定数のドライビングフォース依存性からそれぞれの電子移動過程の再配列エネルギーを決定した。



スキーム1

3. 光誘起または熱的電子移動反応によるスーパーオキシドアニオンの生成とDNA切断

呼吸鎖における電子源である補酵素ジヒドロニコチンアミドアデニンヌクレオチド(NADH)の二量体モデル、1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド二量体[(BNA)₂]を電子供与体として用いると、NAD⁺の類縁体である10-メチルアクリジニウムイオン(AcrH⁺)が電子移動触媒として機能し、熱的な電子移動反応により酸素が一電子還元されてO₂⁻が生成することを



スキーム2

を見出した(スキーム2)。生成したO₂⁻によるDNA切断についてアガロースゲル電気泳動法を用いて検討した結果、O₂⁻がプロトン化したHO₂として存在する酸性領域では高い切断活性を示すことがわかった。

最近の研究成果

- (1) S. Fukuzumi, H. Miyao, K. Ohkubo, T. Suenobu: "Electron-Transfer Oxidation Properties of DNA Bases and DNA Oligomers", *J. Phys. Chem. A* **109**, 3285-3294 (2005).
- (2) S. Fukuzumi, M. Tanaka, M. Nishimine, K. Ohkubo: "Effects of DNA on Driving Force Dependence of Photoinduced Electron Transfer from the Excited State of Tris(2,2-bipyridine)ruthenium(II) to Intercalators in DNA. Distinction between Intra- and Inter-DNA Pathways", *J. Photochem. Photobiol. A* **175**, 79-88. (2005),
- (3) S. Fukuzumi, M. Nishimine, K. Ohkubo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen: "Driving Force Dependence of Photoinduced Electron Transfer Dynamics of Intercalated Molecules in DNA" *J. Phys. Chem. B* **107**, 12511-12518 (2003).
- (4) S. Fukuzumi, K. Yukimoto, K. Ohkubo: "DNA Cleavage Induced by Thermal Electron Transfer from a Dimeric NADH Analog to Acridinium Ions in the Presence of Oxygen" *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12794-12795 (2005).

水中で機能する選択的物質変換用光触媒 および発光型分子デバイスの開発

太陽エネルギー化学研究センター

平井 隆之 (6270) hirai@cheng.es.

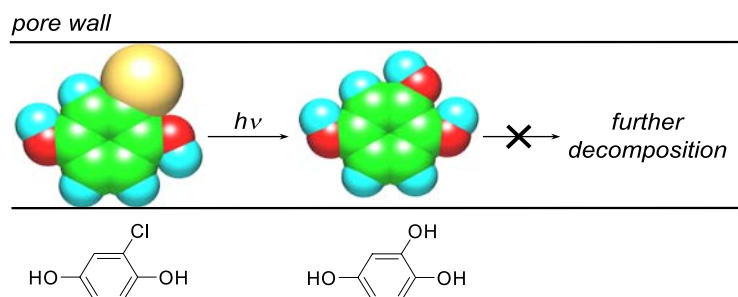
白石 康浩 (6271) shiraish@cheng.es.

水中で機能する「選択的物質変換のための光触媒」および「デバイス様機能を示す新規発光型分子」の開発を行う。

1. 水中で機能する選択的物質変換用光触媒

光触媒に関する研究はこれまで、二酸化チタンなどの半導体光触媒を用いて、水中の有害な有機化合物を分解することを目的としたものがほとんどである。光触媒は、光吸収により水分子あるいは表面水酸基より活性の高いヒドロキシル ($\cdot\text{OH}$) ラジカルを生成し、これが有機分子にアタックすることにより反応が進行する。ところが、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルによる酸化は選択性が低く、有機分子を完全酸化 (CO_2 生成) してしまう。それゆえ、水中で選択的に物質変換を行うことはこれまで極めて困難であった。本研究では、「水」を鍵として進行する選択的な光触媒反応系の開発を目的としている。

これまでの我々の研究では、チタノシリケート (TS) により各種の化合物の水中での光触媒反応 ($\lambda > 280 \text{ nm}$) を行った結果、分子サイズ (幅) が TS の細孔径とほぼ等しい化合物が選択的に反応し変換されるのに対して、より小さい分子や大きい分子はほとんど反応しない「サイズ選択型光触媒反応」が進行することを見出した¹⁾。このような TS のサイズ選択型の分解機能は、細孔径とほぼ等しい分子径を持つ基質を少し小さな分子に変換する反応に利用でき、その一例として、有害なハロゲン化合物から対応するフェノール類を直接合成する極めて特異な反応を実現できた。また、メソポーラ

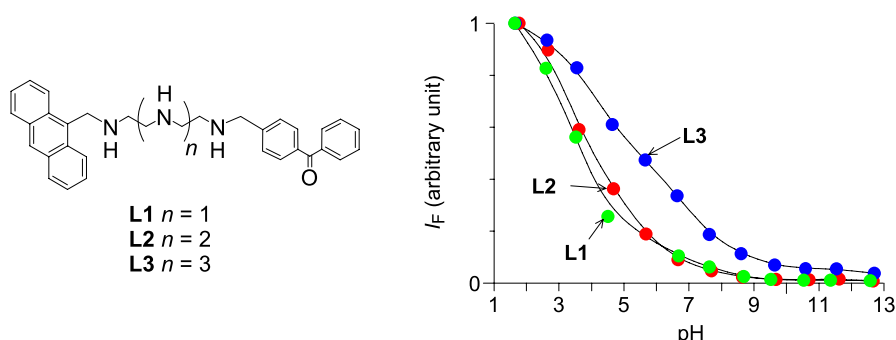


ス TiO_2 ($m \text{ TiO}_2$) を光触媒として水中の各種の有機化合物を反応させたところ、触媒に吸着しやすい基質に対して高い活性を示す「吸着性依存型光触媒反応」が進行することを見出した²⁾。この機能は、ナノサイズの細孔構造を持ち、かつアナターゼ相を含む TiO_2 のみで発現する。比表面積の大きな $m \text{ TiO}_2$ の場合、光触媒反応が起こるアナターゼ相のほとんどはメソ孔内に存在するため、照射により生成する $\cdot\text{OH}$ はメソ孔内に多く存在する。吸着しやすい基質はメソ孔内に多く吸着されるため、メ

ソ孔内で多く発生する $\cdot\text{OH}$ を捉えやすく、反応が進行しやすい。これに対して、吸着しにくい基質はメソ孔内に進入しにくく、 $\cdot\text{OH}$ を捉えにくいため反応は進行しにくい。このような m TiO₂ の光触媒特性を利用することにより、吸着しやすい基質から吸着しにくい基質を選択的に合成することができ、ベンゼンの水酸化によるフェノール合成反応を極めて高い選択性 (>80%) で実現できることを明らかにした。上述のように、水を鍵として進行する選択的な物質変換法を開発し、光触媒反応に対する水の可能性を明らかにしていきたい。

2. 水中で機能する発光型分子デバイスの開発

分子は設計次第で様々な機能を示すようになる。最近では、特に外部環境を認識することにより自身の発光挙動の変化により応答する発光型分子デバイスの開発が盛んに行われている。分子は様々な種類の発光を示すが、いずれの発光も極性の低い溶媒中で観測されやすく、極性の高い溶媒、特に水中で発光を制御することは極めて困難である。本研究では、水中で機能する発光型分子デバイスの設計・開発を行う。これまでの検討では、水溶液の pH に応答して発光強度を変化させる pH センサー(下図)³⁾ や、水中のプロトンおよび金属イオンを入力因子として論理ゲート様発光挙動を示す発光型分子論理ゲート⁴⁾ などを開発している。このように水中で機能する新規分子デバイスの設計開発を通して、水中における分子の発光挙動に関する新たな知見を蓄積していく。



最近の研究成果

- (1) Y. Shiraishi, N. Saito and T. Hirai: "Titanosilicate Molecular Sieve for Size-Screening Photocatalytic Conversion", *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8304-8306 (2005).
- (2) Y. Shiraishi, N. Saito and T. Hirai: "Adsorption-Driven Photocatalytic Activity of Mesoporous Titanium Dioxide", *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12820-12822 (2005).
- (3) G. Nishimura, Y. Shiraishi and T. Hirai: "A Fluorescent Chemosensor for Wide-Range pH Detection", *Chem. Commun.* 5313-5315 (2005).
- (4) Y. Shiraishi, Y. Tokitoh and T. Hirai: "A Fluorescent Molecular Logic Gate with Multiply-Configurable Dual Outputs", *Chem. Commun.* 5316-5318 (2005).

沿岸都市域環境開発技術の開発と 大阪湾再生行動計画への適用

大学院工学研究科・地球総合工学専攻・
社会システム学講座・みず工学領域
中辻 啓二 (7603) nakatsuj@civil.eng

環境研究は、自然の、あるいは人間社会の役に立って初めて存在を示す学問である。

いくら高邁な理論であっても、具体的な解決策を示すことができないようでは価値がない。高度経済成長を短期間で成し遂げた開発によって損なわれた「豊かでうるおいのある質の高い生活」を実現するため、自然生態系や自然環境をいかにして保全・創出・再生することができるのか。これは正しく、環境学であり、シビル(土木)工学の課題である。

1. 水環境の再生の必要性

最近の沿岸海域の環境問題において重要な法制度が2つある。一つは自然再生推進法(2004)であり、「これまでの開発によって損なわれた自然生態系や環境を取り戻すための自然再生事業」を総合的に推進し、森、河川から磯浜、干潟、藻場を連続した場として捉え、自然を再生することを目的にしている。自然海岸が全国の海岸の5割をきるまでに減少していることから、重要性が分るであろう。いま一つは都市再生法(2001)による東京湾・大阪湾の再生事業である。我が国の活力の源泉である都市について、その魅力と国際競争力を高め、その再生を実現することが必要であり、その中で持続発展可能な社会の実現、自然と共生した社会の形成といった観点からの都市再生への取り組みも求められている。都市環境インフラを構成する重要な要素として、水質汚濁が慢性化している大都市圏の海の再生を図るため、都市再生プロジェクトに位置づけられた。尼崎の森構想がこれにあたる。

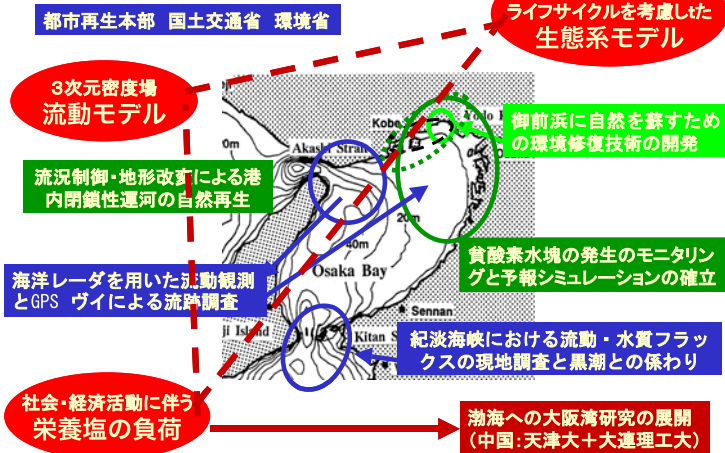
一方、河川域においても、近年の都市化、工業化、都市域の拡大、産業構造の変化、過疎化、高齢化、地球規模の気象変化が、平水時の河川流量の減少、各種排水による水質汚濁、不浸透面積の拡大による都市型水害等の問題が顕著になってきている。突拍子もないアイデアであるが、流せば洪水となる雨水を地中に浸透あるいは一時的に貯留させることにより、自然の恵みを洪水被害の軽減、災害時の非常用水、地下水涵養等で再利用しようとする試みがある。つまり、雨水を利用することにより開発行為で歪められた都市の水循環系を再生することができる。流域全体を視野にいた健全な水循環を考えることによって可能となる。沿岸域の自然再生においても集水域にあたる河川の流域圏をふくめた水循環の健全性とともな健全な生態系の回復をめざすことが肝腎である。

2. 大阪湾再生行動計画

二つの法制度の下で実施される自然再生事業は、言葉通り、新たにものを作るのではなく再生しようとしていること、生態系の健全性の回復の視点から科学的評価を踏まえた実施であること、国だけではなく地方公共団体、専門家、地域住民やNPO等多様な主体の参画と協働が前提にあること等、

今までにない特徴がある。さらに研究成果に基づいて事業が実施され、研究の質が問われる厳しさもある。進行中の研究課題を図に示すが、水環境の現状の把握、改善目標および指標の設定、目標達成のための施策の推進、モニタリング、情報の共有化および発信、等々難題が山積している状況である。

大阪湾の自然再生は可能か？



3. 大阪湾研究の国際移転

3.1 中国渤海の赤潮対策

渤海において赤潮が頻繁に広範囲で発生している。それは、わが国が経験した1960年代の急激な経済成長に伴う自然生態系の崩壊、赤潮や無酸素水塊の発生等々と類似している。渤海の表面積は大阪湾の約100倍の規模であり、全水域を対象とした現地観測は困難である。大阪湾研究で得た知識や実験・観測経験を渤海の流動や生態系の研究に学術移転・技術移転するとともに、沿岸域の水環境を保全するための沿岸域統合管理システムを考案した。(天津大学・大連工科大学との共同研究)

3.2 タイ国チャオプラヤ川の氾濫解析と地下水涵養による洪水制御

首都バンコクにおける治水安全度は僅か5年確率年であり、首都としての機能が危うまれる状況にある。ダム群の建設によって河川氾濫における洪水被害は軽減されたものの、流域全体に広がり、4ヶ月も浸水する大規模洪水は防御できない。ここ20年の経済成長は土地利用の変化、栽培作物の転換、未利用地の開発等を必要とし、洪水の常襲地であるアユタヤ流域を下流バンコクの遊水地として放置しておけなくなってきた。バンコクの過剰な地下水揚水による地盤低下とアユタヤの洪水氾濫の抑制を狙って、洪水防御の最後の選択肢として氾濫水の地下水への涵養の可能性を検討している。(カセサート大学との共同研究)

最近の研究成果

- (1) N. Piamsa-nga, K. Nakatsuji and E. Maeda: "Dynamic behavior of flood in lower central plain of the Chao Phraya river basin" Proc. Congress of IAHR, 31, (2005)
- (2) M. Irie, K. Nakatsuji and S. Nishida; "Application of sigma coordinate ocean model to strongly stratified estuary with steep bottom slopes" Environmental Hydraulics and Sustainable Water Management, ed. by J.H.W. Lee and K.M. Lam, Balkema, 651-656(2005)
- (3) K. Nakatsuji, R. Yamanaka, S. Liang and Z. Sun; " Seasonal changes of baroclinic circulation and water exchanges in the Bohai Sea, Estuarine and Coastal Modeling, ASCE, 8, 852-870(2004)
- (4) 中辻啓二・韓銅珍・山根伸之;" 大阪湾における汚濁負荷量の総量規制施策が水質保全に与えた効果の科学的評価", 土木学会論文集, 741/ VII 28, 69-87(2003)

バイオテクノロジーを活用した水域の環境浄化・保全

大学院工学研究科・環境・エネルギー工学専攻・
生物圏環境工学領域

池 道彦 (7672) ike@env.eng.

惣 田 訓 (7673) soda@ga.eng

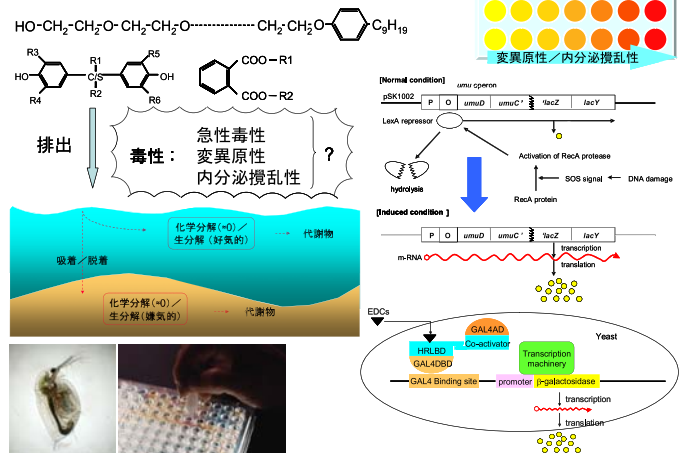
清 和成 (7673) sei@env.eng.

水環境の汚染は、人間活動によって産み出された種々の汚染物質が、本来生態系の持つ自浄作用の限界を越えて放出されることにより引き起こされる。この観点からいえば、生物の有する多様な機能を最大限に活用して、水環境汚染の防止や浄化を図ることは、道理にかなった戦略といえる。当研究グループでは、近年急激な発展を遂げているバイオテクノロジーの各種技術を駆使して、水環境の保全や浄化・修復を行うための各種技術開発や基礎研究を実施しており、主な研究テーマは以下の通りである。

1. 内分泌攪乱化学物質の環境内挙動、生態影響の評価

1996年の『Our Stolen Future (奪われし未来)』の出版を契機として、身の回りで多量に使用されている化学物質の一部が、極微量でもヒトを含む高等生物の生活環境に悪影響を与える内分泌攪乱活性を有することが指摘されるようになり、環境ホルモンとして注目を集めている。これら物質はこれまでは必ずしも有害物質と認識され、その厳密な管理が求められていなかったことから、水環境中に放出された後の挙動については不明な点が多く、正確な環境リスク評価を行うことのボトルネックとなっている。研究グループでは代表的な内分泌攪乱化学物質として、ノニルフェノール、ビスフェノール類、フタル酸エステル類を取り上げ、これらによる水環境汚染の実態調査、水環境中での生物学的・化学的分解の動力学と経路の解明、リアルな条件でのバイオアッセイによる有害性評価などの研究に取り組んでいる。これらの研究を通じて、代表的な内分泌攪乱化学物質の生態影響を正確に評価するとともに、使用管理や排出抑制への提言を行う基礎とすることをめざしている。

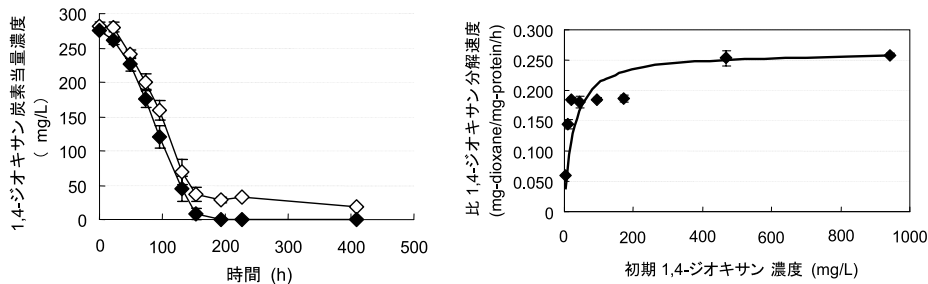
内分泌攪乱化学物質の運命とリスク



2. 難分解性化学物質の微生物分解

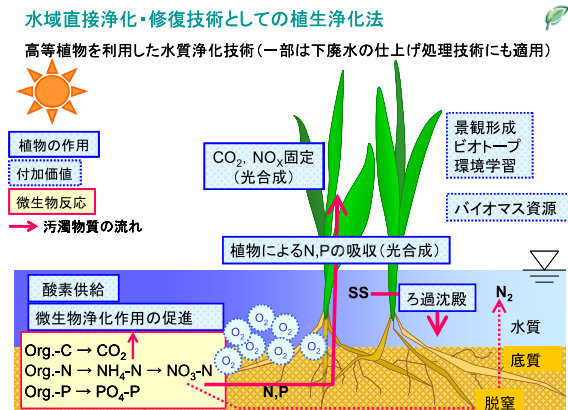
工業用途や我々の日常生活において多量に使用されている化学物質の中には、現在の廃水処理技術では効率的に分解、除去できないものも多い。これらの化学物質の低コストかつ効率的な除去技術を開発することは、健全な水環境を保全して行く上で重要な課題である。現在、このような化学物質の

うち、既存の生物処理では除去できず、物理化学的手処理でも処理効率が低いとされている 1,4-ジオキサンとジメチルスルフォキシド (DMSO) に焦点をあて、その分解微生物を獲得して分解特性等の特徴づけを行っている。これまでに、これらの物質を比較的高効率に分解できる微生物を複数単離することに成功しており、最終的には、これらの微生物を用いた処理システムの構築を目指している。



3. 植物-根圏微生物共生系を利用した水質浄化システムの開発

水生植物を用いた水質浄化法は、主として従来の廃水処理技術では必ずしも効率的に除去できず、処理数中に残留してしまう栄養塩類（窒素・リン）や重金属類の吸収・除去を目的とした環境調和型技術として用いられてきた。しかし、近年、水生植物の根圏において、フェノール類や塩素系化合物などの有害化学物質の分解が促進されていることが明らかになってきたことから、水生植物と根圏微生物の共生作用を活用し、有機化学物質汚染にも対応できる植生浄化システムを提案し、種々の実験的検討を行っている。これは根圏浄化法とも呼べる新しい植生浄化法の概念であり、多様な水環境汚染の修復に寄与する極めて経済的な直接浄化システムとしての実用化をめざしている。



最近の研究成果

- (1) Hoai M. Pham, S. Tsunoi, M. Ike, K. Sei, X. Lu, M. Tanaka, and M. Fujita: "Dicarboxylic degradation products of nonylphenol polyethoxylates: determination and structural elucidation in water samples by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry after methylation", *J. Chromatogr. A*, 1103(1), 125-132 (2006).
- (2) R. Lertsirisopon, N. Makihira, J.-S. Jeong, K. Sei, T. Ishigaki, M. Ike, and M. Fujita: "Biodegradation of three phthalic acid esters by microorganisms from aquatic environment", *Jpn. J. Water Treat. Biol.*, 41(4), 193-201 (2005).
- (3) 遠山忠, 吉仲賢晴, 清和成, 池道彦, 藤田正憲: "ポタンウキクサと根圏微生物の相互作用を利用した芳香族化合物の分解促進", *環境工学研究論文集*, 42, 475-486 (2005).
- (4) M. Fujita, M. Ike, R. Hashimoto, T. Nakagawa, K. Yamaguchi, and S. O. Soda: "Characterizing kinetics of transport and transformation of selenium in water-sediment microcosm free from selenium contamination using a simple mathematical model", *Chemosphere*, 58(6), 705-714 (2005).

降水の有効利用による乾燥地植林と 植林プロセスシミュレータの開発

大学院基礎工学研究科・物質創成専攻・化学工学領域

江頭 靖幸 (6259) egashira@cheng.es.

大気中のCO₂濃度の上昇を防ぐために排出量の削減とともにCO₂固定、特に植林による固定が有望である。ただし、新規の植林は、世界人口の増加を背景とした食料増産のための土地利用と比較したとき、その優先順位は必ずしも高いとは言えないであろう。ここに乾燥地、すなわち農耕に適さない土地、への植林技術の開発・確立の必要性がある。

従来の植林では、樹木の生長を律する自然条件は主に日照であり、時に栄養塩の不足が考慮され、その条件下でより良い森林管理を実施することが目指されている。しかし、乾燥地における植林においては「水」の過不足が直接的に樹木の存在量すなわち炭素固定量を決める要因となる。このような背景から、乾燥地における水の移動と植物体による利用過程をモデル化し、降水や地下水から樹木が作り出されるプロセス全体にわたったシミュレータを開発することを目指している。

1. 乾燥地における植林（西オーストラリアでの実施例）

1.1 対象地の状況と水確保の方針

オーストラリア沿岸部は降水量も多く豊かな森林に恵まれている。しかし内陸部では降水量は少なく、樹木のまばらな乾燥地が広がる。西オーストラリアのパスから400km、年間降水量が200mm程度のレオノラ地区で植林実験を行っている。まれに大量の降雨があるが、その水は表層流出水としてそのまま塩湖へ流れ込み、やがて蒸発し、失われる。

平均の降水量は少ないが、降雨は降った場所にとどまるわけではない。その場に降った雨も上流に降った水も、数日の内に塩湖に向かって流れ去るのである。これをうまく捕集すれば、植林された樹木は平均降水量の数倍の水が利用できるはずである。



Fig.1



Fig.2

1.2 バンク造成と爆薬による不透水層の破壊

Fig.2は植林の実験サイトの上空から見た様子である。幅400m、長さ600mの大きなバンクを、その内部にさらに小型のバンクを作り、降雨時における表面流出水を集める。また、植樹に先立って土壌の表面下0.5m程度に存在する不透水層（粘土質の土壌が硬化したもの）を爆薬で破碎した（Fig.1）。破碎によって生じた穴には礫が堆積し、植木鉢を大型にした様な構造が自然に形成される。ユーカリ種の樹木では3年間で樹高5mまでの成長が記録され、現時点（2006年1月）でも成長を続けている。年間降水量200mmの地域での植林実験の成功例は現地でもほとんど例が無く、現地でも注目される結果である。

2. 乾燥地植林のプロセスシミュレータの開発

乾燥地であれ他の地域であれ、樹木が利用する水は土壌に含まれる水である。通常、土壌水は降雨に由来し、蒸発・蒸散とのバランスにより、場合によっては樹木の成長を妨げる要因となる。乾燥地においては長く続く乾燥状態と、散発的な降雨によって引き起こされる水平方向の水の移動が特徴的である。

植林とその後の樹木の生長、CO₂の固定を予測し、計画し、管理するために、このような水の移動を考慮したシミュレータの作成を行っている。Fig.3は対象地での降雨の移動のシミュレーション結果である。散発的な表面流出と長期の土壌乾燥を扱えるよう、計算の速度と安定性を両立する計算手法を工夫している。

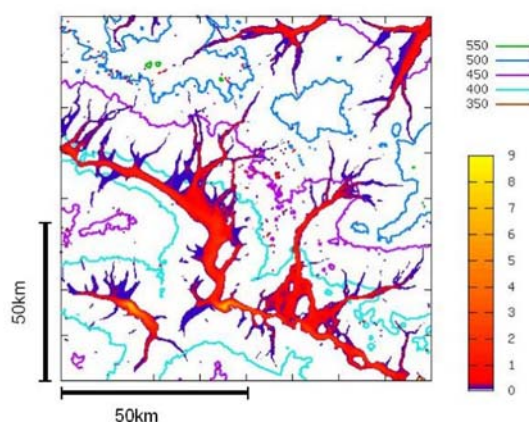


Fig.3 地表水のシミュレーション

最近の研究成果

- (1) 山田興一、小島紀徳、安部征雄、江頭靖幸、田内裕之、高橋伸英、濱野裕之、田原聖隆「乾燥地植林による炭素固定システム構築」エネルギー・資源、26(6),435-441(2005)
- (2) Y. Egashira¹, M. Shibata¹, K. Ueyama¹, H. Utsugi, N. Takahashi, S. Kawarasaki, T. Kojima and K. Yamada: "Development of tree growth simulator based on a process model of photosynthesis for Eucalyptus camaldulensis in arid land" Proceedings of 8th International Conference on Desert Technology, NASU,JAPAN(2005)
- (3) K.Yamada, T.Kojima, Y.Abe, M.Saito, Y.Egashira, N.Takahashi, K.Tahara and J.Law: "Restructuring and Afforestation of Hardpan Area to Sequester Carbon", J.Chem.Eng.Jpn.,36(3),328-332(2003)

降水汚染機構のモデル化と降水水質の予測

大学院基礎工学研究科・物質創成専攻・化学工学領域

芝 定孝 (6277) shiba@cheng.es.

地球は太陽系で唯一の水惑星であるが、人間の利用出来る水は地球上の水のせいぜい 0.01% 程度に過ぎない。「水の世紀」とも言われる今世紀、大気地上間の水循環における降水を貴重な水資源として上手く利用する事は不可欠である。水蒸気として大気に放出された水は、降水として地上にもどる。古来清浄とされてきた天水、すなわち、大気水蒸気の凝結した水（雲粒や雨滴）は、水循環過程で大気中の種々の自然起源および人為起源の汚染物質を取り込み、汚染される。その様な汚染の最大の環境問題が酸性雨である。降水汚染のフィールドデータは可成り蓄積され、解析もされている。しかし、汚染機構に関しては定性的な説明はされているが、定量的なモデルの開発はあまり進んでいない。

1. 雲粒サイズの評価

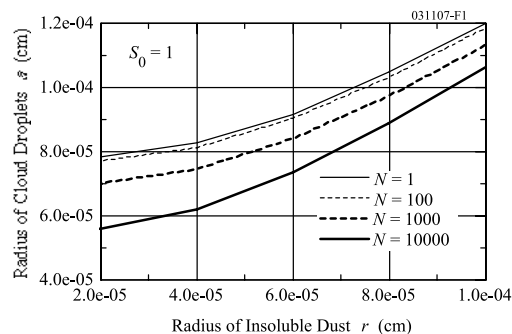
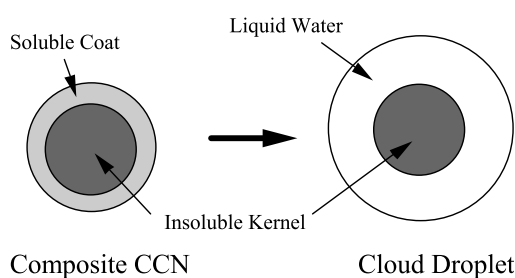
雨水水質を支配する大気中でのプロセスは二つに大別される。大気雲粒間および大気雨滴間の汚染物質移動、すなわち、雲中での雲粒による大気汚染物質の取り込み（レインアウト）と雲底下での雨滴による汚染物質の取り込み（ウオッシュアウト）とである。レインアウトやウオッシュアウトでは水滴サイズ（あるいは成長）、物質移動、液相反応の三つが重要な因子となると考えられ、此れ等の評価を精度良く行う事が第一に重要である。

1.1 水溶性成分のみの雲粒凝結核（CCN）による雲粒の平衡サイズ

雲粒サイズの評価には平衡半径を与える Köhler モデルが伝統的に利用される。しかし、観測でも知られている様に、雲物理学における伝統的な Köhler モデルは実際の大気中においては雲粒の適切な平衡半径を与えない。また、臨界飽和比より大気水蒸気圧が高く成ると平衡半径を決定する事が出来ないと言う大きな欠陥を有する。それは次ぎの様な理由による。Köhler モデルは無限空間における単一雲粒の成長を対象とし、無限量の大気水蒸気存在と雲粒温度の不変性を仮定する。したがって、雲粒の凝結成長にともない、水蒸気が消費されても、大気の水蒸気圧は不変である。また、凝結潜熱の発生を無視し温度も不変とする。しかし、実際の大気の様には雲粒凝結核の個数密度が高くなると、水蒸気の消費とそれに伴う凝結潜熱の生成は無視できず、水蒸気圧一定かつ温度一定という仮定のもたらす誤差は大きくなる。更に、Köhler モデルは多数の雲粒の成長は競合的であるという事実を考慮しない。そこで、この様な誤差をもたらす仮定を除き、雲粒の競合的成長を考慮した数式モデルを新たに組み立て、より現実的な雲粒サイズについて検討を加えてきた。

1.2 非水溶性粒子を含む CCN による雲粒の平衡サイズ

黄砂は中国砂漠地帯から偏西風によって主に冬から春にかけて我が国に飛来する砂質である。黄砂は朝鮮半島を始めとし、我が国および北アメリカを含む多くの地域の気環境に種々の影響を及ぼしている。例えば、黄砂時の雲粒凝結核 (CCN) としての大気エアロゾルの水蒸気凝結特性も変化し得る。そこで、土壌の主成分が SiO_2 だから、黄砂を非水溶性ダストと見なし、その表面に水溶性の CCN 物質 (硫酸アンモニウムなど) が沈着した場合の複合体としての CCN の凝結特性を検討している。黄砂を包含する複合体 CCN の場合のモデルは前述の水溶性単一成分 CCN の場合の発展形である。モデル計算によると、凝結能力は水溶性単一成分 CCN よりも複合体 CCN の方が高い。



2. 汚染ガス吸収による気塊内の雲粒の汚染と酸性化

気塊 (いわゆる雲) は多数の微小な雲粒 (マイクロリアクター) 群およびそれ等の間隙を埋める汚染ガスと空気を含む巨大な空間である。雲粒汚染は汚染ガス雲粒間の物質移動と雲粒内の液相反応によりもたらされる。硝酸ガス、亜硫酸ガスおよび過酸化水素ガスのレインアウトによる雲粒汚染の場合について、モデルによる数値シミュレーションを行っている。その結果によると、(1)雲粒酸性化の過程では最初に疑似、次に真性の二種類の平衡状態が出現する。(2)硝酸ガスが存在しても、雲粒酸性化には亜硫酸ガスとそのオキシダントによる寄与が重要である。(3)硝酸ガスの消費は速いが、亜硫酸ガスの消費は遅い。

最近の研究成果

- (1) S. Shiba, Y. Hirata and S. Yagi: "Aspect of Equilibrium Cloud Droplets Condensed on Multi-sized CCN after In- and Inter-Size-Class Competitive Growth", Eds. M. Kasahara and M. Kulmala, *Nucleation and Atmospheric Aerosols 2004*, Kyoto University Press, 384-387 (2004).
- (2) 芝 定孝、平田雄志、八木俊策: 「硫酸アンモニウムのナノサイズ厚表面沈着物を有する非水溶性ダストの雲粒凝結特性」, 土木学会水工学論文集, **49**, 247-252 (2005).
- (3) S. Shiba, Y. Hirata and S. Yagi: "Characteristics of cloud acidification by rainout of $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ and $\text{HNO}_3(\text{g})$ ", *Abstracts of the 7th International Conference on Acid Deposition, Acid Rain 2005*, Prague, Czech Republic, p.123, June (2005).

地表面過程における植物・土壌と水の相互作用とそのモデリング

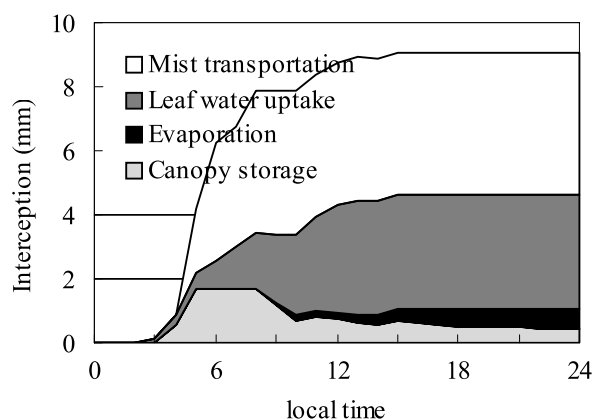
大学院工学研究科・環境・エネルギー工学専攻・
地球循環共生工学領域

町村 尚 (7391) mach@ga.eng.

ミスト輸送による降雨遮断損失，維管束植物の葉面雨水吸収と樹液逆流，北方林の攪乱を契機とする永久凍土崩壊とその後の塩類集積による植生遷移阻害など，陸域の地表面過程における植物および土壌と水の相互作用に関する新しい知見がもたらされている。気候変動やそれに伴う水資源の将来予測に用いられる水文・気候モデルにおいて，これらの現象のモデリングが必要である。

1. 降雨遮断過程における新発見

古くより降雨遮断（植物群落の雨水捕捉による損失）は1降雨雨量との単純な線形関係で表現されてきたが，最近の水文・気候モデルでは降雨遮断過程を植物体による雨水捕捉，滴下，蒸発という物理過程として詳細に記述している。しかし最近の物理モデルよりも，むしろ古典的線形モデルの方がしばしば観測事実を良く再現する。この原因として，従来は降雨遮断の主要な要素と考えられていた降雨中の蒸発が非常に小さく，逆に従来は無視されていたミスト（微水滴）輸送と植物葉からの雨水吸収が重要であることがわかった。



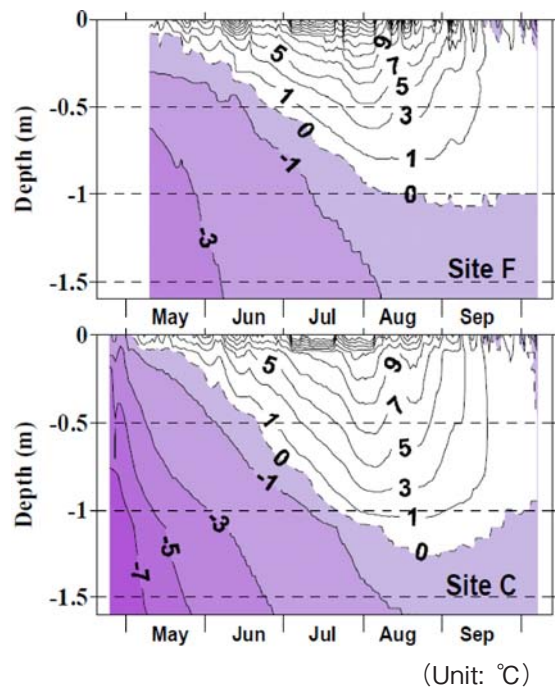
Cumulated interception during a rain event in a deciduous broadleaf forest

2. 植物葉の雨水吸収と樹液逆流の生理的機能

維管束植物が葉面から雨水を吸収し，降雨中には蒸散と逆方向（下向き）に樹液が流れることがわかってきた。雨水吸収は葉の上面で生じ，暗条件でも発生すること，降雨継続時間と吸収速度に相関があることなどから，雨によって表皮細胞のワックスが脱落し，アポプラストへの浸潤が起きたと考えられる。降雨中は樹液が逆流し，同時に土壌水ポテンシャルが変化した。また降雨後は葉の水ポテンシャルと気孔コンダクタンスの上昇がみられ，葉からの雨水吸収が植物の水ストレス緩和に寄与していることがわかった。

3. 北方林攪乱—永久凍土崩壊の相互関係

東シベリアなどの永久凍土地帯では、火災や伐採などの森林攪乱を契機とし、時としてサーモカルスト（永久凍土融解による陥没地形）形成とそれに続く植生遷移阻害が起こる。この2つの過程において、水の挙動が重要である。まずサーモカルストの発生には、永久凍土の含水率が高いことが必要条件であり、そこへ長・短期的気候変動によって森林攪乱直後に偶発的に高温多雨年が到来して地表面滞水が発生すると、急速に凍土崩壊が起こりうることがわかった。サーモカルスト形成後に成立する草原では土壌塩類化が進行し、攪乱前に成立していた森林が回復する植生遷移が阻害される。土壌塩類化過程では、森林—サーモカルストシステムにおける水平および鉛直水移動による塩類集積機構が存在すると考えられる。サーモカルスト土壌の特定深度に、特異に塩類集積がみられる現象は興味深い。



Isotherms in the active layer below a larch forest and a cutover in eastern Siberia showing the increased permafrost thaw depth after deforestation.

4. 地表面過程のモデリング

気候変動予測やそれに伴う水資源の将来予測に用いられる水文・気候モデルにおいて、地表面の熱および水交換過程は重要である。上記のような新しい現象をモデリングし、水文・気候モデルに組み込むことは、気候変動や水資源変化予測の精度と信頼性の向上に寄与する。

最近の研究成果

- (1) G. Iwahana, T. Machimura, Y. Kobayashi, A. N. Fedorov, P. Y. Konstantinov and M. Fukuda: "Influence of forest clear-cutting on the thermal and hydrological regime of the active layer near Yakutsk, eastern Siberia", *J. Geophys. Res.*, 110(G2), 10.1029/2005JG000039, (2005).
- (2) 岩花 剛・町村 尚・小林義和・福田正己: "東シベリア・ヤクーツク近郊のカラマツ林および森林攪乱地における活動層の熱・水収支特性", *雪氷*, 66(2), 163-175 (2004).
- (3) 町村 尚: "植生からの降雨遮断・損失の多角的観測", *耕地気象改善研究部会第17回研究会講演論文集*, 26-37 (1998).

水域の流動・物質循環機構の解明とモデル化

大学院工学研究科・地球総合工学専攻・社会システム学講座
西田 修三 (7606) nishida@civil.eng.

流動は単なる水の質量輸送にとどまらず、水中に溶存または浮遊する物質をも輸送する。水域の環境は、この流動による物理的な物質輸送と生態系が関わる複雑な生物化学的作用によって決定される。水環境の管理や修復のためには、この物質循環機構を明らかにし、適切なモデル化とモニタリングが必要とされる。

1. 閉鎖性海域における流動と物質輸送

1.1 懸濁態物質の動態解析

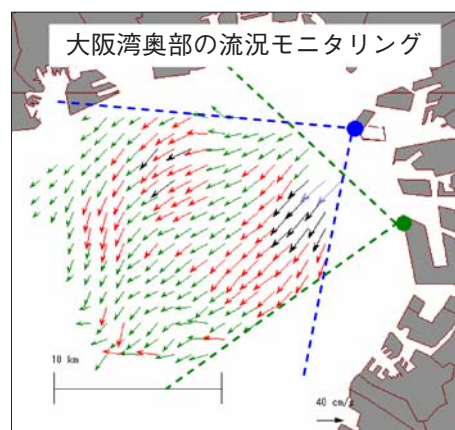
内湾沿岸域に形成される生態系は、濁水や赤潮など懸濁態物質の影響を顕著に受ける。そのため、沿岸開発の影響評価や漁場造成の適地決定には、精度の高い濁質の挙動予測が必要とされている。さらに、閉鎖性が強い水域では、沈降性を有する懸濁物は物質循環に重要な役割を果たし、水域全体の環境動態に大きな影響を及ぼしている。本研究では、閉鎖性内湾全体の物質収支の定量化を目指し、懸濁態物質の動態解析を行っている。

1.2 紀淡海峡における物質輸送と黒潮の影響解析

大阪湾のように閉鎖性の強い水域の水質汚濁は、陸域負荷が原因と考えられてきた。しかし、外洋からの栄養塩の流入も一因との指摘がなされている。さらに、紀伊水道の沖を流れる黒潮の離接岸が、遠く紀淡海峡周辺の流動や水質構造に影響を及ぼしていることもわかってきた。本研究では、大阪湾の湾口に位置する紀淡海峡周辺海域の水質変動を追跡し、紀淡海峡における物質輸送の実態を明らかにするとともに、大阪湾の水質に及ぼす黒潮の影響についても解析を行っている。

1.3 海洋レーダーを用いた流況モニタリング

近年、沿岸域における流況モニタリングに向けて、海洋レーダーの利用が試みられ、その有用性が認められるようになってきた。表層流速ではあるが広域な流速情報を連続して得ることができる海洋レーダーは、リアルタイムモニタリングのみならず、数値モデルに観測データを同化させることにより、流況の再現性と予測精度の向上をも期待できる。

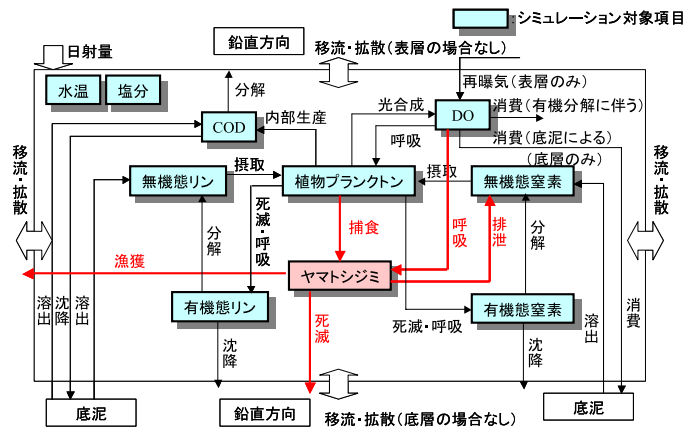


2. 水質・生態系モデリング

2.1 汽水湖沼の水質モデリング

汽水湖沼は、陸域から豊富な有機物や栄養塩が供給されるとともに、淡水から海水に至る広範な塩分環境が形成され、多様な生態系を有する。その生態系の安定性は、栄養塩等の物質循環に大きく依存し、その一方で、生息する生物自体が物質循環に大きく関与している。したがって、汽水域における水環境の管理、

保全を行うためには、生態系を考慮した水質特性の把握と予測が必要である。本研究では観測データを基に底生生物の浄化機能などを明らかにし、それらを考慮した水質モデルの構築を行っている。



2.2 干潟の生態系を考慮した物質循環機構のモデル化

干出と冠水を繰り返す干潟域には多様な生物が生息し、複雑な物質循環系を形成している。近年、干潟の水質浄化機能が再認識されるようになり、保存・再生活動が活発になってきている。しかし、干潟域における物質循環の実態は、未だ十分に解明されていない。本研究では、干潟域を有する閉鎖性海域に適用可能な流動・水質・底質モデルを構築し、流動と物質循環に及ぼす干潟の影響を定量的に評価することを目的としている。大きな潮差を有し、干潟面積が国内の現存干潟の40%にも及ぶ明海を対象に研究を進めている。

3. 淀川流域圏プロジェクト研究

本学の環境工学部門のメンバーとのプロジェクト研究である。淀川流域圏の環境情報の統合化を行い、これらの情報を用いて流域環境の現況を明らかにするとともに、流域圏の自然環境がもつ多面的機能を評価し、人間と自然が共存する自然共生型都市の実現に向けた、新しい方策を提案することを目的としている。主たる研究内容は、1) 流域のGISデータベース化、2) 流域の機能劣化を定量的に評価・診断するための手法の開発、3) 流域圏環境の健全性回復の施策の立案と効果の評価、4) 土地利用変化が流域圏の水環境に及ぼす影響評価、など。

最近の研究成果

- (1) 西田修三, 他 4 名: 優占二枚貝を考慮した汽水湖の水質変動解析, 海岸工学論文集, Vol.50, pp.1016-1020 (2003).
- (2) 西田修三, 他 6 名: D B F 海洋レーダーによる大阪湾奥部の流況観測と波浪解析への応用, 海岸工学論文集, Vol.52, pp.1441-1445 (2005).
- (3) H.G. Kim, S. Nishida and K. Nakatsuji: Field Surveys of Transport Processes in the Kitan Strait Connecting Osaka Bay and the Pacific Ocean, 15th ISOPE Conference, pp.590-595 (2005).

理工学研究戦略サブワーキング

アクア

水の多機能活用…
水の都の総合科学技術を目指して