

## 赤外・近赤外吸収スペクトルにおける分子間相互作用のとりえ方



池羽田 晶文

### 1 はじめに

赤外スペクトルや近赤外スペクトルなどの吸収スペクトルは定性的な成分分析はもちろん、Beerの法則に基づいて定量分析に使用することもできる。しかし、これは非常に狭い濃度範囲でのみ成り立つ理想的な法則であることを常に意識する必要がある。その適用範囲を制限しているのは文字どおり非理想性、すなわち分子間相互作用である。分子間相互作用の効果を最も強く反映するのはO-H基、N-H基やC=O基といった極性基の振動だが、これらは夾雑物の種類や濃度はもちろん、温度・圧力などの物理的要因によっても波数シフトを示す。実際、身近に存在する凝集系ではこうした現象を起こさないほうが珍しい。

分子間相互作用が起これば波数シフトが起こるため、吸収バンドは一般的にブロードな形となる。その中には様々な結合種に起因するピークが重畳していると考えられるが、これを分離して帰属するのは容易ではない。単に何かの成分を検量するだけの目的であれば、機械的な解析でも十分かもしれない。近赤外分光法<sup>\*1</sup>などはこうしたスタンスで成功を収めていると言える。しかし、なぜ定量できるかの物理化学的根拠が棚上げされたままでは分析法としての深化が望めない。本稿ではこうした問題に対する取り組みを現状から整理し、さらに将来的に役立ちそうな最近の話題に触れてみたい。

### 2 2次微分からカーブフィットへ

水のO-H伸縮振動バンドを例に水素結合種の分類の従来法を概観してみよう。通常の水(バルク水)の吸収バンドはブロードだが、温度を変えて測定すればわかるように等吸収点(のような点)が存在する<sup>1)</sup>。この点を境に、昇温に伴って吸光度が増加するのは高波数側のフ

リーまたは弱い水素結合種、逆に減少するのは低波数側の強い水素結合種に起因するピークといった具合に、大雑把に二つの分子種から成ることが理解できる。

### 2次微分

ではその「結合種」には本当は何種類存在するのか。この議論には、まず2次微分スペクトルを使用することが多い。この際、微分は波数(波長)を独立変数として実行される。2次微分を行うと、スペクトルに埋もれたピークが先鋭化した極小値として確認できる。水の場合、二つのピークは容易に検出できるが、それ以上はスムージングなどを工夫しないとノイズとの区別が付かず、検出は難しい。この方法では近接したバンドの真のピーク位置は得られない場合もあり、本来は決して安易に用いる方法ではない。

また、実際の試料の場合、ベースラインシフト(0次)とトレンド(1次)の成分を除去する目的で2次微分を使用し、引き続きこの2次微分スペクトル強度を用いて直接定量分析を行うことが多い。しかし、2次微分スペクトル強度には元のスペクトルの強度変化だけでなく、バンド幅の変化も乗算されることに注意が必要である。検量線の作成だけが目的なら問題ないが、物理化学的考察を志向するならば、生スペクトルに対してMSC<sup>2)</sup>やSNV<sup>3)</sup>といったベースライン補正を検討すべきである。

### カーブフィット

古くから試みがなされているのがガウス分布やローレンツ分布を仮定した最小自乗フィッティングであろう<sup>4)</sup>。先述の2次微分スペクトルに観測されたピークの数などをもとにバンドを構成する分布関数の数(つまり水素結合種の数)を決め、それぞれの強度、幅、位置を決定する。しかし、どのようなモデルを立てるかで分子種数は恣意的に決定できてしまう。つまり、カーブフィットはモデルの妥当性を検証するためのシミュレーション的要素が強い解析であり、一義的に正しい結果を導くものではないことを十分承知しておく必要がある。

以上に記した方法では不確かさや恣意性が付きまとうため、いずれも未知の水素結合種を特定するには不十分で、必ず手詰まりになってしまう。

### 3 モデルフリーの解析法—差分スペクトル

いろいろと述べたが、理屈の上で許されるスペクトル解析は引き算(足し算)だけである。その理由はやはり吸光度はBeerの法則に従うからであるが、適用できる濃度範囲に注意する必要がある。Beerの法則は $A = \epsilon lc$ という形のとおり、モル吸光係数 $\epsilon$ と光路長 $l$ を定数とした場合に吸光度が濃度に比例する関係を目指す。しかし、これは注目する成分と他の成分の間の相互作用が無視できる場合に成立する式である。O-H伸縮振動に関するバンドなどは水素結合状態によって変化するた

An Interpretation of IR/NIR Absorption Spectra from a Viewpoint of Molecular Interaction.

\*1 多波長センサーとしての利用であり、分光法とは性格が異なるので、「近赤外法」と呼ぶ場合もある。

め、濃度に対するリニアな変化は期待できない。すなわち、Beerの法則は線形近似の可能なごく狭い濃度範囲に限られることになる。相互作用を受けにくいとされるC-H伸縮振動に関するバンドであっても例外ではない。

そのような場合、モル吸光係数は定数ではなく、各濃度での微分係数として定義されるべきである。

$$\varepsilon = (\partial A / \partial c)_1 \dots \dots \dots (1)$$

これは熱力学風に言えば部分モル吸光係数であり、濃度の関数である。部分モル量であるため、多成分系では個々の成分について個別に計算できる。なお、これは濃度差分で代用することができる。即ち、わずかに濃度の異なるスペクトルの差分を逐一計算し、その濃度間隔で割ればよい。いま、 $l = 1 \text{ cm}$ 、2成分の場合を例にとれば、純物質のモル吸光係数を足し合わせて作った  $A_{\text{ideal}} = c_1 \varepsilon_1 + c_2 \varepsilon_2$  は相互作用のない理想系のスペクトルであり、ここから同じく理想系の部分モル吸光係数スペクトル ( $\varepsilon_{\text{ideal}}$ ) も計算できる。したがって、この二つの差  $\varepsilon - \varepsilon_{\text{ideal}}$  は過剰部分モル吸光係数 (excess molar absorption coefficient) とでも言うべき量で、純粋に相互作用によって発現したスペクトル成分を表すことになる。Liらは、この考えにしたがって種々の溶媒に様々な濃度で溶解したアルコールの赤外スペクトルを解析した<sup>5)6)</sup>。彼らは、この方法を Excess Infrared Absorption Spectroscopy と名付けている<sup>6)</sup>。アルコールのO-H伸縮振動に注目した結果から、エタノール-メタノールのような類似の2成分系では過剰部分モル吸光係数はほぼゼロ、すなわち理想混合に近い状態であり、一方でジメチルスルホキシドなどの異種の極性溶媒ではO-H伸縮バンド内にいくつかの特徴的なピークが検出されることを示した。また、無極性の四塩化炭素に溶解したアルコールに関し、スペクトルの2次微分などでは検出困難な結合種に帰属される数種のピークを明瞭に捉えることに成功している。

アルコールの結合種に帰属される隠れた吸収ピークについては、2次元相関解析の結果からも類似の結果が報告されている<sup>7)</sup>。しかしここで紹介したLiらの方法は、極めて直感的で、且つ定量的な議論に耐えうる、恣意的操作の一切入らないモデルフリーな解析法である。差スペクトルであるため、シフトや線幅の変化が起これば本来の吸収ピークとは異なる波数にピークが観測される点には注意が必要である<sup>8)</sup>。しかし、得られたスペクトル強度は従来のモル吸光係数を引き継いでいるため、化学量論的な取り扱い、分光学的エンタルピー計算などに力を発揮することは容易に想像できる。また、さらに詳しく相互作用種を特定するためには、試料をそのまま測定するのではなく、疎水性溶媒を用いて水和コンプレックスを抽出分離してスペクトル測定を行う一種のマトリックス単離法 (HIIS, hydrophobic isolation infrared spectroscopy)<sup>9)</sup>などを組み合わせるのも有効だろう。

なお、ここでは吸光度の濃度微分係数としてのモル吸光係数について取り上げたが、同様に吸光度の時間微分

からアプローチすることも可能である。Moritaらは、ポリマー薄膜に吸着する水の吸収バンドの経時変化を同様の方法で解析し、吸着段階に応じて現れる自由水や束縛水のスペクトルを見いだすことに成功している<sup>10)</sup>。

## 4 おわりに

ところで筆者は昨年、IDRC2008 (International Diffuse Reflectance Conference) という近赤外分光法と拡散反射分光法に関する国際会議において、その名も“Aquaphotomics”というセッションに招待された。このAquaphotomicsという言葉は、様々な物質に対する水和水(つまり水素結合種)を分光学的に分類する手法を目指して付けられた造語のようで<sup>11)</sup>、参加以前は大変期待したが、残念ながらほとんどの発表は2次微分スペクトルの極小値の波数位置の比較に終始していた。筆者はその場で本稿で述べたアプローチを紹介したわけだが、落胆と同時に解析の難しさを痛感した次第である。確かに実際のサンプル、特に生体内などの水の状態の正確な理解は困難を極める。しかしスペクトル解析に応用が可能なことは、その原理から自ずと明白なはずである。ソフトウェア任せでない、創意工夫の光るスペクトル解析によって、これらの分光法が興行きのある分析法へと発展することを期待したい。

## 文 献

- 1) V. H. Segtnan, S. Sasic, T. Isaksson, Y. Ozaki: *Anal. Chem.*, **73**, 3153 (2001).
- 2) P. Geladi, D. MacDougall, H. Martens: *Appl. Spectrosc.*, **39**, 491 (1985).
- 3) R. J. Barnes, M. S. Dhanoa, S. J. Lister: *Appl. Spectrosc.*, **43**, 772 (1989).
- 4) K. B. Buijs, G. R. Choppin: *J. Chem. Phys.*, **39**, 2035 (1963).
- 5) Q. Li, G. Wu, Z. Yu: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1438 (2006).
- 6) Q. Li, N. Wang, Q. Zhou, S. Sun, Z. Yu: *Appl. Spectrosc.*, **62**, 166 (2008).
- 7) D. Wojtkow, M. A. Czarnecki: *J. Phys. Chem. A*, **110**, 10552 (2006).
- 8) J. Grdadolnik: *Vib. Spectrosc.*, **31**, 279 (2003)
- 9) 岩本令吉著: “近赤外スペクトル法”, p.152 (2008), (講談社).
- 10) S. Morita, M. Tanaka, Y. Ozaki: *Langmuir*, **23**, 3750 (2007).
- 11) R. Tsenkova: *NIR news*, **18**, 14 (2006).



池羽田晶文 (Akifumi IKEHATA)

飼農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所 (〒305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-12)。東京農工大学大学院BASE 博士後期課程修了。博士(学術)。《現在の研究テーマ》近赤外分光法による食品中の水の分析および新規分光法の開発。《主な著書》“プラズモンナノ材料の設計と応用技術”(分担執筆)(シーエムシー出版)。

E-mail: ikehata@affrc.go.jp