

軟X線吸収分光法による メタノール水溶液の局所構造の研究

長坂将成, 小杉信博

分子研

本チームでは分子システム系、特に分子間相互作用系を中心に、軟X線分光の国際共同研究の実施を目的とする。具体的には、分子科学研究所 UVSOR 施設にしかない装置を利用して、相互作用している分子サイトの局所電子状態解析から、分子間相互作用系の特性を明らかにすることを目的としている。この1年間は新規導入装置のコミッショニングのためにカナダ、アメリカ、ドイツ、イギリス、台湾、オーストラリアの研究者と国際共同を進めたが、成果としてまとまったものにはなっていないため、現在、投稿準備中のメタノールの成果のみを報告する。

水は3次元の水素結合ネットワークを形成するのに対して、液体メタノールの水酸基は水素結合の手が半分しかなく、1次元鎖状や2次元環状のネットワークを形成すると考えられている。そのためメタノール水溶液では、次元性の低いメタノールと3次元的な水の相互作用により、濃度に依存した複雑な水素結合構造を取ることが予想される。中性子回折からは水が多い場合に3次元的な混合クラスターを形成することが示唆されているが[1]、その局所構造は十分に理解されていない。最近、我々は液体の軟X線吸収分光法を透過法で測定できる図1のような液体セルを開発した[2]。本研究は、炭素1s内殻K吸収端の軟X線吸収分光測定を様々な比率のメタノール水溶液で行い、水溶液中のメタノールの局所構造を明らかにすることを目的とした。炭素内殻スペクトル変化は主に疎水相互作用、特に最近接のメチル基間相互作用の変化に由来すると考えられる。なお、親水性相互作用の影響を受ける酸素内殻スペクトルからは、水、メタノールから見て水素結合している隣の分子が水かメタノールかの区別がつかなかったため、その結果はここでは省略する。

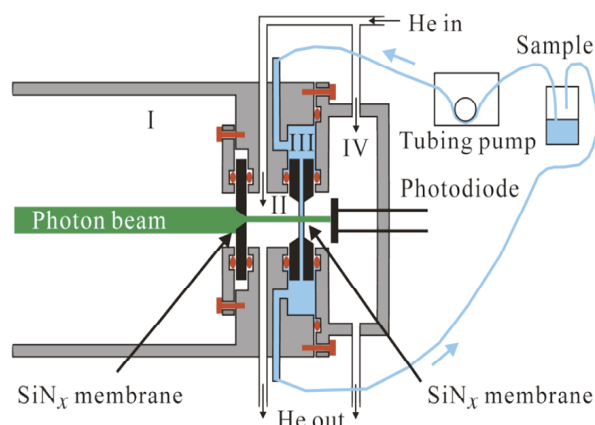


図1. 液体セル。I：真空（ビームライン側）、II：バッファー室、III：液体層、IV：検出器室からなる

実験は分子研 UVSOR 施設の高輝度軟X線アンジュレータライン BL3Uで行った。液体セルは図1のような構造をしている。液体薄層は2枚のSi₃N₄膜（100 nm厚）で挟んでいるが、直接、真空に接しないようにヘリウムで満たしたバッファー層を介するようになっている。バッファー層に導入するヘリウムの圧力を調整することにより膜がたわむことを利用し、液体層の厚さを20 nm – 2000 nmで制御可能となっている[2]。液体はポンプで流せるようになっているが、本研究では放射線損傷がみられなかったため、液体流を止めて測定している。

図2に得られたメタノール水溶液の炭素内殻の軟X線吸収スペクトルを示す。一般に気体のピークは液体になると青方シフトするとともにブロードになってつぶれてしまうが、最初の1, 2本のピークは分子内に局在している空状態への励起なので、液体になっても生き残っていることが多い。メタノールでは最初の2本のピークが生き残っている。288eV付近のピークに相当する空軌道はメチル基成分以外に水酸基成分を持っているために、水素結合の影響を受けるが、炭素

内殻スペクトルは水の割合に対してほとんど変化を示さない。酸素内殻スペクトルが変化しないのと同じ理由と考えられる。他方、290 eV 付近のピークはほとんどメチル基成分しかない空軌道への内殻励起に相当し、水の割合が増えるほど青方シフトする。これはメチル基同士の距離が近づいたことによると思われる。液体メタノールは6～8個のメタノールの1次元鎖か2次元環構造と言われている[3]。水分子が入ることによって、メタノールと水の2次元あるいは3次元の混合クラスターが形成されて、メチル基同士の距離がもとの1次元鎖／2次元環状構造よりも近くなったと考えられる。この結果は中性子回折の結果[1]と矛盾しない。

図3に最もスペクトル変化の大きな289 eV 領域の強度を異なる濃度ごとに表示したものを示す。このような解析から強度変化は非線形であり、3つの領域があることが分かった。まずメタノールが豊富な領域Ⅰでは、強度は液体メタノールからほとんど変化せず、水による大きな影響は見られない。このように炭素周辺の局所電子構造の変化が少ないのは、1次元メタノール鎖の両末端に水が水素結合する程度の相互作用しかないと考えれば説明が付く。

水の割合を更に増やすと、メタノールのモル比率0.7あたりでの“相転移”を経て、領域Ⅱにおいて、その強度は緩やかに減少する。“相転移”はメタノールの1次元鎖／2次元環状構造の中に水分子が組み込まれて炭素間相互作用が強まった構造ができたことによることが分子動力学シミュレーションからわかった。水が増えてもスペクトルに反映している炭素間相互作用が大きくは変わらないことから、メタノール：水＝2：1～1：2の領域Ⅱではメタノールのとる構造として、この1次元鎖／2次元環状構造の中に水分子が組み込まれた構造が大勢を占めていると考えられる。

水の割合を更に増やすと、メタノールのモル比率0.3あたりから、強度変化が大きくなる領域Ⅲになる。メタノール：水＝1：2あたりから水の3次元構造が支配的になり、疎水的なメチル基間相互作用を増す方向でメタノールが閉じ込められるようなメチル基周辺の局所構造をとるものと判断される。

【参考文献】

[1] S. Dixit *et al.*, Nature **416**, 829 (2002). [2] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 130 (2010). [3] S. Sarkar and R. N. Joarder, J. Chem. Phys. **99**, 2032 (1993).

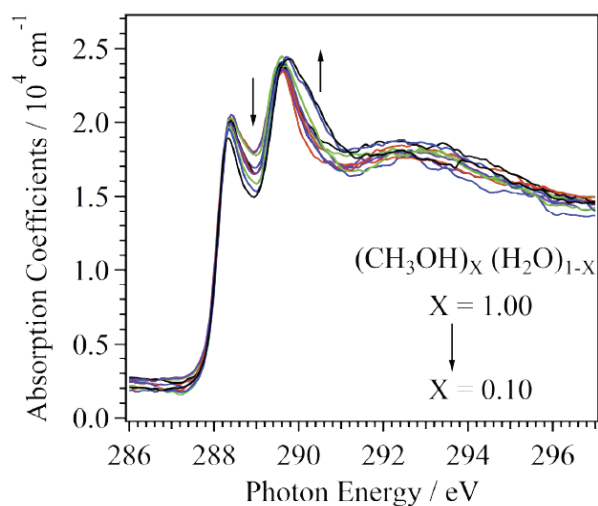


図2 メタノール水溶液の炭素内殻スペクトルの濃度依存性

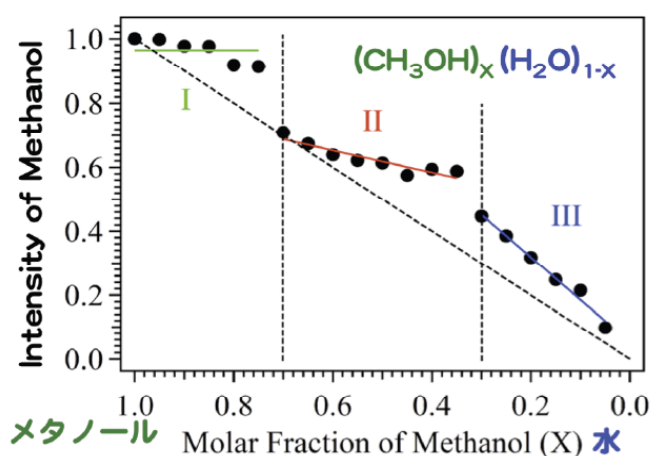


図3 メタノールスペクトル強度の濃度依存性