

アセトニトリル水溶液中における水の構造変化

(東大院・新領域¹, 理研 SPring-8², 東大院・工³, JST-CREST⁴,
東大放射光連携研究機構⁵, 広大院・理⁶, 東大物性研⁷)
○新井 秀実^{1,2}, 原田 慈久^{2,3,4,5}, 徳島 高²,
小林 正起^{3,5}, 堀川 裕加^{2,6}, 高田 恭孝^{1,2}, 辛 埴^{2,7}

【序】

水は我々にとってごく身近な液体であるが、水素結合ネットワークに起因する特異な熱力学的性質を持つ。この水の特異性が、水溶液中で溶質分子の影響をどのように受けるかということが、水溶液中で水の果たす役割を見極める上で重要な知見となる。本研究で扱うアセトニトリル水溶液は、モル分率 0.38、温度 272K 近傍で 2 相分離することが知られている¹。また室温で水と任意の割合で混合する一方で、温度、混合比に依存した不均一なマイクロ構造を形成することが、X線回折、中性子散乱、ラマン分光などによって示唆されている。しかし、それがどのようなマイクロ構造を取るかは推測の域を出ていない。

本研究では、マイクロ構造の変化を電子状態の変化として捉える軟X線発光分光によってアセトニトリル水溶液中における水の構造問題を取り扱った。軟X線発光分光を用いると元素選択的に物質の占有電子状態を観測することができる。酸素原子を含まないアセトニトリル分子と水の混合系において、酸素の 1s 内殻を選択的に励起して軟X線発光を観測すれば、アセトニトリル水溶液中の水の電子状態を抽出することができ、水分子の平均マイクロ構造についての情報を得ることができる²。

【実験】

アセトニトリルのモル分率 x_{AN} に依存した水のマイクロ構造を観測するため、軽水の測定と合わせて内殻励起ダイナミクスの影響が少ない重水を用いた測定を行った。試料として超純水、重水 (>99.9wt%) と高純度アセトニトリル (>99.9, 98wt%) を使用した。 $x_{AN}=0.09, 0.35, 0.38, 0.45, 0.50, 0.67, 0.83, 0.91$ の試料に対し、O1s 軟X線発光を室温で測定した。実験は SPring8 BL-17 a-branch にて、溶液用の軟X線発光分光器(分解能 $\sim 0.35\text{eV}$ @530eV)を使用して行った。

【結果と考察】

図 1 はアセトニトリル-重水混合系及び D₂O 水の 01s 発光スペクトルを示す。スペクトルは水分子の占有軌道を反映して 1b₂、3a₁、1b₁ 由来の成分から成り、水分子の局所的な水素結合様式を反映して 1b₁成分がピーク A、B に分裂している。ピーク A、B はそれぞれ、氷様の水と、歪んだ水素結合で囲まれた水を反映する。ピーク A は x_{AN} によるエネルギーシフトが見られないのに対し、ピーク B は x_{AN} にほぼ比例して僅かに高エネルギー側にシフトしている。これらのスペクトルは水の温度変化に対応しており、ピーク A は濃度変化によらない、氷様の水の存在を示しており、ピーク B は濃度変化に敏感な、歪んだ水素結合で囲まれた水の存在を示している。低～中濃度域 ($x_{AN} < 0.5$) では、2 相分離を起こす $x_{AN} = 0.38$ において、ピーク A が顕著に減少した(図 2)。これは 2 相分離が起きる温度 272K より 20K 高い室温ですでにミクロな構造変化が始まっていることを示唆している。発表では他の分光法や熱力学的測定によって得られた解釈との比較も行う予定である。

[1]G. Schneider; Z. Phys. Chem. Neue Folge 41 (1964) 327.

[2] T.Tokushima et al, Chem. Phys. Lett.FRONTIERS article,460(2008)387

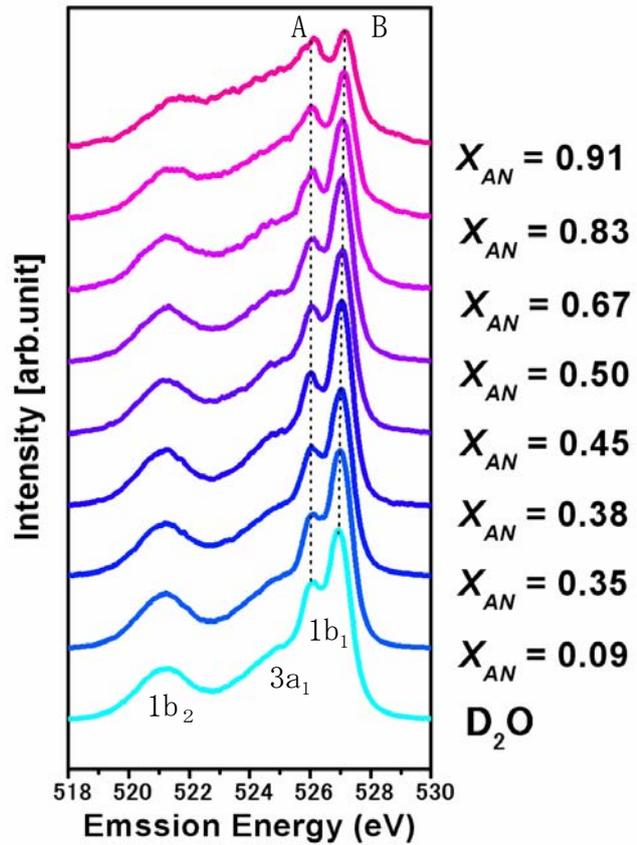


図 1

アセトニトリル-重水混合系の発光スペクトル

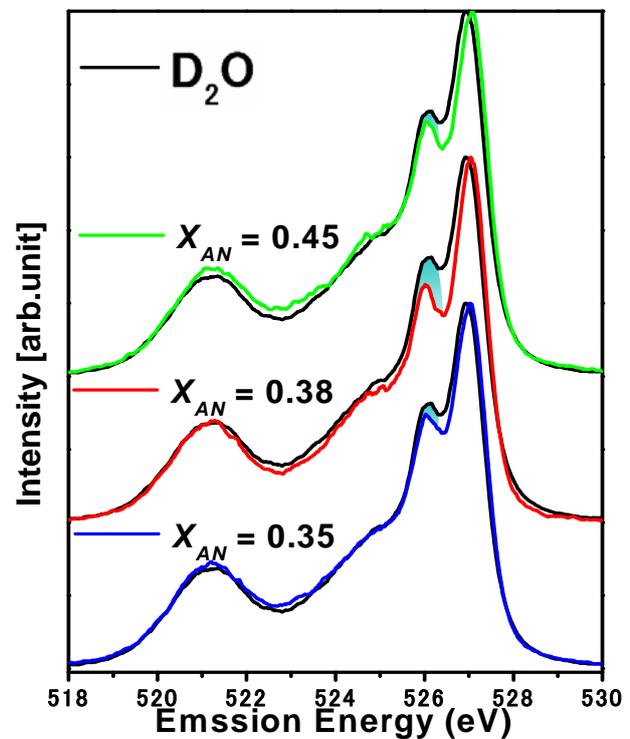


図 2

$x_{AN} = 0.38$ とその周辺濃度の発光スペクトル