

軟X線発光分光による電子状態観測と中性子散乱による液体構造の観測 との比較：アセトニトリル-水混合系

(東大院・新領域¹, 理研 SPring-8², 京大院・理³, 広大院・理⁴, 東大院・工⁵,
JST-CREST⁶, 東大放射光連携研究機構⁷, 東大物性研⁸)

○新井 秀実^{1,2}, 貞包浩一郎³, 堀川 裕加^{2,4}, 原田 慈久^{2,5,6,7}, 徳島 高²,
高田 恭孝^{1,2}, 辛 埴^{2,8}

【序】

アセトニトリル-水混合系はモル分率 0.38、温度 272K 近傍で 2 相分離することが知られており¹、室温でも不均一なマイクロ構造をとることが知られている。X線回折、赤外分光²では $0.2 < X_{AN} < 0.6$ で不均一性が生じることが報告されている (X_{AN} :アセトニトリルモル分率)。軟X線発光分光、中性子散乱はそれぞれ、マイクロ構造、液体構造を明らかにする重要な手法であり、双方から得られる情報を総合的に解釈することでアセトニトリル水溶液中の水の構造の解明がさらに促進されることが期待される。

本研究では、アセトニトリル水溶液の不均一/均一な混合状態が、水の局所構造にどのような変化を及ぼすのか観測するため、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線発光分光と、不均一性の情報が得られる中性子散乱を組み合わせ、アセトニトリル水溶液中における水の構造情報を得ることを目的とする。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、水分子のマイクロ構造についての情報を得ることが可能である³。また、中性子散乱を用いることで濃度揺らぎとその相関長を求め、混合溶液中の水の構造に関する情報を得ることが可能である。

【実験】

中性子散乱実験のため、試料として重水 (>99.9wt%) と高純度アセトニトリル (>99.9%) を使用した。また軟X線発光実験でも、重水を用いることで内殻励起ダイナミクスの影響が少なくなる利点がある。アセトニトリルモル分率 $X_{AN}=0.09\sim 0.96$ の試料に対し、O1s 軟X線発光、中性子散乱を室温で測定した。軟X線発光実験は SPring8 BL-17 a-branch にて、溶液用の軟X線発光分光システム(分解能 $\sim 0.35\text{eV}$ @530eV) を使用して行った。中性子散乱実験は日本原子力研究所改 3 号炉にて、SANS-U 分光器を使用して行った。

【結果と考察】

図 1 はアセトニトリル-重水混合系及び重水の O1s 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 $1b_2$ 、 $3a_1$ 、 $1b_1$ 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 $1b_1$ 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、4 配位した氷様の水と、歪んだ水素結合から成る水を反映する。 X_{AN} 増加とともにピーク B は増大し、エネルギー位置が変化するのに対し、ピーク A は減少し、 $X_{AN} = 0.83$ 付近で急激に減少する。 $X_{AN} = 0.96$ では純水とは全く異なったスペクトルが得られた。中性子散乱の結果からは、 $X_{AN} = 0.38$ 付近で相関長が最大(不均一な混合状態)となり、それより高濃度 ($X_{AN} > 0.67$)、低濃度でも急激に減少する(均一な混合状態)ことが示された(図 2)。これらの結果から、不均一な状態では溶液中に水の濃度が高い領域が形成され、発光スペクトルでは純水と似た 2 本のピーク A、B が観測されるが、アセトニトリル高濃度 ($X_{AN} > 0.67$) では水の濃度が高い領域は形成されない(相関長 $\xi < 0.05 \text{ \AA}$) ので水分子同士の隣接より水-アセトニトリル分子が隣接する割合が高くなる。発光スペクトルはその変化と対応し、 $X_{AN} = 0.83$ 付近で 4 配位した氷様の水を示すピーク A は急激に減少し、ピーク B は水-アセトニトリル分子の隣接を反映して増大することが観測されるものと考えられる。

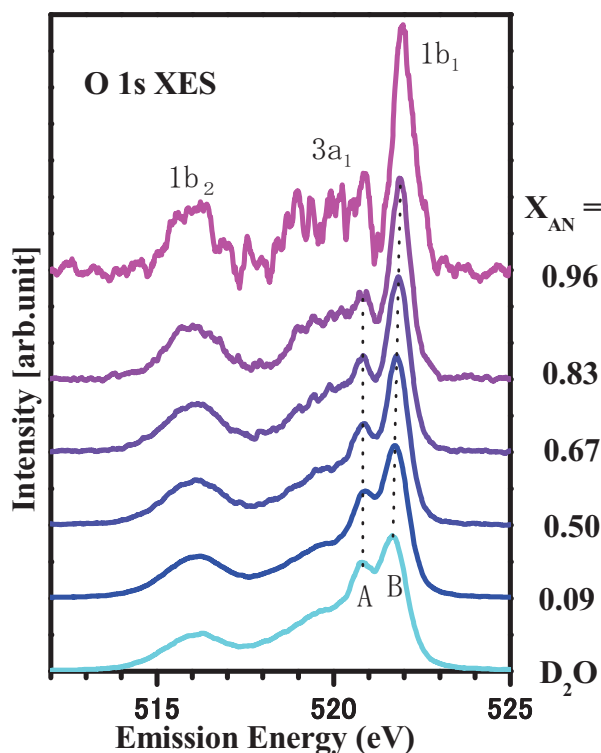


図 1

アセトニトリル-重水混合系の発光スペクトル

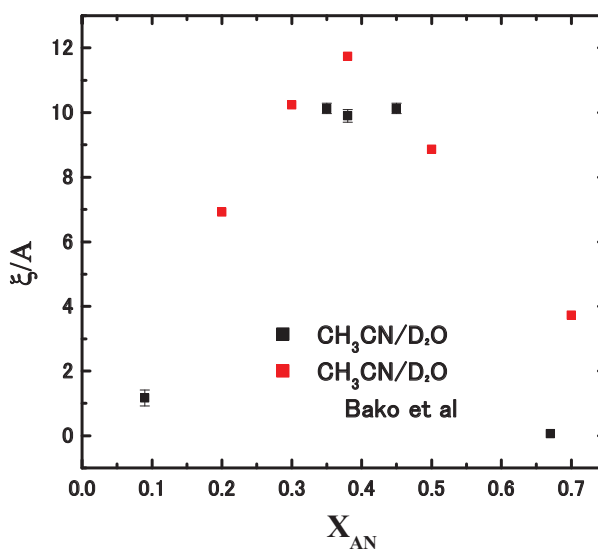


図 2

相関長：アセトニトリル-重水混合系

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

[2] Takamuku et al, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8880-8888

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

[4] Bako et al, *J. Mol. Liq.* 125 (2006) 174-180