

## 軟X線発光分光の水素結合に対する敏感性 - 水の軟X線発光の溶媒依存性

(東大院・新領域<sup>1</sup>, 理研 SPring-8<sup>2</sup>, 高エネ研<sup>3</sup>, 東大院・工<sup>4</sup>,  
東大放射光連携研究機構<sup>5</sup>, 東大物性研<sup>6</sup>)

○新井 秀実<sup>1,2</sup>, 堀川 裕加<sup>2</sup>, 貞包浩一朗<sup>3</sup>, 原田 慈久<sup>2,4,5</sup>, 徳島 高<sup>2</sup>,  
高田 恭孝<sup>1,2</sup>, 辛 埴<sup>2,6</sup>

### 【序】

水素結合は液体や溶液といった系や、たんぱく質や DNA といった生体分子においても重要な役割を果たし、水素結合を形成する分子は密度、沸点などについて特異性を持つため、水素結合に関する多くの研究がなされている。近年、軟X線発光分光による液体の電子状態の研究が報告されている。軟X線発光分光は、軟X線の照射によって内殻正孔を生成し、これを価電子が埋める際の発光を分光することで、分子軌道の情報を得る方法である。液体の水の軟X線発光測定では、水には水素結合の状態が異なる2つの成分が存在することを示すピークの分裂が観測された。しかし、このピークの帰属については、我々が提案した始状態(水の構造)<sup>1,2</sup>に加えて、超高速解離による解離状態とする帰属(終状態)<sup>3</sup>も提案されていて、未だ議論が続いている。本発表では、液体の水に有機溶媒を加えることによって、水の軟X線発光スペクトルがどのような変化を示すかについて調べた結果について報告する。水は、2個のドナーと2個のアクセプターから成る合計4つの水素結合を形成する。一方で、ピリジン、3-メチルピリジン、アセトニトリルといった有機溶媒中では、水分子と有機溶媒との水素結合(OH---N)が形成され、水分子はドナー水素結合を形成する。したがって、水にこれらの有機溶媒を加えると、水同士の水素結合は水と有機溶媒との水素結合に置き換わるため、水の水素結合は変化する。有機溶媒中の水の発光スペクトルを観測することで、軟X線発光分光の水素結合への敏感性に関する詳細な情報が得られる。

### 【実験】

試料として内殻励起ダイナミクスの影響が少ない重水を使用し、重水と混合させる溶媒にはピリジン(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)、3-メチルピリジン(C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N)、アセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)を使用した。いずれの溶媒も水と室温では完全に混和する。また、いずれの溶媒も酸素を含まないため酸素 1s 内殻の選択的励起によって、混合溶液中の水の発光スペクトルのみを抽出できる。軟X線発光実験は SPring8 BL-17 a-branch にて、溶液用の高分解能軟X線発光分光器を使用して行った<sup>4</sup>。

### 【結果と考察】

アセトニトリル、3-メチルピリジン、それぞれについて重水を少量加えた試料の O 1s 発光スペクトルと、比較のため、重水の O 1s 発光スペクトルを Fig.1 に示す。水のモル分率が 0.04~0.2 程度の水が希薄な試料では、液体の水において観測された 2 本に分裂した  $1b_1$  ピークが 1 本に変化し、 $1b_2$ 、 $3a_1$ 、 $1b_1$  の 3 つの分子軌道に由来するピークから構成されることがわかる。この結果は、水分子同士会合しておらず、水分子は溶媒の分子に囲まれて単量体として存在することがわかる。また、いずれの有機溶媒中においても、水はドナーとして振舞うので、ドナーとして水素結合を形成する水の発光スペクトルの観測に成功し、軟 X 線発光分光は水素結合に対して敏感であることを示している。

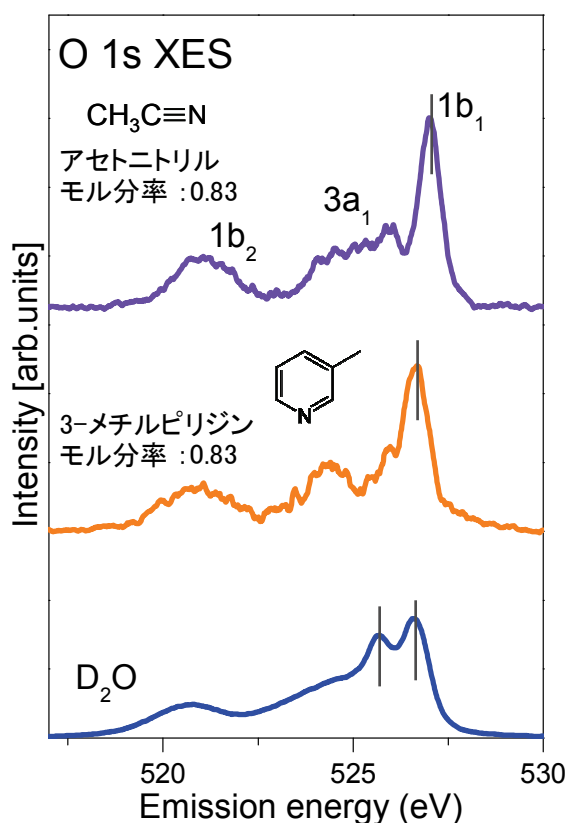


Fig.1

一方で、水が希薄な試料では、溶媒の種類によって発光スペクトルの形状が異なることが観測されている。本発表では、これらの系における発光スペクトルの溶依存性に加えて、最近得られた軟 X 線吸収測定の結果についても報告する。

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

[2] C. Huang et al., PNAS **106**, 15214 (2009).

[3] O. Fuchs et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 027801 (2008).

[4] T. Tokushima et al., Rev. Sci. Instrum. **77**, 063107 (2006)