

軟 X 線吸収分光法によるメタノール水溶液の局所電子構造の解明

(分子研¹, 総研大²) ○長坂将成^{1,2}, 小杉信博^{1,2}

【序】メタノール分子は疎水性のメチル基と親水性のヒドロキシ基を持つため、液体メタノールやメタノール水溶液において、特徴的な水素結合ネットワークを形成することが知られている。実際、メタノールと水の混合比率が変化することにより、粘度などが変化することが知られていて、メタノールと水の間には強い相互作用が存在することが指摘されている[1]。これらの特徴を溶液中の分子の局所構造から明らかにするために、中性子散乱や X 線発光分光の研究が行われている[2]。それにより液体メタノールでは、メタノールが数個集まり、鎖状や環状のクラスターを形成するのに対して、メタノール水溶液では更に水を取り込んだクラスターが形成することが提案されている。しかし現状ではメタノール水溶液の局所電子構造は十分に理解されているとは言えない。

X 線吸収分光法は特定原子の局所電子状態を調べる方法であり、その時間スケールは数フェムト秒であり、溶液中の水素結合の再構成に要するピコ秒よりも速いため、溶液中の分子の構造をその場観測することが可能である。本研究では、炭素の K 吸収端の 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うことにより、特に水溶液中のメタノール周りの局所電子構造を明らかにすることを目的とする。

【実験】実験は UVSOR-II の軟 X 線ビームライン BL3U で行った。透過法の X 線吸収分光測定用の液体セルを図 1(a)に示す。液体セルには 4 つの領域があり、それぞれを厚さ 100 nm の SiN_x メンブレンで分けている。領域 I は真空であり、ビームラインに接続している。領域 II と IV は常圧のヘリウムで満たしている。軟 X 線は I から II を経由して、液体薄層である領域 III で吸収されて、IV にあるフォトダイオードで検出される。軟 X 線を透過するために液体層は 1 μm 以下にする必要があり、図 1(b)に示すように SiN_x メンブレンの支持板に 100 μm の厚さのテフロンをスペーサーとして入れて、全体を圧縮することにより実現した[3]。また領域 II と IV のヘリウム圧を調整することにより、液体層の厚さ制御に成功した。軟 X 線吸収スペクトルは液体の存在しない状態(I_0)と液体の存在する状態(I)の強度から、 $\ln(I_0/I)$ の関係により求めた。また領域 II と IV に He で希釈したメタノールガスを流すことにより、メタノール分子の軟 X 線吸収分光測定を行った。

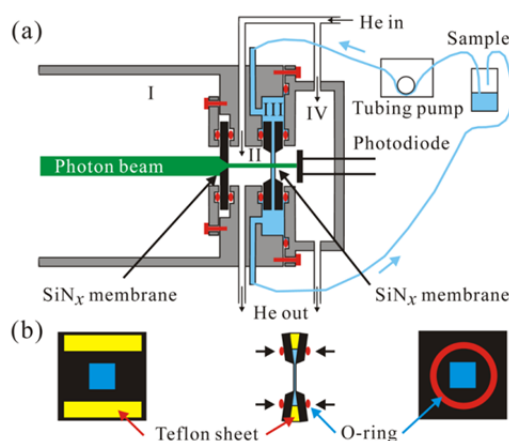


図 1. (a) 液体セルの模式図。(b) 液体層(III)の詳細。

【結果と考察】 図 2(a)に液体セルを利用した気体のメタノール分子のC-K 吸収端の軟 X 線吸収スペクトルを示す。288 eV と 289.5 eV のピークと共に幾つかの Rydberg 遷移が観測された。ここで過去の研究から、288 eV のピークは $\sigma^*(\text{O-H})$ 軌道への励起で、289.5 eV のピークは $\sigma^*(\text{C-H})$ 軌道への励起である[4]。図 2(b)に液体メタノールの軟 X 線吸収スペクトルを示す。他の液体分子のスペクトルと同様に σ^* への励起はブロードになり、Rydberg 遷移は見えなくなっている。また、 $\sigma^*(\text{O-H})$ 軌道のピークトップは高エネルギー側に 0.53 eV シフトしているのに対して、 $\sigma^*(\text{C-H})$ 軌道のピークは高エネルギーに半分以下の 0.20 eV しかシフトしていない。これは、メタノール同士はヒドロキシ基で水素結合をするため、O-H 部分の反発的な相互作用が大きいものに対して、メチル基同士の相互作用は小さいことが影響していると考えられる。なお、293 eV のピークは $\sigma^*(\text{C-O})$ 軌道への励起であり、メタノールの水素結合の影響を受けないため、液体でもほとんど変化していないと考えられる。

図 3 に異なるモル比率のメタノール水溶液のC-K 吸収端の軟 X 線吸収スペクトルを示す。モル比率が 1.0 は先ほどと同じ純粋な液体メタノールであり、モル比率が小さくなるほど水の割合が大きくなる。最初の $\sigma^*(\text{O-H})$ 軌道のピークに注目すると、水の割合が大きいほど低エネルギー側にシフトすることが分かる。

また 2 番目の $\sigma^*(\text{C-H})$ 軌道のピークは、水の割合が大きくなるほど、高エネルギー側に新たな成分が増えることが分かった。メチル基は疎水性であるので、この成分は水分子の影響とは考えにくい。液体メタノールに比較して水とクラスター化することで、メチル基同士の相互作用（反発的）が増加しているという解釈が可能である。講演ではピークシフトなどの議論を行うことにより、メタノール水溶液の局所電子構造の変化について、より詳細に報告する。

[1] C. Corsaro et al., *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 10449.

[2] J.-H. Guo et al., *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 157401.

[3] M. Nagasaka et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **177** (2010) 130.

[4] K. R. Wilson et al., *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 10194.

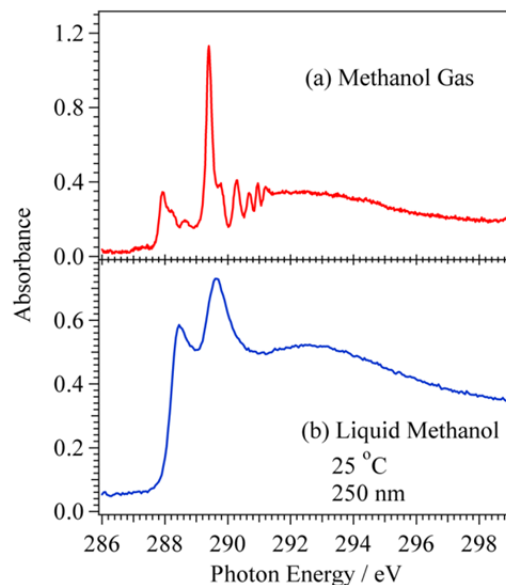


図 2. メタノール分子(a)と液体メタノール(b)のC-K 吸収端の軟 X 線吸収スペクトル。

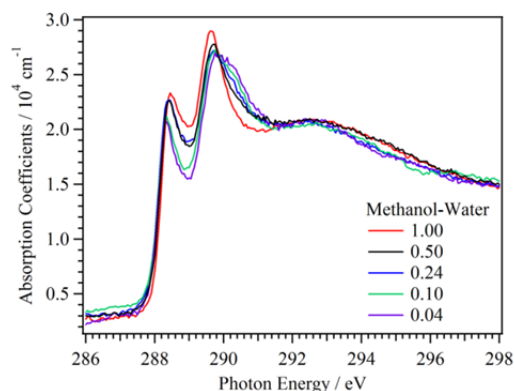


図 3. 異なるモル比率のメタノール水溶液のC-K 吸収端の軟 X 線吸収スペクトル。