

## 軟 X 線発光分光による水/有機溶媒/塩混合溶液のラメラ/無秩序相転移に

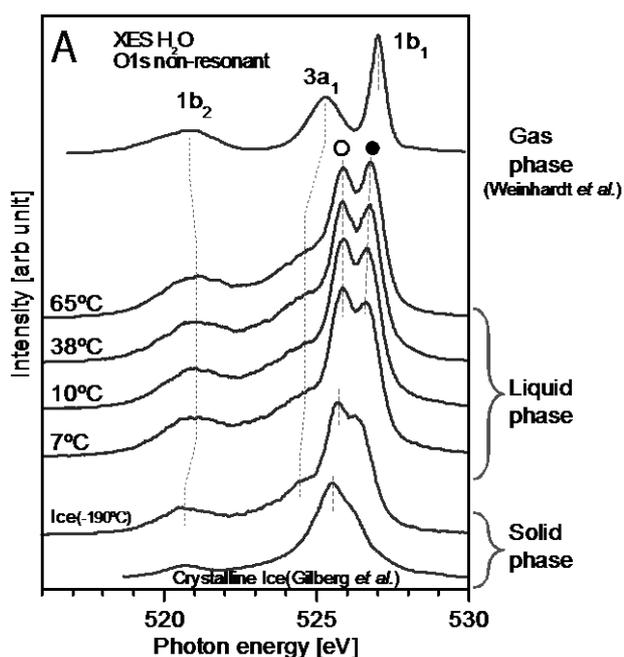
## 伴う水の水素結合状態変化

(東大物性研<sup>1</sup>、理研 SPring-8<sup>2</sup>、KEK 物構研<sup>3</sup>)堀川裕加<sup>1,2</sup>、貞包浩一朗<sup>3</sup>、徳島高<sup>2</sup>、辛埴<sup>1,2</sup>Hydrogen bonding of water in a mixture of water/organic solvent/salt  
observed by Soft X-ray emission spectroscopy(ISSP, Tokyo Univ.<sup>1</sup>、RIKEN/SPring-8<sup>2</sup>、KEK IMSS<sup>3</sup>)Yuka Horikawa<sup>1,2</sup>、Koichiro Sadakane<sup>3</sup>、Takashi Tokushima<sup>2</sup>、Shik Shin<sup>1,2</sup>

【序】狭い空間に閉じ込められた水の性質を調べることは重要である。例えば、我々の身体に存在する水のうち 45%は細胞内に閉じ込められた水であり、狭い空間に存在する水の性質がバルク水とどう違うかを調べることは、細胞中で起こる化学反応が試験管中の反応とどう違うかを考える上で重要な情報になってくると考えられる。

我々は軟 X 線発光分光を用いた研究により、常温常圧における水のスペクトルにピークスプリットが現れることを発見し[1]、温度変化や有機溶媒中の濃度変化による 2 つのピーク強度変化の観測から[2]、ice-like 構造(O)と distorted 構造(●)の 2 つの水素結合状態を示していると考えて間違いないことを示してきた(図 1)。そこでこのピークの比率を指標とすることで様々な環境下の水の水素結合状態を調べる研究を進めている。特定の比率で混合した 3-メチルピリジン/D<sub>2</sub>O/NaBPh<sub>4</sub> の系は室温でラメラ構造を形成し、45°Cより高温にすると無秩序相へ相転移することが発見された[3]。今回はこの相転移に伴う水の水素結合状態の変化を観測することで閉じ込め効果を調べた。

【実験】実験は SPring-8 BL17SU a-branch に設置されている軟 X 線発光分光器を用いて行った。軟 X 線発光分光とは、分子内の特定元素の内殻電子を励起し、その後起こる発光を分光することによって特定の元素周りの価電子状態を調べる手法である。軟 X 線が透過可能な窓材を用いることにより常温常圧下における液体の電子状態を観測している。近年、分光器の高効率・高分解能化により、液体試料の定量的な解

図 1 水(H<sub>2</sub>O)の発光スペクトルの温度変化

析、より詳細な電子状態観測が可能になった。サンプルは、3-メチルピリジン/D<sub>2</sub>O/NaBPh<sub>4</sub>の混合系で、3-メチルピリジンの体積分率 $\Phi_{3MP} = 0.09$ の溶液中に85mMのNaBPh<sub>4</sub>を加えた。温度はヒーターと温調器によって制御し、室温25°Cと50°Cにおいて測定した。励起光には水の2状態が観測できる550eVの光を用いた。

【結果と考察】測定した発光スペクトルを図2(左)に示す。下が室温での測定結果でラメラ構造中に閉じ込められた水の発光スペクトル、上が50°Cの測定結果でdisorder-phaseでの水の発光スペクトルである。ラメラ構造中に閉じ込められた水のスペクトルではice-likeピークが顕著な減少を見せ、温度を上げラメラ構造を壊した後の水のスペクトルはバルク水の場合と同様な形に戻る様子が観測された。バルク水の場合には温度が上がるとice-likeピークの比率が減少していくが(図1)、沸騰直前までice-likeが消えてしまうことはないため、室温でice-like成分がここまで減少することは他の影響からくるものと考えられる。水と3-メチルピリジン、水とNaBPh<sub>4</sub>の相互作用による水の変化も調べたところ(図2右)、 $\Phi_{3MP}=0.09$ 、85mM NaBPh<sub>4</sub>溶液中の水のスペクトル形状は純粋なD<sub>2</sub>Oのスペクトルとほとんど形が変わらないことが確認され、ラメラ構造中の水で見られたice-like状態の減少が、有機溶媒や塩との相互作用によるものではないことが示された。よって、ラメラ構造中の水の状態変化は多層膜中に閉じ込められたことに起因すると考えられる。この結果はナノスケールの空間に閉じ込められた水は氷様の4配位の水素結合を結びにくくなる可能性があることを示している。

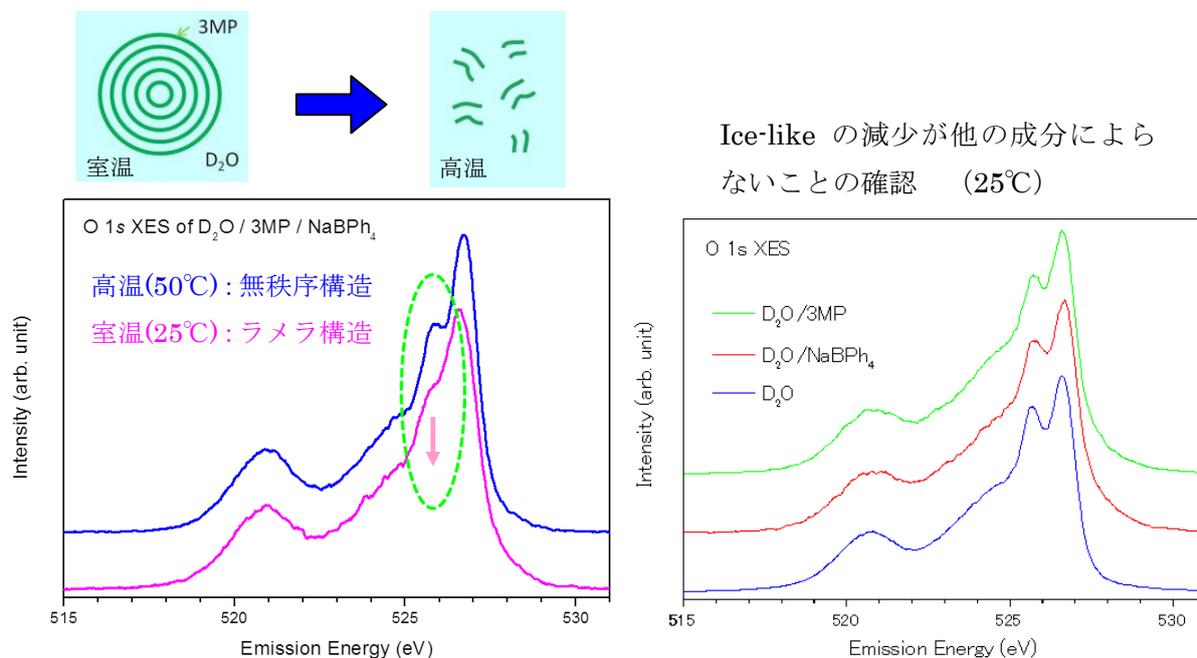


図2 混合系中の水(D<sub>2</sub>O)の発光スペクトルの変化(左)と2成分系での水の発光スペクトル

- [1] T. Tokushima *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **460**, 387 (2008).
- [2] H. Arai *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 1576 (2012).
- [3] K. Sadakane *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **103**, 167803 (2009).