

軟 X 線分光による溶液中の水分子の水素結合の研究
(理化学研究所 放射光科学総合研究センター)

○徳島 高

A spectroscopic study on the hydrogen bonding of water
in solution by means of soft x-rays
(RIKEN SPring-8 Center)

○Takashi Tokushima

水素結合は、DNA やタンパク質などの生体分子がその構造、機能を維持するために重要な役割を果たし、液体の水や氷を形作っている身近な相互作用のひとつである。水素結合を直接的に観測するのは難しいため、これまで、分子振動の変化を検出する方法や X 線回折による構造の情報から水素結合の研究が行われてきたが、近年、より直接的な軟 X 線を用いた電子状態観測手法による研究が可能になった。大気中では急速に減衰してしまう軟 X 線領域の光を用いた分光実験を液体において可能にしたのは、100nm 程度の厚さの薄膜を窓材として用い軟 X 線を直接、液体に照射して実験を行う溶液セルや真空中に液体を開口径数十 μm 程度のガラスキャピラリーなどから圧力をかけて噴出させる液体分子線を利用するなどの新しい実験技術である。このような、新しい技術の登場によって、近年、液体や溶液の研究が盛んになってきた。

Fig.1 に示したのは、SPring-8 BL17SU ビームラインにおいて 2003 年ごろに開発が開始された薄膜窓材を用いた液体フローセルである。化学反応中の電子状態観測を実現させたいと考えたため、開発が行われた装置は液体を送液することが可能な設計となっていて、薄膜窓材で真空と大気圧下の液体試料を仕切り、大気圧側で液体試料を送液するようになっている。

本発表では、液体フローセルを使った軟 X 線発光分光実験[1-3]によって得られた水の液体構造に関する新しい知見と、その研究によって明らかになってきた軟 X 線分光法の水素結合への感性性を利用した、水と有機溶媒の混合系における水素結合に関する研究について発表を行う。

有機溶媒との相互作用による軟 X 線発光スペクトルの変化を調べるために行ったのが、Fig.2 に実験結果を示した有機溶媒中の水の

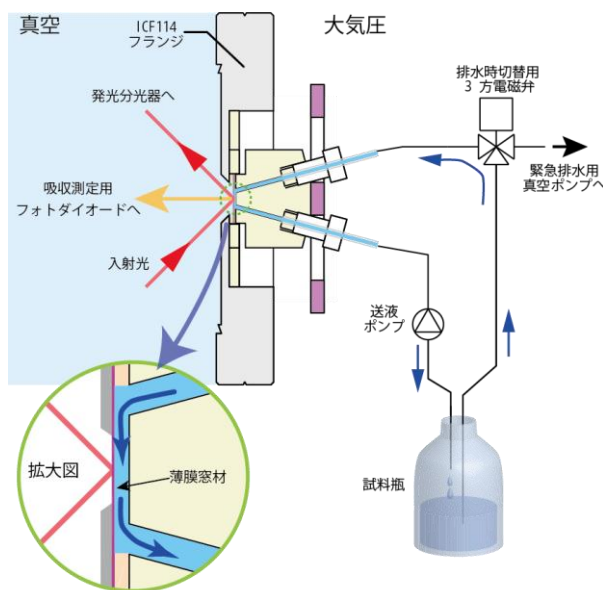


Fig.1 軟 X 線分光用液体フローセル断面図とポンプ等の周辺機器の配管図

研究である[6]。試料に重水を用いているのは、軟X線発光のピーク形状が軽水より細く、スペクトル解析が容易になるからである。水の電子状態を選択的に観測するため、有機溶媒には水との混和性が良く、なおかつ酸素を含まないものを選んでいく。酸素をふくまない溶媒を選ぶことで、酸素 1s 軟X線吸収と発光によって溶媒中の水分子の電子状態を選択的に観測することができる。

このようにして測定した、有機溶媒中の水の軟X線発光スペクトルを見ると、特にアセトニトリル、3-メチルピリジン中の水は、液体の水に特有の $1b_1$ ピークの分裂が消え、気体のスペクトルに近い3本ピークの構造になっていることが分かる。これは、有機溶媒中に分散することで水同士の水素結合が切断され水の液体構造がなくなったためである。このような希薄な系では水同士の相互作用の寄与が混ざってこないため、特定の相互作用による水分子の電子状態への影響を調べることが可能である。

本発表では、実験手法、実験装置および軟X線分光による液体の水の研究を紹介し、有機溶媒中の水に関する実験結果を元に水素結合による水分子の電子状態の変化について考察する。

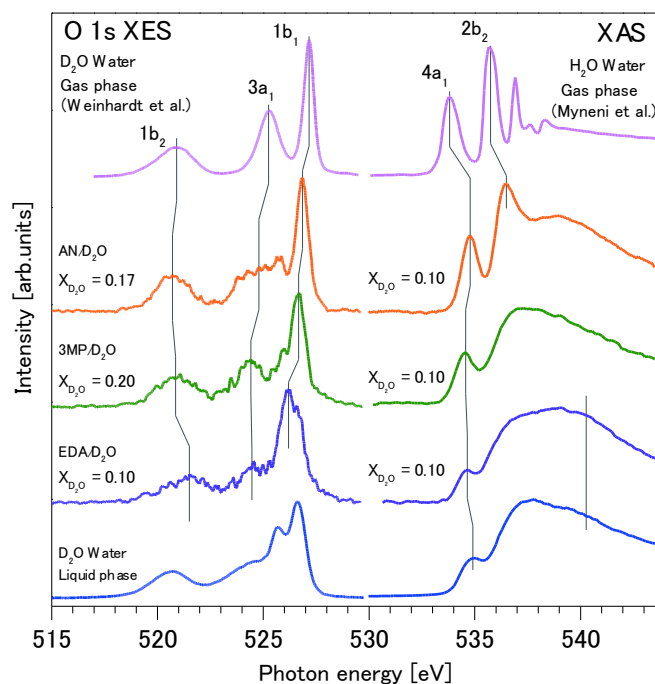


Fig.2 アセトニトリル(AN)、3-メチルピリジン(3MP)、エチレンジアミン(EDA)中の水(D₂O)の軟X線吸収、発光スペクトル。軟X線発光測定の際起エネルギーは 550eV の非共鳴の条件である。気体の水の軟X線発光(XES)は Weinhardt らが報告したもの[4]、軟X線吸収(XAS)については Myneni らによる報告[5]である。(参考文献[6]より転載)

- [1] T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, and S. Shin, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 387 (2008).
- [2] C. Huang *et al.*, *Proceedings of National Academy of Science*, 15214 (2009).
- [3] T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, and S. Shin, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **177**, 192 (2010).
- [4] L. Weinhardt, A. Benkert, F. Meyer, M. Blum, R. G. Wilks, W. Yang, M. Bar, F. Reinert, and C. Heske, *The Journal of Chemical Physics* **136**, 144311 (2012).
- [5] S. Myneni *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, L213 (2002).
- [6] T. Tokushima, Y. Horikawa, O. Takahashi, H. Arai, K. Sadakane, Y. Harada, Y. Takata, and S. Shin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 10753 (2014).