

軟X線発光分光による逆ミセル(CTAB/D₂O/CHCl₃)中の水の

水素結合状態観測

(山口大院・理工¹, 理研・放射光科学総合研究センター²)○堀川裕加^{1,2}, 徳島高², 大浦正樹²

The study of swollen and dried P-NiPAm gel observed by soft X-ray absorption spectroscopy

(Yamaguchi University¹, RIKEN/SPring-8 center²)○Yuka Horikawa^{1,2}, Takashi Tokushima², Masaki Oura²

【序】ナノメートルスケールの狭い空間に閉じ込められた水は、バルク水と比べて凝固点降下が起こったり、特定の向きに分子が配向したりなど、物性が大きく変化することが知られている。このナノ空間中の水の性質を分子レベルから明らかにしていくことは、化学物理的にも生化学的にも重要である。

逆ミセルを作製する際の水と界面活性剤の分子数比 $w = [\text{水}] / [\text{界面活性剤}]$ を変えることで容易に逆ミセルのサイズをコントロールできることから、逆ミセル中の水はナノ空間中に閉じ込められた水のモデル系として様々に研究されてきた。赤外分光法を用いた研究により、逆ミセル内にはミセル表面と相互作用している表面水と中心でバルク水と同じ状態であるコア水の2種類の水があることが提唱され、ミセルサイズが大きくなると観測スペクトルがバルク水のものに近づいていくことが調べられているが、水の水素結合ネットワークの観点からは明らかではない。

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(○)と distorted 構造(●)の2つの水素結合状態に関係しているピークだと解釈できることを示してきた(図1)。そしてこのピークスプリットの起源については議

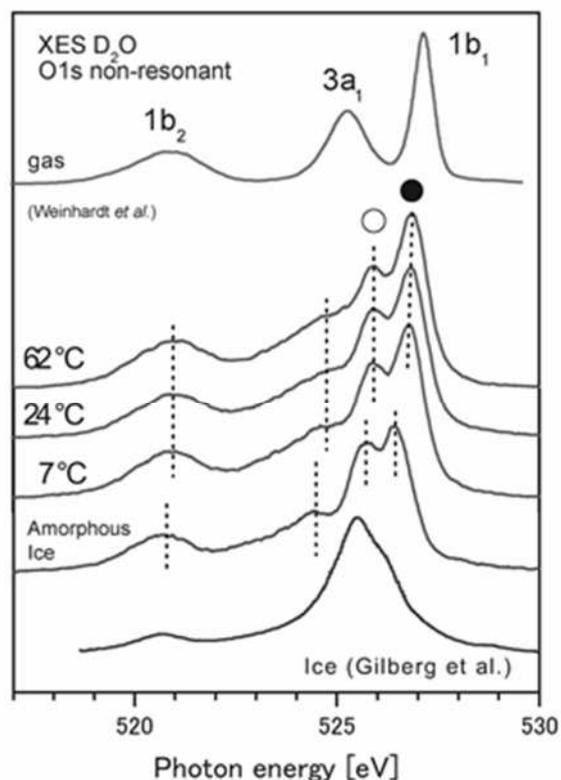


図1 水(D₂O)の発光スペクトルの温度変化
参考に記載している Crystalline ice は H₂O

論が続いているが、これまでの結果からこの2つのピークは水素結合状態に非常に敏感であることが示された。そこでこのピーク強度比を指標にすることで一般的な手法では測定しにくい様々な環境下の水の状態がバルク水と比べてどう変化しているか調べることができると考え、サイズを変化させた逆ミセル中の水の軟 X 線発光スペクトルの測定を行ったので報告する。

【実験】測定は SPring-8 BL17SU a-branch の軟 X 線発光分光ステーションにて行った。逆ミセルは臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB)、クロロホルム、 D_2O を混合することで作製した。水の発光ピークのスプリットは H_2O でも D_2O でも同様に起こるが、形の変化が分かりやすいように今回は D_2O を用いて実験を行った。 $W=2\sim 40$ の範囲で複数試料を作製した。

【結果と考察】図2に 550eV 励起により測定した逆ミセル中の水の軟 X 線発光スペクトルを示す。

$W=20$ の場合はバルク水のスペクトルと同程度に 525.7eV の ice-like 構造に帰属されるピークが見られるが、 W をそれより小さくしていくとこの ice-like ピークが徐々に減少していく様子が観測された。また 521eV のピークも W が小さくなるにつれて高エネルギー側へ系統的にシフトしている様子が見られた。バルク水のピーク形状はガスの測定で見られる3つの軌道由来の3本ピーク(図1上参照)がエネルギーシフトしてずれて重なっていると考えているが(図3)、ice-like 成分が減少したことにより 520.5eV 付近の $1b_1$ 成分も減るため全体としてのピークトップが高エネルギー側へシフトしていると説明できる。この結果から w が 20 以下となるような逆ミセル中では水分子は氷の4配位に近い ice-like 構造を取りにくくなっていることが分かり、表面水とコア水のモデルとも矛盾していないことが分かった。講演ではフィッティングによる2成分比率の変化も含めた詳細を報告する。

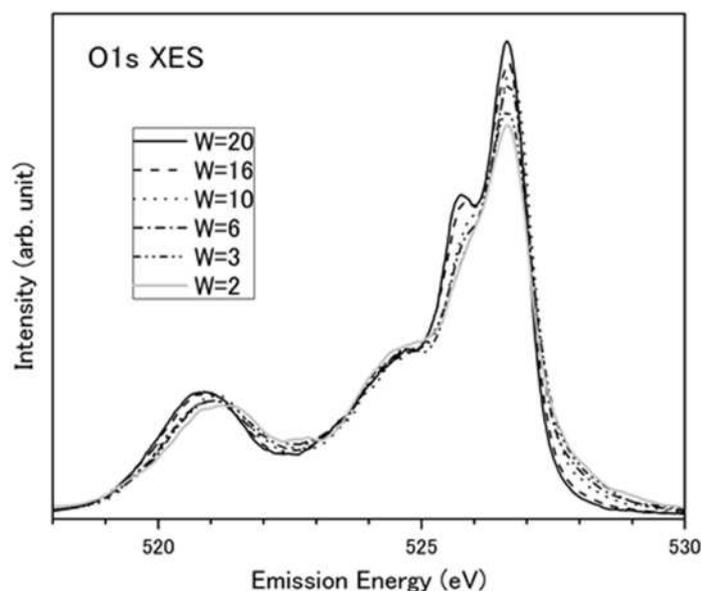


図2 逆ミセル中の水(D_2O)の O 1s 軟 X 線発光スペクトル

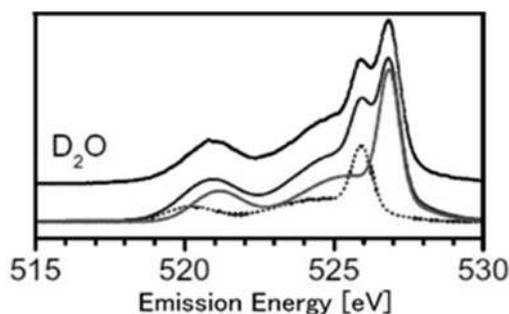


図3 水の発光スペクトル中の2成分の解釈図

- [1] T. Tokushima *et al. Chem. Phys. Lett*, **460**, 387 (2008).
- [2] H. Arai *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 1576 (2012).