

1B11

水和プロトンの第一電子遷移に対するカチオンサイズの依存性
(関西学院大学理工¹, 分子科学研究所²)

○後藤 剛喜¹, *Krzysztof Bec*¹, 江原正博², 尾崎 幸洋¹

Cation size effects on first electronic transition of hydrated proton in liquid water
(School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University¹, Institute for
Molecular Science and Research Center for Computational Science²)

○Takeyoshi Goto¹, *Krzysztof Bec*¹, *Masahiro Ehara*², Yukihiro Ozaki¹

序論

波長 150 nm の遠紫外領域に観測される液体水分子の第一電子遷移($\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$)は、酸素原子上の非結合性電子対の遷移であり、水分子の水素結合、水和状態を反映する[1]。I 族カチオン電解質水溶液の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移エネルギーは、カチオンの水和自由エネルギーと線形相関を示すことが報告されている[2]。このことから、カチオンと電子間の静電エネルギーが電解質水溶液の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移を規定していると言えるが、 H^+ だけはその線形相関から大きく外れている[2]。そこで本研究では、 H^+ を含む I 族カチオン水和クラスターの電子状態計算を行い、水溶液中の H^+ の電子状態の特異性を明らかにする。

計算

第 1, 第 2 水和殻を含んだ I 族カチオン水和クラスター ($M^+(H_2O)_6$, M^+ : H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , 図 1)の電子状態計算を行った(基底関数: 6-311++G(d,p))。構造最適化は密度汎関数(DFT)法(汎関数: M062X)で、電子遷移計算は EOM-CCSD 法で、自然遷移軌道の計算は時間依存密度汎関数法(汎関数: M06HF)を行った。

実験

硫酸水溶液(0–15 M)の遠紫外スペクトル測定(波長: 140–200 nm)を、アルミナプリズムを用いた減衰全反射型遠紫外分光光度計((株)分光計器)で行った[3]。

結果と考察

図 2 に $M^+(H_2O)_6$ クラスターの $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の計算スペクトルを示す。サイズの大きいカチオン(Na^+ , K^+)の水分子の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移エネルギーは第 1, 第 2 水和殻ではほぼ等しいが、小さい H^+ と Li^+ では第 1 水和殻の遷移エネルギーが第 2 水和殻より非常に大きく、特に H^+ では各水和殻で $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移バンドが分裂していることが分かった。この遷移エネルギーと溶液構造の因果関係を明らかにするため、各水

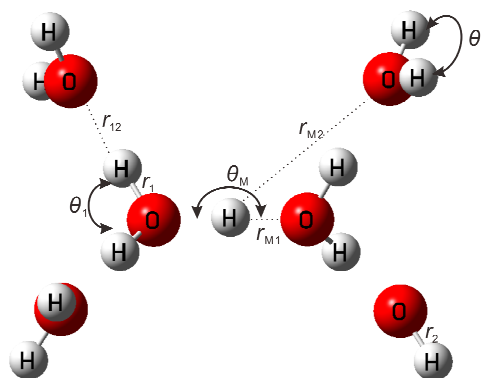


Fig. 1. Geometry of $H^+(H_2O)_6$ cluster optimized on DFT-M062X/6-311++G(d,p) level of theory.

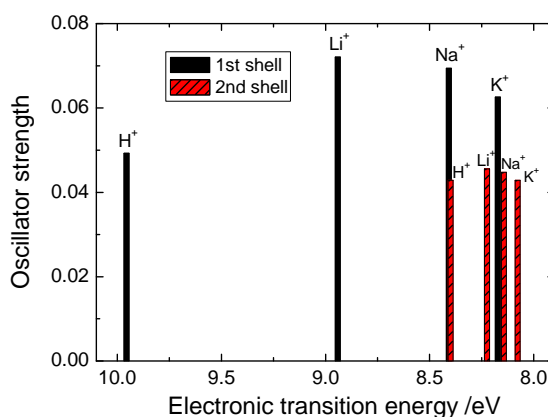


Fig. 2. The $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ energies and oscillator strength per water molecule of $M^+(H_2O)_6$ calculated with EOM-CCSD method (6-311++G(d,p)).

和構造の基底状態と、励起状態のエネルギーを検証した。図 3 に各水和構造の第 1, 第 2 水和殻水分子の電子状態エネルギーをカチオン-酸素原子の距離(r_M)の逆数に対してプロットした図を示す。図 3 から、以下のことが言える。(1)両水和殻で基底状態エネルギーと $1/r_M$ はほぼ線形相関であることから、カチオンと非結合性電子間の静電相互作用が支配的である、(2)第 1 水和殻の遷移は、励起状態の軌道がカチオン中心に局在化する電荷移動遷移であるため、励起状態エネルギーはカチオン種に殆ど依存しない、(3)第 2 水和殻の遷移は、水分子の σ^* 軌道への遷移であるので、その励起状態エネルギーは各カチオンとの静電相互作用を反映している。また、計算した自然遷移軌道から、カチオンサイズが小さくコンパクトな H^+ クラスターでは、カチオンと水分子の軌道の重なりが大きく、基底、励起状態の電子密度が広く非局在化していることが分かった。この電荷密度の広がり、基底状態では中心プロトンから第 2 水和殻の酸素原子まで広がっていることから H^+ 跳躍を反映し、励起状態では第 2 水和殻の軌道が第 1 水和殻の励起子とホールの静電相互作用を阻害しているため励起子の分布が広がったと考えられる。水分子の凝縮に伴う励起子分布の広がり、液体から固体への相変化においても観測されている[4]。

以上の計算結果を実証するため、遠紫外領域に吸収を示さない硫酸水溶液の濃度変化スペクトル(0–15 M)の測定を行った。図 4 にそのスペクトルを示す。硫酸濃度が高くなるに従い、水分子の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移は大きくブルーシフトし、吸光度は減少した。この吸光度の減少幅は水分子の濃度減少幅よりも大きかった。このことから、このスペクトル変化は、硫酸濃度の上昇に伴い、第一水和殻と第二水和殻の水分子の比($N_{\text{第一}}/N_{\text{第二}}$)が大きくなり、多くの水分子の遷移が観測領域外である第一水和殻由来になったためだと考えられる。

参考文献

- (1) Mulliken, R. S. Electronic Structures of Polyatomic Molecules. VII. Ammonia and Water Type Molecules and Their Derivatives. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 506.
- (2) Goto, T.; Ikehata, A.; Morisawa, Y.; Higashi, N.; Ozaki, Y. The Effect of Metal Cations on the Nature of the First Electronic Transition of Liquid Water as Studied by Attenuated Total Reflection Far-Ultraviolet Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8097–8104.
- (3) Higashi, N.; Ikehata, A.; Ozaki, Y. An Attenuated Total Reflectance Far-UV Spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 103107.
- (4) Hahn, P. H.; Schmidt, W. G.; Seino, K.; Preuss, M.; Bechstedt, F.; Bernholc, J. Optical Absorption of Water: Coulomb Effects versus Hydrogen Bonding. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 37404.

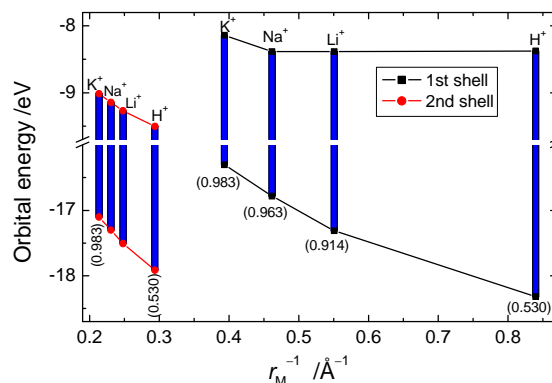


Fig. 3. Ground and excited state energies of the first (filled square) and second shell (filled circle) water of $M^+(H_2O)_6$ calculated with EOM-CCSD method. The numbers in parentheses are the calculated charges of the cations with NPA method.

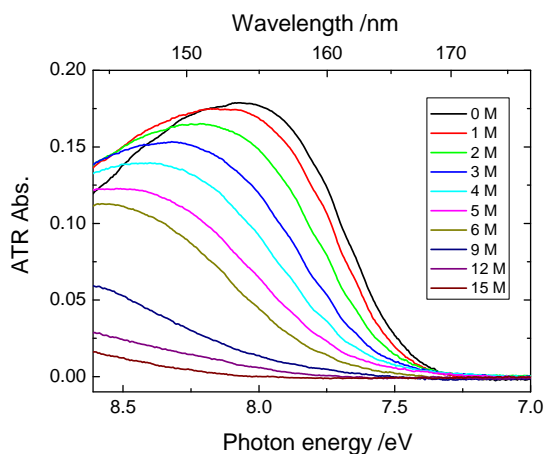


Fig. 4. Concentration dependent FUV spectra of H_2SO_4 solutions (0–15 M).

塩溶解による水の近赤外吸収スペクトルの変化

(東農工大院・連農¹, 農²) ○高柳 正夫¹, 勝 さやか², 内田 考哉², 吉村 季織¹

Variation of near-infrared spectrum of water with dissolved salt

(United Grad. School of Agricult. Sci.,¹ Grad. School of Agricult.,²

Tokyo Univ. Agricult. & Technol.)

○Masao TAKAYANAGI,¹ Sayaka KATSU,² Naruya UCHIDA,² Norio YOSHIMURA¹

【序】塩を水に溶かすと、生成するイオンの効果により水の水素結合ネットワークが変化するとされている。しかしその測定や解析が十分に行われているわけではない。我々は、塩を溶かしたときの水の水素結合ネットワークの変化を近赤外分光法により観測してきた[1]。水の水素結合ネットワークには、OH伸縮振動の倍音の領域に、水素結合をしたOHによる吸収と水素結合していない（あるいは弱く水素結合した）OHによる吸収がわずかにシフトして重なり合い一つの吸収帯として観測される。温度を変化させたり塩を溶かしたりすると、水素結合の様子が変化して吸収帯の形が変化する。本研究では、約40種の塩の希薄水溶液の近赤外吸収スペクトルを3つの異なる温度で測定し、ケモメトリックスの手法を用いてその変化を解析した。

【実験】カチオンがNa⁺の塩16種、Mg²⁺の塩5種、NH₄⁺の塩11種、アニオンがCl⁻の塩9種、SO₄²⁻の塩5種を用いた。重複があるので塩の総数は40種である。電気抵抗率が3 MΩ cm以上のイオン交換水にモル分率で0.1~0.5% (0.1%刻み)で塩を溶かし、光路長1 mmの石英セル（スクリーキャップ付）を用いて、20, 25, 30°Cで近赤外吸収スペクトルを測定した。試料の温度は、アルミブロック恒温槽（タイテック, CTU-Mini）を改造して作製した温度調節機能付きセルホルダーで安定化した。スペクトルは、FT-NIR分光光度計（Bruker, MPA, 分解能8 cm⁻¹, 積算回数64回）で測定した。ケモメトリックスによるスペクトルの解析は、Excel上で自作したプログラムにより行った[2]。

【結果と考察】カチオンがNa⁺の塩の測定例を図1に示す。測定したままの生スペクトルでは変化を明確に見ることができないので、観測されたスペクトルから純水のスペクトルを引いた差スペクトルとして示してある。Na₂CO₃を溶かしたときには、塩濃度の増大と共に高波数側の吸収が弱くなって低波数側の吸収が強くなっていることから、水素結合が強くなったことがわかる。一方NaClO₄とNaIの水溶液では、Na₂CO₃の水溶液とは反対の変化が見られており、水素結合が弱くなったことがわかる。さらに良く見ると、Na₂CO₃とNaClO₄の水溶液に見られる変化は単純に反対になっているわけではない。Na₂CO₃を溶かしたときには6200 cm⁻¹付近の吸収が著しく増大しているが、NaClO₄を溶かしたときの強度変化は6700 cm⁻¹付近で最大となっていて、6200 cm⁻¹の領域の吸収は若干弱くなっているに過ぎない。NaClO₄を溶かしたときとNaIを溶かしたときの変化は類似しているが、これらについても等吸収点の位置が異なることや、高波数領域の吸収強度増大と低波数領域の吸収強度減少の大きさの比率が異なるなどの違いが見られる。

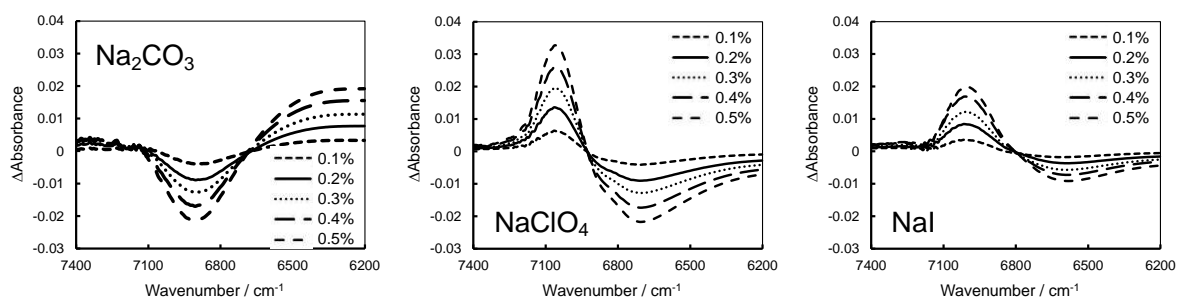


図1 それぞれ5つの濃度で測定した3種の塩水溶液の近赤外吸収スペクトル（20°Cで測定）。溶液のスペクトルから純水のスペクトルを引いた差スペクトルとして示した。

溶かす塩の種類によって、水のスペクトルはさまざまに変化する。しかし主成分分析を行うことにより、これらのさまざまな変化の大部分が3つの成分の重ね合わせで説明できることが明らかになった。図2に、測定されたすべてのスペクトル(40種の塩について3つの温度、5つの濃度で測定したスペクトルに3つの温度で測定した純水のスペクトルを加えた603のスペクトル)に対して平均中心化することなく主成分分析を行うことにより得られたローディングの最初の3つを示す。これらが、塩の溶解および温度変化により引き起こされるスペクトルの変化を最も良く説明する3つの成分スペクトルに対応し、この3つですべてのスペクトルの99.999%を再現できる。P1は平均スペクトルに対応し、P2とP3がスペクトル変化の成分である。P2は純水の温度を変化させたときに観測されるスペクトル変化の成分に非常に近い。一方、P3は低波数側(6600~6200 cm⁻¹)の吸収の強度を大きく変化させる成分であり、強い水素結合を形成している水分子の量の変化に対応するスペクトル成分である。すなわち、塩を溶かしたときの水の水素結合状態の変化は、水を温度変化させたときに起こる水素結合状態の変化と、それよりも強い水素結合の生成消滅という二つの成分の重ね合わせになっていることがわかった。後者は主に水溶液中のpH(H₃O⁺とOH⁻の濃度)に関係した変化だと考えられる(本討論会のポスター発表、1P030を参照)。

図3はNa⁺をカチオンとする16種の塩の水溶液について20°Cで観測されたスペクトルのスコアプロット(それぞれのスペクトルがP2とP3を含む量をそれぞれ横軸と縦軸にとって示した図)である。横軸は、P2のスコア(分量)を表している。左に進むと、純水で温度を上昇させたときに見られる変化に対応する変化となる。縦軸は、P3のスコアを表しており、下に進むと低波数の吸収が強くなる(強く水素結合した水分子の増加に対応)。塩の水溶液のプロットは、純水のプロット[座標(0.35, 0.03)の■]を出発点としてそれぞれ塩の種類によって決まる特定の方向に、濃度を大きくするにしたがってほぼ直線的にシフトしてゆく。この直線的なシフトは、Na⁺をカチオンとして持つ塩の水溶液だけではなく、すべての塩について共通に観測された。

塩濃度を変えたときに観測されるスペクトルの変化では、等吸収点の波数位置が塩の種類により移動する(図1参照)。一般に等吸収点の存在は、測定対象が二成分系であることと同義と扱われる。しかしここでの測定対象はすべて水なので、塩の種類により等吸収点の位置が変化することは不思議に感じられる。図3から、塩を溶かしたときのスペクトル変化が2つのスペクトル成分P2とP3からなること、それら2つの成分比は塩の種類ごとに決まり、濃度を変化させても一定であることがわかる。この状況は、溶かす塩の種類ごとに異なる位置に等吸収点が観測されることを合理的に説明する。

以上はスペクトルの変化を数値的に解析して得られた結果であり、塩を溶かしたときや温度を変化させたときに起こる水の水素結合ネットワークの変化の具体的な描像を示すものではない。今後、今回の解析結果と矛盾しない分子論的な描像を検討する必要がある。

【参考文献等】[1] Uchida, N., Yoshimura, N., Takayanagi, M., *Journal of Solution Chemistry*, **44**, 2167 (2015). / 内田, 勝, 吉村, 高柳, 第9回分子科学討論会(東京), 4P022 (2015). / 内田, 勝, 吉村, 高柳, 第38回溶液化学シンポジウム(高知), O08.

[2] 吉村, 福原, 三ツ木, 高柳, 日本コンピュータ化学会論文誌, **10**, 32 (2011).

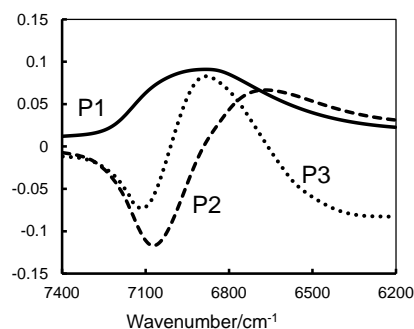


図2 塩の水溶液のスペクトルの主成分分析で得られたローディング(成分スペクトル)。P1, P2, P3がそれぞれ第1, 第2, 第3主成分に対応。

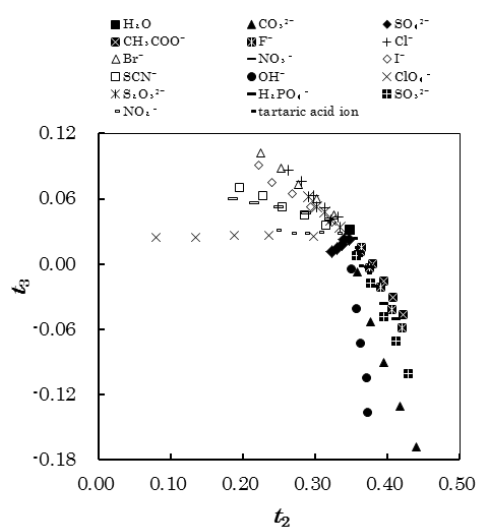


図3 20°Cで測定したNa⁺をカチオンとする16種の塩の水溶液(5つの異なった濃度)および純水のスペクトルの主成分スコアプロット。

1B13

pyridine 溶媒中の pyrrole の NH 伸縮振動の基本音・倍音の吸収強度

(熊本高専・生物化学¹, 城西大・理², 関西学院・理工³)

○ 二見 能資¹, 尾崎 裕², 尾崎 幸洋³

Frequencies and absorption intensities of the fundamental and the first overtone of NH stretching vibrations of pyrrole in pyrdine solution

(NIT, Kumamoto College¹, Josai Univ.², Kwansei Gakuin Univ.³)

Yoshisuke Futami¹, Yasushi Ozaki², Yukihiro Ozaki³

【序】 分子振動は分子間相互作用の影響を強く受けるため、赤外/近赤外吸収スペクトルにはその作用が顕著に反映される。強い分子間相互作用である水素結合の形成は OH 伸縮振動や NH 伸縮振動の基本音の振動数を低波数シフトさせ、吸収強度を増大することはよく知られている。我々は以前に、ピロール-ピリジン水素結合会合体の形成したピロールの NH 伸縮振動の第一倍音の吸収強度は観測が困難な程に減少することを報告した[1,2]。我々はピロールの NH 伸縮振動の第一倍音の吸収強度が、ピリジンと水素結合形成によってどの程度に減少するのかを確かめるために、ピリジン溶媒中のピロールの赤外/近赤外吸収スペクトルを調べた。

[1] Y. Futami et al., *Chemical Physics Letters*, **482**(4-6), 320 (2009).

[2] Y. Futami et al., *Vibrational Spectroscopy*, **72**, 124-127 (2014).

【実験】 ピリジン (C₅H₅N) 溶媒で様々な濃度で希釈されたピロール (C₄H₄NH) の赤外/近赤外吸収スペクトルを測定した。スペクトルの測定にはフーリエ変換型赤外/近赤外吸収分光光度計 (日本分光社製 FT-IR6000SS) を用いた。溶液セルには石英セル (セル長 2 mm, 10 mm)、フッ化カルシウムセル (セル長 0.025 mm) を用いた。

測定された赤外/近赤外吸収スペクトルは、四塩化炭素 (CCl₄) 溶媒中のピロールの赤外/近赤外吸収スペクトルと比較した。また、量子化学計算法によって求めたピロール及びピロール-ピリジン会合体の赤外/近赤外吸収スペクトルパターンと比較した。量子化学計算には Gaussian09 プログラムを用いた。主な計算レベルは B3LYP/6-311++G(3pd,3df) である。基本音、倍音の振動数と吸収強度は NH 伸縮振動の一次元の Schrödinger equation の数値解析によって算出した。

【結果】 Fig. 1 にピリジン溶媒中のピロールの赤外近赤外吸収スペクトルの濃度依存を示した。濃度は 0.0 から 0.5 M である。赤外吸収スペクトル (右) と近赤外吸収スペクトル (左) を示した。ピロール濃度に依存したスペクトル中の吸収ピークの強度比の変化が観測されている。

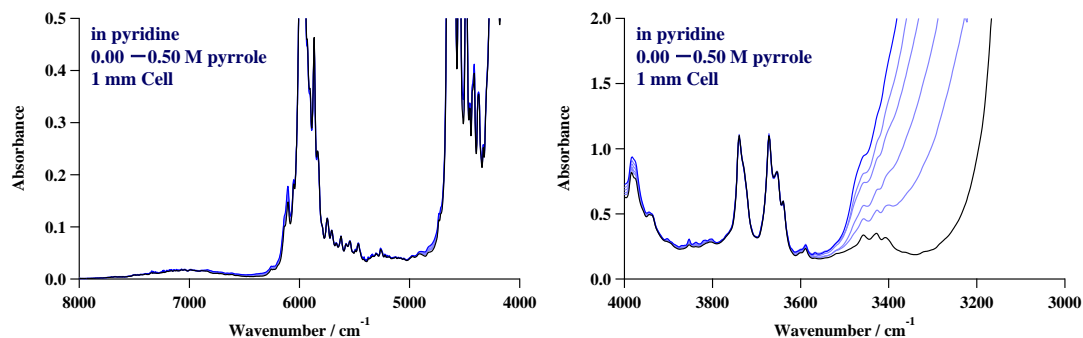


Fig. 1 ピリジン溶媒中のピロールの赤外・近赤外吸収スペクトルの濃度依存 (濃度: 0.10 – 0.50 M, 1 mm Cell)

Fig. 2 にピリジン溶媒中のピロールの赤外吸収スペクトルからピリジンの赤外吸収スペクトルを差し引いた差スペクトルを四塩化炭素溶媒中のピリジンのスペクトルと比較して示した。ピリジンの濃度に依存した増大する吸収ピークが 3227 cm^{-1} にはっきりと観測された。観測されたこのピークは四塩化炭素溶媒中と比較して、主に水素結合形成したピロールのNH伸縮振動の基本音であると帰属される。

Fig. 3 にピリジン溶媒中のピロールの近赤外吸収スペクトルからピリジンの近赤外吸収スペクトルを差し引いた差スペクトルを四塩化炭素溶媒中のピロールのスペクトルと比較して示した。四塩化炭素溶媒中と比較して、水素結合形成したピロールのNH伸縮振動の第一倍音の吸収ピークと思われる吸収が 6338 cm^{-1} に観測されていることが分かる。

Fig. 2 と 3 に観測されている吸収ピークの帰属を明確にするために量子化学計算による結果と比較を行った。図4に量子化学計算法で求めたピロール-ピリジン会合体の安定な構造を示した。NH-N水素結合形成していることが分かる。

この構造についてNH伸縮振動の基本音、第一倍音の振動数と吸収強度を計算した。この計算結果と観測されたピークの振動数をTable 1にまとめた。計算結果は実験結果とおおよそ一致している。これにより、観測された吸収ピークがそれぞれ、水素結合形成したNH伸縮振動の基本音と第一倍音であることが確かめられた。

以上より、水素結合形成したNH伸縮振動の第一倍音の吸収を観測して帰属した。そして、その吸収強度が非常に弱いことを確認した。

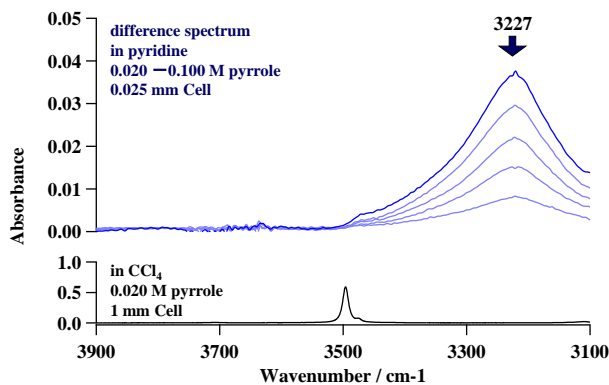


Fig. 2 (上)ピリジン溶媒の赤外吸収スペクトルを差し引いたピリジン溶媒中のピロールの赤外吸収スペクトル。(下)四塩化炭素溶媒中のピロールの近赤外吸収スペクトル

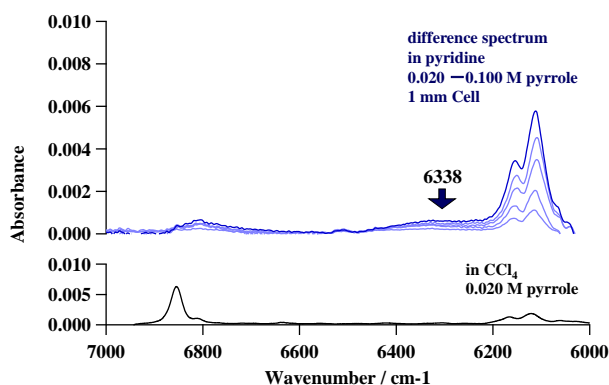


Fig. 3 (上)ピリジン溶媒の近赤外吸収スペクトルを差し引いたピリジン溶媒中のピロールの近赤外吸収スペクトル。(下)四塩化炭素溶媒中のピロールの近赤外吸収スペクトル

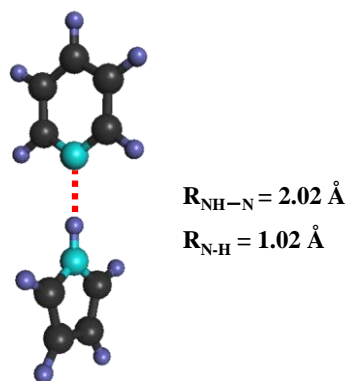


Fig. 4 pyrrole-pyridine 水素結合会合体の安定な構造

Table 1 pyrroleのNH伸縮振動の基本音と第一倍音の振動数

	fundamental / cm^{-1}	first-overtone / cm^{-1}
<i>pyrrole monomer</i>		
^[1] In CCl_4	3497	6856
^[1] B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	3539	6944
<i>pyrrole-pyridine complex</i>		
^[1] In CCl_4	3265	—
^[1] B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	3206	6200
<i>This work</i>		
In Pyrrole	3227	6338

1B14

氷、ハイドレートの熱力学的安定性と相転移ダイナミクス

(岡山大・基礎研)○田中 秀樹

Thermodynamic Stability and Transition Dynamics of Ices and Clathrate Hydrates

(Res. Inst. Interdiscip. Sci., Okayama Univ.)○Hideki Tanaka

【序】

氷は 16 以上の多形が知られ、また包接水和物についても高压での多様な構造が発見されてきた。これらの氷相には、プロトン位置に関する秩序の有無、安定と準安定、さらに純粋・固溶体の差異がある。特に高压での構造や物性の測定は困難であるので、理論化学は重要な役割を果たす。分子の形状が変化する超高压を除けば、**rigid body model** を用いて氷と水の熱力学的安定性や相転移のダイナミクスを扱うことができる。ここでは、**MD** シミュレーションにより見出した比較的高温における新規な氷の性質を報告する。また、近年生成された準安定であるが最も密度の低い氷とその関連物質の物性についての最新の理論を紹介する。さらに、「京」を用いた大規模**MD**シミュレーションによる、メタンハイドレート融解のダイナミクスについても簡単に触れる。

【氷 VII の融解とプラスチック相】

圧力 2GPa 以上の低温で安定なプロトン秩序氷 VIII は温度上昇により無秩序氷 VII に転移し、さらに体積増加を伴って液体の水となるが、その融解曲線は実験方法により差異が大きい。大規模 **MD** シミュレーションにより、氷と水の間にプラスチック相が介在し、運動の自由度に関して 2 段階で融解することを見出した[1]。また、水素結合に二方向あり、この 2 重性が解消する自由回転状態への漸近に伴う 3 重臨界点の存在が予想され、事実 **MD** シミュレーションからはその存在が確認された[2]。

【氷 XVI と準安定クラスレートハイドレート】

新たに発見された氷 XVI は、ネオンをゲストとするクラスレートハイドレート的一种(CS-II)から、ネオンを減圧除去した準安定氷である。そのクラスレートハイドレートは Frank-Kasper 構造と双対であり、ほかに多数の結晶構造があり得る。CS-I (立方), CS-II (立方), HS-I (六方), TS-I (正方) など多種の格子に対して、最安定構造を探索し、それらに期待される低温での負の熱膨張率をはじめ種々の物性を理論的に予測・計算した[3,4]。また、これらにゲスト分子が導入されてクラスレートとなったときに起こる、ゲストによる収縮や負の膨張率の消失などの物性変化の機構を明らかにした (図 1)。

【メタンハイドレート融解のダイナミクス】

天然ガスハイドレートは、エネルギー資源やガス貯蔵の手段として期待されているが、その生成や解離のダイナミクスには未知の部分が多い。メタンハイドレート解離の微視的過程を調べるために、水中のメタンハイドレート分解の MD シミュレーションを行った。分解の進行にともないメタン分子が液相に放出され、水中のメタン濃度が過飽和の限界を超えると、メタンの泡が生成する（図2）。この泡生成がハイドレートの分解速度を増加させる[5]。これは、ハイドレートのケージ構造の再構成を引き起こす過飽和の溶媒和したメタンが、生成した泡により吸収されるためである。さらに分解速度は、液相への添加物に大きく依存する。ハイドレート生成の熱力学的阻害剤として知られるメタノールと NaCl について、これらの物質の解離速度に対する影響を比較検討した。メタノールは、メタンハイドレートの分解を大きく促進するが、NaCl は促進効果と抑制効果の両方を示すことが明らかになった。これは、メタノールは水和メタンの化学ポテンシャルを下げるが、逆に NaCl はそれを高めるという事実由来する[6,7]。

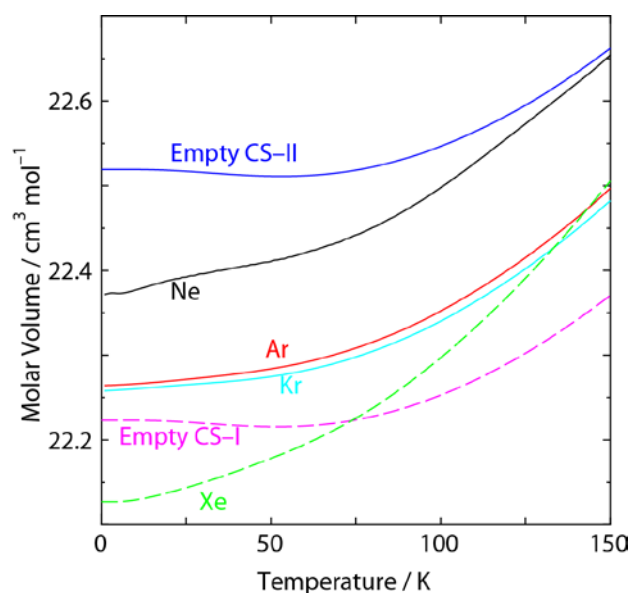


図1 氷 XVI と関連結晶のモル体積の温度依存性

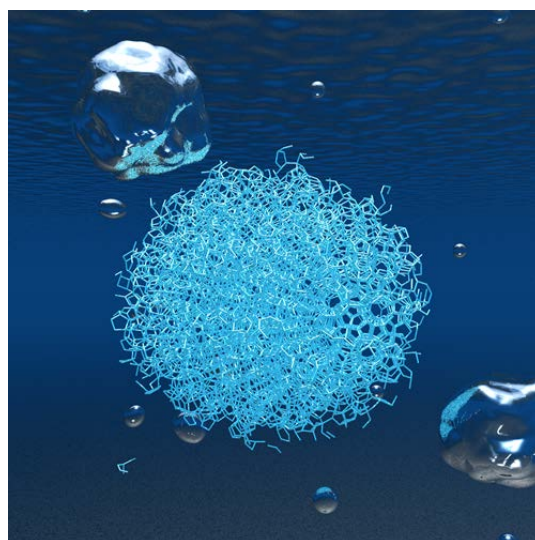


図2 メタンハイドレートの融解

【References】

- [1] Y. Takii, K. Koga, H. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **128**, 204501 (2008).
- [2] K. Himoto, M. Matsumoto, H. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 5081 (2014).
- [3] M. Matsumoto, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, **115** 8257 (2011).
- [4] T. Yagasaki, M. Matsumoto, H. Tanaka, *Phys. Rev. B* **93** 054118 (2016).
- [5] T. Yagasaki, M. Matsumoto, Y. Andoh, S. Okazaki, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. B* **118**, 1900 (2014).
- [6] T. Yagasaki, M. Matsumoto, Y. Andoh, S. Okazaki, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. B* **118** 11797 (2014).
- [7] T. Yagasaki, M. Matsumoto, H. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 32347 (2015).

二次元赤外分光法および分子動力学シミュレーションによる

水溶液中における溶質分子の振動数揺らぎの解明


(神戸大院・理¹, 琉球大・理², 神戸大・分子フォト³, 分子研⁴)○奥田真紀¹, 東雅大², 太田薫³, 斉藤真司⁴, 富永圭介^{1,3}

Frequency fluctuations of solute in aqueous solution studied by two-dimensional infrared spectroscopy and molecular dynamics simulation

(1. Graduate School of Science, Kobe Univ., 2. Department of Chemistry, Biology and Marine Science, Univ. of the Ryukyus, 3. Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ., 4. Institute for Molecular Science)

○Masaki Okuda¹, Masahiro Higashi², Kaoru Ohta³, Shinji Saito⁴, Keisuke Tominaga^{1,3}

【序】水溶液中において、周囲の水分子との相互作用の影響により、溶質分子の振動状態は時々刻々と変化している。よって、溶質分子の振動数揺らぎには、水和水のダイナミクスや溶質-溶媒間相互作用などの溶質分子近傍における微視的情報が反映される。これまで、 N_3^- や SCN^- などのイオンの水溶液中における振動数揺らぎが赤外 3-パルス光子エコー法により調べられてきた[1]。また、近年では、非イオン状態の N_3 基や SCN 基を振動プローブに持つ溶質分子の振動数揺らぎが二次元赤外(2D-IR)分光法により調べられている[2]。非イオン性振動プローブ分子とイオン性振動プローブ分子の振動数揺らぎを支配する溶質-溶媒間相互作用および溶媒和ダイナミクスは異なる可能性が考えられるが、その相違点を詳細に調べた研究はない。

本研究では、2-ニトロ-5-チオシアナト安息香酸(NTBA、)および SCN^- を用い、 H_2O 中におけるこれらの CN 伸縮振動モードの振動数揺らぎを調べた。NTBA の振動プローブ (SCN 基)は電氣的に中性であるため、NTBA- H_2O 間における相互作用は SCN^- - H_2O 間におけるそれとは異なると考えられる。我々は、2D-IR 分光測定および分子動力学(MD)シミュレーションを用いた理論解析により、 H_2O 中における NTBA および SCN^- の振動数揺らぎを詳細に調べた。

【実験および計算方法】2D-IR 分光測定では、中赤外パルス光を3つに分け、そのうち2つをポンプ光、1つをプローブ光とした。ここで、2つのポンプ光間の遅延時間をコヒーレンスタイム(τ)、2番目のポンプ光とプローブ光間の遅延時間をポピュレーションタイム(T)と定義する。ある T において、 τ をスキャンしながらプローブ光の強度変化をマルチチャンネル赤外検出器により観測し、得られた時間領域の信号を波数領域へとフーリエ変換することで、2D-IR スペクトルを得た。

また、AMBER 12 計算プログラムにより、NTBA 水溶液および NaSCN 水溶液に対して全 1ns(NVT 条件: 293 K, 1.0 g/cm³)の古典 MD シミュレーション計算を行った。各シミュレーション計算では、周期境界条件を課し、静電相互作用を Particle Mesh Ewald 法により計算した。

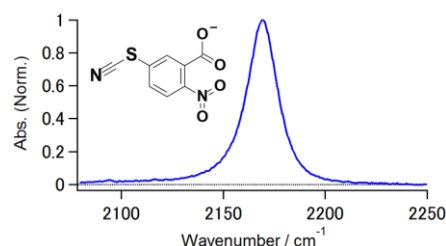


図 1. H_2O 中における NTBA の FT-IR スペクトル。(挿入図) NTBA の分子構造。

【結果と考察】図2(a)に $T = 0.2$ ps における H_2O 中の NTBA の 2D-IR スペクトルを示す。2D-IR スペクトルは、時間 T だけ離れた異なる 2 つの時刻における振動数 ω_1 と ω_3 の間の相関図である。これらの振動数の間に相関がある時は 2D-IR スペクトルは対角方向に伸び、相関がなくなるにつれて 2D-IR スペクトルは円形に近づく。この形状変化から溶質分子の振動数揺らぎの時間相関関数 $C(T)$ を決定することができ、信号の稜線の傾き (Center Line Slope ; CLS) を用いて、本研究ではこの形状変化を定量化した。各時刻 T における NTBA および SCN^- の 2D-IR スペクトルから得られた CLS を図2(b)に示す。 H_2O 中における NTBA および SCN^- の $C(T)$ を式(1)によりモデル化し、実験結果を再現する最適パラメータを数値計算により決定した。

$$C(T) = \langle \Delta\omega(T)\Delta\omega(0) \rangle = \delta(T)/T_2^* + \Delta_1^2 \exp(-T/\tau_c) + \Delta_0^2 \quad (1)$$

ここで、 T_2^* は純位相緩和時間、 Δ_i は揺らぎの強度、 τ_c は相関時間である。数値解析の結果、NTBA および SCN^- の $C(T)$ における τ_c はそれぞれ 1.0 ps および 0.9 ps であった。また、溶質分子周辺の遅い水のダイナミクスに由来すると考えられる定数項 Δ_0 が NTBA の $C(T)$ には含まれていなかった[3]。

次に、MD シミュレーション計算および式(2)に示す振動 Stark 効果に基づいて、 H_2O 中における NTBA および SCN^- の振動数揺らぎの理論解析を行った[4, 5]。

$$\Delta\omega(T) \equiv \omega(T) - \omega_0 = \sum_{i=\text{water}} \sum_{j=\text{solute}} l_j \phi_{ij}(T) \quad (2)$$

ここで、 ω_0 は真空中における溶質分子の振動数、 l_j は溶質分子の j 番目のサイトに対するパラメータ、 ϕ_{ij} は i 番目の水分子が溶質分子の j 番目のサイト上に形成する静電ポテンシャルである。図3に MD シミュレーション計算から得られた NTBA および SCN^- の $C(T)$ を示す。これらの減衰曲線は 2 つの指数関数の和でフィッティングすることができ、NTBA および SCN^- の $C(T)$ にはそれぞれサブピコ秒とピコ秒で減衰する成分が含まれていることが分かった(表1)。

講演では、MD シミュレーション計算に関する他の解析結果を示しつつ、本研究で明らかになった水溶液中における NTBA および SCN^- の振動数揺らぎの分子論的解釈について説明する。

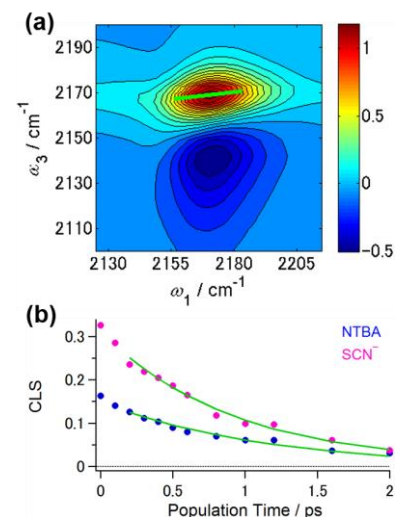


図2. (a) $T = 0.2$ ps における H_2O 中の NTBA の 2D-IR スペクトル。スペクトル中の緑線は信号の稜線を示し、その傾きが CLS である。(b) 各時刻 T における (●) 実験および (緑線) 数値計算から得られた CLS。青色およびピンク色はそれぞれ NTBA および SCN^- に対する結果を示す。

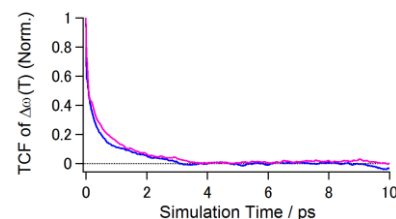


図3. MD シミュレーション計算から得られた (青) NTBA および (ピンク) SCN^- の CN 伸縮振動モードの $C(T)$ 。ただし、図中の $C(T)$ は $T = 0$ ps の値で規格化している。

表1. $C(T)$ の解析から得られた時定数 (カッコ内の数字: 各成分の相対強度)

Solute	τ_1 / ps	τ_2 / ps
NTBA	0.09	0.97
	(0.59)	(0.41)
SCN^-	0.07	1.03
	(0.56)	(0.44)

[1] K. Ohta *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **45**, 1982 (2012).

[2] H. Kim, and M. Cho, *Chem. Rev.*, **113**, 5817 (2013).

[3] M. Okuda, K. Ohta, and K. Tominaga, submitted.

[4] J. -H. Choi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **128**, 134506 (2008).

[5] H. Lee, J. -H. Choi, and M. Cho, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 12658 (2010).

弱い水素結合 C-H \cdots OH₂ を用いる疎水性水和の分子論的説明 II : DMSO の水和が負の混合エントロピーをもたらす機構

(福井大院・工¹, 福井大・工², 福井大・遠赤セ³) ○水野 和子¹, 諸寄 卓之², 谷 正彦³

A molecular explanation of hydrophobic hydration in terms of weak hydrogen bonds C-H \cdots OH₂

(Grad. Sch. of Engi., Univ. of Fukui,¹ Fac. Engi., Univ. of Fukui,² FIRGen., Univ. of Fukui³)

○Kazuko Mizuno¹, Takayuki Moroyose², and Masahiko Tani³

【はじめに】エタノールと水を混合すると発熱現象が見られるように、水溶性の有機化合物と水を混合すると、熱力学的に異常な種々の現象(アノマリー)が生じることが知られてきた。アノマリーの原因として、疎水性基の周辺にある水分子間に、水中で形成されているような強い水素結合が形成されている、とする「アイスバーグモデル」が提案され、長く支持されてきた¹。演者は、このモデルで、生命体が水と共存する系を構築できるのかという疑問を持ち、この強く水素結合している水分子を実験的に検出することを試みてきた。アセトン、ジメチルスルホキシド(DMSO)など、極性基を持つ有機化合物と水との2成分系で、溶質の濃度を増加させて、NMR分光法による水プロトンのケミカルシフトと、IR分光法による水のO-H伸縮振動バンドの波数の変化を測定してきた。その結果は、いずれの溶質によっても、水分子間の水素結合が解離して、より弱い水素結合に変化することを示した。そして、C-H伸縮振動バンドのブルーシフトと吸収強度の大きな減少が見られ、溶質のCH基との間に C-H \cdots OH₂ に似た引力的な相互作用が生じていると予想できることを報告してきた²⁻⁴。したがって、これらの実験結果についての分子論的な説明と、アイスバーグモデルによらない「アノマリーの機構」が必要になった。“C-H \cdots O”が水素結合に分類されたのは2011年であった⁵。

【実験方法と結果】 IRとNMRスペクトルの測定; $\nu(\text{O-H})$ バンドの波数と吸収強度の定量的な測定のために、水に2~5vol%の重水を加えて生じるHODをプローブ分子として、 $\nu(\text{O-D})$ バンドを測定した⁴。 $\nu(\text{H-O-H})$ バンドの測定のためには、重水を60vol%加えた水を用いた。濃度が異なる試料のケミカルシフトを厳密に比較するために、バルクによる磁気遮蔽効果をin situで測定して、補正に利用した³。

【測定結果と解析方法】 水溶性の溶質として、アノマリーについての実験と報告が多いDMSOを選んだ。水との混合物の組成を変化させてIRスペクトルと、¹Hおよび¹³C-NMR法でケミカルシフトを測定した。得られたデータから、分子間で生じている相互作用をTable.1にまとめた。その結果は、混合によって、1) $\nu(\text{C-H})$ のブルーシフトがC-H結合の収縮を示し、2) ¹Hと¹³C-NMRのケミカルシフトの測定から、 $X_{\text{H}_2\text{O}}$ の増加に伴ってC $^{\delta-}$ -H $^{\delta+}$ への分極が進むこと³、C-Hが水素結合のドナーとして作用していることを示して、Arabugin等が「弱い水素結合の分子論的説明」⁶として提唱した、sp³混成軌道のs性がより高い軌道への再混成を実験的に確認した。3) X_{dmsO} の増加につれて、H-O-Dの伸縮振動バンド $\nu(\text{O-D})$ のブルーシフトが進み、さらに¹H-NMRの結果もO-Hの水素結合ドナー性の減少を示した、4) H-O-H変角振動バンドが $X_{\text{dmsO}}=0.35$ 付近までブルーシフトを続けて、水を氷点付近まで冷却して得られる値よりもはるかに高い $\nu(\text{H-O-H})$ に達した後、その後もこの値を保った。O-Hの水素結合ドナー性の減少とは全く矛盾していると見える変角振動エネルギーの異常に大きな増加を、分子レベルで観測できるアノマリー現象と捉えて、高い変角振動エネルギーの原因を、シミュレーションによって決定することにした。

Table.1 Summary of molecular interactions between DMSO and water determined from IR and NMR measurements.

Table.1 の解析から、水の O-H の水素結合ドナー性が混合によって減少することは IR と NMR の測定結果が一致する。しかし、 $\nu(\text{O-H})$ と $\nu(\text{H-O-H})$ バンドのモル吸収係数が共に X_{DMSO} の増加に連れて大きな値を示したことから、異常に大きいブルーシフトが水の酸素の「弱い水素結合アクセプター」としての作用に由来することを予想できる。

	Method	Property	Changes observed	Molecular interpretation
DMSO	IR	$\nu(\text{C-H})$	Blueshift	Shortening of C-H length
		ϵ of C-H band	∇ decrease	$\mu : \nabla$ decrease
	NMR chemical shift	$\delta(\text{C-H})$	Δ increase	More polarization of C-H bond $\text{C}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$
		$\delta(\text{C-H})$	∇ decrease	
H_2O	IR	$\nu(\text{O-H})$	Blueshift	Shortening of O-H length
	NMR	$\delta(\text{O-H})$	∇ decrease	Depolarization of O-H bond
	IR	ϵ of O-H	Δ increase	$\mu : \Delta$ increase
		$\nu(\text{H-O-H})$	Anomalous blueshift	?????
		ϵ of H-O-H	Δ increase	$\mu : \Delta$ increase

【シミュレーションの方法と結果】

QM法による計算のための入力ファイルをつくる目的で、まず「水：DMSO=2:1」のモル比で AMBER を利用した MD 法による平衡化を行った後、構造最適化のための初期構造の分子配置を決めるために [36W] [24W+12DMSO] のクラスターを切り出して、Gaussian 09 への入力ファイルとした。B3LYP/6-31G(dp) のレベルで、4 組づつの水と混合物のクラスターについて構造最適化と振動数計算を行った。

【考察と結論】 水素結合のように電子のドナー・アクセプター相互作用において、電子密度の変化から相互作用の大きさを解析する方法の一つとして natural population analysis がある。この解析法を利用して、Fock マトリックスの二次の摂動理論解析で得られる“ $E(2)$ ”は、局在化した Lewis 構造の電子配置を持つ水素結合 $\text{HO-H}\cdots\text{O}_w\text{H}_2$ または $\text{C-H}\cdots\text{O}_w\text{H}_2$ のアクセプター O_w から、ドナー (HO-H, C-H) への、エネルギーの非局在化、すなわちエネルギー安定化の尺度となる。水分子はドナーでもあるので、水分子 1 個のすべての水素結合についての“ $E(2)$ ”を考慮する必要がある。

計算の結果、水のクラスターと混合物のクラスター中の水分子に対して、水素結合のドナー・アクセプターの組み合わせが異なる 5 組 (T, A, B, C, D) が得られた。各水分子に対して、すべての水素結合に対応する“ $E(2)$ ”を集めて総計した。“ $E(2)$ ”の正の値はアクセプター O_w からの電子のエネルギーが、水素結合ドナーからのエネルギーを上回って、エネルギーが非局在化に対応し、負の値は逆に、ドナーからの電子エネルギーが局在化して、一種の「電子だまり」ができることに对应する。一方、クラスターの構造最適化と振動解析から $\nu(\text{H-O-H})$ を求めて、両者の関係を調べると、“ $E(2)$ ”の負が進むほど $\nu(\text{H-O-H})$ が大きい。そして、“ $E(2)$ ”の負では、弱い水素結合 $\text{C-H}\cdots\text{OH}_2$ を形成しているために、水分子間の水素結合 $\text{HO-H}\cdots\text{OH}_2$ に比べて、十分にエネルギーの非局在化を計れないばかりか、逆に電子の局在化が起きることによって考えられる。これはこの水分子にとって、「電子だまり」の形成ばかりか、「電子の局在化がもたらすエントロピーの減少」ということもできる。弱い水素結合が植物中には数多く形成されると予想できるので、自然界で弱い水素結合が果たす役割を見つけていきたい。

1. Frank, H. S. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **13**, 507-532 (1945).
2. Mizuno, K. *et al.* *J. Chem. Phys.* **109**, 9502-9507 (1998).
3. Mizuno, K. *et al.* *J. Phys. Chem. B* **104**, 11001-11005 (2000).
4. Mizuno, K. *et al.* *J. Phys. Chem. B* **107**, 3972-3978 (2009).
5. Arunan, E. *et al.* *Pure Appl. Chem.* **83**, 1637-1641 (2011).
6. Alabugin, I. V., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5973-5987 (2003).

1B18

アスタキサンチンの励起ダイナミクスの余剰エネルギー依存性:

フェムト秒時間分解近赤外誘導ラマン分光法による観測

(学習院大 理) ○阿南真郷, 高屋智久, 岩田耕一

Excess energy dependence of excited state dynamics of astaxanthin observed with femtosecond time-resolved stimulated Raman spectroscopy in near-IR

(Gakushuin Univ.) ○Masato Anan, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata

[序]

カロテノイドは、直鎖状の共役ポリエンの構造を持つ一群の天然色素である。カロテノイドの励起ダイナミクスは、光合成の機構と密接に関連している[1]。カロテノイドには2つの主要な電子励起状態である第一励起状態(S_1 , $2A_g^-$)と第二励起状態(S_2 , $1B_u^+$)がある。電子基底状態のカロテノイドは、可視光で S_2 状態に光励起され、 S_2 状態から S_1 状態へは非常に速い内部転換が起こる。我々はフェムト

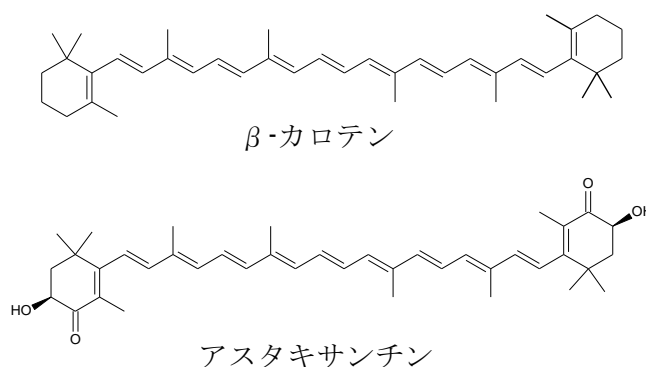


図1. 2種類のカロテノイドの構造式

秒時間分解近赤外吸収分光計およびフェムト秒時間分解誘導ラマン分光計を用いて 900-1500 nm の領域で β -カロテンの S_1 , S_2 状態の緩和ダイナミクスを直接観測した[2]。

カロテノイドの電子状態とその励起ダイナミクスに、両端の置換基がどのような影響を与えるかは興味深い。本研究では、近赤外領域の時間分解吸収分光法と時間分解誘導ラマン分光法によって2種類のカロテノイド(図1)の励起ダイナミクスを観測して、その機構について考察した。

[実験]

近赤外領域での時間分解分光測定は既報[2,3]の方法で行った。 β -カロテンとアスタキサンチンの2種類のカロテノイドを試料として用いた。 β -カロテンは9個の共役二重結合を持ち、両端にはヨノン環を持つ。アスタキサンチンは β -カロテンと同じ9個の共役二重結合を持つが、両端のヨノン環にカルボニル基とヒドロキシル基が導入されている。 β -カロテンのアセトン溶液を 480 nm の光で励起し、アスタキサンチンのアセトン溶液を 480 nm および 514 nm の光で励起した。光励起に引き続いて起こる変化をフェムト秒時間分解近赤外吸収分光法およびフェムト秒時間分解誘導ラマン分光法で観測した。

[結果と考察]

ポンプ光とプローブ光の遅延時間を -1.9 ps から 30 ps まで掃引し、1400-1800 cm^{-1} の領域で時間分解誘導ラマンスペクトルを測定した。得られたスペクトルを図2に示す。波長 480 nm の光で励起したときのアスタキサンチンの S_1 状態と S_2 状態のラマンスペクトルでは、C=C

伸縮振動のラマンバンドがそれぞれ 1549 cm^{-1} と 1745 cm^{-1} に観測された。 β -カロテンの S_1 状態と S_2 状態の C=C 伸縮振動のラマンバンドは、1567 cm^{-1} と 1765 cm^{-1} に観測された。アスタキサンチンの S_1 状態と S_2 状態の C=C 伸縮振動のラマンバンドは β -カロテンよりも 20 cm^{-1} 低波数シフトしていることがわかった。これらは両端のヨノン環にカルボニル基とヒドロキシル基が導入されていることにより引き起こされたと考えられる。

波長 480 nm の光で励起したときのアスタキサンチンの S_1 状態の 1745 cm^{-1} のラマンバンドは、0.3 ps の時定数で約 24 cm^{-1} 高波数シフトした。光励起時の振動余剰エネルギーが小さくなる 514 nm で

の励起では、0.3 ps の時定数で 11 cm^{-1} 高波数シフトした。 S_2 状態での振動余剰エネルギーが散逸する前に S_1 状態への内部転換が進行することが示唆される。波長 480 nm の光で励起したときの β -カロテンの S_1 状態の 1765 cm^{-1} のラマンバンドは、0.8 ps の時定数で約 14 cm^{-1} 高波数シフトした。アスタキサンチンの S_1 状態の C=C 伸縮振動の振動緩和速度は β -カロテンよりも増加した。

アスタキサンチンのフェムト秒時間分解近赤外吸収スペクトルの測定からは、ヨノン環への置換基の導入は内部転換の速度を増加させることがわかった。アスタキサンチンでの内部転換速度および振動緩和速度の増大は、 S_1 および S_2 状態の高振動励起状態で内部転換および振動緩和の終状態の状態密度が大きくなったことに起因すると考えられる。

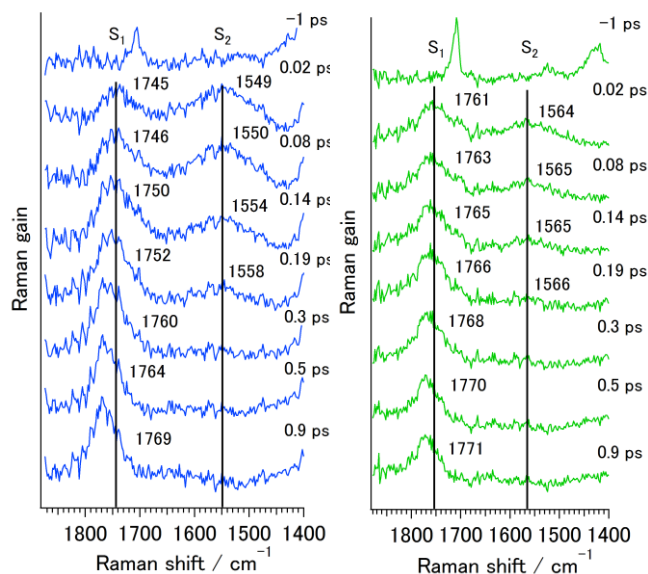


図 2. 波長 480 nm(左)および 514 nm(右)の光で励起したときのアスタキサンチンの時間分解近赤外誘導ラマンスペクトル

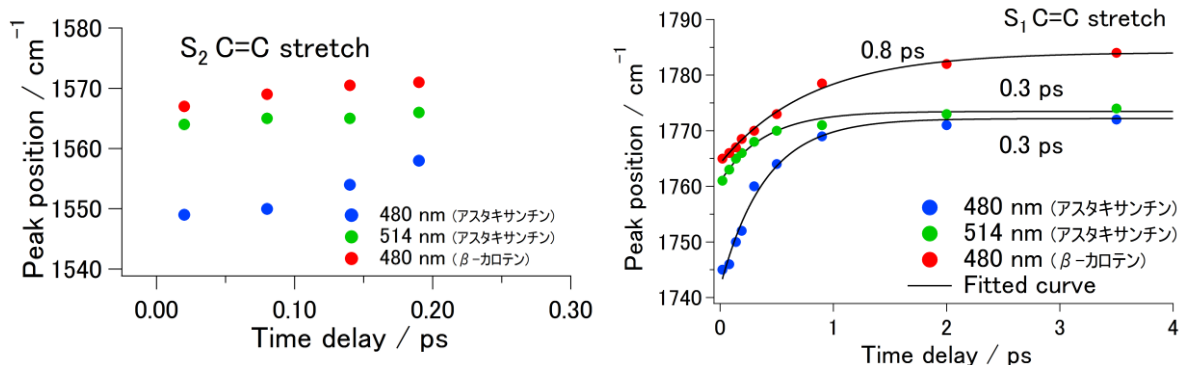


図 3. S_1 状態と S_2 状態の C=C 伸縮振動バンドの位置の時間変化

[参考文献]

- [1] T. Polívka, V. Sundström, Chem. Rev. 104 (2004), 2021- 2071.
- [2] T. Takaya, K. Iwata, J. Phys. Chem. A 118 (2014), 4071-4078.
- [3] T. Takaya, K. Iwata, Analyst 141 (2016), 4283-4292.

1B19

透過法による液体試料の軟 X 線吸収スペクトルの高精度測定

(分子研,¹ 総研大²) ○長坂将成,^{1,2} 湯沢勇人,¹ 小杉信博^{1,2}

Reliable soft X-ray absorption spectroscopy of liquid samples in transmission mode

(IMS,¹ SOKENDAI²) M. Nagasaka,^{1,2} H. Yuzawa,¹ and N. Kosugi^{1,2}

【序】

X 線吸収分光法(XAS)は液体の局所構造を元素選択的に調べることができる有用な手法である。また、1 keV 以下の軟 X 線領域には、炭素、窒素、酸素などの化学研究にとって重要な軽元素が存在するため非常に重要である。最近、我々は液体層を 20 – 2000 nm の範囲で厚さ制御できる透過型液体セルを開発することで、透過法による液体試料の XAS 測定を可能にした[1]。これにより、メタノール水溶液などの様々な溶液の局所構造を明らかにしてきた[2,3]。しかしながら、過去の研究で液体層に厚さムラがあると、XAS スペクトルが歪むことが報告されていて[4]、透過法で信頼性高く XAS 測定するには、液体層の厚さを 1000 nm 以下にすると共に、その厚さムラを小さくすることが非常に重要である。本研究では、液体セルの軟 X 線照射位置を掃引することが可能な XAS 装置を新たに開発することで、液体の XAS 測定のための最適な厚さ条件を液体水の O-K XAS から調べることを目的とする。

【実験方法】

図1に開発した透過型 XAS 測定装置の模式図を示す。実験は分子研 UVSOR-III の軟 X 線ビームライン BL3U で行った。測定槽は常圧のヘリウム環境下であり、液体セル、透過測定のためのフォトダイオード検出器、蛍光収量測定のためのシリコンドリフト検出器を設置している。軟 X 線ビームラインには超高真空槽を通して接続している。この2つの部分は、小さい窓サイズ(200 × 200 μm²)の Si₃N₄ 膜(100 nm 厚)で真空と大気を分離している。液体セルでは、液体試料が 100 nm 厚の2枚の Si₃N₄ 膜(窓サイズ: 2 × 2 mm²)に挟まれている。薄膜の支持板の部分に 100 μm のスペーサーを置いて、更に支持板を外側から O リングで抑えることで、2000 nm 以下の液体層を構成している。透過法 XAS 測定を行う上で液体層の厚さ制御が非常に重要であるが、これは液体層の外側のヘリウムの圧力を 1 気圧から 1.2 気圧の範囲で調整することで、2000 nm から 20 nm の範囲での厚さ制御を実現した。また、ステップモータを用いて、液体セルの軟 X 線照射位置を掃引することも可能である。液体セルには液体試料のある部分(I)と Si₃N₄ 膜だけがある空白部分(I₀)があり、液体セルの位置を変えることで、連続して2つの部分の透過スペクトルが得られるので、Lambert-Beer 則 $\ln(I_0/I)$ に基づいて、信頼性高く液体試料の XAS スペクトルが測定できる。

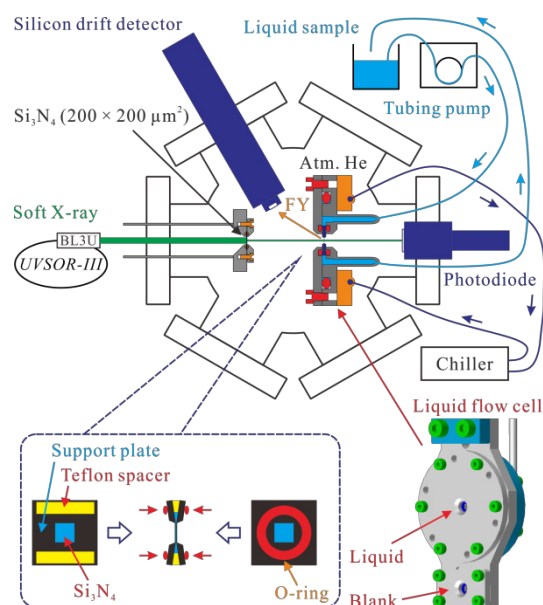


図1. 透過型 XAS 測定装置の模式図。

【結果と考察】

1. 液体層の厚さムラ

図 2(a)に液体層の異なる位置ごとの水の O-K XAS を示す。図 2(b)の挿図に示す軟 X 線透過イメージの矢印の方向に試料位置を掃引している。XAS スペクトルが高精度で測定できているかは、535 eV の Pre-edge と 538 eV の Main-edge の割合(Pre/Main 比)で評価できる。厚さムラのない液体水では、Pre/Main 比が 0.38 になり、液体層に厚さムラがあると、Pre/Main 比が増加する。図 2(b)に液体層の異なる位置ごとの、Pre/Main 比と、XAS のエッジジャンプから求めた液体層の厚さを示す。液体試料の位置が中心から $\pm 300 \mu\text{m}$ の範囲では、液体層の厚さは 200 nm でほとんど一定である。Pre/Main 比もほぼ一定で 0.37~0.40 の範囲にある。一方、 $\pm 300 \mu\text{m}$ から離れると液体層の厚さは増大して、軟 X 線のビームサイズの中で試料厚に大きな勾配(大きな厚みムラ)ができる。Pre/Main 比も 0.60 になり、正しい吸収スペクトルを与えない。以上のように、軟 X 線のビームサイズが $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ と大きいにも関わらず、液体層の中心から $\pm 300 \mu\text{m}$ までは一定厚さの液体層が得られていて、信頼性高く溶液の XAS 測定が行えることを明らかにした。

2. 異なる厚さの液体層における厚さムラ

図 3(a)に液体層の中心部分で、試料の厚さを変えた時の液体水の O-K XAS を示す。図 3(b)に Pre/Main 比の厚さ依存性を示す。液体の厚さが 250 nm までは、Pre/Main 比は 0.40 以下である。一方、液体層の厚さが 300 nm 以上になると Pre/Main 比が増大し、700 nm の厚さでは 0.47 になることが分かった。これは試料の厚さが大きくなると、厚さ一定の領域が減少することを意味する。この問題は軟 X 線ビームサイズを厚さが均一な領域より小さくすることで解決できる。

以上のように、液体層の中心部分において液体層の厚さを最適化すると共に、軟 X 線ビームサイズを厚さ一定の領域よりも小さくすることで、液体の XAS 測定を高精度で行えることを明らかにした。

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

[2] M. Nagasaka *et al.*, J. Phys. Chem. B **118**, 4388 (2014).

[3] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **200**, 293 (2015).

[4] S. Schreck *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **82**, 103101 (2011).

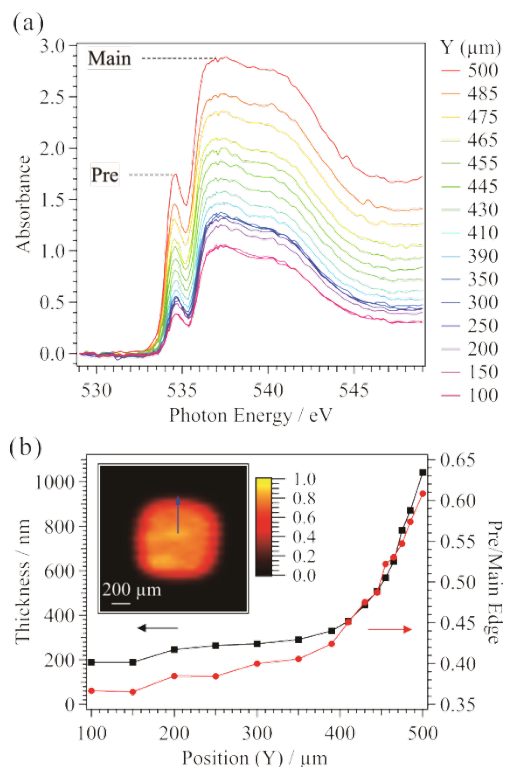


図 2. (a) 異なる位置の水の O-K XAS. (b) XAS から得られた液体層の厚さと Pre/Main の割合の位置依存性。550 eV での軟 X 線透過イメージも示す。

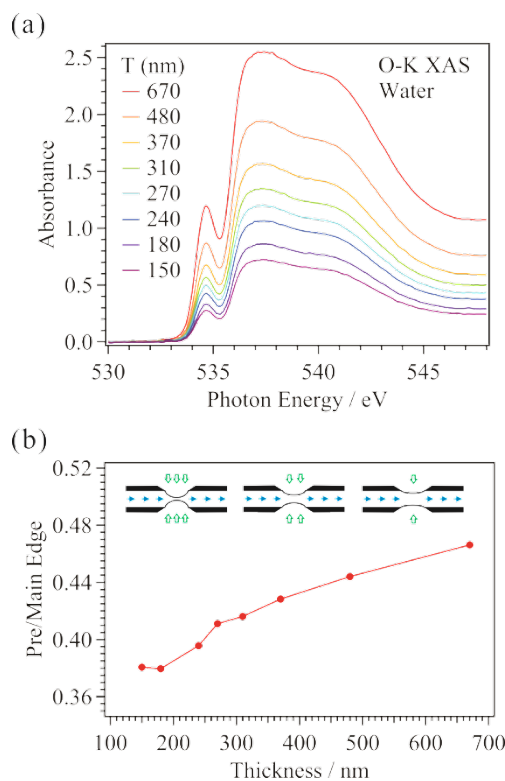


図 3. (a) 異なる厚さの液体層の水の O-K XAS. (b) Pre/Main の割合の液体層の厚さ依存性。