

軟X線吸収分光法による下部臨界温度を持つ溶液の 相転移メカニズムの研究

¹分子研, ²総研大

○長坂将成^{1,2}, 大東琢治^{1,2}, 湯沢勇人¹, 小杉信博^{1,2}

Phase Transition Mechanism of Aqueous Solution That Has Lower Critical Solution Temperature Studied by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

○Masanari Nagasaka^{1,2}, Takuji Ohigashi^{1,2}, Hayato Yuzawa¹, Nobuhiro Kosugi^{1,2}

¹Institute for Molecular Science, Japan

²SOKENDAI (Graduate University for Advanced Studies), Japan

【Abstract】 Aqueous triethylamine (TEA) solution shows a lower critical solution temperature (LCST) behavior, in which two liquids are mixed at the lower temperature and splits into two phases with the temperature increase. Because the phase transition is contrary to normal, the mechanism of LCST has not been fully understood. In this study, we have investigated local structures of aqueous TEA solution at both the mixed state below LCST and the phase separation state above LCST by soft X-ray absorption spectroscopy (XAS). In the mixed state, we have measured the hydrogen bond of water and the hydrophobic interaction of TEA at different temperatures from XAS in O and C K-edges, respectively. In the phase separation states, the liquid-liquid interfaces between TEA and water phases are investigated by spatially-resolved XAS in C and O K-edges using scanning transmission X-ray microscope (STXM). We have discussed the phase transition mechanism of aqueous TEA solution by considering the molecular interactions in both mixed and phase separation states.

【序】 トリエチルアミン(TEA)水溶液は、低温で混合して高温で相分離する、下部臨界温度を持つことが知られている。しかしながら、なぜ通常とは逆の挙動である下部臨界温度を示すのかよく分かっていない。軟X線吸収分光法(XAS)は元素選択的に液体の局所構造を明らかにできる手法であり、C, N-K吸収端からTEA分子の周辺構造が、O-K吸収端から水分子の周辺構造が分かる。本研究では、独自開発の透過XAS測定のための液体セル[1]を用いて、下部臨界温度以下の均一な状態におけるTEA水溶液の局所構造の温度変化を調べた。また、走査型透過X線顕微鏡(STXM)を用いて、高温で相分離したTEAと水の液液界面を顕微XAS測定から調べた。以上の結果から、下部臨界温度を持つTEA水溶液の相転移メカニズムを議論する。

【実験方法】 下部臨界温度以下の均一領域の透過XAS測定は、分子研 UVSOR-IIIの軟X線ビームラインBL3Uに、透過型液体セルを接続して行った。液体層は2枚のSi₃N₄ (SiC)膜(100 nm厚)で挟むことにより作成して、その周りを流通するヘリウム圧を調整することで、20 nm – 2000 nmの範囲で厚さ制御できる。また、チラーを用いることで、0.1 °Cの精度で温度制御可能である。本研究ではTEAのモル比率X=0.4のTEA水溶液(TEA)_X(H₂O)_{1-X}を選んだ。

下部臨界温度以上の相分離状態の顕微XAS測定は、分子研 UVSOR-IIIのBL4Uに設置されているSTXM装置[2]に、開発した液体セルを接続して行った。空間分解能は140 nmにした。X=0.4の場合のTEA水溶液を下部臨界温度(17.4 °C)以上である29.9 °Cにすることで、TEA相と水相の液液界面を生成して、その顕微XAS測定を行った。

【結果・考察】

1. 均一領域の TEA 水溶液の XAS 測定

Fig. 1(a)に X=0.4 の TEA 水溶液の O-K XAS を示す. 低温(8.6 °C)では水の水素結合に由来する Pre-edge ピーク(535 eV)が, 20 °C の純水と比較して低エネルギーシフトしている. これは TEA 水溶液中では水同士の水素結合距離が同じ温度の純水よりも伸びていることを示している. TEA の N 原子と水は水素結合により結合している, 更に TEA のエチル基の疎水性相互作用が, 水同士の水素結合距離にも影響していると考えられる. 一方, Fig. 1(b)に C-K XAS を示すが, 温度が上昇するほど, 289 eV のピークが高エネルギーシフトすることを見出した. これは, TEA のエチル基に対して水分子の距離が近づいたためである. これにより, 水同士の水素結合も短くなることが期待される. そのため, Fig.1(a)に示す O-K XAS の Pre-edge ピークが, 温度が上がるほど高エネルギーシフトして, 純水のピーク位置に近づいていく. 一方, N-K XAS は温度が変わっても, スペクトル変化がなく, TEA の N 原子と水の間の水素結合は変化がないことになる. 以上のように, 温度が上昇するほど, エチル基の疎水性相互作用が弱くなることを実験結果は示しており, そのため水分子同士が凝集していき, 下部臨界温度である 17.4 °C を超えると相分離することが分かった.

2. 相分離後の液液界面の顕微 XAS 測定

Fig. 2 に X=0.4 のときの下部臨界温度 17.4 °C 以上の 29.9 °C での, TEA 相と水相の間の液液界面の O-K 吸収端の顕微 XAS を示す. 先ほど述べたように, 温度が上昇するほど, 相対的に水分子同士が凝集しやすくなり, 相分離して水が中心の水相に集まる. Fig. 2 に示す顕微 XAS スペクトルから, 水相から TEA 相に行くにつれて, Pre-edge ピーク(535 eV)が低エネルギーシフトすることが分かる. これは, 水相から TEA 相に行くにつれて, TEA 分子の介在で水分子間の水素結合距離が伸びることを示している. このように, TEA 相と水相の液液界面は, 水の水素結合と TEA の反発相互作用のバランスにより形成することが明らかになった.

【参考文献】

- [1] M. Nagasaka, H. Yuzawa, and N. Kosugi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **200**, 293 (2015).
- [2] T. Ohigashi, M. Nagasaka, T. Horigome, N. Kosugi, S. M. Rosendahl, and A. P. Hitchcock, *AIP Conf. Proc.* **1741**, 050002 (2016).

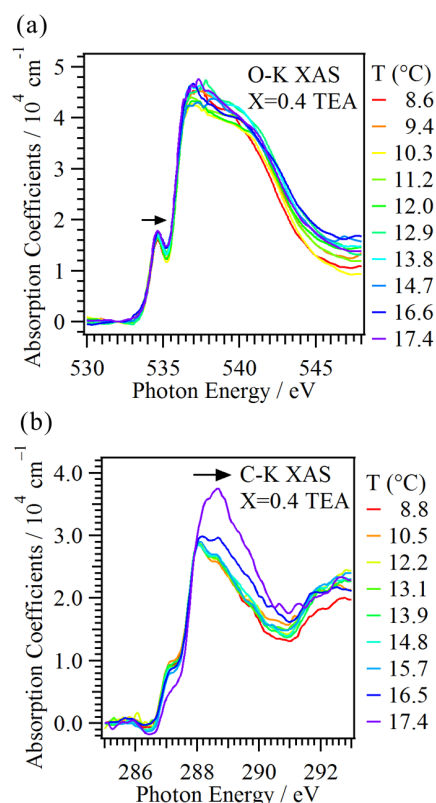


Fig. 1. XAS of aqueous TEA solutions at different temperatures below LCST in (a) O and (b) C K-edges.

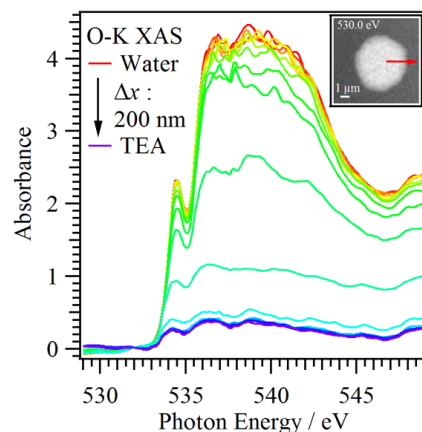


Fig. 2. O K-edge XAS of liquid-liquid interfaces at different positions. The inset shows soft X-ray transmission images at 530 eV.