

## 水-アルコール混合系の電子状態の観測

(理研/SPring-8\*, 東大物性研\*\*) ○原田 慈久\*, 徳島 高\*, 宮嶋 良治\*, 辛 埴\*,\*\*

【序】水-アルコール混合系は、水酸基を介した水素結合と疎水性のアルキル基の影響、及び親水基と疎水基のバランスが複雑に絡み合い、水とアルコールは分子レベルでも均一に混ざっているのだろうかという、古くて新しい問題を含んでいる。会合に際して、サイズの異なる疎水基は異なる立体障害として働き、またアルコール濃度に対して水-アルコール間の水素結合に関与できるプロトン濃度は直線的に変化せず、混合の均一性はアルコールの種類とその濃度に強く依存することが指摘されている。我々はこの水-アルコール混合の問題に、軟X線発光分光という手法を用いて挑んでいる。この手法は内殻電子を励起して内殻正孔状態を作り、価電子からの脱励起に伴う発光を分光することで、価電子の状態密度分布を調べる手法である。水、アルコールそれぞれの酸素の内殻 ( $O1s$ ) を励起して、価電子である  $O2p$  から  $O1s$  に落ちる際の発光を分光すれば、液体中の水分子、アルコール分子の酸素の価電子状態がわかる。さらに、水-アルコール混合系で同じ測定を行えば、混合によって新たに生じる相互作用が、価電子状態の変化として現れる。

ごく最近、シンクロトン放射光を用いた水<sup>1</sup>、純メタノール<sup>2</sup>及び水-メタノール混合系<sup>3</sup>の共鳴軟X線発光スペクトルが Guo らによって報告され、混合に伴ってリング状及び直線状のメタノール分子のネットワークが形成されることが指摘された。しかし、電子状態の変化はごく僅かであり、混合の不均一性を議論するにはエネルギー分解能、S/N比共に十分とは言えない。我々は放射光実験施設 SPring-8 BL17SU において、水、純アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール)及び水-アルコール(エタノール、プロパノール)混合系の測定を行い、水-アルコール混合に伴う価電子状態の変化を高効率・高エネルギー分解能で検出することに成功した。

【実験方法】本研究に先駆けて、溶液試料のための高効率・高分解能発光分光システムを開発した<sup>4</sup>。溶液試料は大気圧中に保持され、真空を仕切る  $150\text{nm}$  厚の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜を介して試料への軟X線照射、及び発光検出ができる。また、コンタミネーションの防止、条件の制御、照射によるラジカルの蓄積防止等の観点から、送液システムを構築して溶液が常に入れ替えられるようになっている。図1に送液システムを示す。試料は密閉したガラス容器から送液ポンプによってテフロンチューブ内に吸い出され、軟X線照射部の石英ガラス製の溶液セルを通して、再びガラス容器に戻る。試料は、99.5%の試薬を用いた。温度は特に制御しておらず、室温( $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ )で測定している。水-アルコール混合試料は 20%(v/v)溶液を用いた。

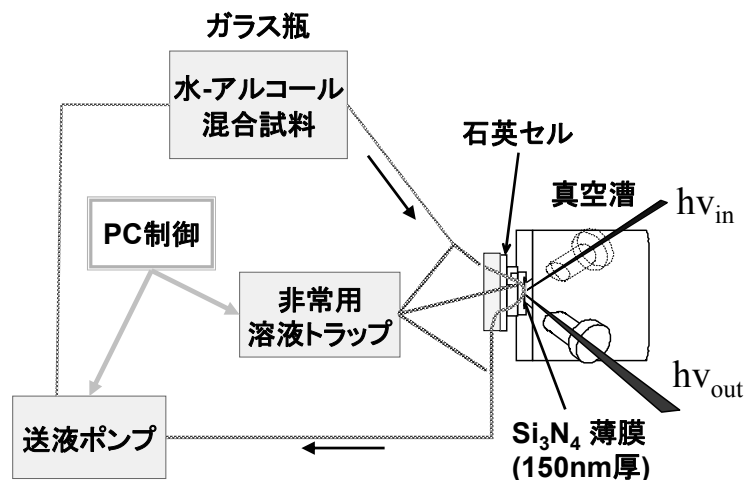


図1. 送液システム概念図

**【結果と考察】** 図2に純メタノール、純エタノール、純プロパノールの O1s 発光スペクトルを示す。励起エネルギーを吸収端の特徴的な構造に共鳴させた場合(a,b)と、スペクトル形状がほとんど変化しなくなる(c)で測定を行っている。1スペクトルの取得時間はおよそ1時間、エネルギー分解能は $E/\Delta E=1500$ である。右端の鋭いピークは弾性散乱である。529eV 付近より低エネルギー側が O2p 価電子からの発光である。純アルコールの発光は気相アルコール分子のそれ<sup>5</sup>と類似しているが、Kashtanov らによるDFT計算では、純メタノールでもリング状及び直線状のメタノール分子によるネットワークで実験結果が説明されている。<sup>2</sup>

図3にプロパノール 20%(v/v)溶液のO1s共鳴発光スペクトルと、水、アルコール100%試料から求められる計算上の 20%(v/v)溶液のO1s発光スペクトルの比較を示す。水の 3a<sub>1</sub> に相当する 524.5eV 付近の構造と、526.5eV 付近のピーク強度に明らかな変化が見られる。水の 3a<sub>1</sub> は水素結合に最も敏感な軌道である。一方 526.5eV 付近のピークは、水のO1s発光で見られる価電子トップのショルダー<sup>4</sup> の位置に対応している。このショルダーの起源は定まっていなが、水-アルコール混合で変化することから水素結合に敏感な状態であることが示唆される。水-エタノール混合については濃度依存性も測定しており、いずれの濃度でも水と純エタノールの和スペクトルとは一致しないことがわかった。今後電子状態計算との比較により、水-アルコール混合系で提唱されている構造モデルを検証してゆく予定である。

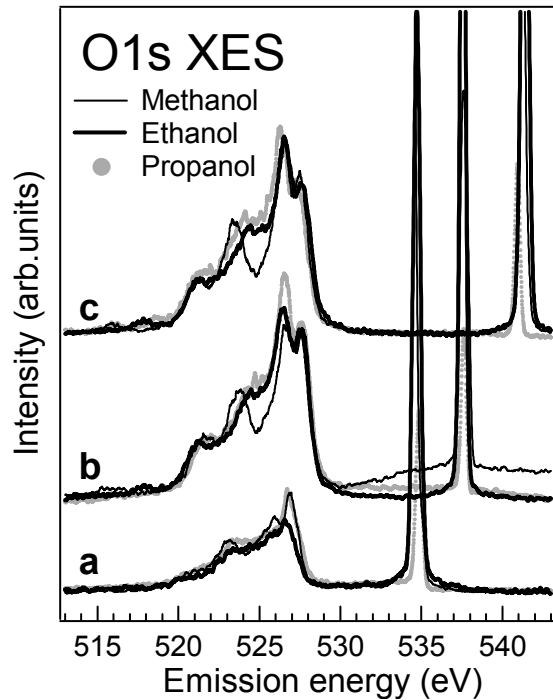


図2. 純アルコールのO1s発光

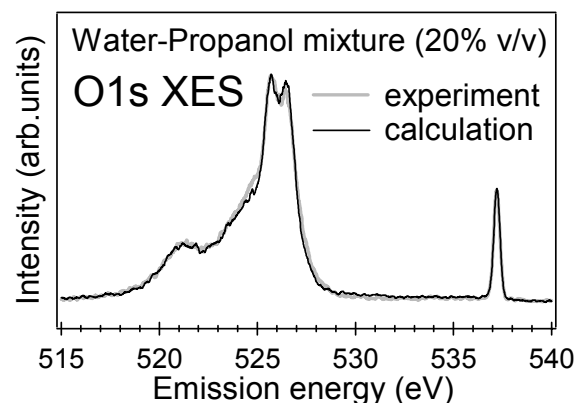


図3. 20%v/v水-プロパノール混合のO1s発光

<sup>1</sup> J.-H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, J. -E. Rubensson, C. S  the, H.   gren, H. Siegbahn, and J. Nordgren, Phys. Rev. Lett. **89**, 137402 (2002).

<sup>2</sup> S. Kashtanov, A. Augustsson, J.-E. Rubensson, J. Nordgren, H.   gren, J.-H. Guo and Y. Luo, Phys. Rev. B **71**, 104205 (2005).

<sup>3</sup> J.-H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, S. Kashtanov, J. -E. Rubensson, D. K. Shuh, H.   gren and J. Nordgren, Phys. Rev. Lett. **91**, 157401 (2003).

<sup>4</sup> 徳島高、原田慈久、宮嶋良治、辛埴、分子構造総合討論会 2005、3P191.

<sup>5</sup> J. -E. Rubensson, N. Wassdahl, R. Brammer and J. Nordgren, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **47**, 131 (1988).