

平成 22 年 6 月 11 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19750016

研究課題名 (和文) 電子構造で見る過冷却水・アモルファス氷の水素結合

研究課題名 (英文) Hydrogen bond network of supercooled water and amorphous ice studied by the electronic structure

研究代表者

原田 慈久 (HARADA YOSHIHISA)

東京大学・大学院工学系研究科・特任准教授

研究者番号：7033317

研究成果の概要 (和文)：低温域の水の電子状態を軟X線発光分光を用いて観測し、水素結合の切断に相当するピークが氷の領域でも一部残り、これが内殻正孔ダイナミクスによるものである可能性を示した。一方、アセトニトリル-水混合系においては、低温域で水混合のマイクロ不均一性が增大しても電子状態の変化は小さく、ゆらぎのサイズは軟X線発光で電子状態変化を捉える領域に比べて十分大きいことが示唆された。

研究成果の概要 (英文)：Electronic structure of low temperature liquid water was measured by soft X-ray emission spectroscopy. A shoulder peak that corresponds to breaking of hydrogen bond appeared even in the ice phase, which is probably originated from core-induced dynamics. Electronic structure of low temperature acetonitrile-water mixture exhibited little change with increase of microheterogeneity at low temperature, which implies difference in the size of density fluctuation and measurement region of soft X-ray emission.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 1,100,000 | 0       | 1,100,000 |
| 2008年度 | 800,000   | 240,000 | 1,040,000 |
| 2009年度 | 800,000   | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 2,700,000 | 480,000 | 3,180,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：①化学物理, ②光物性, ③放射線, X線, 粒子線

## 1. 研究開始当初の背景

約-50℃、1000気圧に存在する第二臨界点を境に、それより低温では圧力に応じて濃度の異なる2種類の局所構造を持った水が存在し、高温側でその区別が消滅するという「第二臨界点仮説」が提案され、その正当性の是非が様々な実験手段により検証されて

いる。常温の水では、氷の名残である低密度の4配位水と高密度の水が極めて短時間(~ps)に生成、消滅を繰り返していると言われていたが、低温域で見られる「2種類の水」との関係性はまだ明らかになっていない。

## 2. 研究の目的

本研究は、これらの水の特異性を理解するために、局所構造ではなく電子状態の立場から2種類の水の存在の有無と、存在する場合は臨界点仮説との関係について考察することを目的とする。

近年、軟X線発光分光を用いて、内殻正孔寿命を利用したフェムト秒のスナッチショットで液体の水の中に2種類の状態を捉えることに成功している。そこで軟X線発光分光を用いて、低温の純水及びアモルファス氷、結晶氷の電子状態を観測する。内殻分光による液体の電子状態へのアプローチはデータの蓄積が少なく、解釈が定まっていない部分もあるため、水そのものだけでなく、水の構造に摂動を加えた状態として、2液混合水溶液中の水の電子状態を観測し、水の異常物性と水和の電子状態の関係について考察する。これらの実験結果をストックホルム大・スタンフォード大との共同研究で内殻吸収・発光シミュレーションと比較することにより水の構造について考察する。

## 3. 研究の方法

過冷却水、結晶氷、アモルファス氷を同一の試料導入システムで生成し、軟X線発光測定を行う。試料導入システムは既存のビームライン(励起光側)及び軟X線発光分光器(発光側)と接続する既存の高真空槽と、試料を導入する試料槽に分離される。高真空槽と試料槽の間は容易に交換可能な $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜(~150nm厚)付プレートで仕切られる。

### (1) 過冷却水の導入方法

過冷却水は試料導入部より導入され、薄膜付プレート位置で照射され、試料回収部より排出される。コールドヘッド部はフローで導入する液体窒素またはエチレングリコールで全体が冷却され、ヒーター及び熱電対を用いて精密に温度調節される。2液混合水溶液も共通のマウントを用いる。

### (2) アモルファス氷の導入方法

アモルファス氷は素排気しながら、超音波加湿器で生成した純水の液滴を試料導入部に噴霧して生成する。アモルファス氷がきちんと生成しているかどうかは、当研究室で所有するファイバースコープ付反射型FTIRを用いて評価する。

### (3) 結晶氷の導入方法

結晶氷はアモルファス氷をアニールすることで得る。結晶性の事前評価もアモルファス氷と同様にFTIRを用いてオフラインで行う。

## 4. 研究成果

【水・過冷却水・結晶氷の軟X線発光分光】はじめに、0℃近傍の水の軟X線発光スペクトルを取得して、常温の水との違いを評価できるかどうかを検討した。照射の影響を避け

るために試料を送液すると、過冷却水条件では超純水を用いても-5℃に到達する前に凍ってしまい、この問題は解決策を見出すことができなかった。そのため、測定は0℃近傍に限定された。得られた軟X線発光スペクトルは常温の水よりも氷由来の孤立電子対ピーク( $1b_1'$ )強度が増加することを示し(図1)、これまで液体の水で議論してきた水の2成分の存在と各ピークの帰属に間違いがないことが裏付けられた。また、液体の水は低密度(氷)成分よりも高密度成分が多いことから、常温でも、低温域で見られる「2種類の水」がフェムト秒(~軟X線発光の観察時間)以上の寿命で確かに存在し、その比率は臨界曲線から示唆されるとおり高密度成分が支配的で、温度によってわずかに変化するという描像を得た。

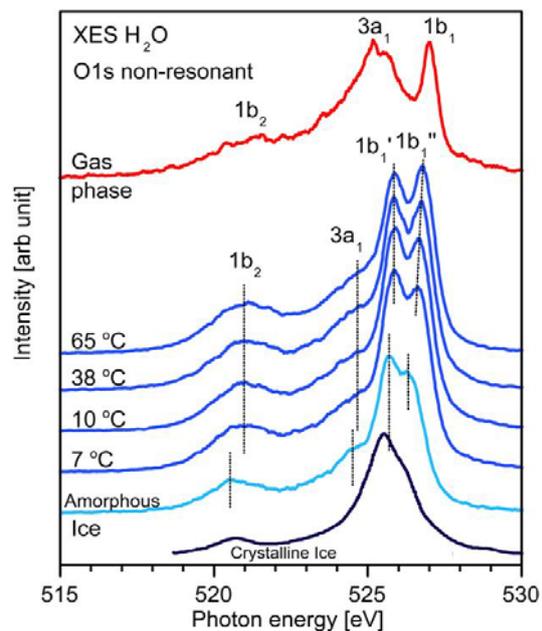


図1. 低温から高温までの軽水の軟X線発光スペクトル

一方で、結晶氷でも一部に水素結合の切断に相当すると解釈した信号が見られることがわかった。FTIRスペクトルではきれいな結晶氷の信号が得られることから、これは当初、照射による表面近傍のラジカル生成に起因すると考えられたが、実験上はアモルファス氷の残量が異なると考えられるどの条件で氷を生成しても軟X線発光に含まれるこの成分の量が変化しないため、ラジカル生成やアモルファス氷に由来するものではないと判断し、計算機シミュレーションとの比較に委ねた。その結果、内殻正孔を生成したことによる内殻正孔寿命内の水素原子の動きがスペクトル形状を歪め、ショルダーを作る可能性があることがわかった。これは、氷の内殻発光スペクトルの帰属を難しくするものであるが、図2に示すように、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HDO}$ 、 $\text{D}_2\text{O}$ の測定で、動く原子の重さを順に変えて比較

することにより、ダイナミクスの寄与がどこに現れるかを見極めることが可能となった。また、HDO のスペクトルは軽水と重水の混合比通りの足し算となることから、重水素置換効果によって分子の対称性が  $C_{2v}$  から崩れても、電子状態にはほとんど影響しないことがわかった。

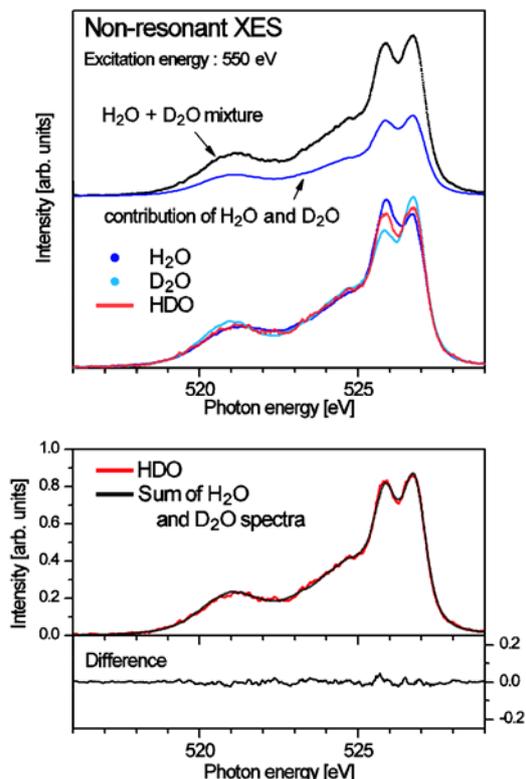


図 2. H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O の軟 X 線発光スペクトル比較

## 【2 液混合系の軟 X 線発光分光】

申請書に記載した水-アルコール混合系の測定では、水とアルコールの両方に含まれる酸素を見分ける手間がかかるため、水-アセトニトリル系の測定に切り替えて、1 相から 2 相に分離する相転移点（アセトニトリルモル分率 0.38,  $T_c = 272$  K）直上での温度変化による軟 X 線発光スペクトルの変化を追いかける実験を行った。

まず、低温側で  $\pm 0.5$  K 以内の精密温調ができるように断熱強化などの改良を施し、水-アセトニトリル混合系の温度依存性を精密に測定した。結果を図 3 に示す。最も濃度揺らぎが大きいモル分率  $X_{an} = 0.38$  でも、温度による軟 X 線発光スペクトルの変化は純水のそれと同程度であることから、軟 X 線発光は濃度揺らぎに対して極めて鈍感であることが示唆された。これは本質的に、272 K の相転移点に向かってミクロ不均一性が増大してゆく効果があったとしても、様々なドメインサイズの混合状態となると、局所的なプローブである軟 X 線発光分光では違いが見られないことを表していると考えられる。

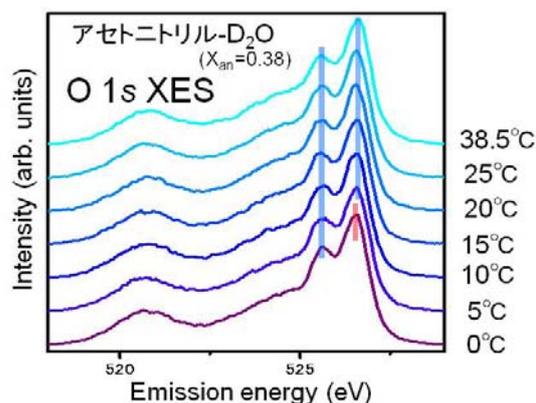


図 3. Acetonitril-D<sub>2</sub>O 混合 ( $X_{an}=0.38$ ) の軟 X 線発光スペクトルの温度依存性

一方で、常温でアセトニトリル濃度を振った場合の軟 X 線発光スペクトルの変化は極めて大きかった。特に、アセトニトリル濃度が非常に高いところでは、水分子がアセトニトリル中で孤立することによりガス状のスペクトルに近づくことがわかった。この系についても H<sub>2</sub>O と D<sub>2</sub>O の比較を行い、内殻正孔寿命内の水素原子の動きがスペクトル形状を大きく変えることを確認した。

これらの結果から、軟 X 線発光スペクトルは水-アセトニトリル間の弱い水素結合の存在する割合（モル分率）には敏感で、モル分率が一定である限り、その中で濃度が揺らいでも変化しないということがわかった。これはゆらぎのサイズが軟 X 線発光で電子状態変化を捉える領域に比べて十分大きいためであると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 5 件）

① T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin, High Resolution X-ray Emission Spectroscopy of Liquid Water: the Observation of Two Structural Motifs, Chemical Physics Letters, 査読有, vol.460, 387-400 (2008).

② L.G.M. Pettersson, T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, S. Shin, A. Nilsson, Comment on "Isotope and temperature effects in liquid water probed by x-ray absorption and resonant x-ray emission spectroscopy", Physical Review Letters, 査読有, vol.100, 249801 (2008).

③ 徳島高、原田慈久、辛埴、液体や溶液の価電子状態を元素選択的に観る：Spring-8 軟 X 線ビームライン BL17SU における軟 X 線発光実験、

日本物理学会誌 (Butsuri)、査読有、vol.63、852-857 (2009).

④K.Kanai, T.Nishi, T.Iwatani, Y.Ouchi, K.Seki, Y.Harada, S.Shin, Anomalous electronic structure of ionic liquids determined by soft x-ray emission spectroscopy: Contributions from the cations and anions to the occupied electronic structure, Journal of Physical Chemistry, 査読有, vol.129, 224507 (2008).

⑤C. Huang, K.T. Wikfeldt, T. Tokushima, D. Nordlund, Y. Harada, U. Bergmann, M. Niebuhr, T.M. Weiss, Y. Horikawa, M. Leemaa, M.P. Ljungberg, O. Takahashi, A. Lenz, L. Ojamae, A.P. Lyubartsev, S. Shin, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, The inhomogeneous structure of water at ambient conditions, Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS), 査読有, vol.106, 15214-15218, (2009).

[学会発表] (計 13 件)

①原田慈久、徳島高、堀川裕加、仙波泰徳、大橋治彦、M.Odelius, LGM.Pettersson、A.Nilsson、尾嶋正治、辛埴、軟 X 線発光分光法による溶液の電子状態の解明、第 27 回表面科学講演大会、2007.11.1、東京大学生産技術研究所

②原田慈久、徳島高、堀川裕加、平谷篤也、尾嶋正治、辛埴、アセトニトリル水溶液中の水の電子状態、第 21 回日本放射光学会年会、2008.1.13、立命館大学びわこ草津キャンパス

③原田慈久、徳島高、堀川裕加、高橋修、新井秀実、高田恭孝、仙波泰徳、大橋治彦、Michael Odelius, Lars Pettersson, Anders Nilsson, 尾嶋正治、辛埴、軟 X 線発光分光法による溶液の電子状態の解明と構造モデルの構築、電気化学会第 75 回大会、2008.3.31、山梨大学

④Y. Harada, H. Arai, T. Tokushima, Y. Horikawa, S. Shin, Electronic Structure of Water in Acetonitrile-Water Mixtures, Gordon research conferences (water & aqueous solutions), 2008.7.30, New Hampshire, USA

⑤新井秀実、原田慈久、徳島高、小林正起、堀川裕加、高田恭孝、辛埴、アセトニトリル水溶液中における水の構造変化、第 2 回分子科学討論会 2008 福岡、2008.9.25、福岡

⑥原田慈久、徳島高、辛埴、水・水溶液の構

造と電子状態：2 状態モデルへの回帰、第 44 回 X 線分析討論会、2008.10.18、東京

⑦徳島高、堀川裕加、新井秀実、原田慈久、高田恭孝、辛埴、軟 X 線発光分光を用いた液体の電子状態の研究、第 1 回界面科学研究会、2008.12.19、岡山

⑧新井秀実、原田慈久、徳島高、小林正起、堀川裕加、高田恭孝、辛埴、アセトニトリル水溶液中の水の構造変化、日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2009.1.11、東京

⑨原田慈久、徳島高、堀川裕加、辛埴、SPRING-8 における溶液系の軟 X 線発光実験、PF 研究会、2009.1.13、茨城

⑩原田慈久、X 線発光分光の新展開 日本の現状と海外の動向、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009.9.25、熊本大学

⑪Y. Harada, M. Kobayashi, H. Niwa, M. Oshima, Y. Senba, H. Ohashi, T. Tokushima, Y. Horikawa, S. Shin, Ultra-high Resolution Soft X-Ray Emission Spectrometer for in-situ Experiments, ICES-11, 2009.10.7、奈良県新公会堂

⑫Y. Harada, H. Arai, K.Sadakane, Y. Horikawa, T. Tokushima, S. Senba, H. Ohashi, Y. Takata, S. Shin, X-ray emission and neutron diffraction study of acetonitrile-water mixtures, The 11th ISSP International Symposium on "Hydrogen and Water in Condensed Matter Physics", 2009.10.14、千葉生命の森リゾート

⑬Y. Harada(invited)、Picture of Water Challenged by Synchrotron X-ray Experiments, WINPTech 2009、2009.12.2、神戸大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

原田 慈久 (HARADA YOSHIHISA)  
東京大学・大学院工学系研究科・  
特任准教授  
研究者番号：70333317