

令和 3 年 5 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K20598

研究課題名（和文）軟X線発光分光用の温度可変溶液セルの開発と水の構造解析への展開

研究課題名（英文）Development of a temperature-controlled liquid cell for soft X-ray emission spectroscopy and its application to the structural analysis of water

研究代表者

山添 康介（Yamazoe, Kosuke）

東京大学・物性研究所・特任研究員

研究者番号：70815761

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、温度制御機構を備えた軟X線発光分光用の溶液セルを開発し、 $-30 \sim 80$ の範囲で任意の温度に試料温度を制御することが可能になった。さらに湿度制御機能と組み合わせた利用も可能になった。開発した温度可変溶液セルを用いて、液体のエタノールの局所構造の変化を観測した。また温度応答性高分子が水中で相転移する過程で、高分子と水との水素結合状態変化も観測した。今回温度制御機構を付与することで軟X線発光分光による水や高分子の構造解析技術の実用性を向上することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子や溶液の温度相転移は、化学および技術の分野で大切な情報であるにもかかわらず、その構造に関しては十分に理解されていません。本研究で開発した技術により、溶液や高分子の構造変化を明らかにできれば、高分子の性質を（物質を構成する）電子の状態から理解することができ、それをより上手く制御することができる。これにより、吸着・脱着、親水性、凝集などの様々な溶液物性や機能を最適にコントロールする技術の開発につながるだけでなく、例えばたんぱく質の異常凝集の起源解明など、社会や医療の発展にも貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have developed a liquid cell for soft X-ray emission spectroscopy with a temperature control system, which enables us to control the sample temperature to any desired temperature in the range of $-30 \sim 80$. The cell can be used in combination with a humidity control function. Using the developed temperature-controlled liquid cell, we observed the temperature dependence of the change in the local structure of liquid ethanol. We also observed the change in the hydrogen bonding state between the polymer and water during the phase transition of the temperature-responsive polymer in water. This study has improved the practicality of soft X-ray emission spectroscopy for the structural analysis of water and polymers by adding a temperature control system.

研究分野：軟X線発光分光

キーワード：軟X線発光分光 溶液セル 水の構造 水素結合

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

物質中の電子は物性を決める重要な構成要素であり、固体の物質では電子状態に関する研究が広く行われている。また、液体においてもその物性は電子状態と関係すると考えられる。しかし、長年にわたって物質の電子状態の観測手法は真空中にて行われてきたため、液体の分野への展開は限定的であった。その中で近年、実験技術や放射光施設の進展によって「真空隔離窓を用いた溶液セル」を利用し、大気圧環境下の液体の電子状態観測が行われている。軟X線発光分光はH₂O等の軽元素の電子状態を観測するための強力なツールである。軟X線発光分光では、水の水素結合に関係する水分子の酸素の電子状態を観測しており水の水素結合の形成や切断などミクロな水の構造情報が得られる。しかし、本測定方法の動作環境の多くは室温に限られてきたため、低温から高温(-30°C~80°C)まで広範囲にカバーする温度可変溶液セルを開発し、温度による液体の構造変化や温度による溶液の相転移現象などを観測する手法の開発がいま求められている。

2. 研究の目的

本研究では低温から高温(-30°C~80°C)まで広範囲にカバーする軟X線発光分光用の温度可変溶液セルを開発することを目的とする。本技術により液体の構造の温度依存性や水中で温度相転移する物質の電子状態変化などの計測を可能にする。また、その実用性を実証するためにも応用実験に取り組む。

3. 研究の方法

軟X線発光分光では、軟X線を取り扱う真空領域と測定試料を取り扱う大気圧領域を厚さ150nmの真空隔離窓SiCもしくはSiNを用いて仕切る。入射軟X線はSiC越しに液体試料に当たり、発光軟X線はSiCを透過し、検出器に入る。SiC窓材の表面に試料を直に流し、軟X線発光分光計測を行う。図1に示したのは、温度可変溶液セルシステムの概要図である。チラー(julabo FP50HE, ±0.01°C)から温度制御された冷熱媒体を溶液セル内に設けられた流路に送り込み循環することで、溶液セル内の液体が所望の温度になるように設計した。試料温度は白金抵抗体(Pt100Ω)を用いて測定する。溶液セルの温度は-30°C~80°Cの範囲で±0.3°Cで制御することができた。この温度可変溶液セルを用いて、いくつかの溶液の電子状態を測定し、その性能を確認する。

4. 研究成果

(1) 液体のエタノールの局所構造の温度依存性
図2に液体のエタノールの軟X線発光スペクトルの温度依存性を示す。液体のエタノールの水素結合構造が温度とどのような関係にあるかを明らかにするために、軟X線発光測定を行った。図2は温度の上昇に伴いピークAが減少し、ややピークBが増加していることを示している。これは理論の先行研究において、エタノールの分子間の距離が離れるとBのピークの強度が増加し、ピークAの強度が減少すると報告されており、一致している[1]。したがって、液体のエタノールでは、温度の上昇とともにエタノール分子の距離が離れることが示唆された。こ

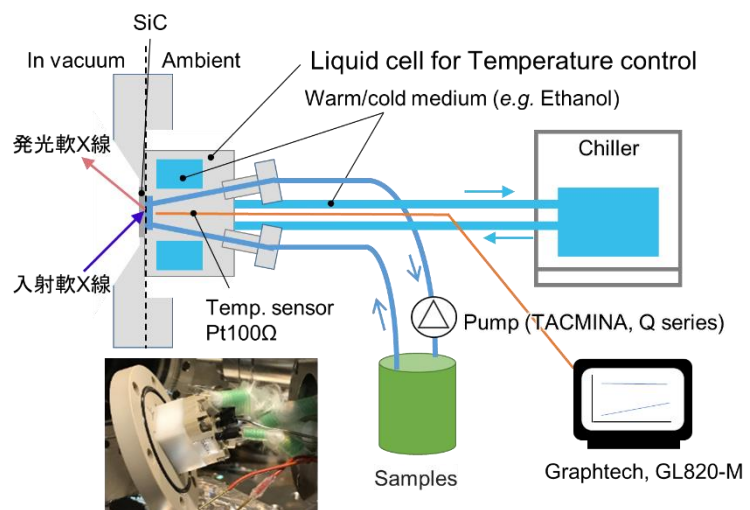


図1. 温度可変溶液セルの概要図

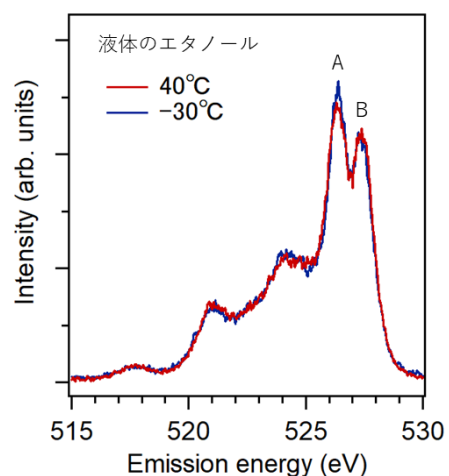


図2. 液体のエタノールの軟X線発光スペクトルの温度依存性

のように -30°C という低温においても液体のエタノールの軟 X 線発光計測が出来ており、温度可変溶液セルが十分機能していることがうかがえる。さらに温度依存性に関する理論計算を行うことで、水素結合状態の温度による変化を詳細に議論することができるだろう。

(2) 温度応答性高分子の相転移過程の観測

外部刺激に応答する高分子は、高分子の構造や物性を外部環境に応じて制御できることから、機能性材料への応用などが期待されている。今回温度応答性高分子ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)水溶液(PNIPAM、図3)を用い、温度誘起の相転移に伴う、水中高分子の電子状態変化を軟 X 線吸収・発光分光法を用いてその場観測した。図3(a)は、PNIPAM 水溶液の軟 X 線吸収スペクトルの温度依存性を示しており、532 eV 付近のピークは、C=O 二重結合の酸素の吸収である。温度の上昇に伴い、532.4 eV のピークとは位置の異なる 531.5 eV のピークが現れている。C=O 二重結合の起源を詳細に調べるために、共鳴軟 X 線発光分光法を行った。図3

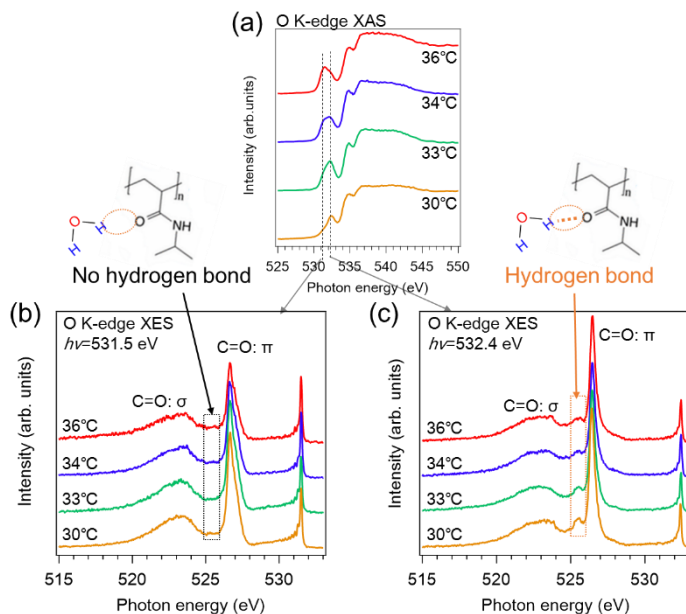


図3. (a) PNIPAM 水溶液の軟 X 線吸収スペクトルの温度依存性。(b)(c)それぞれ共鳴軟 X 線発光スペクトルの温度依存性。パネル(c)の上には、水と PNIPAM の間の水素結合が示されている。

(b) は、励起 X 線エネルギーを 531.5 eV としたときの共鳴軟 X 線発光スペクトルの温度依存性を示している。一方、532.4 eV の励起エネルギーで測定した共鳴軟 X 線発光スペクトルでは、上記の 2 つのピークに加えて、もう 1 つのピークが観測された (図3 (c))。この新たなピークは、温度の上昇とともに減少しており、水分子と PNIPAM の間に水素結合が形成されたことに関係していると考えられる。この結果は、温度の上昇に伴って水と高分子の水素結合が切れるプロセスを直接その場観察したことを示している。

<引用文献>

- [1] O. Takahashi et al., The Journal of Physical Chemistry B 121 11163 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山添康介
2. 発表標題 軟X線発光分光でみた高分子ブラシ中の水の電子状態
3. 学会等名 応用物理学会の量子ビームによる表面界面の光機能探究研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 倉橋直也、山添康介、宝田唯以、陸川政弘、原田慈久
2. 発表標題 高分子電解質膜中の水分子の軟 X 線発光分光
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池本夕佳、原田慈久、田中賢、村上大樹、西村慎之介、倉橋直也、森脇太郎、山添康介、鷺津仁志、石井良樹、鳥居肇
2. 発表標題 加湿赤外顕微分光による高分子材料の解析
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ralph Ugalino, Kosuke Yamazoe, Jun Miyawaki, Yuka Kosegawa, Yoshihisa Harada
2. 発表標題 Electronic signature of the breathing transition in the metal-organic framework MIL53(Al) by oxygen K edge resonant inelastic x-ray scattering (RIXS)
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山添康介、Ugalino Ralph、宮脇淳、高橋修、原田慈久
2. 発表標題 温度応答性高分子の相転移過程における水和構造変化の観測
3. 学会等名 第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ugalino Ralph、山添康介、宮脇淳、小瀬川友香、渡邊隆甫、原田慈久
2. 発表標題 Electronic signature of the breathing transition in the metal-organic framework M11-53(Al) by resonant inelastic x-ray scattering (RIXS)
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山添康介、Ugalino Ralph、宮脇淳、高橋修、原田慈久
2. 発表標題 応答性高分子のcoil-globule転移に関する脱水和過程の観測
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 赤田圭史、山添康介、宮脇淳、前田利菜、伊藤耕三、原田慈久
2. 発表標題 軟X線発光分光による架橋ポリロタキサン界面水の電子状態解析
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ugalino Ralph、山添康介、宮脇淳、小瀬川友香、渡邊隆甫、原田慈久
2. 発表標題 Monitoring breathing of the metal-organic framework MIL-53(Al) by O1s XAS and XES
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ralph Ugalino, Kosuke Yamazoe, Jun Miyawaki, Yuka Kosegawa, Yoshihisa Harada
2. 発表標題 Electronic signature of the breathing transition in MIL-53(Al) by resonant inelastic x-ray scattering (RIXS)
3. 学会等名 Faraday Discussion Meeting (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山添康介、Ugalino Ralph、宮脇淳、高橋修、原田慈久
2. 発表標題 感温性高分子の温度相転移に関する脱水和過程の観測
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryusuke Watanabe, Takeshi Sakamoto, Kosuke Yamazoe, Jun Miyawaki, Takashi Kato, Yoshihisa Harada
2. 発表標題 Transport mechanism of sub-nanoporous liquid-crystalline membranes based on the hydrogen-bonded structures of water
3. 学会等名 16th Pacific Polymer Conference (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 13. Kosuke Yamazoe, Ralph Ugalino, Jun Miyawaki, Osamu Takahashi, Yoshihisa Harada
2. 発表標題 Observation of dehydration process related to temperature phase transition of thermosensitive polymer
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------