

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20553

研究課題名(和文)電子構造でみる水和圏の水素結合ネットワーク

研究課題名(英文) Hydrogen bonding network in the hydration system revealed by electronic structures

研究代表者

木内 久雄 (Kiuchi, Hisao)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：50818557

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：系統的な水和構造変化を与える4級アルキルアンモニウムイオン水溶液に対して、イオン周りの水和による水素結合ネットワークの変調を明らかにするために、0.1s軟X線発光分光を用いた分析を行った。その結果、アルキル側鎖が伸びるに連れて水の水素結合状態が段階的に変化し、水分子の水素結合ネットワークの変化がカチオンサイズにより異なることがわかった。軟X線発光分光法は他の手法と比較して水素結合ネットワークの変化を鋭敏に捉えられることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質が水に溶ける時には静電気力や水素結合を介した水和構造を構築するため、溶液の性質は溶質そのものの特性に加えて、どのような水和構造を形成するかで大きく異なる。触媒や蓄電池材料においても水は考慮すべき必要不可欠なものであったが、溶質に対する水和・溶媒和構造は十分に理解されていない。本研究で、軟X線発光分光法は水素結合ネットワークの変化を敏感に捉え、水溶液の性質を電子状態から理解することができることがわかった。今後、様々な空間中に偏在する水に適用していくことで、水素結合が誘起する材料の物性や機能を明らかにしていくことが期待される。

研究成果の概要(英文)：0.1s soft X-ray emission spectroscopy was used to reveal the modulation of the hydrogen bonding network by the hydration around ions. Aqueous solutions of quaternary alkylammonium ions were used as a model material to systematically change the hydration structure change.

The hydrogen bonding state of water changes stepwise as the alkyl side chains are elongated, and the modulation of the hydrogen bonding network of water molecules varies with cation size. Soft X-ray emission spectroscopy was found to be more sensitive to the changes in the hydrogen-bonding network than other techniques.

研究分野：分析化学

キーワード：水素結合 軟X線発光分光 疎水性水和 イオン性水和

### 1. 研究開始当初の背景

溶媒和は、溶質が電離して生じたイオンと溶媒分子とが、静電気力や水素結合などに結びつき取り囲むことで溶質が溶媒中に拡散する現象のことであり、溶媒が水である場合、特に水和という。この水和状態により水溶液の性質を大きく変えることができ、例えば、蓄電池分野では溶質を非常に高濃度にして均一な水和を抑制することで、水の電位窓を超える蓄電池動作を可能とする新しい原理の電解液が近年実用化されてきた。また、水分離膜では穴サイズ以外でイオン選択性を向上させる際に、分離膜の表面官能基を変えて、選択的に透過させたいイオン周りの水和構造と近い水素結合状態を実現することで高い選択性を発現できることがわかってきた。

イオンの大小や水和の種類によって水素結合ネットワークの形成にも影響を与えることが古くから知られているが、直接水素結合に関わる電子状態を選択的に抽出できる手法は多くない。その中で、近年発達してきた O 1s 軟 X 線発光分光法 (XES) は有力なツールである。この手法自体が高輝度な放射光が必須であり、且つ、軟 X 線領域では X 線脱出長が大気環境下では μm オーダーとなるため、水溶液の分析と相性が悪い。近年、SiN・SiC 薄膜を介して真空と大気を隔離する技術開発や、真空中で液体ジェットを安定動作させる技術開発が進み、急速に溶液系への適用が進んできた。O 1s XES は O 1s の内殻電子を選択励起し、水素結合に関与する O 2p 価電子帯付近からの電子緩和で発生する X 線を分析する手法である。分子状 H<sub>2</sub>O では 1b<sub>1</sub> 軌道は 1 つのピークとなるが、液体状態では 1b<sub>1</sub>' と 1b<sub>1</sub>" の 2 つのピークに分離し、それぞれ四面体配位水素結合と歪んだ水素結合に帰属され、水素結合状態を敏感に反映してピーク位置が変化する。しかし、様々な水和構造により変調される水素結合ネットワークと電子状態変化を合わせて観測・理論計算した例は少ない。そのため、系統的な分析と理論計算を合わせた解釈を提案することで、微視的な電子状態変化から微視的な水和構造及び巨視的な物質機能へアプローチできる基盤ツールとなりえると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、系統的な水和構造変化を与える系において O 1s XES スペクトルの取得及び理論計算を組み合わせた解析を行い、水和による水素結合ネットワークの変調を可視化することを目指す。図 1 に示すように 4 級アルキルアンモニウムイオンは、中央に位置する N<sup>+</sup>イオンによる水溶性と長い疎水基 (アルキル) 基による脂溶性を併せ持ち、疎水基の周りの水は疎水基と直接水和せず、疎水性相互作用により「疎水性水和」と呼ばれる特異な水素結合ネットワークを形成する。疎水基の長さを変えることにより、イオン性水和と疎水性水和の影響を系統的に変えつつ、水素結合ネットワークを大幅に変えることができる系である。

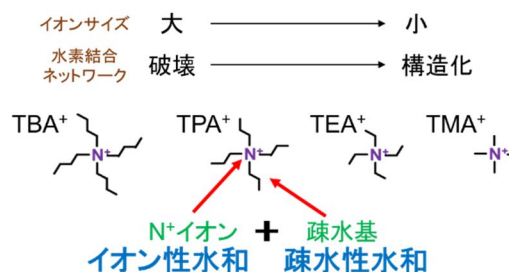


図 1. 4 級アルキルアンモニウムイオンの特性とその水和構造.

### 3. 研究の方法

軟 X 線発光分光測定は、SPring-8 BL07LSU HORNET ステーションにて室温で行った。溶液の軟 X 線発光分光測定を実現するために、厚さ 150 nm の SiC 薄膜を用いて、軟 X 線が通る真空領域と溶液が存在する大気圧領域を隔離した。測定試料は、4 級アルキルアンモニウムカチオンと Br<sup>-</sup> アニオンの 1 M 水溶液 (TAA<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>) 及び濃度を変えたヒドロキシルアニオン水溶液 (TAA<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>) を用いた。アルキル鎖長はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基と 1 つずつ変えた。

1 M の水溶液の TAA<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>系では、NH<sub>4</sub>Br (ph:4.5)を除いて、アルキル鎖長を変えた場合でも ph: 5.8 ~ 6.5 以内の弱酸で ph: 7 に近く、大量の H<sup>+</sup>や OH<sup>-</sup>がスペクトル変化に影響を及ぼさないため、測定試料の 1 つとした。一方、TAA<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>は 80 mM 程度の低濃度でも ph: 13.3 と高アルカリ性を示す。

### 4. 研究成果

図 2 (a) に 1 M の TAA<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>水溶液の O 1s 軟 X 線発光スペクトルを示す。水のみスペクトルから TAA の炭素鎖が 1 つずつ増えるにつれて、スペクトル強度の減少が見られた。TAA は窒素と炭素と水素のみしか含まないため、O 1s 軟 X 線発光スペクトルは純粋に水の酸素分子のみの電子状態を反映している。今回見られた強度減少は、アルキル側鎖が長くなるにつれて、空間的に占める水の酸素分子の割合が減少することに起因している。

水和水の電子状態変化に注目するために、ピーク面積で規格化したスペクトル及びアルキル鎖の長さを1つずつ変えた際の差分スペクトルを図2(b)、(c)に示す。液体の水に特有な $1b_1'$ と $1b_1''$ の2つのピークが観測され、TAAの種類を変えると両者のピーク強度比が変化する。 $H_2O$ に $NH_4Br$ を溶かすと、イオン性水和の影響で $1b_1''$ のピーク強度比が高くなり、 $N^+$ 周りにメチル基がつくと $1b_1'$ のピーク強度比が増大し、水素結合の構造化をわずかながら促すことがわかった。しかし、メチル基からエチル基へと炭素鎖を1つ増やしても、水への影響はほとんど変わらない、もしくは、 $1b_1'$ のピーク強度がわずかに減少して、水素結合ネットワークを破壊しているように見える。さらに、ペンチル基、ブチル基と炭素鎖を増やすことで $1b_1'$ のピーク強度比の減少は顕著となり、特に炭素鎖が3つから4つのブチル基になった場合、 $1b_1'$ と $1b_1''$ の2つのピーク強度比のみならず、スペクトル全体が大きく変化をうけている。この結果は、アルキル基が長くなるにつれていわゆる疎水性水和が生じ構造化した水分子が形成されるという描像とは異なり、水分子の水素結合ネットワークの変化がカチオンサイズにより異なるという説を支持している[1,2]。

スペクトル変化の傾向の中点はエチル基とプロピル基の間にある点は、軟X線吸収分光(XAS)を用いた先行研究[1]と変わらないが、エチル基とメチル基で変化量が非常に少なく、ブチル基で変化量が増大する点に関しては大きく異なる。これはXASで計測する非占有準位が、XESで計測する占有準位よりも空間的に大きく広がっている点が影響していると考えられ、ブチル基によりもたらされた疎水性水和による水分子周りのローカルな構造変化をXESが顕著に捉えていることがわかった。

TAA+OH<sup>-</sup>水溶液に関しても同様の実験を行い、ペンチル基とブチル基に関してはそれぞれ2 mMと0.3 mMと非常に低い濃度から $1b_1'$ のピーク強度比が減少するとともにスペクトル全体強度の急激な減少が見られ、大気と真空を隔離するSiC薄膜近傍に高濃度化していることが予想される結果が得られた。一方、メチル基及びエチル基では80 mMを超えても顕著なスペクトル強度減少は観測されなかったが、濃度が200 mMの時点で $1b_1'$ のピーク強度比が増大し、濃度が増えるに伴って顕著に強度が増大していく様子が見られた。これは濃度増大に伴ってpHの上昇によるヒドロキシルイオンの増大の影響が大きく、TAA周りの水和状態の変化に重畳していると予想され、ペンチル基及びブチル基の場合でも濃度上昇とともに $1b_1'$ の強度比が増大した。そのような場合であっても、TAA+Br<sup>-</sup>のときと同様にペンチル基以上の炭素鎖長で水和状態が大きく変化し、水が構造化している様子が観測された。

また、水の中に塩を溶かすアプローチとは異なる方法として、用意したケースの中に水を閉じ込めることで水自体の変化を調べることが行われた。水を入れる空間としてフラーレンを用いて、疎水環境に囲まれた空間を作り出すことで、水分子の水素結合が弱くなることがわかった。以上の実験結果より、疎水性水和が水の水素結合状態を大きく変えることが軟X線発光分光で明確に観測できることがわかった。

#### 参考文献

- [1] N. Huang *et al.*, *J. Chem. Phys.* **136**, 074507 (2012).  
 [2] D. Bhowmik *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13447 (2014).

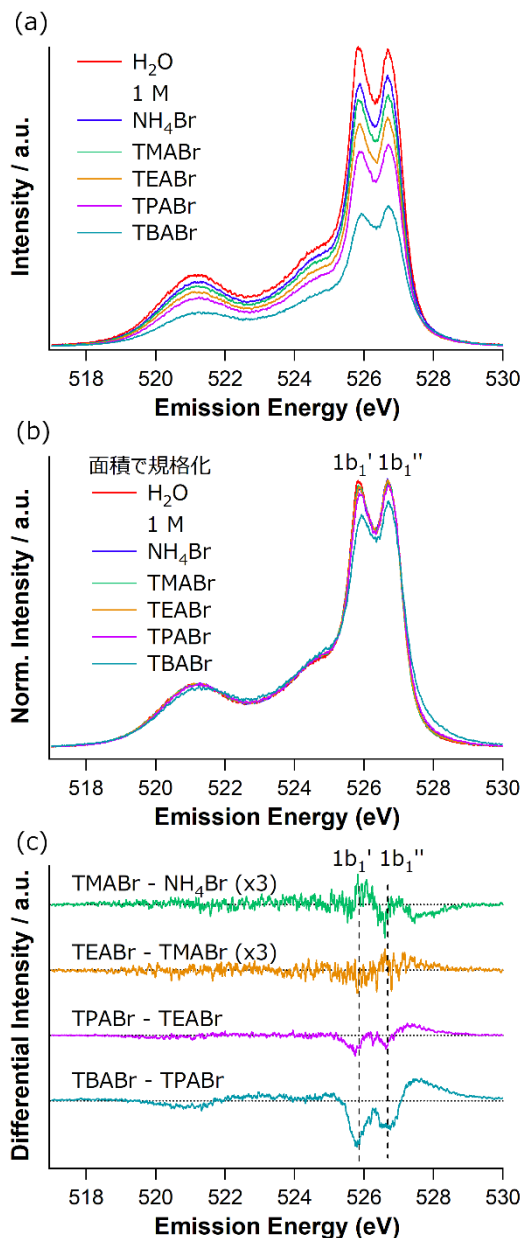


図2. 1 M TAA+Br水溶液のO 1s軟X線発光スペクトル。(a) 積算時間規格化、(b) ピーク面積規格化、(c) アルキル鎖の長さを1つずつ変えた際の差分スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hisao Kiuchi, Yoshifumi Hashikawa, Osamu Takahashi, Naoya Kurahashi, Yasujiro Murata, Kiyohsi Ueda and Yoshihisa Harada
2. 発表標題 Electronic Structures of a Confined Water Molecule inside C60 Revealed by Soft X-ray Absorption and Emission Spectroscopy
3. 学会等名 International Workshop on Photoionization (IWP) Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS) (IWP-RIXS 2022) (国際学会) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木内久雄、橋川祥史、高橋修、倉橋直也、村田靖次郎、上田潔、原田慈久
2. 発表標題 軟X線吸収・発光分光を用いたフラーレン閉じ込め単一水分子の電子状態解析
3. 学会等名 第36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 2023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
---------	---------