

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：15501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：25871131

研究課題名(和文) 軟X線分光による微小空間中の水の電子状態研究

研究課題名(英文) Soft X-ray emission spectroscopy of nanoconfined water

研究代表者

貞包 裕加(堀川)(Horikawa, Yuka)

山口大学・理工学研究科・助教

研究者番号：10589039

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：水の水素結合状態に敏感な軟X線発光分光法を用い、微小空間に閉じ込められた水の水素結合状態の観測を行った。その結果、細胞膜のモデルに近い逆ミセル中に閉じ込められた水は、直径2nm程度までそのサイズを小さくすると水分子間の水素結合の強い成分(氷の結晶に近いIce-like構造)のピーク強度が減少する様子が観測された。これは室温においてもナノメートルサイズの空間に閉じ込められた水は水分子間の結合力が弱まっていることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the hydrogen bonding states of nano-confined water by using Soft X-ray emission spectroscopy. It is known that XES spectrum of water shows a split of the lone-pair (1b1) peak which has been interpreted as arising from structures with distorted hydrogen bonds (1b1'') and from tetrahedrally hydrogen-bonded structures (1b1'). We found the relative population of 1b1' peak decreased along with a decrease of the micelle size, that is, the hydrogen bonding of water molecules confined in the reverse micelle becomes weaker than that of bulk water when a diameter of the reverse micelle is around 2 nm.

研究分野：軟X線分光

キーワード：軟X線発光分光 逆ミセル 多層膜 ナノ空間中の水 水素結合

1. 研究開始当初の背景

レントゲン写真などに使われる、どんな物質に対しても透過率の高い硬X線とは対照的に、エネルギーの低い軟X線は物質との相互作用が強く、特定のエネルギーの軟X線を照射すると特定の元素が励起されるという大きな特徴を持つ。この特徴を利用した元素分析や特定の元素周りの電子状態研究などが気体分子や固体試料については古くから行われてきたが、物質との相互作用が強い故に真空中でしか伝搬しない軟X線を用いた測定では、試料を真空チャンバー中に置かなければならず、その技術的な困難さから液体分子の研究は行われていなかった。しかし近年の軟X線が透過できる薄膜の開発により、これを窓材として用いることで大気圧下の液体分子の電子状態測定が可能になり、水を始めとする様々な溶液中の分子の電子状態研究が進められた。様々な物質を調べていく中で、溶液中の分子は常に周りとの相互作用があるため分子軌道もぐちゃぐちゃに乱されていて解析が困難だろうという周りの予想を裏切り、溶液中に溶けた酢酸や炭酸の電子状態(発光スペクトル形状)はおおかた孤立分子の電子状態で説明できるという結果であったのに対し、水分子の発光スペクトルは単純な分子軌道で説明できない分裂を示した(図1○と●)。このピークの由来を調べるため水の温度変化測定を行ったところ、低温の水では○が高いのに対し、高温の水では●が高くなることが分かった。また水蒸気のスペクトル(一番上)では●だけが残り、氷のスペクトル(一番下)では○だけが残ることから、液体の水で観測される2つの状態を○: ice-like 成分(1つの水分子の周りに正四面体構造で水が4配位したもの)、●: distorted 成分(ice-like 構造が崩れた水分子間の水素結合強度が弱まったもの)と帰属した。この他にもこのモデルの検証として、有機溶媒で薄めた水の発光スペクトル測定を行った。Ice-like 構造は1つの水に4配位の構造のため最小単位でも5つの水が必要となり、有機溶媒で薄め水分子同士を引き離していくと○は出なくなると予想されるが、実際に水が薄い領域では○ピークが消える様子が観測された。

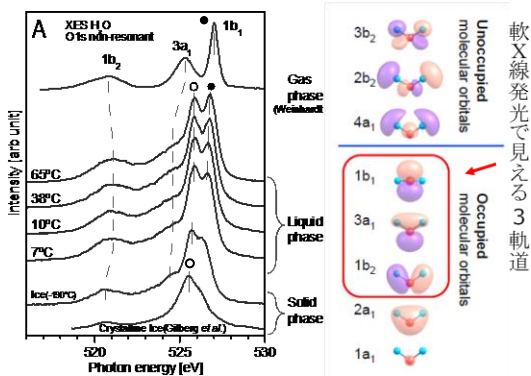


図1 水の発光スペクトル

2. 研究の目的

これまでの結果から、軟X線発光分光で観測される水の2つのピークは水素結合状態に非常に敏感であることが示された。そこでこの2つのピーク強度比を指標にすることで、一般的な手法では測定しにくい、様々な環境下の水の状態がバルク水に比べてどう変化しているのかを調べることができると考えた。軟X線の元素選択性を利用することで多成分混合系の液体であっても、水の信号だけを抽出することが可能である。そこで申請者は、微小空間に閉じ込められた水の水素結合状態に注目した。一般にナノスケールの空間に閉じ込められた水はバルク水とは異なる構造やダイナミクスを持つと言われ、逆ミセル中やナノスケールに加工された溝やポラス中の水の状態分析が様々な研究されているが、水素結合ネットワークの変化については明らかではない。本研究では、閉じ込め空間のサイズの異なる逆ミセル中の水(直径2nm~10nm)、多層膜中の水(膜間~20nm)の水素結合状態の変化について調べることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 安定に送液できるセットアップの構築
 これまでのテスト測定で課題になっていたのが、当時用いていた送液用のセラミックポンプでは試料に塩が入っていると、セラミックの稼働部分に染み出した溶液が徐々に乾燥し、塩が析出してしまうことでポンプが固着して動かなくなってしまうこと、多層膜を形成したサンプルを長時間送液し続けるとその構造が壊れて粘性の低い違う状態に変わってしまう点であった。この解決法として、ダイヤフラム型のポンプに入れ替え、ポンプ内部の固着防止と送液スピードを自由に換えられる方式、また送液試料を循環させないことにより、一度ポンプ内を通して性質の変化した多層膜試料を再び測定部位へ持って行かない方式へと組み替えた。

(2) 逆ミセル中の水の水素結合状態研究
 酸素を含まない界面活性剤を用いた逆ミセル(BHDC/水/トルエンやCTAB/水/CHCl₃)を作製することにより、差分解析などの必要がない、純粋な水の酸素信号のみを反映した軟X線発光スペクトルの測定を行う。W=[H₂O]/[界面活性剤]=3~20の間でミセルサイズを変化させ、それに伴う水の水素結合状態変化を測定する。

(3) 多層膜中の水

もう一つの微小空間に閉じ込められた水の系として、玉ねぎ状に自己組織化する3-メチルピリジン/D₂O/NaBPh₄ 混合系中の水の水素結合状態観測を行う。水に溶けやすいNa⁺と有機溶媒に溶けやすいBPh₄⁻の組み合わせである塩を水と3メチルピリジンの混合液に混ぜることで、有機溶媒が自発的に球形の構造

を形成したもので、この多層膜の膜間が 20nm 程度であることが中性子散乱実験から分かっている。逆ミセル中の水部分のサイズが最小で 2nm 程度であるのに対して一桁スケールが大きい多層膜中の閉じ込め水にどのような変化が起こっているのかを観測する。

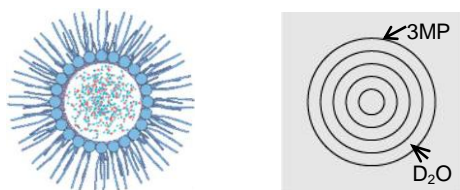


図 2 逆ミセル中の水と多層膜中の水

(4) 圧力変化の測定

1 つの水分子の周りに正四面体構造に水が 4 配位した ice-like 構造は密度が低いため、高圧下ではこの構造は取りにくく、低圧下では取りやすい、という予想を検証するべく、圧力依存性についても調べる。

4. 研究成果

(1) 逆ミセル中の水の水素結合状態研究

CTAB/水/CHCl₃ の系においては W=20 より小さくなったあたりから水の ice-like ピークが減少し始め、W=5 付近で ice-like ピーク比率が最小となった。この間の減少の仕方は直線的で、系統的に成分比率が変化している様子が観測された (図 3、4)。一方 BHDC/水/トルエンの系では多少の比率変化はあったものの、図 3 で観測されたほど顕著な変化ではなかった。これはおそらく後者の系ではミセル形状が球ではなく円柱型に近いことが

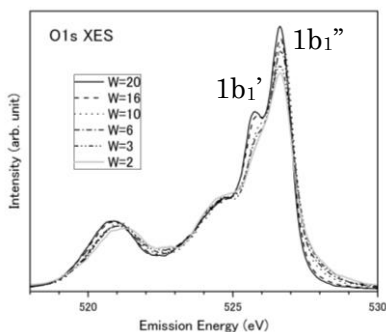


図 3 逆ミセル中の水の発光スペクトル (CTAB/水/CHCl₃ の系)

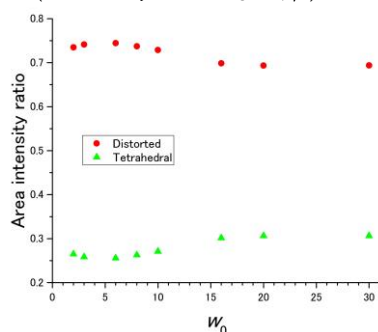


図 4 得られたスペクトル中の 2 成分の W に対する存在比率変化

原因と考えている。

(2) 多層膜中の水

3MP/D₂O/NaBPh₄ の混合系で形成される多層膜中の水の電子状態観測を行った。一度送液ポンプを通った試料は再度測定にかけないように改良した流路作製により、これまで問題となっていた流動場がかかることによる多層膜構造の崩壊を防いだ状態での電子状態観測を行うことができた。その結果、室温で多層膜を形成している場合の膜間の水の発光スペクトルでは Ice-like 構造の比率が低下している様子が観測され、45°C 以上で無秩序構造になった状態においては混合系中の水は完全にバルク水と同じ状態に戻るのではなく、多少の Ice-like 構造の減少があることが判明した。

(3) 圧力変化測定

水の送液流路を改良し、流路内を 0.09 MPa ゲージ圧まで負圧に下げること成功した。低圧になった場合の問題点であった、流路内の水が送液できなくなる点も解決し、常温低圧の下、安定な水の軟 X 線発光分光測定を行うことができた。しかし、改良前のテスト測定時に見られていた水の 1b₁ ピークの強度変化が見られなくなり、現時点では再現性が得られていない。この課題については引き続き追求していく必要がある。

これまで水の発光スペクトルのピーク比率が変化の様子が観測されたのは、水に有機溶媒などの混ぜ物をして、物理的に水分子同士を引き離した場合においてのみであった。しかし、今回の結果は水分子同士がある程度まとまって存在している中でその空間サイズを変化させることで壁との相互作用が支配的になり、水分子同士の水素結合を弱めている状態であると考えられる (逆ミセルの系の場合)。この結果は他の分光法で得られた描像と共通しており、そのことが発光スペクトルで観測される 2 本ピークが水素結合状態を反映しているという解釈の正しさをサポートしている結果にもなっている。

今回得られたいずれの結果も放射光施設を利用し、かつ溶液測定に特化した装置を作製・改良しながら試行錯誤を積み重ねなければ得られない結果である。また国内外で発光分光器の最高分解能到達とそこから得られる固体物理分野での新しい現象の観測に力が注がれている中、ソフトマター分野への手法の応用を進めているのは数グループであり、常温における水の水素結合変化を発光スペクトルから定量的解析が可能な SN で測定することに成功したのは我々が初めてと認識している。溶液分子の電子状態観測に関しては、状態のそろった固体や周りからの影響を受けない気体分子と異なり、そこまで鋭いピーク構造を持たないことが分かってきた現在、

分解能と光強度をバランスよく合わせ持つ Spring-8 BL17SU の発光分光器を用いて今後も溶液分子やソフトマターの様々な環境下での電子状態についていち早く観測、報告し手法開発をリードしていくことで、生活に身近なソフトマター材料の分析・性質改良に貢献する新手法として発展させていく予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① N. Nishida, S. Kanai, T. Tokushima, Y. Horikawa, O. Takahashi A Theoretical Study on the Selective Oxygen K-edge Soft X-ray Emission Spectroscopy of Liquid Acetic Acid, Chemical Physics Letters, 査読有, Vol. 640, 2015, pp. 55-60 DOI:10.1016/j.cplett.2015.10.021
- ② 西田尚大、金井清二、徳島高、堀川裕加、高橋修、液体状態における酢酸、ギ酸メチルの分子間相互作用依存性、Journal of Computer Chemistry, Japan、査読有、Vol.14、2015、pp.60-62 DOI:10.2477/jccj.2015-0026

[学会発表] (計 3 件)

- ① 堀川裕加、秋葉勇、徳島高、大浦正樹、軟 X 線分光による N-イソプロピルアクリルアミドゲルの膨潤、乾燥状態の観測、物質構造解析研究会第 7 回討論会、2015 年 08 月 22 日、山口大学 (山口県、山口市)
- ② 森山諒平、徳島高、堀川裕加、逆ミセルに閉じ込められた水の電子状態の観測、物質構造解析研究会第 7 回討論会、2015 年 08 月 22 日、山口大学 (山口県、山口市)
- ③ 堀川裕加、徳島高、大浦正樹、軟 X 線発光分光による逆ミセル (CTAB/D₂O/CHCl₃) 中の水の水素結合状態観測、第 9 回分子科学討論会、2015 年 09 月 17 日、東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都、目黒区)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀川 裕加 (HORIKAWA, Yuka)
山口大学・大学院創成科学研究科・助教
研究者番号：10589039

(2) 研究協力者

徳島 高 (TOKUSHIMA, Takashi)
貞包 浩一朗 (SADAKANE, Koichiro)