

学位論文要旨

Structure of Aliphatic Compounds and its Aqueous Solutions

Investigated by Soft X-ray Spectroscopy

(軟 X 線分光による脂肪族化合物および水溶液の構造研究)

氏名 山村 涼介

【序論】

液体は、分子同士が孤立している気体や、分子・原子が規則正しく並んでいる固体と比較すると、短距離的な相互作用をもちその構造が動的に変化をしている系である。液体の構造について調べるために様々な手法を使用した研究がなされてきた。軟 X 線は内殻電子を元素選択的に励起することが可能であり、それをを用いた吸収、発光分光法では、分子内の特定サイトの情報を得ることができる。さらに理論計算と組み合わせることにより、励起原子近傍の詳細な構造情報を浮かび上がらせることができる。このことより、液体の構造についての研究において重要な役割を果たすことが期待できる。しかし、最も基本的な液体の一つである水についての軟 X 線スペクトルについての解釈においてもまだ議論が続いている。そこで本研究ではまず水の構造について重要な役割を持つと考えられる水素結合が軟 X 線発光スペクトルに与える影響を調べた。主論文においては水と比べると OH が一つのみエタノールの解析を行い、その後水についての議論を行った。また、軟 X 線においては励起光を調整することで水溶液中の特定分子のみの情報を選択的に取り出すことができる。この選択的な励起を利用し水溶液中のジカルボン酸についての解析を行った。本要旨ではエタノールについての結果と水溶液中のシュウ酸の構造について紹介する。

【方法】

本研究では第一原理計算と分子動力学計算を組み合わせ液体の構造を再現し、得られた構造をもとに密度汎関数法を利用して軟 X 線スペクトルを計算した。計算スペクトルを実験で得られたスペクトルと比較することで構造評価を行った。

【結果】

1. 水溶液中のシュウ酸溶液の pH 変化による軟 X 線スペクトルの変化 (公表論文 1)

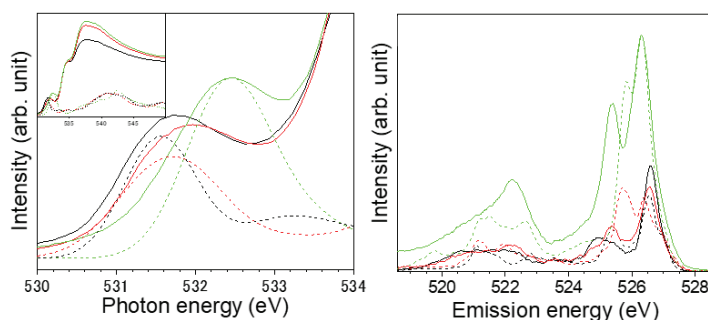


図 1 : 実験(実線)と計算(点線)の軟 X 線吸収(左)発光(右)スペクトル(黒:pH1.1, 赤:pH2.7, 緑:pH12.9)

ここでは pH の変化による水溶液中におけるシュウ酸(COOH)₂ の変化についての結果を示す (図 1)。実験は Spring-8 BL17SU で行った。シュウ酸はジカルボン酸であり、pH が変化することによって3つの状態をとる。実験スペクトルは3つの pH ごとに吸収・発光スペクトルともに別の形をしている。計算スペクトルは実験スペクトルの pH の変化の傾向をうまく再現している。また、シュウ酸の実験スペクトルはモノカルボン酸である酢酸は異なる形を示す[1]。理論計算と合わせて実験スペクトルを解析することで、この違いはシュウ酸の二つのカルボキシル基が π 共役をするためである。

II. エタノール溶液の温度依存の軟 X 線発光スペクトル (公表論文 2)

次に液体エタノールの軟 X 線発光スペクトルの温度変化に対する解析結果を示す。実験は Spring-8 BL07LSU で行った。図 2 に実験と計算スペクトルの比較を示す。実験スペクトルにおいて 525~527 eV 付近に二つのピークがある。温度の上昇に伴い低エネルギー側のピーク (526 eV) の強度が減少し、高エネルギー側 (527 eV) の強度が上昇する。強度比の変化は計算スペクトルでも再現することができた。この強度比の変化の原因を調べるためエタノール溶液の水素結合構造の解析を行った (図 3)。図 2 における DmAn の m と n はそれぞれある分子に対して水素供与数と受容数を示す。温度の上昇に伴い D1A1 の割合が大きく減っている。また、D1A1 の軟 X 線発光スペクトルは 240 K, 340 K 各温度において 526 eV 付近に大きなピークを持っている (図 4)。このことより温度の上昇に伴い D1A1 の構造が壊れ低エネルギー側のピークが減少していることが示された。

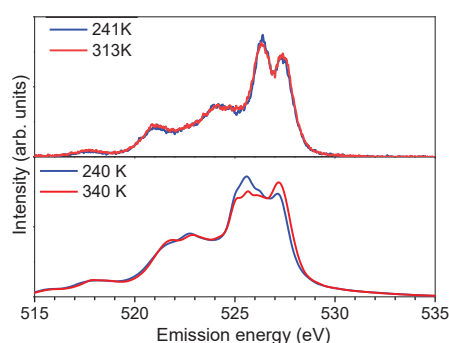


図 2 : 液体エタノールの実験 (上) と計算 (下) 軟 X 線発光スペクトル

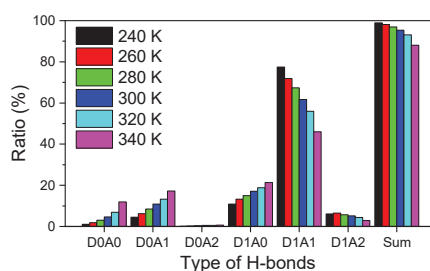


図 3 : 液体エタノールの水素結合構造解析

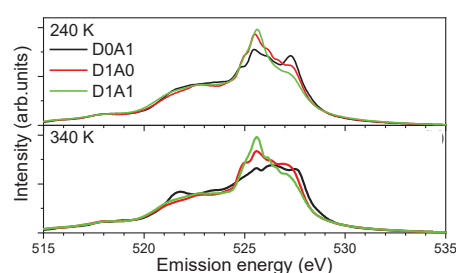


図 4 : 液体エタノールの計算軟 X 線発光スペクトルの構造依存性

【参考論文】

[1] Horikawa et. al. Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 8676