

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博士（理学）	氏名	山村 涼介
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目 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)			
論文審査担当者 主査 准教授 高橋 修 審査委員 教授 井口 佳哉 審査委員 教授 齋藤 健一（自然科学研究支援開発センター） 審査委員 教授 山崎 勝義			
〔論文審査の要旨〕 本論文は、液体の分子論的構造を明らかにすることを目的とし、軟X線分光法を用いて実験と理論を組み合わせ液体の局所構造を研究したものである。 液体の構造を支配する因子として、物理的には温度、圧力などが、化学的には物質の混合、また水溶液であれば pH などがある。これらの因子による状態変化および構造変化を分子レベルで知ることは物質の物性を理解するうえで極めて興味深い。軟X線は有機化合物の1s内殻電子を直接励起でき、また元素選択的、さらに官能基選択的に励起することが可能であることから分子内の特定サイトの情報を得ることができる。さらに理論計算により、励起原子近傍の詳細な構造情報を入手できる。 本論文では、まず複雑な電子状態情報を抽出することを目的とし、軟X線分光法により水溶液中のジカルボン酸について局所構造解析を行った。次に、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。水と比べ分子中にヒドロキシ基を1つ有するエタノールに対し、軟X線発光スペクトルの温度変化と理論解析を組み合わせ構造解析を行った。最後に、水の軟X線発光スペクトルの解釈について議論を行った。 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 シュウ酸はジカルボン酸のうちもっとも小さな物質である。先行研究のある酢酸では pH により2つの状態をとるのに対し、シュウ酸は電荷の異なる3つの状態をとることが知られている。これらの3つの状態それぞれに対するシュウ酸の電子状態について検討した。実験は SPring-8 BL17SU で行った。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異なる形を示すことから、軟X線分光法により異なる化学種を明確に区別できた。また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た。また、酢酸との違いはシュウ酸の2つのカルボキシル基が π 共役をするためであることがわかった。 2. エタノール溶液の温度依存の軟X線発光スペクトル 次に温度変化による液体エタノールの構造変化を軟X線発光法により検討した。実験は			

SPring-8 BL07LSU で行った。実験スペクトルにおいて 525~527 eV 付近に 2 つのピークがあり、これらは主に酸素の面内、面外の非共有電子対に帰属される。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。理論計算によるスペクトルにおいても同様の強度比の変化を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水素結合構造の解析を行った。温度の上昇に伴い D1A1 (水素供与性、受容性の水素結合の数。この場合は両方とも 1 つずつ) の割合が大きく減少している。また、D1A1 の軟 X 線発光スペクトルは 240, 340 K 各温度において 526 eV 付近に大きなピークを持つ。このことは温度の上昇に伴い D1A1 の構造が壊れるため低エネルギー側のピークが減少することを示唆する。本研究により、実験によって得られた温度変化による相対強度比の変化が水素結合ネットワークの乱れを直接反映していることが明らかになった。

3. 水の温度変化による軟 X 線発光分光スペクトルの解釈

水の軟 X 線分光スペクトルの解釈は 15 年以上にわたり混乱が続いている。本研究では分子動力学法によっていくつかの水のモデル構造を作成し、得られたモデル構造から多くのクラスタ構造を切り取り、さらに密度汎関数法に基づく第一原理理論計算を用いて軟 X 線発光分光スペクトルの計算を行った。今回の研究により、実験で観測されている水の $1b_1$ 状態に帰属される 2 つのピークを理論的にはじめて再現することに成功した。またこれら 2 つのピーク強度の温度依存性、また同位体依存性を定性的に再現することに成功した。実験では直接結合性軌道をイオン化する光電子分光法では $1b_1$ 対称性の状態は 1 つしか観測されないのに対し、軟 X 線発光分光法では 2 つの $1b_1$ ピークが観測され、水の 2 状態モデルを主張する大きな根拠になっていた。これは光電子分光法ではいくつかある水素結合様式を区別するにはエネルギー準位が接近しているためかなり難しいのに対し、軟 X 線発光分光法では水の内殻正孔生成後の分子の動きが水素結合様式によって大きく異なり、2 つの状態が明確に区別される。このメカニズムは水の温度を高くしたときに水の 2 つのピークのうち高エネルギー側のピークの割合が高くなりかつ 2 つのピーク幅が広がること、また水の水素を重水素に置換したときに高エネルギー側のピークが際立つことを自然に説明することができる。本研究により水の軟 X 線分光スペクトルの解釈論争に対し終止符を打つことができ、学術的にも極めて価値の高い研究である。

また、学位申請者が本論文の内容を申請者自身が行った発表に対し、第 35 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウムで JSR2022 学生発表賞を授与されており、本研究成果が高く評価されていると判断できる。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- [1] pH Dependence of Aqueous Oxalic Acid Observed by X-ray Absorption and Emission Spectroscopy
R. Yamamura, T. Suenaga, M. Oura, T. Tokushima, O. Takahashi
Chem. Phys. Lett., **738**, 136895 (6 pages) (2020).
- [2] Identification of Valence Electronic States Reflecting the Hydrogen Bonding in Liquid Ethanol
R. Yamamura, K. Yamazoe, J. Miyawaki, Y. Harada, O. Takahashi
J. Phys. Chem. B, **126**, 1101-1107 (2022).
- [3] Interpretation of the X-ray Emission Spectra of Liquid Water through Temperature and Isotope Dependence
O. Takahashi, R. Yamamura, T. Tokushima, Y. Harada
Phys. Rev. Lett., in press.

参考論文

- [1] Kinetics of "Melting" of Sucrose Crystals
A. Toda, R. Yamamura, K. Taguchi, T. Fukushima, H. Kaji
Cryst. Growth Des., **18**, 2602, (2018).
- [2] Photoemission from the Gas Phase using Soft X-ray fs Pulses: An Investigation of the Space-charge Effects
A. Verna, G. Stefani, F. Offi, T. Gejo, Y. Tanaka, K. Tanaka, T. Nishie, K. Nagaya, Niozu, R. Yamamura, T. Suenaga, O. Takahashi, H. Fujise, T. Togashi, M. Yabashi, M. Oura
New J. Phys., **22**, 123029 (13 pages), (2020).
- [3] Fragmentation Pathways of Methylbenzoate Cations following Core Excitation: Theoretical Approach using Graph Theory
N. Futamata, R. Yamamura, D. T. Ha, O. Takahashi
Chem. Phys. Lett., **766**, 138316 (6 pages), (2021).
- [4] Dissociation and Ionization Dynamics of CF₃I and CH₃I Molecules via Pump-and-probe Experiments using Soft X-ray Free-electron Laser
T. Gejo, T. Nishie, T. Nagayasu, K. Tanaka, Y. Tanaka, A. Niozu, K. Nagaya, R. Yamamura, N. Futamata, T. Suenaga, O. Takahashi, T. Togashi, S. Owada, H. Fujise, A. Verna, M. Yabashi, M. Oura
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **54**, 144004 (9 pages), (2021).