

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		電子状態から見た水素結合の姿 - 軟 X 線による液体中の水分子の電子状態の研究			
研究テーマ (欧文) AZ		Recognition of Hydrogen bonding from electronic state - the electronic state study of water molecules in liquids by means of soft X-ray.			
研究氏 代 表 名 者	カタカナ CC	姓) トクシマ	名) タカシ	研究期間 B	2013 ~ 2014 年
	漢字 CB	徳島	高	報告年度 YR	2015 年
	ローマ字 CZ	Tokushima	Takashi	研究機関名	国立研究開発法人理化学研究所
研究代表者 CD 所属機関・職名		国立研究開発法人理化学研究所 放射光科学総合研究センター ビームライン基盤研究部 技師			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>水素結合は、液体の水の分子を結びつけ、たんぱく質や DNA の構造を保っている相互作用だが、液体や溶液中の分子の電子状態を観測する手法がほとんどないため、電子状態に関する実験的な情報は不足している。そこで、本研究では、放射光を用いた電子状態の観測手法である軟 X 線吸収と軟 X 線発光を水溶液に適用し、電子状態からみた水素結合の姿を明らかにすることを目的として研究を行った。本研究の実験は、大型放射光施設 SPring-8 BL17SU ビームラインにおいて、申請者らが開発した軟 X 線分光用の薄膜窓材を用いたフローセル、軟 X 線発光分光器を用いて行われた。</p> <p>水と有機溶媒の相互作用による電子状態変化を観測するため、有機溶媒で水を希釈し希薄な溶液での実験を行った。有機溶媒中の希薄な水では、水同士の水素結合が無くなり、有機溶媒との相互作用だけが主となるため、相互作用による電子状態変化を観測することが可能になる。また、酸素を含まない有機溶媒を選択して実験を行うことで、軟 X 線分光の持つ元素選択性を利用して水分子だけの情報を分離して観測できる条件で実験を行った。その結果、軟 X 線発光および吸収スペクトルが液体の水から大きく変化すること、有機溶媒を変えるとスペクトル形状も変化することが明らかになった。特に、静電的な相互作用が主とされている双極子相互作用と、共有結合性をもつことが議論されている水素結合とを比較すると、水素結合はより大きな影響を非占有電子状態に与えていることが明らかになった。本研究でもう一つの研究対象としていた、水に電解質を溶かした系については、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムの水溶液について濃度による軟 X 線発光スペクトルの変化を測定した。これらの溶液については、陽イオンのイオン半径の違いを反映したと考えられるスペクトルの濃度依存性の違いが観測されていて、陽イオンが水の液体構造に及ぼす影響に関する考察を、参照試料の測定、再現性確認などを行いながら進めているところである。</p>					
キーワード FA	軟 X 線分光	液体	水素結合	電子状態	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Solvation dependence of valence electronic states of water diluted in organic solvents probed by soft X-ray spectroscopy							
	著者名 ^{GA}	T. Tokushima, Y. Horikawa, <i>et al.</i> ,	雑誌名 ^{GC}	Physical Chemistry Chemical Physics					
	ページ ^{GF}	10753~10761	発行年 ^{GE}	2	0	1	4	巻号 ^{GD}	16
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

The Hydrogen bonds, which bind water molecules and form the structure of proteins or DNA, is one of the interesting and important interaction. However, information on the electronic state of hydrogen bonded molecules in liquids and solutions is still limited. In this project, we have applied x-ray emission and absorption spectroscopy to observe the electronic state around the oxygen atom of water molecules in organic solvents and electrolyte solutions. Experiments were performed at BL17SU beamline in SPring-8, a large scale synchrotron radiation facility in Japan, using originally developed liquid flow through cell and x-ray emission spectrometer.

A highly diluted solution was chosen as a sample solution. This type of solution involves water molecules being dissolved separately in a highly diluted solution without water-water interactions. In addition, solvents without any oxygen atoms in their molecular structures were chosen to apply the element selectivity of x-ray absorption and x-ray emission. In such a condition, one can selectively observe the electronic state around the oxygen atom in water molecules. The obtained results show an evident difference in spectra between hydrogen bonding and dipole-dipole interaction. While a dipole-dipole interaction is considered as electrostatic interaction, there is debate whether hydrogen bonding can be considered a covalent interaction. In our results, hydrogen bonding largely changed the electronic state of unoccupied molecular orbital, compared to dipole-dipole interaction which maintained a similar spectrum to when it was a gas phase water molecule. An investigation of electrolyte solutions was also performed using X-ray emission spectroscopy. The concentration dependence of an aqueous solution containing LiCl, NaCl, or KCl was observed clearly. The results show differences depending on the concentration of ions, which might be related to the ion radius of cations. Further investigation will be continued from various angles based on the measurements of reference samples.