

論文審査の結果の要旨

氏名 新井 秀実

本論文は8章からなる。第1章は、本論文の序論であり、主題である「軟X線発光及び吸収分光による有機溶媒中の水の水素結合の研究」についての研究の意義について述べられている。研究背景では、水の水素結合と構造モデルの歴史的な背景と、本研究に関する水の軟X線発光及び吸収測定に関する過去の研究が紹介されている。特に、液体の水の構造モデルに関する、液体の水の軟X線発光スペクトルで観測されたピークの分裂の解釈・論点を挙げて、本論文の目的としている。

第2章には本研究で用いられた実験手法である軟X線吸収及び発光分光の原理が述べられており、各手法によって得られる情報などについての詳細と共に紹介されている。

第3章には本研究が行われた放射光施設 SPring-8 の BL17SU 発光ステーションの紹介がされている。さらに測定に用いた溶液用の軟X線発光分光器や溶液セルなど実験装置に関する詳細が述べられている。

第4章は水と混合させる溶媒を変えたときの水の水素結合に注目した。用いた有機溶媒は、ピリジン、アセトニトリル、エチレンジアミンを選び、それぞれ異なる相互作用が水分子との間に働く。水低濃度領域における有機溶媒中の水の発光スペクトルを比較すると、純水とは大きく異なり、いずれの発光スペクトルも水分子の $1b_2$ 、 $3a_1$ 、 $1b_1$ の分子軌道に由来する3本のピークから構成されることが観測された。この結果は、水が薄くなると、溶媒と水の相互作用のみが働き、水分子は有機分子によって溶媒和されていると解釈できる。一方で、水が希薄な領域では水と溶媒の組み合わせによって発光及び吸収スペクトルに違いがあることが観測され、相互作用の違いを軟X線発光・吸収測定で見分られることを明らかにした。

第5章では、水の発光スペクトルで観測されたピークの分裂の軌道対称性を調べるために縦偏光及び横偏光励起による液体の水の軟X線発光偏光依存性測定を行ない、その結果を示した。発光スペクトルのどちらのピークも横偏光によって強度増大し、縦偏光と横偏光それぞれの測定で得られた発光スペクトルの差分結果から、ピークの分裂は同じ $1b_1$ 軌道に由来するピークであることを明らかにした。本章の結果と4章の結果を合わせて、液体の水の発光スペクトルで観測されたピークの分裂は、水の中に水素結合による配位構造が異なる2つの成分が存在することを示し、水の構造は2状態モデルであることを解明した。

第6章では、軟X線発光及び吸収分光が水素結合に対して敏感であることが明らかになったので、その応用として相分離現象や溶媒和の鍵になる有機溶媒中の水の水素結合に注目し、不均一性を持つ水(D₂O)/3-メチルピリジン混合系について、濃度依存した水素結合の変化の結果を示した。この結果から中性子散乱で検出できていない濃度領域でも不均一性があることを明らかにした。さらに発光スペクトルに等発光点があることが観測された。この結果から、この系の混合状態は純水に近い成分と3-メチルピリジンに溶媒和された水の2成分であり、さらに不均一性を形成しているものは純水に近い成分と3-メチルピリジンであることを明らかにした。

第7章には水素結合に関するさらなる議論をするため、有機溶媒中の酢酸の吸収測定結果を示した。2液混合系においては未だ議論されていないサチュレーション効果を補正する手順を、蛍光収量によって観測された有機溶媒中の酢酸の吸収スペクトルに適用した。この結果、補正された吸収スペクトルを得ることに成功し、観測された吸収スペクトルのピークは水素結合に対して敏感に反応することを明らかにした。第8章には、本研究の総括が述べられている。

以上のように、本論文は、水の構造モデルに関する決着をつけ、有機溶媒中の水分子を溶媒和する有機分子の形状や構造に依存した相互作用の違いに関する情報を見出し、さらに不均一性の正体を明らかにした。これらの結果は、今後多くの生体分子の電子状態、ならびに電子状態の変化と深く結びついた化学反応に関する研究を進めるにあたって、新しい可能性の開拓に大きく貢献するものである。

なお、本論文第5章は、辛埴氏、Anders Nilsson氏、Lars G.M. Pettersson氏、原田慈久氏、高橋修氏、徳島高氏、堀川裕加氏、第6章は、辛埴氏、高田恭孝氏、大橋治彦氏、仙波泰徳氏、原田慈久氏、徳島高氏、貞包浩一朗氏、堀川裕加氏、第7章は、辛埴氏、徳島高氏、堀川裕加氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。したがって、博士(科学)の学位を授与できると認める。

以上1928字