

課題番号：2006A0201

課題名：水エタノール混合溶液に関する SR コンプトン散乱法による溶液構造解析

実験責任者：中原光一 サントリー株式会社商品技術部

使用ビームライン：BL08W

実験結果：

### 利用目的

水エタノール混合溶液は、よくお酒として親しまれている。酒としての機能に留まらず、その殺菌効果は食の安全や医療分野での殺菌・消毒など、水エタノール混合溶液は食文化やライフサイエンス領域において重要な役割を担っている。しかし、水とエタノールは分子レベルでも均一に混ざり合っているのか完全には解明されていない現状がある。そこで本実験では、高輝度放射光 X 線照射によるコンプトン散乱法を用いた水エタノール混合溶液の溶液構造の解析により、水とエタノール分子との相互作用を解明することを目的とした。

### 背景

H<sub>2</sub>O/EtOH 混合溶液などの 2 成分混合溶液の構造に関する研究は以前から行われてきたが、従来法である分子量分析[1]、低振動ラマン分光[2]、X 線や中性子を用いた回折の手法[3, 4]では、溶液構造の詳細な情報を得ることは困難であった。一方、コンプトン散乱は物質電子の運動量を測定する手段のひとつであり、測定データのコンプトン・プロファイル（3次元電子運動量密度の散乱ベクトル軸への射影積分プロファイル）は化学結合状態に敏感であることが知られている[5]。最近、Hamalainen らにより、LiCl 水溶液[6]、水-氷系[7]のコンプトン散乱実験が行われ、これらの実験や理論計算[8]から、コンプトン・プロファイルに溶液の局所構造の違いや水素結合状態が反映されていることが示唆されている。

本実験では、H<sub>2</sub>O/EtOH 混合系の局所分子構造や水素結合状態の微小な変化を検出する手段としてコンプトン散乱に注目し、その可能性について評価を行った。

### 実験方法

コンプトン散乱実験は高エネルギー非弾性散乱（BL08W）ビームラインで行った。入射 X 線のエネルギーは 175 keV で、ほぼ 180° の散乱角で試料からのコンプトン散乱 X 線のエネルギー・スペクトルを Ge 半導体検出器で測定した。このエネルギー・スペクトルを補正することによりコンプトン・プロファイルを得た。試料はカプトン膜（10 ミクロン厚）を窓材としたアルミ製ホルダー容器に封じ、真空容器の中で測定した。

## 実験結果

図 1 に、100%エタノール試料からのコンプトン散乱 X 線のエネルギー・スペクトルを示す。横軸は X 線のエネルギーに対応し、Digital Signal Processor からの出力チャンネル番号で示してある。エネルギー・プロファイルのピーク位置が 104 keV のエネルギーに対応する。このプロファイルの幅や形状がエタノールの電子状態を反映しているが、その形状を数値化するために、S-parameter を定義した。

$$S = \frac{A_{\text{Peak}}}{A_{\text{Whole}}}$$

ここで、 $A_{\text{Peak}}$  はピーク中心のカウント数 (4170-4180 間の積分カウント数)、 $A_{\text{Whole}}$  はプロファイル全体のカウント数 (3600-4700 間の積分カウント数) である。

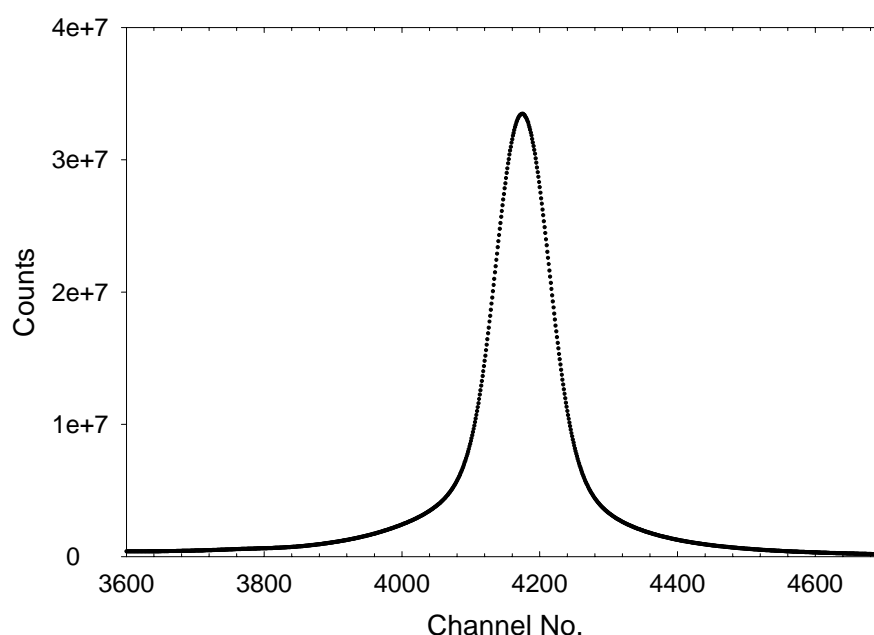


図 1 : 100%エタノールからのコンプトン散乱 X 線のエネルギー・スペクトル。  
横軸の Channel No. はエネルギーに対応する。

図 2 に、 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  混合系における S-parameter のエタノール・モル% (EtOH mol%) 依存性を示す。破線は、水とエタノールを混合した際に、その前後で、分子間結合状態に変化がないと仮定したときに予想される S-parameter のエタノール・モル%依存性を表している。実験結果は上に凸の形をしており、これは混合によりそれぞれの分子間結合状態、おそらく水素結合状態に変化が起きていることが示唆された。

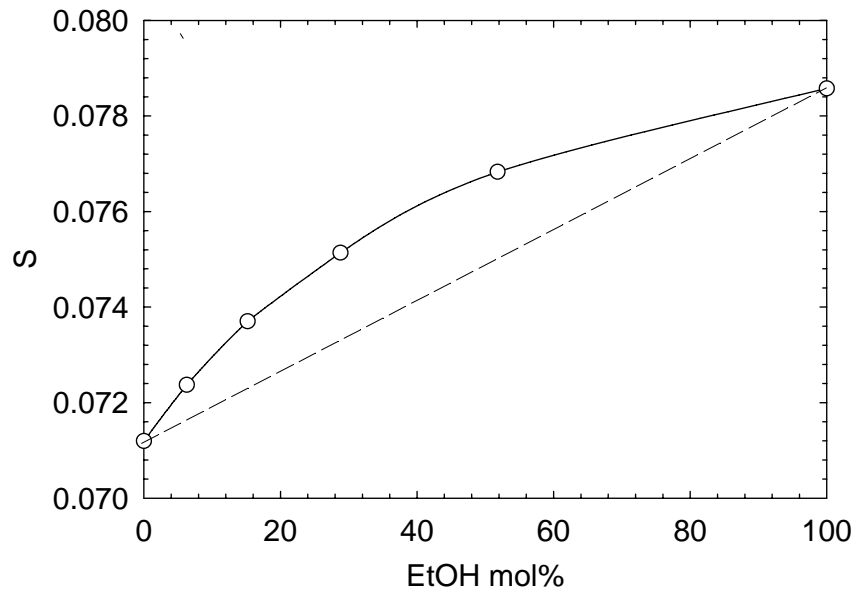


図 2 : S-parameter のエタノール・モル%依存性

### 考察

H<sub>2</sub>O/EtOH 混合系のコンプトン散乱実験を行い、S-parameter のエタノール濃度依存性を測定した。その結果、S-parameter が分子間結合状態に変化が無いと仮定してえられる直線から外れており、混合により水素結合を介した分子間結合状態が変化していることを示している。また、本実験より新たに、S-parameter は分子間結合状態を比較するひとつの指標として十分な精度を有していることが明らかになった。

ガラスなどの硬い窓材を用いた試料ホルダーを設計中である。今後は、より微弱な変化が予想される試料への応用を行っていく。

### 今後の展開

H<sub>2</sub>O/EtOH 溶液に限らず、2 成分混合溶液を新たな視点で捉えることができるならば、溶液論を新たに構築することも可能となる。反応溶媒としての利用戦略においても、ある種の分子を効率よく分散させたり、効率よく集合させるなど、より効果的な生産性のある戦略を構築できる可能性がある。したがって、混合溶液として新規な知見が得られると、その波及効果は科学、化学産業いずれにおいてもその波及効果は膨大なものとなりうる。同時に食品分野への効果も期待され、食の安全性が重要視される中で、たとえば殺菌時のエタノールの構造と機能に関する解明が、新規な戦略を生み、食の安全や社会的な安心を生みことも期待される。

混合濃度により溶液状態が異なることが報告されているが、さらに詳細に解明すること

により、濃度による溶液状態の制御だけでなく、状態制御のための新たなプロセスの構築も期待される。

#### 参考文献

- [1] N. Nishi, K. Koga, C. Ohshima, K. Yamamoto, U. Nagashima, K. Nagami, J. Am. Chem. Soc., **110** (1988) 5246.
- [2] Y. Amo, Y. Tominaga, Chem. Phys. Lett., **320** (2000) 703.
- [3] N. Nishi, S. Takahashi, M. Matsumoto, A. Tanaka, K. Muraya, T. Takamuku, T. Yamaguchi, J. Phys. Chem., **99** (1995) 462.
- [4] M. J. Cooper, Rep. Prog. Phys, **48**(1985)415.
- [5] M. J. Cooper, Rep. Prog. Phys, **48**(1985)415.
- [6] K. Nygard, M. Hakala, S. Manninen, K. Hamalainen, M. Itou, A. Andrejczuk and Y. Sakurai, Phys. Rev. B, **73**(2006)024208.
- [7] K. Nygard, M. Hakala, S. Manninen, A. Andrejczuk, M. Itou, Y. Sakurai, L. G. M. Petterson and K. Hamalainen, submitted to Phys. Rev. B.
- [8] M. Hakala, K. Nygard, S. Manninen, L. G. M. Peterson and K. Hamalainen, Phys. Rev. B. **73**(2006)035432.