

軟 X 線発光による水溶液の電子状態の観測 - 電解質溶液中の水

徳島 高¹, 堀川 裕加^{1,2}, 原田 慈久¹, 平谷 篤也², 辛 埴^{1,3}

(1 理研 SPring-8, 2 広大院・理, 3 東大物性研)

序論

軟 X 線発光法は内殻電子の励起によって生じる励起状態の緩和過程の一つである発光を観測することによって価電子の状態密度分布を調べる手法(Figure 1)であり、シンクロトロン放射光を励起源に用いた実験では励起源と測定対象が共に軟 X 線領域の光であるためその観測可能深さは数 μm に及ぶ。シンクロトロン放射光を用いた水の共鳴軟 X 線発光スペクトルは J.-H.Guo らによって 2002 年に報告された¹。

近年、我々は放射光を用いた軟 X 線発光によって溶液、液体の電子状態を観測するための装置の開発し、溶液の電子状態の研究を開始した。その一環として、純水を試料とした実験を行ったところ、水が水素結合の数に対応した比較的そろった電子状態を持つことを見つけたため(Figure 2)、その発展として水溶液において水の電子状態がどのように変化するかを観測する実験を行っている。

本発表では主に電解質溶液中の水の電子状態の測定結果について報告を行う。電解質は極性溶媒である水に周りを取り囲まれた状態(水和)になることによって溶けることが知られていて、水の電子状態の変化が大きいことが期待される系である。

実験装置

われわれの実験装置は、真空中に液体を封入したセルを配置するという他グループの設計とはちがい、「軟 X 線を大気中に引っ張り出す」というコンセプトに基づいて設計された溶液セル FliX(Flow Liquid cell For X-ray spectroscopy) と装置が設置されている SPring-8 理研ビームライン BL17SU の微小集光スポット光を利用した高性能分光器

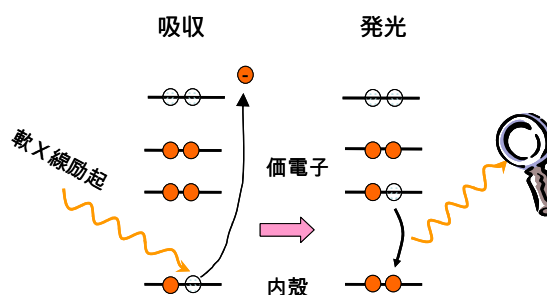


Figure 2

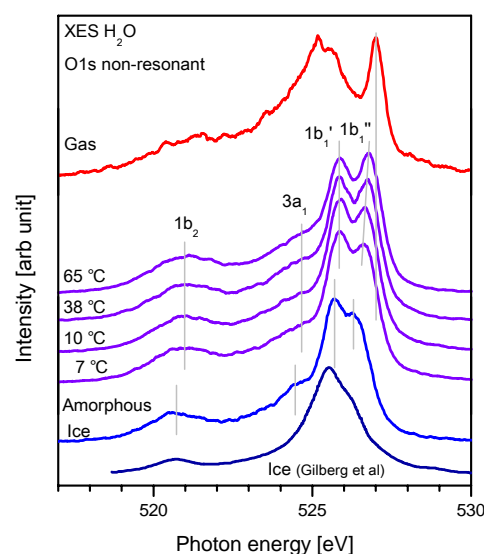


Figure 1

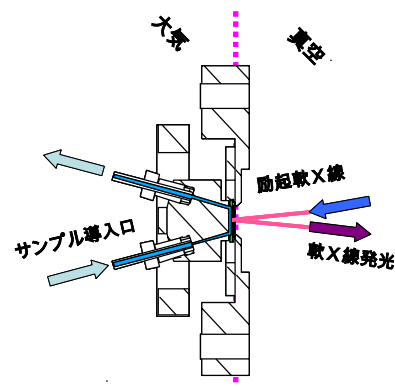


Figure 3

HEPA2.5(High Efficiency Photon Analyzer 2.5)で構成されている。

溶液セル FLiX は非常に薄いが大気圧に耐えることができる Si_3N_4 製の薄膜窓材を用いて大気と真空を仕切り、大気側に溶液試料を流す構造になっている。測定に用いる試料はチューブを通して吸い上げられ、溶液セル内を流れる。試料はポンプを使って常に循環させていて、温度は室温付近であれば ± 0.5 の精度で制御可能である。溶液セルやチューブは溶出物の少ない材質、たとえば、石英ガラスや PFA 樹脂を材料として用いたものを使用している。軟 X 線発光分光器 HEPA2.5 は以前に使用していた分光器 HEPA2 の設計を発展させたもので、温度や振動によるエネルギー軸のズレを最小限に抑える設計になっている。(Figure 3,4)

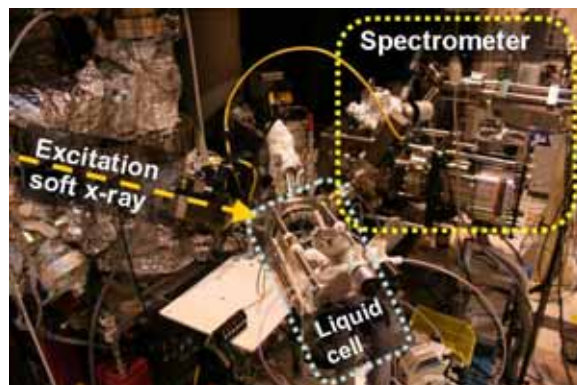


Figure 4

実験結果

LiCl 水溶液の中の水の電子状態を軟 X 線発光分光法で観測した結果が R は LiCl に対する水の個数である。たとえば、 $R=10$ であれば、LiCl 1mol に対して水は 10mol あるという組成比になっている。ある程度薄い溶液では純水とほとんど変わらないスペクトルが観測されているが、 $R=15$ 以下の濃厚な領域では大きな変化が現れている。特に $R=5$ の明確なピークを持ったスペクトルは溶液中の $\text{LiCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の水和構造に対応していると思われる。また、 $R=6$ 、 $R=4$ 付近の溶液を冷却すると通常の冷却速度においてもガラス化することが報告されていて²、 $R=3 \sim 10$ 付近のスペクトルの変化との関連を検討している。

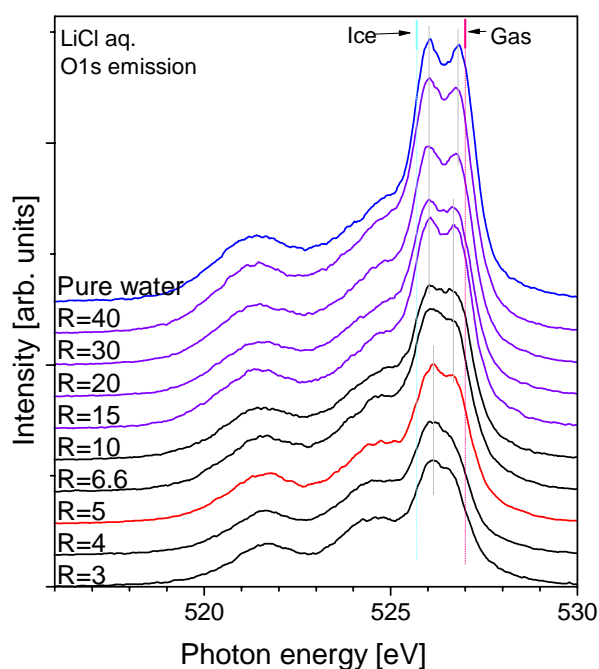


Figure 5

¹ J. H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, J. E. Rubensson, C. Sathe, H. Agren, H. Siegbahn, and J. Nordgren, *Physical Review Letters* **89** (13) (2002).

² B. Prevel, J. F. Jal, J. Dupuyphilon, and A. K. Soper, *Journal of Chemical Physics* **103** (5), 1886 (1995).