

## 2B19

### 水溶液の軟 X 線吸収分光法：アルカリ金属イオン周辺の水の構造研究

(分子研<sup>1</sup>, 総研大<sup>2</sup>, 理研 XFEL<sup>3</sup>) ◦長坂将成<sup>1,2</sup>, 初井宇記<sup>3</sup>, 小杉信博<sup>1,2</sup>

【序】X線吸収分光法は特定原子の局所電子状態を調べる手法であり、その時間スケールは数フェムト秒であることが知られている。水溶液中の水素結合は数ピコ秒でそのネットワークを再構成するので、それよりも速い過程であるX線吸収は水溶液中の溶質周辺構造などをその場観測できる手法である。しかし軟X線の場合、溶媒の水による吸収が大きく透過法での測定が困難であった。これまでは真空中でX線吸収後の二次過程であるオージェ電子や蛍光収量により測定が行われてきたが、様々な補正が必要で基本的な水の電子状態の解釈についても議論があった。本研究では液体薄層厚を100 – 800 nmの範囲で制御できる液体セルを新たに開発して[1]、塩水溶液のO-K吸収端のX線吸収スペクトルを透過法で測定した。これにより水溶液中の陽イオン周辺の水の局所構造を調べた。

【実験】液体セルの模式図を図1(a)に示す。液体セルには4つの領域があり、それぞれを厚さ100 nmのSiN<sub>x</sub>膜(NTT-AT N)で分けている。領域Iは真空であり、本実験ではUVSOR-IIの軟X線ビームラインBL3Uに接続している。領域IIとIVは常圧のヘリウムで満たしている。軟X線は領域Iから領域IIを経由して、液体薄層である領域IIIで吸収されて、領域IVにあるフォトダイオードで検出される。軟X線を透過するために液体層は1 μm以下にする必要があるが、図1(b)に示すように、2×2 mm<sup>2</sup>のSiN<sub>x</sub>膜の支持板に20 μmの厚さのテフロンをスペーサーとして入れて、全体を圧縮することにより実現した。また領域IIIに液体を流すと、膜に厚さむらができるが、領域IとIIの間の膜のサイズを200×200 μm<sup>2</sup>として軟X線を絞って、液体層の一部分を透過するようにしてこの問題を解決した。また領域IIとIVのヘリウム圧を調整することにより、液体層の厚さ制御に成功した。X線吸収スペクトルは液体のない状態(I<sub>0</sub>)と液体のある状態(I)の強度から、ln(I<sub>0</sub>/I)の関係により求めた。これにより図2に示すように、液体の厚さを変えた水のX線吸収スペクトルが得られた。

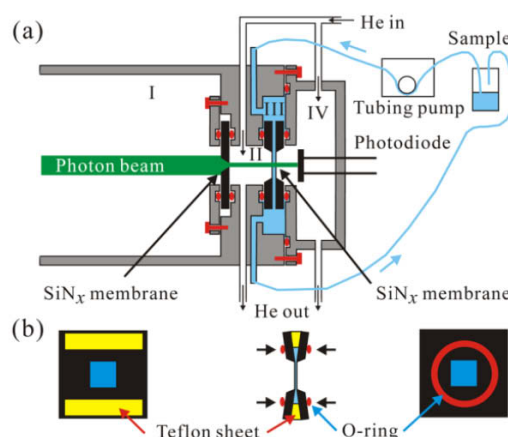


図1. (a) 液体セルの模式図。(b) 液体層(III)の詳細。

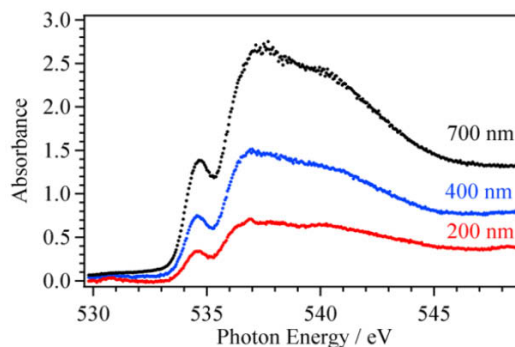


図2. 液体の厚さを変えた水のO-K吸収端のX線吸収スペクトル。

【結果と考察】水の X 線吸収スペクトルは図 3 に示すように、pre-edge (535 eV)、main-edge (537 eV)、post-edge (541 eV) の 3 つのピークがある。pre-edge は水分子の 1s から  $4a_1^*$  への遷移に対応していて、周辺分子との局所的な相互作用によりその強度やエネルギー位置が変化する。水では水分子は隣の水分子が 4 配位しているが、自身の持つ水素が隣の分子の酸素に水素結合するドナーサイトと、隣の分子の水素が自身の酸素に水素結合するアクセプターサイトがある。液体の水、水溶液におけるドナーサイト、アクセプターサイトの局所構造と pre-edge との関係が議論の中心になっている。

最近、NaCl 水溶液の O-K 端の X 線吸収スペクトルにおいて、pre-edge の強度（エネルギー位置はほとんど変化なし）の濃度変化が観測された[2]。しかし、その変化がアクセプターサイトに配位する  $\text{Na}^+$  イオンによるものか、ドナーサイトに配位する  $\text{Cl}^-$  イオンによるものなのか、分かっていない。そこで、本研究では(1)  $\text{Na}^+$  イオンを共通として陰イオンを変えた実験、(2)  $\text{Cl}^-$  イオンを共通として陽イオンを変えた実験を行った。(1)の実験ではスペクトルにほとんど変化がなく、(2)の実験では、LiCl 水溶液で pre-edge の顕著なブルーシフトが観測された。さらに図 3 に異なる濃度の LiCl 水溶液の X 線吸収スペクトルを示したが、5M, 8 M の濃度(LiCl 一個あたり水分子が 10, 6 個の割合)の LiCl 水溶液においては、post-edge に対して、pre-edge と main-edge の強度が増えると共に、pre-edge が高エネルギー側にシフトするのが確認された。

そこで、調製した水溶液のモル濃度に依存して、液体水のスペクトル成分の寄与を引き算することで、陽イオンに第一配位した水の X 線吸収スペクトルを求めた。図 4 に規格化をした差スペクトルの結果を示したが、 $\text{K}^+$  と  $\text{Na}^+$  イオンでは pre-edge が水のものに比べて、高エネルギー側にそれぞれ 0.06 eV と 0.07 eV のシフトに対して、 $\text{Li}^+$  イオンでは 0.28 eV と大きくシフトすることが分かった。

中性子散乱からは  $\text{Li}^+$  イオンに対する水の配位数は 4 であり、 $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  イオンでは 6 であることが分かっている[3]。また、 $\text{Li}^+$  イオンと酸素原子の距離は 1.96 Å であり、水の水素結合の 2.76 Å よりも短いことが知られている[3]。この距離は  $\text{K}^+$  と  $\text{Na}^+$  イオンの結合距離である 2.65 と 2.34 Å よりも短い。以上より LiCl 水溶液における pre-edge の大きなシフトはアクセプターサイトに配位する  $\text{Li}^+$  イオンと他のイオンとの違いが大きく影響することがわかった。現時点では、強度がほとんど変化せず、ピークシフトだけのようであり、静電的な影響が強いものと考えている。

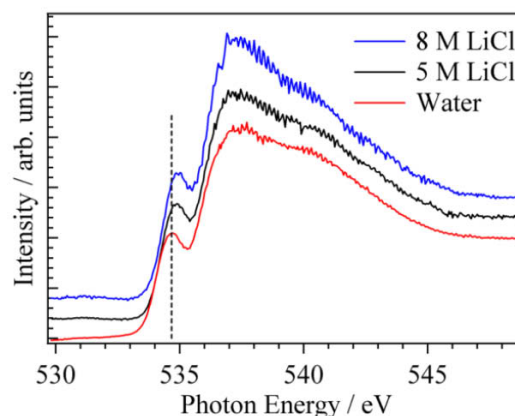


図 3. 塩化リチウム水溶液の O-K 吸収端の X 線吸収スペクトル。

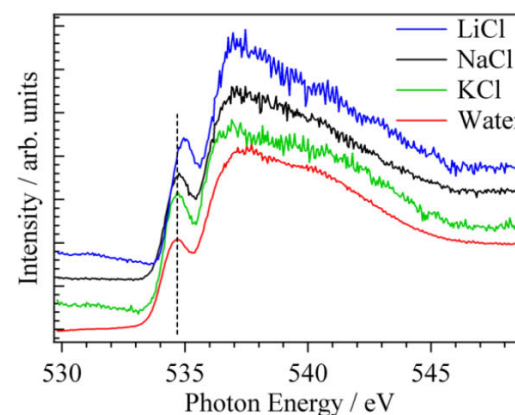


図 4. アルカリ金属イオンに第一配位した水の X 線吸収スペクトル。

[1] M. Nagasaka et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **177** (2010) 130.

[2] L.-Å. Näslund et al., *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 5995.

[3] Y. Marcus, *Chem. Rev.* **109** (2009) 1346.