

軟X線発光分光法による水溶液中の炭酸イオンの電子状態の観測

(兵庫県立大院・理¹, 理研 SPring-8², 東大物性研³)○吉田 綾香^{1,2}, 新井 秀実², 堀川 裕加², 徳島 高²,
大浦 正樹², 下條 竜夫^{1,2}, 本間 健二¹, 辛 埴^{2,3}

[序] 炭酸イオンは、呼吸や光合成に関係が深く私たちの生活に身近な物質である。さらに、無害な物質であるので、炭酸塩の形で食品添加物としても使われている。

二酸化炭素(CO_2)・炭酸(H_2CO_3)・炭酸水素イオン(HCO_3^-)・炭酸イオン(CO_3^{2-})は水溶液中で安定に存在する pH 領域が異なる。酸性の領域では炭酸(H_2CO_3)が優勢であり、pH が 6.4 よりも上昇すると炭酸水素イオン(HCO_3^-)の割合が増える。さらにアルカリ性になると炭酸イオン(CO_3^{2-})がほとんどを占めることが知られている。酸性域では炭酸(H_2CO_3)は水中で不安定なので、実際には二酸化炭素(CO_2)の形で存在している。

水溶液中でのこれらのイオン種の電子状態については、これまで実験によって観測されたことがない。本研究では、近年、水溶液中の分子の電子状態観測に適用することができるようになった軟X線発光分光法⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾を用いて、水溶液中の二酸化炭素の電子状態の観測を行ったので報告する。

[実験] 実験は SPring-8 BL17SU a-branch の高効率発光分光器 HEPA 2.5 (High Efficiency Photon energy Analyzer Ver.2.5) で行った。溶液試料は、薄膜窓材によって大気と真空を分け、大気側でサンプルの送液を行うことができる液体フローセルを用い、真空側から軟X線を照射し、生じた軟X線の発光を分光器で分光し観測した。溶液試料は、粉末の炭酸ナトリウム (和光純薬) と炭酸水素ナトリウム (和光純薬) を純水 (Milli-Q 水) に溶かして調製した。

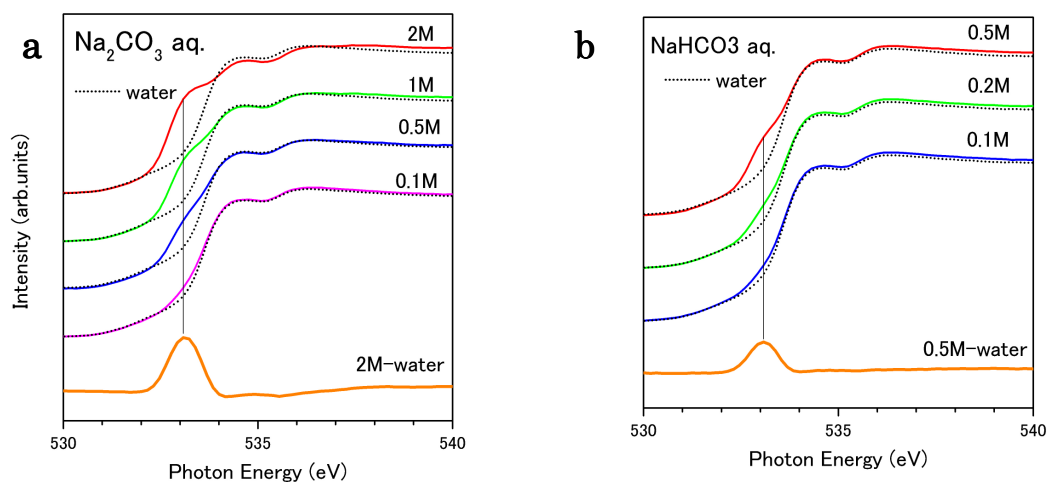


Figure 1: (a)炭酸イオン, (b)炭酸水素イオンの吸収スペクトル

[結果・考察] 炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウム水溶液の酸素 1s 吸収スペクトルを測定したところ、炭酸イオンと炭酸水素イオンの酸素に由来すると考えられるピークが 533 eV 付近に観測された (Figure 1)。励起光のエネルギーをこの吸収ピークに合わせ、発光スペクトルを測定した。炭酸イオンと炭酸水素イオンの吸収ピークは溶媒である水の酸素の吸収と重なるため、得られる発光スペクトルから炭酸イオンや炭酸水素イオンのデータにするには水の寄与を除く必要がある。いくつかの濃度で測定を行い、発光の溶液中での吸収による減衰などを考慮してイオンの発光の寄与を見積もった。炭酸ナトリウム水溶液と炭酸水素ナトリウム水溶液それぞれについて、発光強度の解析を行ったところ、二つのイオンの水溶液の発光スペクトルははっきりと違いが現れることがわかった。水溶液の pH の値からそれぞれ炭酸イオン、炭酸水素イオンの形をとっていることが予想されるため、それぞれのイオンの発光スペクトルが観測されたと考えられる。

炭酸イオン・炭酸水素イオンについて発光スペクトルのピークを帰属するため、分子軌道計算プログラム GAMESS⁽⁵⁾による DFT 計算との比較を行った。Figure 2 に示したのは、炭酸イオン及び炭酸水素イオンの実験で得られた発光スペクトルと分子軌道計算の結果 (DFT BLYP 6-31G(d)) を比較したものである。計算は孤立分子として構造最適化を行った結果であるので、実験結果と計算結果には、水との相互作用によると推測される多少のずれはあるが、全体的なピーク構造はよく一致している。

[参考文献]

- (1) 徳島高, 原田慈久, 辛埴, 日本物理学会誌 **63** (2008) 852.
- (2) Y. Horikawa et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 8676.
- (3) Y. Horikawa et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, to be published, doi:10.1039/c003644g.
- (4) Y. Harada et al. *Journal of the Physical Society of Japan* **78** (2009) 044802.
- (5) M. W. Schmidt et al. *Journal of Computational Chemistry* **14** (1993) 1347.

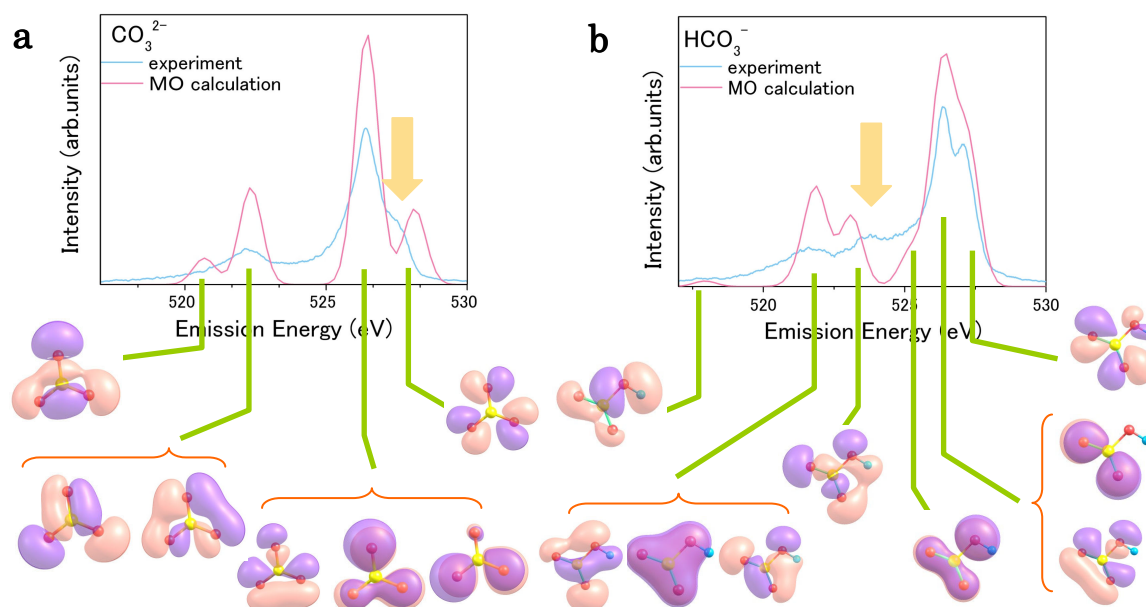


Figure 2: (a)炭酸イオン,(b)炭酸水素イオンに対する実験結果と分子軌道計算の比較