

1P032

軟 X 線吸収分光法によるチオシアン酸カリウム水溶液 の局所構造観察

(分子研) ○湯沢 勇人, 長坂 将成, 小杉 信博

Local Structure Observation of aqueous KSCN Solution by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

(IMS) Hayato Yuzawa, Masanari Nagasaka, Nobuhiro Kosugi

【序】 高濃度の電解質水溶液中では陽イオンと陰イオンが完全に水和された構造をとらず互いに相互作用を及ぼしあい複雑な凝集構造をとる[1]. この構造と濃度の相関関係は興味深いが解明は困難であるため, 様々なスペクトル測定の見解が必要である.

本研究グループでは透過法による軟 X 線吸収分光法(XAS)において困難であった液体の厚みを薄く制御する($< 1 \mu\text{m}$)ことが可能な液体セルの開発に成功し[2], いくつかの電解質水溶液の水側(O-K XAS)のスペクトル測定から陽イオン周りの水和状態の観察に成功している[3]. そこで本研究では, この手法によりチオシアン酸カリウム水溶液の水と電解質の両側からスペクトル測定を行い, 電解質の濃度依存性を検討した.

【実験】 X 線吸収分光測定は分子研 UVSOR-III の軟 X 線アンジュレータービームライン BL3U で行った. チオシアン酸カリウム水溶液 (溶液組成: $(\text{KSCN})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$, $x = 0 - 0.3$) を窓材が Si_3N_4 または SiC 製の液体セルに流通させた後, 外圧の変化に対する窓材の弾性を利用して液体層の厚みを調節することで吸光度を最適化し測定を行った. チオシアン酸カリウム固体試料のスペクトル測定は試料電流測定 (全電子収量に相当) により行った. 吸収エネルギー校正は $\text{O}_2 1s \rightarrow \pi^*$ ピーク (530.8 eV), $\text{CH}_4 1s-3p_{t_2}$ リドバークピーク (297.99 eV) および $\text{N}_2 1s \rightarrow \pi^*$ ピーク (400.84 eV) により行った.

【結果と考察】 図 1 (a) に $(\text{KSCN})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ ($x = 0 - 0.3$) 溶液における水の O-K (酸素 K 吸収端) XAS スペクトルの結果を示す. 540 eV 周辺のポストエッジ領域において, KSCN の濃度増加に伴い吸収の強度減少が観察された. この傾向は水の水素結合が壊れていくことを反映している[4]. また, 537 eV 周辺のメインエッジの領域に注目すると KSCN 濃度が増加するほどシャープなピークが見られた. この変化は, 液体の水から水蒸気のように水素結合が切れて孤立した際のスペクトルの変化に類似している. そのため, KSCN 濃度が増加すると壊れる水の水素結合の数が増加することで, KSCN 凝集体に囲まれて孤立した水分子やクラスターの生成が増加したと考えられた[5]. 一方, 534.5 eV のプレエッジピークは高濃度ほど高エネルギーシフトし(図 1 (e) 緑線), これは K^+ に水和する水分子の数が増加していることを示している[3].

図 1 (b) に KSCN の K-L XAS スペクトルの結果を示す. 得られた二つのピークは濃度が増加するほど低エネルギー側にシフトし, KSCN 固体試料の吸収エネルギーに

直線的に近づいた(図 1 (e) 青・赤線). そのため, K^+ に対する SCN^- の配位数が増加する傾向を反映していると考えられた. 水の O-K XAS のプレッジピークの結果と合わせて考えると, KSCN 濃度の増加に対して $K^+ - OH_2$ および $K^+ - SCN^-$ の相互作用の数が共に増加する範囲で K^+ に対する SCN^- の配位数増加および H_2O の配位数減が起こっていることが分かった.

図 1 (c)に N-K XAS スペクトルを示す. 得られた $1s \rightarrow \pi^*$ 励起の吸収ピークは K-L XAS と同様に KSCN 固体試料の吸収エネルギーに直線的に近づいた(図 1 (e) 黄線). そのため K^+ に対して N 側から相互作用する SCN^- の数が増加していると考えられる.

図 1 (d)に C-K XAS スペクトルの $1s \rightarrow \pi^*$ 励起の吸収ピークを示す. 溶液試料の吸収ピークエネルギーは KSCN 濃度に対してほぼ一定の値を示した. このことから SCN^- 中の炭素原子周りの相互作用は弱いと考えられる.

以上の結果より, KSCN が高濃度になるほど $K^+ - SCN^-$ と $K - SCN^-$ の相互作用の数が増加して生成した凝集体が水素結合を壊していく傾向が明らかになった.

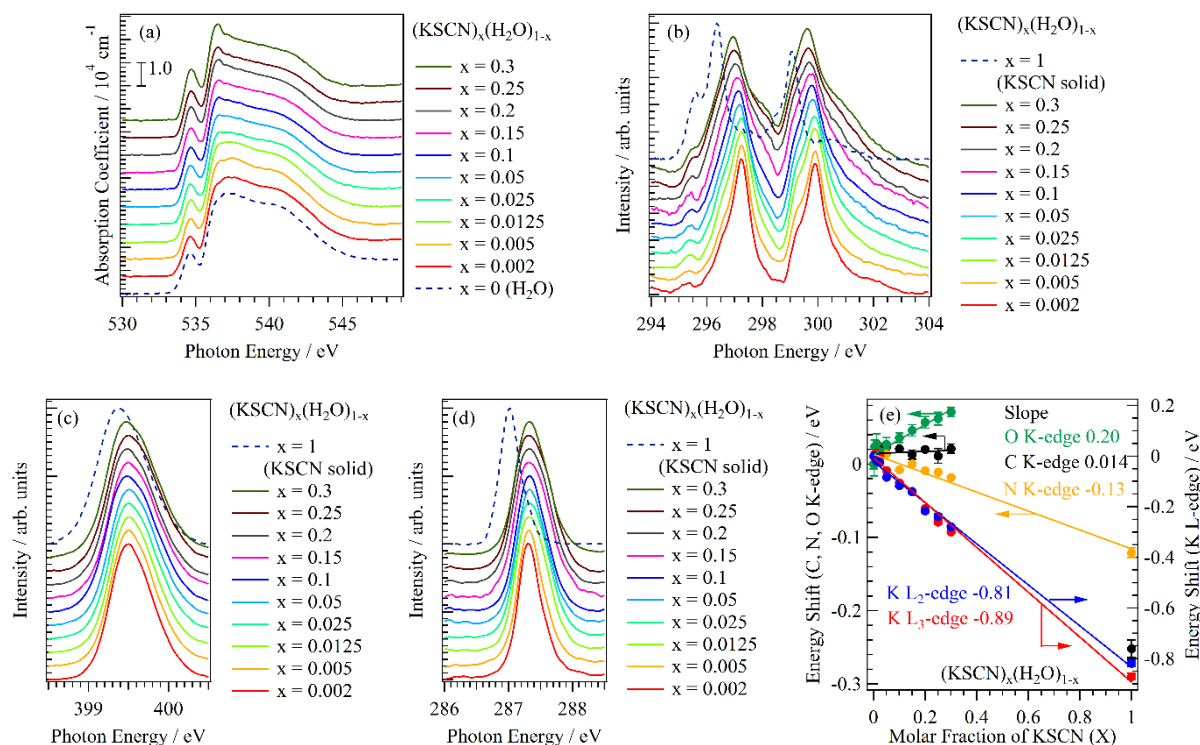


図 1. (a) $(KSCN)_x(H_2O)_{1-x}$ ($x = 0 - 0.3$) 溶液の O-K XAS. $(KSCN)_x(H_2O)_{1-x}$ ($x = 0.002 - 0.3$)溶液および KSCN 固体試料 ($x = 1$) の(b) K-L XAS, (c) N-K XAS (d) C-K XAS. (e) (a)-(d)で得られた吸収ピークエネルギーの変化.

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

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

[3] M. Nagasaka et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **200**, 293 (2015).

[4] Ph. Wernet et al., Science **304**, 995 (2004).

[5] T. Tokushima et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 10753 (2014).