

## 3P191

### 軟 X 線発光分光による酸-アルカリ水溶液の電子状態の観測

(理研/SPring-8<sup>1</sup>, 東大物性研<sup>2</sup>) 徳島 高<sup>1</sup>, 原田 慈久<sup>1</sup>, 辛 埴<sup>1,2</sup>

#### 序論

酸性、アルカリ性は、古くから研究されていてよく知られている溶液の性質の一つであるが、その性質をいかなうと言われる水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)や、電離した水素イオンから生じると言われているオキソニウムイオン(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)、Zundel イオン(H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>)イオンについては、イオンの水和構造やイオン種そのものについても、不明な事柄が存在し議論の対象となっている興味深い系である。

我々は、これまで、溶液、液体の電子状態を観測する手段として軟 X 線発光を測定するための装置を開発し実験を行ってきた。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<sup>1</sup>。そしてここ 1, 2 年の間に水を含む溶液試料の軟 X 線発光の研究は急速に進展してきている。

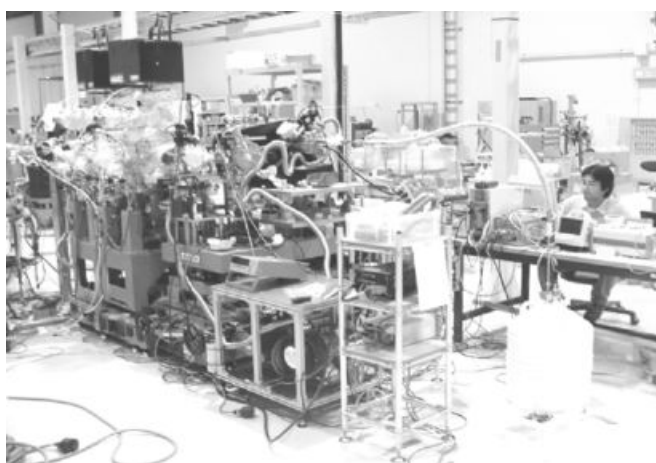


図 1 . SPring-8 BL17SU 溶液軟 X 線発光分光実験ステーション

軟 X 線発光分光法は元素選択性を持つ手法であるが、酸性、アルカリ性の研究で測定対象となる OH<sup>-</sup>、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>、H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンはすべて酸素を含むイオン種であるため、軟 X 線発光を用いても溶媒の水からの発光と測定対象となるイオンからの発光を区別することは不可能である。しかしながら、純水のスペクトルと水溶液のスペクトルを高精度に測定し、その差分から電子状態を抽出することが出来ると考え、まずは、すべて電離していると考えられる強酸である塩酸、強塩基である水酸化ナトリウムの水溶液について、軟 X 線発光スペクトルの測定を試みた。

#### 実験装置

実験装置は、SPring-8 BL17SU 溶液軟 X 線発光分光実験ステーションに設置された、軟 X 線分光用の溶液フローセルと高効率高分解能発光分光器(HEPA2)である。

HEPA2 は相反する要素である高分解能と高効率の両立を目指して開発されたスリットレス分光器で、これを可能にしたのが、SPring-8 BL17SU ビームラインの優れた集光特性である。発光ステーションの集光点におけるビームプロファイルは、縦方向約 5 μm、横方向約 10 μm である。これを光源とすれば、入射スリットを無くして効

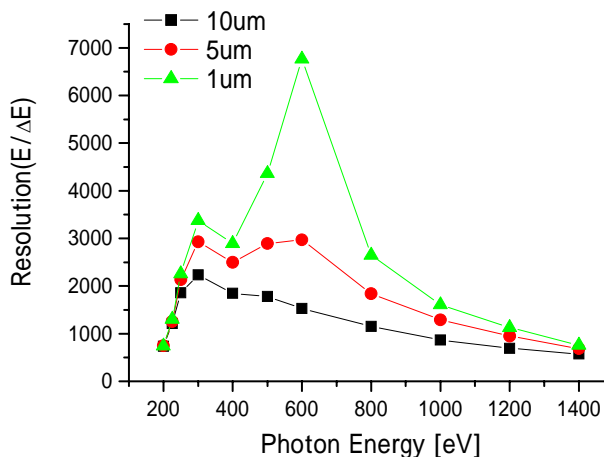


図 2. 光線追跡(レイトレース)による分

率を稼ぎつつ高エネルギー分解能を達成できる。図1に溶液の軟X線発光分光実験ステーションの外観、図2に分光器の光線追跡(レイトレース)による分解能評価を示す。現在のところ実測の達成分解能は 540eV で分解能  $E/\Delta E=1600$  となっている。

軟X線分光用の溶液フローセル(図3)は、コンタミネーションの防止、条件の制御、照射によるラジカルの蓄積防止等の観点から、試料を流して常に入れ替ることを前提に設計された溶液セルである。セルの専用チャンバーには、溶液試料をより簡便に集光点に導入するために、試料を導入するスペースを大気側に出した構造になっている。溶液試料と真空は150nm厚の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜で仕切られ、この薄膜を通して軟X線の入射発光の検出を行う。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  $\pm 0.5$  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。

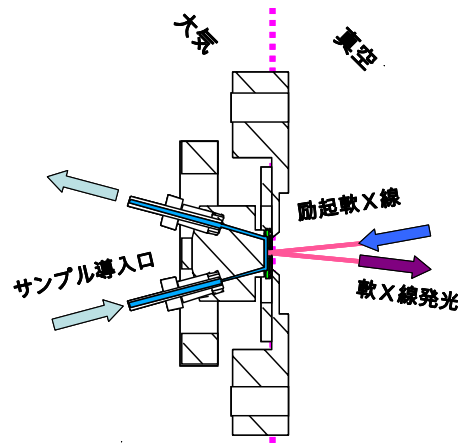


図3. 軟X線分光用溶液フローセル

### 実験結果

図4に示したのは塩酸水溶液と純水の  $\text{O}1s$  発光スペクトル(a)とその差分(a'), 水酸化ナトリウム水溶液と純水の  $\text{O}1s$  発光スペクトル(b)とその差分(b')である。どちらのスペクトルにおいても、水に特徴的に見られる2本に分離した  $1b_1$  ピークの高発光エネルギー側のピークが減少していることがわかる。これは、イオンの水和による水分子の電子状態の変化であると思われる。また、純水には見られないエネルギー位置に状態密度が増加していることから、溶液中のイオンの電子状態が差分スペクトルに反映されて観測されていると考えている。本発表では、これらの結果を、発光スペクトルの水の温度依存性、励起エネルギー依存性や分子軌道計算との比較の結果とあわせて解釈をこころみる予定である。

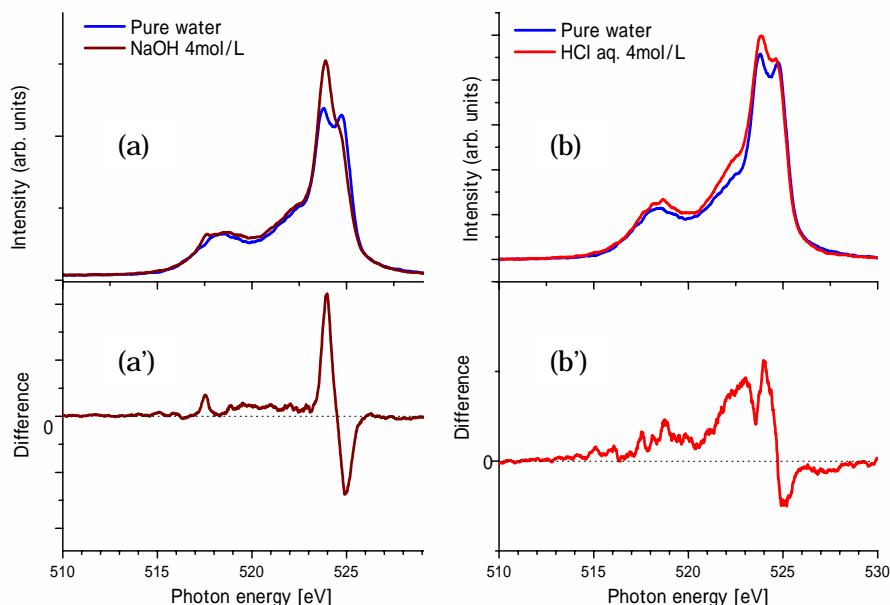


図4. 水酸化ナトリウム水溶液と塩酸水溶液の  $\text{O}1s$  軟X線発光スペクトル

<sup>1</sup> J.-H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, J. -E. Rubensson, C. Sathe, H. Ågren, H. Siegbahn, and J. Nordgren, Phys. Rev. Lett. 89, 137402 (2002).