

## 軟 X 線発光分光による水溶液中の炭酸イオンの電子状態研究

(山口大院創成科学) 堀川 裕加

### 【序論】

物質の価電子状態は、その物性を決めるうえで大きな役割を果たしている。その重要性から、固体、気体分子を始めとする様々な系において電子状態観測が行われており、数多くの研究が行われてきた。大型放射光施設や測定技術の発展により、近年では溶液・液体の電子状態研究も盛んに行われるようになった。我々は溶液中に溶解している有機分子は周りからどのような影響を受けているのかという点を電子状態変化の視点から理解することを目指し、軟 X 線分光を用いた研究を進めてきた。本発表では水溶液中の炭酸イオンの電子状態観測を例に、水と炭酸の信号を含んだデータから炭酸成分を抽出する解析手法の紹介と、そこで得られた発光スペクトルを分子軌道計算結果と比較することで水溶液中での構造を探っていく試みを紹介する。

### 【水溶液中の炭酸イオンのデータ抽出】

軟 X 線領域の光は物質の透過率が低く、水に対しては侵入長が  $1 \mu\text{m}$  程度である。そのため光を入射した面と同じ面に出てきた光を測定する、従来の透過法と違った測定法を用いている。この手法では濃度が濃い試料では浅いところで光子を使い切ってしまうが、薄い試料の場合深くまで光が侵入してしまい、セル長が固定できないことから発光強度が濃度に比例しないため、単純な水成分の差分ができない。そこで吸収過程を考慮した発光強度式を求め Fitting により見積もった水成分割合で差分を行うことで炭酸イオンの信号の抽出を行った。

### 【分子軌道計算による計算発光スペクトル】

まず周りに何も配置しない 1 分子モデルでの計算を行ったところ、主なピーク形状は説明できる結果が得られた (図 1 (a)) が、高エネルギー側のピーク幅にずれがあるなど説明できない部分も残った。次に炭酸イオンの周りに水分子を配置し MD 計算を行った後、安定構造を 20 通り抜き出し分子軌道計算結果を足し合わせたところ (図 1 (b))、2 本のピーク幅も近づき、更には全体的なスペクトル形状も綺麗に再現されることが分かった。

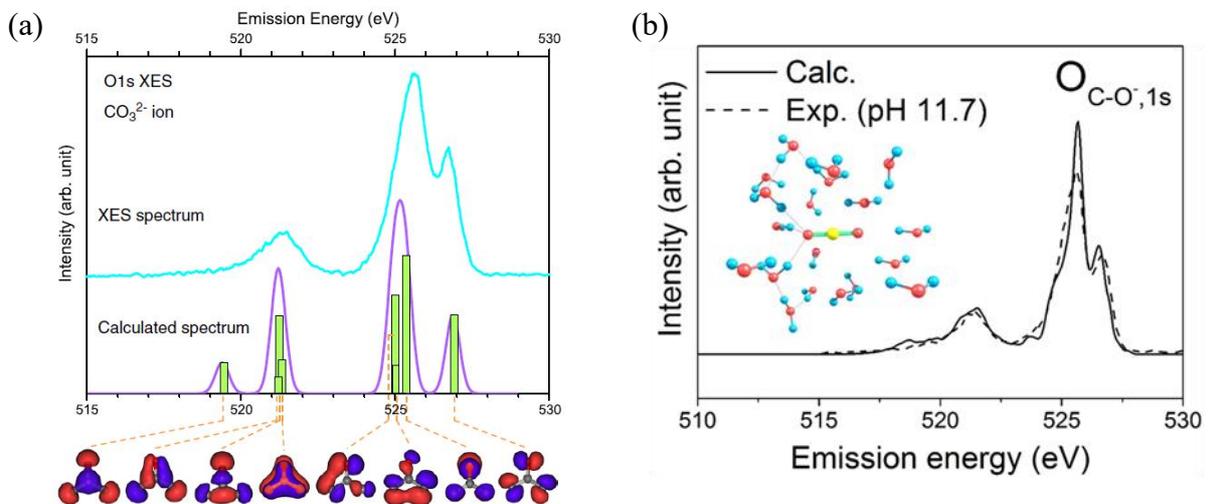


図 1 (a) 水溶液中の炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) の O1s 発光スペクトルと 1 分子モデルによる分子軌道計算結果。(b) 周りに水分子を配置し MD 計算を行った後の安定構造 20 通りに対する分子軌道計算を足し合わせたもの。