

SPring-8 における溶液系の軟X線発光実験 Soft x-ray Emission Spectroscopy at SPring-8

原田慈久¹⁻⁴、徳島高⁴、堀川裕加⁴、辛埴^{4,5}

Yoshihisa Harada^{1-4*}, Takashi Tokushima⁴, Yuka Horikawa⁴, Shik Shin^{4,5}

¹Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

²CREST, Japan Science Technology Agency, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

³Synchrotron Radiation Research Organization, The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

⁴RIKEN/SPring-8, Sayo-cho, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

⁵Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

*e-mail: yharada@sr.t.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

SPring-8 には現在稼働中のものとして3箇所(BL17SUa[1], BL17SUb, BL27SU[2])の軟X線発光分光ステーションがあり、東京大学のアウトステーション(BL07LSU)でさらに超高分解能の軟X線発光分光装置を建設中である。BL27SU(JASRI)に常設の装置は固体を研究対象とした実験を手軽にかつ高分解能($E/\Delta E \sim 1500$)で行うことができる。BL17SUa,b(理研専用ビームライン)の常設ステーションでは、溶液系と表面吸着系の実験を展開している。いずれも分解能は $E/\Delta E \sim 1500$ 程度である。来年(2009年)夏に稼働予定の東大アウトステーションは、 $E/\Delta E \sim 10000$ の超高分解能測定を軸に、固体、溶液の実験が計画されている。これらのステーションに共通するのは、軟X線発光分光装置に入射スリットを設けず、高縮小比のミラー光学系によって得られた試料上の $10 \mu\text{m}$ 以下の集光スポットを発光点として、高エネルギー分解能を維持しつつ、光学素子で決まる立体角中の全ての光を取り込むことにより高検出効率測定を可能にしていることである。これは硬X線を主とするSPring-8において軟X線発光分光を展開するにあたって、最も合理的な光の使い方であると考えている。本講演では、SPring-8で展開している溶液系の軟X線発光分光実験を一つ紹介し、PFとの共通点、相違点などを議論する。

2. 溶液系の軟X線発光分光実験

軟X線発光分光は、長い検出深さや絶縁体でも測れるという特長から、液体、溶液中の溶質や溶媒、水分を含んだ生体由来試料などへ適用するメリットが大きい。図1に、溶液系の軟X線発光を測定するためにBL17SUaにて開発した液体測定用セル[3]を示す。セルは大気中に配

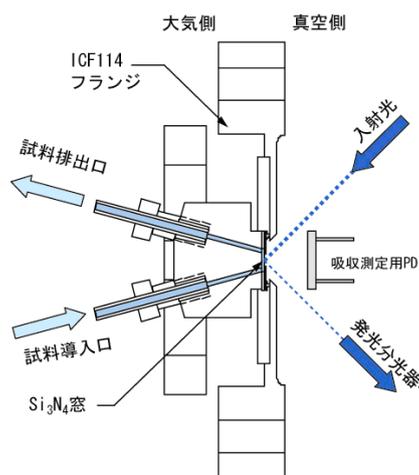


図1. 液体測定用セルの概略図

置され、軟X線を50%以上透過する薄膜を用いて試料と光路が分離されている。また光照射による試料のダメージや試料の汚染の影響を回避するために送液が可能である。この装置は大気側のパーツを交換することで温度依存性や電気化学測定など、様々な実験に対応できる。

3. 水の電子状態と局所構造

最も一般的な溶媒として、水の電子状態を調べた。水のO 1s共鳴軟X線発光スペクトルには、水素結合に敏感なO 2p軌道由来の価電子状態と、O 1s内殻準位の両方の情報が含まれている。O 2p軌道は水と周りの分子(水分子を含む)間の相互作用を強く反映しており、水の構造とも密接に関連して水素結合の変化、溶質の水和や水と界面の相互作用などの情報を与える。

図2に我々の取得した純水(H₂O)の三態(氷、水、水蒸気)における分解能約0.35 eVの軟X線発光スペクトルの結果[4]を示す。氷、水蒸気の1b₁ピークの間には水の2本のピークがあり、低エネルギー側から順番に氷、水、水蒸気と並ん

でいることがわかる。ちなみに、2002年に J. -H. Guo らによって報告された分解能約 0.7 eV の液体の水の O 1s 内殻発光スペクトル[5]は、この $1b_1$ の分裂を捉えることができなかつた。つまり分解能が倍になっただけで、全く新しいものが見えたのである。

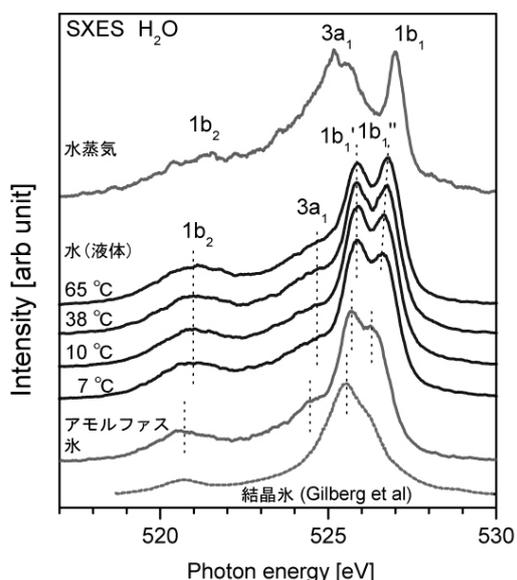


図2. 氷・水・水蒸気の軟X線発光スペクトル

$1b_1$ の 2 本ピークは、氷に近い低エネルギー側の $1b_1'$ ピークが氷に似た正四面体配位の構造、水蒸気に近い高エネルギー側の $1b_1''$ ピークが氷の構造が崩れたものと考えられる。もし、この 2 つの構造の間が連続体モデルのように連続的につながっているものであれば、はっきりとした 2 本のピークは観測されないはずである。したがって、氷に似た正四面体配位の構造とそれが崩れた構造は、連続的にはつながっておらず、分かれていると考えられる。重水と軽水の温度依存性の測定、励起エネルギー依存性の測定、理論計算との比較などによって、ピークの分裂に関する詳細な解析を行った結果、水の中には氷に似た構造をもった状態と、水素結合が切れて構造が崩れた状態の、少なくとも 2 種類の水素結合環境による構造がはっきり別れて存在すると結論した。さらに最近、小角散乱の実験により、氷に似た構造の平均サイズに関する情報も得ている[6]。

4. PF と SPring-8 の展開

PF の最大の利点は、低エネルギー側の光量が大きいことに集約される。これは

すでに BL2C で導入されている可変スリットを使えば十分な S/N 比の蛍光収量測定ができる、低分解能と高分解能の両測定の使い分けができるなど恩恵が大きい。さらに $E/\Delta E > 2000$ の高分解能測定を目指す場合は後置集光系の改良という選択肢もあると思うが、逆に入射光を絞りすぎていることが試料への照射ダメージを減らす役割も担っており、光誘起錯体などの実験は PF ならできるが SPring-8 では試料スキャンを使っても難しいという声も聞かれる。逆に、SPring-8 はビームの位置、エネルギーの安定性を最大限活かして超高分解能実験を目指すのが得策だろう。いずれにしても、国内では軟 X 線発光分光そのものを行える場所が非常に限られている中で、PF と SPring-8 でそれぞれの特徴を活かした展開をしてゆくことが肝要と思える。溶液系は X 線照射に対して決して強くはないが、送液システムを使えば試料のスキャン速度は自在に調節できるため、PF でも SPring-8 でも展開は可能だろう。ただし溶液中の溶媒は固体に比べて弱い相互作用によってバランスしており、温度依存性や濃度依存性などの微妙な変化を追う必要性を考えると、この分野は今後超高分解能測定に向かってゆくものと思われる。我々はこの物質を問わずに使える新しい分析ツールが、物質科学に対してどれほど強力なものであるか、これから示してゆかなければならない。

本研究は大橋治彦、仙波泰徳（以上 JASRI/SPring-8）各氏をはじめとする SPring-8 のスタッフによるビームライン BL17SU の建設と、大浦正樹、竹内智之（以上 RIKEN/SPring-8）各氏によるサポートがあって初めて実現したものです。また軟 X 線発光分光システムの維持管理、実験では日高裕介（兵庫県立大）、新井秀実（東大）各氏の多大な協力がありました。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] T. Tokushima *et al.*, Surf. Rev. Lett. **9**, 503 (2002).
- [2] T. Tokushima *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **77**, 063107 (2006).
- [3] 徳島, 原田, 辛, 日本物理学会誌, **63**, 852 (2008).
- [4] T. Tokushima *et al.*, Chem. Phys. Lett. **460**, 387 (2008).
- [5] J.H. Guo *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 137402 (2002).
- [6] C. Huang *et al.*, submitted to Nature.