

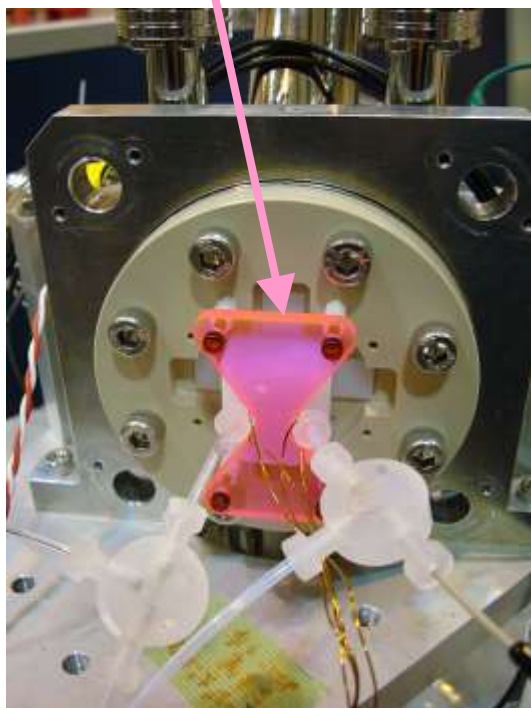
SPring-8における溶液系の軟X線発光実験 Soft x-ray Emission Spectroscopy of *Liquids* at SPring-8

東大院工¹、理研SPring-8²、東大物性研³
原田慈久^{1,2}、徳島高²、堀川裕加²、新井秀実²、辛埴^{2,3}

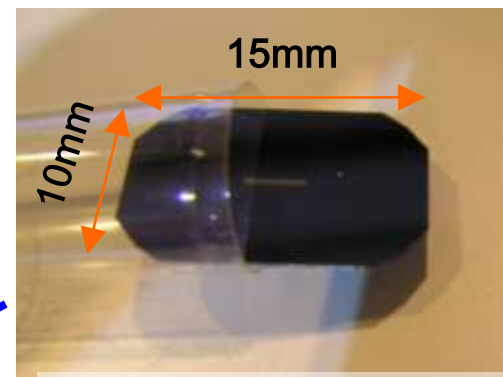
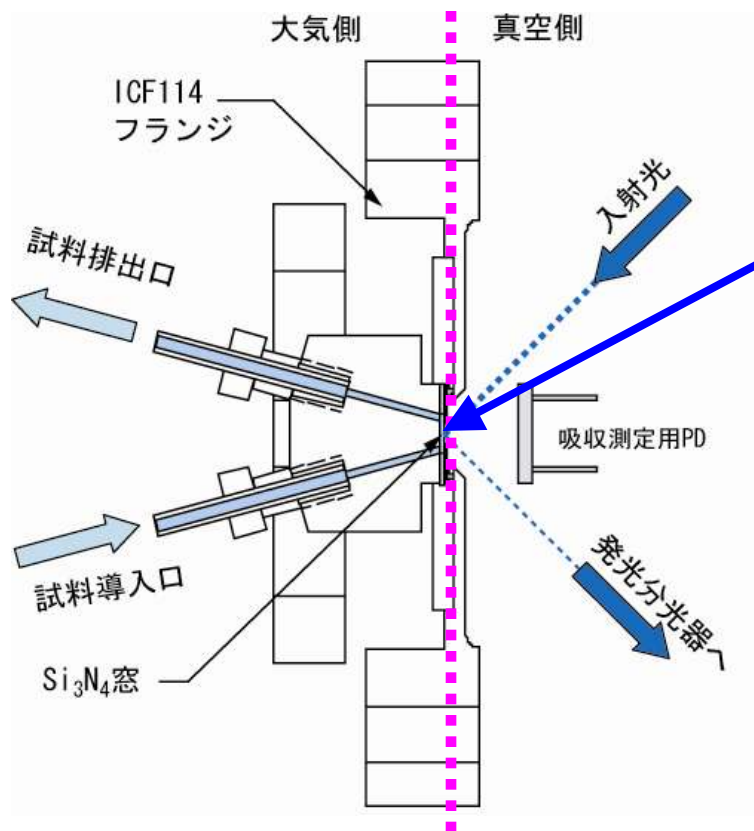
東大放射光連携研究機構
小林正起、尾嶋正治

高真空($\sim 10^{-6}$ Pa)対応送液セルの開発

石英ガラスセル



大気側

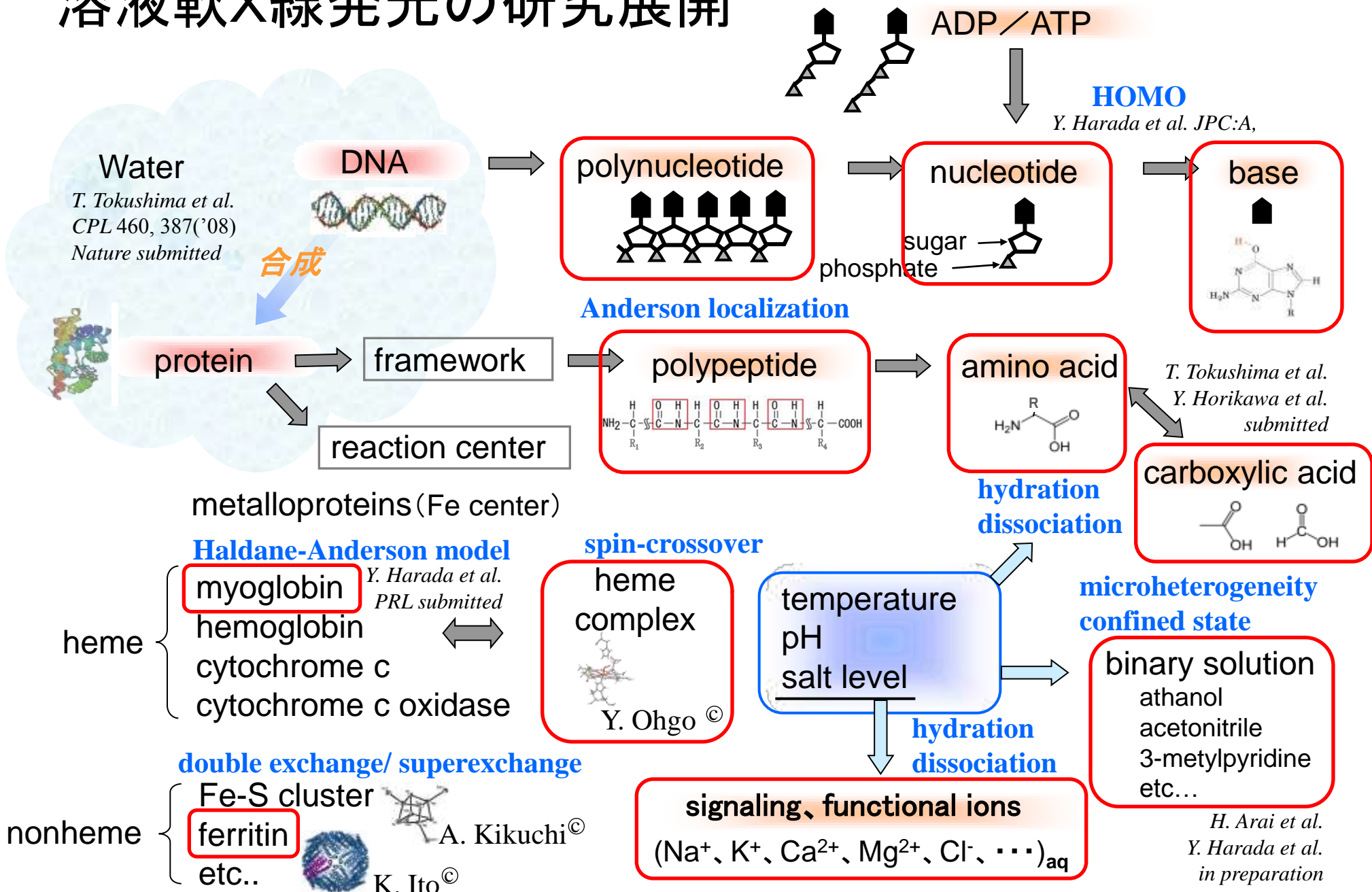


Si₃N₄ 薄膜付Siプレート
0.3[mm]×3[mm]
Thickness : 150[nm]



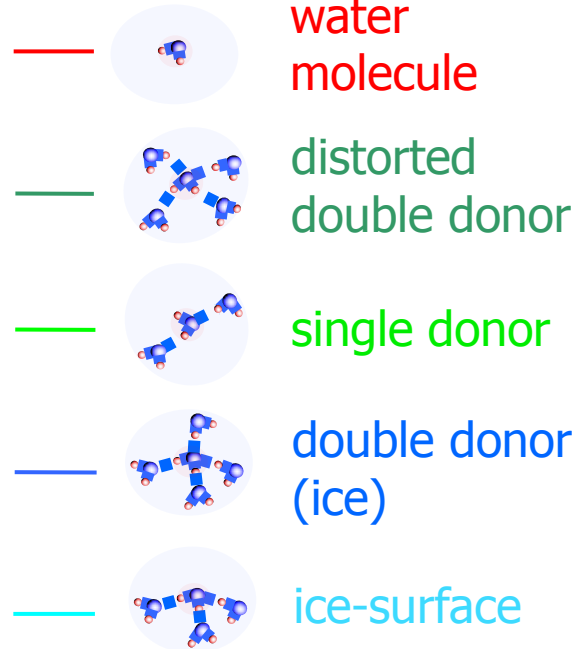
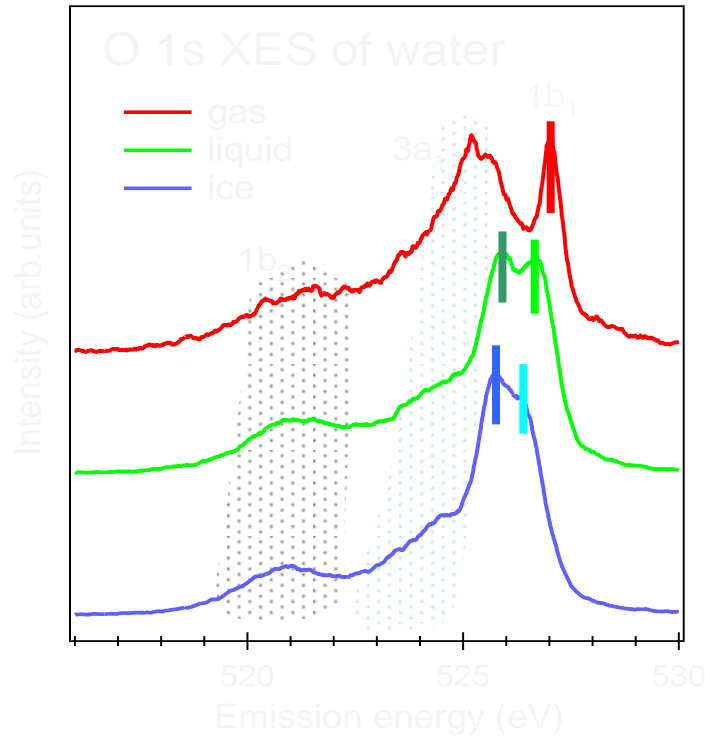
真空側

溶液軟X線発光の研究展開



冷水～熱湯で水中に2つの水素結合状態を発見

T. Tokushima, Y. Harada *et al.*, *Chem. Phys. Lett. (Frontiers Article)* **460** (2008) 387.



最高占有軌道のピーク位置 が水素結合の非対称性を反映する
 → **水の水素結合環境を測る有効なマーカーとなる**

水に潜む氷の影—水の連続的な状態—

独立行政法人 理化学研究所
 ストックホルム大学
 スタンフォード線型加速器センター
 財団法人 高輝度光科学研究センター

プレスリリース
 Press-Release

水に潜む氷の影—水の連続的な状態変化を唱えた常識を覆す
 —電子の状態を眺めると、2つの構造が水を支配している—

平成20年6月12日

◇ポイント◇

- 100年来の論争が続く水の構造の問題に、電子状態の構造解析で結論
- 高分解能の軟X線発光分光装置で、2つの主な構造を世界で初めて観測
- 2つの構造は、水素結合の腕が大きく歪んだ構造と水によく似た秩序構造と判明

2008年6月12日 理研プレスリリース

H20. 6. 17

中日新聞(夕刊)(科学・8面)

水の中に氷粒

理研が構造解明

水は実は一様ではなく、分子が自由に動く「水」の中に、「小さく小粒が浮いた氷水のよきな構造」の粒が浮いた氷水のよきな構造をしていることが、理化学研究所の幸地チームリーダーらによって明らかになった。水の常識を覆す成果だ。

水はダイヤモンドの結晶と同じで、一つの分子が周囲の四つの分子と結合し、正四面体の頂点をなすように並んでいる。水が溶けて水になっても結合はなくなり、四つの分子と緩やかにくっついたまま、結合部分がぐんぐん伸びたりして液体状態を保っている、という考えが主流だった。

幸さんらは、大型放射光施設スプリング8から出る低エネルギーのエックス線を使って水分子の結合状態を調べた。その結果、四つが外れて自由度が増した「水」と、四分の一の塊が混在する構造と分かった。塊の大きさは不明だがナノメートル(10の百万分の一)サイズと考えられる。温度が低いと塊が大きくなり、やがて全体が氷になるらしい。

水は液体だが分子が結合で縛られているため多くの特殊な性質を示す。細胞内での水の動きや、電気分解の仕組みを考える上でも重要な結果だという。

2008年6月17日 中日新聞発表

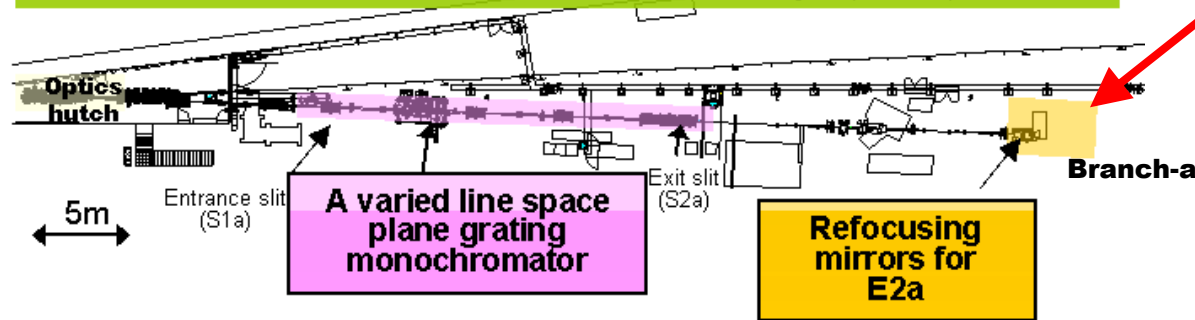
SPring-8におけるXES測定の特長: スポットサイズ



SPring-8 BL17SU

H. Ohashi, Y. Senba et al.

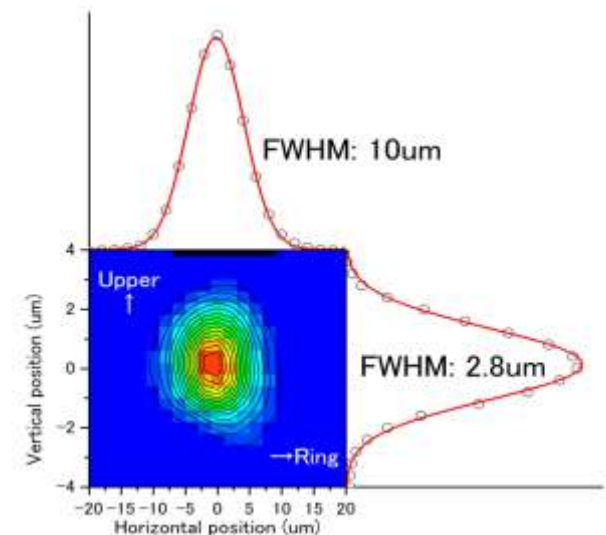
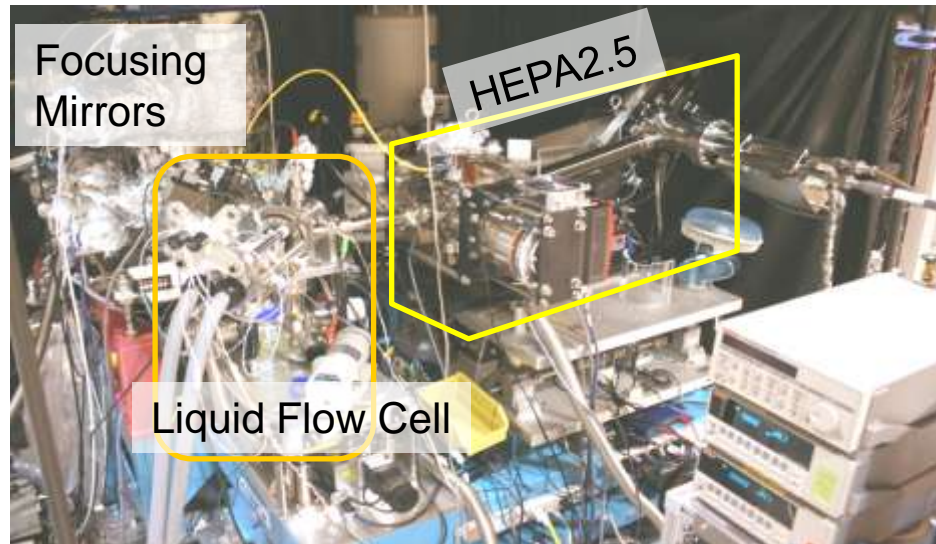
#Th-Po-136, The 14th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (VUV-XIV) 2004.



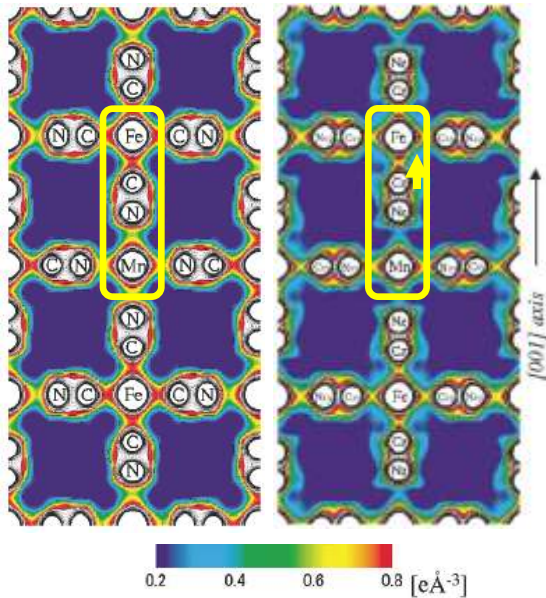
Experimental station (E2a) for soft x-ray emission spectroscopy of liquid samples



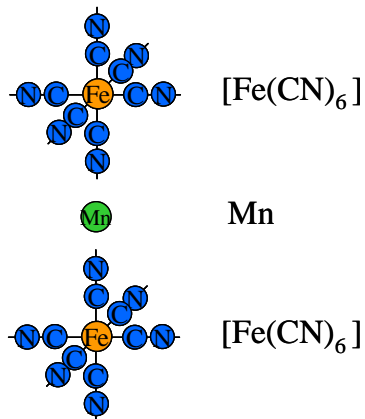
Beam spot @ E2a



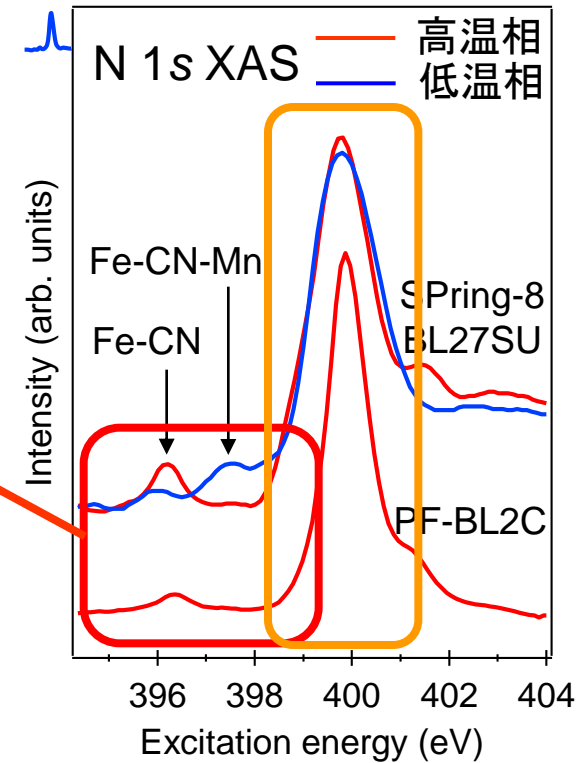
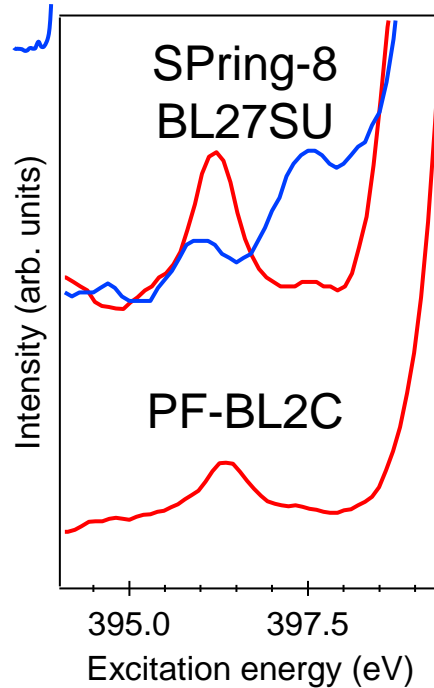
微小スポットサイズの弊害：照射ダメージ



cubic tetragonal



RbMnFe(CN)₆の温度による構造転移と電子状態



H. Osawa et al., unpublished

光照射によるCNの不均化？
光照射によるFe-CN-Mn結合の変化？

最先端-軟X線発光分光の方向性

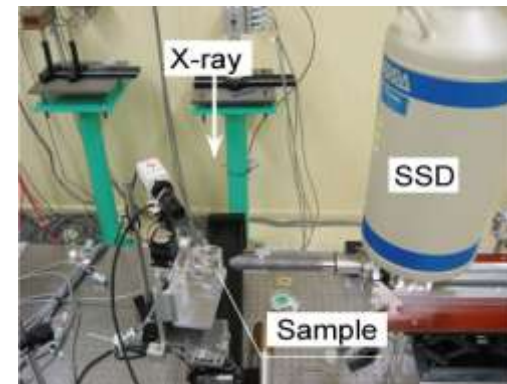
- **超高エネルギー分解能分光**（固体が中心）
- **試料周りの自由度**（溶液・界面・反応など）

--- e.g. 硬X線発光分光のブレイクスルー ---

Opticsの進歩 & 試料周りのクリアランス
真空が要らない

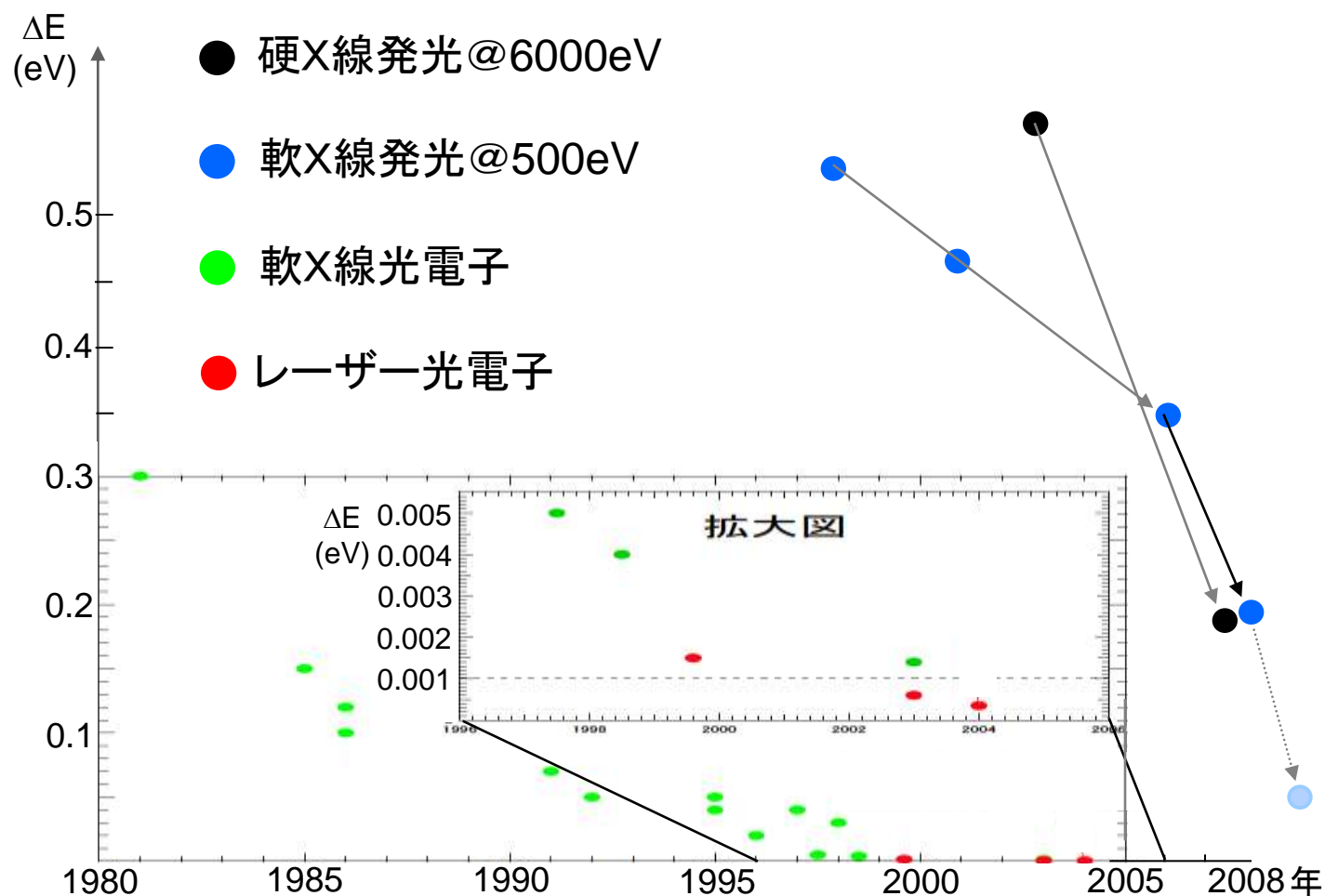
広がる**応用**と利用する人口

運動量依存性、多様な測定モード
(RIXS/K α /K β /IXS/XRS etc...)
高温、高圧実験、磁場電場励起、急冷...



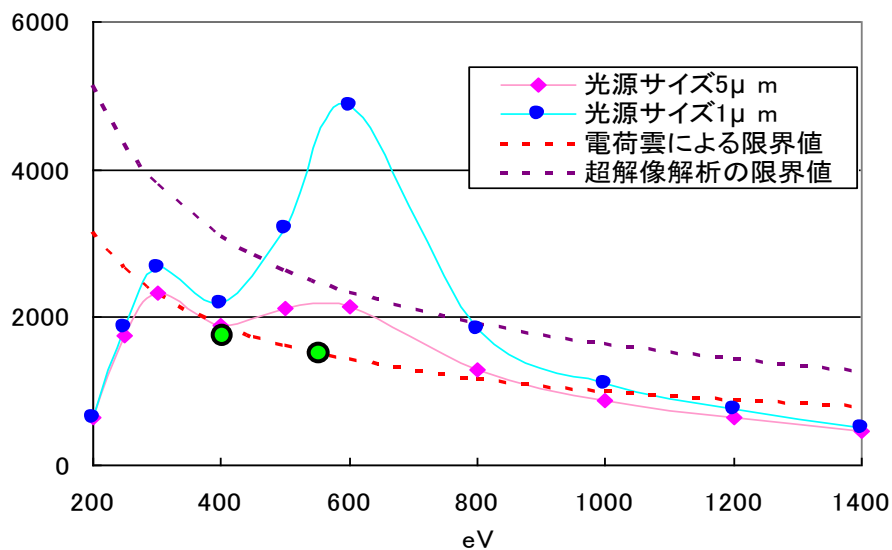
Ex. Spring-8 BL37XU

放射光X線発光分光と光電子分光の分解能比較

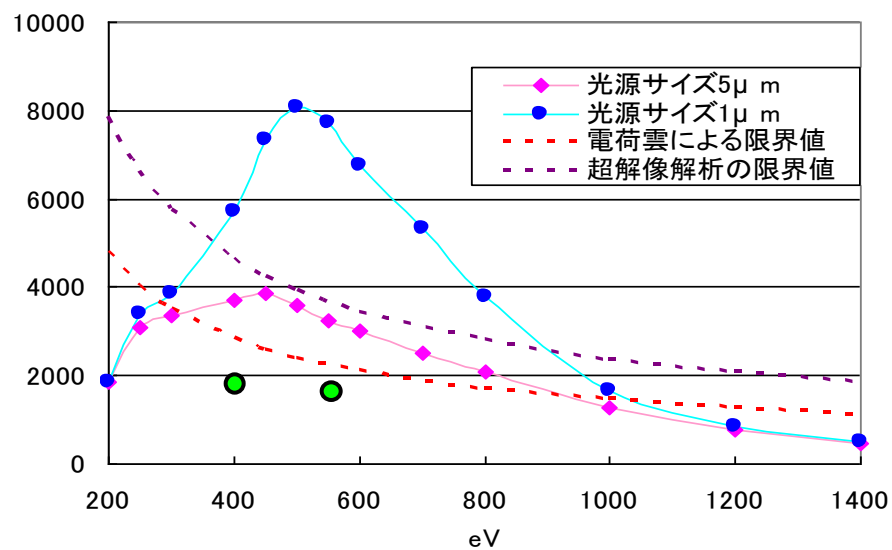


高エネルギー分解能化における問題点

光学系からの分解能見積もり HEPA2



分解能曲線 HEPA2.5



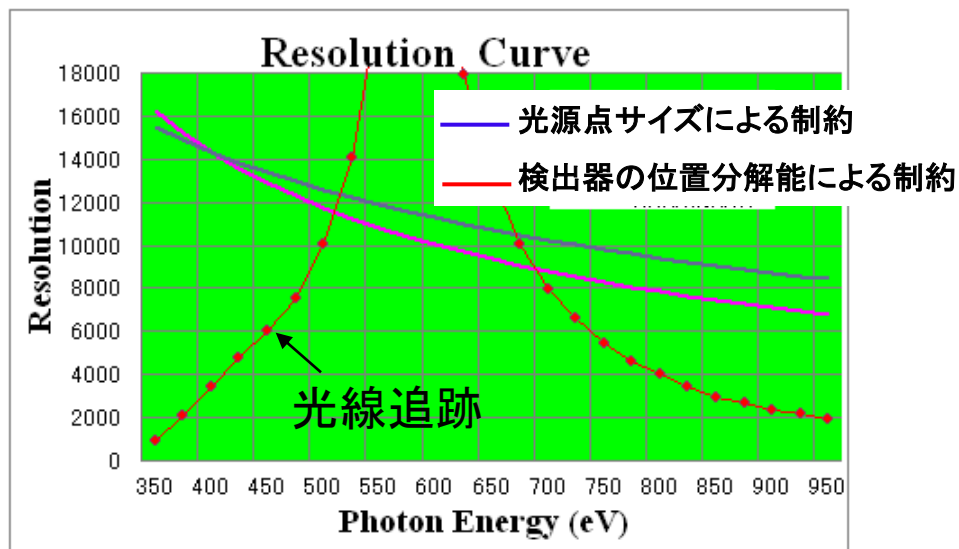
CCDの電荷雲広がり (~25μm) による位置分解能制限

SPring-8 BL07LSUの光学設計

by Masaki Kobayashi

設計のコンセプト

全長2.5m程度で**検出器の位置分解能による制約**が $E/\Delta E > 10000$ を満たす



Conditions

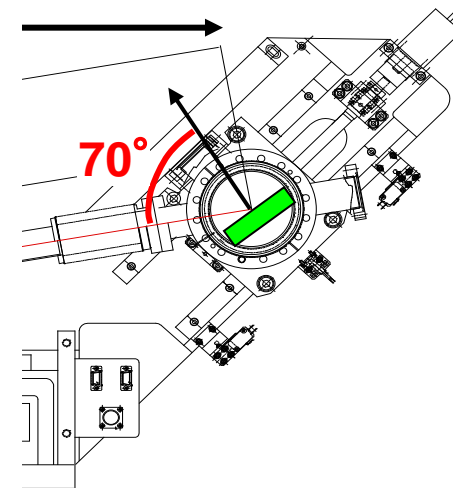
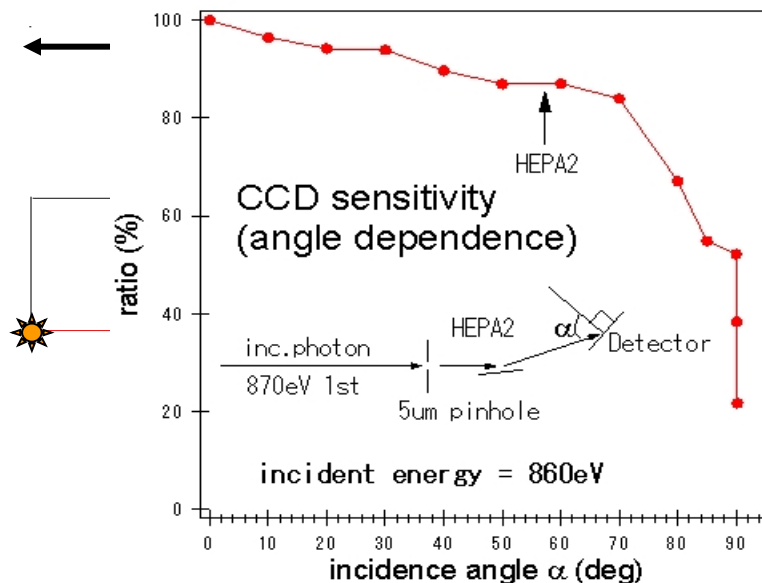
Incidence angle	α (deg)	87
Center energy	$E0$ (eV)	600
Order	k	1
Groove density	n (1/mm)	2400
Resolution at $E0$ limited by C	$E/\Delta E$	10000
System size	L (mm)	2400
Source size	$S1$ (mm)	0.002
CCD spatial resolution	$S2$ (mm)	0.025

Parameters

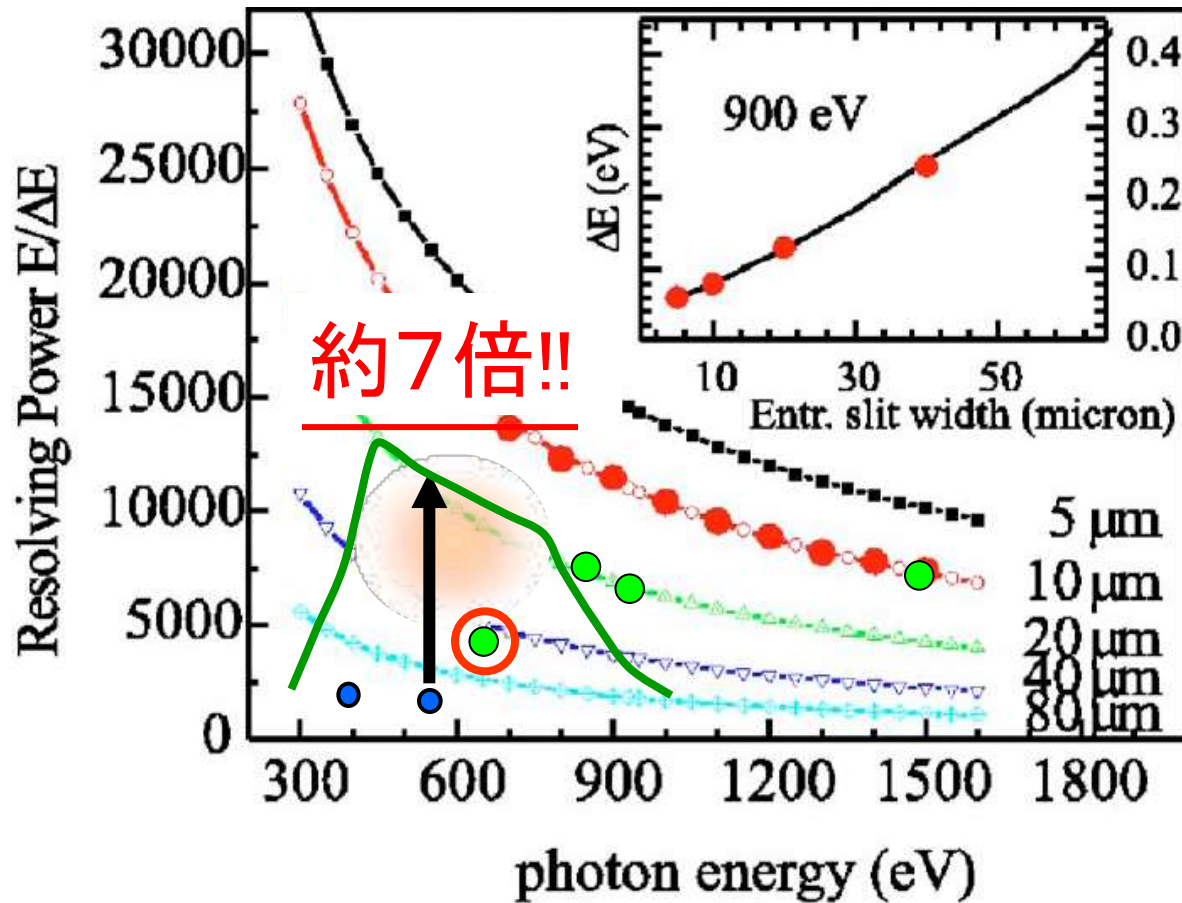
Diffracted angle for $E0$	$\beta0$ (deg)	-83.5499
Diffracted angle for $E0+\Delta E$	$\beta0'$ (deg)	-83.5502
Difference between $\beta0$ and β	$\gamma0$ (deg)	-0.00025
Lowest photon energy	$E1$	350
Photon energy step	ΔE	25

Results

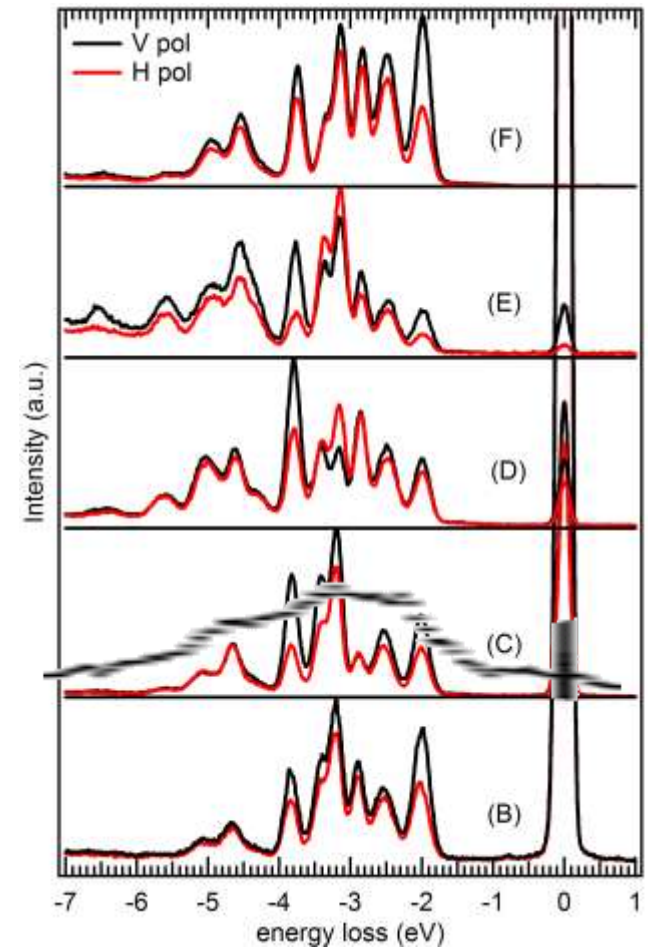
Arm length ratio	$\rho0$	3.7
Entrance arm	$r1$	510.6383
Exit arm	$r2$	1889.362
Detector Incident Angle	φ (deg)	70.54126



SPring-8 BL07LSU vs 超高分解能分光器@SLS



- 東大発光分光器の設計値
- イタリアの発光分光器の実測値
- 理研発光分光器(BL17)の実測値



X. WANG, Doctor Thesis(2008)

S. M. Butorin et al.,
Phys. Rev. B **54**, 4405 (1996)

まとめ

軟X線発光でPFに求めるもの(=SPring-8にないもの)

- SPring-8を凌ぐミラーカレントが容易に得られる
- 高次光が比較的少ない
- N1s以下の低エネルギー領域が得意
- 可変スリットで高効率と高分解能を選べる
- 実はビームを絞り倒すとelasticが強くなる