

軟X線発光分光法を使った 液体、溶液の研究



独立行政法人理化学研究所
放射光科学総合研究センター
励起秩序研究チーム

徳島 高 (とくしま たかし)

Motivation : Chemical reaction

Chemical reaction =

A process that results in the interconversion of chemical species.

(From IUPAC Gold book)

If we observe the electronic structure of each chemical species, we can see “inside” of chemical reactions.

Neutralization reaction



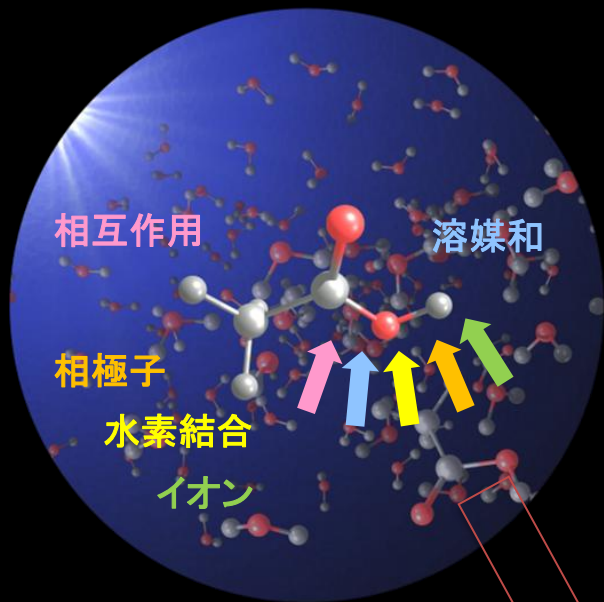
Acetic acid



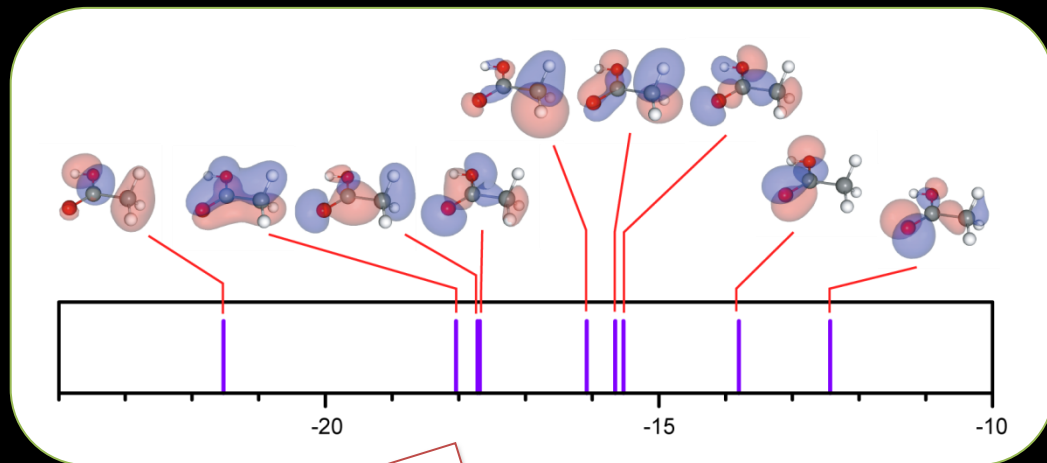
For example
NaOH



分子の性質を決めているのは...

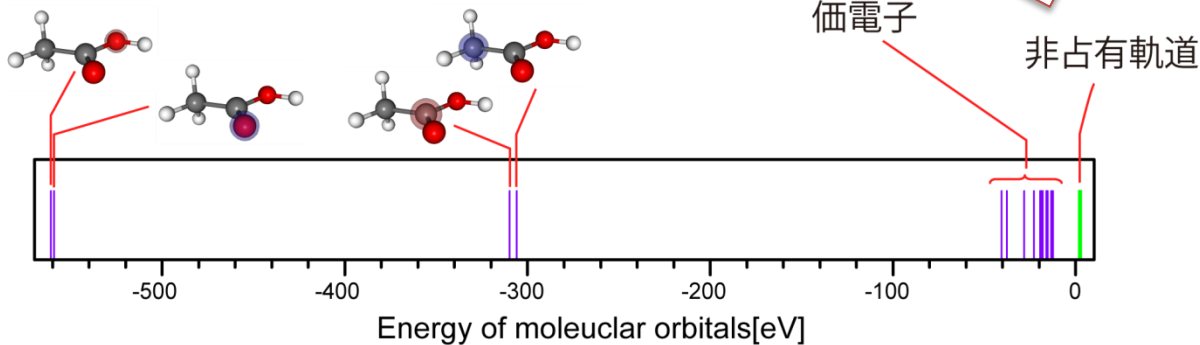


価電子の分子軌道



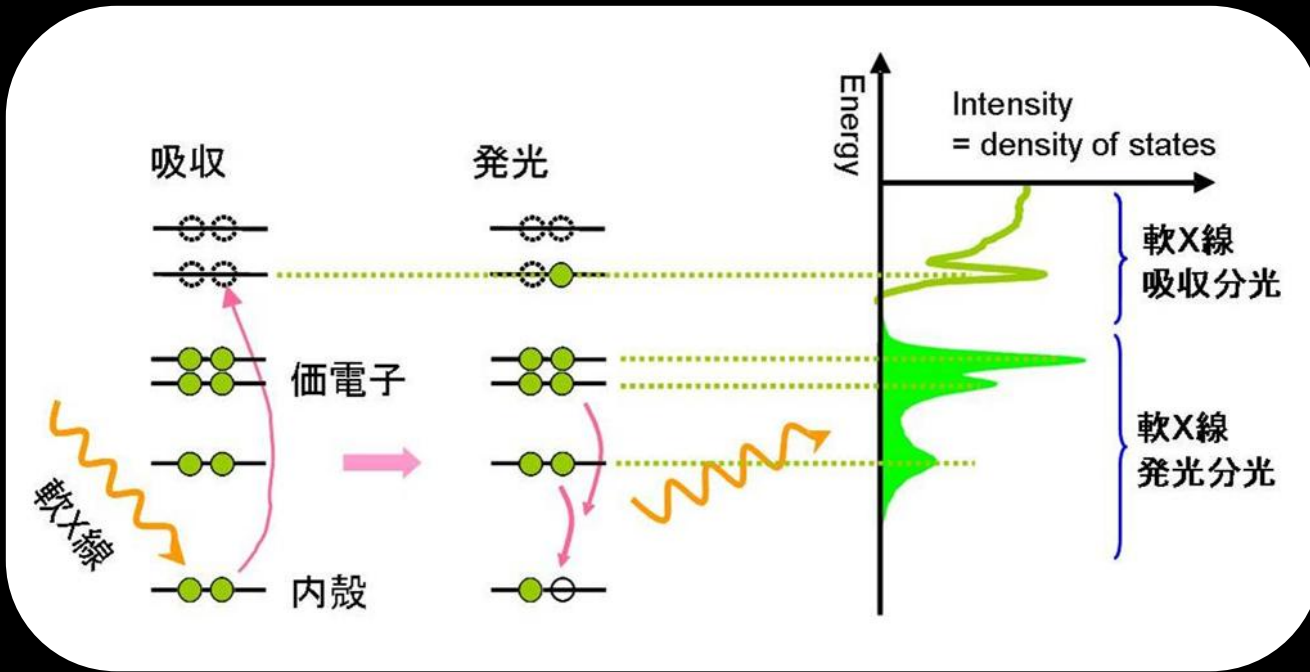
内殻(酸素)

内殻(炭素)

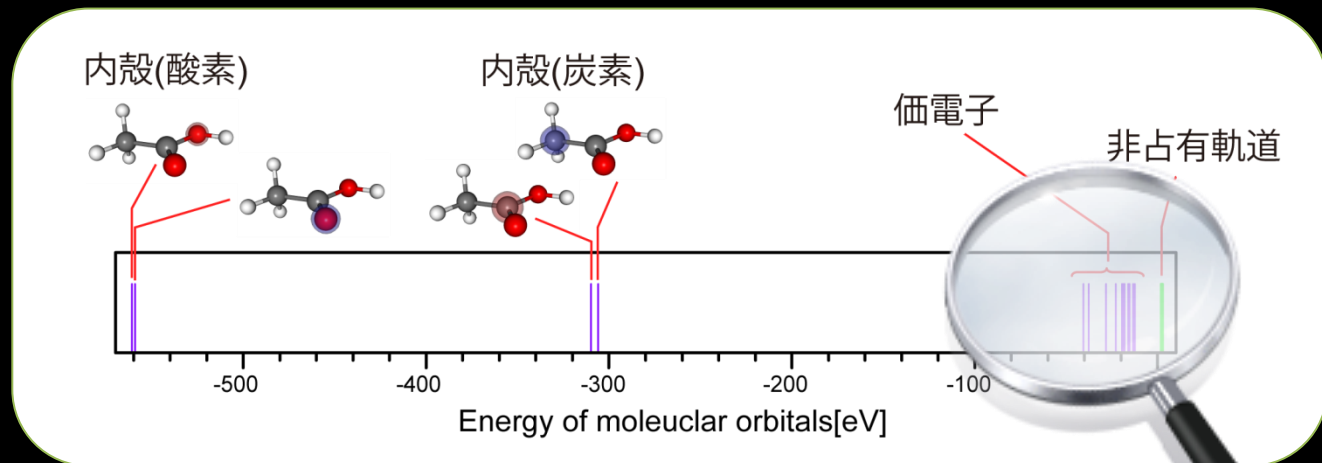


特に、HOMOやLUMOなどが化学反応にとっては重要

軟X線の分光と価電子状態



軟X線の分光は
軽元素の価電子を
「見る」
有効な手段の一つ



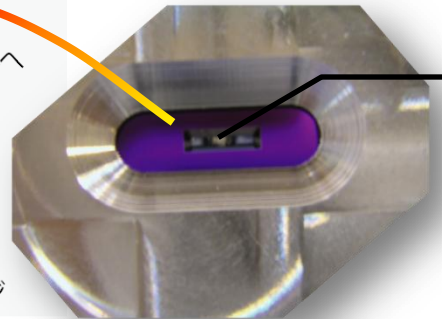
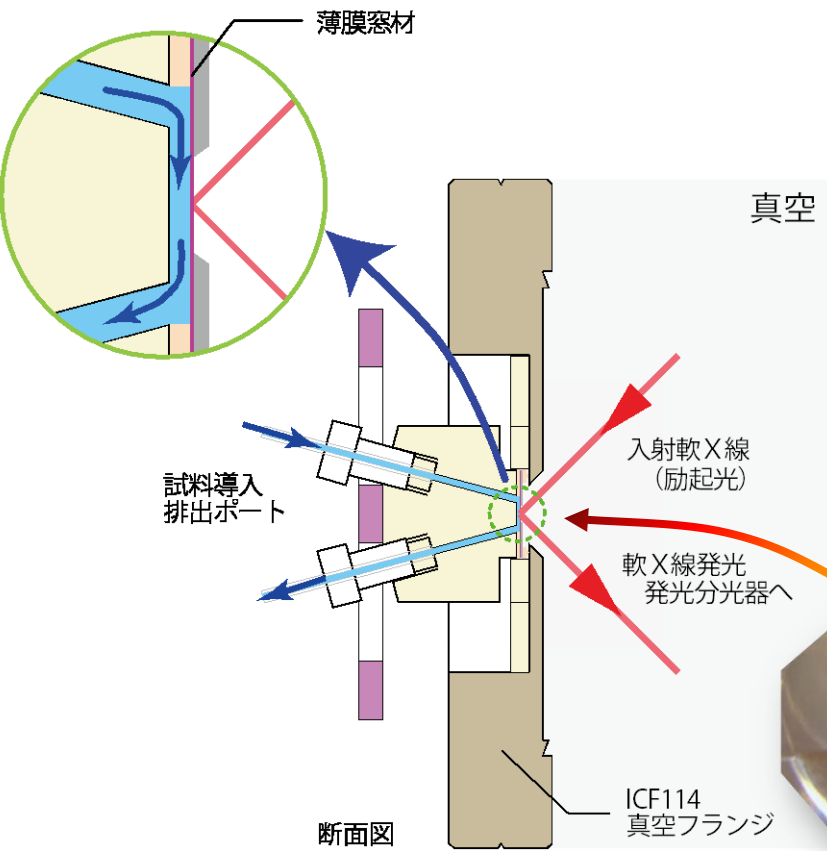
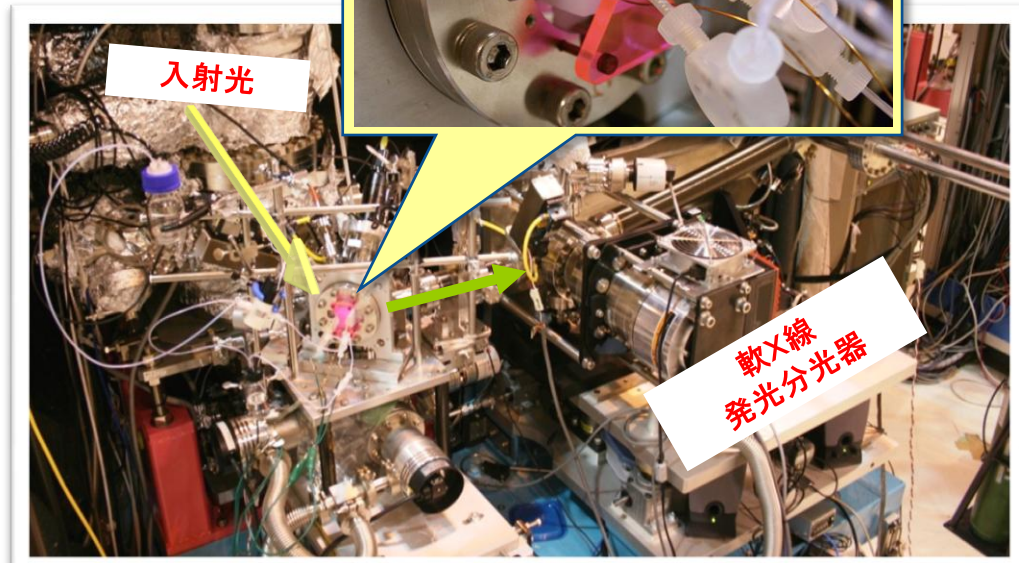
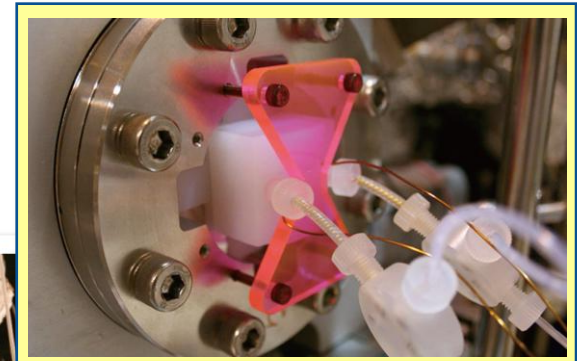
大気圧下の液体試料の電子状態を透過率の低い軟X線を使ってそのまま観測するための装置

溶液フローセル

FliX:

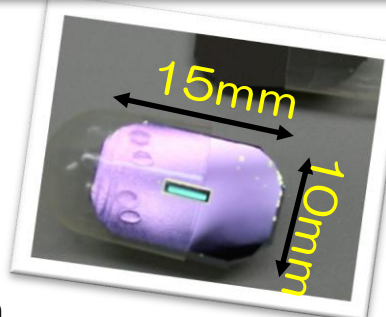
Flow liquid cell for x-ray spectroscopy

軟X線を大気圧下の液体試料に直接照射できる。



薄膜窓
0.3x3mm

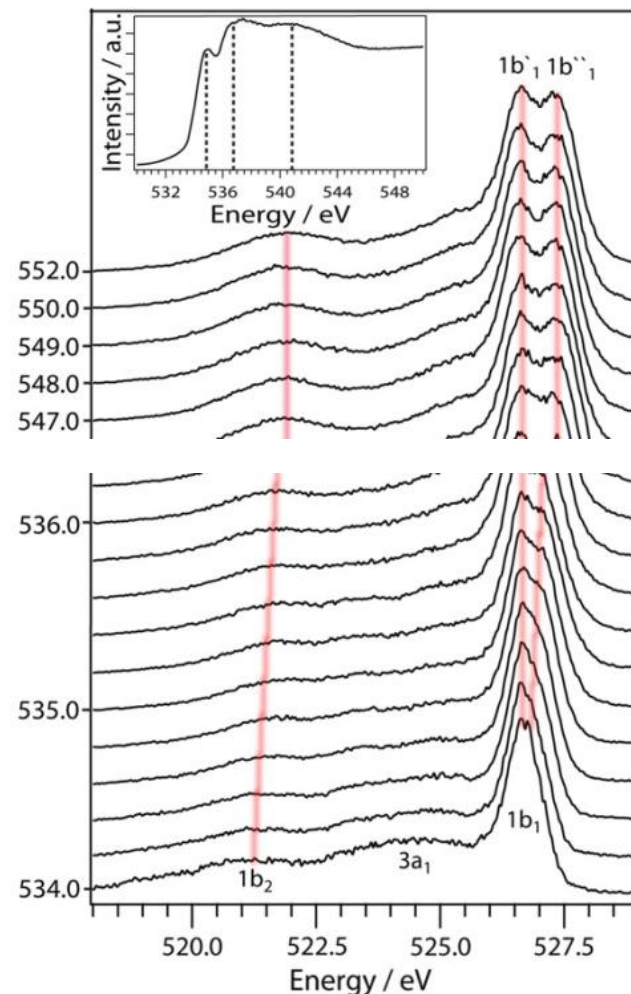
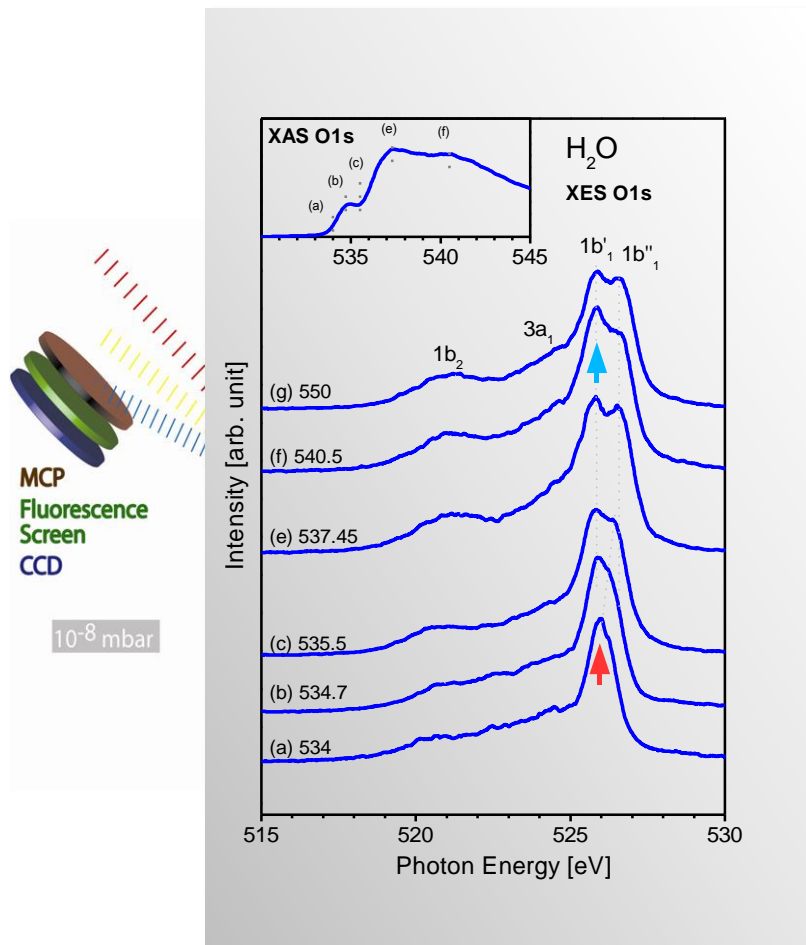
厚さ150nm



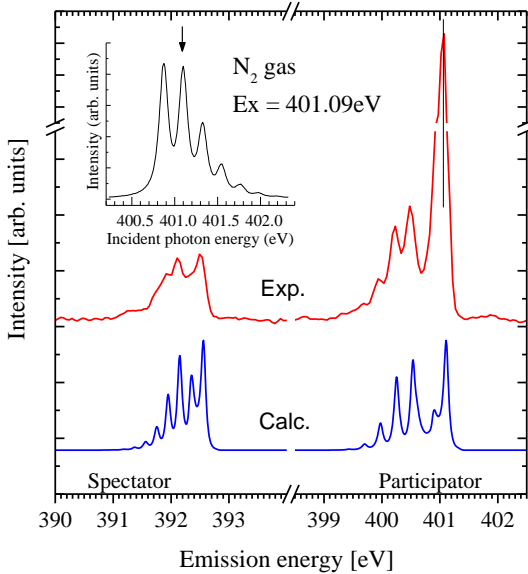
溶液セルの窓材の影響は？：液体分子線の水のXES

測定結果は、溶液セルのものと一致している。
 ⇒窓材の影響は、ほとんどない

Kathrin M. Lange et al.,
 Chemical Physics, Vol. 377(1-3),1-5 (2010)



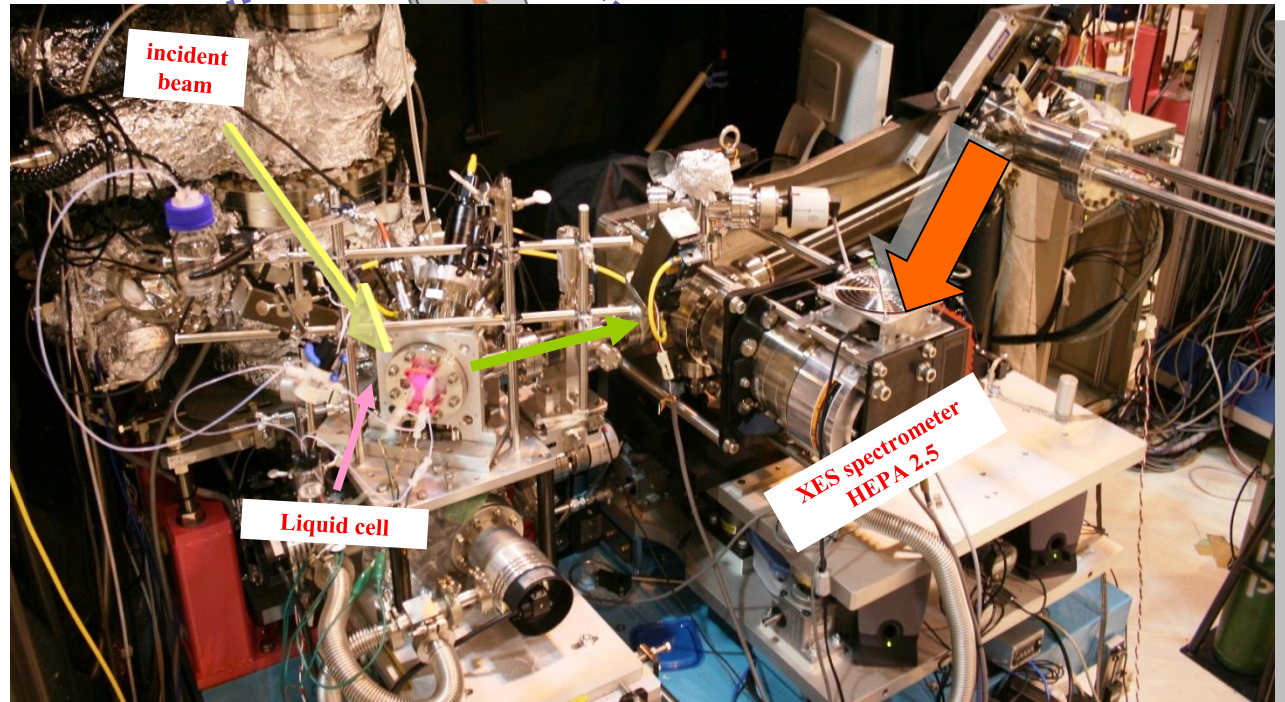
Soft x-ray emission spectrometer



Achieved energy resolution
around 2000E/dE

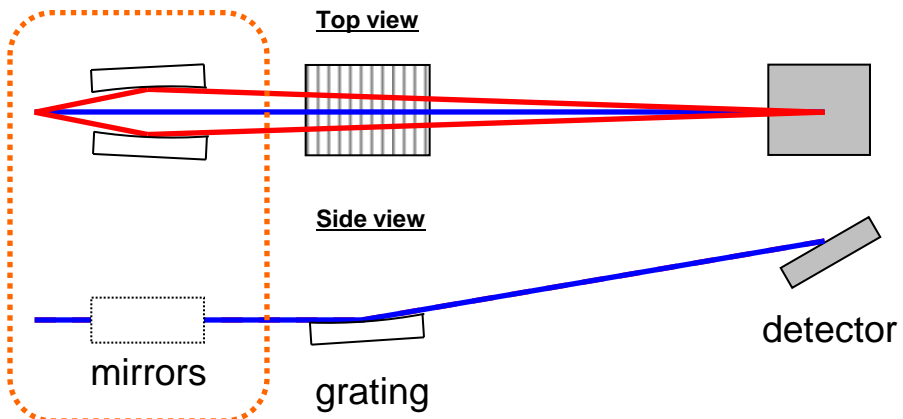
M. Oura et al., Journal of Physics:
Conference Series, 235 (2010), 012016.

Covering energy range
250~1000eV

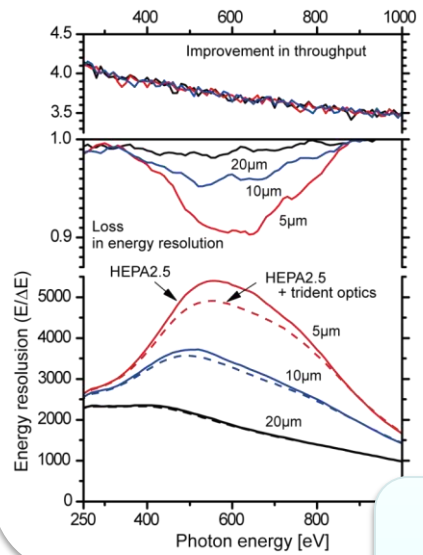


Optics to gain higher efficiency:

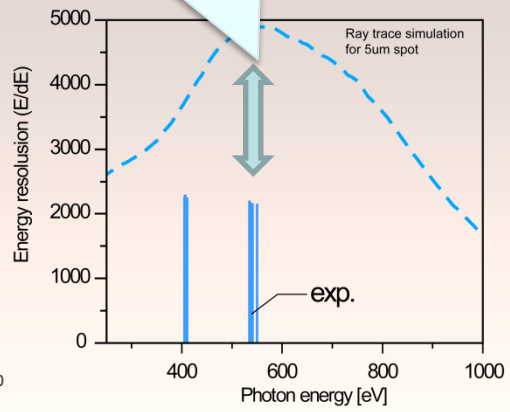
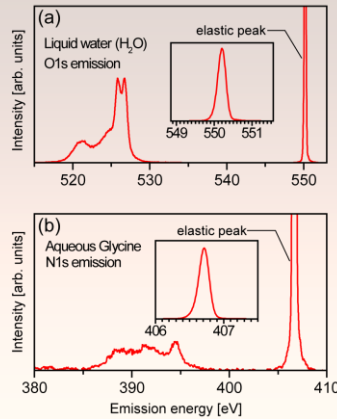
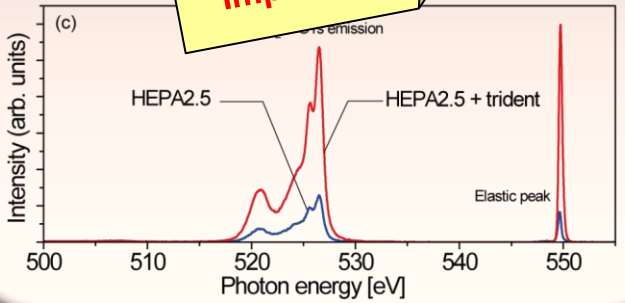
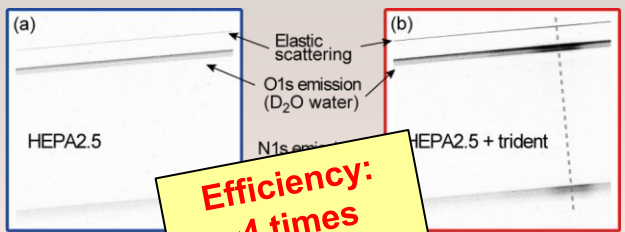
Trident optics



Ray trace simulation



Limit of energy resolution is comes from spatial resolution of CCD detector



T. Tokushima, Y. Horikawa and S. Shin, *Review of Scientific Instruments*, 2011, 82, 073108.

T. Tokushima, Japanese P.A.T.P.

Acknowledgments

理化学研究所 励起秩序研究チーム

Dr. Yuka Horikawa 堀川 裕加 (RIKEN)

Mr. Hidemi Arai 新井 秀実
(RIKEN, Univ. of Tokyo)

Ms. Ayaka Yoshida 吉田 綾香
(Hyogo Pref. Univ.)

*Prof. Shik Shin 辛 埴
(RIKEN SPring-8, Univ. of Tokyo)

Water XES:

Dr. Yoshihisa Harada 原田 慈久
(Univ. of Tokyo, RIKEN)

Dr. Osamu Takahashi 高橋 修(Hiroshima Univ.),

Prof. Lars G.M. Pettersson (Stockholm Univ.),

Prof. Anders Nilsson
(Stanford Synchrotron Radiation Lab.)

BL Optics:

Dr. Haruhiko Ohashi 大橋 治彦(JASRI)、

Dr. Yasunori Senba 仙波 泰徳(JASRI)、

Dr. Masaki Oura 大浦 正樹 (RIKEN)

Acetic acid:

Prof. Atsunari Hiraya
平谷 篤也(Hiroshima Univ.)

Dr. Ashishi Chainani
(RIKEN, Tohoku.Univ.)

Diluted water in organic solvent:

Dr. Takata Yasutaka 高田 恭孝
(RIKEN, Univ. of Tokyo)

Gas phase & aqueous CO₂:

Dr. Masaki Oura 大浦 正樹 (RIKEN)
Dr. Tatsuo Gejo 下條 竜夫(Hyogo Pref. Univ.)

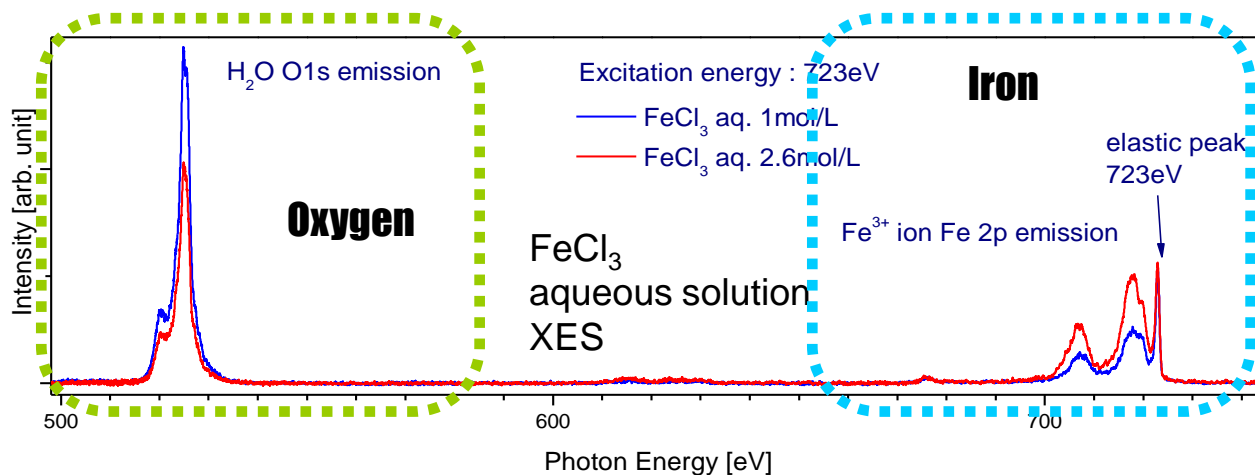
Electro chemistry:

Dr. Eiichi Kobayashi 小林 英一(SAGA-LS)
Dr. Ichizou Yagi 八木 一三(FC-Cubic)

溶液ってどんな系でしたっけ？



- 多成分（溶媒＋溶質）
- 限られた元素で構成されていることが多い。
C, N, O, H

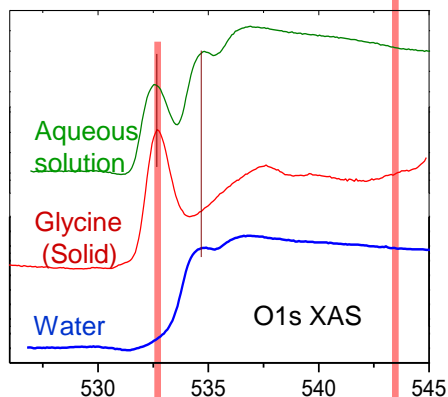


軟X線の吸収の構造を使った選択的励起

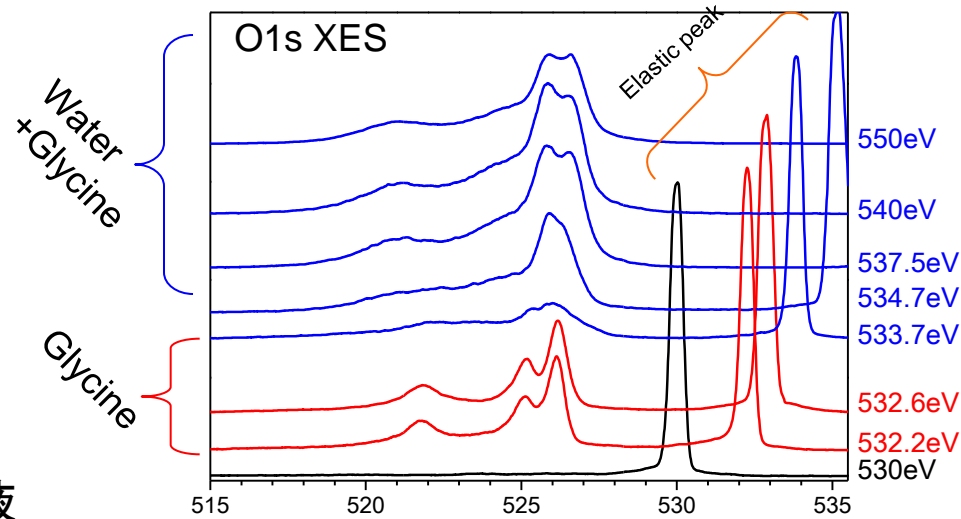
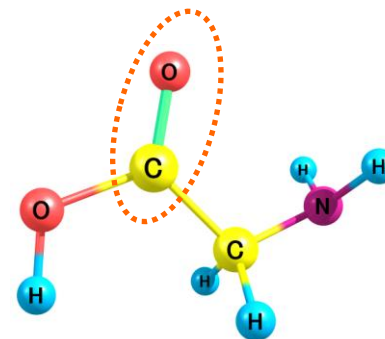
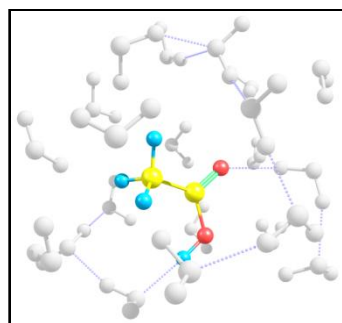
Aqueous solution

Glycine

Non-selective
excitation

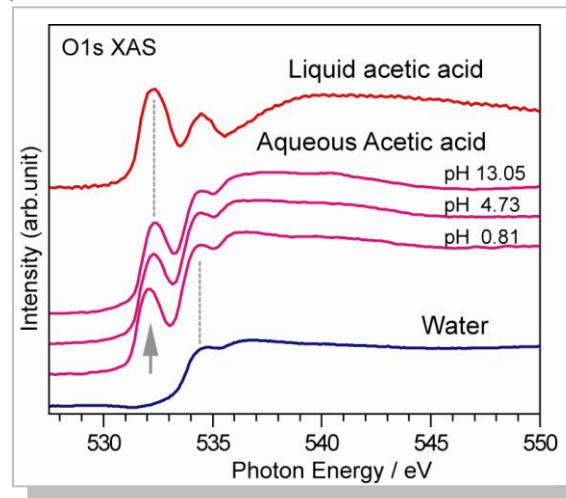
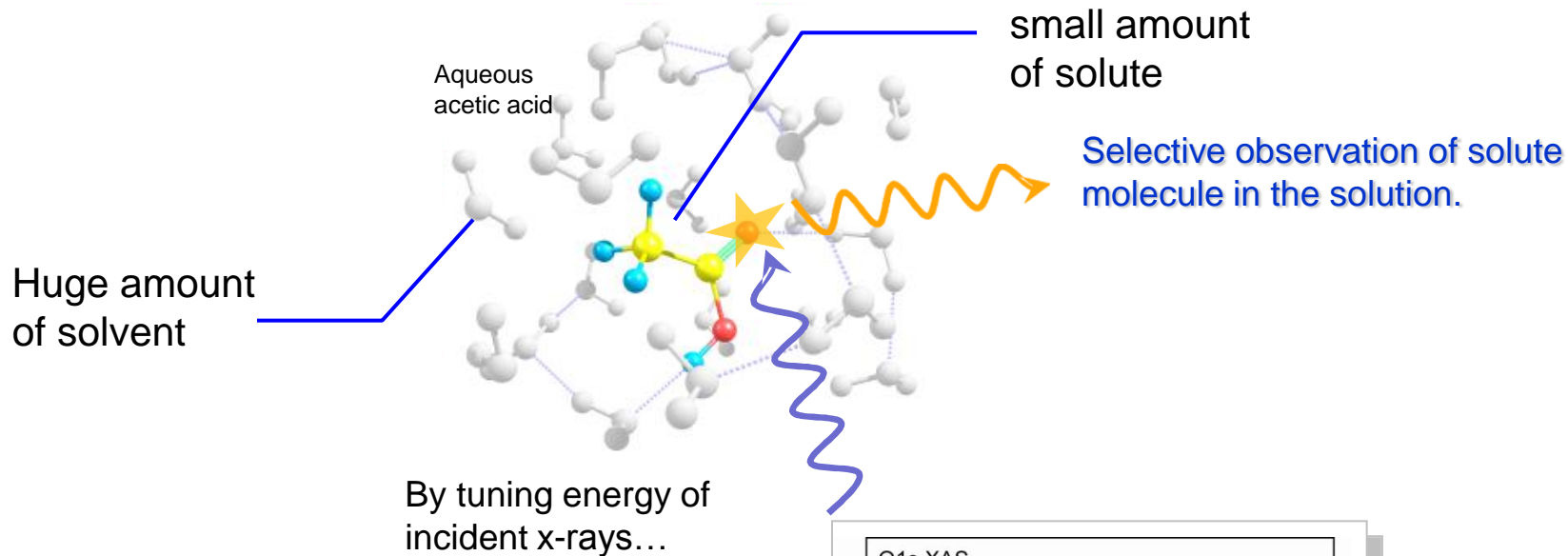


Selective
excitation



選択的な励起を利用することで、溶液中の分子を選択的に観測できる。

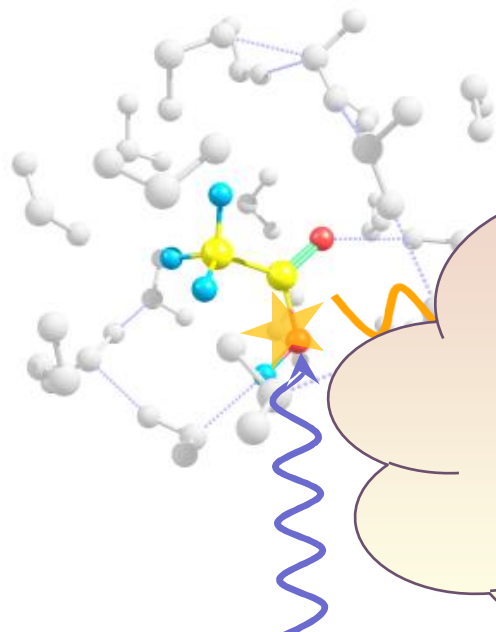
選択的励起 – solute acetic acid



T. Tokushima, Y. Horikawa et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 1679 (2009).

Y. Horikawa, T. Tokushima et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 8676 (2009).

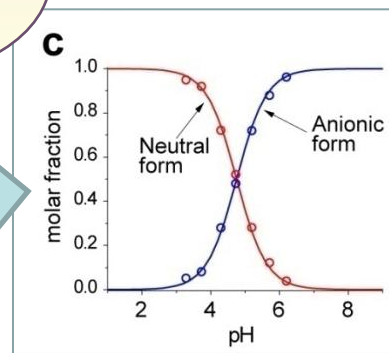
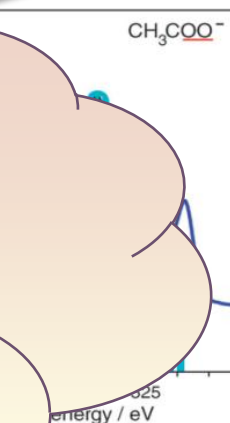
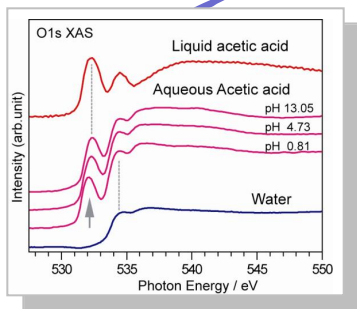
選択的観測 – solute acetic acid



neutral form

anionic form

これだけだと
軟X線ならではの!!!
という気分が
しないので。。。



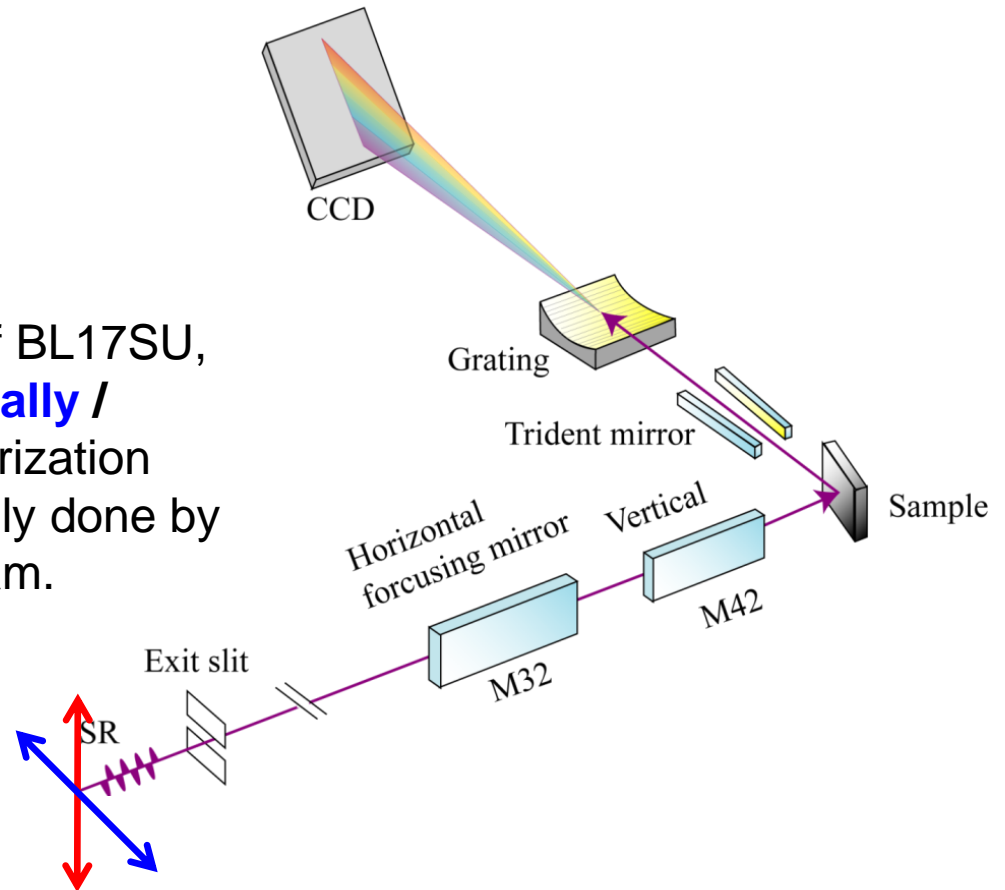
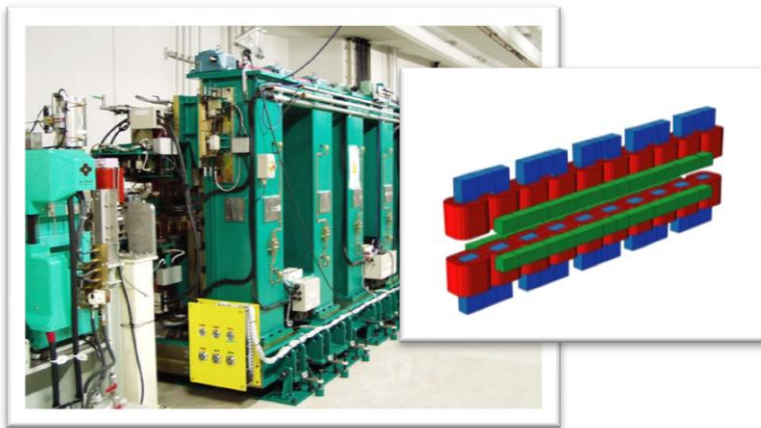
Ratio analysis
using XES.

Y. Horikawa, T. Tokushima et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 8676 (2009).

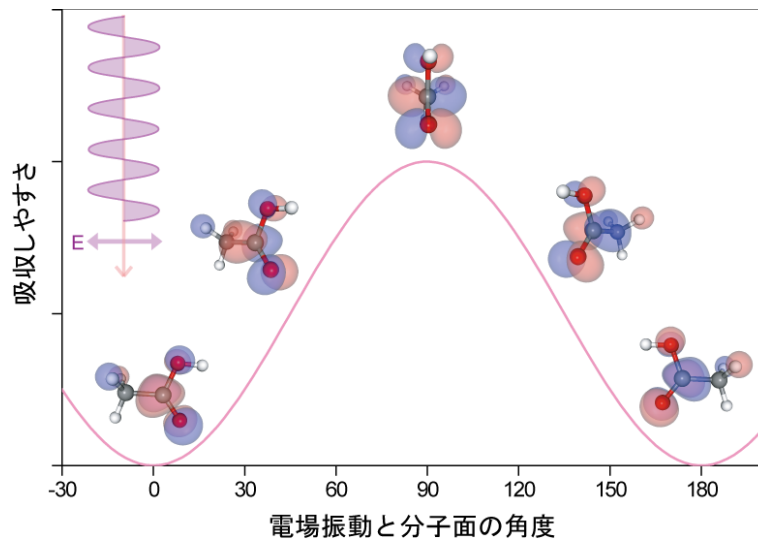
偏光特性を使ってみよう！



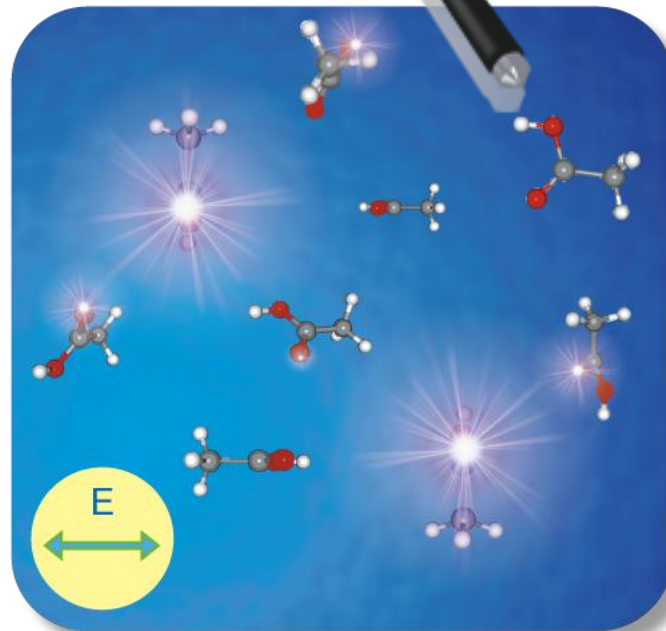
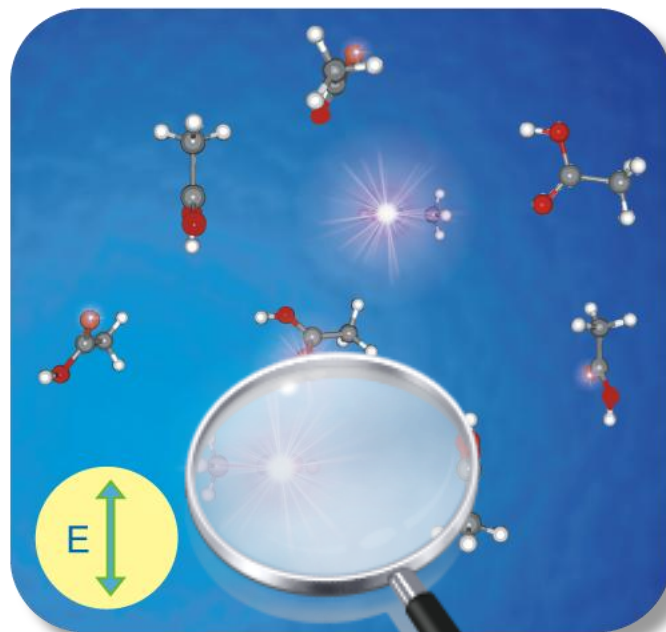
Using variable polarized undulator of BL17SU, which generate **vertically** / **horizontally** / **circularly** polarized soft x-rays, polarization dependence measurements are easily done by changing polarization of incident beam.



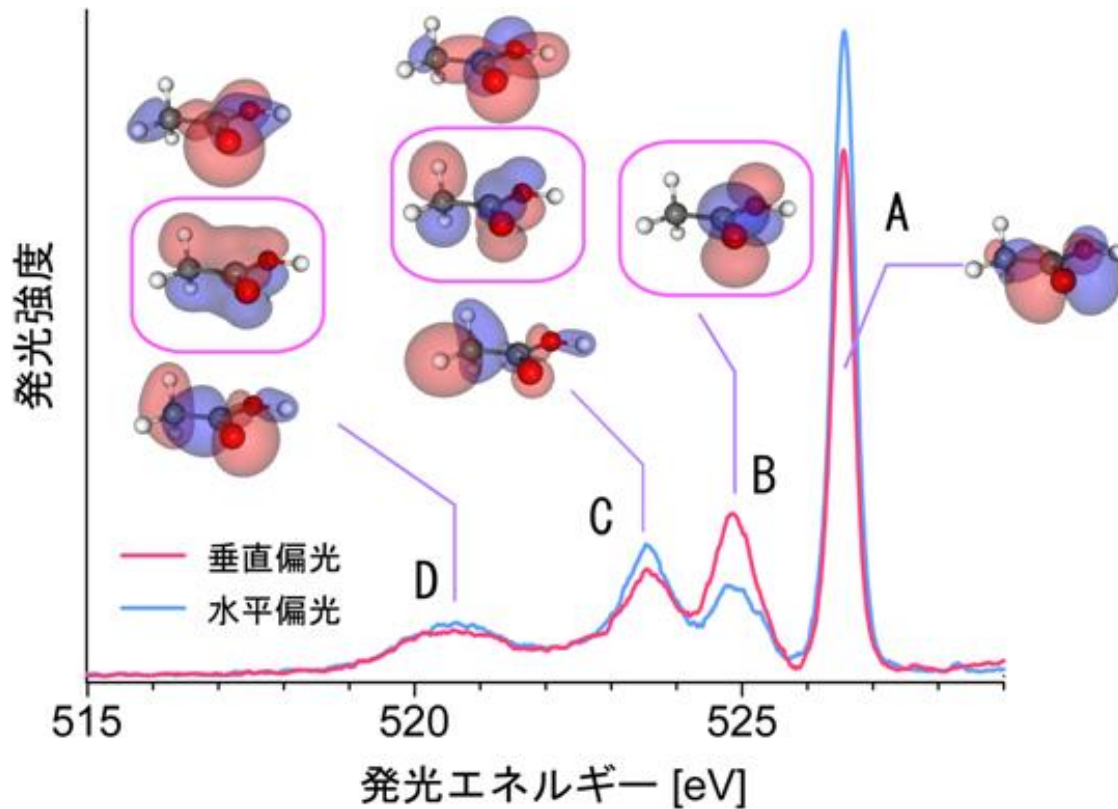
測定対象は液体なので、
分子常に流動していて、
もちろんランダムです。



試料に照射する軟X線の
電場ベクトルの方向を切
り替えると特定の方
向を向いた物を選べる。



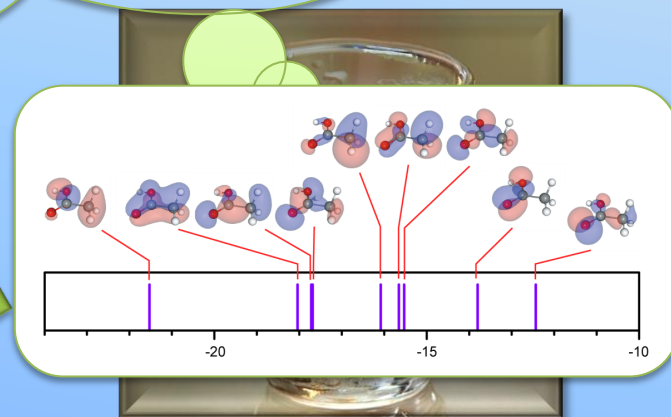
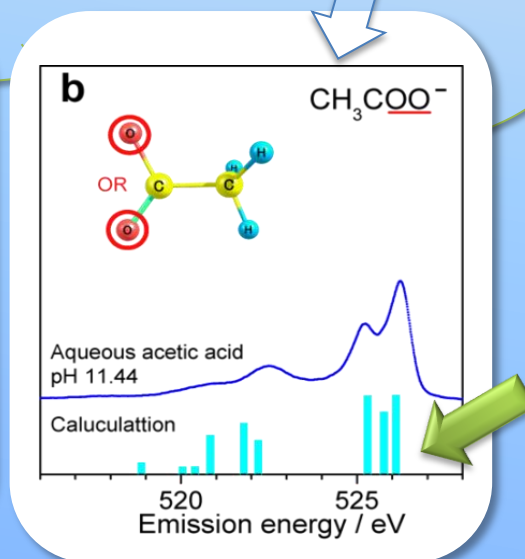
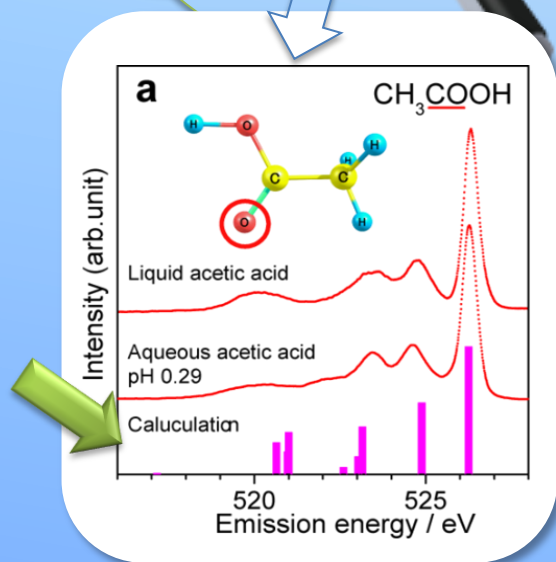
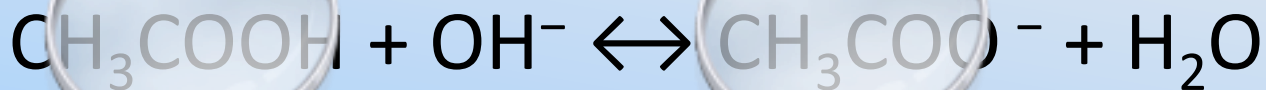
実際に酢酸のアセトニトリル溶液で実験してみると



溶液中の溶質分子の
分子軌道の形(対称性)を調べ
ることができる。

Y. Horikawa, T. Tokushima, A. Hiraya, and S. Shin,
PCCP 12, 32 (2010) 9165-9168.

軟X線の分光によって 水溶液中の分子の電子状態を観測

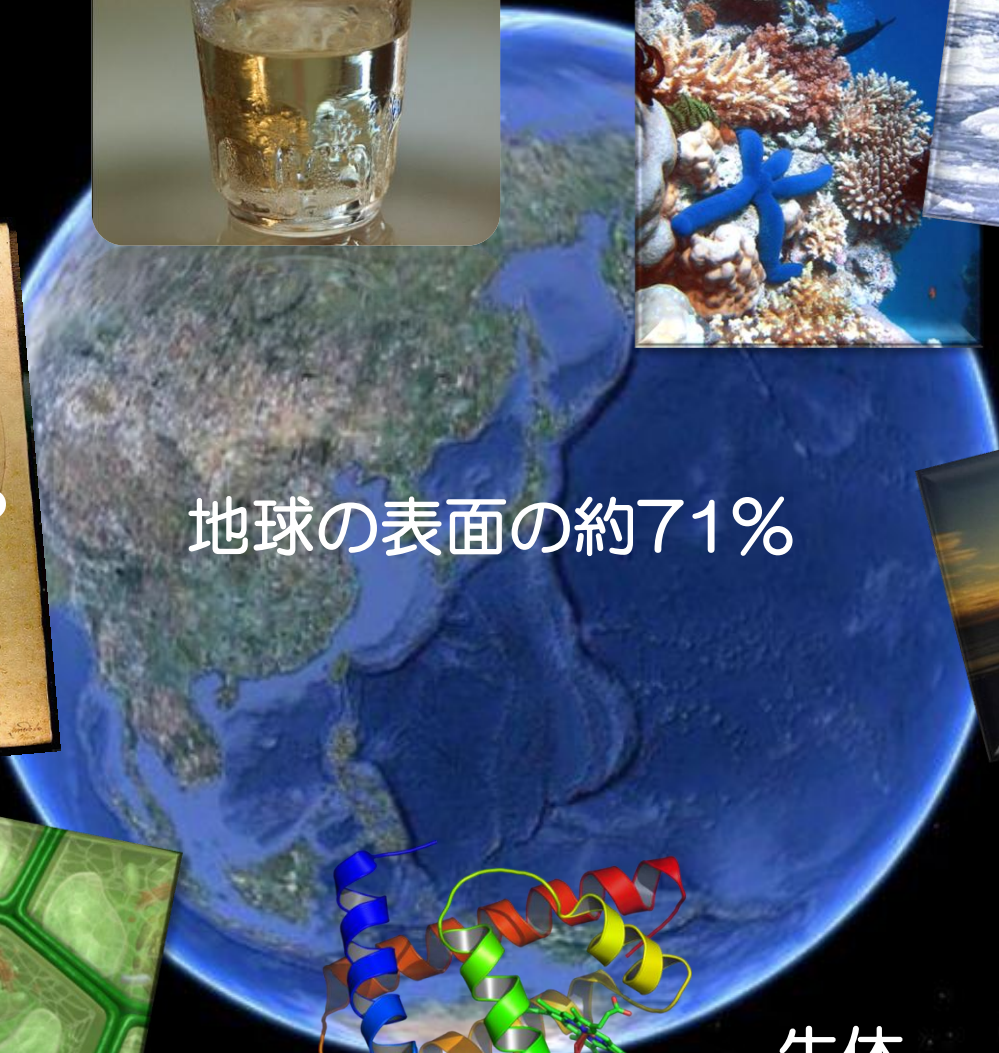




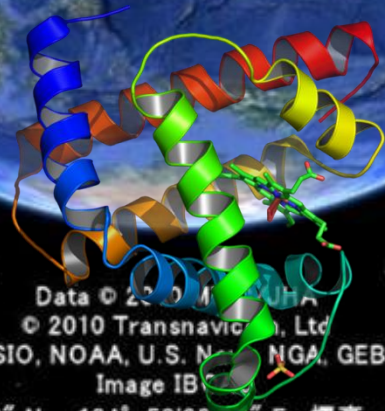
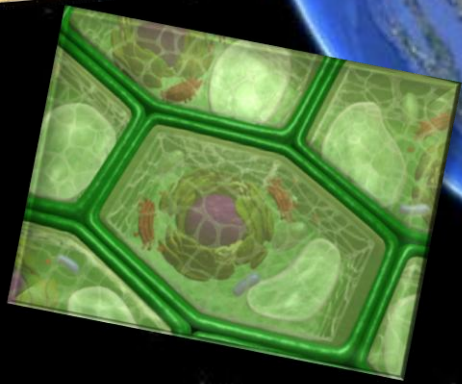
海



体重の60%



地球の表面の約71%



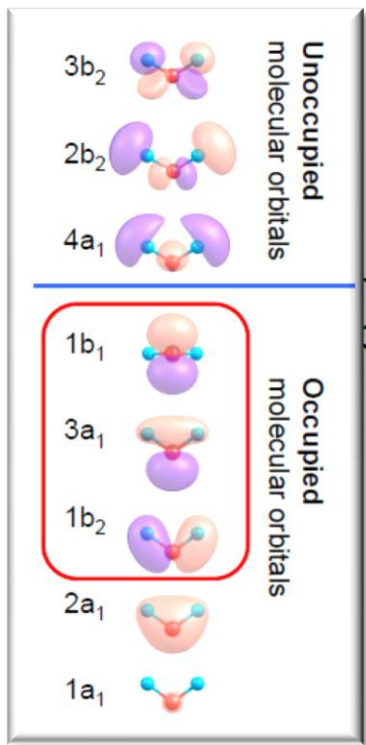
生体分子



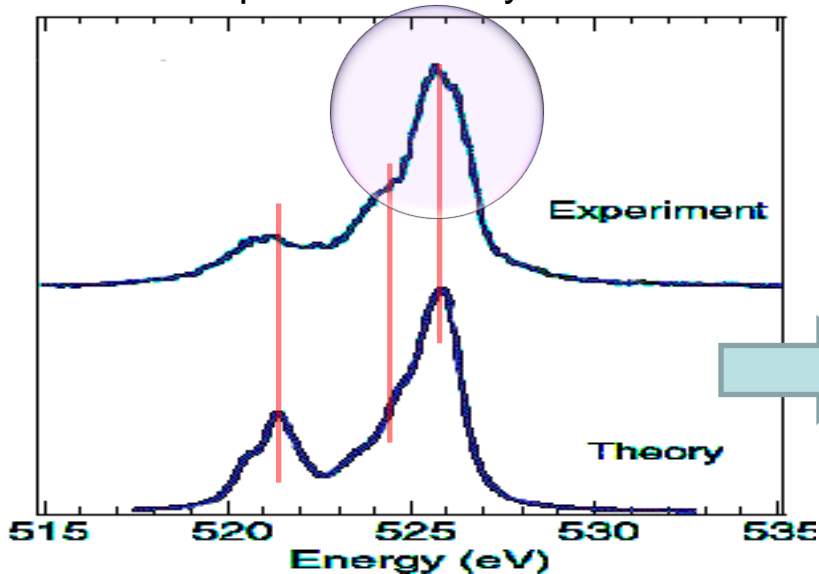
Data © 2010 Mapbox
© 2010 Transvision, Ltd
Data SIO, NOAA, U.S. Navy, NGA, GEBCO
Image ID: 15814.13 km

Google

X-ray emission spectra of liquid water



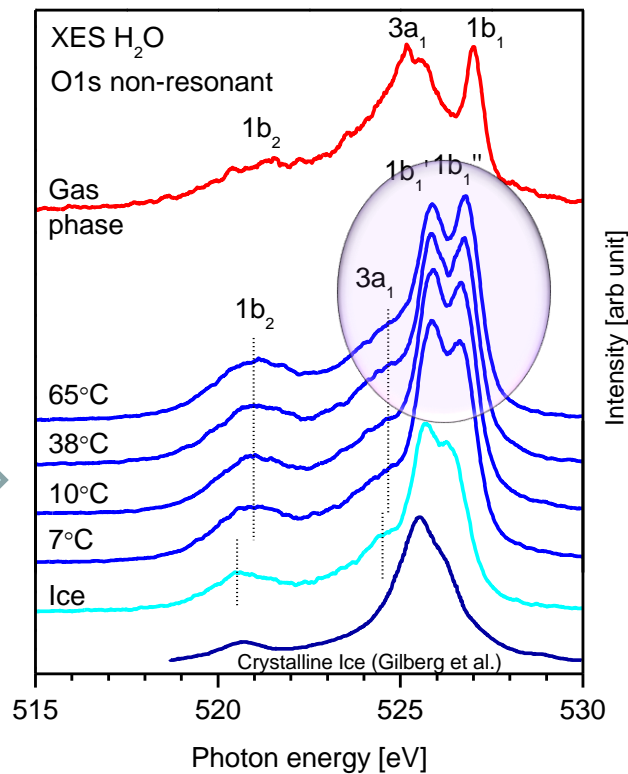
First report at 2002 by Guo et al.



J.-H. Guo et al,
Phys. Rev. Lett. **89**, 137402 (2002).

Energy resolution
 $E/dE \sim 1000$

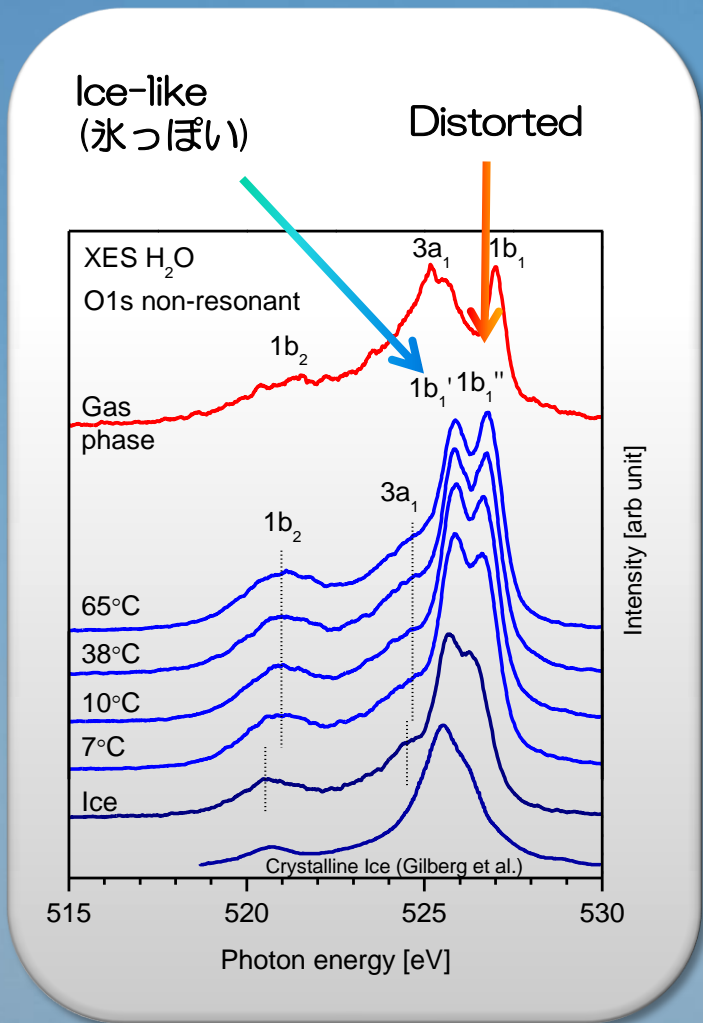
Our data in 2008



T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi et al.,
Chem. Phys. Lett. **460**, 387-400 (2008).

Energy resolution
 $E/dE = 1500$

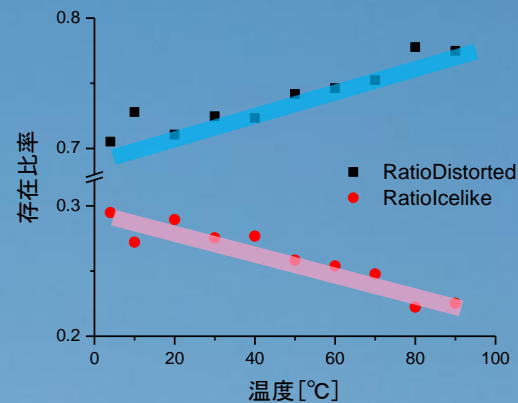
液体の水の中の”構造”の温度変化



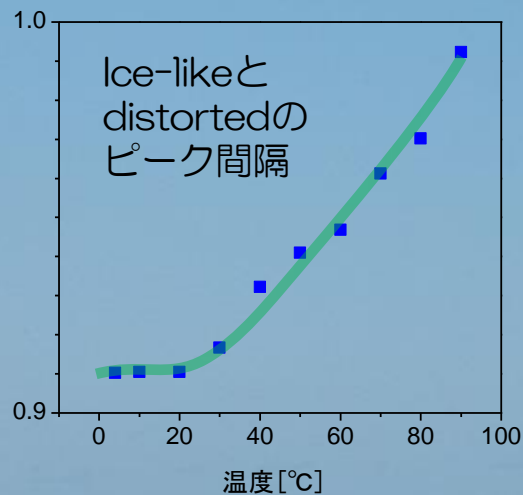
温度を上昇させると distortedが増加、ice-likeは減少。



温度を上昇させると ice-likeがdistortedに変化する。



温度を上昇させると distortedピーク的位置が変化、ice-likeは変化しない。

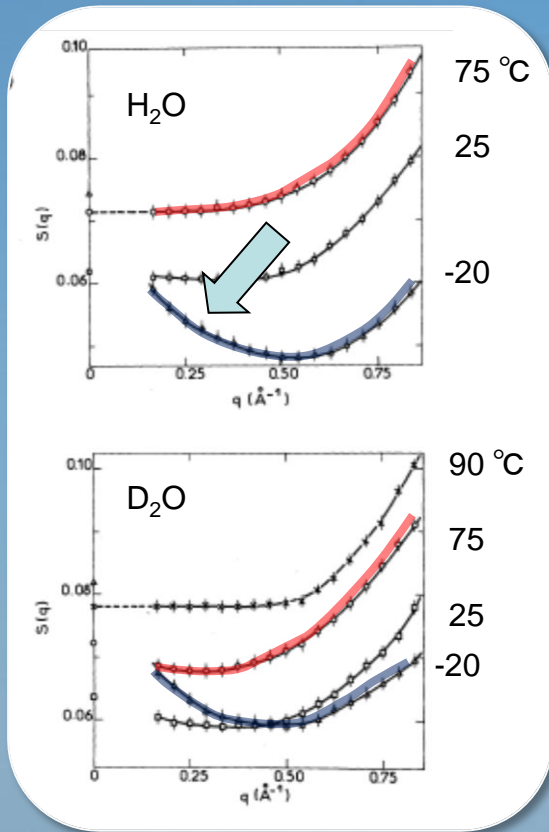


ice-likeは温度によって構造が変化しない。
Distortedは温度によって構造が変化する。

液体の水の不均一性 ⇒ 液体の水の中の構造

X線小角散乱

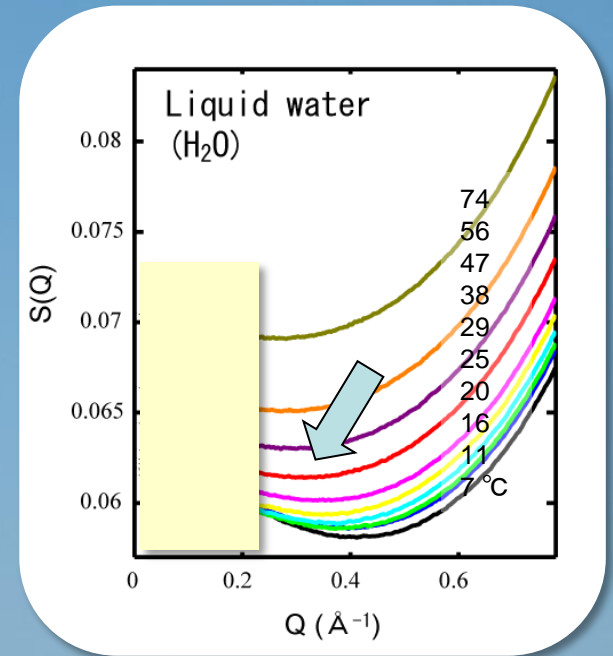
過冷却の水の不均一性



過冷却の水に見られる密度の揺らぎ(不均一性)は、普通の液体の水にも存在する。



普通の水のX線小角散乱



SAXS experiment were performed at Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL)

C. Huang, K. T. Wikfeldt, T. Tokushima et al., PNAS **106**, 15214 (2009).

L. Bosio, J. Teixeira, H.E. Stanley, Phys. Rev. Lett. **46**, 9, 597 (1981).

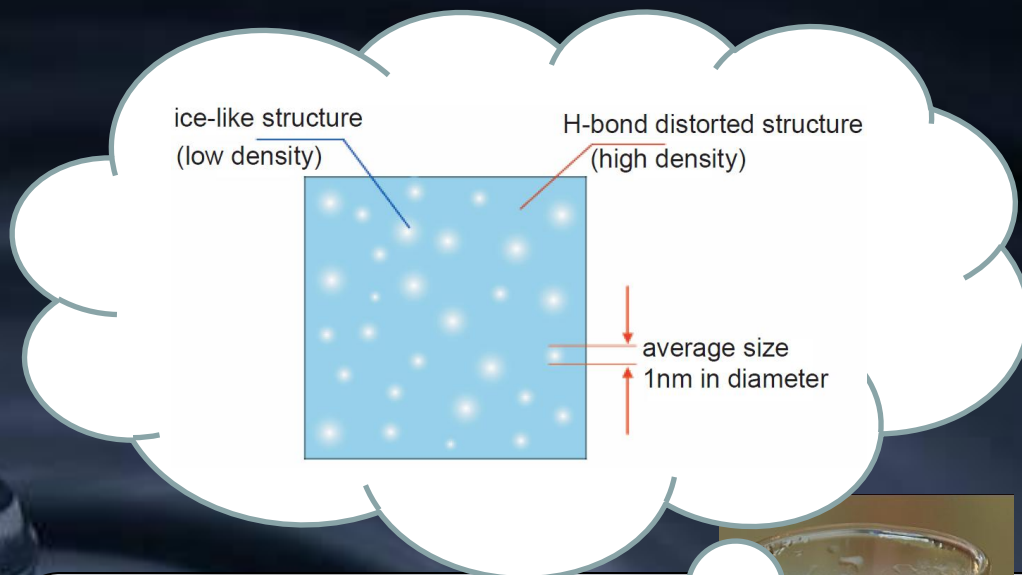


Mixture model

"two structure" model.

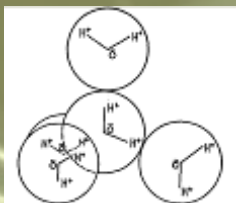
Ice like +
loosely arranged
unknown structure

W. C. Röntgen,
Ann. Phys. Chem. **45**, 91 (1892).

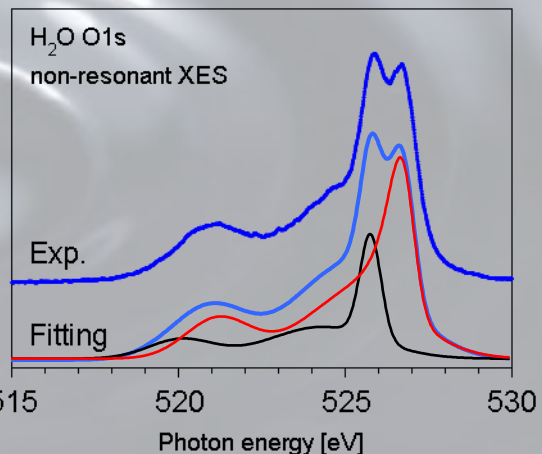


Continuum model

Distorted quartz structure



J.D. Bernal and R.H. Fowler,
J. Chem. Phys. **1** 515 (1933)



Two components in
liquid water.

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

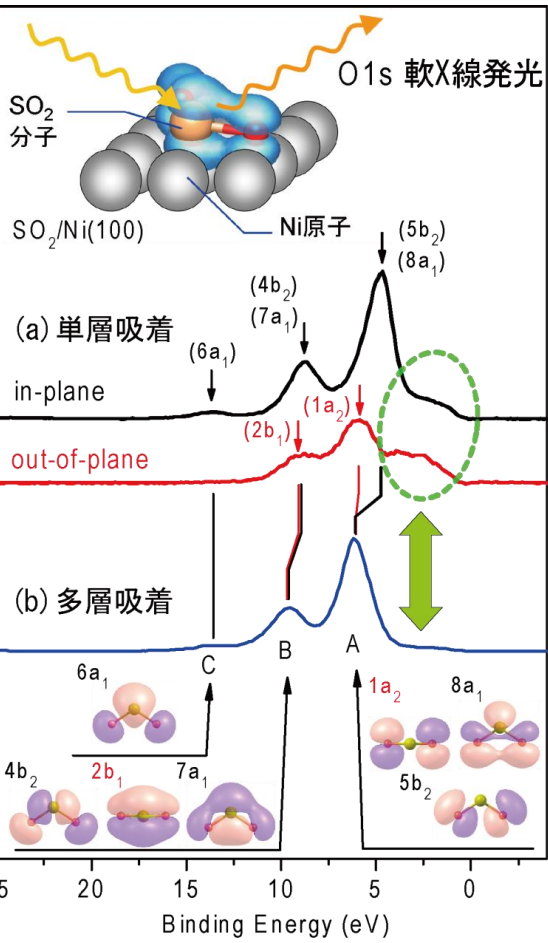
C. Huang, K. T. Wikfeldt, T. Tokushima et al., *PNAS* **106**, 15214 (2009).

T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa et al., *J. Elec. Spec. Rel. Phenom.* **177**, 2-3, 192-205 (2010)

軟X線分光による測定の実例

吸着による変化 (軟X線発光)

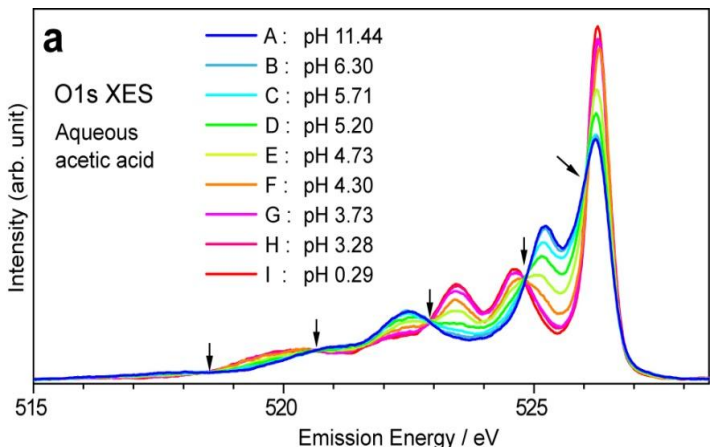
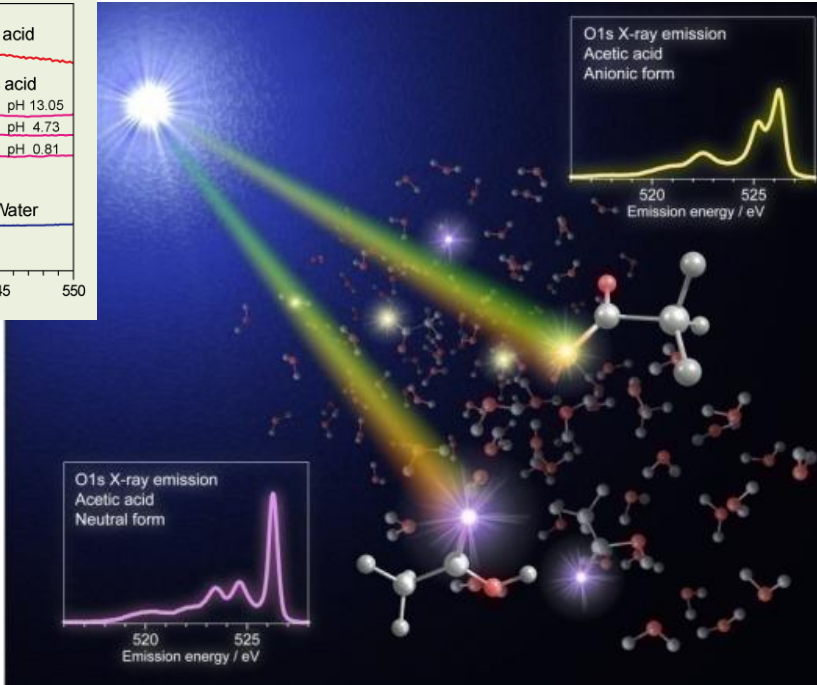
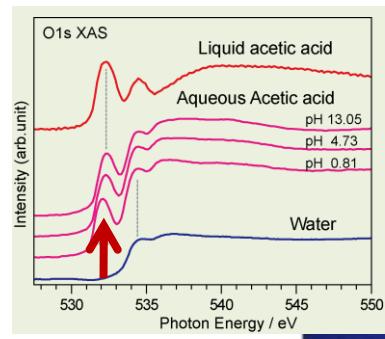
SO₂分子が化学吸着したことでできた分子軌道が観測された。
(緑色の楕円で示した部分)



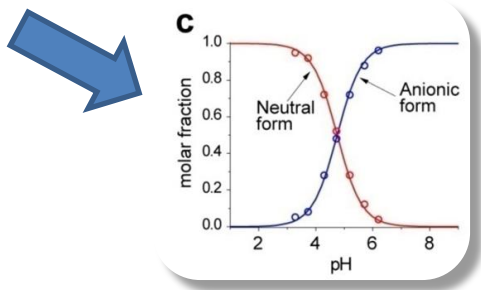
T. Tokushima et al., *Physical Review B*, 78(8), 085405-5 (2008).

pHによる電離 (軟X線吸収、発光)

励起光のエネルギーを測定したい分子にあわせることで、選択的に電子状態を観測することが出来る。



CH₃COOHとCH₃COO⁻の存在比を見積もることができた。

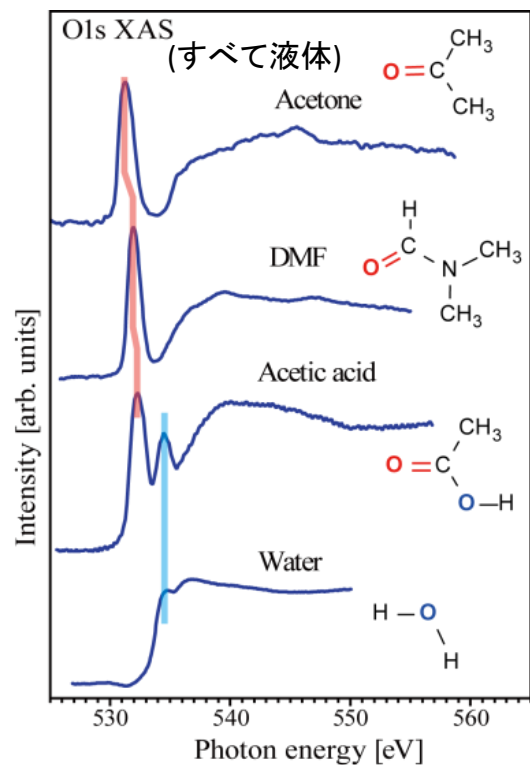


Y. Horikawa, T. Tokushima et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 8676 (2009) . 23

軟X線分光による測定の実例

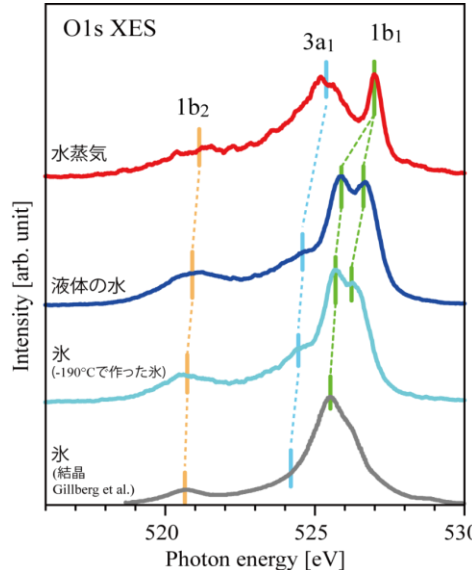
分子の違い (軟X線吸収、発光)

分子内の構造に対応した吸収の構造が液体でも観測される。

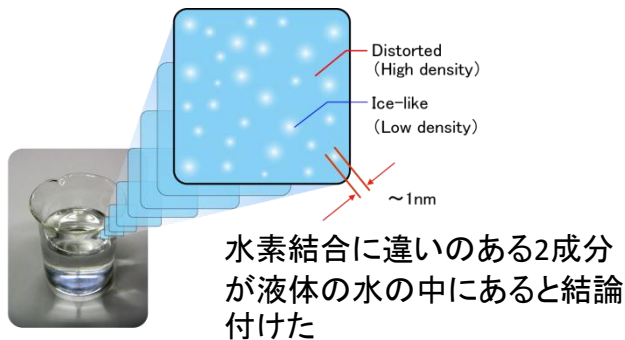


T. Tokushima, Y. Horikawa et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1679 (2009).

相による違い (軟X線発光)



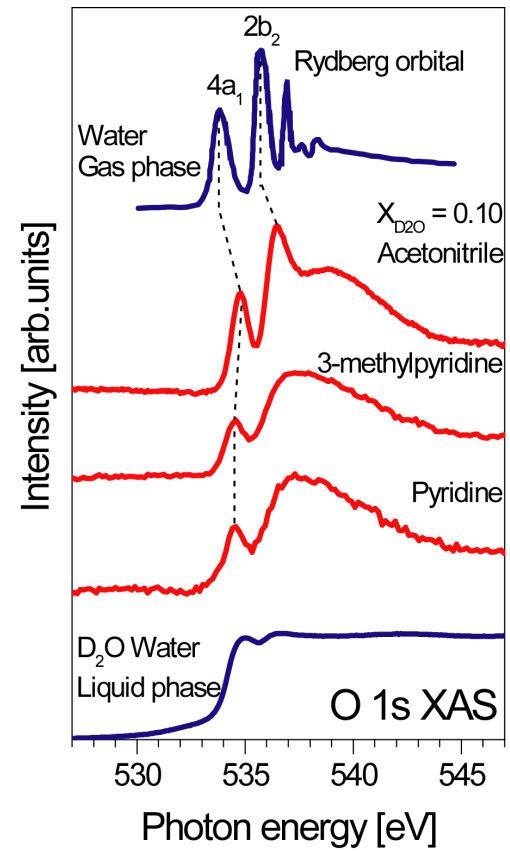
液体の水(H₂O, D₂O)の軟X線発光の固体、液体、気体の違い、液体の温度変化などから。。。



T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi et al., *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 460, 387-400.
 C. Huang, K. T. Wikfeldt, T. Tokushima et al., *PNAS*, 2009, 15214-15218
 T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa et al., *J. Elec. Spec.. Rel. Phenom.*, 2010, 177, 192-205

溶媒和の効果 (軟X線吸収)

有機溶媒中の水分子は、溶媒の影響を受けて非占有軌道に変化が現れる。



H. Arai et al., Unpublished