

# 液体、溶液試料のための軟X線分光装置の開発と現状

理化学研究所 播磨研究所 辛放射光物性研究室  
徳島 高

## はじめに

軟X線発光分光法においては励起する光と検出対象である発光の両方が軟 X 線領域の光である。この特徴を利用すると、薄膜材料で出来た窓を通して大気圧下に置かれた試料の電子状態を観測することが可能である。我々は放射光実験施設 SPring-8 のビームライン BL17SU において、溶液、液体試料専用の軟X線発光分光システムの開発を行っている、化学反応や生体分子の電子状態の解明を目標に液体、溶液の研究を行っている。

現在の研究対象は水と水溶液である。水(H<sub>2</sub>O)は、地球上に存在する最も普遍的な物質の一つであり、古くから数多くの研究者によって研究されているが、その単純な分子構造に反して、液体としての水の性質は必ずしも全て解明されているわけではなく、電子状態を直接観測するような研究はまだあまり行われていない。初めにシンクロトロン放射光を用いて水の共鳴軟X線発光スペクトルを報告したのは J.-H.Guo ら[1]で、2002 年のことである。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。

## 軟X線発光分光器の開発

溶液試料のための軟X線発光分光器が、固体試料の場合と異なるのは次のような点である。まず、標的となる元素の濃度は固体に比べて薄いこと。特に、溶液中のイオンなどでは、従来よりも1桁以上明るい分光器が必須である。次に、溶液試料の電子状態が複雑でエネルギー分解能が要求されることがあげられる。これは、溶液試料が固体試料に比べてより孤立系に近く、ランダムな配位環境を持つことから、個々の分子の持つ離散的な電子状態が重なり合っていると考えられるからである。したがって、従来の固体測定の標準であったエネルギー分解能  $E/\Delta E \sim 1000$  を超える分解能を持つ分光器が必要である。通常、分光器にとって分解能と効率は相反する要素であるが、この両立を可能にするのが、BL17SU の優れた集光特性である。BL17SU 発光ステーションの集光点ではビームが縦方向は  $4 \mu\text{m}$  程度まで絞れているため、このスポット光によって励起された試料を光源とすれば、入射スリットを無くして効率を稼いだ状態でも、高エネルギー分解能を達成することが出来る。我々は、分光器には BL27SU で微小スポットを利用して実績をあげた斜入射フラットフィールド型[2]を採用することによって、エネルギー分解能が高く、かつ検出効率も高い軟X線発光分光器を実現することに成功した。図 1 は BL17SU の軟 X 線発光実験ステーションである。

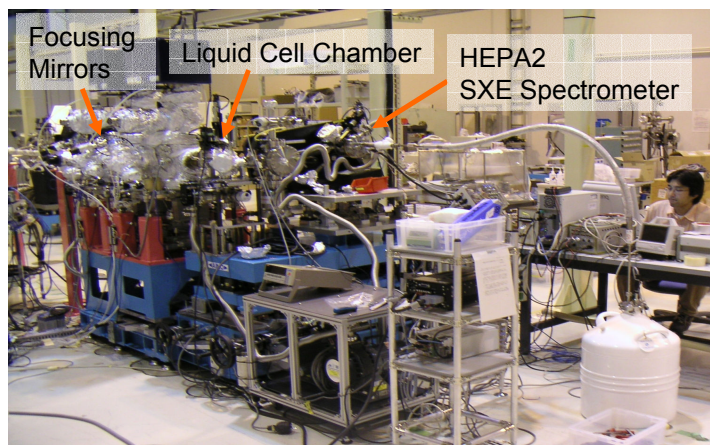


図 1 SPring-8 BL17SU 軟 X 線発光実験ステーション

## 軟 X 線分光用溶液フローセルの開発

溶液試料の軟X線発光実験においては、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、試料を流すことによって常に入れ替えることが望ましい。そこで、溶液セルの試料を常に入れ替えられるようなフローセルを開発した。このセルは従来の封入型のものとは違って、パーツの大部分が大気側に配置されていて、溶液試料と真空は  $150\text{nm}$  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線を照射し発光を検出する。

図 2 は純水の測定に用いるフローシステム

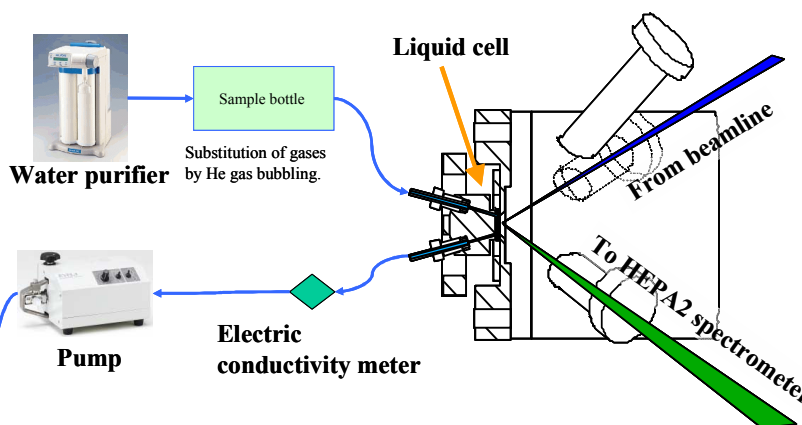


図 2 純水実験のためのフローシステム

ムである。純水は超純水製造機で容易に作る事ができるが、大気中にそのまま取り出すと大気に含まれている酸素や二酸化炭素が多量にとりこまれる。そこで、He ガスでバブリングした試料ビンに直接純水を送り込むことで、純水と大気との接触を防いでいる。純水は試料ビンからフッ素樹脂 PFA でできたチューブを通して吸い上げられ、溶液セル内を流れる。溶液セルの直後に導電率計が取り付けられていて、常に水の純度を監視している。溶液セルに使用されているチューブ、継ぎ手などは液体クロマトグラフィーなどで使われるものと同じものである、したがってポンプなどの周辺機器は試料に応じてつなぎかえることが可能で、さまざまな試料に対応することが出来る。

### テスト実験

図 3 は純水の 541eV 励起の O1s 発光スペクトルである。以前に J.-H.Guo らによって測定された液体の水のスペクトルと比較して、高エネルギー側のピークが 2 本に分離して観測されている。これは、分解能の向上によってはじめてはっきりと観測されたものであり、2 種類の違った状態の水分子が液体状態の水には存在することを示している。この二本のピークに関しては、軟 X 線吸収や分子軌道計算による研究で、指摘されているように、水素結合の結合数(水和の配位数)の違いによるものではないかと考えている。

また、開発した溶液セルと分光器の高安定性を生かして、溶媒と同種の元素を含んでいるイオンの測定に挑戦した。NaOH 水溶液はアルカリ性で水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)を含んでいる。水酸化物イオンと溶媒である水は同じく酸素原子を含んでいるが、濃度がきちんとわかっている溶液においては、その分子数の比率を密度から導出することが出来るので、軟X線発光スペクトルに含まれる溶媒の寄与をスペクトルから差し引くことが出来る。図 4 は 1mol/L の NaOH 水溶液と純水の測定結果と差分スペクトルから求めた水酸化物イオンの電子状態である。

### 今後の展望

軟X線発光分光器の高分解能化によって、すでに水の O1s 発光で今まで見えなかった新しい構造が見えてきている。今後、電解質溶液やアルコールなどの基礎的な測定を行い、さらにタンパク質溶液などの生体関連物質や触媒反応などへの展開をはかる予定である。

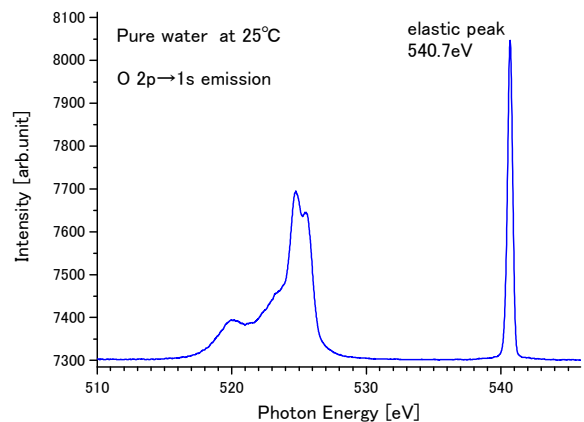


図 3 純水の軟 X 線発光スペクトル

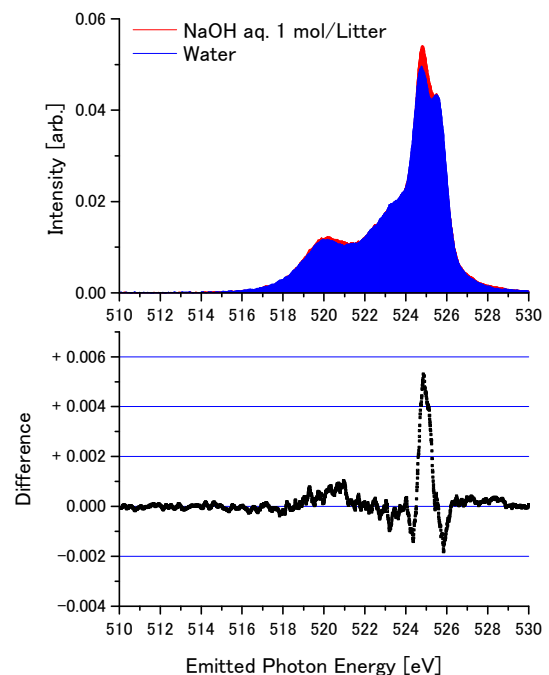


図 4 (上段) NaOH 1mol/L 水溶液と純水の 541eV 励起の軟 X 線発光スペクトル(下段) NaOH 水溶液のスペクトルから水の寄与を差し引いたもの

### References

- [1] J.-H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, J. -E. Rubensson, C. S  the, H.   gren, H. Siegbahn, and J. Nordgren, Phys. Rev. Lett. 89, 137402 (2002).
- [2] T. Tokushima, Y. Harada, M. Watanabe, Y. Takata, E. Ishiguro, A. Hiraya and S. Shin, Surf. Rev. Lett. 9, 503 (2002).