

軟 X 線発光分光の新展開： 液体・溶液の電子状態研究

徳島 高¹, 堀川裕加¹, 原田慈久^{1,2}, 辛 埴^{1,3}

¹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 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

²東京大学大学院 工学系研究科応用化学専攻 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

³東京大学 物性研究所 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

要旨 液体, 溶液中の溶質や溶媒分子の価電子状態は, その化学反応や構造を考える上で極めて重要であるにもかかわらず, これまで実験的な困難さから電子状態の研究はあまり進んでいなかった。ここで紹介する放射光励起による軟 X 線発光分光法は, 液体, 溶液試料などにも適用可能であり, 近年の実験装置の開発によって, 液体や溶液の分子の中の電子に関する研究手段として進展を見せている。本稿では, 大型放射光施設 SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL17SU で展開されている液体や溶液の電子状態の軟 X 線発光分光法を用いた研究について, 実験装置と最近の研究例を紹介する。

1. はじめに

一般的によく知られているように, 物質は, 電子と原子核から構成されていて, 電子は物質中で, 物質の性質を決める重要な要素になっている。たとえば, 周期表に現れるような元素の性質の周期性や類似性は, 原子内の最外殻の電子殻をまわっている電子, つまり, 価電子の数によることが知られているし, 液体や固体の分子や原子同士をつなぎとめている金属結合, イオン結合, 共有結合, ファンデルワールス力などの相互作用の源は, 程度の差こそあれ, 電子である。

電子が物質の性質を決める重要な要素であるため, 気体においては, 分子の分光学として電子の量子的な性質が研究され, 量子化学や電子状態を計算する分子軌道計算などの理論計算とともに進歩を重ねてきた。また, 固体における電子状態の観測とその理解は, 今日のエレクトロニクスにみられるような固体を利用した技術の飛躍的な発展に寄与している。一方, 物質の三態の残りひとつである液体はどうだろうか? 液体は, 特に地球上においては海という形で膨大な量が存在し, 生命にとって不可欠である。また, 化学においては反応の場を提供するものは溶媒と呼ばれる液体であり, 溶媒の種類によって反応の進み方や溶質分子の状態を大きく左右することが知られている。ところが, 液体や溶液は, 可視や紫外光に吸収を持つ分子以外では測定手段に乏しいため, 電子状態に関する実験的な情報は固体や気体と比較すると少ないのが現状である。

Fig. 1 に示したのは, 酢酸分子の分子軌道計算の結果を元に図示した分子軌道のエネルギー準位と分子軌道の図で

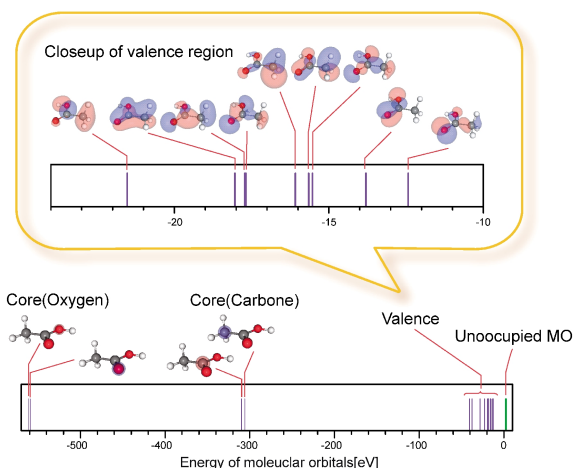


Fig. 1 Schematic energy level diagram of molecular orbitals (MOs) for acetic acid. MO calculation was performed using the GAMESS⁷⁾ program and visualization of MOs was carried out using the MOLEKEL software⁸⁾.

ある。原子や分子の内に存在する電子には, 化学結合や物性に深く関わるものと, ほとんど関係がないものがあり, Fig. 1 の分子軌道計算の結果には, これらの電子の様子ははっきりと現れている。すなわち, 原子核に近くに局在している低エネルギー側の分子軌道は, 物性や化学結合に寄与することがない内殻電子 (Core) の軌道であり, 分子全体に広がっている分子軌道は, 化学結合や物性に関わる価電子 (Valence) の分子軌道である。

本稿で紹介する軟 X 線発光分光法は, 内殻電子の励起によって生成される不安定な内殻正孔の緩和過程のひとつ

である発光をエネルギー分析する手法である。内殻電子を励起する方法としては、X線管による特性X線や電子線を励起源として利用することが可能で、以前から研究が行われている。たとえば本稿でも最新の研究結果を紹介する水の場合には、水蒸気や氷の軟X線発光¹⁻³⁾は1980年前後に測定されている。しかし、これらの励起源では多重励起による影響や試料のダメージによって詳細な電子状態の議論は困難になるため、その後、放射光による単色化された軟X線が励起源として使われるようになってきている⁴⁻⁶⁾。

2. 放射光軟X線を励起源とした軟X線発光分光

100-2000 eV 付近のエネルギー領域の光である軟X線は、物質を容易に透過するエネルギーの高いX線とは異なり、透過性が低く、さまざまな原子や分子によって容易に吸収されてしまう。そのため、軟X線を物質に照射すると、電子の放出、発光、イオンの生成などさまざまな応答現象が起きる。

Fig. 2は、軟X線吸収と軟X線発光の原理を表した模式図である。物質に照射された軟X線は内殻電子が非占有軌道へ遷移したり、光電子として放出されたりすることによって吸収される。内殻電子は原子核の近傍に局在していて、通常、物性や化学結合に寄与することがないため、軟X線の吸収スペクトルを観測すると内殻から非占有軌道への遷移によって、内殻を基準点とした非占有軌道の情報が得られる。これが軟X線吸収分光 (XAS: X-ray Absorption Spectroscopy) と呼ばれる手法である。軟X線吸収によって生成される内殻励起状態、つまり内殻正孔の寿命は、軽元素の内殻では数フェムト秒程度であり、ごく短い時間でより浅い内殻や価電子軌道から内殻正孔に電子が遷移して安定な状態になろうとする。この遷移によって生じる余剰エネルギーが、電子の放出や光の放出を引き起こすのだが、このうち光を放出する過程が軟X線発光と

呼ばれる現象である。軟X線発光は、内殻正孔への価電子の遷移による発光であるため、内殻と価電子の準位の差に相当するエネルギーが発光のエネルギーとなる。したがって、軟X線発光をエネルギー分析することによって、価電子状態がそのままスペクトルに“投影”される。これが、軟X線発光分光法 (XES: X-ray Emission Spectroscopy) と呼ばれる手法である。

放射光を用いた軟X線発光分光法は、しばしば「photon-in photon-out」と表現されるように、光によって物質を励起し、それによって生じた発光を観測する実験であるため、励起光の照射による光電子を観測する光電子分光法と異なり、電場や磁場による測定そのものへの影響が無く、光電子を観測するよりも内部まで、物質表面から数10 nm~数 μm 程度の深さにおける電子状態が観測対象になるという特徴がある。また、後述するように、放射光のようなエネルギー可変の光源を使うと元素選択的、化学状態選択的に価電子軌道の情報を得ることができる。これらの利点から、軟X線発光分光法は、励起光の照射によって帯電してしまうような絶縁体、表面が変質しやすい固体試料を研究する手法として、また、試料の中の特定の元素近傍の電子状態を観測する研究手法として発展してきた。

3. 液体の軟X線発光分光のための実験装置

軟X線領域の光は、酸素、窒素、炭素など軽元素の内殻電子の遷移による強い吸収を受けるため、基本的には、光源から検出にかかわる部分すべてを真空中に配置する必要がある。そのため、軟X線を使う実験装置は真空チャンバーを接続して構成され、試料も含めてすべて真空中に配置されるのが普通である。一方で、溶液、液体の実験では、蒸発による組成変化や温度変化などを考えると試料は大気圧下にあることが好ましい。この相反する要請が、液体の軟X線分光実験を他の軟X線を使った実験と比べて困難にしている主な理由である。ここでは、溶液、液体の軟X線発光分光実験のために開発が行われた溶液セルと発光分光器も含め、実験装置内で光がたどる道筋に沿って、ビームライン-溶液セル-発光分光器の順番で実験装置の説明を行うことにしよう。

3.1 ビームライン

本稿で紹介する軟X線を用いた液体や溶液の電子状態の研究は、SPring-8に設置されたビームラインBL17SUで行われている。このビームラインは、軟X線領域の高輝度放射光を用いた先端的分光研究を実施することを目指して2003年度より運用がはじまったビームラインである。このビームラインの光源は、円偏光、直線偏光（電場ベクトルが地面に対して垂直、または水平）を発生することができるアンジュレーターである⁹⁻¹²⁾。アンジュレーターで発生した軟X線は、ビームラインの光学系に到達

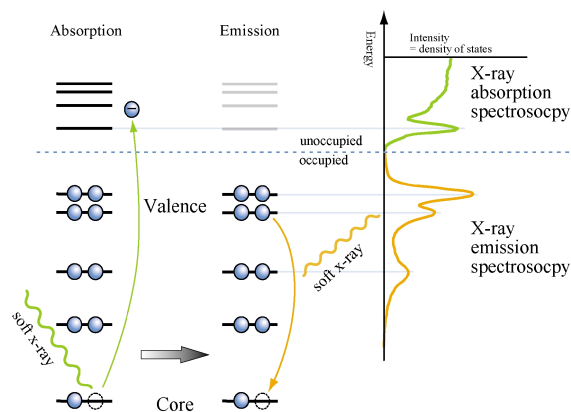


Fig. 2 Schematic diagram illustrating the principles of X-ray absorption spectroscopy and X-ray emission spectroscopy.

し、振り分けミラーによって2本のブランチビームライン (a ブランチ, b ブランチ) のいずれかに導入される。それぞれのブランチには、ともに不等間隔回折格子を用いた高分解能斜入射分光器がビームライン分光器として設置されている^{13,14)}。利用可能な軟 X 線ビームのエネルギー範囲は200 eV から1800 eV で、エネルギー分解能 ($E/\Delta E$) は通常10,000程度、フォトンフラックスは 10^{11} photons/sec 程度である。両ブランチとも光学素子を格納している真空チャンバー、調整機構全体の温度を一定に保つための高精度な温度調節機構を備えているため、高輝度軟 X 線ビームを長時間にわたって、光エネルギー、位置ともに安定して供給することが可能であり、光エネルギーの安定性は半日のエネルギードリフトが10 meV 程度と非常に安定している¹⁴⁾。それぞれのブランチビームラインには、実験装置を切り替えて効率的な運用ができるように複数の実験ステーションが直列に配置されていて、本稿で紹介する液体の軟 X 線発光分光の他には、固体の光電子分光¹⁵⁾、軟 X 線回折¹⁶⁾、表面界面の光電子や軟 X 線発光分光¹⁷⁾などの実験が行われている。ビームライン分光器で分光された光は、各実験ステーションに設置されている後置集光光学系によって集光され、試料上に集光されたスポット光として利用できる。たとえば、a ブランチの末端にある液体の軟 X 線発光測定の実験ステーション (E2a) では後置集光光学系によるスポット光は垂直方向に約 $5 \mu\text{m}$ 程度まで集光されている。

3.2 軟 X 線分光用の液体フローセル

液体の軟 X 線発光分光のために開発した装置は、試料は大気圧下に、それ以外は真空の中という要請を満たすため、薄膜の窓材を使って真空と大気を仕切り、薄膜窓材の表面に試料を直に流すという設計コンセプトのもとに開発されたフローセルである。実験ステーションの後置集光光学系によって集光された光は、このフローセルの窓材を透過し試料に照射される。軟 X 線の照射によって生じた発光は同じ窓を通して再び真空側に戻り分光器で検出される。この液体フローセルは、Fig. 3 に示したように、加工を施した ICF114 フランジに主要部分が大気側に露出する形で取り付けられている。窓材は後述するようにシリコンのウエハ上に形成された薄膜で、窓枠にあたるウエハの部分を1対のシート状の部品でフランジと液体側のパーツとの間に挟み込む構造である。このシート状の部品の材料には、耐薬品性が高く、十分な弾性があるパーフルオロエラストマーが採用されていて、液体側のパーツをフランジにねじ止めすることで、真空を封止すると同時に液体の流路を構成する。液体フローセルには、液体を流すための導入用ポートと排出用ポートとして、液体クロマトグラフィーの装置に使われるものと互換性のあるポートが備え付けられている。そのため、軟 X 線照射による試料のダメージを回避するための試料送液、試料の交換、セル

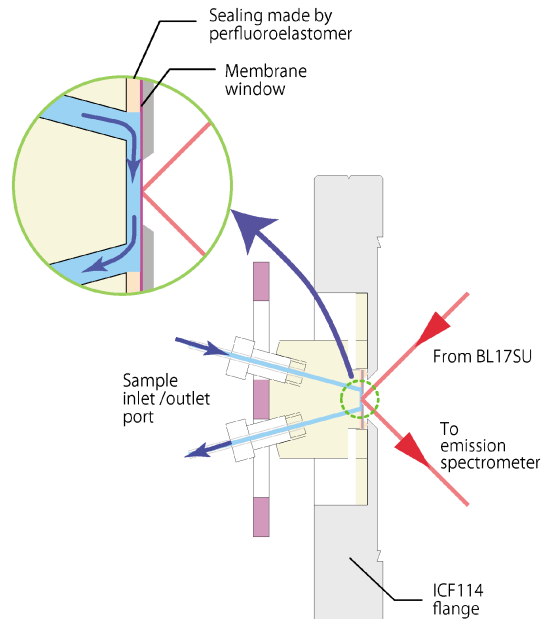


Fig. 3 Schematic drawing of a liquid flow cell named FLiX (Flow Liquid cell for X-ray spectroscopy) mounted on a vacuum flange.

の洗浄などを市販の送液ポンプをつかって容易に行うことができる。また、脱ガス器や導電率計などをインラインで接続し、送液することも可能である。初期の実験では、液体フローセルを通した試料はポンプで排出し廃棄していたが、試料に含まれる分子の数が膨大であることを考えると軟 X 線の照射による試料のダメージは無視できるため、現在は、20–50 ml 程度の試料を循環させて測定することが多い。

窓材として使用している薄膜は、主に窒化ケイ素 (Si_3N_4) である。窒化ケイ素は、MEMS (メムス, Micro Electro Mechanical Systems) と呼ばれる微細加工技術に利用されている材料で、一般的には加速度センサーの部品として使われている。窓材の開口部分を $0.3 \times 3 \text{ mm}$ まで小さくすることで、軟 X 線を十分に透過させることができる膜厚150 nm の薄膜であっても大気圧に耐える強度を達成することができる。この窒化ケイ素の窓材は NTT アドバンステクノロジー株式会社によって製作されているもので、窒化ケイ素を表面に製膜したシリコンのウエハをエッチングにより削ることで中央部分に窒化ケイ素の薄膜の窓を形成してある。全体の形状は $15 \times 10 \text{ mm}$ の長方形である。

液体フローセルの開発の開始当初には、窒化ケイ素の窓をそのまま用いていたが、軟 X 線の照射によって生成されるラジカル等によると思われるダメージによって窓材が短時間で破損することが判明したため、窓材の液体に接する側には金の蒸着膜を形成したものを実験に用いている。しかし、それでも窒化ケイ素は軟 X 線の照射によってダメージを受けるため同じ位置に軟 X 線を照射し続けると

窓材が破損することがある（BL17SU における純水を試料にした実験では 3 時間ほど照射し続けると窓の破損に至ることがある）。そのため、軟 X 線ビームを照射する位置は、モーターで駆動できるようにした Z ステージを使って 1-2 時間毎に 10 μm 程度移動するようにしている。

3.3 発光分光器

試料への軟 X 線の照射によって生じた発光は、発光のエネルギー分布を調べるための分光器で検出される。軟 X 線発光分光用の分光器は、価電子の準位をカバーするある程度広い範囲の光を一度に測定できるように回折格子と 2 次元検出器との組み合わせで分光写真器（Spectrograph）としての設計がなされているものが一般的である^{4,18-21}。

Fig. 4 に示したのは 2007 年から運用している分光器 HEPA2.5 (High Efficiency Photon energy Analyzer Ver.2.5) とビームラインの後置集光系の配置を示した模式図である。この軟 X 線発光分光器は、不等間隔回折格子を利用して 2 次元検出器の平らな検知面にスペクトルを集光させるフラットフィールド型に分類される分光器である。これまでに開発、製作された 2 台の分光器^{22,23}) と同様に、不等間隔回折格子の刻線の設計を行う時に、検出器に対する光の入射角を最適化することで収差の少ない光学系を実現している。検出器には軟 X 線での感度が高い裏面照射型の CCD 検出器（E2V 社製 42-40）と明星電気株式会社製の真空内プリアンプを備えた低ノイズ CCD 読出回路を採用している。

高分解能化やエネルギー軸の安定性に対する要請を満たすために、この分光器では、光学素子の調整機構をなくし、その代わりに、精密機械加工を行ったベースプレートに、分光器の光学素子を入れたチャンパーを固定する設計を採用した。たとえば、回折格子を収納する真空槽は、ベースプレートに接する面を回折格子のホルダーの固定部分を含めて一体として加工することで、回折格子の位置と角度をベースプレートを基準に精度良く固定できるようにしている。ベースプレートの材料には温度による変動を抑えるため、熱膨張係数が小さい低熱膨張鋳鉄を採用している。

また、この分光器は、ビームラインの微小集光スポットを活かした入射スリットのないスリットレス分光器である。液体の軟 X 線発光測定の実験ステーション（E2a）では、軟 X 線スポット光の大きさは、エネルギー分解能を決める垂直方向の大きさが約 5 μm 、その直交方向の大きさは約 50 μm であり、一般的な分光器のスリット幅よりも細い。入射スリットを備えた分光器は、スリットを狭めることで分解能を向上させることができるが、同時に分光器に取り込まれる光の量が減少するためスペクトルの強度は減少する。これに対して、入射スリットのない分光器では、励起光の集光スポットからの発光をそのまま観測するため、集光スポットの大きさが直接分解能を決めていて、分光器に取り込まれる光の量はスポットの大きさを変えたとしても変化しない。したがって、スリットレス分光器では集光スポットさえ小さくできれば、高効率と高分解能の両方を達成することが可能である。

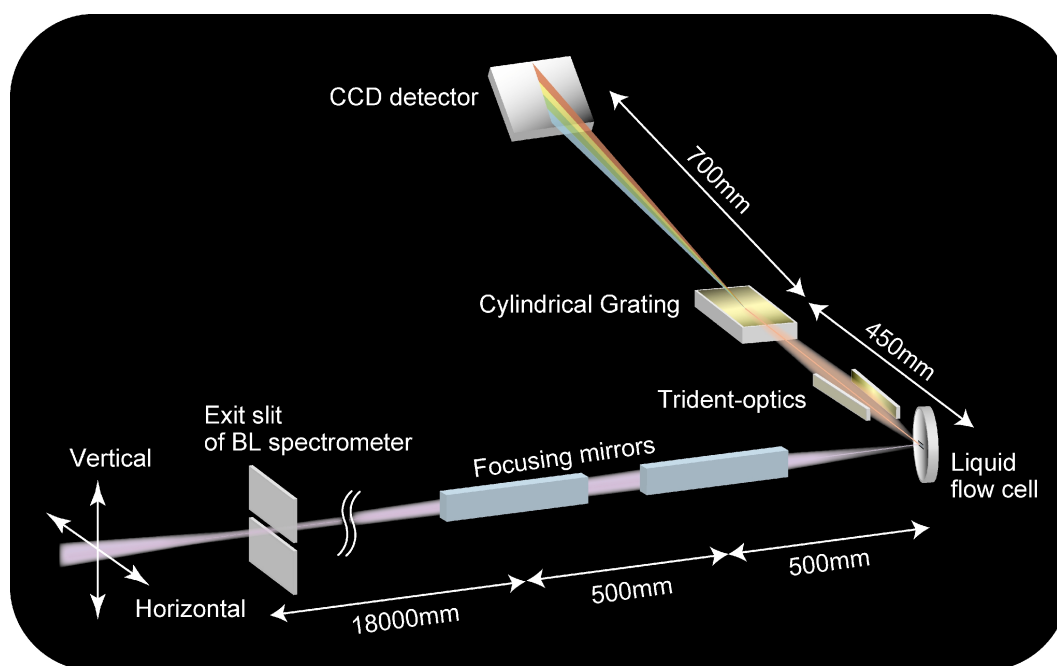


Fig. 4 Schematic drawing of experimental configuration of HEPA2.5 (High Efficiency Photon energy Analyzer Ver.2.5) spectrometer and post focusing optics of E2a end station at SPring-8 BL17SU.

分光器の模式図 Fig. 4 の中で trident optics (トライデント光学系) と記載されているのは、効率を向上させるために考案された2枚のミラーで構成された集光光学系である²⁴⁾。この光学系は、回折格子のみで構成される分光器の発光点と回折格子の中心を結ぶ中心光軸に対して対称で、中心光軸に影響を及ぼさない位置に円筒面反射鏡を配置することで、中心光軸を残したまま新たな2本の光の経路を光学系に追加する。HEPA2.5分光器ではこの光学系を追加することで、検出されるスペクトルの強度は約4倍程度向上した。

一般的に、軟X線発光は、発光効率が低いいため数時間を越える長時間の測定が必要だと思われがちであるが、SPring-8 BL17SU ビームラインの高い輝度と、溶液の発光実験のために開発された液体フローセルと分光器では、液体の水の酸素 1s 発光の場合、30分程度で十分に S/N 比のよい軟X線発光スペクトルを観測することが可能である。

4. 軟X線発光分光法と液体

放射光を使った液体の軟X線発光の測定は始まったばかりであり、液体の軟X線発光スペクトルの初めての報告は2002年のGuoらによる水の実験である²⁵⁾。その後、しばらくの間、液体の軟X線発光の報告はなかったが、2008年に日本の我々がSPring-8で、ドイツのグループが米国のAdvanced Light Sourceでそれぞれ独立に行った液体の水の高分解能軟X線発光スペクトルが発表された^{26,27)}。その後、水に関しては、水の構造モデルを高分解能軟X線発光とX線小角散乱によって論じた論文²⁸⁾や、ミセルの中に挟まれた水²⁹⁾、液体の水の高分解能軟X線発光スペクトルに観測されるピーク分裂に関する研究³⁰⁻³³⁾が次々と報告されている。また、水以外の系では、水溶液中のミオグロビン^{34,35)}、水溶液中のグリシン^{36,37)}、液体の酢酸³⁸⁾、水溶液中の酢酸³⁹⁾、有機溶媒中の酢酸分子の偏光依存性⁴⁰⁾などの軟X線発光測定が行われている。軟X線発光分光法が、溶液、液体の研究に適用されるようになってきている理由のひとつは、この手法が元素や化学構造の選択性を持つことである。ここでは、軟X線発光分光法の持つ元素選択性、化学構造の選択性について、それぞれ測定例を示しながら説明を行う。

4.1 元素選択性

軟X線発光は、内殻電子の束縛エネルギーが元素によって異なるために発光のエネルギーが元素によって大きく異なる。たとえば、酸素 1s 発光は520 eV 付近、窒素 1s 発光では390 eV 付近、炭素 1s 発光は280 eV 付近と元素によって大きく異なっているので、それぞれの元素の発光はスペクトル上では容易に分離して観測することができる。

Fig. 5 に示したのは、FeCl₃ 水溶液の軟X線発光スペク

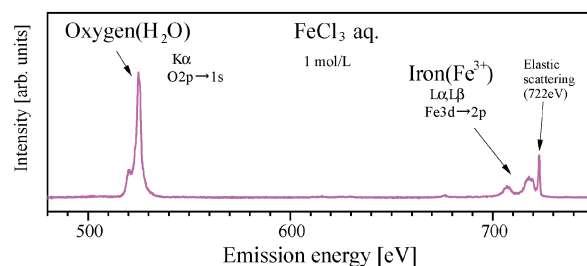


Fig. 5 X-ray emission spectra of aqueous FeCl₃ (1 mol/L). We can obtain information of valence electronic states of water and Fe³⁺ cation separately through emission of oxygen (520–530 eV) and iron (710–720 eV).

トルである。励起光のエネルギーは722 eV であり、水溶液中の鉄イオンに加えて水の酸素も発光するが、発光のエネルギーが大きく異なるためスペクトル上では鉄イオンと水の発光は別れて観測される。それぞれ鉄の 3d→2p、酸素の 2p→1s 遷移によるものであり、それぞれ鉄の 3d に由来する軌道と酸素の 2p に由来する軌道、つまり価電子状態を反映している。放射光のようなエネルギー可変の光源を用いた軟X線発光分光法では、さらに、内殻電子の束縛エネルギーにあわせて入射光のエネルギーを選ぶことによって特定の元素を励起することも可能である。たとえば、FeCl₃ 水溶液の測定で、励起エネルギーを酸素の吸収端付近の550 eV 程度まで下げれば鉄イオンは励起されなくなるため水の酸素だけの発光が観測されるようになる。このような、元素選択性を利用した研究としては、数多く研究されている固体試料の他に、金属表面に吸着した分子^{41,42)}、あるいは金属を含有したたんぱく質の中の金属の観測^{34,35)}などの例がある。

4.2 分子の構造の選択性

溶液は、溶質と溶媒で構成されているため、最も少ない場合でも2種類の分子が混在する多成分系である。たとえば、アミノ酸などの生体関連分子は、主に水素、炭素、酸素、窒素などの元素だけで構成されており、その水溶液では、溶媒である水とアミノ酸の両方が酸素を含むなど、同じ元素が含まれる分子が複数あることが多い。元素が重複しているこのような系においては、先に述べた軟X線発光分光の元素選択性だけでは、特定の分子からの寄与をスペクトル上で分離することが困難になる。

そこで役に立つのが、吸収スペクトルの構造に励起光のエネルギーをあわせることで特定の分子内の構造(サイト)を選択する方法である。放射光のようなエネルギー可変な軟X線を励起源として用いる場合、吸収スペクトルの構造に励起エネルギーを正確にあわせることで分子内の特定の構造を選択して励起し分子を選別して軟X線発光を観測することが可能である。

Fig. 6 に示したのは、前述した軟X線分光用液体フローセルを用いて測定したアセトン、ジメチルホルムアミド

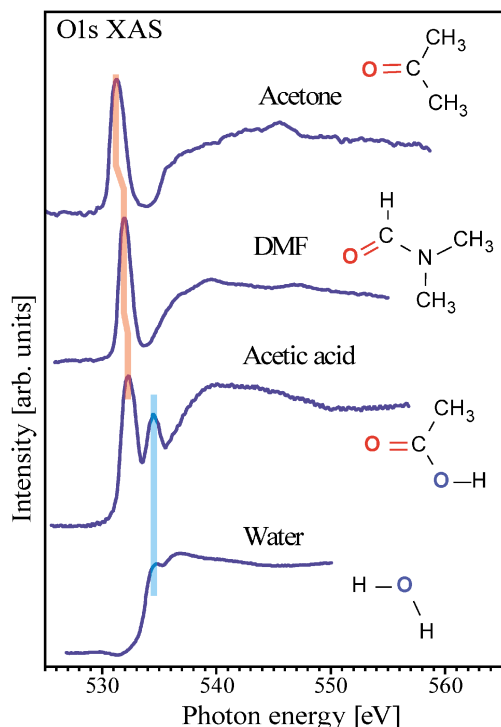


Fig. 6 O1s X-ray absorption spectra of liquids, acetone, DMF (N,N-dimethylformamide), acetic acid and water, showing features due to C=O and OH structure. Molecular structures of each molecule are depicted on right side of the figure.

(DMF), 酢酸, 水の酸素 1s 軟 X 線吸収スペクトル (全蛍光収量法による測定) である。酸素に注目して, 右側に示した分子構造を見ると, アセトンと DMF は C=O 構造を分子内にもち, 水は OH 構造をもつことがわかる。酢酸はカルボキシル基 (-COOH) をもつため C=O と OH の両方の構造を分子内にもつ。気体のアセトンでの軟 X 線吸収⁴³⁾との比較から, アセトンに見られる 531 eV 付近のピークは $O_{C=O} 1s \rightarrow \pi^*$ の遷移に対応する, つまり C=O の酸素に由来する吸収構造であることがわかる。赤線で示したように, DMF と酢酸もアセトンのピークと対応した C=O の酸素に由来する吸収構造をもっている。OH のピーク構造は水では水素結合による影響などを受けて C=O ほどははっきりしていないが, 酢酸, 水に共通な OH の酸素に由来する吸収ピーク構造をもっている。

励起エネルギーによる軟 X 線発光スペクトルの変化を液体の純酢酸について詳細に調べたところ, **Fig. 6** の赤線と青線で示したピーク近傍のエネルギーで励起した発光スペクトルは **Fig. 7** に示したように大きく形が異なり, 分子軌道計算との比較から, 2つのスペクトルの形の違いは $O_{C=O}$ と O_{OH} の2つの酸素の周りの分子軌道の分布によることわかった。つまり, 同じ分子内の2つの異なる環境にある酸素に対して, 選択的に電子状態を観測していることによる違いであることが明らかになった³⁸⁾。

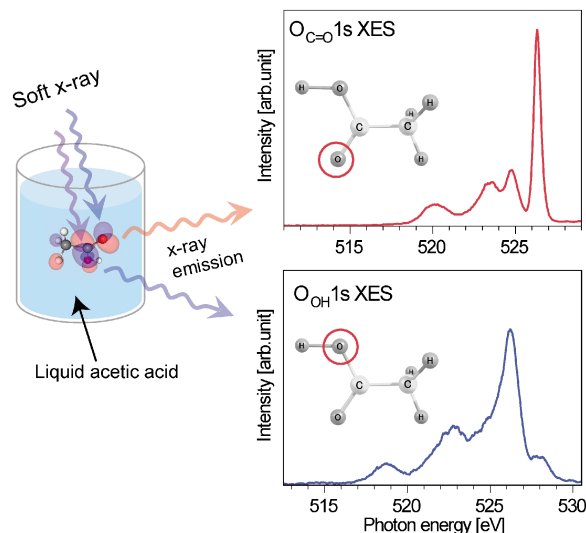


Fig. 7 Chemical site selective X-ray emission spectra of liquid acetic acid. Upper panel shows the $O_{C=O}$ site spectrum and lower panel shows the O_{OH} site selective spectrum. For the $O_{C=O}$ selective spectrum, excitation energy was tuned to the top of the first peak (532.3 eV) in the XAS spectrum (Fig. 6). For the O_{OH} selective spectrum, excitation energy was tuned to 534.2 eV.

このような特徴的な吸収構造は混合物である水溶液でも観測されるので, エネルギー可変の放射光励起による軟 X 線発光分光法では, 分子の構造による軟 X 線吸収スペクトルの違いを利用して, 溶媒と溶質あるいは分子内に同じ元素を含む場合であっても, 特定の分子を選択して励起し電子状態を観測することが可能である。

5. 軟 X 線発光分光で見えるもの

5.1 液体の水の中の水分子

液体の水の軟 X 線発光スペクトルは, すでに2002年に報告されていたが²⁵⁾, 2008年に我々を含めて2グループから液体の水の高分解能軟 X 線発光スペクトルが発表され^{26,27)}, 以前の測定では観測されていなかった水の $1b_1$ ピークの分裂が観測されたため, 水の構造モデルとの関係から注目を集めている。

Fig. 8 に水の三態 (氷, 水, 水蒸気) における高分解能の軟 X 線発光スペクトルの結果を示す。水蒸気の $1b_1$ ピークのエネルギー軸上での位置は 527 eV で, 以前に報告されている結果³⁾ (526.85 eV) と良い一致を示している。結晶氷の X 線管励起の発光スペクトル²⁾は X 線管励起と放射光で測定された氷のスペクトルを比較してエネルギー軸を補正し, 同じエネルギー軸上で比較できるようにしてある。水の三態の測定結果を見ると, 氷, 水蒸気の $1b_1$ ピークの間に水の2本のピークがあり, 高エネルギー側から順番に水蒸気, 水, 氷, 結晶氷と並んでいて, 軟 X 線発光が水素結合の有無, 分子間の距離の変化などに

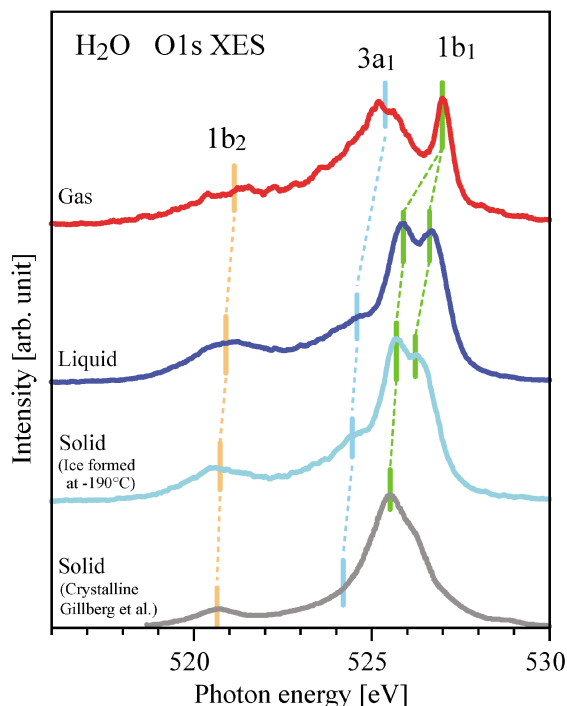


Fig. 8 O 1s X-ray emission spectra of water in gas, liquid and solid phase (ice formed at -190°C). The excitation energy is 550 eV, well above the ionization threshold. Peak components are labeled based on the molecular orbitals for a water molecule. The XES spectra of crystalline ice from Gillberg et al.²⁾ are included for comparison.

対して敏感であることがわかる。

特に面白いのは液体の水に見られる2本のピークである。水の軟X線発光スペクトルの温度変化を測定すると、この2本のピークの比率が変化する様子が観測される。液体の水がランダムにつながった水素結合で構成される連続体であるならば、温度による変化は核間距離の連続的な変化なので、スペクトルに見られるような、はっきりとした2本のピークや温度による2本ピークの比率の変化は観測されず2本のピークの間はつながってしまうはずである。

ここで、水の液体構造に関するこれまでの歴史を振り返ってみよう。1892年にW. C. Röntgenは、水の密度変化を説明するために「水が氷とよく似た成分とそれ以外の未知の成分で構成されている」という2成分モデルを提示した⁴⁴⁾。これが、水がある程度構造の決まったものの混合になっているという混合物モデルの始まりである。その後、1933年に、J. D. BernalとR. H. Fowlerは水のX線回折の実験結果を元に、液体の水が氷とよく似た、ひとつの水に4個の水が結びついた構造になっていて、氷のときにはしっかりとつながっていた水素結合が、結合がつながったまま柔軟に伸びたりゆがんだりすることで液体になるというモデルを発表した⁴⁵⁾。このX線回折の実験結果をもとにした連続体モデルは、X線回折、中性子線回

折、赤外吸収やラマン散乱、分子動力学計算において幅広く使われている。しかし、ここ数年の間に、軟X線吸収分光を用いて混合物モデルを支持する結果⁴⁶⁾が報告され、混合物モデルでもX線回折のデータを再現できることが示されるなど、必ずしも連続体モデルが決定的なものではないという議論もなされている⁴⁷⁻⁴⁹⁾。

液体の水の軟X線発光スペクトルは混合物モデル、特に2成分モデルを支持する結果である。**Fig. 8**に示した液体の水の軟X線発光スペクトルは、高エネルギー側のピークは温度が上昇するにつれて増加する傾向を示し、低エネルギー側のピークは温度が上昇すると減少する。スペクトルのエネルギー位置が氷に近い低エネルギー側のピークを氷に似た成分、水蒸気に近い高エネルギー側のピークを水素結合の切断などによって四配位の水素結合が崩れた成分と考え、温度の上昇によって水素結合の切断などが起き氷に似た四配位の水素結合を持つ成分の割合は減少し、四配位の水素結合が崩れた成分の割合は増えると考え、2成分モデルになるのである。我々は、重水(D_2O)と軽水(H_2O)の温度依存性の測定、励起エネルギー依存性の測定と軟X線吸収スペクトルの結果⁴⁶⁾の比較などによって、ピークの分裂に関する詳細な研究を行い、軟X線発光で観測できる短いタイムスケール(数fs)においては、水の中には氷に似た構造を持つ成分と、水素結合が切れて構造が崩れた成分の、少なくとも2種類の水素結合に違いを持つ成分がはっきり別れて存在するという結論に達した²⁷⁾。

この結果を受けて、液体の水のX線小角散乱の測定が行われ、過冷却状態の水で観測されている密度の不均一性⁵⁰⁾と同じような散乱プロファイルが観測されることから、室温の液体の水にも密度の不均一性が存在することが確認された。軟X線を使った実験で見えた2種類の成分の温度変化との比較から、氷に似た四配位の水素結合を持つ成分が1nm程度の大きさの塊になっていることが判明した²⁸⁾。水の液体構造のモデルは、幅広い分野において重要であるため、液体の水の高分解能軟X線発光スペクトルに観測されるピーク分裂に関しては、現在、その起源について盛んに議論が行われているところである³⁰⁻³³⁾。

5.2 水溶液中の酢酸分子

次に、軟X線発光分光による、水溶液中の分子の観測例として酢酸水溶液の測定³⁹⁾を紹介しよう。**Fig. 9**に示したのは、放射光を用いた軟X線発光分光法を持つ分子内の構造の選別能力を利用して、酢酸水溶液の水と酢酸の酸素原子を選別して観測した結果である。**Fig. 9**の右上に示した酸素1s軟X線吸収スペクトルにみられるように、酢酸は一重結合のみを持つ水の酸素(O-H)とは異なり、二重結合を持つ酸素(C=O)に由来する特徴的な軟X線吸収のピークを532eV付近に持つ。そのため、この酢酸の酸素(C=O)の軟X線吸収のピークに励起エネルギー

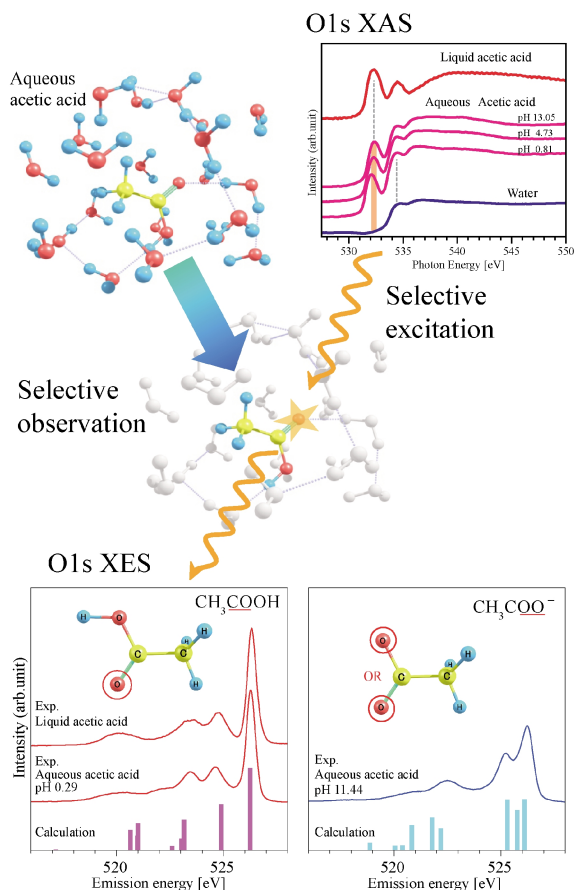


Fig. 9 Upper right panel: O1s X-ray absorption spectra of liquid acetic acid, aqueous acetic acid (2 mol/L) and liquid water. Lower panel: Selectively observed $O_{C=O}$ 1s x-ray emission spectra of acetic acid molecule in aqueous solution.

をあわせることで、**Fig. 9** の中段のイメージ図のように、同じ元素を含む水と酢酸であっても、酢酸だけを選択することが可能となるはずである。酢酸は水溶液中ではカルボキシル基の H が電離することが知られていて、その電離度は水溶液の pH によって変化する。そこで、中性分子が主成分となる強酸性水溶液と陰イオンが主成分となる強塩基水溶液中での酢酸を測定することで、水溶液中での溶質分子の選択的観測が行えることを立証する実験を行った。

Fig. 9 の下段に示したのが、その実験の結果である。中性分子が主成分となる強酸性水溶液と陰イオンが主成分となる強塩基水溶液中では、明らかに異なる発光スペクトルが得られた。中性分子が主成分となる強酸性水溶液のスペクトルは、確かに、同じく中性分子の形になっている液体の酢酸とスペクトル形状が似ている。さらに、酢酸の中性分子と陰イオンに対して分子軌道計算を行い、発光スペクトルと比較したところ、計算は孤立分子に対するものであるため細かな差異はあるが比較的良好に一致したため、これらの軟 X 線発光スペクトルが溶質分子の電子状態を反映していることが確認された。つまり、軟 X 線発光による測定で、中性分子と陰イオンのスペクトルを同定することが

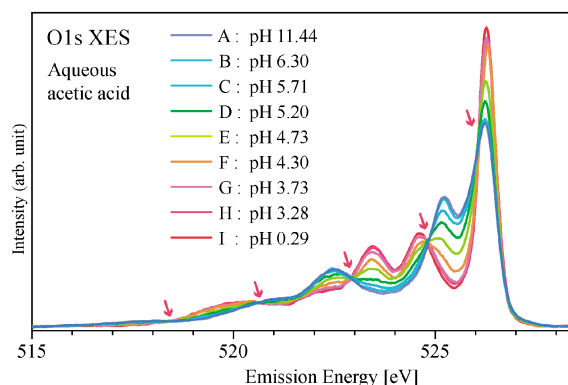


Fig. 10 pH dependence of selectively observed $O_{C=O}$ 1s X-ray emission spectra of acetic acid molecule in aqueous solution (2 mol/L).

できたわけである。

ところで、中性分子と陰イオンが同程度の数混在する pKa (酢酸の酸解離定数は室温では 4.756⁵¹⁾) 付近の pH では、中性分子と陰イオンは化学平衡の状態にある。化学平衡とは可逆反応において、順方向の反応と逆方向との反応速度がつりあっている状態という定義だが、実際に分子の状態がどのようなになっているのかを調べるのは興味深い。pH 調整剤として塩酸と水酸化ナトリウムを用いて pH 0.29~11.44 の範囲で水溶液を調製し、溶液中における酢酸分子の電子状態測定を行ったところ、**Fig. 10** に示したように酢酸の発光スペクトルが pH によって変化する様子が観測され、全てのスペクトルが交差するクロスポイントが数点観測された。このクロスポイントは可視の発光など他の分光法では等発光点と呼ばれているもので、スペクトルが 2 つの成分からできている可能性があることを示すものである。実際に、中性分子になる pH 0.29 と陰イオンになる pH 11.44 のスペクトルを使って残りのスペクトルをフィッティングしたところ、全ての実測スペクトルが 2 つのスペクトルの足し合わせでよく再現された。つまり、どの pH の水溶液中においても、ある一定の安定構造を持つ中性分子と陰イオンの 2 つの状態のみが存在し、pH 変化が起こったときにはその 2 つの割合のみが変化するという描像が得られた。水溶液中では水和によって溶質分子は予想外に安定しているというわけである。このフィッティング解析の結果から、2 成分 (中性分子、陰イオン分子) の割合を求めたところ、電離度と pH の関係を示す Henderson-Hasselbalch の式から求めた割合とよく一致することが分かり、軟 X 線発光分光法で定量的な解析を行うことができることも示された。

5.3 溶液中の分子の分子軌道の対称性

軟 X 線発光分光の実験で得られる情報は分子軌道のエネルギー準位であるが、もし、3 次元的に広がっている分子軌道の形に関する情報を得ることができれば溶液中の分

子の分子軌道に関するより詳細な議論が可能になるだろう。励起光に直線偏光した軟 X 線を利用すると、気体のような分子の方向がランダムな系でも励起の際に特定の方向を向いた分子が強く選択されて吸収が起きるために、偏光の電場ベクトルの方向に対する発光スペクトルの強度変化が現れる。このような偏光による変化を測定することで、分子軌道の対称性に関する情報が得られることが気体における実験や理論研究によって知られている^{52,53}。ところが、液体分子では2009年に水の偏光依存性測定が行われたが³²、気体における偏光依存性と比べると著しく弱い強度変化が観測されたただけだったため、水分子の場合、周りの分子との相互作用により非占有軌道が乱され偏光依存性が弱くなっているのだろうという解釈がなされていた。しかし、液体や水溶液の酢酸の軟 X 線発光スペクトルには鋭いピーク構造が存在していて、分子軌道はそこまで大きく乱されているようには見えない。つまり、水分子と、酢酸分子では状況が異なる可能性があると考えたのである。

そこで、我々は溶液中の酢酸分子の電子状態研究のさらなる発展として、孤立している気体分子に比べて溶液中の分子ではどの程度分子軌道の対称性が保たれているかを調べるため発光の偏光依存性の測定を行った。水溶液の測定では、前述した選択的な励起によって水分子からの発光はほとんど無視できるほど弱いはずではあるが、完全には取り除けない可能性があるため、念のため分子中に酸素を持たないアセトニトリル (CH_3CN) を溶媒にして溶液中の酢酸分子の測定を行うことにした⁴⁰。

Fig. 11 の下部に示したのは、アセトニトリル中の酢酸分子の発光スペクトルの入射光の電場ベクトルの方向に対する依存性である。偏光依存性を正確に見積もるために、水平偏光と垂直偏光の入射光強度は、入射光強度に単純に比例する窓材 (Si_3N_4) と溶媒のアセトニトリル (CH_3CN) に含まれる窒素の発光の面積強度を使って強度の規格化を行った。それぞれの発光ピークについてははっきりとした強度の変化が観測されていることが分かる。ピーク A, C, D は水平偏光による励起で強度が増加し、ピーク B は垂直偏光による励起で強度が増加している。BL17SU ビームラインでは、発光分光器は水平方向に設置してあるので、面外軌道である π^* 励起の場合には、垂直偏光励起で励起と同じ面外軌道の成分が増大し、水平偏光励起で面内軌道の成分が増大する傾向を示すはずである。したがって、観測された偏光依存性から、ピーク A, C, D は面内、ピーク B は面外軌道成分が優勢だということを実験的に示すことができる。この結果は、純酢酸や酢酸水溶液のスペクトル中のピークの帰属に用いた孤立分子に対する分子軌道計算結果と一致し、以前に行った帰属が正しいことを示している。

Fig. 11 の中央部に示したのは、フィッティング解析によって求めた各ピークの強度から見積もった発光の異方度で

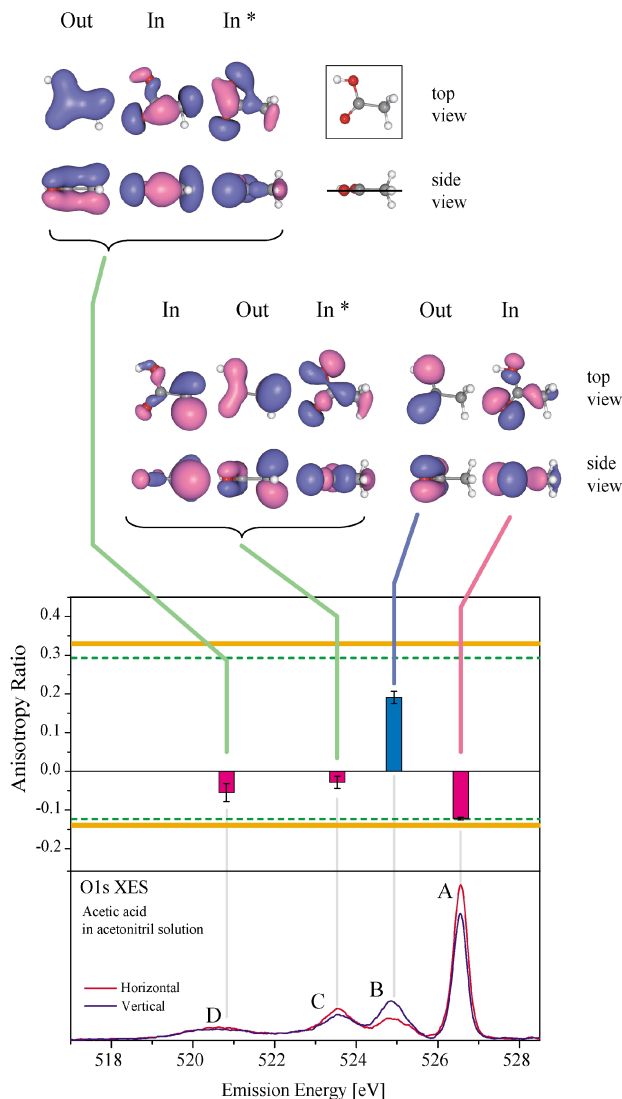


Fig. 11 Anisotropy in $\text{O}_{\text{C}=\text{O}}$ 1s XES spectra of acetic acid dissolved in acetonitrile. XES spectra are shown in the lower panel for comparison. Orange horizontal solid lines represent theoretical anisotropy for perfect linear polarizations and green dashed lines represent anisotropy for actual linear polarization of incident light. MO shapes of acetic acid molecule corresponding to each peak structure are depicted on the upper panel.

ある。オレンジ色の線と緑色の点線は、それぞれ、完全な直線偏光に対する異方性の理論式による予測値と BL17SU ビームラインの実際の偏光度に対する異方性の予測値である。異方度は、ピーク A では気体分子の場合と同程度であるのに対して、ピーク B では気体分子に対する予測値よりも小さいことが分かった⁴⁰。

この結果は、酢酸の分子軌道のうちピーク A の軌道は溶液中においても周りの環境の影響を受けていないのに対して、ピーク B の軌道はおそらく溶媒分子の影響を受けて分子軌道の対称性が低下していることを示唆している。つまり溶液中で溶媒分子の影響を受ける軌道と受けない軌

道があり、全ての液体において分子軌道の対称性が乱される訳ではなく酢酸のように溶液中においても対称性を残している分子軌道も存在するというを示唆している。これは溶媒との相互作用による分子軌道ごとの変化を調べた初めての結果であり、液体や溶液の相互作用の分子レベルでの解明へと繋がる第一歩であると考えている。

6. おわりに

本稿では、酢酸の溶液中での電子状態や液体の水の中の 2 状態など、液体や溶液系において「軟 X 線発光分光を使って見えるもの」を紹介した。液体の軟 X 線発光実験を始めた当初は、窓材の破損などさまざまな実験上の問題点があったが、その後の分光器と溶液セルの継続的な開発によって、現在では通常の溶液サンプル測定に関しては窓材の破損を起こさずに、安定した測定を行うことができるようになってきている。本稿で紹介した酢酸水溶液の電離の観測のような分析化学的な解析や、偏光依存性による分子軌道の対称性の研究などが可能になった背景には、このような開発によって実験が容易になったことがある。

今後、軟 X 線発光分光を使って見えるものを探す手法開発を進めていくとともに、身近な水の溶媒としての働き、有機分子や生体分子の溶液中での変化などを、分子軌道のエネルギーの変化や対称性変化の観測を通じて研究を進めていく予定である。軟 X 線発光分光による液体・溶液の電子状態研究は始まったばかりであり、これからどのような物性や描像が軟 X 線発光分光によって明らかにされていくのかとても楽しみである。

謝辞

本研究の成果は、理研ビームラインの研究課題（課題番号：20080062, 20080063, 20080064, 20090045, 20100076）に基づき SPring-8 BL17SU ビームラインで行われたものです。

本稿で紹介した、液体、溶液のための実験装置の構築は、ビームラインの設計、構築にかかわった高輝度光科学研究センターの大橋治彦博士、仙波泰徳博士、理化学研究所の大浦正樹博士、竹内智之博士（当時の所属は理化学研究所、現在の所属は高輝度光科学研究センター）、および、実験装置の開発、測定にかかわった宮嶋良治博士、日高裕介氏、新井秀実氏を初めとする皆様のご協力の元に行われました。この場を借りて謝意を表します。液体の水の研究は、Anders Nilsson 教授のグループ、Lars G. M. Pettersson 教授のグループ、広島大学の高橋修助教との共同研究です。酢酸の研究は、広島大学の高橋修助教、平谷篤也教授との共同研究です。

参考文献

- 1) J. Nordgren, L. O. Werme, H. Ågren, C. Nordling and K. Siegbahn: *J. Phys. B* **8**, L18 (1975).
- 2) E. Gilberg, M. J. Hanus and B. Foltz: *J. Chem. Phys.* **76**, 5093 (1982).
- 3) J. E. Rubensson, L. Petersson, N. Wassdahl, M. Backstrom, J. Nordgren, O. M. Kvalheim and R. Manne: *J. Chem. Phys.* **82**, 4486 (1985).
- 4) J. Nordgren, G. Bray, S. Cramm, R. Nyholm, J. E. Rubensson and N. Wassdahl: *Rev. Sci. Instr.* **60**, 1690 (1989).
- 5) A. Kotani and S. Shin: *Rev. Mod. Phys.* **73**, 203 (2001).
- 6) 「日本分光学会測定法シリーズ40 極限状態を見る 放射光アナリシス」尾嶋正治編 (2002), pp. 79.
- 7) M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery: *Journal of Computational Chemistry* **14**, 1347 (1993).
- 8) U. Varetto, MOLEKEL 5.4, Swiss National Supercomputing Centre, Manno (Switzerland).
- 9) T. Tanaka, K. Shirasawa and H. Kitamura: *Rev. Sci. Instr.* **73**, 1724 (2002).
- 10) K. Shirasawa, A. Hiraya, T. Tanaka and H. Kitamura: *Phys. Rev. ST Accel. Beams* **7**, 020702 (2004).
- 11) K. Shirasawa, T. Tanaka, T. Seike, A. Hiraya and H. Kitamura: *AIP Conf. Proc.* **705**, 203 (2004).
- 12) M. Oura, T. Nakamura, T. Takeuchi, Y. Senba, H. Ohashi, K. Shirasawa, T. Tanaka, M. Takeuchi, Y. Furukawa, T. Hirono, T. Ohata, H. Kitamura and S. Shin: *J. Synchrotron Radiat.* **14**, 483 (2007).
- 13) H. Ohashi, Y. Senba, H. Kishimoto, T. Miura, E. Ishiguro, T. Takeuchi, M. Oura, K. Shirasawa, T. Tanaka, M. Takeuchi, K. Takeshita, S. Goto, S. Takahashi, H. Aoyagi, M. Sano, Y. Furukawa, T. Ohata, T. Matsushita, Y. Ishizawa, S. Taniguchi, Y. Asano, Y. Harada, T. Tokushima, K. Horiba, H. Kitamura, T. Ishikawa and S. Shin: *AIP Conf. Proc.* **879**, 523 (2007).
- 14) Y. Senba, H. Ohashi, H. Kishimoto, T. Miura, S. Goto, S. Shin, T. Shintake and T. Ishikawa: *AIP Conf. Proc.* **879**, 718 (2007).
- 15) K. Horiba, N. Kamakura, K. Yamamoto, K. Kobayashi and S. Shin: *J. Electron. Spectrosc.* **144**, 1027 (2005).
- 16) T. Takeuchi, A. Chainani, Y. Takata, Y. Tanaka, M. Oura, M. Tsubota, Y. Senba, H. Ohashi, T. Mochiku, K. Hirata and S. Shin: *Rev. Sci. Instr.* **80**, 023905 (2009).
- 17) Y. Takata, T. Tokushima, Y. Harada, N. Kamakura, Y. Kitajima, M. Nagasono, Y. Tamenori, H. Ohashi, A. Hiraya, E. Ishiguro and S. Shin: *AIP Conf. Proc.* **705**, 1186 (2004).
- 18) T. A. Callcott, K. L. Tsang, C. H. Zhang, D. L. Ederer and E. T. Arakawa: *Rev. Sci. Instr.* **57**, 2680 (1986).
- 19) S. Shin, A. Agui, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Ishii and N. Hirai: *Rev. Sci. Instr.* **66**, 1584 (1995).
- 20) T. Hatsui, H. Setoyama, E. Shigemasa and N. Kosugi: *J. Electron. Spectrosc.* **144**, 1059 (2005).
- 21) G. Ghiringhelli, A. Piazzalunga, C. Dallera, G. Trezzi, L. Braicovich, T. Schmitt, V. N. Strocov, R. Betemps, L. Patthey, X. Wang and M. Grioni: *Rev. Sci. Instr.* **77**, 113108 (2006).
- 22) T. Tokushima, Y. Harada, M. Watanabe, Y. Takata, E. Ishiguro, A. Hiraya and S. Shin: *Surf. Rev. Lett.* **9**, 503 (2002).
- 23) T. Tokushima, Y. Harada, H. Ohashi, Y. Senba and S. Shin: *Rev. Sci. Instr.* **77**, 063107 (2006).
- 24) 徳島 高: “発光分光器”, 特願2009-002068 (出願中).

- 25) 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).
- 26) O. Fuchs, M. Zharnikov, L. Weinhardt, M. Blum, M. Weigand, Y. Zubavichus, M. Bar, F. Maier, J. D. Denlinger, C. Heske, M. Grunze and E. Umbach: *Phys. Rev. Lett.* **100**, 027801 (2008).
- 27) T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson and S. Shin: *Chem. Phys. Lett.* **460**, 387 (2008).
- 28) C. Huang, K. T. Wikfeldt, T. Tokushima, D. Nordlund, Y. Harada, U. Bergmann, M. Niebuhr, T. M. Weiss, Y. Horikawa, M. Leetmaa, M. P. Ljungberg, O. Takahashi, A. Lenz, L. Ojam  e, A. P. Lyubartsev, S. Shin, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson: *Proceedings of National Academy of Science* (2009) 15214.
- 29) J. Grasjo, E. Andersson, J. Forsberg, E. F. Aziz, B. Brena, C. Johansson, J. Nordgren, L. Duda, J. Andersson, F. Hennies, J. E. Rubensson and P. Hansson: *J. Phys. Chem. B* **113**, 8201 (2009).
- 30) M. Odelius: *Phys. Rev. B* **79**, 144204 (2009).
- 31) M. Odelius: *J. Phys. Chem. A* **113**, 8176 (2009).
- 32) J. Forsberg, J. Grasjo, B. Brena, J. Nordgren, L. C. Duda and J. E. Rubensson: *Phys. Rev. B* **79**, 132203 (2009).
- 33) T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson and S. Shin: *J. Electron. Spectrosc.* **177**, 192 (2010).
- 34) 原田慈久, 田口宗孝, 辛 埴: *固体物理* **43**, 711 (2008).
- 35) Y. Harada, M. Taguchi, Y. Miyajima, T. Tokushima, Y. Horikawa, A. Chainani, Y. Shiro, Y. Senba, H. Ohashi, H. Fukuyama and S. Shin: *Journal of the Physical Society of Japan* **78**, 044802 (2009).
- 36) J. Grasjo, E. Andersson, J. Forsberg, L. Duda, E. Henke, W. Pokapanich, O. Bjorneholm, J. Andersson, A. Pietzsch, F. Hennies and J. E. Rubensson: *J. Phys. Chem. B* **113**, 16002 (2009).
- 37) 德島 高, 原田慈久, 辛 埴: *日本物理学会誌* **63**, 852 (2008).
- 38) T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, O. Takahashi, A. Hiraya and S. Shin: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1679 (2009).
- 39) Y. Horikawa, T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, A. Chainani, Y. Senba, H. Ohashi, A. Hiraya and S. Shin: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8676 (2009).
- 40) Y. Horikawa, T. Tokushima, A. Hiraya and S. Shin: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 9165 (2010).
- 41) A. Nilsson and L. G. M. Pettersson: *Surf. Sci. Rep.* **55**, 49 (2004).
- 42) T. Tokushima, K. Sodeyama, Y. Harada, Y. Takata, M. Nagasono, Y. Kitajima, Y. Tamenori, H. Ohashi, S. Tsuneyuki, A. Hiraya and S. Shin: *Phys. Rev. B* **78**, 085405 (2008).
- 43) M. B. Robin, I. Ishii, R. McLaren and A. P. Hitchcock: *J. Electron. Spectrosc.* **47**, 53 (1988).
- 44) W. C. R  ntgen: *Ann. Phys. Chem.* **45**, 91 (1892).
- 45) J. D. Bernal and R. H. Fowler: *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
- 46) P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L.-  . N  slund, T. K. Hirsch, L. Ojam  e, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson: *Science* **304**, 995 (2004).
- 47) A. K. Soper: *J. Phys-Condens. Mat.* **17**, S3273 (2005).
- 48) M. Leetmaa, K. T. Wikfeldt, M. P. Ljungberg, M. Odelius, J. Swenson, A. Nilsson and L. G. M. Pettersson: *J. Chem. Phys.* **129**, 084502 (2008).
- 49) K. T. Wikfeldt, M. Leetmaa, M. P. Ljungberg, A. Nilsson and L. G. M. Pettersson: *J. Phys. Chem. B* **113**, 6246 (2009).
- 50) L. Bosio, J. Teixeira and H. E. Stanley: *Phys. Rev. Lett.* **46**, 597 (1981).
- 51) R. N. Goldberg, N. Kishore and R. M. Lennen: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 231 (2002).
- 52) D. W. Lindle, P. L. Cowan, R. E. Lavilla, T. Jach, R. D. Deslattes, B. Karlin, J. A. Sheehy, T. J. Gil and P. W. Langhoff: *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1010 (1988).
- 53) Y. Luo, H. Agren and F. Gelmukhanov: *J. Phys. B* **27**, 4169 (1994).

● 著者紹介 ●



徳島 高

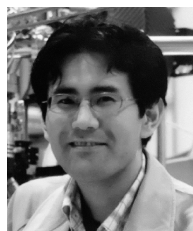
理化学研究所放射光科学総合研究センター 励起秩序研究チーム・博士研究員

E-mail: toku@spring8.or.jp

専門：軟 X 線分光

【略歴】

2003年広島大学大学院理学研究科博士課程後期修了，博士（理学），2003年理化学研究所基礎科学特別研究員（播磨研究所放射光物性研究室），2006年理化学研究所連携研究員（放射光総合研究センター量子電子材料研究チーム），2007年理化学研究所研究員（放射光総合研究センター励起秩序研究チーム）



原田慈久

東京大学大学院工学系研究科 特任准教授

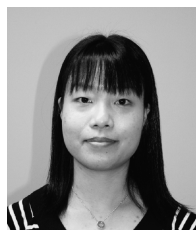
理化学研究所放射光科学総合研究センター励起秩序研究チーム・客員研究員

E-mail: harada@spring8.or.jp

専門：軟 X 線分光

【略歴】

2000年東京大学大学院工学系研究科博士課程後期修了，博士（工学），2000年理化学研究所基礎科学特別研究員（播磨研究所放射光物性研究室），2003年理化学研究所連携研究員（放射光総合研究センター量子電子材料研究チーム），2007年東京大学大学院工学系研究科 特任講師，2009年同特任准教授



堀川裕加

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・博士研究員

E-mail: horikawa@spring8.or.jp

専門：軟 X 線分光

【略歴】

2010年広島大学大学院理学研究科博士課程後期修了，博士（理学），2010年理化学研究所研究員（放射光総合研究センター励起秩序研究チーム）



辛 埴

東京大学物性研究所・教授

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・チームリーダー

E-mail: shin@issp.u-tokyo.ac.jp

専門：光物性，軟 X 線分光

【略歴】

1983年東京大学理学部物理学科博士課程退学，理学博士，同年東北大学科学計測研究所助手，1989年同助教，1991年東京大学物性研究所助教，2001年同教授

Developments in X-ray emission spectroscopy: studies on the electronic structure of liquids and solutions

Takashi TOKUSHIMA¹, Yuka HORIKAWA¹, Yoshihisa HARADA^{1,2}, Shik SHIN^{1,3}

¹RIKEN SPring-8 Center, 1-1-1 Kouto, Sayou-cho, Sayo-gun, Hyogo 678-5148, Japan

²Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

³The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Kashiwanoha 5-1-5, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

Abstract The electronic structure of material is important for many fields of science, because valence electrons play important roles in properties of many systems including molecules in liquids and solutions. However, studies on electronic structure of liquids and solutions have been limited due to experimental difficulties. At SPring-8 BL17SU beamline, we have developed a high efficiency emission spectrometer and a liquid flow cell as an end station for x-ray emission of liquids and solutions under atmospheric pressure. In this paper, we will introduce recent progress on experimental studies of electronic states of liquids and solutions using x-ray emission spectroscopy.