

## 軟X線発光分光法による溶液中の分子の電子状態の定量的観測について

○徳島 高<sup>1</sup>, 堀川 裕加<sup>1,2</sup>, 新井 秀実<sup>1,3</sup>, 原田 慈久<sup>1,4,5</sup>, 辛 埴<sup>1,6</sup>(理研/SPring-8<sup>1</sup>, 広大院理<sup>2</sup>, 東大新領域<sup>3</sup>, 東大院工<sup>4</sup>, JST-CREST<sup>5</sup>, 東大物性研<sup>6</sup>)

液体や溶液中の溶質、溶媒の電子状態の観測は、生化学反応を含む多様な化学反応や液体の物性を考える上で重要な情報を与えることが期待されるため、近年、放射光を用いた軟X線吸収、発光あるいは光電子分光法による液体の研究が盛んになってきた<sup>1-5</sup>。

我々も、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU において軟X線を透過させることができる薄膜<sup>6</sup>を大気と真空を仕切る窓として用いて、大気圧下の液体、溶液の軟X線発光を測定するための実験装置の開発を行い軟X線発光分光法による液体、溶液の電子状態に関する研究を行っている<sup>7-11</sup>。

軟X線発光法は内殻電子の励起によって生じる励起状態の緩和過程の一つである発光を観測することによって価電子の状態密度分布を調べる手法(Figure1)である。シンクロトロン放射光を励起源に用いた実験では励起源と測定対象が共に軟X線領域の光であるため薄膜窓材を使って液体試料の電子状態の観測が可能である。しかしながら、軟X線発光は軽元素においては発光効率が低いため、高精度な測定が難しく、研究は定性的な議論にとどまっている

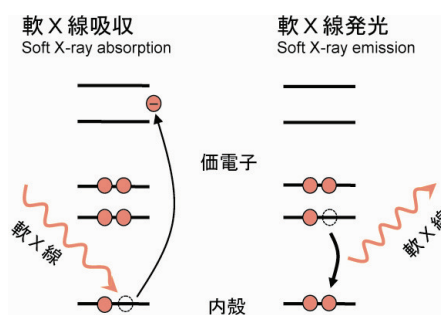


Figure 1. 軟X線吸収と発光の概念図

ことが多い。そこで我々は、より定量的な測定が可能になるように、高効率な分光器を継続的に開発してきた。Figure2 に示したのは、新たに開発した軟X線発光分光器の効率向上のための集光光学系(光路が3本あるため Trident-optics と呼んでいる)である。既存の分光器の光学系を維持したまま2枚のミラーを追加することで、効率を 4-5 倍程度向上させることが可能である。

Figure3 に示したのは、この光学系を用いて測定された、酢酸水溶液の軟X線発光スペクトルの pH 依存性である。このスペクトルを測定した励起エネルギーは、Figure4 の全発光収量法による吸収スペクトルに矢印で示したカルボキシル基の  $O_{C=O}1s \rightarrow \pi^*$  遷移によるピークのエネルギーである。このピークは水の吸収の構造よりも低エネルギー側であるため、このピーク周辺のエネルギー領域では水溶液中の酢酸だけが選択的に励起される。軟X線発光は軟X線吸収によって生じた内殻の正孔の

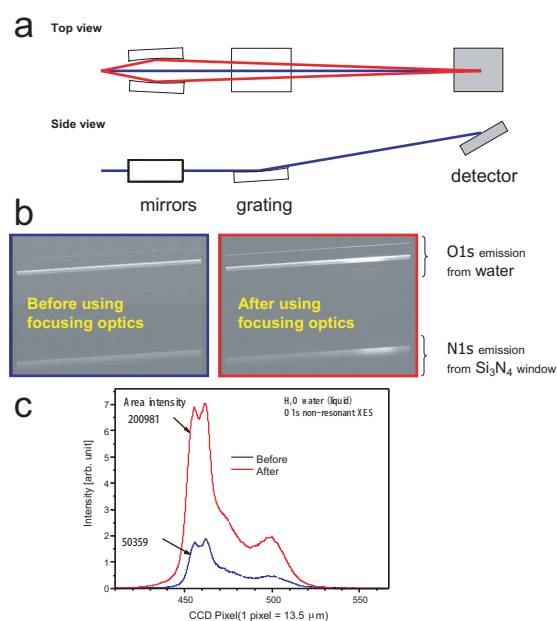


Figure 2. Trident-optics: 効率向上のための光学系 (a) 光学系の概略図。青線は既存の分光器の光路、「Mirrors」とラベルした部分を通している赤線が効率向上のためのミラーによって追加された光路。(b) 純水からの O1s 発光を観測した時の CCD 検出器上の線スペクトル。左側が光学系追加前、右側が光学系追加後。(c) 純水からの O1s 発光をスペクトル表示したもの。青線が光学系追加前、赤線が光学系追加後。

緩和過程の一つであるため、励起エネルギーを酢酸の吸収にあわせて、共鳴軟X線発光を観測することで水溶液中の酢酸分子の電子状態だけを取り出して観測することができる。

Figure4(a)はカルボキシル基の  $O_{C=O}1s \rightarrow \pi^*$  遷移に励起エネルギーを合わせて測定した共鳴軟X線発光スペクトルである。pH を水酸化ナトリウムと塩酸をつかって変化させると、弱酸である酢酸はカルボキシル基が電離するため、電子状態にも pH による変化が観測される。面白いことに Figure4(a)には、スペクトルが2成分であらわされる可能性を示唆する、はっきりとした等発光点が観測される。実際に、強酸性と強塩基性の2つの発光スペクトルの足し算をつかって、中間の pH のスペクトルを再現してみると、Figure4(b)に示したように非常に良い一致を示す。同様に、測定されたいずれの pH のスペクトルも強酸性と強塩基性でのスペクトルの2成分の足し合わせになっていることが分かった。この2成分をつかって、フィッティング解析を行いスペクトル中の2成分の比率を求めた結果が、Figure4(c)である。よく知られている酢酸の解離定数  $pK_a$  による予測曲線とよく一致する。このように、高い S/N 比での軟X線発光スペクトルの観測結果を用いれば特定の電子状態になっている分子がどのくらいの比率で存在するかを解析することが可能である。本発表では、発光スペクトル発光強度の観測を元にした比率の解析方法やその定量性などについての詳細な議論を行う予定である。

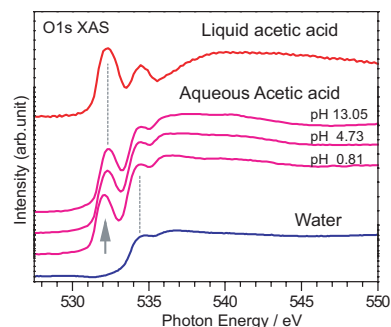


Figure 4 全発光収量法による水、酢酸、酢酸水溶液の  $O1s$  軟X線吸収スペクトル。

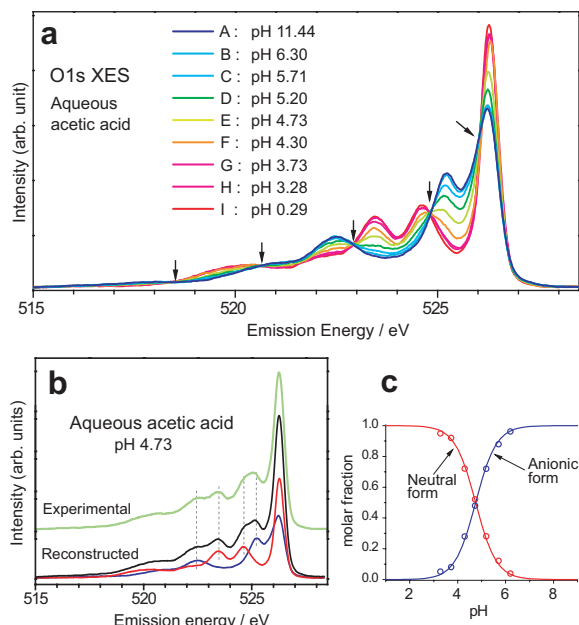


Figure 3. (a) 酢酸水溶液の  $O_{C=O}1s \rightarrow \pi^*$  共鳴励起による発光スペクトルの pH 変化。矢印で示したように、等発光点が観測される。(b) pH4.73 の測定結果(緑線)を、強酸性(赤線)と強塩基性(青線)での測定結果の足し算(黒線)とよく一致することを示した図。(c) 強酸性と強塩基性での測定結果を用いて、中間の pH における Neutral form ( $CH_3COOH$ )と Anionic form ( $CH_3COO^-$ )の比率を算出した結果(白抜き丸)。酢酸の解離定数  $pK_a$  による予測曲線とよく一致していることが分かる。

## 参考文献

- 1 J. H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, et al., Physical Review Letters **89** (2002).
- 2 P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, et al., Science **304**, 995 (2004).
- 3 B. Winter, E. F. Aziz, U. Hergenhahn, et al., Journal of Chemical Physics **126**, 124504 (2007).
- 4 O. Fuchs, M. Zharnikov, L. Weinhardt, et al., Physical Review Letters **100**, 027801 (2008).
- 5 T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, et al., Chemical Physics Letters **460**, 387 (2008).
- 6 例えば、NTT-ATN 社製の厚さ 150nm の  $Si_3N_4$  薄膜などを窓材に使用している。
- 7 T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, et al., Physical Chemistry Chemical Physics **11**, 1679 (2009).
- 8 Y. Horikawa, T. Tokushima, Y. Harada, et al., Physical Chemistry Chemical Physics, to be published (2009).
- 9 Y. Harada, M. Taguchi, Y. Miyajima, et al., Journal of the Physical Society of Japan **78** (2009).
- 10 徳島高, 原田慈久, 辛埴, 日本物理学会誌 **63** (2008).
- 11 T. Tokushima, Y. Harada, H. Ohashi, et al., Review of Scientific Instruments **77** (2006).