

## 軟 X 線発光、吸収分光法による 水溶液中のグリシン錯体の選択的電子状態観測

(理研/SPring-8<sup>1</sup>, 東大物性研<sup>2</sup>)

徳島 高<sup>1</sup>, 堀川 裕加<sup>1,2</sup>, 辛 埴<sup>1,2</sup>

Selective electronic state observation of a glycine complex in aqueous solution  
using X-ray emission and absorption spectroscopy

(RIKEN/SPring-8<sup>1</sup>, The University of Tokyo, The Institute for Solid State Physics<sup>2</sup>)

Takashi Tokusuhima<sup>1</sup>, Yuka Horikawa<sup>1,2</sup>, Shik Shin<sup>1,2</sup>

### はじめに

近年、実験技術、光源などの進歩によって、溶液や液体中の分子の電子状態の観測が軟 X 線発光分光法(XES)、軟 X 線吸収分光法(XAS)あるいは液体分子線を利用した光電子分光法などの手法を用いて行われるようになってきた。電子は物質の性質を決める重要な要素であり、特に、溶液中の分子の電子状態は化学反応の観点から重要である。我々は、大気圧下の液体をそのまま観測することが可能な、軟 X 線発光分光に注目し、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU において実験装置、実験手法の開発を進めてきた<sup>1-5)</sup>。

現在では、軟X線を透過させることができる薄膜を大気と真空を仕切る窓として用いる液体フローセルや高性能発光分光器<sup>1,5)</sup>を用いて、軟 X 線発光分光法による大気圧下の液体の実験が比較的容易に行えるようになり、これまでに純液体(水、酢酸)<sup>6-9)</sup>、溶液(酢酸、アミノ酸、たんぱく質)<sup>2, 10-13)</sup>あるいは有機溶媒中の水<sup>14)</sup>を対象とした電子状態の研究を行ってきた。本研究では、これらの基礎的な研究成果を元に、水溶液中のグリシンと金属イオンの錯体について相互作用による電子状態変化を、軟 X 線吸収、発光分光法を用いて調べた。

### 原理

軟 X 線発光分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手法である(図1参照)。内殻正孔の寿命は、軽元素の場合、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する。この時に余剰エネルギーが軟 X 線領域の光として放出される過程が軟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り、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ため、軟 X 線発光をエネルギー分析することによって、価電子状態を知ることができる。また、内殻電子の遷移を利用した分光法は、内殻準位の元素による違いによってスペクトル上で元素を分けて観測できるという特徴がある。また、軟 X 線発光分光法では、さらに分子構造による吸収の違いを利用して、分子中の特定の構造の周りの電子状態を選択的に観測できる<sup>7)</sup>。このような、特徴は多成分系である溶液の観測に有用であり、元素選択

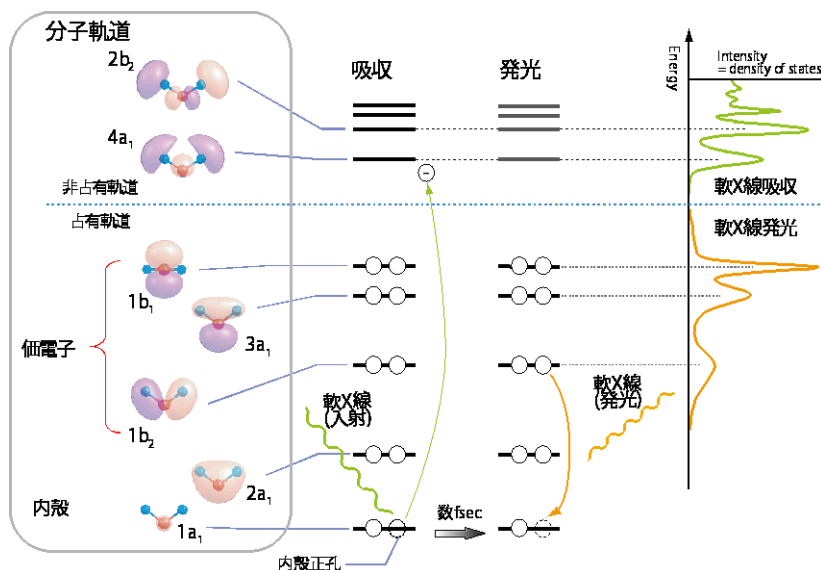


図 1. 軟 X 線吸収と発光の概念図

軟 X 線発光、吸収の原理および得られるスペクトルと分子軌道の関係を水分子を例にして模式的に示した。

性を持たない可視紫外の吸収分光や、光電子分光法など比べて軟 X 線分光の大きな利点の一つである。

### 実験

実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU ビームライン a ブランチで行われた。O1s 領域の XES 測定のエネルギー分解能は約 2000eV/dE である。XAS 測定は、フォトダイオードを用いた全発光収量法による測定である。液体フローセルの窓材には厚さ 150nm の SiC 窓を使用した。溶液試料は、試薬(グリシン、FeCl<sub>3</sub>、CoCl<sub>2</sub>、和光純薬工業から購入)を超純水(Milli-Q 水)に溶かして調製した。pH 依存性の測定には、塩酸、水酸化ナトリウムを pH 調整剤として使用している。

### 結果と考察

図 2 に示したのは O1s 領域の XAS、XES スペクトルである。XES 測定の励起エネルギーはグリシンのカルボキシル基のピーク (532.6eV) にあわせて測定を行った。グリシン水溶液 (pH 5.84) と比べると、FeCl<sub>3</sub> を加えたグリシン水溶液のスペクトルは XAS、XES とともに顕著な変化が現れる。一方で、CoCl<sub>2</sub> を加えた水溶液では、スペクトル変化はほとんど観測されず、スペクトルはグリシン水溶液と良く似ている。この結果は、水溶液中で、Fe<sup>3+</sup> とグリシンは相互作用によって結びついているが、Co<sup>2+</sup> はグリシンとは離れて水和された状態にあり、Fe<sup>3+</sup> とは異なる挙動を示すこと、溶液中の Fe<sup>3+</sup> と Gly の錯体を XAS、XES で選択的に検出できたことを意味している。

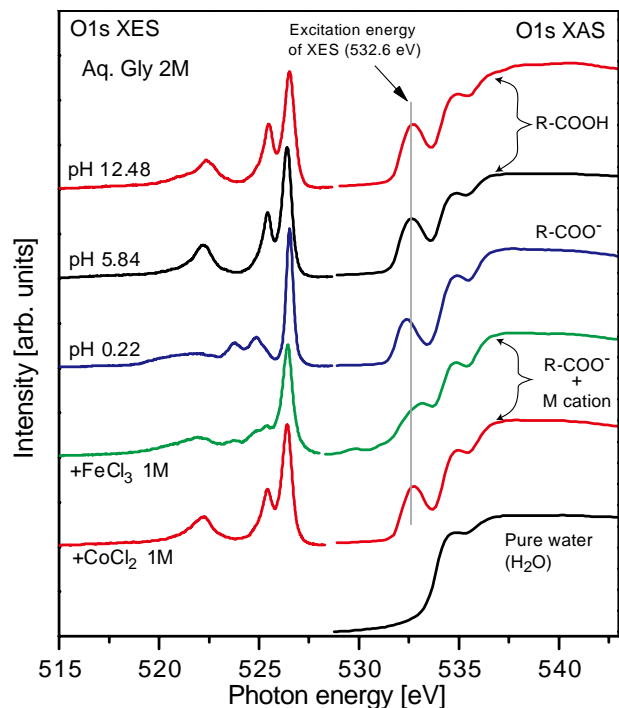


図 2 グリシン水溶液に FeCl<sub>3</sub>、CoCl<sub>2</sub> を溶かし多時の XAS と XES スペクトル。比較のために、グリシン水溶液の pH 依存性を示した。

### 参考文献

- 1) T. Tokushima, Y. Harada, H. Ohashi, Y. Senba, S. Shin, *Review of Scientific Instruments* **77** (6), 063107 (1-5) (2006).
- 2) 徳島高, 原田慈久, 辛埴, *日本物理学会誌* **63** (1), 852-857 (2008).
- 3) 徳島高, 堀川裕加, 原田慈久, 辛埴, *放射光* **23** (6), 358-369 (2010).
- 4) 徳島高, 堀川裕加, *応用物理* **80** (10), 898-902 (2011).
- 5) T. Tokushima, Y. Horikawa, S. Shin, *Review of Scientific Instruments* **82** (7), 073108 (2011).
- 6) T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin, *Chemical Physics Letters* **460** (4-6), 387-400 (2008).
- 7) T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, O. Takahashi, A. Hiraya, S. Shin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11** (11), 1679-1682 (2009).
- 8) T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **177** (2-3), 192-205 (2010).
- 9) T. Tokushima, Y. Horikawa, H. Arai, Y. Harada, O. Takahashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin, *The Journal of Chemical Physics* **136** (4), 044517-7 (2012).
- 10) Y. Horikawa, T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, A. Chainani, Y. Senba, H. Ohashi, A. Hiraya, S. Shin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11** (39), 8676-8679 (2009).
- 11) Y. Harada, M. Taguchi, Y. Miyajima, T. Tokushima, Y. Horikawa, A. Chainani, Y. Shiro, Y. Senba, H. Ohashi, H. Fukuyama, S. Shin, *Journal of the Physical Society of Japan* **78** (4), 044802 (1-5) (2009).
- 12) Y. Horikawa, T. Tokushima, A. Hiraya, S. Shin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (32), 9165-9168 (2010).
- 13) Y. Horikawa, H. Arai, T. Tokushima, S. Shin, *Chemical Physics Letters* **522** (0), 33-37 (2012).
- 14) H. Arai, Y. Horikawa, K. Sadakane, T. Tokushima, Y. Harada, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Takata, S. Shin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **14** (5), 1576-1580 (2012).