

## 3P191

### 軟 X 線発光分光法による水の電子状態の観測

(理研/SPring-8<sup>1</sup>, 東大物性研<sup>2</sup>) 徳島 高<sup>1</sup>, 原田 慈久<sup>1</sup>, 宮嶋 良治<sup>1</sup>, 辛 埴<sup>1,2</sup>

#### 序論

水は、その多様な性質のために古くから数多くの研究者をひきつける研究対象となっているが、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い。ここ数年の間にも、水の構造に関して新たなモデルが提唱されるなど、論争が続いている。また、水の電子状態を直接観測することは水そのものの理解にとどまらず、化学反応、生体分子など幅広い事柄に対する知見を与える。

我々は、水の電子状態を観測する手段として軟 X 線発光分光法に注目した。この手法は内殻電子を励起すること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であり、測定対象が光であるためその観測可能深さは数  $\mu\text{m}$  に及ぶ。

シンクロトロン放射光を用いた水の共鳴軟 X 線発光スペクトルは J.-H. Guo らによって 2002 年に報告された<sup>2</sup>。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。我々は第 3 世代放射光実験施設 SPring-8 BL17SU において、溶液試料に特化した軟 X 線発光分光システムの開発を行っている。

#### 実験装置

溶液試料のための軟 X 線発光分光器として新たに高効率高分解能発光分光器(HEPA2)を開発した。この分光器は、通常は相反する要素である高分解能と高効率の両立を目指した分光器で、これを可能にしたのが、SPring-8 BL17SU ビームラインの優れた集光特性である。発光ステーションの集光点におけるビームプロファイルは、縦方向約  $5\ \mu\text{m}$ 、横方向約  $10\ \mu\text{m}$  である。これを光源とすれば、入射スリットを無くして効率を稼ぎつつ高エネルギー分解能を達成できる。図 1 に溶液の軟 X 線発光分光システムの外観、図 2 に分光器の光線追跡(レイトレース)による分解能評価を示す。図 3 は分光器の性能評価のために測定された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の弾性散乱の結果である。540eV で分解能  $E/\Delta E=1500$  の高分解能を達成している。

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必要がある。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。

フローセルの専用チャンパーには、溶液試料をより簡便に集光点に導入するために、試料を導入するスペースを大気側に出した構造になっている。溶液試料と真空は 150nm 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 線が出入りする。

純水は超純水製造機で容易に作ることができるが、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ピ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。純水は試料ピンから溶出物の少ない PFA 樹脂でできたチューブを通して吸い上げられ、フローセル内を流れる。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

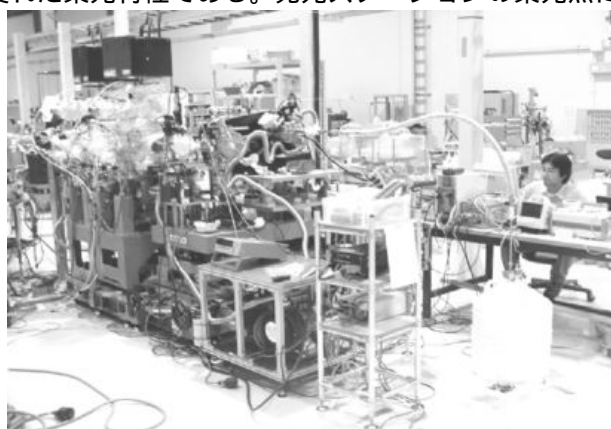


図 1 .SPring-8 BL17SU 溶液軟 X 線発光分光実験ステーション

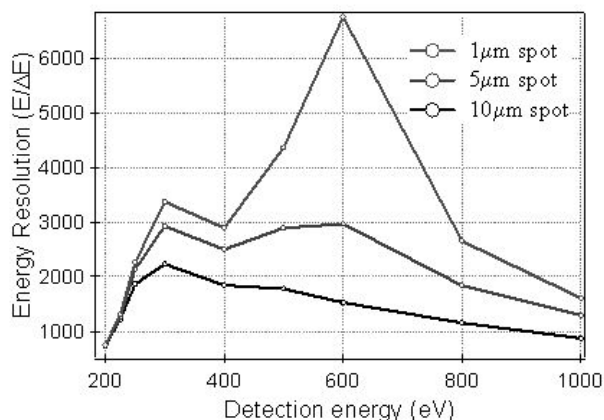


図 2 光線追跡による発光分光器のエネルギー分解能の見積もり

ている。コンタミネーションを防ぐために、送液ポンプは導電率計よりも下流の流路の末端に設置されている。(図4)

### 結果と考察

図5に純水のO1s発光スペクトルを示す。励起エネルギーを吸収端の特徴的な構造に共鳴させた場合(a,b)と、スペクトル形状がほとんど変化しなくなるところ(c)で測定を行っている。1スペクトルの取得時間はおよそ1時間、エネルギー分解能は $E/\Delta E=1500$ である。右端の鋭いピークは弾性散乱である。528eV付近より低エネルギー側がO2p価電子からの発光である。水分子の1b<sub>2</sub>,3a<sub>1</sub>,1b<sub>1</sub>の3本の分子軌道が観測されている。液体の水では水素結合の影響で特に3a<sub>1</sub>のピークがつぶれる。発光スペクトル全体の構造は2002年にGuoらの取得したもの<sup>2</sup>によく似ているが、高分解能の我々のスペクトルでは、1b<sub>1</sub>より上にさらにショルダーピークが見える。

水は放射線によってラジカルを生成する典型的な物質であるので、生成したラジカルを検出し

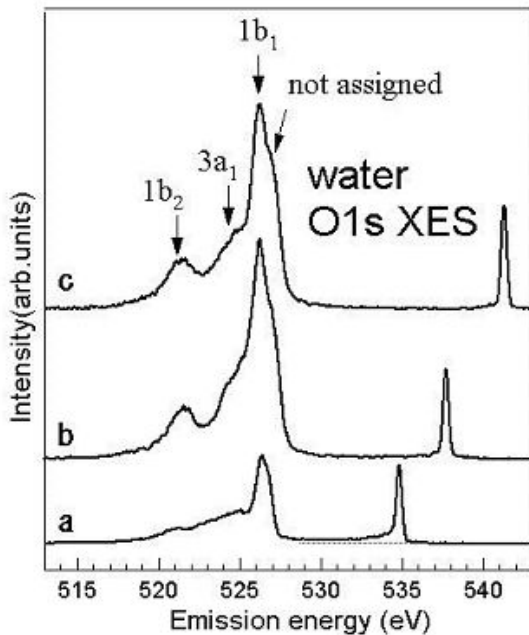


図5. 純水(13MΩcm)のO1s発光スペクトル

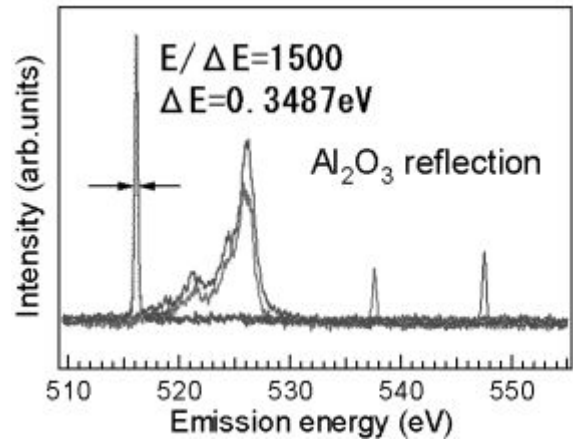


図3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の弾性散乱から見積もられたO1s領域のエネルギー分解能の実測値

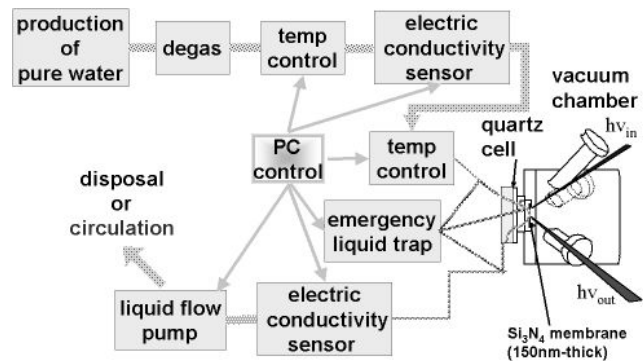


図4. 試料送液システムの概略図

ている可能性も有得る。しかし、我々は試料の純度とフロースピードを変えながら測定を行い、計算上ラジカルの影響がなくなる条件を作り出して実験しており、このショルダーピークが液体の水に本質的に存在するものであると考えている。今後モデル計算との比較等を行ってこのピークの起源を追求する。

<sup>1</sup> Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odellius, H. Ogasawara, L.Å. Näslund, T. K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L.G.M. Pettersson and A. Nilsson, Science 304, 995 (2004).

<sup>2</sup> J.-H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, J. -E. Rubensson, C. Sätthe, H. Ågren, H. Siegbahn, and J. Nordgren, Phys. Rev. Lett. 89, 137402 (2002).