軟 X 線分光のための液体フローセルの開発と 水分子の電子状態観察

Developments of a Liquid Flow Cell for Soft x-ray Spectroscopy and Observations of Water Molecules in Liquid Solutions

徳島 高

Takashi Tokushima

Soft x-ray spectroscopies which utilize electronic transition of core electrons are known as a powerful tool for observing electronic structures, and are extensively applied to solid and gaseous samples in vacuum. While soft x-ray requires a vacuum because of its low penetration ability, one cannot hold liquid phase samples in vacuum due to the vaporization of liquids. Therefore, soft x-ray measurement of liquid samples was one of the difficult experiments only a decade ago. Recently, extensive developments in experimental techniques have enabled the application of x-ray emission and absorption spectroscopy to liquid and solution samples. In this article, our recent investigations on electronic state concerning liquid structure of water using soft x-ray beamline BL17SU in third generation synchrotron facility SPring-8 are reviewed. In addition, the development of experimental apparatus dedicated to the research of liquid and solution samples is presented.

Keywords: Soft X-rays, Synchrotron radiation, Water, Liquids, Solution

1. はじめに

おそらく、軟 X 線の実験に関する文章を書きはじめると、誰しも軟 X 線について次のような文章を書くことになるだろう¹。

「軟 X 線とは 100–2,000 eV 付近のエネルギーをもつ光の呼称である。軟 X 線のエネルギー領域には多くの元素の吸収構造が観測される。たとえば、窒素の K 吸収端は 400 eV 付近、酸素は 530 eV 付近にあるので、軟 X 線領域の光は大气によって強く吸収される。このため、軟 X 線を利用する装置では、光のパスを高真空にする必要がある。」

軟 X 線には、液体の実験をおこなうには重大な欠点となる吸収されやすいという性質があるが、それでもなお、軟 X 線を用いた吸収や発光分光は液体や溶液の研究にとって魅力的な手法である。なぜなら、特定の元素を選んで観測することができる元素選択性、共鳴吸収を利用した分子内の特定の構造の選択的観測などの軟 X 線分光の特徴は、他の領域の光を用いた分光では実現困難であり、多成分系である溶液を成分ごとに選択的に観測する手法として有望だからである。近年、光源の高輝度化や実験装置の進歩などにより、軟 X 線を用いた液体の実験が徐々にではあるが行われるようになってきている。本稿では筆者が携わってきた放射光施設 SPring-8 の BL17SU ビームライン²において行われている溶液や液体の研究のうち、液体の水の研究を軸としながら、装置の開発や適用された実験手法について

紹介する。また、後々の液体に関する実験装置の開発の参考となることを願って装置の開発における失敗についても言及することにする。

2. 軟 X 線分光の原理

Figure 1 は、水分子を例にした、軟 X 線吸収分光 (XAS: X-ray Absorption Spectroscopy) と軟 X 線発光分光 (XES: X-ray Emission Spectroscopy) の原理を示した図である。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、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、内殻をエネルギーの基準点とした非占有軌道の情報が得られる。これが軟 X 線吸収分光と呼ばれる手法の原理である³。水分子の場合には酸素の 1s 電子 (図中の分子軌道の $1a_1$) を 540 eV 付近の軟 X 線で励起することができ $4a_1$ や $2b_2$ などの分子軌道への遷移に由来するピークが吸収スペクトルに現れる。溶液や液体の測定においては、X 線の照射によって生じる蛍光をフォトダイオードなどの光検出器で捉える蛍光収量法が主に用いられるが、透過法による測定例もある⁴。また、X 線を用いて軟 X 線領域の吸収と同等の情報を得る X 線ラマン散乱 (XRS: X-ray Raman Scattering) という手法が適用されることもある^{5,6}。X 線ラマン散乱は、

Figure 1. Schematic energy diagrams of X-ray emission and absorption spectroscopy. Relation between spectral features and molecular orbitals of water molecule is shown as an example.

信号強度や分解能の点では軟 X 線吸収に劣るが、X 線を用いる手法であるため、軟 X 線では実現不可能な高圧における測定も可能であるため軟 X 線による実験と組み合わせて利用されることもある。

軟 X 線吸収などによる内殻電子の励起によってできる内殻の正孔は、不安定であるため、電子の遷移によってふたたび埋められる。価電子が内殻に遷移する際には余剰エネルギーが軟 X 線領域の発光になって放出されることがある。このときに生じた発光のエネルギーは内殻と価電子のエネルギー準位の差を反映するため、軟 X 線発光をエネルギー分析することで、内殻を基準とした価電子のエネルギー準位の情報を得ることができる。これが、軟 X 線発光分光法の原理である⁷。このように、物質の電子状態の情報が軟 X 線領域の吸収や発光スペクトルには含まれている。

3. 液体の測定のための実験装置

本稿で紹介する液体の軟 X 線分光測定のための実験装置は SPring-8 BL17SU ビームライン²において開発された。この実験装置は、真空中では減衰してしまう軟 X 線を液体試料に直接照射するための液体フローセルとそれによって発生する軟 X 線発光を分光する発光分光器で構成されている。この発光分光器は、検出効率を重視して設計されていて、分解能は 2,000 (E/dE) 程度ではあるが、迅速に測定を行うことによって、軟 X 線を使った溶液や液体の濃度や温度、pH などの条件による変化の系統的な測定を実現してきた⁸⁻¹³。この独自に開発された発光分光器にもさまざまな工夫があるが、液体の測定を実現するための装置開発という観点では、液体フローセルの開発が重要であるため、発光分光器の開発¹⁴⁻¹⁶に関しては、それはまた別の話ということで別の機会を待つことにする。

Figure 2. Sectional drawing of liquid flow cell for soft x-ray spectroscopy and schematic of liquid flow setup.

3.1 薄膜窓材を用いた液体フローセル

薄膜を窓材にするというアイデアは単純ではあるが、実際に窓材として使用できる高強度で均質な材料を、比較的低コストで入手できるようになったのは、おそらく 2000 年代になってからである。放射光を使った軟 X 線発光では 2002 年に J. H. Guo らが行った窒化ケイ素 (SiN) 薄膜を窓材に用いた封入型のセルによる液体の水の測定¹⁷がおそらく最初の使用例である。BL17SU ビームラインでは軟 X 線分光による化学反応の観測を最終的な目標と定め、液体の観測が可能な実験装置の開発が 2003 年ごろに開始された。2 液を混合させることで化学反応中の電子状態観測を実現させたいと考えたため、装置は液体を送液することが可能な設計となった。筆者らが液体フローセルと呼んでいる装置は、Figure 2 に示したように薄膜窓材で真空と大気圧下

Figure 3. Photograph of liquid flow cell and pumping setup. (1) Sample container. A plastic conical tube was used in the photo. Sample containers made with glass and PFA can be used alternatively depending on solvents. (2) 3-way valve to stop liquid flow and switch route to vacuum pump for emergency pumping out. (3) The liquid flow cell for soft x-ray spectroscopy. The ultra-thin film window is fixed under PTFE parts in the center of the photo. (4) A liquid pump for flow and circulation of liquid samples through the liquid flow cell. One can exchange pumps depending on solvents of sample.

の液体試料を仕切り、大気圧側で液体試料を送液するようになっている（実験装置の写真を Figure 3 に示す）。

このような液体を送液することが可能な設計の場合、封入型のセルとは異なり、窓材の破損時には試料液体が試料容器から真空槽内に吸引され際限なく流入することになるため、窓材破損時の対策が重要である。そこで、窓材破損による真空槽の圧力上昇を真空計で検出し、溶液セルと試料容器をつなぐチューブを切り替え、セル内を真空排気する仕組みを導入した（Figure 2, 3）。また、真空の悪化にあわせて液体フローセルの真空槽と発光分光器あるいはビームラインへとつながる軟 X 線集光ミラーの真空槽の間に設置されているゲートバルブ等を一齐に閉めることで窓材破損時の真空への影響を最小限に抑えるようになっている。もちろん、窓材破損時には少量ではあるが真空槽中に液体が流入するため、液体は可能な限りふき取る必要があるが、水などの完全に蒸発してしまう試料の場合は半日程度で復旧可能である。

窓材の破損の原因となる最大の要因は、もちろん窓材にかかる圧力である。液体フローセルに使用している窓材は約 0.3 mm×3 mm 程度と開口が小さく、真空槽に窓材として取り付けて薄膜窓材に大気圧がかかっている状態にしても、圧力だけで破損することはなく、そのまま置いておいても全く問題はない。しかし、液体の流れが窓材にかかる圧力はまた別の話である。実際、開発の初期段階においては窓材の中心に向けて導入口を配置していたため送液による液体の流れが窓材に圧力をかけてしまい窓材の破損が頻発していたが、導入口の配置を変更し液体の流れが窓材の開口部に直接当たらないように変更したところ送液による窓の破損は起きなくなった。送液ポンプについては、窓に余計な圧力をかけないように念のため吸引側をフローセル

に接続しているが、実際のところ、送液速度が遅ければ吐出側を接続しても即座に窓材が破損するような事態にはならない。ただし、窓材は衝撃に弱いのでポンプの操作時には徐々に送液速度を上げるなどの注意をしたほうが良い。

窓材は、圧力以外の要因によっても破損することがある。たとえば、軟 X 線の照射も窓材にダメージを与え、窓材の強度を低下させる。BL17SU ビームラインでは、150 nm の厚さの SiN 薄膜で試料液体が水の場合、同じ場所に照射し続けると、30 分程度で照射部分に穴が開き窓材の破損に至る。このような照射による窓材の劣化を防ぐためには、窓材への照射位置を一定時間間隔で移動することが有効である。面白いことに連続的に照射位置を変更すると照射位置を変えない場合と同様に窓材の破損が頻発するが、ステップ状に照射位置を変更すると窓材の破損を抑えることができる。おそらく、連続的に位置を変えると強度の低下した箇所が連続して続くために破損しやすくなるのではないかと考えている。BL17SU ビームラインの液体のための末端装置では、光の照射スポットは垂直方向が約 5 μm であるため、1~2 時間毎に 10 μm のステップで照射位置を垂直方向に移動している。このような照射による窓材の破損は溶液セルにガスを導入して大気圧の気体の吸収や発光の測定を行った場合^{18,19}には起きないため、軟 X 線照射によって水中に生じるラジカル種と窓材の反応がこの窓材の強度低下に関係していると考えている。実際、窓材の液体に接する側の表面に金の蒸着膜を保護膜として製膜したものを使用すると窓材の軟 X 線照射に対する耐性は向上し、同じ場所に 2 時間程度当て続けても破損には至らない。窓材の保護膜と照射位置の移動の 2 つの対策を講じたことで、液体フローセルの開発初期に頻発していた窓材の破損は、本稿を執筆した時点ではほとんど起きないといってもよい頻度になっている。

液体フローセルに使用する薄膜窓材は、測定対象の元素や実験内容にあわせて窓の材質を選定している。BL17SU では NTT-AT が製造している Si の外枠がついた窒化ケイ素 (SiN) または炭化ケイ素 (SiC) でできた薄膜を窓材として使用している。例えば、窒素を含む試料の窒素 1s 発光の測定では、SiN 窓を使用した場合、窓材由来の窒素の発光が試料の発光と区別できず邪魔になるため、SiC 窓を使用する。逆に、炭素を含む試料の炭素 1s 発光の測定では、SiC を使用すると窓材の炭素の発光が邪魔になるため SiN を使用している。また、SiN は良好な絶縁体であるが SiC には導電性がある。筆者らは、この SiC の特長を生かして電極近傍の分子の電子状態観測を目指し、SiC 窓材の表面に金属を蒸着し電極とした電気化学セルを開発している。

3.2 蛍光収量による軟 X 線吸収測定

BL17SU の薄膜窓材を用いた液体フローセルでは、X 線の照射によって生じる X 線発光を検出する蛍光収量法によ

り液体の軟 X 線吸収を測定している。検出器には、検出面にコーティング等がなく軟 X 線に感度のあるフォトダイオード（たとえば Opto diode 社の AXUV100G など）を使用している。もしも、試料自体が軟 X 線照射によって可視発光するような物質の場合は、可視光を遮るためにアルミなどの金属膜が表面に直接蒸着されたフォトダイオードを使うことができる（たとえば Opto diode 社の AXUV100Al など）。

この測定は一見単純だが、フォトダイオードが光電子を検出してしまふことには注意が必要である。特に、液体フローセルでは、窓材の保護膜の金を蒸着する際に Cr を下地としてあらかじめ蒸着して製作されているため、Cr の酸化物が若干ではあるが存在している。そのため、酸素の吸収端では、酸化物からの光電子の寄与によって酸化物の吸収がかなり大きめに現れるようになる。BL17SU の実験装置では、フォトダイオードの前面に金メッシュを配置し、入射光によって生じる光電子を追い返すのに十分な電圧（たとえば入射光が 550 eV の場合には 600 V 程度など）を印加する方法を用いて、光電子の影響を排除している。

蛍光収量法において、もうひとつ注意すべき点は、軟 X 線の強い吸収に由来するサチュレーション効果と呼ばれている強度軸のゆがみである^{20,21}。これは、吸収端において急激に軟 X 線の試料への侵入長が低下することによって透過法におけるセル長に相当する長さに変化してしまうために生じる。サチュレーション効果の影響は、入射光が試料表面に対して垂直に入射した方が小さくなり、検出器側は検出方向が出来るだけ斜出射になるように置くほうが小さくなる。BL17SU の装置は、発光分光器との配置の関係から、入射光は 45 度入射で、蛍光測定用のフォトダイオード検出器はフローセルの窓材に垂直の方向に設置されている。実はこの配置は、サチュレーション効果の影響が小さい配置ではない。液体フローセルの場合は、窓材があるため斜出射方向で検出すると、液体試料からの発光が窓材での減衰によって弱くなってしまうため詳細な検討が必要であるが、配置に制限がない場合には、より適切な配置を選ぶほうが良いだろう。ただし、サチュレーション効果は、測定の強度軸のゆがみであるため、ピークの形状は変化するがピークそのものの位置が変わったりすることはない。したがって、サチュレーション効果の補正なしでも定性的な議論は可能であるし、ピークシフトそのものを指標として使うような解析には補正は必須なわけではない^{11,21}。

3.3 窓材と軟 X 線照射光の位置あわせ

液体フローセルに用いている窓材は約 0.3 mm×3 mm 程度の開口であるため照射光との位置合わせもまた重要である。BL17SU の装置ではフローセルを取り付けた真空槽全体をモーターでビームラインの光軸に対して垂直方向と水平方向に動かすことができるようにし、試料からの発光を

Figure 4. (A) A photo of thin film window by optical microscope. A rectangular region in the center of photo is the area of thin film window (0.3 mm×3 mm). (B) A soft x-ray mapping image at 550 eV excitation (oxygen excitation). The region with higher emission (dark gray) in the center is the window area.

Figure 5. Intensity profile of the mapping result using 550 eV soft x-rays. Intensity profile for rectangular regions (A, B and C) indicated in the mapping result is plotted above and next to the mapping result.

吸収測定用のフォトダイオードで検出することによって調整を行っている。実験装置開発の初期の段階では、この部分は手動にしていたが、位置あわせがあまりにも難しかったため、高さの軸をモーター化し、後に、水平方向への移動軸を追加し現在の形になっている。

Figure 4B に示したのは、照射する光のエネルギーを酸素の吸収端より少し上の 550 eV に設定し、光照射位置を上下左右にモーターで動かしながら軟 X 線発光のマッピング測定をおこなった結果である。Figure 4A の窓材の真空側面の写真と比較すると薄膜窓材の部分とフレーム部分の形状がはっきりと見えていることがわかる。マッピング測定の左側が切れてしまっているのは軟 X 線の入射角が窓に対して 45 度であるのにたいして、Si ウエハをエッチングして作られた窓材のフレームの斜面部分が約 55 度の角度になっているためである。

Figure 4B のマッピング測定の蛍光収量の垂直 (Y 軸)、水平 (X 軸) 方向のプロファイルを示した Figure 5 を見ると、

中央部分（図中のCの領域）に強度の大きい部分があることがわかる。実は、この測定結果は、耐久性試験のために金属保護膜のない SiC 窓材の中央部の同じ箇所に数時間にわたって軟 X 線を当て続けた後の結果で、中央に見えているのは照射によって生じた窓材の「傷」である。このように、マッピング測定を使うと窓材のダメージや試料中の分子の反応による窓の汚染などを監視することもできるため便利である。また、この手法を発展させて、軟 X 線発光を利用したイメージング手法を現在開発中である。

3.4 軟 X 線発光測定における入射光強度の測定

軟 X 線発光測定において入射光強度が特に重要になるのが、偏光依存性の測定である。液体中の分子の偏光依存性は、分子間の相互作用によって軌道の対称性が低下すると予測され、さらに液体の水については偏光依存性が小さいことが報告²²されていたことから、液体全般に対して小さいと考えられていた。しかし、その後の研究で、分子によっては顕著な偏光依存性が観測され、液体や溶液だからといって必ずしも対称性が低いというわけではないことがわかってきている²³。

BL17SU の実験装置は、Figure 6 に示したようにビームラインの光軸に対して直交する軸上に発光分光器が設置されていて、BL17SU のアンジュレーター光源は、電場ベクトルが床面に対して鉛直方向になる直線偏光（以下、垂直偏光と略す）と、電場ベクトルが水平方向になる直線偏光（水平偏光）を切り替えることが可能である²⁴。したがって、原理的には、偏光依存性の測定はアンジュレーターの設定を変更するだけで行うことができる。ただし、その場合に問題となるのは入射光強度を正確に見積もる方法である。一般的に、吸収測定などにおいては、ビームラインの集光ミラーなどの表面からの光電子の放出を電流として検出する方法が用いられるが、電場ベクトルがミラーの面に対して垂直の場合と水平の場合では光電子の放出の効率が同じにならないようで、偏光を変えたときには入射光強度の信頼できる指標にはならない¹⁰。そのほかには、入射光強度を測定前に光軸上に検出器を設置して計測する方法などが考えられるが、測定中の光強度を検出できないためあまり直接的な方法とはいえないだろう。

BL17SU に設置した実験装置では、より正確な方法として偏光依存性の観測対象となっている元素とは別の元素を同時に測定する方法で光強度を見積もっている。BL17SU に設置した発光分光器は 2 次元検出器を用いていて、一度に観測できるエネルギー範囲が広いので、Figure 7 に示したように酸素の発光（O1s）を観測すると同時に溶液セルの窓材の SiN の窒素の発光（N1s）を観測することが可能である。液体や気体などのランダムな系における偏光依存性の測定では、特定の分子軌道への共鳴吸収を利用して分子の方位を選択しているため^{25,26}、入射光を共鳴吸収され

Figure 6. Experimental configuration of beam axis and x-ray emission spectrometer at BL17SU.

Figure 7. An example of polarization dependence of XES for liquid D₂O water. Spectra were normalized by areal intensity of N1s emission from SiN window. Since calibration of energy axis was done for energy region of O1s emission, energy axis around N1s region is not accurate.

ないエネルギーに変えると、偏光依存性は観測されなくなる。たとえば、酸素に入射光のエネルギーをあわせて発光を測定した場合は、窒素に対しては共鳴吸収の条件ではないため N1s の発光には偏光依存性は現れない。窓材をもちいる液体フローセルでは、軟 X 線は窓材を透過して試料に照射されるため、窓材である SiN の非共鳴の N1s 発光の強度は入射光強度に比例する。これを利用すると O1s 軟 X 線発光の測定では、N1s 発光を基準としてスペクトルを規格化することで、試料の発光測定を行うだけで入射光強度を正確に見積もることが可能になる²³。

4. 液体の水の軟 X 線発光測定

筆者らが液体の実験を開始した当初、液体の軟 X 線発光スペクトルの報告は数えるほどしかなかった。それでも液体の水の軟 X 線発光スペクトルに関しては、X 線管を励起源として用いた結果が 1975 年に報告されていて²⁷、放射光を用いた測定結果も 2002 年には報告されていた¹⁷。そのため、BL17SU で水の実験は、当初は無害な試料を用いた実

験装置のテスト測定という位置づけであった。ところが、得られた測定結果を2002年のGuoらの報告と比較すると1b₁軌道に帰属されていたピークが2本に分裂していることがわかったのである (Figure 8 参照)。

ただし、この初期の測定には少し問題点があった。この測定では、試料の水には、可能な限り不純物のない試料を測定したいと考えたため、ミリポア社のタンク給水型の超純水製造装置を実験装置の近くに置きそこから水を供給するようにし、フローセルの出口側で計測器を用いて電気抵抗率を監視するようなセットアップを組んで注意深く測定を行った。ところが、きれいな水を使ったところに実は落とし穴があったのである。一般的に水は電気分解のイメージから電気を良く伝えられると思われがちだが、それはイオンが水中に溶けているからであり、水そのものは導電性がかなり低い。たとえば、超純水製造装置の出口での電気抵抗率は自然電離でできたH⁺およびOH⁻イオンによる理想値に近い約18 MΩcmという高い値である。したがって、ほとんどイオンがない超純水を絶縁性の高い樹脂のチューブの中を送液すると静電気が発生しチューブや水そのものが帯電してしまう。実は、このような帯電は、超純水を洗浄に用いる半導体産業では問題となるため、二酸化炭素を吹き込むなどの方法でイオンを増やし帯電を防ぐなどの方法がとられている。しかし、実験を始めた当初は、帯電が発生することはまったく想像もしなかったため2本の1b₁ピークの比率がほぼ測定毎に異なってしまうことに、しばらくの間悩まされた²⁸。偶然にも、窓材の位置あわせに使用するために窓材からの配線が電流計に繋がっていて、電流値が送液によって大きく変動する様子が見られことをきっかけとして、帯電を疑うようになった。液体を通してあるチューブに帯電を防止する加工が施されたものを使ってみるなど、さまざまな対策を試した結果、最終的には、液体フローセルの入り口付近の送液チューブ内に細い金線を入れて、それを、真空槽につないで接地し、試料容器の

中にも接地した金線を入れる対策を行った結果、帯電を解消することができた。さてこのようにしてもなお、ピークは分裂していたため、いよいよこのピーク分裂は本当だということになったわけである。

4.1 水の軟X線発光スペクトルと液体構造

Figure 9に示したのは、これまでに報告されている気体、液体、固体の水のO1s軟X線発光スペクトル (左) と吸収スペクトル (右) をまとめたものである。気体の水分子の場合、軟X線発光スペクトルには3本のピークが観測される。このピークは、1b₁、3a₁、1b₂の3つの分子軌道からのO1sへの電子遷移による発光と考えられる。ところが、前述したように液体では1b₁軌道に対応する部分が2つのピークに分裂している。この2本のピークのうち、高エネルギー側のピークは、水温を上昇させると相対強度が増加するとともにさらに高エネルギー側へシフトする。一方で、低エネルギー側のピークは水温を上昇させると相対強度が減少するが、ピークのエネルギーのシフトは観測されない。このような温度依存性は、2本のピークが温度に対する応答の異なる別々の成分であると考えれば説明は可能である。液体の中に存在するこの2成分はいったい何なのだろうか。現在のところ明確な答えはないが、温度上昇に伴って水素結合が切断される確率は増加するはずなので、高温になると増加し水蒸気に近い位置にピークを持つ成分を水素結合に歪みや欠損がある成分ということでDistorted、低温で増加する氷に近い位置にあるピークは氷に似た4配位の水素結合を持った成分であると考えIce-likeと名づけている¹³。氷の測定結果を見てみると、1b₁軌道に対応するピークが全体的に水よりも低エネルギー側にシフトしていて、そのピークの右横に少し弱いピークがある。銅ブロックの上に

Figure 8. An example of a XES spectrum measured at BL17SU in the early stage of developments for liquid flow cell (in 2005). The XES spectrum reported by Guo *et al.*¹⁷ is plotted for comparison. Energy axis of the spectrum measured at BL17SU is shifted to fit with previously reported spectrum.

Figure 9. Summary of reported O 1s X-ray absorption (or X-ray Raman scattering) and non-resonant X-ray emission spectra for three forms of water (H₂O). Left panel shows X-ray emission spectra of liquid water, ice (taken from Ref. 13) and water vapor (Ref. 39). X-ray emission spectra of crystalline ice using x-ray tube excitation (Ref. 17) is also plotted for reference. Right panel shows X-ray absorption spectra of gas phase and ice (Ref. 47) and spectra of X-ray Raman scattering (Ref. 29).

成長させた水は冷却の速度が速いために、単結晶の氷にはならず非晶質や多結晶になっていて、結晶中に水素結合の欠陥が多数存在することが容易に想像できる。したがって、 $1b_1$ のピークの高エネルギー側に観測される弱いピークは結晶の欠陥であると考えている。これらの結果が示唆する液体の水の中に水素結合の状態が異なる 2 成分の存在を確認するため、液体の水の X 線小角散乱の温度変化の測定が行われ、液体中に密度の異なる構造が存在していることを示す結果が得られている²⁹。ちなみに、近年では、さらに高分解能の軟 X 線発光の測定³⁰も行われているが、上記のピーク分裂はいまのところ 2 本までしか観測されていない。

吸収スペクトルは、O1s から非占有分子軌道への電子遷移であるため、気体では非占有分子軌道に帰属されるピークが観測されている。液体や固体では、分子軌道に帰属されるピークには大きな変化が観測される。また、気体で観測される Rydberg 軌道に帰属されているピーク列は、分子の周りに他の分子が存在することによって液体では観測されなくなる。540 eV 付近には、気体の水には見られないが、低温の水で増大し、水で顕著になるピーク構造がある。これは、水素結合による水分子周りの配位数の増加に由来すると考えられていて^{6,31,32}、水素結合による液体構造に変化があると考えられる軟 X 線発光と矛盾しない結果である。

4.2 液体の水の偏光依存性の測定

BL17SU で測定された液体の水の高分解能軟 X 線発光スペクトルは、実験結果の再現性の確認、温度変化の測定、

励起エネルギー依存性の測定などを行い、実験結果をどのようなモデルで説明できるか慎重に検討を進め、ようやく 2008 年に公表された¹³。ほぼ同時期にドイツのグループも同じく液体の水の測定結果を報告していて³³、実験結果については一致しているが、その解釈については異なっている。筆者らの仮説は、ピーク分裂の由来をこれまで見つけていなかった水の液体構造に求めるものであるが、ほかの仮説には、気体の水分子が軟 X 線照射によって超高速解離すること^{34,35}をその背景として、重水と軽水の軟 X 線発光スペクトルが異なることから内殻励起による解離³³や分子内での原子の運動^{36,37}の影響であるとする説がある。これらの仮説の違いは、つまるところ軟 X 線発光が検出している内殻の寿命（数フェムト秒）の範囲内で、どこまで観測されていると考えるかである。Figure 10 に示したように、解離する前に発光が起きるためもとの水分子の状態をほぼ反映したものがスペクトルとして観測され则认为るのが筆者らの説（図中の仮説 B）である。内殻励起による影響と考える説には、解離へと至る過程での分子内での原子の運動の影響が観測されているとする説^{36,37}（図中の仮説 A'）、と解離が高速で起きるために解離前と解離後の状態が両方とも観測されるという説³³（図中の仮説 A）の少し異なる 2 つの説がある³⁸。

これらの仮説を検証するため、筆者らは、液体の水の発光スペクトルにおいて直接的にピークの帰属を確認する必要があると考え、直線偏光に対する軟 X 線発光の観測方向の依存性、つまり偏光依存性の測定をおこなった。液体の

Figure 10. Schematic picture to explain the proposed hypothesis and radiation included dissociation of water molecules. Hypothesis A assumes ultra-fast dissociation of water molecules as the origin of peak splitting. The hypothesis A' assumes peak energy shifts in the dissociation process appearing as a splitting peak. Hypothesis B regards fine structures in liquid water as the origin of peak splitting. The XES spectra of H₂O and D₂O in the bottom are a comparison of experimental data with fitting analysis taking spectral peak deformation into account based on hypothesis B. In the fitting procedure, we have used a two sets of peaks for two structures in liquid water. Since core-hole dynamics is expected to be small for liquid D₂O water, each set is composed of three Gaussian peaks corresponding to three valence molecular orbitals of water. For liquid H₂O, a somewhat broader and asymmetrical line shape for the component at higher energy was used to simulate peak broadening due to core-hole dynamics.

Figure 11. Polarization dependence of XES spectra of liquid D_2O water with horizontal (blue lines) and vertical (red lines) polarization for various excitation energies. Excitation energies for resonant the XES measurements are indicated by labels on the left side of each spectrum. The inset shows XAS spectra using fluorescence yield (FY) detection. For non-resonant (550 eV) XES of H_2O , spectra using circular polarization is plotted as a reference since we didn't measure polarization dependence for non-resonant excitation at that beamtime.

水のピーク分裂の帰属に対する偏光依存性の測定の重要性はすでに仮説 A' の理論研究^{36,37}によって指摘されていたが、それを受けて行われた実験²²では液体の水の偏光依存性が小さいために結論が出ていなかった。

Figure 11 に示したように軟 X 線発光における液体の水の $1b_1$ ピークの分裂は、励起エネルギーを吸収端の構造から十分に高くした非共鳴の条件ではっきりと観測されるが、吸収のもっとも低エネルギー側の 535 eV 付近のピーク構造への共鳴励起においても観測される。これらのピークは、励起された電子が、価電子軌道に存在していることによる影響を受けてエネルギーシフトする様子は見られるが、偏光依存性ははっきりと現れる 535 eV 付近のピーク構造とのつながりは明らかである^{10,13}。534.7 eV の励起エネルギー（吸収スペクトルの 535 eV 付近のピーク構造への共鳴）で測定を行った軽水と重水の偏光依存性の測定結果を見ると、いずれも垂直偏光で $3a_1$ に帰属される構造が増大し、水平偏光で $1b_2$ に帰属されるピーク構造が増大している。BL17SU の実験配置では、共鳴励起の電子の行き先の分子軌道と同じ対称性をもつ軌道が、垂直偏光において増大して観測される¹⁰。したがって、この実験結果は、吸収測定の 535 eV 付近のピークが、気体の場合の $4a_1$ に対応する軌道への励起であることを示している。分裂している 2 本のピークに注目すると、いずれのピークも偏光依存性の測定結果としては同じ傾向を示していて同じ対称性を持つ分子

軌道に対応すると考えることができる。仮説 A' の理論研究^{36,37}では、分裂したピークは $1b_1$ と $3a_1$ 軌道であるという予測がされたが、実験結果は両方とも同じ対称性の軌道であり、この仮説は実験結果を説明できない。仮説 A の解離によって生成される OH が観測されていると考える場合³³も 2 本のピークの偏光依存性は異なる傾向を示すはずであり実験結果を説明できない。

水分子の軟 X 線発光スペクトルに内殻励起が及ぼす影響という観点では、気体の軽水と重水の研究が参考になる。気体の軽水と重水の軟 X 線発光による研究では、 $4a_1$ 励起以外のエネルギーでは重水素置換効果が小さい、つまり、内殻励起の影響が $4a_1$ 励起以外では小さいことが報告されている³⁹。そのため、 $1b_1$ のピークの分裂を観測している非共鳴の条件では内殻励起の影響はピークの形状を変化させることはあるが、ピークを分裂させるほど大きな影響ではないと考えるのは妥当である。

これらの実験事実から、筆者らは解離する前に発光が起きるためもとの水分子の状態をほぼ反映したものがスペクトルとして観測されると考える説（仮説 B）が、今のところもっとも実験事実に合わせていると考えている。一方で、 H_2O と D_2O の発光スペクトルの形状が異なるのはやはり内殻励起状態の影響であると考えてのが自然であり、今後もこの点については研究を進める必要がありそうである。

このように、ピークの分裂の起源については推測できる

ようになってきたが、そのメカニズムに関しては現状ではまだ結論は出ていない。光電子分光による液体の水の研究では $1b_1$ 分子軌道に対応するピークの分裂は観測されていない^{40,41}。しかし、 $O1s$ 内殻準位については、半値幅が 2 eV 近くと幅が広く、このピークには水素結合の状態が異なる成分が含まれているという結果も報告されている⁴²。筆者らは、内殻準位に水素結合によるシフトがあるために内殻を基準とする軟 X 線発光では分子内の結合に関与していない $1b_1$ 分子軌道（孤立電子対に対応する）が分裂として観測されているのではないかと考えている。

4.3 有機溶媒中の水分子の軟 X 線分光

軟 X 線吸収および軟 X 線発光スペクトルに対する水素結合の影響に関しては、前述したように多くの議論がある。そのため筆者らは、相互作用によってどのようにスペクトルが変化するかを調べることによって、帰属や解釈の参考となる結果を得ることや測定手法の応用を模索すること目的として研究を行っている。

Figure 12 に示したのはいくつかの有機溶媒の中の重水 (D_2O) の発光スペクトルと吸収スペクトルである⁸。試料に重水を用いているのは、軟 X 線発光のピーク形状が軽水より細く、スペクトル解析が容易になるからである。水の電子状態を選択的に観測するため、有機溶媒には水との混和性が良く、なおかつ酸素を含まないものを選んでいく。酸素をふくまない溶媒を選ぶことで、酸素 $1s$ 軟 X 線吸収と発光によって溶媒中の水分子の電子状態を選択的に観測することができる。このようにして測定した、有機溶媒中の水の軟 X 線発光スペクトルを見ると、特にアセトニトリ

ル、3-メチルピリジン中の水は、液体の水に特有の $1b_1$ ピークの分裂が消え、気体のスペクトルに近い 3 本ピークの構造になっていることが分かる。これは、有機溶媒中に分散することで水同士の水素結合が切断され水の液体構造がなくなったためである。このような希薄な系では水同士の相互作用の寄与が混ざってこないため、特定の相互作用による水分子の電子状態への影響を調べることが可能である。

軟 X 線吸収においては、アセトニトリル中では気体の水における非占有分子軌道 $4a_1$ と $2b_2$ に対応するピークがはっきりと観測されるのに対して、3-メチルピリジン中の水の吸収スペクトルでは $2b_2$ ははっきりとは観測されず、液体の水と比べて大きくは変わらない。これは相互作用の違いである⁴³のに対して、3-メチルピリジンは、環状構造の中の窒素部分が水素結合アクセプタ (Hydrogen bond acceptor) となる水素結合を形成することが可能で、熱量測定による研究によると 3-メチルピリジン中の水分子の O-H は、濃度が十分に薄ければ 3-メチルピリジンに対する水素結合ドナー (Hydrogen bond donor) になっていると考えられている⁴⁴。したがって、静電的な相互作用である双極子相互作用と共有結合性をもつ水素結合の電子状態に及ぼす影響の違いが、顕著な溶媒依存性として現れていると考えられる。

エチレンジアミンは、アミノ基の N-H が水素結合ドナーになることで水分子の酸素が水素結合アクセプタになる確率が増加することを期待して測定した試料だったが、期待通りにはならなかった。面白いことに、エチレンジアミン中の水の軟 X 線吸収スペクトルは、液体の水と良く似ていて、さらに、氷において増大することが知られている 541 eV のピーク構造が水よりも顕著に観測されている。先行研究を詳しく調べてみたところ、実は、アミノ基は水素結合アクセプタにもなるため、エチレンジアミンには水素結合を形成する部位が複数あり単純ではないことが判明した。MD 計算による研究では液体の水と同様に水素結合によるネットワーク構造が液体中に形成されと考えられている⁴⁵、さらに水分子の平均水素結合数が液体の水よりも増加することが示唆されている。筆者らは、この平均水素結合数の増加が、水に比べて 541 eV がまるで氷のように増大して観測されることに対応していると考えている。このように、軟 X 線の吸収や発光スペクトルには、水素結合を含む分子の周辺環境による違いがはっきりと現れる。

5. さいごに

軟 X 線による液体の研究は、ここ 10 年ほどでようやく測定が可能になったという段階だが、それでも、本稿で紹介したように水の液体構造の存在を示唆する結果や、水素結合と電子状態の関係など軟 X 線を用いなければ調べられ

Figure 12. O $1s$ X-ray absorption and X-ray emission spectra of D_2O in acetonitrile, 3-methylpyridin and ethylenediamine solutions (taken from Ref. 8). X-ray absorption spectra of H_2O water in gas phase (adopted from Ref. 39) and X-ray emission spectra of D_2O water in gas phase (Ref. 47) are included in the figure for comparison.

ない情報が得られている。溶液や液体においては、軟 X 線を使った測定が行われていない系は、まだまだ多数あるので、軟 X 線をつかった液体の研究ではこれからもきっと面白い結果が得られるだろうと期待している。

たとえば、本稿では紹介しなかったが、3-メチルピリジンと重水の混合系に関しては、さらに混合比に対する変化を調べる研究も行っている¹¹。この研究では、軟 X 線吸収スペクトルに混合比に対応してピークシフトが観測され、中性子回折で議論されているミクロな不均一性の発現⁴⁶、すなわち見た目（つまり可視光による観察）では混合しているように見えるにもかかわらず、水が多い微細領域と 3-メチルピリジンが多い微細領域が液体中に現れるという現象と対応するような変化も観測されている。軟 X 線分光は、観測が可能な濃度範囲が広く、中性子回折あるいは赤外分光とは異なり重水素置換が必須ではないため観測したい系に手を加えずにそのまま観測できるという利点がある。このような軟 X 線分光の選択性を利用した水の水素結合状態の観測は、水素結合が重要な役割を果たしている液体の相分離現象やミセルなどにおける研究に新しい情報を提供することができそうである。

液体フローセルに用いている薄膜窓材もまた応用範囲は広そうである。薄膜窓材は大気圧の圧力に耐え、軟 X 線の照射に対してある程度は安定である。したがって、この窓材を真空と大気の仕切りとし、大気圧側の窓の近傍に試料を設置すれば、大気圧下の試料表面の研究が可能である。大気圧下の試料表面の軟 X 線分光による研究はもちろん興味深い、イメージング観察も面白そうである。基本的には均一である液体の系と異なり、大気圧下の表面や界面で起きる種々の現象では、表面の不均一性や自発的なパターン形成などにより不均一性が現れることが予想される。そこで、軟 X 線照射によって生じる軟 X 線発光を 2 次元検出器に集光し発光の分布を観測する顕微鏡の開発を現在進めているところである。軟 X 線を使ったイメージング観察によって、これまで真空中でしか観測することができなかった物質の表面の分子の変化や輸送現象を観測することが可能になり、触媒反応や電気化学反応に関する新しい知見が得られるのではないかと期待している。

近年、軟 X 線発光分光器の開発は急速に進み、回折格子から検出器までの距離を長くすることでエネルギー分解能を追求し、10,000 (E/dE) を超える高分解能を達成する分光器も登場していて、固体において格子振動などの情報が得られるまでになっている。もちろん、液体においても高分解能化によって新たに得られる情報もある。たとえば、液体の水に関しても軟 X 線発光による分子振動の観測例があり³⁰、軟 X 線による分子や分子構造の選択性を生かした分子振動の観測手段としても今後の展開が期待される。

本稿で紹介した研究成果には、堀川裕加氏（山口大学）、新井秀実氏、貞包浩一朗氏（同志社大学）、原田慈久氏（東京大学）、高橋修氏（広島大学）、故 高田恭孝氏（元 理化学研究所研究員、元東京大学准教授）、平谷篤也教授（広島大学）、辛埴教授（東京大学）、Anders Nilsson 教授（SLAC National Accelerator Laboratory）、Lars G. M. Pettersson 教授（ストックホルム大学）との共同研究が含まれています。また、大浦正樹氏（理化学研究所）をはじめとする SPring-8 BL17SU の関係者の皆様に対し、この場をお借りして感謝いたします。

参考文献

- (1) 徳島高, 原田慈久, 辛埴, 日本物理学会誌 **2008**, 63, 852–857.
- (2) Ohashi, H.; Senba, Y.; Kishimoto, H.; Miura, T.; Ishiguro, E.; Takeuchi, T.; Oura, M.; Shirasawa, K.; Tanaka, T.; Takeuchi, M.; Takeshita, K.; Goto, S.; Takahashi, S.; Aoyagi, H.; Sano, M.; Furukawa, Y.; Ohata, T.; Matsushita, T.; Ishizawa, Y.; Taniguchi, S.; Asano, Y.; Harada, Y.; Tokushima, T.; Horiba, K.; Kitamura, H.; Ishikawa, T.; Shin, S. *AIP Conf. Proc.* **2007**, 879, 523–526.
- (3) 太田俊明, 横山利彦, 内殻分光—元素選択性を持つ X 線内殻分光の歴史, 理論, 実験法, 応用; アイピーシー出版: 東京, 2007.
- (4) Nagasaka, M.; Hatsui, T.; Horigome, T.; Hamamura, Y.; Kosugi, N. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2010**, 177, 130–134.
- (5) Bergmann, U.; Wernet, P.; Glatzel, P.; Cavalleri, M.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A.; Cramer, S. P. *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 092107.
- (6) Wernet, P.; Nordlund, D.; Bergmann, U.; Cavalleri, M.; Odelius, M.; Ogasawara, H.; Näslund, L.-Å.; Hirsch, T. K.; Ojamäe, L.; Glatzel, P.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A. *Science* **2004**, 304, 995–999.
- (7) 辛埴, 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; 学会出版センター: 東京, 2002; pp 79–90.
- (8) Tokushima, T.; Horikawa, Y.; Takahashi, O.; Arai, H.; Sadakane, K.; Harada, Y.; Takata, Y.; Shin, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 10753–10761.
- (9) Horikawa, Y.; Yoshida, A.; Takahashi, O.; Arai, H.; Tokushima, T.; Gejo, T.; Shin, S. *J. Mol. Liq.* **2014**, 189, 9–12.
- (10) Tokushima, T.; Horikawa, Y.; Arai, H.; Harada, Y.; Takahashi, O.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A.; Shin, S. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 044517.
- (11) Arai, H.; Horikawa, Y.; Sadakane, K.; Tokushima, T.; Harada, Y.; Senba, Y.; Ohashi, H.; Takata, Y.; Shin, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 1576–1580.
- (12) Horikawa, Y.; Tokushima, T.; Harada, Y.; Takahashi, O.; Chainani, A.; Senba, Y.; Ohashi, H.; Hiraya, A.; Shin, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 8676–8679.
- (13) Tokushima, T.; Harada, Y.; Takahashi, O.; Senba, Y.; Ohashi, H.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A.; Shin, S. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 460, 387–400.
- (14) Tokushima, T.; Horikawa, Y.; Shin, S. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, 82, 073108.
- (15) Tokushima, T.; Harada, Y.; Ohashi, H.; Senba, Y.; Shin, S. *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, 77, 063107 (1-5).

- (16) Tokushima, T.; Harada, Y.; Watanabe, M.; Takata, Y.; Ishiguro, E.; Hiraya, A.; Shin, S. *Surf. Rev. Lett.* **2002**, *9*, 503–508.
- (17) Guo, J. H.; Luo, Y.; Augustsson, A.; Rubensson, J. E.; Sthe, C.; gren, H.; Siegbahn, H.; Nordgren, J. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 137402.
- (18) Kimberg, V.; Gejo, T.; Oura, M.; Tokushima, T.; Horikawa, Y.; Arai, H.; Shin, S.; Kosugi, N. *Phys. Rev. A* **2012**, *85*, 032503.
- (19) Oura, M.; Takahashi, O.; Gejo, T.; Tokushima, T.; Horikawa, Y.; Senba, Y.; Ohashi, H.; Shin, S. *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *235*, 012016.
- (20) Nslund, L. .; Edwards, D. C.; Wernet, P.; Bergmann, U.; Ogasawara, H.; Pettersson, L. G. M.; Myneni, S.; Nilsson, A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5995–6002.
- (21) Horikawa, Y.; Arai, H.; Tokushima, T.; Shin, S. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *522*, 33–37.
- (22) Forsberg, J.; Grsj, J.; Brena, B.; Nordgren, J.; Duda, L.-C.; Rubensson, J.-E. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 132203.
- (23) Horikawa, Y.; Tokushima, T.; Hiraya, A.; Shin, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9165–9168.
- (24) Shirasawa, K.; Tanaka, T.; Seike, T.; Hiraya, A.; Kitamura, H. *AIP Conf. Proc.* **2004**, *705*, 203–206.
- (25) Lindle, D. W.; Cowan, P. L.; Lavilla, R. E.; Jach, T.; Deslattes, R. D.; Karlin, B.; Sheehy, J. A.; Gil, T. J.; Langhoff, P. W. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 1010–1013.
- (26) Southworth, S. H.; Lindle, D. W.; Mayer, R.; Cowan, P. L. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 1098–1101.
- (27) Nordgren, J.; Werme, L. O.; gren, H.; Nordling, C.; Siegbahn, K. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **1975**, *8*, L18.
- (28) この実験結果の不安定性は、逆に考えると静電気による電場の影響で水の構造が変化の様子が見えていると考えられるのだが、今のところ帯電を制御することができないため、この結果はお蔵入りしている。
- (29) Huang, C.; Wikfeldt, K. T.; Tokushima, T.; Nordlund, D.; Harada, Y.; Bergmann, U.; Niebuhr, M.; Weiss, T. M.; Horikawa, Y.; Leetmaa, M.; Ljungberg, M. P.; Takahashi, O.; Lenz, A.; Ojamae, L.; Lyubartsev, A. P.; Shin, S.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 15214–15218.
- (30) Harada, Y.; Tokushima, T.; Horikawa, Y.; Takahashi, O.; Niwa, H.; Kobayashi, M.; Oshima, M.; Senba, Y.; Ohashi, H.; Wikfeldt, K. T.; Nilsson, A.; Pettersson, L. G. M.; Shin, S. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 193001.
- (31) Pylkknen, T.; Giordano, V. M.; Chervin, J. C.; Sakko, A.; Hakala, M.; Soininen, J. A.; Hmlinen, K.; Monaco, G.; Huotari, S. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 3804–3808.
- (32) Sellberg, J. A.; Kaya, S.; Segtnan, V. H.; Chen, C.; Tylliszczak, T.; Ogasawara, H.; Nordlund, D.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 034507.
- (33) Fuchs, O.; Zharnikov, M.; Weinhardt, L.; Blum, M.; Weigand, M.; Zubavichus, Y.; Bar, M.; Maier, F.; Denlinger, J. D.; Heske, C.; Grunze, M.; Umbach, E. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 027801.
- (34) Piancastelli, M. N.; Hempelmann, A.; Heiser, F.; Gessner, O.; Rudel, A.; Becker, U. *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 300–306.
- (35) Naves de Brito, A.; Feifel, R.; Mocellin, A.; Machado, A. B.; Sundin, S.; Hjelte, I.; Sorensen, S. L.; Bjrneholm, O. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309*, 377–385.
- (36) Odelius, M. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *79*, 144204.
- (37) Odelius, M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8176–8181.
- (38) これらの内殻励起による影響と考える説においては、重水素置換の効果は、重水素原子が水素原子の約2倍の質量あるために、原子の運動が遅くなるという理由で説明されている。
- (39) Weinhardt, L.; Benkert, A.; Meyer, F.; Blum, M.; Wilks, R. G.; Yang, W.; Bar, M.; Reinert, F.; Heske, C. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 144311.
- (40) Winter, B.; Weber, R.; Widdra, W.; Dittmar, M.; Faubel, M.; Hertel, I. V. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2625–2632.
- (41) Nishizawa, K.; Kurahashi, N.; Sekiguchi, K.; Mizuno, T.; Ogi, Y.; Horio, T.; Oura, M.; Kosugi, N.; Suzuki, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 413–417.
- (42) Winter, B.; Aziz, E. F.; Hergenhausen, U.; Faubel, M.; Hertel, I. V. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124504.
- (43) Takamuku, T.; Tabata, M.; Yamaguchi, A.; Nishimoto, J.; Kumamoto, M.; Wakita, H.; Yamaguchi, T. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8880–8888.
- (44) Marczak, W.; Lehmann, J. K.; Heintz, A. *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, *35*, 269–278.
- (45) Gubskaya, A. V.; Kusalik, P. G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 7165–7178.
- (46) Almsy, L.; Cser, L.; Jancso, G. *J. Mol. Liq.* **2002**, *101*, 89–98.
- (47) Myneni, S.; Luo, Y.; Nslund, L. A.; Cavalleri, M.; Ojamae, L.; Ogasawara, H.; Pelmenchikov, A.; Wernet, P.; Vaterlein, P.; Heske, C.; Hussain, Z.; Pettersson, L. G. M.; Nilsson, A. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, L213–L219.

(受理日 2015年8月6日)

徳島 高 (とくしま たかし)

所属：理化学研究所 放射光科学総合研究センター

専門分野：物理化学、軟X線分光

連絡先：〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1番1号

電子メール：toku@spring8.or.jp