■第1回日本放射光学会高良・佐々木賞受賞研究報告

軟 X 線発光分光による水の構造研究とその応用展開

原田慈久 (東京大学 物性研究所)

1. はじめに

軟 X 線発光分光は,軟 X 線という,真空を必要とする 光を使って確率の極めて低い発光という現象を捉えるた め,その適用可能性の広さと得られる情報の独自性とは裏 腹に、技術的な問題でしばらく汎用的な手法にはならず、 高輝度放射光の出現によってようやく市民権を獲得したと ても「若い」部類の手法である。実際、私が関わり始めた 25年あまり前は、国内で放射光に導入されたばかりで、 何をやっても新しく、標準的な分光器を作っても、物性が 既知の典型的な酸化物材料を測っても論文が書けるような 状態だった。それがこの10年あまりで様変わりし、光源 技術と軟X線分光技術の急速な発展とそれに伴う研究人 口の増加により高エネルギー分解能化の波が押し寄せ、強 相関物質の物性を記述する「素励起」のエネルギーと運動 量の関係を調べる強力なツールとして、世界中で巨大な分 光器が建設される時代になった。特に強相関量子物質への 応用展開については、昨年本学会奨励賞を受賞された鈴木 博人氏の記事にその詳細が紹介されているので参照された い(鈴木博人「放射光」Mar. 2022 Vol.35 No.2)。

いったん火がついた開発競争は止まるところを知らず, この10年でエネルギー分解能は1桁近く向上している が,光学素子や検出器の技術,そして分光器のサイズ的 に,分光手法のパラダイムシフトが起こらない限り,そろ そろ頭打ちになるだろうと思われる。次の方向性として, この分解能を活かした軟X線発光分光の新たな物質群へ の応用展開が期待される。本稿では,今世紀に始まり,高 エネルギー分解能化の波とともに注目を集め,今後急速な 発展が見込まれる水の軟X線発光分光とその応用展開に ついて紹介したい。

2. 純水の軟 X 線発光分光

軟X線発光分光は、軟X線を照射することによって生 じる内殻正孔が価電子からの遷移で緩和される過程で生じ る発光のスペクトル分析を行う手法である(Fig.1)。内殻 正孔は原子核に局在しているため、励起原子近傍の価電子 の占有電子状態だけを観測することができる。また、軟 X線の照射エネルギーを特定の元素の吸収端エネルギー 近傍で細かく振ることによって、複数の元素から構成され ている系においても特定の元素の特定の化学状態を選別し て観測できる。このような軟X線発光分光の特長は、水 の水素結合や溶質の水和構造など、原子分子レベルの局所 的な構造を観測するのにも適している。たとえば、水はマ クロに見れば均一であるが、ミクロに見れば個々の分子の 配位環境は不均一である。しかしどのように不均一なの か、また特徴的な配位環境が複数あって、それらの間に統 計的な分布があるのか、それとも連続的な水素結合の歪み



Fig. 1 (Color online) Principle of soft x-ray emission spectroscopy¹). After the creation of a core hole by a soft X-ray, emission occurs by the transition from the valence to the core states during the lifetime of the core hole. Right figure shows the occupied and unoccupied electronic states of a water molecule. (Reproduced with permission from Japan Society for Molecular Science)

によって氷から水への流動性の獲得が行われているのか等 々,未だに論争が続いている。水の構造解析と言えばX 線/中性子線回折による分析が古くから行われている。し かし構造の絶対的な拠り所となっていた回折の結果が様々 な構造モデルで説明できるという面倒なことも起こってい る²⁾。X線/中性子線回折によって酸素や水素の配置情報 に焼き直す方法では、酸素や水素原子の位置の指標となる 内殻電子や原子核による散乱が大きく寄与し、水素結合に 関わる価電子の情報はほとんど与えない。それに対して, 軟X線発光分光は水の価電子を観測することによって水 素結合の実体を観測し、水の構造の問題に直接的な答えを 与えることができる。さらに、水が溶質や材料界面で相互 作用する環境では、溶質や材料界面が水分子と相互作用す る"水和"がその根底にあり、材料界面の機能に深く関わ る。軟X線発光分光は、それら水和に関わる水分子の電 子状態を選んで観測することもできる。

Fig. 2 は、液体、溶液の研究のために我々が用いている 軟 X 線分光用溶液セル³⁾と軟 X 線発光分光装置である⁴⁾。 溶液セルの原型は理研時代に故辛埴主任研究員の下で徳島 高研究員(現 MAX IV 研究員)らと開発したもので、セ ル本体は大気側に配置されており、高真空を必要とする発 光分光器や放射光ビームラインとの間は、軟 X 線を透過 する真空隔離薄膜(窒化シリコンや炭化シリコンが良く用 いられる)を用いて仕切られている。このシステムは、試 料純度、温度・流速や湿度等の諸条件を精密にコントロー ルすることができるだけでなく、電気化学実験などもで き,真空隔離薄膜上に様々な試料を薄く塗布することによって,試料と接する水の水素結合状態を観察することも可 能である。

Fig. 3 に, 水の軟 X 線発光スペクトルを示す。軟 X 線の エネルギーを O 1s 吸収端近傍に合わせて照射し、生成し たO1s正孔を埋めることが出来るのは主に3つのO2p 軌道(ここでは便宜上,分子軌道の対称性から1b₁,3a₁, 1b2 軌道と呼ぶ) である。これは軟X線に特有の電気双極 子近似がよく成り立つためである。そのため水蒸気では主 に3つのピークが現れるが、液体相では1b1軌道が分裂し て,必ず4つの構造が現れる5)。さらに冷やして氷になる と、1b1 軌道はまた1つに戻るように見える。この変化を 自然に捉えると、液体中には氷に近い正四面体配位に近い 状態と、水素結合が欠損または歪んだサイトを多く持つ状 態の, 主に2つの水素結合状態が存在し, それが1b1の分 裂として見えていると解釈できる。軟X線発光スペクト ルを取得した直後,我々は米国のグループと共同でX線 小角散乱を使って水を観測し, nm オーダーの構造ゆらぎ を裏付ける証拠を捉えてミクロ不均一の存在に確証を持っ た⁷⁾。しかし案の定,軟X線発光スペクトルの解釈は論争 を巻き起こした8)。原子・分子を扱ってきた研究者は、水 素のように軽い元素は内殻正孔の寿命(~fs)程度の時間 で動くことを経験で知っており、重水素置換効果も見られ ることから、水でも同様に内殻正孔によって誘起された水 素の解離ダイナミクスが捉えられているだけで、1b1の分 裂は水素結合構造とは無関係だと主張したのである。水素





- **Fig. 2** (Color online) Schematic diagram of a flow-through cell for soft X-ray emission spectroscopy¹⁵⁾. Soft X-rays enter from the vacuum side and emission is detected also on the vacuum side. The membrane separating the vacuum and atmosphere is usually a 150 nm thick SiN or SiC film. The stepwise adsorption process of water can be followed by precise temperature and humidity control.
- Fig. 3 (Color online) Electronic state of water and soft x-ray emission spectra of water in gas, liquid, and solid phases⁵). X -ray emission spectrum for crystalline ice (I_h ice) was taken from Gilberg *et al.*⁶). (Reproduced with permission from Elsevier)

が解離してOHが生成すれば、OHπ軌道が1b1近傍の異 なる場所に, OHσ 軌道が 1b₂ 軌道と 3a₁ 軌道の間に現れ るが,水の場合,吸収端近傍で共鳴励起した時にだけこれ らのピークが現れることから⁹⁾,我々はこの内殻励起ダイ ナミクスによる解釈は、1b1の分裂を十分に説明するもの ではないと主張した。結局、この解釈の問題はシミュレー ションに委ねられたが、最初の実験結果を発表した2008 年から14年後の2022年、広島大学の高橋修准教授が水の 軟 X 線発光に見られる 1b1 軌道の分裂の温度依存性,同 位体効果を見事に説明するシミュレーション結果を発表し た¹⁰⁾。その意味するところは「水の水素結合の違いを反 映して内殻励起ダイナミクスが起こる」というもので、こ れまでの論争の折衷案のような結論であった。内殻励起ダ イナミクスの影響は限定的であるとしてきた従来の我々の 主張は否定されたが, 軟X線発光スペクトルが水素結合 構造を反映するという、最も大事な部分は守られた格好と なった。

3. 界面水の軟 X 線発光分光―高分子電解質 ブラシと液晶高分子膜に閉じ込められた水―

純水のスペクトルをめぐる論争は長引いたが、その間に 材料界面の水に関する研究が進展した。我々は水の軟 X 線発光分光の有用性を示すために、Fig.2に示したよう に、真空隔離薄膜上に試料を1µm以下の膜厚で均一に塗 布することによって、真空側から軟 X線を照射し、検出 することで界面近傍の水の状態を捉える技術を磨いた。当 初はフローセルに水をそのまま流して測っていたが、薄膜 試料が剥がれてなくなってしまったり、また軟 X線の検 出深さは100 nm 以上あるため、界面の影響を受けた水の 割合が極端に少なく情報抽出に手間取ったりした。そこ で、徐々に加湿してゆきながら、最終的にミクロな水滴が できるまで測定を続けることによって、水分子が最初にど こに吸着して、どのように堆積してゆくのかを議論する手 法に切り替えた。この方法が功を奏して、その後の水分析 のスタンダードな手法として確立した。ここでは軟X線 発光分光の特長を生かした結果について2つ紹介する。

1つ目は高分子電解質ブラシという、チオールなどの固 定部を持つ高分子電解質が基板に森のようにほぼ均一に密 集して固定化された試料を加湿した際に取り込まれる水の 研究である¹¹⁾。高分子電解質ブラシとして,九州大学先 導物質化学研究所の高原淳教授(現九州大学ネガティブエ ミッションテクノロジー研究センター教授)に提供いただ v t poly (2-methacryloyloxyethyl) trimethylammonium chloride (PMTAC) を用いた。高分子電解質ブラシは乾 燥時にはお互いに絡みあっているが、水を含ませると徐々 に膨潤し、最終的に水に支えられて「ブラシ」のように垂 直に伸びた状態で高分子鎖が並ぶことが知られている。ブ ラシの中に水を取り込むことによって防汚性や低摩擦性な どの機能を発揮することから特殊な表面加工技術として注 目されているが、これらの機能と水の構造との関係が明ら かになっていなかった。Fig. 4a に, 1.8 nm 間隔で高分子 鎖が並んだ PMTAC ブラシに水を含ませた際の軟 X 線発 光スペクトルを赤線で示す。緑線は純水そのもののスペク トルであり、青線は I_h 氷のスペクトルである。また高分 子電解質ブラシそのものに含まれる酸素の信号を橙色で示 している。一目でわかることとして, PMTAC ブラシ中 の水は 1b1 ピークがほぼ一本しかなく, ほとんど氷のよう なスペクトルになっている。一方で、氷には全く見えず純 水ではほとんど目立たない3a1領域に大きな肩構造が現れ ている。3a1 軌道は,氷のような正四面体配位に近づくほ ど、対称性選択則によって同じ a1 対称性を持つ O 1s 内殻



Fig. 4 (Color online) (a) Electronic states of water confined in PMTAC (red line), pure water (green line), I_h ice (blue line⁶), and oxygen in PMTAC (orange line)¹¹. (b) Electronic states of water confined in PMTAC with average polymer chain gaps of approx. 1.8 nm (red line=high density) and 2.2 nm (blue line=low density) along with pure water (green line)¹²; the difference between the high and low density spectra is shown by the orange line above. (Reproduced with permission from American Chemical Society)

に遷移できなくなることから,水クラスターであれば,正 四面体配位からの歪みの大きさの指標になると考えられ る。また材料との相互作用でもこの対称性の低下は起こり うる。実験結果から、ブラシ中の水は常温でも氷のように 水素結合でよく繋がった状態にあり、一方で正四面体配位 からは大きく歪んでいると考えられる。この歪みは、一部 は水分子と PMTAC の窒素官能基などとの相互作用に由 来すると考えられるが、我々は膨潤した高分子鎖中でカチ オン性の官能基と水が取り込んだアニオン(今の場合は Cl-)の間で異方的な強い局所電場が働き、電場誘起の水 素結合形成が起こったと考えた。そこで高原研の檜垣勇次 助教(現大分大学准教授)に基板への高分子鎖の固定間隔 (グラフト密度)を平均1.8 nmから2.2 nmに伸ばした PMTAC ブラシを作っていただき(材料科学者のミクロ な調整能力にはいつも驚かされる!),同じように水を含 ませて膨潤したところで測った軟X線発光スペクトルを Fig. 4b に示す¹²⁾。面白いことに, グラフト密度1.8 nm で は全く見られなかった高エネルギー側の1b1 ピークがわず かに現れている。ブラシの間隔が広がったことにより、局 所電場が弱まって電場誘起の水素結合が壊れ始めた瞬間を 捉えたものと考えられる。 歪みの指標となる 3a1 ピークは わずかに減少しており、これも電場誘起による異方性が緩 和されたものとして解釈することができる。このように、 材料研究者の優れた合成技術、調整能力と放射光の最先端 分析を組み合わせることによって、今まで憶測するしかな かった水の姿が露わになることを実感した、大変刺激的な 研究に巡り合うことができた。

2つ目の例は,水処理膜の機能と水の水素結合構造の関係を導いたものである。東京大学大学院工学系研究科化学

生命工学専攻の加藤隆史教授らが開発した、均質かつ0.6 nm でサイズの揃った細孔を持つ自己組織化液晶高分子膜 は、イオンを選択的に透過する優れた機能を持つ13,14)。し かし実効的なイオンのサイズと電荷のいずれも NaCl より 大きいはずの MgSO₄ がより多く透過する(NaClの透過 率が30±6%に対して MgSO₄ は73±5%)という不思議な 結果が得られている。これは、細孔径が揃っていることを 考えると、従来の原理(分子ふるいや電気的な相互作用) だけでは説明できない。そこで Fig. 5a 右下に示す液晶分 子の自己組織化により形成される双連続キュービック液晶 の薄膜(水処理膜)を真空隔離膜上に形成していただき, イオンを取り巻く水和水の構造が透過機能に関わる可能性 を調べるために、水処理膜中の水、MgSO4とNaClの水 和水が、それぞれ純水と比べてどの程度構造を変化させる かを軟X線発光分光で詳細に調べた¹⁵⁾。PMTACと同様 に、温度・加湿を精密制御することによって取り込む水の 量を制御し、膜のモルフォロジーと信号強度から、膜に水 が満たされた状態を同定して測定を行った。Fig. 5a 左の緑 線のスペクトルは、液晶高分子膜の構成要素として含まれ るエーテル酸素の価電子成分、黒線は膜中に取り込まれた 水の信号を示している。正確には、黒線には液晶高分子膜 上に堆積した液体の水の成分も含まれているが、この界面 水の寄与はほぼ青線と同じであることを、詳細な湿度依存 測定によって確かめている。この結果から,液晶高分子膜 中の水は、高エネルギー側の1b1ピーク(1b1")が低エネ ルギー側の $1b_1$ ピーク ($1b_1'$) よりも相対的に強く、全体 的に純水よりも水素結合が歪んでいることがわかった。次 に、イオン透過率の異なる MgSO₄ と NaCl の水溶液につ いても同様に軟X線発光分光測定を行い,各イオンの水



Fig. 5 (Color online) (a) O 1s XES spectra of ether oxygen atoms in the liquid crystalline membrane (A, green), H₂O in the liquid crystalline membrane with the bulk liquid H₂O (B, black), and the bulk liquid H₂O (C, blue)¹⁵). Relevant oxygen moieties in each spectrum are shown on the right. (b) Valence electronic structure of H₂O in the liquid crystalline membrane compared with 1.0 molL⁻¹ and 2.5 molL⁻¹ MgSO₄, as well as 1.0 molL⁻¹ and 3.0 molL⁻¹ NaCl aqueous solutions. (Reproduced with permission from Wiley)

和水が作る水素結合を調べた。これを純水からの変化とし て捉えるため、液晶高分子膜細孔中の水、MgSO₄、NaCl 水溶液、純水のそれぞれについて、発光スペクトルを積分 強度で規格化した上で,液晶高分子膜細孔中の水, MgSO₄, NaCl 水溶液のスペクトルから純水のスペクトル を差し引くという手続きを行った結果を Fig. 5b に示す。 この結果から一目で、MgSO4の方が、NaClよりもずっと 液晶高分子膜細孔中の水に近い水和水の構造を持っている ことがわかる。すなわち、水和されたイオンが細孔の中で 安定に存在できると推測される。これは、イオンを取り巻 く水和水の水素結合構造が細孔中で安定に存在できる場合 には、水和水をまとったイオンが透過しやすく、水和水の 水素結合構造が細孔中と異なる場合には、イオンもろとも 透過しないという可能性を示している。その理由として、 細孔中の水とイオンの水和水が混合する際の自由エネル ギーが、お互いの水素結合構造が類似している場合に最も 安定化することが考えられるが、この解釈の是非は今後の 計算科学の進展に委ねなければならない。

4. おわりに

この受賞の対象となった水の軟X線発光分光の研究 は、昨年6月に惜しくも亡くなられた故辛埴先生がきっ かけを与えて下さった。辛先生は、成果が出るかどうかわ からないことに何年も挑戦し続けてなかなか論文が出せな くても、新しい装置が開発されてゆくことでサイエンスは 必ず後から付いてくるということを教えて下さった。幸い なことに、私は SPring-8 での経験をもとに、2024年に稼 働する新しい放射光施設 NanoTerasu で, さらに改良し た軟X線発光分光器を用いて水の分析ができる環境にい て、産学問わず、水をキーワードに集まった人たちと日々 議論できる環境にいる。当時も今も,軟X線発光分光の 花形は強相関電子系で、新しい材料が出てくるたびに世界 中で競うように超高分解能の測定結果が出され, Nature, Science をにぎわしているが,私は今目の前で見えている スペクトルの起源が全くわからないという「暗中模索」の 状態こそが、次のサイエンスの産まれる坩堝であると信じ ている。水の関わるサイエンスの幅広さゆえに多くの分野 の人と出会うことができ、多くの分析手法と放射光の関係 性を深く知ることが出来たことは大きな収穫であった。こ

謝辞

本稿で示した研究は,理研で私を先導された故辛埴教 授,東大で私の研究を支えて下さった尾嶋正治教授,理研 の研究員だった徳島高博士(現MAX IV),堀川裕加博士 (現山口大),らによって始められたもので,ストックホル ム大の Anders Nilsson 教授, Lars Pettersson 教授,広島 大の高橋修准教授とは長年にわたって議論を交わし,数多

の賞は関わった多くの諸先輩方と共有したいと強く思う。

くの知見を得ました。界面水の研究は東大に移ってから始 め,東大の宮脇淳博士(現量研機構),丹羽秀治博士(現 筑波大助教),木内久雄博士(現東大物性研助教),小林正 起博士(現東大准教授)には分光器の開発からお世話にな りました。高分子電解質ブラシの研究では山添康介博士 (現 JASRI) が主体的に取り組み,九州大学の高原淳教 授, 檜垣勇次助教(現大分大准教授), 田中賢教授, 村上 大樹助教(現近畿大講師),西村慎之介博士(現同志社大 助教)に多大なる支援をいただきました。液晶高分子膜の 研究は新学術領域「水圏機能材料」領域代表の東大の加藤 隆史教授と加藤研の坂本健助教との共同研究で,特に加藤 教授には新学術領域を通じて水と高分子の関わる非常に多 くの研究テーマと研究者に出会う機会をいただきました。 また東大の分光器開発では JASRI の仙波泰徳博士,大橋 治彦博士,同僚の松田巌教授,和達大樹准教授(現兵庫県 大教授),山本達助教(現東北大准教授),学術専門職員の 小瀬川友香氏,荒木美穂子氏らに支えていただきました。 紙面の関係で今回紹介した研究に限定せざるを得ません が、他にも多くの先生方や学生さんたちに助けられて実現 した研究です。各諸氏にあらためて深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) T. Tokushima *et al.*: Mol. Sci. **9**, A0077 (2015).
- 2) K.T. Wikfeldt et al.: J. Phys. Chem. B 113, 6246 (2009).
- 3) H. Niwa et al.: Electrochem. Commun. 35, 57 (2013).
- 4) Y. Harada et al.: Rev. Sci. Instrum. 83, 013116 (2012).
- 5) T. Tokushima et al.: Chem. Phys. Lett. 460, 387 (2008).
- 6) E. Gilberg et al.: J. Chem. Phys. 76, 5093 (1982).
- 7) C. Huang et al.: Proc. Nat. Acad. Sci. 106, 15214 (2009).
- 8) O. Fuchs *et al.*: Phys. Rev. Lett. **100**, 027801 (2008).
- 9) K. Yamazoe et al.: J. Chem. Phys. 150, 204201 (2019)
- 10) O. Takahashi et al.: Phys. Rev. Lett. 128, 086002 (2022).
- 11) K. Yamazoe et al.: Langmuir 33, 3954 (2017).
- 12) K. Yamazoe et al.: Langmuir 38, 3076 (2022).
- 13) M. Henmi et al.: Adv. Mater. 24, 2238 (2012).
- 14) T. Sakamoto et al.: Adv. Sci. 5, 1700405 (2018).
- 15) R. Watanabe et al.: Angew. Chem. Int. Ed. 59, 23461 (2020).



● 著 者 紹 介 ●

原田慈久 東京大学物性研究所 教授 E-mail: harada@issp.u-tokyo.ac.jp 専門:軟X線発光分光 **[略歴]**

2000年東京大学大学院工学系研究科修 了,同年(独)理化学研究所基礎科学特別 研究員,2003年同連携研究員,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,2011年東京大学 物性研究所 准教授,2018年同教授, 2019年同軌道放射物性研究施設長, 2022年東京大学 シンクロトロン放射光 連携研究機構長。