

基礎化学：軟 X 線発光分光による水溶液中の酢酸の電子状態の解析

堀川 裕加

1 はじめに

軟 X 線発光分光は多くの物質の電子状態を見るのにとっても有効な手段の一つである。一般的な物質の電子状態測定には光電子分光法が多く用いられているが、励起光・検出光がともに軟 X 線領域の光である軟 X 線発光分光法では、光電子分光が苦手とする絶縁固体、液体、生物系試料を容易に測定することができる。しかし液体分子の測定は 2000 年代になるまで実施されてこなかった。なぜなら、軟 X 線は真空中でしか伝搬せず、かつ液体分子は真空中では安定に存在しないという技術的困難さのためであった。SPring-8 BL17SU において 2004 年頃から溶液測定に特化した高効率・高分解能の発光分光器と溶液セルの開発が進められ、水、溶液中の生体分子などの電子状態観測が行われた^{1)~4)}。今回はその中から筆者が主に取り組んできた酢酸の分析結果について紹介する。

我々の身体の 60 wt % は水から構成され、体内で起こる化学反応においては周りの水の存在を考慮することが重要と考えられる。また我々の身体を形づくるタンパク質はアミノ酸の鎖で構成されており、この鎖が α ヘリックスや β シートなどの色々な形になり立体的に折りたたまれることでタンパク分子が形成されている。タンパク分子や生体分子は周りの pH 変化により構造変化を起こすことが知られている。例えば α ヘリックスのモデル分子である Poly-L-Glu は、酸性溶液中ではヘリックスを形成しているが、塩基性溶液になるとグルタミン酸の残基のカルボキシル基が電離し残基同士の静電反発でヘリックス構造が解ける⁵⁾。また細胞膜に存在する K⁺ イオンを通す KcsA チャンネルも細胞内 pH の変化によって開閉が制御されている⁶⁾。これらの例では生体分子は溶液の pH 変化をきっかけとして構造変化を起こしており、溶媒の環境に敏感であることが分かる。そこで生体環境に近い水溶液中での生体分子の状態を調べる手法開発が重要であると考え、アミノ酸の中で最も構造がシンプルなグリシンについて、水溶液中での電子状態を調べる研究を始めた。しかし参考データがほぼ存在しない状況において、スペクトル帰属のための分子軌道計算を行うにあたり、より分子量の小さいものから始める方が状態数も少なく、分子軌道の帰属が正確に行えるため、まずは代表的なカルボン酸である酢酸分子の水溶

液中での電子状態を詳細に調べていくことにした。また同時に軟 X 線を使った新しい分析手法の開発もグループのミッションであったことから、軟 X 線吸収・発光分光法で行える解析方法の開拓も行ってきた。この経緯から、本稿では酢酸分子を中心に開拓された、液体分子の軟 X 線吸収・発光分光での分析例を紹介したいと思う。

2 酢酸の分子軌道と軟 X 線吸収・発光分光の原理

図 1 に示したのは、酢酸分子の分子軌道とそのエネルギー準位の計算結果である (GAMESS, RHF, 3-21G)⁷⁾。酸素、炭素、水素原子からなる酢酸分子では 500 eV を超える深さに酸素 1s 軌道由来の内殻軌道、300 eV 程度の深さに炭素 1s 軌道由来の内殻軌道が存在し、化学結合や物性に関与する価電子軌道は数十 eV の深さにまとまって存在している。軟 X 線は X 線の中でも低エネルギー領域の光であり (おおよそ 100~2000 eV)、軟 X 線発光分光では内殻電子の励起を利用することで価電子軌道由来の発光を観測している。その原理を図 2 を用いて説明する。

図 2 の左に示すように、物質に軟 X 線が照射されると内殻電子が励起され軟 X 線吸収が起こる。この時の吸収量を測定することで、内殻準位を基準とした非占有電子軌道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 線吸収分光である。また、内殻励起によって生じた正孔へ価電子軌道から電子が落ち込む緩和過程で発生する余剰エネルギーが光として放出されたものを分光すると、占有電子軌道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 線発光分光である。

3 軟 X 線吸収分光における元素選択性、サイト選択性

軟 X 線のエネルギー領域と軽元素の内殻軌道のエネルギー深さが一致することから、軟 X 線を物質に照射すると軽元素の内殻電子が選択的に励起される。例えば 285 eV 付近には炭素の K 吸収端、410 eV 付近に窒素の K 吸収端、540 eV 付近に酸素の K 吸収端があり、各吸収端ではそれぞれの元素の内殻電子励起が優先的に起こる。つまり照射エネルギーを選択することで、試料内に複数の元素が混在していても励起させる元素を選択す

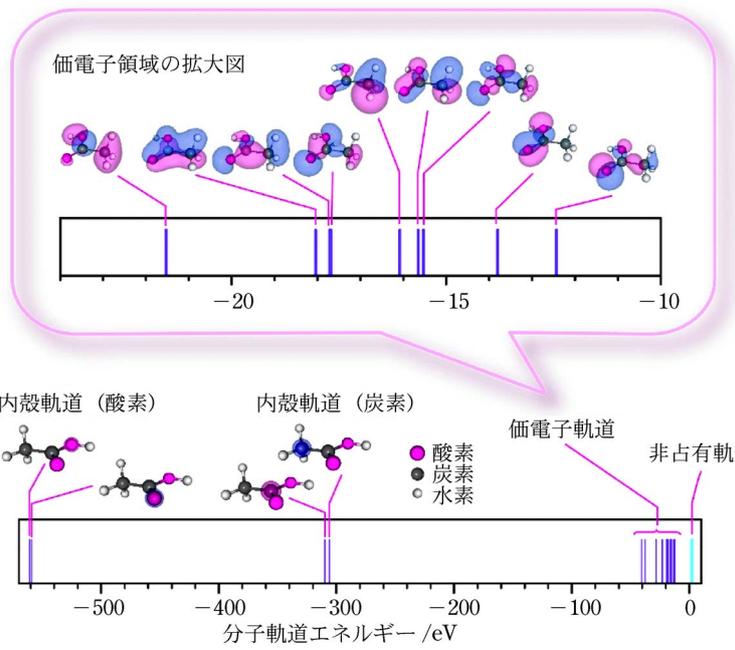


図1 酢酸中性分子の分子軌道図とその軌道エネルギー⁷⁾

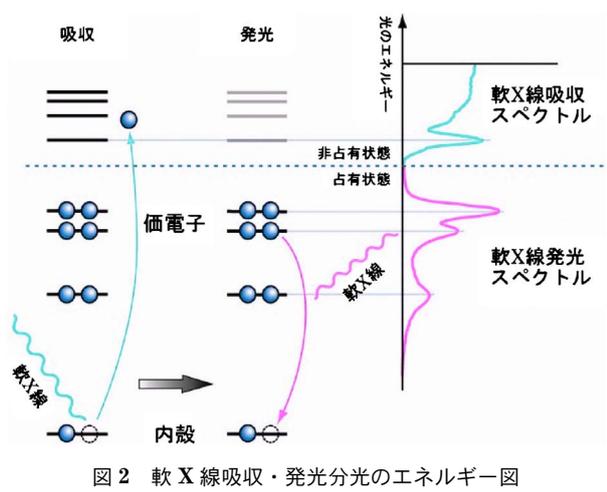


図2 軟 X 線吸収・発光分光のエネルギー図

ることが可能である。この特徴は元素選択性と呼ばれている。今回対象とする酢酸分子は酸素と炭素の内殻軌道を選択励起することができる。酸素励起をすると、価電子軌道から酸素 1s 軌道へ遷移した際の発光分光ができ、炭素励起をすると、価電子軌道から炭素 1s 軌道へ遷移した際の発光分光ができる。水溶液中の酢酸を観測したいのならば、水に炭素原子が含まれないので、炭素励起での観測が都合がよい。しかし、SPring-8 BL17SU の光強度が炭素領域よりも酸素領域の方が強かったことと、水との相互作用をしている可能性の高いカルボキシ基周りの状態に興味があったことから、酸素領域の光励起によってなんとか水溶液中の酢酸分子の観測ができないだろうかと考え、まずは様々な分子を用いて酸素 K 吸収端領域での吸収スペクトル形状を詳細に調べていった。その結果を図 3⁷⁾ に示す。

ここでは分かりやすい例としてアセトン、ジメチルホ

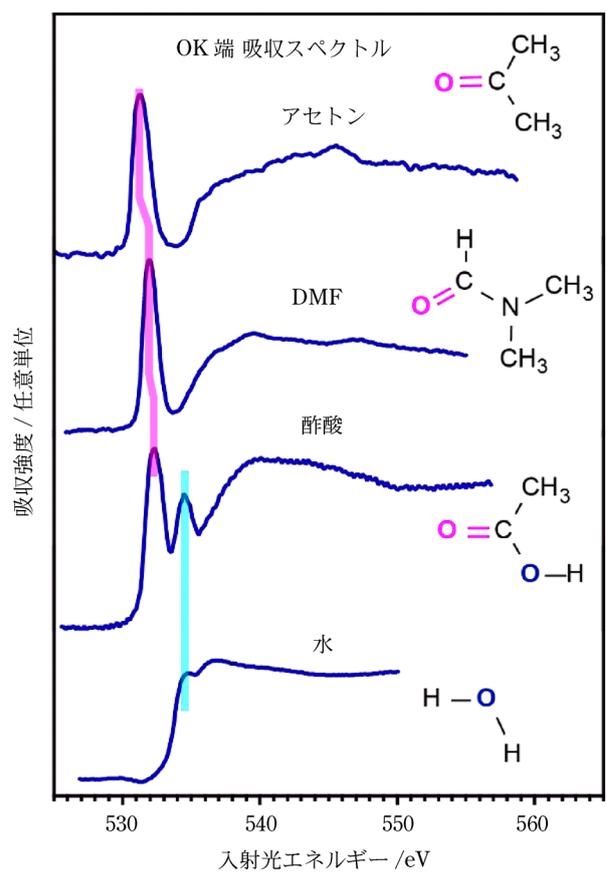


図3 酸素 K 吸収端におけるアセトン、ジメチルホルムアミド (DMF)、酢酸、酢酸水溶液、水の軟 X 線吸収スペクトル

ルムアミド (DMF)、酢酸、水の測定結果を紹介する。これらの分子では 530~536 eV の間に特徴的な鋭い吸収ピークが出ており、ピーク位置が赤線と青線の 2 種

類に分類できることが分かる。酸素周りの結合に注目して各分子の構造を見ると C=O の構造を持つアセトン、DMF、酢酸は 532 eV 付近に吸収ピークを持ち、OH の構造を持つ酢酸、水は 534 eV 付近に吸収ピークを持っていることが分かる。この二つの吸収は遷移先の軌道は同じ π^*_{CO} (LUMO) であるが、励起元が $O=C=O$ 1s か $O-H$ 1s かで異なることが、エネルギー値が違う理由であることが分かった。これは気体・固体分子の吸収分光研究でよく調べられており、サイト選択性と呼ばれていた。当時の発光分光分野では、水溶液中の含酸素分子の測定において、酸素領域の光を使うと溶質と溶媒の両方が励起されるため、両者を区別した観測は難しいと考えられていた。しかし、このサイト選択性を利用すると溶質分子の信号のみを測定できることに気付いた。つまり 532 eV 付近には水の吸収がほとんどないため、532 eV の軟 X 線を酢酸水溶液に照射すると、溶液中の酢酸分子のみが励起され、発光する。この光を分光測定すると、水溶液中の酢酸分子の電子状態のみを観測することができると考えた。

4 選択的励起によるカルボン酸の電子状態抽出

前章の考察をもとに酢酸水溶液に 532 eV の光を照射して酢酸の発光のみを測定することを試みた。その際、得られたスペクトル形状が正しく酢酸分子の状態を反映しているかを確かめるため、溶液の pH を変化させて酢酸の電離度を変え、酢酸イオンが主要成分のものと酢酸中性分子が主要成分のものを測定した。この二つの試料に対して発光スペクトル形状が変化すれば、酢酸の状態観測ができていたことが確認できると考えた。その測定結果をまとめて図 4 に示す。

図 4(a) は 2 mol/L 酢酸水溶液の pH 変化に伴う吸収スペクトル変化を示している。534 eV 以上ではほぼ水のスペクトル形状になっているが、低エネルギー領域にカルボキシ基由来の $O=C=O$ 1s \rightarrow π^* 遷移のピークが観測されている。pH 13 の水溶液中では酢酸の電離度は 99.9 % 以上で、ほぼ酢酸陰イオンとして存在している。酢酸が電離し CH_3COO^- になると分子中の二つの酸素原子の化学環境が等価になるため、吸収ピークも 1 本になりわずかにブルーシフトして観測されることが分かっている⁸⁾。図 4(a) の結果でも pH の値が上昇するにつれて 0.4 eV ほど高エネルギーシフトしている様子が観測されたが、吸収スペクトルから分かるのはこのわずかなピークシフトのみであった。図 4(b) は 532 eV 励起によって測定した酢酸水溶液の発光スペクトルの測定結果を示している。pH 0.29 と 11.44 の場合でスペクトル形状が大きく変化していることが確認できる。また酢酸中性分子、酢酸陰イオンについて分子軌道計算を行い計算発光スペクトルになおしたものを棒グラフで示してい

る。観測された発光ピークをほぼ説明できており、水溶液中の酢酸分子の電子状態抽出に成功していることが確認できた（中性分子に関しては 522 eV 付近に単純な 1 分子の計算結果では説明できない状態も観測され、これは有機溶媒中の酢酸では観測されず、水溶液中の酢酸の場合に観測されることも確認された）。さらなる確認として、詳細な pH 変化を測定することで発光分光スペクトルに定量性があるかどうかを確かめた。その測定結果を図 5 に示す。

塩酸と水酸化ナトリウムを用いて pH を 0.29 から 11.44 まで変化させていくとスペクトル形状の系統的な変化が観測された（図 5 (a)）。さらに全データ点が 1 点で交わる等発光点（図中矢印）も観測され、この一連のスペクトル形状の変化は、2 成分の含有割合の変化で説明できることが予想された（理屈は紫外・可視分光で扱う等吸収点と同じ）。酢酸水溶液の場合、その含有量が変化する 2 成分には酢酸中性分子と酢酸イオンが考えられるため、実際に A と I のスペクトルを用いて残りのスペクトル形状のフィッティングを行ったところ、面積誤差 5 % 以内で実測スペクトルを再現できることが確認された（図 5 (b)）。さらにこの結果から得られた中性分子と陰イオンのモル分率は、酸解離定数から求まる分率とよい一致を示し（図 5 (c)）、軟 X 線発光分光による定量的な解析が可能であることも示された。

興味深いのは、どの pH の水溶液中においても pH 0.29 と 11.44 で測定した中性分子と陰イオンの二つの状態で説明でき、pH 変化にともなってその割合のみが変化しているという点である。もし溶液中で溶質分子間に強い相互作用が働いていた場合は電子状態も乱され、pH 変化において等発光点も出なくなると考えられる。つまりこの濃度領域では酢酸分子は水に囲まれ、水和された状態での安定構造をとっており、電離度が変化してもそれぞれの安定構造は変わらず電離度のみ変化していると予想できる。

さらに、この系の発展としてアミノ基とカルボキシ基をもつ最も基本的なアミノ酸であるグリシン分子についても改めて pH 依存性測定を行ったところ、陽イオン、両性イオン、陰イオンの 3 成分によるフィットで全スペクトルの形状説明ができることも示され、水溶液中のグリシン分子もまた三つのイオン種が水和した安定構造をとっており、pH 変化によってその存在割合のみが変わっているという描像が示唆された¹⁰⁾。

5 酢酸水溶液の濃度変化測定 —バックグラウンド信号量の見積もり—

ここまでの測定では 2 mol/L 酢酸水溶液を用いて測定しており、ある程度高濃度な領域での測定であった。そのため 532 eV 励起の際には水分子の吸収量がほぼ無視でき、水成分のスペクトル形状混入も考慮しなくてよ

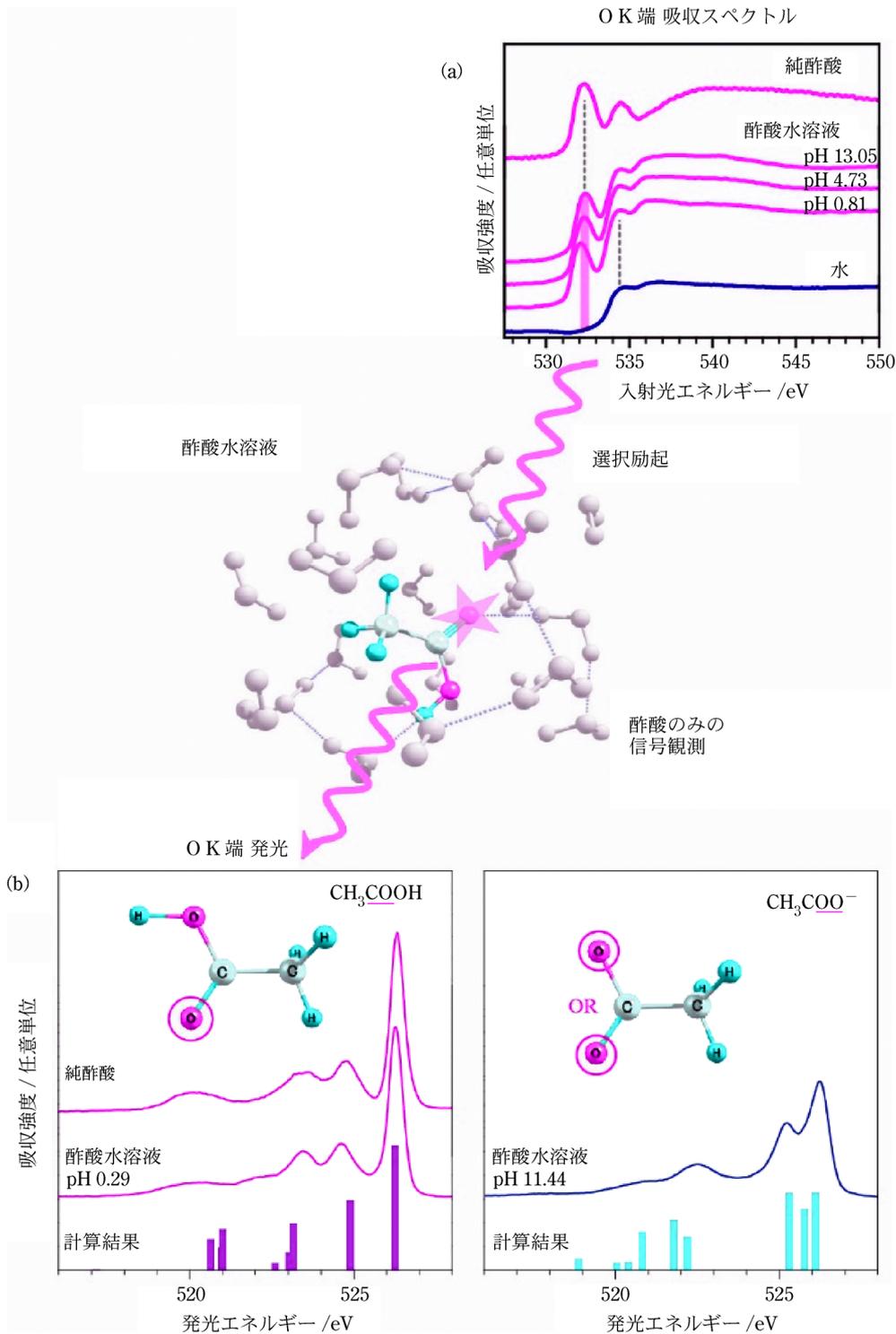


図 4 酢酸水溶液の吸収スペクトルと水溶液中の酢酸の発光スペクトル

い状態であった。しかし、たんぱく質などの生体試料を考えたとき、ここまでの高濃度試料にすることは不可能である。水信号のみが出現するエネルギー領域が存在する場合は、その部分の発光強度を用いて水成分の混入量を見積もることにも成功したが（水溶液中の炭酸イオンの測定結果においては 513~517 eV 辺りには水の信号のみ現れていた¹¹⁾、可能であれば任意のケースについて 2 成分の信号が混入した場合のバックグラウンド処理もできた方が分析手法として使いやすい。そこで酢酸

水溶液、グリシン水溶液、水中の炭酸イオンなどに対して濃度変化測定を行い、溶質の濃度が薄い領域に対しても水信号を取り除く処理を考え、うまく除去できることを確認した。ここでは酢酸水溶液の結果について紹介する。

筆者らが使っている溶液セルは真空チャンパー内部と大気圧環境の間を、軟 X 線が透過可能な厚さ 150 nm の薄膜のみで仕切ることにより、真空中を伝搬してきた軟 X 線を薄膜を通して大気圧下で送液している液体試

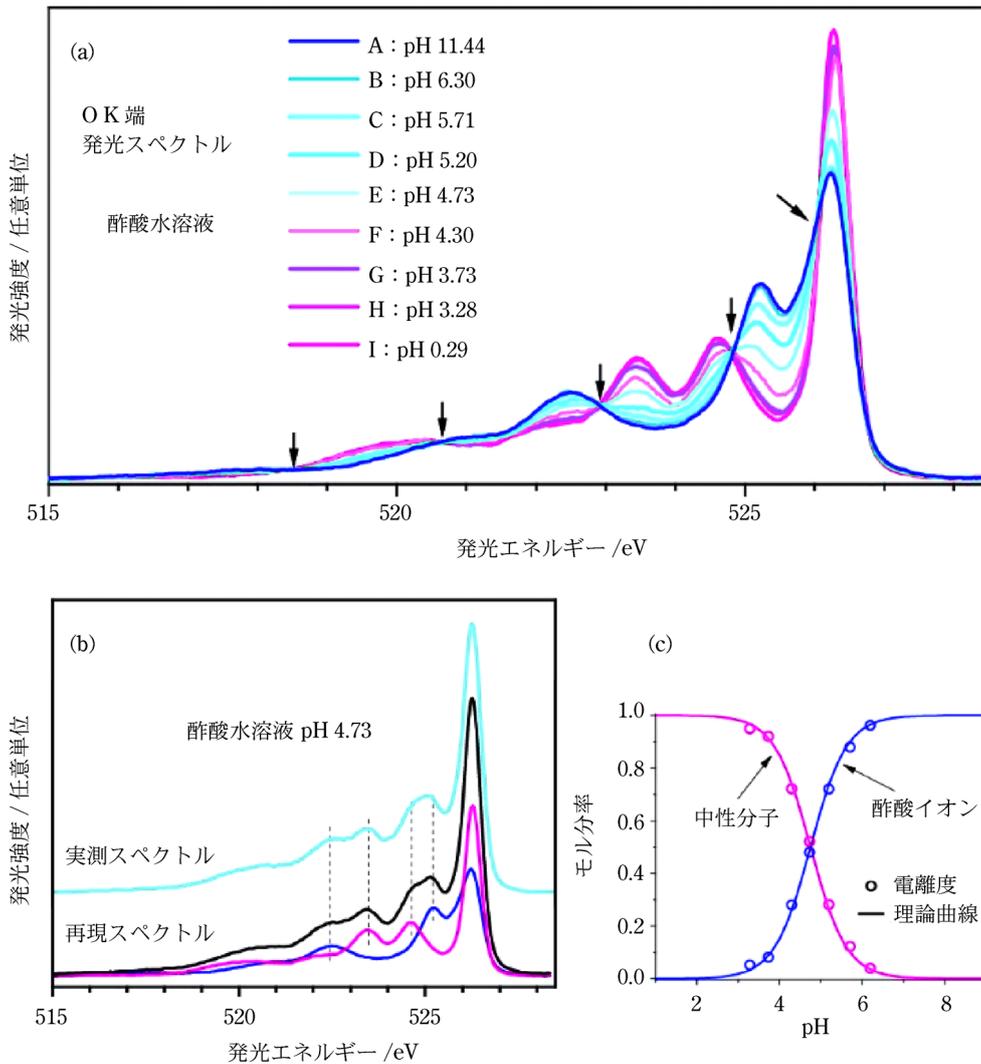


図 5 (a) 532 eV 励起の酢酸水溶液の発光分光スペクトルの pH 依存性。(b) ある pH の測定結果がスペクトル A と I の足し合わせで再現できることを示した図。(c) スペクトルフィットから求めた酢酸の電離度 (○) と理論曲線 (—)⁹⁾

料に照射し、試料から放出された発光を再び薄膜を通して真空チャンバー内の発光分光器へと導くことで信号を取得している (図 6)⁷⁾。

この構造では入射光と検出器が薄膜に対して同じ側に配置される。一般的な吸収分光測定では透過法測定が行われるため決まったセル長を通過した後の光強度を測定しているが、軟 X 線の液体に対する侵入長が μm オーダーのため透過法での測定が難しい。そこで、入射光側に出てきた発光強度は吸収強度に比例するという仮定の下、全発光強度を測定して吸収強度とみなす方法である、全蛍光収量法で測定している。この方法だと光が透過するセル長を固定できないことから、試料濃度に対して信号強度が比例しないという現象 (Saturation effect) が起こってしまう。濃度の高い試料に対しては液体セルの浅い部分で光子を使い切り、信号強度がある一定値以上出ない状況が発生し、濃度の低い試料に対しては液体セルの深い部分まで光が届くことにより微量成分でもあ

る程度の信号強度が出てしまう状況が起こる。(つまり、試料濃度が 2 倍になっても発光量は 2 倍にならない。)しかし、この構造で検出される発光量を関数で表し、実測結果に対してその関数をフィットさせて未知パラメータを求めることで、Saturation 効果の補正をほぼ行うことに成功したので、その内容を紹介する。

5・1 溶液セルの測定で検出される発光強度と吸収係数の関係

溶質分子と溶媒分子からなる 2 成分系を考える。以下では、それぞれ a と b の添え字で溶質分子と溶媒分子を示すことにする。図 7 は溶液セル内の液体試料への光照射と、試料からの発光が検出器へ向かう経路を示した図である。この図の P 点にいる分子からの発光を検出する場合を考える。 θ_{in} が軟 X 線の入射角、 θ_{out} が軟 X 線の検出角度を示している。(膜を通過する際の屈折による角度変化は非常に小さく、この光学系では無視

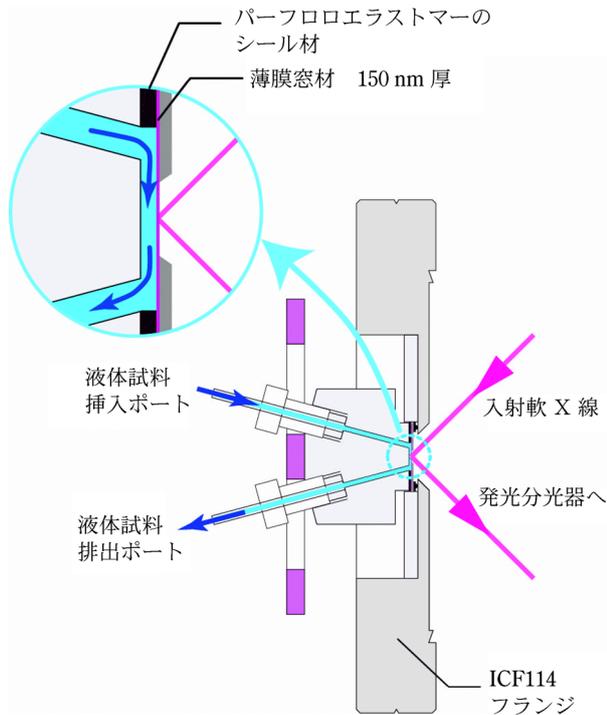


図6 溶液セルの断面図⁷⁾
 真空フランジの中心に穴をあけ、薄膜窓材で塞いだ構造になっている。真空環境から薄膜を経て大気圧下に流れる液体試料へ軟X線が照射される。試料から放出された光は再び薄膜を通り、真空チャンバー内の発光分光器へ導かれる。

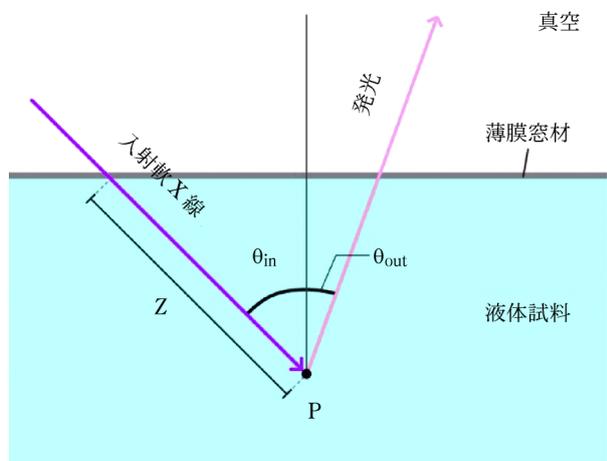


図7 溶液セル内の液体試料への光照射と、試料からの発光が検出器へ向かう経路を示した図¹²⁾

できる程度である。) 強度 I_0 の入射光が点 P まで進んだ時、到達光強度は、距離 z を移動した光の減衰を考えると

$$I_0 e^{-(\epsilon_a c_a + \epsilon_b c_b)z} \dots\dots\dots (1)$$

と書ける。ここで ϵ_a と ϵ_b は溶質分子と溶媒分子のモル吸収係数、 c_a と c_b は溶質分子と溶媒分子のモル濃度を表す。点 P での極小厚さ dz 領域での吸収量は

$$dI_{\text{absorption}}(z) = I_0 e^{-(\epsilon_a c_a + \epsilon_b c_b)z} (\epsilon_a c_a + \epsilon_b c_b) dz \dots\dots\dots (2)$$

と書ける。この式のうち、溶質分子が光を吸収した量がカッコ内の前者の項で $I_0 \epsilon_a c_a e^{-(\epsilon_a c_a + \epsilon_b c_b)z} dz$ であり、溶媒分子が光を吸収した量がカッコ内後者の項で $I_0 \epsilon_b c_b e^{-(\epsilon_a c_a + \epsilon_b c_b)z} dz$ である。

この後に起こる発光の強度は、分子が光を吸収した量に比例すると考えて、比例係数を C、溶質・溶媒分子の発光確率を E_a, E_b とおくと、P 点 dz 領域での溶質分子からの発光量 $dI_a(z)$ は光の吸収量×発光確率×真空中に戻るまでに減衰する量、と表されるので

$$dI_a(z) = CI_0 E_a \epsilon_a c_a e^{-(\epsilon_a c_a + \epsilon_b c_b)z} e^{-(\epsilon'_a c_a + \epsilon'_b c_b)\alpha z} dz \dots\dots\dots (3)$$

と書ける。ここで $\alpha = \cos \theta_{\text{in}} / \cos \theta_{\text{out}}$ 、 ϵ'_a は発光光に対する溶質分子のモル吸収係数、 ϵ'_b は発光光に対する溶媒分子のモル吸収係数を表している。同様に溶媒分子からの発光量 $dI_b(z)$ は

$$dI_b(z) = CI_0 E_b \epsilon_b c_b e^{-(\epsilon_a c_a + \epsilon_b c_b)z} e^{-(\epsilon'_a c_a + \epsilon'_b c_b)\alpha z} dz \dots\dots\dots (4)$$

と書ける。P 点にある試料全体からの発光量 $dI_f(z)$ はこの二つの足し合わせなので

$$dI_f(z) = dI_a(z) + dI_b(z) \dots\dots\dots (5)$$

となる。
 光のパス全体からの発光量はこの式を $z=0 \sim \infty$ で積分すると求まり、

$$I_f = CI_0 \left(\frac{E_a \epsilon_a c_a}{(\epsilon_a + \epsilon'_a \alpha) c_a + (\epsilon_b + \epsilon'_b \alpha) c_b} + \frac{E_b \epsilon_b c_b}{(\epsilon_a + \epsilon'_a \alpha) c_a + (\epsilon_b + \epsilon'_b \alpha) c_b} \right) \dots\dots\dots (6)$$

となり、未知なパラメータが $E_a, \epsilon_a, \epsilon'_a, E_b, \epsilon_b, \epsilon'_b$ の六つの式になった。

次に実際の解析で使いやすいように、式(6)を少し変形する。ここで一つ補足しておく、図3~5から分かるように酸素端の測定の場合、吸収ピークが立ち上がるのが 530 eV あたりからで、分子からの発光エネルギーは高く 527 eV 程度である。つまり分子からの発光光が真空中へ抜ける間に光路中の分子に再吸収される確率は極めて低いことが予想される ($\epsilon'_a \sim 0, \epsilon'_b \sim 0$)。実際にこの二つのパラメータを含んだままの式で実測値のフィットを行ったところ、 $\epsilon'_a = 0, \epsilon'_b = 0$ という結果が得られることが複数の試料のスペクトルから確かめられた。そこで、 $\epsilon'_a = 0, \epsilon'_b = 0$ を導入し、筆者らが扱っている発光分光では発光分光測定の際の配置が $\theta_{\text{in}} = \theta_{\text{out}} = 45^\circ$ であるので $\alpha = 1$ を代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{I_f}{I_0} &= C \left(\frac{E_a \varepsilon_a c_a + E_b \varepsilon_b c_b}{\varepsilon_a c_a + \varepsilon_b c_b} \right) \\ &= CE_a \left(\frac{c_a + \frac{E_b \varepsilon_b}{E_a \varepsilon_a} c_b}{c_a + \frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_a} c_b} \right) \\ &= A_1 \left(\frac{c_a + A_2 A_3 c_b}{c_a + A_3 c_b} \right) \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

という三つのパラメータで表される式に変形できる。ここで各パラメータの中身は $A_1 = CE_a$, $A_2 = E_b/E_a$, $A_3 = \varepsilon_b/\varepsilon_a$ である。また式(7)は、溶質・溶媒分子からの発光の足し合わせであり

$$\frac{I_a}{I_0} = \frac{A_1 c_a}{c_a + A_3 c_b} \dots\dots\dots(8)$$

$$\frac{I_b}{I_0} = \frac{A_1 A_2 A_3 c_b}{c_a + A_3 c_b} \dots\dots\dots(9)$$

と表される。

5.2 実測の発光強度を用いたフィッティング

図8に532 eV励起による酢酸水溶液の発光スペクトルの測定結果を示す。水と0.25~4 mol/Lまでの結果を示してあり、酢酸濃度が薄くなるにつれてスペクトル形状が水のものに近づいていく様子が分かる。この実測スペクトルを515~529 eVで積分し、面積強度を求めた。その結果を図9に示す。横軸が水溶液中の酢酸のモル分率、縦軸が発光スペクトルの面積強度であり、赤丸が実測結果である。図9には純酢酸の面積強度も示してある。この結果に対して式(7)でフィットしたところ、図9の紫色の実線のようになった。求めたパラメータを用いて式(8)、(9)の発光強度曲線をプロットしたものがその他の実線で、赤線が酢酸分子からの発光強度の曲線、青線が水分子からの発光強度曲線である。この結果から、2 mol/Lの水溶液では実測スペクトル中の10%が、4 mol/Lの水溶液では実測スペクトル中の5%が水からの信号であることが見積もられた。

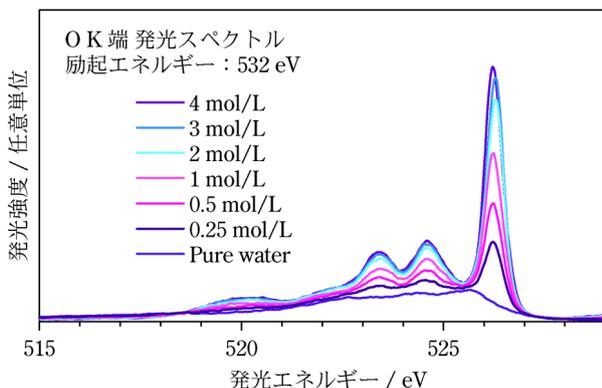


図8 532 eV励起での水と酢酸水溶液の発光スペクトル

5.3 バックグラウンド信号の除去

図9で求めた水の含有量の情報を用いて図8の実測スペクトルから水成分の差分を行った。図10は532 eV励起で測定した酢酸水溶液の発光スペクトルから水のバックグラウンド信号を差し引き、面積規格化したスペクトルである。酢酸と水は完全混和であり、酢酸濃度が高くなると酢酸同士の水素結合体も出てくるため電子状態が変化することが予想されるが、酢酸濃度が薄い領域ではほとんどの酢酸分子は水和されていることが広角X線散乱とNMRの測定から報告されている¹³⁾。この報告によると酢酸のモル分率が0.18以下では水和されていると考えられ、特にモル分率が0.1以下では酢酸同士の会合数が0に落ちていると考えられる結果であった。2 mol/Lの酢酸水溶液は酢酸のモル分率に換算すると0.04、4 mol/Lでは0.09に相当するため、0.25~4 mol/Lの濃度領域ではすべて酢酸分子は水に水和され

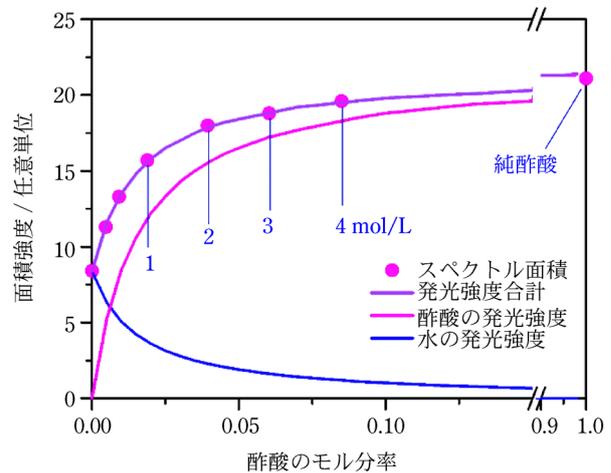


図9 酢酸水溶液中の酢酸のモル分率に対する発光スペクトルの面積強度プロット(赤丸)とフィット結果(実線)。桃色の実線が全発光強度の曲線、赤色の実線が酢酸分子からの発光強度の曲線、青色の実線が水分子からの発光強度曲線。

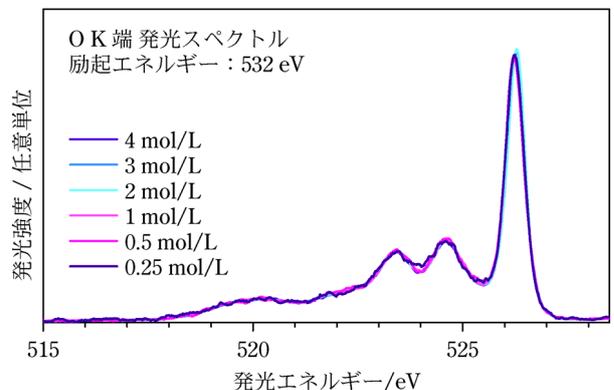


図10 532 eV励起で測定した酢酸水溶液の発光スペクトルから水のバックグラウンド信号を差し引き、面積規格化したスペクトル

た構造であると考えられる。実際に水信号の差分後に得られた発光スペクトル (図 10) もスペクトル形状が一致しており、矛盾のない結果となっている。さらに注目すべき点は、このバックグラウンド処理を行った後も 522 eV 付近に水和の影響によるものと考えられていたピークが出現している点である。この結果から、このピークが水のバックグラウンド由来でないことも確認できた。今後はこのピークの起源を解明していきたいと考えている。

6 おわりに

このように、液体分子の軟 X 線発光分光測定は、大きな電子状態変化の起こるカルボン酸の電離などの分子構造の変化をとらえるのはもちろん、水溶液中での水和などの隣接分子との相互作用による電子状態変化も検出可能である。また今回紹介はしていないが、入射光に縦横偏光を用い、偏光依存性測定を行うことで各発光ピークの由来となっている分子軌道の対称性判別を行うことも可能である¹⁴⁾。今後東北リングにおいて液体の発光分光測定が可能なビームラインが整備され、より多くの方に利用して頂き、軟 X 線発光分光法が更なる発展を続けていくことを願いつつ原稿を締めくくりたいと思う。

謝辞 溶液の測定に特化した軟 X 線発光分光器の開発は原田慈久教授 (現: 東大物性研) と徳島高博士 (現: Lund university, Sweden) によって始められ、分光器の改良から筆者も携わらせていただきました。ポストドク時代は辛埴教授 (東大物性研) にサポートいただき、日々の測定ではビームライン担当の大浦正樹博士に、分子軌道計算については高橋修准教授 (広島大学) に大変お世話になりました。また実験現場で一緒に頑張ってくれた兵庫県立大の皆さん、山口大学の皆さんにこの場を借りてお礼申し上げます。本研究は、理研ビームラインの研究課題 (課題番号: 20080064, 20090045, 20100076, 20110058, 20120075, 20130042, 20180074) にもとづき SPring-8 BL17SU ビームラインにて行われました。

文 献

- 1) T. Tokushima, Y. Harada, H. Ohashi, Y. Senba, S. Shin : *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 063107 (2006).
- 2) T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada, O. Takahashi, A.

- Hiraya, S. Shin : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 1679 (2009).
- 3) T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, S. Shin : *Chem. Phys. Lett.*, **460**, 387 (2008).
- 4) Y. Harada, M. Taguchi, Y. Miyajima, T. Tokushima, Y. Horikawa, A. Chainani, Y. Shiro, Y. Senba, H. Ohashi, H. Fukuyama, S. Shin : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 044802 (2009).
- 5) ピーター R. ベルゲソン: “ベルゲソン 生化学の物理的基礎”, 第 1 版, (2004), (丸善出版).
- 6) H. Shimizu, M. Iwamoto, T. Konno, A. Nihei, Y. C. Sasaki, S. Oiki : *Cell*, **132**, 67 (2008).
- 7) 徳島 高, 堀川裕加, 原田慈久, 辛 埴: 放射光, **23**, 6 (2010).
- 8) N. Yoshimura, O. Takahashi, M. Oura, Y. Horikawa : *J. Phys. Chem. B*, **123**, 1332 (2019).
- 9) Y. Horikawa, T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, A. Chainani, Y. Senba, H. Ohashi, A. Hiraya, S. Shin : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 8676 (2009).
- 10) Y. Horikawa, T. Tokushima, O. Takahashi, Y. Harada, A. Hiraya, S. Shin : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 23214 (2018).
- 11) Y. Horikawa, A. Yoshida, O. Takahashi, H. Arai, T. Tokushima, T. Gejo, S. Shin : *Journal of Molecular Liquids*, **189**, 9 (2014).
- 12) Y. Horikawa H. Arai, T. Tokushima, S. Shin : *Chem. Phys. Lett.*, **522**, 33 (2012).
- 13) T. Takamuku, Y. Kyoshoin, H. Noguchi, s. Kusano, T. Yamaguchi : *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9270 (2007).
- 14) Y. Horikawa, T. Tokushima, A. Hiraya, S. Shin : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 9165 (2010).



堀川裕加 (Yuka HORIKAWA)

山口大学大学院創成科学研究科理学系学域物理学分野 (〒753-8512 山口県山口市吉田 1677-1), 理化学研究所播磨研究所軟 X 線分光利用システム開発ユニット (〒749-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)。広島大学大学院理学研究科物理科学科博士課程後期修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》軟 X 線分光法を用いた溶液、固体分子の電子状態研究。《主な著書》“材料表面の親水・親油の評価と制御設計” (共著), (テクノシステムズ) (2016) 「第 8 章第 8 節軟 X 線分光法」担当。《趣味》休日に子どもと遊ぶこと。
E-mail : horikawa@yamaguchi-u.ac.jp