

## 軟X線発光によるカルボキシル基の電離の観測

○徳島 高<sup>1</sup>, 堀川 裕加<sup>1</sup>, 新井 秀実<sup>2</sup>,  
原田 慈久<sup>1,3,5,6</sup>, 小林 正起<sup>1,3,6</sup>, 高田 恭孝<sup>1,2</sup>, 辛 埴<sup>1,3</sup>  
(1 理研, 2 東大院・新領域, 3 東大院・工, 4 東大物性研,  
5 JST-CREST, 6 東大放射光連携研究機構)

### はじめに

固体や気体における電子状態の実験研究は、光電子分光法により近年著しい発展を見せている。液体や溶液中の溶質、溶媒の電子状態の観測は、生化学反応を含む多様な化学反応や液体の物性を考える上で重要な情報を与えることが予想されるが、液体や溶液の電子状態は技術的な難しさから実験研究例が少ない。我々は、大型放射光施設 SPring-8 の理研ビームライン BL17SU において軟 X 線発光分光法を用いた液体、溶液の電子状態に関する研究を行っている。本発表では、アミノ酸などの生体分子にも見られる、カルボキシル基(-COOH)に注目して、カルボキシル基を持つ弱酸である酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)とマロン酸(HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH)の軟 X 線発光スペクトルとその pH 依存性について報告する。

### 軟 X 線発光分光法

軟 X 線発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ことによって価電子の状態密度分布を調べる手法(Figure 1)である。シンクロトロン放射光を励起源に用いた実験では励起源と測定対象が共に軟 X 線領域の光であるため薄膜窓材を使って液体試料の電子状態の観測が可能である。軟 X 線発光法は元

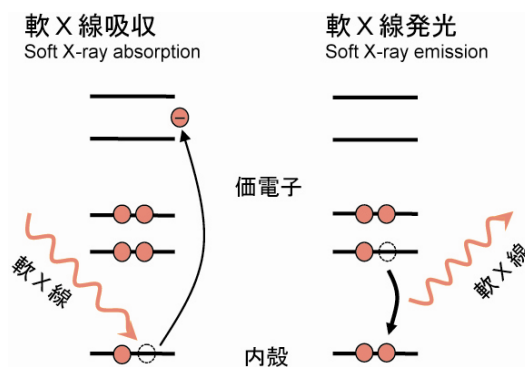


Figure 1 軟 X 線吸収と発光の概念図

素選択性を持つ手法であるが、同じ元素を持つ分子の場合でも、軟 X 線吸収スペクトルの測定結果を元に励起エネルギーを特定の化学結合の吸収ピークにあわせることによって化学結合状態を選択した共鳴軟 X 線発光の測定が可能である。

### 実験装置

Figure 2 は大型放射光施設 SPring-8 の理研ビームライン BL17SU において開発が行われている液体試料の液体フローセル部分の断面図である。液体フローセルは、軟 X 線を透過させることができる薄い窒化シリコン(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)薄膜を大気と真空を仕切る窓として用い、大気圧下にある試料液体をそのまま送液し観測することができるもので、試料液体の交換や温度などの条件の変更が容易である。この液体セルは、高効率分光器分光器[1]と共に、SPring-8 BL17SU ビームラインの末端装置の一つとして設置され、国内はもとより海外でも数の少ない、液体、溶液の軟 X 線発光の実験装置を構

成している。

## 実験結果

Figure 3 の左側に示したのはマロン酸水溶液と純水の全発光収量スペクトルである。以前に測定した酢酸と同様に、カルボキシル基の  $O1s \rightarrow C=O$   $\pi^*$ 遷移によるピークが観測される。このピークは水の吸収の構造よりも低エネルギー側であり、このピーク周辺のエネルギー領域では水溶液中のマロン酸だけが選択的に励起されていると考えられる。グリシン水溶液で報告されている[2]と同様なpH変化による小さいピークシフトが観測されている。軟X線発光は軟X線吸収によって生じた内殻の正孔の緩和過程の一つであるため、励起エネルギーをマロン酸の吸収にあわせて、共鳴軟X線発光を観測することで水溶液中のマロン酸分子の電子状態に関する情報を得ることができる。Figure 3 の右側に示したように、共鳴軟X線発光スペクトルでは pH によって電子状態変化していることがはっきりとわかる。

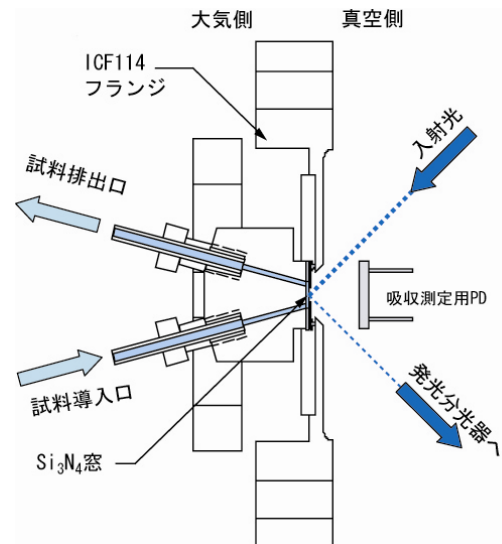


Figure 2 液体フローセル断面図

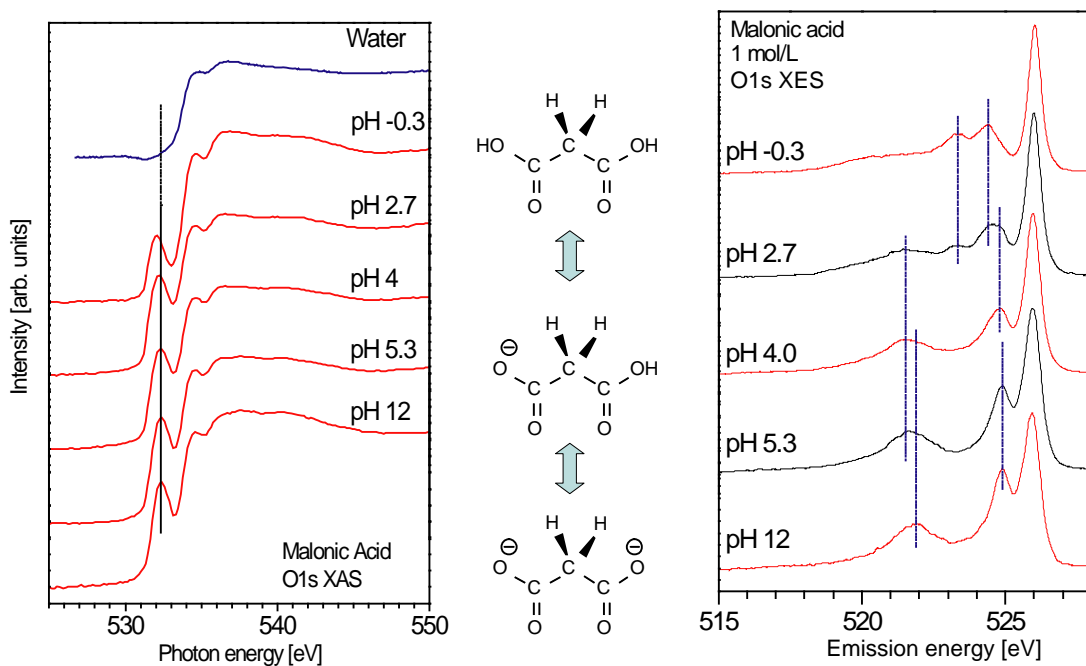


Figure 3 マロン酸水溶液の軟X線吸収、発光スペクトル

## 参考文献

- [1] T. Tokushima *et al.*, Rev. Sci. Instr. **77**, 063107 (2006).
- [2] B. M. Messer *et al.*, J. Phys. Chem. B **109**, 5375 (2005).