

1B12

軟 X 線発光分光法による分子軌道対称性の直接観測：有機溶媒中の酢酸

(理研 SPring-8¹、広大院理²、東大新領域³、東大物性研⁴)

○堀川裕加^{1,2}、新井秀実^{1,3}、徳島高¹、平谷篤也²、辛埴^{1,4}

【序】

物質の価電子状態は、その物性を決めるうえで大きな役割を果たしている。その重要性から、固体、気体、溶液・液体中の分子を始めとする様々な系において電子状態観測が行われており、数多くの研究が行われてきた。大型放射光施設や分光技術の発展により、近年では溶液・液体の電子状態研究も盛んに行われるようになった。ほとんどの生化学反応が溶液中で起こるため、生化学的な興味から、水溶液中における簡単な有機分子やアミノ酸、タンパク質などの電子状態測定が報告されている。Messerらは軟 X 線吸収測定により、pH を変化させたときの水溶液中のグリシン分子のカルボキシル基とアミノ基の電離に伴う電子状態変化の測定を行った¹。また Nolting らは光電子測定によりアミノ酸の 1 つであるリシンについてアミノ基の電離に伴う内殻エネルギー変化を明らかにした²。そして我々は、液体の状態では分子軌道がどのように変化するのか、またどの軌道が影響を受けるのかなどを調べることを目的として軟 X 線発光分光を用いた酢酸のサイト選択的電子状態観測³や水溶液中でのカルボキシル基の電離に伴う電子状態変化の測定を行ってきた⁴。

発光スペクトルの解析にはしばしば分子軌道計算結果が用いられ、計算結果とスペクトルの構造との対応から帰属が行われるが、分子軌道の対称性(分子面内軌道 or 面外軌道)を直接観測する方法として、入射光の偏光特性を利用した方法がある。入射光の偏光を横偏光、縦偏光と変えた時に起こる発光強度の増減から、そのピークが面内軌道由来(σ 軌道など)なのか面外軌道由来(π 軌道など)なのかを判別することができる。今回我々は、この偏光依存性を用いて有機溶媒中の酢酸分子の軌道の対称性の直接観測を行い、これまで主に気体分子や表面吸着分子に用いられてきたこの手法が液体においても観測できることを示した。また観測されたピーク強度変化が、計算から予測される値とよく一致することも示された。

この方法は、計算コストの面から完全なモデル計算を行うことが難しい溶液中の溶質分子や、ペプチド・タンパク質のような大きな分子などの、分子軌道の対称性の直接観測に応用できることが期待される。

【測定手法・試料】

軟 X 線発光分光とは、分子の内殻電子を励起した後、緩和する際に放出される発光を分光することによって価電子状態密度分布を調べる手法であり、軟 X 線が透過可能な窓材を用いることにより常温常圧下における液体の電子状態測定が可能となる手法である。近年、分光器の高効率・高分解能化により、液体試料の定量的な解析、より詳細な電子状態観測が可能になった。実験は SPring-8 BL17SU a-branch HEPA

2.5 (High Efficiency Photon energy Analyzer Ver.2.5) を用いて行った⁵。液体試料と真空を仕切る窓材には NTT-ATN 社製の Si_3N_4 薄膜(150nm 厚)を用いた。液体試料を溶液セル内で常に循環させることで、照射ダメージを受けたサンプルからの信号の影響を防いでいる。測定サンプルは、酢酸とアセトニトリルを混合し 2 mol/l 酢酸溶液になるよう調整した。

【結果と考察】

測定した発光スペクトルを図 1 に示す。上が酢酸の 2 つある酸素原子のうち $\text{O}(\text{C}=\text{O})$ を励起したときのスペクトル、下が $\text{O}(\text{OH})$ を励起したときのスペクトルである。赤線が横偏光(Horizontal)で励起、青線が縦偏光(Vertical)で励起したときのスペクトルを示している。主なピーク構造が 5 つ観測され(A~E)、ピーク B が縦偏光入射で強度が増し、それ以外のピークは横偏光入射で強度が大きくなっていることが観測される。この結果は分子軌道計算での軌道の対称性と一致し、ピーク強度の変化量も計算から予想される値とよい一致が見られた。(図 2) 発表では偏光依存性が観測される原理と詳しい解析方法を報告する。

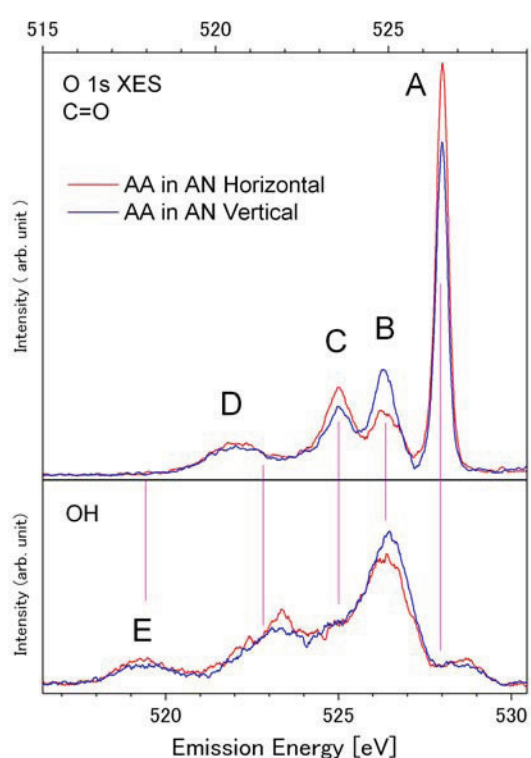


図 1 酢酸の発光スペクトル 偏光依存

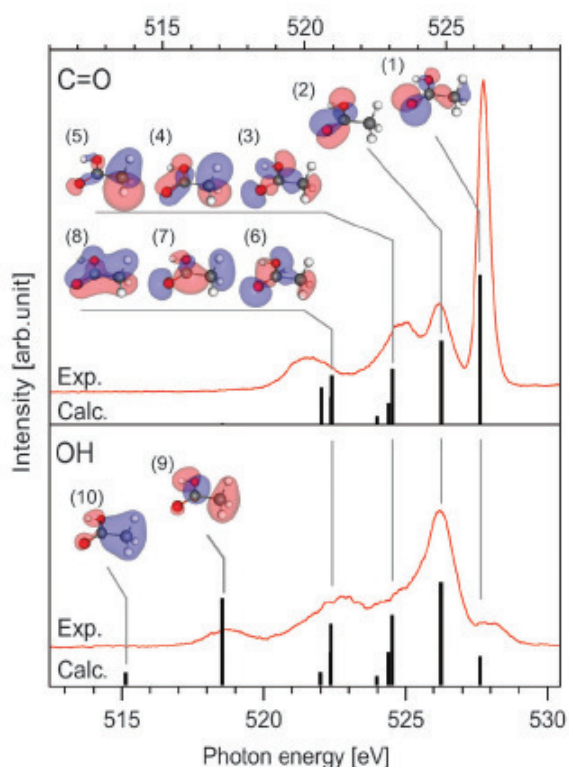


図 2 計算された分子軌道の形[3]

- [1] B. M. Messer et al. *J. Phys. Chem. B* **109**, 5375 (2005).
- [2] D. Nolting et al. *J. AM. Chem. Soc.* **129**, 14068 (2007).
- [3] T. Tokushima et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1679 (2009).
- [4] Y. Horikawa et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* To be published (2009).
- [5] T. Tokushima et al. *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 063107 (2006).