

軟 X 線発光分光法による蟻酸ダイマーの電子状態観測

(理研 SPring-8¹、東大物性研²)○堀川裕加¹、新井秀実¹、徳島高¹、辛埴^{1,2}

【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。またその発展研究として、有機溶媒中の酢酸の偏光依存性測定を行い、ガス分子の計算結果を用いて近似的に行っていた発光スペクトルの帰属の妥当性も確認された⁵。この結果からは、溶液中に存在することの特徴として高エネルギー側から 2 番目の分子軌道に対応する発光ピークの異方性低下が観測されたが、発光スペクトル全体の形は周りに溶媒を配置していない気体分子の計算結果でだいたい説明できており、周りの分子との相互作用が電子状態変化に顕には観測されなかった。そこで我々は強い分子間相互作用をすると考えられているカルボン酸ダイマーに注目した。ダイマーを形成したときの電子状態測定を行うことで分子間相互作用による電子状態変化はそもそも軟 X 線発光分光で捉えることができるのか、また観測できる場合にはどこにその影響が出てくるのかを調べることを目的として実験を行った。

【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。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、ダイマー溶液として蟻酸のヘキサン溶液、モノマーサンプルとして蟻酸のアセトニトリル溶液を 2 mol/l 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。励起には $\text{O}(\text{C}=\text{O}) \pi^*$ 遷移を用いた。上がアセトニトリル中の蟻酸の発光スペクトル、下がヘキサン中の蟻酸の発光スペクトルである。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。

アセトニトリル中の蟻酸のスペクトルは酢酸とよく似たカルボキシル基由来の形を示しており、励起光の偏光を変えたときに見られる各ピークの強度変化も一致していることが分かる⁵。一方ヘキサン中の蟻酸の発光スペクトルでは 520、523eV のピークがブロードになっている様子が観測され、これはダイマー形成による電子状態変化だと考えられる。発表ではこのブロードニングの由来とその電子状態について議論する。

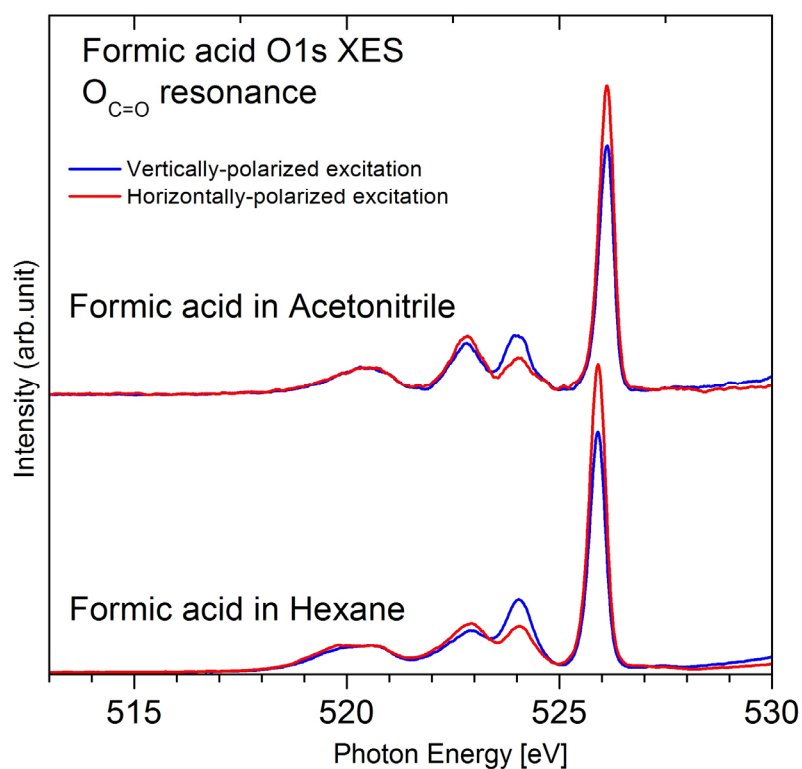


図 1 蟻酸の発光スペクトル 偏光依存性

- [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.* **11**, 8641 (2009).
- [5] Y. Horikawa *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* To be published (2010).