

液体の重水の軟X線発光スペクトルの偏光依存性の測定

○徳島 高¹, 堀川 裕加¹, 新井 秀実^{1,2}, 辛 埴^{1,3}
 (理研/SPring-8¹, 東大新領域², 東大物性研³)

近年、実験技術、光源などの進歩によって、溶液や液体中の分子の電子状態の観測が軟X線発光分光法、軟X線吸収分光法あるいは液体分子線を利用した光電子分光法などの手法を用いて行われるようになってきた。我々は、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU において軟X線を透過させることができる薄膜を大気と真空を仕切る窓として用いる液体フローセルの開発を行い、軟X線発光分光法による液体(水、酢酸)¹⁻³、溶液(酢酸、アミノ酸、たんぱく質)⁴⁻⁷を対象とした電子状態の研究を行っている。

軟X線発光分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手法である(図1参照)。軟X線吸収によって生成される内殻正孔の寿命は、軽元素の内殻では数フェムト秒程度であり、ごく短い時間でより浅い内殻や価電子軌道から内殻正孔に電子が遷移して安定な状態になろうとする。この時に電子や光の放出を引き起こされるのだが、このうち軟X線領域の光を放出する過程が軟X線発光と呼ばれる現象である。軟X線発光は、内殻正孔への価電子の遷移による発光であり、内殻と価電子の準位の差に相当するエネルギーが発光のエネルギーとなるため、軟X線発光をエネルギー分析することによって、価電子状態を知ることができる。

2008年に、液体の水の高分解能軟X線発光スペクトルが2グループによって独立して測定され報告された^{1,8}。

この2008年の高分解能の液体の水の軟X線発光測定では、2002年にGuoらによって報告された実験結果⁹において水分子の孤立電子対、1b₁軌道に帰属されていたピークが分裂していることが観測されていて、水の構造モデルとの関係から注目を集めている。我々は、発光スペクトルの温度依存性や、氷、水蒸気とのスペクトルの比較、X線小角散乱で検出された常温の水の密度不均一が存在などから、このピーク分裂は水素結合によってスペクトルがシフトするためであり、液体の水の中に水素結合による配位の仕方が異なる2成分が存在すると考えている^{1,3,10}。一方、内殻正孔の生成によって水分子の水素が超高速解離し、その過程が水素結合の有無によって変化するために解離した場合のOHと解離しなかった場合のH₂Oの2種類として観測するためピークの分裂が生じるとする考え方⁸や、内殻正孔の生成によって引き起こされる水素の運動(内殻励起ダイナミクス)によってピークの分裂が生じるとする考え方^{11,12}も提示され盛んに議論が行われている。

直線偏光した軟X線による軟X線発光測定では、分子軌道の対称性に由来する顕著な偏光依存性が観測されることが気体分子における実験で報告されている¹³。これは双極子遷移である吸収過程において、分子軌道と励起光の電気ベクトルの方向の関係が、吸収確率を左右するために、特

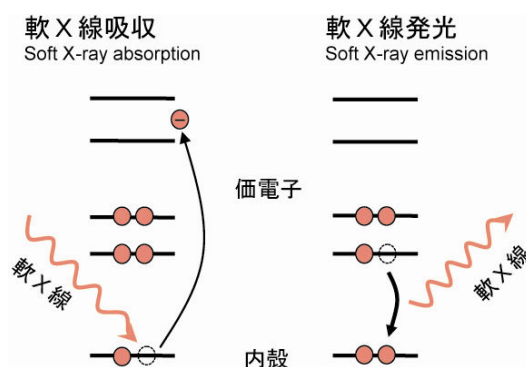


図1. 軟X線吸収と発光の概念図

に方向が定まっていない気体分子でも、励起光の電気ベクトルにたいして分子軸が特定の方向に向いている分子が強く励起光を吸収するためにおきる。液体の水では、水のピーク分裂の帰属に関する情報を、軟X線発光スペクトルの偏光依存性の測定が与える可能性があることが Odelius によって指摘されたため、液体の水(H₂O)の軟X線発光の偏光依存性の測定が行われている^{11, 12, 14}。しかしながら、報告された液体の水(H₂O)の偏光依存性は非常に弱いため、個々のピークの偏光依存性を議論するところまでは至っていない。そこでわれわれは、より内殻励起ダイナミクスによる影響が少ない重水(D₂O)の軟 X 線発光測定を行うことにした。

実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL17SU ビームラインにおいて行われた。このビームラインのアンジュレーター光源は、電場ベクトルが垂直と水平方向にそろった垂直偏光を発生することができる。したがって、入射光に対して水平面内に90度の角度に設置した発光分光器で、軟X線発光を入射光の偏光を垂直と水平に切り替えて測定することによって偏光依存性の測定を行うことができる。

図 2 に示したのはさまざまなエネルギーで測定した重水の偏光依存性の測定結果である。本発表では、この重水の軟X線発光の偏光依存性について考察を行う。

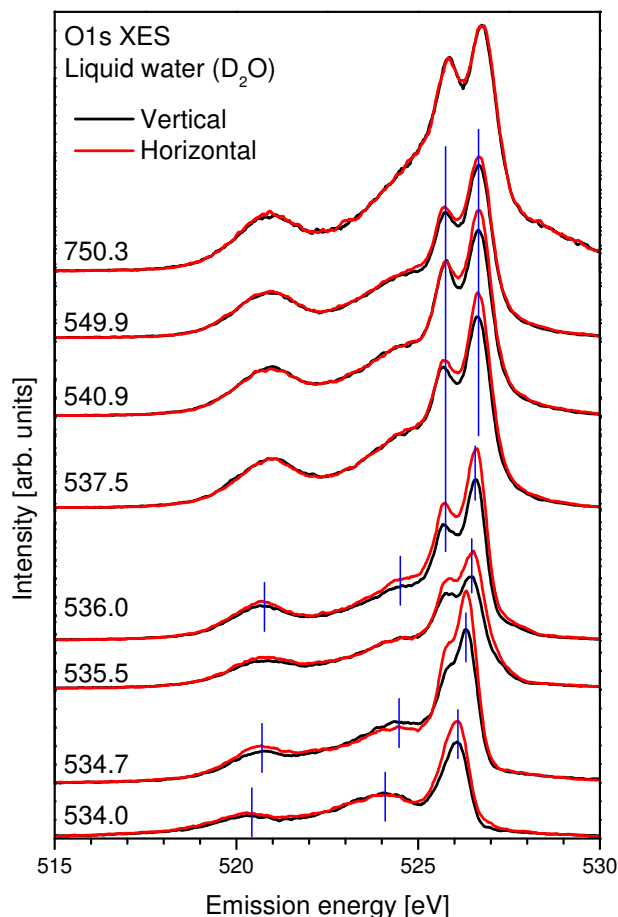


図 2. 重水の軟 X 線発光の偏光依存性

参考文献

- (1) T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **460**, 387–400.
- (2) T. Tokushima, Y. Horikawa, Y. Harada *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 1679–1682.
- (3) T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa *et al.*, *J. Electron. Spectrosc.*, 2010, **177**, 192–205.
- (4) Y. Horikawa, T. Tokushima, Y. Harada *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 8676–8679.
- (5) Y. Harada, M. Taguchi, Y. Miyajima *et al.*, *Journal of the Physical Society of Japan*, 2009, **78**, 044802.
- (6) 徳島高, 原田慈久, 辛埴, *日本物理学会誌*, 2008, **63**, 852–857.
- (7) Y. Horikawa, T. Tokushima, A. Hiraya *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, to be published.
doi:10.1039/c003644g.
- (8) O. Fuchs, M. Zharnikov, L. Weinhardt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 027801.
- (9) J. H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 137402.
- (10) C. Huang, K. T. Wikfeldt, T. Tokushima *et al.*, *Proceedings of National Academy of Science*, 2009, 15214–15218.
- (11) M. Odelius, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 144204–144206.
- (12) M. Odelius, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 8176–8181.
- (13) D. W. Lindle, P. L. Cowan, T. Jach *et al.*, *Physical Review A*, 1991, **43**, 2353–2366.
- (14) J. Forsberg, J. Grasjo, B. Brena *et al.*, *Physical Review B*, 2009, **79**, 132203.