

1P033 内殻励起吸収分光法による、エタノールクラスターの電子状態の局所的観測

(JASRI/SPring-8¹・兵庫県立大理²・広大院理³) 為則雄祐¹, 山口拓也²,
岡田和正³, 田林清彦³, 下條竜夫², 本間健二²

水やアルコールに代表される水素結合クラスターは、生体内や地球環境において重要な働きをしていることから関心が高く、レーザーを用いた振動分光法や量子化学計算等、これまでに数多くの研究が行なわれている。しかしながら、過去の研究においては水素結合による構成原子・分子の電子状態の変化、すなわちクラスター内の水素結合近傍の局所的な電子状態の変化を直接観測した例は限られている。一方、シンクロトロン放射光から得られる単色化した軟X線を用いると、分子内の特定の元素あるいはサイトの内殻電子を特定の非占有軌道に選択的に励起することができ、クラスターの電子状態を研究に対しても有力なツールとなりうることを示唆されている[1]。近年の放射光技術の発展により、従来は実験が困難であった気相孤立クラスターのような希薄な系に対しても、軟X線を用いた分光実験が可能となってきた。本研究では、部分イオン収量法を用いてエタノールクラスターの酸素のK殻吸収端近傍における内殻励起吸収スペクトルを測定し、水酸基近傍の電子状態の変化について観測を行なった。

測定は、大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU にて行なった。He ガスと混合したエタノールを超音速分子線とすることで、エタノールクラスターを生成させた。クラスターを含む分子線に単色化された軟X線を照射することでイオン化し、生成イオンを飛行時間型質量分析器にて質量分離した。酸素のK吸収端付近において、励起軟X線のエネルギーを掃引しながら観測対象とするサイズのクラスターの収量変化を測定し、エタノールクラスターの部分イオン収量スペクトルを測定した。

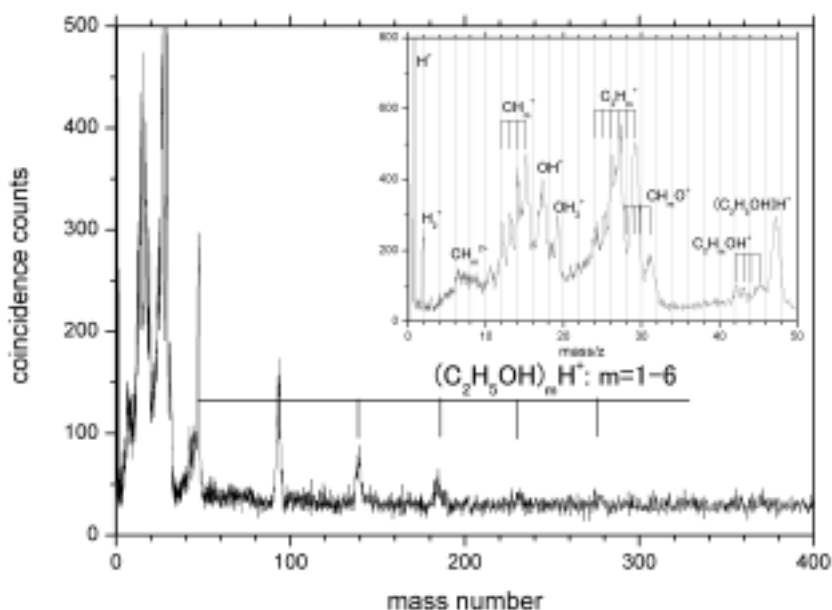


図1、励起エネルギー541.0eVにて測定した、エタノールクラスターのTOFスペクトル。測定は、He 圧力 2.5 気圧の条件で行なった。

図 1 に、励起光のエネルギー541.0eVにて測定した、エタノールクラスターの質量分析スペクトルを示す。図 1 中に挿入されたスペクトルは、質量数が 1~50 の領域を拡大して示している。スペクトルは、He 圧力が 2.5 気圧の条件で測定した。観測されたクラスターイオンは、プロトンが付加したイオン[$\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n^+$ ($n=1-6$)]のみであった。

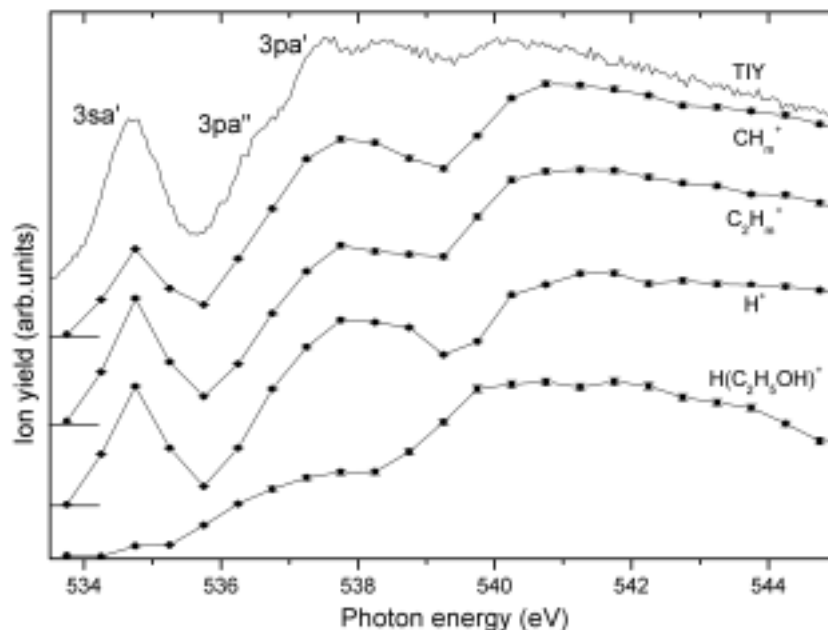


図 2、酸素の K 吸収端近傍における、エタノール分子線の全イオン収量スペクトル(TIY)と部分イオン収量スペクトル。

図 2 に、He 圧力 1.2 気圧の条件で測定された、酸素の K 吸収端近傍における全イオン収量スペクトル(TIY)ならびに、いくつかの生成イオン (H^+ , CH_m^+ , C_2H_m^+ , $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^+$) の部分イオン収量スペクトル(PIY)を示す。He 圧力が 1.2 気圧の条件下では、TOF スペクトル上には $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^+$ よりも大きなクラスターイオンは観測されなかった。

He の圧力を 1~2.5 気圧の範囲で変化させても、TIY に顕著な違いが現れなかった。この結果から、分子線中には大量のエタノール分子が存在しており、TIY はエタノール分子の酸素 K 吸収端近傍の吸収スペクトルを強く反映していると思われる。また、 H^+ や CH_m^+ などの小さなフラグメントイオンの PIY は、TIY とほぼ同じスペクトル構造を示しており、これらのイオンの大部分はエタノール分子が解離することにより生成したものである。しかしながら、小さなフラグメントイオンとクラスターイオン[$\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^+$]の PIY を比較すると、TIY においては特徴的に現れる 3sa' 軌道への共鳴吸収ピークが、クラスターの PIY では現れていないことが分かる。この現象は、クラスター中では近接するエタノールの水酸基が水素結合ネットワーク ($-\text{OH}-\text{OH}-$) を形成するため、水酸基付近の分子軌道が大きく変化したためであると考えられる。