

# 分子間相互作用系の軟X線分光 Soft X-ray Spectroscopy applied to Interacting Molecular Systems

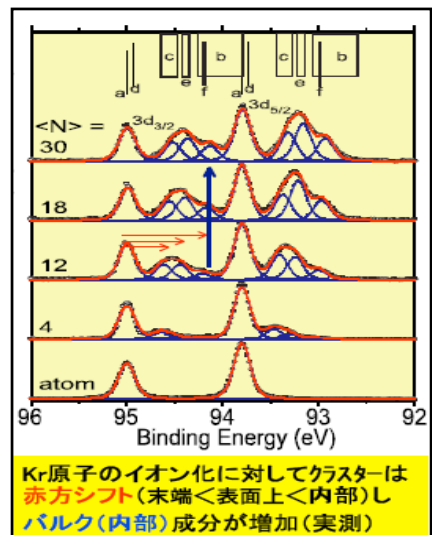
(分子研) 小杉信博

放射光源の高輝度化と放射光分光技術の進歩により軟X線を利用したスペクトロスコピーのエネルギー分解能（および空間分解能）が格段の進歩を遂げ、これまで観測できなかったようなわずかなエネルギーシフトについて議論できるようになった。また、第一周期元素（C、N、Oなど）の内殻励起に必須の軟X線（水の窓領域を含む）は大気に簡単に吸収されてしまうので、これまで試料は気体と固体に限られていたが、窒化ケイ素薄膜のような真空中に耐える窓材を使ったり、真空差動排気を強化したりすることで、液体（液体ビームを含む）や大気圧下での内殻分光実験も可能になってきた。

内殻分光は内殻励起を起こす軟X線吸収の他、内殻イオン化・価電子イオン化を起こす軟X線光電子分光、内殻励起状態や内殻イオン化状態を中間状態とする軟X線発光分光がある。我々のグループでは、UVSOR 施設（現在、UVSOR-II から UVSOR-III への高輝度化計画進行中）を中心にして、クラスターや液体の軟X線スペクトル変化を観測し、その起源が分子間相互作用によっていることを明らかにして、内殻励起の特徴である局所構造解析としての確立を目指している。

[希ガスクラスターの内殻準位シフト（イオン化）]

クラスターの内殻イオン化準位は周囲の原子分子の分極によって安定化されるので、レッドシフトする。レッドシフトの量は周囲の原子分子の数に依存すると考えられる。クラスターの成長に従って、最近接の原子分子数の異なる表面サイトの割合が変化する。図にはクリプトンクラスターの成長によって最近接原子数が多い表面サイトが増え、バルクサイトも出現してくる様子を観測した例を示す。



[希ガス固体の内殻準位シフト（励起子）]

アルゴン固体の温度変化によってアルゴン間の結合距離を  $0.004\text{\AA}$  変化させてみた。その結果、 $2p-4s$  内殻励起子エネルギーに  $4\text{meV}$  のブルーシフトを観測した。ブルーシフトするということは交換反発が効いていることを意味している。その一方、内殻にホールができた状態は周囲のアルゴン原子の分極によって安定化されるので、レッドシフトする効果も大きいと考えられる。交換反発の効果は波動関数の重なりによって生じるので、 $4s$  励起子のように最近接原子と相互作用が大きいとブルーシフトが支配的になる。高い主量子数の内殻励起子状態では逆にレッドシフトが支配的になることも観測した。

[分子クラスターの内殻準位シフト( $\pi^*$ 励起)]

ピリジンの窒素  $1s-\pi^*$ 励起エネルギーはクラスターになると  $60\text{meV}$  ほどブルーシフトすることを観測した。 $\pi^*$ 軌道は分子に束縛されていて最近接分子とほとんど重なっていない

いため、これまで、分子の  $\pi^*$ 軌道への励起はクラスターや固体になってもシフトしないと考えられ、仮に分解能が上がって分離できたとしても安定化によってレッドシフトすると思われてきた。ピリジンクラスターでいろんな最近接構造について理論解析したところ、分子間の  $\pi^*$ 軌道のほんのわずかな重なりによって、ブルーシフトしたりレッドシフトしたり、大きくシフトしたり、少ししかシフトしなかったりすることがわかった。このことから最近接構造の決定に内殻準位シフトが利用できることがわかった。

### [内殻励起における CTTS 準位シフト]

ハロゲン化物イオンから溶媒水分子への電荷移動遷移 (charge transfer to solvent, CTTS) は溶媒和電子との関連で興味を持たれている。内殻分光を使えば特定溶質イオンからの CTTS 励起におけるわずかなエネルギー変化についての解析が可能である。内殻励起状態 (1 空孔束縛状態 1h1e 状態) としての CTTS 準位から共鳴光電子放出後の 2 空孔束縛状態 (2h1e 状態) としての CTTS 準位に遷移する際の共鳴光電子放出過程 (右図(b)の spectator Auger) を食塩水に対して測定した。内殻に局在した 1 空孔 (1h) に束縛された CTTS 準位にある電子 (1e) が、突然、価電子 2 空孔 (2h) 状態の場で溶質イオンに強く (2h1e) 束縛されるようになる変化を観測することに成功した。

### [メタノール水溶液の内殻励起変化]

メタノールの気体と液体の炭素内殻領域の軟 X 線吸収スペクトルを右に示した。また、メタノール水溶液の軟 X 線吸収スペクトルで水モル比依存性

( $\text{CH}_3\text{OH}$ )<sub>x</sub> ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1-x</sub> を観測した。水の割合が 2 割程度まではメタノールのスペクトルは変化せず、2 割を超えたあたりから、わずかに異なったスペクトル成分がモル比に比例して出現してくることが等吸収点の存在からわかった。バルク水は三次元水素結合ネットワーク構造を持ち、バルクメタノールは一次元 (鎖状) あるいは二次元 (環状) ネットワーク構造を持つ。出現した新しいスペクトル成分は水の三次元ネットワークに取り込まれたメタノール分子のスペクトルに対応するのではないかと考えている。

