

尿素分子の真空紫外光電子分光 VUV photoelectron spectroscopy of urea molecules

星野 正光^{1,*}, 長弘 陽¹, 藤田 泰生¹, 宮崎 康典², 足立 純一³

¹ 上智大学理工学部,

〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1

² 日本原子力研究開発機構 大洗研究所 戦略推進部 酸化燃料サイクルグループ

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

³ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Masamitsu HOSHINO^{1,*}, Minami NAGAIHIRO¹, Taiki FUJITA¹, Yasunori MIYAZAKI²
and Junichi ADACHI³

¹ Faculty of Science and Technology, Sophia University,
7-1 Kioicho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan

² Japan Atomic Energy Agency,
4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1194, Japan

³ Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,
High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

近年の光学技術応用の進歩により、慢性腎不全患者に対する透析治療中に透析排液中の尿素濃度を連続的に測定し、リアルタイムでの透析治療効率の評価が可能となってきた。この透析排液モニターでは、分光光度法の原理を利用し、波長 280 nm (4.43 eV) 帯の UV を照射、吸光度を測定することで、透析排液中の溶質濃度変化をモニタリングできる[1]。透析排液には血液中より除去された尿素に加え、いくつかの尿毒症性物質も含まれており、透析排液中の溶質濃度の変化は、時間と濃度の指数関数で表される。しかしながら、波長 280 nm から 320 nm 領域における尿素の UV スペクトル強度は極めて小さいことから、同じ尿毒症性の窒素化合物であるクレアチニンや尿酸のモニターが行われている。

一方で、280 nm 以下の真空紫外波長領域に対しては比較的大きな吸収断面積や光電子スペクトルを示す先行研究の報告例もあり、より広範囲な入射光エネルギーにおける電子状態に関する包括的な分光研究もまた必要不可欠である。さらに、尿素をはじめとする生体分子の電子状態に関する基礎データは、高エネルギー電離放射線の人体照射における細胞損傷などの基礎情報も与えることから近年注目されており、様々な観点から重要な意味合いを持つ。

これまで真空紫外領域における尿素分子の電子状態に関する先行研究は、離散準位間の遷移に対応する光吸収実験[2]と連続状態への電子状態を反映した光電子分光[3, 4]などいくつか報告されている。後者の光電子分光実験については、波長 587.6 nm の He

ランプを用い、半経験的量子化学計算の一つである CNDO との比較から光電子スペクトルと尿素のイオン化状態に関する帰属も行われている。

そこで本研究では、KEK-PF におけるシンクロトン放射光からの真空紫外光(VUV)と高分解能電子分光装置 SCIENTAR4000 を組み合わせ、上智大学で新たに開発した固体試料加熱ノズルを用いることで固体粉末試料である尿素を加熱気化し、気相中での高分解能光電子スペクトルを測定、さらに精密な *ab initio* 計算と比較を行なうことで孤立系の尿素分子の電子状態に関する詳細な情報を得ることを目的とした。ここで、放射光を利用する大きな利点としては、先行研究で主に使用されてきた He 共鳴線に比べ、光電子スペクトルの入射光エネルギー依存性や偏光依存性を得ることができる点である。

2 実験

実験はフォトンファクトリーBL-20A において光エネルギー19 – 40 eV の範囲で行われた。光電子スペクトルの測定には、偏光面に対して水平に設置された高分解能電子分光装置 SCIENTA R4000 (Scienta Omicron 社) を用いた。測定における全エネルギー分解能の確認や入射光、及び電子分光器の運動エネルギーの較正には、Ar 原子の $3s^2 3p^6 \ ^1S_0 \rightarrow 3s 3p^6 \ ^1P_1$ 共鳴線[5]、および $^2P_{3/2}$ と $^2P_{1/2}$ 光電子[6]を用いた。

気相尿素分子の生成には、上智大学で新たに開発した抵抗加熱法による固体試料加熱ノズル (図1) を用いた。

図1に示したように、固体試料の加熱にはフレキシブルヒーターを密に巻き付けたステンレス製の試

料セルに固体粉末の尿素を導入し通電，加熱する抵抗加熱法を採用した。試料セル内には試料に加えて石英ウールが封入されており均一な熱平衡状態を形成するよう工夫を施してある。試料セルの温度は，ヒーターの先端に取り付けられた熱電対で常時モニターされる。さらに，試料セルの下方からは 1/8 インチステンレスパイプで Ar をキャリアガスとして導入することができ，Ar の光電子スペクトルを同時に測定することで，光電子の運動エネルギー較正が可能となり，尿素分子のイオン化閾値を正確に決定できる。



図 1：新たに上智大学で開発された加熱ノズル

また，今回新たに測定された尿素分子の光電子スペクトルと比較するため，Gaussian09 を用いた SAC-CI general-R 法[7,8]による孤立尿素分子の垂直イオン化エネルギーの計算も合わせて行なった。計算レベルは，SAC-CI/D95++(3df,3pd)//SAC/D95++(3df,3pd), level three を適用した。

3 結果および考察

図 2 に，温度 80°C，入射光エネルギー 23.26 eV において測定された尿素分子の光電子スペクトルと本 ab initio 計算の結果との比較を示した。図 2 の光電子スペクトルは，加熱セルの温度 80°C で測定されたスペクトルから室温のスペクトルを差し引いてある。

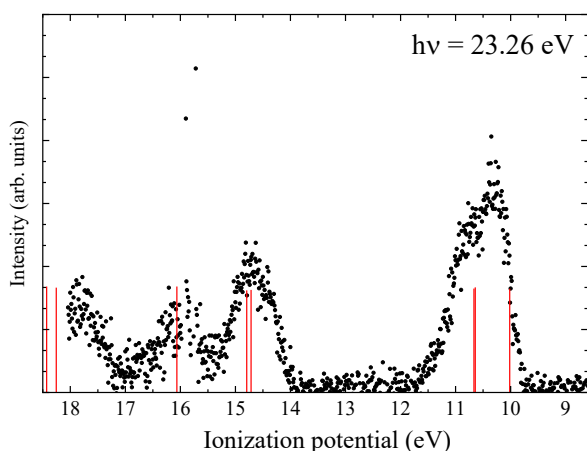


図 2: 入射光エネルギー 23.26 eV における光電子スペクトル (黒丸) と Gaussian09 により計算された尿素の垂直イオン化エネルギー (赤線) の比較

得られた光電子スペクトルに観測される 4 個のピーク構造は，先行研究の He 共鳴線を用いた波長 587.6 nm (21.22 eV) の結果[3,4]を非常によく再現した。このことから，本研究で新たに開発した試料加熱セルの正常な動作を確認できた。

図 2 より，イオン化エネルギー 10.5 eV 近傍に観測された幅広いピーク構造は，先行研究の半経験的 CNDO 計算において，アミノ基の π 軌道 (10.15 eV と 10.8 eV)，およびカルボニル基の酸素からの非結合軌道 (10.5 eV) に由来する光電子であると帰属される。また，15 eV 近傍に観測された第 2 の構造については，非局在化したカルボニル基の π 軌道 (14.5 eV と 15.9 eV) に由来すると帰属されている。本研究で行なった Gaussian09 を用いた SAC-CI general-R 法による精密な ab initio 計算においてもまた同様の帰属がなされ，先行研究の結果を確認できた。また新たに尿素分子の価電子軌道に関する詳細な情報を得ることも成功した。今後は，放射光を利用する利点を生かし，入射光エネルギー依存性や偏光依存性などを測定することで，これまで得られなかった尿素に関する新たな基礎データを測定する予定である。

4 まとめ

今回，KEK-PF の BL-20A における真空紫外光と新たに開発した抵抗加熱による試料加熱セル，および高分解能電子分光装置 SCIENTAR4000 を組み合わせ，気相尿素分子の高分解能光電子スペクトルの測定に成功した。今回得られた光電子スペクトルが He 共鳴線を用いた先行研究の結果をよく再現したことから，試料加熱セルの動作を確認することができた。また，Gaussian09 を用いた SAC-CI general-R 法により精密な ab initio 計算による孤立尿素分子の垂直イオン化エネルギーと測定結果との比較も合わせて行い，さらに先行研究にはなかった価電子軌道に関する詳細な情報を得ることも成功した。今後は他の固体粉末状の生体分子や化学物質試料へ拡張したさらなる測定も進めていく。

参考文献

- [1] 島本佳昌ら，生体医工学 55, 252 (2017).
- [2] B. F. Campbell and L. B. Clark, J. Am. Chem. Soc. 111, 8131 (1989).
- [3] J. L. Meeks et al., J. Am. Chem. Soc. 97, 3905 (1975).
- [4] D. Dougherty et al., J. Am. Chem. Soc. 98, 3815 (1976).
- [5] R. P. Madden D. L. Ederer, and K. Codling, Phys. Rev. 177, 136 (1969).
- [6] https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html (2024/2/28)
- [7] H. Nakatsuji, Chemical Physics Letters 177, 331-337 (1991).
- [8] H. H. Corzo, J. M. Krosser, A. Galano, and J. V. Ortiz, Theor. Chem. Acc. 135, 236 (2016).

* masami-h@sophia.ac.jp