

# 水分子およびアルゴンクラスターの軟X線光イオン化解離の ダイナミクス研究とそのCO-VISへの応用

## Study on photodissociation dynamics of water molecules and Ar clusters and its application for CO-VIS projects

下條竜夫  
Tatsuo Gejo

Univ. of Hyogo, Kouto, Kamigori-cho, Hyogo 678-1298, Japan.

\*e-mail: gejo@sci.u-hyogo.ac.jp

我々はJASRIの為則研究員、原研のハリーズ研究員、上智大の東教授らと共同で「水の軟X線光解離ダイナミクスの研究」および「アルゴンクラスターから生成するケイ光の時間分解測定」の研究をおこなっている。

今回はこの2つの研究の現状及び、現在計画している超音波霧化技術による巨大クラスター生成技術の開発について紹介し、併せて、これらのCO-VISへの応用の可能性について議論する。

### 1. 水分子の軟X線光解離ダイナミクスの研究

軟X線の光を分子に照射すると、内殻軌道の電子が励起され、内殻正孔状態が形成される。このエネルギー緩和過程として、オージェ崩壊やケイ光放出などがある。以前我々は、SPring-8での実験において、水分子の酸素1sのイオン化しきい値付近のエネルギーの光励起において、中性励起した水素原子が生成されていることを発見した。

しきい付近では、電子自体もかなり遅い速度で放出されるため、この現象は、核（水素原子）と電子の共同現象としてもおもしろいものである。

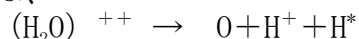
そこで、中性励起した水素原子の生成過程を明らかにすることを目的として、中性高励起水素の飛行時間測定、水素から放出されるLyman- $\alpha$ 光の収量スペクトル、およびその時間分解スペクトルの測定を行った。

実験は大型放射光施設SPring-8のBL27SU c-branchで行った。実験装置は飛行時間型質量分析器を用いた。ノズルから噴出した気相の水分子に軟X線を照射して酸素1s電子を内殻励起し、その後、生成したイオンおよび中性水素原子

を選別して検出して、光照射とイオン・原子の検出時間の差を飛行時間(TOF)スペクトルとして測定した。また、放出されるケイ光を121.6 nmのフィルターを通してMCPを用いて同時に観測し、Lyman- $\alpha$ 光を測定した。さらに、放射光の偏光方向に対して平行に、対向した2つの検出器を設置し、イオンと中性励起した水素原子を2つのMCPで同時に検出することによって、コインシデンススペクトルを測定した。

その結果、水素イオンと中性励起した水素原子の飛行時間スペクトルの比較から、両者は同一の起源である、つまり、水素イオンが解離する際に、内殻励起によりリユードベリ軌道へ励起された電子を捕獲し、中性高励起状態を生成すると考えられることが、わかった。

また、中性励起した水素原子が生成される際に同時に生成するイオン種を明らかにするために、中性励起した水素原子をスタート信号、イオン種をストップ信号とする、中性水素原子-イオン-コインシデンススペクトルの測定を行った。その結果、スペクトルには3つのピークが見られた。このことから、中性励起した水素原子の飛行時間スペクトルにおいて観測される2つのピークのうち、一方は、



という過程を経て生成したものだと考えられる。

## 2. アルゴンクラスターから生成するケイ光の時間分解測定

一般に、軟X線で励起した場合、オージェ過程が早いために、ケイ光寿命は主にこのオージェ過程の崩壊速度が支配的であると考えられてきた。我々は、アルゴンクラスターを試料として実験することにより、クラスターの崩壊過程においては、原子間クーロン相互作用などにより、比較的寿命の長いケイ光成分が存在することを以前発見した。

今回は、ケイ光とイオンの飛行時間を同時測定し、時間分解ケイ光イオンコインシデンススペクトルの測定を行った。ケイ光信号をスタート信号、バンチ信号とイオン検出信号をストップ信号としてコインシデンス（同期）スペクトル測定を行うことにより、どのケイ光寿命成分からどのようなイオンが生成しているかの測定が可能となる。

時間分解ケイ光には、ピーク付近の寿命の短い成分と、寿命の長い成分の2つの成分が見られることがわかった。実際に2つの exponential 関数によるフィッティングにより、長い方の寿命を計算してみると、 $\text{Ar}^{2+}$ が生成するとき観測されるケイ光の長寿命成分の寿命が 21 ns、また  $\text{Ar}^{3+}$ が生成するときの寿命が 8.5 ns であることがわかった。また別の測定により、ケイ光は主に  $\text{Ar}^{2+}$ と多くコインシデンスすることがわかっており、クラスターから生成する長寿命のケイ光は特に  $\text{Ar}^{2+}$ を同時に生成する崩壊過程であると考えられる。

これらから、前回の実験結果を考慮合わせ、アルゴンクラスター内でおきているケイ光放出する崩壊過程は、1) Arの内殻励起およびその内殻励起された原子がオージェ崩壊をへて2価イオン化となる、2) イオン化された Ar の2価イオンが励起状態にあり、まわりの中性原子とクーロン相互作用を行う、3) 中性原子が励起状態に励起され解離する。その後ケイ光を放出する、という主に3つの過程でおこっていると予想される。

## 3. 超音波霧化技術による巨大クラスター生成技術の開発

従来からタンパク質や溶液をそのままの状態真空槽に直接浮遊させる方法が、いろいろ考えられてきた。タンパク質は熱的に変性してしまうので、気化することができない。また一般に、溶液は真空中ですぐに蒸発してしまうため、真空中で溶液状態を実現するのはむずかしいからである。しかし、現在用いられている真空チャンバーに直接噴霧する方法（エレクトロスプレー法、液体ビーム法）は、どちらも大きな差動排気装置が必要であり、これを利用できる研究室、研究施設は限られている。

そこで現在、超音波噴霧装置を利用した新しいノズルの開発を行っている。ある種の超音波により溶液は噴霧状になることが知られている。この噴霧の大きさはきわめて小さく、サブマイクロメートルオーダーである。また、溶媒に含まれたタンパク質は、そのまま溶媒に包まれた状態で噴霧となる（注：内包することはローダミン640で確認している）。そして、この装置により生成したタンパク質または溶液噴霧を直接真空槽におくりこみ、単独のタンパク質分子、溶媒和タンパク質分子あるいは溶液のクラスターとして生成することができる。

この場合、噴霧量をコントロールできるため、大きな真空装置を必要としない。また、放射光施設で簡便に利用することが可能であり、それにより選択的に特定分子をイオン化できるという利点がある。例えば水分子に囲まれたアミノ酸（窒素を含む）は、400eV付近の光（窒素のK edge領域）では、水よりもはるかに光吸収かつイオン化されやすい。このことは、溶媒が付着したタンパク質でも光電子スペクトルが測定可能であり、光電子分光には最適であるということの意味する。