

先端追跡

[R-135] 二次元赤外分光法 (2D-IR)

近年、時間分解FT-IR分光器の開発と相まって、赤外分光による分子の動的挙動の研究が始まっており、その際、得られる複雑なスペクトルをいかに解釈するかが問題になっている。

2D-IRは、このための一つの解析手法である。試料に、外部から電氣的、磁氣的、化学的あるいは機械的刺激を加え、時間分解赤外スペクトルを測定し、このとき得られるスペクトルのそれぞれのバンドの間の相関を調べる^{1,2)}。このことにより、重なり合っているピークの分離、スペクトルの分解の向上、通常のスペクトルでは埋もれて見えない分子間あるいは分子内の相互作用を明らかにできる可能性を与えている。

今まで、アタクチックポリスチレンの機械的変形に対する機能原子団の変形挙動³⁾、液晶の再配列の動力学的研究⁴⁾などに適用されている。現在のところ、分解して得られたバンドの帰属をすべて明らかにできていないけれども、機能原子団の動きをより詳しく明らかにしている。

また、電極/溶液界面の現象に適用し、電極反応のメカニズムを論ずる試みがなされている。測定された時間分解赤外分光スペクトルには、反応物、中間体および反応生成物のシグナルがほぼ同時に現れるため、多くの場合その解釈は複雑となる。大澤らは、時間分解赤外分光法で得られたスペクトルを2D-IRで解析し、電極上でのマレイン酸^{5(a))}、硫酸アニオンおよび水^{5(b))}などのmsオーダーの挙動を明らかにしている。さらに、この手法により、反応経路の追跡、分子の配向や構造変化を解析できる可能性がある。

文 献

- 1) I. Noda: J. Am. Chem. Soc. **111**, 8116 (1989).
- 2) I. Noda: Appl. Spec. **44**, 550 (1990).
- 3) (a) 日比野裕一, 安宅憲一, W. Purwanto, 大澤雅俊: 電気化学会第63回大会講演要旨集, p. 286 (1996); (b) 安宅憲一, 大澤雅俊: 電気化学秋季大会講演要旨集, p. 118 (1996).

(北大理工 佐々木健)

[R-136] 軟X線発光分光法

軟X線発光分光法では、放射光を励起源として注目している元素の内殻準位を励起し、この内殻正孔と励起された電子もしくは価電子が結合するときに発生する光のスペクトルを観測する¹⁾。光の放射には選択則があり、内殻正孔の軌道の対称性から、消滅に関与する価電子の軌道が特定され、各元素の部分状態密度に関する情報が得られる。また帯電等の影響を受けず金属から絶縁体までの多くの物質の測定が可能であり、光の侵入深度が大きいことにより界面の情報を捕らえることもできる。

最近、軟X線発光分光法を表面の研究に用いた報告がなされている²⁻⁴⁾。CuやNiなどの基盤表面上への酸素の吸着を調べる研究では、表面感度を高めるために放射光を表面すれすれ(2~5°)に入射し、O1sを励起した発光を調べることで吸着分子であるO2p部分状態密度を得ている。また、発光の角度依存性から分子の吸着方向についての知見を得る試みもなされている⁵⁾。

CO分子をNi表面に吸着させ、表面に垂直方向、水平方向に放射される酸素の発光を捕らえる。双極子遷移により放射される光を観測しているために、CO分子のO2p軌道の空間的な対称性が発光の電場ベクトルの方向を決定する。CO分子の場合、O π 軌道に相当するエネルギーの発光は水平方向の放射では極端に弱く観測され垂直方向で強く観測される。発光スペクトルにおける各軌道成分の発光強度の方向依存性を精密に観測することで分子の吸着形状を議論できるようになる。この目的のためにスウェーデンのMaxLabでは、発光分光装置と光電子分光装置が放射光の光軸のまわりで回転できる大型の装置の建設が行われており、これにより放射光の偏光を含めた形での発光スペクトルの角度分布依存性を議論することができるようになる。

文 献

- 1) J. Nordgren, G. Bray, S. Cramm, R. Nyholm, J.-E. Rubensson and N. Wassdahl: Rev. Instrum. **60**, 1690 (1989).
- 2) N. Wassgahl, A. Nilsson, T. Wiell, H. Tillborg, L.-C. Duda, J. H. Guo, N. Mårtensson and J. Nordgren: Phys. Rev. Lett. **69**, 812 (1992).
- 3) A. Nilsson, P. Bennich, T. Wiell, N. Wassdahl, N. Mårtensson, J. Nordgren, O. Björneholm and J. Stohr: Phys. Rev. B **51**, 10244 (1995).
- 4) E. Johansson, P. Skytt, J.-O. Carlsson, N. Wassdahl and J. Nordgren: J. Appl. Phys. **79**, 7248 (1996).

(広大 生天目博文)