

アルゴン・アセトンヘテロクラスターにおける、
アセトン分子の内殻励起緩和過程の観測(JASRI/SPring-8¹、広島大・院理²、分子研³、兵庫県立大・理⁴)○為則 雄祐¹、岡田 和正^{2,3}、田林 清彦²、下條 竜夫⁴、本間 健二⁴

[序] 「サイト選択的解離」あるいは「分子メス」と呼ばれる現象は、内殻電子の局在性が引き起こす特異な解離過程として基礎科学的な観点から注目を集めるとともに、軟X線を利用して化学結合を自在に切断する新しい原子分子操作技術としての可能性についても、近年盛んに研究が行われている [1]。これまでの報告によると、顕著なサイト選択性は気相分子よりもむしろ表面吸着系において観測されている。気相孤立分子系においては、余剰エネルギーの移動先が分子内に限られているため、エネルギーの分子内再配分による統計的な反応が優先的に進行することで、サイト選択性が隠されてしまう。一方で表面吸着系の場合には、隣接分子や基盤原子との相互作用を通じて余剰エネルギーが励起分子外へと散逸するため、エネルギーの再配分による統計的な解離過程が抑制され、サイト選択性が顕著に現れるためであると解釈されている[1]。この事実は、分子メスとしての内殻励起光解離反応をより効率的に進行させるためには、余剰エネルギーを分散させる「バッファ」の役割の解明が鍵となることを示唆している。本研究では、内殻励起により生じる余剰エネルギーを吸収させるバッファとして、気相孤立分子系と表面吸着系の間領域に相当するナノクラスターに着目した。サイズあるいは構成原子種を容易に制御可能な気相ナノクラスターを反応場として利用することで、内殻励起後のイオン化解離過程にどのような変化が現れるか、実験を行った[2]。

[実験] 測定は SPring-8/BL27SUにて行った[3]。まず、液体窒素により 150K まで冷却されたノズル(ピンホール径: 50ミクロン、背圧: 1.5 気圧)を通して真空中にアルゴンガスを放出することによりアルゴンクラスターを生成した。アルゴンクラスターを生成する冷却ノズルから 5 mm 下流側において、アセトンガスを 1/16 インチのノズルを通して導入し、アルゴンクラスターと衝突させることでヘテロクラスターを生成した。ヘテロクラスターを含むクラスタービームはスキマーにより中心部を切り出したのち放射光を照射してイオン化し、生成したフラグメントイオンを飛行時間型質量分析器により質量分析して検出した。酸素K殻吸収端ならびにアルゴンL吸収端において、励起エネルギーを変化させながら解離生成物を観測し、各生成物収量の励起エネルギー依存性の測定を行った。

[結果および考察] 図 1 に、アルゴンのL吸収端で測定した部分イオン収量スペクトル(PIY: Partial Ion Yield)を示す。PIYスペクトルは、励起エネルギーを掃引しながら飛行時間質量スペクトルを測定し、各スペクトルで観測されたピーク面積を積分することで測定した。スペクトルの最上段には、全イオン収量スペクトル(TIY: Total Ion Yield)を合わせて示した。 Ar^{2+} と Ar_n^+ のPIYスペクトルは形状が大きく異なっている。 Ar^{2+} のPIYスペクトルはAr原子のスペクトルと良く一致しており、これらはクラスターを形成していないモノマー由来であると考えられる[4]。各ピークの帰属は図1中に示した。また、アセトン由来フラグメントは Ar_n^+ のPIYスペクトルと形状が良く一致している。この結果は、大部分のアセトン由来フラグメントは、 Ar_n サイトの励起に起因して生成していることを示唆している。

図2に、酸素K吸収端で測定した、PIYならびにTIYスペクトルを示す。TIY スペクトルは、アルゴンの L 吸収端励起に起因した非常に高いベースレベルを示し、さらに高いベースレベルの上に幾つかの共鳴ピークが観測された。531.4 eV に現れるピークは、アセトン分子の吸収スペクトル[5]との比較から、 $1s \rightarrow \pi^*$ (C=O)共鳴励起であると帰属した。また、545 eV 付近の幅広いピークは σ^* 軌道への励起であると帰属した。

アセトン由来フラグメントのPIYスペクトルにおいては、 $C_nH_m^+$ や CH_3CO^+ といったフラグメントのPIYスペクトルは顕著な共鳴構造を示さず、 O^+ の収量が $1s \rightarrow \pi^*$ (C=O)共鳴励起エネルギーで選択的に増加するという結果が得られた。孤立したアセトン分子を励起した場合には、すべてのフラグメントがTIYスペクトルと類似したプロファイルを示すことが報告されており[6]、選択的に O^+ が増加するという結果は、気相孤立系におけるアセトン分子の解離パターンとは大きく異なっている。

この違いは、気相孤立系においては統計的な解離過程が支配的なためにすべてのフラグメントイオンがTIYと類似したスペクトル形状を示すのに対して、ヘテロクラスターでは内殻正孔の緩和過程において余剰エネルギーや電荷が基盤となるアルゴンクラスター側に散逸するために統計的な解離が抑制されていることを示唆している。その結果、主要なオージェ遷移であるスペクテータ型共鳴オージェ過程を経由した二正孔一電子状態において、C=O 反結合性の性質が強調されることで、 O^+ の選択的放出が起こっているものと考えられる。

[参考文献]

- [1] S. Wada, H. Kizaki, Y. Matsumoto, R. Sumii, K. Tanaka, J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) S1629.
- [2] Y. Tamenori et al., Chem. Phys. Lett. (accepted)
- [3] H. Ohashi, et al., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 467–468 (2001) 533.
- [4] M. Kato et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 160 (2007) 39.
- [5] K.C. Prince, R. Richter, M. de Simone, M. Alagia, M. Coreno, J. Phys. Chem. A107 (2003) 1955.
- [6] I.H. Suzuki, N. Saito, Chem. Phys. 253 (2000) 351.

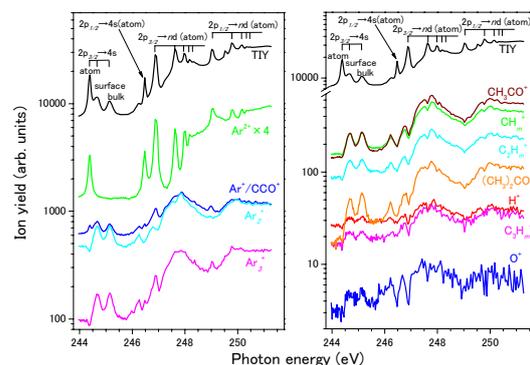


図 1、アルゴンのL₂₃ 殻吸収端におけるアルゴン・アセトンヘテロクラスターの全イオン収量スペクトル、ならびに主なフラグメントイオンの部分イオン収量スペクトル

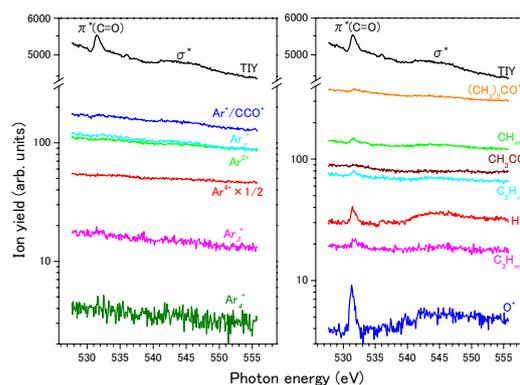


図 2、酸素のK殻吸収端におけるアルゴン・アセトンヘテロクラスターの全イオン収量スペクトル、ならびに主なフラグメントイオンの部分イオン収量スペクトル