

アンモニアクラスターの電子状態と内殻励起光吸収過程

(¹広島大院理・²広島大 HSRC)山中剛志 ¹、高橋修 ¹、吉田啓晃 ^{1,2}、田林清彦 ^{1,2}

【序】内殻電子は化学結合にほとんど関与しないが、その束縛エネルギーは原子の種類や周囲の化学的環境によって変化する。強い水素結合によって形成される分子クラスターでは、分子内だけでなく分子間相互作用といった外部環境にも大きく影響を受けて内殻電子の束縛エネルギーが変化することが明らかになっている[1,2]。

アンモニア分子は、N 原子上の孤立電子対を用いて N - H...N の比較的強い水素結合相互作用をするため、分子クラスターを形成すると電子状態が影響を受け、内殻励起光吸収過程に変化が生じると考えられる。本研究では、アンモニアクラスターの N1s 内殻励起スペクトルを測定し、量子化学シミュレーションを用いて電子状態と内殻励起光吸収過程の変化を考察した。

【実験と理論計算】実験は広島大学放射光科学研究センター内、HiSOR の気相軟 X 線光化学用ビームライン BL-6 で行った。クラスター光化学反応装置 (CBPRSA) を用い、10% NH₃/He 混合気体を背圧 1.5 atm で口径 50 μm のノズルから超音速自由噴出させることで “cluster beam” を生成した。一方、“effusive beam” には純 NH₃ 気体を用い、背圧 0.11 atm で 200 μm のノズルを通して導入した。フラグメントイオンの検出には Linear-TOF によるフラグメント質量分析計を用い、飛行時間型 (TOF) 質量スペクトル、全イオン収量 (TIY) スペクトル、部分イオン収量 (PIY) スペクトルの測定を行った[3]。また、電子状態に関する詳細な情報を得るため、Gaussian03 を用いて MP2/aug-cc-pVTZ のレベルでアンモニアクラスターの安定構造を探索し、得られた構造を用いて、密度汎関数法コード StoBe-deMon により励起スペクトルのシミュレーションを行った。

【結果と考察】図 1 は “cluster beam” の条件で測定した PIY スペクトルである。単量体分子を主な由来とするフラグメントイオン (N⁺、NH⁺、NH₂⁺、etc) と、クラスターを主な由来とするフラグメントイオン (NH₃⁺、NH₄⁺、etc) の PIY スペクトルを比較したところ、後者において N1s⁻¹4a₁、N1s⁻¹2e 共鳴励起バンドの FWHM の顕著な増大と、低エネルギー側へのバンドシフトが見られた。クラスターを由来とするフラグメントイオンのスペクトルのみにもこのような変化が見られることから、クラスター形成がスペクトル変化の原因であり、クラスター形成によって電子状態が変化したためであると考えられる。

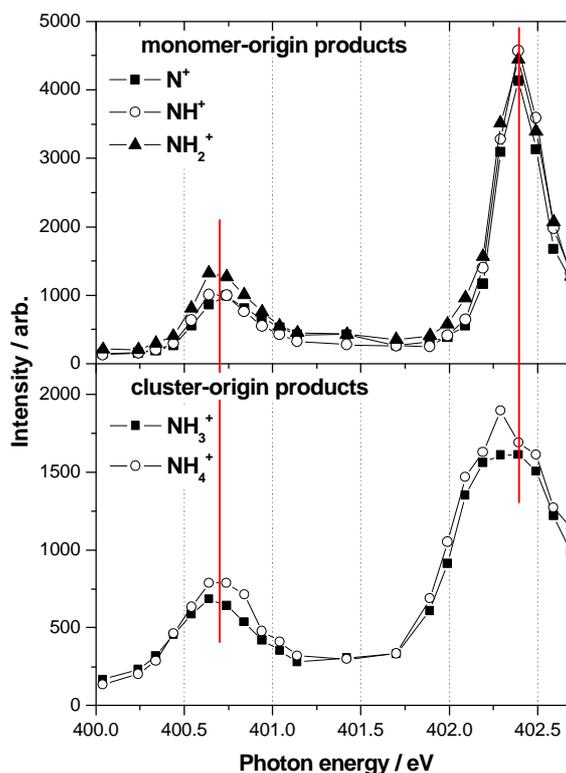


図 1. cluster 条件において測定した PIY スペクトル

アンモニア分子には励起サイトとなる N 原子が 1 種類しか存在しないが、クラスターを形成することで、非等価な N 原子が複数存在するようになる。このため、これらのバンドが分裂し、上記のような変化が生じたと考えられる。StoBe-deMon によるアンモニア分子とアンモニア 2 量体の励起スペクトルのシミュレーションにおいても、これを支持する結果が得られた (図 2)。

アンモニア水素結合 2 量体では、水素アクセプター原子 (N1)、水素ドナー原子 (N2) の 2 種類の N 原子が存在する (図 3)。N1 と N2 のそれぞれについて、クラスター形成に伴う内殻共鳴励起状態及び内殻イオン化状態の全エネルギーの変化を比較すると、水素ドナーとなる N2 を励起サイトとする内殻励起状態は、水素アクセプターとなる N1 を励起サイトとする内殻励起状態よりも大きく安定化しており、これが FWHM の増大と低エネルギー側へのバンドシフトに大きく寄与していることがわかった。

内殻電子軌道は特定の原子に局在しているため、内殻正孔状態では正電荷が励起サイト近傍に局在していると考えられる。図 3 に示すように、アンモニア 2 量体の場合、その構造から、N1 を励起サイトとした場合と比較して、N2 を励起サイトとした場合に生じる静電相互作用による安定化が非常に大きいと考えられる。このことは N2 を励起サイトとしたときの励起エネルギーが顕著に低エネルギー側へシフトする計算結果と一致する。その他、詳細は当日報告する。

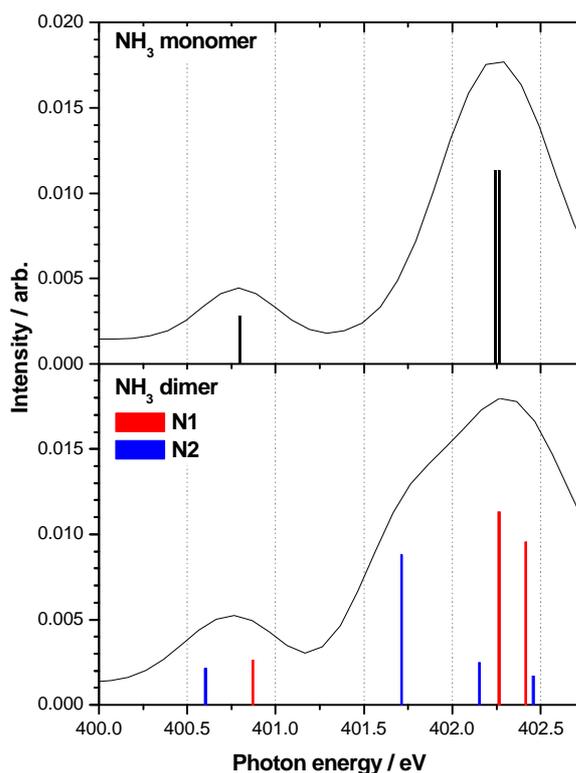


図 2. StoBe-deMon による内殻励起スペクトルのシミュレーション

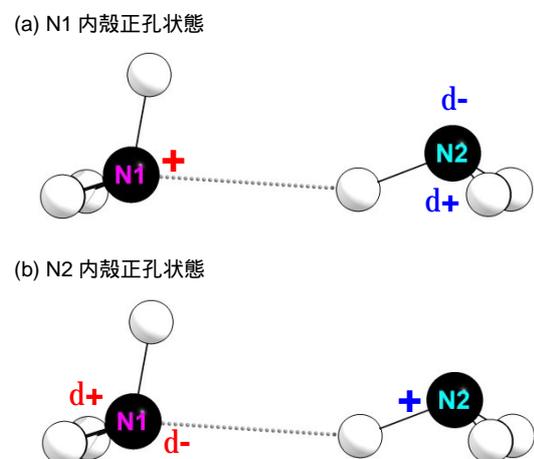


図 3. アンモニア 2 量体の安定構造

References

- [1] O. Takahashi et al., Chem. Phys. Lett. 419, 501 (2006).
- [2] K. Tabayashi, T. Yamanaka et al., Adv. Syn. Rad., vol. 2, in press.
- [3] T. Yamanaka et al., Proc. 12th Hiroshima Int. Symp. Syn. Rad., in press.