

内殻励起クラスター光化学反応装置の開発とその応用研究

(広島大院理・広島大HSRC) O田林清彦、多田修悟、青山淳一、斎藤 昊、
仙波泰徳、吉田啓晃、和田眞一、平谷篤也、田中健一郎

【緒言】

軟X線光は分子内の特定原子を内殻から選択的に励起できることから、サイト選択的光化学反応の制御という観点から興味を持たれ、孤立系や吸着系分子の内殻励起光化学研究が現在盛んである。しかし、クラスター系の内殻励起光化学については歴史が浅く、希ガスや二原子分子のクラスター以外は研究例が数少なく、その光化学研究の発展が待たれている。今回、新たに放射光源を利用するクラスター光化学反応装置を建設し、希ガスを始めとする簡単な多原子分子系クラスターの内殻励起過程をフラグメントイオン飛行時間(TOF)質量分光法で検討した。ここでは、 N_2O クラスターのN(1s)内殻励起でクラスター特有の光化学反応過程について新たな知見が得られたので報告する。

【装置の開発と実験】

クラスターSR光化学反応装置の建設及び内殻励起光化学実験は、広島大学放射光科学研究センターで行った。実験はHiSORの気相軟X線光化学用BL-6を使用した。クラスターSR光化学反応装置は、ビーム源室、作動排気室、散乱主室(640×640×570mm)から成り、それぞれ 3300, 1200, 3300 L/min のターボ分子ポンプにより到達真空度 $\sim 10^{-8}$ Torrで排気可能である。 N_2O クラスターはHeにシードした気体試料を背圧4~9 atmで口径30 μ mのノズルから超音速自由膨張させ生成し、ビーム化した。クラスタービームは散乱主室内で放射光と交差させ、光励起に伴う光電子やフラグメントイオンは電場によりこれらと垂直の検出軸方向に導かれる。この検出軸上にはLinear-TOFシステム(L=300 mm)やPSD(MCP's)検出系が散乱主室上蓋の回転テーブルに取り付けられている[1, 2]。内殻励起後のクラスターや解離イオン種の観測にはLinear-TOFを用い、各種フラグメントイオンの質量分析を行った。全光電子(TEY)、全光イオン(TIY)および質量選別されたイオン種(PIY)の励起スペクトルは"pulse-counting"法で処理した。また、PEPICOの他にPIPICO等の同時計測法も採用した。

【結果と考察】

Nt(1s $\rightarrow\pi^*$)共鳴帯(励起エネルギー401.1 eV)に励起[3]したときの解離イオン・クラスターイオン種のTOF質量スペクトルを"effusive"と"cluster" beamのそれぞれについて図1で比較した。 N_2O クラスターの内殻励起では、 $(N_2O)_n^+$ や $[NO(N_2O)_m]^+$ ($n, m \leq \sim 20$)などのクラスターイオンが生成する他、新たに O_2^+ が出現しまた NO^+ が顕著に成長を見せるなど、クラスターに特有の光化学反応過程がクラスター内で起こっていることが解る。また、原子状の解離イオン(N^{2+} , N^+ , O^+)の相対分布は"effusive"でも"cluster" beamでも大きな変化は見られず、それぞれは"monomer"またはサイズの小さいクラスターからの分解生成物であることを示唆している。

次にこれら解離・クラスターイオンの由来を調べるために、分解イオン間の相関をPIPICO法で測定した。 N_2O クラスターの光解離に特有な変化を見せる分解イオンについて、PIPICOスペクトル(励起photon強度で平均化したもの)を図2に示した。このスペクトルから、分子状の解離イオン(NO^+ , O_2^+ , N_2O^+)は専ら $n=1, 2$ の比較的小さなクラスターイオンと相関し、また $(N_2O)_2^+$ はさらに大きなクラスターイオンとも相関していることが解る。このことは、前者が(表面近傍などの)局所的な部位でのcharge-separation(CS)過程で

生成するのに対して、後者はクラスター全体に広がるCS過程であることが示唆される。上記の原子状解離イオン (N^{2+} , N^+ , O^+) は、主として "monomer" からの分解生成物であることがPIPICOスペクトルでも確かめられた。

このほか、PEPIPICO法を用いこれらの解離反応のダイナミクスについて検討を行った。詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] K.Tabayashi et al., HiSOR Activity Report 1998-1999, HSRC, 49 (2000).
- [2] K.Tabayashi et al., Proc. 4th Hiroshima Intern. Symposium on Synchrotron Radiation, Higashi-Hiroshima, Mar., HSRC, p333 (2000).
- [3] T.LeBrun, M.Lavollee, M.Simon, and P.Morin, J.Chem.Phys. **98**, 2534 (1993).

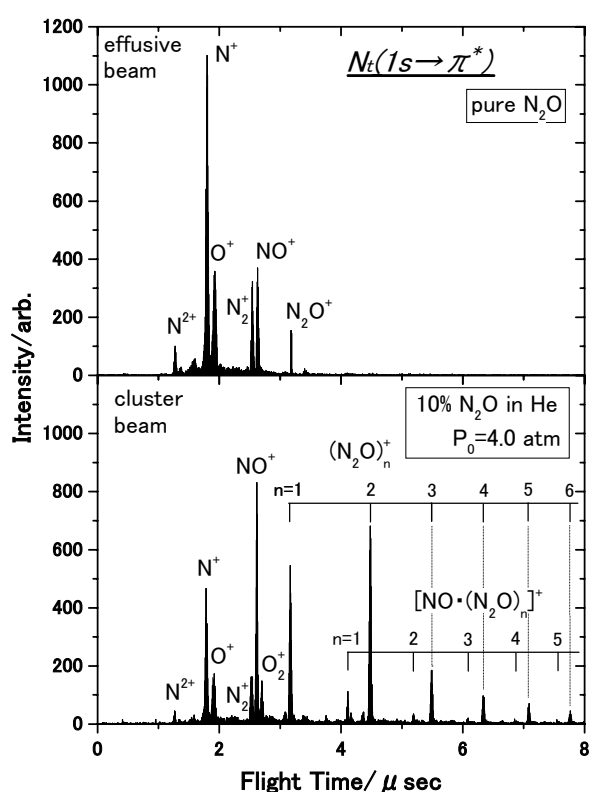


図1. N_2O クラスターのTOF質量スペクトル

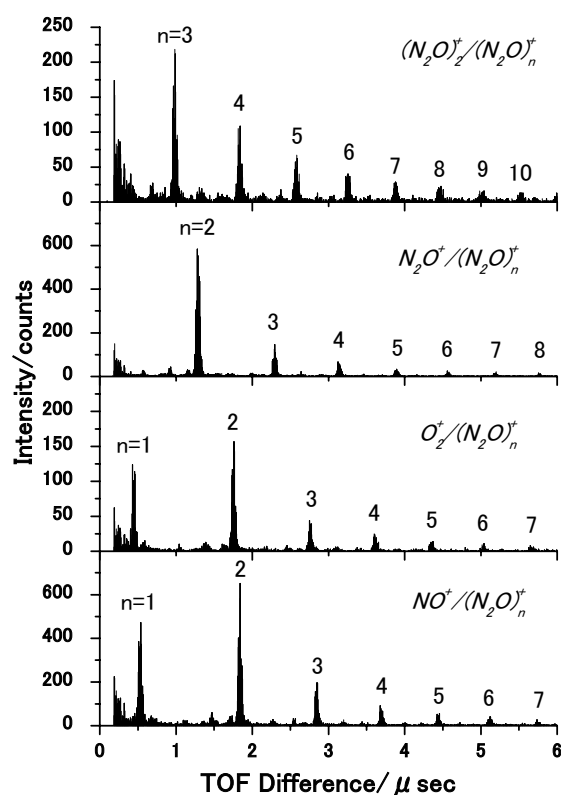


図2. N_2O クラスターのPIPICOスペクトル