

# 1P035 軟X線光励起によるアセトニトリクラスターの光化学反応メカニズム

(広島大院理<sup>1</sup> 広島大 HSRC<sup>2</sup>)原田知恵<sup>1</sup>、多田修悟<sup>1</sup>、青山淳一<sup>1</sup>、田林清彦<sup>1,2</sup>、  
齊藤 昊<sup>1</sup>、吉田啓晃<sup>1,2</sup>、和田眞一<sup>1,2</sup>、平谷篤也<sup>1,2</sup>、田中健一郎<sup>1,2</sup>

## 【緒言】

軟X線光を用いた孤立分子クラスターの内殻励起光化学の研究については、希ガス系や簡単な分子系のクラスターのものが多く、一般の多原子系分子クラスターの光化学反応機構についてはほとんど知られていない。今回、アセトニトリクラスターの窒素 K 殻電子励起により生成する二価クラスターイオン前駆体からの生成物を PEPICO、PIPICO、PEPIPICO の同時計測法を用いて測定し、その光分解反応機構を検討した。分解生成物としてプロトン付加したクラスターのペアが強度高く観測され、これらは比較的サイズの大きい前駆体を経て生成することが解った。プロトン付加クラスターの構造・安定性については ab initio 法による MO 計算でも検討したので併せて報告する。

## 【実験と方法】

軟X線励起によるクラスターの光化学反応実験は、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 BL-6 で行った。クラスター光化学反応装置 (CBPRSA) を用い、 $\text{CH}_3\text{CN}$  蒸気を He でシードした ~2.5% 混合物気体を、室温下で約 4 気圧の背圧で 50  $\mu\text{m}$  のノズルから超音速自由噴出して cluster-beam を生成した。一方、effusive-beam は蒸気圧の  $\text{CH}_3\text{CN}$  を 200  $\mu\text{m}$  のノズルを通して導入した。軟X線光の励起によって得られるフラグメントイオンやクラスターイオンの検出には Linear-TOF によるフラグメント質量分析計を使用した。これらクラスター (分子線) ビーム軸、軟X線光軸、TOF 質量分析器軸は互いに直交した配置になっている。この TOF 質量分解能にも限界があり、高次クラスターイオンの質量分解を容易にするため重水素化アセトニトリ ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) も使用した。全イオン (TIY)、全電子 (TEY) および質量選別されたイオン種の部分イオン (PIY) 励起スペクトルはパルス計数法を用いた。また、PEPICO、PIPICO、PEPIPICO などの同時計数法も採用した。

## 【結果と考察】

$\text{N}(1s-\pi^*)$  共鳴帯 (励起エネルギー 400 eV) に励起したときのフラグメントイオンの TOF スペクトルを effusive-beam と cluster-beam のそれぞれについて図 1 で比較した。Cluster-beam では、親分子より小さい質量のフラグメントは減少し、多くはクラスターイオンが生成することが解る。特に、 $\text{H}^+$  は顕

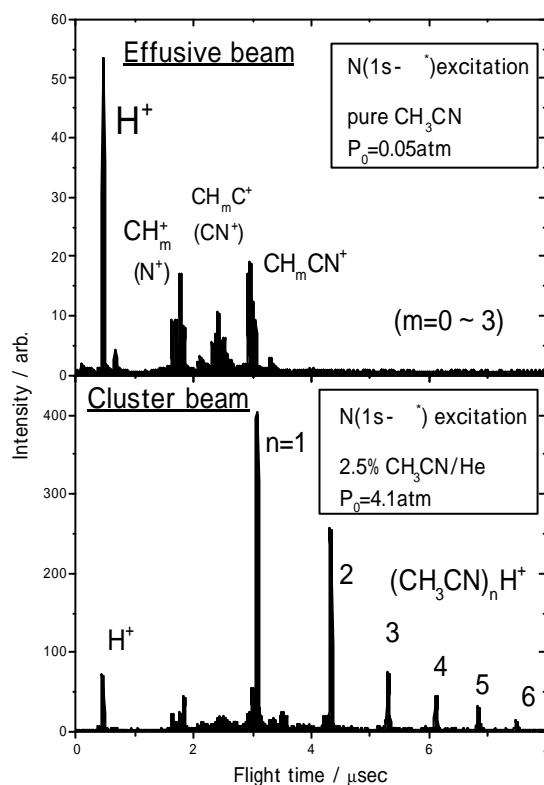


図 1.  $\text{CH}_3\text{CN}$  分子と  $(\text{CH}_3\text{CN})_n$  クラスターの  $\text{N}(1s-\pi^*)$  励起 TOF スペクトル

著に減少し、クラスターイオンとしてはプロトン付加した  $(\text{CH}_3\text{CN})_n\text{H}^+$  がシリーズ ( $n \sim 12$ ) を形成してその主体をなしている。それぞれのピーク強度を調べると  $n=2$  と  $n=3$  に強度ギャップが見られ、これはプロトン付加体の安定性に大きく依存していると考えられる。非経験的量子化学計算 (MP2/cc-pVDZ) によると、プロトン付加体は  $n=1,2$  まで結合を形成し結合エネルギーが大きく、 $n=3$  は水素結合程度の相互作用エネルギーであることで説明がつけられる。従って、反応の動力学的効果だけでなく熱力学的効果もクラスター光分解機構に反映していると言える。

軟 X 線光励起後の Auger 崩壊に続いて生成する二価イオンは、クラスター内での電子緩和およびエネルギー移動を経て最終的にはクーロン解離する。ここでは、二価イオンクラスターからの解離反応機構について検討するため、PIPICO、PEPIPICO 同時計測を行った。いくつかの強度のあるフラグメントイオンに対して PIPICO スペクトルを図 2 に示した。各スペクトル図間の相対強度は励起光強度と計測時間で平均化してある。

(PE)PIPICO 強度としては、主要なものから  $(\text{CH}_3\text{CN})\text{H}^+ / (\text{CH}_3\text{CN})_2\text{H}^+ [100]$ 、 $\text{CH}_3^+ / (\text{CH}_3\text{CN})\text{H}^+ [40.5]$ 、 $(\text{CH}_3\text{CN})\text{H}^+ / (\text{CH}_3\text{CN})_2^+ [26.0]$ 、 $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{H}^+ / (\text{CH}_3\text{CN})_3^+ [18.0]$ 、 $(\text{CH}_3\text{CN})\text{H}^+ / (\text{CH}_3\text{CN})_3^+ [16.9]$ 、 $(\text{CH}_3\text{CN})^+ / (\text{CH}_3\text{CN})_2^+ [14.6]$  … との強度分布となり、プロトン付加体が常に主要な生成物となっている。ここで [\*] の数値は相対的な強度を示す。また、等価なイオン対を生成するチャンネルは測定誤差が大きいため除外した。PIPICO スペクトルからも最も強度のある  $(\text{CH}_3\text{CN})\text{H}^+ / (\text{CH}_3\text{CN})_2\text{H}^+$  はともにプロトン付加体の対であることが解る。これは Auger 崩壊後のクラスターでは電子緩和が局所的であり、プロトン源としてはクラスター内の二価の分子イオンから同時に供給されるものと考えられる。このことは、孤立分子のフラグメントで C-H 結合が複数切断されたものが多いことに対応する。

(PE)PIPICO スペクトルの代表的なチャンネルについて解離機構を解析したところ、その多くが Secondary-decay (二次的失活) 機構で進行しており、質量の大きいクラスターイオン対はサイズの大きいクラスターからの分解生成物であることが示された。個々のチャンネルの PEPIPICO 等高線図とその分解反応機構については当日報告し、議論する。

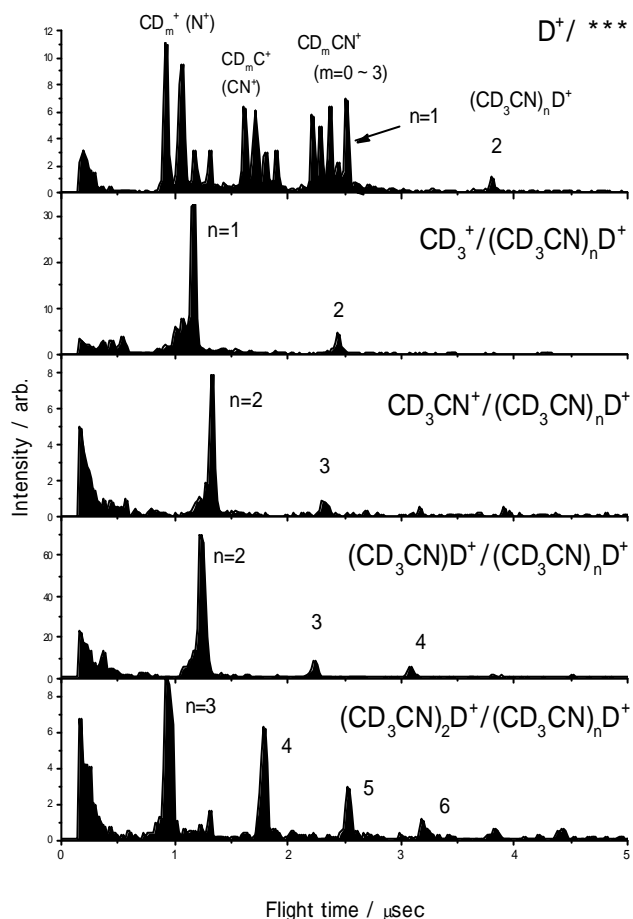


図 2.  $(\text{CH}_3\text{CN})_n$  クラスターの  $\text{N}(1s-\pi^*)$  励起スペクトル