

2P044 アセトンクラスターの内殻励起状態の研究

(兵庫県立大院物質¹、広大院理²、JASRI/SPring8³) 山口拓也¹、下條竜夫¹、
本間健二¹、岡田和正²、田林清彦²、為則雄祐³

【序】

分子内において内殻電子軌道はその原子に局在化していると考えられ、それを直接励起することのできる軟X線光は分子内の特定原子を選択的に励起し、サイト選択的な光化学反応を誘起できる可能性があるため近年活発に研究が行われている。この「サイト選択性」は、気相クラスターに適用された場合、クラスターの構造、特に局所的な電子状態構造に関する情報を与える手段になると考えられる。我々は、放射光を用いた気相分子クラスターの軟X線分光を行っているが、本研究ではアセトンクラスターの酸素K殻吸収端近傍と炭素K殻吸収端近傍の内殻励起吸収スペクトルを測定し、クラスターの電子状態に関する知見を得た。

【実験】

実験はSPring8のBL27SUにおいて行った。実験装置はクラスター生成チャンバーと主チャンバーの二つからなり、それぞれ2000? /sのターボ分子ポンプによって排気している。室温の蒸気圧のアセトンとHeを混合しノズル(20 μ m径：室温)から真空中に噴出することでアセトンクラスターを生成した。クラスタービームを1mmのスキマーで絞り、主チャンバーに導入する。主チャンバーには飛行時間型質量分析器(TOFMS)が設置されており、放射光はそのイオン化領域へ入射させた。クラスタービーム - 放射光 - TOFMSの軸はそれぞれ直交している。光電子光イオン同時計測法により放射光照射によって生じたイオンの飛行時間を計測し、質量スペクトルを得た。炭素K吸収端、酸素K吸収端近傍で全イオン収量スペクトル(TIY)および特定の質量を選別した部分イオン収量スペクトル(PIY)を測定した。

【結果と考察】

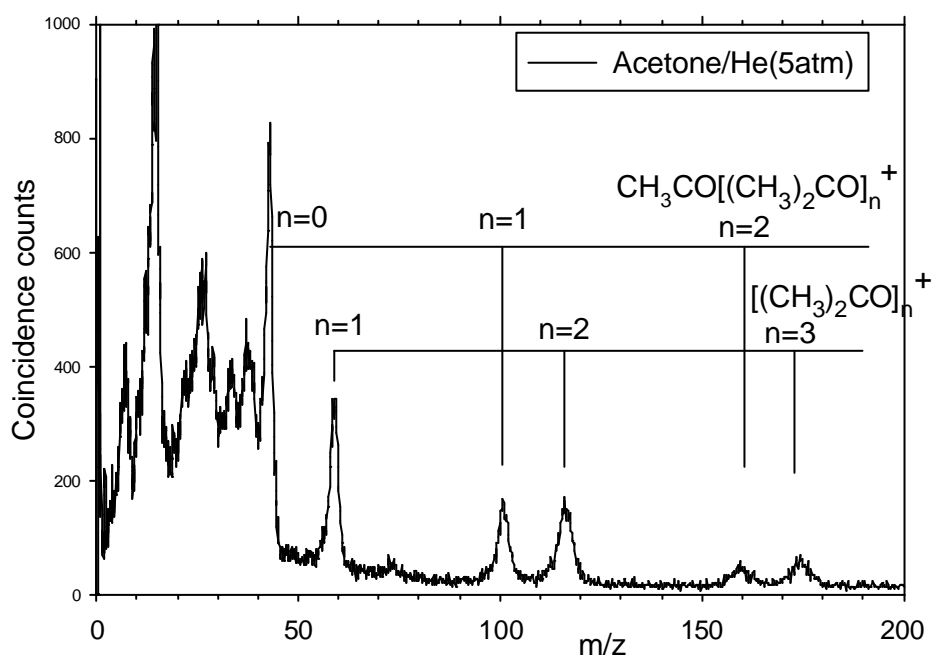


図1、励起エネルギー286.8eV(C1s- π^*)で測定したアセトンクラスターのTOFスペクトル。

励起光のエネルギー286.8eVで観測したTOFスペクトルを図1に示す。アセトン分子から解離して生成したと思われるイオンとともに、アセトンクラスターイオン $((\text{CH}_3)_2\text{CO})_n^+$ と $\text{CH}_3\text{CO}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_n^+$ が観測される。これらのクラスターから生成したと考えられるイオンはHeのノズル圧を上げるにつれて生成量が増加した。クラスターに起因すると思われるイオンはエタノールクラスター(本討論会 1P053)の場合と異なりプロトンは付加していない。

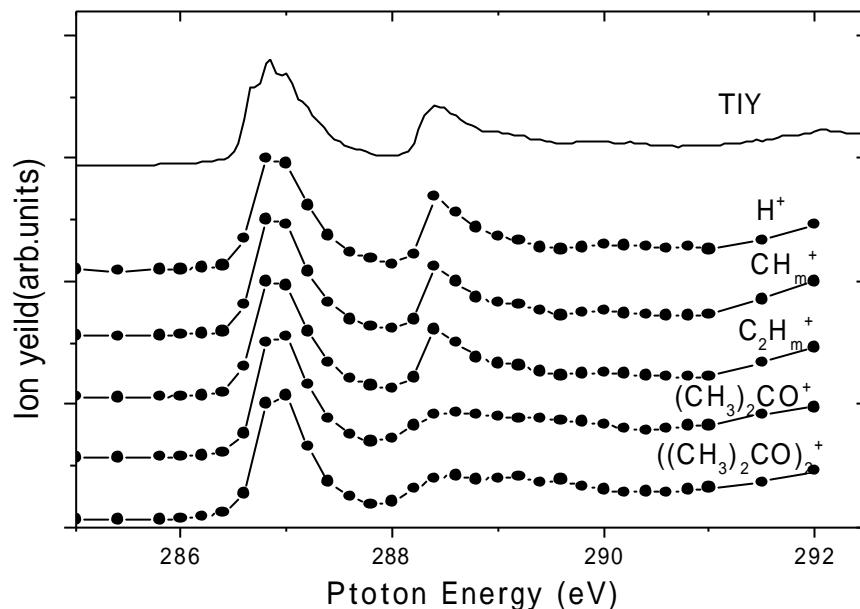


図2、炭素のK吸収端近傍でのアセトンクラスターの全イオン収量(TIY)スペクトルと部分イオン収量(PIY)スペクトル

Heのノズル圧力5気圧で測定した炭素K吸収端近傍における全イオン収量(TIY)スペクトルと H^+ 、 CH_m^+ 、 C_2H_n^+ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+$ 、 $((\text{CH}_3)_2\text{CO})_2^+$ の部分イオン収量(PIY)スペクトルを図2に示す。TIYと H^+ 、 CH_m^+ 、 C_2H_n^+ のPIYスペクトルはほとんど同じ形となっている。これらのイオンはアセトンの分子から解離してきたもので、アセトンビーム中の大部分はアセトン単量体分子であることを示している。一方、アセトンクラスターに起因していると考えられる $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+$ 、 $((\text{CH}_3)_2\text{CO})_2^+$ イオンのPIYスペクトルでは、286.8eVのピークはほとんど変化が見られないが、288.4eVのピークが弱くなっている。このピークはメチル基のRydberg遷移に対応するものであり、このピークの減少はアセトンのカルボニル(C=O)とメチル基の間の弱い水素結合を示唆していると考えられる。

また、酸素K吸収端のTIYおよびPIYにおいてはクラスター生成によるあまり大きな変化は観測されなかった。これは、酸素のK吸収端で大きな変化が観測されたエタノールクラスターの場合と比較してアセトンはアルコールのような水素結合ネットワーク構造を作らないことを示していると考えられる。