

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620016

研究課題名(和文)励起三重項分子の軟X線分光・光化学

研究課題名(英文)Soft X-ray spectroscopy and photochemistry of excited triplet molecules

研究代表者

平谷 篤也(Hiraya, Atsunari)

広島大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40208856

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：軟X線照射によって分子の特定の結合切断が起きることが知られているが、どの結合が切断されるかは分子によって決まっている。一方、紫外線などで励起された分子は反応性が大きく変わる。紫外線照射によって生成した励起三重項分子(長寿命のりん光を発する状態)に軟X線を照射することにより、これまでに知られていない特定結合の切断が促進されることを示した。また、軟X線照射による選択的結合切断の機構に関する知見を深めた。

研究成果の概要(英文)：Though specific bond scission of molecules is known to occur by soft X-ray irradiation, which bond being cut is fixed by molecules. On the other hand, the molecules excited by ultraviolet changes its reactivity. Ever unknown enhancement of specific bond scission by soft X-ray irradiation of excited triplet molecules (long life-time to emit phosphorescence) formed by ultraviolet irradiation. In addition, deeper insight about the mechanism of the selective bond scission by the soft X-radiation was deepened.

研究分野：原子分子物理学

キーワード：軟X線分光 軟X線光科学 励起三重項分子

1. 研究開始当初の背景

価電子領域のレーザー分光学において有用性が示されてきた二重共鳴法を内殻励起分光に適用する取組が国内外で進められてきた。原子についてはレーザー励起原子の真空紫外領域の振動子強度測定を始めとした多くの研究が進められたが、レーザー励起原子の内殻分光の成功には 10 年の年月を要した。分子についての研究は申請者を含む研究グループで開始され、放射光励起で生成する N_2^+ イオンのレーザー誘起蛍光測定として発表された。この他にフランスのグループによる窒素分子に関する報告、生体分子の可視紫外領域の過渡吸収が行なわれている。しかし、価電子励起分子からの内殻励起については価電子励起状態の寿命が短いことなどの実験的困難さから未だに成功例はない。申請者はレーザー多光子イオン化法を用いて、レーザー励起後の項間交差で生成する三重項状態の同定を行ったことから、価電子励起分子の内殻励起に関する研究についても、レーザーで直接生成される励起一重項状態ではなく、項間交差によって生成する長寿命の励起三重項状態を対象とすることを着想した。

2. 研究の目的

価電子励起状態分子から、さらに内殻電子を励起するという実験的研究を、これまでに世界各国で試みられてきたレーザーで直接励起される一重項ではなく、一重項から高効率の項間交差によって生成する長寿命の三重項を内殻励起するという新しい手法で実現し、放射光のみの 1 光子分光では観測できず、これまで多くの有機分子について未知であった三重項の内殻励起状態や全く観測例の無い、図 1 に示した超反結合性状態（結合性軌道空孔、2 個の反結合性軌道電子、内殻正孔を持つ状態）を同定するとともに、これらの状態における反応や価電子と内殻電子の相関に関する知見を得る。また、基底状態の固定された電子配置での観測結果から議論されてきた内殻励起による選択的結合切断の機構について、価電子励起という新たな次元を加えた反応性の変化を元にした解析を進める。

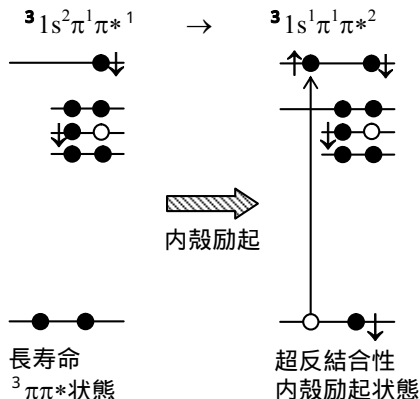


図 1. 励起三重項状態からの内殻励起概念図

3. 研究の方法

実験

価電子励起状態分子からの内殻吸収測定では、価電子励起状態分子の濃度を高めることが重要である。また、価電子励起状態生成に用いるレーザー光と内殻励起に用いる放射光はパルスの周波数、間隔、幅が大きく異なるため、時間的変化を考慮した励起状態分子の高濃度化が必要となる。紫外光の吸収強度が大きい励起一重項は寿命が数 ns と短いため、紫外光励起直後のピーク濃度は高くなるが、放射光による励起効率を加味した実効濃度は極端に低いものとなる。一方、紫外光で直接励起することはできないが、励起一重項からの項間交差によって生成する励起三重項状態は数 ms ~ s の長い寿命を持つため、高い定常濃度を得ることができる。一重項から三重項への項間交差の量子収率が高い有機分子を試料として、紫外レーザーで励起した一重項状態からの項間交差によって励起三重項分子を得る。生成した長寿命の三重項励起分子を単色化した軟 X 線によって内殻励起することによって以下の情報を得る。

1) 軟 X 線吸収強度に比例する生成電子数やイオン数を軟 X 線波長の関数として求め、励起三重項分子の内殻励起スペクトルを得る。励起三重項分子の内殻吸収が基底状態分子の内殻吸収が存在しない領域に現れる場合は、基底状態分子の吸収に妨げられず、励起三重項分子の内殻吸収を敏感に検出することが可能である。基底状態分子と励起三重項分子の内殻吸収が重なるエネルギー領域では、レーザー光の ON と OFF での内殻吸収スペクトルの差から励起三重項分子の内殻励起スペクトルを求める。

2) 軟 X 線吸収の測定法として、全電子収量では測定への妨げとなりうるチャージアップの問題がない軟 X 線全発光収量法を用いる。さらに、軟 X 線発光を分光することによって、励起三重項状態の被占有価電子軌道のエネルギー準位の直接観測と対称性の帰属を試みる。

3) 励起三重項分子からの内殻励起で生成される三重項内殻励起状態からの解離イオンを検出し、放射光 1 光子のみでの解離過程と比較し、内殻励起状態のスピン多重度の違いや中間状態である価電子励起三重項状態での電子状態変化や分子変形による解離過程の違いを検証する。

4) 内殻軌道と結合性価電子軌道にそれぞれ 1 正孔と反結合性軌道に 2 個の電子を持つ $1s^1\pi^1\pi^2$ などの超反結合性内殻励起状態や非結合性軌道(n)に 1 正孔を持つ $1s^1n^1\pi^2$ の解離過程の違いを検証する。

5) $\pi\pi^*$ あるいは $n\pi^*$ という励起三重項状態の性格が異なる分子についての研究を進める。また、価電子励起によって影響を受ける結合が異なる分子については、例えばカルボニル基を含む分子では炭素領域と酸素領域、シアノ基を含む分子では窒素 1s 領域など内殻励起する原子を変えた研究を行う。

II. 理論計算

基底状態分子については多くの報告がある StoBe-deMON による内殻吸収スペクトルと内殻励起状態でのポテンシャルの計算を価電子励起状態分子に拡張する。計算の対象は、三重項からの内殻吸収スペクトル測定実験に必須となる高い項間交差収率を持つことが知られている、キノン類、ベンズアルデヒド類、安息香酸類とする。吸収スペクトルの計算は、励起三重項状態の内殻吸収測定が基底状態の内殻吸収に妨げられずに実施できる分子の探索としても重要な意味を持っている。内殻励起状態ポテンシャルの計算は、基底状態からの内殻励起でのポテンシャルとの違いに着目して行う。また、価電子励起状態や内殻励起先軌道の違いによる価電子・内殻二重励起状態ポテンシャルの変化を探索する。

4. 研究成果

I. 励起三重項分子の軟X線吸収測定

高い項間交差収率を持つことが知られているアントラキノンに金コートシリコン基板に滴下乾燥法で微結晶薄膜とした試料に、液体窒素温度で 380nm の紫外光を照射した状態で内殻励起スペクトルを測定した。基底状態のアントラキノンの酸素 1s 領域の最低内殻吸収ピーク位置で紫外光照射による強度増大が観測された。(図 2)三重項が失活する常温ではこの増大が起きないことから、この増大は紫外線励起と項間交差によって生成した励起三重項からの内殻吸収によるものと帰属した。また、紫外線照射によるピーク強度の増大は炭素 1s 領域では観測されなかったことから酸素 1s 領域でのピーク強度増大は酸素原子に局在している非結合性軌道(nc=O)への内殻遷移によるものと帰属した。非結合性軌道は基底状態では 2 つの電子で満ちており、内殻電子の遷移は起きないが、アントラキノンの励起三重項状態ではこの非結合性軌道から反結合性 π^* 軌道に 1 個の電子が励起され、非結合性軌道に空孔ができることによって、許容となり現れた遷移であると帰属した。

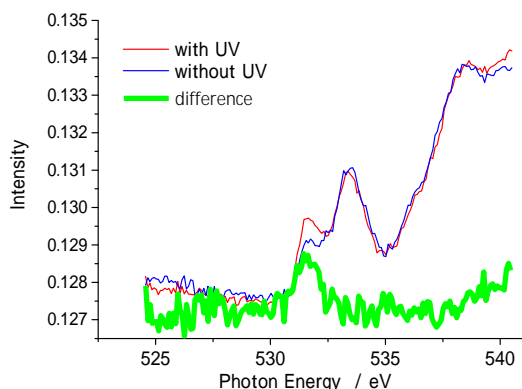


図 2. 波長 380nm の紫外光照射有り(赤)と無し(青)でのアントラキノン微結晶薄膜の酸素 1s 領域吸収スペクトルと両者の差スペクトル(緑)。

II. 価電子励起状態からの内殻吸収の計算

ベンゾキノンの三重項励起状態(T_1)からの酸素 1s 内殻吸収スペクトル(図 3)の最も低エネルギー側のピークは価電子励起によって生成した最高被占有分子軌道(HOMO)空孔への遷移である。このピークの強度が極めて弱くなる原因は、HOMO が酸素原子近傍に局在した非結合性(n)軌道であるため、内殻励起された酸素原子近傍で電子密度がほとんど零になるためである。このピークの高エネルギー側ピークは、基底状態(S_0)の同じ励起先軌道へのピーク位置より約 1eV 低エネルギー側にシフトを示している。このシフトは計算で求めたイオン化しきい値のシフト量に対応している。HOMO への内殻遷移が弱くなる現象はアントラキノンでも起きる。

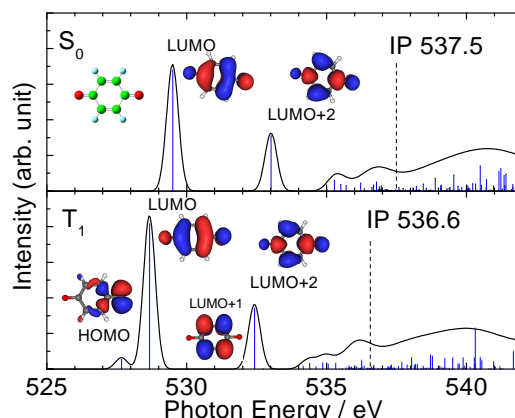


図 3. ベンゾキノンの基底状態(S_0)と励起三重項状態(T_1)からの酸素 1s 内殻吸収スペクトル。図中の分子軌道は左側の酸素原子を内殻励起している。縦線は各遷移の位置と強度を示す。

パラシアノベンズアルデヒドの三重項励起状態(T_1)からの酸素 1s 内殻吸収スペクトル(図 4)では、キノン類とは異なり、HOMO への内殻遷移強度が最低空軌道(LUMO)への遷移と同程度であるが、これは HOMO が分子全体に広がった π 軌道であり酸素原子の内殻励起による電子密度低下が無いためである。

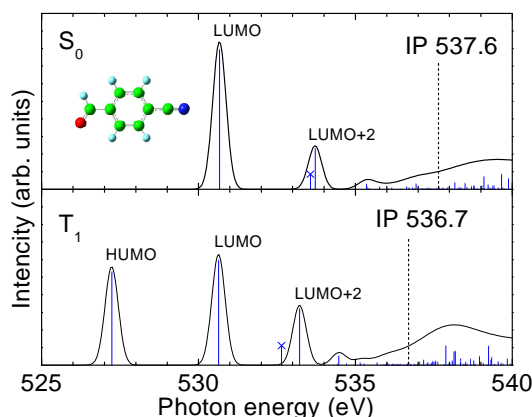


図 4. パラシアノベンズアルデヒドの基底状態(S_0)と励起三重項状態(T_1)からの酸素 1s 内殻吸収スペクトル。縦線は各遷移位置と強度を示し、x印付きは強度を 100 倍してある。

安息香酸にはカルボニル基と水酸基に2つの酸素原子があるため、酸素 1s 領域の内殻吸収スペクトル(図 5)はそれぞれの酸素原子からの寄与を合わせたものとなる。安息香酸でもキノン類と同様に HOMO への遷移強度が極めて弱い原因は HOMO がキノン類と同様に酸素原子近傍に局在した非結合性(n)軌道であることから、どちらの酸素原子の内殻励起でも酸素原子近傍での電子密度が低くなるためである。励起一重項と励起三重項からの内殻吸収スペクトルはスピン多重度の違いによりピーク位置やピークの相対強度にかなり大きな差異が生じている。励起三重項からの内殻吸収の第4ピークが在る533eVには基底状態からの内殻吸収が無いため、励起三重項からの内殻励起実験の励起領域に適している。安息香酸メチルエステルの内殻吸収スペクトルは安息香酸とほぼ同様のスペクトル形状を示し、基底状態からの内殻吸収が無い領域に励起三重項からの内殻吸収ピークが存在する点も共通であった。

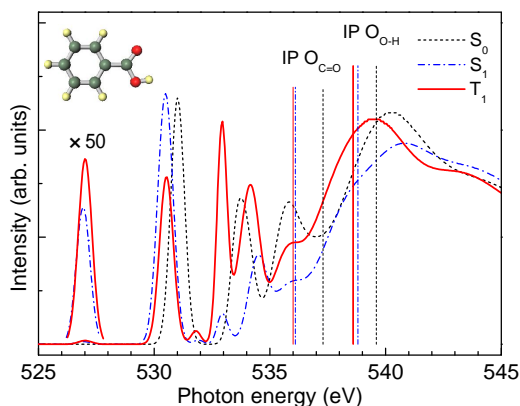


図 5 . 安息香酸の基底状態(S_0 :黒点線)、励起一重項状態(S_1 :青破線)、励起三重項状態(T_1 :赤実線)からの酸素 1s 内殻吸収スペクトル。

III . 価電子・内殻二重励起状態ポテンシャル
ベンズアルデヒド(C_6H_5CHO)のパラ位にシアノ基(-CN)やメトキシ基(-OCH₃)を置換したパラシアノベンズアルデヒドとパラメトキシベンズアルデヒドについて、基底状態と最低励起三重項状態からの共鳴内殻励起で生成する内殻励起状態ポテンシャルをいくつかの結合について求めた。

パラシアノベンズアルデヒドでは、図 6 に示したように励起三重項状態から内殻励起した場合に全ての励起先軌道で、シアノ基の C-N 三重結合ポテンシャルの反発部分に遷移し、C-N 結合が伸長することが分かった。基底状態(S_0)からの内殻励起では、全ての励起状態ともにポテンシャルの極小点への遷移となり、内殻励起による結合距離変化は起きない。励起三重項状態から第 2、第 4 内殻励起状態への励起ではポテンシャルの傾きがそれぞれ -77eV/nm と -88eV/nm の反発領域に遷移し、

内殻励起直後から結合伸長が起きることを示した。どちらのポテンシャルも完全な解離型ではないため、直接解離するわけではないが、内殻励起状態での結合伸長は内殻励起後の主たる緩和過程であるオージェ過程で生成するイオン化状態からの解離過程に大きな影響を与えると考えられる。それぞれの酸素 1s の内殻正孔寿命(3.6 fs)の間に結合長が約 4%伸び、N 原子は約 0.3eV の運動エネルギーを獲得することになる。オージェ終状態に含まれる解離性の終状態は単調減少形の直接解離ポテンシャルより、ある核間距離で極小となりバリアーを超えて解離にいたるローカルミニマム形の解離ポテンシャルを持つものが多いと考えられている。内殻励起状態での結合伸長はローカルミニマム型解離ポテンシャルのバリアーの外側にオージェ遷移する確率を増大させる。また、内殻励起状態で解離断片が獲得した運動エネルギーはオージェ遷移でも保存されるため、バリアーの内側に遷移した場合でもバリアーを超えて解離にいたる確率を増大させる。この両者の効果によって励起三重項状態から内殻励起することによって、CN 結合の解離が促進されると考えられる。

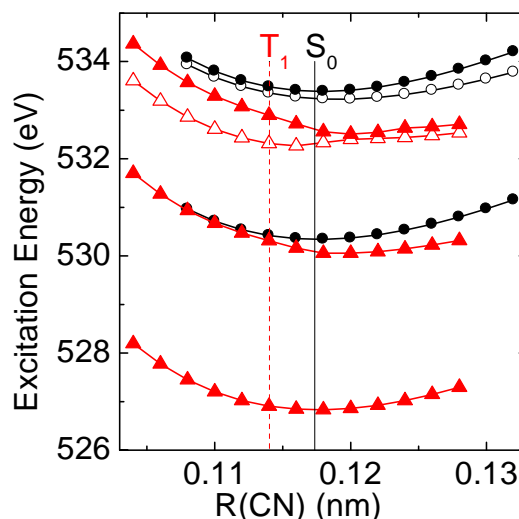


図 6 . パラシアノベンズアルデヒドの基底状態(S_0 ,)と励起三重項状態(T_1 ,)から酸素 1s 電子を内殻励起した CN 結合ポテンシャルの励起先軌道依存性。白抜きは遷移強度が小さく吸収スペクトルに現れない状態を示している。鉛直線は S_0 (実線)と T_1 (破線)での CN 平衡核間距離を示している。

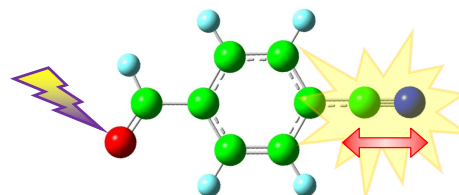


図 7 . パラシアノベンズアルデヒドの酸素 1s 内殻励起による内殻励起位置と最も離れた CN 結合切断の模式図。

パラシアノベンズアルデヒドの励起三重項状態からの内殻励起で予測されたCN結合の解離促進は、基底状態からの内殻励起では内殻励起された原子近傍の結合切断が促進されることが通例であるのに対して、図7のように内殻励起された酸素原子からベンゼン環を介して最も離れた位置にあるCN結合が解離するという点が新しい発見である。このような内殻励起位置から離れたCN結合が解離的になる機構としては、分子全体に広がりCNについても結合性の π 軌道から反結合性の π^* に励起された三重項状態の酸素1s電子がCN結合について反結合性の空軌道に遷移した $1s^1\pi^1\pi^*1\pi^*2^1$ という超反結合性状態となるためと考えられる。

パラメトキシベンズアルデヒドでは、基底状態からの酸素1s内殻励起では平衡核間距離が短くなるベンゼン環とフォルミル基間のCC結合が、励起三重項状態からの内殻励起、特に第4励起状態への励起では伸長し、結合切断が促進されることを示す結果が得られた。パラシアノベンズアルデヒドほどではないが内殻励起された酸素原子が直接関与する結合よりひとつ離れたCC結合が伸長している。

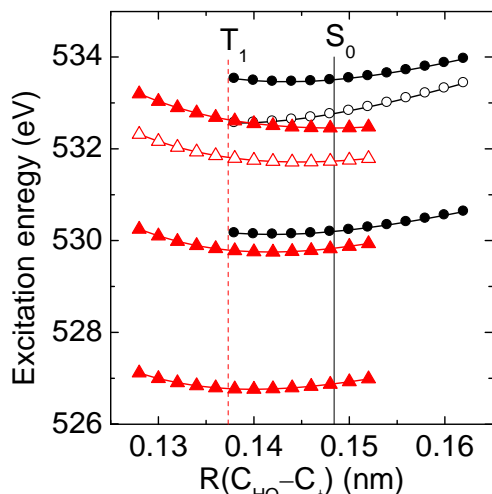


図8. パラメトキシベンズアルデヒドの基底状態(S_0)と励起三重項状態(T_1)から酸素1s電子を内殻励起したベンゼン環とフォルミル基間のCC結合ポテンシャルの励起先軌道依存性。白抜きは遷移強度が小さく吸収スペクトルに現れない状態を示している。鉛直線は S_0 (実線)と T_1 (破線)でのCN平衡核間距離を示している。

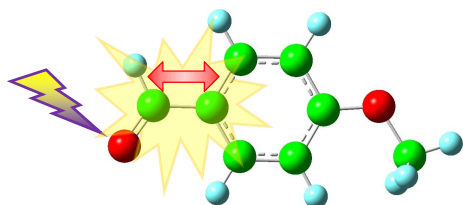


図9. パラメトキシベンズアルデヒドの酸素1s内殻励起によるベンゼン環とフォルミル基間のCC結合切断の模式図。

安息香酸では、図10に示すように基底状態からの内殻励起では平衡核間距離変化が無いOH結合が、価電子励起状態からの内殻励起では平衡核間距離が大きく伸びる結果が得られた。内殻励起状態ポテンシャルの傾きは S_1 と T_1 からの内殻励起に対してそれぞれ-4.8、-3.9 eV/Åである。この程度の傾きでも水素原子が軽い為、酸素原子のオーグメント寿命(3.6 fs)の間に約0.3 Åも結合が伸びることとなる。図11に示したカルボニル(C=O)の酸素1s電子を最低空軌道に励起した内殻励起状態のC=O結合ポテンシャルでも、価電子励起状態(S_1 、 T_1)から内殻励起することによってC=O結合ポテンシャルの傾きが大きくなる結果が得られた。

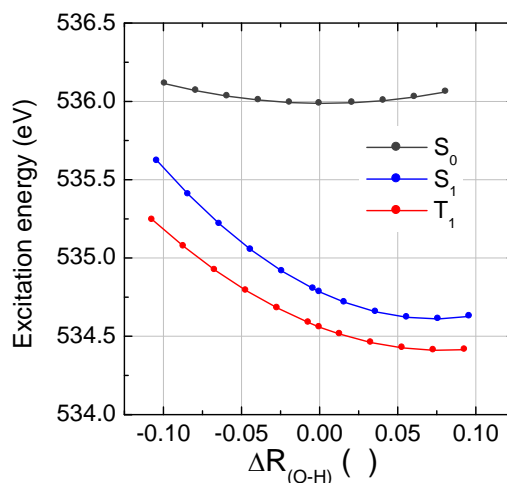


図10. 基底状態(S_0)、励起一重項状態(S_1)、励起三重項状態(T_1)から水酸基(OH)の酸素1s電子を第3空軌道(LUMO+2)に内殻励起した安息香酸の内殻励起状態でのOH結合ポテンシャル。横軸は各内殻励起状態での核間距離が原点。

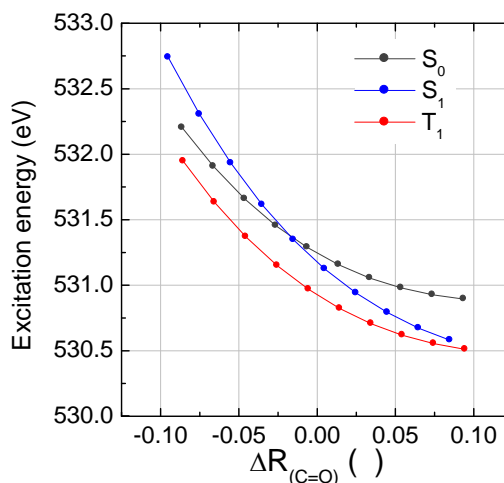


図11. 基底状態(S_0)、励起一重項状態(S_1)、励起三重項状態(T_1)からカルボニル(C=O)の酸素1s電子を最低空軌道(LUMO)に内殻励起した安息香酸の内殻励起状態でのC=O結合ポテンシャル。横軸は各内殻励起状態での核間距離が原点。

安息香酸の OH 結合と安息香酸メチルの OCH₃ 結合の内殻励起状態ポテンシャルの傾きは、図 12 に示すように内殻励起の始状態によって大きく変化する。メチルエステル基を持つ分子の O-CH₃ 結合などの選択的切断は基底状態からの内殻励起でも観測されているが、他の結合の切断も伴うため選択性には限界がある。価電子励起状態から特定の励起空軌道に内殻励起することによって選択性が向上する可能性を示唆する結果が得られた。

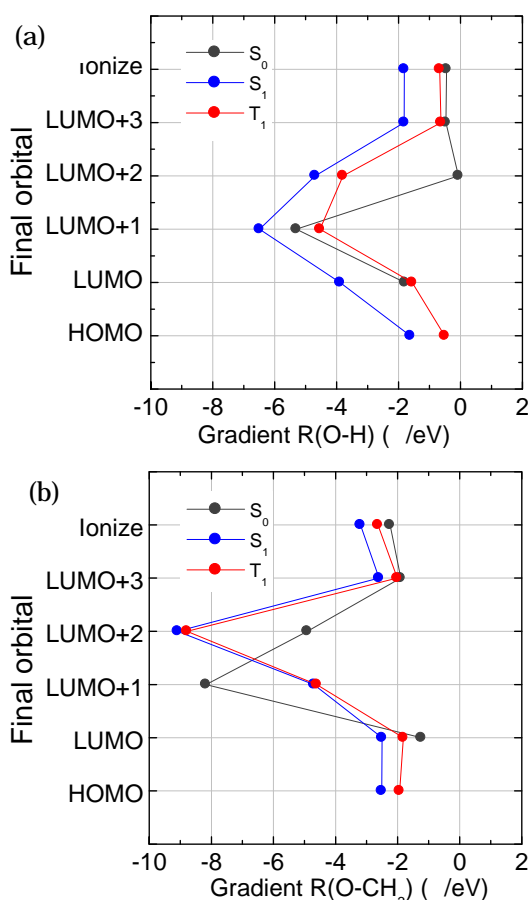


図 12 . 安息香酸の OH 結合(a)と安息香酸メチルの O-CH₃ 結合(b)の内殻励起状態ポテンシャルの内殻励起先軌道依存性。横軸は各内殻励起状態でのポテンシャルの傾き。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Sena Nagashima, Kazufumi Yamamoto, Osamu Takahashi, and Atsunari Hiraya, Core-excitation from excited triplet states of organic molecules: X-ray absorption spectra and doubly excited potential curves, Journal of Physics: Conference Series, 査読有り, 635 (2015) 112058, doi: 10.1088/17426596/635/11/112058

〔学会発表〕(計 8 件)

1. Atsunari Hiraya, Sena Nagashima, and Osamu Takahashi, Core-excitation from

excited triplet states of quinones and aromatic aldehydes: X-ray absorption spectra and doubly excited potential curves, 39th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016), 3-8 July 2016, Zurich Switzerland

2. Haruka Inui, Osamu Takahashi, and Atsunari Hiraya, X-ray absorption spectra and doubly excited potential curves in core excitations from valence excited benzoic acid and methyl ester, 39th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2016), 3-8 July 2016, Zurich Switzerland

3. Haruka Inui, Osamu Takahashi, and Atsunari Hiraya, X-ray absorption spectra and doubly excited potential curves in core excitations from valence excited molecules, 20th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation, 10-11 March 2016, Higashi-hiroshima Japan

4. Sena Nagashima, Kazufumi Yamamoto, Osamu Takahashi, and Atsunari Hiraya, Core-excitation from excited triplet states of organic molecules: X-ray absorption spectra and doubly excited potential curves, International Conference on Photonic Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC2015), 22-28 July 2015, Toledo Spain

5. Sena Nagashima, Kazufumi Yamamoto, Osamu Takahashi, and Atsunari Hiraya, Calculation of x-ray absorption spectra of excited triplet state, Hiroshima University - Pusan National University Student Workshop, 11-13 July 2014, Higashi-hiroshima Japan

6. 永島世菜、高橋修、山本一文、平谷篤也, 励起三重項状態分子のX線吸収スペクトルの理論計算, 第7回分子科学討論会, 24-27 Sept. 2013, Kyoto Japan

7. T. Tsuru, S. Nagashima, S. Wada, H. Yoshida, and A. Hiraya, Soft X-ray Absorption Spectra of Valence Excited Organic Molecule, 38th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX2013), 12-19 July 2013, Hefei China

8. T. Tsuru, S. Nagashima, S. Wada, H. Yoshida, and A. Hiraya, X-ray absorption of excited triplet state of quinones, 11th European Conference on Atoms Molecules and Photons, 24-28 June 2013, Aarhus Denmark

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

平谷 篤也 (HIRAYA ATSUNARI)

広島大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 40208856