

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18750022

研究課題名 (和文) ナノクラスターを気相反応場として利用した、新しい選択的化学結合切断技術の探求

研究課題名 (英文) Study on the site-selective fragmentation induced by core-electron excitation of small molecules on the nano-scale clusters.

研究代表者

為則 雄祐 (TAMENORI YUSUKE)

財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・光電子分光チーム・副主幹研究員

研究者番号：10360819

研究成果の概要：

本研究課題では、軟X線を利用した新しい化学反応制御技術の開発を目指して、ヘテロクラスター(複数種の原子ならびに分子から構成されたクラスター)の内殻励起緩和過程の研究を実施した。小さな分子をクラスター上で内殻励起することにより、励起分子内に発生する余剰エネルギーを基板へと分散させ、統計的な解離過程の進行を制御することを試みた。その結果、アルゴンクラスターに吸着したアセトン分子に対して、共鳴電子励起された電子状態の特徴を強く反映した選択的な化学反応切断を起こすことに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,900,000	0	1,900,000
2007年度	700,000	0	700,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	270,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：ナノクラスター、内殻電子励起、軟X線吸収分光、サイト選択的解離、余剰エネルギー、クラスター内緩和過程

1. 研究開始当初の背景

分子全体に非局在化している価電子とは異なり、内殻電子は元々属している原子付近に局在化している。そこで、単色化した軟X線で分子を励起すると、特定のサイトにある原子の内殻電子が選択的に励起される。その結果、励起原子付近の化学結合が選択的に切断されることが期待でき、この現象は「サイト選択的解離」あるいは「分子メス」と呼ばれている。

アセトン分子の炭素1s領域の吸収スペクトル。「サイト選択的解離」あるいは「分子メス」と呼ばれる現象は、内殻電子の局在性が引き起こす特異な解離過程として基礎科学的な観点から注目を集めている。また、軟X線を利用して化学結合を自在に切断する、新しいタイプの原子分子操作技術としての可能性についても、近年盛んに研究が行われてきた。

これまでの研究から、顕著なサイト選択性は気相分子よりも表面分子系において発現することが観測されている。この結果は、気相孤立分子系においては、余剰エネルギーの移動先が分子内に限られているため、エネルギーの分子内再配分による統計的な反応が優先的に進行しサイト選択性が隠されてしまうが、一方で、表面分子系の場合には、隣接分子や基盤原子との相互作用を通じて余剰エネルギーが励起分子外へ散逸するため、エネルギーの再配分による統計的な解離過程が抑制され、サイト選択性が顕著に現れるためであると解釈されてきた。この事実から、内殻励起光解離反応をより選択的かつ効率的に進行させるためには、余剰エネルギーを分散させる「バッファ」の役割を解明することが急務であるとされてきた。

2. 研究の目的

本研究の最終目的は、これまで現象論的な研究が中心であった「分子メス」研究を発展させ、具現化してゆくことである。本申請課題では、選択的な化学結合切断を発現させるための鍵となる、余剰エネルギー分散を積極的に制御する手法の開発を目指した。

それを実現する方法として、気相孤立分子系と表面吸着系の間領域に相当するナノクラスターに着目した。サイズあるいは構成原子種を容易に制御可能な気相ナノクラスターを分子に付着させることにより、内殻電子励起された分子全体に余剰エネルギーが分散する前に、励起分子内から余剰エネルギーをクラスター側に拡散させる。それにより、気相孤立系における分子に対しても選択的な化学結合切断現象が発現すると期待される。

3. 研究の方法

本研究は、大型放射光実験施設 SPring-8 BL27SU を利用して実施した。測定では、希ガスナノクラスター表面に標的分子が吸着したヘテロクラスターを対象とした。クラスターの内殻電子を軟X線励起し、生成物収量の励起エネルギー依存性を測定することで、分子解離における選択性を評価した。

(1) 冷却型クラスター源の製作

ノズル先端温度を -150°C 程度まで冷却できる冷却型超音速分子線源を制作した。 $50\ \mu\text{m}$ のピンホールを装着し、試料ガスとしてアルゴンを使用した場合、3気圧まで背圧をかけることが可能である。平均サイズで約200量体程度のアルゴンクラスターを安定して生成するためのクラスター源を開発した。

(2) ピックアップ機構の製作

ピックアップ法による分子吸着は、冷却ノズル下流で標的分子ビームを導入し、真空中で両者を衝突させることで実施した。まず、液体窒素により150Kまで冷却されたノズルを通して真空中にアルゴンガスを放出することによりアルゴンクラスターを生成した。アルゴンクラスターを生成する冷却ノズルから5mm下流側において、標的分子ガスを1/16インチのノズルを通して導入し、アルゴンクラスターと衝突させることでヘテロクラスターを生成した。

(3) ヘテロクラスターにおける内殻電子励起・解離過程の測定

図1に本実験で使用した装置の概略図を示す。冷却型ノズルならびにピックアップ機構を用いて製作されたクラスタービームは、スキマーにより中心部を切り出したのち測定領域に導いた。その後、クラスタービームに放射光を照射してイオン化し、生成したフラグメントイオンを飛行時間型質量分析器により質量分析して検出した。

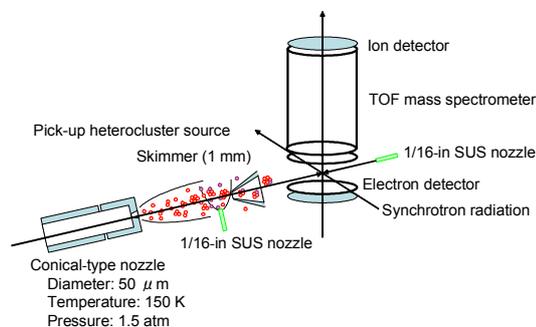


図1、実験装置の概略図

本研究では、20 量体程度のアルゴンクラスター上にアセトン分子が吸着したヘテロクラスター $\{[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]\text{Ar}_n\}$ を標的として測定を行った。酸素K殻吸収端 (~ 530 eV) ならびにアルゴンL吸収端 (~ 250 eV) において、励起エネルギーを変化させながら解離生成物を観測し、部分イオン収量法 (PIY: Partial Ion Yield) を用いて各生成物収量の励起エネルギー依存性を測定した。生成される多数のフラグメントイオンの PIY スペクトルを正確に測定するため、励起エネルギーを掃引する分光器と質量分析器のデータ収集を同期させるシステムの構築も行った。

測定は、クラスター化していないアセトン分子とヘテロクラスターのそれぞれに対して実施した。両者の結果を比較検討し、余剰エネルギーを分散するクラスター上に吸着することで、解離過程がどのように変化するか、評価を行った。

4. 研究成果

(1) 研究結果

図 2 に、アルゴンの L 吸収端で測定した部分イオン収量スペクトルを示す。スペクトルの最上段には、全イオン収量スペクトル (TIY: Total Ion Yield) を合わせて示した。

Ar^{2+} の PIY スペクトルは Ar 原子のスペクトルと良く一致しており、これらはクラスターを形成していないモノマー由来であると考えられる。各ピークの帰属は図中に示した。また、アセトン由来フラグメントは Ar_n^+ の PIY スペクトルと形状が良く一致している。この結果は、大部分のアセトン由来フラグメントは、 Ar_n サイトの励起に起因して生成していることを示しており、緩和過程においてクラスター内電荷移動反応が重要な役割を果たしていることを示唆している。

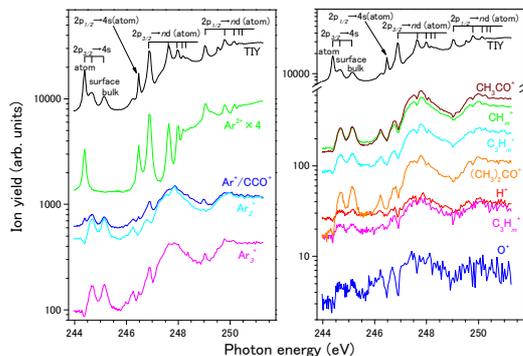


図 2、アルゴンの L₂₃ 殻吸収端におけるアルゴン・アセトンヘテロクラスターの全イオン収量スペクトル、ならびに主なフラグメントイオンの部分イオン収量スペクトル

図 3 に、酸素K殻吸収端で測定した PIY ならびに TIY スペクトルを示す。TIY スペクトルは、アルゴンの L 吸収端励起に起因した非常に高いベースを示し、さらに高いベースの上に幾つかの共鳴ピークが観測された。531.4 eV に現れるピークは、アセトン分子の吸収スペクトルとの比較から、 $1s \rightarrow \pi^*$ (C=O) 共鳴励起であると帰属した。

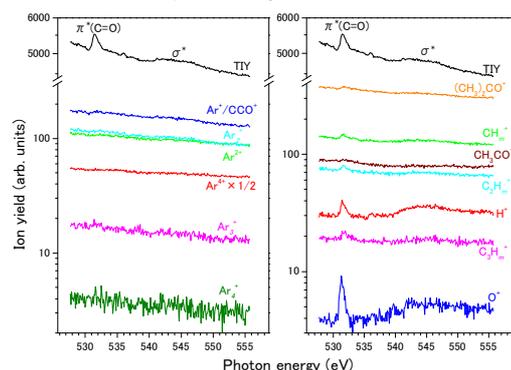


図 3、酸素の K 殻吸収端におけるアルゴン・アセトンヘテロクラスターの全イオン収量スペクトル、ならびに主なフラグメントイオンの部分イオン収量スペクトル

アセトン由来フラグメントの PIY スペクトルにおいては、 C_mH_m^+ や CH_3CO^+ といったフラグメントの PIY スペクトルは顕著な共鳴構造を示さず、 O^+ の収量が $1s \rightarrow \pi^*$ (C=O) 共鳴励起エネルギーで選択的に増加するという結果が得られた。孤立したアセトン分子を励起した場合には、すべてのフラグメントが TIY スペクトルと類似したプロファイルを示すことが報告されており、選択的に O^+ が増加するという結果は、気相孤立系におけるアセトン分子の解離パターンとは大きく異なっている。

この違いは、気相分子においては統計的な解離過程が支配的なためにすべてのフラグメントイオンが TIY と類似したスペクトル形状を示すのに対して、ヘテロクラスターでは内殻正孔の緩和過程で生じる余剰エネルギーが、基盤となるクラスター側に散逸するために統計的な解離が抑制されていることを示唆している。その結果、スペクテータ型共鳴オーグジュ過程を経由して、C=O 結合性軌道

から電子が2個放出されると共に、C=O 反結合性軌道に電子が残った二正孔一電子状態を生成し、さらにポテンシャルの強いC=O反結合性の性質が強調されることで、 O^+ の選択的放出が起こっているものと考えられる。

(2) 成果と今後の課題

本研究では、内殻励起分子内の余剰エネルギーを分散させる手段として、気相孤立分子系と表面吸着系の間領域に相当するナノクラスターに着目した。その結果、わずか数十個程度の希ガスクラスター上に分子が吸着させるだけで、気相孤立状態ではサイト選択性が発現しなかった分子に対しても、選択的な化学結合切断を発現させることに成功した。分子メスの実現は不可能であるという認識が定着しつつある気相孤立系に対して、選択的な化学結合を誘発するための新しい手法を提言することに成功した。

本研究では、現象論的には選択的解離過程を発現させることに成功した。しかしながら、励起分子から基板クラスターへとエネルギー拡散するメカニズムやその効率を支配する因子については依然として不明瞭なままである。今後、これらの問題を明らかにしてゆくことで、軟X線を利用した選択的な化学結合切断技術が具現化されると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Y. Tamenori,
“Selective chemical bond breaking induced by resonant inner-shell excitation of acetone molecule on the Ar clusters”
“Spring-8 Research Frontiers”
(印刷中) 査読無
- ② Y. Tamenori, K. Okada, K. Tabayashi, T. Gejo, and K. Honma
“Specific fragmentation of $[(CH_3)_2CO]Ar_n$ heteroclusters induced by the Ar L_{23} - and O K-shell excitation”
Chem. Phys. Lett. 462, 40-44 (2008)
査読有

- ③ Y. Tamenori, (他7名, 8名中1番目)
“Hydrogen bonding in methanol clusters probed by inner-shell photoabsorption spectroscopy in the carbon and oxygen regions”
J. Chem. Phys. 128, 1243211-1243218
(2008) 査読有

[学会発表] (計5件)

- ① 為則雄祐,
“二次元質量分析測定による、内殻励起分子の解離ダイナミクスの観測”、
第22回放射光学会年会・合同シンポジウム(2009年1月9日-12日 東京大学・本郷キャンパス)
- ② 為則雄祐, 岡田 和正, 田林 清彦,
下條 竜夫, 本間 健二
“アルゴン・アセトンヘテロクラスターにおけるアセトン分子の内殻励起緩和過程の観測”
分子科学討論会 2008 (2008年9月24日-27日 福岡県・福岡国際会議場)
- ③ 為則雄祐, 岡田和正, 田林清彦, 国分美希, 伊勢田満広, 下條竜夫, 本間健二
“アルゴン・アセトンヘテロクラスターにおけるアセトン分子の内殻励起緩和過程の観測”
第21回放射光学会年会・合同シンポジウム(2008年1月10日-12日 立命館大学・瀬田キャンパス)
- ④ Y. Tamenori, A. Suemitsu, Y. Iwasaki, K. Okada,
“Photodissociation dynamics of inner-shell excited Ar clusters in Ar L-edge region”,
The 15-th International conference on vacuum ultraviolet radiation physics (29 Aug. -3 Aug. 2007, Berlin)
- ⑤ Y. Tamenori, K. Okada, K. Tabayashi, A. Hiraya, T. Gejo and K. Honma,
“Photofragmentation dynamics of inner-shell excited ethanol clusters at oxygen K-edge”
The 15-th International conference on

vacuum ultraviolet radiation physics
(29 Aug. -3 Aug. 2007, Berlin)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

為則 雄祐 (TAMENORI YUSUKE)
財団法人高輝度光科学研究センター・
利用研究促進部門・光電子分光チーム・
副主幹研究員
研究者番号：10360819

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者