

気相分子のサイト選択的解離 Site-Specific Fragmentation of Gas-Phase Molecules

岡田和正^{1,2}
Kazumasa Okada^{1,2}

¹Department of Chemistry, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8526, Japan

²Institute for Molecular Science, Okazaki, Aichi 444-8585, Japan

*e-mail: okadak@sci.hiroshima-u.ac.jp

1. 緒言

光化学において興味ある概念のひとつに、光のエネルギーを特定の電子遷移に合わせて、分子の結合を選択的に活性化させることがある。内殻電子は化学結合に直接関与しないが、内殻励起後に起こる電子緩和過程 (Auger 崩壊) のために、系は価電子励起とは異なった特異的な反応過程をたどる。適当な励起光を用いれば分子内の隣接する原子を識別して内殻励起できるため、内殻電子の局在性に起因する化学結合切断のメカニズムを探ることができる。このとき、励起した原子近傍での特異的な結合切断が起これば、この光は分子の結合を選択して切る「分子メス」として大変有用な道具となる [1]。

そのような期待に反して、励起サイト選択的解離は気体分子の内殻励起ではあまり顕著でない。演者らはこの理由を、励起原子まわりでの電子緩和・結合切断と、分子全体へのエネルギー緩和が競合して起こるためであると考えている。

演者らは内殻励起分子の断片化過程を次の方法で調べている。解離イオンの角度分布・運動エネルギー分布や解離イオン対を測定して、断片化の励起エネルギー依存性を調べ、サイトあるいは状態に特異的な解離を明らかにするというものである。本講演では、演者らが最近実施した研究を 2, 3 紹介したい。

2. 実験

本講演で紹介する研究は、主として SPring-8 のビームライン BL27SU において実験を行ったものである。このビームラインは 8 の字アンジュレータからの放射光を光源としており、次数を選んで垂直または水平の直線偏光を利用することができる。

内殻励起後に生じる解離イオン種の観測には、目的によってリニア型 (L-

TOF) あるいはリフレクトロン型の飛行時間質量分析器 (R-TOF) を用いた。電子・イオン同時計測法に基づく質量スペクトルを測定した。分析管は放射光軸のまわりに回転可能であるが、分析管を鉛直方向に設置して放射光の偏光を切り替えてスペクトルをとれば、生成イオンの角度分布を調べることができる。

3. メチルチオシアネート (CH₃SCN) の C 1s および N 1s 励起

この実験では分析管を放射光の直線偏光に対してマジック角に設置した。PEPICO スペクトル測定から、解離イオン種として H⁺や CH_n⁺, CN⁺, S⁺, CH_nS⁺, SCN⁺など (ここで n = 0-3) を検出した。PIPICO スペクトルからは、CH₃S⁺ + CN⁺ チャンネルよりも CH₃⁺ + SCN⁺への解離が優勢であることが分かった。

次に CH₃⁺と SCN⁺のピークに着目し、ピーク形状の解析から両イオンの運動エネルギー分布を決定した。光子エネルギー 286.3 eV での測定では、SCN⁺イオンの運動エネルギー分布は、 ≈ 1.3 eV を中心とする単一のピーク関数で表現できた。CH₃⁺ + SCN⁺への解離に対して impulsive モデル [2] を適用すると、CH₃⁺の運動エネルギー分布の高エネルギー成分はこのチャンネルへの解離で生じたメチル断片によるものであると考えられる。なお、この分子において SCN 基は良いエネルギー浴とは言えない。

4. パーフフルオロシクロブタン (c-C₄F₈) の C 1s および F 1s 励起

この実験では分析管を鉛直方向に設置して放射光の偏光を切り替えた。炭素内殻励起では、解離イオン種として C⁺や F⁺, CF⁺, CF₂⁺, C₂F₄⁺に加え、F 原子が転位して生じる解離イオン CF₃⁺も検出された。フッ素内殻励起領域では炭素内殻領域と

比べて小さな解離イオン種 C^+ , F^+ の収量が増加している。

第一共鳴ピーク 291.34 eV において、 CF_2^+ と $C_2F_4^+$ の異方性パラメータ (β 値) を求めると、それぞれ運動エネルギー約 2.4 eV と約 1.5 eV 以上をもつ成分の β 値が -0.50 と -0.42 となった。内殻励起状態において、基底状態の環骨格構造から CF_2^+ が解離するモデルを立てて CF_2^+ の β 値を見積もると、 b_2 対称軌道への共鳴遷移として吸収ピークを帰属すれば、この実験結果の合理的な解釈を与えることができる。これは Ishii らの帰属[3]と異なるが、この分子の LUMO が b_2 対称であるとの分子軌道計算結果と一致する。

次に、PEPIPICO 法により解離イオン対を測定し、 CF_2^+ と関連するイオンに着目して、それらのイオン対への解離機構を考察した。例えば、 $C_2F_4^+$ との関連を示すプロットの島の傾きは -1.67 であった。この事実から、このイオン対の生成機構は、まず $C_2F_4^+$ と $C_2F_3^+$ へと解離した後に CF_2^+ を生じるものであると推論できる。また、関連プロットの相対強度から、このイオン対の収量は C 1s 励起の場合に多いことが分かった。この分子系の場合、励起原子に依存して解離の分岐比が異なることが明らかとなった。

5. 今後の展開

ここまで SPring-8 での成果を紹介したが、同種の実験は PF のビームライン BL2C でも可能であると考えている。PF では CO-VIS 装置を活用したより高度な実験を行いたいと思っている。解離のサイト選択性からはやや逸れるが、反応動力学の学術的観点から、これら断片化過程のより詳細を理解できるものと期待している。具体的には、同時生成した解離イオンの相関角度分布の測定などを考えている。

参考文献

- [1] W. Eberhardt *et al.*: *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1038–1041 (1983).
- [2] T. Baer and W. L. Hase: *Unimolecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, Oxford (1996).
- [3] I. Ishii *et al.*: *Can. J. Chem.*, **66**, 2104–2121 (1988).