

内殻励起化学反応に対する理論計算

高橋 修

広大院理

[序] 軟X線による内殻励起後の反応過程に対する研究は、サイト選択的励起が可能であること、内殻正孔寿命程度(数 fs)での分子変形、励起状態特異性、などの特徴を利用し新規化学反応の開拓が行われている。反応機構は、1. 光吸収過程、2. オージェ崩壊過程、3. 結合解離、の3段階に分けておおよそ理解することが可能であり、それぞれにおける特異性が反応機構の複雑さを演じており、多くの研究者を魅了している。我々は内殻励起化学反応機構の解明を目指し、いくつか理論計算手法を開発してきた。特にオージェ崩壊過程に対し、電子密度解析に基づくオージェスペクトル計算手法を提案し[1]、さらに内殻正孔動力学を加味した計算手法[2]を報告した。また内殻共鳴正孔状態の傾きを一連の分子に対して調べることで分子内の化学結合と反応性との間に一般性を見出した [3]。本研究会ではこれらの成果の概要を報告し、さらに応用例として、Tinone ら[4]によって顕著なサイト選択的結合解離が報告された PMMA (poly(methyl methacrylate)) 等の高分子薄膜のサイト選択的結合解離反応に対する理論計算について紹介する。

[方法] PMMA に対するモデル分子として、モノマーユニットを水素およびメチル基で終端させた分子を用いた。内殻励起吸収スペクトルは密度汎関数法による遷移状態法を用いて計算した。さらに内殻イオン化状態、共鳴状態を求め、さらに相対論補正を施すことにより励起準位の補正を行った。さらに基底状態の平衡構造を初期構造として、内殻正孔動力学計算を行った。Newton の運動方程式はベルレ法によって解き、1fs ごとに 20fs まで時間発展させた。

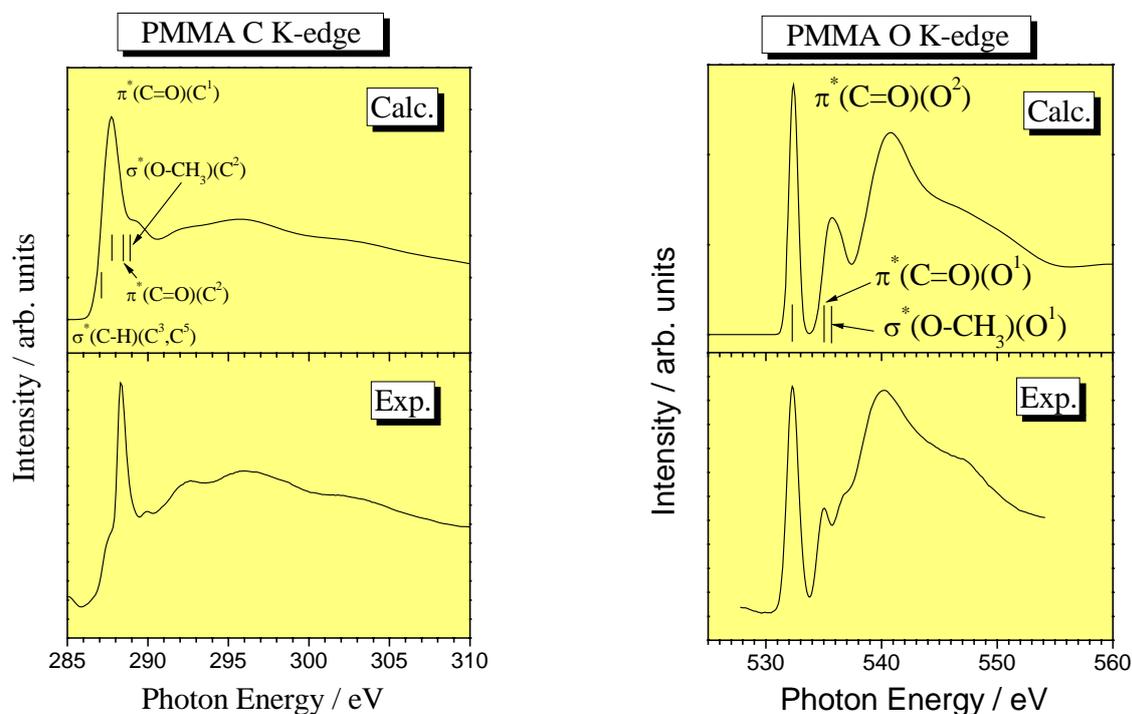


図1 PMMAC 端、O 端の内殻励起吸収スペクトル

[結果] 図1にPMMA C端、O端の内殻励起吸収スペクトルを示す。計算スペクトルはピーク位置、スペクトル形状、ピークの帰属など実験によるスペクトルを精度よく再現している。メチル基の解離を促進すると考えられる $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 軌道への励起状態はC、O両端においてその存在が理論的にも示された。

PMMAのようなエステル基を持つ化合物ではC-O結合まわりで選択的結合解離が注目されている。そこで内殻正孔動力学計算によってC-O結合の計時変化を追跡した(図2)。C端では、メチル基の炭素を励起した場合に強い反発を受ける励起状態があり、結合伸長が確認されたが、C-OCH₃結合はそれほど大きな結合伸長は見られなかった。それに対し、O端では、両者とも大きな結合伸長が見られた。実際C端では、CH₃イオンの収量増大は観測されるが、OCH₃またはOCHイオンの収量増大は報告されていないのに対し、O端では励起エネルギーを変化させることにより、CH₃、OCH両イオンの収量増大が観測されている。以上より、内殻正孔状態におけるダイナミクスがイオン収量増大に大きく寄与していることが推測される。

さらに内殻正孔動力学計算より得られた構造を用いて $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 状態励起後のオージェスペクトルを計算した(図3)。C-O結合伸長により240eV付近の大きなピークが高エネルギー側にシフトしており、totalのオージェスペクトル形状変化に寄与している。

以上、我々の手法は比較的大きな分子に対しても適用可能であり、生体分子、有機薄膜等への応用が期待される。

[参考文献]

- [1]M. Mitani et al, J. Elec. Spectrosc. Rel. Phenom., 128 (2003) 103.
- [2]O. Takahashi et al, J. Chem. Phys., 124 (2006) 064307.
- [3]O. Takahashi et al, J. Mol. Struc. THEOCHEM, 808 (2007) 35.
- [4]M. C. K. Tinone et al, J. Chem. Phys., 100 (1994) 5988.
- [5]O. Takahashi et al, J. Chem. Phys., 124 (2006) 124901.

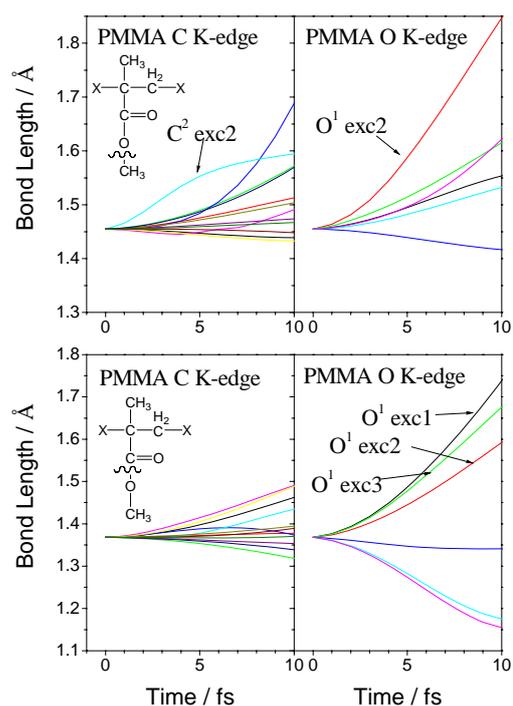


図2 内殻正孔動力学計算によるC-O結合変化

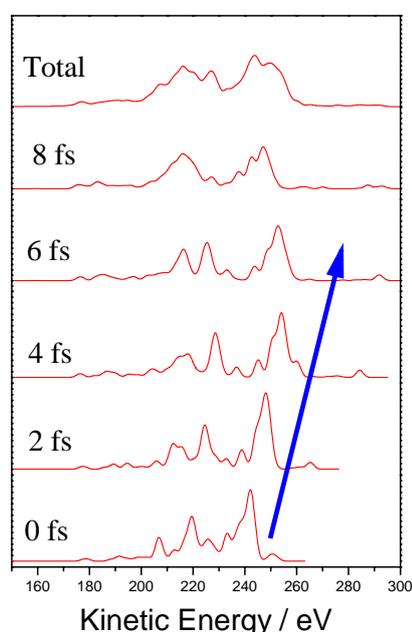


図3 メチル基の炭素を励起したときの共鳴オージェスペクトルの時間変化