

Molecular Knife - Control of Chemical Reactions by Core Excitation 内殻励起による化学反応制御 - 分子メス -

プロジェクトリーダー 田 中 健一郎

広島大学 大学院理学研究科 教授

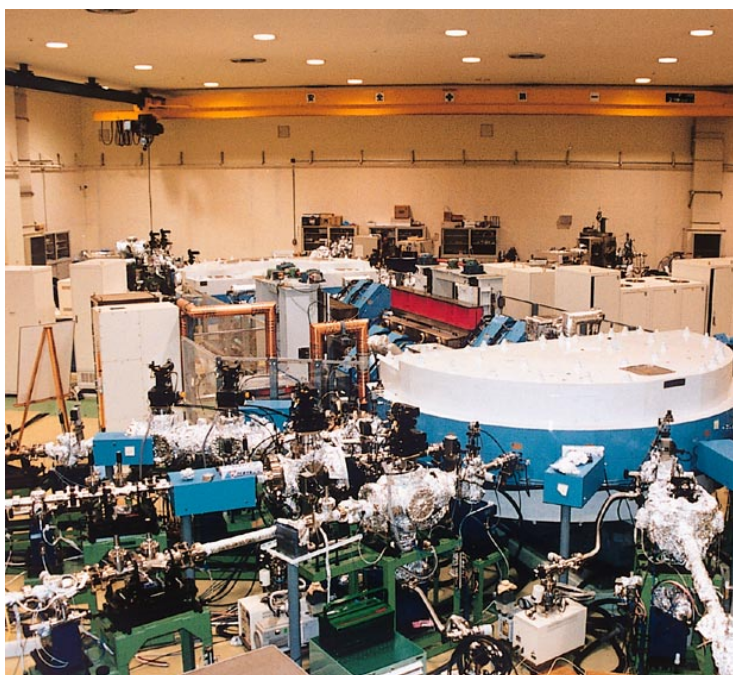
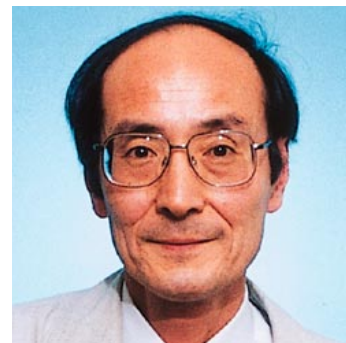


図 1 広島大学放射光科学研究センター実験ホール

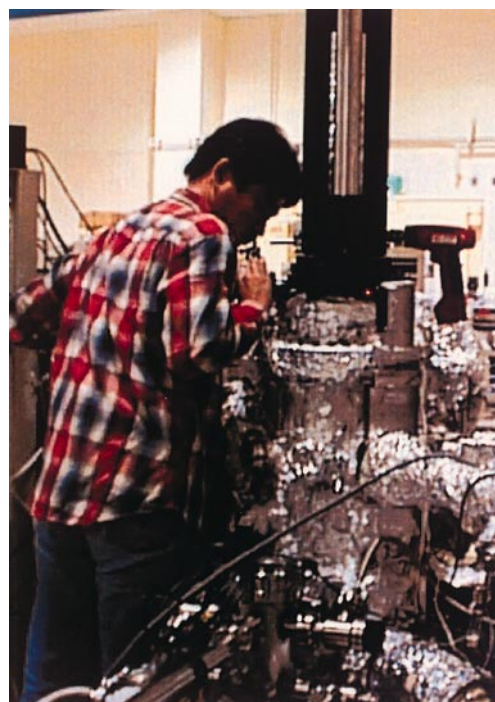


図 2 表面光化学反応実験装置

1. 研究の目的

化学反応を思いのままに制御して望みの物質を作り出そうという夢は、光化学の大きな目標の一つである。レーザーを用いて、特定の振電状態への励起による反応経路の制御や赤外多光子励起による選択的な結合切断など多くの試みがなされてきたが、その多くは失敗に終わっている。その原因として、分子内の速いエネルギー移動のために励起エネルギーを目的のモードに集中できないためと考えられている。一方、軟X線領域の単色化した放射光を用いると、分子内の特定の原子の内殻電子のみを選択的に励起することができ、内殻正孔の速い崩壊過程（オージェ過程）により、励起した原子近傍で（サイト選択的）化学反応の起こる可能性が指摘されている。

本プロジェクトでは、内殻励起によるサイト選択的化学反应の起こる要因を探り、その反応機構を解明すると共に、それを利用して、化学結合を自在に切断する方法（分子メス）の実現を目指す。また、このような制御された化学結合の切断箇所への他の原子団の付加反応を探索し、従来の方法では不可能であった特殊な表面の改質や処理、新規な化学物質の新合成技術の開発を試みる。

本研究により、高励起状態の分光学や化学反応動力学上の諸問題が解決できれば、この分野の先端領域を切り拓くことができる。また、化学反応制御の一つとして軟X線をツールとした「分子メス」が実現できれば、新しい化学の領域が拓けるのみならず、表面改質・処理、超微細加工、新物質創製等の次世代技術の開発に大きなブレイクスルーがもたらされると期待される。

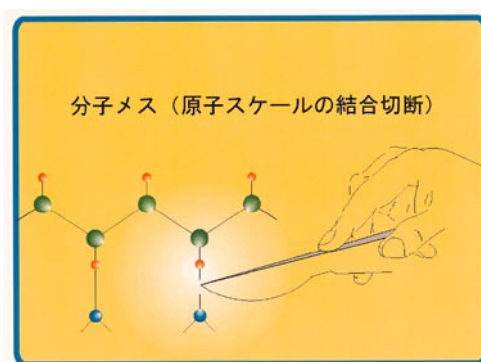


図 3 「分子メス」の概念図

2. 研究の内容

物質の多彩な構造や性質を決めている外殻の価電子とは異なり、内殻電子は一般に化学結合に関与せず、分子内の特定の原子に固有の束縛エネルギーをもって局在している。そこで、軟X線領域の光のエネルギーを合わせることで、特定の原子に局在した内殻電子のみを選択的に励起することができる。内殻励起により生成した内殻正孔は、オージェ過程により短時間の内に崩壊し、価電子軌道に2個以上の正孔を生じる。これらの正孔が結合性分子軌道に生じ、しかも化学結合の両端に局在した場合には、大きなクーロン反発力が結合間に働き短時間にその切断が起こる。このような速い結合切断反応が内殻励起反応の最大の特徴であるが、反応機構の詳細は未解決である。

本研究プロジェクトでは、「内殻励起気相光化学反応」と「内殻励起表面光化学反応」の2つの研究グループが、広島大学の放射光光源（HISOR）をはじめPF（筑波）、UVSOR（岡崎）、SPring-8（西播磨）の放射光を使用して、気相孤立分子、分子クラスター、表面吸着分子、凝縮分子など様々な分子系での内殻励起反応について系統的な実験を実施し、「内殻励起光化学反応理論」グループとの密接な連携のもとに、その反応機構を解明すると共にサイト選択性の現れる要因を追求している。

(1) 内殻励起気相光化学反応

気体分子の内殻励起後のイオン性解離反応については、これまでに多くの研究がなされてきているが、顕著なサイト選択性を示すものは僅かしか見つかっていない。このプロジェクトでは、高性能の飛行時間型イオン分析器を使用して、多様な分子の内殻励起領域での反応を調べ、反応機構の解明を進めている。最近、シアノ酢酸メチル分子について窒素原子を内殻励起したときのみ、 $C \equiv N$ 三重結合が高效率で切れることを見出している。シアノ酢酸メチルではこのような現象が観測されず、系統的に構造を変えた分子についての研究からサイト選択性を示すための要因を探っている。本研究の成果は、内殻励起やオージェ過程についての軟X線分光学、高励起状態の化学反応動力学など最先端の基礎科学の発展に寄与する。

(2) 内殻励起表面光化学反応

表面分子系の内殻励起イオン脱離反応については、世界的にも研究例は少ない。本プロジェクトでは、表面吸着分子や高分子薄膜において顕著なサイト選択性を示す反応を見出しており、最近、オージェ電子-イオン・同時計測装置を使用して、反応を支配するオージェ終状態と生成イオン種との関係を明らかにすることに成功している。さらに、表面分子系の反応では中性の脱離反応が重要であるとの考えから、その観測手法の整備を急ぐとともに、各種分光手法を用いて、本プロジェクトにおいて重要なテーマである、反応後の表面状態の解析に取り組んでいる。これらの研究は、放射光を利用した次世代産業の新興に不可欠な基礎的情報を提供する。

(3) 内殻励起光化学反応理論

内殻吸収スペクトルやオージェ電子スペクトルの理論計算プログラムの開発とそれを用いた計算を実施し、上記実験グループが必要とする理論面からの情報提供を行っている。内殻吸収スペクトルの計算には、分子軌道プログラムDALTONを使用し、静的交換近似STEXを用いることにより、比較的大きな分子においても満足できる結果が得られている。オージェ電子スペクトルの計算では、オージェ遷移確率を電子密度の重なりで近似することにより、スペクトルを再現し、その後の反応を支配するオージェ終状態の電子配置を特定する。

3. 研究の体制

期 間：1998年8月～2003年3月

構 成：プロジェクトリーダー1名

コメンバ－2名、研究協力者14名（内ポストドク3名）

実施場所：広島大学大学院理学研究科、広島大学放射光科学研究センター

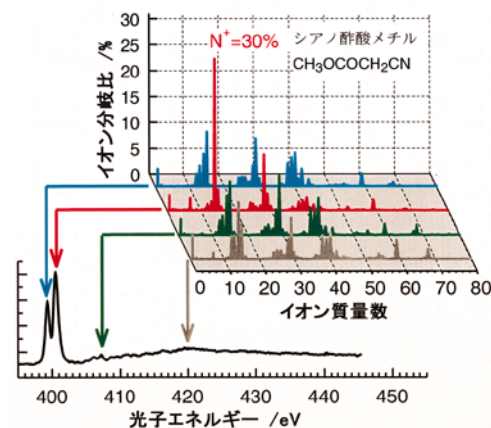


図4 内殻励起イオン性解離の励起状態依存性（シアノ酢酸メチル）

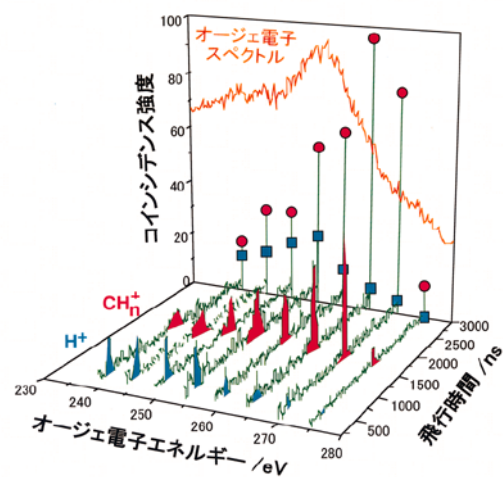


図5 オージェ電子-イオン・同時計測法による内殻励起イオン脱離のオージェ終状態依存性（PMMA 高分子薄膜）

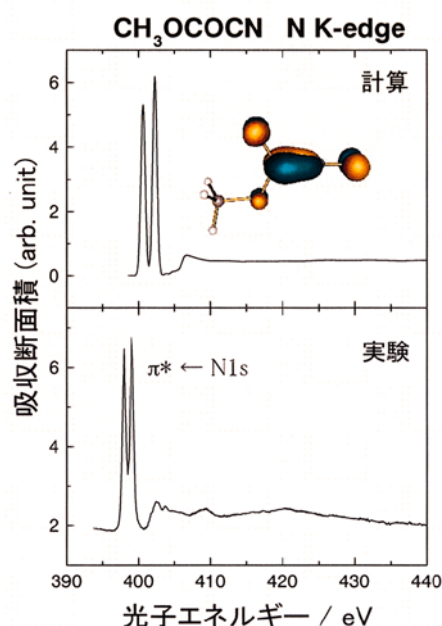


図6 シアノ酢酸メチル分子の理論計算による内殻励起吸収スペクトル(上)と実験結果(下)