

# ■ X線で化学結合を選択的に切る

放射光表面化学研究グループ ■馬場祐治■

## Cutting a Specific Chemical Bond by X-ray Irradiation

Yuji BABA

Research Group for Surface Chemistry by Synchrotron Radiation

Energy-tunable synchrotron X-rays can be used as “chemical scissors” to cut a specific chemical bond in a molecule. The examples of the element-specific and site-specific reactions are briefly reviewed on the basis of our recent results about the photon-stimulated fragmentation and desorption from solid molecules. Also a possibility of using X-rays in controlling chemical reaction is discussed.

### 1. はじめに

一昨年(1995年)はレントゲンがX線を発見してからちょうど100年目にあたる。X線はこの100年間、科学(物理、化学、生物、工学等)に対して多大な貢献をしてきた。とりわけX線に特徴的な回折、散乱、透過等の物理的現象は、物質の構造解析に大いに役立ってきたと言える。

ところで、化学反応という立場から見ると、X線はどうも悪役のイメージが強い。分子がX線を吸収すると、分子内の化学結合は一般にバラバラに切れてしまう。分子結晶やポリマー等の固体は特にX線照射に弱い。またX線が生体物質に当たると、その結果放射線障害を誘発する。この理由は至極簡単である。そもそも化学結合のエネルギーというのは、高々数eVのオーダーであるから、ある物質に例えば数keVのエネルギーを持つX線が当たると、化学結合に対して約1000倍のエネルギーが与えられることになる。この結果、様々な種類のイオンが生成したり化学結合の切断が起こる。このような過程は、放射線化学や放射線生物学の主要テーマとして詳細に研究されてきた。

ところが、エネルギー可変の放射光を上手に使うと、X線は特定の化学結合だけを切る有能な“ハサミ”にもなり得ることがわかってきた。最近我々のグループでは、放射光を固体分子の表面に当てることにより、分子がバラバラに壊れるのではなく、むしろ分子内の特定の化学結合を選択的に切ることができる例をいくつか見出した。本稿では、結果の一例を紹介するとともに、X線の積極的な利用による化学反応の制御といった可能性について考察してみる。

### 2. 固体表面での選択的結合切断

固体表面にある分子を考える。この分子内の特定の化学結合を切り、欲しい部分だけを表面からはぎとろうとしたとする。問題を単純化するため、最も簡単な例として図1(a)、(b)の場合を考えてみよう。(a)はA、B2種類の原子から成り立つ分子の結合部を切り取り(ハサミで図示)、Bの原子だけを表面からはぎとった例である。ここでは、これを“元素選択的な脱離”と呼ぶ。一方、(b)はA、B、C3種類の原子から成り立つ分子のB-C間の結合のみを切り、原子Cだけを表面からはぎとった例である。この場合

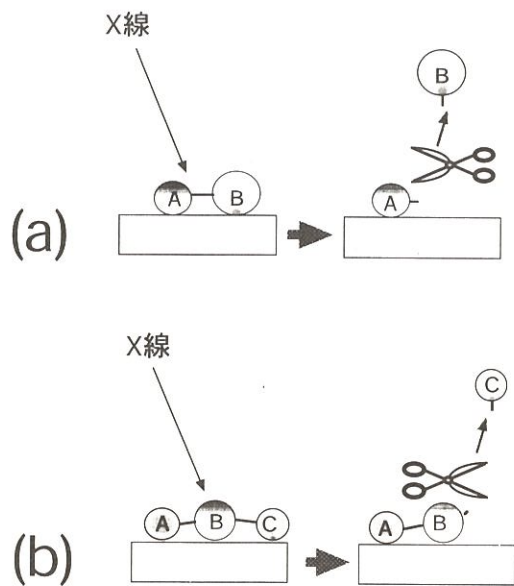


図1 (a) 元素選択的な脱離; (b) サイト選択的な脱離

は、特定の結合部（結合サイト）だけを選択的に切断することから、“サイト選択的な脱離”と呼ぶことにする。

### 3. 元素選択的な脱離

実際に図1 (a) が可能かどうかを調べるために、2種類の異なる原子から成り立つ簡単な分子として、三塩化リン( $\text{PCl}_3$ )分子をとりあげた。図2は固相の $\text{PCl}_3$ 分子にX線を照射した時の脱離イオンの質量分布である<sup>1)</sup>。X線のエネルギーは、上の図ではリン原子、下の図では塩素原子の1s軌道のエネルギーに相当する。驚くべきことに両者で全く脱離するイオンの分布が異なっている。特に下の図では $\text{P}^+$ イオンは全く消え、原子イオンとしては $\text{Cl}^+$ イオンが観測されるだけである。これは、ほぼ完全に元素選択的な脱離が起きていることを意味する。今“驚くべき”と書いたのは、この結果が我々の当初の予想を越えていたからである。というのは、仮にイオン化された側の原子イオンのみが脱離すると考えても、イオン化断面積の比から計算して図2 (b) には $\text{P}^+$ ( $\text{P}^{2+}$ ) が $\text{Cl}^+$ の2/3程度は検出されなければならないからである。そこで、我々は図2のような顕著な元素選択性は、内殻軌道から空軌道（価電子帯）への電子の共鳴励起によるものと考えた。

図3 (b) は、 $\text{Cl} 1s$ 領域でX線のエネルギーを変化させた時の $\text{Cl}^+$ イオンの脱離強度である。 $\text{PCl}_3$ 分子のX線吸収スペクトル(a)と比較すると、 $\text{Cl}^+$ イオ

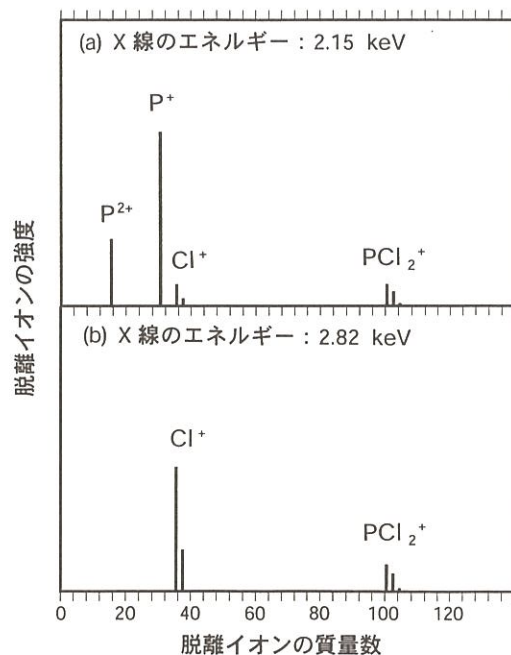


図2 固相 $\text{PCl}_3$ 分子にX線を照射したときの脱離イオンの質量分布

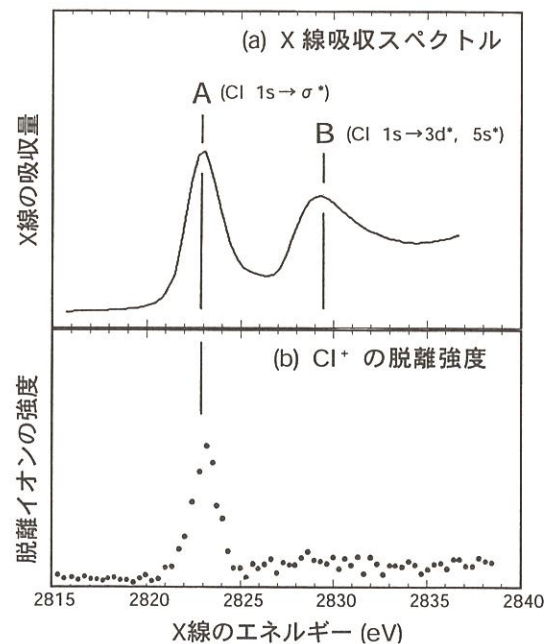


図3 固相 $\text{PCl}_3$ 分子の $\text{Cl} 1s$ 領域におけるX線吸収スペクトルと $\text{Cl}^+$ イオンの脱離

ンの脱離は、単一のエネルギーのみで起こっていることがわかる。このエネルギー（ピークA）は $\text{Cl} 1s$ 軌道から価電子帯の空軌道である $\sigma^*$ 軌道への共鳴励起に対応する。ピークBは $\text{Cl} 1s$ 軌道から $3d^*$ 、 $5s^*$ などの高いエネルギーの空軌道への励起によるもので



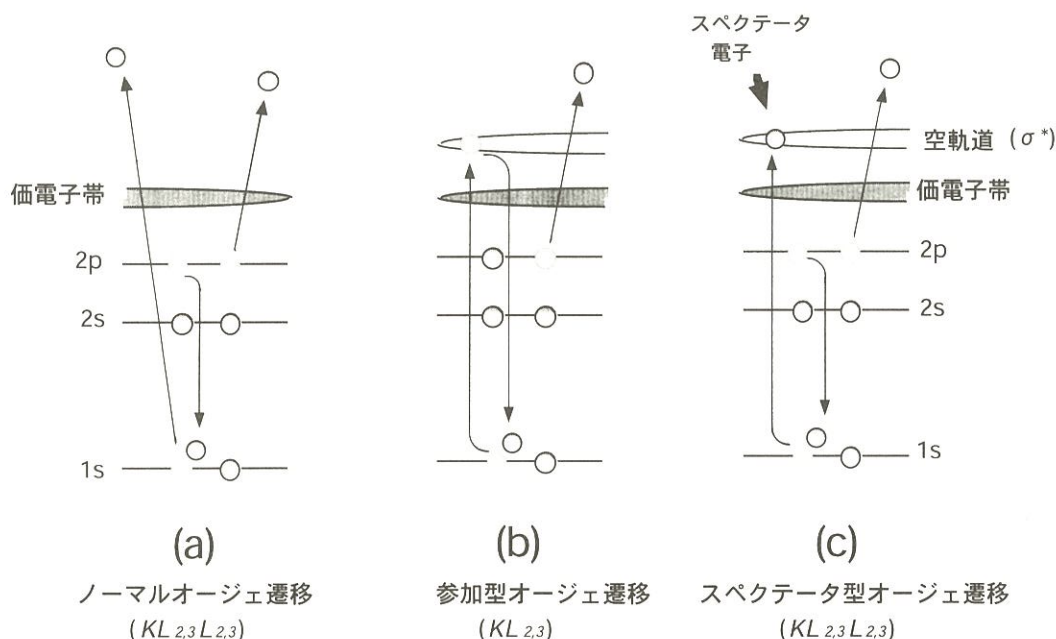


図4 オージェ遷移の模式図

あるが、ここではCl<sup>+</sup>イオンは全く観測されない。ではなぜ1s→σ\*の共鳴励起のみでCl<sup>+</sup>イオンの脱離が起こるのであるのか？

この理由は、励起後のオージェ遷移の違いによって考えられる。内殻軌道電子を励起すると、原子や分子は直ちにオージェ遷移により安定化する。Cl 1s電子を励起した時の主なオージェ遷移のタイプを図4に示す。普通オージェ遷移と言うと、内殻軌道電子のイオン化により起こる(a)のタイプのノーマルオージェ遷移を指すが、共鳴励起の場合は、この他に2種類の過程がある。(b)は励起された電子自身が1s軌道に落ちる“参加 (Participator) 型オージェ遷移”，(c)は励起された電子は励起状態に留まり、他の軌道電子が1s軌道に落ちる“スペクテータ (Spectator) 型オージェ遷移”である。英語でSpectatorとは、見物人・傍観者といった意味で、何もしないでただ見ている人のことを言う。これは図4(c)から明らかのように、1s軌道から励起された電子(スペクテータ電子)が、電子遷移に関して何もしないで見物しているように見えることから名付けられた。

そこでPCl<sub>3</sub>について、これらのオージェ遷移が起こる割合を詳細に検討した結果、1s→σ\*共鳴励起では、ほとんどがスペクテータ型オージェ遷移、より高いエネルギーの励起(例えば図3のピークBの励起)では、ほとんどがノーマルオージェ遷移を起こすことがわかった<sup>1)</sup>。即ち、スペクテータ型オージェ遷移が

起こる場合はCl<sup>+</sup>が脱離し、ノーマルオージェ遷移が起こる場合はCl<sup>+</sup>は脱離しない。これは、σ\*軌道が強い反結合性軌道であるため、スペクテータ電子がここに入ることにより、P-Cl間に強い反発力が生じるためと考えられる。電子遷移においては傍観者であった電子が、P-Cl結合の切断という点においては、傍観者どころか、積極的に化学反応に関与していたことになる。この他にも、元素選択的な脱離が起こる例は、固相SiCl<sub>4</sub><sup>2,3)</sup>、S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>1)</sup>等の1s→σ\*共鳴励起においても見いだされた。これらの例も、同様にスペクテータ電子の効果によることが明らかになった。

#### 4. サイト選択的な脱離

次に図1(b)のように特定の結合部分だけを切断することを考える。このような例は最近いくつか報告されているが<sup>4,5)</sup>、ここでは、固相のジメチルジスルフィド(CH<sub>3</sub>-S-S-CH<sub>3</sub>)分子のS 1s電子を共鳴励起した時の結果を示す<sup>1,6)</sup>。この分子のイオウ原子は、もうひとつのイオウ原子とメチル基の炭素原子に挟まれており、S-S結合とS-C結合の2種類のσ結合を持つ。これらの2種類の結合が作るσ\*軌道はエネルギーが若干異なるため、S 1s領域のX線吸収スペクトル(図5(a))は、S-S結合部のσ\*軌道への共鳴励起(S 1s→σ\*(S-S))とS-C結合部のσ\*軌道への共鳴励起(S 1s→σ\*(S-C))に分離する。下に示

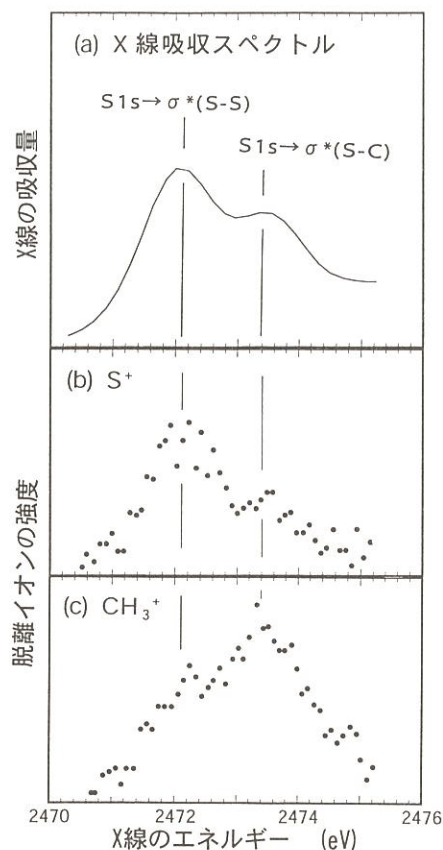


図5 固相  $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$  分子の  $\text{S } 1s$  領域における X 線吸収スペクトルとイオンの脱離強度

した脱離イオン強度を見ると、 $\text{S } 1s \rightarrow \sigma^*(\text{S-S})$  共鳴励起では、主として  $\text{S}^+$  イオンが脱離するのに対し、 $\text{S } 1s \rightarrow \sigma^*(\text{S-C})$  共鳴励起では、 $\text{CH}_3^+$  イオンの方が多く脱離する。つまり X 線のエネルギーを調節することによって、サイト選択的な脱離が可能であることがわかる。

ここで再び、各励起エネルギーにおけるオージェ遷移を調べた結果、両者共にスペクテータ型のオージェ遷移を起こし、しかもスペクテータ電子は、それぞれの軌道 ( $\sigma^*(\text{S-S})$  及び  $\sigma^*(\text{S-C})$ ) に最後まで留まっていることがわかった<sup>6)</sup>。つまり、 $\sigma^*(\text{S-S})$  軌道に励起された電子は  $\text{S-S}$  結合部を切れやすくするのに対し、 $\sigma^*(\text{S-C})$  軌道に励起された電子は主に  $\text{S-C}$  結合部の切斷に寄与する。これは、励起状態が分子全体に非局在化する前に結合の解裂が起こることを意味する。このような、スペクテータ電子の局在性を利用することにより、内殻軌道から様々な異なる性質の空軌道へ共鳴励起すれば、より複雑な分子でも目的とする結合部を選択的に切斷し、表面からはぎ取ることができる可能性がある。

## 5. おわりに

以上、X 線が分子を破壊する悪者であるという従来のイメージを一新すべく、新たな X 線の“効能”について述べた。このように X 線による化学反応の選択性が高いのは、内殻軌道のエネルギーが元素によって固有であることに起因する。化学的性質が似た元素、言い替えると価電子帯のエネルギーレベルが近い（重なった）元素同志であっても、内殻軌道のエネルギーは深い内殻へいくほど離れていくので、特定元素の選択的光励起が容易になってくる。本稿では、固体表面（固相—気相間）の反応に限って述べたが、X 線による光化学反応は、気相、液相、固相、固液界面など様々な系に適用できる。光励起後の反応の違いを利用すれば、化学的性質が似た元素同志の分離や新物質の合成に使えるかも知れない。このためには、オージェ電子等の二次的な粒子による副反応を抑えることが鍵となる。本報のような固体表面の反応では、オージェ電子の多くは表面から真空中へ放出され副次的な反応への寄与が小さいために、著しく選択的な光化学反応が観測できたと考えられる。

## 参考文献

- 1) Y. Baba, K. Yoshii, H. Yamamoto, T. A. Sasaki and W. Wurth: “Proc. Int. Symp. on Materials Chemistry in Nuclear Environment”, Tsukuba, March 14–15, 1996, p 391; Surf. Sci. in press.
- 2) Y. Baba, K. Yoshii and T. A. Sasaki: Surf. Sci., 341 (1995) 190.
- 3) Y. Baba, K. Yoshii and T. A. Sasaki: Surf. Sci., 357–358 (1996) 302.
- 4) M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura and N. Matsubayashi: J. Chem. Phys., 100 (1994) 5988.
- 5) H. Ikeura, T. Sekiguchi and K. Tanaka: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 80 (1996) 121.
- 6) Y. Baba, K. Yoshii and T. A. Sasaki: J. Chem. Phys., 105 (1996) in press.