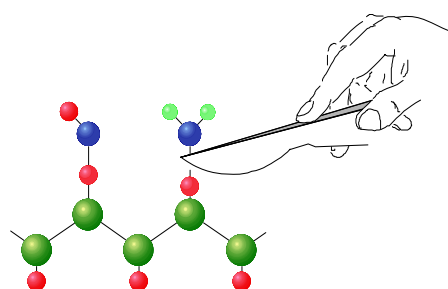


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-6. 放射光科学
小項目	1-6-5. 軟X線励起による化学反応制御

概要（200字以内）

光を用いて化学反応を思いのままに制御し、望みの物質を創り出そうという夢は、科学者の永年のテーマである。軟X線領域の放射光を用いたサイト選択的な化学結合の切断はその有力な候補の一つであり、「分子メス」と名付けられている。元素選択的な内殻電子励起を利用するもので、価電子励起反応とは異なる興味深い反応が見出されるなど、分子デバイスの実現や超微細加工、新物質創成など広範な応用が期待される新しい研究領域である。



分子メスの概念図

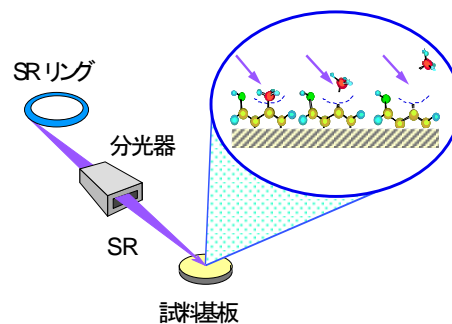
現状と最前線

1980年代前半から始まった分光器技術の画期的な進歩により、軟X線領域の放射光利用研究は多くの分野で目覚ましい進展を見せている。中でも、内殻励起領域での分光研究が飛躍的に進展し、この10年間に内殻電子が関わる諸現象を対象とした新しい化学の領域が拓けている。元素選択的な内殻共鳴励起を利用すると、分子内の特定原子の内殻電子を選択的に励起することができ、そのとき生成される内殻正孔は、オージェ過程により短時間内（ 10^{-15} ～ 10^{-14} 秒）に崩壊して価電子軌道上に2個の正孔を生じる。この正孔対が励起した原子の近傍に局在して生じた場合には、大きなクーロン反発力が結合間に働き、短時間内（ 10^{-14} ～ 10^{-13} 秒）にその結合切断が起こる。

このような反応は“サイト選択的結合切断”と呼ばれ、1983年に米国の研究者による最初の論文が発表されて以来、その探索と反応機構の解明が内殻励起反応の研究における最重要研究課題となっている[1]。化学結合を任意の位置で切断する手法は『分子メス』と呼ばれ、その実現は科学者の永年の夢であり、新たな分子デバイスの実現や超微細加工、新物質創成など広範な応用が期待される。走査型トンネル顕微鏡（STM）による表面分子のマニピュレーションは、STMのチップを分子メスとして利用できる究極の手法であるが、多数の分子を同時に処理するには効率の点で問題がある。一方、内殻共鳴励起により“励起した原子の近傍でのみ”結合が切断できれば、この手法が『分子メス』の有力な候補となり得る。

これまでに、様々な電子-イオン・コインシデンス計測手法を駆使した多くの研究が気相

分子で行なわれており、内殻励起後の詳細な化学反応過程が明らかになっている。しかしながら、“サイト選択的結合切断”に注目すると、気相分子では同時に進行する統計的な非選択的反応のためにその選択性が極端に低下する。一方、表面吸着分子系では、選択性低下の原因となっている統計的な反応が抑制され、より顕著な選択的結合切断が観測される。その結果、『分子メス』の手法は表面分子系において有効であると考えられている[2]。最近



表面分子系の放射光化学実験

の研究では、様々な表面分子系の実験から、反応部位を試料の最表面に配列できる自己組織化単分子膜 (SAM) において選択性が格段に向上することが確認されている。また、SAM 膜の特長を活用した偏光依存性の研究から、直線偏光した放射光の入射角度を変えることにより“結合切断”反応の制御が可能であることが判明している[3]。

今後は、内殻励起による“サイト選択的結合切断”の数多くの事例の探索と表面分子系において顕著に観測できる理由の解明を含めた反応機構の全貌解明が求められる。表面分子系における反応の場合には、脱励起 (失活) や再中性化等の複雑な 2 次過程のために、反応生成物には様々な修正が加えられる。そこで、これまで定量的に調べるのが困難であった表面での 2 次過程についての知見を得る研究が必要となる。既に始められている生成物イオンの運動エネルギーや角度分布に関する研究、イオン生成物のみならず中性の生成物に関する研究、反応機構が詳細に調べられている気相分子系の研究結果との整合的な比較研究を進めることにより、この分野の研究が更に進展するものと期待される。

参考文献

- [1] 佐藤幸紀：シンクロトロン放射—化学への基礎的応用，学会出版センター(1991)91.
- [2] 田中健一郎：新しい放射光の科学，講談社サイエンティフィック(2000)135.
- [3] 田中健一郎，和田真一：内殻分光，アイピーシー(2007)印刷中

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題
内殻励起反応の偏光依存性や生成物の運動エネルギーと角度分布の測定
気相反応の結果との詳細な比較から表面反応における 2 次過程についての知見
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
吸着分子と基板との相互作用による脱励起 (失活) や再中性化等の実体解明
選択的結合切断位置に新たな官能基を導入する手法の開発 (新物質の創製に繋がる)

キーワード

放射光、軟X線、内殻励起、反応制御、選択的化学反应 (分子メス)

(執筆者： 田中 健一郎)