

ベンゼンおよびその誘導体の 内殻励起後の解離ダイナミクス

京大院理 永谷 清信、杉島 明典、岩山 洋士、八尾 誠
物構研^A 足立 純一^A、木村 恭之^A、山崎 優一^A、柳下 明^A

2009.1.14 PF研究会 「PFの挿入光源における新しい研究の探求」

Photon Factory BL2C CO-VIS実験

- 軟X線領域での分子内の電荷分配と解離ダイナミクス。
- 芳香族化合物で軟X線を用いた分子イメージングは可能か？

- 測定試料

- Benzene C_6H_6



- Halobenzene C_6H_5X (X=F,Cl,Br,I)



(BL2C 270-1400eV、Br M edge:257eV, L3 edge: 1550eV)

- C1s光イオン化後、
解離生成イオンを多重同時計測し運動量を測定
(炭素K吸収端直上 $h\nu=310.2\text{eV}$)



Experimental

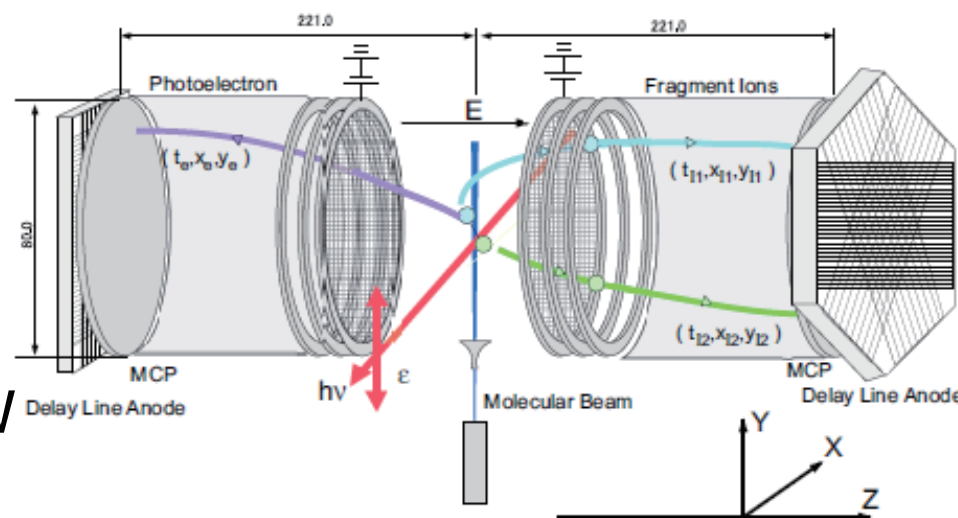
■ 装置 : CO-VIS

(運動量画像同時計測分光装置)

- 電子・イオンの同時計測数 : 最大16個まで
- スタートトリガ : 最初の電子のシグナル
- 解析 : C1sからの光電子が検出されたイベントだけを使用

■ 光源 : PF BL2C

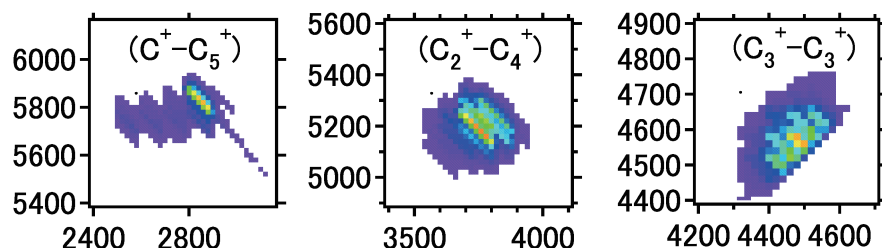
- energy : 310.2eV
(炭素K吸収端: 290.2eV)
- flux : $\sim 10^{10}$
photons/sec/0.02%BW
- polarization : linear



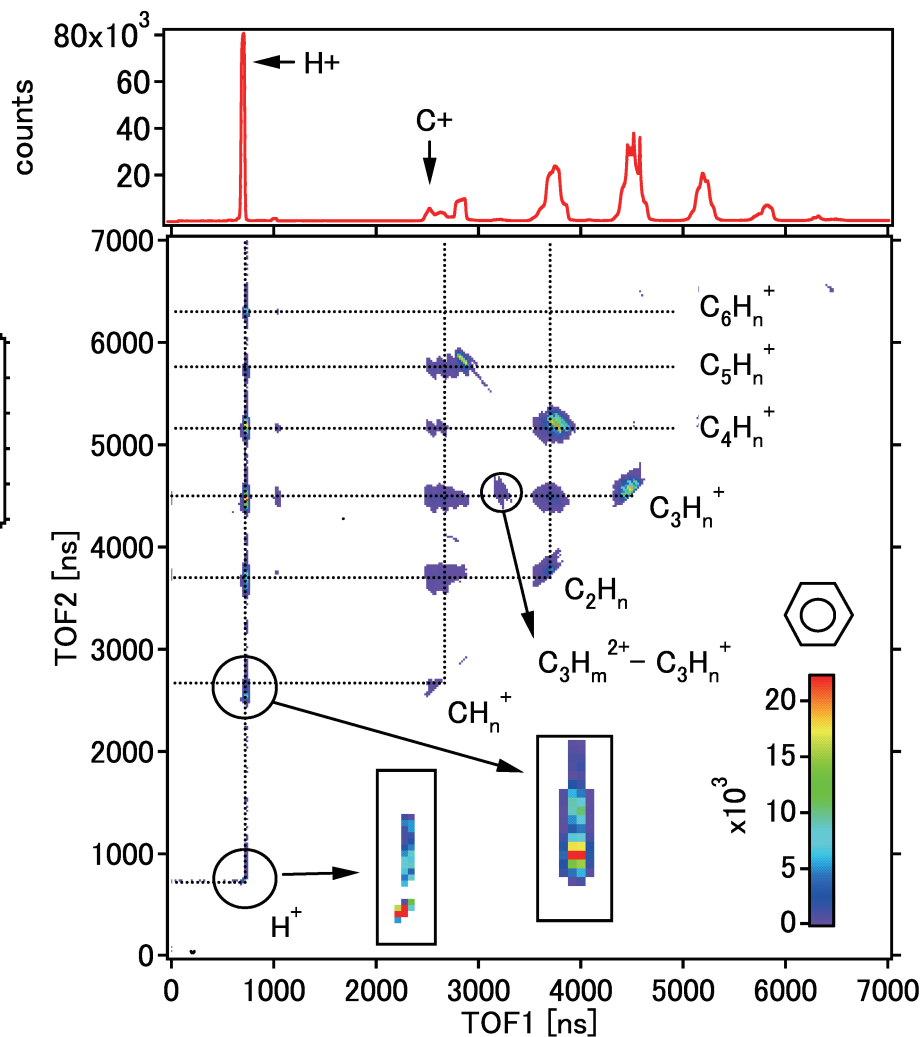
PIPICO map : ion-ion correlation(1)

Benzene C_6H_6

- $(C^+-C_5^+)$, $(C_2^+-C_4^+)$, $(C_3^+-C_3^+)$
→二体解離のシャープな相関



- その他の解離チャンネル
→ブロードな相関。運動量を持った第三のイオン(or 中性フラグメント)の存在を示す。
- 三体以上の解離で、運動量もよく定まったatomic ion H^+ , C^+ に注目して解析

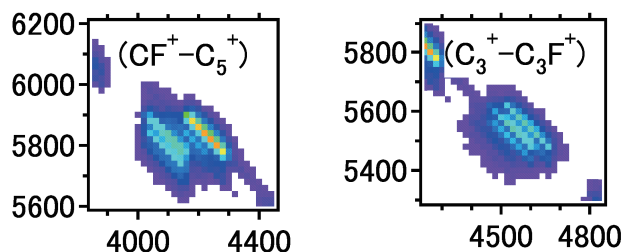


PIPICO map : ion-ion correlation(2)

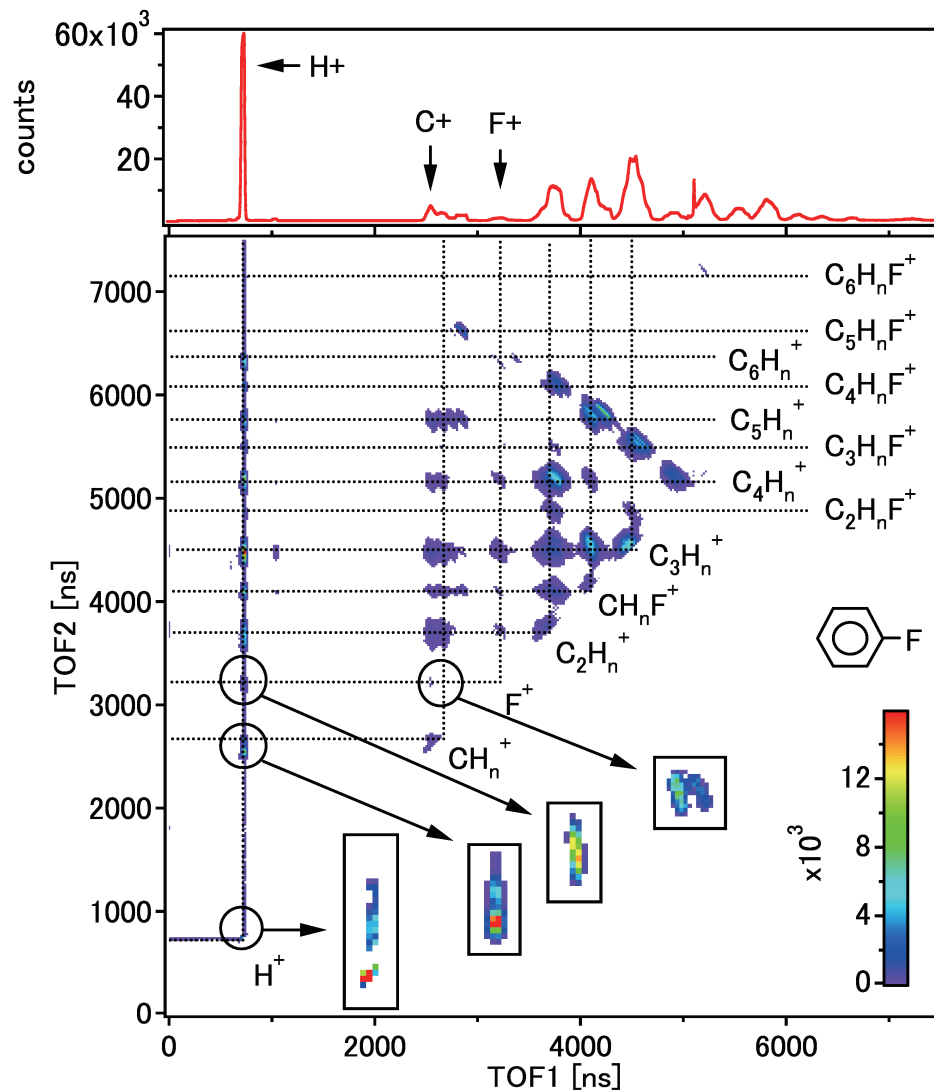
Fluorobenzene C_6H_5F

- $(CF^+-C_5^+)$, $(C_2F^+-C_4^+)$, $(C_3F^+-C_3^+)$,
 $(C^+-C_5F^+)$, $(C_2^+-C_4F^+)$

→二体解離のシャープな相関

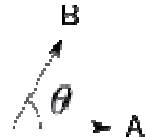


- その他の解離チャンネル
 →ブロードな相関。運動量を持った第三のイオン(or 中性フラグメント)の存在を示す。
- 三体以上の解離で、運動量もよく定まったatomic ion H^+ , C^+ , F^+ に注目して解析



フラグメントイオンの運動量角度相関(1)

Benzene C_6H_6



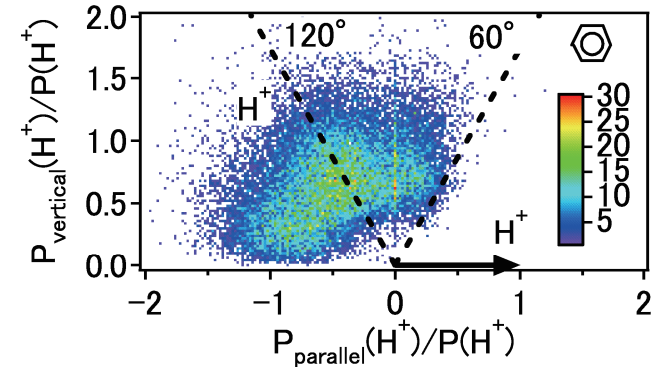
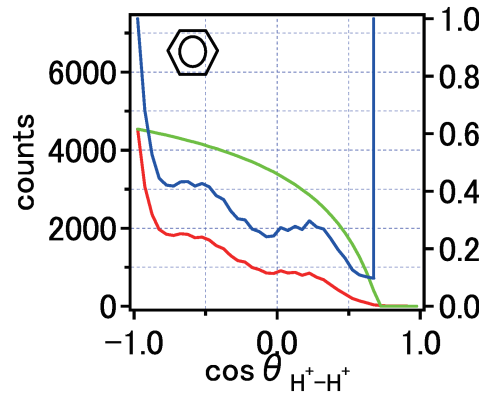
- 2つの H^+ は $\cos\theta = -1.0, -0.76, 0.24$ 方向に放出されやすい

- $60, 120^\circ$ からのずれは検出器のdead time (~ 15 [ns])による影響

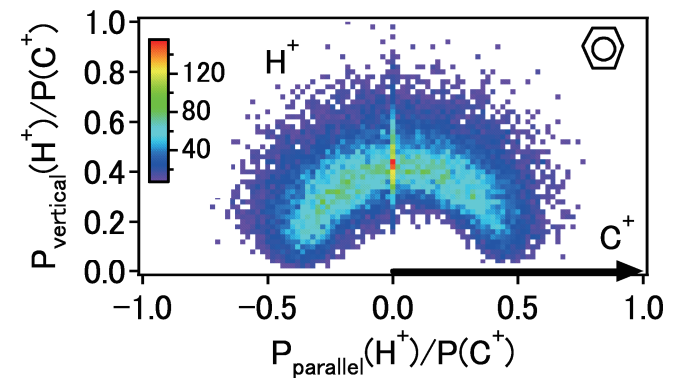
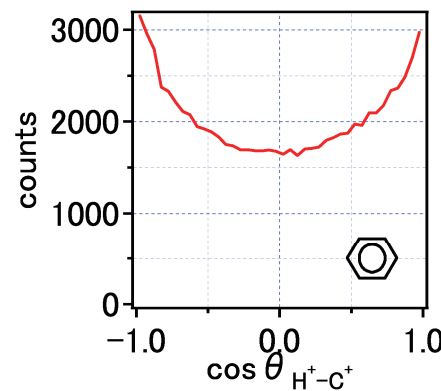
- H^+ と C^+ は同じ方向にも放出される

H^+-H^+

実験値 検出効率 補正值



H^+-C^+

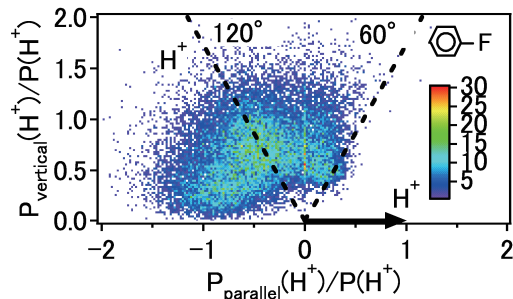
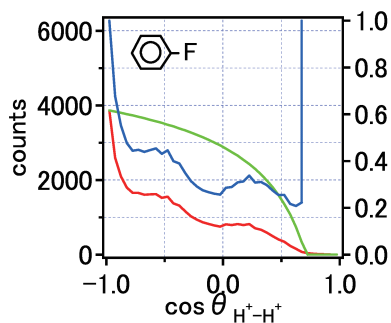


フラグメントイオンの運動量角度相関(2)

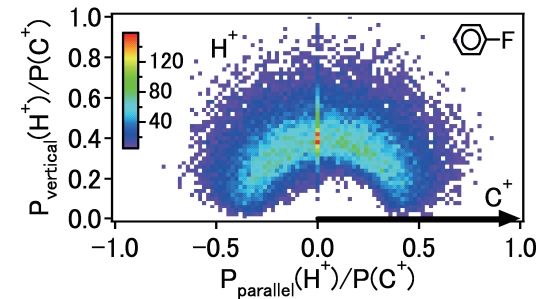
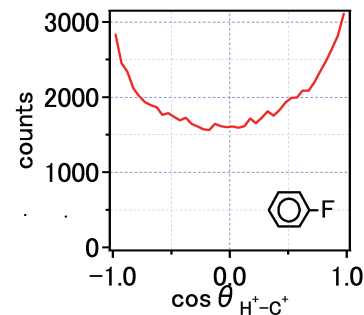
Fluorobenzene C_6H_5F

H^+-H^+

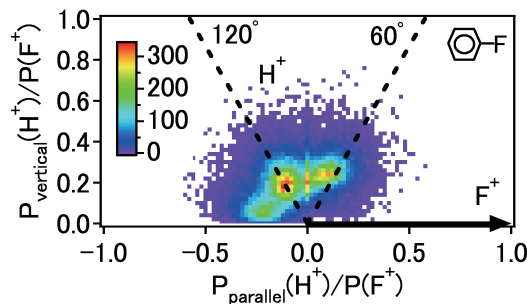
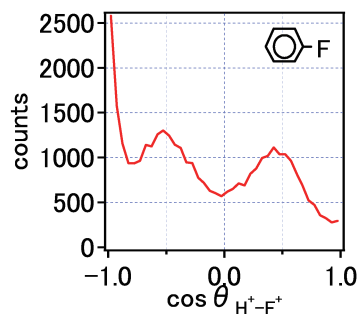
実験値 検出効率 補正值



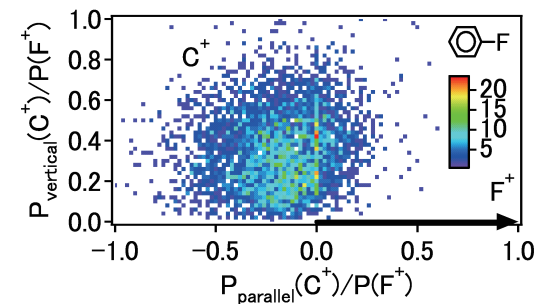
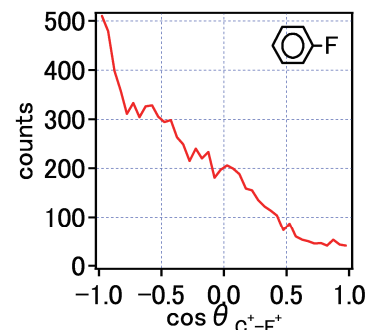
H^+-C^+



H^+-F^+

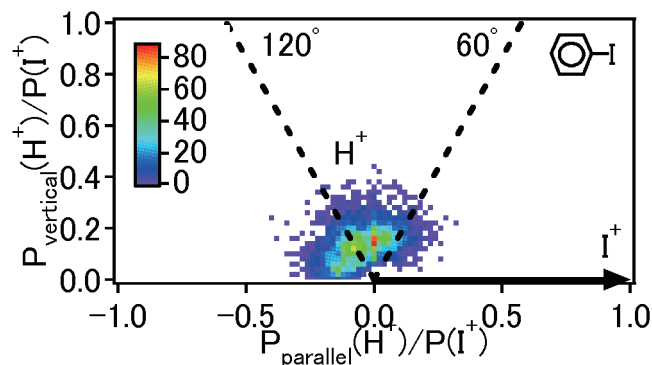
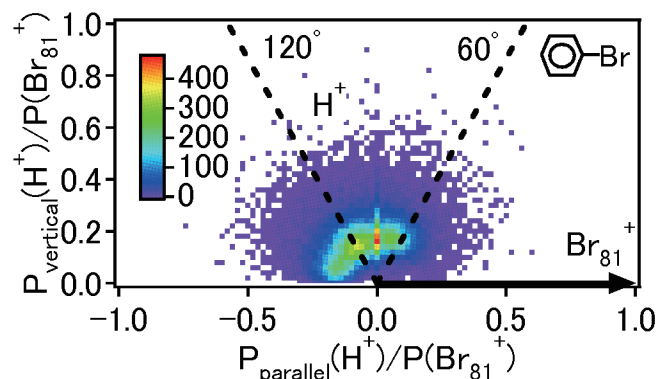
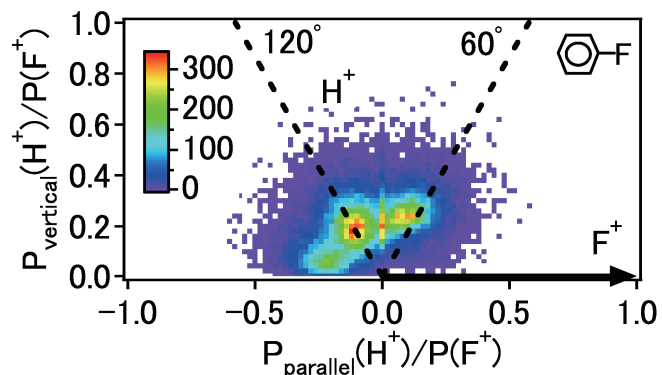


C^+-F^+



- ベンゼン環の外の H^+ , F^+ は分子のgeometryを強く反映した解離
- ベンゼン環の C^+ の解離ではgeometryの情報は失われている

H⁺-X⁺運動量相関:ハロゲン依存性



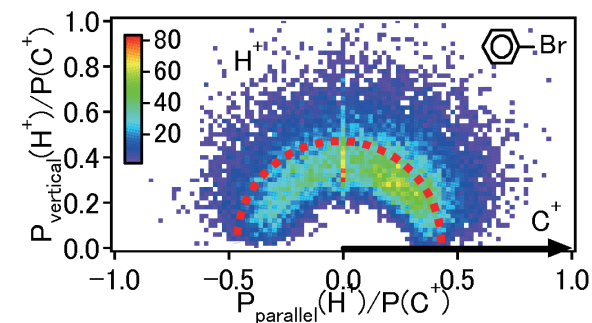
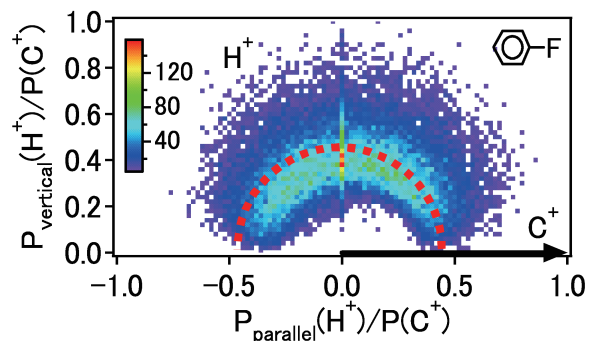
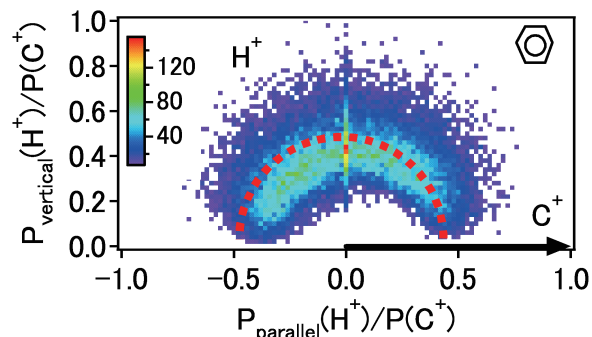
・FC₆H₅、BrC₆H₅、IC₆H₅で、C1s励起後に放出されるH⁺-X⁺に六角形に対応した相関が得られた。

・ $|P_{X+}|/|P_{H+}|$ は、ハロゲンが重くなるにつれて増加する。

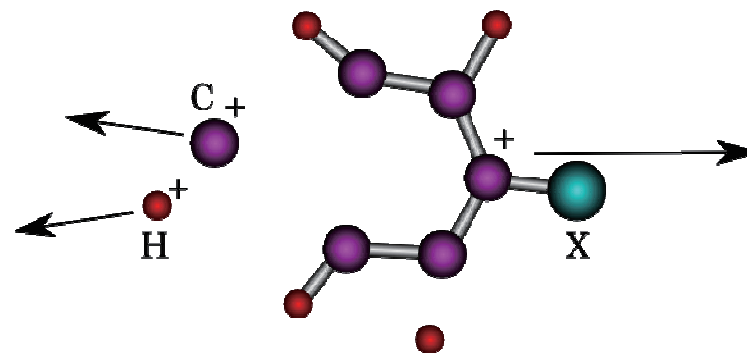
・60度に放出されるH⁺は、120度、180度に放出されるH⁺よりも大きな運動量を持つ。

$ P_{H+} / P_{X+} $	FC ₆ H ₅	BrC ₆ H ₅	IC ₆ H ₅
60度	0.24	0.19	0.17
120度	0.22	0.16	0.14

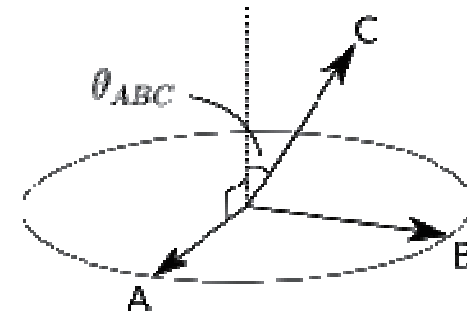
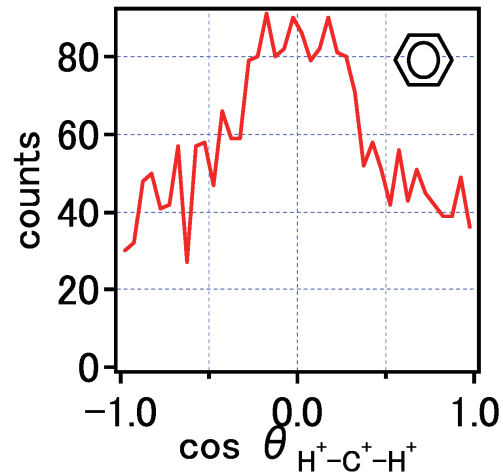
H⁺-C⁺角度相関:ハロゲン依存性



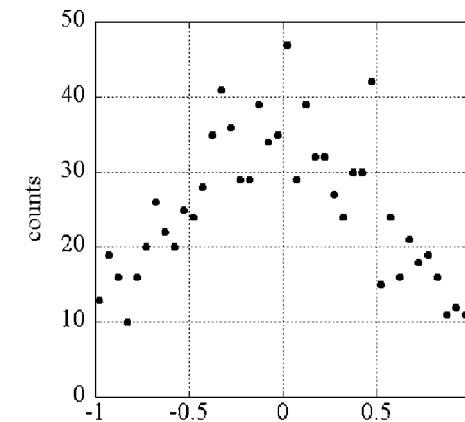
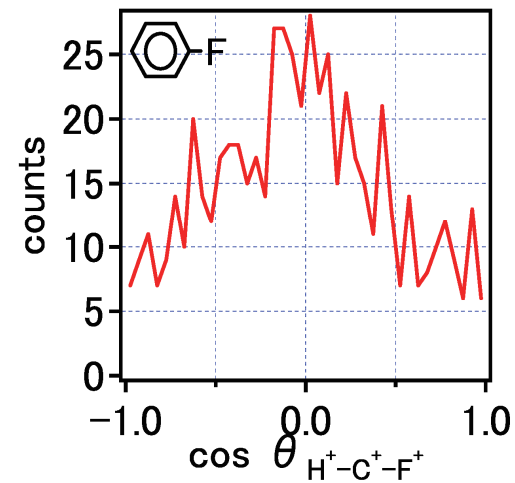
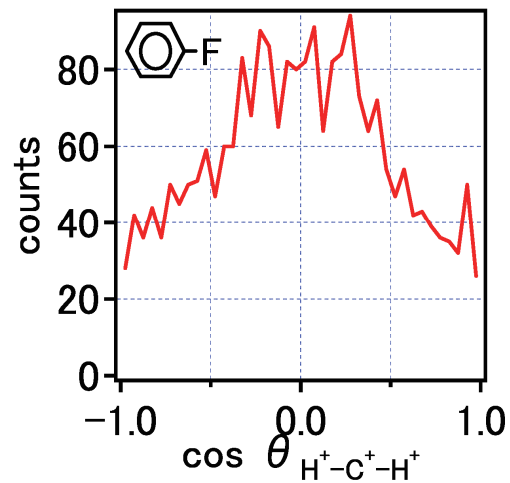
- 同じ方向に放出されるH⁺とC⁺の運動量比は反対方向に比べて大きい。
- 同方向／反対方向運動量比はハロゲンにあまり依存しない。
- ハロゲンが重くなると同じ方向に放出されるH⁺,C⁺のイオンペアは増加。
- 同じ方向に放出されるH⁺,C⁺のイオンペアは、質量の大きな第三のフラグメントの反跳を受けている？



解離イオンの運動量相関：平面性



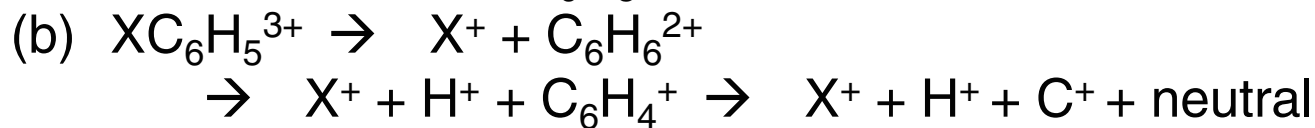
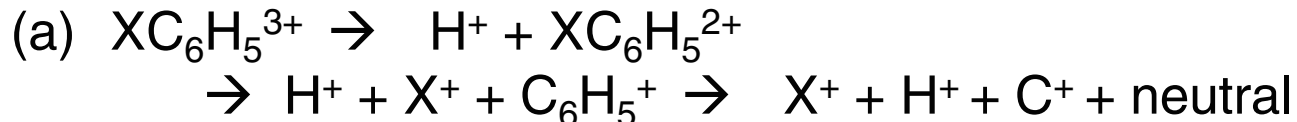
G. Veshapidze, M. Nomura, T. Nishide,
F. A. Rajgara, H. Shiromaru, Y. Achiba,
and N. Kobayashi. *J. Phys. B* **37** (2004) 2969



解離のメカニズムの考察

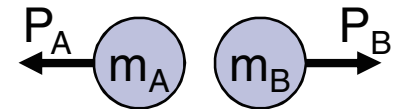
- ベンゼン環の周縁から生成するH⁺-H⁺、H⁺-F⁺には六角形を反映した角度相関が見られた。
- C⁺と他のイオンでは六角形の分子形状に対応した角度相関はない。
- H⁺やC⁺の運動量の大きさに、弱いハロゲン依存性が見られる。
- ハロゲン原子イオンの運動量のハロゲン依存性は強い。

最も簡単に、段階的な解離を考えると、



(a)のような段階的解離では、H⁺の運動量の大きさに強いハロゲン依存性が出る。

(b)ならば、1段目の解離でX⁺がC₆H₆²⁺から受ける運動量はX⁺の質量と共に増大する。



$$\text{運動量保存則} : P_A + P_B = 0$$

$$\text{エネルギー保存則} : \frac{P_A^2}{2m_A} + \frac{P_B^2}{2m_B} = U$$

$$\rightarrow |P_A| = |P_B| = \sqrt{\frac{2m_A m_B}{m_A + m_B} U}$$



まとめ

- 芳香族化合物(C_6H_6 , XC_6H_5)のC1s光イオン化後の解離過程を運動量多重同時計測により観測した
- ベンゼン環外からできるatomic ion H^+ , F^+ は親分子のgeometryを反映した解離が見られた
- 解離イオンの運動量情報を用いることで、多価分子イオンの解離シーケンスについて議論が可能となってきた
- 大きな分子でも、X線の励起原子選択性を利用した分子ダイナミクス研究の可能性
(例: 励起原子による解離の差異の有無・分子内の電荷拡散のダイナミクスなど)