

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 Study of fragmentation dynamics of benzene and halogenized benzenes following the inner-core excitation.

永谷清信, 杉島明典, 岩山洋士, 八尾誠

Kiyonobu Nagaya, Akinori Sugishima, Hiroshi Iwayama and Makoto Yao.

¹Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan.

*e-mail: nagaya@scphys.kyoto-u.ac.jp

近年、高い位置、時間分解能を有するイオン検出器の登場により、運動量イメージングを用いた分子の立体構造に関する研究が可能となってきた。窒素等の2原子分子を初めとする小さな分子については、解離イオンを用いて光吸収時の分子配向を特定することで、角度分解光電子 (PAD) の測定が可能となり[1]、電子構造についての詳細な研究を実現したことは周知の通りである。一方で、大きな分子については、解離プロセスが複雑なこともあり、イメージングによる分子解離の研究報告はわずか[2]である。

放射光 X 線の持つ高い元素選択性は、分子の立体構造を調べる上で大きな利点を有していると考えられる。例えば、特定原子励起後の分子の立体ダイナミクス研究により、巨大分子で局所的な立体構造の違いによる物性変化を、原子レベルで検討可能となることも期待される。立体構造以外にも、X 線吸収により生成した電荷の拡散ダイナミクスに関して有用な知見を与えることが期待される。

本研究では、最も基本的な芳香族分子であるベンゼン及びそのハロゲン誘導体の解離を、velocity map imaging の方法を用いて研究を行った。内殻励起によってハロゲン原子を選択的に励起して、オージェ過程により生成される多価分子イオンからの解離イオン種および、イオンの運動量相関を計測することで分子解離に伴う立体ダイナミクスについて考察する。

実験は KEK-PF のアンジュレータビームライン BL2C で、光電子光イオン同時計測装置 CO-VIS を用いて行った。入射

X 線のエネルギーは C1s 直上の 309.6eV やハロゲン原子の吸収端直上のエネルギー (FC₆H₅:712.9eV、ClC₆H₅、BrC₆H₅、IC₆H₅) でそれぞれ C1s,F1s 脱励起後の解離イオンの質量と運動量を計測した。CO-VIS 測定で光電子の画像が得られたデータについては、得られた電子の velocity map から電子エネルギーを決定し、光電子に同期したイオン信号のみを取り出すことで、特定原子の吸収に由来するイオン信号を選別した。

図 1 にベンゼンの C1s 励起で得られたイオンの PIPICO マップを示す。C₃H_m⁺

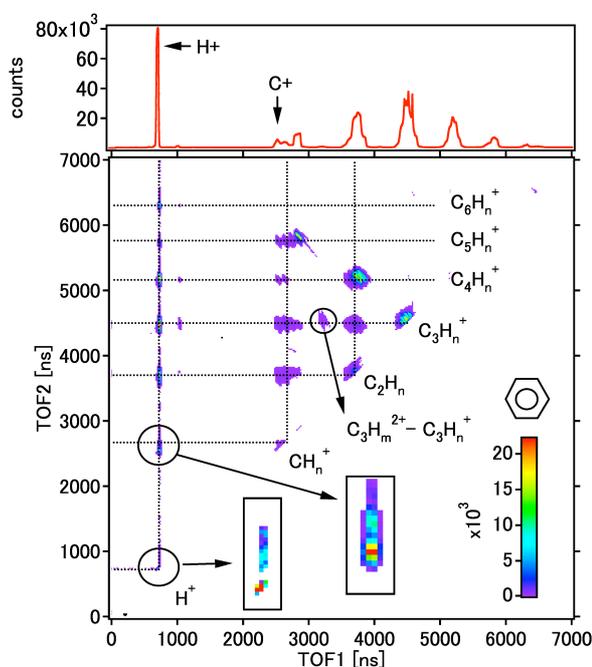


図 1 ベンゼン分子の C1s 励起から生成した解離イオンの PIPICO マップ (下図)。上図には対応する TOF スペクトルを示した。

$C_3H_n^+$ 、 $C_2H_m^+-C_4H_n^+$ 、 $C_1H_m^+-C_3H_n^+$ は2つのイオン間の運動量保存を示唆する線状の相関が見られており、2価イオンからの2体解離に由来する信号と考えられる[3]。一方、親分子からの質量保存が成り立たない $C_3H_m^+-C_2H_n^+$ 、 $C_3H_m^+-C_1H_n^+$ 、 $C_2H_m^+-C_1H_n^+$ 、等は PIPICO 相関に広がりが見られ、中性フラグメントの放出により2つのイオン間で運動量保存が崩れている事が示唆される。更に3価イオンに由来する2価イオン-1価イオンの相関にあたる $C_3H_m^{2+}-C_3H_n^+$ がはっきりと見られており、C1s 励起に伴うオージェ過程により、3価イオン分子が生成していることも分かる。以上の傾向はハロゲン化ベンゼンの PIPICO マップにも見られた。今回、我々は特に3価以上のイオンからの解離に着目し、実験から得られたイオン同期データの内、3個のイオンが同時に検出されたイベントについて運動量相関を導出した。特に運動量を良く定めることの出来る原子様イオン (H^+ 、 X^+ 、 C^+) の検出されたイベントについて解析を行った。

図2にフッ化ベンゼン C_6H_5F で同時計測された H^+ イオンと F^+ イオンの二体運動量相関を示す。 F^+ の運動量ベクトルに対する H^+ の運動量ベクトルの相対的な極角 θ と大きさを二次元平面上でプロットしている。 H^+ と F^+ の角度相関には $60, 120, 180^\circ$ 付近に強いピークが観測された。この結果は、 H^+ と F^+ が同時に生成されるような解離チャンネルでは大きな分子変形を伴う前に解離が起こっていることを示唆している。一方、 H^+-C^+ の2体運動量相関ではピークは 0° と 180° に見られるが、全体に平坦な相関が見られた。炭素原子は分子の骨格を形成し強い共有結合で結ばれていることや、炭素原子の外側に存在する水素原子の影響を受けるため、分子の形を保ったままで解離起こらないことを示していると考えられる。本研究により、ベンゼン程度の比

較的大きな分子で分子の形を反映する速い解離が存在することを見出した。講演ではハロゲン化ベンゼンでのハロゲン種に対する依存性や、X線吸収端に対する依存性についても紹介し、この系の解離ダイナミクスについて議論を行う。

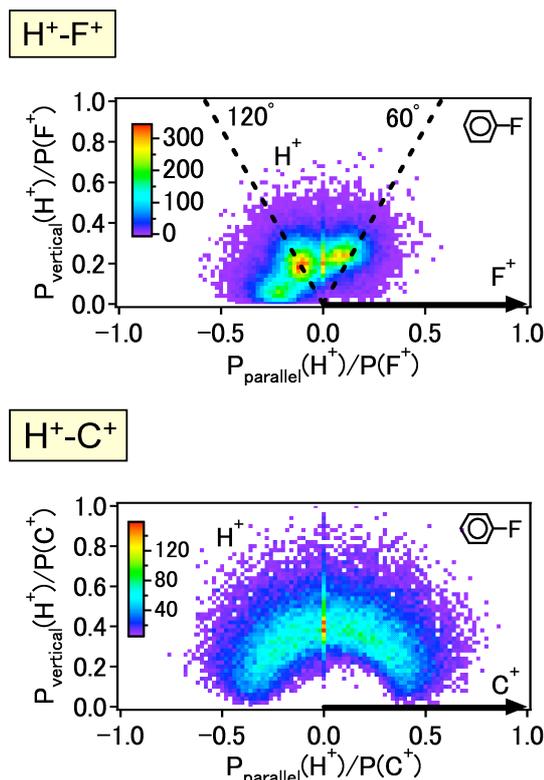


図2 フッ化ベンゼンのC1s 励起から生成したイオンの2体運動量相関。上図は H^+-F^+ 、下図は H^+-C^+ の相関を示す。詳細は本文を参照。

References

- [1] J. Adachi, N. Kosugi, A. Yagishita.: *J.Phys. B* **38**, R127-152 (2005).
- [2] M. Nomura, G. Vershapidze, H. Shiromaru, Y. Achiba and N. Kobayashi: *Int. J. Mass Spectrom.* **235** (2004) 43.
- [3] R.J. Richardson, J.D. Eland, P. Lablanquie: *Org. Mass Spectroscopy*, **21**, 289-294 (1986).