

PF BL-2Cユーザー研究会  
KEK国際交流センター(つくば)  
2009.01.14

# 気相分子のサイト選択的解離

---

**岡田 和正**  
(広島大院理／分子研)

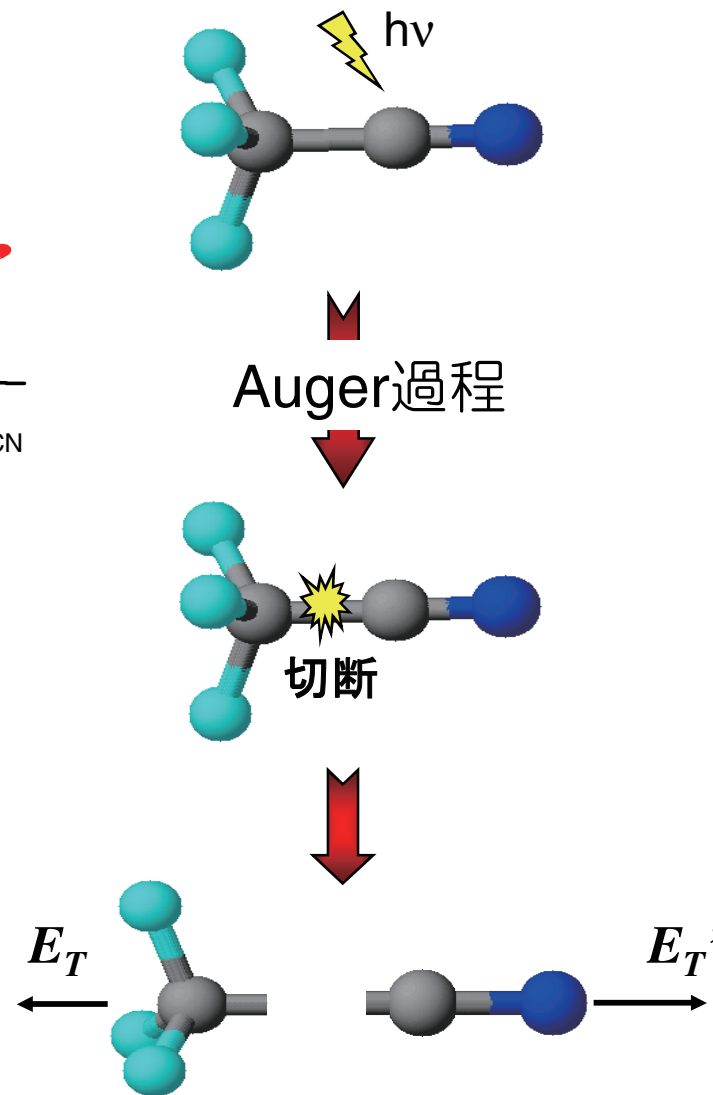
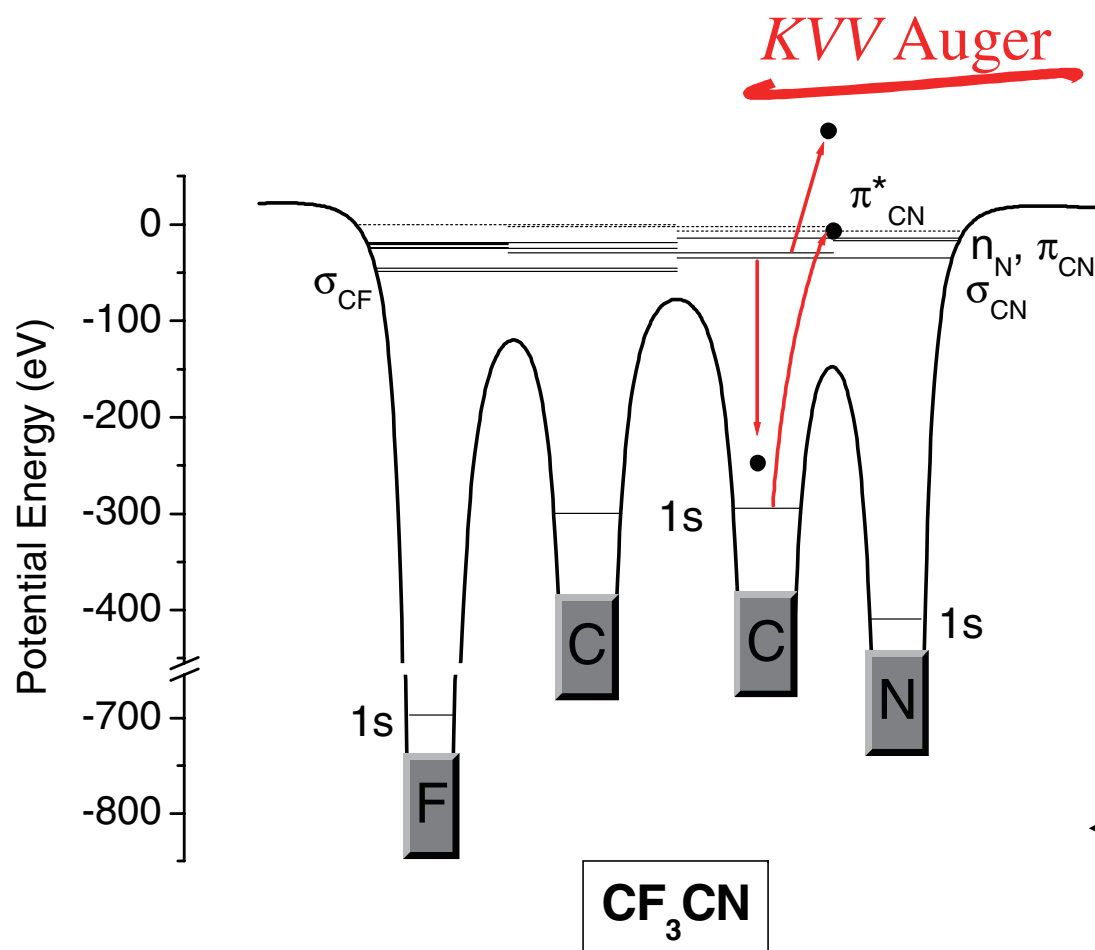


# 概要

- **研究の背景**
- **研究1 –  $\text{CH}_3\text{SCN}$  C 1s・N 1s励起**  
CH<sub>3</sub><sup>+</sup>とSCN<sup>+</sup>への解離ダイナミクス
- **研究2 – c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> C 1s・F 1s励起**  
CF<sub>2</sub><sup>+</sup>の異方性  
CF<sub>2</sub><sup>+</sup>生成の解離ダイナミクス
- **今後の展開**

# 緒言 — 分子の内殻励起と解離

分子を内殻励起すると，Auger過程を経て分子の解離が起こる。



内殻電子の局在性に起因する解裂のメカニズム

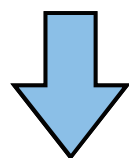
# 分子の解離

「分子メス」としての期待 — 顕著な ~~サイト選択的解離~~



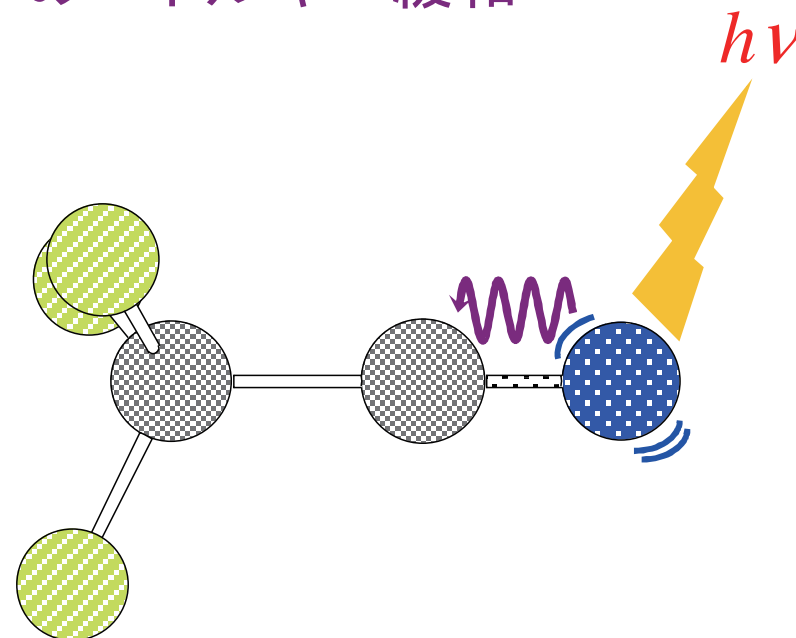
励起原子周りでの結合切断

分子全体へのエネルギー緩和



$\text{CF}_3\text{CN}$ ,  $\text{CF}_3\text{CCH}$ ,  $\text{CF}_3\text{COCH}_3$

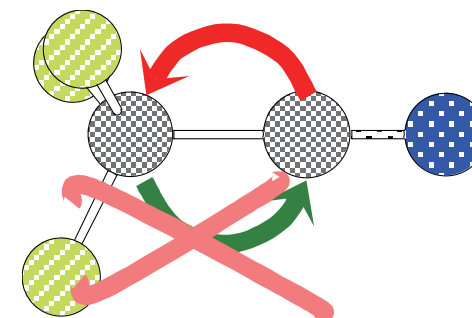
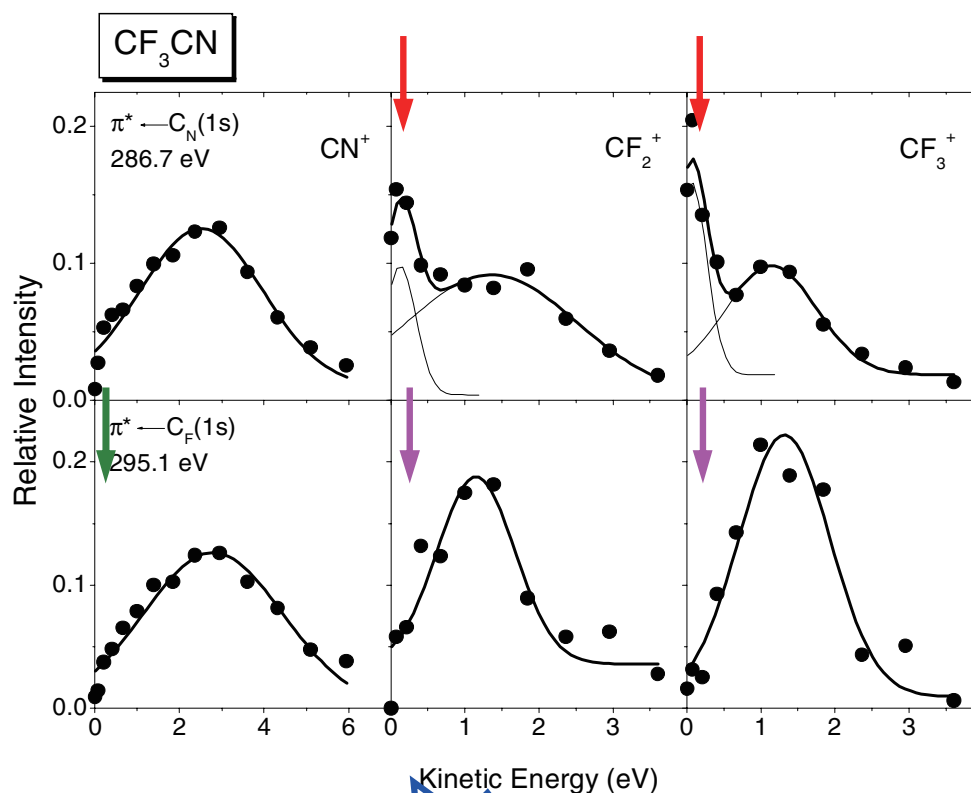
- ・ 解離断片パターン
- ・ イオンの運動エネルギー分布



# 研究の背景 — $CF_3CN$ の内殻励起

$CF_3CN$ 分子の内殻励起では、 $CF_3^+$ イオンの高運動エネルギー成分は  $CF_3^+ + CN^+$ への解離で生じたフラグメントとして説明できた。

運動エネルギーがほぼゼロの成分は...

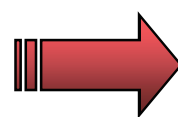
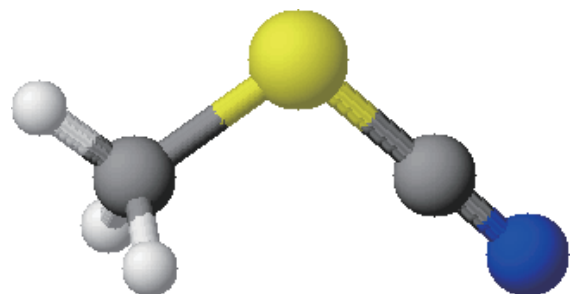


振動自由度と関係

競合

励起原子周りでの結合切断  
分子内エネルギー緩和

# CH<sub>3</sub>SCNの内殻励起

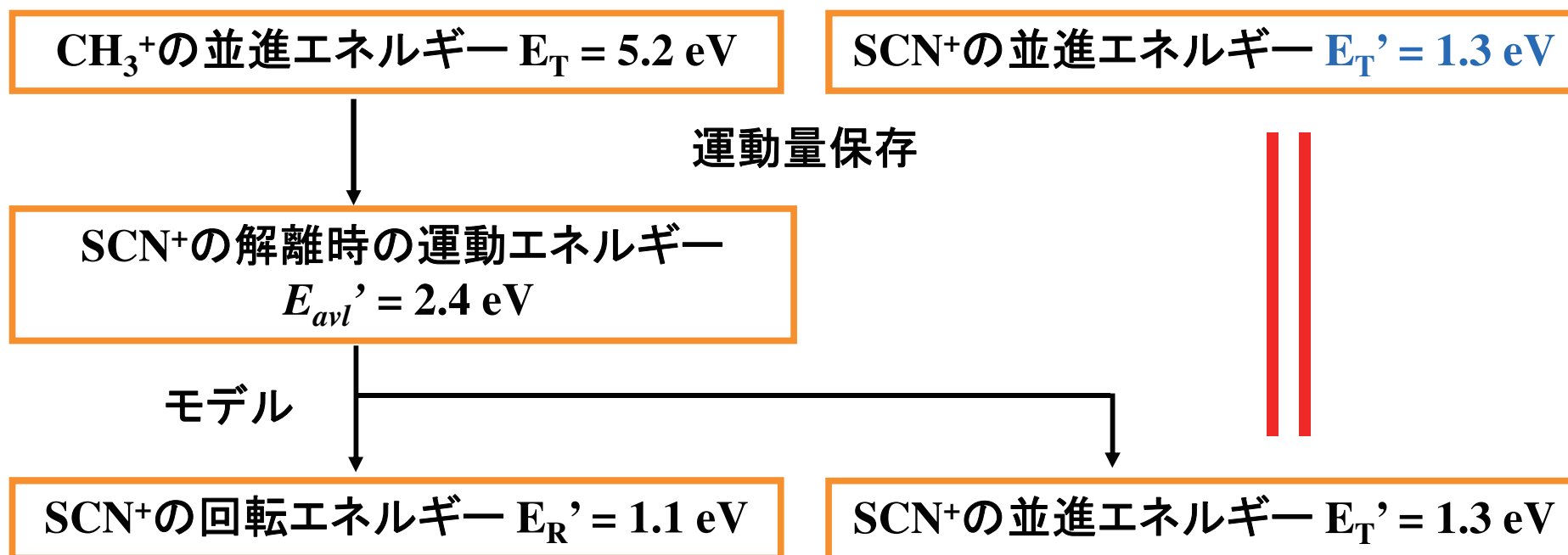


{ 解離イオン種  
CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, SCN<sup>+</sup>の解離ダイナミクス

1. R-TOF(リフレクトロン型TOF)スペクトル  
イオンを強く引き込んで観測 — イオンの生成分岐比
2. L-TOF(リニア型TOF)スペクトル  
イオンの運動エネルギー分布の観測
3. 解離ダイナミクスの議論

運動エネルギー分布より求めた $\text{CH}_3^+$ の並進エネルギーから  
 impulsive modelにより $\text{SCN}^+$ の回転エネルギーと並進エネルギーを見積もり、  
 実験値と計算値を比較

~~~ 運動エネルギー分布 ~~~



$\text{SCN}^+$ の解離時の運動エネルギーは  
 回転エネルギーと並進エネルギーに分配

## 解離イオン

- $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CHS}^+$ ,  $\text{SCN}^+$ の生成が特徴的
- $\sigma_{\text{CS}}^* \leftarrow \text{C } 1\text{s}$ でより小さなフラグメントを多く生成

## 解離ダイナミクス

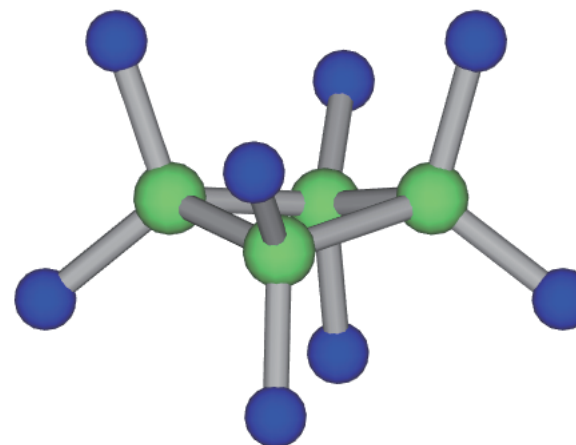
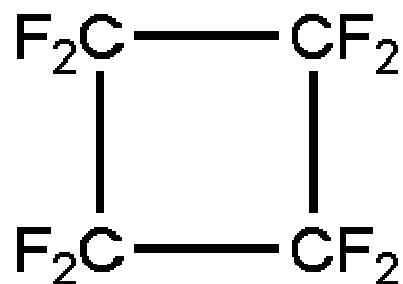
- $\text{CH}_3^+$ の高い運動エネルギー成分は親分子から  $\text{CH}_3^+$ と  $\text{SCN}^+$ への直接解離で生成したもの
- 運動エネルギー  $\approx 0$ の成分はほとんどない  
分子内エネルギー緩和が効率的ではない



# c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>の内殻励起

環状分子の内殻励起

## シクロブタン環



- ・飛行時間型質量分析 (PEPICO法)  
   リニア型 (L-TOF), 放射光の偏光面に対し**垂直**と**平行**で観測
- ・同時生成イオン対の相関スペクトル  
   (PEPIPICOマップ)

# まとめ

解離イオン対の同時計測法により，パーフルオロシクロブタンの内殻励起後に起こる解離過程を調べた。

- ・最も多く生成する解離イオン対は $CF^+-F^+$ および $CF^+-CF_2^+$
- ・ $F^+$ イオンの収量がF 1s励起で増加

この領域ではC-F結合がより容易に切れるが，同時にC-C結合も切れ，小さな解離イオンを生じていると解釈できる。

- ・主に $CF_2^+$ と重い解離イオンとの相関スペクトルから解離経路を考察

10以上の解離経路を提唱することができた。

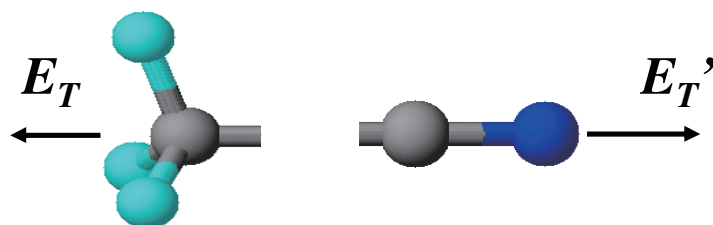
- ・準安定イオンの生成を見つけた

基本的にF脱離を起こしていると考えられる。  
この系は速い解離と準安定イオンを経由する比較的遅い反応が共存している。

# 今後...

## 化学反応過程における

- ・ 分子内(反応系内)のエネルギーの動き
- ・ 解離ダイナミクス



- ✓ 同時生成した解離イオン相関角度分布      Auger電子
- ✓ 段階的な遅い過程の解明                      イオン引込電圧