

2B20 運動量イメージングを用いた単一分子の硬 X 線内殻励起分光

京大院理 永谷清信、岩山洋士、村上仁、鈴木一博、島居亘博、大政義典、八尾誠

波長が原子サイズよりも短い硬 X 線は、原子レベルで局所的な励起が可能であるため、ナノ物質の物性解析を原子スケール行うプローブと期待される。我々が行ってきた、硬 X 線により深い内殻電子（特に 1s 電子）を励起された自由クラスターの研究^[1,2]から、その脱励起過程が次のように考えられる事が明らかになってきた。即ち、1) 硬 X 線の吸収によりクラスター中のある原子から 1s 電子が放出され、吸収原子内での vacancy cascade を経て、多数の空孔を持つ多価イオン原子がクラスター内で生成する。2) 生成した多数の空孔が吸収原子から周辺の原子に拡散する。3) 電荷間のクーロン斥力により、クラスターが様々な質量電荷比をもつ子イオンへと解離する（クーロン爆発）。この過程の（2）から（3）において、クーロン爆発直前の電荷間距離がクラスター中の電荷の拡散速度に強く影響されると考えられる。即ち、生成イオンの運動量について多粒子同時計測を行い、クーロン爆発直前の電荷間距離が決められれば、ナノ物質中における空孔移動度の評価が可能となると期待される。本研究では、単一の分子に対する同様な試みとして、1 または 2 個のベンゼン環を持つ有機分子で運動量計測を行い、X 線照射により生じた電荷の分子内拡散について検討する。試料として X 線吸収原子となる Br、その反対側に指標となる O を持つ分子（図 1）を取り上げる。

実験は大型放射光施設 SPring8 の高輝度 X 線ビームライン BL37XU で行った。試料蒸気を直径 0.6mm のノズルから真空槽中へ噴出することで分子ビームを得た。SPring8 から得られる単色 X 線を試料ビームに照射し、イオン化領域に印加した電場により生成した電子とイオンを分離・検出し、電子-イオン同期計測を行った。イオン側に飛行時間型質量分析器を設置し、検出器にディレイラインアノード型の二次元検出器を用いることで、最大 16 個のイオンを同時計測し、質量電荷比と検出位置を計測する事が出来る^[1]。

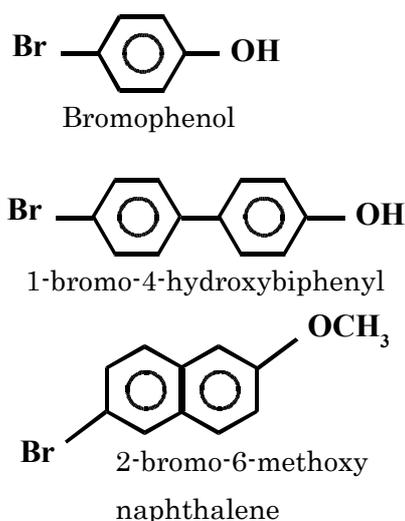


図 1 測定試料

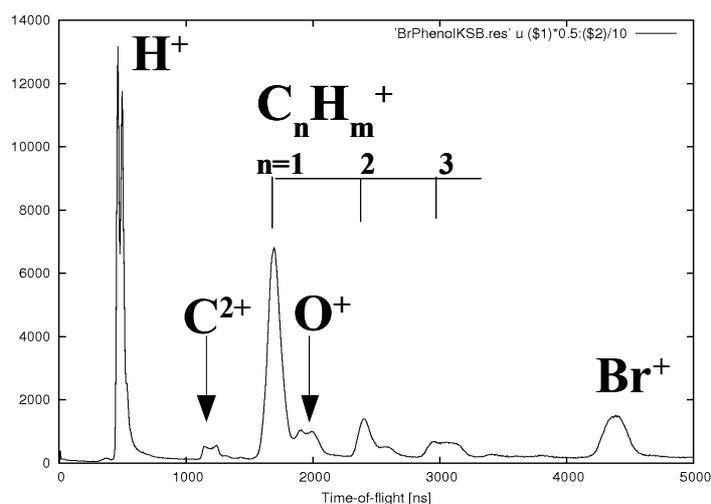


図 2 Bromophenol から生成したイオンの飛行時間スペクトル。(hν = 13.57 keV)

図2に bromophenol に 13.57 keV の X 線を照射して得られた子イオンの飛行時間スペクトルを示す。X 線エネルギーは臭素原子の K 吸収端 (13.48 keV) よりも高く、この領域での X 線吸収は、ほぼ臭素原子で起きていると考えられる。X 線吸収の結果、分子が著しい解離をしていることが分かる。広いピーク中からはイオンが大きなクーロン斥力を受けて生成していると示唆される。酸素イオンが生成していることから、臭素原子上で生成した空孔が反対側の酸素原子まで到達していることが見て取れる。

図3に bromophenol での多粒子同時計測から得られた、子イオンのイオン-イオン相関 (PIPICO map) を示す。この図は1回のイベントで検出された複数のイオンについて、飛行時間が短い物と長い物をそれぞれ横軸と縦軸に取り、同時に検出されたイベントの頻度を示している。飛行時間スペクトルからも予想されるとおり、図3ではベンゼン環が分裂して生じる $C_nH_m^+$ 間に強い相関が見られる。特に $C_1H_m^+$ と $C_3H_m^+$ より大きな子イオンとの相関が小さく、臭素の X 線吸収に伴うベンゼン環の著しい解離を示している。図4に示した PIPICO map の Br^+-O^+ 相関には棒状の相関が見られ、2つのイオンがクーロン爆発を経て生じていることが強く示唆される。

今回実験を行った他の試料 (1-bromo-4-hydroxybiphenyl, 2-bromo-6-methoxynaphthalene) では、著しい解離による子イオン生成や大きなクーロン斥力を示唆する広いピーク巾など、bromophenol と同様な傾向と共に、子イオン分布などに分子サイズに依ると思われる違いも見られている。講演では bromophenol の実験結果の詳細に加えて、分子種による解離過程の差異についても報告する予定である。

[1] H. Iwayama, K. Nagaya, H. Murakami, Y. Ohmasa, M. Yao, J. Chem. Phys., **126** (2007) 024305.

[2] K. Nagaya, H. Iwayama, H. Murakami, Y. Ohmasa, M. Yao, Eur. Phys. J. D, **43**, (2007) 69-72.

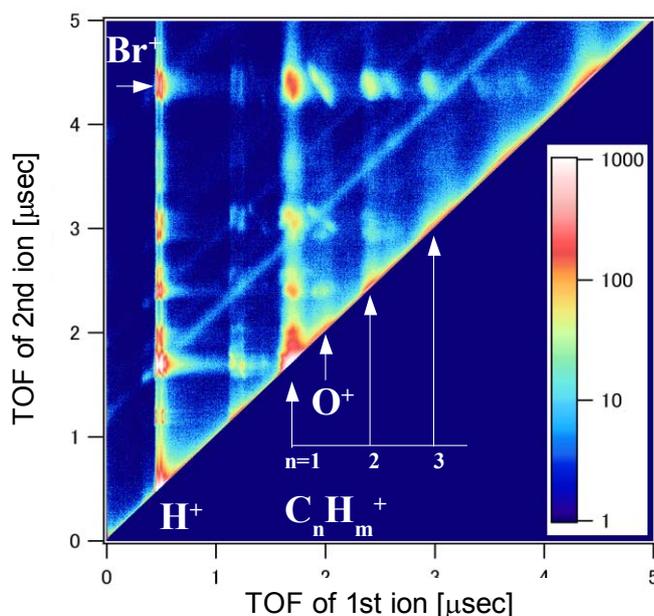


図3 Bromophenol で得られた子イオンのイオン-イオン相関 (PIPICO map)。 $h\nu = 13.57$ keV。

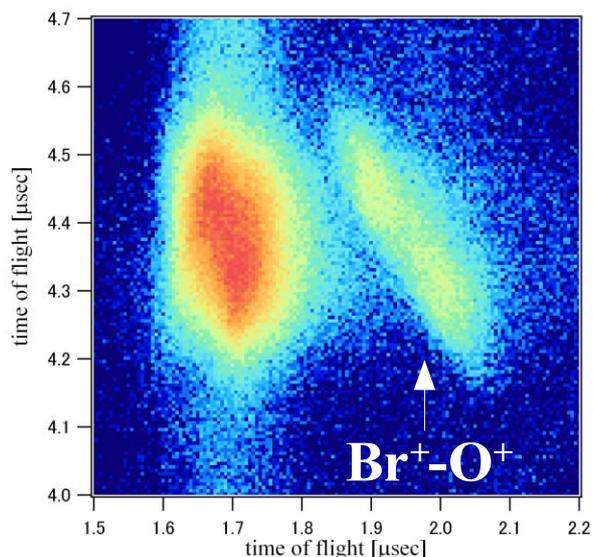


図4 PIPICO map の Br^+-O^+ 相関