

2P007

オージェ電子-解離イオン同時計測法による
炭素内殻励起 *cis*-ヘキサフルオロシクロブタンの解離ダイナミクス
(広島大院理¹, 分子研², 総研大³)

○石川 駿¹, 岡田 和正¹, 岩山 洋士^{2,3}, 繁政 英治^{2,3}

Fragmentation dynamics of the C K-shell excited *cis*-hexafluorocyclobutane molecule probed by the Auger electron-photoion coincidence method
(Hiroshima Univ.¹, IMS², SOKENDAI³)

○Shun Ishikawa¹, Kazumasa Okada¹, Hiroshi Iwayama^{2,3}, Eiji Shigemasa^{2,3}

【序】分子の内殻励起/イオン化状態は、オージェ過程と呼ばれる電子遷移を起こして様々な分子カチオン状態へと緩和する。これまでに我々は、内殻励起した *cis*-ヘキサフルオロシクロブタン(*cis*- $c\text{-C}_4\text{H}_2\text{F}_6$, HF_{CB})で、サイト特異的解離を見出した。すなわち、炭素領域の部分イオン収量曲線は、297.0 eV 共鳴励起で C-F 結合をもつイオンの相対収量増加が顕著である。オージェ電子と解離イオンとの同時計測から、 $n\text{F}^1n\text{F}^1\sigma_{\text{CC}}^*1$ オージェ遷移を経て C_2HF_3^+ や C_2HF_2^+ のような C-F 結合をもつイオン種が生成しやすいことを明らかにした[1]。本研究では、同時計測データから HF_{CB} の解離イオンがもつ運動エネルギーを解析し、解離ダイナミクスを考察した。

【解析】本研究では、297.0 eV($\sigma_{\text{CC}}^* \leftarrow \text{C}_{\text{CF}_2}1s$)と 292.8 eV($\sigma_{\text{CF}}^* \leftarrow \text{C}_{\text{CF}_2}1s$)の共鳴励起と基準として 327.6 eV 内殻イオン化後の C_2HF_3^+ のもつ運動エネルギーを評価した。イオン質量分析計の検出器に位置敏感型検出器を用い、その検出イメージの検出器中心と検出位置の距離から $x \cdot y$ 方向の運動エネルギーを得た。また z 方向については、着目しているイオンの飛行時間から見積もった。

【結果と考察】まず図 1 に $h\nu = 327.6$ eV におけるオージェ電子-解離イオンコインシデンスマップを示す。オージェ電子と解離イオンのコインシデンスイベントが島となって見えており、島の太さは z 方向の運動エネルギーと質量数 1 の違いを反映している。そこで、質量数 1 の違いを分離するために、スペクトルが重なってない部分を抜き出し解析した。正常オージェ過程から生成したイオンは、主に終状態エネルギー(FSE)が 30 eV 以上で観測されている。ここで FSE は親イオンのもつエネルギーを表している。次に $h\nu = 297.0$ eV についても同様のマップを作成したところ、FSE が 30 eV 以上での島が類似していた。そこで、33 eV が島の中心となっている C_2HF_3^+ に着

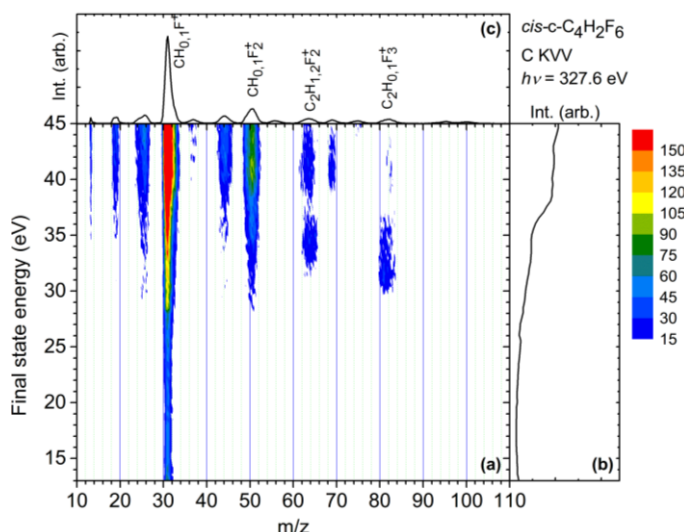


図 1 $h\nu = 327.6$ eV での HF_{CB} のオージェ電子-解離イオンコインシデンスマップ

目した。図 2 に $h\nu = 327.6$ eV における $C_2HF_3^+$ の運動エネルギーマップを示す。イオンのもつ運動エネルギーの分布を FSE ごとにプロットし、マップとして表現している。図 2 から、 $C_2HF_3^+$ の運動エネルギーは 1.5 eV 程度であり、FSE によって大きく変化しないことがわかった。図 3 に $h\nu = 297.0$ eV における同様の結果を示す。傍観型オーグメント過程由来の高い FSE での分布は図 2 と全体的に似ているが、33 eV での収量がより顕著になっている。これは 297.0 eV が形状共鳴励起であるため、傍観電子がシェイクオフ過程を経て放出され、2 価イオンを生成しているため分布が似ていると考えられる。

これまでに行った炭素内殻励起 HFCB の解離イオン対同時計測[2]で得られた以下の解離経路を例に、傍観型過程におけるポテンシャル曲面を考察する。

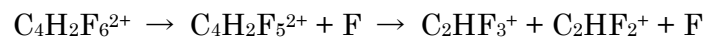


図 3 から、 $C_2HF_3^+$ は 33 eV での生成が顕著である。つまり傍観型オーグメント過程後、 $C_4H_2F_6^{2+}$ の相対エネルギーは 33 eV である。 $C_2HF_3^+$ と $C_2HF_2^+$ の運動エネルギー放出は 3.5 eV であるので、解離後の相対エネルギーは 30 eV 以下となる。一方、分子軌道法計算(MP2/6-31++G**)から、 $C_2HF_3^+ + C_2HF_2^+ + F$ は基底状態の $C_4H_2F_6$ と 27.3 eV のエネルギー差があると見積もることができ、実験結果と矛盾していない。

本研究により、検出イメージから質量数が 1 異なる解離イオンのもつ運動エネルギーを正しく抽出できるようになり、解離ダイナミクスを定量的に評価することが可能となった。

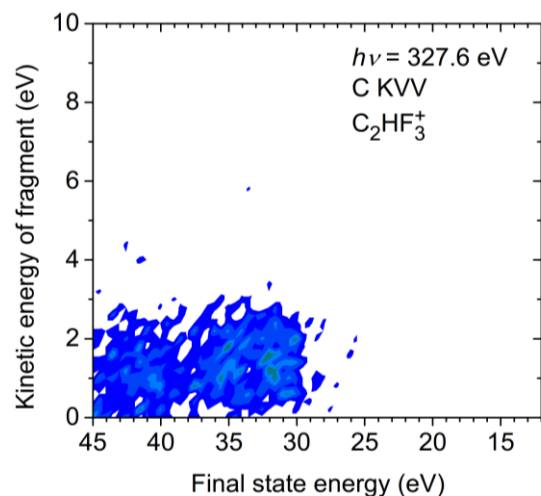


図 2 $h\nu = 327.6$ eV での $C_2HF_3^+$ の運動エネルギーマップ

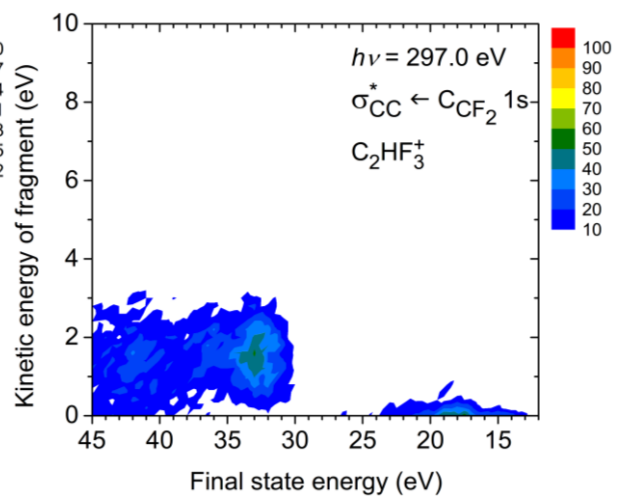


図 3 $h\nu = 297.0$ eV での $C_2HF_3^+$ の運動エネルギーマップ

- 1) 石川駿, 岡田和正, 岩山洋士, 繁政英治, 第 27 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2D003, 広島 (2014 年 1 月)
- 2) K. Okada, T. Nakashima, Y. Kajitani, A. Suemitsu, I. H. Suzuki, S. Nagaoka, Y. Tamenori, to be published.