フランなどの五員環化合物の元素選択的内殻励起による解離過程の研究

○山下 賢治¹, 吉田 啓晃^{1,2}, 平谷 篤也^{1,2}
 1:広大院理, 2:広大放射光

Study on dissociation processes of element-selective inner-shell excitation of some five-membered ring compound e.g. furan K. Yamashita¹, H. Yoshida^{1.2}, and A, Hiraya^{1.2}
1: Department of Physical Science, Hiroshima University

2: Hiroshima Synchrotron Radiation Center. Hiroshima University

【序】分子が軟 X 線を吸収すると内殻電子が励起され、オ ージェ過程を経て多価イオンが生成し、その後局在化した H 電荷間のクーロン反発により複数のフラグメントイオン が解離生成する。複素環式化合物については価電子領域で の研究は古くから行われているが、[1] 軟 X 線領域で の研究は少ない[2] 。本研究では複素環式化合物のうち



Fig.1 チオフェン、フランの構造

 C_{2v} 対称性を持つ類似の五員環構造のフラン(C_4H_4O)とチオフェン(C_4H_4S)(Fig.1)の内殻電子の励 起後に生成する複数のイオンの同時計測(PEPIPICO)スペクトルを測定した。ここでは $O \ge S$ のヘテロ原子の違いによる解離過程の違いを議論する。

【実験】実験は広島大学放射光科学研究センター(HiSOR)の軟X線光科学ビームラインBL6[3] にて行った。凍結脱気を行った液体試料の蒸気をノズルから真空中に噴出し、エネルギー選別さ れたシンクロトロン放射光を吸収した後に生成したフラグメントイオンを二次元検出器を備えた 飛行時間(TOF)型質量分析器で検出した。さらに、得られた飛行時間と検出器上での位置から 解離時のイオンの初期運動量を求めることで、解離ダイナミクスも調べた。

【結果・考察】Fig.2 にフラン、Fig.3 にチオフェンの同時に生成した 2 つのイオンの相関スペク トル (PEPIPICO) の一部を示す。入射光は h ν ~350eV の軟 X 線を用いて C1s 電子をイオン化 した。横軸に最初に検出されたイオン (TOF Hit1)、縦軸には 2 番目に検出されたイオン (TOF Hit2) を示す。この 2 つの図を比べてみると (Hit1,Hit2) = (C₃H_n⁺,SCH⁺) (n=0~3)と (OCH⁺, C₃H_n⁺) (n=0~3)、 (Hit1,Hit2) = (C₂H_m⁺,SCH⁺) (m=1,2)と (OCH⁺, C₂H_m⁺) (m=1,2)という 2 つの五員環の結合切断 箇所が同じであると考えられるイオン対が観測された。(Fig.4 参照)。さらにチオフェンではフラ ンでは確認できなかったイオン対生成が見られた。(Hit1,Hit2) = (C₂H₂⁺,C₂H₂S⁺) のチオフェン親 分子からの 2 体解離、(Hit1,Hit2) = (C₂H₂⁺,S⁺) のフランでは見られなかったヘテロ原子の単離フ ラグメントを含むチャンネル、(Hit1,Hit2) = (C₃⁺, H₂S⁺) の水素原子が転移しているチャンネルが 確認できた (Fig.5 参照)。

PEPIPICO スペクトルでは島状構造の傾きからそれぞれのイオン対における運動量分配比がわか るので、どのような過程でイオン対が生成したのかを推定することが出来る。Fig.6 に Fig.3 の PEPIPICO スペクトル中の(Hit1,Hit2)=(C⁺,S⁺)の島状構造部分の拡大図を示す。この島の傾き は-2.30 と見積もることが出来る。一方簡単な理論計算から Fig.7 に示すような逐次的な解離過 程での傾きを計算すると-2.31 となり非常によく一致することからこのような解離過程が起こっ ていることが分かった。

講演では各イオン対生成について、運動量や相関角度などの詳細な解離ダイナミクスについても 議論する予定である。



Fig2 フランの PEPIPICO スペクトル



Fig.4 両物質で共通な解離過程



Fig.6 (Hit1,Hit2)=(C⁺,S⁺) イオン対の島状構造



Fig.3 チオフェンの PEPIPICO スペクトル



Fig.5 チオフェンで特徴的な解離過程



Fig.7 (C++S+)を生成する逐次的解離過程

【参考文献】 [1] E. E. Rennie et. al., Chem.Phys. **306** (2004) 395.
[2] A. P. Hitchcock et. al., J.Chem.Phys. **85** (1986) 4835.
[3] H. Yoshida et. al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **144–147** (2005) 1105.