

## 新博士紹介

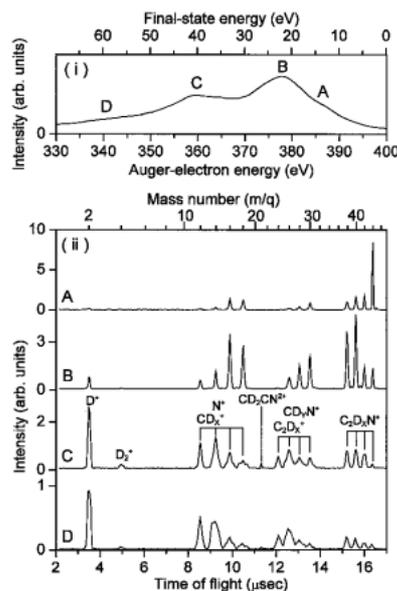
1. 氏名 仙波 泰徳
2. 論文提出大学 広島大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月日 2001年3月
5. 題目 「内殻励起アセトニトリルの解離過程」
6. 使用施設 (ビームライン) UVSOR BL8B1
7. 要旨

放射光を軟X線領域で利用することにより、分子内の特定の内殻電子を励起することが可能となる。内殻励起分子の解離過程は、励起された内殻電子の局在性を反映したものが期待されるが、内殻励起状態から直接解離する事は稀であり、オージェ緩和過程を経て生成された1価もしくは2価以上のイオンから解離すると考えられる。近年、様々な手法を用いた研究が盛んに行われているが、比較的簡単な分子に対してのものが中心であり、複雑な分子の解離過程に関する研究例は少ない<sup>1)</sup>。

本研究では、気相有機分子の内殻励起解離機構に関する知見を得ることを目的とし、疑似直線分子であるアセトニトリル ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) を試料として用いた。内殻励起後に放出されるオージェ電子をエネルギー分析し、そのオージェ電子と解離イオン (対) の同時計測を行うことにより、オージェ終状態に依存した解離過程に関する詳細な知見を得た。

実験は分子科学研究所 UVSOR の軟X線ビームライン BL8B1で行った。2価イオンオージェ終状態から生成した解離イオン対はクーロン反発による大きな初期運動エネルギーを持っており、既存の飛行時間型質量分析器 (TOF) では質量分解能が足りないため、本研究では新規に開発したマルチモード TOF<sup>2)</sup> を解離イオンの質量分析に用いた。この装置は、一般的な2段加速の直線型 TOF、もしくは初期運動エネルギーを持つイオンに対しても高質量分解能で計測できる反射型 TOF として用いることが可能である。オージェ電子のエネルギー分析には円筒鏡型電子エネルギー分析器 (CMA)<sup>3)</sup> を用いた。CMA と TOF はイオン化領域を挟んでそれぞれ反対側へ設置されており、CMA の同軸と TOF 軸を励起光の偏光面に対し垂直方向にした。イオン化領域へは40 V/cm のイオンの引き込み静電場を印加し、このときの CMA のエネルギー分解能 ( $E/\Delta E$ ) は約40であった。

**Figure 1 (i)** に窒素 1s 電子の  $\pi^*$  共鳴励起時に得られたオージェ電子収量 (AEY) スペクトルを、オージェ電子エネルギー (下軸)、励起エネルギーとオージェ電子エネルギーとの差で表されるオージェ終状態エネルギー (上軸) に対して示す。スペクトル中には4つの構造 (ピーク “B”, “C”, およびショルダー “A”, “D”) が観測されている。気相におけるノーマルオージェ<sup>4)</sup>、凝縮相での共鳴オージェ<sup>5)</sup> スペクトルから、ショルダー “A” は参与型



**Figure 1.** (i) Auger-electron yield spectrum of acetonitrile ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) following  $\text{N}1s \rightarrow \pi^*$  resonant excitation. (ii) AEPICO spectra measured for various Auger-electron energies indicated in the Fig. 1 (i). Assignments of fragment ion species are indicated in the figure.

の、その他は傍観型のそれぞれ異なるオージェ終状態 (1価イオン) と帰属された。観測された構造 (“A”~“D”) でのオージェ電子と解離イオンとの同時計測 (AEPICO) スペクトルを **Fig. 1 (ii)** に示す。終状態エネルギーの低い “A” では親イオン  $\text{CD}_3\text{CN}^+$  が支配的であるのに対し、“B”, “C”, “D” と終状態エネルギーが高くなるにつれて、そのスペクトル中に占める割合は減少している。一方で、 $\text{D}^+$  の割合は終状態エネルギーの増加につれて大きくなる。また、 $\text{CD}_x^+$ ,  $\text{C}_2\text{D}_x^+$  イオングループ内では、終状態エネルギーの増加とともに C-D 結合切断の多いイオン種 ( $\text{C}^+$ ,  $\text{C}_2^+$ ) の割合が大きくなっていることが分かる。これらの結果は、終状態エネルギーが高くなればなるほど結合切断が促進されていることを示している。

**Figure 2** に、AEPICO スペクトル中の各ピークの積分強度を AEPICO 収量として、終状態エネルギーに対しプロットした AEPICO 収量スペクトルを示す。C-C 結合の解離により生成すると考えられる解離イオングループ  $\text{CD}_x^+$ ,  $\text{CD}_y\text{N}^+$  ( $x=0\sim 3$ ,  $y=0\sim 2$ ) の収量スペクトルは、オージェ電子スペクトルの形状と似ていることより、C-C 結合の切断はオージェ終状態にあまり依存していないと考えられる。共鳴オージェ終状態は1価イオンであるにもかかわらず観測された2価イオン  $\text{CD}_2\text{CN}^{2+}$  は、2価の親イオン  $\text{CD}_3\text{CN}^{2+}$  の基底状態 ( $\sim 35 \text{ eV}$ )<sup>4)</sup> よりもエネルギーが高いオージェ終状態で効率よく生成することが分かった。このことから、2価イオン化しきい値よりも高いエネルギーを持つ終状態は、次に示すように自動イオン化を経て2価イオンを形成し、その後D原子を放出して  $\text{CD}_2\text{CN}^{2+}$  を生成すると考えられる。

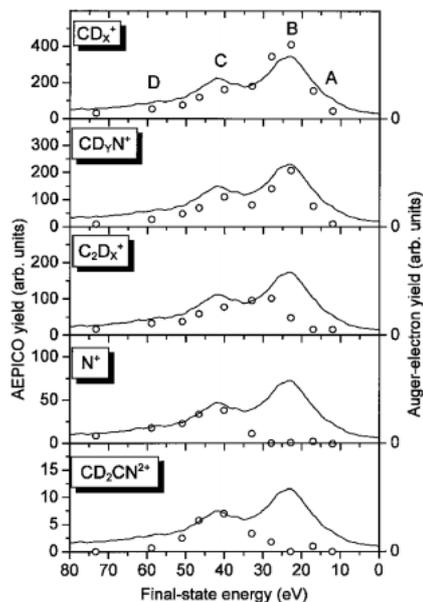
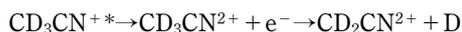
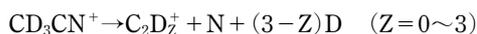


Figure 2. AEPICO yield spectra (circle) for sum of each ion group measured at  $N1s \rightarrow \pi^*$  excitation. The AEY spectra (line) are also shown in the figure as a reference.

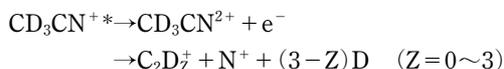


同様に、 $N^+$ の生成しきい値も2価イオン化しきい値とほぼ同じであり、 $N^+$ も自動イオン化で形成された2価イオンからの解離過程によって生成されることが分かる。このことより、 $C \equiv N$ 結合の切断を伴う解離過程は、終状態エネルギーに応じて以下のように考えられる。

- i) 終状態エネルギーが2価イオン化しきい値より低い場合



- ii) 終状態エネルギーが2価イオン化しきい値より高い場合



このように、共鳴励起状態からの解離過程において、自動イオン化過程が重要な役割を果たすことが明らかとなった。

さらに、自動イオン化を経て生成された2価イオンからの解離過程を詳細に観測するため、エネルギー選別されたオージェ電子と、2価イオンから解離生成したイオン対との同時計測(AEPIPICO)を行った。終状態エネルギー50 eVで得られたスペクトルの一部を Fig. 3 に示す。横

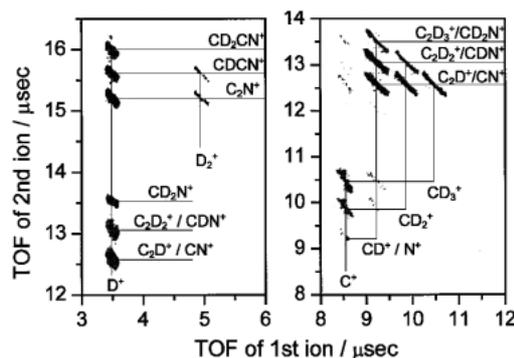
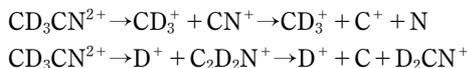


Figure 3. AEPIPICO 2-D maps obtained for final-state energy of 50 eV. Assignments of fragment ion species are indicated in the figure.

軸と縦軸は、それぞれ最初と2番目に検出されたイオンの飛行時間である。2体解離過程で生成するイオン対( $CD_3^+/CN^+$ )や( $C_2D_3^+/N^+$ )、組み換えを伴う2体解離過程で生成する( $CD_2^+/DCN^+$ )などでは傾き-1の島状構造が見られる。一方、3体解離過程によって生じる( $D^+/C/D_2CN^+$ )と( $CD_3^+/C^+/N$ )の島状構造の傾きはそれぞれ約-0.7と-2である。この傾きはイオン間の初期運動量の関係を反映しており、その関係よりこれらの3体解離過程は次のような逐次的な解離過程であることが分かった。



以上の研究成果は、従来の研究では得ることの出来なかった重要な知見を与えるものであり、今後のさらなる研究によって、より詳細に内殻励起分子の解離過程が解明されることが期待される。

## 参考文献

- 1) A. P. Hitchcock and J. J. Neville: *Photoionization Dynamics from Inner shell Mass Spectrometry*; Chemical Applications of Synchrotron Radiation, T. K. Sham ed. (World Scientific, 2001).
- 2) A. Hiraya et al.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103**, 1025 (1999).
- 3) T. Gejo et al.: *UVSOR Activity Report* **27**, 68 (2000).
- 4) F. P. Larkins: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **51**, 115 (1990).
- 5) T. Sekitani et al.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 831 (1998).

(受付番号01063)