

4P044

解離イオン対の相関スペクトルでみる窒素内殻励起 CF_3CN 分子の解離ダイナミクス

(広島大院理¹, 分子研², JASRI/SPring-8³, 高工研⁴)

○池本真理子¹, 岡田和正^{1,2}, 末光 篤¹, 為則雄祐³, 鈴木 功⁴, 田林清彦¹

【緒言】 内殻電子は化学結合に直接関与しないが、内殻励起後に起こる Auger 過程によって価電子を失い、最終的に断片イオンへと解離する。気体分子の内殻励起において励起原子周りでの特異的解離 (サイト選択的解離) があまり顕著でないのは、励起原子周りでの結合解裂が分子全体へのエネルギー緩和 (分子内エネルギー移動) と競合しているためである。例えば、 CF_3CN 分子や CF_3CCH 分子の内殻励起では、 CF_3^+ と CN^+ または CCH^+ の運動エネルギー分布を分子内エネルギー移動と関連づけて説明することができた[1,2]。ここで、運動エネルギー分布は高エネルギー成分と運動エネルギーをほとんど持たない成分とに分けられるが、高エネルギー成分は相手解離イオンの高エネルギー成分との運動量保存が読み取れ、二体解離 (≡サイト選択的解離) を起こしていることが示唆された。一方、運動エネルギーをほとんど持たない成分は、緩和を受容するエネルギー浴の振動自由度と関連することを見出した。また、運動エネルギーをもったこれら解離イオンの生成角度分布に明確な異方性を観測した[1-4]。つまり、これらのイオンへの解離が、近似的に二原子分子型の解離ダイナミクスで解釈できることを示している[1-3]。

そこで本研究では、サイト選択的解離のダイナミクスやエネルギー緩和を受けて解離するイオンの生成過程を直接的に観測する目的で、 CF_3CN 分子の N 1s 励起領域において解離イオン対の角度分解相関スペクトル (ARPEPIPICO) の測定を行った。このスペクトルはイオン対の検出器への到着時間の相関を測定するもので、励起光源の高輝度化によって初めて現実的となった手法である。

【実験】 実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU c ブランチで行った。このビームラインは 8 の字アンジュレータからの放射光を光源としており、次数を選んで垂直または水平の直線偏光を利用することができる。本研究では $\pi^* \leftarrow \text{N } 1s$ および $\sigma^* \leftarrow \text{N } 1s$ 遷移にあたる、それぞれ 399.6 eV と 420.1 eV の放射光を用いた。内殻励起後に生じる解離イオン種の観測にはリニア型の飛行時間質量分析器 (L-TOF) を用い、ARPEPIPICO 測定を行った。分析管は鉛直方向に設置されている。測定中のチャンバー圧は約 2.8×10^{-4} Pa に保った。

【結果と議論】 図 1 に $\pi^* \leftarrow \text{N } 1s$ 遷移において得られた ARPEPIPICO マップを示す。図 1a が放射光の偏光に対して垂直方向、図 1b が水平方向で測定したものである。それぞれ下段と左段のパネルは解離イオンの飛行時間スペクトルを表している。大きなパネルが PEPPIPICO スペクトルであり、両軸に飛行時間をとって解離イオン対を座標に対応づけ、イオン対の検出イベント数を濃淡として表現している。島の位置と形状 (方向・長さ) の解析から、対となる解離イオンの種類と運動エネルギーに関する結果が得られる。まず $\text{CN}^+ - \text{CF}_3^+$ 対の「島」に着目する。図 1a では島が 2 つからなり、図 1b では島が 1 つからなっている。 CN^+ と CF_3^+ イオンへの解離が、近似的に $\Pi - \Sigma$ の二原子分子型であることを反映している。また、運動量保存から島の傾きが -1 となっている。さらに CN^+ は、 CF_2^+ や CF^+ などとも相関ピークをもつが、

島の傾き b の絶対値は $|b(\text{CF}^+)| < |b(\text{CF}_2^+)| < |b(\text{CF}_3^+)|$ の順であった。運動エネルギー分布など解離ダイナミクスの詳細は、発表当日に譲る。

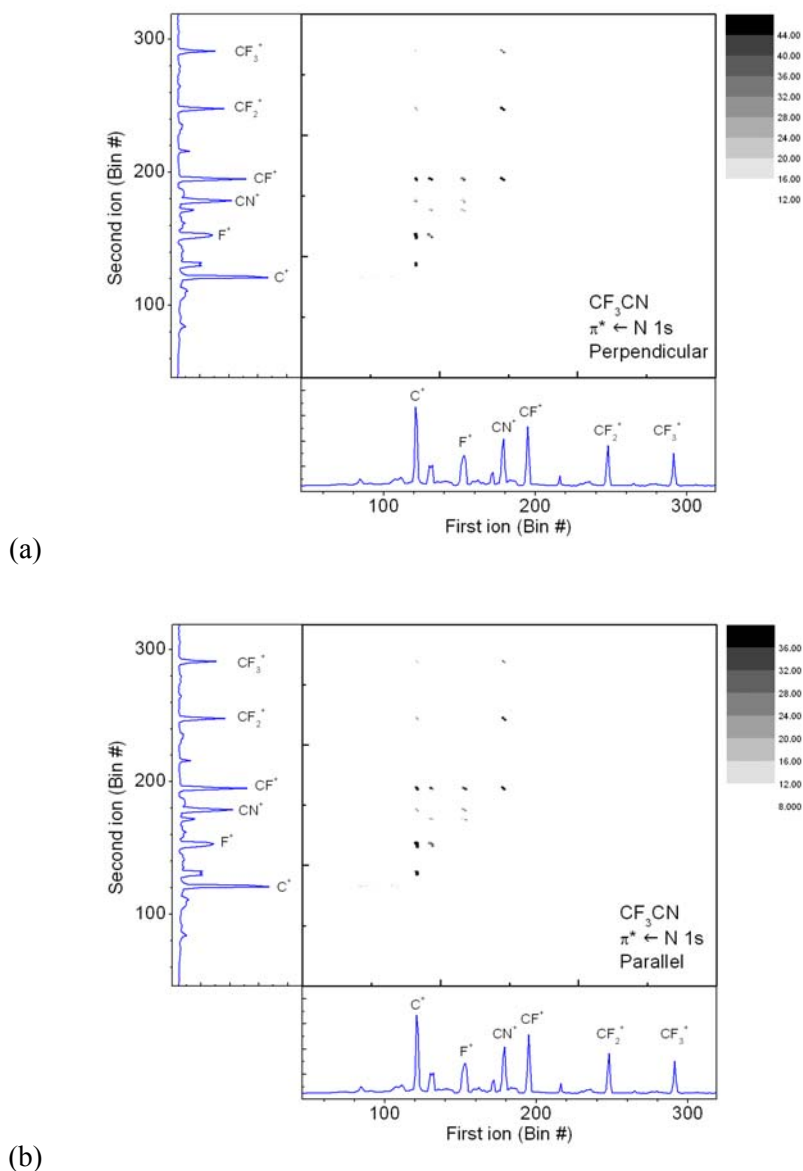


図1 CF_3CN の $\pi^* \leftarrow \text{N } 1s$ 遷移で生じた解離イオン対の ARPEIPICO。(a) 垂直，(b) 平行。

【参考文献】

- [1] T. Ibuki, K. Okada, S. Tanimoto, K. Saito, and T. Gejo, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **123**, 323 (2002).
- [2] K. Okada, S. Tanimoto, T. Ibuki, Y. Haga, T. Gejo, K. Saito, and K. Ohno, *Chem. Phys.* **304**, 273 (2004).
- [3] T. Ibuki, K. Okada, T. Gejo, and K. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **328**, 147 (2000).
- [4] K. Okada, S. Tanimoto, T. Ibuki, K. Saito, and T. Gejo, *Chem. Lett.*, 1046 (2001).