

1P109 内殻領域における 1,1-ジフルオロエチレンの光吸収スペクトルと解離イオンの角度分布

(広島大院理¹・京都教大²・愛媛大理³・産総研⁴・JASRI/SPring-8⁵)

岡田和正¹, 伊吹紀男², 松戸誉央¹, 山名洋輔¹, 藤井亜紀子³, 長岡伸一³,
鈴木 功⁴, 田林清彦¹, 為則雄祐⁵, 大野啓一¹

【緒言】 内殻電子は分子内の特定の原子に局在しているため、内殻励起によりその特定の原子に局部的にエネルギーを与えることができる。Auger 崩壊とよばれる内殻励起に特徴的な電子緩和過程を経て、励起分子は解離する。励起サイトと解離との関係についてのこれまでの研究から、特に三原子分子のイオン性解離過程の研究を中心に、内殻励起分子のダイナミクスに関する理解が深まってきた。

我々はこれまで CF_3CN 分子や CF_3CCH 分子の内殻励起で、運動エネルギーをもった CF_3^+ および CN^+ (または CCH^+) 解離イオンの生成角度分布に明確な異方性を観測した[1,2]。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[2,3]。この事実から、直線主骨格を有した比較的大きな分子に対しても、その系に適切な解離イオンの角度分布 (角度分解質量スペクトル) を観測すれば、内殻励起状態の対称性に関する情報を得ることができ、多原子分子の複雑な光吸収スペクトルの帰属に有益であることが分かる。近年の放射光技術の急速な進歩により、高分解能の光吸収スペクトルが測定され[4]、これまで明らかでなかった遷移が観測されたり、または過去の帰属を再検討する必要が生じたりしている。

本研究では、1,1-ジフルオロエチレン分子 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ の炭素 K 殻およびフッ素 K 殻領域の光吸収スペクトルに着目した。この分子はエチレンのフッ素置換体であるにもかかわらず、内殻励起に関する研究は驚くほど少ない。低分解能の電子エネルギー損失分光 (EELS) のデータ[5]が報告されているが、未帰属のピークも存在する。そこで今回、放射光を用いて分解能 $E/\Delta E \approx 9500$ の光吸収スペクトルを測定し、同時に解離片の角度分解イオン質量分析も行って、光吸収スペクトルの帰属の確定を試みた。

【実験】 実験は高輝度放射光施設 SPring-8 の BL27SU c ブランチで行った。ビームラインに設置されているメインチャンバーの末端に Samson 型イオンチャンバーを取り付け、光子エネルギー範囲 283–310 eV, 685–715 eV において Lambert–Beer 則による光吸収断面積を測定した。次に、吸収ピークを示した典型的な光子エネルギーにおいて、解離イオンの飛行時間型質量スペクトルを測定した。質量スペクトルのピーク形状の解析[6]から、生成した CH_2^+ 等の解離イオンの異方性に関する知見を得て、吸収スペクトルの帰属を行った。

【結果と議論】 本研究で得たフッ素 K 殻領域の光吸収断面積を図 1 最上段に示す。フッ素内殻空孔寿命が短いため、各ピークはブロードである。光子エネルギー 689.6 eV および 691.6 eV のピークはそれぞれ $\pi^* \leftarrow \text{F } 1s$, $\sigma_{\text{CF}}^* \leftarrow \text{F } 1s$ と帰属されているが、702 eV 付近の幅広いピークには帰属が与えられていない[5]。フッ素原子の電場障壁による σ_{CC}^* 形状共鳴であると考えられるが、McLaren らは形状共鳴位置と結合距離の相関関係をもとに、エネルギー位置が低過ぎると判断し、このピークを未帰属のままとした。

本研究では飛行時間型質量スペクトルを測定し、解離イオンのピーク形状の解析から解離

異方性に関する情報を抽出した。齋藤 - 鈴木の方法[6]にしたがって、測定データと計算から再現した飛行時間スペクトルとの差が最小となる分布を見つけて、解離イオンの異方性パラメータ β と運動エネルギー分布を評価した。図1の下段にはその結果が示してある。この図において、 CH^+ と CH_2^+ については運動エネルギー ≥ 3.0 eV, F^+ と CF^+ については運動エネルギー ≥ 1.5 eV の部分の β 値をそれぞれプロットしている。 CF_3CN や CF_3CCH の場合と比較して異方性の程度は小さいが、この場合でも解離イオンの生成角度分布に異方性が認められる。702 eV での CH_2^+ イオンの β 値は 0.91 であり、この遷移を $\sigma_{\text{CC}^*} \leftarrow \text{F } 1s$ と帰属することは極めて妥当である。形状共鳴位置と結合距離の相関について、再検討が必要であろう[7]。

一方、炭素 K 殻領域の光吸収断面積測定においては、反結合性軌道への遷移に由来するピークとともに、Rydberg 軌道への遷移と考えられる鋭いピークも観測された。後者の Rydberg 軌道への遷移は、本研究で初めてはっきりと観測された。炭素 K 殻領域の光吸収断面積を帰属の一部とともに図2に示す。本帰属は CF_3CCH など類似分子の項値とも矛盾しない。

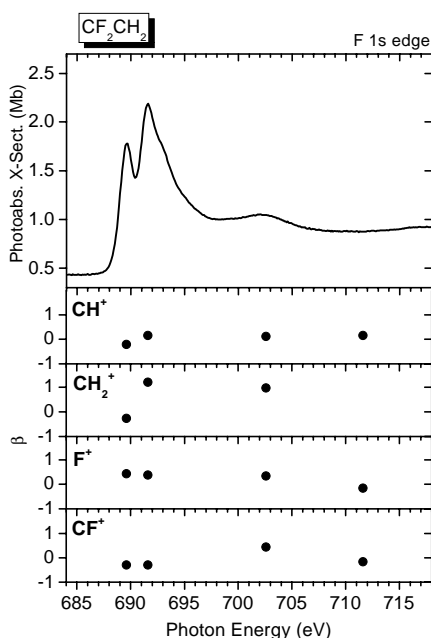


図1 F 1s 領域の光吸収断面積と β 値

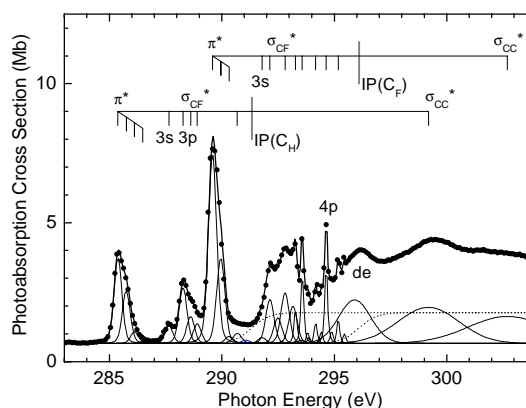


図2 C 1s 領域の光吸収断面積と帰属

【参考文献】

- [1] K. Okada, S. Tanimoto, T. Ibuki, K. Saito, and T. Gejo, *Chem. Lett.*, 1046 (2001).
- [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, S. Tanimoto, K. Saito, and T. Gejo, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **123**, 323 (2002).
- [4] K. Okada, K. Ueda, T. Tokushima, Y. Senba, H. Yoshida, Y. Shimizu, M. Simon, H. Chiba, H. Okumura, Y. Tamenori, H. Ohashi, N. Saito, S. Nagaoka, I. H. Suzuki, E. Ishiguro, I. Koyano, T. Ibuki, and A. Hiraya, *Chem. Phys. Lett.* **326**, 314 (2000).
- [5] R. McLaren, S. A. C. Clark, I. Ishii, and A. P. Hitchcock, *Phys. Rev. A* **36**, 1683 (1987).
- [6] N. Saito and I. H. Suzuki, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **82**, 61 (1988).
- [7] M. N. Piancastelli, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **100**, 167 (1999).