

4P045

解離イオン対の相関スペクトルでみる F 1s 励起パーフルオロシクロブタンの解離

(広島大院理¹, 分子研², JASRI/SPring-8³, 愛媛大理⁴, 高工研⁵)

○岡田和正^{1,2}, 寺島妙美¹, 池本真理子¹, 為則雄祐³, 清水亜由美⁴, 新田晃子⁴, 鈴木 功⁵, 田林清彦¹, 長岡伸一⁴

【緒言】 我々は気体分子の内殻励起とその後に起こる解離過程に興味をもって研究している[1-4]。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。その際しばしば 2 つのイオンを同時生成するため、このイオン対の検出器への到着時間の相関を測定すれば、分子の解離経路とダイナミクスに関する知見を得ることができる。しかしながら、主にイオンの検出効率の問題から、このようなコインシデンス実験は励起光源の高輝度化によって初めて現実的となった。

本研究では、環状分子であるパーフルオロシクロブタンのフッ素 K 殻領域の解離過程に着目した。パーフルオロ化合物は半導体産業においてドライエッチングプロセス等に盛んに利用されているが、このような応用面での重要性にも関わらず、その基礎過程に関する研究が乏しいためである。特に、内殻領域の分光学的研究は電子エネルギー損失分光[5]が報告されている程度である。

【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。本研究ではエネルギー領域 680-710 eV の水平偏光した放射光を用いた。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) を使い、解離で同時生成する 2 つのイオンの相関スペクトル (PEPIPICO マップ) を測定した。分析管は鉛直方向に設置されている。なお、測定中のチャンバー圧は約 3.0×10^{-4} Pa に保った。

【結果と議論】 F 1s イオン化しきい値より上のエネルギー 700.0 eV で測定して得られた典型的な PEPIPICO マップを図 1 に示す。上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。解離イオン種として CF^+ イオンが圧倒的に多く生成しており、そのほか C^+ , F^+ , CF_2^+ などの解離イオンが検出されていることが分かる。 F^+ イオンのピークは解離時の運動エネルギーを反映して 2 つに分裂している。

次に、解離イオン対の相関スペクトル (図 1 の大きなパネル) をみる。このスペクトルは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たものである。プロットの結果できた「島」の位置と濃さから、最も多く生成する解離イオン対は CF^+-F^+ および $CF^+-CF_2^+$ であることが分かる。さらに、 $CF^+-C_3F_3^+$ や $CF^+-CF_3^+$ などのイオン対も存在する。フッ素内殻励起で F^+ の収量が増加する事実[6]とあわせて考えると、この領域では C-F 結合がより容易に切れるが、同時に C-C 結合も切れ、小さな解離イオンを生じていると解釈できる。島の傾きの解析からこのイオン対への解離ダイナミクスが議論できるが、その詳細は当日に譲る。

また、解離イオンの飛行時間スペクトルに特定のイオン種に同定できない非対称な形状を

もつ小さなピークも観測されている。例えば C_2^+ ピークの後方である。この系は、分子サイズから考えると、速やかにエネルギー緩和が起こると推定される。事実、同じ内殻領域では解離イオン生成比の遷移先状態 (to-state) 依存性は弱い。速い解離で生じた解離イオンが準安定状態にあり、その準安定イオンの内部でエネルギー緩和を起こしてさらに解離しているものと考えられる。つまり、この系は速い解離反応と準安定イオンを経由する比較的遅い反応が共存していることになる。

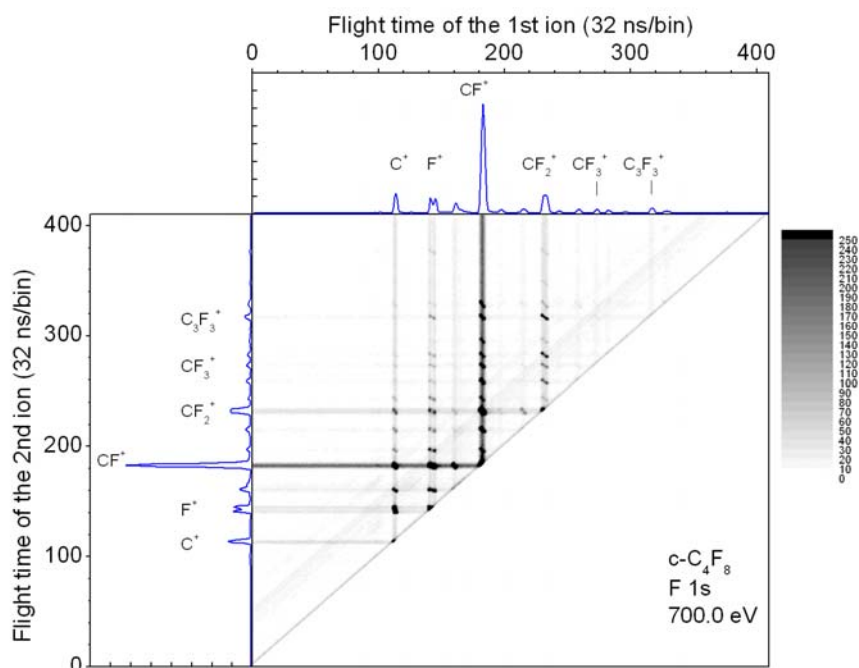


図1 パーフルオロシクロブタンのフッ素内殻励起により生じた解離イオン対の相関マップ

【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. Morita, K. Saito, T. Ibuki, and T. Gejo, *J. Phys. Chem. A* **107**, 8444 (2003).
- [3] K. Okada, S. Tanimoto, T. Ibuki, Y. Haga, T. Gejo, K. Saito, and K. Ohno, *Chem. Phys.* **304**, 273 (2004).
- [4] K. Okada, Y. Yamana, T. Ibuki, A. Fujii, S. Nagaoka, K. Tabayashi, Y. Shimada, Y. Morishita, Y. Tamenori, I. H. Suzuki, and K. Ohno, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 187 (2005).
- [5] I. Ishii, R. McLaren, A. P. Hitchcock, K. D. Jordan, Y. Choi, and M. B. Robin, *Can. J. Chem.* **66**, 2104 (1988).
- [6] 岡田和正, 末光 篤, 長岡伸一, 清水亜由美, 新田晃子, 鈴木 功, 田林清彦, 為則雄祐, 第1回分子科学討論会, 1P139, 仙台 (2007).