

## 新規温室効果ガス $\text{SF}_5\text{CF}_3$ のナノメートル・スケール

### 「分子メス」による分解操作の研究

伊吹紀男<sup>a</sup>、島田由美子<sup>a</sup>、長岡伸一<sup>b</sup>、藤井亜紀子<sup>b</sup>、日野めぐみ<sup>b</sup>、垣内拓大<sup>b</sup>

岡田和正<sup>c</sup>、田林清彦<sup>c</sup>、松戸誉央<sup>d</sup>、山名洋輔<sup>d</sup>、鈴木功<sup>e</sup>、為則雄祐<sup>f</sup>

<sup>a</sup> 京都教育大学、<sup>b</sup> 愛媛大学・理学部、<sup>c</sup> 広島大学・理学研究科、<sup>d</sup> 広島大学・理学部

<sup>e</sup> 産業技術総合研究所、<sup>f</sup> 高輝度光科学研究センター/JASRI

**背景：** Trifluoromethyl sulfur pentafluoride ( $\text{SF}_3\text{CF}_3$ ) 分子は、2000 年に大気中に存在することが初めて発表された[1]。この分子の温室効果は  $\text{CO}_2$  の約 2 万倍であり、最も強力な温室効果ガスである。寿命は 1,000 年以上であると推定されている[2]。

大気汚染物質の光化学反応過程の解明が重要であることは、クロロフルオロカーボンの光分解により生じる塩素原子がオゾン層を破壊するという過去の経験により明らかである。

最近、25 eV までの真空紫外領域における  $\text{SF}_5\text{CF}_3$  の光吸収断面積が放射光[2]および電子エネルギー損失スペクトル法[3]を用いて測定された。観測されたピークの帰属はされていない。

本研究においては、 $\text{SF}_5\text{CF}_3$  に関して未だ測定されていない C、F および S 原子の K 殻領域における光吸収断面積を測定し、観測されるピークの帰属を行う。この帰属に基づいて、分解生成物の励起状態依存性と励起原子位置依存性を解明する。すなわちナノメートル・スケールにおける分解操作の可能性を実証することを目的とする。

$\text{SF}_5\text{CF}_3$  分子の S-C 骨格距離は約 0.2 nm であり、通常の化学結合よりもはるかに長く、供与結合的性質を有していると予想される。また、両端の F 原子間距離は約 0.44 nm と比較的長い。これらのことを考慮すると、C、F および S 原

子の K 殻電子を個別に励起することにより、位置選択的分解反応が起こることが期待される。これは軟 X 線を用いて行うナノメートルスケールの結合解離操作であり、「分子メス」あるいは「光メス」といえる。このような手法はまだ確立されていないので本研究の結果は、そのための基礎データとなる。また、 $\text{SF}_5\text{CF}_3$  の生成源は半導体関連産業において大量に使用されている  $\text{CF}_4$  および  $\text{SF}_6$  であると考えられるので、これらフッ素化合物の分解や有効利用に関する示唆も得られる可能性がある。

**実験：** 光吸収断面積は Samson 型ダブル・イオンチャンバーを用いて測定した。サンプル圧は 0.2–0.3 Torr で、励起 SR のエネルギー分解能は、C、F および S K 殻領域において、約 10,000、10,000 および 1,500 eV であった。質量分析には Reflectron type Time-of-Flight (R-TOF) マス・スペクトロメータを使用した。

### 結果と考察

図 1 は S、F および C1s 領域における全光吸収断面積を示している。解析において遷移状態の各ピークはガウス関数で近似されると仮定して最小二乗フィッティングを行った。ピークの帰属に際しては、S1s では  $\text{SF}_6$  [4]、F1s および C1s では  $\text{CF}_n\text{Cl}_{4-n}$  ( $n=0-4$ ) の測定結果 [5] を参考にした。その結果、S1s の吸収は  $\text{SF}_6$  のそれ

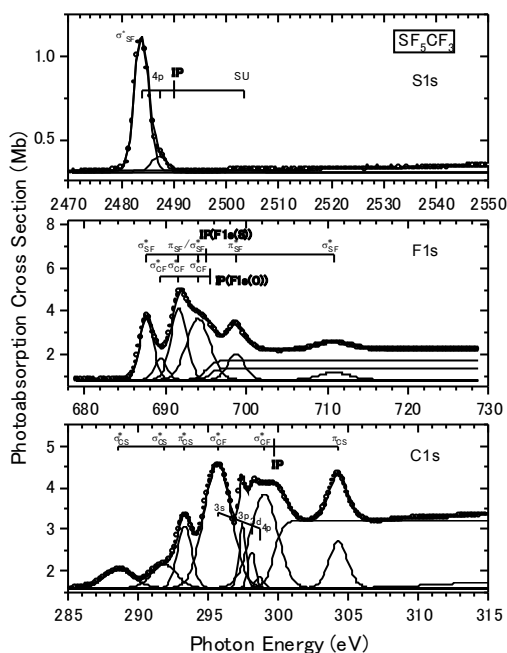


図 1.  $\text{SF}_5\text{CF}_3$  の S, F および C K 殻領域における全光吸収断面積

に近く、C1s の吸収は  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  に類似しており、3 個の F 原子は等価ではなく、むしろ  $\text{CF}_2$  として存在することが分かった。

$\text{SF}_5$  を構成する F1s を選択的に励起することは可能であるが、 $\text{CF}_3$  側の F1s は SF 側の F1s 励起と重なるために識別できない。

励起エネルギーを 2484 eV、694.4 eV、687.9 eV および 295.4 eV に固定して測定した R-TOF 質量分析結果を図 2 に示した。この時、飛行管はマジック角に設定して測定を行った。

図 2(a) は S1s、2(b) は両端の F1s、2(c) は  $\text{SF}_5$  側の F1s の選択的励起であり 2(d) は C1s 励起である。価電子の寄与は、各吸収端の直前で R-TOF マス・スペクトルを測定することにより、差し引いた。

図 2 より  $\text{SF}_5\text{CF}_3$  の位置選択的結合切断である「光メス」効果は明瞭である。S1s 励起では S 原子の近傍でクーロン爆発が起こり、C1s 励起では主に S-C 結合が緩やかに切断し  $\text{SF}_5^+$  と  $\text{CF}_3^+$  が生じる。F1s 励起においては励起位置により  $\text{SF}_5$  あるいは  $\text{CF}_3$  基が崩壊する。今回の明確な「分子メス」効果は、おそらく気相に

おける初めての観測事例である。

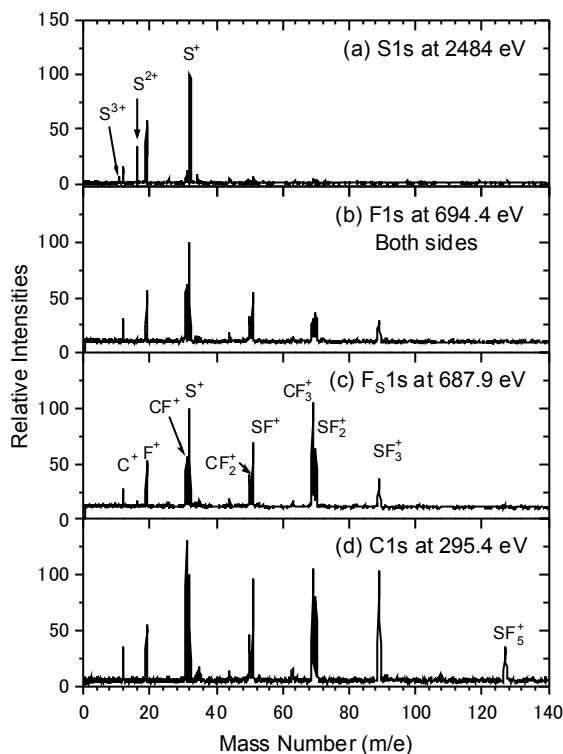


図 2.  $\text{SF}_5\text{CF}_3$  の S, F および C1s 励起における R-TOF マス・スペクトル

## 引用文献

- [1] W. T. Sturges, T. J. Wallington, M. D. Hurley, K. P. Shine, K. Sihra, A. Angel, D. E. Oram, S. A. Penket, R. Mulvaney, and C. A. M. Brenninkmeijer, *Science* **289** (2000), 611.
- [2] R. Y. L. Chim, R. A. Kennedy and R. P. Tuckett, *Chem. Phys. Lett.* **367** (2003), 697.
- [3] P. A. Kendall and N. J. Mason, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **120** (2001), 27.
- [4] C. Reynaud, M. Gaveau, K. Bisson, P. Millie, I. Nenner, S. Bodeuer, P. Archirel, and B. Levy, *J. Phys. B* **29** (1996) 5403.
- [5] W. Zhang, T. Ibuki, and C. E. Brion, *Chem. Phys.* **160** (1992) 435.