

## パーフルオロシクロブタンのフッ素 K 殻領域における吸収と解離過程

(広島大院理<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>, 愛媛大理<sup>3</sup>, 高エ研<sup>4</sup>, 産総研<sup>5</sup>, JASRI/SPring-8<sup>6</sup>)  
 ○岡田和正<sup>1,2</sup>, 末光 篤<sup>1</sup>, 長岡伸一<sup>3</sup>, 清水亜由美<sup>3</sup>, 新田晃子<sup>3</sup>, 鈴木 功<sup>4,5</sup>,  
 田林清彦<sup>1</sup>, 為則雄祐<sup>6</sup>

**【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。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。我々はこれまで  $\text{CF}_3\text{CN}$  分子や  $\text{CF}_3\text{CCH}$  分子の内殻励起で、運動エネルギーをもった  $\text{CF}_3^+$  および  $\text{CN}^+$  (または  $\text{CCH}^+$ ) 解離イオンの放出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、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。一方、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るようになった。これまで明らかでなかった遷移が明確なピークとして観測されると、過去の帰属の再検討が必要となる場合がある[4]。

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 殻領域の光吸収と解離に着目した。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。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は乏しい。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、PEPICO 法に基づく質量スペクトルを測定した。分析管は鉛直方向に設置されている。放射光の偏光を切り替えてスペクトルをとることで、生成イオンの角度分布を調べた。また、解離で同時に生成する二つのイオンの相関スペクトル (PEPIPICO マップ) のデータ取得も試みた。なお、測定中のチャンバー圧は約  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa に保った。

**【結果と議論】** 得られた典型的な PEPICO スペクトルを図 1 に示す。上側の図は放射光の偏光面に対して垂直方向へ飛行するイオン種、下側は平行方向へ飛行するイオン種の質量スペクトルを表している。解離イオン種として  $\text{CF}^+$  イオンが圧倒的に多く生成しており、これは炭素内殻領域での結果[6]と同じである。そのほか  $\text{C}^+$  や  $\text{F}^+$ ,  $\text{CF}_2^+$  などの解離イオンが検出された。 $\text{F}^+$  イオンの相対収量は炭素内殻領域と比べて増加している。 $\text{C}_2\text{F}_4^+$  イオンはフッ素内殻領域ではほとんど生成しないことが分かった。

次に、解離イオンの角度分布を眺めると、 $\text{F}^+$  の異方性が顕著である。そこで、 $\text{F}^+$  および  $\text{CF}_2^+$  イオンに着目し、これらのピーク形状から異方性パラメータ  $\beta$  を評価した。文献[7]に基づいて、測定スペクトル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

けることで、解離イオンの $\beta$ 値と運動エネルギー分布を求めた。図2は測定スペクトルと計算で再現したスペクトルを示している。最低共鳴遷移に相当するこの励起エネルギーにおいて、それぞれ運動エネルギー約2.5 eV以上と約2.0 eV以上の成分に対して $\beta$ 値を評価した結果、+1.20および-0.50と求まった。内殻励起状態において、基底状態の環骨格構造から $\text{CF}_2^+$ が解離するモデルを立てて $\text{CF}_2^+$ の $\beta$ 値を見積もってみると、 $b_2$ 対称軌道への共鳴遷移と帰属すれば、この実験結果の合理的な解釈を与えることができる。これはIshiiらの帰属[5]とは異なっているが、この分子のLUMOが $b_2$ 対称であるとの分子軌道計算結果と一致する。

このように、角度分解質量分析法は多原子分子の光吸収スペクトルの帰属に大変有用であることが立証された。

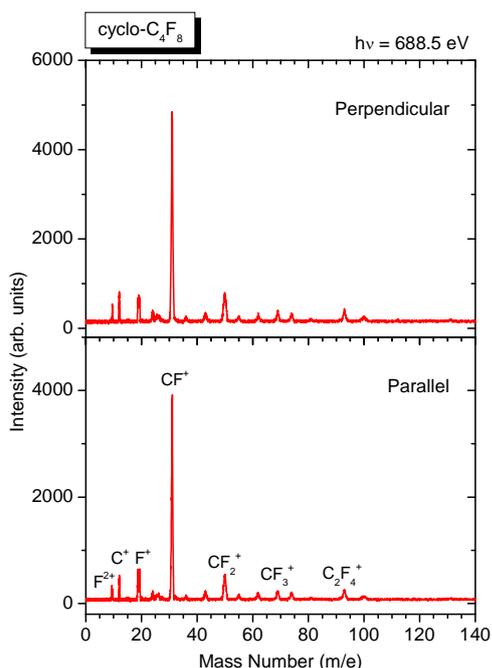


図1 角度分解質量スペクトルの典型例

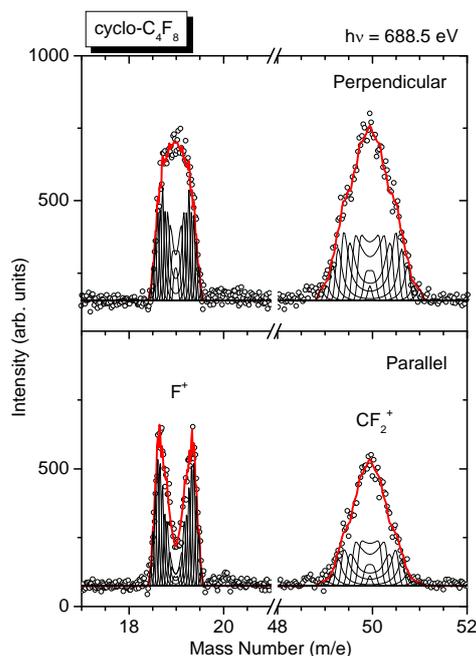


図2 図1の $\text{F}^+$ と $\text{CF}_2^+$ 部分の拡大(○)と、計算で再現したスペクトル(実線)

### 【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] 岡田和正, 伊吹紀男, 松戸誉央, 山名洋輔, 藤井亜紀子, 長岡伸一, 鈴木 功, 田林清彦, 為則雄祐, 大野啓一, 分子構造総合討論会 2005, 1P109, 東京 (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, 岩崎義己, 田林清彦, 鈴木 功, 下條竜夫, 為則雄祐, 大野啓一, 第23回化学反応討論会, 2P22, 神戸 (2007).
- [7] N. Saito and I. H. Suzuki, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **82**, 61 (1988).