

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月23日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550014

研究課題名（和文） 解離片の同時計測と実時間追跡による準安定イオンの生成・解離に関する研究

研究課題名（英文） A study on the formation and dissociation of metastable ions by fragment coincidence and real-time trace

研究代表者

岡田 和正（OKADA KAZUMASA）

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：90294511

研究成果の概要（和文）：

分子を内殻励起すると、励起した原子周りの結合が解離するなどの特異な反応過程がよく観測される。本研究では、いくつかの気体分子について、この特異的解離という速度の速い反応とエネルギー緩和を受けた後に解離する比較的遅い反応を実験的に区別して観測し、解離過程を解明することを目的とした。特に、解離片の同時計測法に基づき、解離イオン種の同定とそれらの生成過程や解離挙動について調べた。

研究成果の概要（英文）：

When a molecule is excited at the inner-shell level, specific reactions are often observed such as bond fissions around the atomic site of excitation. The purpose of this study is, for some gaseous molecules, to establish the fragmentation processes by a measurement technique discriminating between the fast process of specific fissions and the relatively slow dissociation channel(s) following the energy relaxation. In particular, identification of the fragment ions and their formation and dissociation behavior are studied by a double fragment coincidence method.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2010年度 | 2,600,000 | 780,000 | 3,380,000 |
| 2011年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 2012年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,800,000 | 1,140,000 | 4,940,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：軟X線光化学，イオン同時計測

1. 研究開始当初の背景

軟X線照射による分子解離の研究が盛んである。照射により内殻励起された分子は、オージェ過程とよばれる電子緩和過程を経て、価電子励起とは異なった特異的な反応過程をたどる。適切な単色光を用いて分子内の

隣接する原子を識別して光励起すれば、内殻電子の局在性に起因する結合切断のメカニズムを探ることができる。最近の研究において、パーフルオロシクロブタンの内殻励起により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

をもつピークが観測され、準安定イオンの存在やその解離が示唆された。分子サイズから考えると、この分子系はエネルギー緩和の速い系で、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。恐らく速い解離で生じた解離イオンが準安定状態にあり、その準安定イオン内部でエネルギー緩和を起こした後に解離(統計的解離)しているものと考えられる。

2. 研究の目的

分子の内殻励起では、オージェ過程によって一般に多価イオンを生じ、イオン対へと解離することが多い。最近では高輝度放射光を利用して、これら解離イオン対を電子-イオン-イオン同時計測により同定して、解離ダイナミクスを議論する試みもなされている。本研究では、このような同時計測法を採用し、イオン引込みに関わる電極パラメータを振りながら追跡することで、準安定種を含む解離イオンの生成過程・解離挙動を調べる。

3. 研究の方法

準安定イオンの崩壊挙動に関する研究は、主として価電子領域において解離速度を測定する目的で行われている。イオンを飛行管内へ引き込む電極のパラメータ(電圧や印加時間)を調節することにより、イオン種や解離速度を評価する。準安定イオンが生成した場合、イオンをゆっくり加速することによって最初の加速領域の飛行時間が長くなれば、飛行中に解離が起こる現象が観察される。準安定イオンを検出する場合には高い電圧を印加してイオンを大きく加速し、全飛行時間を短くする。価電子領域では複素環分子や炭化水素での研究例がある。この手法を内殻励起分子に応用し、準安定種を含む解離イオンの生成過程について詳細に調査する。

4. 研究成果

(1) パーフフルオロシクロブタンのフッ素内殻励起/イオン化による準安定イオンの生成

準安定イオンの生成現象をとらえるため、パーフルオロシクロブタンのフッ素内殻励起/イオン化の実験を行った。イオン飛行管への引込み電場を振って検出器までの到達時間を変化させながら、解離イオンの質量スペクトルを測定した。

図1は光子エネルギー700 eVで測定した解離イオンの飛行時間スペクトルである。データ相互の比較のためと解離イオン種との対応がつきやすいように、横軸を共通の m/e スケールに変換している。図1(a)ではピーク

形状はどれも対称的であるが、図1(b),(c)の場合では、赤い矢印で示すように、非対称な形状をしたピークが観察された。 $C_2F^+ \rightarrow C_2^+$ のようにフッ素原子が脱離していく反応が遅い過程として進行していることが示唆された。

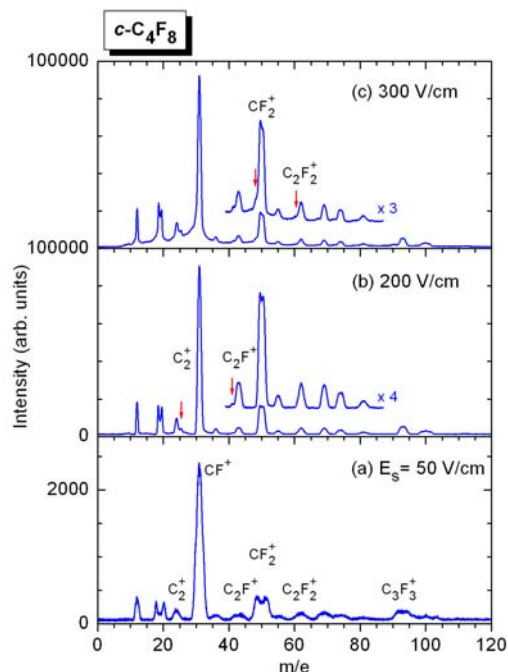


図1 パーフフルオロシクロブタンの内殻イオン化・解離で生じるイオンの質量スペクトル

(2) 内殻励起 *cis*-ヘキサフルオロシクロブタンの解離過程

温室効果ガスのイオン化と解離は、基礎科学的にも環境科学の観点からも興味深い。パーフルオロ化合物は地球温暖化係数が高いため、代替ガスの探索が急務の課題である。ヘキサフルオロシクロブタンは候補のひとつとして期待され、その解離挙動の調査が望まれている。本研究では *cis*-ヘキサフルオロシクロブタンの炭素およびフッ素内殻領域における光励起・解離機構を考察した。

炭素・フッ素各吸収端で測定した全イオン収量スペクトルは、パーフルオロシクロブタンのスペクトルに基づいて合理的に帰属することができた。例えば、288.6 eVと290.9 eVおよび687.8 eVと690.1 eVのピークは、それぞれ $C_{CHF} 1s$, $C_{CF_2} 1s$ および $F_{CHF} 1s$, $F_{CF_2} 1s$ から $1\sigma(C-F)^*$ への共鳴遷移に対応する。

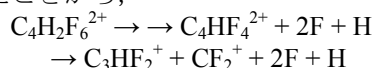
解離イオンの飛行時間スペクトルを光子エネルギー毎に測定して得た部分イオン収量スペクトルから、 CH_nF^+ ($n = 0-2$), $CH_mF_2^+$ ($m = 0,1$), CH_n^+ 解離イオンが多く生成することが分かった。また、これら部分収量スペク

トルの形状は、炭素領域では 297 eV 付近、フッ素領域では 695 eV 付近での違いが顕著で、二種類に大別できる。これらの位置にピークをもつ系列はいずれも C-F 結合をもつ解離イオン種であった。この光子エネルギーは σ (C-C)*遷移に対応し、この分子系ではこの励起先軌道の性質を反映した解離機構が存在することが示唆された。

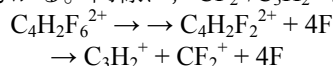
次に、解離イオン対の同時計測による相関スペクトルの結果を記す。この相関スペクトルは両軸にイオン飛行時間をとって解離イオン対を座標に対応づけ、イオン対の検出イベント数を濃淡としてマップ表現するものである。イオン対の生成はプロットによってできた「島」によって確認され、その位置と形状(方向・長さ)の解析から、対となる解離イオンの種類と解離メカニズムに関する知見を得ることができる。

解離イオン対の同時計測による相関スペクトルの解析から、フッ素内殻領域では、 H^+/CHF^+ の収量が最も多く、次いで $C_2H_2^+/CF^+$ 、 CF^+/C_2HF^+ 、 CF^+/CF_2^+ など、比較的軽いイオンと CF^+ との解離イオン対が多い。一方、炭素内殻イオン化では、 CF^+/CHF_2^+ や CF^+/C_2HF^+ などの解離イオン対が多く、 $C_2H_2F_2^+/C_2F_4^+$ といった重いイオン同士のイオン対も検出された。

比較的大きな解離イオンを含むイオン対の「島」に対しては、これら解離イオン対の生成に至る解離経路を明らかにした。例えば、 $CF_2^+/C_3HF_2^+$ イオン対の島が傾き-1.0で観測されたことから、



で表される遅延型電荷分離で解離することが分かる。同様に、 $CF_2^+/C_3H_2^+$ イオン対は



の経路によって生成する。このような解析によって今回得られた一連の反応機構から、C-F 結合をもつ解離イオン種が σ (C-C)*遷移ピーク付近で増加する事実は、この遷移は C-F 結合解離をさらに進めるよりは C-C 結合解離を起こしやすくしていると解釈することで合理的に説明できる。

(3) 内殻励起 3, 3, 3-トリフルオロプロペン分子の解離過程

光励起された炭化水素化合物中の水素原子は、素早く分子内を移動する。内殻領域においても水素転位の現象が観察されることが期待される。本研究では炭化水素分子中の水素原子を部分的にフッ素原子に置換した化合物、3, 3, 3-トリフルオロプロペンを対象分子とした。

炭素・フッ素各吸収端での全イオン収量スペクトルには幾つの特徴をもったピーク

が現われた。例えば、284.8 eV と 688.7 eV のピークは C 1s および F 1s から π (C=C)*への共鳴遷移にそれぞれ帰属された。他のピークも類似の分子構造をもつ化合物と同様の帰属ができた。

幾つかの遷移に対応する光子エネルギーで解離イオンの飛行時間スペクトルを測定したところ、 CH^+ 、 F^+ 、 $C_2H_m^+$ ($m = 1-3$)、 CF^+ 解離イオンを多く生成することが分かった。これら解離イオンの相対収量はフッ素内殻領域と炭素内殻領域で異なり、さらにフッ素領域ではエネルギーによっても差異が見られた。 CF_3^+ の収量は炭素内殻領域で比較的多くなった。この分子系について、弱いながらも内殻励起による特異的解離が起こっていることが分かった。

次に、解離イオン対の同時計測による相関スペクトルを測定したところ、興味深い解離イオン対が見つかった。すなわち、 $CF^+/C_2H_nF^+$ ($n = 0, 1$)および $C_2H_mF^+/CF_2^+$ ($m = 1-3$)の解離イオン対の相関であり、これらはフッ素原子が転位して生じると考えられる。これら5種の解離イオン対から、C3-C2間で解裂が起こっていると結論づけられる。これらの相対収量は炭素領域の方がフッ素領域よりも多く、フッ素内殻励起・イオン化では転位より解離が起こりやすいと言える。また、これら5種のスペクトル上での相関を示す「島」の傾きはすべて-1であるため、各イオン対から推定される前駆イオンにおいて不足する水素およびフッ素原子は、電荷分離前に脱離していることが明らかとなった。

解離イオン対の相関イベント数を表す「島」のなかにはテールを引くものも観察された。図2に光子エネルギー310 eVで測定した解離イオン対の相関スペクトルの部分拡大図を示す。この図の座標(335, 335)から左斜め上に向かう薄く長い線は、親分子から生成した二価の準安定イオン $C_3HF_2^{2+}$ がさらに一価の解離イオン対 CF^+/C_2HF^+ へと解離する

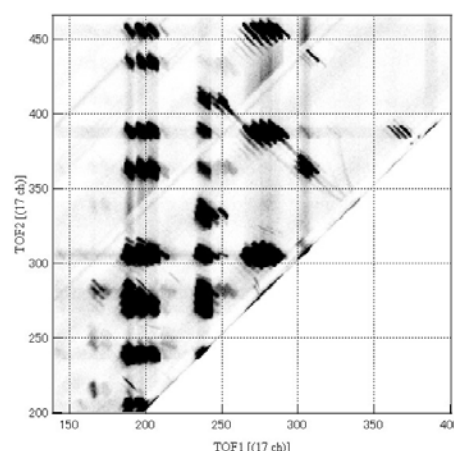


図2 典型的な解離イオン対相関スペクトルの拡大図。

過程を表しているものであることが判明した。ここでも解離イオン対の生成にフッ素原子の転位を伴っている。

本実験により、本測定手法が一価のイオン対を生成する解離機構の解明のみならず、準安定イオンの解離挙動の観測に利用可能であることが示された。

(4) アニリンの内殻励起・解離過程

アニリン分子の内殻励起により生成する解離イオンの質量スペクトル測定を行った。窒素内殻領域での特異的解離が観測されたとともに、環パーミュテーションと呼ばれる環の組み替え現象が速い過程で起こっていることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

① K. Okada, T. Terashima, A. Suemitsu, I. H. Suzuki, S. Nagaoka, K. Tabayashi, Y. Tamenori,

“Photofragmentation of the K-shell excited perfluorocyclobutane probed by a multiple-ion coincidence technique”, J. Phys. Conf. Ser., **388**, 022030 (2012). 査読有

DOI:10.1088/1742-6596/388/2/022030

② K. Okada, T. Nakashima, M. Sakai, A. Suemitsu, C. Huang, H. Yagi, H. Katayanagi, K. Mitsuke, K. Tabayashi,

“Dissociative photoionization of perfluorocyclobutane and *cis*-1,1,2,2,3,4-hexafluorocyclobutane”, J. Phys. Conf. Ser., **288**, 012021 (2011). 査読有

DOI:10.1088/1742-6596/288/1/012021

③ K. Okada, A. Suemitsu, T. Terashima, Y. Iwasaki, Y. Tamenori, I. H. Suzuki, S. Nagaoka, K. Tabayashi,

“Photofragmentation of the K-shell excited perfluorocyclobutane: anisotropies in the fragments and breakdown pathways”, J. Mass Spectrom., **46**, 635 (2011). 査読有

DOI:10.1002/jms.1932

④ M. Sakai, K. Okada,

“Effect of fluoro substitution on the fragmentation of the K-shell excited/ionized pyridine studied by electron impact”, J. Mass Spectrom., **46**, 666 (2011). 査読有

DOI:10.1002/jms.1936

[学会発表] (計5件)

① K. Okada, T. Terashima, A. Suemitsu, I. H. Suzuki, S. Nagaoka, K. Tabayashi, Y. Tamenori,

“Photofragmentation of perfluorocyclobutane at the C and F K-edges”, 12th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, September 18, 2012, Saint-Malo, France.

② K. Okada, T. Nakashima, H. Katayanagi, A. Suemitsu, and K. Mitsuke,

“Dissociative photoionization of perfluorocyclobutane studied by mass-resolved photoion imaging”, 28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, June 7, 2012, Fukuoka.

③ 中島 徹, 梶谷祐美子, 岡田和正, 末光 篤, 為則雄祐, 鈴木 功, 長岡伸一,

「内殻励起 *cis*-ヘキサフルオロシクロブタンの光解離ダイナミクス」, 第5回分子科学討論会, 2011年9月20日, 札幌.

④ K. Okada, T. Terashima, A. Suemitsu, I. H. Suzuki, S. Nagaoka, K. Tabayashi, and Y. Tamenori,

“Photofragmentation of the K-shell excited perfluorocyclobutane probed by a multiple-ion coincidence technique”, 27th International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, July 28, 2011, Belfast, Northern Ireland, UK.

⑤ 梶谷祐美子, 中島 徹, 岡田和正, 為則雄祐, 鈴木 功, 長岡伸一,

「*cis*-ヘキサフルオロシクロブタンの炭素 K 端での光吸収と解離」, 第24回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2011年1月9日, つくば.

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/okadak/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 和正 (OKADA KAZUMASA)

広島大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 90294511

(2) 研究分担者

該当なし

研究者番号:

(3) 連携研究者

該当なし

研究者番号: