

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20510010

研究課題名（和文）温室効果ガスCHF₃、CF₄、SF₆の逐次的光分解過程の解明研究課題名（英文）Photo-dissociation processes of greenhouse gases CHF₃, CF₄, and SF₆

研究代表者

吉田 啓晃（YOSHIDA HIROAKI）

広島大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：90249954

研究成果の概要（和文）：内殻イオン化後に生成した分子の多価イオンからは、“クーロン爆発”が起こり、複数のイオンが同時生成する。これらのイオンを2次元検出することによりCHF₃、CF₄、およびSF₆分子の解離過程について調べた。CHF₃⁺⁺⁺からは、予測されていた“同時三体解離”よりも、解離過程の途中に解離断片の自動イオン化を伴う“逐次的なクーロン爆発”が主に起こることが分かった。一方、CF₄⁺⁺⁺からは、“同時三体解離”が主に起こることが分かった。

研究成果の概要（英文）：Multiply-charged ions are often produced by inner-shell ionization, and they generally dissociate into some fragment ions by Coulomb explosion. We have investigated the dissociation processes of inner-shell ionized CHF₃, CF₄, and SF₆ with a time-of-flight mass spectrometer and a two-dimensional position-sensitive detector. It is concluded that the successive dissociation including the auto-ionization of the fragment ion is dominant in the Coulomb explosion of CHF₃⁺⁺⁺, whereas the simultaneous dissociation is dominant in the Coulomb explosion of CF₄⁺⁺⁺.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：励起分子素過程

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：地球温暖化、温室効果ガス、三フッ化メタン、四フッ化メタン、六フッ化硫黄、光分解、クーロン爆発、多価イオン

1. 研究開始当初の背景

1997年に締結された「京都議定書」では温室効果ガスとして6種類のガス(CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs, SF₆)が定められており、本研究で対象としたCHF₃、CF₄は“HFCs”（ハイドロフルオロカーボン）に属する。それぞれの分子の温暖化係数は、CHF₃(11700)、

CF₄(6500)、SF₆(23900)であり、CO₂(1)と比べて桁違いに大きな値を持っている。

温暖化係数が大きい分子というのは化学的に安定で、上層大気中でも光分解せずに地表からの赤外線を吸収・再放出し続けて地表面の温暖化をもたらす。したがって、これらのガスを大気中に放出せずに分解することは非常に重要である。

2. 研究の目的

地球温暖化係数の特に大きい温室効果ガス CHF_3 , CF_4 , SF_6 の内殻イオン化後のクーロン爆発による分解過程の分岐比を明らかにする。また、分子の中のどの結合とどの結合がどのような順番で切断されていくのか（同時分解か逐次分解か?）も明らかにする。

3. 研究の方法

運動量イメージング法

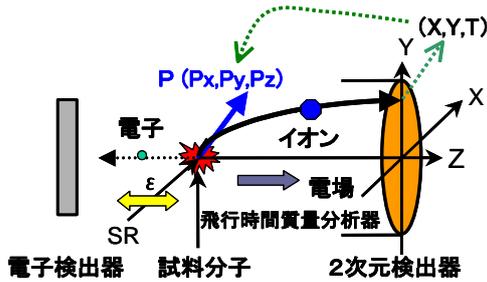


図1 運動量イメージング法の概略図

図1に運動量イメージング法による実験装置の概略を示す。本補助金により新たに製作された飛行時間質量分析器(TOF)のイオン検出部にRoentdek社製の2次元検出器(マイクロチャンネルプレートとディレイライン型アノード)を設置した。このアノードはイオン検出時のデッドタイムを極力小さくするために工夫されたもので、今回の試料のように同じ質量数のイオン(F^+)が同時に複数生成する場合には必要不可欠である。2次元検出器上でのイオンの検出位置(X, Y)と飛行時間(T)からイオンの質量 m (正確には比電荷の逆数 m/e) と解離時の初期運動量ベクトル P (P_x, P_y, P_z) が求められる。得られた解離イオンの質量と運動量に関する情報を、1つの多価イオン化イベントで同時に生成したもの(相関するもの)同士を選び出して、ベクトル相関を調べる。

実験は広島大学放射光科学研究センターのシンクロトン放射(SR)光施設(HiSOR)で行った。軟X線分光器で単色化されたSRを励起光として用いた。イオンと電子の検出軸(Z 軸)は、SRの偏光方向と一致させた(図1参照)。内殻イオン化後のオージェ崩壊により生成した分子の多価イオンからは、“クーロン爆発”が起こり、複数のイオンが同時に生成する(図2)。これらのイオンの飛行時間と2次元検出器上での検出位置から、イオンの質量と解離の際の初期運動量ベクトルを求めた。同時生成したイオン同士の運動量の大きさの相関と放出角度の相関を調べ、“クーロン爆発モデル”による理論計算と比

較して、解離過程の詳細を明らかにした。

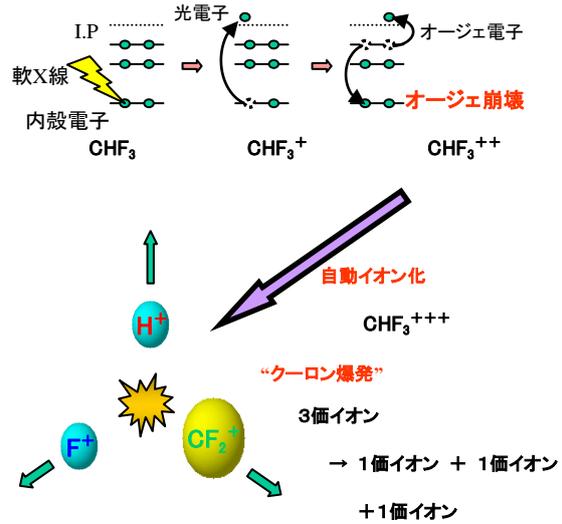


図2 多価イオン化とクーロン爆発の概念図

4. 研究成果

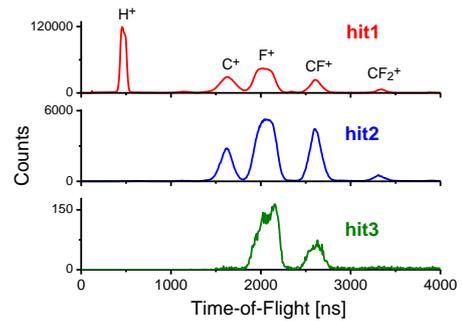


図3 飛行時間スペクトルの一例 (CHF_3)

図3に CHF_3 の $\text{C}1s$ 電子をイオン化した後に生成した CHF_3^{+++} から解離生成した3つのイオンを測定した飛行時間(TOF)スペクトルを示す。これらのイオン同士の相関をとってその収量比を求めると、表1のようになった。

イベント数とその割合

$(\text{H}^+, \text{C}^+, \text{F}^+)$...	3116 (47.4%)
$(\text{H}^+, \text{F}^+, \text{CF}^+)$...	1360 (20.7%)
$(\text{H}^+, \text{F}^+, \text{F}^+)$...	949 (14.4%)
$(\text{C}^+, \text{F}^+, \text{F}^+)$...	851 (12.9%)
$(\text{F}^+, \text{F}^+, \text{CF}^+)$...	186 (2.8%)
$(\text{F}^+, \text{F}^+, \text{F}^+)$...	111 (1.7%)

表1 クーロン爆発過程の分岐比 (CHF_3)

この結果から、 $(\text{H}^+, \text{C}^+, \text{F}^+)$ という3つの原子

に電荷が分配される過程が全体の半数近くを占める主要な過程であることが明らかになった。原子イオンは地球温暖化の原因となっている地上からの赤外線を受けないため、このような分解反応を起こすことでCHF₃の温暖化係数をほとんど0（ゼロ）にすることが可能となる。

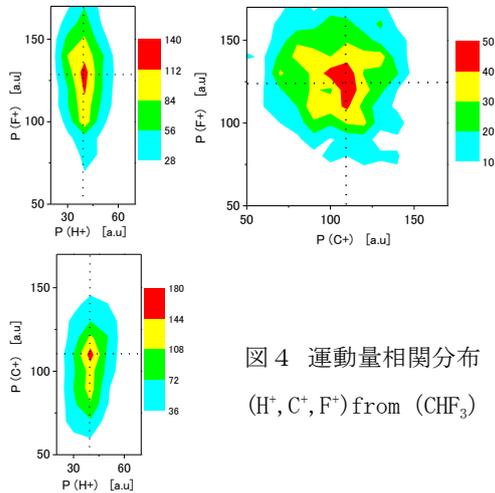


図4 運動量相関分布
(H⁺, C⁺, F⁺) from (CHF₃)

図4に(H⁺, C⁺, F⁺)のイオン組が生成したときの各イオンの運動量の大きさの相関分布図を示す。単位は atomic units である。このグラフの島のピーク値を読み取って、運動エネルギー (KE) に変換すると、

- KE (H⁺) ~ 12.1 (eV)
- KE (C⁺) ~ 7.7 (eV)
- KE (F⁺) ~ 5.7 (eV)

という結果が得られた。3つのイオンの運動量ベクトル同士の相関角度も求めて、クーロン爆発モデルによる理論計算との比較を行った結果(表2)、CHF₃⁺⁺⁺から(H⁺, C⁺, F⁺)を生成するクーロン爆発過程では、従来から予測されていた“同時三体解離”過程よりも解離反応の途中で解離断片の自動イオン化を伴う“逐次的なクーロン爆発”過程(図5)が主に起きていることが明らかになった。

運動エネルギー			
	KE(H ⁺)	KE(C ⁺)	KE(F ⁺)
Exp.	12.1 eV	7.7 eV	5.7 eV
Cal.	12.9	6.3	4.6
運動量ベクトル間の角度			
	$\angle(\vec{p}_{H^+}, \vec{p}_{C^+})$	$\angle(\vec{p}_{H^+}, \vec{p}_{F^+})$	$\angle(\vec{p}_{C^+}, \vec{p}_{F^+})$
Exp.	50°	120°	140°
Cal.	73.8	115.9	170.4

表2 実験値と逐次クーロン爆発モデル(図5)による理論計算値との比較 (CHF₃)

2価イオンからの逐次解離過程

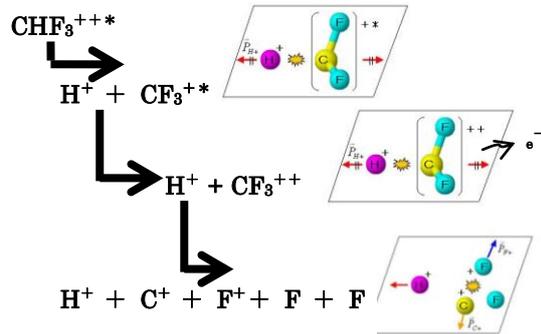


図5 解離反応の途中で解離断片の自動イオン化を伴う“逐次的なクーロン爆発”過程の概念図 (CHF₃)

一方、CHF₃のH原子をF原子に置換したCF₄分子でも同様の実験と解析を行い、理論計算と比較した結果、CF₄⁺⁺⁺からの主たる過程である(C⁺, F⁺, F⁺)イオン組生成では、“同時三体解離”によるクーロン爆発が起きていることが分かった。CHF₃の場合、2価イオンの励起状態 CHF₃⁺⁺⁺で、C_{3v}対称性を保ったまま軽いH原子が自動イオン化よりも速くクーロン反発によりイオン解離するのに対して、CF₄では、重いF原子の動きが遅いこと、1つのC-F結合のみを伸ばすのがT_dからC_{3v}への対称性の低下をもたらすことから、自動イオン化の方が先に起こり、結果としてCF₄⁺⁺⁺からクーロン爆発が起こるものと考えられる。

SF₆についても同様の実験を行い、従来の1次元イオン検出では区別が困難であった、3つのF⁺イオン(F⁺, F⁺, F⁺)が同一面内方向に放出される過程と、面外に放出される過程を区別し、運動エネルギーと放出相関角度の観点から3つの正電荷の分配過程に関する考察を行った。

本研究で得られたこれらの新たな知見が、他の温室効果ガスの光分解反応を研究する上でも貴重な情報となり、この分野の研究が発展する礎になるものと思われる。

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0件)

[学会発表] (計13件)

- ① 吉田 啓晃, 木村 友紀, 宮上 齋,

- 川上 泰典, 田村 雄平, 平谷 篤也
 “フロン分子多価イオンの逐次解離過程の比較”
 日本物理学会第 66 回年次大会(2011 年 3 月 25~28 日、新潟・新潟大学)
- ② 吉田 啓晃, 田村 雄平, 平谷 篤也
 “ CH_3F と CHF_3 分子 3 価イオンの逐次解離過程の比較”
 第 24 回日本放射光学会年会 (2011 年 1 月 7~10 日、つくば・つくば国際会議場)
- ③ 吉田 啓晃, 田村 雄平, 平谷 篤也
 “運動量イメージング法による内殻励起フロン分子の解離ダイナミクスの研究 (4)”
 第 53 回放射線化学討論会(2010 年 9 月 21~23 日、名古屋・名古屋大学)
- ④ H. Yoshida, Y. Kimura, I. Miyagami, and A. Hiraya,
 “Coulomb explosion dynamics of multiply ionized CF_4 ”
 37th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (Jul. 11-16, 2010, Vancouver, Canada)
- ⑤ I. Miyagami, K. Nakamura, H. Yoshida, and A. Hiraya,
 “Coulomb explosion dynamics of multiply ionized CHF_3 (II)”
 The 14th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (Mar. 4-5, 2010, Higashi-Hiroshima, Japan)
- ⑥ Y. Kimura, I. Miyagami, K. Nakamura, H. Yoshida, and A. Hiraya,
 “Coulomb explosion dynamics of multiply ionized CF_4 (II)”
 The 14th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (Mar. 4-5, 2010, Higashi-Hiroshima, Japan)
- ⑦ 吉田 啓晃, 宮上 齋, 梅津 健太郎, 中村 圭, 平谷 篤也
 “ CHF_3 分子 3 価イオンの逐次解離ダイナミクス”
 第 23 回日本放射光学会年会 (2010 年 1 月 6~9 日、姫路・イーグレ姫路)
- ⑧ 吉田 啓晃, 宮上 齋, 梅津 健太郎, 中村 圭, 平谷 篤也
 “運動量イメージング法による内殻励起フロン分子の解離ダイナミクスの研究 (3)”
 第 52 回放射線化学討論会(2009 年 9 月 24~26 日、福井・福井工業大学)
- ⑨ H. Yoshida, I. Miyagami, Y. Kawakami, K. Umuzu, K. Nakamura, and A. Hiraya,
 “Current status of the gas-phase photochemistry beamline BL-6”
 The 13th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (Mar. 10-11, 2009, Higashi-Hiroshima, Japan)
- ⑩ 宮上 齋, 川上 泰典, 梅津 健太郎, 吉田 啓晃, 平谷 篤也
 “内殻イオン化 CHF_3 分子の立体解離ダイナミクス”
 第 23 回日本放射光学会年会 (2009 年 1 月 9~12 日、東京・東京大学本郷キャンパス)
- ⑪ 吉田 啓晃, 木村 友紀, 宮上 齋, 川上 泰典, 川畑 春樹, 平谷 篤也
 “運動量イメージング法による内殻励起フロン分子の解離ダイナミクスの研究 (2)”
 第 51 回放射線化学討論会(2008 年 10 月 15~17 日、つくば・産業技術総合研究所)
- ⑫ 吉田 啓晃, 木村 友紀, 宮上 齋, 川上 泰典, 川畑 春樹, 平谷 篤也
 “内殻イオン化された CF_4 分子のクローン爆発立体ダイナミクス(I)”
 日本物理学会秋季大会(2008 年 9 月 20~23 日、岩手・岩手大学)
- ⑬ 宮上 齋, 木村 友紀, 川上 泰典, 川畑 春樹, 吉田 啓晃, 平谷 篤也
 “内殻励起 CHF_3 分子からの解離イオン対放出角度分布の電子状態依存性”
 第 24 回化学反応討論会(2008 年 6 月 2~4 日、札幌・北海道大学学術交流会館)
- [その他]
 ホームページ等
6. 研究組織
 (1) 研究代表者
 吉田 啓晃 (YOSHIDA HIROAKI)
 広島大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：90249954
- (2) 研究分担者

 研究者番号：
- (3) 連携研究者
 高橋 修 (TAKAHASHI OSAMU)
 広島大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：60253051