

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620014

研究課題名(和文)4原子からなる4価分子イオンの寿命測定および高収量生成・安定性の解明

研究課題名(英文) Investigation of the stability of quadruply charged four-atomic molecular cation

研究代表者

八ツ橋 知幸 (YATSUHASHI, Tomoyuki)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70305613

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ジヨードアセチレン多価分子イオンの安定性をDFT計算により解明した。正電荷が分子両末端のヨウ素に局在化することで炭素同士のクーロン斥力が最小になり、さらにヨウ素と炭素の電荷誘起双極子相互作用が働くため、4価イオンであっても安定に存在できると結論した。高速Bradbury-Nielsen質量選別器を新たに設計・製作した。イオン選別性能をゲート関数として定量的に評価する手法を提案した。キセノン多価イオンに対するゲート関数(36.5 ns)は小型有機分子の多価イオンの選別に十分な性能であった。また、ジヨードアセチレン4価イオンの寿命は少なくとも10マイクロ秒以上であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We investigate that the isolated four-atom molecule diiodoacetylene survives after the removal of four electrons via tunneling. We show that the tetracation remains metastable towards dissociation at least 10  $\mu$ s because of the localization of the positive charges on the terminal iodine atoms, ensuring minimum Coulomb repulsion between adjacent atoms as well as maximum charge-induced attractive dipole interactions between iodine and carbon. Our approach making use of iodines as the positively charged sites enables small organic MMCs to be intact. We designed, manufactured, constructed, and characterized a Bradbury-Nielsen ion gate (BNG). Further, the actual ion selection ability, i.e., the gate function, of the BNG was measured for the isotopes of multiply charged Xe. The gate function of our BNG was 36.5 ns in width. Our BNG provides a simple means of satisfying the requirement of selecting multiply charged molecular cations of small organic molecules.

研究分野：光物理化学

キーワード：多価分子イオン Bradbury-Nielsenイオンゲート 高速質量選別器 飛行時間型質量分析計 フェムト秒レーザー 単一同位体選別 DFT計算 電荷局在化

## 1. 研究開始当初の背景

様々な生成戦略のもと、高強度フェムト秒レーザーを用いることで、電子イオン化や真空紫外光を用いるよりも遙かに収量よく、多様な多価分子イオンを作り出すことに成功してきた。最小の4価有機分子イオンは1985年に電子イオン化により報告された24原子で構成されるアントラセン  $C_{14}H_{10}$  であった(図1)。一方、我々は2011年に4原子からなる世界最小の4価有機分子イオン(DIA、 $I-C\equiv C-I^{4+}$ )を作り出すことに成功した(ハッ橋他、*ChemPhysChem*)。この大幅なダウンサイジングによって多価分子イオンの理論および実験的研究が格段に容易になったといえる。

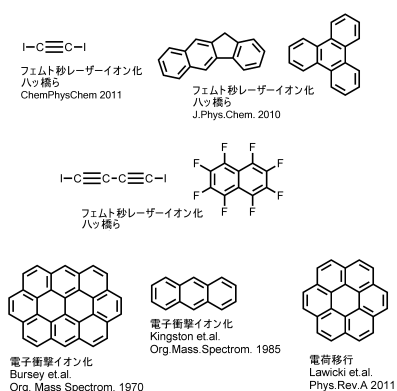


図1 4価分子イオンが検出された分子

これまで安定・不安定化学種に関する膨大な物性研究が報告されてきた。一方、多価イオンには (i) 対アニオンや溶媒により安定化された多価イオン、(ii) エレクトロスプレーイオン化等で生じる多価プロトン化分子、(iii) 孤立多価イオンの3つの全く異なる状態がある。いわゆる光電効果、電子を取り去って生じる多価イオンは (iii) であるが、物性に関する報告は殆どない。孤立多価分子イオンを高収量で得ることが出来る唯一の方法、フェムト秒レーザーイオン化の特色に着目し、孤立多価分子イオンの物性研究を指向した先例はない。

極端に電子不足である多価分子イオンの物性を実験と理論の両輪により明らかにすることは、大胆に言えば化学結合が如何にして成り立つのかという問題へのアプローチの一つであるといえる。

## 2. 研究の目的

大型分子の4価分子イオン生成に関しては、電荷移行を用いた報告があるが(図1)、生成法やクーロン爆発などの単分子解離反応を別にすると、多価分子イオンの物性研究そのものは全く進展していないのが現状である。我々は多価分子イオンが不安定化学種研究のフロンティアであると考え、高収量生成を達成した今、物性研究を開始することを着想した。まず、理論計算を元に、なぜ多価イオンが高収量で得られるのか、なぜ僅か4原子で構成された4価イオンが(準)安定なのかを明らかにすること、さらに多価分子イオンの寿命や解離反応の価数依存性を測定するために高速の質量選別器を設計製作し、その評価を行うことを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 多価イオン最安定構造の検討

DFT 計算 (DFT/B3LYP/6-311G\* あるいは LANL2DZ) により DIA 多価分子イオンの最安定構造を探索した。

### (2) 高速質量選別器の設計と製作

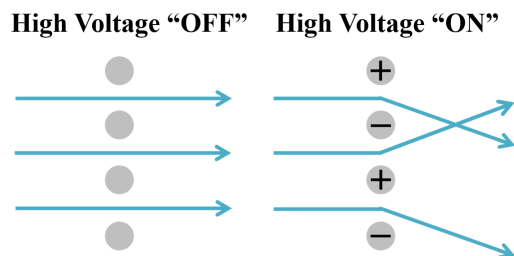


図2 BNGの動作原理

飛行時間型質量分析計で検出される4価有機分子イオンのピーク間隔は我々の実験条件では約55 nsである。これらのピークを明瞭かつ損失なく分離する必要がある。そのため、イオンの飛行経路を高速に偏向できるBradbury Nielsen 質量選別器(図2)を新たに製作することにした。BNGは電氣的に独立した二組のワイヤが並んだ構造であり、静電容量が小さいため高速の応答が可能である。また、正・負の電場が互いに打ち消し合うため、ワイヤ平面外への電場の漏れが少ないという特徴がある。

BNGの設計は藤原が行い、製作は大阪市立

大学の工作技術センターにて行った。電極へのワイヤー巻き付けは大阪市立大学大学院工学研究科の菜嶋が製作したワイヤ巻取機を使用した。これは本来テラヘルツ領域用のワイヤグリッド偏光子を製作するためのものであるが、治具などを新たに用意して電極の製作に用いた。詳細は4.2にて述べる。

### (3) 高速質量選別器の性能評価

キセノンを対象とし、フェムト秒レーザー(0.8 μm、40 fs、1 kHz)を照射することで6価までの多価イオンを生成した。製作したBNGを既存の飛行時間型質量分析計に取り付けて性能評価を行った。

### (4) 多価イオン寿命(下限値)測定

ジヨードアセチレンを対象とし、フェムト秒レーザー(0.8 μm、40 fs、1 kHz)を照射することで4価までの多価イオンを生成した。製作したBNGによって各価数の分子イオンを選択し、カーブフィールドリフレクトロンにより解離イオンの測定を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 多価分子イオン安定性の解明

DIAの最安定構造における結合長を図3に示す。計算では5価の安定構造が得られたが、実験では4価までの検出にとどまっている。この相違は計算において多配置性を考慮していないことが最も大きな原因として挙げられる。

得られた電荷分布を図4に示す。対照としてアセチレンの計算も行った。アセチレンでは正電荷が分子全体に分布しており、原子間のクーロン反発は大きい。実際分子イオンは2価までしか観測できない。一方、ジヨードアセチレンでは正電荷が分子両末端のヨウ素に局在化していることが分かった。電荷の局在化により炭素同士のクーロン斥力が最小になり、さらにヨウ素と炭素の電荷誘起双極子相互作用(引力)が働くため、4価イオンであっても安定に存在できると結論した。

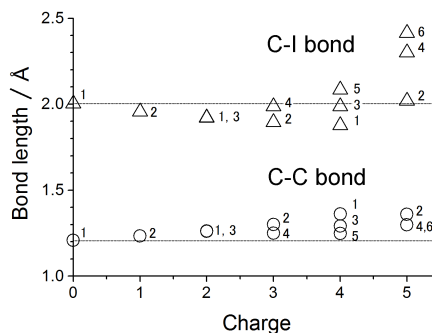


図3 結合長と価数の関係(図中の数字は多重度)

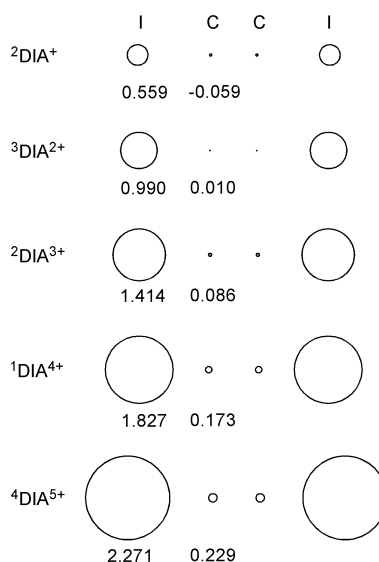


図4 ジヨードアセチレンの電荷分布(円の大きさは電荷の絶対値、円の中心間の距離は結合距離を表す)

### (2) 高速質量選別器の設計・製作

BNGの製作行程を図5に示す。直径10 μmのタングステンワイヤを400 μm間隔でセラミックス製の絶縁体を取り付けたステンレス製のゲート枠部分に巻いた後、真空対応接着剤で固定した電極を2つ製作した。不要なワイヤを切断して取り除いた後、顕微鏡下で2組の電極のそれぞれのワイヤがお互いに等間隔で交互に重なるようにゲートの位置を調整し、ワイヤ間隔200 μmのBNGとした(図6)。

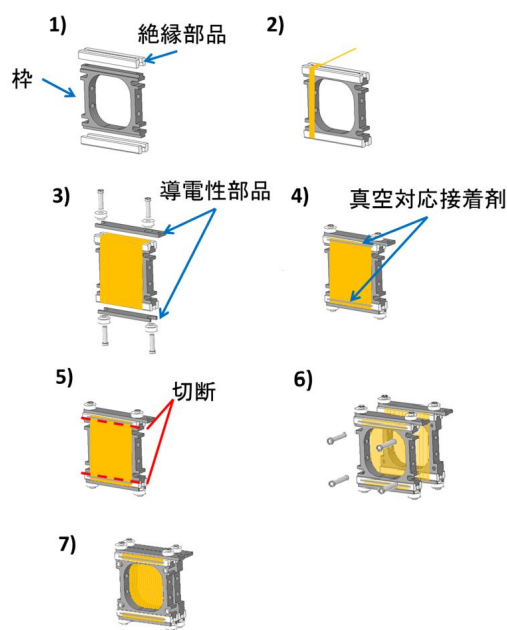


図5 BNGの製作工程

新規に設計・製作した固定用支柱及び電極付フランジにBNGを取り付け、固定及び配線を行った。さらにBNGの導入位置を微調整するため、中空型直線導入器をTOF-MSに設置した。

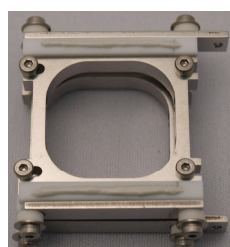


図6 BNGの電極部分

### (3) 高速質量選別器の性能評価

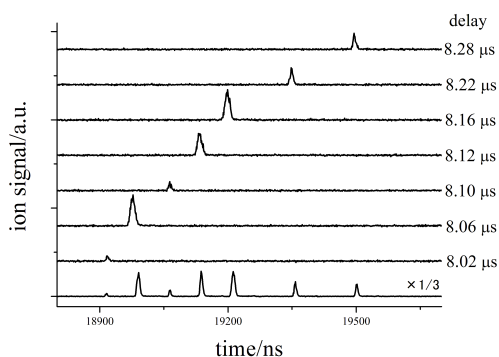


図7  $\text{Xe}^{3+}$  選別前後の飛行時間スペクトル

製作したBNGを既存の飛行時間型質量分析計に設置して性能試験を行った。多価イオンの生成量が多く、さらに7つの同位体の存在比に近いキセノンを対象として用いた。

キセノン3価イオンを同位体ごとに選別した結果を図7に示す。各同位体ピークが明瞭に分離できたことが分かる。

選別前と選別後のイオンピークの半値全幅を比較した。同位体ピーク全てを含む価数別に選別したときは $101 \pm 1\%$ であり、BNGはイオンの空間分布に影響を与えないことがわかった。また透過率は価数に依存せず $87.3 \pm 1.6\%$ であった。一方、同位体別に選別したとき、2価から6価のピークの形状は選別前と同じであったが、1価のイオンピークの形状のみ歪んだ。これはピークの幅(23 ns)が選別パルスの幅と同等であるためであり、選別パルスを伸長することで解決できる。2価から6価のピークの半値全幅を比較したところ $96.4 \pm 4.8\%$ であり、BNGはイオンの空間分布に影響を与えないことがわかった。透過率は価数の平方根の逆数、つまり飛行時間に依存して131-72%となった(2価-6価)。この原因は、選別パルス幅が短いこと、BNGがイオンの飛行方向に対して垂直になっていないために残留電場がイオンの集光条件や飛行方向に影響を与えたためと考えられる。

これまで質量選別器の性能については、標的のイオンピークが選別できたかどうかなど、定性的な評価しか行われてこなかった。我々は単にピークが選別できるか否かではなく、ピーク選別能を定量的に評価することを試みた。

具体的にはキセノン1価から6価の同位体ピークの収量をレーザーの同期信号とBNGへのトリガー信号の遅延時間の関数(ゲート関数)として測定した。ゲート関数の半値全幅は $36.5 \pm 0.5$  nsであった。ゲート関数の立ち上がりおよび立ち下がり時間(イオン収量の10-90%)はイオンの価数に依存し、3~13 ns

であった。これは、ゲート関数がイオンピークと真のゲート関数のコンボリューションになるためである。

有機分子の 4 価イオン、たとえば 2, 3-benzofluorene ではその同位体イオンあるいは水素が 1 つ外れたイオンとのピーク時間差は 56 ns であり、今回製作した BNG は有機分子の 4 価イオンのピークを選別するのに十分な性能を有していることがわかった。

#### (4) 多価分子イオンの寿命測定

製作した BNG を用いて多価分子イオンを選別し、その反応追跡を試みた。4 価のジヨードアセチレンは生成後 10 マイクロ秒以上でも検出され、長寿命であることがわかった。今後正確な寿命を求めるには積極的に解離を誘起するため衝突誘起セルを導入する、あるいはナノ秒レーザーを用いた光誘起解離を試みるなどの検討が必要であるといえる。

#### 5. 主な発表論文等

##### [雑誌論文](計 4 件)

Kitashoji, A.; Yoshikawa, T.; Fujihara, A.; Kamamori, T.; Nashima, S.; Yatsuhashi, T.\*, Selection of a Single Isotope of Multiply Charged Xenon ( $^AXe^{z+}$ ,  $A = 128-136$ ,  $z = 1-6$ ) by using Bradbury-Nielsen Ion Gate, ChemPhysChem, 査読有, doi: 10.1002/cphc.201700381.

Tanaka, H.; Nakashima, N.; Yatsuhashi, T.\*, Anisotropic Coulomb Explosion of CO Ligands in Group 6 Metal Hexacarbonyls: Cr(CO)<sub>6</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub>, W(CO)<sub>6</sub>, J Phys Chem A, 査読有, 2016, 120 (35) 6917-6928, doi: 10.1021/acs.jpca.6b05113.

Yatsuhashi, T.\*, Toyota, K.; Mitsubayashi, N.; Kozaki, M.; Okada, K.; Nakashima, N., Intact Four-atom Organic Tetracation Stabilized by Charge Localization in the Gas Phase, ChemPhysChem, 査読有, 2016, 17(19), 2977-2981, doi:10.1002/cphc.201600555.

Mitsubayashi, N.; Yatsuhashi, T.\*; Tanaka, H.; Furukawa, S.; Kozaki, M.; Okada, K.; Nakashima, N., Anisotropic Coulomb Explosion of Acetylene and Diacetylene Derivatives, Int. J. Mass Spectrom. 査読有, 2016, 403, 43-52., doi:10.1016/j.ijms.2016.03.011.

##### [学会発表](計 13 件)

北庄司 暉浩、吉川 太基、藤原 亮正、菜

嶋 茂喜、八ッ橋 知幸、新規 Bradbury-Nielsen Ion Gate を用いた芳香族多価分子カチオンの反応追跡、第 65 回質量分析総合討論会、2017 年 5 月 17 日~19 日、つくば国際会議場(茨城県・つくば市)。

田中 宏基、松本 拓也、中島 信昭、八ッ橋 知幸、高強度フェムト秒レーザーによる Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> のクーロン爆発、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 16 日~19 日、慶應義塾大学(神奈川県・横浜市)。久嶋 健人、中島 信昭、八ッ橋 知幸、フェムト秒レーザーによる単核クロム錯体のイオン化：イオン化波長依存性、日本化学会第 97 春季年会、2017 年 3 月 16 日~19 日、慶應義塾大学(神奈川県・横浜市)。

Hiroki Tanaka, Nobuaki Nakashima, Tomoyuki Yatsuhashi, Anisotropic Coulomb Explosion of CO Ligands in Group 6 Metal Hexacarbonyls, 9th Asian Photochemistry Conference, 4-8 December 2016, Singapore (Singapore).

吉川 太基、藤原 亮正、鎌森 隆明、菜嶋 茂喜、八ッ橋 知幸、多価イオン化学研究のための Bradbury-Nielsen ion gate の設計・製作と性能評価、第 64 回質量分析総合討論会、2016 年 5 月 18 日~20 日、ホテル阪急エキスポパーク(大阪府・吹田市)。

Hiroki Tanaka, Nobuaki Nakashima, Tomoyuki Yatsuhashi, Anisotropic Coulomb Explosion of Carbonyl Ligands in Group VI Metal Carbonyl Complexes, The XXVIth IUPAC Symposium on Photochemistry, 3-8 Apr 2016, 大阪市中央公会堂(大阪府・大阪市)。

Kento Hisajima, Nobuaki Nakashima, Tomoyuki Yatsuhashi, Ionization of Dihalogenated Benzene by using Single and Double Femtosecond Laser Pulses, The 19th Osaka City University International Workshop on Advanced Molecular Materials Science, 12 November 2015, 大阪市立大学(大阪府・大阪市)。

田中 宏基、中島 信昭、八ッ橋 知幸、第 6 族金属カルボニル錯体における CO 配位子の異方性クーロン爆発、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日~29 日、日本大学(千葉県・船橋市)。

川口 貴士、豊田 和男、中島 信昭、八ッ橋 知幸、高強度フェムト秒レーザーにより生じたジヨードアセチレン多価カチオンの安定性の解明、日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26 日~29 日、日本大学(千葉県・船橋市)。

Takuya Matsumoto, Nobuaki Nakashima, Tomoyuki Yatsuhashi, Coulomb Explosion of Metal Ions in Binuclear Metal Carbonyl Complex, The 18th Osaka City University

International Symposium, 9 March 2015, 大阪市立大学 (大阪府・大阪市) .

Taiki Yoshikawa, Akimasa Fujihara, Takaaki Kamamori, Shigeki Nashima, Tomoyuki Yatsuhashi, Design and Construction of Bradbury-Nielsen Ion Gates for Multiply Charged Ion Chemistry, The 18th Osaka City University International Symposium, 9 March 2015, 大阪市立大学 (大阪府・大阪市) .

川口 貴士、豊田 和男、中島 信昭、八ッ橋 知幸、高強度フェムト秒レーザーにより生じたジヨードアセチレン多価カチオンの安定性の解明、光化学討論会、2014年10月11日～13日、北海道大学 (北海道・札幌市) .

松本 拓也、中島 信昭、八ッ橋 知幸、二核カルボニル錯体における金属イオン間のクーロン爆発、光化学討論会、2014年10月11日～13日、北海道大学 (北海道・札幌市) .

田中 宏基、中島 信昭、八ッ橋 知幸、第6族金属カルボニル錯体におけるCO配位子の異方性クーロン爆発、光化学討論会、2014年10月11日～13日、北海道大学 (北海道・札幌市) .

〔その他〕

ホームページ等

<http://laserchem.jp>

<http://ocu.jp/laserchem>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

八ッ橋 知幸 ( YATSUHASHI, Tomoyuki )  
大阪市立大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：70305613

### (2) 研究分担者

豊田 和男 ( TOYOTA, Kazuo )  
大阪市立大学・大学院理学研究科・講師  
研究者番号：60347482

藤原 亮正 ( FUJIHARA, Akimasa )  
大阪府立大学・大学院理学系研究科・助教  
研究者番号：10580334

### (4) 研究協力者

吉川 太基 ( YOSHIKAWA, Taiki )  
北庄司 暉浩 ( KITASHOJI, Akihiro )  
菜嶋 茂樹 ( NASHIMA, Shigeki )