

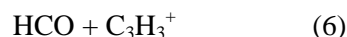
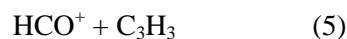
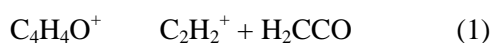
フェムト秒レーザー励起によるフラン類の解離性イオン化

(新潟薬科大学) 柘植雅士、城田起郎、星名賢之助

【序】強レーザー場中における分子の特異的な振る舞いが明らかになってきた。特に、比較的サイズの小さな分子に関してはクーロン爆発、選択的結合解離、超高速水素移動反応などの反応ダイナミクスが明らかになり、光による反応制御が現実のものとなってきた。近年、ベンゼン環を持つような大きなサイズの分子の振る舞いに関する知見が報告されてきたものの、更に大きい生体分子のような系へ拡張させるためには、生体分子の基本骨格となるアミノ酸や糖類の光応答を調べる必要がある。本研究ではフラノースの骨格であるフラン類を対象に強レーザー場中での解離性イオン化過程を調べた。これまで、Ledinghamらが非常に強い電場強度 ($4 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$) を用い、特に多価原子イオンの生成に注目して、三価ないしは四価のフランイオンからのクーロン爆発過程を報告している[1]。我々は摂動領域を超える 10^{12} W/cm^2 からトンネルイオン化が起きる 10^{15} W/cm^2 程度の電場強度を用い、一価及び二価の親イオンからの分子フラグメントイオン生成過程を詳細に検討した。

【実験】パルス分子線源を設置したメインチェンバーと飛行管 (約 1 m) からなるリニア型飛行時間 (TOF) 型質量分析計を用いた。Wiley-McLarenの収束条件下において質量分解能 $M/\Delta M = 400$ を得た。イオン化光源としてTi:Sapphireレーザー再生増幅システムの出光光 (795 nm, 100 fs, $\sim 7 \text{ mJ/pulse}$) を用い、レンズ ($f = 250$) で集光し分子線と交差させた。レーザー強度、偏光方向はそれぞれNDフィルター、 $\lambda/2$ 板で調整した。ガウシアンビームを仮定し電場強度を見積もると、レーザーエネルギー 1 mJ/pulse で $3.3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ となった。空間電荷効果を見積もる条件で測定するため、試料導入時の圧力を $< 1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ とした。

【結果と考察】フェムト秒レーザーパルス (795 nm, 100 fs, 1 mJ/pulse) をフランに照射して得た質量スペクトルを図1に示す。図中に帰属を示したように、一価及び二価の親イオン ($m/z = 68, 34$) に加え、多種のフラグメントイオンが観測された。主なフラグメントは式(1)-(6)で示される解離経路により生成していると考えられる。



より高いレーザー強度 ($> 2 \text{ mJ/pulse}$) では三価の親イオン生成も見られた。各フラグメントイオンのピークにサイドバンドが観測されたことは、一価の親イオンからの生成に加え、多価イオンのクーロン爆発による生成経路が存在することを示している。また、 C_3H_4^+ 及び H_2CCO^+ ピークは高質量側にテールを引いており、一価の親イオンからの解離経路(2)及び(4)に遅い解離過程が存在することがわかり、放射光を用いた過去の報告とも一致する[2]。

遅い解離過程 フラグメントイオン生成の時定数を見積もるため、スペクトル解析を行った(図2)。観測されたスペクトルは $m/z = 40, 41, 42$ に位置する三つのガウス型ピークと $m/z = 40, 42$ から始まる二つの指数減衰曲線でフィットすることができた。解離の起きる時間(t_d)と飛行時間(t_{TOF})の関係 $t_{TOF} = f(t_d)$ を用い、 $C_3H_4^+$ 及び H_2CCO^+ の生成時定数をそれぞれ $(305 \pm 6 \text{ ns})^{-1}$ 、 $(255 \pm 9 \text{ ns})^{-1}$ と決定した。重水素置換したフランを用いた場合、時定数が $(660 \text{ ns})^{-1}$ と約1/2に小さくなる($C_3D_4^+$ 及び D_2CCO^+ が同質量になるため、個別の経路の時定数を決定することができない)。水素移動を必要条件としない $C_3H_3^+$ イオンの生成に遅い過程が存在しないこと、重水素化により時定数が小さくなったことから、親イオン中での水素移動が遅い解離過程において重要であることがわかる。放射光実験における $C_3H_3^+$ 、 $C_3H_4^+$ 、 H_2CCO^+ の出現エネルギーは、それぞれ12.46、11.8、11.8 eVであることから[3]、11.8~12.46 eVに存在する準安定状態から障壁のある水素移動過程を経た後、速やかに解離すると考えられる。

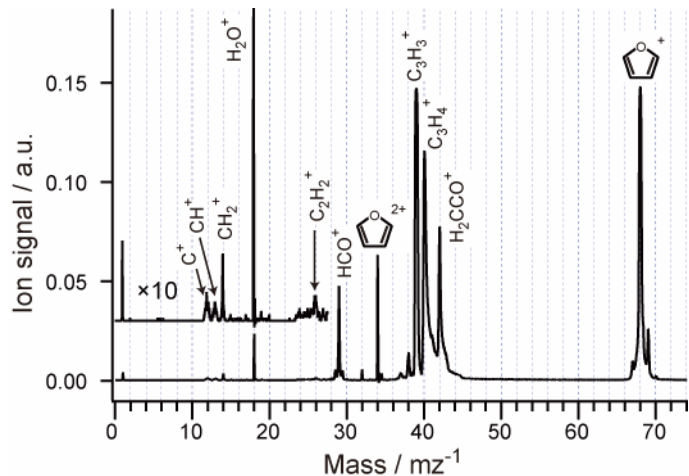


図1 フランのフェムト秒レーザーイオン化質量スペクトル

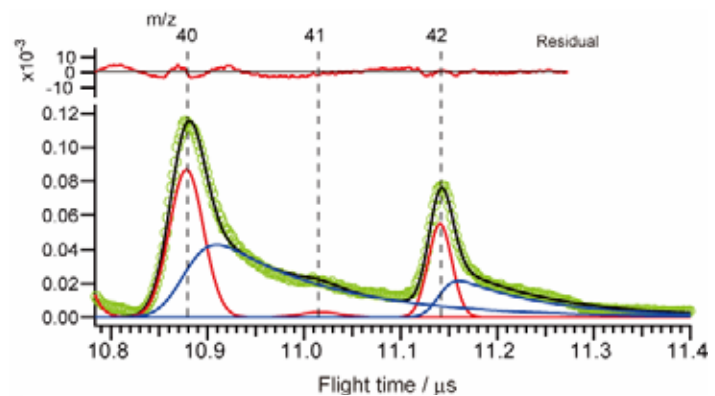
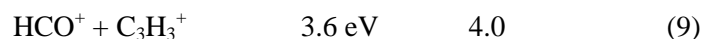
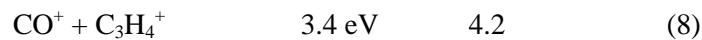


図2 $m/z = 40$ 付近のスペクトル解析

クーロン爆発過程 クーロン爆発におけるフラグメントの運動量保存則から、五種のクーロン爆発経路を帰属し、それぞれの解放エネルギーを決定した。また、解放エネルギーからクーロン爆発直前の電荷中心間距離を決定した。二価の親イオンからのクーロン爆発経路、解放エネルギー及び電荷中心間距離は以下の通りである。



見積もられた電荷中心間距離は、環状構造における電荷分離の最大距離(約4 Å、電荷が水素に集中した場合)と同程度となる。また、水素移動を伴う解離経路(7)、(8)にはレーザー偏光方向に対する強い異方性が見られた。異方性の小さい経路(9)との違いは、解離機構もしくは解離寿命に依存した射出方向分布の違いによるものと考えられる。

【参考文献】

- [1] P. Tzallas, C. Kosmidis, K. W. D. Ledingham *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **105**, 529 (2001).
- [2] G. D. Willett and T. Baer, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6769-6773 (1980).
- [3] E. E. Rennie, C. A. F. Johnson, J. E. Parker *et al.*, *Chem. Phys.* **236**, 365 (1998).