

メタノール 2 価イオンのイオン対解離ダイナミクスと同位体効果

(首都大院理工^{*}, 首都大都市教養^{**})早川謙一^{*}, 中太克映^{**}, 松本淳^{*}, 城丸春夫^{*}, 阿知波洋次^{*}

【序】

多価イオンと衝突した分子は多電子捕獲により多価分子イオンとなり、多くの場合速やかに解離する。この解離イオンの種類や飛跡を調べることで、多価分子イオンの構造やクーロン解離ダイナミクスに関する知見を得ることができる。最近では2価分子イオンのイオン対解離における、H/D置換による同位体効果が注目されている。例えばHDO²⁺のイオン対解離では、解離チャンネル(H⁺,OD⁺)と(D⁺,OH⁺)の分岐比および解離時の運動エネルギー(KER)に大きな同位体効果があると報告されている[1,2]。水分子では、部分的な同位体置換によりC_{2v}対称性が崩れることが同位体効果の要因となっていると考えられている。一方、メタノール分子では部分的な同位体置換でもC_s対称性が保たれるので、対称性が変化しない場合の同位体効果を調べることができる。2価メタノールの解離に関してはH₃⁺生成過程も注目されている。Sankar DeらはOH基をDでラベルすることにより、2価イオンから生成するH₃⁺はすべてメチル基に由来することを示すとともに、(H₃⁺,CHO⁺)解離チャンネルのKERを報告した[3]。しかし同位体効果についての系統的な研究はまだ報告が無く、イオン対解離過程についての理解も十分ではない。本研究では種々のメタノールisotopomerを対象とし、位置有感飛行時間(PSTOF)計測から求めたKERとイオン対のTOF相関からメタノール2価イオンのイオン対解離過程を解析した。

【実験】

本実験ではECRイオン源で生成したAr⁸⁺を15 kVで引き出して入射した。標的分子はノズルから噴射させたものをスキマーで切り出し分子線とし、これと入射ビームを直交させて衝突実験を行った。衝突実験装置の模式図を図1に示す。解離イオンは静電場により引き出されて飛行管下部のアルミ板に衝突し、そこで二次電子が生成する。この二次電子を飛行管内の磁力線に沿って上向きに飛行させ、バックギャモン型アノードを用いた位置有感検出器(PSD)で検出した。PSDの直径は40mmであるが、不均一

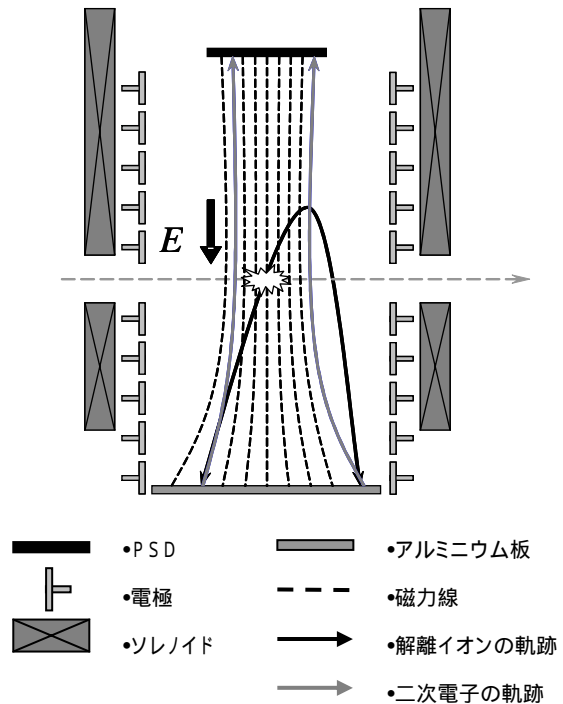
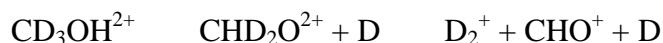


図1 衝突実験装置の断面模式図。左方から入射されたAr⁸⁺が標的と衝突する。

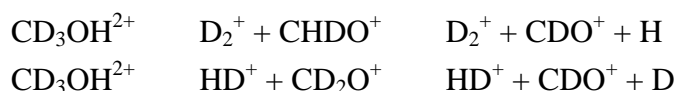
磁場を図1のように収束させることで位置情報は縮小して転写されるため、実効有感部の径はPSD径の約2.7倍となっている。また衝突した入射粒子検出をトリガーとすることで解離イオンのTOFを測定した。

【結果】

メタノール2価イオンのイオン対解離には中性種の蒸発を伴う場合がある。中性種蒸発のタイミングとして、メタノール2価イオンから中性種が蒸発した後にイオン対解離する場合と、イオン対解離後に解離イオンから中性種が蒸発する場合が考えられる。後者の場合はイオン対解離時の解離イオン対の質量比と飛行中の質量比が異なるために、飛行時間から計算した解離イオン対の運動量の和は0にならない。このことから前者と後者は各イオンの飛行時間の相関を詳細に検討することで区別できる。今回、 $\text{CD}_3\text{OH}^{2+}$ からの中性種蒸発を伴うイオン対解離の中性種蒸発過程を調べた。その結果、解離チャンネル(D_2^+ , CHO^+)では



のように、メタノール2価イオンから中性種が蒸発していること、一方解離チャンネル(D_2^+ , CDO^+)および(HD^+ , CDO^+)では



のように、解離イオンから中性種が蒸発していることが分かった。

また、種々のメタノールisotopomerと Ar^{8+} の衝突実験におけるPSTOF情報から解離イオンの運動を解析し、中性種が蒸発しないイオン対解離のKERを求めた。図2は種々の H_2^+ isotopomer解離チャンネルのKERを比較したものである。 $(\text{H}_2^+, \text{CH}_2\text{O}^+)$ は $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ 、 $(\text{D}_2^+, \text{CD}_2\text{O}^+)$ は $\text{CD}_3\text{OD}^{2+}$ 、 $(\text{D}_2^+, \text{CHDO}^+)$ および $(\text{HD}^+, \text{CD}_2\text{O}^+)$ は $\text{CD}_3\text{OH}^{2+}$ からの解離チャンネルである。解離チャンネル(H_2^+ , CH_2O^+)および $(\text{D}_2^+, \text{CD}_2\text{O}^+)$ ではKER分布がほぼ同じであった。一方、 $(\text{D}_2^+$, $\text{CHDO}^+)$ 、 $(\text{HD}^+, \text{CD}_2\text{O}^+)$ チャンネルのKER分布では低エネルギー側へのシフトが観測された。また、 H^+ および H_3^+ isotopomerの解離チャンネルにおいても H_2^+ の場合と同様に、 $\text{CD}_3\text{OD}^{2+}$ 解離イオン対のKER分布は $\text{CH}_3\text{OH}^{2+}$ のものと同様で、 $\text{CD}_3\text{OH}^{2+}$ 解離イオン対ではKER分布の低エネルギー側へのシフトが観測された。

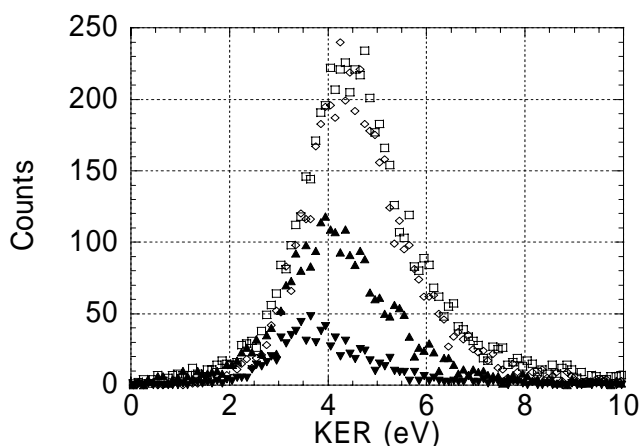


図2 H_2^+ isotopomerを解離するチャンネルのKER分布。 $(\text{H}_2^+, \text{CH}_2\text{O}^+)$ 、 $(\text{D}_2^+, \text{CD}_2\text{O}^+)$ 、 $(\text{D}_2^+$, $\text{CHDO}^+)$ 、 $(\text{HD}^+, \text{CD}_2\text{O}^+)$ 。

- [1] S. Legendre et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **38** (2005) L233.
- [2] A. M. Saylor et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **39** (2006) 1701.
- [3] S. De et al., Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 213201.