

強レーザー場によるエタノールクラスターからの H_3O^+ 生成反応

(新潟薬科大学・薬) 星名賢之助, 柘植雅士

【序】レーザー光吸収や電子衝撃により高励起状態に生成した有機分子イオンでは、水素転位による異性化障壁が低くなり分子内水素移動が高速で進行する。そして、その転位速度の時間スケールは一般に分子骨格の切断よりも大きい。我々はこれまで、強レーザー場における有機分子のイオン化にともない、高速水素マイグレーションを経て、 $\text{H}_3^+[1]$ や $\text{H}_3\text{O}^+[2]$ が脱離することを報告した。

アルコール、エーテル類から観測される H_3O^+ 脱離は、一価の中間体イオン $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ を経由する準安定解離反応が主経路であることが分かっている。そして、 H_3O^+ 生成効率は解離性イオン化によって生成する $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ の異性体の種類と状態分布によって決まると推測される。一方、放射光を用いた Tamenori ら[3]の軟X線吸収の研究から、エタノールをクラスター化することにより、 H_3O^+ の生成効率が增大することが報告されている。すなわち、クラスターでは単分子反応とは異なった高効率の H_3O^+ 生成機構が存在すると考えられる。本研究では、その機構を明らかにすることを目的とし、強レーザー場におけるアルコールクラスターの解離性イオン化過程を調べた。

【実験】Ti:Sapphire レーザー (800 nm, 100 fs, 10 Hz) をリニア型飛行時間 (TOF) 型質量分析器中の分子線に集光し、生成したイオン種を検出した。集光点におけるレーザー電場強度は最大で 10^{15} W/cm² とした。レーザーの強度調整は、 $\lambda/2$ 波長板と偏光子によって行った。分子線は、エタノール蒸気 (~ 0.07 atm) と He の混合気体を試料とし、パルスバルブによって真空槽中に導入することにより生成した。

【結果・考察】図1にエタノールおよびエタノール/He 1 atm を試料として測定した質量スペクトルを示す。エタノールに 800 nm, 0.08 PW/cm² の強レーザー場を照射したときに観測される H_3O^+ 脱離, $mz^{-1}=45$ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$) からの準安定解離反応であり、高質量側にテールをひいた特徴的な形状をもつ。一方、He をシードガスとして背圧を 1 atm にして測定したスペクトルでは、 H_3O^+ の信号の増大が確認されると同時に、 $(\text{EtOH})\text{H}^+$ が観測され、エタノールクラスターが生成しているこ

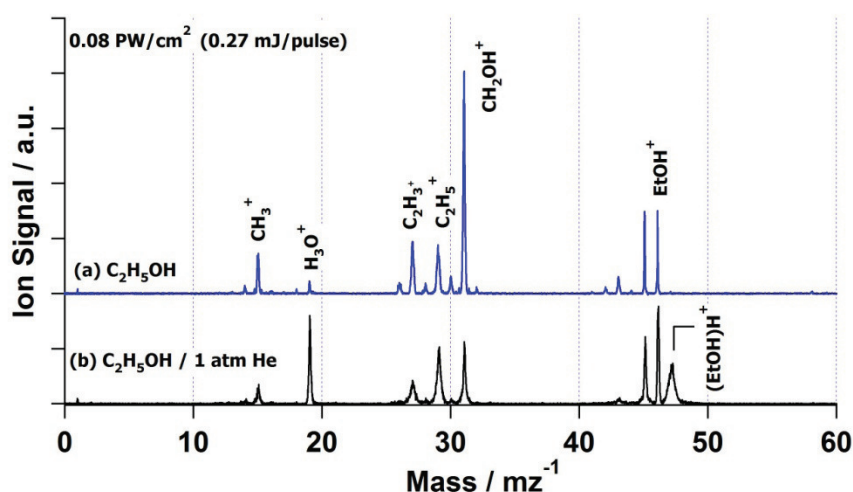


図1 : エタノール(a), エタノール/He(b) の質量スペクトル. (b)において、 H_3O^+ 信号の増大と、 $(\text{EtOH})\text{H}^+$ の出現が見られる。

とを示している. 全イオン量に対する H_3O^+ のイオン収率は 0.018 から 0.16 へ, クラスター化によりほぼ一桁増大した. 図 2 に生成イオン量の背圧依存性を示す. 背圧の増加に伴い, サイズの大きいクラスター由来のフラグメントイオンが観測されている. H_3O^+ と他のイオン種の背圧依存性を比較すると, H_3O^+ の生成量と $(\text{EtOH})\text{H}^+$ の生成量には強い相関があることがわかる. 一方で, 単分子反応による H_3O^+ 脱離の中間体となる $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$ は, それらとは異なった依存性を示している. すなわち, 背圧を高くしたときに生成する H_3O^+ は, 明らかにエタノール単体ではなく, エタノールクラスター, とくに 2 量体もしくは $(\text{EtOH})\text{H}^+$ から生成する反応経路により生成していることが実証された. H_3O^+ ピークの形状にテールが現れていないことも, このことを支持している.

クラスターからの H_3O^+ 脱離機構を明らかにするために, D 置換体 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ を用いた実験を行った. 図 3 は, $\text{H}_{(3-n)}\text{D}_n\text{O}^+$ の生成比の背圧依存性を示す. 背圧 0 の場合の生成比 $\text{H}_3\text{O}^+ : \text{H}_2\text{DO}^+ = 16 : 84$ は, 主たる中間体 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OD}^+$ において (i) 約 30% の OD 基の水素交換の後, (ii) C-C 側の 4 つから統計的に選ばれた 2 つの水素原子と OH(D) 基により $\text{H}_{(3-n)}\text{D}_n\text{O}^+$ が生成する, と仮定すると再現できる. 背圧の増加に伴いクラスターが生成始めると, 生成比は, $\text{H}_3\text{O}^+ : \text{H}_2\text{DO}^+ : \text{HD}_2\text{O}^+ : \text{D}_3\text{O}^+ = 21 : 49 : 28 : 2$ に収束する. クラスター生成により HD_2O^+ の比が増大することは, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OD})_2$ 内反応により OD 基の D が移動する反応段階の存在を示唆している. 一方で, D を含まない H_3O^+ の比が大きい点は興味深い. エタノール 2 量体には複数のコンフォーマーが存在し[4], H_3O^+ 脱離には, 複数のクラスター内反応経路が存在すると考えられる.

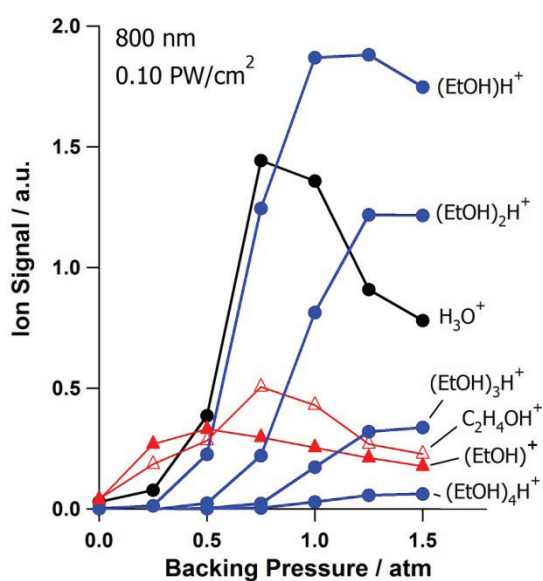


図 2: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を試料としたときのイオン信号強度の背圧依存性

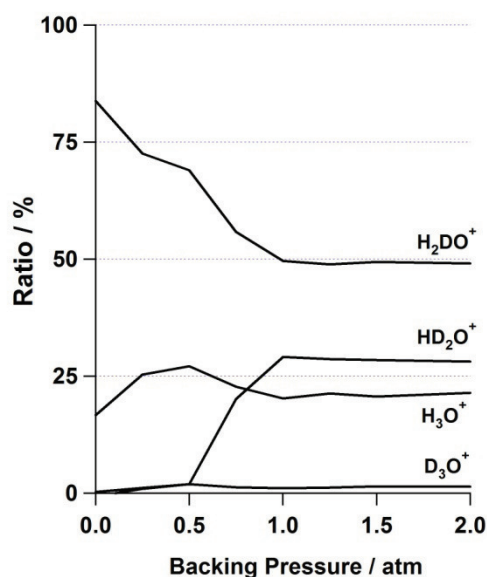


図 3: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ を試料としたときの $\text{H}_{(3-n)}\text{D}_n\text{O}^+$ 生成比の背圧依存性

- [1] K.Hoshina et al, *J. Chem.Phys.* **129**, 104302(2008). [2] 城田, 真野, 柘植, 星名, 第 2 回分子科学討論会 4P059 [3] Y.Tamenori et al., *Chem.Phys.Lett.* **433**,43(2006). [4] V.Dyczmons, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 2080(2004)