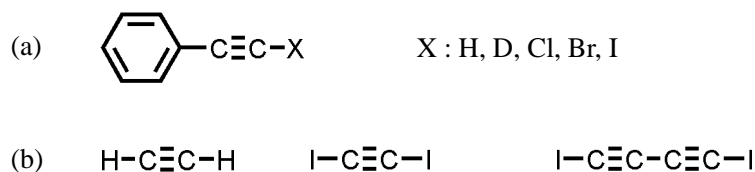


## アセチレン系剛直鎖分子のクーロン爆発における重原子効果

(阪市大院理<sup>1</sup>, JST さきがけ<sup>2</sup>) ○三ツ林 尚哉<sup>1</sup>, 八ッ橋 知幸<sup>1,2</sup>, 中島 信昭<sup>1</sup>

【序言】我々は主に有機分子を対象に、気相における高強度フェムト秒レーザー照射によるイオンの生成機構と、生じたイオンの解離機構について研究を進めてきた。<sup>1)</sup> 集光強度  $10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$  程度のレーザーを分子に照射すると、分子は多価イオン化した後にクーロン反発により解離（クーロン爆発）し、分子イオンと共に多価に荷電した分裂イオンが生成する。例えば  $\text{C}^{4+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Cl}^{4+}$ 、 $\text{Br}^{5+}$ 、そして  $\text{I}^{6+}$  などである。これらのイオンは多価になるほどレーザーの偏光方向に放出されるが、重原子によるイオン放出方向の制御の検討例は少なく、また平面的、立体的に広がった分子を用いており、厳密な議論はなされていない。

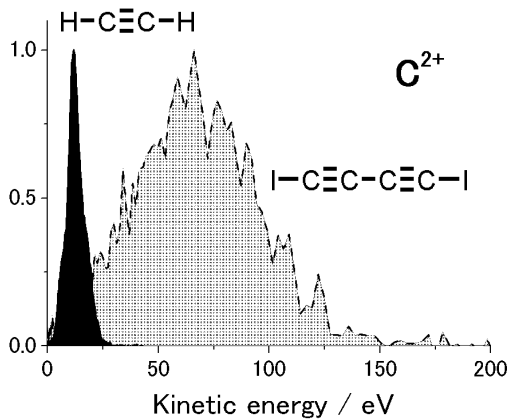
我々は剛直な三重結合を有するフェニルアセチレン(Scheme 1, (a))を用い、イオンの放出が分子構造に大きく依存していることを見出した。三重結合に由来する解離イオンはレーザーの偏光方向に多く放出され、水素、重水素イオンの運動エネルギーは平均 35 eV、最大 80 eV であった。<sup>2)</sup> 末端原子の詳細な評価は行うことができ、他のフラグメントイオン、特にクーロン爆発による炭素の放出方向および運動エネルギーの評価は分子内での位置の違う炭素からの寄与を含むため困難であった。Cornaggia<sup>3)</sup> らは 2 原子分子などの直線分子やアセチレンにおけるクーロン爆発について報告している。本研究では剛直な三重結合を有するアセチレン、ジヨードアセチレン、ジヨードジアセチレン (Scheme 1, (b)) を用い、生じた多価イオン放出の異方性およびその運動エネルギーに及ぼす末端原子の効果を検討した。



Scheme 1

【実験】イオン化は Ti:Sapphire フェムト秒レーザー (800 nm, 30 fs, 15 mJ, 100 Hz) を用い、レンズで集光して行った。試料は既報に従い合成し、真空槽に導入した。イオンの飛行軸に対するレーザーの偏光方向はイオン化チャンバー導入前に半波長板によって変化させた。イオンの検出、観測には飛行時間型質量分析計を用いた。集光強度はキセノンの飽和イオン強度を指標として決定した。

【結果】今回観測された  $\text{H}^+$ 、 $\text{C}^{m+}(m=1-3)$ 、 $\text{I}^{n+}(n=2-6)$  のピークは分裂して観測された。クーロン爆発によりイオンが飛行軸に対して前後に放出されることによるものである。この分裂から運動エネルギーを見積もることができる。図 1 にレーザーの偏光方向をイオンの飛行軸に対して平行にしたときのアセチレン及びジヨードジアセチレンから放出された  $\text{C}^{2+}$  の運動エネルギーのスペクトルを示した。同一のレーザー強度及び相対偏光でイオン化を行っているにもかかわらず、運動エネルギーのピーク値に大きな差が生じた。 $\text{C}^{3+}$  の運動エネルギーのピーク値はそれぞれ 18 eV (アセチレン)、130 eV (ジヨードジアセチレン) であった。図 2 にはレーザーの偏光方向を



イオンの飛行軸に対して  $0-360^\circ$  に変化させたとき、アセチレン及びジヨードジアセチレンから生じる  $C^+$  放出の角度分布を示した ( $0, 180^\circ$  : 平行、 $90, 270^\circ$  : 直交)。アセチレンではレーザーの偏光方向に対し平行方向に、ジヨードジアセチレンの場合は垂直方向により多く放出していることが分かる。

図1 アセチレン及びジヨードジアセチレンから放出された  $C^{2+}$  の運動エネルギースペクトル  
 $1.5 \times 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ 、レーザーの偏光方向はイオンの飛行方向に対して平行

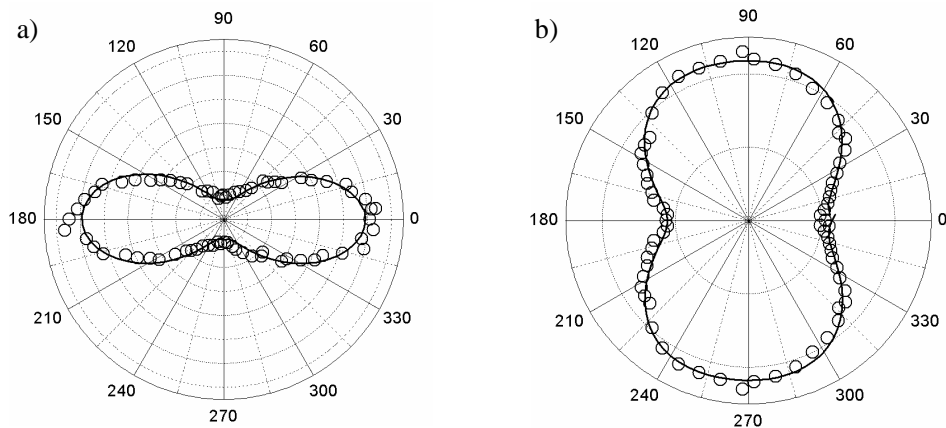


図2 a)アセチレン及び b)ジヨードジアセチレンから放出させた  $C^+$  の角度分布

【考察】 図2で見られた大きな変化は、末端原子の質量の大きな差によるものと考えられる。アセチレンの場合、末端水素原子は非常に軽いため、クーロン爆発により水素イオンは瞬時に放出されるため、炭素の放出は阻害されず、結合軸方向にイオンが放出される。一方、ジヨードジアセチレンの場合、末端ヨウ素原子の質量は非常に大きく、炭素は結合軸方向に放出されない。さらに、レーザー電場により変形を受けることで屈曲した構造となることで、重原子の間から結合軸と直行方向にイオンが放出されると考えている。高い反発エネルギーを受けながらも瞬時に解離できず、分子構造が屈曲することでイオンの放出が可能になることは炭素イオンの運動エネルギーが大きく異なることから支持される。

【参考文献】

- 1) N. Nakashima, S. Shimizu, T. Yatsushashi, S. Sakabe, Y. Izawa, *J. Photochem. Photobiol. C* 1 (2000) 131, N. Nakashima, T. Yatsushashi, *Progress in Ultrafast Intense Laser Science*, Springer, 2 (2007) 25.
- 2) T. Yatsushashi, M. Murakami, N. Nakashima, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 194316.
- 3) C. Cornaggia, D. Normand, J. Morellec, *J. Phys. B* 25 (1992) L415.