

1P001

高強度フェムト秒レーザーによるジヨードアルカンのクーロン爆発

(阪市大院理¹, JST さきがけ²) ○巖瀬 昌子¹, 八ッ橋 知幸^{1,2}

【序】これまで我々は主に気相における有機分子を対象に、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。集光強度 10^{15} 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フラグメントイオンが生成する。例えば C^{4+} , Si^{4+} , Cl^{4+} , Br^{5+} そして I^{6+} などである。これらのイオンは価数が大きいほどレーザーの偏光方向に沿って放出される。

我々は、剛直な三重結合を有するフェニルアセチレン(図 1 a), およびアセチレン, ジヨードアセチレン, ジヨードジアセチレン(図 1 b)からのイオン放出を検討した。レーザーの偏光面に対するイオンの放出方向は分子構造に大きく依存しており, かつ, 末端の原子によって炭素イオンの放出方向を制御できる可能性を見出した。^{[1][2]} ヨウ素は質量が大きく, 分子は解離するまでに多価イオンとなり, 分子鎖の屈曲を経てクーロン反発により炭素イオンが分子軸に対して直交に放出されたと結論した。

本研究では、三重結合に対して分子鎖が柔軟なアルキル鎖を有し, 炭素数が 1-6 のジヨードアルカン(図 1 c)を用いて, 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, ジヨードアセチレンの結果と比較, 検討した。

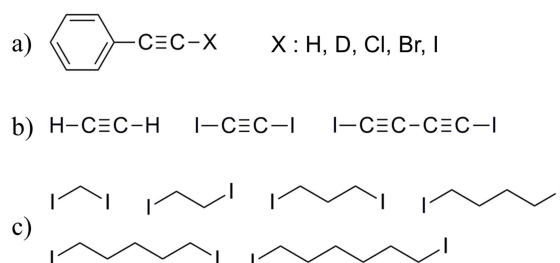


図 1 対象分子の構造 a)フェニルアセチレン系分子 b)アセチレン系分子(アセチレン, ジヨードアセチレン, ジヨードジアセチレン) c)ジヨードアルカン

【実験】イオン化は Ti:Sapphire フェムト秒レーザー(800 nm, 40 fs, 15 mJ, 100 Hz および 1 kHz)を用いて, レンズで集光して行った。試料は凍結脱気後にイオン化チャンバー内に導入した。イオンの飛行軸とレーザーの偏光面の相対角は, 半波長板によって変化させた。イオンの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】 H^+ , C^{m+} ($m = 1-3$), I^{n+} ($n = 2-6$)のピークは飛行時間スペクトル上で分裂して観測された。クーロン反発により運動エネルギーを有したイオンが飛行軸に沿って検出器方向と逆方向に放出されることによるものである。この分裂の度合いから運動エネルギーを見積もった。

表 1 にレーザーの偏光面をイオンの飛行軸に対して直交にしたときのアセチレン, ジヨードアセチレン, ジヨードメタン, 1,3-

表 1 各試料から放出された炭素イオンの運動エネルギーピーク値

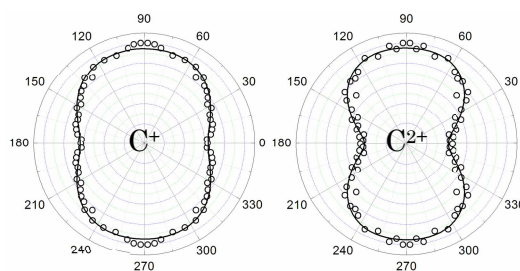
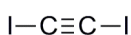
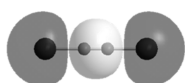
Ions	Diiodo methane	1,3-Diiodo propane	1,5-Diiodo pentane	Diiodo acetylene	Acetylene
C^+	12	12	14	10	6.4
C^{2+}	32	46	55	55	1.6
C^{3+}	66	72	99	110	2.7

炭素 1 価イオンは $5.3 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$, 炭素 3 価イオンは $3.3 \times 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$, 1,4-Diiodobutane のみすべて $5.4 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$, Diiodoacetylene ($3.6 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$) と Acetylene ($1.2 \times 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$) は引用値[2]

ジヨードプロパン, および 1,5-ジヨードペンタンから放出された炭素イオンの運動エネルギーのピーク値を示した. ヨウ素が末端に結合した分子では, 炭素イオンの運動エネルギーのピーク値は同程度であり, アセチレンに比べて大きな値を有することがわかる.

図2にレーザーの偏光面をイオンの飛行軸に対して 360° 変化させたときの, ジヨードアセチレン² および 1,2-ジヨードエタンから生じた炭素イオン放出の角度分布を示した($0, 180^\circ$: 平行, $90, 270^\circ$: 直交). ジヨードアセチレンでは, C^+ , C^{2+} ともに偏光面に対して直交方向により多く放出されているが, 1,2-ジヨードエタンでは, C^+ は直交方向へ, C^{2+} は等方的に, C^{3+} は平行方向へより多く放出されたことがわかる.

a) Diiodoacetylene



b) 1,2-Diiodoethane

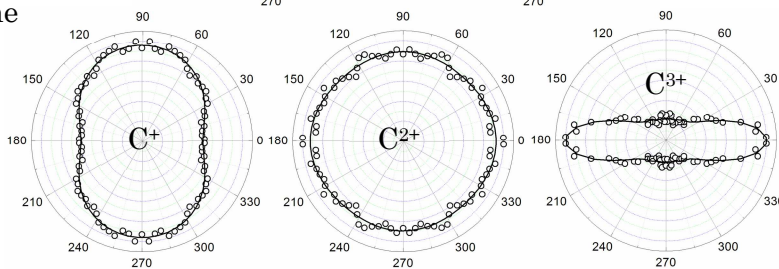
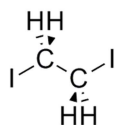
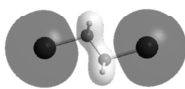


図2 a)ジヨードアセチレン²および b)1,2-ジヨードエタンの HOMO と放出された炭素イオンの角度分布

【考察】末端にヨウ素が結合した分子において, 炭素イオンが大きな運動エネルギーを有するのは, 主にヨウ素とのクーロン反発によるものである. また, 図2で見られた炭素イオンの角度分布の大きな違いは, 電子放出に関わる分子軌道分布の違いによるものと考えられる. ジヨードアセチレンでは, イオン化する電子の分布がヨウ素と三重結合全体的に広がっている. 分子は剛直性を保ったままイオン化およびクーロン爆発し, C^+ および C^{2+} は末端のヨウ素に阻まれて直交方向へ放出される. 一方, 1,2-ジヨードエタンのようなジヨードアルカンでは, 電子は主に末端のヨウ素に局在化しているため, 末端部分のみがイオン化とクーロン爆発に寄与する. そのため, 分子軸が重要というよりもむしろ, $C-I$ 結合のみが重要となる. C^+ の場合, 結合が伸びきらないうちに解離するため, ジヨードアセチレンのように, 炭素イオンは直交方向へ放出される. 炭素の価数が大きくなるほど結合が伸長し, 末端部分の $C-I$ 間のクーロン反発の寄与が重要となる. このため, C^{2+} は等方的に放出され, C^{3+} まで価数が上がると, 隣接するヨウ素との結合軸に沿ってヨウ素と反対方向に放出されるようになると考えられる.

【参考文献】

- [1] T. Yatsushashi, M. Murakami, and N. Nakashima, *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 194316, 八ッ橋知幸, 古川智史, 中島信昭, 分子科学討論会 2009 講演プログラム・要旨, 1P024
- [2] T. Yatsushashi, N. Mitsubayashi, M. Itsukashi, M. Kozaki, K. Okada, and N. Nakashima, *ChemPhysChem* **12** (2011) 122