

## カルボン酸二量体のフェムト秒レーザー多重イオン化

(新潟薬大<sup>1</sup>, ヘルシンキ大学<sup>2</sup>) 天田 まい<sup>1</sup>, 佐藤 恵葉<sup>1</sup>, 柘植 雅士<sup>2</sup>, 星名 賢之助<sup>1</sup>

Multiple ionization of carboxylic acid dimers by femtosecond laser irradiation

(Niigata Univ. Pharmacy & Appl. Life Sciences<sup>1</sup>, Helsinki Univ.<sup>2</sup>) Mai Amada<sup>1</sup>, Yasuha Sato,<sup>1</sup> Masashi Tsuge<sup>2</sup>, Kennosuke Hoshina<sup>1</sup>

アルコールやカルボン酸のフェムト秒レーザーイオン化では、水素結合錯体形成による多重イオン化確率の増大[1]や水素結合を保持した非破壊的二重イオン化[2]など、特徴的なダイナミクスが起きることを最近私たちのグループは報告した。その中で、二重水素結合をもつ酢酸二量体では、二量体状態を保持したまま二重イオン化したのち  $(\text{HCOOH})_2^{2+}$  が二つの  $\text{HCOOH}^+$  に解離する過程を見出した[2]。本研究では、同じカルボン酸である酢酸において、同様の解離性二重イオン化経路について比較し、そのイオン化機構を調べることを目的とし、量子化学計算と実験を行った。

**【実験】** フェムト秒レーザーシステムの出力 (800 nm, 100 fs, 10 Hz, < 5mJ/pulse) を分子線に集光し、生成したイオン種を TOF スペクトルとして検出した。水素結合体は、常温の  $\text{CH}_3\text{COOH}$  蒸気または  $\text{HCOOH}$  蒸気を He でシードし、背圧 25-50 kPa でパルスバルブ (0.8 mm $\phi$ ) より真空導入した。集光点における光強度は  $1-3 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  とし、フラグメンテーションの偏光方向特性は、レーザー偏光方向を  $\lambda/2$  板により調整して測定した。

**【量子化学計算】**  $(\text{HCOOH})_2^{2+}$ ,  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2^{2+}$ , および  $(\text{HCOOH})(\text{CH}_3\text{COOH})^{2+}$  の最適化構造とエネルギーを Gaussian09 により計算した。MP2/6-311+G(2d, p) レベルで得た最適化構造を用いて、QCISD(T)/6-311+G(2df, 2p) レベルでエネルギーを求めた。ゼロ点振動補正は、MP2/6-311+G(2d, p) レベルで行った。得られた構造を図 1 に示す。

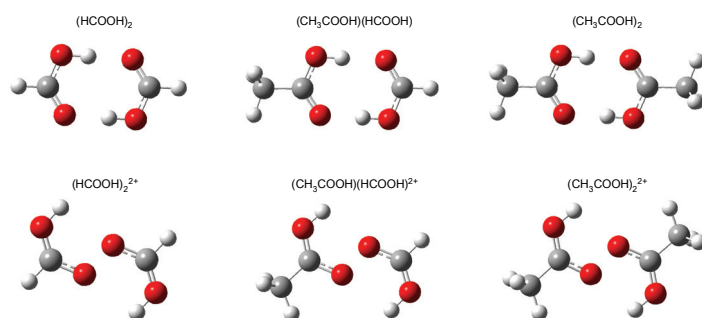


図 1 : 二量体の最安定構造, および, 二量体ジカチオンの準安定構造

図に示すように、いずれの二量体においても、中性においてはカルボン酸における二重水素結合による二量体が最安定構造となる。また、二量体ジカチオンには準安定状態が存在し、カルボニル酸素が近づくように、2つの単体が同方向に回転した共通した構造をとる。これは、二量体を形成するそれぞれのカルボニル酸素における非共有電子対が、結合を形成することにより安定化するためと解釈できる。実際に、MO 計算では 0...0 間に弱い共有結合が形成されており、二量体ジカチオン準安定状態はもはや水素結合体ではない。二量体ジカチオンが遷移状態を経て 2つ

の単体に解離する際の解放エネルギーは、 $(\text{HCOOH})_2^{2+}$ 、 $(\text{HCOOH})(\text{CH}_3\text{COOH})^{2+}$ 、および $(\text{CH}_3\text{COOH})_2^{2+}$ でそれぞれ 3.4, 3.3, 3.0 eV となった。

【実験結果および考察】 図 2(a)は酢酸蒸気を試料として測定した TOF スペクトルである。背圧を上げていくと、図 2(b)に示す 25 kPa の条件で酢酸二量体由来の  $\text{COOH}(\text{CH}_3\text{COOH})^+$  ( $m/z=105$ ) が最大となり、三量体由来の  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{H}^+$  ( $m/z=121$ ) がわずかに観測され始める。酢酸蒸気での測定がほぼ単体由来であるので、背圧 25 kPa で新たに観測された信号は二量体由来である。スペクトルにみられるサイドピークが多重イオン化からクーロン爆発を経た信号であることに着目すると、単体からは  $\text{CH}_3\text{COOH}^{2+}$  の 2 体解離による  $\text{CH}_3^+$  と  $\text{COOH}^+$  にのみ観測されるが、二量体形成により  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{CH}_n^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_n^+$ ,  $\text{C}_2\text{OH}_n^+$  などの信号に新たにサイドピークが観測されていることが、図 2 のスペクトルの比較からわかる。すなわち、多重イオン化効率が二量体形成により増大している。フラグメント射出方向の偏光依存性から、二量体は図 1 における中性の構造に対して、カルボニル基の炭素  $\text{C}\cdots\text{C}$  方向がレーザー電場方向へ配向されるとともに、効率よく多重イオン化されると結論される。この偏光依存性はギ酸二量体と同様の結果である。

一方、ギ酸で観測されたような二量体ジカチオンが 2 つの単体に解離する経路、 $(\text{CH}_3\text{COOH})_2^{2+} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}^+$  に由来する信号が  $\text{CH}_3\text{COOH}^+$  ( $m/z=60$ ) のサイドピーク (図 2\*印) として観測された。反跳エネルギーは 3.4 eV (1.7 eV/ion) であり、量子化学計算の結果と近い値となった。ギ酸二量体との明らかな違いとして、 $\text{CH}_3\text{COOH}^+$  はレーザー電場に対して垂直方向に異方性をもって射出されている。つまり、酢酸二量体の多重イオン化は  $\text{C}\cdots\text{C}$  軸がレーザー偏光方向のときに増大するが、2 つの酢酸カチオンへの解離性二価イオン化解離経路については  $\text{C}\cdots\text{C}$  軸が偏光方向と垂直のときに起こることが分かった。さらに、ギ酸と酢酸の錯体  $(\text{HCOOH})(\text{CH}_3\text{COOH})$  では、レーザー偏光方向が  $45^\circ$  方向において同様の信号が最も強く観測された。単体におけるフェムト秒レーザー多重イオン化効率が高いのは、ギ酸では  $\text{R-COOH}$  の  $\text{R-C}$  軸とレーザー電場が垂直のときであり、酢酸では平行のときであるという違いがある。2 つの単体カチオンが生成するカルボン酸二量体の解離性二価イオン化経路は、単体のフェムト秒レーザーイオン化特性と関係があることが示唆される。

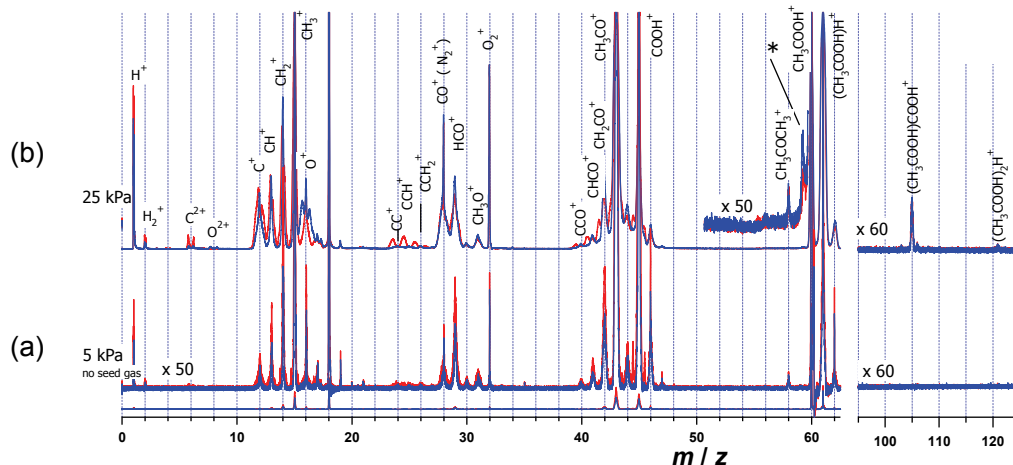


図 2: フェムト秒レーザーイオン化 (800 nm, 100 fs,  $10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$ ) によって生成したイオン種の TOF スペクトル:  $\text{CH}_3\text{COOH}$  vapor (a) および  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{He}$  25kPa (b) をパルスバルブにより分子線として導入した場合。偏光方向は、TOF 軸に平行が赤、垂直が青のスペクトルに対応する。

[1] Hoshina, Tsuge, *Chem.Phys.Lett.* **489**, 154(2010). [2] Hoshina, Hagihara, Tsuge, *J.Phys.Chem.A*, **116**, 862 (2012).