

イオントラップされた $C_6H_{12}^+$ の強光子場誘起分解反応

(東京大学) 山崎嵩雄、 歸家令果、 山内 薫

Decomposition of trapped $C_6H_{12}^+$ ions induced by intense laser fields

(The University of Tokyo) Takao Yamazaki, Reika Kanya, and Kaoru Yamanouchi

【序】

近赤外域高強度フェムト秒レーザーを用いて多原子分子を光イオン化する際、多くの場合、親イオンが主たる生成物として観測される。しかし、シクロヘキサンなどいくつかの分子種においては、解離性光イオン化過程が効率的に進行し、親イオンよりも解離生成物イオンが優先的に生成することが知られている[1]。これは、光イオン化によって生成した親イオンが800 nm 付近に共鳴吸収帯を持つために、効率良く親イオンが光子を吸収しより小さなイオン種へと分解するためであると予想されている。しかし、従来行われてきた中性分子を出発物質とした光イオン化及び光解離反応測定では、始状態である中性分子と終状態である解離生成物イオンについてのデータが得られるだけであり、中間状態としてどのようなイオン種を経ているのか、どのような反応機構に基づいて進行しているのかについては多くの場合、推測に頼らざるを得なかった。

この問題を解決するためには、あらかじめ中間状態となりうるイオン種を生成し、そのイオン種を出発物質として光分解反応を誘起し、解離反応生成物を検出するという手法が有効であると考えられる。本研究においては解離性光イオン化反応が観測されるシクロヘキサンについて、その反応機構を実験的に検証するために、イオントラップ飛行時間型質量分析法を用いて、シクロヘキサン親イオンを出発物質とした強光子場誘起分解反応の観測を行った。

【実験】

超高真空チャンバー中に設置してあるイオントラップ内に生成・蓄積した解離性光イオン化反応の中間状態とされるシクロヘキサン親イオンに高強度フェムト秒レーザーを照射することによって、親イオンを出発物質とした強光子場誘起分解反応を起こさせ、飛行時間型質量分析法を用いて解離生成物イオンを観測した。図1 に超高真空チャンバー内のイオントラップ部分および飛行時間型質量分析器部分の概要図を示す。なお、イオントラップ電極周辺は液体窒素によっておおよそ80 K に冷却されており、 3×10^{-7} Pa 程度の真空状態に保たれている。

超高真空チャンバー内でシクロヘキサン中性分子をパルスノズルから噴出し、スキマーを通過させることで分子ビームとしてイオントラップ内に導入した。イオントラップ中心部において、この分子ビームに高強度フェムト秒レーザーを照射することによって光イオン化した。生成したイオン種のうち、シクロヘキサン親イオン($C_6H_{12}^+$, $m/z = 84$) のみをイオントラップが作り出す電場によって質量選択的に捕捉した。中性分子の光イオン化と質量選択的な捕捉を

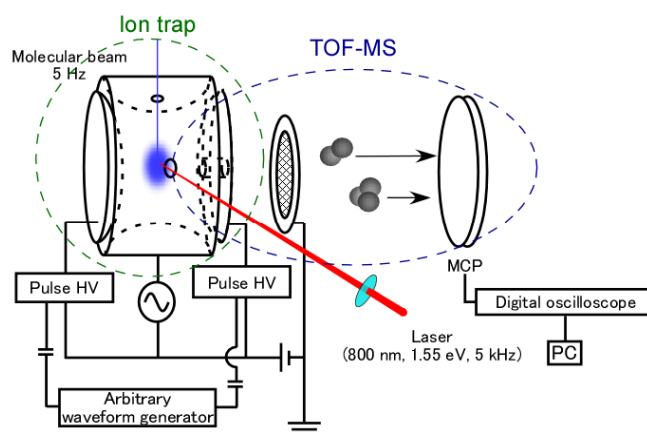


図 1. 実験装置概要図。

約850回繰り返すことによって親イオンの蓄積を行った。このようにして蓄積した親イオンに高強度フェムト秒レーザー光(800 nm, 40 fs, $3.0 \times 10^{11} \sim 4.2 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$)を再び照射することによって、親イオンを出発物質とした光分解反応を引き起こした。イオントラップのエンド電極にパルス高電圧を印加することによって、この光分解反応における解離生成物イオンをイオントラップから引き出し、飛行時間型質量分析装置によって観測することによって、各レーザー光強度における親イオンの強光子場誘起分解反応についての質量スペクトルを得た。

【結果・考察】

得られた質量スペクトルの一例を図に示す(図2)。シクロヘキサン親イオンに近赤外域高強度フェムト秒レーザーを照射することによって、 C_4H_n^+ をはじめとして C_5H_n^+ や C_3H_n^+ 等の解離生成物イオン種が検出されており、今回のレーザー条件下において親イオンの強光子場誘起分解反応が引き起こされていることが確認できる。また、シクロヘキサン親イオンはシクロヘキサン中性分子とよく似た6員環構造 $c\text{-(CH}_2)_6^+$ が最安定であるにもかかわらず [2]、 CH_3 の脱離反応(生成物: C_5H_9^+ , $m/z = 69$)等が観測されていることから、親イオンの分解反応中に水素原子の移動や開環反応を伴う構造変化が起きている可能性が示唆された。

各レーザー光強度において得られた質量スペクトルから、主要な解離生成物イオン収量のレーザー光強度依存性を求めた(図3)。比較的サイズの大きい C_5H_9^+ 、 C_4H_8^+ ($m/z = 56$)、 C_3H_5^+ ($m/z = 42$) 等の解離生成物イオン種の収量の両対数プロット上の直線の傾きは1に近く(0.7~0.9)、これらの解離性生物は、親イオンの一光子吸収によって生成することが示された。このことは、光イオン化によって生成した親イオンが一光子吸収を経て、よりサイズの小さなイオン種に分解するというHarada らによる解離性光イオン化の反応機構 [1] を支持する結果となっている。それに対し、 C_3H_5^+ ($m/z = 41$)、 C_2H_4^+ ($m/z = 28$) 等などの比較的サイズの小さなイオン種では、図中の直線の傾きが1よりも大きく(1.6~1.9)、これらのサイズの小さなイオン種が、親イオンの多光子吸収過程を経て生成していることが明らかとなった。

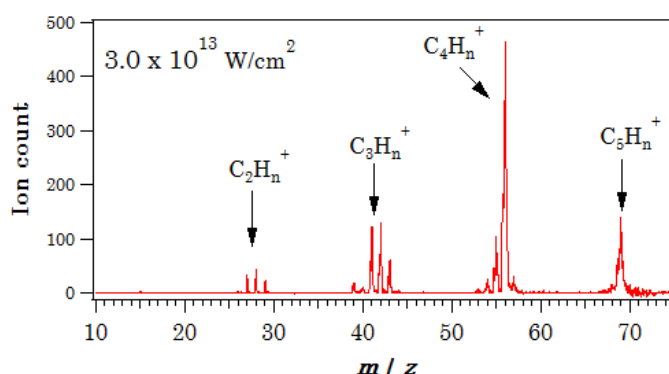


図2. シクロヘキサンイオンを起点とした光分解反応から得られた質量スペクトル (レーザー光強度: $3.0 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$).

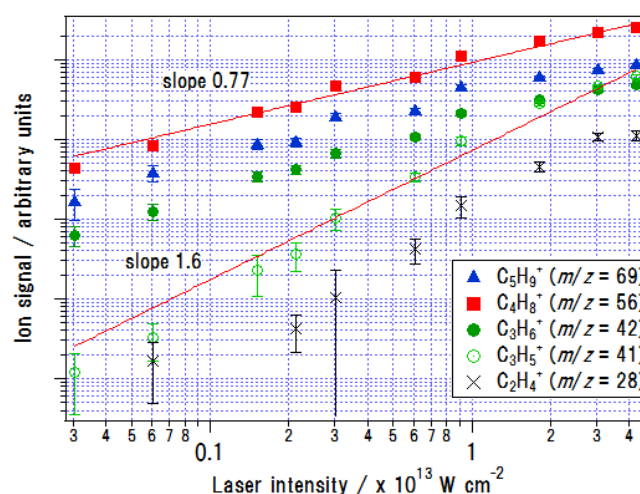


図3. シクロヘキサンイオンの光解離によって得られた生成物イオンの収量のレーザー光強度依存性。

[1] H. Harada, S. Shimizu, T. Yatsunami, S. Sakabe, Y. Izawa, and N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.* **342**, 563, (2001).

[2] Y.-J. Liu and M.-B. Huang, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **536**, 133, (2001).