

放電ジェット生成分子種の

フェムト秒レーザーイオン化質量スペクトル

(新潟薬大¹, ヘルシンキ大²) 宮武智哉¹, 小林将文¹, 城田起郎, 柘植雅士², ○星名賢之助¹

Femtosecond laser ionization mass spectra of molecular species produced in a discharge jet

(Niigata Univ. Pharmacy & Appl. Life Sciences¹, Helsinki Univ.²) Tomoya Miyatake¹, Yasufumi Kobayashi¹, Tatsuro Shirota¹, Masashi Tsuge², Kennosuke Hoshina¹

放電ジェット法は、不安定分子種、イオン種あるいはそれらの錯体を分子線中に生成することができる極めて有効な方法である[1]。たとえば、星間分子としてよく知られている炭素鎖ラジカル種の分光学的研究は、放電ジェット法により飛躍的に進んだ分野の一つである。特に、回転遷移を利用したフーリエ変換マイクロ波分光法では、多くの分子種が検出され、電波望遠鏡による星間分子探査への貢献も大きい。一方で、未知な化学種を分光学的に検出するためには、試料の選択、放電条件、そして共鳴周波数の3つの条件がすべて満たされる必要があり、目的の化学種の遷移を探索するには時間を要する場合もある。ここでもし、放電生成物にどのような化学種が存在しているかという点にのみ着目するのであれば、イオン化により質量スペクトルを測定する方法が最も効率が良い。しかし、一般に、分子のイオン化には断片化が伴い、不安定分子種ではそれがより顕著になると予想され、フラグメントから分子種を同定する場合は信頼性に問題がある。そこで本研究では、分子のイオン化に伴う断片化が少ない近赤外フェムト秒レーザーイオン化[2]を用い、放電ジェット生成物の質量スペクトルの測定を試みた。

実験は、高速電磁バルブに電極ユニットを設置したパルス放電ジェット法[1]により行った。生成した放電生成分子種をスキマーを通して分子線とし、飛行時間 (TOF) 型質量分析装置に導入した。用いた気体試料は、 C_2H_2 , CS_2 , CCl_4 および、これらの混合気体で、背圧は 50 kPa 程度とした。パルス放電 (100 μs , 800–1400 V) による放電生成種が相互作用領域を通過するタイミングで、フェムト秒レーザーシステムの出力 (800 nm, 100 fs, 10 Hz, 0.3 mJ/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。スポットサイズ (60 $\mu m \phi$) よりレーザー集光点における光強度は 1×10^{14} W/cm² と見積もられる。

図1に、アセチレン (a) およびアセチレンの放電ジェット生成物 (b) のフェムト秒レーザーイオン化質量スペクトルを示す。放電 OFF のスペクトルでは、 $C_2H_2^+$ ($m/z=26$), $C_2H_2^{2+}$ (13), CH^+ , C^+ などが主に観測されている。図1の測定では、アセチレン由来に加えて二種類の不純物、二硫化炭素 CS_2^+ (76, 77, 78) とアセトン ($CH_3)_2CO^+$ (58) が混入しており、 CH_3CO^+ (43) や CH_3^+ (15) はアセトン由来のフラグメントイオンと帰属される。放電 ON のスペクトルでは、放電 OFF のスペクトルには観測されないピークが複数観測される。主なものは、 $C_3H_n^+$, $C_4H_n^+$, $C_5H_n^+$, $C_6H_n^+$ ($n=0, 1, 2, 3$) と帰属される炭素鎖シリーズであった。これらのピークの線幅は装置分解能に近く、放電ジェット中で成長した炭素鎖分子種が断片化せずにイオン化検出されたといえる。同じ放電条件においてナノ秒 YAG レーザー (532 nm, 10 ns) によるイオン化検出を試みたが、放電生成物の信号は格段に減少

し、 $C_3H_2^+$ 、 $C_4H_2^+$ がフェムト秒レーザーイオン化の場合と比較して一桁程度小さく観測された程度である。 $C_4H_2^+$ の1/2程度で観測されていた $C_6H_2^+$ は、ナノ秒レーザーイオン化では観測されず、サイズが大きくなるとさらに解離が優先的に進行することを示唆している。このことは、近赤外フェムト秒レーザーの非共鳴多光子イオン化が、化学的に不安定な炭素鎖分子の非破壊的イオン化に極めて有効であることを示している。アセチレン放電で検出された炭素鎖は、最長で $C_{11}H_n^+$ であった。図1の条件において、レーザー強度を2倍程度高くすると、二重イオン化に由来する $C_4H_n^{2+}$ 、 $C_5H_n^{2+}$ 、 $C_6H_n^{2+}$ などの安定二価イオン種のシリーズが観測された。また、 C_2H^+ および C_3H^+ には鋭いサイドピークが明確に観測され、二重イオン化後のクーロン爆発過程に伴う反跳エネルギーをもったフラグメントイオン成分の存在も確認された。 C_2H^+ および C_3H^+ のサイドピークはほぼ同じ運動量を持っているが、親イオンの量から推測するとそれぞれ $C_4H_2^{2+}$ および $C_6H_2^{2+}$ の二体解離により生成した可能性が高い。

試料を二硫化炭素とアセチレンの混合気体（混合比1:2）にしたときに放電生成物のスペクトルでは、アセチレンのみで観測された炭素鎖シリーズに加えて、末端がSとなった HC_nS^+ の系列や両端がSとなった SC_nS^+ の系列が強く観測された。それぞれ検出された最長のものは、 $HC_{14}S^+$ と SC_5S^+ であった。

今回は、放電ジェット生成分子のフェムト秒レーザーイオン化質量分析測定法の確立を主たる目的に実験を行ったが、結論としては、(1) 放電ジェット法により生成される分子種を断片化せずにイオン化し高効率で同定できる、(2) 短パルス強レーザー場における分子ダイナミクスにおいて、炭素鎖分子やラジカル種のような不安定分子種を研究対象とした実験が可能となった、ということがいえる。

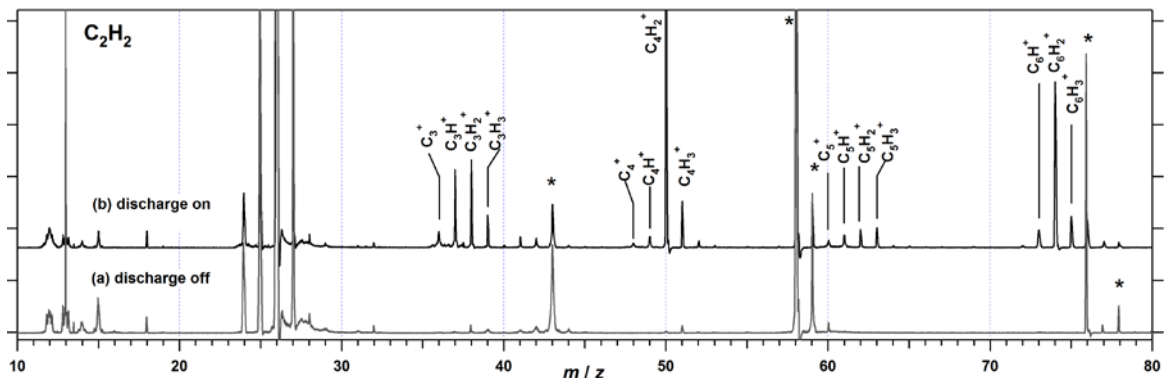


図1：アセチレンを試料としたフェムト秒レーザーイオン化質量スペクトル。(a)放電*のピークは、不純物として混入した二硫化炭素、アセチレンおよびそのフラグメントイオンである。

References

- [1] Y.Endo, H.Kohguchi, Y.Ohshima, *Faraday Discuss.Chem.Soc.*,**96**,341(1994). [2] M.J.DeWitt, R.J.Lewis, *J.Chem.Phys.*,**102**,8670(1995).