

4P013

キシレンのフェムト秒レーザーイオン化質量スペクトル：二価イオンにおけるメチル基転位ダイナミクス

(新潟薬大¹, 台湾交通大²) 腰越洋¹, 新發田美紀¹, 城田起郎¹, 柘植雅士², ○星名賢之助¹

Femosecond laser ionization mass spectrometry of xylene: Rearrangement dynamics of methyl group in xylene dication

(Niigata Univ. Pharmacy & Appl. Life Sciences¹, National Chiao Tung Univ.²) Yo Koshigoe¹, Miki Shibata¹, Tatsuro Shirota¹, Masashi Tsuge², Kenosuke Hoshina¹

【序】イオン化による質量スペクトルを用いて位置異性体を同定することは、電子イオン化法では容易ではない。電子イオン化による1価イオンの断片化では、余剰エネルギーの分子内エネルギー再分配が優先的に進行したのち解離に至る。そのため、互いに解離しやすい部位が似ている位置異性体の場合では、質量スペクトルが似たパターンになるからである。実際に、キシレンの3つの位置異性体, ortho-, meta-, para-の電子イオン化による質量スペクトルに明確な違いを見出すのは難しい[1]. これは、イオン化ソースを光イオン化に置き換えてもほぼ同じことが予想される。

これに対して、フェムト秒レーザーイオン化をもちいると、その位相を制御することにより C^+ , CH_3^+ , $C_7H_7^+$ などのフラグメントイオンの相対収量が、o-とp-で大きく異なることを見出されている[2, 3]. その機構は明らかではないが、エネルギー緩和とそれに続く解離過程が強いレーザーパルス電場下で起きることが影響していると考えられている。本研究では、xylene 位置異性体に対し、100fs の近赤外フェムト秒レーザーパルスを用いたイオン化質量スペクトルを測定し、これまで着目されていない2価イオン由来の信号に基づくスペクトルパターンの違いを見出した。

【実験および量子化学計算】光源にフェムト秒レーザー(800 nm, 100 fs, 0.3 mJ/pulse, 10 Hz)を用いて、リニア型飛行時間型質量分析器 ($m/\Delta m=800$) に導入された分子線に集光し生成したイオン種を質量スペクトルとして検出した。試料は常温のキシレン蒸気をパルスバルブにより導入した。レーザー偏光方向は波長板により制御し、集光点におけるレーザー強度は $10^{14}W/cm^2$ 程度である。量子化学計算は、キシレン二価イオン、およびメチル基転位とメチル基放出クーロン爆発経路における安定構造・遷移状態について、DFT/6-311++G(2d, 2p)により構造最適化および振動解析を行い、CCSD(T)/6-311++G(2d, 2p)によりエネルギーを計算した。

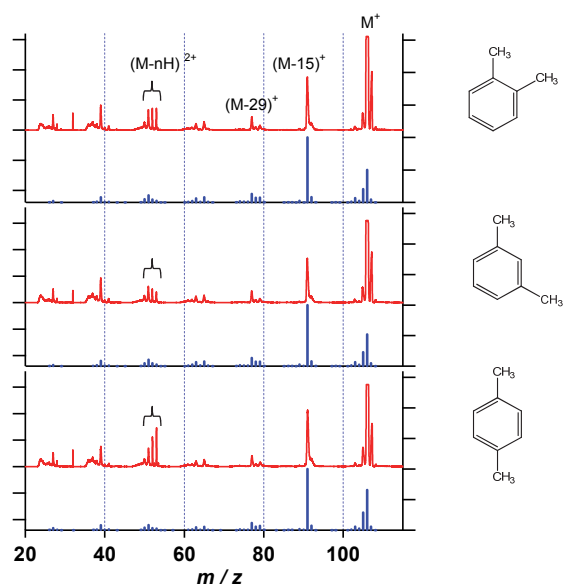


図1: キシレン位置異性体のイオン化質量スペクトル。
フェムト秒レーザー(上), 70eV 電子イオン化(下)

【結果と考察】図1は、今回測定したフェムト秒レーザーイオン化と電子イオン化[1]によるスペクトルを比較する。M⁺ (=106) や1価イオン由来の(M-15)⁺, (M-29)⁺などについては、3つの異性体間で大きな違いはなく、また、電子イオン化のスペクトルともほぼ同じパターンを示した。ところが、フェムト秒レーザーイオン化ではこれらの1価イオン由来の信号に加えて、m/e=53, 52, 51に2価イオンM²⁺, (M-2H)²⁺, (M-4H)²⁺が鋭い信号として観測されている。これら3本の信号には、異性体に依存した強度パターンが明確に見られた。特に、p-xyleneにおいては、M²⁺が強く観測された。2価分子イオンの安定性によるものと思われるが、少なくともこの信号パターンによりp-とo-, m-の判別が可能である。次に、CH₃⁺信号の拡大したスペクトルを図2に示す。分裂した鋭いピークは、クーロン爆発過程M²⁺ → C₇H₇⁺ + CH₃⁺によって大きな運動エネルギーとともに解離したCH₃⁺信号であり、おなじサイドピークがC₇H₇⁺にも見られている。この過程の全開放エネルギーは、どれも中心値2.67eVで異性体間の違いは今の測定条件では見出せない。一方、レーザー電場方向とTOF軸の角度を0°(平行)、45°、90°(垂直)で測定したところ、図2のように強度が徐々に減少する変化が見られた。すなわち、レーザー電場軸に対称で、電場方向に偏った異方性をもってCH₃⁺が射出されていることが分かった。図2よりその傾向はp-で顕著であり、相対強度はI(0°) > I(45°), および、I(90°)に対してI(0°)が1.8倍の強度増加を示す点は、o-とm-(I(0°) ≈ I(45°), 同1.5倍)とは明らかに異なる。このCH₃⁺の射出方向は、①2価イオン生成における電場方向と分子軸分布、②分子座標系でのCH₃⁺射出方向、および、③解離寿命により決まる。①と②の効果を推察するために行った量子化学計算に結果のうちo-xyleneについて図3に示す。特徴的なのは、CH₃基がベンゼン環の各位に転位する異性化反応による準安定状態があり、それと直交するようにCH₃⁺脱離経路がある。そして、その脱離経路が開くのは限られた準安定構造からであり、o-の場合は、構造1に二価イオンが準備され、脱離するCH₃⁺がベンゼン環のまわり周るように転位し、構造4あるいは構造5からクーロン爆発チャネルが開けることが分かった。他の異性体においても、同様の異性化経路が存在する。発表では、量子計算に基づく射出方向、トンネルイオン化確率と分子軸方向の関係を考慮し、実験結果の解釈を試みる。

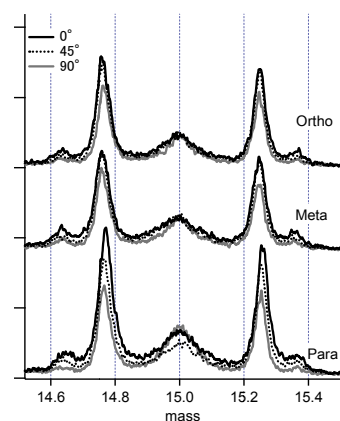


図2: CH₃⁺信号強度のレーザー偏光方向依存性。角度は電場方向とTOF軸のなす角である。鋭いサイドピークは、xylene²⁺ → C₇H₇⁺ + CH₃⁺により生成するCH₃⁺。

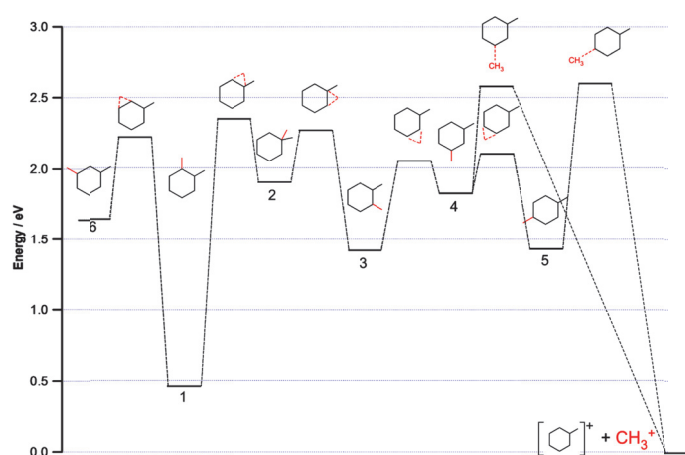


図3: o-xylene二価イオンにおける異性化およびCH₃⁺脱離経路。構造1から構造4あるいは構造5に異性化することにより、CH₃⁺脱離が起きる。構造5から6への遷移状態見つからない。

References

- [1] NIS Chemistry webBook. [2] J.M.Dela Cruz, V.V.Loizovoy, and M.Dantus, J.Chem.Phys.A, 109(2005)8447 [3] G.Urbasch, H.G.Breunig, K-M. Weitzel, ChemPhysChem 8(2007)2185.