

## 2P003

### イオントラップ飛行時間型質量分析法による強光子場中の $[\text{Ar-N}_2]^+$ の光解離反応

(東大院・理) ○鈴木貴裕, 歸家令果, 山内 薫

#### Photodissociation reaction of $[\text{Ar-N}_2]^+$ in intense laser fields by ion trap TOF-MS

(School of Science, The Univ. of Tokyo) ○Takahiro Suzuki, Reika Kanya, Kaoru Yamanouchi

【序】強光子場によって誘起される化学反応の研究は、これまで単分子反応過程を中心に行われてきたが、これを二分子反応過程の研究へと展開させる有効な方法の一つは、質量選別された分子錯合体イオンを試料として、その分子錯合体イオン内で誘起される反応過程を調べることである。しかし、このような研究は、実験の困難さのために、当研究室が 2002 年から 2004 年にかけて報告したタンデム飛行時間型質量分析法による $[\text{aniline}(\text{NH}_3)_n]^+$  ( $n=1, 2, 3$ ) [1-3], および,  $[\text{aniline}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$  ( $n=1, 2$ ) [2] の研究に限られていた。近年、当研究室では、イオントラップ飛行時間型質量分析法によって、強光子場中での  $\text{C}_6\text{H}_{12}^+$  イオンの光解離過程を調べ[4], 生成効率の低いイオン種に対しても、イオントラップを用いて質量選択的にイオンを蓄積すれば、強光子場による光解離過程を研究できることを示した。本研究では、イオントラップ飛行時間型質量分析法を分子錯合体イオンに適用することによって、強光子場によって誘起される $[\text{Ar-N}_2]^+$ イオンの分子間電荷移動反応過程を調べた。

これまでの研究から、直線状の最安定構造を持つ $[\text{Ar-N}_2]^+$  は、270 nm から 650 nm にわたる波長領域のナノ秒レーザーの弱い光によって、図 1 に示すように  $\text{Ar}^+(2\text{P}) + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  へと漸近する解離性電子励起状態へと励起され、励起波長に関わらず、その約 80% が  $\text{Ar}^+ + \text{N}_2$  へと解離し、残る約 20% は電子基底状態への非断熱遷移によって分子間電荷移動反応を起こし、 $\text{Ar}^+(1\text{S}) + \text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+)$  へと解離することが知られている[5-6]。本研究では、 $[\text{Ar-N}_2]^+$  の分子間電荷移動反応が強光子場によって如何に影響を受けるかを解明することを目的として、波長 800 nm の高強度レーザーを用いて $[\text{Ar-N}_2]^+$  の光解離実験を行い、 $\text{N}_2^+$  と  $\text{Ar}^+$  との収率比を測定した。

【実験】実験装置の概略図を図 2 に示す。 $\text{Ar}$  と  $\text{N}_2$  の 1 : 1 混合気体 (4 atm) を 5 ms 毎に 5 回噴出し、スキマーを通してイオントラップ内に導入する。混合気体の導入から約 10 ms の間、高強度レーザーパルス (800 nm,  $1.6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , 5 kHz) を集光照射することによって、 $\text{Ar}^+$  および  $\text{N}_2^+$  を生成する。生成したイオンをイオントラップで捕捉しながら、中性の  $\text{Ar}$  や  $\text{N}_2$  と衝突させることによって、 $[\text{Ar-N}_2]^+$  を生成する。生成イオンを 3.21 s 捕捉した後に、 $[\text{Ar-N}_2]^+$  以外のイオン種を

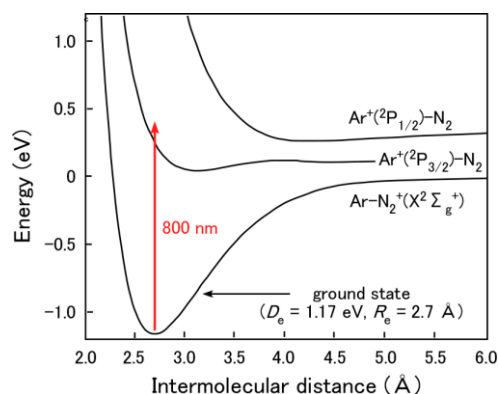


図 1.  $[\text{Ar-N}_2]^+$ イオンのポテンシャル曲線の概略図。

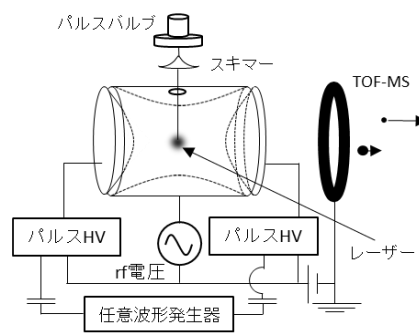


図 2. 実験装置の概略図。

SWIFT 法[7]を用いてトラップ内から排除する。そして、選択的に捕捉された $[\text{Ar-N}_2]^+$  に高強度レーザーパルス照射することによって光解離反応を誘起した後、イオントラップ内のイオンをパルス電圧で引き出し、飛行時間型質量分析法を用いて解離生成物イオンを計数法検出した。なお、レーザー光の偏光方向は TOF 軸と平行である。

【結果と考察】図 3(a)に解離光照射前のイオントラップ内のイオン種の質量スペクトルを示す。SWIFT 法によって $[\text{Ar-N}_2]^+$  のみが選択的にイオントラップ内に捕捉されていることが確認できる。図 3(b)は高強度レーザーパルス (800 nm, 40 fs,  $1.6 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ , 5 kHz) 照射後の解離生成物イオンの質量スペクトルである。 $\text{N}_2^+$  と  $\text{Ar}^+$  が解離生成物イオンとして検出されている。 $\text{N}_2^+$  と  $\text{Ar}^+$  とともに分裂したピーク構造を持っていることから、分子軸がレーザー偏光方向と平行な $[\text{Ar-N}_2]^+$  が光励起され、解離したことが分かる。ピークの分裂幅から見積もられた運動エネルギー放出量は、“ $[\text{Ar-N}_2]^+ \rightarrow \text{Ar} + \text{N}_2^+$ ” と “ $[\text{Ar-N}_2]^+ \rightarrow \text{Ar}^+ + \text{N}_2$ ” とともに 0.5 eV 程度であり、どちらの過程も正味として 1 光子吸収の後に解離していることが分かった。

$\text{N}_2^+$  と  $\text{Ar}^+$  の信号の積分強度比は  $\text{N}_2^+ : \text{Ar}^+ = 66 : 34$  であり、弱い光励起での収率比 ( $\text{N}_2^+ : \text{Ar}^+ = 20 : 80$ ) との顕著な違いが見られた。この結果は、強レーザー場によって形成された光ドレストポテンシャル (図 4) によって説明できる。すなわち、基底状態の $[\text{Ar-N}_2]^+$  が二つの一光子交差点において一光子ずつ合計で二光子吸収した後、光電荷移動を伴う一光子交差点において一光子放出した後  $\text{Ar} + \text{N}_2^+$  へと解離したものと考えられる。このことは、光ドレスト状態の生成に伴って、分子間電荷移動反応、 $\text{Ar}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ar} + \text{N}_2^+$ 、が大きく促進されたことを示している。

【謝辞】 この研究は JSPS 科研費 (18205001, 19002006, 24245003, 24750011, 26288004, 15H05696), 公益信託分子科学研究奨励森野基金, グローバル COE プログラム (理工連携による化学イノベーション), イノベーションシステム整備事業の支援を受けて行われた。

- [1] J. Watanabe, R. Itakura, A. Hishikawa, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **116**, 9697 (2002).
- [2] R. Itakura, T. Asano, K. Yamanouchi, *J. Photochem. Photobiol. A* **158**, 77 (2003).
- [3] R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Yasuike, K. Someda, *Chem. Phys. Lett.* **396**, 208 (2004).
- [4] T. Yamazaki, Y. Watanabe, R. Kanya, K. Yamanouchi, *J. Chem. Phys.* **144**, 024313 (2016).
- [5] T. F. Magnera, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* **192**, 99 (1992).
- [6] R. Candori, S. Cavalli, F. Pirani, A. Volpi, D. Cappelletti, P. Tosi, D. Bassi, *J. Chem. Phys.* **115**, 8888 (2001).
- [7] S. Guan, A. G. Marshall, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **157-158**, 5 (1996).

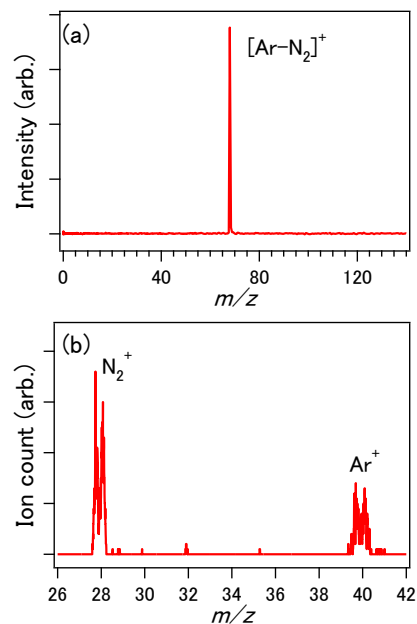


図 3. (a) 解離光照射前のイオントラップ内のイオン種の質量スペクトル. (b) 解離光照射後の解離生成物イオンの質量スペクトル.

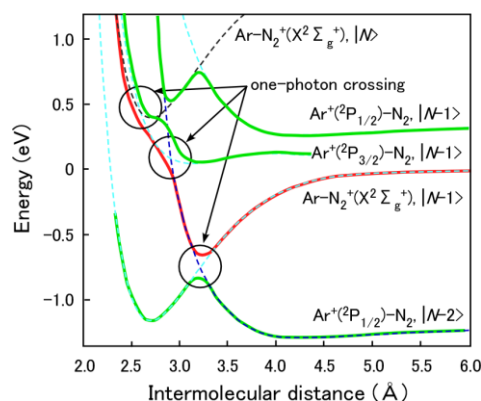


図 4.  $[\text{Ar-N}_2]^+$  イオンの光ドレストポテンシャル曲線の概略図.