

イオントラップ質量分析法による アニリンカチオンの光解離過程の追跡

(東大院理) ○加藤 景子・山内 薫

【序】中性のアニリン分子にナノ秒紫外レーザー光を照射すると、多光子吸収過程によりアニリンカチオンに加え、解離生成物イオンが生成されることが知られている。このうち質量数 66 をもつ解離生成物はアニリンの同位体を用いた過去の研究により、アニリンカチオンの光解離反応: $C_5H_6NH_2^+ \rightarrow C_5H_6^+ + HNC$ 、から生成される五員環構造を持つシクロペンタジエニルカチオン($C_5H_6^+$)であると考えられている[1,2]。これまでの研究では、アニリン中性分子にレーザー光を照射しており、アニリンカチオンからの解離を直接観測した例は知られていない。本研究では、イオントラップ法を用いてアニリンカチオンを単離し、トラップしたアニリンカチオンに可視領域のレーザー光を照射することにより $C_5H_6^+$ の生成励起スペクトルを測定した。

【実験】He(背圧 1.1 atm)をキャリアーガスとした超音速ジェット条件下のアニリン分子を 0.5 mm ϕ のスキマーで切り出してトラップ電極内に導入した(図1)。これらのアニリン中性分子に対し、紫外パルスレーザーを($\lambda = 293.86$ nm、 $\Delta t \sim 10$ ns) 照射し、中間状態として S_1 状態のオリジンバンドを經由した 2 光子 REMPI 法によってアニリンカチオンを生成した。このとき、リング電極に周波数 1 MHz、振幅 1.5 kV の交番電場をかけてアニリンカチオンのみをトラップした。トラップされたアニリンカチオンに別の紫外パルスレーザー光($\lambda = 415$ nm ~ 435 nm、 $\Delta t \sim 10$ ns、 ~ 3.5 MW/cm²)を照射し、そしてエンドキャップにパルス電圧を印加することにより光解離反応を起こさせた。新たに生成したフラグメントイオンを親イオンとともに引き出し、質量選別の後検出し、解離フラグメント励起スペクトルを測定した。

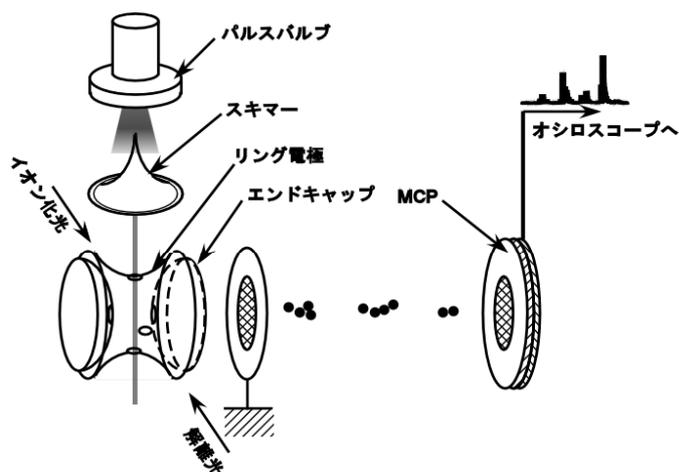


図 1. 実験装置図

【結果と考察】実測の解離フラグメント励起スペクトルを図2に示す。ここで光解離収率は $C_5H_6^+$ のアニリンカチオンに対する比を表す量である。主な解離生成物である $C_5H_6^+$ の収率は 423 nm 付近(FWHM ~ 14 nm)で最大となる。このピークは溶液中におけるアニリンの吸収スペクトル (412 ~ 436 nm) [4]とほぼ一致する。また $C_5H_6^+$ の収率とレーザー強度依存性から、2光子吸収過程によって $C_5H_6^+$ が生成していることが示された。

アニリンの光電子スペクトル[3]によれば、励起光($\lambda \sim 423$ nm)の1光子分のエネルギーはアニリンカチオンの $2^2B_1-1^2A_1$ 遷移のエネルギーに対応する。このことは、アニリンカチオンが、 2^2B_1 状態を中間状態とした2光子吸収過程の後に解離を起こし、 $C_5H_6^+$ を生成することを示している。

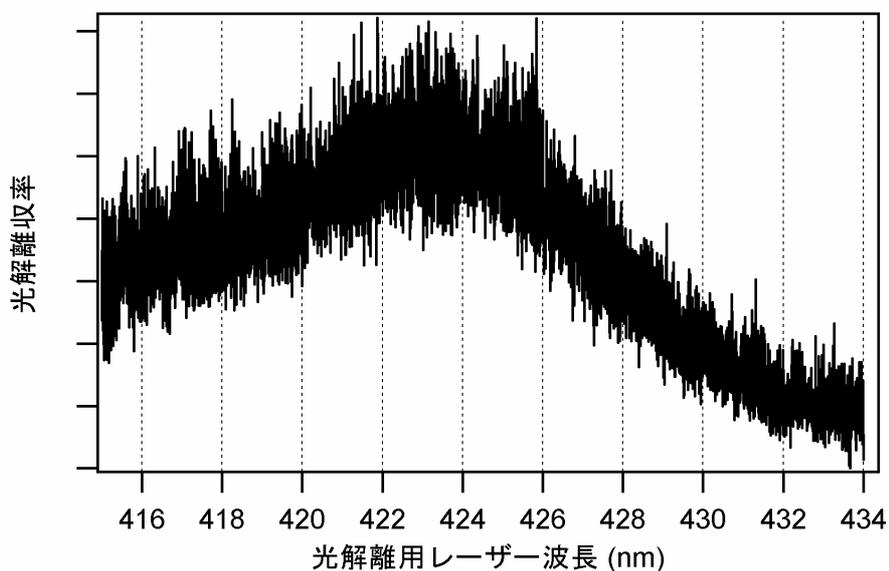


図2. アニリンカチオンの解離フラグメント励起スペクトル

【参考文献】

- [1] D. Proch, D. M. Rider, R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.* **81** (1981) 430.
- [2] T. Baer and T. E. Carney, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 1304.
- [3] K. Kimura et al. *Handbook Hel photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules* (Japan Scientific Societies, Tokyo, 1981), p. 190.
- [4] T. Shida, *Electronic Absorption Spectra of Radical Ions* (Elsevier, Amsterdam, 1988).