

3P082 イオン衝突で生成した2価ベンゼンの解離

(都立大理) Veshapidze Giorgi、松岡登行、初田良平、城丸春夫、阿知波洋次

【序】

多価分子イオンが安定に存在するかイオン対に分解するかは、主に分子のサイズや価数によって決定する。一般に価数が高く、またサイズが小さいイオンは激しく分解することがわかっており、このようなクーロン爆発を利用して分子構造に関する知見を得る試みが継続的に行われている[1]。一方、巨大な分子では多価イオンは安定に存在することも良く知られている。多価分子イオンが辛うじて安定に存在するか比較的長寿命の準安定状態が形成されるような中間的なケースでは、その安定性は多価分子イオンの内部エネルギーに依存すると考えられるが、詳細な研究はほとんど行われていない。本研究では典型的な有機分子であるベンゼンの多価イオンを対象とし、イオン衝突による多重イオン化と解離を反跳イオンの位置有感飛行時間計測 (PSTOF) によって解析した。中間的なケースである2価ベンゼンイオンの解離過程について詳細に検討した。この分子は光による2重イオン化・解離実験によりイオン対生成のしきいエネルギーや解離断片の運動エネルギー (kinetic energy release, KER) が求められており[2]、今回の衝突実験による結果との比較検討が可能な系である。

【実験】

多価イオン衝突実験は都立大のECR多価イオン源 (TMUECRIS) を用い、 H^+ および Ar^{8+} をそれぞれ15keV、120keVに加速して C_6D_6 分子と衝突させ、反跳イオンのPDTOFを、衝突後の入射粒子検出をトリガーとして測定した。入射イオンに対して垂直な方向から標的分子を吹き出し、スキマーで切り出して分子線として衝突させた。生成した解離イオンをこれらと垂直

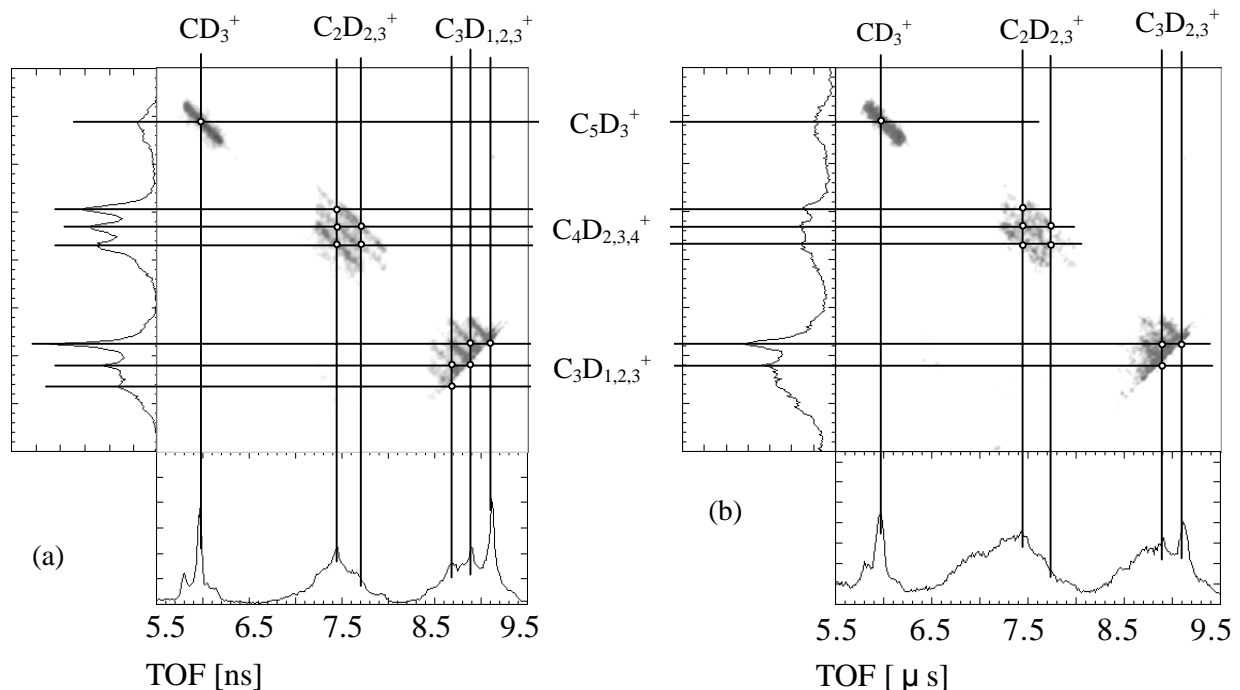


図1 $C_6D_6^{2+}$ から生成したイオン対($C_1D_x^+ + C_5D_y^+$), ($C_2D_x^+ + C_4D_y^+$), ($C_3D_x^+ + C_3D_y^+$)のTOFコインシデンスマップ。(a) H^+ 衝突 (b) Ar^{8+} 衝突。

な方向に静電場によって引き出し、加速した後、ズーム2次元検出システム[3,4]によって測定した。コインシデンス法により解離チャンネルを識別し、衝突イベント毎に位置および飛行時間情報を解析して解離断片の運動量、エネルギーを求めた。

【結果・考察】

2価ベンゼンと解離イオンの $C_3D_3^+$ は質量数からは区別が不可能であるが、イオンを1個だけ検出したイベント(single-hit)と2個を同時に検出したイベント(double-hit)によるTOFスペクトルを比較検討し、single-hitにのみ観測される鋭いピークから2価ベンゼンの生成を確認した。3価のベンゼンは観測されなかった。

Double-hitについては、炭素数を(1-5)、(2-4)、(3-3)に分割する解離イベントについて解析を行った。コインシデンスマップを図1に示す。(1-5)の場合、観測された解離チャンネルは $CD_3^+ - C_5D_3^+$ のみでありD原子の蒸発(D-loss)は見られなかった。このチャンネルでは遅延解離も観測され、励起エネルギーが最も低い場合の解離パスになっていると考えられる。一方、(2-4)の場合D-lossは0,1,2であり、(3-3)の場合は0,1,2,3,4(H^+ 衝突)、0,1,2(Ar^{8+} 衝突)であった。蒸発したD原子の数を励起エネルギーの指標とすると、高励起状態では対称的解裂が選択的に起こると考えられる。多重イオン化が電子捕獲によって引き起こされる Ar^{8+} 衝突の場合と比較して、 H^+ 衝突の場合はD-lossがより効率よく起こっている。今回の結果は、後者が多くの内部励起を伴うことを示している。

光イオン化実験ではKER測定の結果から、D-lossがイオン対生成の後に起こることが示唆されている[2]。本研究では($C_3D_3^+ + C_3D_3^+$)チャンネルと($C_3D^+ + C_3D^+$)チャンネルについてKERを比較した(図2)。もし光イオン化の場合と同様に $C_3D_3^+ \rightarrow C_3D^+ + 2D$ の反応があれば、D-lossによる運動エネルギーの損失のため C_3D^+ 運動エネルギーは $C_3D_3^+$ と比較して約10%少なくなると予想される。しかし図2から明らかなように、両者のKERに有意な差は無く、イオン対に分解した後のD-lossは否定された。

また、 H^+ 衝突と Ar^{8+} 衝突によるKERを比較した。 $CD_3^+ + C_5D_3^+$ チャンネルについての結果を図3に示す。KERは H^+ 衝突のほうが小さく、解離直前において2価ベンゼンの正電荷間の実効距離が大きいこと、つまりより大きく振動励起されていることが示唆された(図3)。

【文献】

- [1] 例えばG. Veshapidze et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **37** 1699 (2004). [2] P.J. Richardson et al., Organic Mass Spectrometry. **21** 289 (1986). [3] G. Veshapidze et al., Jpn. J. Appl. Phys. **41** 871 (2002). [4] 特願 2004-208053.

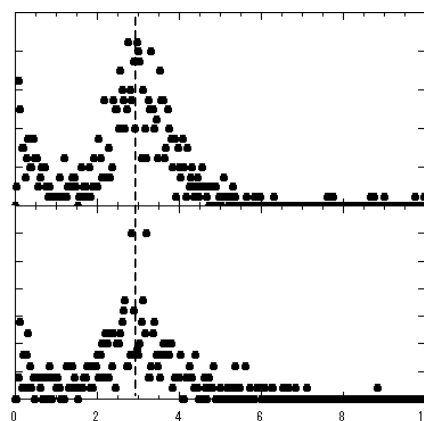


図2 D-lossの無い場合(a)と4つのD-lossがある場合(b)のKER。

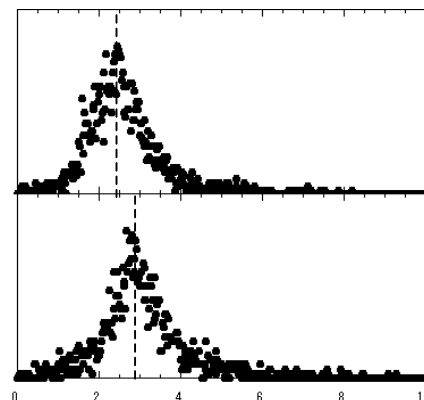


図3 H^+ 衝突(a)と Ar^{8+} 衝突(b)によるKERの比較。 $CD_3^+ + C_5D_3^+$ チャンネル。