

1P164

多価イオン衝突によるジメチルジスルフィドのクーロン爆発イメージング

(首都大院理工¹、都立大理²、首都大都市教養³)

松岡登行¹、 町田奈穂²、城丸春夫³、阿知波洋次³

[序] 分子構造の情報が多重イオン化した親分子イオンの解離によるフラグメントイオン間の速度ベクトル相関、つまりクーロン爆発イメージング (CEI) から得られ、例えばメタンのゼロ点振動による“動的”キラリティーや2置換ベンゼンの異性体の識別ができることは既に報告した [1,2]。本研究ではジメチルジスルフィド ($\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$, DMDS) を標的分子とし、従来の意味でのキラリティーをCEIにより識別することを目的とした。DMDSの立体配座はC-S-S-C結合の二面角により特徴づけられ、約90度で最も安定であると知られている。また、この分子はS-S軸の自由回転により互いに鏡像関係にある回転異性体 (*P*および*M*-DMDS) が等量存在する。そこで多重イオン化したDMDSの解離断片の速度ベクトル相関から*P*-DMDSと*M*-DMDSの識別を試みた。

[実験] DMDSの多重イオン化は、首都大多価イオン源TMUECRで生成した Ar^{11+} を165keVで標的分子と衝突させて行った。DMDSのフラグメントイオンを電場で引き出し、オージェ電子をトリガーとして飛行時間 (TOF) と検出位置を測定した。

[結果及び考察] DMDSの解離で生じたフラグメントイオンのTOFスペクトルをFig.1に示す。主として1,2価の原子イオンが観測されているが、これはオージェ電子検出をトリガーとしているために、高価数の親イオンが優先的に検出されたためである。

多原子分子からは一度に多くのフラグメントイオンが生じるので、すべてのフラグメントイオンが検出されるコインシデンスイベントは非常に少ない。そこで、CイオンとSイオンのすべてを含む四重コインシデンスイベントについて解析を行った。Fig.2に示すコインシデンスマップで同定された4重コインシデンスイベントについて、位置有感飛行時間計測のデータから各フラグメントの初速度ベクトルを算出した。

2面角、キラリティーを解析するために、C-S-S-C分子骨格について以下のベクトルを定義した (Fig.3)。なお、2つのC,S原子を区別するために C_1, S_2 等の表記を用いている。

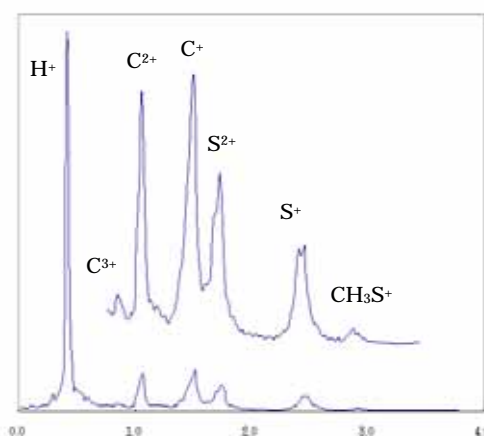


Fig.1. TOF spectrum of fragment ions produced by the collision of Ar^{11+} with DMDS.

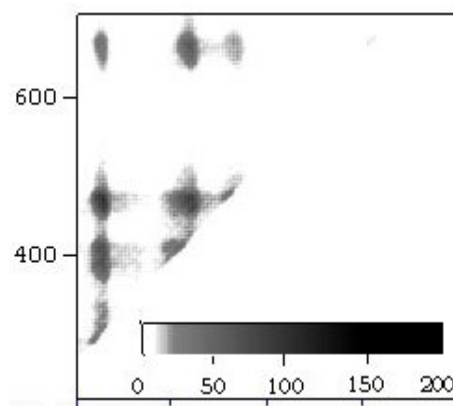


Fig.2. TOF coincidence map for the C and S ions.

$\vec{p}_1 = \vec{v}_{C1} \times \vec{v}_{S1}$, $\vec{p}_2 = \vec{v}_{C2} \times \vec{v}_{S2}$: 各フラグメンの速度ベクトル (fig.3a 参照) に垂直方向 (fig.3c 参照) を定義。

$\vec{u}_{ss} = \vec{p}_2 \times \vec{p}_1 / |\vec{p}_2 \times \vec{p}_1|$: 近似的に S-S 軸に平行で、S1 から S2 に向けた単位ベクトル。

$\vec{q}_{C1} = (\vec{u}_{ss} \cdot \vec{v}_{C1}) \vec{u}_{ss}$: \vec{v}_{C1} の S-S 軸への射影、 \vec{q}_{C2} も同様。
 $\vec{v}_1 = \vec{v}_{C1} - \vec{q}_{C1}$, $\vec{v}_2 = \vec{v}_{C2} - \vec{q}_{C2}$: S-S 軸に垂直で C 方向を指す。

二面角 (\vec{v}_1 と \vec{v}_2 のなす角) は $\theta = \cos^{-1} \frac{(\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2)}{|\vec{v}_1| |\vec{v}_2|}$ 、

キラリティーの尺度となる角 $\varphi = \cos^{-1} \frac{(\vec{p}_1 \cdot \vec{v}_2)}{|\vec{p}_1| |\vec{v}_2|}$ から

求めた (Fig.3d)

Fig.4 は と のヒストグラムである。二面角 のヒストグラム (Fig.4a) では、 $\pi/2$ にピークが見られ、既知の二面角と一致している。よって、多価 DMDS イオンの解離をクーロン爆発モデルで近似することの妥当性が確認された。 のヒストグラム (Fig.4b) では、 $\pi/2$ と π にピークが分かれており、これは Fig.3 の P-DMDS と M-DMDS に相当する。以上の結果から、クーロン爆発イメージングにより DMDS の光学異性体の識別が可能であることが示された。

1. T. Kitamura et al., J. Chem. Phys., 115, 1, 5, (2001).
2. M. Nomura et al., Int. J. Mass Spectrom., 235, 43, (2004).

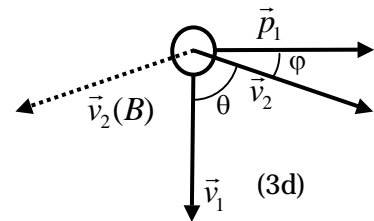
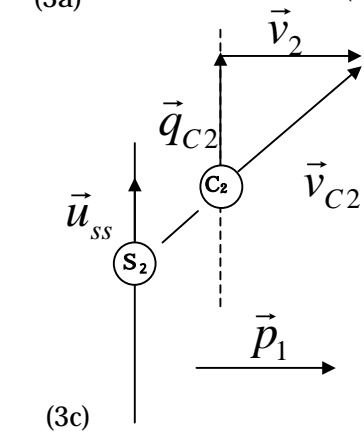
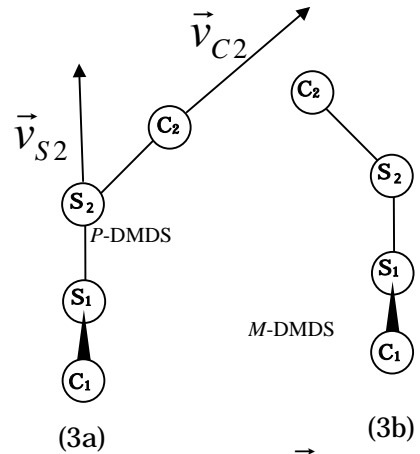


Fig.3 Schematic view of the relevant vectors.

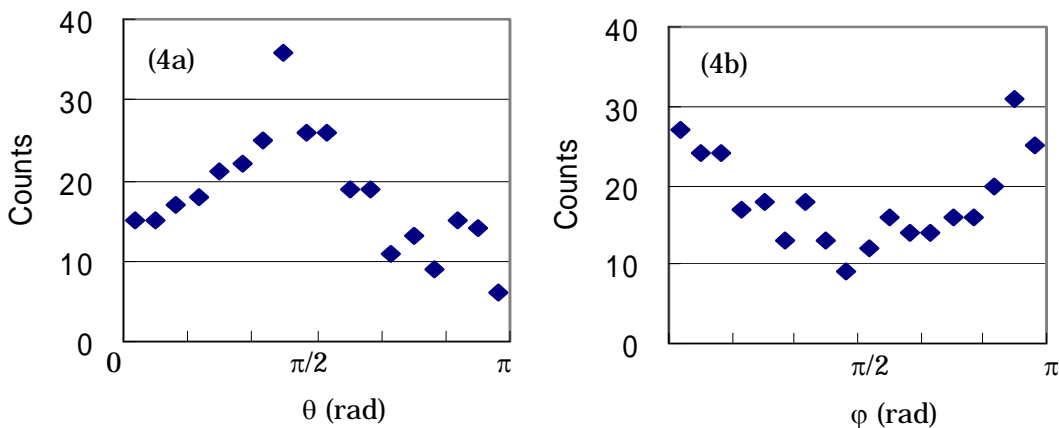


Fig. 4 Histograms of the angle θ (4a) and angle φ (4b).