

2P165 イオン衝突で生成した2価メタノールの解離

(¹首都大院理工、²トビリシ大、³首都大都市教養)

初田良平¹、ギオルギ ヴェシャピゼ²、城丸春夫³、阿知波洋次³

【序】

一般に価数が高い分子イオンの寿命は非常に短く、その解離を古典的なクーロン爆発で近似できることが、いくつかの系で示されている [1]。一方、低価数分子イオンの解離は分子振動に比べて遅く、特に分子のサイズが大きい場合は多価分子イオンが安定に存在することが知られている。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、詳細な研究は少ない。本研究では典型的な有機分子であるメタノールの低価数分子イオンを対象とし、イオン衝突による多重イオン化と解離過程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。

【実験】

イオン衝突実験は首都大のECRイオン源 (TMUECRIS) を用いて行った。PSTOF測定装置の概略を図1に示す。H⁺およびAr⁸⁺をそれぞれ15keV、120keVに加速し、繰り返し周期2kHz、幅約50nsのパルスビームとして切り出して入射した。標的としては、ノズルから噴出したCD₃OH分子をスキマーで切り出した分子線を、入射イオンと垂直に交差させた。反跳イオンのPSTOFは、衝突後の入射粒子検出をトリガーとして測定した。図1に示すように、生成した解離イオンを静電場によって引き出して加速し、まず下部のアルミニウム基板に衝突させた。そこで生成した2次電子を磁場で収束しながら電場で上方に加速し、上部の位置有感方検出器 (PSD: 有効径40mm [2]) で検出した。不均一磁場を用いることにより位置情報を縮小して転写するため、実効有感部の径はPSD径の約3倍である。

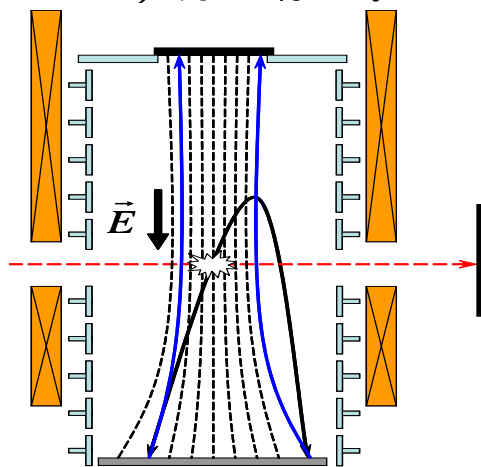


図1 衝突実験の衝突チャンバーの断面図。左方から入射されたイオンパルスが標的と衝突。生成した解離断片は電場で加速され下部のアルミニウムプレートで2次電子を放出させ、2次電子は磁場曲線に沿ってズームングされMCPに到達する。

【結果・考察】

一回の衝突で2つの解離断片イオンが同時に生成したイベントを抽出して解析した。Ar⁸⁺衝突でH⁺、D⁺、HD⁺、D₂⁺、D₃⁺が生成したイベントについて、コインシデンスマップを図2に示す。

種々のイオン - イオンの解離反応において中性水素の蒸発が観測された。各解離チャンネルと蒸発水素数(n)の関係を見みると、 H^+ の生成する反応では必ず中性のDが1 ~ 3個蒸発しているが($n=1,2,3$)、 D^+ 、 D_2^+ が生成する反応では $n=0,1,2$ 、 HD^+ の場合は $n=0,1$ と、 $H(D)$ が蒸発しないイベントが同定された。なお HD^+ は、2価分子イオン中で炭素側のDと酸素側のH間の転移により生成したものである。さらに D_3^+ が生成するときにはHは蒸発しない($n=0$)。この傾向は光による2重イオン化でも報告されている[3]。

ベンゼン d_6 の2重イオン化においては、蒸発したD原子の数(n)を親分子イオンにおける余剰エネルギー(振動エネルギー)の尺度と考えることができる[4]。これをメタノールの系に適用すると、酸素側のHがイオン化する場合は炭素側の場合と比べ、親分子の振動エネルギーが大きいことになる。また D_2^+ 、 HD^+ のような分子イオンが生成する反応では、親分子イオンの振動エネルギーが小さくなる傾向がある。特に D_3^+ が生成する場合には余剰エネルギーが十分小さいことが必要であり、この反応はポテンシャル曲面の形状が解離を支配するような「温和な」状況でのみ進行することがわかる。

H^+ 衝突で生成した解離断片を同様にして解析した結果を図3に示す。同種の解離イベントが起きているが、島の長さでは H^+ のほうが短く、 Ar^{8+} と比べてKERが小さいことがわかる。この結果は、解離直前の正電荷間の実効距離が大きいことによると考えられ、 H^+ 衝突では標的分子が大きく振動励起されていることを示唆している。

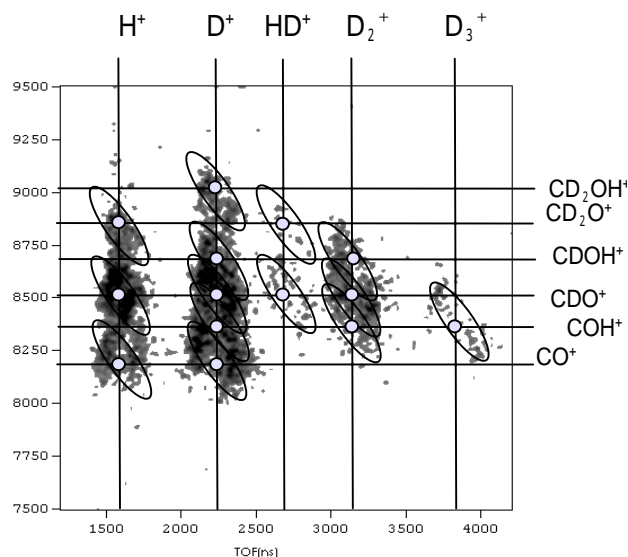


図2 Ar^{8+} 衝突で生成したフラグメントイオンのコインシデンスマップ

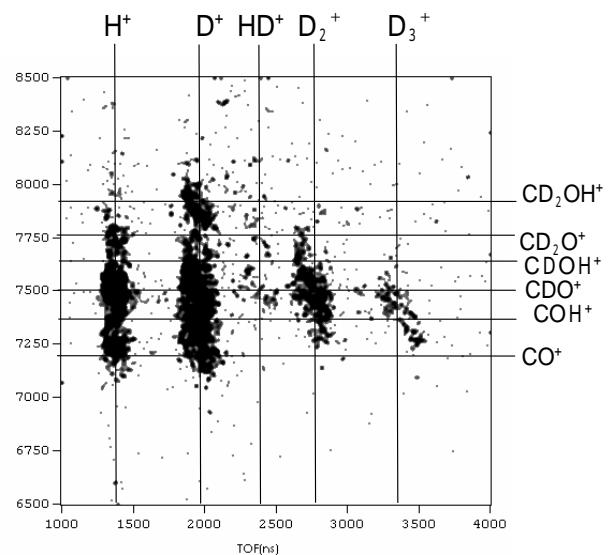


図3 H^+ 衝突で生成したフラグメントイオンのコインシデンスマップ

- [1] 例えば G. Veshapidze et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 37 1699 (2004).
- [2] G. Veshapidze et al., Jpn. J. Appl. Phys. 41 871 (2002).
- [3] J. H. D. Eland et al., Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes, 113 167 (1992).
- [4] G. Veshapidze et al., Int. J. Mass Spectrom. 239 27 (2004).