

強光子場におけるメチルアセチレンとアレンの解離性イオン化機構

(東大院理¹, 新潟薬科大²)

森岡 嗣人¹、古川 裕介¹、沖野 友哉¹、星名 賢之助^{1,2}、山内 薫¹

【序】強光子場下 ($I \sim 10^{14}\text{--}10^{15} \text{ W/cm}^2$) において、分子は容易に電子を失って多価イオンとなり、クーロン爆発等の解離過程によって複数のイオンまたは中性原子・分子へと解離する。近年の我々の研究からメタノール等の炭化水素の場合には、分子解離に先立って 60fs 以下の極めて短い時間で水素原子が分子内を移動することが知られるようになった^{1,2}。またメチル基を持つ多くの分子からは H_n^+ ($n=1\text{--}3$) という水素分子イオンが放出されることも明らかとなった^{2,3}。さらにメチル基を持たないアレン ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) から多くの H_3^+ イオンが放出されることが確認された。今回の実験では多価イオンの構造と水素分子イオンの放出との関連を明らかにするために、上述のアレンとその構造異性体であるメチルアセチレン (プロピン、 $\text{CH}_3\text{--C}\equiv\text{CH}$) の二つの試料について、強光子場によって誘起された解離過程を質量分析法によって調べた。

【実験】高真空 ($10^{-7}\text{--}10^{-8} \text{ Torr}$) に保ったチャンバー内にパルスバルブから試料を分子線として導入した。その分子線に対して $\lambda/2$ 偏光板を通したフェムト秒パルスレーザー (中心波長 790nm、パルス幅 50fs、繰り返し周波数 10Hz) を集光 ($I \sim 10^{13}\text{--}10^{14} \text{ W/cm}^2$) した。これにより生じたフラグメントイオンを飛行時間 (TOF) 型質量分析計を用いて測定した。また偏光方向を変えて質量選別運動量画像法 (MRMI) を測定することによって、解離フラグメントイオンの異方性を求めた。

【結果・考察】図 1 に偏光方向を TOF 軸と平行にした場合に得られた TOF 質量スペクトルを示す。 H_2^+ など質量が小さいイオンのピークは二つに分裂している。これは検出器に対して前方と後方に解離したイオンが大きな運動エネルギーを持っていることを意味する。そのエネルギーは、

$$P = qF \frac{\Delta t}{2}$$

$$E = \frac{P^2}{2m} = \frac{(qF\Delta t)^2}{8m}$$

と求められる。 Δt はスプリット

した二つのピークの時間差、 F は外部電場である。イオンの運動エネルギーはメチルアセチレンの場合、 $\varepsilon (\text{H}_2^+) = 3.5(1) \text{ eV}$ 、 $\varepsilon (\text{H}_3^+) = 3.0(3) \text{ eV}$ と求められた。またアレンの場合には、 $\varepsilon (\text{H}_2^+) = 3.6(3) \text{ eV}$ 、 $\varepsilon (\text{H}_3^+) = 3.4(2) \text{ eV}$ と求められた。

アレンの場合には $m/z=2$ を中心として二つに分裂しているピークの高さは小さい。これは

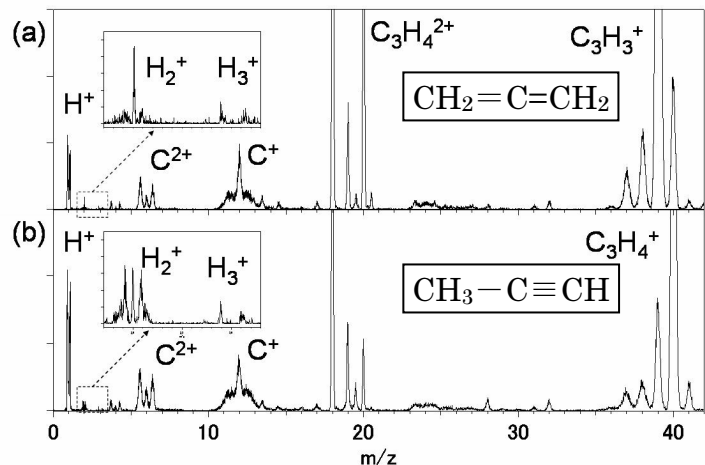


図 1 アレン(a)とメチルアセチレン(b)の TOF

アレンの2価の親イオン由来の H_2^+ イオンの量が少ないことを示している。また、 $m/z = 20(C_3H_4^{2+})$ と $m/z = 39(C_3H_3^+)$ に強いピークを持つことから、アレンの2価の親イオン $[CH_2=C=CH_2]^{2+}$ が安定に存在していることが推測される。また H_3^+ はアレン・メチルアセチレンどちらの場合にも、ほぼ同程度の生成が認められるので、アレンにおいてはイオン化の後、水素原子がマイグレーションした結果、メチルアセチレン $[CH_3 \equiv C-CH]^{2+}$ となり H_3^+ イオンが放出されることを示唆している。メチルアセチレンの場合には、 $C_3H_4^+$ に帰属される $m/z=40$ に強いピークを持つ。これはアレンに比べて、2価の親イオンが1価イオンに比べて生成されにくいことを示している。

図2にアレンとメチルアセチレンから放出された H_3^+ イオンの MRMI 図を示す。 ϵ はレーザーの偏光方向を表している。 z 軸がイオンの量を表していて、半径 $P \sim 4 \times 10^4$ amu m/s の円環状に分布しているのが2価の親イオンに由来する H_3^+ イオンである。図2より、アレンの H_3^+ イオンの異方性はメチルアセチレンの H_3^+ イオンに比べて高いことがわかる。

今、レーザー偏光方向と TOF 軸のなす角度を θ とし、その解離度分布を

$$I(\theta) \propto \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos\theta)]$$

と表すと、異方性パラメータ β の値はメチルアセチレンの場合、 $\beta(H_2^+) = 0.6(1)$ 、 $\beta(H_3^+) = 0.22(6)$ と求められた。またアレンの場合は、 $\beta(H_2^+) = 0.5(1)$ 、 $\beta(H_3^+) = 0.4(1)$ と求められた。これは、アレンの方が2価イオンの生成後解離に至るまでの時間が短いことを反映している。

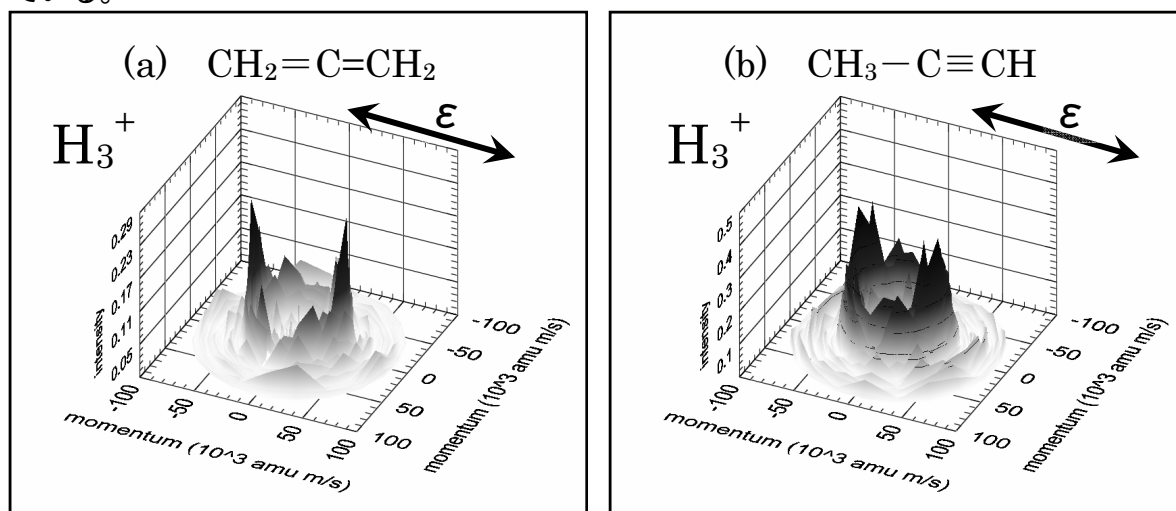


図2 アレン(a)とメチルアセチレン(b)の H_3^+ についての MRMI 図

【参考文献】

- ¹ Y.Furukawa, K.Hoshina, K.Yamanouchi, H.Nakano Chem. Phys. Lett. 414 (2005) 117
- ² T.Okino, Y.Furukawa, T.Ichikawa, R.Itakura, K.Hoshina, K.Yamanouchi, H.Nakano Chem. Phys. Lett. 419 (2006) 223
- ³ J.H.D.Eland, Rapid Commun. Mass Spectrom. 10 (1996) 1560.