

## 1P127

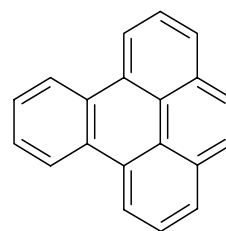
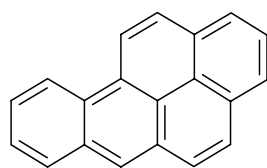
### 共鳴多光子イオン化法による Benzo[e]pyrene の電子スペクトルの観測

(東工大統合院<sup>1</sup>, 東工大資源研<sup>2</sup>, 新日鐵先端研<sup>3</sup>)

○三澤健太郎<sup>1</sup>, 松本淳<sup>1</sup>, 藤井正明<sup>1,2</sup>, 松崎洋市<sup>3</sup>, 林俊一<sup>3</sup>

【序】自動車などの燃焼排気ガス中には揮発性有機化合物(VOC)や多環芳香族化合物(PAH)などの人体に有害な物質が数多く含まれており、それらの物質の分析が数多く行われている。PAH の 1 つである Benzo[e]pyrene(BeP)は非常に発がん性の強い化合物である Benzo[a]pyrene(BaP)の異性体であり(図 1)通常の質量分析では二者が区別できない。しかし二者は毒性が大きく異なるため、二者を区別せずに分析を行うと人体の影響に関する正確な評価をすることが出来ない。そこで本研究では異性体識別可能な共鳴多光子イオン化(REMPI)法を用いて BeP の電子スペクトルの観測を行った。これによる BeP の励起状態の構造について議論する。また BeP と BaP の電子スペクトルの違いを利用した REMPI 法による分析の実用可能性を検討する。

【実験】サンプルホルダーに詰めた BeP を約 200°C に加熱し大気圧の空気とともに約 100  $\mu\text{m}$  のピンホールから真空チャンバー内に連続的に導入した。イオン化光としては Nd:YAG レーザーの第三高調波(355nm)励起の色素レーザーからの可視光を非線形光学結晶に



Benzo[a]pyrene (BaP)

Benzo[e]pyrene (BeP)

図 1. BaP と BeP

より紫外光(301.5nm)を、また励起光としては XeCl エキシマーレーザー(308nm)励起の色素レーザーからの可視光を非線形光学結晶により紫外光として得、それぞれをレンズで集光し対向に真空チャンバー内のサンプルに照射した。レーザー照射による光イオン化で生成したイオンは飛行時間型質量分析計により質量選別して検出した。励起光の波長を掃引することによって電子スペクトルに相当する REMPI スペクトルを得た。

【結果と考察】27400 $\text{cm}^{-1}$ から 28600 $\text{cm}^{-1}$ の範囲の BeP の REMPI スペクトルを図 2(a)に示す。数多くのバンドが観測され、その中の最も強度が強く低波数側の 27720 $\text{cm}^{-1}$ のバンドを BeP の  $S_1(^1A_1)$  の 0-0 バンドと帰属した。また 28000 $\text{cm}^{-1}$ を越えた付近からスペクトルのバックグラウンドが増大している。これはこのエネルギー領域で励起光の二光子吸収によりイオン化エネルギーを超えるために非共鳴のイオン化が起こり始めていると考えられる。そこで、イオン化光を用いずに励起光のみでの REMPI スペクトルの観測を行った。27400 $\text{cm}^{-1}$ から 29400 $\text{cm}^{-1}$ の範囲での励起光のみを用いた REMPI スペクトルを図 2(b)に示す。ここでも先ほど観測されたバンドの他に BeP の振電バンドと考えられる数個のバンドが観測された。それぞれのスペクトルで観測された各バンドの波数および 0-0 バンドからのシフト値を表 1 に示す。

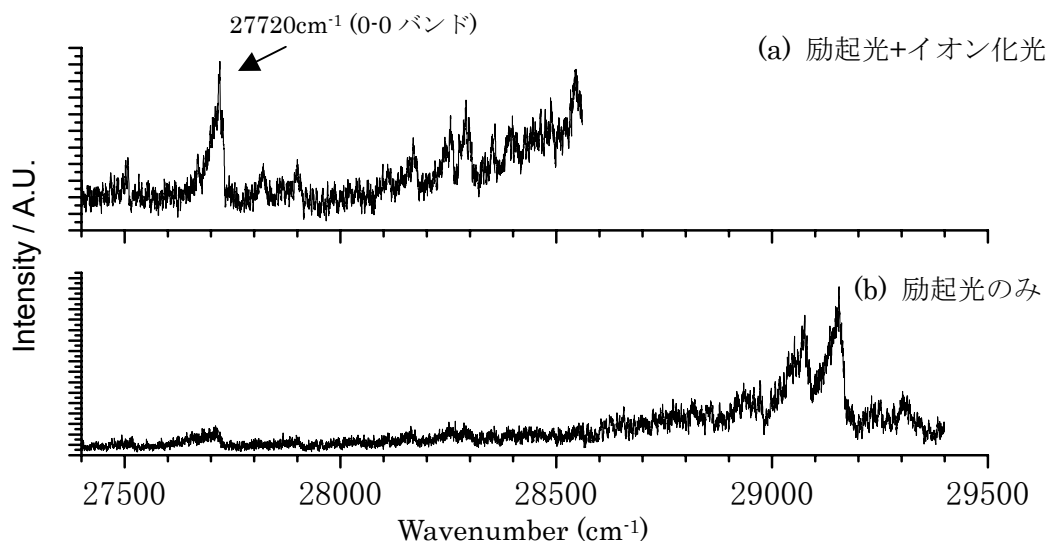


図 2. BeP の REMPI スペクトル

次にこれら振電バンドの帰属をするために励起状態の構造およびその各振動モードの振動数を量子化学計算 CIS/6-31G(d)により求めた。計算によって得られた各振動モードの振動数および、観測された各振電バンドの帰属を表 1 に示す。計算結果から多くのバンドは  $a_1$  対称の振動モードが励起された振電バンドであると帰属されたがいくつかのバンドは  $b_2$  対称の振電バンドの可能性が残されている。 $b_2$  対称のバンドがあらわれるのは近接する  $S_2(1B_2)$  状態の寄与によるものと考えられるが、バンドの詳細な帰属を行うには回転構造の解析が必要である。またシフト値が  $101\text{cm}^{-1}$  および  $180\text{cm}^{-1}$  のバンドは  $a_1$  対称としては帰属できず、面外変角振動の  $b_1$  対称の低波数モードであると考えられる。これは BeP の  $S_1$  状態の平面性が多少崩れている可能性があることを示唆している。

過去の研究から BaP の  $S_1$  状態の 0-0 バンドは  $25233\text{cm}^{-1}$  と観測されている[1]。一方 BeP の  $S_1$  状態の 0-0 バンドは  $27720\text{cm}^{-1}$  であった。この吸収波長の違いを利用し、BaP、BeP それぞれの分子にのみ共鳴するレーザー波長でイオン化し質量分析すればそれぞれの分子のみを単独で分析することが可能である。つまり、この電子スペクトルの違いを利用すれば異性体ごとの分析に応用することが可能であるとされる。

表 1. BeP の振電バンドの波数と帰属

観測されたバンドの波数( $\text{cm}^{-1}$ )	0-0バンドからのシフト値( $\text{cm}^{-1}$ )	計算値	帰属
27508	-212		hot band
27720	0		0-0band
27821	101	122	$\nu_3 b_1$
27900	180	197	$\nu_5 b_1$
28169	449	434	$\nu_{14} a_1$
28255	535	521 or 542	$\nu_{19} a_1$ or $\nu_{21} b_2$
28291	571	620 or 583	$\nu_{19} a_1$ or $\nu_{11} b_2$
28544	824	830	$\nu_{35} a_1$
29075	1355	1326 or 1356	$\nu_{63} a_1$ or $\nu_{64} b_2$
29153	1433	1428 or 1450	$\nu_{68} a_1$ or $\nu_{69} b_2$
29256	1536	1537	$\nu_{73} a_1$
29311	1591	1552 or 1579	$\nu_{74} a_1$ or $\nu_{76} b_2$

【参考文献】

[1] C. M. Gittins, E. A. Rohlfing and C. M. Rohlfing, J. Chem. Phys. **105**, 7323 (1996).