

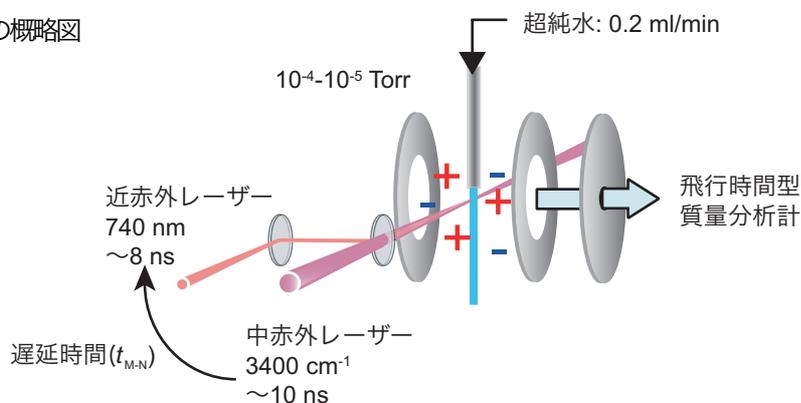
## 2P037 中赤外—近赤外レーザー照射による水液体分子線からのイオンの遅延放出

(コンボン研・豊田工大) ○外山南美樹・河野淳也・近藤保

【序】水の OH 伸縮振動吸収のスペクトル幅はその水素結合構造の不均一性とゆらぎに由来している。水を液体分子線として真空中に導入し、特定の水素結合構造の OH 伸縮振動に共鳴した中赤外レーザーを照射すると、クラスターイオン、 $H^+(H_2O)_n$  と  $OH(H_2O)_m$  が観測される<sup>1</sup>。このイオン生成反応は水素結合構造選択的な多光子過程であり、これをプローブとした液体の局所構造研究の新しい方法論の開発につながると期待される。一方、イオン生成反応はイオン対形成、イオン放出の過程を含む複雑な反応であり、各過程を独立に誘起し、反応機構を明らかにする必要がある。本研究では特にイオンの放出過程に着目した。OH 伸縮振動の4倍音と基本音に共鳴する近赤外および中赤外レーザーで、それぞれ、イオン対形成とイオン放出を誘起した<sup>2</sup>。2つのレーザーの遅延時間を変えることで液体分子線表面と内部からのイオン放出を区別して生成することができた。

【実験】実験装置の概略図を図1に示す。ヘリウムガス置換後、減圧下で脱ガスした純水を直径約20  $\mu\text{m}$  の小孔から流量0.2 ml/min で噴出させ、真空中( $<10^{-4}$  Torr)に導入した。この液体分子線(水液体分子線)に中赤外パルスレーザー( $3400\text{ cm}^{-1}$ , 10 ns)および近赤外パルスレーザー( $740\text{ nm}$  ( $13500\text{ cm}^{-1}$ ), 8 ns)を照射後、液体分子線から放出されるイオンをパルス電場で引き出し、飛行時間型質量分析法で分離、検出した。

図1 装置の概略図



【結果】図2に水液体分子線に中赤外および近赤外レーザーを遅延時間( $t_{M-N}$ )を変えながら照射して得られた負イオンの飛行時間質量スペクトルを示す。中赤外または近赤外レーザーのみを照射した場合にはイオンは観測されなかった。飛行時間15  $\mu\text{s}$  以降の一連のピークを水和クラスター( $X^-(H_2O)_n$ )のものとして仮定して、以下の式から質量電荷比( $m/z$ )を見積もった。

$$m/z = a(t - t_s)^2 \quad (1)$$

ここで  $a$  は比例定数、 $t$  は近赤外レーザー照射からイオン検出までの時間、 $t_s$  は近赤外レーザー照射後水液体分子線からイオンが放出されるまでの時間(イオン放出時間)である。観測されたピークはイオン放出時間の異なる二成分の  $OH(H_2O)_n$  と同定された ( $t_s = 1.7 \pm 0.2\ \mu\text{s}$ ,  $n = 0-100$  (●) および  $t_s = 0.2 \pm 0.2\ \mu\text{s}$ ,  $n = 0-6$  (□)、それぞれ成分1および2とする)。成分1、2の  $t_s$  の値は  $t_{M-N}$  の値には依存しなかった。 $t_{M-N} = 10\text{ ns}$  (図1a) ではおもに成分1が観測されるが、 $t_{M-N}$  の増加とともに減少し、 $t_{M-N} = 30\text{ ns}$  では新たに成分2のスペクトルが現れる(図2b)。また、 $t_{M-N} = 50\text{ ns}$  では成分2

のみが観測された (図2c)。図3に成分1 (●) および2 (□) のイオン強度のパルス電場の印加時間 ( $t_{on}$ ) 依存性を示す。成分2のイオン強度は  $t_{on} < 0.5 \mu\text{s}$  で急激に増加し  $t_{on} > 1 \mu\text{s}$  ではほぼ一定になるのに対して、成分1では  $t_{on} = 2-3 \mu\text{s}$  で緩やかに増加し、 $t_{on} > 3 \mu\text{s}$  ではほぼ一定になった。

【考察】水液体分子線への中赤外および近赤外レーザー照射によりイオン放出時間が異なる二成分の  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  が観測された (スキーム)。これらのイオン放出は以下のような水液体分子線の分散過程で起こると考えられる。中赤外レーザー照射により、水液体分子線の表面近傍 (約  $1 \mu\text{m}$ ) の水分子が振動励起され、速やかに ( $< 1 \text{ ps}$ ) 振動緩和して水素結合を介してエネルギーが散逸する。中赤外レーザー照射後  $10 \text{ ns}$  以内に、エネルギーの一部は疎密波として水液体分子線の内部に伝わる<sup>3</sup>。一方、表面は熱拡散により高温になる。 $40-100 \text{ ns}$  後、表面は微小液滴に分散し近赤外レーザーの波長程度の大きさとなり、その後さらに小さなサイズのクラスターに断片化して気相中に放出される。数  $\mu\text{s}$  後には水液体分子線全体が完全に分散する。中赤外レーザー照射  $0-10 \text{ ns}$  後に近赤外レーザーを照射した場合、表面の高温領域からは  $e^-$  と  $\text{H}$  が生成し、すぐに放出される。一方、疎密波の生じた内部ではイオン対 ( $\text{H}^+ \cdots \text{OH}$ ) が生成する。これらは周囲の水素結合の解離により  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  になり、数  $\mu\text{s}$  後の液体分子線の分散に伴って気相に放出される (成分1)。一方、中赤外レーザー照射  $40-100 \text{ ns}$  後に近赤外レーザーを照射した場合、近赤外レーザーは表面で微小液滴により散乱され、内部に到達できなくなる。比較的溫度が下がった液体表面では  $e^-$  と  $\text{H}$  に変わって  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  が生成し、すぐに気相に放出される。以上のモデルに基づき、成分1と2は、それぞれ水液体分子線の内部と表面から放出されると結論した。

[1] N. Toyama, J. Kohno, T. Kondow, Chem. Phys. Lett. 420 (2006) 77.

[2] N. Toyama, J. Kohno, T. Kondow, Chem. Lett. 35 (2006) 966.

[3] A. Terasaki, J. Phys. Chem. A (Feature article), in press (Published on Web: May 25, 2007)

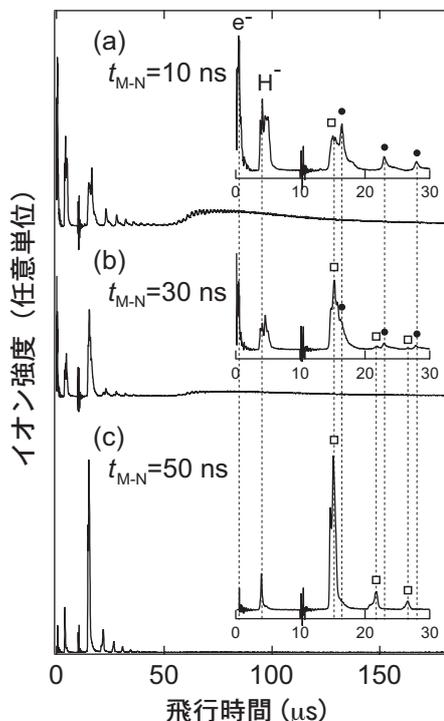


図2 水液体分子線への中赤外と近赤外レーザー照射により得られる負イオンの飛行時間質量スペクトル。 $t_{M-N}$ を(a)  $10 \text{ ns}$ , (b)  $30 \text{ ns}$ , (c)  $50 \text{ ns}$ とした。

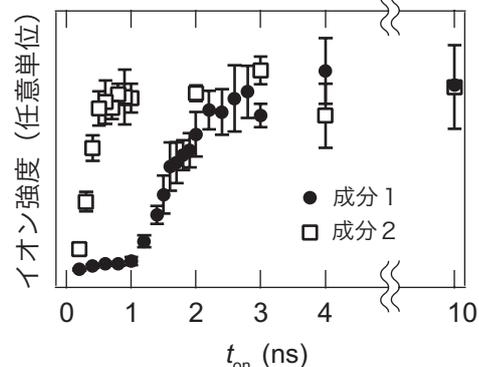
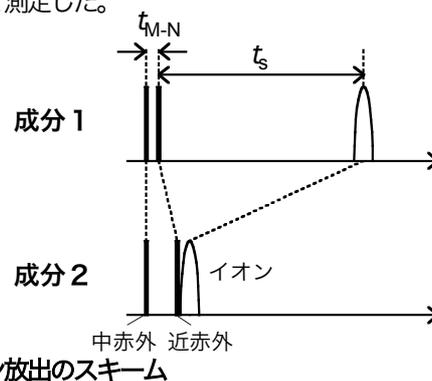


図3 成分1 (●) および2 (□) のイオン強度のパルス電場印加時間依存性。それぞれ、 $t_{M-N}$ を  $10 \text{ ns}$ ,  $50 \text{ ns}$  として測定した。



イオン放出のスキーム