

【序】ラマン分光は、振動遷移強度に寄与する成分が赤外分光と違うため、赤外スペクトルと強度分布が異なる振動スペクトルが観測される、赤外分光に相補的な振動分光手法である。また気相の振動分光において、赤外分光の適用できる振動数領域が赤外光発生技術に依存する一方、ラマン分光には使用するレーザーの波長の任意性により広い振動数領域を容易にカバーできるという利点がある。

気相孤立系のクラスターのラマンスペクトルの観測には、誘導ラマン・紫外二重共鳴分光法がFelkerら^[1]、三上、江幡ら^[2]によって展開され、その有用性が実証されてきた。しかしながらこの分光法は、蛍光を発生しない、あるいは紫外多光子イオン化が困難なクラスターには用いることができないという問題がある。

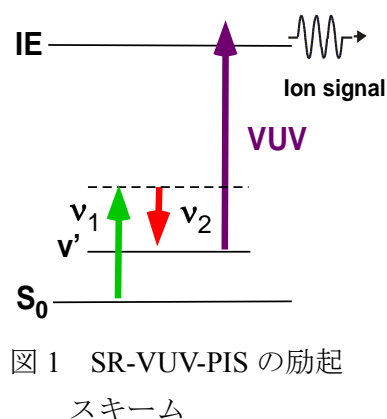
近年我々は、分子やクラスターのイオン化エネルギーが真空紫外光領域にあることから真空紫外一光子イオン化に注目し、真空紫外光イオン化検出赤外解離分光法を開発した^[3]。この分光法開発により、気相孤立系のクラスターについて蛍光の有無や紫外多光子イオン化の有効性にかかわらず、サイズ選別赤外スペクトル観測が可能になった。

本研究では、従来の誘導ラマン・紫外光二重共鳴分光の問題を克服するため、真空紫外光イオン化検出赤外解離分光法と同様な原理に基づく、誘導ラマン・真空紫外光イオン化分光法を開発した^[4]。この分光法では、誘導ラマン遷移を、誘導ラマン過程による振動励起準位からの真空紫外一光子イオン化により検出する。

開発した誘導ラマン・真空紫外光イオン化分光法を、超音速ジェット中のメタノールおよびメタノールクラスターのラマンスペクトルの観測に適用し、分光法原理を実証した。

【実験】図1に、誘導ラマン・真空紫外光イオン化分光法の励起スキームを示す。この分光法では、対象分子(クラスター)を一光子イオン化できない波長の真空紫外光(VUV)を用いる。気相に生成した分子を、誘導ラマン光(ν_1 - ν_2)により振動励起する。振動励起した分子をVUVにより光イオン化し、イオン信号強度を飛行時間型質量分析計で観測する。誘導ラマン光を波長帰引することにより、サイズ選別したイオン信号の強度増大として、対象分子のサイズ選別ラマンスペクトルの観測が可能になる。この分光法をSR-VUV-PIS (Stimulated Raman-VUV-photoionization spectroscopy)と名づけた^[4]。

VUVには、Nd:YAGレーザーの第三高調波(355 nm)を希ガスセル (Xe:Ar=1:10) に入射し、三倍波発生による118 nmの光を用いた。



【結果】 図2に誘導ラマン・真空紫外光イオン化法により、測定したCH伸縮振動領域のラマンスペクトルを示す。それぞれ、(a)メタノール正イオン(MeOH^+)、(b)プロトン付加メタノール正イオン、 $\text{H}^+(\text{MeOH})_2$ の質量チャンネルをモニターしている。

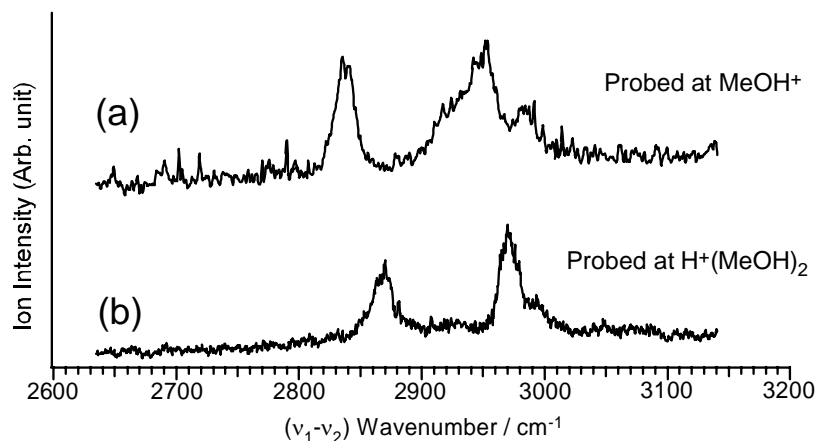


図2 SR-VUV-PISにより、(a) MeOH^+ 、(b) $\text{H}^+(\text{MeOH})_2$ の質量チャンネルをモニターして得たラマンスペクトル

図2(a)のスペクトルにおいて、メタノールのCH伸縮の対称モード(2838 cm^{-1})、 CH_3 反対称deformationモードの倍音(2949 cm^{-1})、CH伸縮振動の反対称モード(2983 cm^{-1})、および結合音($\sim 2925\text{ cm}^{-1}$)が観測された。この結果は気体セルおよびArマトリックス中で観測されたメタノールのラマンスペクトル^[6]とよく対応している。

図2(b)のスペクトルには、単体のCH伸縮の対称モード、 CH_3 反対称deformationモードよりそれぞれ高波数シフトした強度の強い2つのバンドが観測された。スペクトルの観測においてモニターした $\text{H}^+(\text{MeOH})_2$ は中性の状態では存在しない種であり、誘導ラマン・真空紫外光イオン化過程における解離フラグメントであることが明らかである。誘導ラマンおよび真空紫外光イオン化の両過程で解離が起こっている可能性があるため、観測したラマンスペクトルのスペクトルキャリアーの正確な帰属は困難である。しかしながら図2(b)のスペクトルは、誘導ラマン・真空紫外光イオン化分光法によるサイズ選別ラマンスペクトルの観測が原理的に可能であることを示している。

このように、従来の分光法では観測困難な超音速ジェット中のメタノールおよびクラスターのサイズ選別ラマンスペクトルの観測に成功し、誘導ラマン・真空紫外光イオン化分光法の分光原理を実証した。

本講演では、観測されたラマンスペクトルについて、量子化学計算に基づく基準振動計算の結果とともに議論する。

[1] G. V. Hartland, B. F. Henson, V. A. Ventuor, P. M. Felker, *J. Phys. Chem.* 96, 1164 (1992).

[2] T. Ebata, A. Fujii, and N. Mikami, *Int. Rev. Phys. Chem.* 17, 331 (1998).

[3] Y. Matsuda, M. Mori, M. Hachiya, A. Fujii, and N. Mikami, *Chem. Phys. Lett.* 422, 378 (2006).

[4] Y. Matsuda, M. Hachiya, A. Fujii, and N. Mikami, *Chem. Phys. Lett.* 442, 217 (2007).

[5] M. I. Al-Joboury, D. W. Turner, *J. Chem. Soc. (B)*, 4, 373 (1967).

[6] K. Furić, V. Mohaček, M. Mamić, *Spectrochim. Acta* 49A, 2081 (1993).