

4A12

Novel transition-metal complexes in rare gas matrices

(AIST,¹ Kobe Univ.²) ○Zhang-Hui LU^{1,2}, Qiang XU^{1,2}

Introduction

The interaction of metal centers with small molecules (i.e., CO, N₂, O₂, CO₂, H₂, CH₄, etc) is of considerable interest in the widely different fields of catalysis, synthesis, atmospheric chemistry, and biology. Among these small molecules, CO and N₂ are two of the most important in transition-metal chemistry from an academic or an industrial viewpoint. In the present study, reactions of laser-ablated transition-metal atoms and clusters with carbon monoxide and dinitrogen in excess rare gas have been investigated by matrix isolation infrared spectroscopy, which generate a number of novel metal and metal cluster complexes.¹⁻⁷

Methods

An experimental setup for laser ablation and matrix-isolation IR spectroscopy was used.¹⁻⁷ Briefly, metal atoms ablated with the Nd:YAG laser fundamental (1064 nm, 10 Hz repetition rate) were codeposited with CO and/or N₂ in excess rare gas onto a CsI window at 4 K. IR spectra were recorded on a BIO-RAD FTS-6000e spectrometer at 0.5 cm⁻¹ resolution by using a liquid-nitrogen-cooled HgCdTe (MCT) detector for the range of 5000–400 cm⁻¹. Samples were annealed at different temperatures and subjected to broadband irradiation ($\lambda > 250$ nm) from a high-pressure mercury arc lamp (Ushio, 100 W).

Density functional theory calculations were performed to predict the structures and vibrational frequencies of the observed reaction products using the Gaussian 03 program. The B3LYP and BP86 density functional method were utilized. All geometrical parameters were fully optimized and the harmonic vibrational frequencies were calculated with analytical second derivatives.

Results and discussion

Sc₂[$\eta^2(\mu_2\text{-C,O})$],¹ the first homoleptic dinuclear metal carbonyl with an unprecedented bridging and side-on-bonded CO, generated from the reaction of laser-ablated Sc atoms with CO in a solid argon matrix, exhibits an unusually low C–O stretching frequency at 1193.4 cm⁻¹, characteristic of an anomalously weakened C–O bond (Fig. 1). This CO-activated molecule undergoes ultraviolet–visible photoinduced rearrangement to the CO-dissociated molecule, c-Sc₂($\mu\text{-C}$)($\mu\text{-O}$). The infrared absorptions of the new molecules are accurately predicted by quantum chemical calculations, and the activation energy for the isomerization of Sc₂[$\eta^2(\mu_2\text{-C,O})$] to c-Sc₂($\mu\text{-C}$)($\mu\text{-O}$) is calculated to be 15.10 kcal/mol. Our experimental and theoretical results schematically depict an activation process to CO dissociation. In the reaction

of Ti atoms with CO/Ar, a windmill-like trititanium cluster with side-on-bonded CO ligands, which may have antiaromatic character, was generated, along with other side-on-bonded mono- and polycarbonyl di- and trititanium clusters.²

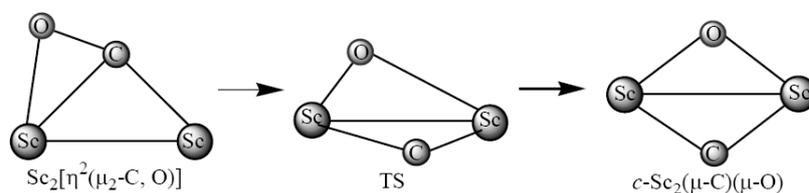


Fig. 1. C-O bond weakening on the metal clusters

Various metal dinitrogen complexes have been prepared in low-temperature matrix samples by codeposition of laser-ablated metal atoms with N_2 .^{4,6} However, naked Cu(0) atoms are inert toward N_2 . Interestingly, it was found that the reactivity of copper was greatly affected by the presence of CO in the N_2 matrix. New carbonylcopper dinitrogen complexes NNCuCO and $(\text{NN})_2\text{CuCO}$ have been prepared by the reactions of laser-ablated Cu atoms with N_2 in excess argon.⁷ DFT calculations of the geometry structures, vibrational frequencies, relative absorption intensities, and isotopic shifts strongly support the experimental infrared spectra assignments. The experimental results reveal promoted adsorption of N_2 on Cu atoms by preadsorbed CO as N_2 does not react with the Cu atoms. The theoretical results for reaction characteristics between the coadsorbed CO and N_2 agree with the experimental findings. The joint investigations provide insights regarding CO and N_2 cooperative adsorption effects and consequent reaction mechanisms. The preadsorption of one ligand (CO in our case) can effectively change the electronic structure of the metal atoms or clusters that might enable the subsequent reaction with further reactant molecules that would otherwise not be possible.

References

- (1) Jiang, L.; Xu, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 42.
- (2) Xu, Q.; Jiang, L.; Tsumori, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4338.
- (3) Lu, Z. H.; Jiang, L.; Xu, Q. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 034512.
- (4) Lu, Z. H.; Jiang, L.; Xu, Q. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 2157.
- (5) Jiang, L.; Lu, Z. H.; Xu, Q. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 054504.
- (6) Lu, Z. H.; Jiang, L.; Xu, Q. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6837.
- (7) Lu, Z. H.; Xu, Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7077.

4A13

ピレン及びペリレンの励起状態ダイナミクスの研究

(京都大院・理¹,分子研機器センター²,九大稲盛セ³,産総研⁴,コンプレックス⁵)
○小若 泰之¹,芦澤 則孝¹,馬場 正昭¹,山中 孝弥²,上田 正²,石本 孝佳³,
長嶋 雲兵⁴,中山 尚史⁵

【序】ピレン、ペリレンをはじめとする多環芳香族化合物はこれまで凝縮相において、多くの様々な分光学的な研究が行われてきた。一般に分子のサイズが大きくなると、無輻射緩和過程が顕著になっていくが、両分子の凝縮相ではりん光が確認されている一方で、孤立状態での無輻射遷移は非常に遅いという報告があり、励起状態ダイナミクスに関して十分な研究がなされているとはいえない。また、ヒュッケル則を満たしておらず完全な芳香族ではないため、構造を決定することが重要であるといえる。本研究では、両分子の振電スペクトルと超高分解能スペクトルの解析によって、振動構造及び分子構造を決定し、遅い無輻射遷移の原因の解明を目指した。

【実験】ピレンおよびペリレンの0₀⁰バンドの超高分解能スペクトルを超音速ジェット分光法を用いて測定した。光源には、Nd³⁺:YVO₄ レーザー (Spectra Physics Millennia X) 励起の単一モードリング Ti:Sapphireレーザー(Coherent CR899-29)を用いた。エネルギー分解能は0.0001 cm⁻¹である。試料は約100°Cに加熱して蒸気とし、Arガスと混入して高真空チャンバーの中での噴出し、レーザー光と交差させる。分子からの蛍光はレンズで集光して光電子増倍管で検出し、レーザー光の波長を連続掃引して励起スペクトルを観測した。また、磁場を印加してスペクトルの変化を測定した。

【結果と考察】ピレンおよびペリレンの0-0遷移の超高分解能電子スペクトルを図1,2に示す。これらのスペクトルを解析することにより、両分子のS₀,S₁状態の精確な分子定数(表1)を決定することができた。この分子定数と*ab initio* 計算を組み合わせることによって分子構造を決定した。その結果、ピレン、ペリレンともにS₀-S₁遷移において分子構造が大きく変化していないことがわかった。また、蛍光励起スペクトル、分散蛍光スペクトルを解析することによって、振動構造が類似していることがわかっていく。S₀,S₁状態のポテンシャルエネルギー曲面が類似しているため、Fermi's Golden ruleから内部転換が起きていないと考えることができる。また、強磁場を印加した時のZeeman broadening を測定したが、拡がりほとんど見られなかった。このことは、一重項-三重項ミキシングが非常に小さいことを示し

ており、平面分子において π - π 遷移は禁制であるEl-Sayed則にも矛盾していない。したがって、三重項への項間交差が非常に遅いことが確認できた。よって、ピレン、ペリレンの主な緩和過程は蛍光である。Mangleら¹⁾によ

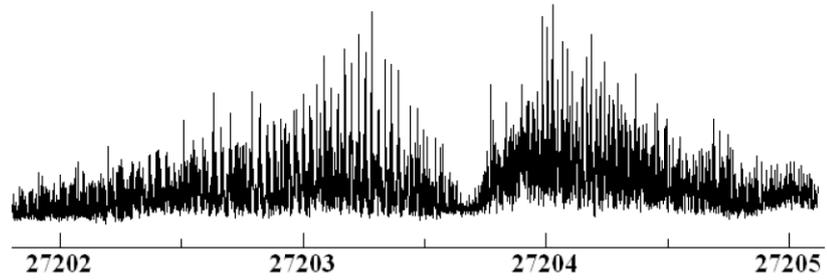


図1 ピレンの超高分解能スペクトル(cm⁻¹)

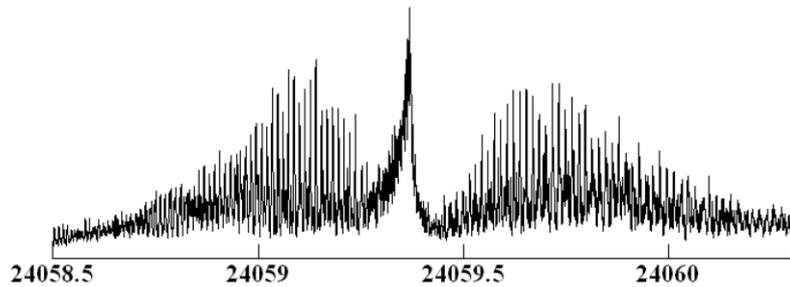


図2 ペリレンの超高分解能スペクトル(cm⁻¹)

って観測されたピレンの蛍光寿命から、ある振動エネルギーにおいて、寿命が著しく短くなっていることが確認できる。無

		A	B	C
ピレン	S ₀	0.0339147	0.0186550	0.0120409
	S ₁	0.0336223	0.0184864	0.0119329
ペリレン	S ₀	0.0221133	0.0111077	0.0072744
	S ₁	0.0208470	0.0112038	0.0073044

表1 ピレン、ペリレンの回転定数(cm⁻¹)

輻射遷移は特定の振動モードによって促進されるということが報告されており、ピレンではこの無輻射遷移は内部転換であると考えられることができる。高精度の *ab initio* 計算によってこの振動モードの帰属を行い、測定する予定である。また、ペリレンに関しては、Kaziska²⁾らによって測定されたペリレンの蛍光寿命からS₁状態の振動モードv=16が関わっている準位の蛍光寿命が著しく短いことが確認できたため、この無輻射遷移を促進させる振動モードはv=16であると結論付けた。

1) J.Phys.Chem. 1986, 90 (5), Elisa A.Mangle and Michael R.Topp

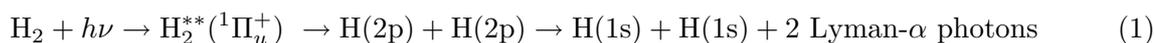
2) Chem.Phys.Lett. 1989, 154 (199), J.Kaziska, S.A.Wittmeyer, A.L.Motyka and M.R.Topp

量子もつれ H(2p) 原子対の特異な崩壊過程

(東工大院理工¹, 産総研², 高工ネ機構物構研³)○ 田邊 健彦¹, 小田切 丈¹, 穂坂 綱一¹, 中野 元善¹, 熊谷 嘉晃¹, 鈴木 功^{2,3}, 北島 昌史¹, 河内 宣之¹

【序】

我々は最近、以下の水素分子の光解離過程 [1] で生成する Lyman- α 光子対の角度分布を測定した [2] (H_2^{**} は 2 電子励起水素分子を示す)。



その結果を、我々による Lyman- α 光子対の角度分布の理論予測 [3] と比較することで、(i) 過程 (1) の H(2p) 原子対が以下の (2) 式で記述される量子もつれ状態にあること、および (ii) H(2p) 原子対の量子もつれが H_2 分子により変化する反応が、 10^{-13} - 10^{-12} cm^2 というきわめて大きな断面積をもつこと、の 2 点を見出した [2]。

$$|^1\Pi_u^+\rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} (|2p_1^a(1)2p_0^b(2)\rangle + |2p_1^a(2)2p_0^b(1)\rangle - |2p_0^a(1)2p_1^b(2)\rangle - |2p_0^a(2)2p_1^b(1)\rangle \\ - |2p_{-1}^a(1)2p_0^b(2)\rangle - |2p_{-1}^a(2)2p_0^b(1)\rangle + |2p_0^a(1)2p_{-1}^b(2)\rangle + |2p_0^a(2)2p_{-1}^b(1)\rangle) \quad (2)$$

本研究では過程 (1) の Lyman- α 光子対の同時計数時間スペクトルに注目する。量子もつれ原子対において、各々の H(2p) 原子が独立にその自然寿命 1.60 ns で崩壊する場合には、時間スペクトルはやはり 1.60 ns で減衰する [3]。ところが過程 (1) の Lyman- α 光子対の同時計数時間スペクトルを測定したところ、興味深いことにその減衰時定数が 1.60 ns の約半分にまで短くなることを見出した。

【実験】

実験は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設 (KEK-PF) のビームライン 20A にて行った。水素ガスを満たしたガスセル内に直線偏光した放射光を導入し、過程 (1) により発生した Lyman- α 光子対を 2 つの光子検出器 c と d で同時計数した。2 つの光子検出器は、入射光軸に直交する 1 つの軸上に互いに向かい合うように置かれている。2 つの光子検出器からの信号を遅延同時計数システムに導入し、同時計数時間スペクトルを得た。

【結果、考察】

結果を図 1 に示す。○ はガスセル内の水素ガス圧力が 0.40 Pa、▲ は 0.02 Pa における同時計数時間スペクトルであり、実線は以下に述べるフィットの結果である。入射光子エネルギーはいずれも 33.66 eV であった。Lyman- α 光子計数率が水素ガス圧力に 0.80 Pa まで比例することを確認してある。同時計数時間スペクトルの横軸は、光子検出器 c と d による Lyman- α 光子の検出時刻をそれぞれ t_c と t_d とすれば、 $\Delta t = t_d - t_c$ である。図 1 の同時計数時間スペクトルは過程 (1) にのみ起因し、H(2p) および H(2s) 原子と H_2 分子の反応、および $H(n \geq 3)$ から H(2p) へのカスケードの寄与は無視できる [2]。KEK-PF の放射光は、間隔 2 ns の繰り返しパルス光である。したがって偶然的同時計数時間スペクトル部分にも間隔 2 ns の構造が現れるはずである。また真の同時計数ピークと同じ Δt に現れる偶然的同時計数ピークには注意が必要である。この偶然的同時計数ピークは、真の同時計数ピークから 624 ns の整数倍だけ離れた位置にも同じ強度で現れる。624 ns は、蓄積リング内を一つのバンチが一周するのに要する時間である。実際には偶然的同時計数には上記の構造は現れず、単にランダムに変動するだけで

あった。その理由は、偶然の同時計数の寄与がごく小さいからである。そこで偶然の同時計数の平均値を差し引くことにした。これ以降、図1の同時計数時間スペクトルの減衰時定数を考察する。

我々の理論予測 [3] によると、過程 (1) の同時計数時間スペクトル $F(\Delta t)$ は、以下の (3) 式で与えられる。

$$F(\Delta t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} G^{(2)}(\mathbf{r}_c, t_c, \mathbf{r}_d, t_c + \Delta t) dt_c = \frac{\tau_{2p} A(\mathbf{r}_c, \mathbf{r}_d)}{2} \exp(-\tau_{2p}^{-1} |\Delta t|) \quad (3)$$

(3) 式において $G^{(2)}(\mathbf{r}_c, t_c, \mathbf{r}_d, t_d)$ は量子光学における2光子相関関数であり、位置 \mathbf{r}_c 、時刻 t_c 、および位置 \mathbf{r}_d 、時刻 t_d において Lyman- α 光子対を同時検出する確率に比例する。また τ_{2p} は単一 H(2p) 原子の自然寿命である。そこで、以下の (4) 式を図1の時間スペクトルにフィットし、 A' と減衰時定数 τ を得た。

$$F'(\Delta t) = A' \exp(-\tau^{-1} |\Delta t|) \quad (4)$$

フィットの結果、興味深いことに水素ガス圧力 0.02 Pa においては、減衰時定数は (0.78 ± 0.04) ns、つまり単一 H(2p) 原子の自然寿命 1.60 ns の約半分まで短くなった。一方、0.40 Pa においては (1.54 ± 0.08) ns が得られ、単一 H(2p) 原子の自然寿命とほぼ一致した。(4) 式を (3) 式を見比べることにより、フィットにより求まる減衰時定数は、H(2p) 原子対中の各々の H(2p) 原子の有効寿命であることがわかる。我々は既に、水素ガス圧の低下とともに Lyman- α 光子対の角度分布が (2) 式に基づく理論予測に近付くことを見出した、つまり量子もつれ H(2p) 原子対生成を示す結果を得た [2]。このことを踏まえると、この予期せざる H(2p) 原子の速い崩壊の起源は、H(2p) 原子対の量子もつれの効果であることがわかる。これは、自然放出による原子の崩壊過程に及ぼす量子もつれの効果を観測した初の例である。

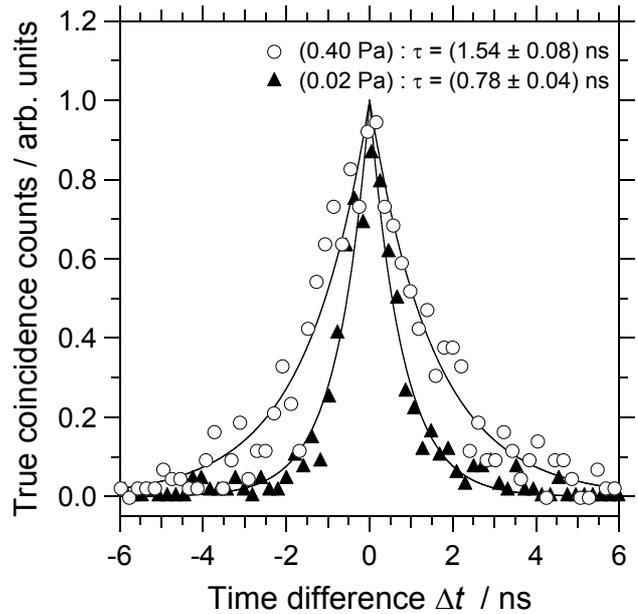


図1 過程 (1) の Lyman- α 光子対の同時計数時間スペクトル。入射光子エネルギー 33.66 eV において測定した。水素ガス圧力 0.40 Pa における結果を \circ で、0.02 Pa における結果を \blacktriangle で示す。実線は (4) 式をフィットした結果である。

【参考文献】

- [1] T. Odagiri *et al.*, *J. Phys. B* **37**, 3909(2004).
- [2] T. Tanabe *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 173002(2009).
- [3] H. Miyagi *et al.*, *J. Phys. B* **40**, 617(2007).

フラーレンから生成する炭素クラスターイオンの質量分解速度画像観測

(1分子研・²総研大) 片柳英樹^{1,2}、○見附孝一郎^{1,2}

【序】多数の原子を含むフラーレンや高分子重合体の気相光イオン化過程を研究する目的で、高沸点試料の放射光励起に適用できる解離断片画像観測装置を開発した[1,2]。本装置は、親分子の初期速度の影響を極力減らした上でフラグメント毎に速度画像を分離できる機能を備えており、それらの3次元速度を直接観測することが可能である。さらに、放射光の波長を変えて光分解の初期エネルギーを制御しうるので、解離機構や速度論の検討に適している。今回は C_{60} から解離生成する2価イオン C_{60-2n}^{2+} ($1 \leq n \leq 5$) の並進エネルギー放出 (KER) を求め、逐次的 C_2 解離による振動温度の変化を統計モデルに基づき考察した。

【実験】分子研の UVSOR 施設のビームライン 2B で、光子エネルギー $h\nu$ が 50 から 120 eV の放射光を利用した。 C_{60} 試料粉末を円筒形の石英セルに充填し、真空中で 700 – 800 K に加熱して昇華させた。発生した C_{60} 分子線は二つの小円孔により絞られて Eppink-Parker 型[3]の撮像電極中で放射光と直角に交差する。下流に設置した膜厚計で分子線強度を常時モニターした。光イオン化で生成するイオンは電場で加速されて、 z 軸方向に 375 mm 離れた抵抗陽極電荷分配型の位置敏感型検出器 (PSD) に投影された。PSD の x, y 軸はそれぞれ分子線と放射光の進行方向に一致している。光電子イオン同時計測法を用いて、イオンが PSD に到着するまでの飛行時間 (TOF; t) と到着位置 (x, y) を実時間で記録した。

【結果と考察】異なる放射光波長で得られたイオン信号強度の (x, y, t) に関するリストデータを x について積分し、 $y-t$ 平面上に画像化した結果を図 1 a-c に示す。ここで電子とイオンの擬似同時計測信号は除去済みである。親イオン C_{60}^{z+} ($z = 1 - 3$) が最も強い信号群を与えるが、その斑紋よりも低 TOF 側に、 y 軸に沿って伸びる縦縞が多数観測された。図 1 c をさらに y について積分して得られる TOF スペクトル (図 1 d) の解析から、これらの縦縞は C_{60-2n}^{z+} ($n \geq 1$) に帰属された。図 1 a-c から C_{60-2n}^{z+} の y 分布を抽出し、既に報告した手続き[2]に従っ

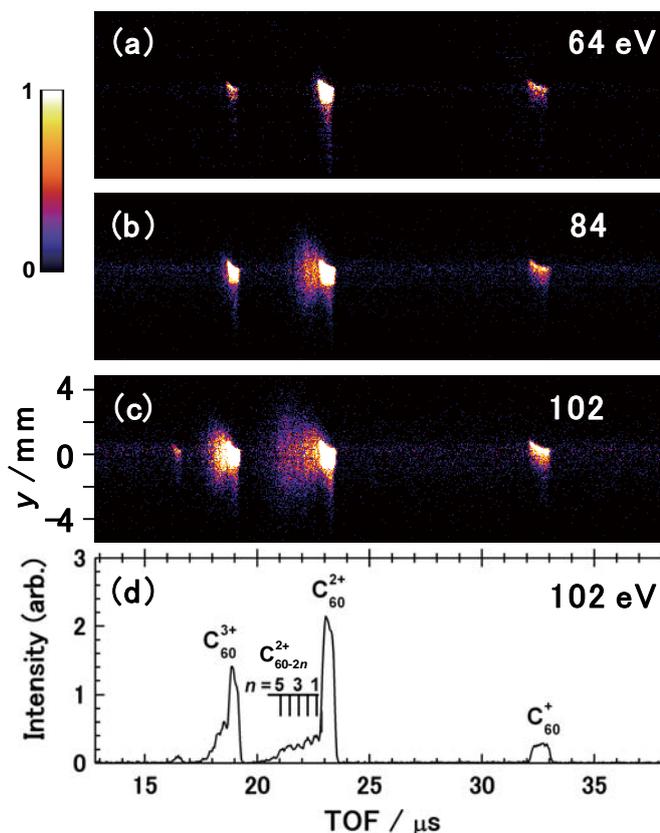


図 1 a-c. 3 種類の放射光波長で C_{60} を光イオン化して得られた 2 次元 $y-t$ マップ。d. 親イオン C_{60}^{z+} とフラグメントイオン C_{60-2n}^{z+} の TOF スペクトル。 $h\nu = 102$ eV。

て速度の y 成分 v_y に変換したのち、Maxwell-Boltzmann 分布関数で最小自乗フィットを行った。図 2 に $n=0-5$ の其々のイオンに対して得られた y 方向の並進温度 T を示す。 $n=0$ の親イオン C_{60}^{2+} は 10 K 以下に冷却されており、 C_{60} 分子線が y 軸方向に充分絞られていることが裏付けられた。それに反して $n \geq 1$ のフラグメントイオンでは、クラスターサイズの減少に伴う顕著な温度上昇が観測され、これから、 C_2 を放出するたび (n が 1 増えるたび) に並進エネルギーを得て加速されていると示唆された。 C_{58}^{2+} の出現しきい値は $h\nu = 59$ eV であったので、試料の加熱温度と C_{60} の 2 重イオン化ポテンシャルを考慮すれば、安定な C_{58}^{2+} の生成に寄与する親イオン C_{60}^{2+} の平均振動エネルギーは約 43 eV と見積もられる。このエネルギーは 3500 K の振動温度に相当する。Lifshitz ら [4] 及び Klots [5] の統計モデルに従えば、 C_{60}^{2+} が C_2 を放出する際に約 700 K の温度降下が見込まれ C_{58}^{2+} の振動温度は 2800 K、KER は 360 meV と導かれる。 C_{58}^{2+} の並進エネルギーは 12 meV となりこれは並進温度約 90 K に相当するが、この値と図 2 の $h\nu = 64$ eV での実験値 $T = 68$ K との差異は小さいので、上記モデルの適用は妥当と判断される。それに対して Climen らのレーザー多光子イオン化 [6] では、2 倍以上の C_{58}^{2+} の並進温度 (150 ± 80 K) が報告されており、中性解離と遅延電子放出の機構がこの差を生むと我々は理解している。

図 2 の並進温度は C_2 が 1 個放出される度に約 100 K ずつ単調に上昇する。我々は逐次的 C_2 放出機構に基づき、 v_y の自乗平均平方根 (rms) の増加量を Maxwell 分布関数のデコンボリューション解析から計算し、最終反応ステップ $C_{60-2n}^{2+} \rightarrow C_{60-2n}^{2+} + C_2$ の KER を $h\nu$ の関数として求めた。ここで C_{60-2n}^{2+} が最終検出されるイオンである。第 1 から第 4 ステップまでの KER は 200 から 500 meV の範囲に分布し、 $h\nu$ に対して弱い正の相関を示した。この結果は、前述の統計モデルからの計算値と矛盾しない。 $h\nu$ が 100 eV を超えると KER は 400 meV の近傍に集まる傾向が見られた。一方、第 5 ステップ $C_{52}^{2+} \rightarrow C_{50}^{2+} + C_2$ の KER は 120 meV 程度と他よりも著しく低い値となったことから、検出された C_{50}^{2+} は他のフラグメントに比べて振動が冷えていると予想される。この反応の結合解離エネルギーは第 1 から第 4 のステップのそれに比べて 0.7~1.7 eV 程度小さいことが知られており [7]、その知見も併せて考察すれば、内部温度が低くてもアレニウス型の反応速度定数は十分に大きくなると期待できる。

【参考文献】 [1] H. Katayanagi and K. Mitsuke, *J. Chem. Phys., Communication*, in press. [2] Md.S.I. Prodhan et al., *Chem. Phys. Lett.* **469** (2009) 19. [3] A.T.J.B. Eppink and D.H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 3477. [4] C. Lifshitz, *Int. J. Mass Spectrom.* **198** (2000) 1. [5] C.E. Klots, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 1035. [6] B. Climen et al., *Chem. Phys. Lett.* **437** (2007) 17. [7] K. Gluch et al., *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 2137.

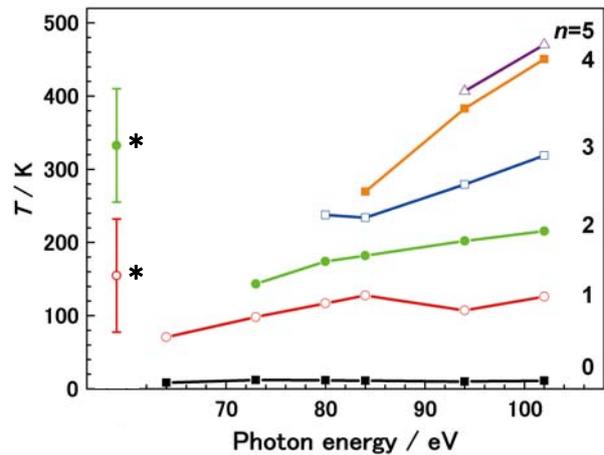


図 2. 速度画像観測から得られた親イオン C_{60}^{2+} とフラグメントイオン C_{60-2n}^{2+} の並進温度。星印のデータは C_{60} のレーザー多光子イオン化で生成した C_{58}^{2+} と C_{56}^{2+} の並進温度 (文献 6)。

不揮発性分子のレーザー蒸発/レーザー分光の装置開発

(広島大院・理¹, 横浜市大²) ○吉川 竜一¹, 片桐 勇志¹,
江幡 孝之¹, 井口 佳哉¹, 三枝 洋之²

【序】

昨年の討論会において我々は、不揮発性分子の超音速ジェットレーザー分光のためのレーザー蒸発/レーザー分光法の装置開発について述べた[1]。本研究ではさらに装置の改良を行い、チャンネル型に加えてフロント照射型レーザー蒸発ノズルを開発した。この2つのノズルを用いて、不揮発性の生体関連分子である tyramine や L-Tyrosine(L-Tyr)、包接化合物(カリックスアレン)について、レーザー蒸発(Laser Desorption : LD)/レーザー分光を行った。これまでに得た結果を報告する。

【実験】

図1に実験装置全体図およびパルスノズル部拡大図を示す。

実験装置全体図：試料とグラファイトを 9:1 の比で混合して $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で押し固め成型したペレットに蒸発レーザー(Nd:YAG レーザーの基本波 1064nm または 2 倍波 532nm , laser power 2~30mJ) をレンズ($f=1\text{m} / 500\text{mm} / 300\text{mm}$)で集光して照射し、試料を蒸発させる。キャリアガス(Ne / Ar at 5atm) と共に蒸発気化した試料を真空チャンバー内に噴出し、紫外光で共鳴2光子イオン化(R2PI)した。イオン化後、TOF 質量分析器を用いて質量選別し、イオン強度をモニターした。

パルスノズル部拡大図：(a)チャンネル型および(b)フロント照射型ノズルの拡大図を示す。

- ・チャンネル型ノズルはペレットを回転させ、蒸発レーザーの照射位置をショット毎に変えることでイオン強度のショット毎の変動を抑えた。またスキマーを取り付け超音速分子線とした。
- ・フロント照射型ノズルでは超音速ジェットに向かい合う方向から石英窓を通して蒸発レーザーを照射し、ペレットをレーザー蒸発させた。気化試料はキャリアガスと混合し、石英窓の中心の 1mm の穴から超音速ジェットとして噴出させた。また①蒸発レーザーのスポット径を 1mm にしてノズルを回転させた場合と、②蒸発レーザーのスポット径を 6mm としノズルを回転させない場合、の2つの実験条件で測定した。

測定試料は包接化合物のカリックスアレン(C4A)、生体関連分子の L-Tyr, tyramine を使用した。

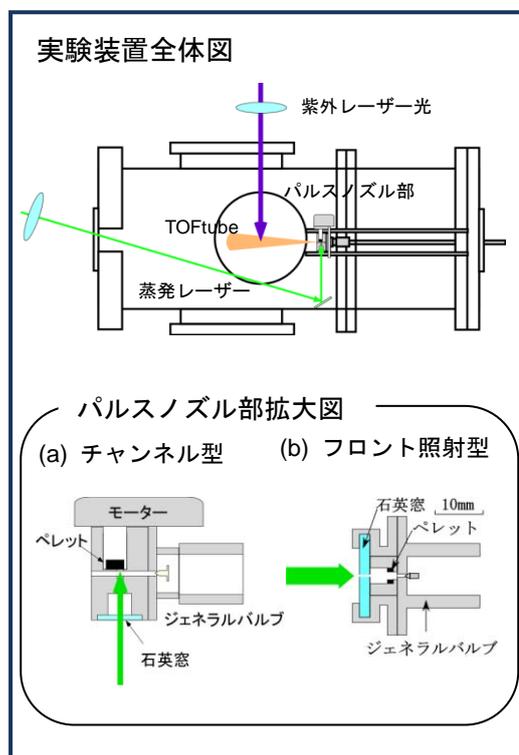


図1 実験装置図

【結果と考察】

フロント照射型ノズル

図2(a)(b)にC4AとL-TyrのLD/UVイオン化質量スペクトルを示す。図2(a)では、フェノールとメチレン基が切れたフラグメントが生成している。また図2(b)では、p-ヒドロキシベンジルラジカル($m/z=107$)や $m/z=120$ のフラグメントが生成している。C4Aの方がL-Tyrに比べて親イオンのフラグメントイオンに対する強度が低い。つまりC4Aの様な包接化合物はレーザー蒸発による分子の分解が起こりにくいことが分かる。またC4Aのイオン強度の安定性をモニターしたところ、条件①では回転由来の周期的なピークの揺らぎが観測されたが、条件②では5000秒以上安定したイオン強度を得ることが出来た。このため10nm程度の波長掃引が可能となった。

今後は測定条件の最適化、内部温度の冷却およびスキマーを導入し分子線とする事で様々な分子の電子スペクトルを取る予定である。

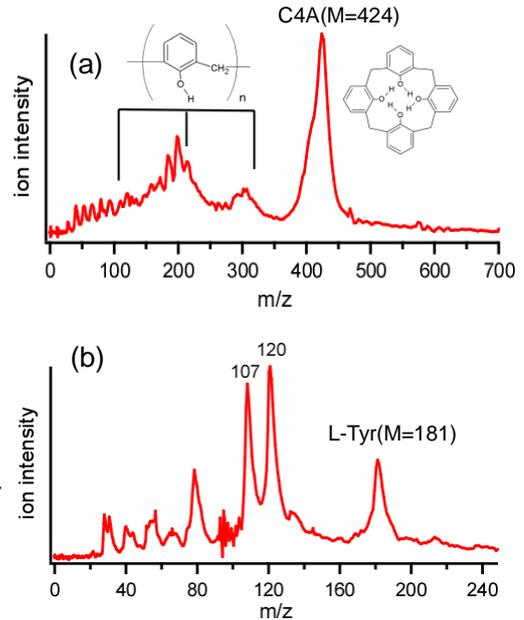


図2 (a) C4A (b) L-Tyr の LD/UV イオン化質量スペクトル

チャンネル型ノズル

図3に(a) tyramine と(b) L-Tyr のLD/UVイオン化質量スペクトルを示す。青色の質量スペクトルは蒸発レーザー(LD)off、緑色のスペクトルはUVレーザーoffの条件で測定した質量スペクトルである。図3からチャンネル型の場合でも測定試料をレーザー蒸発法で気化、UVでイオン化し十分な強度のイオン信号を検出できているのがわかる。フラグメントピークの $m/z=107$ はp-ヒドロキシベンジルラジカル、 $m/z=30$ は NH_2CH_2^+ である。

図4に(a) tyramine を加熱気化して得たLIFスペクトルおよび(b)レーザー蒸発共鳴イオン化(LD/UVR2PI)して得たスペクトルを示す。レーザー蒸発/共鳴イオン化して得たスペクトルは、加熱気化して得たLIFスペクトルに比べ、バンドの幅が広く内部温度が高い。今後ジェット冷却の効率を上げる改善を要することがわかった。

またグラファイト以外のmatrixを使用したペレット等を用いた様々な不揮発性分子の電子スペクトル観測について述べる予定である。

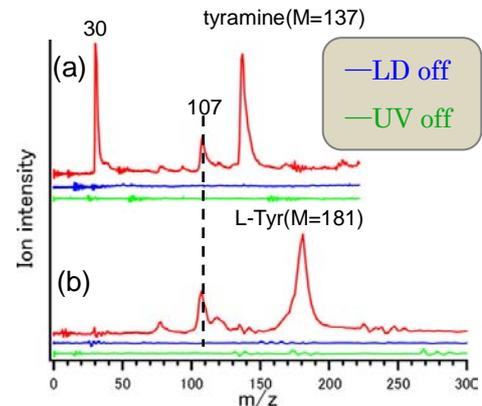


図3 (a)tyramine (b) L-Tyr LD/UV イオン化質量スペクトル

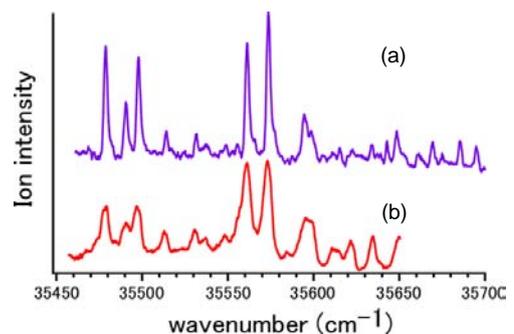


図4 (a) 加熱気化による tyramine の超音速ジェット LIF スペクトル (b) LD による tyramine の超音速ジェット R2PI スペクトル

【参考文献】 [1] 2009 分子科学討論会 2P017