

## 温度制御した水和金属イオンの光解離分光

(神戸大院理<sup>1</sup>・神戸大理<sup>2</sup>) ○中野拓海<sup>1</sup>・石川春樹<sup>1</sup>・渋川卓也<sup>2</sup>・江口徹<sup>1</sup>・富宅喜代一<sup>1</sup>

【序】金属イオンの微視的水和は基本的かつ重要な問題であり、水和構造や分子間の相互作用を調べるためにクラスターを用いたさまざまな分光研究が行われている。最近では、水和クラスターの赤外分光によって多くの系の水和構造が明らかにされているが、さらに水和構造についての理解を深めるためには温度効果を考える必要がある。温度は水和構造を議論するうえで重要な要素である。極低温ではクラスターはエネルギー的に最安定な構造をとるが、温度が上がると水和構造が異なる異性体も分布するようになり、さらに水和構造が揺らいで異性化が起こるようになる。このような微視的水和に対する温度効果を調べるためには温度制御した水和金属イオンの分光研究が必要になる。本研究では広い範囲での温度制御を行うために温度可変 22 極イオントラップ分光装置[1]を用いた水和金属イオンの温度制御を計画した。本講演では、温度制御した  $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  の光解離スペクトルの測定と回転構造の解析によるトラップ中のイオンの温度の決定について報告する。さらに、励起状態における前期解離機構について議論を行う。

【実験】本研究ではレーザー蒸発法を用いてクラスターを生成した。Ca ロッドにレーザーを照射し、生成された  $\text{Ca}^+$  に  $\text{H}_2\text{O}$  を含んだ He バッファーガスを噴出することで  $\text{Ca}^+\text{-(H}_2\text{O)}_n$  を生成した。このクラスターの中から四重極質量フィルターを用いて  $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  のみを質量選別して 22 極イオントラップに導入した。イオントラップは冷凍機とヒーターを併用することで、20–350 K の範囲で温度調節できるようになっている。このトラップ中に He ガスを流し込む。イオントラップに導入された He の温度はトラップ内壁との衝突により熱平衡になっていると考えられる。イオントラップ内に捕捉された  $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  は温度制御された He バッファーガスとの多重衝突により温度制御される。数 ms 間トラップした  $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  に可視レーザー光を照射し、解離生成物である  $\text{Ca}^+$  を質量選別して検出した。 $\text{Ca}^+$  の量をモニターしながら可視レーザー波長を掃引し光解離スペクトルを測定した。

【結果と考察】イオントラップの温度を 23 K から 200 K に設定して測定した  $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  の  ${}^2\text{B}_1\text{-}{}^2\text{A}_1$  遷移 0-0 バンドの光解離スペクトルを図 1 に示した。紙面の都合でスペクトルは省略するが、イオンの捕捉時間を 5 ms から 20 ms まで変えて測定してもスペクトルの形状が変化しないことから、我々の実験条件では 5 ms でイオンの温度が平衡に達していることが示された。図 1 中のスペクトルは全てイオンの捕捉時間を 5 ms に設定して測定を行っている。23 K のスペクトルに現れている 3 つのバンドは  $K$  回転構造によるもので、その帰属を  $(K_a', K_a'')$  で示した。 $K$  回転構造の分離の様子は以前に Duncan らのグループが報告したジェット冷却した  $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  の  ${}^2\text{B}_2\text{-}{}^2\text{A}_1$  遷移のスペクトル[2]と同様であった。23 K のスペクトルには  $K_a'' = 0, 1$  からの遷移のみが現れており、十分にイオンが冷却されていることが容易に推測される。温

度が上昇するとバンド幅の広がりや相対強度の変化が見られた。これは温度が上昇したことで高い  $K_a$  回転準位まで分布が広がっていることを意味している。また 100 K あたりから  $(K_a', K_a'') = (0, 1)$  バンドの高波数側に新たなピークが現れているが、これは分子間振動が励起した準位からのホットバンドであると帰属した。

スペクトルの変化から  $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  の温度が変化していることは明らかであるが、 $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  の温度を決定するためにスペクトルの回転シミュレーションを行った。図 2 にその結果を示した。まずレーザーの線幅のみを考慮してシミュレーションを行ったところ、図 2(c) に示したようにバンド幅の再現がうまく出来なかった。これは励起状態で  $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  が前期解離を起こしているためであると考えられる。詳細は講演で述べるが、寿命幅が回転線に依存すると仮定し、 $0.015\{J(J+1) - K_a^2\} \text{ cm}^{-1}$  の線幅を加えたところ、全ての温度で実測のスペクトルを良く再現することができた。トラップ温度が 23 K の場合にはシミュレーションから得られたイオンの温度は 30 K となった。これはトラップに印加された RF 電場による加熱などの影響であると考えられる。より高い温度ではトラップの温度と同じ温度が得られており、 $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  の温度制御に成功したことを示している。

本研究の結果、 $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  は  $2^2\text{B}_1$  状態で回転準位に依存した前期解離を起こしていることが明らかとなった。 $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  の  $2^2\text{B}_1$  状態は  $\text{Ca}^+(\text{^2P}) + \text{H}_2\text{O}$  の解離極限に相関しているが、その下に  $\text{Ca}^+(\text{^2D}) + \text{H}_2\text{O}$  に相関する 5 つの電子状態が存在する。 $2^2\text{B}_1$  状態とこれらの電子状態の間の電子軌道-分子回転の相互作用を考えると、その大きさは上で述べた回転準位依存性を与える。従って、前期解離がこれらの電子状態を経由して起っていると考えられる。このような回転準位に依存した前期解離がある場合には、回転準位分布の温度依存の結果として解離収率が温度に依存することになるため、光解離スペクトルの温度変化を議論する場合に注意が必要である。

今後、大きなサイズの水和イオンの水和構造の温度依存性を調べていく予定である。

#### 【文献】

- [1] A. Fujihara, et al., *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008), *J. Phys. Chem. A* **113**, 8169 (2009).  
 [2] C.T. Scurlock, et al., *J. Chem. Phys.* **104**, 4591 (1996).

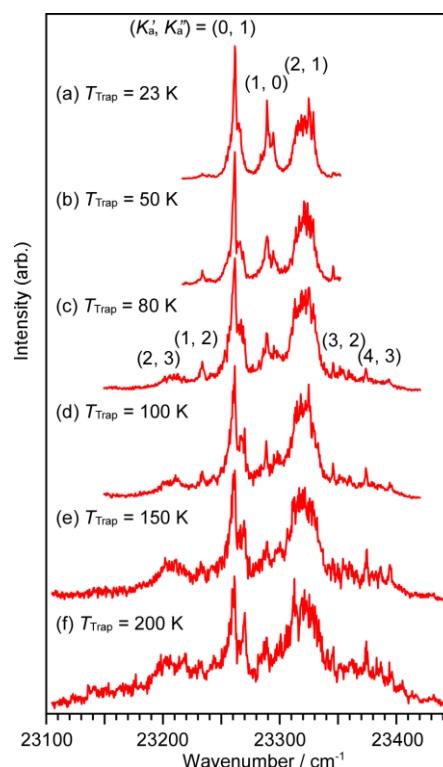


図 1. 温度制御した  $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  の光解離スペクトル。測定時のイオントラップ温度は図中に示している。

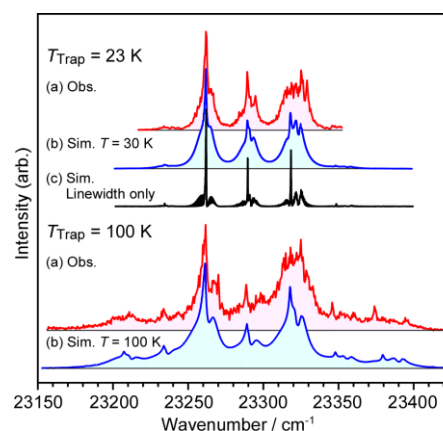


図 2.  $\text{Ca}^+\text{-H}_2\text{O}$  の光解離スペクトルのシミュレーション。