

4P015

温度とサイズを規定した水素結合クラスターイオンの光解離分光装置の製作

(大阪府立大学) ○佐藤敬, 藤原亮正, 早川滋雄

Construction of a Photodissociation Spectrometer for Mass-Selected and Temperature-Controlled Hydrogen-Bonded Cluster Ions

(Osaka Prefecture Univ.) ○Takashi Sato, Akimasa Fujihara, Shigeo Hayakawa

地球表面から蒸発した水蒸気は、大気の運動によって輸送され、雲を形成し雨を降らす。大気が完全に清浄ならば飽和水蒸気圧以上でも雲は形成されず、現在のような雨や雪による水循環は行われない。大気中での雲の形成と成長には、凝集核やイオンの存在が重要な役割を果たしていると考えられている。

雲や雨、雪を形成する氷晶核の生成を観測する研究は 1940 年代より多く行われており、1985 年に開発された Continuous Flow Diffusion Chamber (CFDC) 型が現在でも主な測定装置となっている[1]。この方法では光散乱検出を用いるため、水滴や氷晶核がマイクロメートル領域まで成長してからでないと検出できない。サイズを制御できないために測定装置や研究グループによって観測データのばらつきが非常に大きい。また、測定時間が 10 秒程度と限られており、観測できない氷晶化過程も存在している[2]。大気汚染が進行している現在、降雨や降雪、雷に関わる雲形成過程を分子レベルで解明する計測法の確立が強く望まれている。

凝集核や光化学の反応場としての微小液滴は、水素結合ネットワーク構造がサイズに大きく依存するナノメートル領域で特異的な性質を示すと考えられる。本研究では、サブナノ~マイクロメートルの微小液滴の構造と相転移、反応場特性を分子レベルで明らかにすることを目的として、温度とサイズを規定した水素結合クラスターイオンの光解離分光装置の製作を進めた。

気相イオンの温度制御は図 1 に示す温度可変イオントラップ(9-400 K)中での He 気体との多重衝突(熱平衡) [3]により行った。トラップセルは無酸素銅ブロックをマシニングセンタで削り出して製作し、22 極型 RF ロッドはワイヤー放電 3rd カットでステンレス材料のひずみを抑えながら加工した後、化学研磨により鏡面仕上げとした。継ぎ目が少ない一体型構造として(1)冷却・温度制御能力と(2)組み上げ精度、(3)耐振動性、(4) RF ポテンシャル精度を向上させ、(5)残留ガスを減少させた。温度制御はイオントラップを GM 冷凍機 (CH-204B/Sumitomo)のコールドヘッドに直結し、ヒーターと併用して行った。

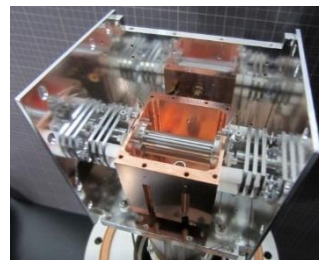


図1. 温度可変イオントラップ (9-400 K).

温度可変イオントラップを導入した光解離分光装置を図 2 に示す。気相イオンの濃度は極めて希薄($\sim 10^8$ 個/cm³)で直接吸収法は適応できないため、フラグメントイオンをカウンティングしながら、レーザー光を波長掃引してスペクトルを測定する光解離分光装置を製作した。本装置では、(1)スプレーイオン化により液滴を気相に取り出して (2)温度可変イオントラップで温度制御した後、(3)飛行時間型質量分析計に導入する。(4)反射電極入口で質量選択したイオンにレーザー光を照射してフラグメントイオンを検出する。また、イオントラップ内で質量選択した気相イオンを核とした水素結合クラスターの成長やポンプ-プローブ分光法を適応できる装置構成とした。

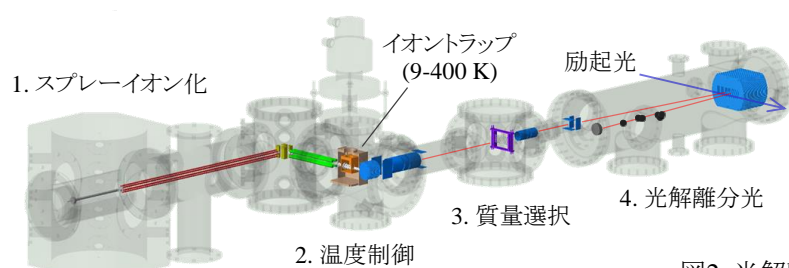


図2. 光解離分光装置.

図 3 にスプレーイオン化法で溶液から直接気相に取り出し、9 K の温度可変イオントラップで 10 ms 以上トラップして冷却した水素結合クラスターイオンの質量スペクトルを示す。 $H^+(H_2O)_{21}$ と $H^+(H_2O)_{20}(CH_3OH)$ で魔法数が観測され、超音速ジェット中での凝集により生成した場合と同様の結果が得られた[4]。300 K に温度制御したプロトン化ルミフラビン(LFH⁺, protonated 7,8,10-trimethylisoalloxazine) を 355 nm で励起した光解離質量スペクトル(図 4)では CH_3 脱離が観測された。発表では装置の特性を報告し、温度とサイズを規定した水素結合クラスターイオンの構造と解離過程を議論する。

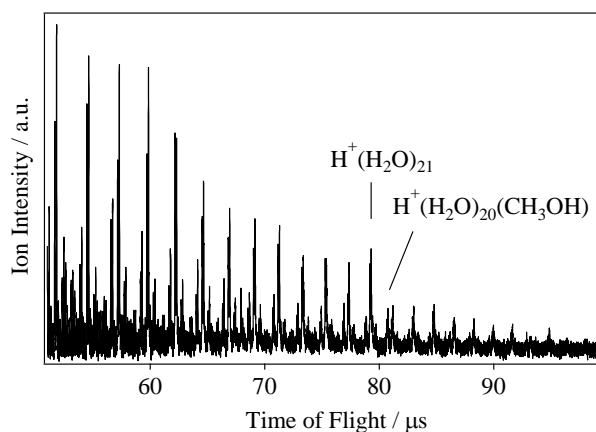


図3. 9 K に冷却した水素結合クラスターイオンの質量スペクトル.

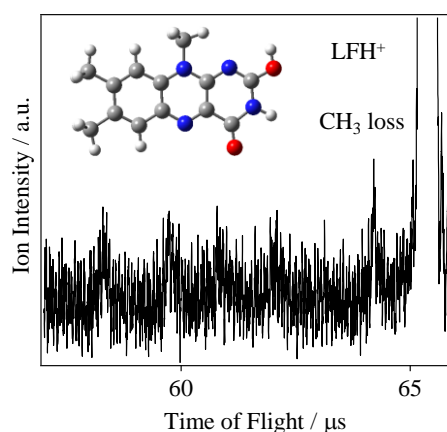


図4. 300 K に温度制御したプロトン化ルミフラビンの光解離質量スペクトル. 励起光は 355 nm.

【文献】

- [1] P. J. DeMott *et al.*, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, **92**, 1623-1635 (2011).
- [2] C. Hoose and O. Mohler, *Atoms. Chem. Phys.*, **12**, 9817-9854 (2012).
- [3] D. Gerlich, *Phys. Scripta.*, **T12**, 256-263 (1995).
- [4] X. Zhang and A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **101**, 1157-1164 (1994).