

## 冷えたクラスターイオン生成のための dual valve の開発と その赤外分光への応用

(東北大・理<sup>1</sup>, 東北大院・理<sup>2</sup>)

○菅原 夏子<sup>1</sup>, 宍戸 龍之介<sup>2</sup>, 藤井 朱鳥<sup>2</sup>

### Development of a dual valve system for cold cluster ion production and its application to infrared predissociation spectroscopy

(Faculty of Science, Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Graduate School of Science, Tohoku Univ.<sup>2</sup>)

○Natsuko Sugawara<sup>1</sup>, Ryunosuke Shishido<sup>2</sup>, Asuka Fujii<sup>2</sup>

【序】イオン分子クラスターは生成時の余剰エネルギーにより高温状態となることが多く、超音速ジェットを用いてもその十分な冷却は難しい。そこで近年、その内部エネルギーの制御のために、tagging 法<sup>[1][2]</sup>、冷却トラップ法<sup>[3][4]</sup>といった手法が利用されている。しかし、tagging 法では tag とする H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> や希ガス分子が対象クラスターに影響を及ぼす可能性があり、注意を要する。また分子やクラスターによって tag のつきやすさが異なり、しばしば観測が困難になることがある。一方、冷却トラップ法は、装置が大規模かつ複雑となり、その運用を行える研究グループは限られている。

Johnson、Lineberger らは、2つの超音速ジェットバルブを用いてクラスターの生成と冷却の段階を分けることにより、冷えたイオンクラスターの生成が可能になることを示した<sup>[5][6]</sup>。上記の冷却方法と比較して、dual valve を用いた方法は、対象クラスターへの無用の振動を与えず、装置としても簡便であるといえる。

本研究では、イオンクラスター生成にチャンネルノズルを用いた dual valve システムを開発し、その性能検証のためプロトン付加メタノールクラスター5量体 H<sup>+</sup>(MeOH)<sub>5</sub> の赤外解離分光を行った。チャンネルノズルはジェット噴出口に直径 2 mm、長さ 14 mm の細穴を装着したものである。細穴内での放電/光イオン化により効率よくクラスターイオンを生成するが、生成イオンの内部温度は典型的には ~200 K と高い。これを第2のバルブのジェットで冷却することを試みた。H<sup>+</sup>(MeOH)<sub>5</sub> には、安定な異性体として linear と cyclic の2つの構造が存在し、高温(≧ ~150 K)では linear、低温(≦ ~150 K)では cyclic 構造をとることが知られている<sup>[7][8]</sup>。

dual valve で生成した H<sup>+</sup>(MeOH)<sub>5</sub> の赤外スペクトルを single valve で背圧 3 atm、90 atm のジェット中で生成した場合、そして tagging 法を用いた場合のスペクトルと比較し、dual valve の冷却効果を検討した。

【実験】図1に作製した dual valve の概略図を示した。H<sup>+</sup>(MeOH)<sub>5</sub> クラスターはメタノール試料を含む Ar キャリアガス(3 atm)にチャンネル内でパルス放電(電圧: ~400 V)を印加し、そのジェット噴出で生成する。第一のジェットに対して垂直な第二の超音速ジェット噴流(Ar ガス、背圧 8 atm)によりクラスターは更に冷却される。サイズ選別には重連型四重極質量分析器を用い、初段の質量分析器で対象のクラスターのみ

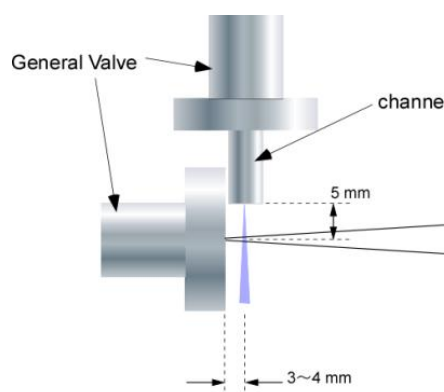


図1 作製した dual valve の概略図

を質量選別し、続く八重極イオンガイド中で赤外光(2800–3800  $\text{cm}^{-1}$ )を照射した。赤外光の波長がクラスタの振動準位に共鳴すると、振動前期解離によりクラスタが解離する。これにより生成したフラグメントイオンを二段目の質量分析器で検出し、そのフラグメントイオンの強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することにより赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】図2に4つの異なる条件において測定した  $\text{H}^+(\text{MeOH})_5$  の赤外スペクトルを示す。3100–3300  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れるブロードなバンドは水素結合 OH の伸縮振動バンドであり、3000  $\text{cm}^{-1}$  付近の数本のピークはメタノールの CH 伸縮振動のバンドである。3600–3700  $\text{cm}^{-1}$  の領域にはメタノールの自由 OH 伸縮振動が現れている。

(a)、(b)、(d)はひとつのバルブでイオン化/ジェット冷却によりクラスタを生成し、スペクトルを観測したものである。(c)は本研究で開発した dual valve による生成クラスタのスペクトルである。(a)は標準的な背圧 3 atm での結果であり、このスペクトルは高温の linear 構造でよく再現される。背圧を 90 atm に変えた場合(b)でもスペクトルの変化はほとんどなく、ひとつのバルブによるジェット冷却の限界を示している。一方、tagging 法を用いた場合(d)では、スペクトルが全く異なる。3450  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れるバンドが環形成で必要となる double acceptor サイトの存在を示すマーカーバンドであることから、クラスタが最安定の cyclic 構造をとっていることがわかる。また、(a)(b)と比較して、(d)のスペクトルでは自由 OH 振動伸縮バンドのピークの位置が 30  $\text{cm}^{-1}$  ほど低波数シフトしている。これは cyclic 構造における自由 OH の酸素原子が double acceptor であるため、single acceptor である linear 構造の自由 OH に比べて結合が弱くなるからである。

(a)、(b)、(d)のスペクトルとの比較から、dual valve による(c)のスペクトルでは cyclic と linear の2種類の構造のクラスタが混在していることが分かる。すなわち dual valve で生成したクラスタはひとつのバルブで tagging なしに生成したものより明らかに低温となっている。このことから、dual valve を用いることで比較的簡便に効率よくクラスタの冷却ができることが分かった。

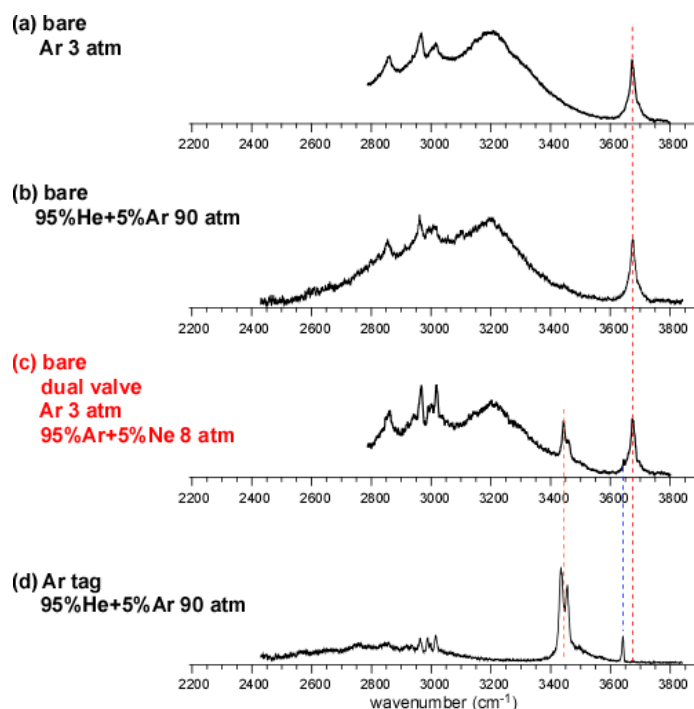


図2  $\text{H}^+(\text{MeOH})_5$  の赤外スペクトル

- [1]T. Hamashima, Y.-C. Li, M. C. H. Wu, K. Mizuse, T. Kobayashi, A. Fujii, and J.-L. Kuo, *J. Phys. Chem. A* 117, 101 (2013)
- [2]J. A. Fournier, C. J. Johnson, C. T. Wolke, G. H. Weddle, A. B. Wolk, M. A. Johnson, *Science* 344, 1009 (2014)
- [3]N. Heine, M. R. Fagiani, M. Rossi, T. Wende, G. Berden, V. Blum, and K. R. Asmis, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 8266 (2013)
- [4]N. Heine and K. R. Asmis, *Int. Rev. Phys. Chem.* 34, 1, 1–34,(2015)
- [5]W. H. Robertson, J. A. Kelley, and M. A. Johnson, *Rev. Sci. Instrum.* 71, 4431 (2000)
- [6]Y.-J. Lu, J. H. Lehman, and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* 142, 044201 (2015)
- [7]H.-C. Chang, J.-C. Jiang, S. H. Lin, Y. T. Lee, and H.-C. Chang, *J. Phys. Chem. A*, 103, 2941–2944 (1999)
- [8]島森、藤井、本討論会 1A18