

## 2P001 レーザーアブレーション/超音速分子線を用いた包接化合物のレーザー分光

(広島大・院理) ○江幡孝之, 森島史哉, 井口佳哉

Laser spectroscopic study of gas phase inclusion complexes by laser ablation /supersonic beam method

(Hiroshima University) ○Takayuki Ebata, Fumiya Morishima, Yoshiya Inokuchi

【序】現在, アミノ酸やペプチドなどの生体関連分子を中心にした不揮発性分子の気相条件下でのレーザー分光が盛んに行われている。これら分子は不揮発性というだけでなく, 気化温度では同時に熱分解が起きるために試料の気化としてレーザー蒸発法(レーザーアブレーション)が用いられている。一方, 我々の研究室ではこれまでホストゲスト錯体の代表であるクラウンエーテルやカリックスアレンとそれらの包接錯体の超音速ジェット/レーザー分光実験を行ってきた。カリックスアレンについては, フェノール4分子が繋がったカリックス[4]アレン(C4A, 分子量424.5)を加熱気化して超音速ジェット/レーザー分光実験に成功している<sup>1)</sup>。しかしながら, それ以上大きなC6A(分子量636.7), C8A(分子量849)は, 加熱気化すると熱分解することが分かり, これら分子および包接錯体の研究にはレーザー蒸発法(レーザーアブレーション)が必要不可欠であることが分かった。そこで本研究では, レーザーアブレーションを用いたカリックスアレンの超音速ジェット/レーザー分光実験を目的とした実験を行った。

【実験】固体粉末試料を乳鉢で擦りつぶして微粒子にし, 同じく微粒子化したカーボンブラックと混ぜた粉末を2~3MPaの圧力で押し固め直径7mm, 厚さ5mmの円柱形ペレットを作成した。ペレットをジェネラルバルブの先端に固定し回転させながら, ナノ秒Nd<sup>3+</sup>:YAGレーザーあるいはピコ秒Nd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの基本波(1.064 μm)をf = 500 mmのレンズでペレット表面にソフトに集光し, ペレット中の試料をレーザー蒸発させた。レーザー蒸発と同期してパルスバルブからArキャリアーガス(10気圧)を真空チャンバーに噴出し, Arと試料の混合気体を断熱膨張させ, 超音速ジェットとした。超音速ジェットは3cm後方のスキマーを通して分子線とし, 更に5cm下流で波長可変紫外レーザー光を照射し, 共鳴2光子イオン化(R2PI)でS<sub>0</sub>→S<sub>1</sub>電子スペクトルを観測した。アブレーションの効率にはピコ秒Nd<sup>3+</sup>:YAGレーザーのほうがナノ秒

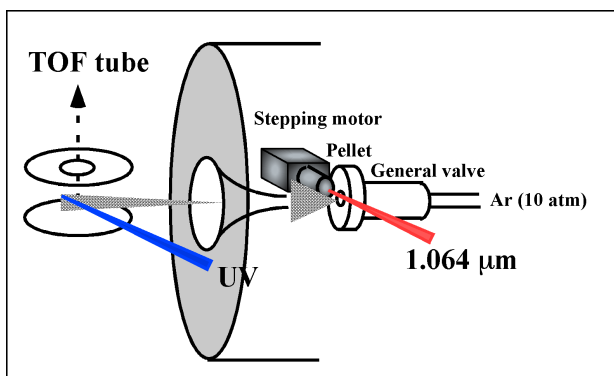


Fig. 1 Experimental setup of laser ablation/supersonic beam/laser spectroscopy

Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーよりも著しく高く通常実験では 200~300  $\mu\text{J}/\text{pulse}$  程度で十分な R2PI 信号強度を得た。

【結果】まず、*L*-tyrosine (*L*-Tyr) に対して実験を行った。図 2 にレーザー蒸発/音速ジェットで生成した *L*-Tyr の R2PI スペクトルを示す。*L*-Tyr の超音速分子線レーザー分光は、これまで加熱型ノズル<sup>2)</sup>やレーザー蒸発法<sup>3)</sup>が用いられているが、最終的に藤井らのグループ<sup>3)</sup>が 12 種類のコン

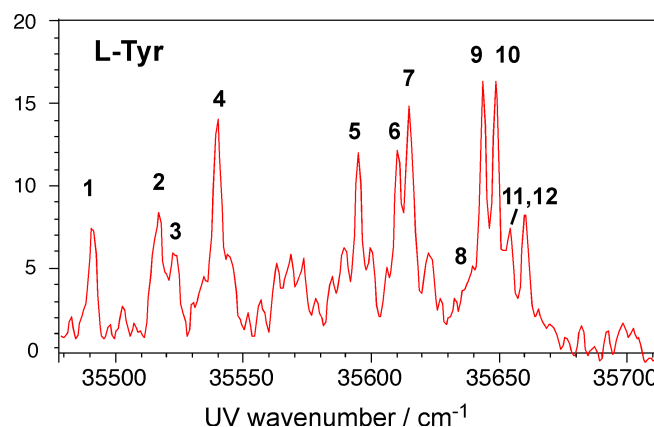


Fig. 2 R2PI spectrum of jet-cooled *L*-Tyr generated by laser ablation

ンフォーマーを見出している。彼らのスペクトルと比べ、コンフォーマー5 が強く現れて

いることと、コンフォーマー8 のバンド強度が弱い点を除けば、我々の実験も彼らとほぼ同様な電子スペクトルを得た。次に、C4A, C6A のレーザー蒸発実験を行った。C4A では、*L*-Tyr とほぼ同じ実験条件で行えたが、C6A ではアブレーションレーザーの強度を約 2 倍程度強くする必要があった。図 3 (b),(c)にレーザー蒸発した C4A, C6A の音速ジェット冷却 R2PI スペクトルを示す。比較として、図 3 (a)に加熱気化した C4A の音速ジェット冷却 R2PI スペクトルを示す。スペクトルの s/n 比は加熱気化

した場合の方が勝っているが、レーザー蒸発を用いてもほとんどの振電バンドが再現されている。一方、C6A の場合加熱気法では熱分解するので、レーザー蒸発が唯一の方法である。実際に TOF スペクトル中は、C6A の質量ピークのみ観測され解離はしていない。C6A の電子スペクトルはまだ十分に冷却されたものは観測できていないが、(0,0)バンドが、

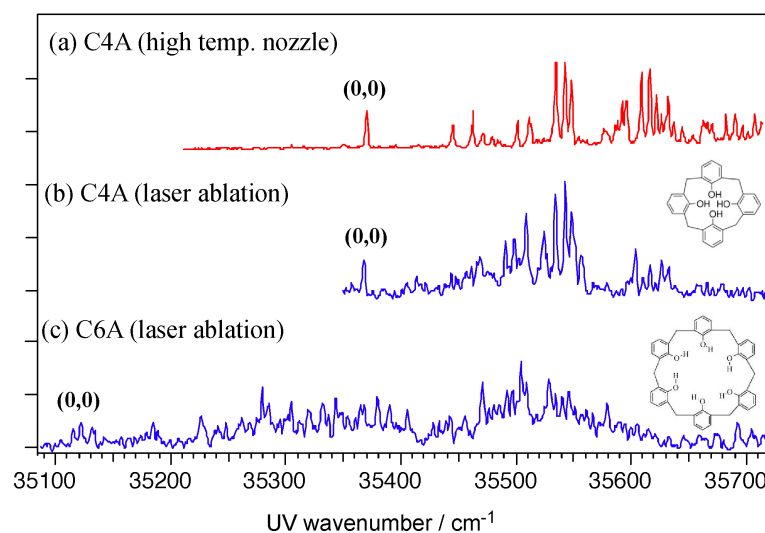


Fig. 3 R2PI spectra of jet-cooled (a)(b) C4A, and (c) C6A.

35120  $\text{cm}^{-1}$  辺りに現れており、C4A (35357  $\text{cm}^{-1}$ )より約 230  $\text{cm}^{-1}$ ほどレッドシフトしている。複数の異性体の存在の可能性も高いので、今後条件を絞ってより質の高いスペクトルの観測と包接錯体の形成を試みる。

[References] 1) T. Ebata et al. *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 141101. 2) Y. Inokuchi et al. *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 3209–3215. 3) Y. Shimozono et al. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2013,**15**, 5163.