

## レーザーアブレーション法による不揮発性分子と包接錯体の ジェット冷却レーザー分光

広大院理

○見生聖弥, 井口佳哉, 江幡孝之

### Laser spectroscopic study of jet-cooled non-volatile molecules and inclusion complex combined with laser ablation

○Seiya Kenjo, Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata

Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

**【Abstract】** Laser ablation (LA) is a method suitable for vaporizing nonvolatile molecules nondestructively. In LA, the sample is heated and evaporated faster than the decomposition after absorbing laser light. We apply resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectroscopy to the laser ablated molecule under supersonically jet-cooled condition. In the present study we chose caffeic acid and ferulic acid, and investigated their electronic spectra. By UV-UV HB experiments, we were able to find two conformers of ferulic acid. On the other hand, the UV spectrum of caffeic acid is very broad even under jet-cooled condition, which is thought to be due to the very short lifetime of the  $S_1$  state of caffeic acid.

**【序】**我々はこれまで大分子量の分子や熱分解しやすい分子の超音速ジェット生成及びレーザー分光法の開発を行ってきた。昨年はレーザー蒸発させる試料をペレット状に成型して、実験を行っていたが、今回はグラファイトディスクに試料をつける方法で実験を行い、その結果、長時間安定に多光子共鳴イオン化スペクトルを観測することができるようになった。不揮発性の試料として桂皮酸誘導体である caffeic acid と ferulic acid を用い、その電子スペクトルと電子状態について調べた。

**【方法】**固体粉末試料を乳鉢です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直径 80 mm, 厚さ 6 mm のグラファイトディスクの側面につけて実験に用いた。ディスクをジェネラルバルブの先端に固定し回転させながら、ピコ秒  $Nd^{3+}$ :YAG レーザーの基本波 (1,064 nm) を  $f = 500$  mm のレンズでディスク表面にソフトに集光し、ディスク表面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 (15 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。超音速ジェットはスキマーを通して分子線とし、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  $S_0 \rightarrow S_1$  電子スペクトルを観測した。また、

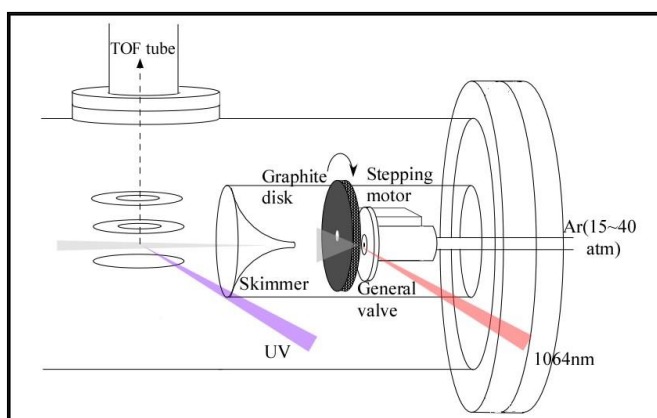


Fig.1 Experimental setup of laser ablation/supersonic beam/laser spectroscopy

ferulic acid に対しては、コンフォーマー数を決定するために UV-UV ホールバーニング (UV-UV HB) スペクトルの測定を行った。UV-UV HB ではポンプ光とプローブ光の 2 つの紫外レーザーを用いて、ポンプ光はプローブ光よりも 10  $\mu\text{s}$  ほど前に照射した。REMPI スペクトルにおいて強度の大きかったバンドの波長にプローブ光を固定し、ポンプ光を波長掃引することでスペクトルを得た。

【結果・考察】 図 2 に今回測定を行った ferulic acid と、caffeic acid の REMPI スペクトルと、以前我々の研究グループで測定された methyl ferulate の LIF スペクトルを示した。三つとも構造が近いのでほぼ同じ周波数領域に電子スペクトルが見えている。

赤で示した ferulic acid の REMPI スペクトルは比較的シャープなスペクトルが得られた。一方、青で示した caffeic acid の REMPI スペクトルは非常にブロードなスペクトルが得られたが、これは caffeic acid のとなりあう二つのヒドロキシ基の H と O が水素結合をしていて、acceptor 側の O についている H 原子が  $S_1$  励起後、解離してしまうため、caffeic acid の  $S_1$  状態の寿命が非常に短くなっていることが原因として考えられる。

また、caffeic acid の  $33000\text{ cm}^{-1}$  以上の高波数領域のバンドは、同時に測定した dimer のスペクトルと波数、形状ともに一致していたので、dimer 由来のものと考えた。図 3 に ferulic acid に対して行った UV-UV HB 実験のスペクトルを示した。(a) はプローブ光の波長を  $32097\text{ cm}^{-1}$  に合わせて測定したスペクトルで、(b) は  $31786\text{ cm}^{-1}$  に合わせて測定したものである。図に示しているように 2 つのコンフォーマーを見出すことができた。発表では、ferulic acid とそのエステルである methyl ferulate のコンフォーマーの構造を、量子化学計算を用いて明らかにし、 $S_1$  状態の寿命について比較、議論する。今後は、これらの分子と水の水錯体の形成を試みる。

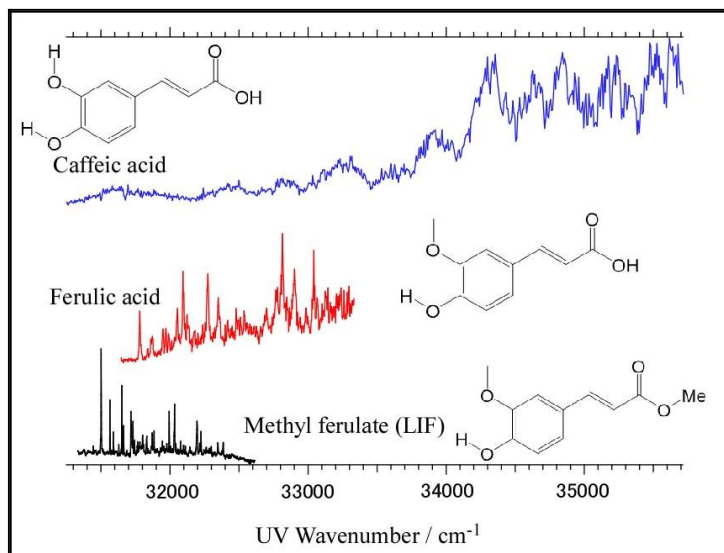


Fig. 2 R2PI spectra of jet-cooled caffeic acid, ferulic acid and methyl ferulate

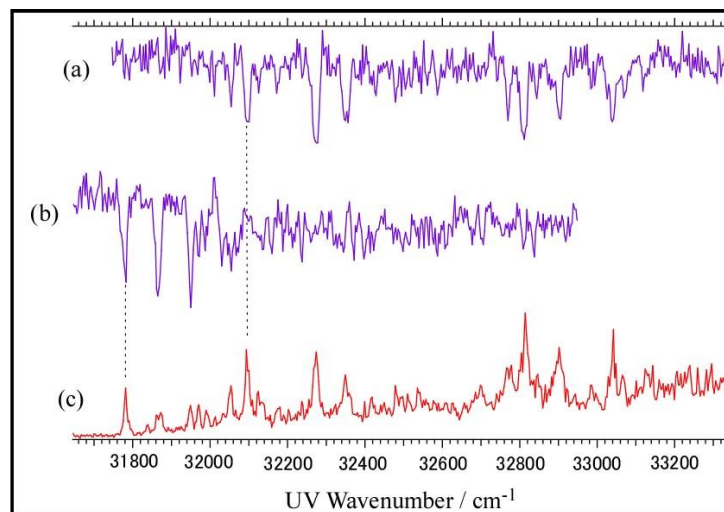


Fig. 3 UV-UV HB spectra of ferulic acid