

【序】気相中においては、多光子イオン化分光のような高感度、精密な実験法により分子の性質を調べることができる。このような気相中の手法により溶液分子の溶液中構造、反応性などを調べることを目的として、微量の溶液分子を気相中に単離する装置を開発した。

【実験装置】実験装置の概略図を図1に示す。溶液分子の気相単離と分析は、試料の微小液滴への赤外レーザー照射により生成した気体状分子を高真空下へ導入し、多光子イオン化、質量分析することにより行った。以下に詳細を示す。

1) 試料液滴の大気中への生成

微量試料を取り扱うため、試料溶液は直径 $70\ \mu\text{m}$ の液滴として供給した。液滴はピエゾ素子駆動のノズル (Microdrop 社、MD-K-130) により大気中へと生成した。外部トリガによりピエゾ素子への電圧印可タイミングを制御し、液滴生成をパルスレーザー照射と同期した。

2) 液滴の赤外レーザー蒸発

液滴に赤外レーザー光を照射し、液滴中の分子を蒸発させた。液滴への照射レーザーとしては、Nd:YAG レーザー励起 IR-OPO (波長 $2850\ \text{nm}$ 、 $\sim 8\ \text{mJ/pulse}$) を用いた。赤外レーザー照射方向として、真空装置への気体入射方向に対して垂直、同軸の2方向を比較した。

3) 溶液分子気体の高真空下への導入

液滴レーザー照射により生成した溶液分子は、3段階の差動排気系を用いて高真空下へ導いた。真空隔壁1、2、3の口径をそれぞれ 0.5 、 0.5 、 $5\ \text{mm}$ とした場合、差動排気真空槽1、2、3の圧力はそれぞれ 8×10^{-2} 、 1.8×10^{-5} 、 $8.5 \times 10^{-7}\ \text{Torr}$ であった。

4) 溶液分子の多光子イオン化、質量分析

高真空下へ導かれた分子に紫外レーザー光 (波長 $270\ \text{nm}$ 、 $\sim 0.1\ \text{mJ/pulse}$) を照射し、多光子イオン化により生成したイオンを飛行時間型質量分析装置により分析した。

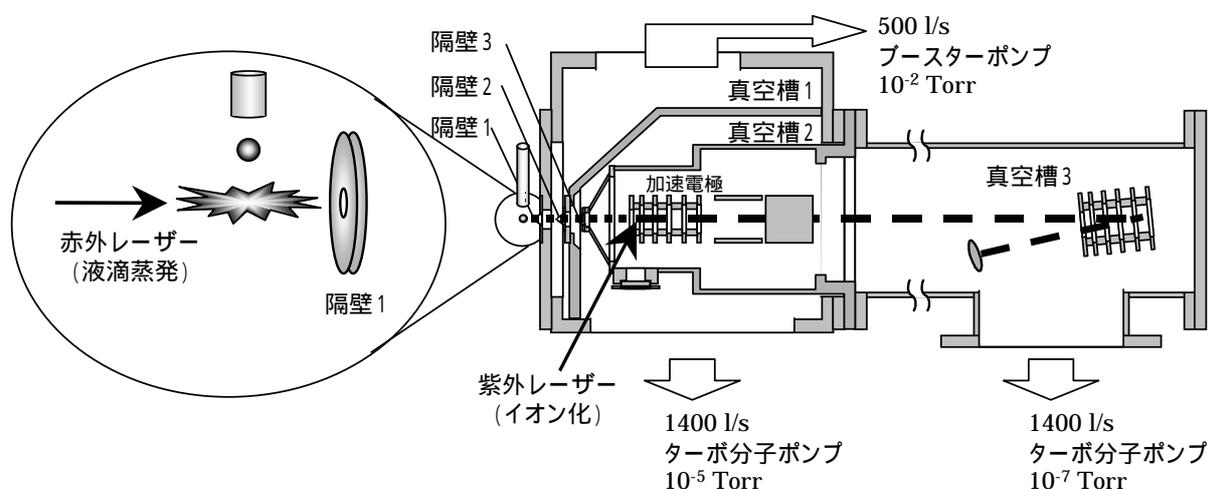


図1 液滴レーザー蒸発質量分析装置の概略図

【結果・考察】0.1M AN/エタノール溶液について得られた質量スペクトルを図2 aに示す。赤外レーザー光は気体入射方向と垂直方向から液滴に照射した。また、隔壁1、2、3の口径をそれぞれ0.1、0.3、15 mmとした。質量スペクトル中には主にアニリン分子イオン、AN⁺、が観測された。また、アニリンのフラグメントイオンも弱い強度で観測された。一方、紫外レーザー光のみを照射して得られた質量スペクトルを図2 bに示す。図2から、赤外レーザー光照射による生成イオン強度の増加を確認した。このことは、赤外レーザー照射により液滴からアニリン気体が生成し、イオン化領域へと導かれて観測されていることを示している。アニリン分子の速度分布を調べるため、赤外 - 紫外レーザー光照射の遅延時間に対するAN⁺イオン強度の依存性を調べた。その結果を図3に示す。図3においては、隔壁1、2、3の口径をそれぞれ0.2、0.3、15 mmとした。また、赤外レーザー光は気体入射方向と垂直方向から照射した。赤外レーザー照射位置から紫外レーザー照射位置までの距離から速度を求め、シフト - マックスウェル分布により解析した。(図3実線)その結果、アニリン分子の並進速度として19 K、シフト速度として142 m/sという値が得られた。一方、赤外レーザーを気体入射方向と同軸上に照射すると、垂直方向より照射した場合に比べてイオン強度が数倍程度増加した。これは、赤外レーザー照射方向に、その垂直方向よりも多く溶液分子が放出されていることを示している。

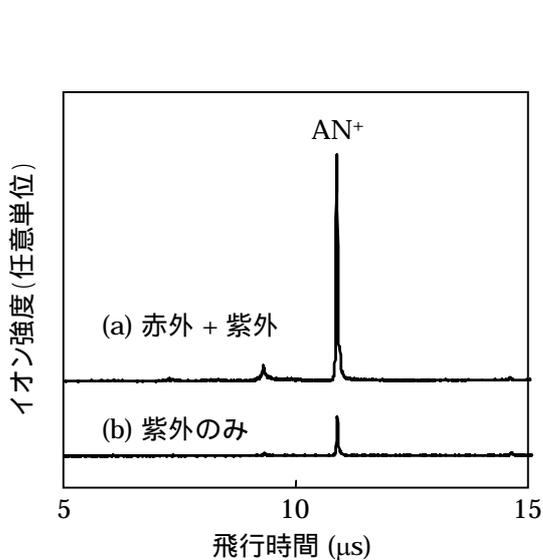


図2 0.1M AN/エタノール溶液から得られた質量スペクトル。(a)赤外 + 紫外レーザー照射、(b)紫外レーザーのみ照射

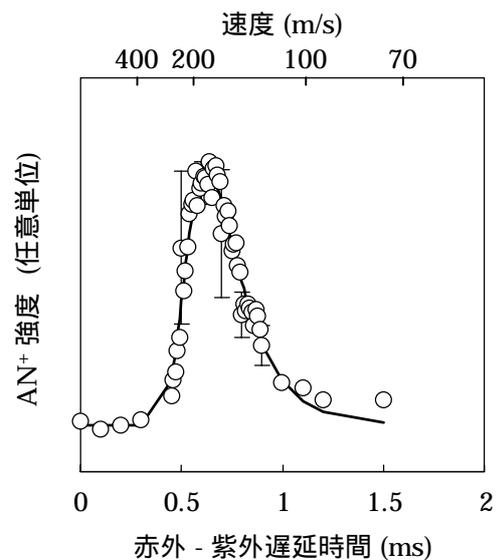


図3 赤外 - 紫外レーザー光照射の遅延時間に対するAN⁺イオン強度の依存性