

1P031 赤外レーザー照射による液体分子線からのクラスターイオン生成機構

(コンボン研・豊田工大) ○外山南美樹・河野淳也・真船文隆*・近藤保

【序】真空中に導入した連続液体流（液体分子線）に対して溶媒の振動励起に共鳴した赤外レーザーを照射すると、溶液からクラスターおよびクラスターイオンが放出される。特に照射する赤外レーザーのパルスエネルギーが十分に大きい場合は、水溶液から溶質分子のプロトン化及び脱プロトン化クラスターイオンが生成する。これらは溶質分子の会合体や多くの溶媒水分子を含んでおり、水溶液内の構造を保持していると考えられるが、その生成機構は未だ明らかでない。本研究では、アニリン水溶液への赤外レーザー照射により生成する中性クラスターとプロトン化クラスターイオンの生成量の赤外波数依存性からプロトン化の機構について議論する。

【実験】アニリン(AN)水溶液（100 mM）を直径約 20 μm の白金アパーチャーから流量 0.2 ml/s で噴出させ、液体分子線として真空中 ($<10^{-4}$ Torr) に導入した。赤外レーザー（2600 ~ 3400 nm）を照射して液体分子線から生じるイオンを、赤外レーザーと同期したパルス電場により加速して飛行時間型質量分析法で分離、検出した。また、赤外レーザー照射後 0.1 μs 後に紫外レーザーを照射して中性分子をイオン化し、紫外レーザーと同期したパルス電場で加速して質量スペクトルを観測した。

【結果】アニリン水溶液の液体分子線に 2850 nm, 8 mJ/pulse の赤外レーザーを照射して放出される正イオンの質量スペクトルを図 1 に示す。プロトン化アニリンの水和クラスター ($\text{H}^+\text{AN}(\text{H}_2\text{O})_n$) が観測された。一方、2850 nm, 1 mJ/pulse の赤外レーザー照射 0.1 μs 後に 270 nm の紫外レーザーを照射した場合に観測される質量スペクトルを図 2 に示す。1

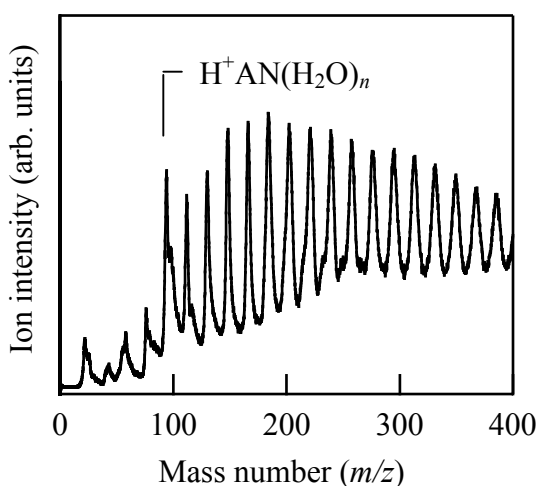


図1 赤外レーザー(2850 nm, 8 mJ/pulse)のみを照射して得られた質量スペクトル。

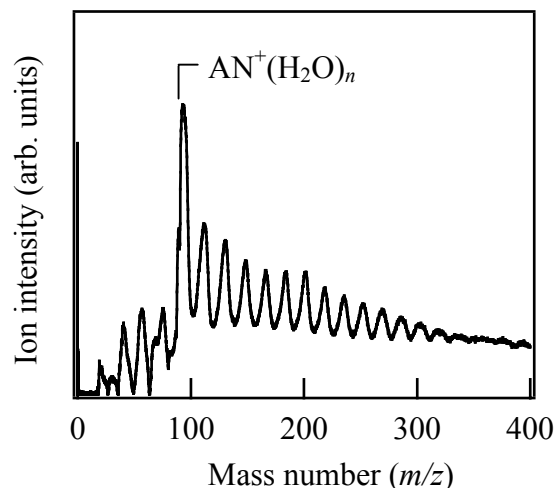


図2 赤外レーザー(2850 nm, 1 mJ/pulse)照射 0.1 μs 後に紫外レーザー(270 nm, 100 $\mu\text{J/pulse}$)を照射して得られた質量スペクトル。

* 現所属 東京大学大学院総合文化研究科

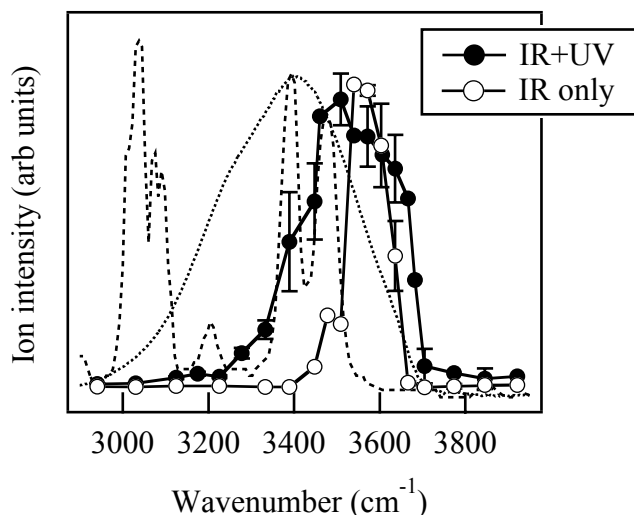


図3 H⁺AN(H₂O)_n (○) および AN⁺(H₂O)_n (●) の赤外レーザー波数依存性。水 (点線) およびアニリン (波線) の赤外吸収スペクトル。

2に減少し、約 50 cm⁻¹ 高エネルギー側にシフトしている。AN⁺(H₂O)_n において、赤外レーザー強度が 1 mJ/pulse と 8 mJ/pulse でイオン強度の波数依存性は変わらなかった。

【考察】 アニリン水溶液の液体分子線へ 1 mJ/pulse の赤外レーザーを照射すると、溶液表面からアニリン水和クラスター、AN(H₂O)_n が放出される。この中性クラスターは紫外レーザーによってイオン化することで AN⁺(H₂O)_n として観測される。赤外レーザー強度を増加させると、中性クラスターと同時に H⁺AN(H₂O)_n が放出される。このプロトン化クラスターイオンの生成においては、赤外レーザー照射により I) アニリンのプロトン化、および II) アブレーションによる溶液からの脱離、の二つの過程が起こると考えられる。中性クラスターの生成には II) の過程のみが起こる。AN(H₂O)_n 及び H⁺AN(H₂O)_n の生成量の極大値が水の吸収帯に重なること、およびこの波数領域においてアニリンの吸収はほとんどないことから、この二つの過程はいずれも水の励起に起因することが分かる。両者のスペクトルの極大値 (ν_{ablation} , $\nu_{\text{protonation}}$) が水のスペクトルの極大値 (ν_{OH}) に対して高エネルギー側にシフトし、線幅が減少していることはこれらの過程にエネルギーのしきい値があるためと考えられる(スキーム)。同じ赤外レーザー強度において H⁺AN(H₂O)_n のスペクトルが AN⁺(H₂O)_n のスペクトルに比べて線幅の減少および極大位置のシフトを示すことから、プロトン化の過程がアブレーションに比べて高いしきい値を持つことが分かった。

mJ/pulse の赤外レーザーだけを照射した場合にはイオン種の強度は観測限界以下であった。したがって、赤外レーザー照射によってアニリンの中性クラスターが真空中に放出され、さらに紫外レーザーによってイオン化された結果、水和クラスターイオン (AN⁺(H₂O)_n) が生成したと考えられる。

図3に H⁺AN(H₂O)_n および AN⁺(H₂O)_n のイオン強度の赤外レーザー波数依存性を示す。いずれも、水の OH 振動伸縮吸収帯に極大をもつ。両者を比較すると、H⁺AN(H₂O)_n のスペクトルは、AN⁺(H₂O)_n の場合に比べて線幅が 1 /

スキーム

