

【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、液滴を高真空下に導き、レーザー蒸発により微量の溶液分子を気相中に単離する方法を開発した。

【実験装置】実験装置の概略図を図1に示す。ピエゾ素子駆動のノズル (Microdrop 社、MD-K-130) を用いて、直径  $70\ \mu\text{m}$  の試料液滴を大気中に生成した。生成した液滴を、3段階の差動排気系を用いて高真空下に導いた。真空隔壁の口径を大気圧側から順に 0.3、0.5、0.5 mm とした場合、差動排気真空槽 1、2、3 の圧力はそれぞれ  $4.5 \times 10^{-2}$ 、 $1.4 \times 10^{-3}$ 、 $6.4 \times 10^{-6}$  Torr であった。真空槽 3 に、飛行時間型質量分析装置を設置した。その加速領域に導いた液滴に、紫外レーザー光 (波長 270 nm、 $180\ \mu\text{J}/\text{pulse}$ ) を照射し、多光子イオン化により溶液中の分子をイオン化した。この時、試料として 0.1M の NaI 水溶液を用い、溶液中の I<sup>-</sup> イオンを多光子励起した。液滴から気相中に放出されたイオンは、パルス電場により加速し、飛行時間型質量分析装置により分析した。

一方、高真空下の液滴の挙動を調べるため、可視レーザー (532 nm) を液滴に照射し、散乱光を CCD カメラにより観察した。(図2) 液滴生成と可視レーザー照射との遅延時間を変化させながら画像を観測することにより、液滴の速度を測定した。

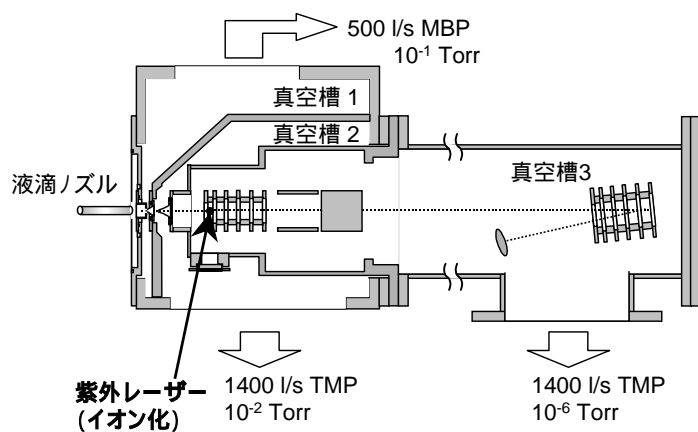


図1 高真空液滴レーザー蒸発質量分析装置の概略図

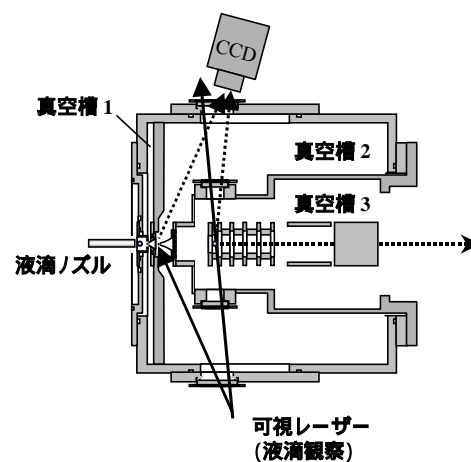


図2 真空槽内の液滴観察方法 (平面図)

【結果】飛行時間型質量分析計の加速領域内の液滴に可視レーザー光を照射し、散乱光を観察した結果を図3に示す。図3 a は、液滴生成からレーザー照射までの遅延時間を 2.44 ms にしたときの画像であり、図3 b、c はそれぞれ、それから 30、60  $\mu\text{s}$  経過した後の画像である。図3の測定から得られた液滴の速度は  $43.5 \pm 1.0\ \text{m/s}$  であった。

0.1M の NaI 水溶液液滴に紫外レーザーを照射することにより得られた質量スペクトルを図4に示す。得られたイオン種は、ナトリウムイオンの水和クラスター、 $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 、であ

った。全イオン強度の紫外レーザー強度依存性を図5に示す。図5から、イオン生成には  $180 \mu\text{J}/\text{pulse}$  程度以上のしきいレーザー強度が必要であることがわかる。

【考察】ノズルから生成した液滴の大気中の速度は、 $1.57 \text{ ms}^{-1}$ であった。真空槽3内の速度は  $43.5 \text{ ms}^{-1}$ であり、液滴が加速されていることがわかる。この加速は、大気が真空槽に流れ込む際の、大気と液滴の粘性抵抗力に由来すると考えられる。入射口 ( $0.3 \text{ mm}$ ) から真空槽内に、円筒状に大気が流れると仮定すると、大気の流速は  $329 \text{ ms}^{-1}$ と計算される。この速度の流れによる粘性抵抗から、直径  $70 \mu\text{m}$ の液滴が  $43.5 \text{ ms}^{-1}$ に加速されるまでに、 $1.8 \text{ mm}$ の距離を進むものと計算される。ここで、液滴が真空槽1内を進む距離は約  $0.5 \text{ mm}$ である。ここから、液滴の加速は、真空槽への入射前、真空槽1、および真空槽2において起きていることがわかった。

一方、 $0.1\text{M}$ のNaI水溶液に紫外レーザーを照射することにより、水和クラスターイオンが観測された。得られた結果は、真空中の連続液体流（液体分子線）を用いて得られたものと同様であった[1]。イオン化は、溶液中のIイオンを多光子励起することにより進行していると考えられる。



一方、図5から、イオン生成には一定以上のレーザー強度が必要であることがわかった。この結果も、液体分子線において得られた結果と同様であった[2]。以上の結果から、高真空に導かれた液滴は、凍結することなく、液体状態を保っていることが推察された。

[1] H. Matsumura, F. Mafuné, T. Kondow, J. Phys. Chem. 99, 5861 (1995).

[2] J. Kohno, F. Mafuné, T. Kondow, J. Phys. Chem. A 104, 243 (2000).

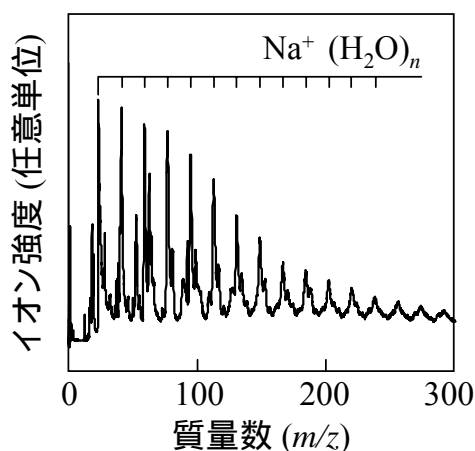


図4  $0.1\text{M}$ のNaI水溶液液滴に紫外レーザーを照射することにより得られた質量スペクトル

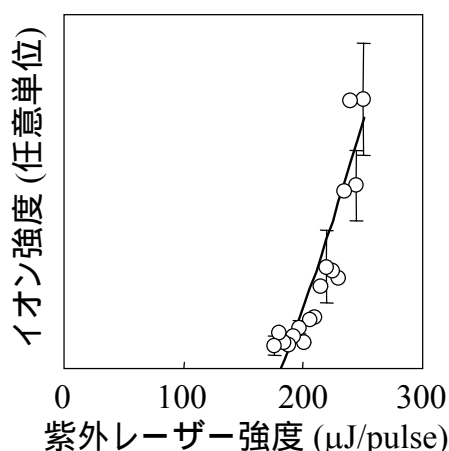


図5  $0.1\text{M}$ のNaI水溶液液滴より得られたイオン強度の紫外レーザー強度依存性

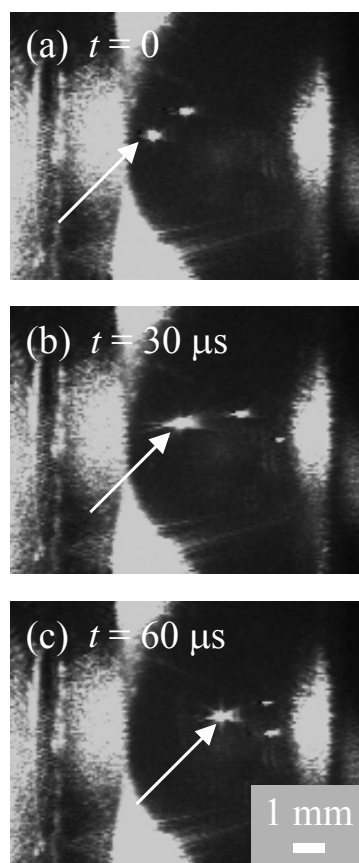


図3 可視レーザー照射による液滴観察結果（真空槽3）