

3P039 真空紫外光イオン化レーザー多重共鳴分光法の開発

(東北大院理) ○森麻由美、松田欣之、蜂谷正樹、三上直彦

【序】気相に生成された分子クラスターは、分子レベルで分子間相互作用を研究できる系として、これまで、赤外光や紫外光のレーザー多重共鳴法によって広域に研究されてきた。しかしながら、従来の分光法は、蛍光やイオン信号をプローブとするため、非蛍光性、解離性の物質や多光子イオン化に対し適当な中間状態を持たない分子クラスターについての適用が困難であった。

非線形周波数混合に基づく真空紫外レーザー発生メカニズムは、1970年代に主に研究され、近年、真空紫外レーザーは、中性クラスターの変化(解離、構造変化)なしにソフトにイオン化できるイオン化光源として、クラスター(炭素、メタノール、エタノール、酸化金属)^[1]の質量分析に適用されはじめている。

本研究では、通常、原子、分子クラスターのイオン化エネルギーが真空紫外領域であることから、一光子で中性のクラスターを解離なしにイオン化できる真空紫外光に注目し、真空紫外光イオン化質量選別に基いた、赤外光(または紫外光)と真空紫外光の多重共鳴による分光法を提案する。

【実験】本研究で提案する分光法の特徴は、真空紫外光を用いてクラスターをイオン化し、イオン信号をプローブすることにある。波長可変の赤外または紫外レーザーを入射し、共鳴による解離を誘起させる。この解離による分子数の減少を、真空紫外光イオン化によるイオン強度の減少として観測する。レーザーの入射時間を変えることにより、中性のクラスターおよびクラスターカチオンの分光の両方が可能である。

真空紫外光(118 nm)は、Nd:YAGレーザーの第三高調波(355 nm)を希ガスセル(Xe:Ar=1:10)に入射し、三倍波発生することより発生した。クラスターのイオン信号の観測には、TOF型質量分析計を用いた。

【結果】図1(a)に、118 nm光イオン化によるアンモニア(NH₃)クラスターの質量スペクトルを示す。プロトン付加した(NH₃)_nH⁺とプロトン付加していない(NH₃)_n⁺クラスターのピークが、同時に観測される。プロトン付加していない(NH₃)_n⁺クラスターは、イオン状態において不安定である

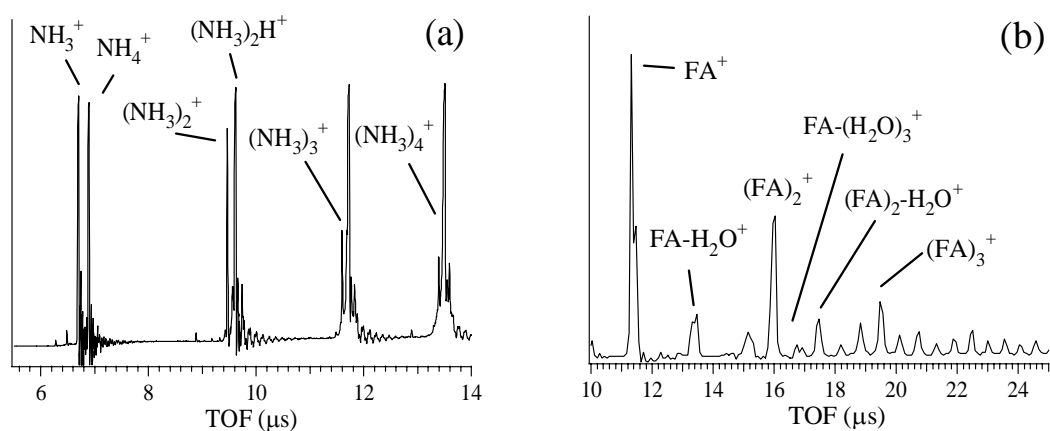


図1 118 nm光イオン化で観測された(a)アンモニア、(b)Formaimde(FA)_m-(H₂O)_nクラスターの質量スペクトル

ことと、真空紫外一光子イオン化における余剰エネルギーの小さいことを考慮すると、観測された $(\text{NH}_3)_n$ クラスターのイオン化過程では、クラスターの解離が起こっていないと考えられる^[2]。図 1(b)にホルムアミド(FA)–水クラスターの質量スペクトルを示す。一連の $(\text{FA})_n$ クラスターに加え、多数の水の付加したクラスターが観測される。 $(\text{NH}_3)_n$ クラスター同様に、真空紫外光イオン化における余剰エネルギーの小さいことから、広域な解離が起こっていないと予想される。このように、真空紫外光イオン化によるクラスターのイオン信号をプローブすることにより、中性のクラスター、クラスターカチオンについて、質量選別された振動、電子スペクトルの観測が可能であると考えられる。

次に、真空紫外レーザーの多重共鳴分光の開発の初段階として行った紫外・真空紫外光多重共鳴法の結果を示す。図 2(a)に、メチルシクロヘキサンの 118 nm 光イオン化により測定された質量スペクトルを示す。118 nm 光イオン化では、メチルシクロヘキサンのピークのみが観測され、イオン化過程で解離が起きていないことがわかる。

図 2(b)に、メチルシクロヘキサンの $3s \leftarrow \sigma$ 遷移^[3]に二光子共鳴する紫外光

(356.633 nm)を、118 nmレーザーより~50 ns前に入射して観測した質量スペクトルを示す。紫外光二光子共鳴による解離生成物が観測され、118 nm光イオン化のピークの強度が減少する。すなわち、先に入射した紫外光で解離が起こり、118 nmレーザーでプローブしているメチルシクロヘキサンの電子基底状態の分子数が、減少している。この結果から、気体を媒体として発生した真空紫外光と、紫外光のレーザー多重共鳴分光法が可能であることがわかる。

現在、真空紫外光を用いて、他のクラスターの質量スペクトルの測定を行うとともに、赤外光と真空紫外光の多重共鳴分光の開発を行っている。

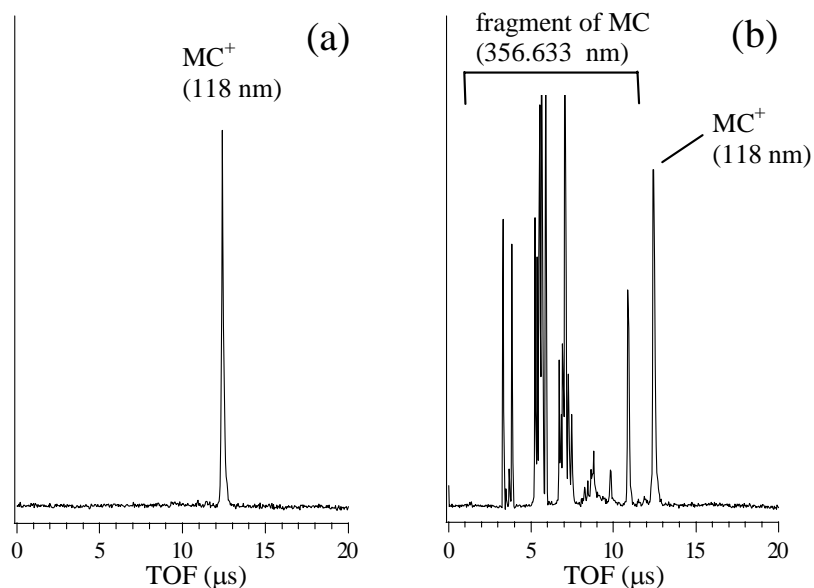


図2 (a)118 nm光イオン化で観測されたメチルシクロヘキサン(MC)の質量スペクトル (b)118 nm光イオン化と二光子共鳴イオン化/解離による質量スペクトル

- [1] (a) K. Kaizu, M. Kohno, S. Suzuki, H. Shiromaru, T. Moriwaki, and Y. Achiba, *J. Chem. Phys.* 106, 9954 (1997). (b) T. Wakabayashi, T. Momose, and T. Shida, *J. Chem. Phys.* 111, 6260 (1999). (c) Y. J. Shi, S. Consta, A. K. Das, B. Mallik, D. Lacey, and R. H. Lipson, *J. Chem. Phys.* 116, 6990 (2002). (d) Y. Matsuda, D. N. Shin, and E. R. Bernstein: *J. Chem. Phys.* 120, 4142 (2004).
- [2] H. Shinohara, N. Nishi, and N. Washida, *J. Chem. Phys.* 83, 1939 (1985).
- [3] D. R. Nesselrodt, A. R. Potts, and T. Baer, *Anal. Chem.* 67, 4322 (1995).