

1B12 真空紫外光イオン化検出赤外解離分光法の開発による

アンモニアクラスターカチオンの振動分光

(東北大院理) ○松田欣之、蜂谷正樹、森麻由美、藤井朱鳥、三上直彦

【序】真空紫外一光子イオン化検出に基づく二種の新しい質量選別赤外解離分光法を開発した。^[1] 通常、分子や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、真空紫外一光子で、分子やクラスターを解離させずにソフトにイオン化できる。そのため、真空紫外一光子イオン化によるイオン信号をモニターする本分光法は、これまで振動スペクトルの観測が困難であった非蛍光性や解離性の中性クラスターおよび、放電や多光子イオン化では生成されないクラスターカチオンの質量選別赤外スペクトルの観測を可能にする。

本研究では、真空紫外光イオン化検出赤外解離分光法を用いて、中紫外光領域に適当な発色団を持たないアンモニア二、三量体クラスターの赤外スペクトルの観測に成功し、本分光法を確立および実証した。また、真空紫外光を用いたソフトなイオン化に基づく同分光法により、プロトン付加していないアンモニアクラスター正イオンの質量選別赤外スペクトルの観測にはじめて成功した。観測した赤外スペクトルの帰属および *ab-initio* 計算による基準振動計算により、アンモニアクラスター正イオンの構造および形成される分子間相互作用について議論する。

【実験】図 1(a)に、真空紫外光イオン化検出赤外解離分光法の励起スキームを示す。この分光法では、真空紫外光(VUV)を対照とするクラスターのイオン化エネルギー(IE)付近に波長を固定し、クラスターを VUV 一光子イオン化する。クラスターイオンを質量選別し、イオン信号強度をプローブする。VUV より先に入射された波長可変赤外レーザー(IR)により、超音速ジェット中に生成された分子およびクラスターを振動励起し、解離を誘起することによる分子数の減少を、質量選別されたイオン信号強度の減少としてモニターする。IR を波長帰引することで、この減少量をイオン信号の赤外 dip スペクトルとして観測することができる。この分光法を VUV-ID-IRPDS (VUV-ionization-detected IR predissociation spectroscopy)と名づけた。

図 1(b)に示すように IR の入射を VUV より遅延させることで、上記の分光法と同様な原理により、VUV 一光子イオン化で生成されたクラスター正イオンの赤外 dip スペクトルの観測が可能となる。この分光法を IRPDS-VUV-PI (IR-predissociation spectroscopy of VUV-pumped ion)と名づけた。

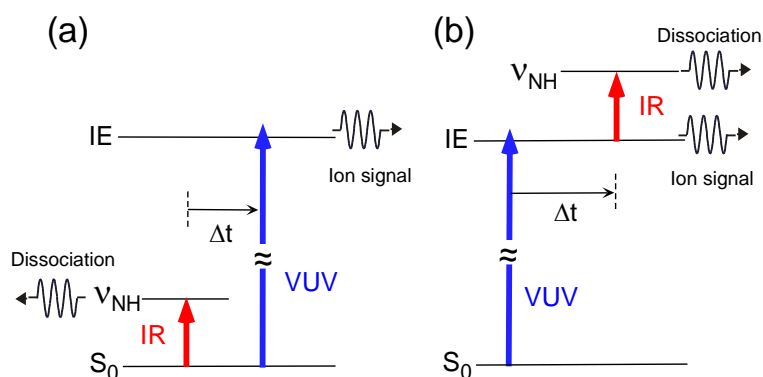


図 1 (a)VUV-ID-IRPDS と (b)IRPDS-VUV-PI の励起スキーム^[1]

VUV(@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2に、VUV-ID-IRPDSにより、 $(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $(\text{NH}_3)_3^+$ の質量チャンネルについて測定した赤外スペクトルを示す。従来の分光法では観測できない中性のアンモニアクラスターの質量選別赤外スペクトルの観測に成功し、VUV-ID-IRPDSの分光原理を実証した。現在、118 nm光イオン化におけるクラスターの解離を防ぐため、真空紫外光の波長をイオン化しきい値付近に近づける努力を続けている。

図3(a)に、 $(\text{NH}_3)_4^+$ の赤外スペクトルを示す。約2800と3000 cm^{-1} にピークをもつブロードな水素結合したNH伸縮振動のバンドと約3350 cm^{-1} に水素結合していないNH伸縮振動のバンドが観測された。図3(b)、(c)にMP2/6-31G**レベルのab-initio計算で得られた $(\text{NH}_3)_4^+$ の最適化構造(Structures 1,2)および最適化構造について得られた基準振動計算の結果を示す。図に示されるように、MP2/6-31G**とB3LYP/aug-cc-pVDZレベルの計算では、構造異性体間のエネルギー差が異なる。このように、計算で求められた生成エネルギーのみでは、生成されるクラスターの構造について議論するのは困難である。Structure 2について得られた図3(c)の振動シミュレーションの結果は、実測の2800、3000 cm^{-1} のバンドをよく再現する。よって、 $(\text{NH}_3)_4^+$ は、Structure 2のような構造であると決定した。

講演では、 $(\text{NH}_3)_2^+$ と $(\text{NH}_3)_3^+$ の構造についても同様に、赤外スペクトル、量子化学計算の結果とともに議論する。

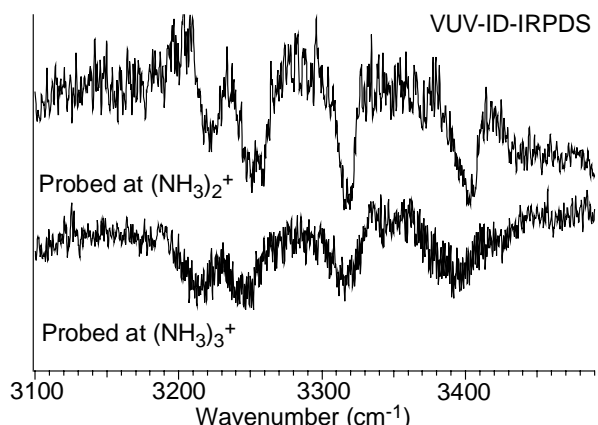


図2 VUV-ID-IRPDSにより、 $(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $(\text{NH}_3)_3^+$ の質量チャンネルについて測定された赤外スペクトル

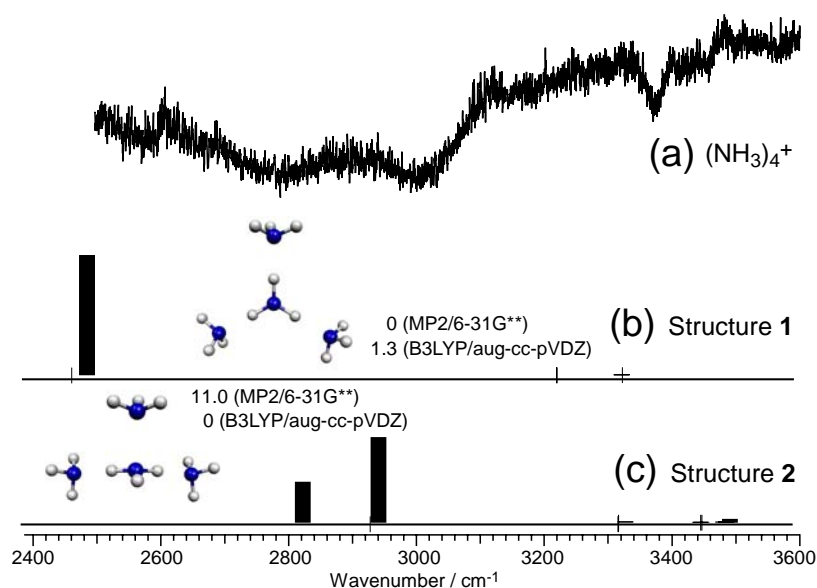


図3 (a)IRPDS-VUV-PIにより観測された $(\text{NH}_3)_4^+$ の赤外スペクトルおよび、(b)、(c)MP2/6-31G**レベルのab-initio計算による最適化構造と基準振動計算によるスペクトル