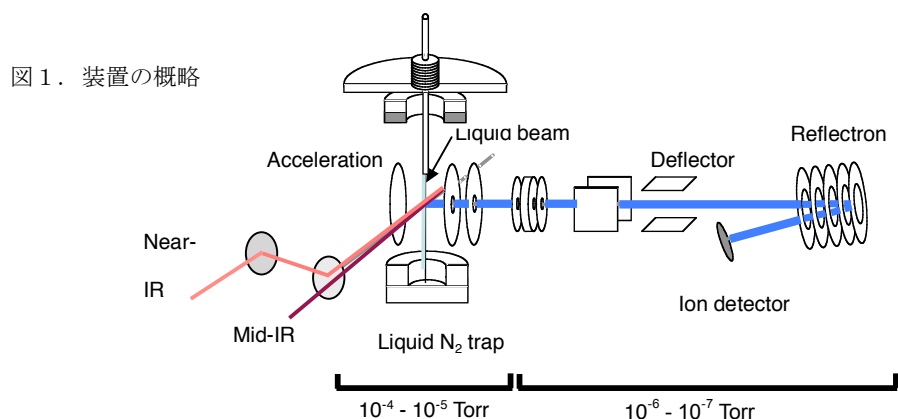


## 2B14 中赤外+近赤外レーザー照射による水液体分子線からのイオン放出

(コンボン研・豊田工大) ○外山南美樹・河野淳也・近藤保

【序】液体分子線（真空中の連続液体流）にレーザーを照射し、気相中に生成する中性あるいはイオン種を検出同定することにより、特定の構造を持つ液体の部分構造を検出することが出来る。我々は、水液体分子線に、水のOH振動励起に共鳴した中赤外レーザーを照射し、気相中に放出される  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  および  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  を観測することにより、OH振動の非調和性が小さな水和構造を選択的に検出することに成功した[1]。具体的には、(1)高振動励起状態を経由してイオン対、 $(\text{H}^+\cdots\text{OH}^-)$ 、が生成し（分子間プロトン移動）、(2)レーザー励起によって生成した局所的高熱領域中でのイオン解離、によってこれらのクラスターイオンが気相中に放出されると考えられる。本研究では、水液体分子線に、水のOH振動の基本音( $\nu_{\text{OH}}=1$ )に共鳴する中赤外レーザーと4倍音( $\nu_{\text{OH}}=4$ )に共鳴する近赤外レーザーを照射し、放出された  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  を観測することにより、イオン放出機構を調べた。すなわち、中赤外レーザー照射による局所的高熱領域生成と、近赤外レーザー照射によるイオン対の生成とを区別することにより放出機構をより明確にすることができる。

【実験】実験装置の概要を図1に示す。純水を、ヘリウムガス置換して減圧下で脱ガスした



後、直径約  $20 \mu\text{m}$  のアパーチャーから流量  $0.2 \text{ ml/min}$  で噴出させ、真空中 ( $<10^{-4}$  Torr) に導入した。この水液体分子線に中赤外 ( $3000\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ ) および近赤外パルスレーザー ( $13514 \text{ cm}^{-1}$ ) を照射後、この水液体分子線から放出されるイオンをパルス電場で引き出し、飛行時間型質量分析法で検出・同定した。

【結果】水液体分子線に中赤外レーザー ( $3509 \text{ cm}^{-1}$ ) 照射し、 $20 \text{ ns}$  後に近赤外レーザー ( $13514 \text{ cm}^{-1}$ ) を照射した。その時放出される負イオンの質量スペクトルを図2(a)に示す。図2(b)および(c)は、それぞれ中赤外レーザーのみまたは近赤外レーザーのみを照射した場合に観測される負イオンの質量スペクトルである。図2(a)および(b)中一連のピーク ( $m/z = 17+18n$  ( $n = 0\text{--}26$ )) は水酸化物イオン水和クラスター、 $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ 、と帰属される。また、近赤外レーザーのみを照射した場合にはOHに相当する幅の広いピークのみが観測された。

中赤外レーザー (3509  $\text{cm}^{-1}$ ) を照射し、一定時間を置いて (遅延時間) 近赤外レーザー (13514  $\text{cm}^{-1}$ , 2 mJ/pulse) を照射した。図 3 は、放出イオン ( $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ ) の全イオン強度が遅延時間に対してどのように変化するかを示す。中赤外レーザー強度が 12 mJ/pulse の場合には (●)、遅延時間が 20 ns で全イオン強度が最大になり、6 mJ/pulse では (○) 50 ns 付近に最大値が移動する。近赤外レーザーを中赤外レーザーより先に照射した場合は、イオンは観測されない。

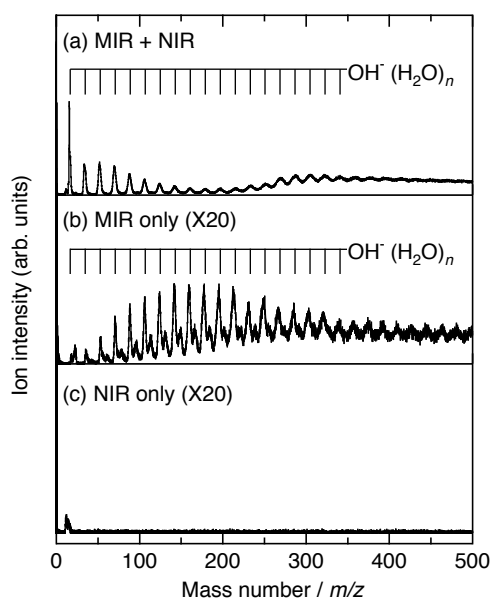


図 2. 水の液体分子線に (a) 中赤外レーザー (3509  $\text{cm}^{-1}$ ) 照射 20 ns 後に近赤外レーザー (13514  $\text{cm}^{-1}$ ) を照射して得られた負イオンの質量スペクトル。 (b) 中赤外レーザーのみ、 (c) 近赤外レーザーのみを照射した場合に観測される負イオンの質量スペクトル

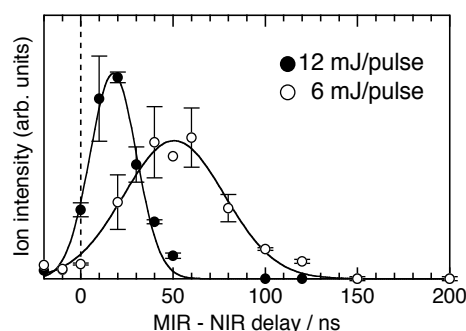
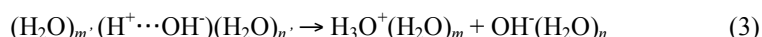
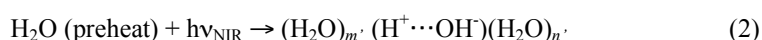


図 3. 中赤外レーザー (3509  $\text{cm}^{-1}$ , 6 または 12 mJ/pulse) と近赤外レーザー (13514  $\text{cm}^{-1}$ , 2 mJ/pulse) を照射して得られた  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  の全イオン強度の、中赤外レーザー照射から近赤外レーザー照射までの遅延時間依存性。

【考察】水液体分子線中の水分子の OH 振動励起による水和クラスターイオンは、以下の過程で放出されると考えられる。



中赤外光子の吸収および 1 ps 以内の振動励起緩和により励起水分子の周りが局所的高温領域となる (式 1)。高温領域の体積は徐々に増加し、数十 ns 後には気相中に飛散する。水液体分子線が水素結合状態を保っているうちに近赤外レーザーを照射すると、高振動励起状態 ( $\nu_{\text{OH}}=4$ ) を経てイオン対 ( $\text{H}^+ \cdots \text{OH}$ ) が生成し (式 2)、隣り合う水分子間の水素結合ネットワークを経由したプロトン移動反応によって  $\text{H}_3\text{O}^+$  と  $\text{OH}$  に分かれる (式 3)。

観測されたイオン強度の遅延時間依存性 (図 3 参照) は、局所高温領域の増加がプロトン移動 (式 3) による生成イオンの生き残り確率を高めていると解釈できる。これは熱励起による水素結合ネットワークの分断が、イオン対の再結合を妨げるためと考えられる。中赤外レーザー強度による遅延時間の差は、吸収される光子数が多いほど水素結合の分断が促進され、液体分子線の飛散速度が速くなることを示している。

[1] N. Toyama, J. Kohno, T. Kondow, Chem. Phys. Lett 420 (2006) 77.