分 光 便 利 帳 2

サイズ選別したクラスターイオンの
レーザー光解離*

1. はじめに

クラスターイオンの光解離の研究により、クラスターイオンの分光学的情報、解離のダイナミクス、解離エネルギー等に関する知見が得られる¹⁾。特に、サイズ選別したクラスターイオンの光解離スペクトル（生成物イオン収量の解離光波長に対するプロット）の測定は、クラスターイオンの分光学的研究における有力な手法となっている。これは主として、直接吸収法やレーザー誘起蛍光法による測定に必要なだけのクラスターイオン濃度を得ることが、実験的に困難なためである。我々は、極微結晶モデルとしての興味から、大きな分子のクラスターイオンの光解離過程に関する研究を進めている。本稿では、実験方法の概略を述べたあとで、ベンゼンクラスターイオン (C_6H_6)_m⁺ について得られた結果を紹介する。

2. 実験方法

装置自体は通常のレーザー多光子イオン化 (MPI)-飛行時間質量分析 (TOF-MS) 実験に使用するものであるが²⁾、飛行領域部分にイオン反射鏡 (リフレクター) を内蔵しておりタンデム質量分析計としての機能をもつ。光解離スペクトルを測定する際には、以下に述べる点を考慮して、『TOF-MS の加速領域におけるイオン生成—サイズ選別—光解離』という手法を用いた。類似の装置による他の研究例のなかで、電子衝撃法³⁾ やレーザー蒸発法⁴⁾ によって親イオンを生成する場合は、空間的に広い領域に生成するイオンのパケットを集束させる必要があることと、サイズ選別のためにある程度の飛行距離を必要とすることが理由で、リフレクターの手前や、リフレクター中のイオン軌跡の転向点に解離レーザー光を導入している。これに対して、今回のように、親イオンの生成にレーザーイオン化法を用いる場合は、最初から微小空間領域にイオンが生成するので、このイオンのパケットが広がってしまう前に解離光を照射したほうが効率がよいと考えたわけである。

図1の上段に示すように、パルス分子線中に生成したクラスターを、TOF-MS の加速グリッド間の x_1 点において、1 番目の色素レーザーの 2 倍波 ($h\nu_1$, 210 nm)

図1 TOF-MS の加速領域におけるイオン生成—サイズ選別—光解離 (上段) と、イオンリフレクターによる娘イオンと親イオンの分離 (下段)。

により共鳴 2 光子イオン化する。生成したクラスターイオンのパケットがグリッド間を飛行している間に、数 mm 下流の x_d 点において 2 番目の色素レーザー光 ($h\nu_d$, 410-750 nm) を照射する。2 つのレーザーパルス間の遅延時間を調整することにより、励起する親クラス

図2 ベンゼンクラスターの飛行時間質量スペクトル。a) はイオン化光のみの場合、b), c) はそれぞれ (C_6H_6)₂⁺, (C_6H_6)₃⁺ を 442 nm の解離光により選択励起した場合。図中の 1←N は $C_6H_6^+ \leftarrow (C_6H_6)_N^+$ によるピークを表す。

* Laser Photodissociation of Size-Selected Cluster Ions.

ターのサイズを選別できる。サイズの同定は、親イオンの減少を観測することにより行った。光解離過程 $M^+ + h\nu \rightarrow m^+ + n$ (M^+ , m^+ , n はそれぞれ、親イオン、娘イオン、中性フラグメント) を観測する場合、通常のリニア TOF-MS では、 m^+ と M^+ は同じ速度をもつために二つを分離することはできない。ところが、解離により m^+ の運動エネルギー U_m は M^+ の U_M より小さくなっているため、図1の下段に示すように、リフレクターの反射電圧 U_K を $U_M > U_K > U_m$ となるように設定すると、娘イオンのみを反射させ、親イオンと分離して検出することができる。また、リフレクター内のイオン軌跡(飛行時間)が娘イオンの質量に依存するために、リフレクターが2段めの TOF-MS として機能する。光解離スペクトルは、解離生成する娘イオン強度をモニターしながら解離レーザー光の波長を掃引して測定した。

3. $(C_6H_6)_m^+$ の光解離スペクトル

図2はベンゼンクラスターの飛行時間質量スペクトルの1-4 量体イオンの領域である。a) はイオン化光のみにより生成した親イオンのスペクトル、b), c) はそれぞれ $(C_6H_6)_2^+$, $(C_6H_6)_3^+$ を 442 nm の解離光により選択励起した場合であり、親イオンの 80% 以上が消失し、イオン化光による $C_6H_6^+$ の傍らに、フラグメントの $C_6H_6^+$

が現われている。解離光の照射により目的の親イオンのみが減少していることから、確実にサイズ選別されていることがわかる。

$(C_6H_6)_2^+$ 、および、 $(C_6H_6)_3^+$ の光解離スペクトルを図3に示す。光励起後の解離確率が入射光のエネルギーに依存しなければ、光解離スペクトルは光吸収スペクトルと等価になる。 $(C_6H_6)_2^+$ の光解離スペクトルは、440 nm および 580 nm に2つのピークと、600-750 nm にブロードなバンドを示している。凝縮相における $(C_6H_6)_2^+$ の吸収スペクトル、 C_6H_6 の光電子スペクトルと比較することにより、600-750 nm のバンドは、900 nm 付近にピークをもつ $(C_6H_6)_2^+$ の第1吸収帯“Charge Resonance Band”の裾であると考えられる。他方、440 nm, 580 nm のピークはそれぞれ $C_6H_6^+$ ユニットの $\pi_2 \leftarrow \pi_1$, $\pi_2 \leftarrow \sigma$ 遷移に相当する“Local Excitation Band”と帰属される。 $(C_6H_6)_3^+$ のスペクトルにみられるこれらのバンドのシフトは、3量体形成に伴う π_1 , π_2 軌道の安定化により説明できる。“Charge Resonance Band”の吸収極大が明らかにになれば、更に詳しい議論が可能となるであろう。

4. おわりに

クラスターイオンの光解離過程を利用して、サイズ選別したクラスターイオンの電子スペクトルが得られることを紹介した。光解離スペクトルは、凝縮相における吸収スペクトルと比較すると、溶媒の影響がない、特定のサイズのみを選択励起できるといった利点をもっているために、クラスターイオンの分光学的、あるいは、構造に関する情報を得る手段として、今後更に威力を発揮するものと思われる。

文 献

- 1) 例えば, A. W. Castleman, Jr. and R. G. Kee-see: Chem. Rev. 86, 589 (1986).
- 2) H. Shinohara and N. Nishi: J. Chem. Phys. 91, 6743 (1989).
- 3) N. E. Levinger, D. Ray, M. L. Alexander and W. C. Lineberger: J. Chem. Phys. 89, 5654 (1988), T. Nagata, J. Hirokawa, T. Ikegami, T. Kondow and S. Iwata: Chem. Phys. Lett. 171, 433 (1990).
- 4) K. F. Willey, P. Y. Cheng, T. G. Taylor, M. B. Bishop and M. A. Duncan: J. Phys. Chem. 94, 1544 (1990).

(分子研 大橋和彦*)

図3 a) $(C_6H_6)_2^+$, b) $(C_6H_6)_3^+$ の光解離スペクトル
いずれの場合もフラグメントイオンは $C_6H_6^+$ のみである。

* Kazuhiko Ohashi, Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444.