

分子クラスターイオンの赤外光解離分光

(広島大院理) ○井口佳哉

【序】分子が有限個集合し帯電した分子クラスターイオンは、イオンが関与する様々な現象のモデル系として非常に重要である。この分子クラスターイオンの電子・幾何構造、反応性などは、その構成分子数により大きく変化する事が予想される。よって、分子クラスターイオンを分光学的に研究するためには、まずそのイオンを質量選別により各サイズ毎に分離してから実験を行うことが望ましい。しかし、質量選別後の分子クラスターイオンの数密度は一般に非常に低く、直接吸収を測定することはほぼ不可能である。我々はこの問題を克服するために、光解離分光法という手法を用いてきた。本講演ではこの光解離分光法の原理と装置について紹介し、この測定によって得られる分子クラスターイオンの分光学的情報について紹介する。

【実験について】光解離分光では、タンパク質のアミノ酸配列の決定などによく使用されるいわゆるタンデムマス(MS/MS)と同様の装置を用いるが、通常はイオン解離に希ガスなどの衝突を用いるところを、レーザー照射による光吸収によって行う点異なる。図1に光解離分光法の概念図とエネルギーダイアグラムを示した。イオン源では様々なサイズのクラスターイオンが混在しているが、これらの中から第一の質量選別器(MS1)により測定対象となる親イオンを選別する。次にこの単一サイズの親イオンにレーザー光を照射する。親イオンがレーザー光を吸収し、その励起状態が解離限界よりも高い場合、親イオンは瞬時に解離し、娘イオンを生成する。この娘イオンをMS2で質量選別しそのイオン量を検出する。ここで、レーザー光の光子エネルギーが親イオンの基底状態と励起状態の間のエネルギー差に一致すると吸収が強く起こり、その結果娘イオンの収量も増大する。よって、生成する娘イオンの収量をモニターしながらレーザー光の波長をスキャンすることにより、親イオンの光解離スペクトルを得ることができる。この光解離スペクトルは、ほぼ親イオンの吸収スペクトルとみなすことができ、赤外レーザー光を用いれば親イオンの赤外スペクトルを得ることができる。これを様々なサイズの親イオンについて測定すれば、分子クラスターイオンの電子・幾何構造のサイズ変化に関する情報を得ることができる。

【結果と考察】赤外領域の光解離分光の例として、我々が広島大学で最近測定した二酸化炭素クラスターイオンの赤外光解離スペクトル(1000-3800 cm^{-1})を図2に示した。赤外光解離分光には、高出力の波長可変赤外レーザーが必要であるが、我々の装置の最大の特長は、これまでは自由電子レーザーによってのみ可能であった指紋領域を含む低振動数領域(1000-2000 cm^{-1})の測定を、非線形光学結晶(AgGaSe₂)を用いることによりテーブルトップで実現した点である。このスペクトルを解析することにより、二酸化炭素クラスターイオンが正電荷を二分子で保持したダイマーイオンコア C_2O_4^+ を持つこととその構造が明らかとなった。講演ではこの解析の詳細について、またその他の系に関する結果も示し、赤外光解離分光法の、分子クラスターイオンの電子・幾何構造の決定における有用性について紹介する予定である。

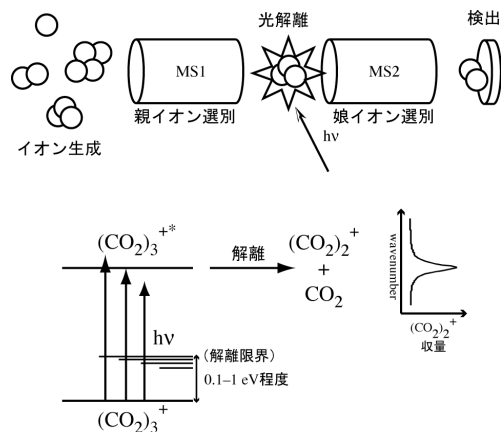


図1 光解離分光の概念図とエネルギーダイアグラム
○いのくちよしや

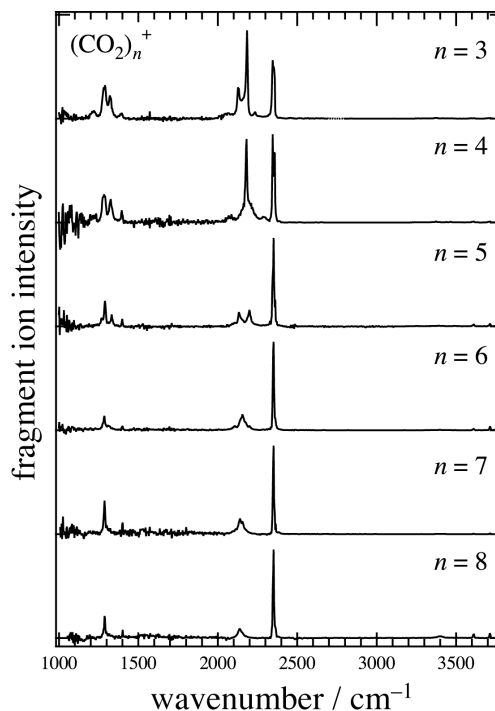


図2 $(\text{CO}_2)_n^+$ の赤外光解離スペクトル