

光解離分光法によるクラスターイオンの電子スペクトルの観測

九大理 西研究室 井口 佳哉

【はじめに】クラスターイオンの分光学的情報を得る手段はこれまで低温マトリクス中での吸収スペクトルの観測が主であった。しかしこの様な凝縮相での測定では溶媒効果が無視できず、また様々なサイズのクラスターイオンの吸収が重なって観測されている可能性がある。近年、気相においてこれらの問題を解決する手段として質量選別光解離分光が盛んに行われてきており、これによりクラスターサイズ関数としての電子スペクトルの観測が可能になった。我々は最近、クラスターイオンの光解離分光を目的として四重極質量分析計を2台使用したタンデム型質量選別分光装置を製作し、これと新たに開発したイオン源を組み合わせるによりクラスターイオンの電子スペクトルを観測した。今回はそのイオン源と分光装置の概要を紹介し、得られたナフタレンジイマーカチオンの光解離スペクトルの帰属とその解釈について報告する。

【実験装置】今回製作した分光装置の概略を図1に示した。希ガスと試料の混合ガスをパルスノズルを通して真空層に導入し、レーザー誘起プラズマ法によるイオン源によってクラスターイオンを生成させている。

目的のクラスターイオンを親イオンとして第一の四重極質量分析計により選択し、イオンベンダーでその進行方向を90度転換してからオクタポールイオントラップで空間的に捕捉する。オクタポールと同軸状にレーザー光を導入してトラップしたイオンに照射し、光吸収に伴い解離生成する娘イオンを第二の質量分析計により選別してセラトロンで検出する。解離光の波長に対して娘イオンの収量をプロット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。

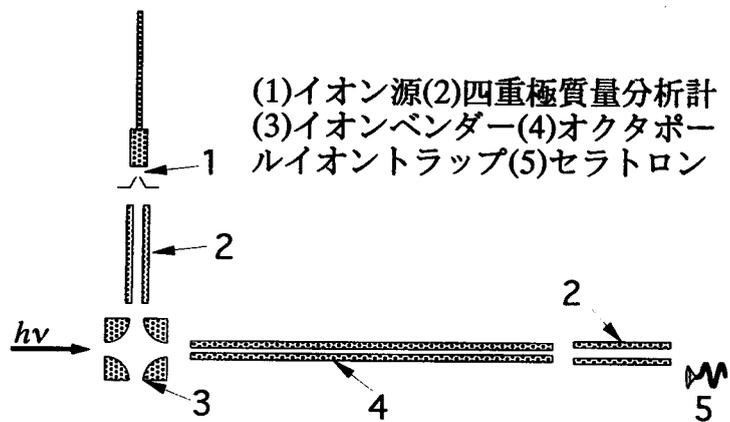


図1 実験装置図

【結果と考察】得られた結果の例として、ナフタレンジイマーカチオンの光解離スペクトルを図2に示す。今回測定した波長領域(455-1400 nm)において2つの吸収帯が観測された。このうち、1180 nmに極大を示す吸収帯をダイマーカチオンに特有の電荷共鳴吸収帯(CR)と、また580 nmの吸収帯をD₂←D₀局所励起吸収帯(LE)と帰属した。

電荷共鳴吸収帯の存在はダイマー内の2分子が等価で平行に向き合ったサンドイッチ構造を示唆している。また、ダイマーカチオンのD₂←D₀遷移はモノマーカチオンのD₂←D₀遷移(680 nm)から大きくブルーシフトしており、これはHückel計算でずれた構造について予想された結果と一致する。これより、気相でのナフタレンジイマーカチオンの構造はダイマー内の2分子が部分的に重なった構造と推定した。

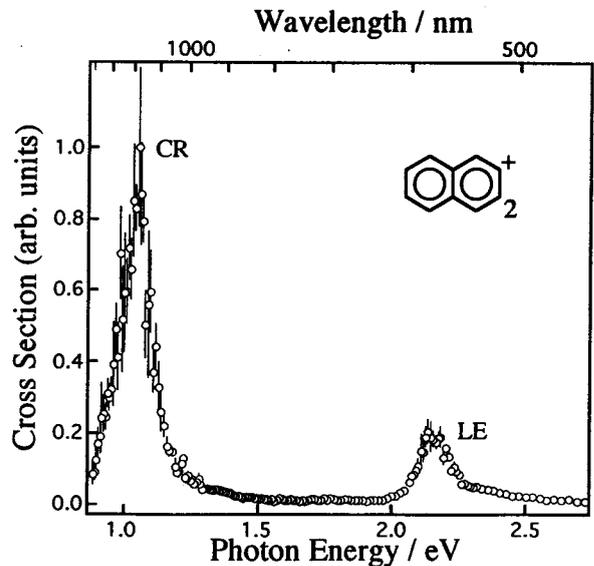


図2 光解離スペクトル