

レーザー脱離法を用いた不揮発性分子と その分子クラスターのレーザー分光

(広島大院・理¹, 広島大・理², 横浜市大³) ○片桐 勇志¹, 中岡 拓馬², 江幡 孝之¹,
井口 佳哉¹, 三枝 洋之³

【序】

我々の研究グループでは現在、大分子量の不揮発性機能性分子の超音速ジェットレーザー分光を行っている。試料分子を超音速ジェットにするには試料を気化させる必要があり、これまで気化させる手法として加熱気化法を用いてきた。しかし分子量が大きくなるにつれて、加熱による試料気化は困難となる。そこで我々は、加熱気化法に代わる気化手法としてレーザー脱離法の開発を進めている。

昨年 の 討 論 会 に お い て 我 々 は、生 体 関 連 分 子 で あ る Tyramine や L-Tyrosine(L-Tyr)の レーザー脱離(LD)/レーザー誘起蛍光(LIF)スペクトルの測定について報告した[1]。本研究で我々はさらにレーザー脱離ノズルを改良し、これまでの Tyramine や L-Tyr に加えて、大分子量の不揮発性包接化合物である calix[4]arene(M=424)や calix[6]arene(M=636)の LD/LIF スペクトルの測定に成功した。これらの結果を報告する。

【実験】

実験装置全体図 : Fig.1(a)に実験装置全体図を示す。まず、試料とグラファイトを質量比 9:1 で混合して 1000kg/cm² の圧力で押し固め成型したペレットに脱離レーザー(Nd:YAG レーザーの 2 倍波 532nm, laser power 2~10mJ)を凸レンズ(f= 500mm)で集光して照射し、試料を脱離気化させる。キャリアガス(He 3atm)と共に気化した試料を直径 2mm のチャンネルを通して真空チャンバー内に噴出し、超音速ジェットとする。ジェットに対して垂直方向から紫外レーザーを照射し、波長掃引して蛍光強度をモニターすることで LIF スペクトルを得た。

レーザー脱離ノズル部の拡大図 : 昨年 の 討 論 会 で 我 々 は チャンネル型およびフロント照射型ノズルを用いた結果について報告したが、本研究ではレーザー脱離ノズルをさらに改良した。

Fig.1(b)にレーザー脱離ノズルの拡大図を示す。ペレットを回転させ、脱離レーザーの照射位置をショット毎に変えることでレーザー脱離のショット毎の変動を抑えた。また超音速ジェットに向かい合う方向からスポット径を 1mm に絞った脱離レーザーを照射することで、試料気体の脱離方向とキャリアガスの進行方向を揃え、分子流の乱れを抑えた。

測定試料は calix[4]arene(C4A)及び calix[6]arene(C6A)を用いた。

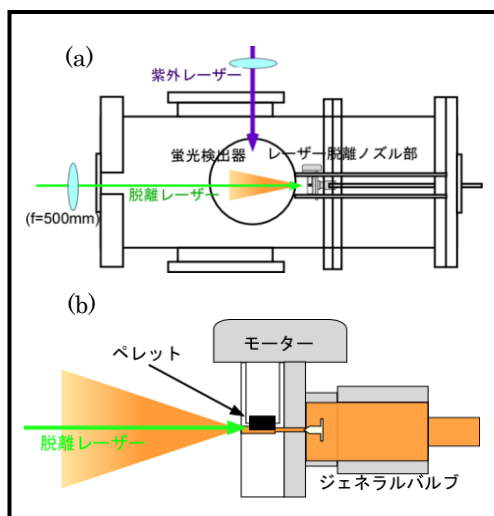


Fig.1 (a)実験装置全体図

(b)レーザー脱離ノズルの拡大図

【結果と考察】

・ C4A

Fig.2(a)、(b)にそれぞれ C4A の LD/LIF スペクトル、加熱気化ノズルを用いて測定した LIF スペクトルを示す。Fig.2(a)、(b)の最も低波数の 35357cm^{-1} のバンドは C4A の 0,0 バンドである。LD/LIF スペクトルに観測された 0,0 バンド以降の高波数領域における振電バンドは、加熱気化/LIF スペクトルの振電バンドとすべて一致している。また LD/LIF

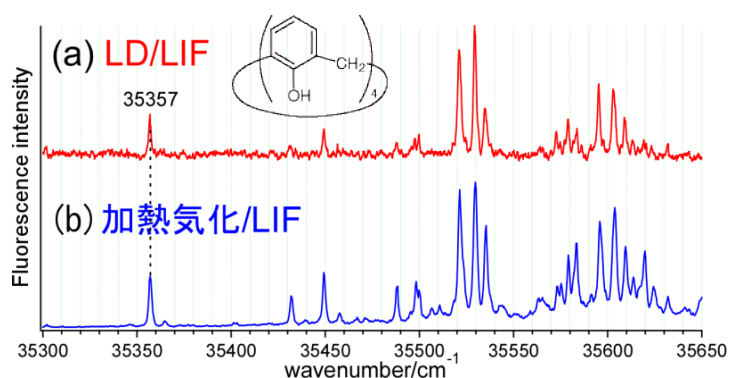


Fig.2 (a) C4A の LD/LIF スペクトル

(b) 加熱気化法を用いて測定した LIF スペクトル

スペクトルにおいて観測されたすべてのバンドがシャープなバンドであり、本研究で改良したレーザー脱離ノズルを用いることで、加熱気化法を用いた場合と同等の分子冷却効果が達成できた。

この様に生体関連分子だけでなく C4A の様な不揮発性の包接化合物にもレーザー脱離法を用いることで、電子スペクトルの測定が可能となった。

・ C6A

Fig.3に C6A の LD/LIF スペクトルを示す。これまで C6A は加熱気化法による試料気化が困難であるために、電子状態の観測が出来なかった。しかしレーザー脱離法を用いることで、C6A のジェット冷却した電子スペクトルの測定が可能となった。

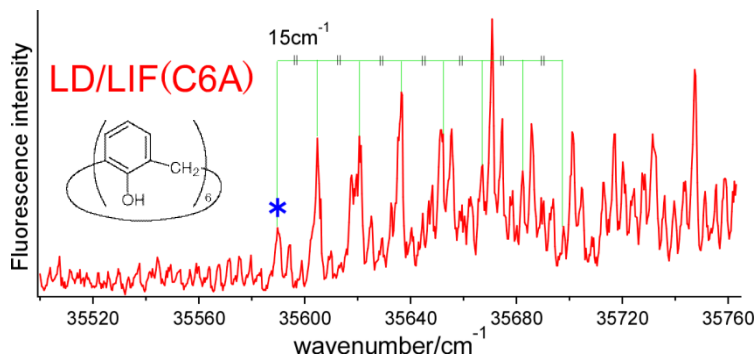


Fig.3 C6A の LD/LIF スペクトル

Fig.3 において * で示した

35590cm^{-1} のバンドが C6A の 0,0 バンドであると考えられる。このスペクトル中には約 15cm^{-1} の低振動のプログレッションが現れており、C4A に比べ C6A の方がよりフレキシブルな構造であることが分かる。さらに C4A より C6A の電子遷移エネルギーが高いことから、C4A に比べて C6A は phenolic OH で作る分子内水素結合が弱いことが分かる。また、* のバンドに由来する多くの振電バンド以外にも他のコンフォーマーに由来した振電バンドが現れていることが予想される。従って、分子種を選別するために UV-UV ホールバーニングスペクトルの測定や IR-UV 二重共鳴分光法により赤外スペクトルを測定する予定である。また発表では、量子化学計算を用いて C6A の安定構造を探索し、実測で観測された C6A の分子構造の決定を行う。