

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月11日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550018

研究課題名（和文） 冷却イオンビーム近赤外・可視電子脱離分光法による溶媒和電子の研究

研究課題名（英文） Ion beam near infrared-visible photo detachment spectroscopy of the solvated electron.

研究代表者

原田 賢介（HARADA KENSUKE）

九州大学・理学研究院・講師

研究者番号：70165017

研究成果の概要（和文）：

四重極質量分析計、超音速分子線、エレクトロスプレーイオン源(ESI)を組み合わせたイオンビーム分光装置を製作した。ESI イオン源とイオン観測・検出部分は直交させる必要があると判明し、現在イオンビームラインの改造中である。また近赤外・可視半導体レーザー分光装置を製作した。400 nm -1550 nm で出力 3 - 100 mW の様々な波長のシングルモード及びマルチモードの近赤外・可視レーザーを用いてスペクトルを観測し、性能テストを行った。電流による波数掃引範囲が短い (0.5cm⁻¹ 程度) 事が分かったため、フーリエ変換分光器により波長測定が容易にできる半導体レーザー・フーリエ変換分光装置を開発した。

研究成果の概要（英文）：

Ion beam spectrometer coupled with a quadrupole mass spectrometer and an electro spray ion source has been developed. The ESI ion source is now being reconstructed for the perpendicular configuration of the ion source and mass spectrometer to avoid stream of the liquid droplets. The near infrared and visible diode laser spectrometer has been constructed. The laser diodes in the 405, 450, 512, 630, 650, 670, 780, 816, 838, 859, 1310, and 1550 nm have been tested. The Fourier transform absorption spectrometer with the near infrared and visible diode lasers as light sources has been developed to determine precise wavelength of the signals.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2800000	840000	3640000
2010年度	700000	210000	910000
2011年度	500000	150000	650000
年度			
年度			
総計	4000000	1200000	5200000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：イオンビーム、イオン錯体、陰イオン、溶媒和電子、光脱離、半導体レーザー、フーリエ変換分光

1. 研究開始当初の背景

アルカリ金属が水やアンモニアに溶解する際、金属原子の最外殻電子は始めは金属原子に束縛されているが、外からエネルギーをもらうことなしに金属から離れて溶媒側に移る。このような電子移動は化学反応の中心的課題である。

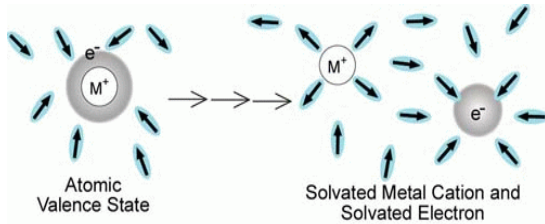


図 1. 金属の溶媒和

図 1 に現在考えられている溶媒和モデルを示す。金属の最外殻の電子が溶媒和することにより、溶媒和した金属陽イオンと溶媒和電子に分かれていくと考えられている。

溶媒和電子の構造と物性の研究はまだほとんど未開拓の分野であり、どんな向きや形で溶媒が結合しているか、なぜその形をしているか、電子的にどんな変化が起こっているのかはよくわかっていない。陽イオンクラスターについてはこれまで赤外前期解離分光法により基底状態の構造について知見が得られている。陰イオンクラスターについてはごく少数の例について赤外前期解離分光により構造が報告されているが、溶媒和電子を含む大部分の陰イオンクラスターについては実験的構造決定は行われていない。

2. 研究の目的

本研究では、近赤外・可視電子脱離分光法により、溶媒和電子の構造と反応性を系統的に解明する手法を開拓することを目的とする。

測定原理を図 2 に示す。イオンビーム中に冷却した陰イオン錯体を生成し四極子型質量分析計で観測する。四極子中に近赤外光を照射し OH, NH, もしくは CH 伸縮振動の倍音を励起する。さらに可視レーザーを照射して電子脱離を起こさせ

陰イオンのディップとして検出する。陰イオンの電子親和力は 2-4eV のため、どのような陰イオン種もこの方法により観測可能である。高分解能な近赤外レーザー

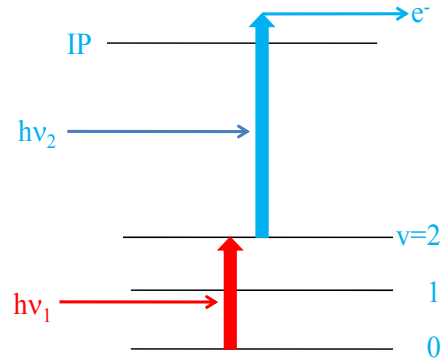


図 2. 近赤外・可視電子脱離分光

を用いた二重共鳴法により構造決定が可能である。

3. 研究の方法

具体的にはまず、イオンビーム近赤外・可視電子脱離分光装置を製作する。イオン源には電子衝撃イオン源、電子付着イオン源、エレクトロスプレーイオン源を用いる。エレクトロスプレーイオン源は電圧を掛けたタイラーコーンより荷電した液滴を引き出し溶媒を蒸発させてイオンを生成する。これにより溶媒和電子を含むクラスター陰イオンを生成する。

近赤外レーザーで CH, OH, NH 振動の倍音を励起し、近赤外レーザー自体もしくは可視レーザーにより電子脱離を起こさせてイオンディップを検出する。イオンビーム中にバッファーガス冷却過程を加え複雑な溶媒和多体陰イオンについて基底状態の少数の回転準位に分布するまで冷却し得られるスペクトルを単純化して帰属・解析する。

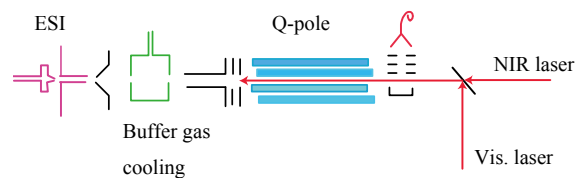


図 3. 近赤外・可視電子脱離分光装置

製作した装置の概略を図 3 に示す。この装置の特徴は、①極めて高感度な質量分析計を検出に用いること、②それにより分子種の同定が確実であること、③電子親和力を決定できること、④分子構造を決定できること、⑤中間状態を介した光電子脱離により検出するため異性体などを分離して観測できること、⑥冷却して観測することにより最安定構造や各異性体の安定度についての知見が得られることである。

4. 研究成果

(1) イオンビーム分光装置の開発

まず装置の製作と初期テストを行った。製作した装置を図 4 に示す。

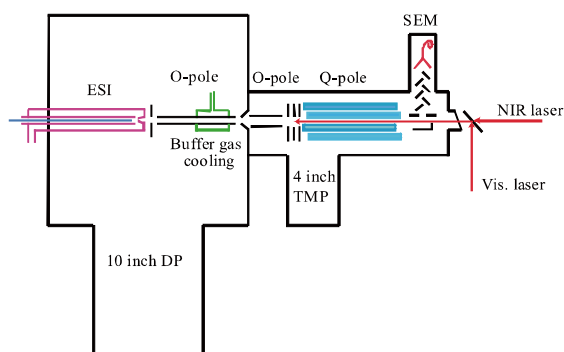


図 4. 装置全体図

日電アネルバ AQA360 四極子型質量分析計を改造しイオンビームと同軸に四極子中に光入射可能なように光入射ポートを取り付け二次電子増倍管は四極子と垂直に配置した。四極子中央付近のポートからは、ビーム軸と垂直にも光入射が可能な様に、磁気シールドに穴が開けてあり、3重共鳴実験も可能である。イオン生成チャンバーは 10 インチ油拡散ポンプで、質量分析計は 4 インチターボ分子ポンプで排気した。電子衝撃イオン源のエレクトロンコレクターに穴を開け正面から入射したジェット冷却したガスも電子衝撃イオン化できるようにした。

電子衝撃イオン源を用いて装置の初期テストを行った。光入射ポートから 532nm の半導体レーザー光を入射し、ノズルの位置を、ノズル、スキマー、電子衝撃イオン源、四極子型質量分析計が一直線に並ぶようにアライメントした。

ノズルから水素ガスをイオン生成チャンバーにおける圧力で 0.1 Pa 導入し H_2^+ のシグナル強度が残留ガスの値、1 nA から $1 \mu A$ に増大するのを確かめた。このとき H_3^+ のシグナル強度は 30 nA であった。

次に水のバブラーをくぐらせた水素ガス ($H_2 + H_2O$) を 0.1 Pa 導入した。このとき H_2^+ のシグナル強度 $5 \mu A$ 、 H_3^+ のシグナル強度 100 nA であった。また H_2O^+ のシグナル強度 12 nA にたいし、 H_3O^+ が 5 nA 生成した。 H_2O^+ のシグナルは残留ガスでも 10 nA の強度で観測されるが、 H_3O^+ のシグナルはノズルからのガス導入をやめるとほとんど消失 (0.012 nA) する。また残留ガスによる N_2^+ イオン 4 nA に対し、 N_2H^+ が 1.5 nA 生成しているのを確かめた。ガス導入をやめると、 N_2^+ イオン 10 nA に対し、 N_2H^+ が 0.14 nA となる。水素・水混合ガスの導入により電子衝撃イオン源でプロトン付加イオンが効率よく生成している。他にも O_2H^+ が 0.09 nA、 $(H_2O)_2^+$ が 0.02 nA、 $(H_2O)_2H^+$ が 0.01 nA 観測された。

これらの正イオンクラスターについては近赤外半導体レーザーを光入射ポートから導入し伸縮振動の倍音・3倍音を励起すれば前期解離スペクトルがイオンディップとして観測できるはずである。現在近赤外半導体レーザー分光装置を整備して、観測準備を進めている。

(2) 陰イオン観測への改良

陰イオンを検出するには二次電子増倍管のコレクターを正の高電圧 (2000V 程度) にする必要がある。二次電子増倍管のコレクターをアース電位から切り離し、観測されたイオン電流を増幅するアンプを高電圧に浮かせ、アンプの出力電圧をフォトカプラーで通常 $-10 \sim +10V$ に変換する装置を製作した。アンプには浜松フォトニクス の C1053 を用いた。またイオン源、イオンレンズ及びディフレクターに印加する電圧を質量分析計のコントローラーから切り離し外部から独立に電圧を印加して正負両方のイオンを観測できるようにした。これにより陰イオンの検出が行えるようになった。

(3) エレクトロスプレーイオン源の開発

エレクトロスプレーイオン源を自作した。イオンを質量分析計に導くためオクタポールイオンガイドを自作した。エレクトロスプレーイオン源及びオクタポールイオンガイド部の詳細を図 8 に示す。

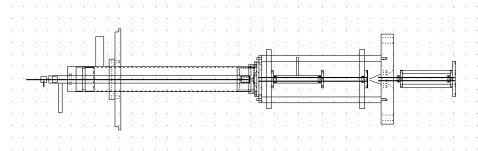


図 9. ESI ノズル、オクタポールイオンガイド及びバッファガス冷却部

オクタポールの一部はガス容器中を通るようにし、He によるバッファガス冷却ができるようにした。エレクトロスプレーイオンソースについてはノズルの吹き出し方向と、イオンビーム観測部が垂直になるように配置しないと、噴出する液滴のため安定な動作は困難と分かったため、ノズルとイオンビーム系が垂直な配置になるように装置改良中である。オクタポール用の電源には 10MHz の高周波電源を準備した。

(4) 半導体レーザー分光装置の製作

イオンビーム分光に用いるため近赤外・可視半導体レーザー光源を 2 セット製作した。近赤外、赤、緑、青及び紫の半導体レーザーを入手した。半導体レーザーは量子限界まで安定化できるほどノイズが小さく、周波数変調も可能なため、微少なイオンディップを高分解能、高感度で検出するには最適である。しかし、発振モードが短く、多数のモードギャップがあり、マルチモード発振する半導体レーザーもあるため、通常のエタロンと波長標準シグナルを用いた精密波長測定が困難である。

本研究では半導体レーザーと高分解能フーリエ変換(FT)分光器を組み合わせスペクトルを容易に高精度で観測できる装置を開発した。FT 分光器は波数を直接測定できる利点があるが、連続光源を用いた吸収及び発光分光法にしか適用されていない。半導体レーザー光源を用い、FT 分光器でシグナル検出すること

により、高感度かつ波数直読でスペクトル測定する実験系を開発した。

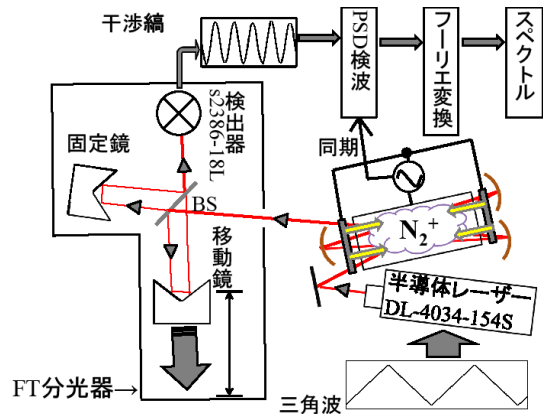


図 5. フーリエ変換近赤外半導体レーザー分光装置

製作した分光計を図 5 に示す。 N_2^+ の B-X バンドと比べて 4000 分の 1 の強度の N_2^+ の A-X バンドの吸収スペクトルを使って性能テストを行った。ホローカソード放電セルに N_2 ガス 180mTorr をフローさせ、放電周波数 15kHz、放電電流 250mA で交流放電させた。セルは液体窒素冷却した。シングルモードの半導体レーザー(SANYO DL-4034-154S)に 20Hz の三角波をかけて 0.6cm^{-1} の範囲を掃引した。放電セル内で 28 回往復させた後 FT 分光器に入射させマイケルソン干渉計を通過後、フォトダイオードで検出した。放電変調に同期したシグナルのみを PSD 検波した後、コンピュータに入力してフーリエ変換を行い N_2^+ の A-X (2,0) の吸収スペクトルを観測した。積算回数は 5 回、スキャン時間は 30 分、波数分解能は 0.02cm^{-1} で測定した。初期の実測スペクトルではレーザーの掃引領域でベースラインが高くなり、掃引領域の両端に余計なピークが現れた。コンピュータを用いて今回の実験のシュミレーションを行った結果、PSD 検波のゼロ調整を完全に行うと真のスペクトルと同じ場所にもみピークが出現することが分かった。デジタル PSD(SR830)を用いてゼロ調整し測定を行った(図 6)ところ、掃引の両端にピークは出現せず、S/N は 47、線幅は 0.043cm^{-1} で観測された。文献値とは誤差 0.012cm^{-1} で一致した。

この装置だと狭いモード幅しか発振しない

半導体レーザーでも波数測定が可能である。

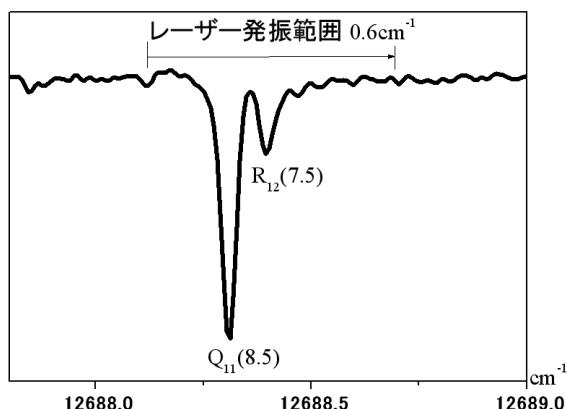


図 6. 実測スペクトル。

また、一度に複数の波数が発振するマルチモードレーザーを用いても測定が可能である。SHARP LT022MC は 0.1cm^{-1} ごとに同時に 9 本のモードが発振するマルチモードレーザーであるが、それぞれを三角波で 0.1cm^{-1} の範囲で掃引して合計 0.9cm^{-1} の範囲を観測した。S/N は 3.5、線幅は 0.053cm^{-1} で観測された。マルチモードの半導体レーザーを用いてもモードセレクトを行う必要がなく、一度に発振範囲の測定が可能である。 $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ の A-X (2,0) バンドの吸収スペクトルを天然同位体比の窒素ガスの放電中で観測した。存在比 0.7% の $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ の弱い A-X バンドの吸収が積算すると S/N=15 で観測された。この結果は現在報告のため論文執筆中である。

(5) 複雑な多体系の解析手法の開発

イオン錯体は水素結合など弱い分子間結合に伴う大振幅振動を持っている。このため内部回転や分子間ポテンシャルを含むハミルトニアンを用いた特殊な解析テクニックが必要である。本研究ではいくつかの典型的な系について解析手法を開発した。

等価な水素核を 2 つ以上含む系にはオルト・パラ核スピン異性体が存在する。水素分子では、パラ水素は平均として無極性であるが、オルト水素は回転運動の平均として四極子を持っており分子間の相互作用に大きな違いがある。このためクラスターでは核スピン状態の違いにより分子構造も異なる。本研究ではビニルラジカル、 H_2O^+ 、 $\text{H}_2\text{-HCN}$ 、

$\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ について研究した。

ビニルラジカルではラジカル特有の対電子によるオルト・パラ変換相互作用を初めて見出した。このためビニルラジカル D 化物 H_2CCD では通常の分子より 10 億倍も速いオルトパラ変換が起こっていることが実証された。この成果は Mol. Phys. 誌の招待論文として発表された。

最近銀河中心付近で H_2O^+ の核スピン温度が 21K まで冷えている事が観測された。 H_3^+ の核スピン温度は 250K であり、なぜ H_2O^+ の核スピン温度が極端に低いのか謎であった。 H_3^+ は対電子を持たないが、 H_2O^+ は対電子を持ったラジカルである。我々は核スピン・電子スピン相互作用によるオルト・パラ変換速度を見積もり、500 年程度で自然放射によるオルト・パラ変換が起こることが分かった。今後星間空間の化学進化の反応経路の再検討が必要と思われる。

$\text{H}_2\text{-HCN}$ 分子錯体について我々はパラ水素は HCN の H 側に結合するが、オルト水素は HCN の N 側につくことをすでに報告した。本研究では HCN の内部回転運動を観測し分子間ポテンシャルを用いて内部回転運動を計算するプログラムを開発して複雑な内部回転運動を説明した。オルト水素・水錯体については水素の内部回転励起状態が初めて観測された。水素を含む分子錯体の内部運動解明の大きな手がかりになると期待される。

次に分子錯体の解離におけるパリティ禁制について研究した。本研究では He-HCN を例として、通常解離準位より上に、パリティ禁制のため解離できない安定な結合状態が存在することを確かめた。また解離状態付近のエネルギー準位を分子間ポテンシャルを用いて解析する手法を開拓した。この結果はイオンクラスターの前期解離における解析に直接役立つ。

(6) 今後の進展について

実験室の移転に伴う装置移設などのため実験できない期間が 1 年以上あったため、計画はおくれている。基本的装置製作はほぼ終了した段階であるが、実際の観測はこれからである。

溶媒和カチオンについては H_3O^+ 、 H_5O_2^+ 、

CH₅⁺ 及びこれらと水素分子とのイオン錯体を観測する予定である。

陰イオン分子錯体については、イオン源の改良・調整後、水、アンモニア、メタンの溶媒和電子((H₂O)_n⁻, (NH₃)_n⁻, (CH₄)_n⁻)について観測を行う予定である。現在最重点課題としてこの研究を推進している。

(7) 謝辞

装置の製作・観測・総括を原田賢介(研究代表者)が行い、田中桂一(研究分担者)が複雑な多体系の解析手法の開発を行った。

特にフーリエ変換半導体レーザー分光法の開発を共同で行ってくれた量子化学研究室、修士1年の森山拓洋君に深く感謝する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) Millimeter-wave spectroscopy of H₂C=CD: Tunneling splitting and ortho-para mixing interaction, M. Hayashi, K. Harada, R. Lavrich, T. Tanaka, and K. Tanaka, J. Chem. Phys., **133**, 154303(2010). (査読有)
- (2) Millimeter-wave spectroscopy of deuterated vinyl radicals, observation of the ortho-para mixing interaction and prediction of the fast ortho-para conversion rates, K. Tanaka, M. Hayashi, M. Ohtsuki, K. Harada, and T. Tanaka, Mol. Phys., **108**, 2289(2010). (Invited Article) (査読有)
- (3) Ortho-para mixing interaction in the vinyl radical detected by millimeter-wave spectroscopy, K. Tanaka, M. Hayashi, M. Ohtsuki, K. Harada, and T. Tanaka, J. Chem. Phys., **131**, 111101(1-4)(2009). (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

- (1) Spectroscopy and Reaction Dynamics of Reaction Intermediates and Molecular Complexes, Kensuke HARADA, (Invited Lecture), The 6th BK21 International Symposium on Materials Chemistry 2011, Busan, Korea, Dec 20-21, 2011.
- (2) High-resolution spectroscopy of weakly bound molecular complexes, Kensuke HARADA (Invited Lecture), The 21st International Conference on High-Resolution Molecular Spectroscopy,

Poznan, Poland, Sep 7, 2010.

- (3) REASSIGNMENT OF MILLIMETERWAVE SPECTRUM OF THE HCN INTERNAL ROTATION BANDS OF H₂-HCN K. HARADA, R. YAMANAKA, and K. TANAKA, The 66th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University (June 20-24, 2011).
- (4) ORTHO-PARA MIXING INTERACTION AND FAST ORTHO-PARA CONVERSION RATE IN THE VINYL RADICAL, K. TANAKA, M. HAYASHI, M. OHTSUKI, K. HARADA, and T. TANAKA, The 21st International Conference on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Poznan, Poland, Sep 8, 2010.
- (5) ORTHO-PARA MIXING INTERACTION IN THE VINYL RADICAL DETECTED BY MILLIMETER-WAVE SPECTROSCOPY AND PREDICTION OF FAST ORTHO-PARA CONVERSION RATE. K. TANAKA, M. HAYASHI, M. OHTSUKI, K. HARADA AND T. TANAKA, The 65th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University (June 21-25, 2010).
- (6) MILLIMETER-WAVE SPECTROSCOPY OF THE vdW BANDS OF He-HCN NEAR THE DISSOCIATION LIMIT. K. HARADA AND K. TANAKA, The 65th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Ohio State University (June 21-25, 2010).

[図書] (計 1 件)

- (1) "THz and submillimeter-wave spectroscopy of molecular complexes", K. Tanaka, K. Harada, and K. M. T. Yamada, in "HANDBOOK OF HIGHRESOLUTION SPECTROSCOPIES", edited by M. Quack and F. Merkt, John Wiley & Sons, Ltd., August (2011), 44 pages. (査読有)

[その他]

ホームページ等
<http://133.5.167.83/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
原田 賢介 (HARADA KENSUKE)
九州大学・大学院理学研究院・講師
研究者番号：70165017
- (2) 研究分担者
田中 桂一 (TANAKA KEIICHI)
九州大学・宙空環境研究センター・学術研究者
研究者番号：50037280