

JAERI-M

90-141

炭酸ガスレーザー光による
クラスターイオンの分解(I)

1990年9月

池添 康正・曾我 猛・鈴木 和弥・大野 新一

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

炭酸ガスレーザー光によるクラスターイオンの分解(Ⅰ)

日本原子力研究所高崎研究所研究部

池添 康正・曾我 猛⁺・鈴木 和弥⁺
大野 新一⁺

(1990年8月2日受理)

炭酸ガスレーザー光によるクラスターイオンの振動準位励起と光分解とを研究した。クラスターイオンと炭酸ガスレーザーの特性を、光分解に關係の深い特性に注目して整理し、まとめた。

① コロナ放電-jet expansion部(クラスターイオンの調製)、② 炭酸ガスレーザー部(クラスターイオンの光分解)、③ 質量分析計部よりなる予備実験装置を作製した。この装置を用いて、アンモニアのクラスターイオンをコロナ放電-jet expansion法によって調製し、クラスターイオンの大きさの分布を決定するいくつかの要因(リペラー電圧、リペラーの形状、断熱冷却など)の効果について、実験結果に基づいて、クラスターイオンの温度との関連から議論した。リペラー電圧を高くすると、クラスターイオンの衝突解離が起こり、クラスターイオンの分布が小さい方にシフトする。また、炭酸ガスレーザー光の強度とクラスターイオンの分解率の関係について検討し、相互の関係を明らかにした。

CO₂ Laser Photolysis of Clustered Ions (I)

Yasumasa IKEZOE, Takeshi SOGA⁺, Kazuya SUZUKI⁺ and Shin-ichi OHNO⁺

Department of Research
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received August 2, 1990)

Vibrational excitation and the following decomposition of cluster ions by CO₂ laser photons are studied. Characteristics of the cluster ion and the CO₂ laser photon are summarized in their relation to the photolysis of cluster ions. An apparatus was installed, which is composed of ① corona discharge-jet expansion section (formation of cluster ions), ② CO₂ laser section (photolysis of cluster ions), and ③ mass spectrometer section. Experimental results of ammonia cluster ions were described. Effects of repeller voltage, shape of repellers, and adiabatic cooling are examined on the formation of ammonia cluster ions by corona discharge-jet expansion method. Collisional dissociation of cluster ions was observed at high repeller voltages. Size distribution of the ammonia cluster ion is discussed in connection with the temperature of cluster ions. Intensity of CO₂ laser was related to decomposition yield of cluster ions.

Keywords: Laser, Photolysis, Cluster Ions, Vibrational Excitation, Isotope Effect, Laser Chemistry, Isotope Separation, Ammonia Cluster Ion, Size Distribution of Cluster Ions, Temperature

+ Department of Chemistry, Tokai Research Establishment

目 次

1.はじめに.....	1
2.クラスターイオン.....	3
2.1 クラスターイオンの特徴.....	3
2.2 クラスターイオンの生成反応.....	3
2.3 いくつかの反応の $\Delta H^0_{n, n+1}$ と $\Delta S^0_{n, n+1}$	4
2.4 リガンドの基準振動波数.....	5
2.5 クラスターイオンの化学反応性.....	6
3.照射用赤外レーザーと振動準位の同位体シフト.....	9
3.1 照射用赤外レーザー.....	9
3.2 炭酸ガスレーザー.....	11
3.3 振動準位の同位体シフト.....	14
4.これまでに行われているクラスターイオンの光分解に関する研究例.....	21
4.1 Bowers等による研究.....	21
4.2 Castleman等による研究.....	21
4.3 Lee等による研究.....	22
5.クラスターイオン光分解装置と予備実験.....	29
5.1 クラスターイオン調製部.....	29
5.2 クラスターイオン光分解部.....	33
5.3 クラスターイオン計測部.....	34
6.まとめ.....	47
謝辞.....	47
引用文献.....	48
付録 GF行列法による $^{15}\text{NH}_3$ 分子の基準振動の計算	50

Contents

1. INTRODUCTION	1
2. CLUSTER ION	3
2.1 Characteristics of the cluster ion	3
2.2 Formation of cluster ions	3
2.3 Thermochemical quantities in cluster formation	4
2.4 Vibrational frequencies of ligand molecules	5
2.5 Reactivities of cluster ions	6
3. INFRARED LASER and ISOTOPE SHIFT in VIBRATIONAL LEVEL	9
3.1 Infrared laser	9
3.2 CO ₂ laser	11
3.3 Isotope shift in vibrational level	14
4. PRECEDING STUDIES on PHOTOLYSIS of CLUSTERED IONS	21
4.1 Studies by Bowers et al.	21
4.2 Studies by Castleman et al.	21
4.3 Studies by Lee et al.	22
5. AN APPARATUS for PHOTOLYSIS of CLUSTERED IONS	29
5.1 Formation of cluster ions	29
5.2 Photolysis of cluster ions	33
5.3 Mass spectrometer	34
6. SUMMARY	47
ACKNOWLEDGMENT	47
REFERENCES	48
APPENDIX Calculation of vibrational frequencies of ¹⁵ NH ₃ molecule using GF matrix	50

1. はじめに

この研究の目的は、赤外線レーザー光（炭酸ガスレーザー光）照射によってクラスターイオン（その中でも、特にリガンド分子部分）の振動準位を選択励起させ、その時のクラスターイオンの分解（蒸発）を調べることである。さらに、その時に予想される光分解の同位体効果を利用して、同位体分離、濃縮を試みる。模式的に図示すると、Fig. 1.1 のようになる。この図では、 $^{14}\text{NH}_3$ と $^{15}\text{NH}_3$ をリガンドとして持つ混合クラスターイオンを調製し、レーザー光で照射する。このとき、 $^{14}\text{NH}_3$ の振動準位差による吸収波長に一致した波長のレーザーを使う。この波長は、 $^{15}\text{NH}_3$ のそれとは振動準位の同位体効果のために一致していないと考えられる。この照射では、 $^{14}\text{NH}_3$ のみが振動励起（加熱）され、分解すると予想される。このような現象が起こると、クラスターイオンの中では、 ^{15}N が濃縮されたことになる。

この研究を効率的に進めるために考慮すべきことは、種々のクラスターイオンの調製法、リガンド分子の振動準位の位置とシフト、クラスターイオンの光吸収断面積とレーザー光の強度など、多くの要因がある。それらの要因のほとんどは試行錯誤によって実験的に適値を見いださねばならないが、いくつかの要因は事前の検討によってその範囲を狭めることができることもある。

可視紫外レーザー（電子準位励起）によるクラスターイオンの分解については、既に海外の研究者によって研究が進められている。それらの可視紫外レーザーによる分解に比較して、本研究で行う赤外レーザーによる分解には、いくつかの興味ある特徴がある。赤外レーザー光の 1 光子のエネルギーは、0.03~0.5 eV（炭酸ガスレーザー光は、10 μm で 1 光子あたり 0.12 eV）である。この値は、クラスターイオンの結合解離エネルギー ($-ΔH_{n, n+1} = 0.1 \sim 0.5 \text{ eV}$) とほぼ等しい。したがって、赤外レーザー光によるクラスターイオンの分解は、エネルギー的に無駄がなく、効率的、選択的に進行すると期待できる。さらに、振動準位は電子準位に比較して、同位体シフトが大きいので、分解反応においても、大きい同位体効果の発現も期待できる。また、本研究に先だって、赤外レーザーによるクラスターイオン吸収スペクトルの研究が、Y. T. Lee 等 (Univ. California, Berkeley) によって最近開始されている。彼らの研究の目的は、クラスターイオンの構造の解明で、われわれの研究の目的とは異なるが、深い関連がある。4.3 節でその概要を示す。

本報告では、クラスターイオンおよびレーザー光について、光分解に関係すると思われる諸特性を調べた。また、そのために製作した予備試験装置とそれを用いて得られた実験結果を纏めたものである。

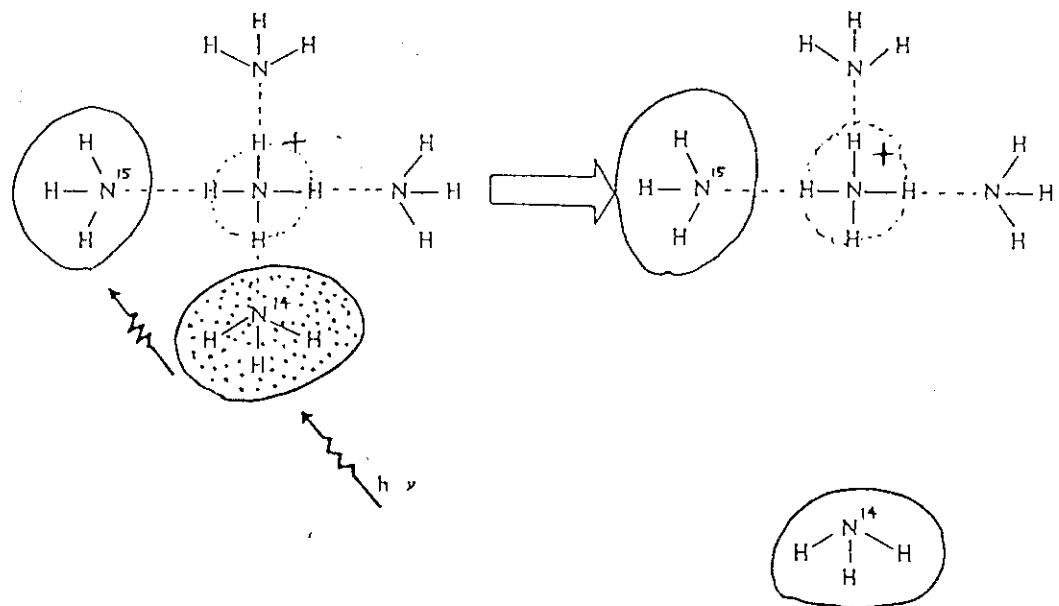


Fig. 1.1 Isotope Effect in the Decomposition of Clustered Ions by Infrared Laser Photons.

2. クラスターイオン

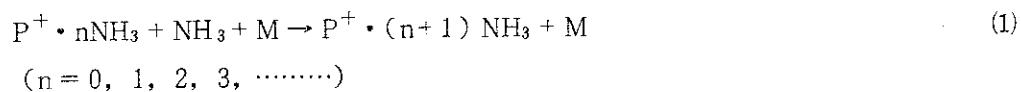
2.1 クラスターイオンの特徴

クラスターイオンは、中心核イオン（正イオンまたは負イオン）の周囲に中性分子（リガンド）が配位したイオンである。中心核イオンとリガンドとの組み合わせは自由度が大きい。すなわち、ある中心核イオンに対して多種類のリガンドが任意の個数配位し得る。2種以上のリガンドが同時に配位した混合クラスターも可能である。また逆に、任意のリガンドに対して、中心核イオンを変えることもできる。これらのクラスターイオンの、調製方法は比較的簡単である。複雑な有機化合物の合成方法と比較すると非常に簡単である。また、中和反応による消滅を阻止すれば、大気圧気体（あるいは真空）中で、安定に存在する。さらに、イオン種として多様なイオン反応を誘起する。このように、クラスターイオンは、① 多種類存在する、② 調製方法が容易、③ 適度に安定、④ 多様な反応性を持っている、などの特徴をもっている。

さらに、クラスターイオンの特徴として、⑤ 光吸収断面積が1分子に比較して大きい、⑥ クラスター結合力が普通の化学結合力に比較して弱い、⑦ 気体でありながら、物質密度が大きい、⑧ 真空中での分離が容易である、等も挙げることができる。特徴⑤と⑥は、光分解を効率よく行わせるときに有利に働く要因である。前述したように、クラスター結合の解離エネルギーは、0.1~0.5 eVであり、赤外光の1光子のエネルギーとほぼ等しく、普通の化学結合エネルギー～5 eVの1桁以上低い値であり、解離しやすい。特徴⑦と⑧は分解して生成したクラスターイオンを分離するときに有利に働く要因である。このような特徴を持ったクラスターイオンは興味ある化学種の一つであり、クラスターイオンに関する化学は近年急激に進展している。熱力学的安定性¹⁾、空間構造²⁾、反応性³⁾、等について、データーが整えられてきている。

2.2 クラスターイオンの生成反応

クラスターイオンは、中心核イオンを出発点にして逐次反応によって生成、成長する。アンモニアを例にして、その反応をあらわすと、以下のようになる。



P^+ は中心核のイオン、Mは励起中間体イオンを衝突脱活性する反応の第3体である。いろいろな種類のクラスターイオン生成反応の平衡が、高圧マスを用いてKebarle, Hiraoka, その他によって測定されている¹⁾。この反応の平衡の温度依存性 ($\ln K_{n,n+1}$ versus $1/T$: van't Hoff plot) を測定することにより、反応のギブスの自由エネルギー、エントロピー、エンタルピーを求めることができる。

$$\begin{aligned}\ln K_{n,n+1} &= \ln C_{n+1} / (C_n \cdot P_{NH_3}) = -\Delta G^{\circ}_{n,n+1} / (RT) \\ &= -\Delta H^{\circ}_{n,n+1} / (RT) + \Delta S^{\circ}_{n,n+1} / R\end{aligned}\quad (2)$$

$K_{n,n+1}$ は、反応(1)の平衡定数、 C_{n+1} は $P^{+} \cdot (n+1)NH_3$ の濃度、 P_{NH_3} は NH_3 の圧力 (atm 単位)、 $\Delta G^{\circ}_{n,n+1}$ 、 $\Delta H^{\circ}_{n,n+1}$ 、 $\Delta S^{\circ}_{n,n+1}$ はそれぞれ反応(1)のギブス自由エネルギーの変化、エンタルピー変化、エントロピー変化である。クラスターイオン $P^{+} \cdot (n+1)NH_3$ から NH_3 分子が 1 個解離するときの結合解離エネルギー (D_0) は、 $-\Delta H^{\circ}_{n,n+1}$ に等しい。

2.3 いくつかの反応の $-\Delta H^{\circ}_{n,n+1}$ (kcal/mol) と $-\Delta S^{\circ}_{n,n+1}$ (cal/K mol)

2.3.1 反応、 $NH_4^+ \cdot nNH_3 + NH_3 \rightarrow NH_4^+ \cdot (n+1)NH_3$ の $-\Delta H^{\circ}_{n,n+1}$ (kcal/mol) と $-\Delta S^{\circ}_{n,n+1}$ (cal/K mol)

n	0	1	2	3	4	5
$-\Delta H^{\circ}_{n,n+1}$	27	17	16.5	14.5	7.5	4)
	21.5	26.2	13.5	11.7	7.0	6.5 ⁵⁾
$-\Delta S^{\circ}_{n,n+1}$	32	26.8	34	36	25	4)
	20	23.7	25.2	27.9	21.5	21.9 ⁵⁾

2.3.2 反応、 $CH_3OH_2^+ \cdot nCH_3OH + CH_3OH \rightarrow CH_3OH_2^+ \cdot (n+1)CH_3OH$ の $-\Delta H^{\circ}_{n,n+1}$ (kcal/mol) と $-\Delta S^{\circ}_{n,n+1}$ (cal/K mol)⁶⁾

n	0	1	2	3	4	5	6
$-\Delta H^{\circ}_{n,n+1}$	33.1	26.3	16.1	13.5	12.5	11.9	12.0
$-\Delta S^{\circ}_{n,n+1}$	30.5	28.2	28.9	28.7	31.1	32.9	35.7

2.3.3 クラスター生成反応の $-\Delta H^{\circ}_{n,n+1}$ (kcal/mol) と $-\Delta S^{\circ}_{n,n+1}$ (cal/K mol) について

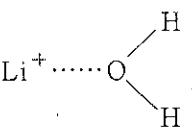
アンモニアとメタノールのクラスターイオンの例にみるとおりに、反応のエンタルピー変化、 $-\Delta H^{\circ}_{n,n+1}$ は、クラスター数 n が大きくなるとそれにつれて減少し、リガンドを構成する物質の気化熱 (アンモニア ; 5.58 kcal/mol, メタノール ; 8.4 kcal/mol) に近づく。エントロピー変化、 $-\Delta S^{\circ}_{n,n+1}$ は、測定値に実験誤差 ($\pm 20\%$) を含んでいると思われるが、クラスター数、 n とともに不規則に変化する。クラスター数、 $n < \sim 10$ の大きさのイオンでも、気化に伴うエントロピー変化 (アンモニア ; 23.4 cal/K mol, メタノール ; 24.9 cal/K mol) に、単純には収束しない⁷⁾。

Thomson の液滴モデルを用いて、Castleman は理論的な $-\Delta H^{\circ}_{n,n+1}$ 、 $-\Delta S^{\circ}_{n,n+1}$ の値を

求めている。アンモニアのクラスターイオンについての計算結果をいろいろの中心核イオンについての実測値とともに、Fig. 2.1, 2.2 に示す⁸⁾。n の値の小さい ($n < 10$) 時には、中心核イオンによって個性があり、理論値と実測値との間のずれが大きい。クラスター数、n の値が大きくなると、それらの値は理論値に近づくようであり、この理論値は比較的大きいクラスターイオンの熱力学的特性を正しく近似している。理論値においては、クラスター数、n が $n > 10$ になると、 $-\Delta H^0_{n, n+1}$ の値が最小値に近づいている。すなわち、エネルギー的には n の値が 10 以上のクラスターイオンが分解し易いといえる。1 クラスターイオン当たりの光吸収断面積も大きいクラスターの方が高い値を持っていると予想できる。他方、クラスターイオンが大きくなりすぎると選択励起による光分解の同位体効果（同位体分離係数）が小さくなることが考えられる。したがって、この研究の為には、クラスターイオンの大きさについて最適値が存在すると予想される。本研究においては、大きさの異なるいろいろのクラスターイオンを調製し、その光分解を調べることが必要である。このときそのクラスターイオンの温度（内部エネルギー）を制御する事も、課題の一つであろう。

2.4 リガンドの基準振動波数

分子はリガンドとしてクラスターイオンの中に取り込まれる（配位する）と、その基準振動数（波数）が変化、シフトする。分子軌道法を用いた計算により、 Li^+ に水が配位したときの、基準振動の変化が調べられている⁹⁾。

	ν_1 (symmetric stretching of HOH)	3714.6 cm^{-1} (3657 cm^{-1})
	ν_2 (symmetric bending of HOH)	1660.8 cm^{-1} (1595 cm^{-1})
	ν_3 (symmetric stretching of $\text{Li}^+ \cdots \text{O}$)	444.3 cm^{-1}
	ν_4 (asymmetric stretching of HOH)	3769 cm^{-1} (3756 cm^{-1})
	ν_5 (bending of $\text{Li}^+ \cdots \text{O}$)	520 cm^{-1}
	ν_6 (bending of $\text{Li}^+ \cdots \text{O}$)	529 cm^{-1}

括弧の中に示した波数は、水蒸気の基準振動波数である。 Li^+ に配位する事によって、高波数側にシフトしている。そのシフトの幅はそれほど大きくはなく、元の基準振動の波数から数～数 10 cm^{-1} シフトしている。 Li^+ のほかに、 F^- , Cl^- , Na^+ , K^+ に水の配位したイオンについても、同じように基準振動数のシフトが求められている。いずれも、高波数側に数 10 cm^{-1} 以下シフトしている。

これらのことから、炭酸ガスレーザー光を照射するときに、その光 ($\sim 10 \mu\text{m} = 1000 \text{ cm}^{-1}$) を吸収する振動準位をもったクラスターイオンについて、およその推定ができる。すなわち、分子の基準振動準位が、 $900 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ の付近にあれば、その分子が配位しているクラスターイオンは 1000 cm^{-1} 近似に吸収準位がある。中心核イオンについては、生成方法によりいろいろな

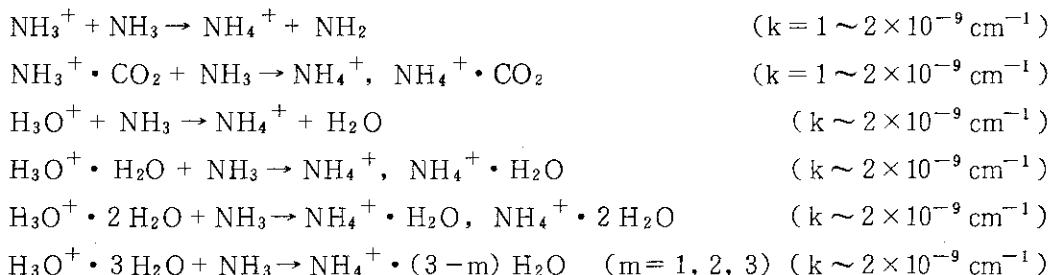
イオンが入り得る。

中心核イオンに配位する分子としては、 D_2S (855 cm^{-1} 全対称変角振動), NH_3 (950 cm^{-1} 全対称変角振動), PH_3 (992 cm^{-1} , 全対称変角振動), NF_3 (1032全対称伸縮振動, 907 cm^{-1} 2重縮重伸縮振動), PF_3 (892 cm^{-1} 全対称伸縮振動), C_2H_4 (949 cm^{-1} 面外垂直振動), C_6H_6 (1038 cm^{-1} CX 变角振動), CH_3F (1049 cm^{-1} 全対称CX伸縮振動), CH_3Cl (1017 cm^{-1} 2重縮重XCY变角振動), CH_3Br (955 cm^{-1} 2重縮重XCY变角振動), CCl_3D (914 cm^{-1} 2重縮重XCY变角振動), SF_6 (948 cm^{-1} 縮重伸縮振動), CH_3OH ($1050 - 1085\text{ cm}^{-1}$ C-O伸縮振動)など、多数存在する。これらの分子が配位したクラスターイオンは、炭酸ガスレーザー光 ($900 - 1100\text{ cm}^{-1}$) を吸収し、照射によってそれぞれの振動準位が励起されると期待できる。

2.5 クラスターイオンの化学反応性

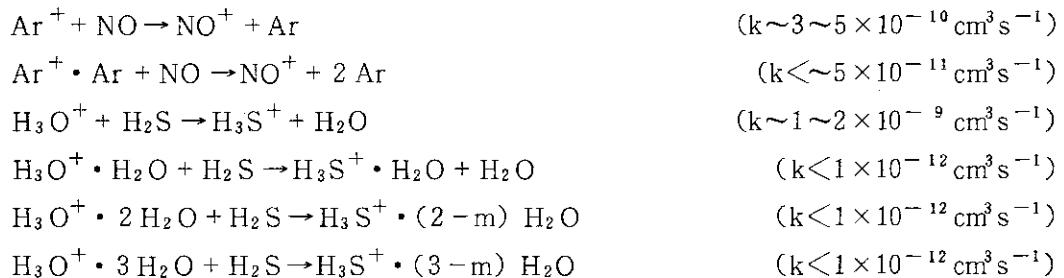
イオンの反応性については、多数のイオン分子反応について反応速度定数が測定され、収録されている³⁾。発熱反応である限り、イオンの反応速度は温度にほとんど依存せず、一定であることが多い。したがって、室温における反応速度定数でもって、イオンの反応性を表すことができる。クラスターイオンの反応性については、解からないことが多い。リガンド分子が、反応の生成物に積極的に関与することはあまりないが、反応速度には複雑に関与する。リガンドが配位しても反応速度がほとんど変化しない反応もあれば、速くなる反応、遅くなる反応と、いろいろである。いくつか例をあげてみる。

1) リガンドが配位してもほとんど速度の変わらない反応



これらの反応は、熱的に余裕のある発熱反応で、速度定数も、衝突頻度律速の $10^{-9}\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ の桁の速い反応（たとえば、プロトン移行反応など）に多い¹⁰⁾。

2) リガンドが配位して速度の遅くなる反応



リガンドが配位する事により、イオンは安定化される。したがって、裸のままの中心核イオンに比較して、クラスターイオンは反応性が低くなることが期待される。この範疇の反応は定性的に理解しやすい。BraumanのDouble Well Potentialsによって説明される。求核置換

反応にそのような例が多い^{10), 11)}。

3) リガンドが配位して速度の速くなる反応



これらの反応は、リガンドが配位する事により、新しい反応チャンネルが開け、そのためには全体の速度が速くなったと考えられる。反応論の観点からもっとも興味のある反応である。この現象を記述する理論はまだないようである。

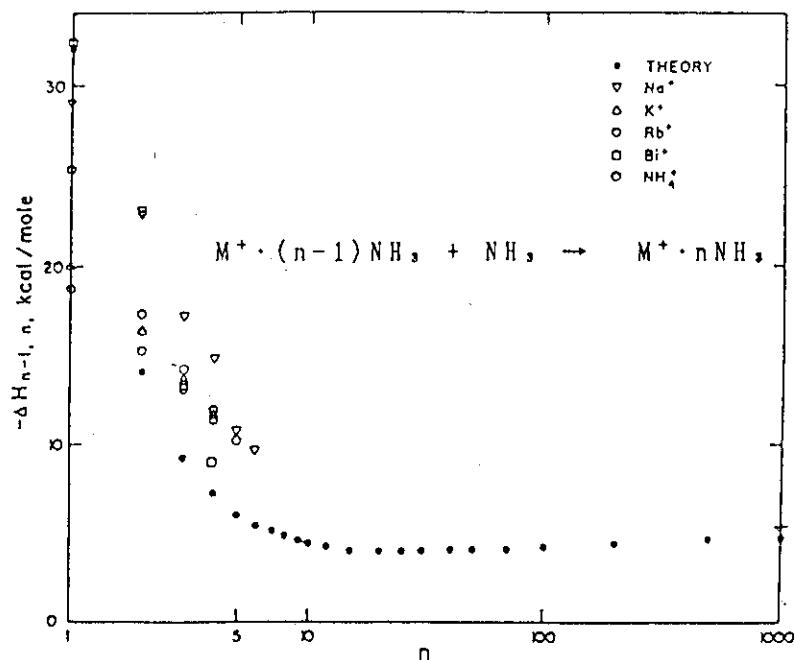


Fig. 2.1 Enthalpy Change, $-\Delta H_{n-1,n}$ in $M^+ \cdot (n-1)NH_3 + NH_3 \rightarrow M^+ \cdot nNH_3$.⁸⁾

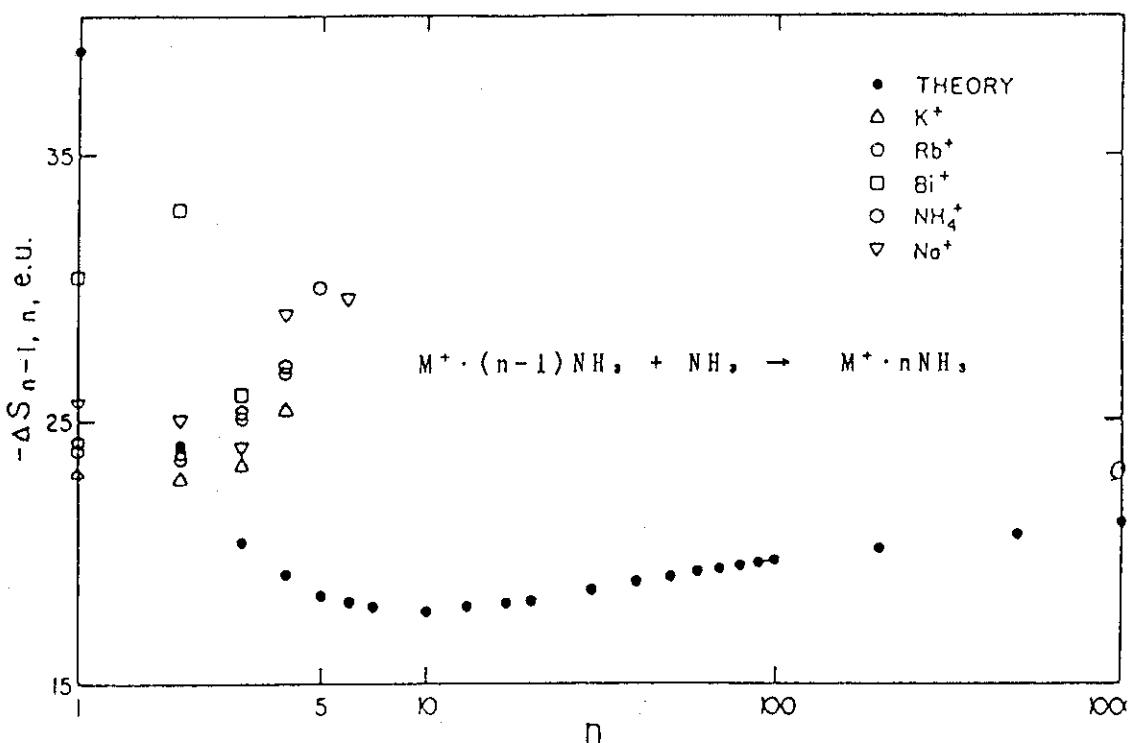


Fig. 2.2 Entropy Change, $-\Delta S_{n-1,n}$ in $M^+ \cdot (n-1)NH_3 + NH_3 \rightarrow M^+ \cdot nNH_3$.⁸⁾

3. 照射用赤外レーザーと振動準位の同位体シフト

3.1 照射用赤外レーザー

赤外部に発振波長をもつレーザーとしては、広い意味で近赤外も含めると、ヨウ素レーザー、ネオジウムレーザー、フッ化水素(HF, DF)レーザー、一酸化炭素レーザー、炭酸ガスレーザー、アンモニアレーザー、および遠赤外の CH_3F レーザーが有名である。自由電子レーザーは波長可変で、赤外、可視、紫外と広い範囲の光を出すといわれている。その他に、分光用光源としては、半導体レーザー、スピンドリップラマンレーザーがある。このように、赤外レーザーに範囲を限っても、多種多様である。照射用レーザーとしては自由電子レーザーが、波長範囲、出力強度等からもっとも優れていると思われるが、まだ開発段階であり、自由には利用できない。

赤外部の照射用レーザーには可視部の色素レーザーに相当する簡便な波長可変レーザーがないので、レーザー光分解の研究対象の分子の光吸収波長と照射用レーザーの発振波長とを一致させることが難しく、ごく限られた分子しか照射が行われていない。したがって、新しい発振波長を持つレーザーの開発は重要な筈であるが、実際にはこのような探索的研究には失敗も多いので、あまり行われていないのが現状である。

赤外レーザーの強度は、各々のレーザー間で天文学的に異なる。パルスレーザーの場合、kJ/pulse から mJ/pulse 以下のものまであり、連続レーザー(CWレーザー)の場合も、μW から 数 10 kW まである。強度の大きなレーザーとしては、近赤外部のヨウ素レーザー、ネオジウムレーザー、赤外部のHFレーザー、DFレーザー、炭酸ガスレーザーがある。一酸化炭素レーザーは照射用光源として興味深い特性を持っている。すなわち、一酸化炭素レーザー(CW)を液体窒素で冷却することにより、炭酸ガスレーザー並に強度が上がる。さらに、一酸化炭素レーザーの発振波長は 5 μm であり、レーザー発振管内での基本波の径が炭酸ガスレーザーのそれの半分であること、また、5 μm の波長の光にたいしては透明な物質が多くあり、ファイバー中を導くことができる、などいくつかの利点を持っている。炭酸ガスレーザーの 10 μm の光にたいしては、透明な物質が少ない。ファイバーとして塩化銀などが試験されているが、塩化銀は可視光で黒変するので注意が必要である²³⁾。

近赤外部のネオジウムレーザー、ヨウ素レーザーは、キセノンまたはクリプトンランプで Nd^{3+} または CF_3I を励起させ、 $(\text{Nd}^{3+})^*$, I^* からの発光によるもので、1 μm (10000 cm^{-1}) 近くの光を発振する。この波長領域の光は、原子・分子の外殻電子を励起し、振動励起からは離れてるので、省略する。また、アンモニアレーザー、 CH_3F レーザーは、分子の振動励起、回転励起に相当する光を出すが、ここでは省略する¹³⁾。

分子の振動励起に相当するレーザーには、HFレーザー、炭酸ガスレーザー、一酸化炭素レーザーがあり、分子レーザーと呼ばれている。これらが分子レーザーの 3 横綱である。強度の点からは、大関、三役等に相当する分子レーザーは見いだされていない^{19), 15)}。

放電、電子線照射、光照射等によって分子を励起し、振動励起状態をつくり、そこから効率よ

く発光させ、レーザーとする為には、分子は簡単で対称性がよいことが必要である。分子が複雑で対称性が悪いと、振動エネルギー準位の数が多く、励起エネルギーが多くの準位に分散し（分子内振動緩和）、レーザー発振に必要な逆転分布ができ難くなる。また、赤外発光は分子振動エネルギー準位の変化による双極子モーメントの変化であるので、双極子モーメントの大きなフッ化水素のような分子が効率がよい。Patel によると¹⁶⁾、振動回転準位 I (V1, J1) から準位 II (V2, J2) への遷移による光增幅率 α は次の式で表される。

$$\alpha_{V1J, V2J \pm 1} = (8\pi^3 c^4 / 3kT) |R_{V1J, V2J \pm 1}|^2 * \\ (2\pi kT/M)^{0.5} (N_1 B_1 - N_2 B_2)$$

但し、V1；準位 I の振動準位、J；準位 I の回転準位、c；光の速度、k；ボルツマン定数、T；温度、M；分子の質量、 $|R_{V1J, V2J \pm 1}|$ ；遷移による双極子モーメントの変化 (= $\int \phi_{V1J} \cdot e\tau \cdot \phi_{V2J \pm 1} d\tau$)、N1, N2；準位 I, II にある分子数、B1, B2；それぞれの回転定数

J ± 1 の + は P 枝、- は R 枝の場合である。この式からただちに効率的なレーザー発振の為に以下のことが分かる。

- (1) レーザー発振には、逆転分布、 $N_1 > N_2$ が必要である (B1 と B2 とはほぼ等しい)。
- (2) 遷移双極子モーメントの値が大きい方がよい。
- (3) 温度は低い方がよい。

(1)の逆転分布を保つためには、上のレベルの分子数を増やし、下のレベルの分子数を減らすことが必要である。たとえば、炭酸ガスレーザーでは振動励起した窒素 ($N_2, V=1$) と炭酸ガス分子の衝突により振動励起した上のレベルの炭酸ガス分子の数を増やし、ヘリウムとの衝突による冷却で下のレベルの分子の数を減少させている。その他、一酸化炭素レーザー (CW) で試みられているように、断熱膨張により冷却するのも有効である。極端な場合、下のレベルの分子が不安定ですぐに分解してしまうなら、このような分子はレーザー発振に適している。その実例としては、希ガスハライドエキシマー ($ArF, KrF, XeCl$ 等) があり、効率の良い紫外レーザーである。

光增幅率 α については、 α の値の大きい方がレーザー発振し易く、レーザーの製作が容易であるが、 α が極端に大きい場合 (エキシマーレーザー、HF レーザー等) ミラーによる反射がない場合でもレーザー発振管内部の金属面等での反射で発振が起こり (寄生発振, parastics)，レーザーを一方向に取り出せない場合がでてくる。したがって、大出力レーザー製作のためには、一酸化炭素レーザーのように α の小さなものを大型化する方が、安定した照射用レーザーとなる。ただし、100 Torr 前後の低圧で作動する放電励起の一酸化炭素レーザーはどうしても (例えば出力側ミラーの反射率を 90% 以上に上げても) レーザー発振管が 2m 以上の大型になってしまふので、数気圧で作動できる小型の一酸化炭素レーザーを製作することが必要である。

これらの分子レーザーの他、照射用レーザーとして半導体レーザー、自由電子レーザー等が一部利用あるいは開発されている。基本的に波長可変であり、大出力が得られる自由電子レーザーが利用できるようになると、クラスターイオンの光分解研究にとっては有効な光源になると考えられる。照射用赤外レーザーの開発にともない、クラスターイオンの光分解に関する研究も進展

すると予想される。

3.2 炭酸ガスレーザー

照射用赤外レーザーとして、もっとも広く利用されているのは炭酸ガスレーザーである。炭酸ガス CO_2 は、直線型 3 原子分子であり、基本振動には対称伸縮（準位； ν_1 ），対称変角（縮重準位； ν_2 ），逆対称伸縮（準位； ν_3 ）の 3 つがある。炭酸ガス分子の同位体置換体 ($^{13}\text{CO}_2$, ^{12}C $^{18}\text{O}_2$) や、類似の直線型分子 (N_2O , CS_2) もレーザー発振に適している。炭酸ガス分子の励起方法には、放電、電子衝撃、光照射、振動エネルギー移動、等がある。発振モードとしては、連続 (CW) モードとパルスモードがある。作動圧力も 1 Torr から 10 気圧まで広い範囲にわたっている。

レーザー発振に関する炭酸ガスの振動準位を Fig. 3.1 に示す。通常、炭酸ガスの振動準位を表すのに、各基本振動の準位、 ν_1 , ν_2 , ν_3 を使い、 CO_2 ($\nu_1 \nu_2 \nu_3$) のように表す。この図によって分かるように炭酸ガスは逆対称伸縮振動が励起され、 CO_2 (001) となる。そこから、10 μm または 9 μm の波長の光を発して、対称伸縮または対称変角、 CO_2 (100, 020) に落ちる。回折格子を使わない場合、10 μm の光を出すが、回折格子による選択により、9 μm の発振を得ることができる。放電、電子線照射により励起された炭酸ガスの種々の励起状態がどのようなメカニズムで最終的な (001) 状態に落ちつくのかについては、まだ明らかにされていない。一般に、イオン化した分子の結合距離は伸びる。このイオンに電子が再結合すれば、との結合距離に戻ろうとして振動が始まるという説がある。逆対称伸縮の励起 CO_2 (001) より上に励起された対称伸縮と逆対称伸縮の同時励起 CO_2 (101) からのレーザー発振についても研究されている。また、下のレベルにある CO_2 (010) 分子の除去も大切で、通常はヘリウムを混合して冷却する。Fig. 3.2 に窒素、ヘリウムを混合した場合の炭酸ガス分子の各準位の緩和時間を示す。励起窒素 N_2 ($v = 1$) からのエネルギー移動の緩和時間は 0.4 μs と比較的長いので、連続発振の場合はよいが、単パルス発振を得ようとするときは窒素を増感剤とするのは不適当である。下のレベル CO_2 (100, 020) I, II (フェルミ共鳴により分かれている) の振動緩和も遅く、パルス発振の場合のネックになっている。次に、各々の励起方法による炭酸ガスレーザーの特徴を述べる。

3.2.1 放電励起炭酸ガスレーザー

通常の炭酸ガスレーザーの作動ガスは、 $\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He} = 1 : 1 : 8$ である。窒素は振動エネルギーの供給源、ヘリウムは CO_2 (010) の冷却源として働く。 CO_2 分子を振動励起させるためには、グロー放電でなければならず、アーク放電になると著しく出力が低下する。通常、連続放電レーザーの場合は、20~30 Torr の混合ガスを使用し、パルス放電の場合は 1 気圧弱の混合ガスを使用する。パルス放電の場合、均一なグロー放電を得るためにあらかじめ予備放電によって気体中にイオンをつくっておき、本放電を行うという方法をとる。放電電圧はグロー放電を保つ最低の電圧が良い。Fig. 3.3 に放電電圧と炭酸ガス分子の種々の励起状態に励起される割合を示す¹⁷⁾。炭酸ガス、窒素とも放電電圧が高くなると振動励起の割合が急激に小さくなり、電子励起状態が多くなり、解離も起こってくる。炭酸ガスが解離して一酸化炭素が生成してくると、振動

エネルギー CO_2 (001) が CO へ衝突によって移動し、励起 CO は炭酸ガスレーザーの発振条件下では発振しないので、 CO_2 レーザーの出力は低下してくる。これを避ける安易な方法としては、ガスを流すことである。この場合は、レーザーの運転経費が高くなる（ヘリウムの値段）。触媒を使って、 $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ とする方法が研究されている¹⁸⁾。これらのことから、炭酸ガス励起のための放電電圧はできるだけ低い方が良いことが分かる。

炭酸ガスレーザーの例を Fig. 3.4 に示す。作動ガス ($\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He} = 1 : 1 : 8$, 1 気圧) を 60 kV で光軸と直角にパルス放電させるもので、出力は約 5 J/pulse である。同位体分離用等に使用可能である。波長選択のための回折格子はまだ付けてない。Fig. 3.5 にこの装置の出力パルスの波形を示す。

連続レーザーとしては、国内各社で kW 級のものが製作、販売されている。用途は金属、セラミックス等の加工である。連続レーザーの場合、冷却（下のエネルギー準位 (010) の分子の除去）がネックになっている。Table 3.1 に下のエネルギー準位を失活させる各分子の速度を示す¹⁹⁾。水は CO_2 (010) の冷却に非常に有効であるが、作動ガス中に水分が多くなると放電が不安定となるので、多くを混合することはできない。冷却効率を高める目的で、1 mmφ以下の細管にした導波管型のレーザーも研究されている。発振管の単位体積あたりの出力は大幅に増加することが確認されている。

連続レーザーをパルス化するには、共振系のミラーを超音波または回転駆動により短い時間だけ光軸を合わせ、発振させる Q スイッチ法がある。これにより大パルス（ピーク出力 100 倍程度）が得られるようになる。励起 CO_2 (001) の寿命は数 ms と言われているので、10 ms 毎に発振せらるようすれば、大きなパルスが得られる。10 ms の間の放電により励起 CO_2 (001) 分子が蓄積される。工業用に実際に使用されるパルスレーザーは、この型式になると予想される。パルス放電によるパルス発振レーザーは、大電流の on-off をする事になり、速い繰り返しは困難である。

3.2.2 電子線照射による炭酸ガスレーザー

電子線のエネルギーは、200 k~1 MV で、比較的電流の大きいパルスで照射する。前述のように高電圧の電子で直接振動励起するのは、効率が悪く、炭酸ガス分子が解離するので良くない、そこで、電子線照射を、放電を均一に起こすために用いる Electron-sustained 型のレーザーが主流となっている。Fig. 3.6 に示すように、高電圧コンデンサーに接続された電極間の炭酸ガスに電子線を照射する。これが予備イオン化となって電極間に均一なグロー放電が起る。この方法は、炭酸ガスに限らず、他のガスにも使用でき、分子レーザーの発振の試験装置になっている²⁰⁾。この型のレーザーは発振しにくい分子でもレーザー発振させることができるので、優れた励起方法である。しかしながら、電子線照射窓はタンタル、チタン等の薄膜で破れ易く、また速い繰り返しができないという欠点がある。したがって、この型の装置は実用的でなく、もっぱら試験装置として使われている。炭酸ガスレーザーの他に、一酸化炭素（液体窒素で冷却）、フッ化水素の大出力パルスレーザーが研究されている²¹⁾。なお、希ガスハライドエキシマーレーザーの場合は、電極なしで直接電子線照射し、励起する方法がとられている。

3.2.3 光(X線)励起レーザー

コロナまたはアーク放電による予備放電では、放電によってでてくる紫外光によって炭酸ガスがイオン化されることが知られている。しかしながら、紫外光は大容量または高気圧の炭酸ガスのイオン化のためには、光の届く距離が小さいため大出力装置としては不適当である。そこで、X線による予備イオン化が研究されるようになった。電子線からX線へのエネルギー変換効率は最大でも数%であり、効率は悪い。しかし、電子線照射装置の高繰り返し照射が難しいという欠点をなくしている。Fig. 3.7に例を示す²²⁾。Ta薄膜がX線発生源であり、レーザーの電極にもなっている。この装置は、希ガスハライドエキシマーレーザーとしても使用できる²³⁾。また、炭酸ガスは高気圧でも均一放電が可能で、高気圧化による短パルス化および連続波長可変等も可能となった。気をつけなければならないのは、人体への被爆である。また、Ta等の薄膜は破れ易いので、X線ターゲットと仕切窓は別にする方法もある。その場合は、X線を良く通す材料(Be, Mg等)で窓をつくる必要がある。

光励起による炭酸ガスレーザーの研究例が1つある²⁴⁾。臭化水素(HBr)の発振波数は、2200~2400 cm⁻¹の範囲にあり、CO₂(001)と一致するので励起可能である。HBrレーザー光(140 mJ/pulse)をレンズで集光して、炭酸ガスを照射した。炭酸ガス圧力33気圧、共振長(ミラー間の距離)1 mmの時、レーザー出力30 mJで非常に短いパルス(1.7 nsパルス幅)が得られている。HBrレーザーは、HBrの処理等問題があり、実用性には乏しいが、この研究自体は短パルスレーザーの開発として見た場合、興味深い。

3.2.4 化学レーザー

励起窒素分子から、炭酸ガスへ振動エネルギーが移動し、炭酸ガスレーザーの出力が大きくなることは前に述べた。より強力なレーザーが励起DF-CO₂エネルギー移動型レーザーである。CoolによるDF(V=1)からCO₂へのエネルギー移動速度は、Table 3.2²⁵⁾のようであり、エネルギー移動速度はN₂(V=1)の10倍以上速い。励起DF(v=1~3)は、化学反応D₂+F₂→2DFによって、つくり出す。化学反応の開始は、放電または光によるものと、NOガスを使って、NO+F₂→NOF+Fにより、ラジカルを生成する方法とがある。Polanyi等によってこのラジカル反応による振動エネルギー生成の割合が測定された。Table 3.3にその結果を示す²⁶⁾。反応のΔH°の50%以上が振動エネルギーに転化している。この化学レーザーは非常に効率が良いことが分かる。

実際のレーザーは非常に大規模なものも可能で、Fig. 3.8に概略図を示す²⁷⁾。D₂ガスとF₂ガスとは混合により爆発的に反応が進む。これを抑えるために、酸素を少量添加し、ラジカル反応を遅らせる方法がとられる。それでも反応が速く進むので、ガスを高速で流すガスダイナミック型レーザーで発振を行う。出力はkW以上である。この型のレーザーは、ガスの爆発を回避する技術、フッ化水素の処理技術、フッ素ガスの取扱い技術等を必要とする。フッ素レーザーについては文献がある¹⁴⁾。

以上、炭酸ガスレーザーについて概略を述べた。炭酸ガスレーザーの光の波長は9~10 μmと比較的長波長のため、この光を吸収する分子の種類は限られている。分子レーザーに話を限っても、5 μmの光を出す一酸化炭素レーザー等、異なった光を発振するレーザーの開発が望まれる。

また、赤外またはラマンによる波長変換、炭酸ガスレーザーの2倍波の生成等も波長変換という意味で開発が望まれる。

3.3 振動準位の同位体シフト

本研究では、リガンドの振動準位の同位体シフトを利用して、リガンドを選択励起し、クラスターイオンの分解に同位体効果が発現することを期待している。振動準位に現れる同位体シフトのおよその値は、簡単な計算で予測できる。

2原子分子を例にとると、その基準振動数、 ν は、

$$\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{0.5}$$

で表される。ここで、 k は力の定数、 μ は換算質量($= M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$)である。同位体を含む分子においては、 k は同じで、 μ のみが変わると考えると、 ν の変化が推定できる。

4原子分子であるアンモニアを2原子分子で近似するとどうなるかについて、計算と実測の比較をしてみる。 NH_3 分子の変角振動を、近似的にN原子と3H原子との2原子分子の振動と考えると、 $^{14}\text{NH}_3$ と $^{15}\text{NH}_3$ とでは、それぞれの換算質量、 μ_{14} と μ_{15} は、

$$N * \mu_{14} = 14 * 3 / (14 + 3), N * \mu_{15} = 15 * 3 / (15 + 3) \\ (N = 6.02 * 10^{23})$$

となり、このときの振動数の同位体シフトの相対比は、

$$\Delta \nu / \nu = ((2.5)^{0.5} - (2.47)^{0.5}) / (2.47)^{0.5} \\ = 6.07 * 10^{-3}$$

となる。このようにして得た相対的な同位体シフトは、 $^{14}\text{NH}_3$ と $^{15}\text{NH}_3$ の全対称変角振動のそれぞれの実測された波数、 950 cm^{-1} 、 945 cm^{-1} のそれ($(950 - 945) / 945 = 5.3 * 10^{-3}$)に近い。このような荒い近似の積み重ねでも、相対的な同位体シフトの大略の値を推定できることが分かる。

多原子分子の基準振動準位の同位体効果については、正しくはGF行列法を用いて計算できる。アンモニア分子についての計算例を付録に示した。

リガンドとして、クラスターイオンに取り込まれたとき、この同位体シフトがどのように変化するのかについては、実測データは得られていない。気体における同位体シフトとあまり差がないと思われる。リガンドとして配位する事により、回転の自由度が凍結する事は考えられる。クラスターイオンの温度(内部エネルギー)による吸収波長のブロードニング、吸収断面積の変化なども、同位体シフトの大きさとともに、重要な要因である。これらの要因については、実験によって調べ、適值を定めることが必要である。

Table 3.1 Deactivation Rate of CO₂(010) by Collision with Various Molecule, M.¹⁹⁾

M	rate(s ⁻¹ ·Torr ⁻¹)	M	rate(s ⁻¹ ·Torr ⁻¹)
Ar	130	CO	25000
CO ₂	130	NO	25000
N	180	HCl	50000
He	4000	H ₂ O	130000
H ₂	13000		

Table 3.2 Rate of Vibrational Energy Transfer of the Following Reaction²⁵⁾;
AB(v=n) + CO₂(00°0)
→ AB(v=n-1) + CO₂(00°1) + ΔE

AB	n	Rate const. (sec ⁻¹ , torr ⁻¹)	T(K)	ΔE(cm ⁻¹)
DF	v=1	1.8 × 10 ⁵	350	558
DF	v=1	1.1 × 10 ⁵	300	558
DF	v=2	1.9 × 10 ⁵	300	467
DF	v=3	4.6 × 10 ⁵	300	376
N ₂	v=1	1.8 × 10 ⁴	300	-18

Rate of reaction v=k[AB][CO₂]

k; Rate const.

Table 3.3 Distribution Fractions of Vibration(f_V), Rotation (f_R) and Translation (f_T) Energy After Some Elementary Reactions.²⁶⁾

Reaction	ΔH ⁰ (kcal)	E _{tot} (kcal)	f _V	f _R	f _T
F+H ₂ → HF+H	-31.5	34.7	0.66	0.08	0.26
F+H ₂ → DF+D	-31.2	34.4	0.66	0.08	0.26
H+F ₂ → HF+F	-98	102	0.53	0.03	0.44

$$E_{\text{tot}} = -\Delta H^0 + E_a + \frac{5}{2}RT ; \text{ total available energy}$$

E_a; activation energy

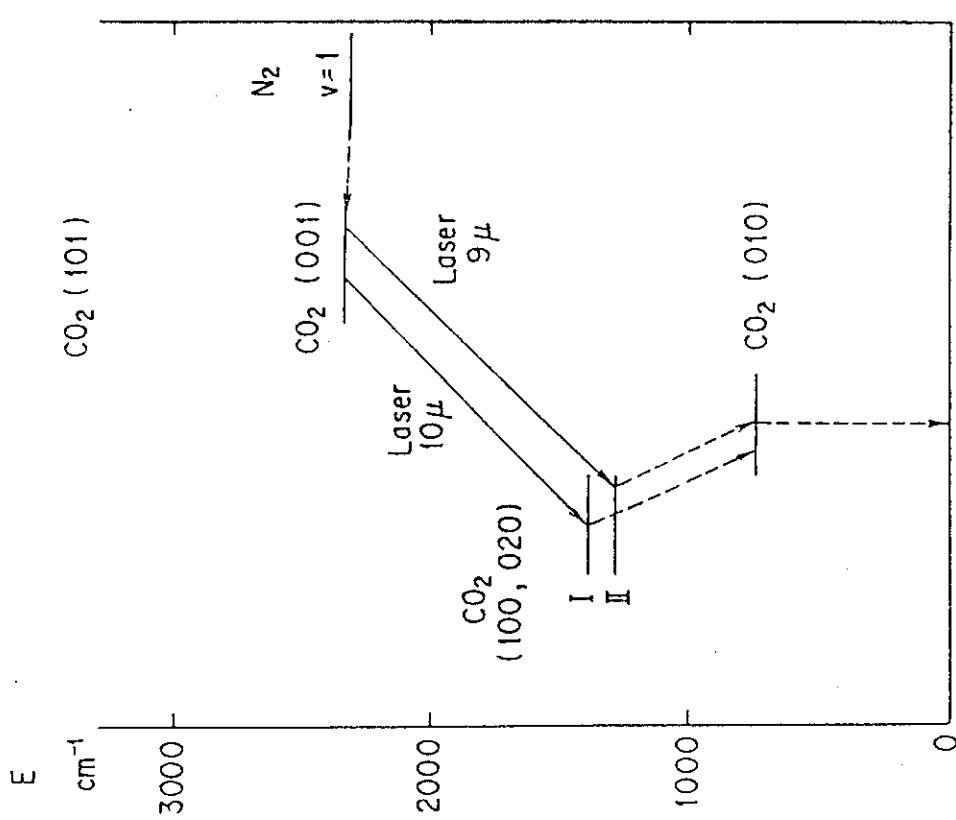


Fig. 3.1 Vibrational Energy Level of Carbon Dioxide and Nitrogen. (v_1 , symmetric stretching; v_2 , bending; v_3 , antisymmetric stretching).

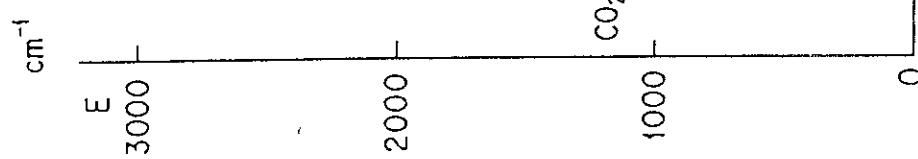


Fig. 3.2 Relaxation Time of CO₂-H₂ Collision ($\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He-1:1:4}$ atm.).

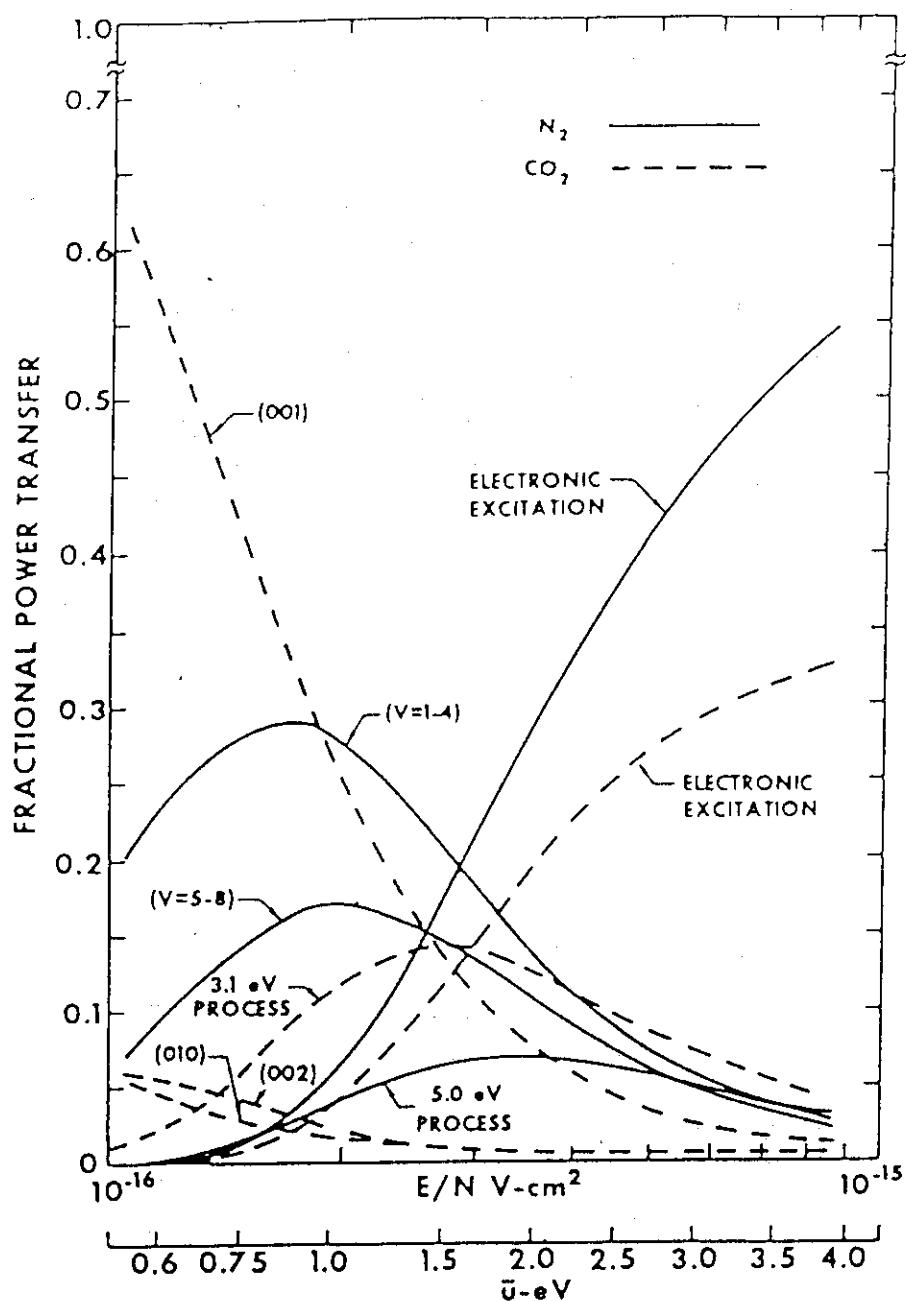


Fig. 3.3 Fractional Power Transferred from the Electrons to the Vibrational and Electronic Levels of N_2 and CO_2 as a function of E/N and \bar{u} .¹⁷⁾

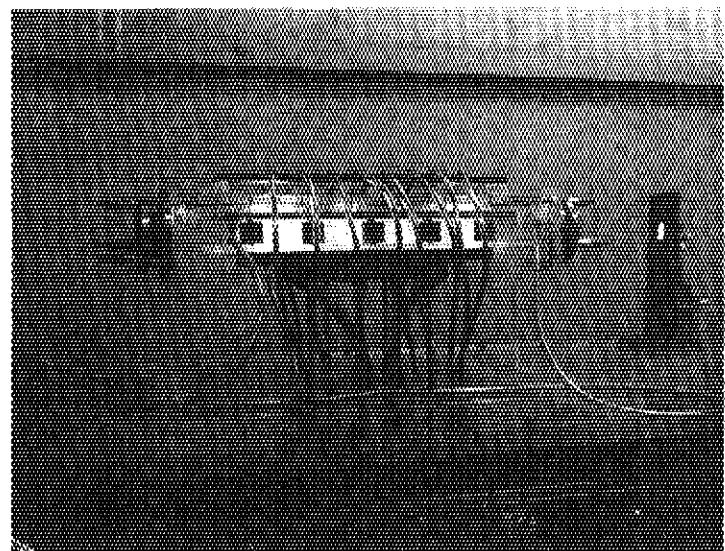


Fig. 3.4 Photograph of CO₂ laser (pulse). Laser is focussed on the black-board (right). The out-put is 5J/pulse. The discharge energy is $(1/2) \cdot CV^2 = (1/2) \times 0.05 \times 10^{-6} (60 \times 10^3)^2 = 90\text{J}$

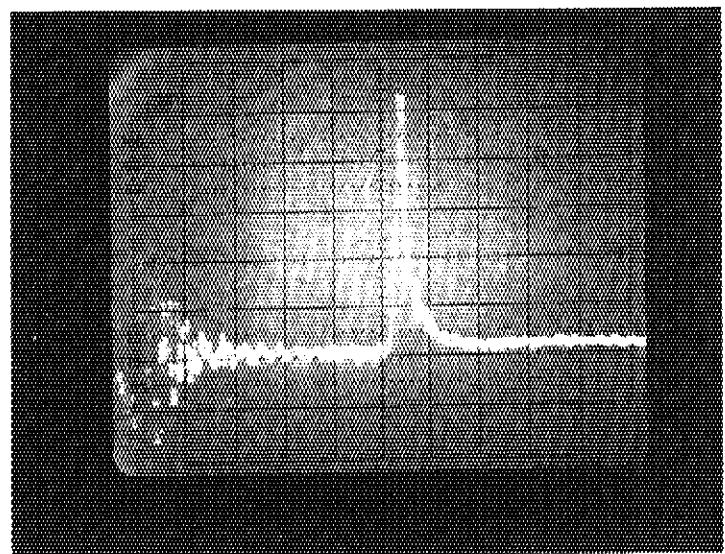


Fig. 3.5 Pulse shape of CO₂ laser in Fig. 3.4. Horizontal unit is 0.2 $\mu\text{sec}/\text{div}$. The delay time from discharge to oscillation is 0.8 μsec . The working gas composition is CO₂:N₂:He=10:5:85, 1 atm.

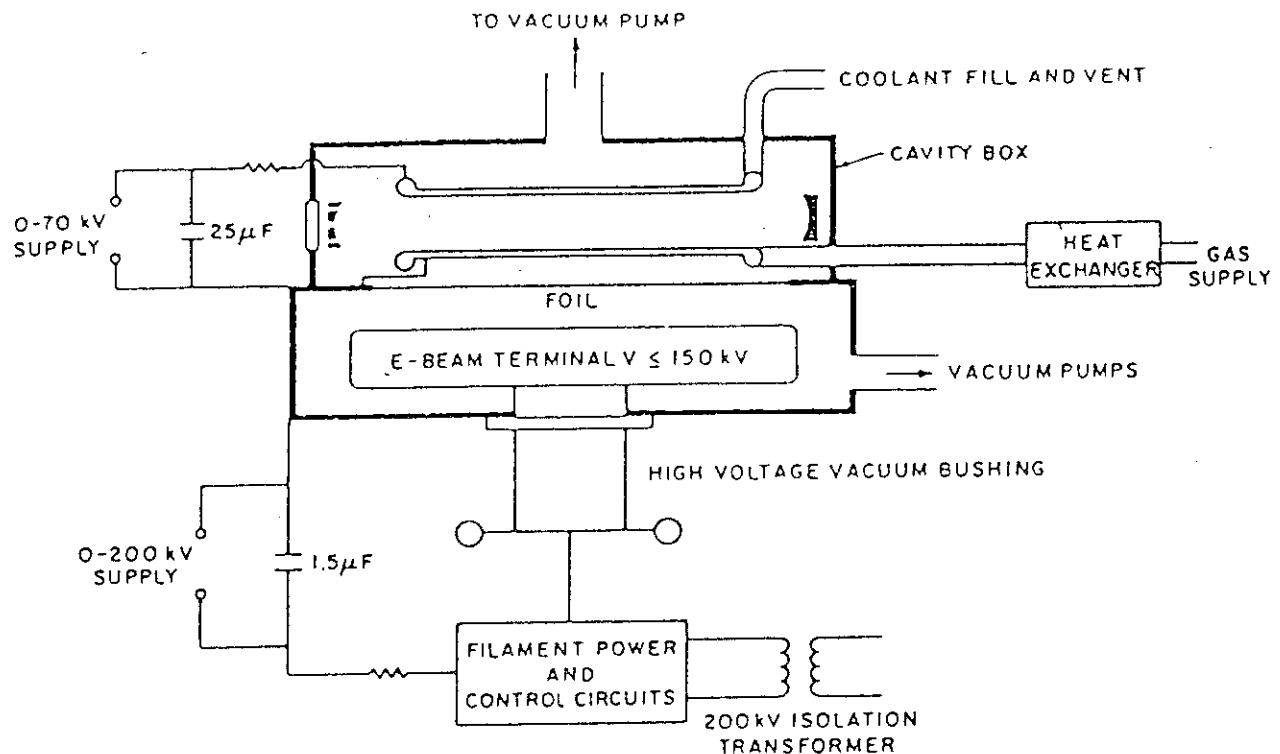


Fig. 3.6 Schematic Diagram of High Pressure Electrical CO Laser²⁰⁾

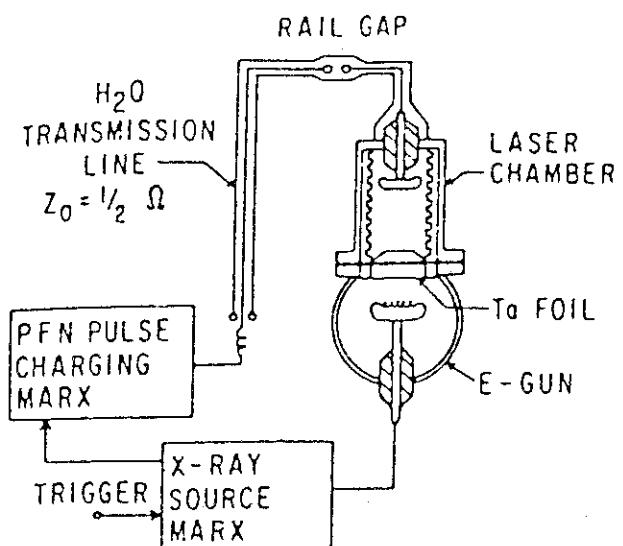


Fig. 3.7 Schematic Diagram showing Cross-sectional View of the New Laser Chamber and Other Experimental Arrangement²²⁾

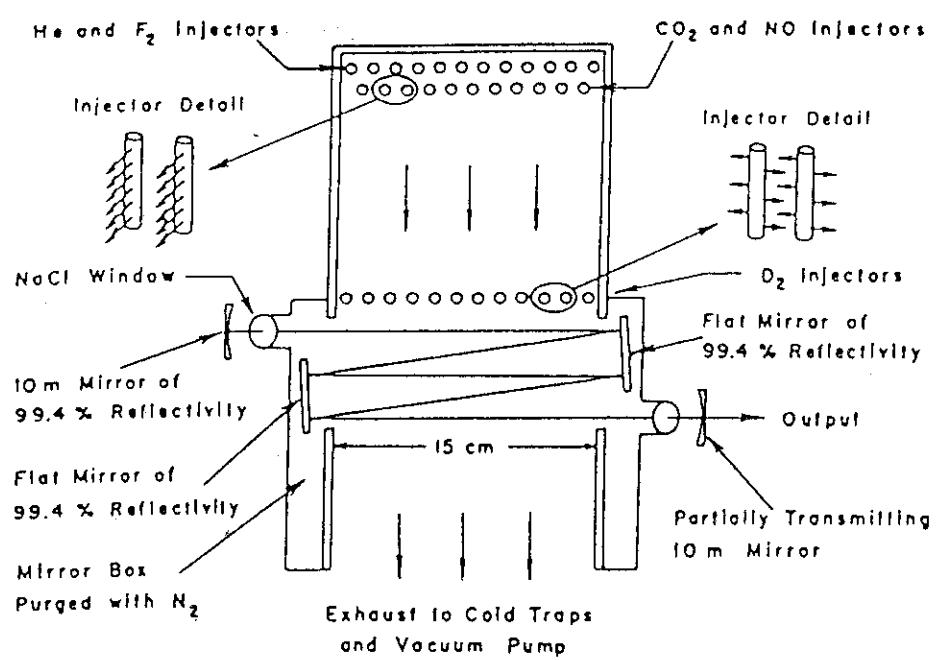


Fig. 3.8 Schematic Diagram of Transverse-flow
DF-CO₂ Laser (top view).²⁷⁾

4. これまでに行われているクラスターイオンの光分解に関する研究例

4.1 Bowers等 (University of California, Santa Barbara) による研究

Bowers等は、波長308–660 nmの可視紫外光による比較的小さなクラスターイオンの光分解を調べた。用いた装置の概略図をFig. 4.1に示す²⁸⁾。クラスターイオンをセクターマスで質量分離し、偏光したレーザー光を照射する。生成イオンの質量、エネルギーを二段目の高分解能の electrostatic analyser で測定する。彼らの主な結果を、Table 4.1に示す。この範囲の波長では、中心核イオンあるいはクラスターイオンの電子状態が励起され、そのエネルギーがクラスター結合解離エネルギー、振動エネルギー、回転エネルギー、運動エネルギーなどに分配される。光分解の異方性について、光吸収の波長依存について、またエネルギー分配についてなど、興味ある事が見いだされている。光吸収の結果生成する電子状態が反発性 (repulsive) か結合性 (bound) によって、生成物イオンの持っている運動エネルギーに差が生じることが観測されている（たとえば、 $\text{N}_2^+ \cdot \text{N}_2$, $\text{SO}_2^+ \cdot \text{SO}_2$ の偏光レーザー光 ($\lambda = 514 \text{ nm}$) による分解）。また、光を吸収する部分が、クラスター全体であるより、中心核イオンの部分に吸収され、それがその後、中心核イオンの中で電子状態、振動状態に分配され、その後にクラスターが分解しているいくつかの例も観測されている ($\text{CO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_3^- \cdot \text{CO}_2$, $\text{SO}_2^+ \cdot \text{Kr}$ のレーザー光 ($\lambda = 514 \text{ nm}$) による分解）。

4.2 Castleman等 (Pennsylvania State Univ.) による研究²⁹⁾

Castleman等は、Reflectronという新しい装置を用いて、比較的大きなクラスターイオンの光分解の機構を調べている。照射する光は Bowers 等と同じく可視紫外光である。Reflectronの概略図を、Fig. 4.2に示す。また、クラスターイオンの光分解研究に用いられたときの作動原理図を、Fig. 4.3に示す。断熱冷却により生成した中性クラスターをレーザー光によりイオン化する。中性クラスターをイオン化して生成したクラスターイオンは、アース電位の電場のかかっていない飛行管を飛行中にその一部分が単分子分解、あるいは衝突解離を起こす。分解しないクラスターイオン (parent ion) と分解して生成したイオン (daughter ion) の運動エネルギーが異なることを、を利用して飛行時間差型のマスで観測し、分解のメカニズムを明らかにする。

4.2.1 アンモニアのクラスターイオンの光分解

アンモニアは炭酸ガスレーザー光の波数に一致する 950 cm^{-1} ($\lambda = 10.5 \mu\text{m}$) に光吸収を持っているので、われわれには特に興味のある分子である。Castlemanらは、アンモニアの中性クラスター ($\text{NH}_3)_n$ を、 $\lambda = 266 \text{ nm}$ のレーザー光によって、イオン化した。このイオン化によって生成したアンモニアのクラスターイオン $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ の一部が飛行管を飛行中に分解する (Fig. 4.4 参照)。クラスター数の値が小さいとき ($n < 10$)、クラスターイオンの分解速度は n の値

とともに大きくなることが、Fig. 4. 4 から分かる。parent ion と daughter ion の飛行時間の差から、分解によってアンモニア 1 分子が parent ion から解離したことが分かる。

条件によっては、反応(3)のように 6 分子のアンモニアが解離することもある³⁰⁾。

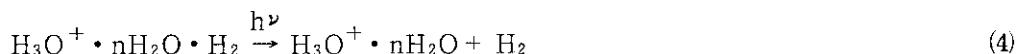


4.2.2 メタノールのクラスターイオンの光分解

メタノールも炭酸ガスレーザー光の波長に近い光を吸収する。中性のメタノールクラスターを 266 nm のレーザー光でイオン化し、そのとき生成する $\text{H}^+ \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ の分解についても、Castleman らは、reflectron を用いて調べた。Fig. 4. 5 にその結果の一部を示す。parent ion $\text{H}^+ \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ および $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ が分解して生成する daughter ion に 4 種類 (d ; parent ion から 32 amu が解離したイオン, e ; $\text{H}^+ \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ から水分子が解離したイオン, g ; mixed cluster ion $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ からメタノール分子が 1 ケ解離したイオン, h ; parent ion から 78 amu が解離したイオン) ものイオンが存在することを示している。

4.3 Lee 等 (University of California, Berkeley) による研究³¹⁾

Lee 等は混合クラスターイオン、 $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2$ ($n = 1, 2, 3$) を波長可変の赤外レーザー光で照射し、このクラスターイオンの赤外吸収スペクトルを測定している。このとき、赤外吸収の検出を質量分析計を用いて行っている。すなわち光吸収すれば、 H_2 分子は結合が弱いので必ず反応(4)により、解離する。



すなわち、質量分析計で生成イオン $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を測定することによりこのクラスターイオンの赤外吸収スペクトルを観測できる。その測定結果を Fig. 4. 6 に示す。吸収を光の信号として測定するよりも質量分析計を用いて生成イオンを検出する方が、感度、分解能ともに優れた赤外吸収スペクトルが得られた。Fig. 4. 6 の $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2$ ($\text{H}_9\text{O}_4^+ \cdot \text{H}_2$) のスペクトルに、比較のために光吸収の方法によって求めた赤外吸収スペクトルを点線で示した。Lee 等の得た赤外吸収スペクトルが、分解能が優れた美しいスペクトルであることが分かる。彼らは、クラスターイオンの性質を解明する目的で、赤外吸収スペクトルを測定したが、反応(4)はそのままクラスターイオンの光分解である。

Table 4.1 Photodissociation of Cluster Ions at 514nm (2.4eV)²⁸⁾

Cluster	Products	Excited State	Comments
$\text{N}_2^+ \cdot \text{N}_2$	$\text{N}_2^+ + \text{N}_2$	Repulsive	
$\text{NO}^+ \cdot \text{NO}$	$\text{NO}^+ + \text{NO}$	Repulsive	
$\text{SO}_2^+ \cdot \text{SO}_2$	$\text{SO}_2^+ + \text{SO}_2$	Uncertain	
$\text{CO}_2^+ \cdot \text{CO}_2$	$\text{CO}_2^+ + \text{CO}_2$	Bound 10%	
		Repulsive 90%	
$\text{CO}_2^+ \cdot 2\text{CO}_2$	$\text{CO}_2^+ + 2\text{CO}_2$ (95%)	Complex	
	$\text{CO}_2^+ \cdot \text{CO}_2 + \text{CO}_2$ (5%)		
$\text{CO}_2^+ \cdot \text{Ar}$	$\text{Ar}^+ + \text{CO}_2$ (90%)	Repulsive	Photon driven charge exchange
	$\text{CO}_2^+ + \text{Ar}$ (10%)	Bound	
$\text{CO}_2^+ \cdot \text{Kr}$	$\text{Kr}^+ + \text{CO}_2$ (55%)	Repulsive	
	$\text{CO}_2^+ + \text{Kr}$ (45%)	Bound	
$\text{N}_2\text{O}^+ \cdot \text{N}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{O}^+ + \text{N}_2\text{O}$	Repulsive	
$\text{SO}_2^- \cdot \text{SO}_2$	$\text{SO}_2^- + \text{SO}_2$	Repulsive	
		Bound	

Table 4.1 (Continued)

Cluster	Products	Excited State	Comments
$O_2^+ + Kr$	$Kr^+ + O_2$		Repulsive Photon driven charge exchange
$O_2^+ + CO_2$	$CO_2^+ + O_2$		Repulsive Photon driven charge exchange
$O_2^+ + 2CO_2$	$CO_2^+ + O_2 + CO_2$ (75%) $CO_2^+ + CO_2 + O_2$ (16%) $O_2^+ + 2CO_2$ (9%)	Complex	Repulsive
$O_2^+ + SO_2$	$SO_2^+ + O_2$ (65%) $O_2^+ + SO_2$ (35%)	Complex	Bound

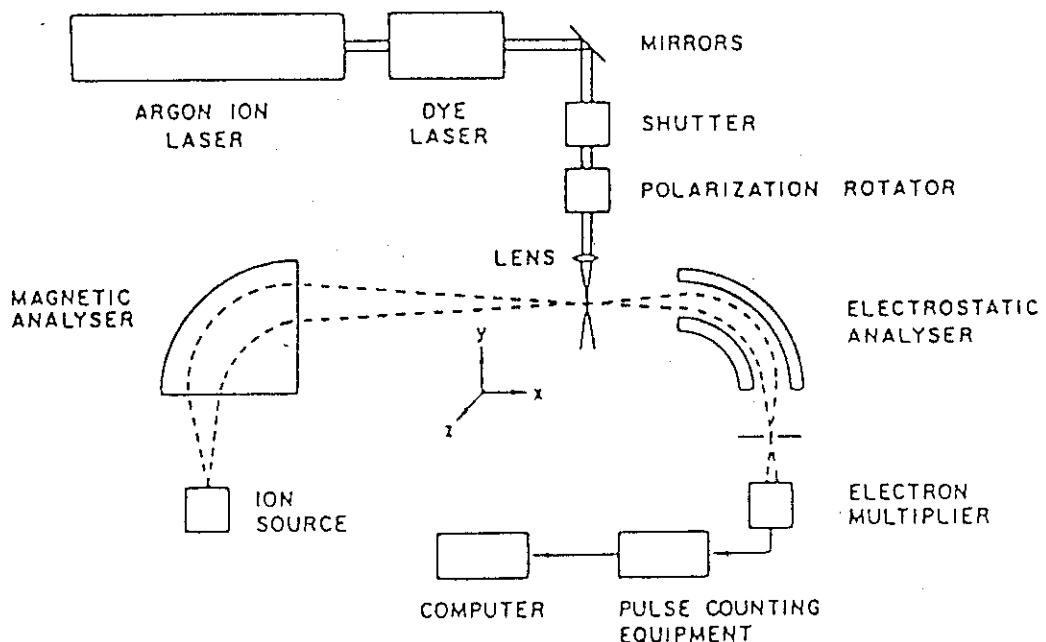


Fig. 4.1 Bowers' Experimental Apparatus for Decomposition of Clustered Ions by Polarized Photons.²⁸⁾

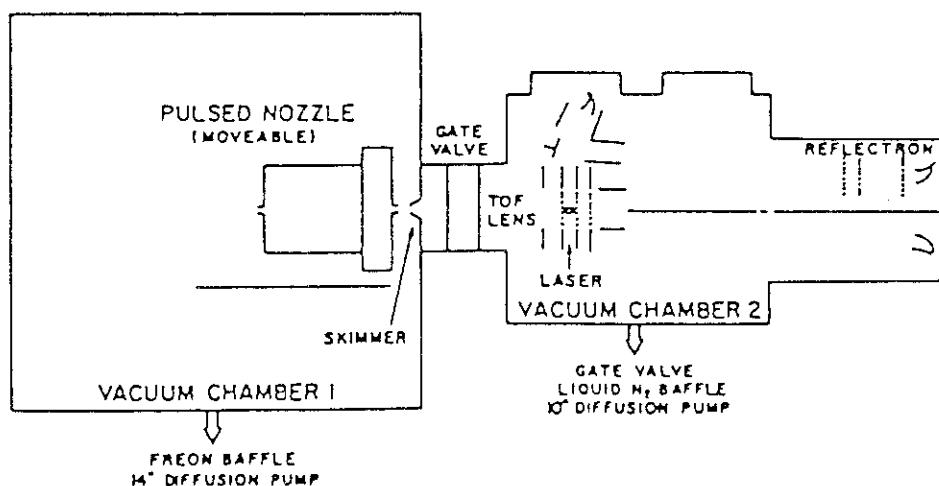


Fig. 4.2 Schematic Diagram of Relectron Pulsed neutral clusters are ionized by multi-photonionization. Resulting cluster ions are analyzed by time-of-flight MS equipped with a reflecting electric field.²⁹⁾

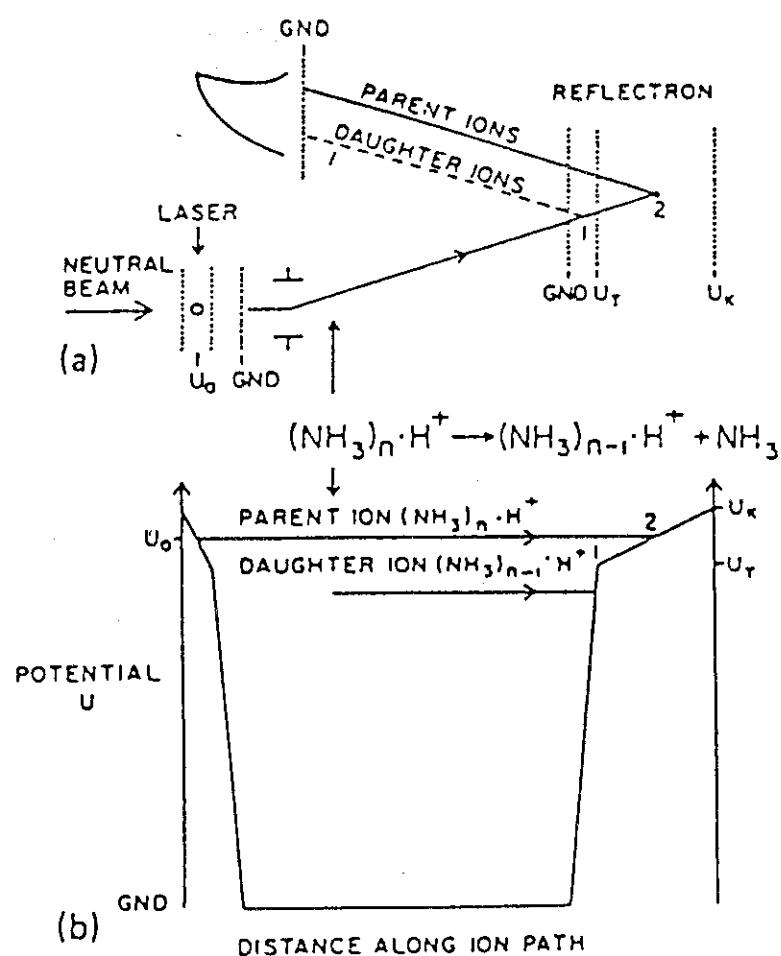


Fig. 4.3 Different Trajectories of Parent and Daughter Ions in the Reflectron.²⁹⁾

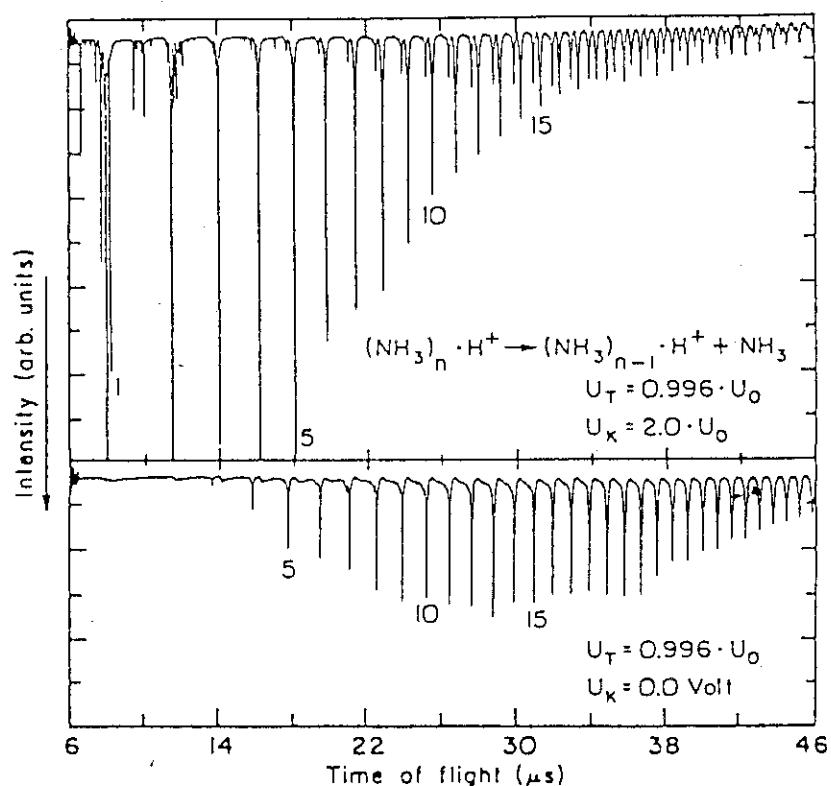


Fig. 4.4 A TOF Mass Spectrum Reflected Cluster Ions Generated by Multiphoton Ionization of Ammonia Clusters.²⁹⁾

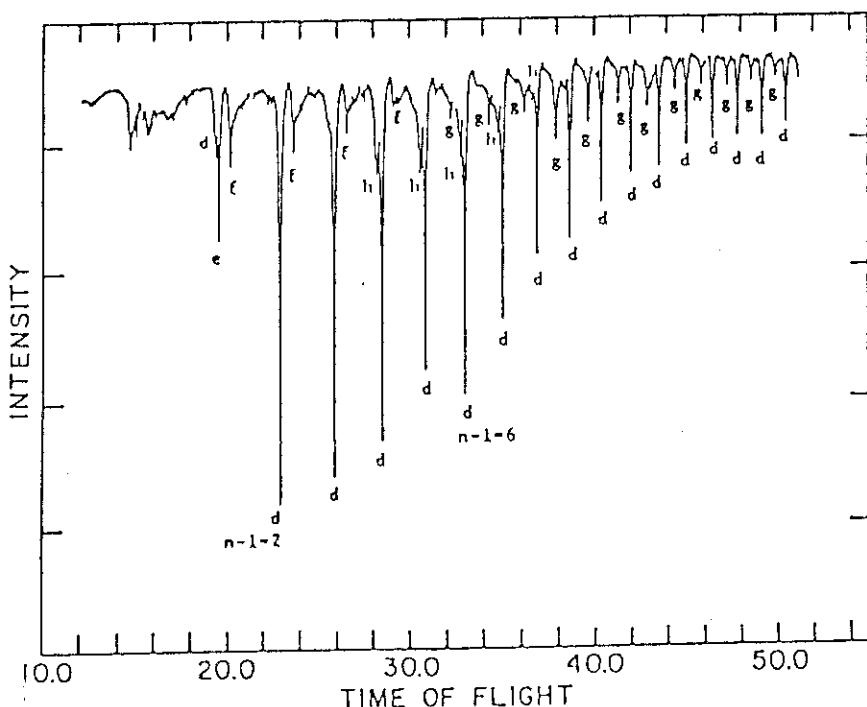


Fig. 4.5 A TOF Mass Spectrum of Daughter Ions Generated by Multiphoton Ionization of Methanol Clusters.²⁹⁾

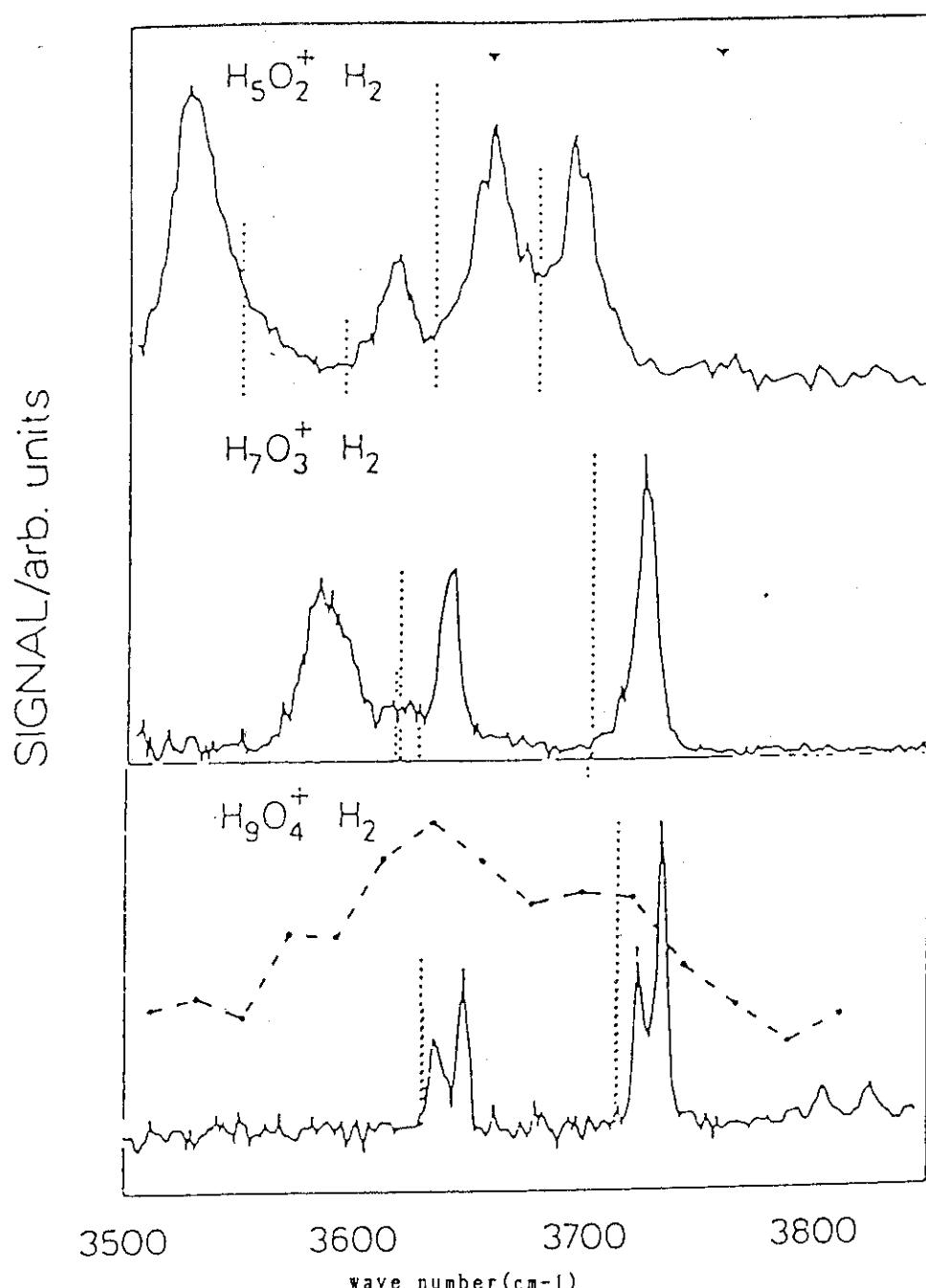


Fig. 4.6 Infrared Spectra of $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2$, $\text{H}_3\text{O}^+\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2$ and $\text{H}_3\text{O}^+\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2$. The arrows at the top indicate the band origins of transitions to the symmetric (3657cm^{-1}) and the antisymmetric (3756cm^{-1}) vibrations for the H_2O monomer. The dashed stick spectra are ab initio predictions of the vibrational frequencies and intensities of the respective $\text{H}_3\text{O}^+\cdot n\text{H}_2\text{O}$ clusters made by Remington and Schaefer.³¹⁾

5. クラスターイオン光分解装置と予備実験

炭酸ガスレーザー光によるクラスターイオンの分解試験を行う装置の概略図を Fig. 5.1, 5.2 に示す。平成 2 年度には予備試験装置; Fig. 5.2 を製作する。平成 3 年度に Fig. 5.1 のような装置を完成させる計画である。装置は、クラスターイオン調製部、レーザー発振部、質量分析部、真空系などで構成されている。クラスターイオン調製部で調製したクラスターイオンを、第 1 段目の質量分析計で質量分離する。質量分離したクラスターイオンをレーザー光で照射し、分解する。分解生成したイオンを第 2 段目の質量分析計で分析、計測する。

クラスターイオンの調製方法は、コロナ放電とそれに続いての Jet Expansion 法で行う。この時には、放電電流の安定性、Jet Expansion による断熱冷却効果、クラスターイオンの分布と温度等が問題となる。光分解は、炭酸ガスレーザー光によって行う。この時には、レーザー光の光路を通過するクラスターイオンの分解率が問題となる。これには、レーザー光の波長と強度、レーザー光をよこぎるクラスターイオンの飛行速度、クラスターイオンの光吸収係数、などが関係する。この実験のためには、強度が不足でない限り連続発振のレーザー光が適している。しかし、それで強度が足りない場合、パルス発振のレーザー光を用いる必要がある。その時には、高繰り返し (100 kHz 程度以上) のパルス発振のレーザー光が望ましい。

分解したクラスターイオンの測定は、4 重極質量分析計を用いて行う。この時には、質量分析計の透過係数の質量依存性の較正、パルスレーザー光に同期した計測系等が必要となる。

5.1 クラスターイオン調製部

5.1.1 コロナ放電

コロナ放電法は大気圧程度の気体をイオン化するのにしばしば用いられる。針先（あるいは細線）に数 kV の高電圧を印加すると、針先の強電界により放電し、かすかに王冠（corona）状に微光を放つ。気体の局部的な絶縁破壊で、火花放電の前駆である。

コロナ放電によって生成したイオンを細孔を通して真空中に取り出す。正イオンを核とするクラスターイオンを取り出す時には、針先に正の高電圧を印加し、負のクラスターイオンを取り出すときには、針先に負の高電圧を印加する。高抵抗 (500 M オーム) を接続し、放電電流を安定化させたときの大気中における放電電流～電圧特性を Fig. 5.3 に示した。

5.1.2 Jet Expansion

ガスが細孔を通って、真空中に噴出、膨張 (jet expand) すると、ランダムな熱エネルギーは流れの方向に揃った運動エネルギーへと変換され、冷却現象が起こる。大気圧コロナ放電イオン化室で初期に生成、成長したクラスターイオンは噴出、膨張の過程で、中性分子と衝突を繰り返し、成長（あるいは分解）し、その噴出、膨張の条件に従い、一定のクラスターイオンの大きさの分布を示す。このクラスターイオンの大きさの分布は、温度と圧力によって決まる平衡分布と成長

(あるいは分解) 反応の速度によって決まる動的分布とによって規制されているが, jet expansion のように急激な温度, 圧力の変化を伴う過程でのクラスターイオンの大きさの分布にたいしては, 後者の寄与が大きいのは確かである。初期生成した放電イオン化室内(室温, 大気圧)では, 十分反応時間があるので, そこではクラスターイオンの分布はある近似的な平衡分布になっている。高い電位勾配のもとにおかれたクラスターイオンは, 電場によって加熱されるので, 放電イオン化室内でのクラスターイオンの分布は, 室温大気圧での平衡分布とは多少異なっていると思われる。そのような平衡分布を初期条件として, 低温, 低圧下での分布へと変化している途中の分布が, jet expansion の後でみられるクラスターイオンの大きさの分布である。

Jet expansion によって生成する中性クラスターの大きさの平均(N)と, 細孔形状(径; D , 長さ; L), 淀み圧力(P_0), 温度(T_0)については, 経験式が知られている³²⁾。

$$N = a (P_0 T_0^b (D/\tan \theta)^c L^d)^e \quad (\text{原子/クラスター})$$

ここで, a, b, c, d, e は膨張気体に依存する値で, b のみ負の値をとる。 θ は細孔の広がり角の $1/2$ で定義される。中性クラスターとイオンのクラスターとではクラスターの大きさについては異なっているが, 定性的には同じ傾向がある。すなわち, 大きなクラスターイオンを得るためにには, P_0, D, L を大きく, T_0 を低くすれば良い。実際の装置では, 真空ポンプの排気量, 用いる質量分析計によって, これらの大きさには制限がある。

Fig. 5.2 に示した予備試験装置では, $P_0 = 100 \sim 1000 \text{ Torr}$, $D = 10 \sim 30 \mu\text{m}$, $L = 25 \mu\text{m}$ の値をとることができる。細孔の後に, 差動排気装置を付置すればさらに, これらの値は広い範囲の値をとることができる。

5.1.3 コロナ放電, Jet Expansion によって得られるアンモニアクラスターイオンの分布; 実測例

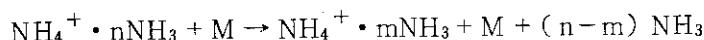
Fig. 5.2 のコロナ放電, 細孔($D = 25 \mu\text{m}$, $L = 25 \mu\text{m}$)を通しての Jet Expansion によって得られたアンモニアのクラスターイオン分布を調べた。細孔の外側(真空側, Repeller と呼ぶ)の形状, そこにかける電圧(Repeller Voltage, イオンを零電位の質量分析器に押し込むために必要)等によってクラスターイオンの分布が変化した。用いた Repeller 2種(Type A, Type B)の形状を Fig. 5.4 に示す。Type A, B にかける電圧を変化して, 質量分析計(MSQ-300, ULVAC)で測定したアンモニアのクラスターイオン, $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ を Fig. 5.5 (1), (2) に示す。反応ガスは $\text{N}_2 - \text{NH}_3$ (5%), 放電電圧は 5 kV, 放電電流は 4 μA , 淀み圧力は 1 気圧, 温度は室温(295 K)である。クラスターの大きさ, n , 每の repeller 電圧依存を Fig. 5.6 に示した。

これらの結果から, 以下のことが分かる。

- 1) Repeller の形状によって, 採取されるクラスターイオンの採取効率が異なる。Type B の方が Type A より採取効率がよい。
- 2) Repeller Voltage により, クラスターイオンの検出効率, 分布が変化する。検出効率に関しては, Repeller 形状による採取効率, 質量分析計のエネルギーフィルターの調節も関係があり, 複雑である。
- 3) クラスターイオンの大きさ n 每に, Repeller Voltage には最適値がある。Repeller

Voltageが30V以上では大きなクラスターイオンが減って、 NH_4^+ が増える。

Repeller Voltageが大きくなるに従って、大きいクラスターイオンが少くなり、小さいクラスターイオンが相対的に多くなるのは、Repeller Voltageによって高い運動エネルギーを持ったクラスターイオンの衝突解離(Collisional Dissociation)反応

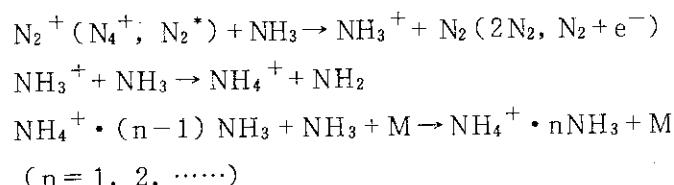


が進行し、大きいクラスターイオンが小さいクラスターイオンへ変化しているものであろう。

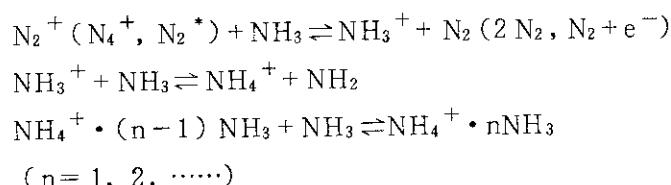
採取効率が比較的高く、かつ衝突解離の効果の少ないところという条件から、Repeller Voltage, $Re = 20\text{ V}$ のところが、この装置で得られるアンモニアのクラスターイオンの大きさの代表的な分布を示しているとする (Fig. 5.5 (2) の $Re = 20\text{ V}$ の分布)。このスペクトルがそのままクラスターイオンの分布を示しているのではなく、それを得るためにには、後述する質量分析計の感度補正をする必要がある。

5.1.4 断熱冷却で平衡が成立すると仮定した場合のクラスターイオンの大きさの分布

窒素(主成分)-アンモニア混合ガスを考える。コロナ放電により主成分の窒素がイオン化、励起され、次いでアンモニアとの衝突によりアンモニアがイオン化され、クラスターイオンになる。



ここで、反応時間が十分にあり、これらの反応の正、逆反応の間に平衡が達成されたと仮定する。すなわち：



この時、 n 番目のアンモニア分子がクラスターイオン $\text{NH}_4^+ \cdot (n-1)\text{NH}_3$ に会合するときの平衡定数を $K_{n-1, n}$ とすると、 $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ の分圧、 P_n は；

$$P_n = K_{n-1, n} \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{(n-1)}, \quad (n = 1, 2, \dots),$$

となる。すなわち、ある温度での平衡定数、 $K_{n-1, n}$ とアンモニアの圧力、 P_{NH_3} 、とが分かると、この式を用いてクラスターイオンの相対濃度、 P_n ($n = 0, 1, 2, \dots$) が求められる。

ある温度での $K_{n-1, n}$ は以下のようにして求めた。標準状態、 T_0 、 P_0 、における $K_{n-1, n}(T_0)$ は次式で表される。

$$-RT_0 \ln K_{n-1, n}(T_0) = \Delta G^\circ_{n-1, n}$$

温度 T における平衡定数, $K_{n-1,n}(T)$ は;

$$\ln (K_{n-1,n}(T)/K_{n-1,n}(T_0)) = \int_{T_0}^T \Delta H^0_{n-1,n}/(RT^2) dT$$

で求められる。この式で必要な熱力学関数, $\Delta G^0_{n-1,n}$, $\Delta H^0_{n-1,n}$ については、高圧質量分析計を用いた実測値, Thomson の液滴モデルによる理論値^{1), 2)} を使った。その温度における、アンモニアの圧力, P_{NH_3} は、 $N_2-NH_3(5\%)$ の混合ガスが断熱冷却したとして、断熱冷却の式;

$$P_0/P = (T_0/T)^{(\gamma/(\gamma-1))},$$

$$P_{NH_3} = 0.05 \cdot P$$

から求めた。ここで γ は、定圧比熱と定容比熱の比、窒素にたいして $\gamma = 1.4$ を使う。このようにして、得られた $K_{n-1,n}(T)$, P_{NH_3} を使い、各温度 (300–155 K) でのクラスターイオンの相対濃度, P_n ($n = 0, 1, 2, \dots$) を Fig. 5.7 (1)~(4) に示した。断熱冷却で温度が低くなるに従ってクラスターイオンの分布は大きいクラスターイオンの方に移行する。

5.1.5 実測と計算との比較

5.1.3 項で得られたアンモニアクラスターイオンの分布（実測）と、5.1.4 項の計算で得られた分布とを比較するために、計算によって得られた平衡分布に質量分析計の感度補正を行った結果を、Fig. 5.8 に示す。もし、この装置でのクラスター生成が平衡に達しているなら、実測されたクラスターイオン分布は Fig. 5.8 のいずれかに一致するはずである。実測の代表として、Fig. 5.5 (2), $Re = 20$ V をとり、Fig. 5.8 と比較してみると、明らかに実測と計算とは一致していない。

のことから、以下のことが分かる。すなわち、細孔からの Jet Expansion のように、温度圧力の急激に変わる過程においては、反応は平衡に達することができず、クラスターイオンの分布は会合反応、解離反応の速度と反応（滞在）時間とによって決まっている。特に、 $n < 3$ の小さいクラスターイオンは採取過程の解離反応によって生成しているものと思われる。

しかし、 $n = 5 \sim 7$ の分布がある温度の平衡分布に近い分布をしていると仮定するのは、それほど大きな間違いをもたらさないと思われる。すなわち、このサイズのクラスターイオンはより大きいクラスターの分解による生成と自分自身の分解による減少（これらの分解は Repeller voltage による衝突解離によって進む）が、相殺するからである。この部分に限って実測と計算結果とを比較すると、実測の分布は 230 K の平衡分布に近い。すなわち、この仮定のもとでは、クラスターイオンの温度は 230 K となる。すなわち、断熱冷却によって室温から 70 K 温度が低下している。

クラスターイオンの温度は、光分解の研究にとって重要なパラメーターであるが、この 230 K という近似がどの程度正確かどうかについては、さらに検討する必要がある。

5.2 クラスターイオン光分解部

5.2.1 レーザー光強度とクラスターイオンの分解率の関係

レーザー光強度とクラスターイオン分解率との関係を調べてみる。Fig.5.9に示すように、一辺 d (cm) の立方体で、クラスターイオン流, M_0 ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)、とレーザー光子流, I_0 ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) が直角に交差するとする。この時、吸収によりレーザー光子流は I となり、クラスターイオン流は M となる。 I_0 と I の間には、光吸収の公式（ランベルトの法則）により、 $\log_{10}(I_0/I) = \kappa cd$ が成立する。ただし、 c (mole/l) はクラスターイオンの濃度、 $\kappa(1/\text{cm} \cdot \text{mole})$ は分子吸光係数である。したがって、吸収された光の強度は、

$$\begin{aligned}\log_{10}(I_0/I) &= \ln(I_0/I)/2.303 = \\ \ln\{(1 + (I_0 - I)/I)\}/2.303 &= \{(I_0 - I)/I\}/2.303 (= \kappa cd)\end{aligned}$$

より、 $(I_0 - I) = 2.303 \kappa cd I = 2.303 \kappa cd I_0$ となる。時間 t に面積 d^2 を通過する光子数は $I_0 d^2 t$ 、その間に立立体 d^3 で吸収される光子数は $I_0 d^2 t \cdot 2.303 \kappa cd$ ；この吸収された光子数に等しい数のクラスターイオンが分解するとすると分解したクラスターイオンの数、 $M_0 - M = \Delta M$ は $I_0 d^2 t \cdot 2.303 \kappa cd = 2.303 \kappa cd^3 I_0 t$ となる。この時間に立方体 d^3 を通解するクラスターイオンの数、 M_0 は $cd^2 vt$ となる。通過するクラスターイオンの数と分解するクラスターイオンの数の比を取ると、

$$\Delta M/M = 2.303 \kappa d I_0 / v$$

となる。

連続 50 W レーザー光について I_0 は、6 mmφ の視野が照射されるとすると、 $9.2 \times 10^{21} \text{ photon}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ となるので、 κ の値に近似として $101/\text{cm} \cdot \text{mole}$ 、クラスターイオンの飛行速度 $v = 300 \text{ m/s}$ を代入すると、 $\Delta M/M = 6 \times 10^{-3}$ となる。これでは、レーザー光の照射効果は判然としない。この値を大きくするために、① κ の値を大きくする。（大きなクラスターイオンを調製する）、② レーザー出力を大きくする。 (I_0) 、③ 鏡を用いて光を反射させ、光を多重にクラスターイオンと交差させる、などの方策を講ずることが考えられる。

5.2.2 レーザー光とアンモニア分子の吸収光の波数の一致

アンモニア分子は N 原子を頂点とする 3 角錐構造を持つ。群論考察から、 $2A_1 + 2E$ なる 6 本の赤外活性振動を持つことが容易に分かる。 A_1 の 1 つが全対称伸縮振動、残りが今注目している全対称変角振動（umbrella type）である。アンモニア分子に 2 つの平行形が存在するために、この振動はさらに 2 つに分かれる。 931.58 と 968.08 cm^{-1} を中心とするピークとなる。Fig.5.10(a) にアンモニア分子の全対称変角振動の吸収スペクトルを示す。多数の回転準位がスペクトルを構成している。

炭酸ガスレーザー（日本科学エンジニアリング、NAL-50D、波長選択器付き）の発振スペクトルを Fig.5.10(b) に示す。 930 cm^{-1} 近傍で吸収と発振の波数が一致している。アンモニアがクラスターイオンに取り込まれたときには、吸収波数が多少シフトするが、どれくらいシフトする

かに付いては正確にはわからない。

5.3 クラスターイオンの計測部

四重極質量分析計の透過係数は、質量荷電比によって大きく変わる。さらに、イオンの検出器（セラトロン）も質量依存性があるといわれている。ファラデーカップを検出器とするセクターモード質量分析計（フィニガンマット、CH 7 MS）は、このような質量依存性がないので、両者を比較することにより、用いた四重極質量分析計（ULVAC, MSQ-300）の補正係数を求めた。すなわち、イオン化電圧を一定70Vで、標準試薬、Tris (Perfluoroheptyl) S-Triazine をイオン化し、フッ化炭素イオン、 $C_x F_y^+$ の相対ピーク値を両方の質量分析計で求め、四重極質量分析計の質量感度に対する補正係数を求めた。結果をTable 5.1に示す。質量荷電比、 $M/e > 100$ で急激に四重極質量分析計の感度が低下していることが分かる。

Table 5.1 Relative Sensitivities of a Quadrupole Mass Spectrometer (ULVAC MSZ-300)

m/e	イオン (CxFy)		相対強度		感度補正係数
	X	Y	セクター	四重極	
31	1	1	75	180	1.0
50	1	2	23	70	1.0
69	1	3	1000	1000	1.0
93	3	3	73	50	1.5
100	2	4	186	90	2.1
119	2	5	468	80	6
131	3	5	735	80	9
169	3	7	212	15	1.4
181	4	7	278	15	1.8

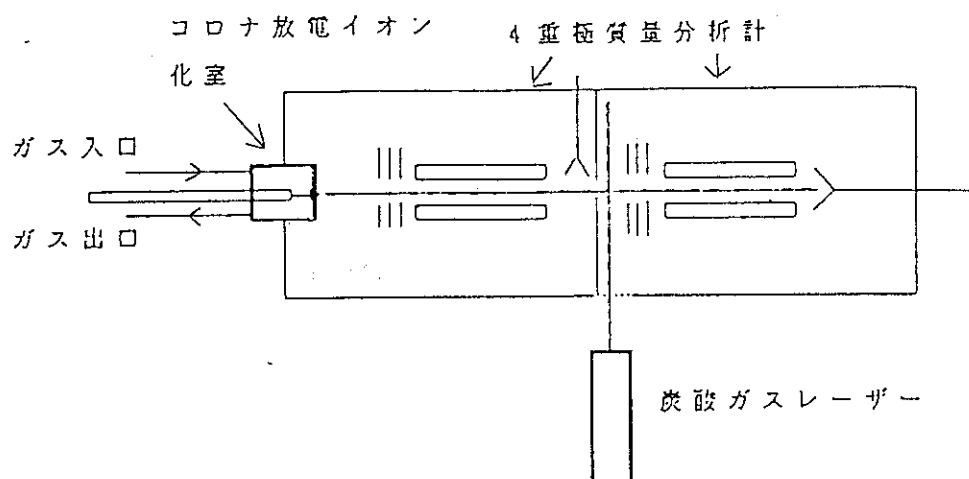


Fig. 5.1 Schematic Diagram of an Apparatus Inducing Decomposition of Clustered Ions by Infrared Laser Photons.

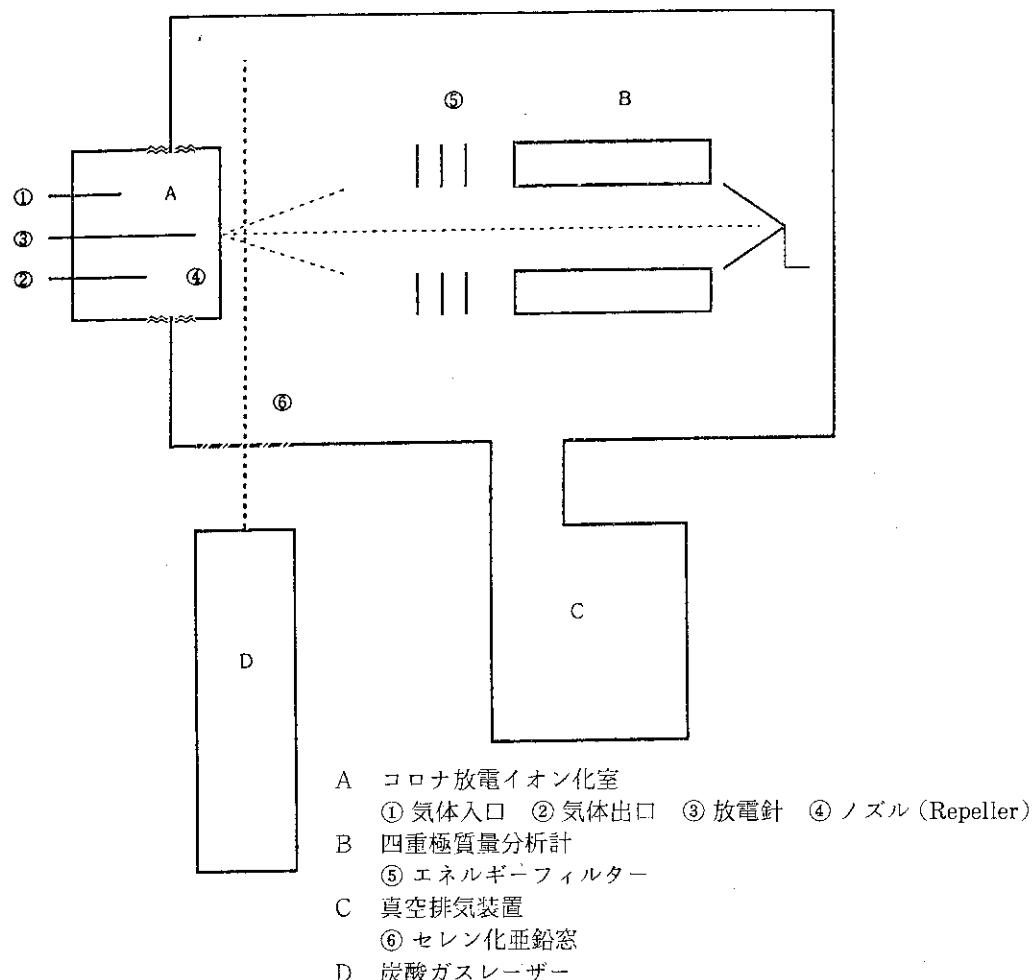


Fig. 5.2 Schematic Diagram of a Preliminary Apparatus Inducing Decomposition of Clustered Ions by Infrared Laser Photons.

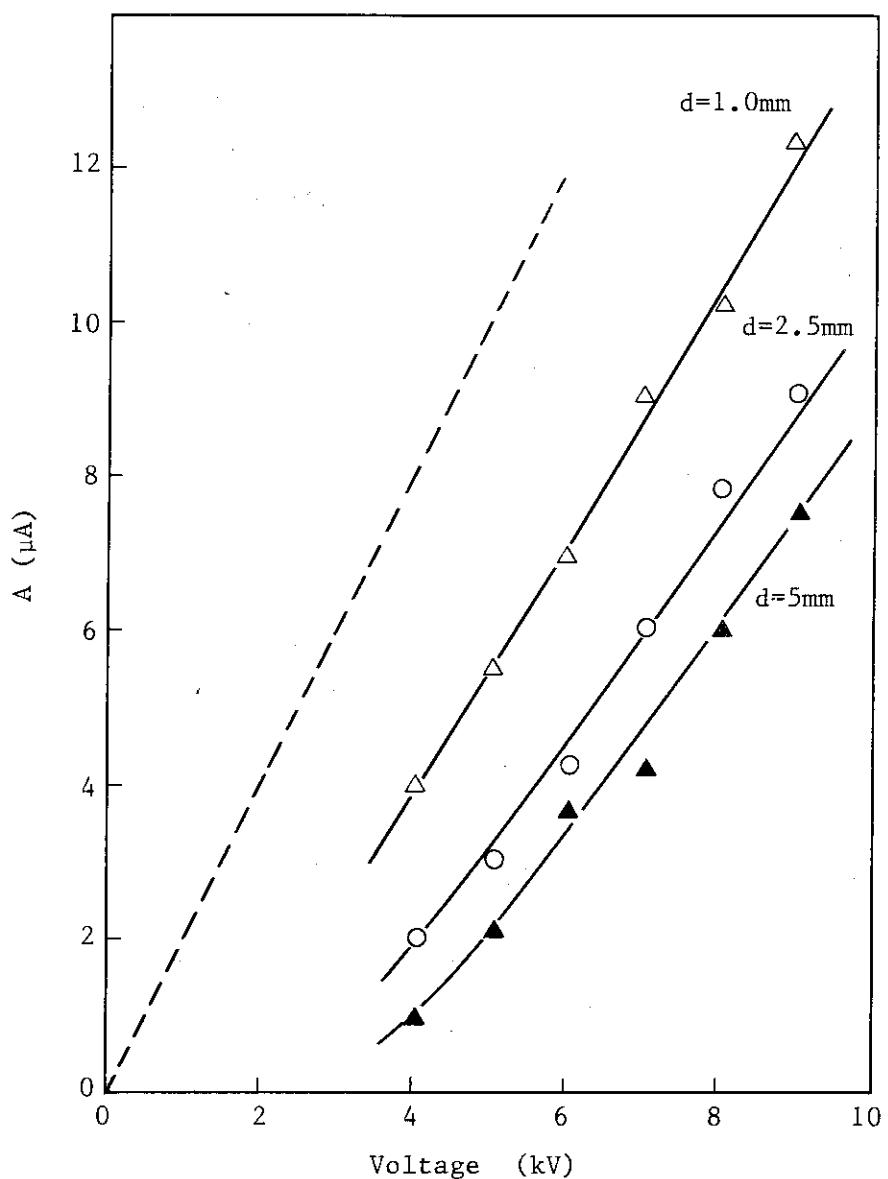
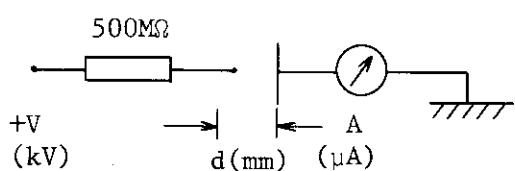


Fig. 5.3 Voltage v.s. Discharge Current in Corona Discharge in the Atmosphere.



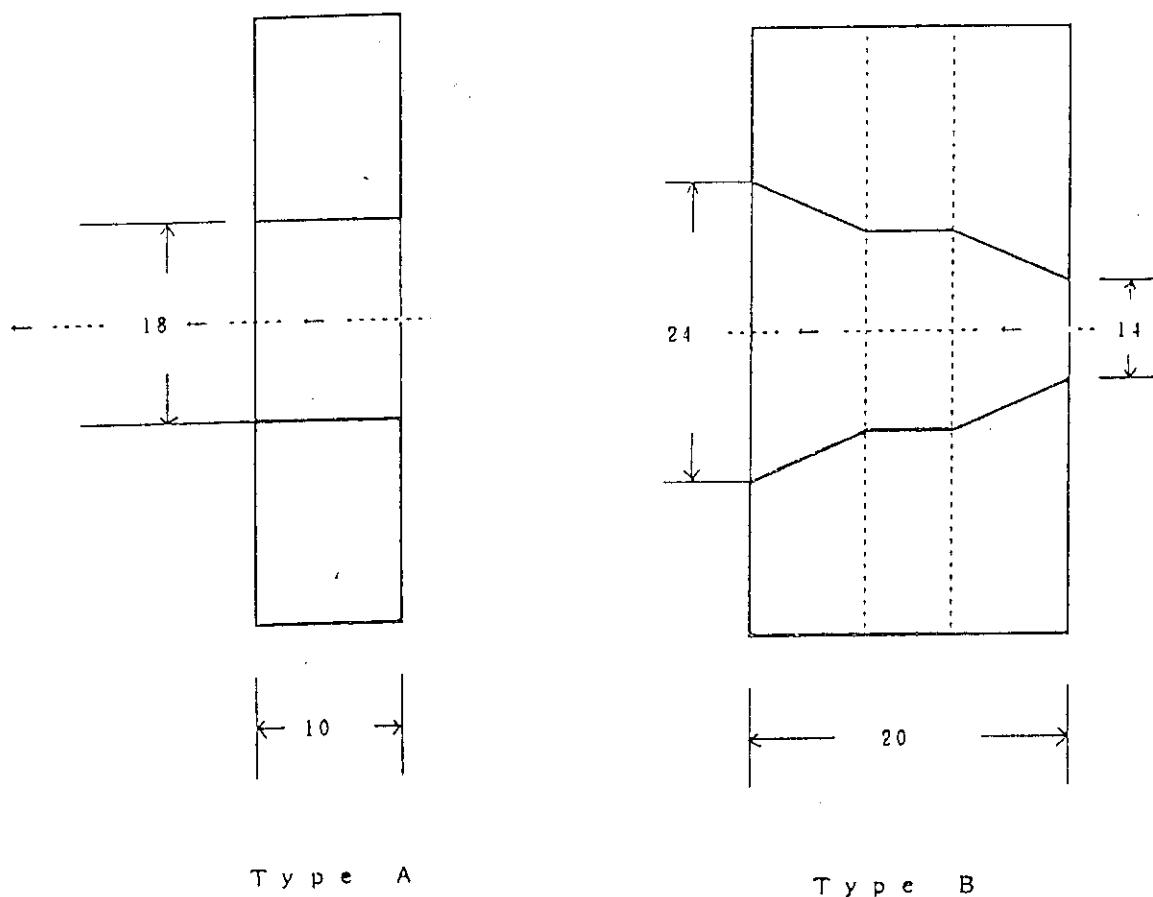


Fig. 5.4 Two Types of Repellers Employed.
← : Indicates the direction of the cluster stream.

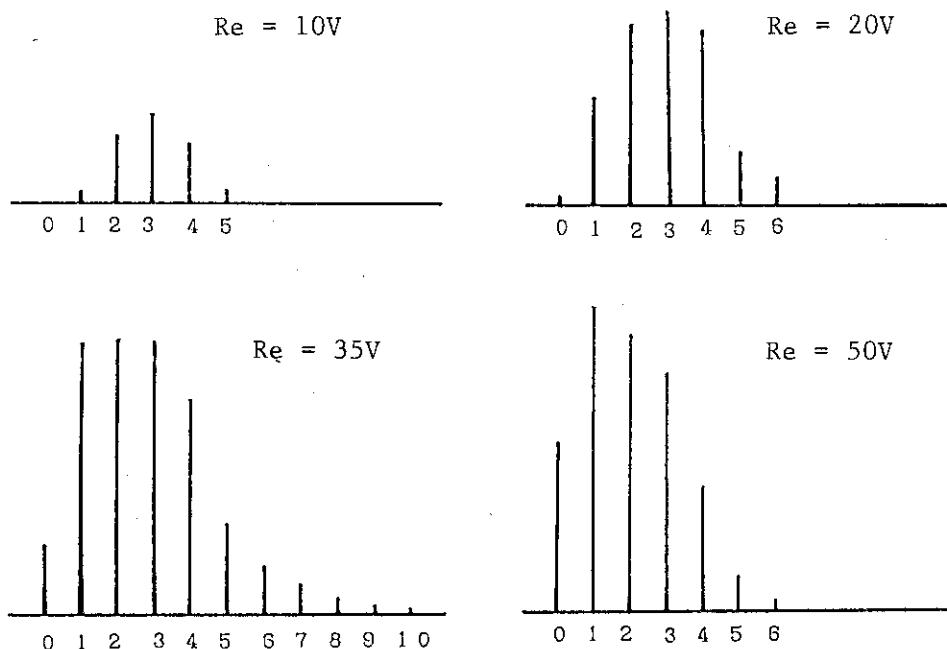


Fig. 5.5(1) Effects of Repeller (Type A) Voltage, Re , on the Distributions of the Clustered Ions, $\text{NH}_4^+\cdot\text{nNH}_3$. Generated in Corona Discharge-Jet Expansion.

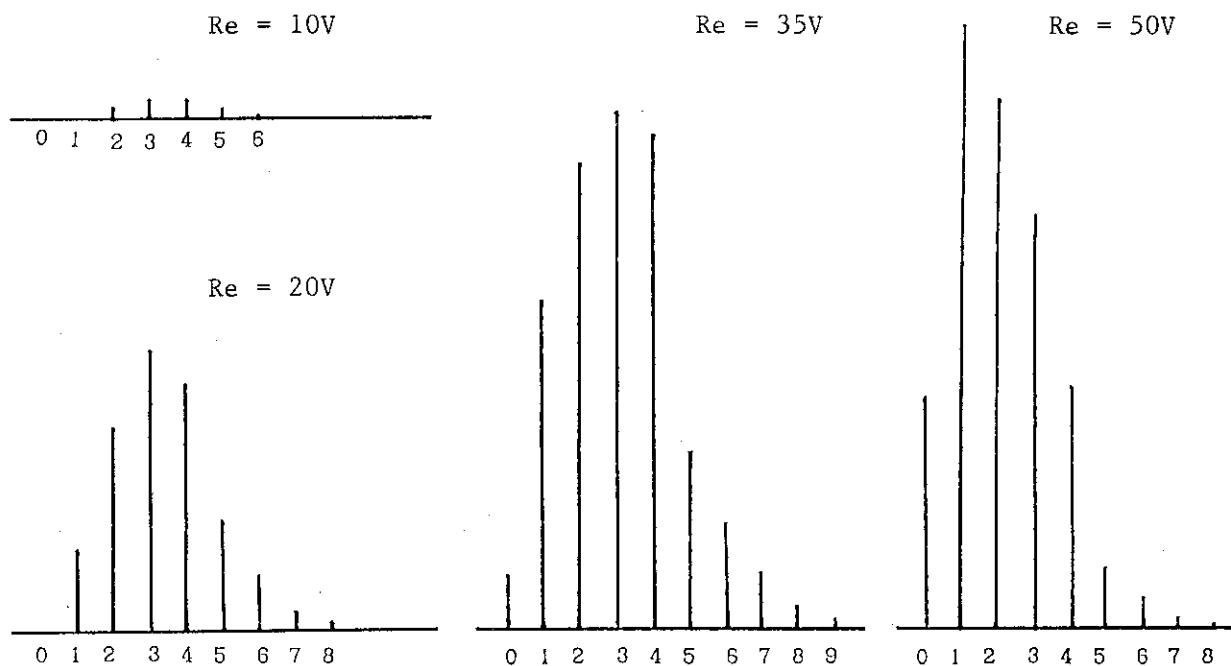


Fig. 5.5(2) Effects of Repeller (Type B) Voltage, Re , on the Distributions of the Clustered Ions, $\text{NH}_4^+\cdot\text{nNH}_3$. Generated in Corona Discharge-Jet Expansion.

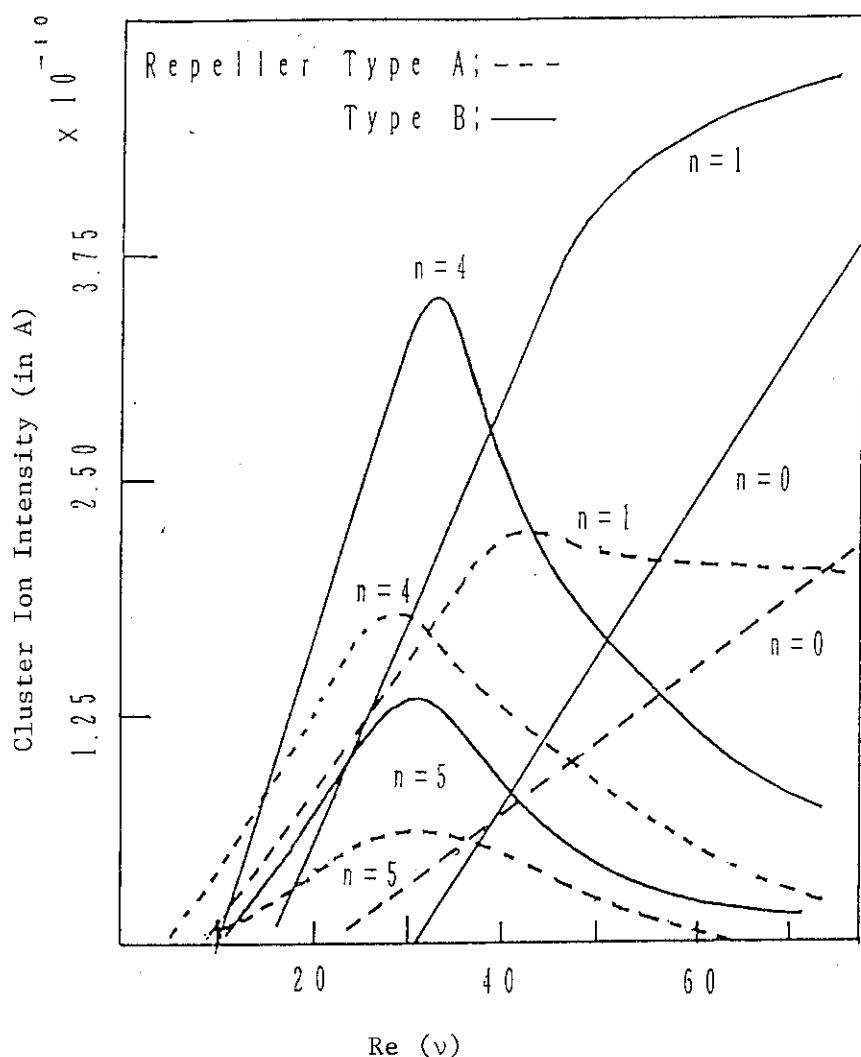


Fig. 5.6 Repeller Voltage Dependence of Each Clustered Ions,
 $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$. Two types of Repellers were examined.

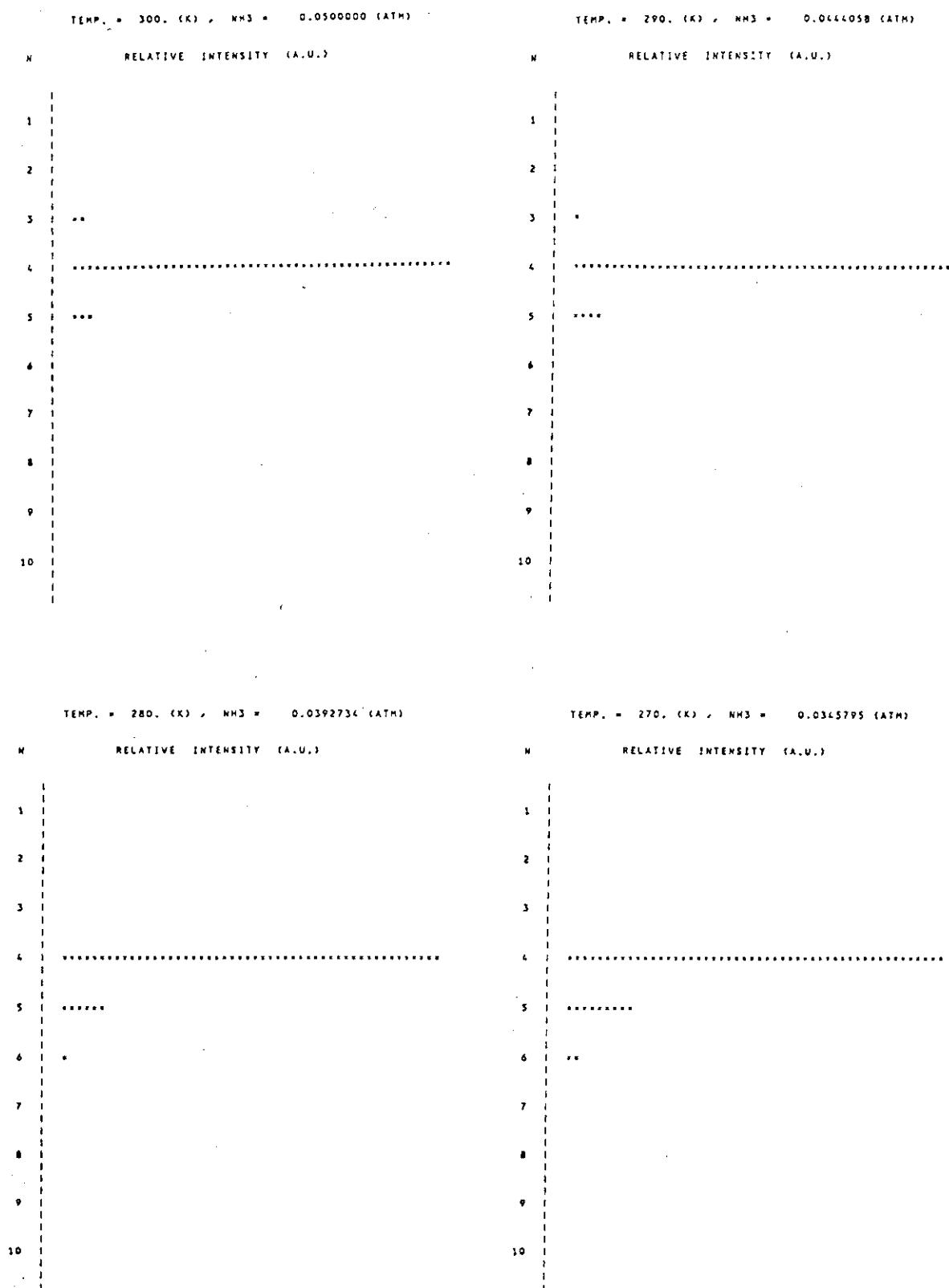
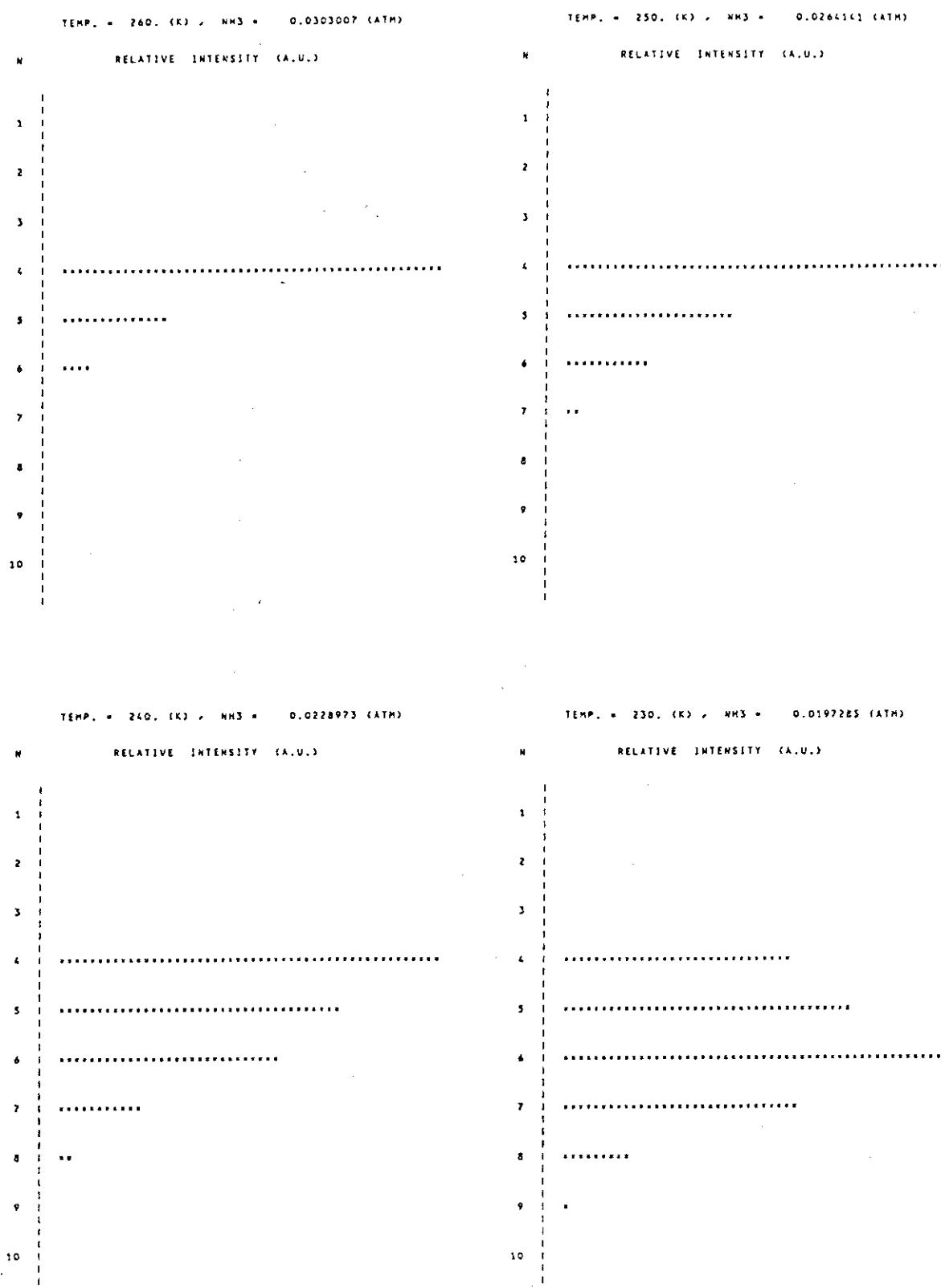


Fig. 5.7(1) Calculated Distributions of the Clustered Ions,
 $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ between 300 and 270 K.

Fig. 5.7(2) Calculated Distributions of the Clustered Ions,
 $\text{NH}_4^+\cdot\text{nNH}_3$ between 260 and 230 K.

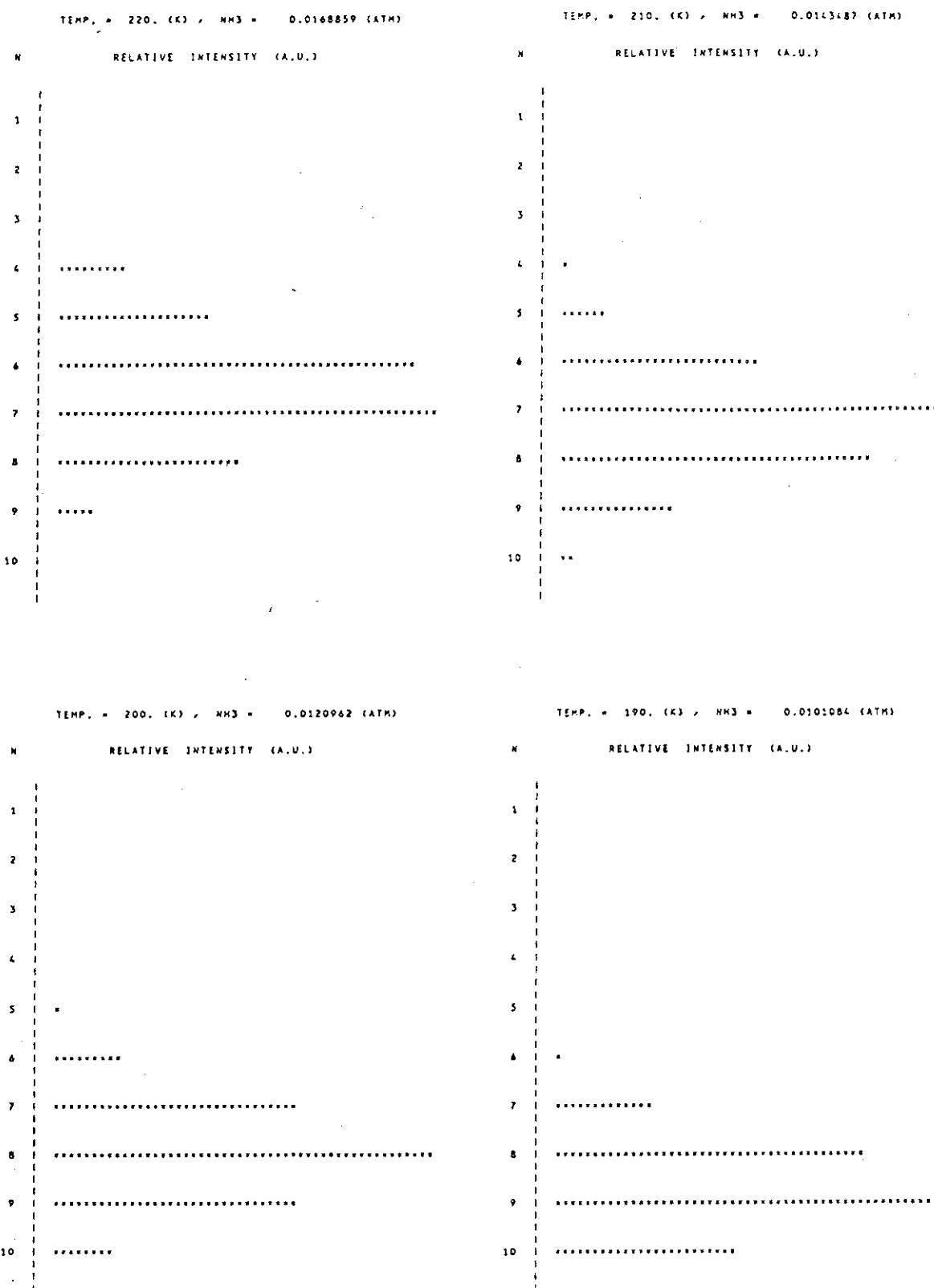


Fig. 5.7(3) Calculated Distributions of the Clustered Ions,
 $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ between 220 and 190 K.

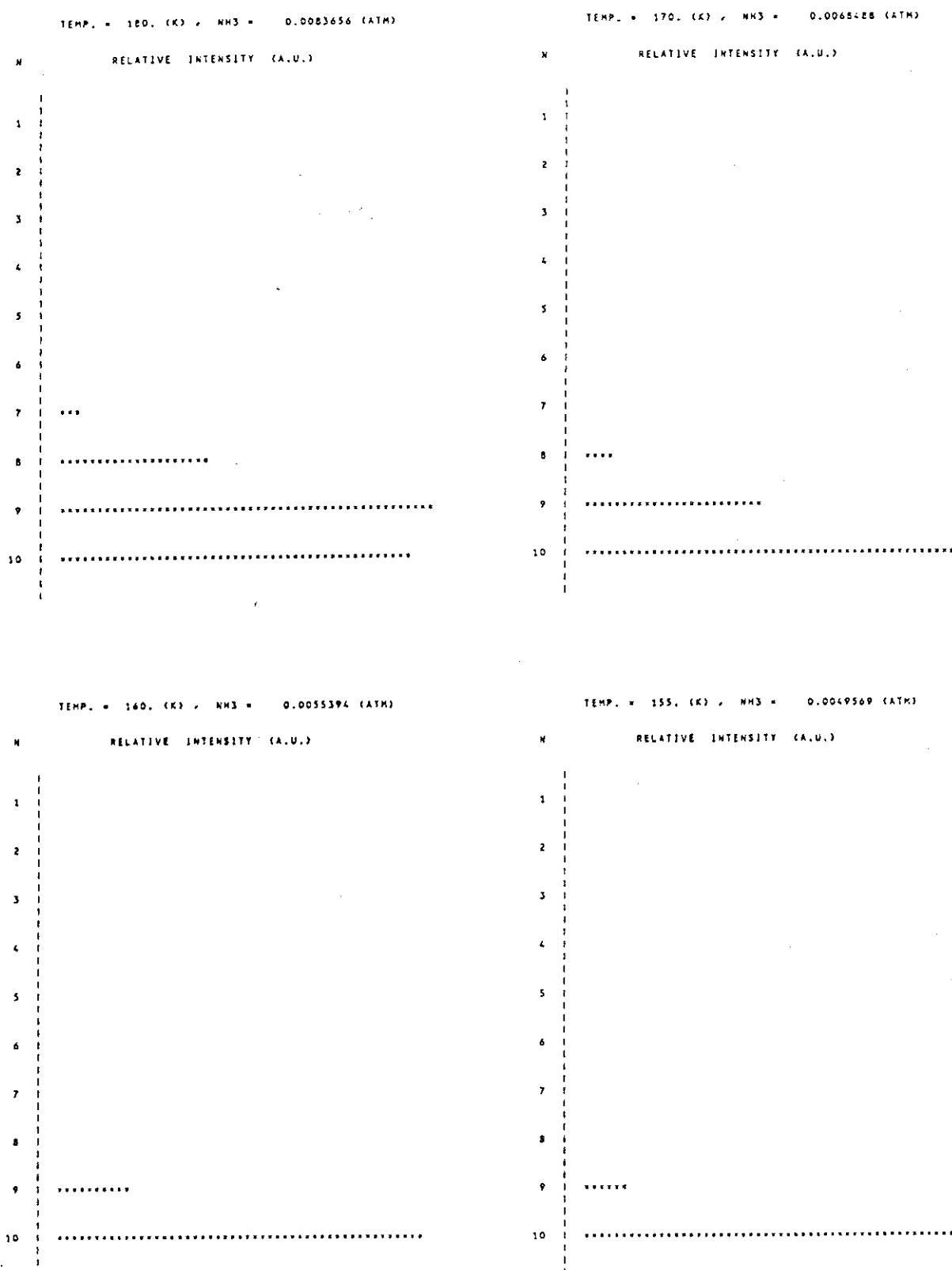


Fig. 5.7(4) Calculated Distributions of the Clustered Ions,
 $\text{NH}_4^+ \cdot n\text{NH}_3$ between 180 and 115 K.

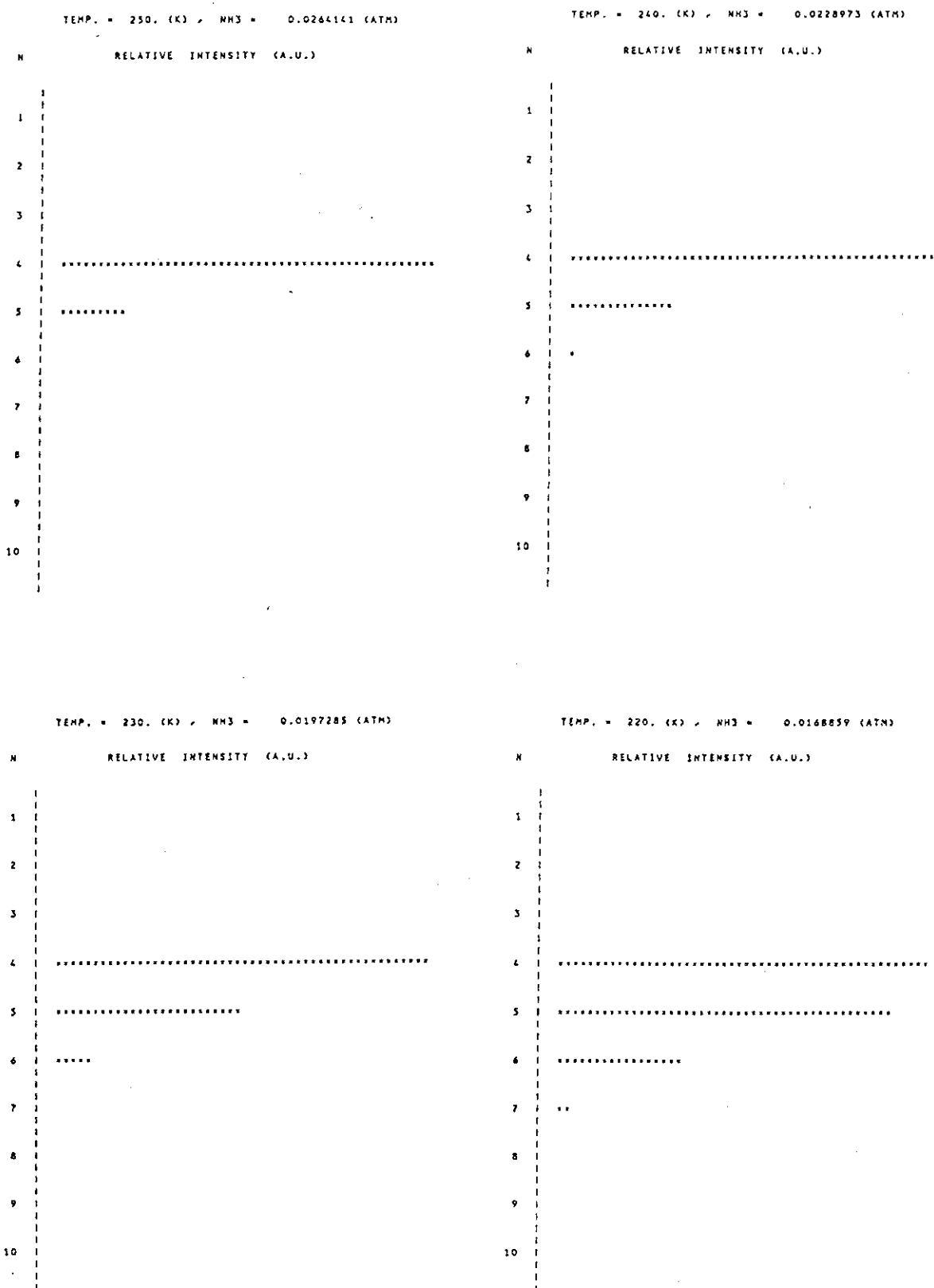


Fig. 5.8 Calculated Distributions of the Clustered Ions, NH₄⁺·nNH₃. Calibrated for Sensitivities of the Mass Spectrometer (ULVAC, MSQ-300).

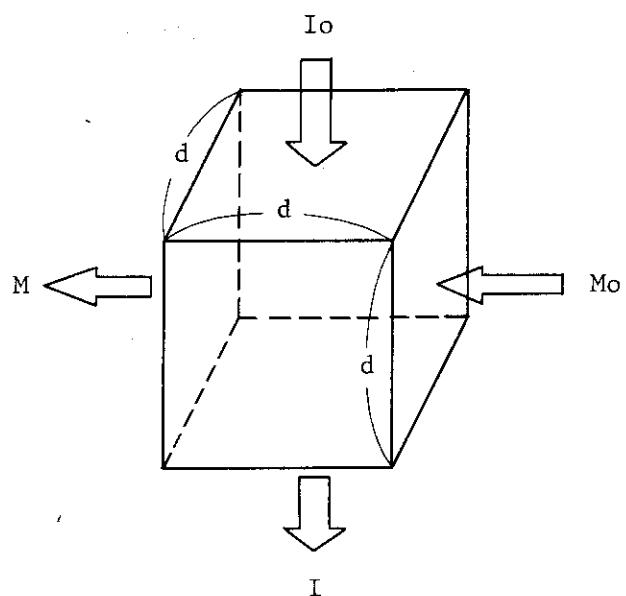


Fig. 5.9 Crossing of Clustered Ion Beam,
 $Mo(\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1})$ and Laser Photon Beam,
 $Io(\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1})$. Absorption of one
photon is assumed to result in
decomposition of one clustered ion.

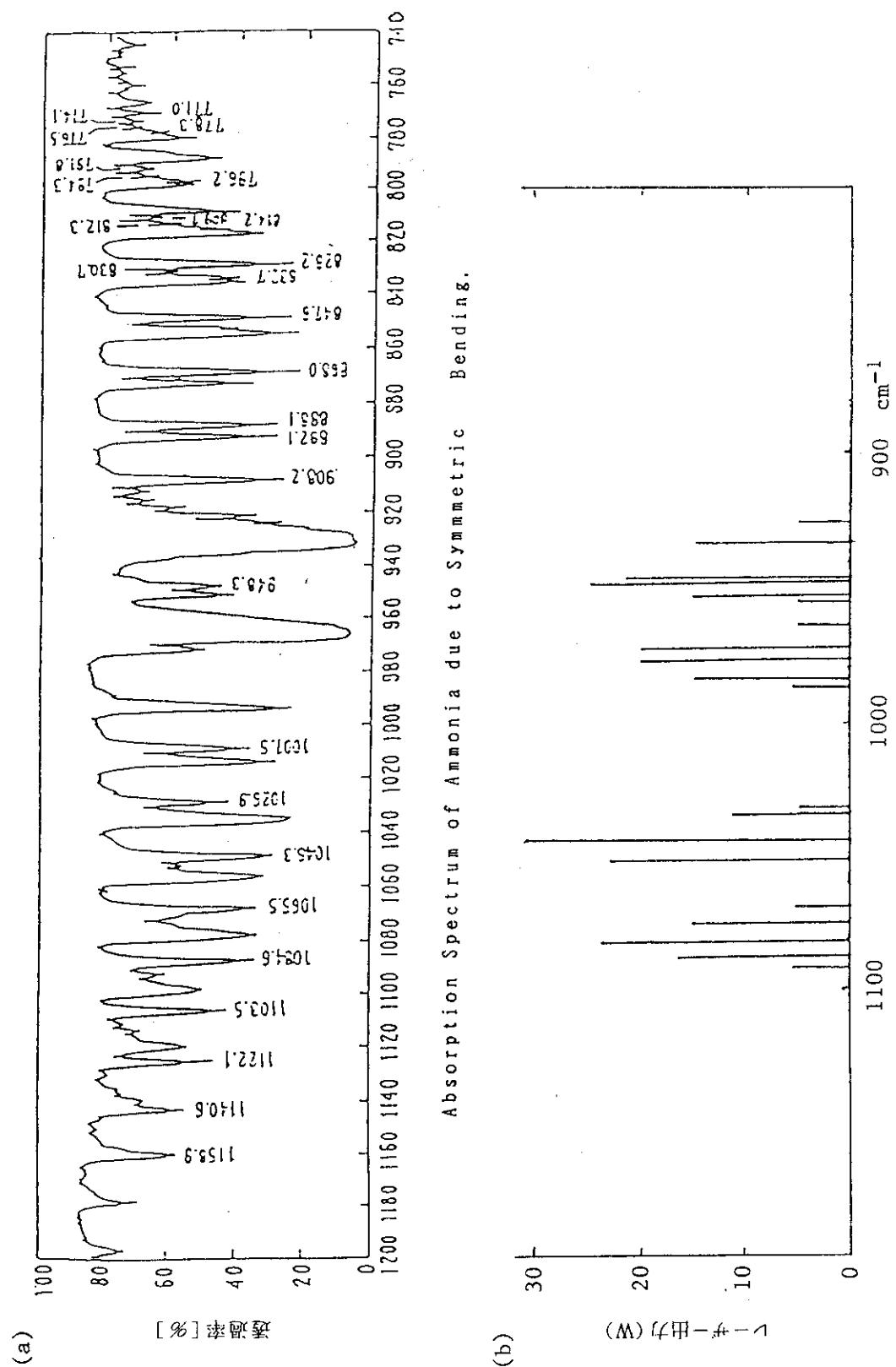


Fig. 5.10 Absorption Spectrum of Ammonia due to Symmetric Stretching, and Radiation Spectrum of CO₂ Laser.

6. ま　と　め

以上の検討の結果、この研究を進める大体の方針として以下のことを挙げることができる。

- 1) クラスターイオンに配位するリガンドとしては、炭酸ガスレーザー光を吸収する分子（たとえば NH_3 , CH_3OH , CH_3Cl など）が良い（光吸収の効率）。
- 2) 気化熱の小さい分子が配位したクラスターイオンで、クラスターの大きさとしては、クラスター数 $n > 10$ 程度のある程度以上に大きいクラスターイオンが良い（分解に要するエネルギー）。
- 3) クラスターイオンの温度（内部エネルギー）を制御することが望ましい（光吸収における同位体シフトと吸収のプロードニング）。
- 4) 炭酸ガスレーザー光の波長を波長選択器で変える必要がある。強度も広い範囲で可変であることが望ましい（将来、自由電子レーザー、半導体レーザーを照射用レーザーとすることが望ましい）。

予備実験の結果、明らかになったことは以下の通りである。

- 5) コロナ放電 - Jet expansion は、この研究で必要な大きさのクラスターイオン調製法として適当である。Jet Expansion 部に差動排気装置を付置する事が効果的であろうと予想される。Repeller 電圧によりクラスターイオンの温度と分布とを変えることができそうである。しかし、この方法で調製したクラスターイオンの大きさの分布と温度については、単純な断熱冷却の式からのみでもって推定することは困難である。今後検討、解明が必要である。
- 6) 現在用いている 4 重極質量分析計 (ULVAC, MSQ-300) は、高質量領域 ($M/e > 100$) で感度が急激に低下する。高質量領域で感度の低下しない質量分析計が望ましい。
- 7) 炭酸ガスレーザー (日本科学エンジニアリング, NAL-50D, 50 W 連続発振) では光の強度が足りないことが予想される。大きなクラスターイオンの調製、レーザーのパルス発振、鏡による多重反射等を利用してクラスターイオンの分解率を向上させる努力が必要である。

謝　　辞

コロナ放電イオン化について、横浜国大の土屋正彦教授の助言を受けました。研究の進め方について、東北大の武部雅汎教授から助言を受けました。東大の田川精一助教授には実験装置の一部（真空計、ガス導入系）を借用いたしました。セクター型の質量分析計を用いての標準試料の分析は分析センター、大内操氏にしていただきました。記して、感謝の意を表します。

6. ま　と　め

以上の検討の結果、この研究を進める大体の方針として以下のことを挙げることができる。

- 1) クラスターイオンに配位するリガンドとしては、炭酸ガスレーザー光を吸収する分子（たとえば NH_3 , CH_3OH , CH_3Cl など）が良い（光吸収の効率）。
- 2) 気化熱の小さい分子が配位したクラスターイオンで、クラスターの大きさとしては、クラスター数 $n > 10$ 程度のある程度以上に大きいクラスターイオンが良い（分解に要するエネルギー）。
- 3) クラスターイオンの温度（内部エネルギー）を制御することが望ましい（光吸収における同位体シフトと吸収のプロードニング）。
- 4) 炭酸ガスレーザー光の波長を波長選択器で変える必要がある。強度も広い範囲で可変であることが望ましい（将来、自由電子レーザー、半導体レーザーを照射用レーザーとすることが望ましい）。

予備実験の結果、明らかになったことは以下の通りである。

- 5) コロナ放電 - Jet expansion は、この研究で必要な大きさのクラスターイオン調製法として適當である。Jet Expansion 部に差動排気装置を付置する事が効果的であろうと予想される。Repeller 電圧によりクラスターイオンの温度と分布とを変えることができそうである。しかし、この方法で調製したクラスターイオンの大きさの分布と温度については、単純な断熱冷却の式からのみでもって推定することは困難である。今後検討、解明が必要である。
- 6) 現在用いている 4 重極質量分析計 (ULVAC, MSQ-300) は、高質量領域 ($M/e > 100$) で感度が急激に低下する。高質量領域で感度の低下しない質量分析計が望ましい。
- 7) 炭酸ガスレーザー (日本科学エンジニアリング, NAL-50D, 50 W 連続発振) では光の強度が足りないことが予想される。大きなクラスターイオンの調製、レーザーのパルス発振、鏡による多重反射等を利用してクラスターイオンの分解率を向上させる努力が必要である。

謝　　辞

コロナ放電イオン化について、横浜国大の土屋正彦教授の助言を受けました。研究の進め方について、東北大の武部雅汎教授から助言を受けました。東大の田川精一助教授には実験装置の一部（真空計、ガス導入系）を借用いたしました。セクター型の質量分析計を用いての標準試料の分析は分析センター、大内操氏にしていただきました。記して、感謝の意を表します。

引 用 文 献

- 1) R.G. Keesee, A.W. Castleman, Jr. J. Phys. Chem. Ref. Data, 15, No.3, 1011(1986).
- 2) 山辺信一, 平尾公彦, 化学, 38, 8号, 540(1983).
- 3) Y. Ikezoe, S. Matsuoka, M. Takebe, A. Viggiano, Gas Phase Ion-Molecule Reaction Rate Constants Through 1986, Maruzen(Tokyo)(1987).
- 4) S.K. Searles, P. Kebarle, J. Phys. Chem. 72, 742(1968).
- 5) M.R. Arshadi, J.H. Futrell, J. Phys. Chem. 78, 1482(1974).
- 6) E.P. Grimsrud, P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc. 95, 7939(1973).
- 7) A.W. Castleman, Jr., P.M. Holland, R.G. Keesee, J. Chem. Phys. 68(4), 1760(1978).
- 8) A.W. Castleman, Jr., P.M. Holland, R.G. Keesee, J. Chem. Phys. 68, 1760(1978).
- 9) H. Kistenmacher, H. Popkie, E. Clementi, J. Chem. Phys. 59, 5842(1973).
- 10) D.K. Bohme, "Ionic Processes in the Gas Phase", ed. by M.A. Almoster Ferreira, D. Reidel Publishing Co.(Dordrecht), 1984: p.111.
- 11) P.M. Hierl, A.F. Ahrens, M. Henchman, A.A. Viggiano, J.F. Paulson, J. Am. Chem. Soc., 108, 3142(1986).
- 12) S. Sato, T. Fujioka, Appl. Phys. Lett., 46(6)537-539(1985).
- 13) 鈴木, 横山, 石川, 岩崎, JAERI-M 88-168(1988).
- 14) 鈴木, 岩崎, JAERI-M 6841(1977).
- 15) JAERI-M 89-058, pp.268-274(1989). (Department of Chemistry Progress Report)
- 16) C.K.N. Patel, Phys. Rev. Lett., 12, 588(1964).
- 17) W.L. Nigham, J.H. Bennett, Appl. Phys. Lett., 14(8), 240-243(1969).
- 18) N. Iehisa, K. Fukaya, K. Matsumoto, N. Horiuchi, N. Karube, J. Appl. Phys., 59(2), 317-326(1986).
- 19) 稲葉, 他, レーザーハンドブック, pp.121, 朝倉書店(1973).
- 20) R.E. Center, IEEE J. Quant. Electron. QE-10, No.2, 208-213(1973).
- 21) E.L. Patterson, R.A. Gerber, IEEE J. Quant. Electron. QE-11, 642-648(1975).
- 22) Shao-Chi Lin, J.I. Levatter, Appl. Phys. Lett., 34(8), 505-508(1979)
- 23) S. Sumida, M. Obara, T. Fujioka, Appl. Phys. Lett., 33(11), 913-915(1978).

- 24) T.Y. Chang, O.R. Wood, *Appl. Phys. Lett.*, 23(7), (1973).
- 25) T.A. Cool, *IEEE J. Quant. Electron.* QE-9, 72-83(1973).
- 26) J.C. Polanyi, K.B. Woodall, *J. Chem. Phys.*, 57, 1574-1586(1972).
- 27) T.A. Cool, J.A. Shiraqley, R.R. Stephens, *Appl. Phys. Lett.*, 17, 278 (1970).
- 28) M.T. Bowers, "Ions and Cluster Ion Spectroscopy and Structure", ed. by J.P. Maier, Elsevier, Amsterdam, 1989; p.241.
- 29) R.G. Keesee, A.W. Castleman, Jr., "Ions and Cluster Ion Spectroscopy and Structure", ed. by J.P. Maier, Elsevier, Amsterdam, 1989; p.275.
- 30) O. Echt, P.D. Dao, S. Morgan, A.W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.*, 82, 4076(1985).
- 31) M. Okamura, L.I. Yeh, J.D. Myers, Y.T. Lee, *J. Phys. Chem.*, 94, 3416 (1990).
- 32) 篠原, 質量分析, 38(2), 43-63 (1990).

付録 GF行列法による¹⁵NH₃分子の基準振動の計算

E. B. WilsonによるGF行列法によって、アンモニア分子¹⁴NH₃の窒素が¹⁵Nになった場合の分子¹⁵NH₃の基準振動を計算する。アンモニア分子は、N-H間 1.0116 Å, <HNH = 106.7°の構造をもっている。G行列は、直交座標系を、分子内座標系 (Δr_1 , Δr_2 , Δr_3 , $\Delta\phi_{102}$, $\Delta\phi_{203}$, $\Delta\phi_{301}$) に変換する行列をSとすると(図A.1)

$$G = S M^{-1} \cdot S^t \quad (1)$$

である。ここで、 t は転置行列を表す。 M^{-1} は、分子中の原子の質量の逆数を対角要素とする行列である。G行列は、すでに、算出方法が、述べられている(赤外線吸収とラマン効果 島内、水島 共立全書(昭和33年)p133-p135)。これによると、わざわざS列をつくらなくても、G行列が得られる。アンモニアについてのG行列は、以下のような。

$$G = \begin{pmatrix} A & C & C & D & E & D \\ & A & C & D & D & E \\ & & A & E & D & D \\ & & & B & F & F \\ & (対称) & & & B & F \\ & & & & & B \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$A = \mu_N + \mu_H = \frac{1}{M_N} + \frac{1}{M_H}$$

$$B = (2(1 - \cos \phi_0) \mu_N + 2 \mu_H) / r_0^2$$

$$C = \mu_N \cos \phi_0$$

$$D = -\mu_N \sin \phi_0 / r_0$$

$$E = -2 \mu_N \cot \phi_0 (1 - \cos \phi_0) / r_0$$

$$F = \mu_N (1 + 3 \cos \phi_0) (1 / \sin \phi_0 - \cot \phi_0)^2 / r_0^2 \\ + \mu_H \cot \phi_0 (1 / \sin \phi_0 - \cot \phi_0) / r_0^2$$

μ_N , μ_H は、それぞれN, Hの質量の逆数である。 r_0 は平衡状態でのN-Hの距離, ϕ_0 は、<HNHの角度である。

一方、Fは分子内ポテンシャルを表す行列であるが、Urey-Bradley Fieldを使って計算を行うこととする。

分子内ポテンシャルVは、アンモニア¹⁴NH₃では、

$$V = K' r_0 (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) \\ + \frac{1}{2} K \{(\Delta r_1)^2 + (\Delta r_2)^2 + (\Delta r_3)^2\} \\ + H' r_0^2 \{\Delta\phi_{102} + \Delta\phi_{203} + \Delta\phi_{301}\}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} H \{ (r_0 \Delta \phi_{102})^2 + (r_0 \Delta \phi_{203})^2 + (r_0 \Delta \phi_{301})^2 \} \\
& + F' q_0 (\Delta q_{12} + \Delta q_{23} + \Delta q_{31}) \\
& + \frac{1}{2} F (\Delta q_{12}^2 + \Delta q_{23}^2 + \Delta q_{31}^2)
\end{aligned} \tag{3}$$

となる。

ここに, K' , K , H' , H , F' , F は力の定数で, q_{12} は, 非結合 $H_1 - H_2$ 間の距離であり, $F \Delta q_{12}^2$ は, $H_1 - H_2$ の反撥によるものである。 Δq_{23} , Δq_{31} も $H_2 - H_3$ 間の距離, $H_3 - H_1$ 間の距離を示す。

q_{12} は, r_1 , r_2 , ϕ_{102} を使って次のように表せる。

$$q_{12} = r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \cos \phi_{102} \tag{4}$$

この式の変位を, 二次までとると (ティラー展開)

$$\begin{aligned}
\Delta q_{12} &= s_0 \Delta r_1 + s_0 \Delta r_2 + t_0 (r_0 \Delta \phi_{102}) \\
& + \frac{t_0^2}{2 q_0} (\Delta r_1)^2 + \frac{t_0^2}{2 q_0} (\Delta r_2)^2 - \frac{s_0^2}{2 q_0} (r_0 \Delta \phi_{102})^2 \\
& - \frac{t_0^2}{q_0} (\Delta r_1) (\Delta r_2) + \frac{t_0 s_0}{q_0} (\Delta r_1) (r_0 \Delta \phi_{102}) \\
& + \frac{t_0 s_0}{q_0} (\Delta r_2) (r_0 \Delta \phi_{102})
\end{aligned} \tag{5}$$

ここに, $s_0 = \frac{r_0}{q_0} (1 - \cos \phi_0)$, $t_0 = \frac{r_0}{q_0} \sin \phi_0$ とおいた。

同様に,

$$\begin{aligned}
\Delta q_{23} &= s_0 \Delta r_2 + s_0 \Delta r_3 + t_0 (r_0 \Delta \phi_{203}) \\
& + \frac{t_0^2}{2 q_0} (\Delta r_2)^2 + \frac{t_0^2}{2 q_0} (\Delta r_3)^2 - \frac{s_0^2}{2 q_0} (r_0 \Delta \phi_{203})^2 \\
& - \frac{t_0^2}{q_0} (\Delta r_2) (\Delta r_3) + \frac{t_0 s_0}{q_0} (\Delta r_2 + \Delta r_3) (r_0 \Delta \phi_{203})
\end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned}
\Delta q_{31} &= s_0 \Delta r_3 + s_0 \Delta r_1 + t_0 (r_0 \Delta \phi_{301}) \\
& + \frac{t_0^2}{2 q_0} (\Delta r_3)^2 + \frac{t_0^2}{2 q_0} (\Delta r_1)^2 - \frac{s_0^2}{2 q_0} (r_0 \Delta \phi_{301})^2 \\
& - \frac{t_0^2}{q_0} (\Delta r_3) (\Delta r_1) + \frac{t_0 s_0}{q_0} (\Delta r_3 + \Delta r_1) (r_0 \Delta \phi_{301})
\end{aligned} \tag{7}$$

(5) + (6) + (7)

$$0 = 2 s_0 (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) + t_0 \{ r_0 \Delta \phi_{102} + r_0 \Delta \phi_{203} + r_0 \Delta \phi_{301} \}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2 t_0^2}{2 q_0} (\Delta r_1^2 + \Delta r_2^2 + \Delta r_3^2) - \frac{s_0^2}{2 q_0} \{ (r_0 \Delta \phi_{102})^2 + \\
& + (r_0 \Delta \phi_{203})^2 + (r_0 \Delta \phi_{301})^2 \} \\
& - \frac{t_0^2}{q_0} \{ \Delta r_1 \cdot \Delta r_2 + \Delta r_2 \cdot \Delta r_3 + \Delta r_3 \cdot \Delta r_1 \} \\
& + \frac{t_0 s_0}{q_0} \{ (\Delta r_1 + \Delta r_2)(r_0 \Delta \phi_{102}) + (\Delta r_2 + \Delta r_3)(r_0 \Delta \phi_{203}) \\
& + (\Delta r_3 + \Delta r_1)(r_0 \Delta \phi_{301}) \} - \{ \Delta q_{12} + \Delta q_{23} + \Delta q_{31} \} \quad (8)
\end{aligned}$$

(3)+(8) × κ (κは未定定数)

一次変位 $\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta \phi_{102}, \Delta \phi_{203}, \Delta \phi_{301}, \Delta q_{12}, \Delta q_{23}, \Delta q_{31}$ の係数が 0 になるように、
 κ 等を選ぶ。 $\Delta q_{12} + \Delta q_{23} + \Delta q_{31}$ の係数

$$\begin{aligned}
(F' q_0 - \kappa) &= 0 \\
\therefore \kappa &= F' q_0 \quad (9)
\end{aligned}$$

$$\text{その他, } K' r_0 + 2 \kappa s_0 = 0 \quad (10)$$

$$H' r_0^2 + \kappa t_0 r_0 = 0 \quad (11)$$

(9), (10), (11)の条件下で、分子内ポテンシャルVを、

$$\begin{aligned}
V &= \frac{1}{2} R^t \cdot F \cdot R \\
R^t &= (\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta \phi_{102}, \Delta \phi_{203}, \Delta \phi_{301})
\end{aligned}$$

の形に書き直すと、F行列は、次のようになる。

$$F = \left(\begin{array}{cccccc}
A & C & C & D & E & D \\
A & C & D & D & E & \\
& A & E & D & D & \\
& & B & h & h & \\
& \text{対称} & & B & h & \\
& & & & B &
\end{array} \right)$$

$$A = K + 2 t_0^2 F' + 2 s_0^2 F$$

$$B = (H - s_0^2 F' + t_0^2 F) r_0^2$$

$$C = -t_0^2 + s_0^2 F$$

$$D = s_0 t_0 (F' + F)$$

$$E = 0$$

$$h = 0$$

ただし、hについては、後述するように、実測値($^{14}\text{NH}_3$ の赤外吸収)に合せるように力の定数を決める際、0でない方が、よく実測値と一致する。

以上から、GF行列を算出し、固有値、固有ベクトルを求める。GFの固有値を λ_n (n=1, 2, ..., 6), 固有ベクトル行列をLとすると、

$$\text{基準振動の値 } \nu_n = 1302.83 \sqrt{\lambda_n}$$

また、基準座標 \mathbf{Q} (Q_1, Q_2, \dots, Q_6) は、

$$\mathbf{Q} = L^{-1} \cdot \mathbf{R}$$

となる。Rは分子内座標 $\mathbf{R}' = (\Delta r_1, \Delta r_2, \Delta r_3, \Delta\phi_{102}, \Delta\phi_{203}, \Delta\phi_{301})$ である。

$^{14}\text{NH}_3$ の赤外吸収の値に、合うように力の定数を、次のように選んだ。

$$K = 6,300 \quad H = 0.511 \quad F = 0.060 \quad F' = -0.006 \quad h = -0.080$$

これらを使って ν_n および L^{-1} の値を計算した結果、表A.1 のようになった。

同じ力の定数を使って $^{15}\text{NH}_3$ についての計算結果は、表A.2 のようになった。変角対称振動の値は、 949.02 cm^{-1} から 944.32 cm^{-1} になった。すなわち ^{14}N から ^{15}N になると 4.7 cm^{-1} 長波長側に移動する。一般に、同位体置換によるシフトは、対称振動より逆対称振動の場合の方が大きく、逆対称伸縮振動は、 3414.20 cm^{-1} から 3404.36 cm^{-1} に 10 cm^{-1} 移動する。同位体分離には、照射可能なレーザーがあれば、逆対称振動を利用した方が有利である。

Table A.1 Fundamental Frequency (cm^{-1}) of $^{14}\text{NH}_3$ and Matrix L^{-1} ($Q = L^{-1}R$). Force constants are; $K = 6.300$, $H = 0.511$, $F = 0.060$, $F' = -0.006$, $h = -0.080$ (mdyn/ \AA).

FUNDAMENTAL FREQUENCY	949.02				
0.0366	0.0366	0.0366	0.4941	0.4941	0.4941
FUNDAMENTAL FREQUENCY	1625.82				
-0.0693	0.0346	0.0346	-0.2593	0.5186	-0.2593
FUNDAMENTAL FREQUENCY	1625.82				
0.0000	-0.0600	0.0600	-0.4491	0.0000	0.4491
FUNDAMENTAL FREQUENCY	3345.41				
0.5711	0.5711	0.5711	0.0021	0.0021	0.0021
FUNDAMENTAL FREQUENCY	3414.20				
0.7833	-0.3917	-0.3917	-0.0036	0.0072	-0.0036
FUNDAMENTAL FREQUENCY	3414.20				
0.0000	0.6784	-0.6784	-0.0062	0.0000	0.0062

Table A.2 Fundamental Frequency (cm^{-1}) of $^{15}\text{NH}_3$ and Matrix L^{-1} ($Q = L^{-1}R$), Calculated by Using the Same Force Constants of $^{14}\text{NH}_3$ (Table 1).

FUNDAMENTAL FREQUENCY	944.32				
0.0340	0.0340	0.0340	0.4966	0.4966	0.4966
FUNDAMENTAL FREQUENCY	1622.93				
-0.0648	0.0324	0.0324	-0.2598	0.5196	-0.2598
FUNDAMENTAL FREQUENCY	1622.93				
0.0000	-0.0561	0.0561	-0.4500	0.0000	0.4499
FUNDAMENTAL FREQUENCY	3342.17				
0.5717	0.5717	0.5717	0.0023	0.0023	0.0023
FUNDAMENTAL FREQUENCY	3404.36				
0.7857	-0.3928	-0.3928	-0.0032	0.0065	-0.0032
FUNDAMENTAL FREQUENCY	3404.36				
0.0000	-0.6804	0.6804	0.0056	0.0000	-0.0056

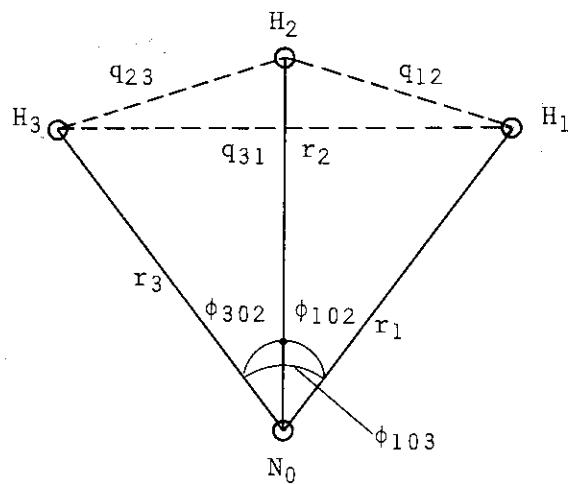


Fig. A.1 Ammonia (NH_3) Molecule and Internal Coordinates. In equilibrium, $r_1=r_2=r_3=r_0$ (1.0116 Å), $\phi_{102}=\phi_{203}=\phi_{301}=\phi_0$ (106.7°), $q_{12}=q_{23}=q_{31}=q_0$ (1.6232 Å).