

クラスター温度制御に向けた交差ジェット 赤外分光装置の開発

(兵庫県立大院・物質) 松本 剛昭、本間 健二

クラスターは、溶液等の凝集相を微視的に抽出したモデル系として長年興味を持たれている。通常、クラスターは超音速ジェット法により極低温条件下で生成されるため、その殆どが零点振動準位に分布する。このことは、熱分布によるホットバンドを除去した離散的スペクトルの測定を可能にし、得られる情報が単純化される利点がある。しかし、分子内、或いは分子間に動きがない極低温の状況は、凝集相の微視的モデルとしては単純化し過ぎている感がある。実在系の分子集団をより良くモデル化するには、溶液中で分子が揺らぐような描像をクラスターにも導入する必要がある。そのためには、クラスター温度を制御する方法論の確立が不可欠である。

クラスター温度の制御方法として、イオントラップ中での希ガス衝突による熱平衡過程が、クラスターイオンに対して適用されている。ところがこの方法は、トラップ技術が適用できない中性クラスターに対しては困難を伴う。そこで本研究では、温度制御された中性クラスターの生成、及びその分光観測を最終的な目標と位置付け、交差ジェット - 赤外分光装置の開発、最適化、及び準備実験を行う。

交差ジェット法では、クラスターに希ガス原子を非弾性衝突させることで、クラスターの分子間振動などの低振動モードの励起や回転状態の励起を誘起する。この内部エネルギーの増大を過渡的な温度上昇と考え、非弾性衝突した後のクラスターを赤外分光で観測する。

本研究では、ピロール (C_4H_5N , Py) クラスターを対象として装置の最適化を行う。図1に交差ジェット部の概略を示す。10インチ油拡散ポンプにより高真空 ($\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr) にしたチャンバー内部に、クラスター生成ノズルと衝突用希ガスノズルを、ジェット流が 90° で交差するように設置した。交差点から各ノズルのオリフィスまでの距離は、25、22 mm である。Py クラスターの生成は、Py の蒸気 (~ 8 Torr) をヘリウム (2 気圧) で希釈した混合気体を用いた超音速ジェット法により行った。クラスター生成、及び衝突用ヘリウムのノズルを動作させた時のチャンバー真空度は $\sim 6 \times 10^{-5}$ Torr である。

希ガス衝突後の Py クラスターの赤外スペクトルは、キャビティリングダウン分光法により測定した。2つのジェット流と垂直方向にキャビティ軸が形成されるように、2枚の高反射率凹面鏡 $R = 99.97\% @ 2.9 \mu\text{m}$ を 60 cm 間隔で装着した。キャビティ軸はジェットの交差点と一致している。差周波混合により発生させた波長可変赤外レーザー ($2.8 \sim 3.1 \mu\text{m}$ 、分解能 $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) をキャビティの一端から導入し、逆端からの透過光減衰を検出することにより、赤外スペクトルの測定を行った。

赤外レーザー及び2つのノズルは 10 Hz の繰返し周波数で同期させ、各々のパルスのタイミン

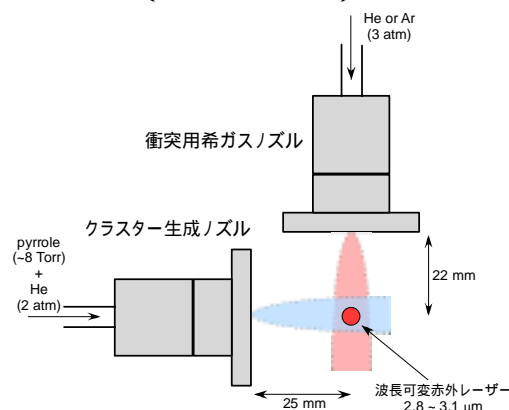


図1. 交差ジェットの概略図

グはデジタル遅延回路で独立に制御した。

準備実験として、交差ジェットによる非弾性衝突の効果を見積もるために、NH₃分子と希ガス

による回転準位励起を観測した。図2にNH₃のNH対称伸縮振動領域の赤外スペクトルを示す。NH₃と希ガス原子との間の重心系における衝突エネルギーは、Heが9.8、Arが20 kJ/molと見積もられた。ただし、希ガスの速度は以下の式を用いて計算した[1]。

$$v = [2\gamma kT(\gamma - 1)m]^{1/2}$$

($\gamma = C_p/C_v$, T: ノズル温度)

また、NH₃の速度は希釈したHeと等速度であると仮定した。

衝突が無い時のスペクトルには、P(1)、Q(1)、R(0)、R(1)の、回転量子数 $j=0, 1$ からの4つの遷移が観測された。

He及びArと衝突した時のスペクトルには、R枝の $j=2-5$ の高回転準位からの遷移が新たに観測された。また、Q枝の吸収強度増大も観測された。これらの結果は、交差ジェットでの非弾性衝突による並進から回転へのエネルギー移動を示すものである。更に、Arと衝突した時のスペクトルをHeのものと比較すると、R枝の $j=3-5$ の遷移、及びQ枝の吸収強度が約1.5倍増大している。これは、衝突エネルギー及び衝突断面積がArの方が大きいことで説明される。

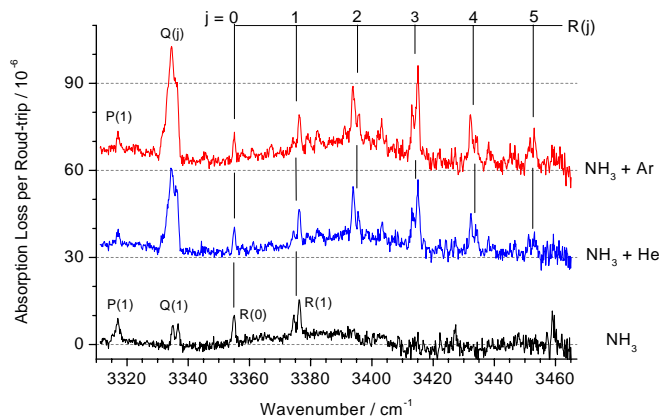


図2. 希ガスと非弾性衝突したNH₃のNH対称伸縮振動

図3に希ガス原子と非弾性衝突させたPyクラスターの赤外スペクトルを示す。衝突の無い時のスペクトルには、3531 cm⁻¹に単量体、3392、3382 cm⁻¹に3、4量体のNH伸縮振動が観測された。

更に、液体類似構造の大サイズクラスターに起因する3400 cm⁻¹を中心とした幅の広いバンドも観測された[2]。

PyクラスターにHe及びAr衝突させると、単量体のバンド形状の変化が観測された。シミュレーションにより、単量体の回転温度が5 Kから室温付近まで上昇していることが明らかになった。

また、3400 cm⁻¹の液体類似クラスターのバンドに着目すると、希ガス衝突による吸収強度の急激な増大が観測された。

この強度増大の理由は現在検討中であるが、NH₃の1000量体のNH伸縮振動でも同様の増大が観測されたことから、巨大サイズクラスターに特有の現象であると思われる。

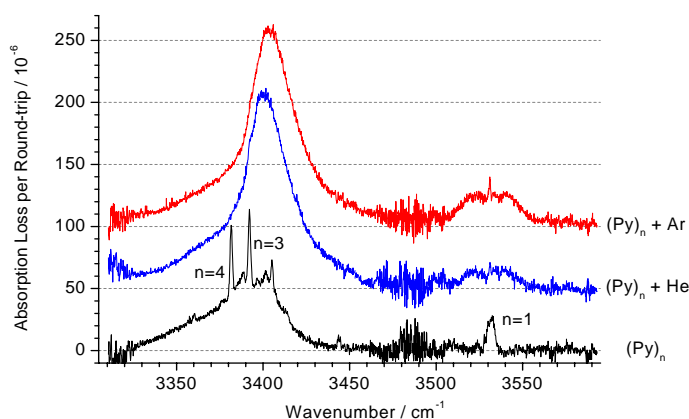


図3. 非弾性衝突させたPyクラスターのNH伸縮振動

[1] Schiffman *et al.* J. Phys. Chem. **100**, 3402 (1996).

[2] Matsumoto and Honma, J. Chem. Phys. **127**, 184310 (2007).