

ヘリウム液滴を用いたクラスターイオン冷却システムの構築

ー 高感度・高分解能赤外分光測定へのアプローチ

(コンボン研*、豊田工大**) ○尾高 英穂*、市橋 正彦**、近藤 保**

金属クラスターと分子の反応では生成物や反応断面積のサイズ依存性が大きく、その解明がきわめて興味深い。例えばNiクラスターと CH_3OH の反応では、 Ni_4^+ のときに CH_4 が脱離する一方、 Ni_7^+ 、 Ni_8^+ では炭化物の生成が確認された。またCoクラスターと NH_3 の場合では、 NH_3 が吸着したクラスターからの脱水素が観測されたが、その断面積はあまり大きくはなかった。しかし酸素をあらかじめクラスターに添加すると脱水素が促進されることがわかった。またその反応断面積は吸着したOの数やクラスターサイズによって大きく変化することが明らかとなった。我々はこのような金属クラスターに吸着した分子の化学反応における反応機構の解明を目指している。

そのために我々はこれまで、赤外光解離分光法を用いて室温における分子吸着クラスターの幾何構造や電子構造を観測してきた。例として CH_3OH が3分子吸着した Co_3^+ の赤外光解離スペクトルを図1に示す。この場合、Coクラスターに対する CH_3OH の吸着エネルギーが赤外光の光子エネルギーより大きいため、通常1光子では脱離が進行しない。しかし内部エネルギーの大きい分子吸着クラスターに限っては脱離が進行するため、比較的広いピーク幅の振動スペクトルが観測された。また理論計算によると吸着分子の振動数は吸着状態による変化が小さく、様々な構造異性体への帰属の可能性を含んでいる。また $5000 - 7000 \text{ cm}^{-1}$ に観測された極めて幅の広いピークは分子吸着クラスターの電子遷移に対応すると考えられ、価電子準位付近の電子構造に関する情報を得られる可能性がある。この領域では内部エネルギーを低下させスペクトルの構造を詳細にすることにより、電子構造に関してより詳細に議論できると期待される。

He液滴による冷却やHe原子付着によりスペクトルの分解能や検出感度を向上させることが可能である。例えばHe液滴に取込ませた分子吸着銅クラスターなどの振動・回転スペクトルを測定することで、分子吸着クラスターの幾何構造が詳細に決定

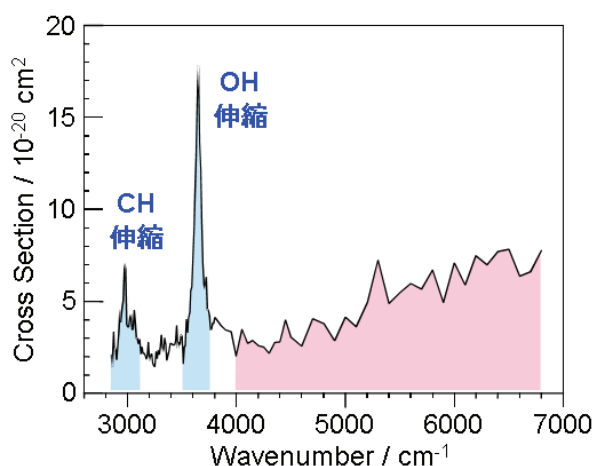


図 1. $\text{Co}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$ 分子吸着クラスターの赤外光解離スペクトル。青：吸着分子の振動によるピーク、赤：金属クラスターの電子遷移によるピーク。

されている¹。また He 原子をメッセンジャーとして利用した赤外光解離分光により、Al 酸化物クラスターの最安定構造が推測されている²。この例では光子エネルギーが小さい赤外光の吸収でも He は確実に脱離するため、スペクトルの高感度測定が可能となっている。

クラスターの冷却および前述のメッセンジャー法の利用を目指して、分子吸着クラスターを He 液滴に取込ませる装置を現在構築している。その概要は以下の通りである（図 2 参照）。1) レーザー蒸発法により金属クラスターを生成し、2) サイズ選別後に分子を吸着させる。3) 分子吸着クラスターと同軸になるように He 液滴を導入し、4) He 液滴に分子吸着クラスターを取込ませる。5) He 液滴から He が蒸発しクラスターの内部エネルギーが低下する。6) 波長可変赤外レーザーを照射して He 原子をクラスターから脱離させ、質量変化したクラスターを検出する。He 脱離したクラスターの強度をレーザーの波長に対してプロットすることで赤外光解離スペクトルを得る。

また金属クラスターを He 液滴にあらかじめ取込ませた後に、分子を吸着させることも可能である。この場合、順次エネルギーを与えることで反応を段階的に進めることが可能になる。このため各段階の準安定状態における幾何構造を明らかにすることで、反応機構の詳細な解明を目指している。

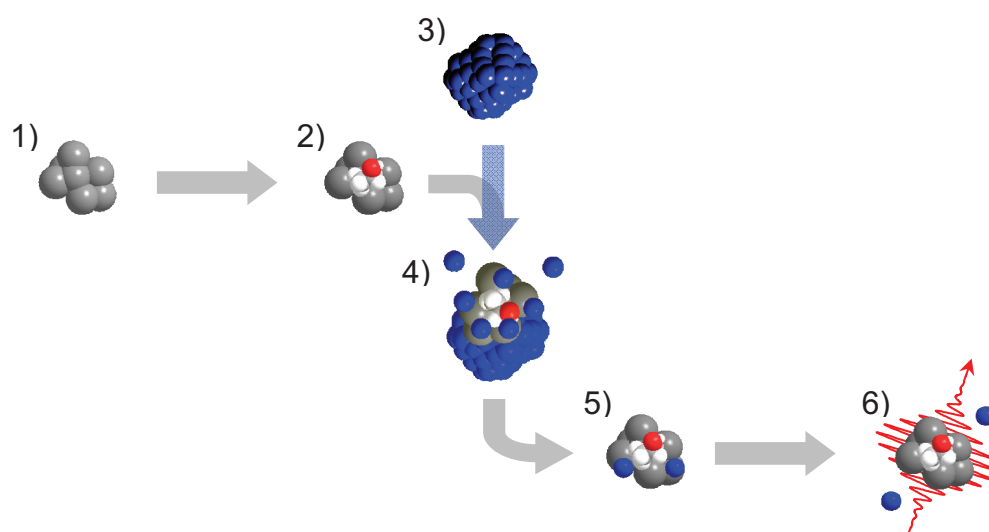


図 2.実験装置の概略図。1) 金属クラスターを生成、2) 分子がクラスターに吸着、3) ヘリウム液滴を導入、4) 液滴の分子吸着クラスター取込、5) ヘリウム蒸発によるクラスター冷却、6) 波長可変赤外レーザーによるヘリウム原子脱離、質量変化した分子吸着クラスターを検出。

¹ P. L. Stiles and R. G. Miller, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 7382-7390 (2007).

² G. Meijer, J. Sauer, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15143-15149 (2008).