

1P068

## パルスバルブによるヘリウムナノ液滴の生成

-ヘリウム液滴冷却による極低温金属クラスターの分光測定に向けて-  
( (株) コンボン研<sup>1</sup>、豊田工大<sup>2</sup>) 尾高 英穂<sup>1</sup>、市橋 正彦<sup>2</sup>

## Production of helium nano-droplets using a pulse valve

-For spectroscopy of metal clusters cryogenically cooled by the droplets-  
(Genesis Res. Inst., Inc.<sup>1</sup>, Toyota Tech. Inst.<sup>2</sup>) Hideho Odaka<sup>1</sup>, Masahiko Ichihashi<sup>2</sup>

[序]

金属クラスターへの分子の吸着および吸着分子の化学反応は、金属クラスターのサイズや組成によって特異的に変化する。こうした特性はクラスターを触媒として応用する場合の設計可能性を広げることにつながる。そのためには反応性の根幹である分子と金属クラスターとからなる複合体の幾何構造・電子構造を理解することが重要である。このため我々のグループでは分子吸着-金属クラスターイオンへの赤外レーザー照射に伴う分子脱着を観測する赤外光解離分光法によって、吸着分子の振動スペクトルおよび金属クラスターのフロンティア電子のスペクトルを観測してきた。しかしながらこの手法では、内部温度の比較的高いクラスターからのみ分子の脱着がエネルギー的に可能となるため、ピーク幅の広いスペクトルが得られていた。この問題を解決し、分子吸着-金属クラスターイオンの構造を詳細に検討するために、ヘリウム液滴を用いた金属クラスターイオンの冷却装置を開発している。この装置ではヘリウム液滴と金属クラスターイオンとの低エネルギーでの合流型衝突によって、ヘリウム液滴に金属クラスターイオンを取り込ませることに特徴がある。その結果、ヘリウム液滴を熱浴とするクラスターの内部エネルギーの低下、およびヘリウム原子の脱離を観測することによる光吸収検出の高感度化が期待される。ここでは、極低温に冷却したパルスバルブから高圧のヘリウム気体を噴出することによって、ヘリウム液滴の生成実験を行ったので、その結果を報告する。

[実験]

装置は、ヘリウム液滴生成部、イオン化部、質量分析部、イオン検出部からなる(図1)。極低温冷凍機を用いてパルスバルブを 10 K 程度まで冷却し、ここからヘリウム気体(純度 > 99.99995 %)を押し圧 10-40 bar、パルス幅 150-200  $\mu$ s 程度、繰返し周波数 10 Hz で真空中に噴出した。これをスキマーによって切り出し、電子衝撃(85 eV,

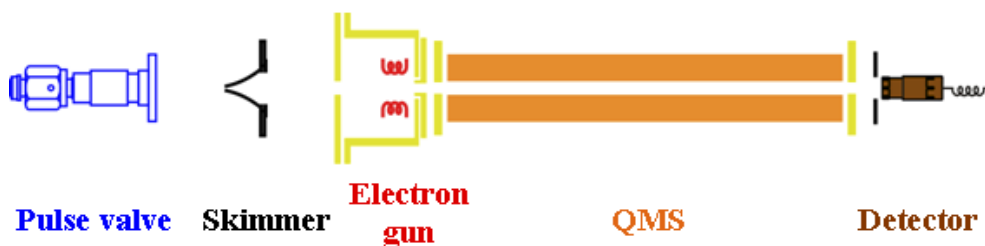
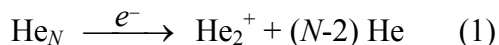


図1. 実験装置の概略。

0.5–1.0 mA)によってイオン化した。このようにして生成したイオンを四重極質量分析器により質量分析し、二次電子増倍管を用いて検出した。

[結果と考察]

図 2 に押し圧 10 bar のときに検出された  $\text{He}_2^+$  付近の質量スペクトルを示す。パルス幅 150  $\mu\text{s}$  以上で、質量数 8 付近に  $\text{He}_2^+$  が観測されていることがわかる。ヘリウム液滴  $\text{He}_N$  の電子衝撃イオン化により  $\text{He}_2^+$  が生成すると考えられる。



また、パルス幅 210  $\mu\text{s}$  では 190  $\mu\text{s}$  に比べて  $\text{He}_2^+$  の強度が低下することが観測された。押し圧 10 および 40 bar での  $\text{He}_2^+$  強度のパルス幅依存性を図 3 に示す。 $\text{He}_2^+$  強度はパルス幅の増加とともに増大しているが、200  $\mu\text{s}$  以上では減少している。この傾向は押し圧 40 bar で顕著である。これは一旦生成したヘリウム液滴がイオン化部に到達する前に壊れているためと考えられる。また、パルスバルブとスキマーとの距離を近づけた場合にも  $\text{He}_2^+$  の強度は減少しており、スキマー周辺における気体密度の増加が、ヘリウム液滴の破壊を引き起こしているものと推測される。

さらに、押し圧 10 bar で  $\text{He}_2^+$  の飛行時間スペクトル測定した結果を図 4 に示す。パルス幅の増加とともに、ピーク位置が早い時間へシフトしていることがわかる。ピーク位置のシフトは、気体パルスの温度上昇によるものと考えられる。また、短いパルス幅では  $\text{He}_2^+$  のピークが比較的遅い時間まで裾を引いているが、パルス幅を長くするとともに飛行時間のピーク幅が狭くなっていることがわかる。これはパルス幅が長い場合には、バルブが開いた直後に噴出するヘリウム気体がヘリウム液滴生成に寄与していることを示唆している。

今後、ヘリウム液滴の生成条件を最適化した後、金属クラスターイオンとの合流型衝突実験を行う予定である。

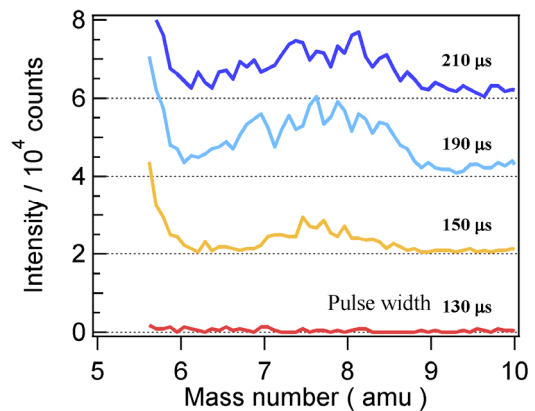


図 2.  $\text{He}_2^+$  の質量スペクトル。

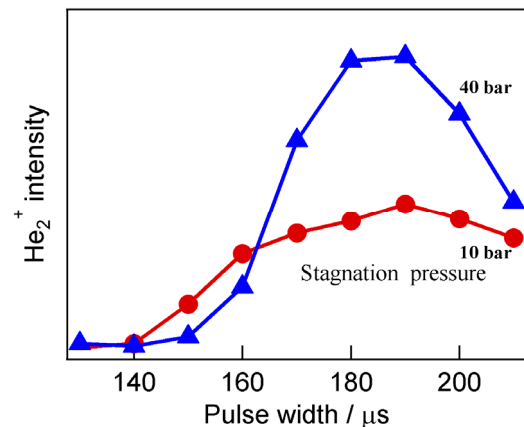


図 3.  $\text{He}_2^+$  の強度とパルス幅の関係。

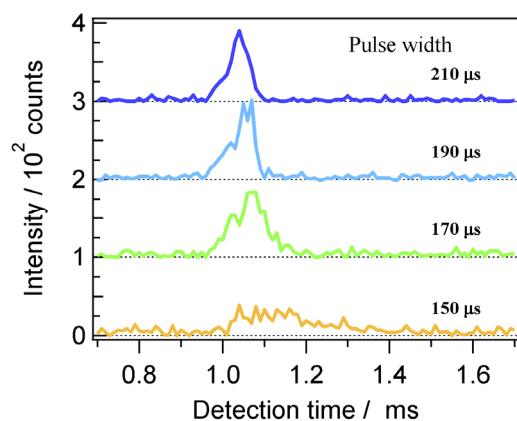


図 4.  $\text{He}_2^+$  の飛行時間スペクトル。