

ヘリウム液滴中におけるクラスターの液体化

(京大院理) ○久間 晋、百瀬 孝昌

(南カリフォルニア大) Mikhail N. Slipchenko、Andrey F. Vilesov

【序論】 温度約 0.4K のヘリウム原子 (^4He) $10^3 \sim 10^5$ 個からなる超流動ヘリウム液滴は最も理想的なマトリックス媒質であるといわれている。まずヘリウムは相互作用が非常に小さいためゲスト分子のマトリックスシフトが小さく、さらに不均一幅が狭い等の理由から高分解能の周波数分光が可能である。またヘリウム液滴との衝突によりゲスト分子を捕捉する“ピックアップ法”を用いて容易に液滴内部に分子を取り込めるため、低蒸気圧しかもたない巨大な分子や、いくつかの分子種からなる van der Waals クラスターの研究にも適している。

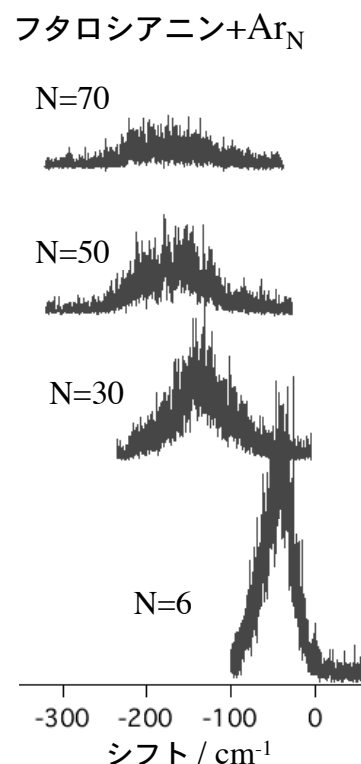
去年の分子構造総合討論会でも報告した⁽¹⁾ように、われわれはパルスノズルを用いてヘリウム液滴を生成することに成功し、その結果スペクトルの S/N 比を大幅に向上させることができた⁽²⁾。さらにヘリウム液滴中にフタロシアニンとアルゴン原子等のクラスターを捕捉してその LIF 励起スペクトルを測定し、アルゴン原子が5個程度までの場合に、付加するアルゴン原子の数に対応してシフトした複数の線幅の狭いピークを観測した。今回はさらにアルゴン原子の数を増やした(100 個程度まで)ときに見られた、シャープなピークが消失し単一の非常にブロードなピークのみが現れるという現象に対して、他の分子種に関してもより詳細な実験を行い同様の結果を得たので報告する。このブロードニングは、ヘリウム液滴中でフタロシアニンを取り囲むアルゴンクラスターが液体化した可能性を示唆している。

【実験】 ヘリウム液滴は、ノズル温度 12K、噴出圧力 1MPa という条件のもとパルスノズルを用いて生成した。このときの平均液滴サイズは約 4×10^4 個である。液滴ビームの下流に約 340°C に加熱したフタロシアニンを入れた小さなピックアップセルを置き、液滴 1 個につき 1 個のフタロシアニン分子を捕捉させた。さらにチャンバー全体にアルゴンガスを加えて液滴内に Ar_N -フタロシアニンのクラスターを生成した。アルゴン原子の個数は圧力により制御した。LIF スペクトル測定はフタロシアニンの $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移のオリジンに関して行った。測定にはエキシマレーザー励起のパルス色素レーザーを用いた。同様の測定を、フタロシアニンの代わりに Mg および Zn フタロシアニン、テトラセンを、またアルゴン原子の代わりに他の希ガス原子、窒素分子、水素分子を用いても行った。

【結果】 全ての分子種に対して、付加する原子・分子数が小さいとき (≤ 5 個) は付加していないスペクトル (バンドオリジン) からシフトした複数のシャープなピークを観測した。ピークは主にレッドシフトし、その線幅はバンドオリジンと同程度 (～

0.5cm⁻¹)であった。さらに原子・分子の数を増やしていくと、シャープなピークは現れなくなり、数十 cm⁻¹にも及ぶ線幅を持った単一のピークが現れた。個数を増やすにつれ線幅はさらに広くなりレッドシフトした。線幅およびシフト量は分子種や付加するガスにより異なったが、100 個程度加えた時の線幅は数百 cm⁻¹にも達した。

【考察】付加する原子・分子の個数を増やしたときに起こるブロードニングのメカニズムについてはいくつかの可能性が考えられるが、われわれは付加した原子・分子からなるクラスターの液体化を想定している。過去に超音速ジェット法を用いたテトラセン-Ar_N クラスターついて、質量選別 R2P2CI による報告が Jortner らによって行われている⁽³⁾が、その中でも N≧8 の場合にブロードニングが観測されており N が大きくなるほど線幅は広がっている。この理由として Jortner らはモンテカルロ計算に基づき、Ar クラスターの“melting”を挙げている。クラスターは系を占める粒子の大部分が表面にあるという点でバルクとは異なるため、その“melting”の振る舞いも大きく異なり⁽⁴⁾、融点はバルクより低くなることが期待される。ヘリウム液滴中は 0.4K と極低温であるが、バルクとは異なる融点のために内部のクラスターが液体で存在する可能性がある。クラスターが液体であればその構造の揺らぎが大きくなり、クラスターに包まれているフタロシアニンなどの電子状態の位相緩和が促進されて、スペクトルのブロードニングが起こると考えられる。クラスターが大きくなれば系の自由度も増えるので、線幅もより広くなると予想される。一方、テトラセン-Ar_N クラスターに関しては、Jortner らが報告した気相の場合より、ヘリウム液滴中の場合にはさらに線幅が広がっている。このことからヘリウム液滴にはクラスターをより“軟らかく”する効果があるということができる。



図：フタロシアニン-Ar_N クラスターの LIF スペクトル。横軸は S₁←S₀ 遷移のバンドオリジンからのシフト。

- (1)久間 晋、百瀬 孝昌、M. N. Slipchenko、A. F. Vilesov、分子構造総合討論会（神戸）2002
- (2)M. N. Slipchenko, S. Kuma, T. Momose, and A. F. Vilesov, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 3600(2002)
- (3)N. Ben-Horin, U. Even, J. Jortner, and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.*, **97**, 5296(1992)
- (4)R. S. Berry, J. Jellinek, and G. Natanson, *Phys. Rev. A* **30**, 919(1984)