

1E12 He 液滴を用いた分子クラスター中の分子の回転運動の分光学的研究

(南カリフォルニア大) 保科宏道, Mikhail Slipchenko, Andrey Vilesov

【序】分子クラスターは、単一分子と液体・固体の凝縮相との中間にあり、その物理化学的性質を研究することは、ミクロとマクロを結びつけるという未開の問題を解明する上での手がかりになると考えられている。これまで、小さい分子クラスターに関しては、分子ジェットによる詳細な研究が行われてきたが、大きな分子クラスターを分子ジェットで安定して作ることは難しく、実際に巨大分子クラスターの分光を行った例はほとんど無い。

一方、超流動He液滴中に捕捉された分子は周囲のヘリウム分子との相互作用が小さく、高分解能分光が可能である。¹⁾ また液滴中の分子数を簡単にコントロールすることが出来るためクラスターの分光に適しており、極低温におけるパラ水素やアルゴンなどのクラスターの運動が分光学的に研究されている。(3E05)本研究は、これらのHe液滴の性質を活かし、He液滴中でメタンの巨大なクラスター(CH₄)_n (n=1~10⁴)を生成した。質量分析計と赤外波長可変レーザーを組み合わせた分光法を用いて、生成したメタンクラスターのν₃ 振動回転スペクトルを測定した。

【実験】He液滴は閉回路電気冷凍機によって約16 Kに冷却した高圧Heガスを真空中に断熱膨張させることで生成した。(図1) 液滴はピックアップセルを通過する際にメタン分子を捕捉するが、複数の分子が捕捉された場合、捕捉された分子は液滴中でクラスターを作る。一つの液滴中に捕捉されるメタン分子数nはポアソン分布に従い、その平均値<n>はピックアップセル中のメタンの圧力に比例する。

液滴に対してOPO/OPAレーザーによる赤外光を照射し3 μm付近をスキャンした。液滴中のメタンが振動励起されると、その緩和により液滴中のHe原子が蒸発し、液滴のサイズが減少する。この液滴サイズの減少を四重極質量分析計のシグナルの減少として観測することで、液滴中のメタンの吸収スペクトルを測定することができる。

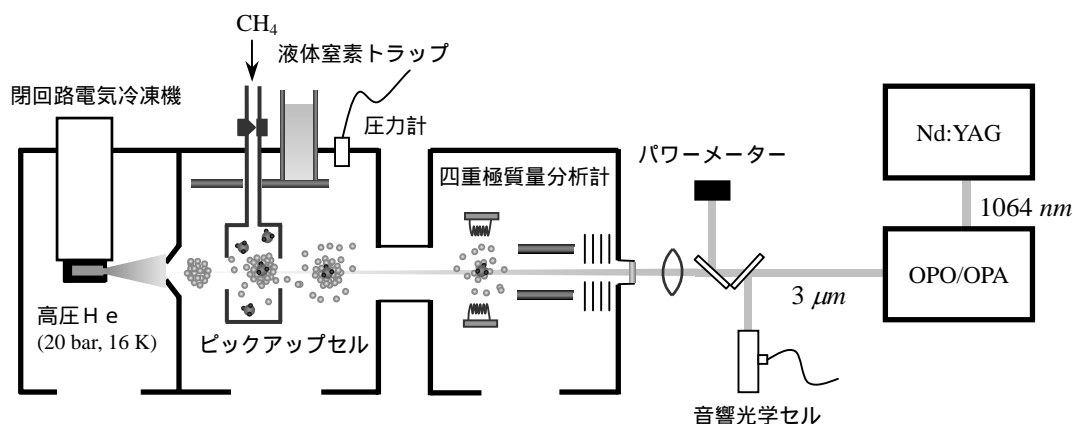


図1: He液滴 depletion 分光装置セットアップ

【結果と考察】 図2は測定されたメタンクラスター $(\text{CH}_4)_n$ の ν_3 赤外吸収スペクトルである。クラスターサイズ $\langle n \rangle$ は低圧力域の吸収強度をポアソン分布に対してフィットすることで決定した。最も低圧で測定された(a)の吸収は、ほぼ全てメタン単分子による振動回転遷移であるが、ピックアップセル内のメタンの圧力を上げるにつれ二量体、三量体などのメタンクラスターが現れ、それらの微細な構造の重ね合わせによりスペクトルが複雑に変化していくことがわかる (b~c)。クラスターが大きくなるにつれ、サイズの分散も大きくなり各遷移はブロードな吸収を示すようになるが (d~e) P(1), Q(1), R(0), R(1)という振動回転構造が確認できることから、クラスター内の分子が回転していることがわかる。一連のスペクトル (a~e) から、クラスターのサイズが増えるにつれ、回転定数が小さくなりバンドオリジンが低エネルギー側にシフトしていることがわかるが、これはクラスター内での分子間相互作用が大きくなったためであると考えられる。

$\langle n \rangle = 640$ を越えると、P(1), Q(1), R(0)によるスペクトルの回転構造が消失し、代わりに 3009 cm^{-1} に新たな吸収が成長する。(f~h) この吸収はその後 $\langle n \rangle = 8000$ まで同じ位置で確認されたが、固体メタンのスペクトルとは完全に一致せず、クラスター独自のものがわかった。 $\langle n \rangle = 640$ 付近で見られたスペクトルの回転構造の消失は、ある一定の分子数を超えると、クラスター内でメタン分子の回転運動が止まることを示唆している。メタンクラスターの電子線回折によると²⁾ $\langle n \rangle = 1000$ 付近でクラスターの構造がアモルファスから周期性を持った結晶構造へと変化することがわかっている。この結晶構造の変化と、我々が観測したスペクトルの変化がほぼ同じサイズのクラスターを境にして起こる現象であることから、クラスターの構造の変化によって、メタン分子が周囲から受けるポテンシャルの大きさや異方性が変化し、その結果回転運動が止まると考えられる。

【参考文献】

- 1) J. P. Toennis and A. F. Vilesov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 1 (1998).
- 2) G. Torchet, J. F. de Feraudy and B. Raouf, *Ann. Phys. Fr.* **14**, 245 (1989).

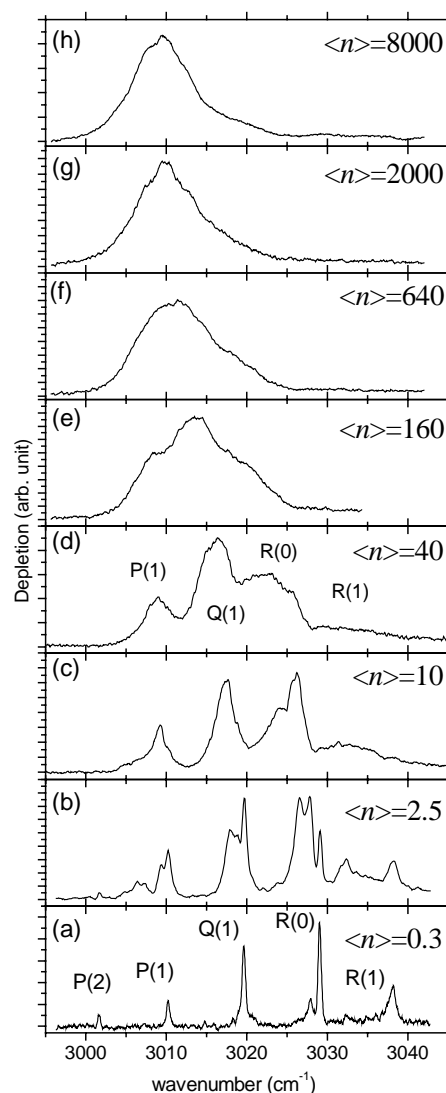


図2 : He液滴中のメタンクラスター $(\text{CH}_4)_n$ の ν_3 振動回転スペクトル