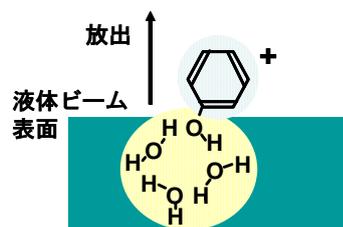


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-7. クラスタ
小項目	1-7-11. 液体ビームからのクラスタ生成

概要（200字以内）

真空中の連続液体流を液体ビームという。溶液を液体ビームとして真空中に導入し、パルスレーザーを照射して溶液中の分子を励起すると、液体からクラスタあるいはクラスタイオンが放出される。分子の電子状態を励起するか、振動状態を励起するかによって、溶液表面あるいは内部からクラスタを取り出すことできる。この現象を利用することで、溶液表面の構造解析や溶解物の気相への孤立化が可能である。



フェノール分子は紫外パルスレーザー照射によって、水酸基と強く相互作用する水分子を引き連れながら真空中に放出される。

現状と最前線

真空と液体は本来両立しない。しかし、液体ビーム法を用いると、真空中に連続液体流を形成することができる。液体が真空中にある状態で、真空容器の圧力を  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  Torr に保つことができる。一般に原子・分子・クラスタ、電子やイオンを扱うための圧力の目安として平均自由行程がある。窒素分子の平均自由行程は  $5 \times 10^{-5}$  Torr で 1 m であることから、 $10^{-6}$  Torr であれば、ある程度 Collision free の条件を満たすことができる。また、電子やイオンを検出する検出器もこの真空度で動作可能である。つまり、一般に気相の原子・分子の研究で用いられる様々なプローブが液相分子の研究に適用できることになる。液体ビームは、「液体」の連続流である。液体ビームのノズルの内側から、He-Ne レーザーを入れると、その光はあたかも光ファイバーのように、液体ビームの中を全反射して進み続ける。しかし液体ビームの中を数センチ進むと急に光が散乱される。これは、液体が固体に凝固し、屈折率が変化したためである。逆に言えば、ノズルから数センチまでは、液体の相が保たれていると言える。また、液体ビームに対して、垂直方向から光を照射すると、光が液体ビームによって遮られ干渉を起こす。干渉のパターンを解析すると、光を遮った液体ビームの直径を求めることができ、その結果、ビームの直径は白金のアーチャーの小孔と全く同じになる。つまり、真空中を走る液体は、決して膨張することなどない。

ドイツの Faubel らは、この液体ビームから蒸発する分子の並進速度分布を求めた。さらにその分布から液体ビーム表面温度を測定した。液体ビーム表面の温度はノズルの直下では常温であるが、真空中を流れるにしたがって、低下することを見出した。

また、米国の Saykally らは、過冷却状態になった液体ビームが固体表面に衝突した際に、水素原子を放出するという新しい現象を見出した。近藤らは、液体ビームに対して紫外パルスレーザーを照射し、共鳴多光子イオン化によって生成するイオンを質量分析して、液体ビーム表面付近の分子の溶媒和構造や反応について明らかにした。また、赤外パルスレーザーを照射し、溶媒の水分子の振動を励起することにより、液体ビーム内部を局所的に励起し、その熱エネルギーによって気相に放出される分子やクラスターを同定した。分子やクラスターの放出過程には2種類あり、レーザー照射と同時にクラスターが真空中に放出される過程と、その後しばらくしてから液体ビームから分子が蒸発する過程である。ドイツの Brutchy らは、赤外パルスレーザー照射によって生成するイオンを直接検出し、この手法を生体関連物質の質量分析に応用している。最近、オーストラリアのバンタインらのグループは、液体表面から蒸発するベンゼン分子の分子分光を行い、その振動および回転の状態分布を求めた。水の表面に対して平行に吸着したベンゼンは蒸発する際に、その骨格振動と面外振動が熱的に非平衡な状態になることを明らかにした。

このように、近年、液体ビームを用いた研究は多方面へ広がりを見せている。また、日本のみならず世界的にも広がりを見せているが、研究者人口としては必ずしも多くない。今後、液体ビーム法と分子分光法の組み合わせにより、液体自体の研究へと広がることが期待される。

#### 将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

①液体ビームが真空中にあり、常にあたらしい表面が形成されているという特性を利用して、液体表面の分子の構造やダイナミクスを明らかにすること

②真空紫外光とのコンビネーションによって、液体の構造解析や揺らぎの解明がなされること

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

①コンビナトリアルケミストリーと組み合わせて、液相反応を質量分析によって解析すること

②自由電子レーザーなどの新しい光源のターゲットとして活用されること

#### キーワード

液体ビーム、質量分析、構造解析、化学反応、溶液化学

(執筆者： 真船 文隆 )