

2P031 カリックスアレン包接クラスターの超音速ジェットレーザー分光

広島大学院理 〇江幡孝之, 程野有貴, 伊東孝文, 井口佳哉

【序】カリックスアレンは、包接物質として良く知られている機能性分子の一つである。我々は、カリックスアレンの包接能力を分子レベルで研究する目的で、カリックスアレンを超音速ジェット中に生成させ、他の分子をゲストとした包接クラスターのレーザー分光を目的とした。昨年の本討論会において、我々は超音速ジェットで冷却した気相カリックス[4]アレン (C4A) のレーザー分光について初めて報告した。我々が新規開発したポリイミド製の高温パルスノズルを用い 120-140 °C に熱することにより、熱分解することなく C4A の超音速ジェットを得た。C4A の S_1 - S_0 電子遷移のレーザー誘起蛍光スペクトルを観測した結果、0,0 バンドが 35357cm^{-1} であり、それより高波数側 35900cm^{-1} までシャープな振電バンドを示すことが明らかになった。本発表では、常温では形成しにくい弱い分子間力で結ばれた包接クラスターを形成させ、C4A の包接能力を検討する。また、カリックス[5]アレン (C5A) についても同様の実験をおこなう。

【実験】パルスノズルの先端に取り付けたポリイミド試料室に粉末試料 (C4A, C5A) を装填後高温 (約 120°C) に熱し、He あるいは Ar/He の混合気体とともに超音速ジェットとして真空チャンバー中に噴出した。ジェット下流 2 cm で紫外レーザーと交差させ、レーザー誘起蛍光スペクトル、UV-UV ホールバーニングスペクトル、赤外-紫外二重共鳴スペクトルの観測を行った。並行して密度汎関数計算によりクラスターの安定構造、赤外スペクトルの予測を行った。

【結果】図 1 (a) に Ar/He キャリアー気体の混合比を変えて観測したジェット冷却

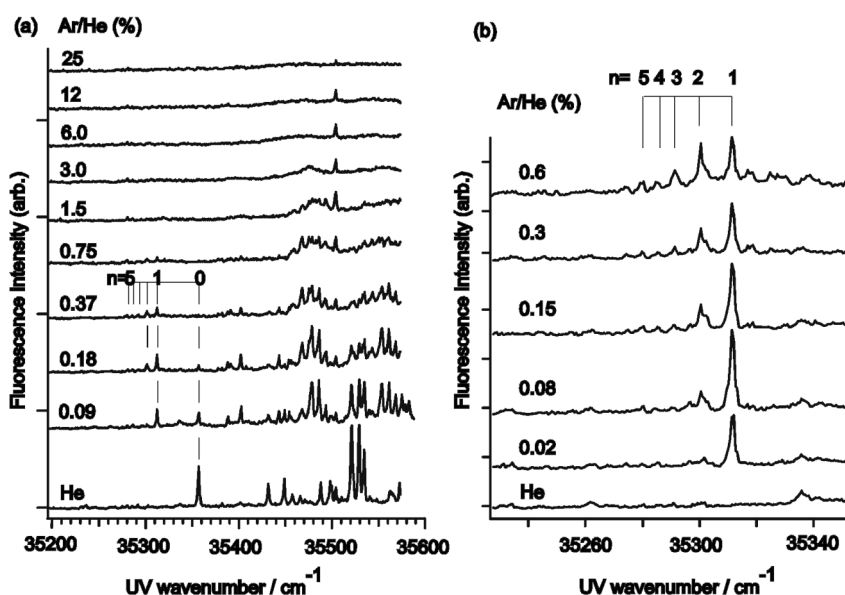


図 1. (a) C4A-Ar_n の LIF スペクトル, (b) 0,0 領域を拡大

C4A の S_1 - S_0 LIF スペクトルを示す。Ar/He = 0% では、 35348cm^{-1} にシャープな 0,0 バンドが観測され、それより高波数側 250cm^{-1} の領域に 20 本以上の振動電子バンドが現れている。ホールバーニングスペクトルを観測し、分子種が 1 種類しか存在しないことは確かめた。Ar/He の比を増加するに従って、

単体のバンドの低波数側に新しいバンドが現れるのが分かる。 $\text{Ar/He} = 0.09\%$ では、単体の各振電バンドより 45 cm^{-1} 低波数側に新しいバンドが現れている。さらに Ar/He 比を上げるに従い新たなバンドが低波数側に現れる。図 1 (b) にクラスターの $0,0$ バンド領域の LIF スペクトルを示す。 $\text{Ar/He} = 0 - 0.6\%$ と比を増加するに従って、 $n=1$ の低波数側に新たなバンド出現し、またその低波数シフトは 1 本目のバンドよりも小さい。これらのバンドは Ar/He 比を上げるに従い強度を増すことから、 C4A-Ar_n クラスタと帰属した。

図 2 (a) に電子遷移の red-shift を n に対してプロットした。明らかに $n=1$ と、 $n \geq 2$ で Ar の付き方が異なるのが分かる。単体から $n=1$ の red-shift が 45 cm^{-1} に対して、 $n=1$ から $n=2$ では 11 cm^{-1} と $1/4$ に減少し、さらに $n \geq 3$ では red-shift の大きさが次第に小さくなっている。芳香族環に Ar が付着した場合の red-shift 値は、benzene-Ar では 21 cm^{-1} 、phenol-Ar では 34 cm^{-1} である。 C4A-Ar の red-shift 値が 45 cm^{-1} と他の芳香族分子に比べて大きいこと、また $n=1$ の red-shift の大きさが $n \geq 2$ のほぼ 4 倍であることから、 Ar の付き方としては図 2 (b) に示すように、 $n=1$ では Ar 原子が 4 個のベンゼン環に囲まれた内包構造、 $n=2$ からは Ar 原子がベンゼン環の外側に付着した構造であると結論できる。このような red-shift の振る舞いは Ne 原子が付着した場合でも同じであるが、shift 値が小さい (図 2 (a))。具体的には C4A-Ne の red-shift 値は 9.5 cm^{-1} で、この値は Ar と Ne の分極率の比 ($0.39 \text{ \AA}^3 / 1.62 \text{ \AA}^3$) から予測される値 (11 cm^{-1}) と一致してしていることから、クラスターの構造が同じであると結論される。発表当日は、カリックス[5]アレンの結果についても述べる。

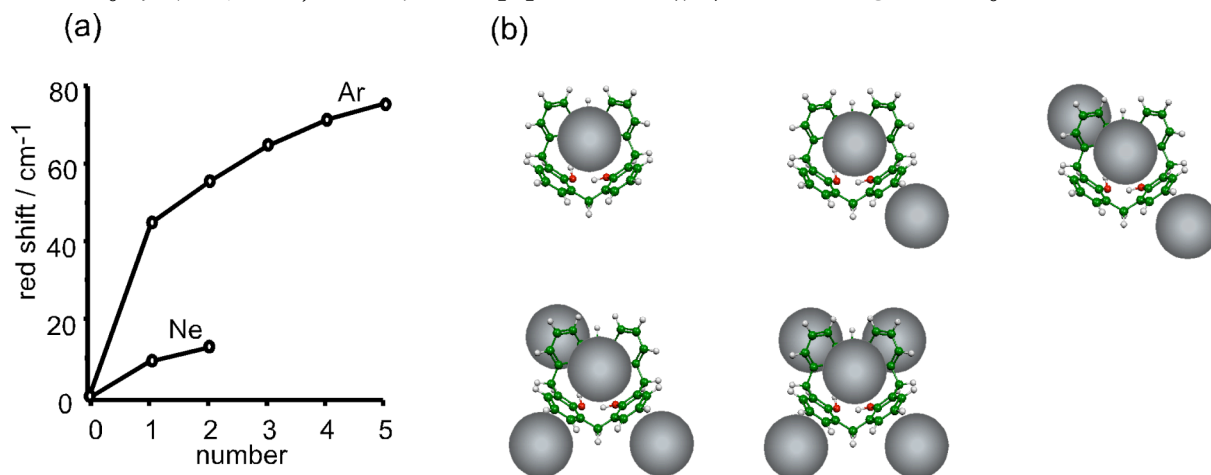


図 2 (a) $\text{C4A-Ar}_n, -\text{Ne}_n$ の red-shift, (b) $\text{C4A-Ar}(\text{Ne})_n$ の幾何構造

[参考論文] Ebata et al. *J. Chem. Phys.* 126, 141101 (2007)