

2P005

交差ジェット-赤外分光法による水素結合クラスターの構造揺らぎの研究

(兵庫県立大院物質) ○松本 剛昭、本間 健二

クラスターは、溶液などの凝集相を微視的に抽出したモデルとして、長年関心が持たれている。クラスターは通常、超音速ジェット法により極低温条件下で生成されるため、その殆どが零点振動準位に分布する。従って、熱分布によるホットバンドを除去した離散的スペクトルを測定することが可能となる。即ち、得られる情報の単純化に伴い、分子構造や動力学に関する議論がより明快になる。ところが、分子内或いは分子間に動きがない極低温の状況は、凝集相の微視的モデルとしては過度に単純化されていると思われる。実在系の分子集団をより忠実にモデル化するには、分子が揺らぐ描像をクラスターに導入する必要がある。

そこで本研究では、クラスターの温度制御を最終的な目標と位置づけ、交差ジェット-赤外分光法による水素結合クラスターの構造揺らぎを解明することを試みる。交差ジェット法では、クラスターにヘリウム (He) 原子を衝突させることで、クラスターの分子間振動などの低振動モードを励起し、これをクラスターの揺らぎとみなす。本研究では、水素結合を形成するピロールクラスターを対象として、非弾性衝突過程で誘起された揺らぎを持つクラスターを赤外分光で観測する。

図 1 に交差ジェット-赤外分光法の概略を示す。真空チャンバー内部に、クラスター生成ノズルと He ジェットノズルを、ジェット流が 90° で交差するように設置した。交差点から各ノズルのオリフィスまでの距離は 30 mm である。希ガス衝突後の Py クラスターの赤外スペクトルは、キャビティリングダウン分光法により測定した。クラスターを生成するジェット流と垂直方向にキャビティ軸が形成されるように、2 枚の高反射率凹面鏡 ($R = 99.97\% @ 2.9 \mu\text{m}$) を 60 cm 間隔で装着した。キャビティ軸とクラスター生成ノズルとの距離は 60 mm である。He ジェットノズルの位置は、クラスターのジェット流を軸に回転できるようにし、He ジェット流の方向がキャビティ軸に対して垂直な場合を \perp 配置、平行な場合を $//$ 配置とする。

差周波混合により発生させた波長可変赤外レーザーをキャビティの一端から導入し、逆端からの透過光減衰を検出することにより、赤外スペクトルの測定を行った。赤外レーザー及び 2 つのノズルは、デジタル遅延回路を用いて 10 Hz の繰返し周波数で同期させた。

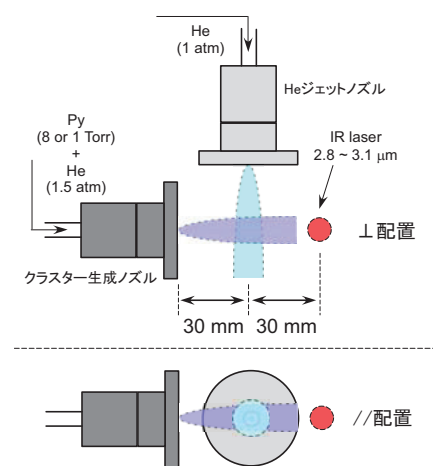


図 1. 交差ジェット-赤外分光法の概略図

図 2 に He ジェットと衝突させた Py クラスターの赤外スペクトルを示す。衝突の無い時のスペクトルには (図 2(a))、 3531 cm^{-1} に単量体、 3392 、 3382 cm^{-1} に 3、4 量体の NH 伸縮振動が観測された。更に、大サイズクラスターに起因する $3330 \sim 3430 \text{ cm}^{-1}$ の幅の広いバンド

も観測された[1]。次に、 \perp 配置で Py クラスタに He を衝突させると (図 2(b))、 3400 cm^{-1} を中心とした弱い吸収 ($\sim 20\text{ ppm}$) が観測された。これは、He との衝突により大半のクラスターがジェット速度方向から逸れて散乱し、He ジェットを通過したものだけが検出されていることを示している。そこで、ジェット流から逸れて散乱したクラスターを検出するために、 $//$ 配置にして赤外スペクトルを測定した (図 2(c))。すると、2(a)で観測されたものと類似のブロードな吸収の他に、 3394 cm^{-1} に強度 13 ppm のバンド A が観測された。バンド A は、大サイズクラスターのブロードな吸収と比較しても、線幅が 5 cm^{-1} (FWHM) と狭いことから、小サイズクラスターによる NH 伸縮振動であると示唆される。このバンド A を帰属するために、大サイズクラスターの生成を抑制した状態で He と衝突させ、散乱されたクラスターの赤外スペクトルを測定した。

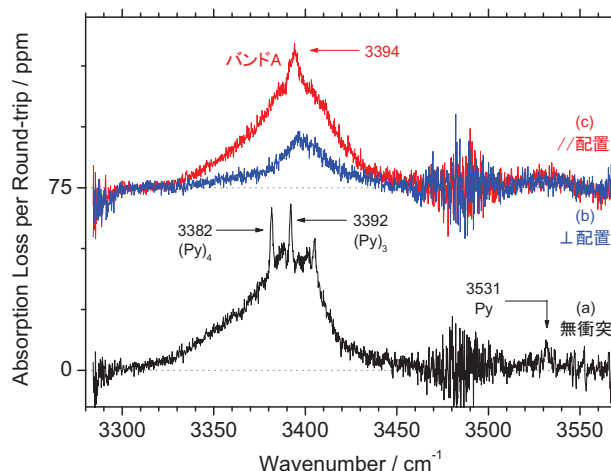


図 2. He と衝突させた Py クラスタの NH 伸縮振動

図 3(a)に、試料である Py 液体を 0°C に冷却して、混合気体の希釈濃度を下げて測定した赤外スペクトルを示す。大サイズクラスターによるブロードな吸収は消失し、3、4 量体のシャープな NH 伸縮振動のみが観測された。次に、 $//$ 配置で He を衝突させると (図 3(b))、 3394 cm^{-1} のバンド A のみが観測された。このバンド A は、大サイズクラスターがジェット中に存在しなくても観測されることから、小サイズクラスターによるものと言える。更に図 2、3 を比較すると、バンド A のピーク強度は、3 量体の強度と相関があるように見える。従って、バンド A は He との非弾性衝突により散乱された 3 量体の NH 伸縮振動と暫定的に帰属した。

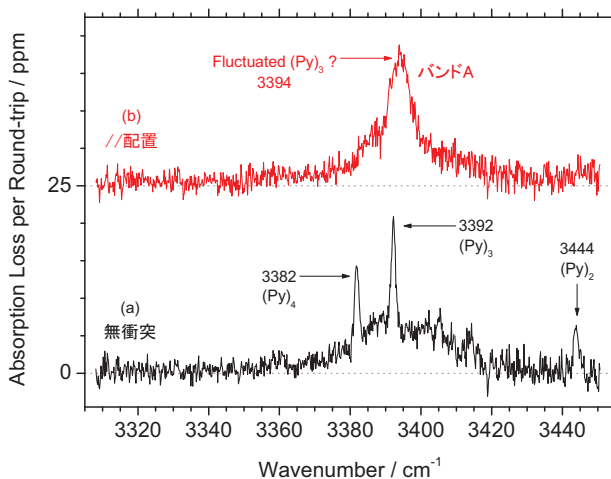


図 3. 非弾性衝突後の Py 3 量体の NH 伸縮振動

バンド A の遷移の詳細は現在検討中であるが、非弾性衝突による分子間振動の励起が関与している可能性がある。密度汎関数計算による 3 量体の基準振動解析を行うと、分子間振動のエネルギーは $30 \sim 150\text{ cm}^{-1}$ である。一方、3 量体と He との衝突エネルギーは約 800 cm^{-1} なので、非弾性衝突による分子間振動の励起は十分に可能である。従って、任意の分子間振動を ν_{int} 、NH 伸縮振動を ν_{NH} とすると、バンド A は「 $\nu_{\text{NH}}=1, \nu_{\text{int}}=1 \leftarrow \nu_{\text{NH}}=0, \nu_{\text{int}}=1$ 」の遷移ではないかと推測している。

[1] Matsumoto and Honma, J. Chem. Phys. 127, 184310 (2007).