

### 3P003

二次元相関赤外分光法によるピロールクラスターの振動バンドの解析

(静岡大院総合\*、静岡大理\*\*)

○手束惣一\*、松本剛昭\*\*

Two dimensional correlation IR spectroscopy of pyrrole clusters  
to analyze broad absorption

(Graduate School of Science, Shizuoka Univ.\*, Faculty of Science, Shizuoka Univ.\*\*)

○Souichi Tezuka\* and Yoshiteru Matsumoto\*\*

【序】ピロール ( $C_4H_5N$ 、以下 Py) は複素五員環芳香族分子であり、水素結合の供与体である NH 基と受容体である芳香環  $\pi$  電子が存在する。したがって、複数の Py 分子が集まると NH- $\pi$  水素結合によりクラスターが形成され、その水素結合構造のサイズ依存性が広く研究されてきた。Py クラスターの 2~5 量体に関しては、赤外吸収分光と密度汎関数計算により、その水素結合構造は詳細に解明されてきた[1]。測定された赤外スペクトルには、2~5 量体由来する鋭いバンドの他に幅の広いバンドも観測され、このバンドが異なる 2 つのバンドの重なりであることが推測された。しかし、その結果はカーブフィッティングを用いたバンド強度の比較によって得られたものなので、そこには曖昧さが残る。そこで本研究では、計量化学の手法を用いて幅の広いバンドを解析的に分離することを目的とする。超音速ジェット中に生成した Py クラスターの NH 伸縮振動を観測し、得られた赤外スペクトルに二次元相関分光法を適用した。そして、クラスターサイズの議論を行うとともに、この手法が気相クラスターのスペクトル解析に適用可能であることを示した。

【実験】Py クラスターは、超音速ジェット法を用いて生成した。Py 蒸気を He で希釈した混合ガスを、パルスバルブから真空槽中に噴出することで冷却されたクラスターを得た。クラスターのサイズ分布の制御は、混合ガスの Py 濃度を変化させることで行った。液体 Py の温度を  $-5\sim 22.5^\circ C$  まで  $2.5^\circ C$  刻みで変化させ、蒸気圧を制御することで濃度を变化させた。Py クラスターの NH 伸縮振動は赤外キャビティリングダウン分光法で観測した。二次元相関スペクトルを得るためのデータ処理は、2Dshige プログラムを用いて行った[2]。

【結果と考察】図 1 に、Py クラスターの NH 伸縮領域の赤外スペクトルを示す ( $-5^\circ C\sim 22.5^\circ C$  までのスペクトルのうち、 $-5^\circ C$ 、 $10^\circ C$ 、 $22.5^\circ C$  の 3 つを示す)。3444, 3392, 3382, 3406  $cm^{-1}$  に観測される鋭いバンドは、それぞれ 2~5 量体によるものと先行研究で帰属されており、これらの水素結合構造は理論計算により決定されている[1]。

次に、3340~3420  $cm^{-1}$  に観測される幅の広いバンドに注目する。まず、3400  $cm^{-1}$  付近に注目すると、低濃度で強度の増大が観測される。一方、3370  $cm^{-1}$  付近では高濃度で初めて強度の増大が観測される。この結果は、3340~3420  $cm^{-1}$  のバンドは 2 つのバンドの重なりであり、異なる 2 つの構造あるいはサイ

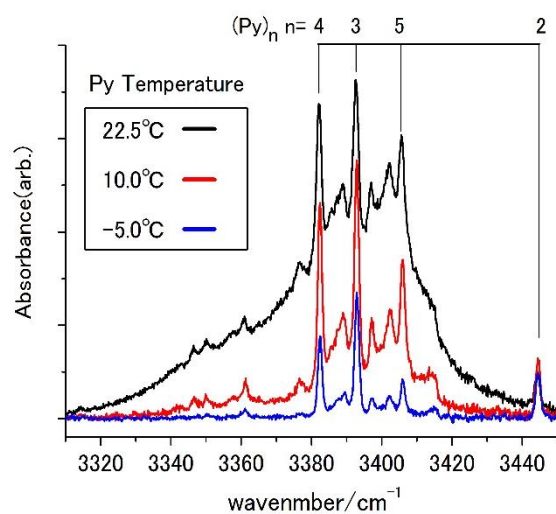


図1 Py クラスターの赤外スペクトル

ズのクラスターに由来することが推測される。これを解析的に確認するために、 $-5\sim 22.5^\circ\text{C}$ で測定されたスペクトルに対して二次元相関分光法を適用した。

二次元相関分光法における二次元相関スペクトルの計算方法の概要は次の通りである[5]。まず、Py濃度  $c$  の関数としてスペクトル強度を  $y(\nu, c)$  で表し、これを用いて動的スペクトルを定義する。

$$\tilde{y}(\nu, c) = y(\nu, c) - \bar{y}(\nu)$$

ここで、 $\bar{y}(\nu)$ は各濃度で得られたスペクトルを平均化したものである。この動的スペクトルを用いると、任意の波数 $\nu_1$ と $\nu_2$ の間の二次元相関スペクトルは以下の式で表わされる。

$$X(\nu_1, \nu_2) = \langle \tilde{y}(\nu_1, c) \cdot \tilde{y}(\nu_2, c) \rangle = \Phi(\nu_1, \nu_2) + i\psi(\nu_1, \nu_2) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{Y}_1(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^*(\omega) d\omega$$

$\langle \rangle$  の記号は最右辺の積分を表し、 $\tilde{Y}_1(\omega)$  と  $\tilde{Y}_2^*(\omega)$  は $\nu_1$ と $\nu_2$ における動的スペクトルのフーリエ変換である。二次元相関スペクトル  $X(\nu_1, \nu_2)$  には、実部 $\Phi$ と虚部 $\psi$ の二つから成り、実部は同時相関スペクトル、虚部は異時相関スペクトルである。

ここでは異時相関スペクトルの読み取り方を説明する。2つの波数 $\nu_1$ と $\nu_2$ のバンド強度がPy濃度に応じて増大するとき、波数によって異なる挙動を示す場合がある。そして、強度増大が $\nu_1$ に対して $\nu_2$ の方が遅れるときに正の相関信号を与える。図2はPyクラスターの異時相関スペクトルを示す。たとえば5量体の $3406\text{ cm}^{-1}$ を $\nu_1$ 、 $3400\text{ cm}^{-1}$ のバンドを $\nu_2$ としたとき、その交点周辺に注目すると正の相関強度が観測された。この結果は、 $3400\text{ cm}^{-1}$ のバンドの方が5量体の鋭いバンドよりも強度増大が遅れていることを示す。つまり、高濃度条件で強度増大が顕著であるから、 $3400\text{ cm}^{-1}$ のバンドは5量体よりも大きいサイズのクラスターに由来することがわかった。次に、 $3370\text{ cm}^{-1}$ のバンドを $\nu_1$ 、 $3400\text{ cm}^{-1}$ のバンドを $\nu_2$ としてその交点周辺に注目すると、負の相関強度が観測された。このことは、 $3370\text{ cm}^{-1}$ のバンドの方が $3400\text{ cm}^{-1}$ よりも強度増大が遅れていることを示す。したがって、 $3370\text{ cm}^{-1}$ のバンドは $3400\text{ cm}^{-1}$ よりさらにサイズの大きいクラスターに由来することがわかった。

これら2つのバンドと凝集系のPyのNH伸縮振動を比較すると、 $3370\text{ cm}^{-1}$ のバンドは固体結晶、 $3400\text{ cm}^{-1}$ のバンドは液体の振動数に近いことがわかった[3],[4]。この結果から、前者は配列された水素結合、後者は乱雑な水素結合を形成していると推測される。

これら2つのバンドと凝集系のPyのNH伸縮振動を比較すると、 $3370\text{ cm}^{-1}$ のバンドは固体結晶、 $3400\text{ cm}^{-1}$ のバンドは液体の振動数に近いことがわかった[3],[4]。この結果から、前者は配列された水素結合、後者は乱雑な水素結合を形成していると推測される。

【参考文献】 [1] Y. Matsumoto and K. Honma, *J. Chem. Phys.* **127**, 184310 (2007). [2] 2Dshige (c) Shigeaki Morita, Kwansai-Gakuin University, (2004-2005). [3] A. Gómez-Zavaglia and R. Fausto, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6953 (2004). [4] W. T. Grubbs, T. P. Dougherty, and E. J. Heilweil, *J. Phys. Chem.* **99**, 10716 (1995). [5] I. Noda and Y. Ozaki: *Two-dimensional Correlation Spectroscopy - Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Ltd, England, 2004)

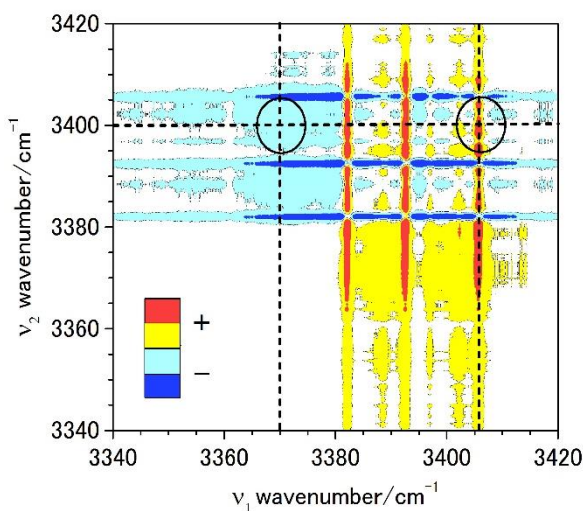


図2 Pyクラスターの異時相関スペクトル