

## 二次元相関赤外分光法による ピロール-アセトン二成分クラスターの振動バンドの解析

<sup>1</sup>静岡大院総合, <sup>2</sup>静岡大理

○手束 惣一<sup>1</sup>, 松本剛昭<sup>2</sup>

### Two-dimensional correlation IR spectroscopy of pyrrole-acetone binary clusters to analyze broad absorption

○Souichi Tezuka<sup>1</sup>, Yoshiteru Matsumoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Shizuoka University, Japan

<sup>2</sup> Faculty of Science, Shizuoka University, Japan

**【Abstract】** In this study, we observed the NH stretching vibrations of jet-cooled Py-Ac large clusters by IR cavity ringdown spectroscopy, and analyzed these spectra by two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS). In the IR spectra, sharp and broad absorption bands at 3350~3420 cm<sup>-1</sup> are observed. These bands are due to Py trimer, tetramer and large clusters. Another broad absorption was observed at 3250~3340 cm<sup>-1</sup>, which is red-shifted from bands of Py clusters and bands of Py-Ac 1-1 and 1-2 clusters at 3388 and 3335 cm<sup>-1</sup> respectively[1]. Intensity of the broad band strongly depends on vapor pressure of Ac. Therefore, the broad band is assigned Py-Ac binary large clusters. Then, we tried to analyze the broad absorption using 2D-COS. The result shows that the broad absorption consists of two broad bands due to Py-Ac binary large clusters with different solvated structures. In this presentation, we will have a further discussion of solvated structures of these clusters.

**【序】** ピロール-アセトン(以下 Py-Ac)二成分クラスターは NH...O=C 水素結合によって形成される。先行研究では、Py-Ac 1-1、2-1 および 1-2 クラスターが Py-Ac 溶液中の溶媒和構造の最小単位の構造を解明する目的で研究された[1]。一方、Py-Ac 巨大クラスターは構成分子数の観点から、1-1、2-1 および 1-2 クラスターよりも溶液中の溶媒和構造のよいモデルとなることが予想される。我々の興味は、クラスターの溶媒和構造が溶液の溶媒和構造に類似しているのか、あるいはクラスター特有のものであるのか、という点にある。そこで本研究では、Py-Ac 二成分巨大クラスターの NH 振動領域の赤外スペクトルを測定し、これに二次元相関分光法を適用した。バンド形状とスペクトル強度の解析を通して、巨大クラスターの構造解明を行った。

**【方法 (実験・理論)】** Py-Ac クラスターは超音速ジェット法で生成した。Py-Ac の混合蒸気を He で希釈したガスを、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。クラスターの生成条件の変化は Py の蒸気圧を 8 Torr に固定し、Ac の蒸気圧を 5~116 Torr までを 6 段階に変化させることで行った。Py-Ac 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測定した。二次元相関スペクトルを得るためのデータ処理は 2D-shige プログラムを用いて行った[2]。

**【結果・考察】** Fig. 1 に Py-Ac クラスターの NH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを示す。図中の黒い矢印は Ac 濃度の上昇に伴うバンド強度の変化の方向を示す。Fig. 1 を見ると、3350~3420 cm<sup>-1</sup> の領域に 2 本の鋭いバンドと幅の広いバンドが観測されることがわかる。鋭いバンドは Py の 3 および 4 量体に由来し、幅の広いバンドは Py 巨大クラスターに由来する。一方、3250~3350 cm<sup>-1</sup> にも幅の広いバンドが観測される。こ

のバンドは Ac の濃度を上昇させたときに強度が大きくなるので、Py-Ac 二成分巨大クラスターに由来すると考えられる。さらにこの幅の広いバンドに注目すると、低波数側の  $3250\sim 3300\text{ cm}^{-1}$  における強度増大が高濃度でも顕著であるのに対して、高波数側の  $3300\sim 3350\text{ cm}^{-1}$  では低濃度で頭打ちになっていることがわかる。このことから、この幅の広いバンドは異なる 2 つのバンドが重なっている可能性が高い。これを解析的に調べるために、二次元相関分光法をこのスペクトルに適用した。

Fig. 2 に Py-Ac クラスターの二次元相関スペクトルを示す。Fig. 2 を見ると、 $v_1 = 3315\text{ cm}^{-1}$  と  $v_2 = 3270\text{ cm}^{-1}$  の交点周辺に正の信号が観測される。二次元相関分光法における正の信号は、Fig. 1 のスペクトルにおける  $3315\text{ cm}^{-1}$  の強度増大が  $3270\text{ cm}^{-1}$  のものより Ac 濃度が低い時に顕著であることを表している。一方、Fig. 2 における  $v_1 = 3270\text{ cm}^{-1}$  と  $v_2 = 3315\text{ cm}^{-1}$  の交点周辺には、相補的な負の信号が観測される。これは、Fig. 1 のスペクトルにおける  $3270\text{ cm}^{-1}$  の強度増大が  $3315\text{ cm}^{-1}$  のものより Ac 濃度が高い時に顕著であることを表している。したがって、Fig. 1 で観測された  $3250\sim 3350\text{ cm}^{-1}$  の幅の広いバンドは  $3270\text{ cm}^{-1}$  と  $3315\text{ cm}^{-1}$  を中心とする異なる二つのバンドが重なっているということが明らかになった。

Fig. 2 の結果から、 $3270\text{ cm}^{-1}$  のバンド強度増大は  $3315\text{ cm}^{-1}$  のバンドより Ac 濃度が高い時に顕著であることがすでに明らかである。したがって、 $3270\text{ cm}^{-1}$  のバンドに由来するクラスターの方が  $3315\text{ cm}^{-1}$  のクラスターより Ac 分子の割合が多いといえる。そこで、我々は  $3270\text{ cm}^{-1}$  のバンドに由来する巨大クラスターは Py 単分子に Ac 分子が大量に取り囲む構造、 $3315\text{ cm}^{-1}$  のバンドに由来する巨大クラスターは NH... $\pi$  水素結合で形成される Py クラスターに Ac 分子が取り囲む構造であると考えた。次に、これら二つのバンドの波数と Py-Ac 溶液の NH 伸縮振動数と比較した。Py-Ac 溶液の NH 伸縮振動数は  $3395\text{ cm}^{-1}$  であり、これは Py-Ac 巨大クラスターの数値と大きく異なる [3]。したがって、Py-Ac 二成分巨大クラスターの構造は溶液の溶媒和構造とは異なり、クラスターに特有のもの、あるいは固体結晶のような配列された構造をもつと考えられる。

Fig. 2 に観測される他の信号は、Ac 濃度の上昇に伴う Py クラスターの減少と Py-Ac 二成分巨大クラスターの増加の速度の違いを示しており、これについては講演で詳しく議論する。

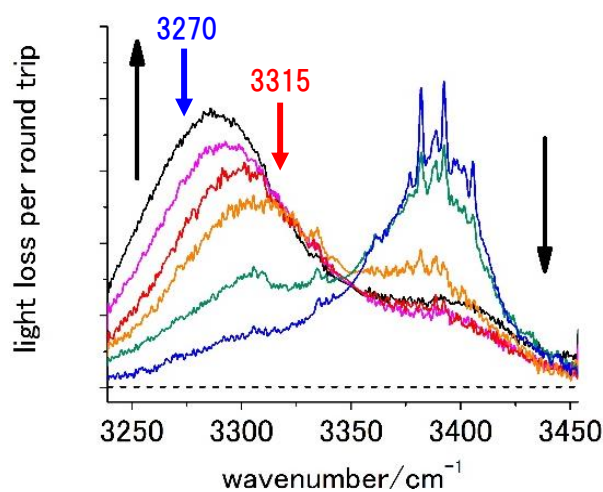


Fig. 1 IR spectrum of Py-Ac clusters

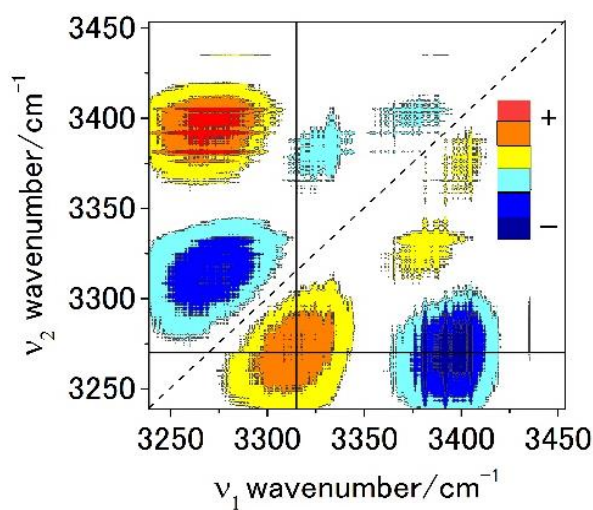


Fig. 2 Two-dimensional correlation spectrum of Py-Ac clusters

【参考文献】 [1] Y. Matsumoto *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, (2012) 12938. [2] 2Dshige (c) Shigeaki Morita, Kwansai-Gakuin University, (2004-2005). [3] Marie-Louise Josein *et al. J. Chem. Phys.* **22**, (1954) 1169.