

## 3B15

### 赤外直接吸収分光によるピロールクラスターサイズ分布の定量測定を試み

(兵庫県大院物質) 松本剛昭, 本間健二

#### 【序論】

ピロール ( $C_4H_5N$ , 以下 PyH) は、生体内分子の最小構成要素 (building block) として近年注目されている。生体内では、ファンデルワールスや水素結合などの分子間相互作用が、機能発現のための駆動力の一つとなっている。従って、分子集合体である PyH クラスタは、生体内機能を考察する上で良いモデルとなり得る。しかし、従来の分光学的研究でクラスタを対象としたものは驚くほど少ない。これは、PyH の最低電子励起状態 ( ${}^1\pi\sigma^*$ ) が解離性であるため電子遷移がブロードになってしまうことが主な理由である[1]。つまり、LIF や REMPI などの汎用性のある分光法を適用しても、離散的な振電状態を観測することが困難となる。従って、PyH クラスタを検出するには、電子励起状態を経由しない分光手法を用いることが要請される。

PyH クラスタの構造を研究するには赤外分光が最適である。PyH の NH 伸縮振動は水素結合に敏感であるため、これを観測することにより水素結合構造を詳細に議論することが可能となる。しかし、上記の要請があるため、赤外分光の手法は直接光吸収法に限定される。更に、クラスタは大変微量であるため、古典的吸収法よりも格段に高感度である手法が必要となる。

そこで本研究では、赤外キャビティリングダウン分光法 (以下 IR-CRDS) を用いて、超音速ジェット中に生成する PyH クラスタの NH 伸縮振動を観測した。測定された赤外スペクトルと Gomez-Zavaglia らにより報告された理論計算[2]との比較から、スペクトルの帰属及びクラスタの構造解析を行った。更に、IR-CRDS が吸収強度の定量的測定に適していることから、ジェット中のクラスタサイズ分布を定量的に見積もる試みも行った。

#### 【実験方法】

真空チャンバーに 2 枚の高反射率ミラー ( $R=99.95\% @ 2.9\mu\text{m}$ ) を 60cm 間隔で装着しキャビティを形成した。差周波混合により発生させた赤外レーザー光 (分解能  $\sim 0.2\text{cm}^{-1}$ ) をキャビティに導入し、キャビティからの透過光をリングダウン波形としてオシロスコープで捕捉した。この波形を最小二乗フィッティングして得られる減衰寿命  $\tau$  を、キャビティ 1 往復あたりの光減衰率  $\Gamma$  ( $=1-\exp(-2L/c\tau)$  ( $L$ : キャビティ長、 $c$ : 光速)) に変換し、これをレーザー波長の関数としてプロットすることにより赤外スペクトルを得た。

超音速ジェット法による PyH クラスタの生成は、スリット (幅 0.1mm) が切られた SUS 板 (厚さ 1mm) をオリフィス部に装着した簡易スリットノズルにより行った。試料気体は、100 ~ 130 に加熱した PyH (270~730Torr の蒸気圧に相当) をヘリウムで希釈した混合気体 (全圧 5.5atm) を用いた。ノズルスリットとレーザー光との距離は 5mm とした。

#### 【結果と考察】

図 1(A) に IR-CRDS により測定された PyH クラスタの赤外スペクトルを示す。高波数側を見ると、 $3531\text{cm}^{-1}$  を中心波数とした P、Q、R 枝構造を持つバンドが観測された。気相の FT-IR の結果より[3]、これを PyH 単量体の NH 伸縮振動と帰属した。単量体より低波数側を見ると、 $3442$ 、 $3391$ 、 $3380\text{cm}^{-1}$  に比較的線幅の細かいバンド ( $\text{FWHM} = 1\sim 3\text{cm}^{-1}$ ) が観測された。吸収強度の PyH 蒸気圧依存性を測定すると、これらのバンドは単量体のものよりも強度変化率が大きいことがわかった。従って、これらのバンドを PyH クラスタの NH 伸縮振動と結論した。図 1(B) に Gomez-Zavaglia らの理論計算により得られた、単量体から 4 量体までの NH 伸縮振動を示す。これらの振動数は最安定構造のものを示している。2~4 量体は全て  $\pi$  水素結合を形成しており、2 量体が T 字型構造 ( $C_s$ )、3 量体と 4 量体が閉環構造 ( $C_{3h}$ 、 $C_{4h}$ ) である。振動数は、単量体のも

のが実測と計算で一致するように規格化している。IR-CRDS によるスペクトルと計算による振動数を比較すると、比較的よい一致が見られる。以上より、IR-CRDS によるスペクトルに観測された 3442、3391、3380  $\text{cm}^{-1}$  の吸収を、2 量体の水素結合した NH 伸縮振動、3 量体の NH 二重縮重振動、4 量体の三重縮重振動とそれぞれ帰属した。更に、3390  $\text{cm}^{-1}$  を中心としたブロードな吸収は、5 量体以上の Higher クラスタと暫定的に帰属した。

計算との比較による帰属の妥当性を、吸収強度の PyH 蒸気圧依存性から考察した。

図 2(A)は、各クラスタの相対吸収強度を PyH 蒸気圧の関数としてプロットしたものである。ここでは、PyH が 370 Torr の時の各クラスタの吸収強度を 1 と規格化してある。これを見ると、クラスタサイズが大きいくほど、PyH 蒸気圧に対する吸収強度増加率が大きいことがわかる。PyH 蒸気圧の増大により、ジェット冷却過程における PyH 同士の衝突頻度も増大するので、サイズの大きいクラスタの生成効率もそれに伴い増大すると考えられる。従ってこの結果は、図 1 でのスペクトルの帰属が妥当であることを示している。

次に、ジェット中に存在するクラスタのサイズ分布を、NH 伸縮振動の積分強度と計算による赤外強度を用いて見積もりを行った。積分強度を  $I$ 、計算による赤外強度を  $S$  [2]、クラスタ数密度を  $n$  とすると、 $I = S \times n$  と表される[4]。従って、各クラスタの  $I/S$  を単量体が 1 になるように規格化することにより、数密度比、即ちサイズ分布が得られる。

図 2(B)は、クラスタ数密度比をサイズに対してプロットしたものである。単量体に対する各クラスタの存在比は、3~4% (2 量体)、1~3% (3 量体)、0.2~0.5% (4 量体)であった。この結果から、ジェット中ではクラスタの生成量は極めて少なく、殆どが単量体であることが明らかになった。

【参考文献】

- [1] Sobolewski *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1093 (2002).
- [2] Gomez-Zavaglia *et al.* *J. Phys. Chem. A* **108**, 6953 (2004).
- [3] Douketis *et al.* *J. Chem. Phys.* **95**, 3431 (1992).
- [4] Komornicki *et al.* *J. Chem. Phys.* **71**, 2150 (1979).

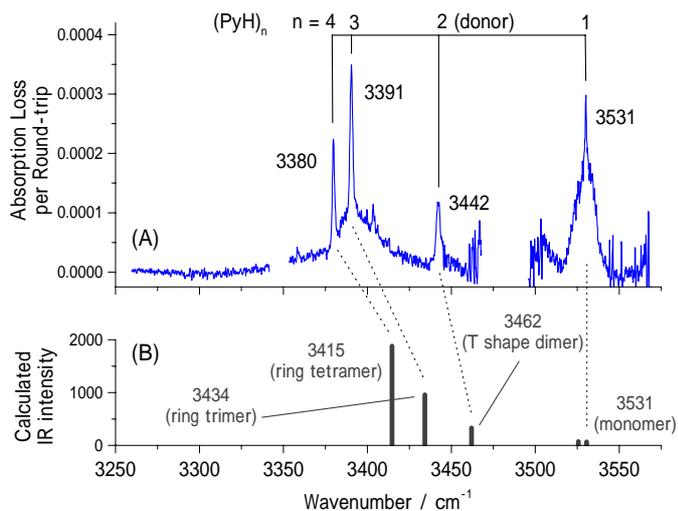


図 1. (A) IR-CRDS による PyH クラスタの赤外スペクトル、(B) 理論計算による PyH クラスタの NH 伸縮振動

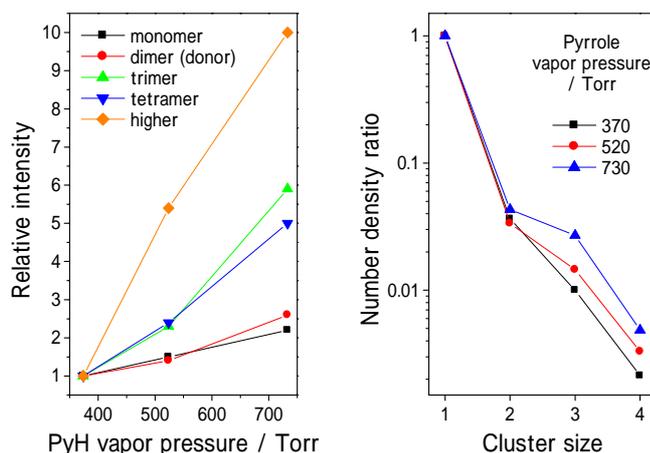


図 2. (A) クラスタサイズ毎の相対吸収強度、(B) ジェット中に存在するクラスタのサイズ分布