

1P027

ピロール水素結合クラスターの赤外キャビティリングダウン分光

(兵庫県立大院物質) 松本剛昭、本間健二

【序論】

ピロール (C_4H_5N 、以下 PyH) は NH 基を持つ五員環分子であり、ベンゼンと並ぶ基本的な芳香族分子として知られている。これまで、マイクロ波分光や高分解能赤外分光などにより、主に単量体の振動回転構造の精密解析が多く行われてきた。一方、ジェット中に生成する PyH クラスターを対象とした研究は驚くほど少ない。これは、PyH の S_1 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り、LIF や REMPI などの汎用的なレーザー分光を適用しても、離散的な振電状態として分子内振動や分子間振動を観測することが困難となるからである。従って、PyH クラスターを分光対象とするには、電子励起状態を介さない方法が必要不可欠となる。

そこで本研究では、高感度の直接レーザー吸収法である赤外キャビティリングダウン分光法(以下 IR-CRDS)を用いて、ジェット中に生成する PyH クラスターの NH 伸縮振動の観測を行った。特に今回は、ジェット冷却温度(回転温度)とクラスターサイズ分布の相関に着目し、形状の異なるパルスノズルを用いてクラスターを生成することを試みた。ノズルの相違に伴うスペクトル構造の変化を解析し、水素結合構造の解明、及びクラスター生成過程についての考察を行う。

【実験方法】

真空チャンバーに2枚の高反射率凹面鏡 ($R = 99.97\% @ 2.9\text{ mm}$) を 60 cm 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 $\sim 0.3\text{ cm}^{-1}$) をキャビティに導入し、リングダウン分光を行った。

超音速ジェット法による PyH クラスターの生成は、オリフィス径 2 mm の“ピンホール型”、 $0.1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ のスリットが切られた厚さ 1 mm の SUS 板をピンホールノズルのオリフィス部に直接装着した“スリット型”、の2種類のスリット型を用いて行った。試料気体は PyH の蒸気をヘリウムで希釈した混合気体を用いた。背圧は 1 気圧一定とし、PyH の温度を $-5 \sim 25$ で制御して試料気体の PyH 濃度を変えた。ノズルとレーザー光との距離はピンホール型で 15 mm、スリット型で 10 mm とした。

【結果と考察】

始めに、PyH 単量体の回転温度を見積もるために、PyH 単量体の NH 伸縮振動をスリット型、ピンホール型のスリット型ノズルで観測し、シミュレーションとの比較を行った。その結果、シミュレーションで回転温度を 15、5 K とした時に、各々スリット型、ピンホール型ノズルでのスペクトルを良く再現することがわかった。

図 1(a)に、スリット型ノズルにより生成された PyH クラスターの赤外スペクトルを示す。単量体の 3531 cm^{-1} の吸収に加えて、 3443 、 3390 、 3380 cm^{-1} に線幅の細い吸収ピークが観測された。Gomez-Zavaglia and Fausto の理論計算との比較により、これらのピークを順に T 字型水素結合の 2 量体、環状型水素結合の 3 量体及び 4 量体の NH 伸縮振動と暫定的に帰属した。図 2(a)に、スリット型で観測された各クラスターの相対吸収ピーク強度を、PyH 蒸気圧(試料気体中の PyH 濃度に相当)に対してプロットしたものを示す。これを見ると、ピーク強度増加率を表すプロットの傾きが、クラスターサイズが大きいほど急になることが明らかである。PyH 蒸気圧の増大に

よりジェット冷却過程での PyH 間の衝突頻度が多くなるので、サイズの大きいクラスターの生成効率も大きくなる。従ってこの結果は、理論計算との比較によるスペクトルの帰属が妥当であることを示している。

図 1(b)に、ピンホール型ノズルにより生成された PyH クラスターの赤外スペクトルを示す。スリット型でのスペクトルと比較すると、 3404 cm^{-1} のピーク強度が 3 量体、4 量体のピークと同等である、ブロードな吸収が低波数側 ($< 3350\text{ cm}^{-1}$) まで延びている、という 2 つの特徴が見られる。これらの特徴はジェット冷却効率が 2 つのノズルで大きく異なっていることを明確に表している。図 2(b)に、ピンホール型で観測された各クラ

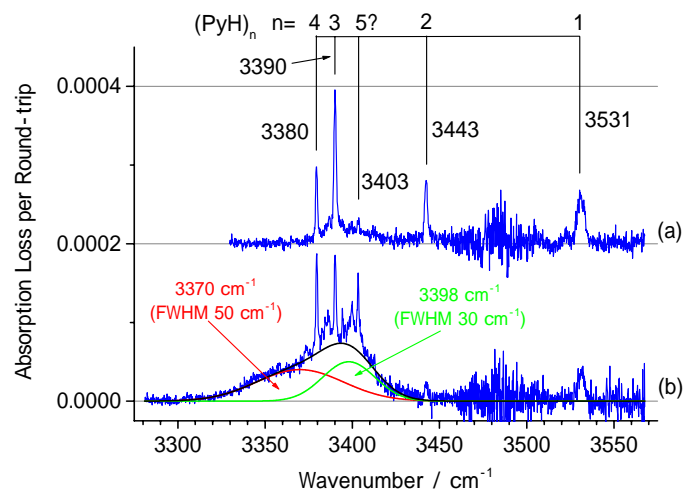


図 1. IR-CRDS による PyH クラスターの赤外スペクトルのノズル形状依存性
(a) スリット型、(b) ピンホール型

スターのピーク強度増加率プロットを示す。単量体から 4 量体までの増加率は、スリット型のものとはほぼ一致している。一方、 3403 cm^{-1} の増加率は 4 量体のもよりも大きい。この結果は、 3403 cm^{-1} の吸収ピークが 5 量体以上のクラスターによるものであることを示唆している。次に、 $3350 - 3400\text{ cm}^{-1}$ のブロード吸収について関数フィッティングによる解析を行ったところ、全ての PyH 濃度でのスペクトルについて、 3398 、 3370 cm^{-1} を中心波数とする 2 つのガウス関数の和で再現することができた。2 つのガウス関数のうち、 3370 cm^{-1} のピーク強度増加率はどのクラスターのものよりも大きいことが、図 2(b)に示されており、今回観測した中で最大サイズのクラスターによる吸収であることを示唆している。

サイズに関する詳細な議論は困難であるが、アモルファス固体の PyH の NH 伸縮振動が 3375 cm^{-1} であると報告されていることから、 3370 cm^{-1} のガウス関数はアモルファスに類似した構造形態を持つクラスターによるものではないかと考えている。

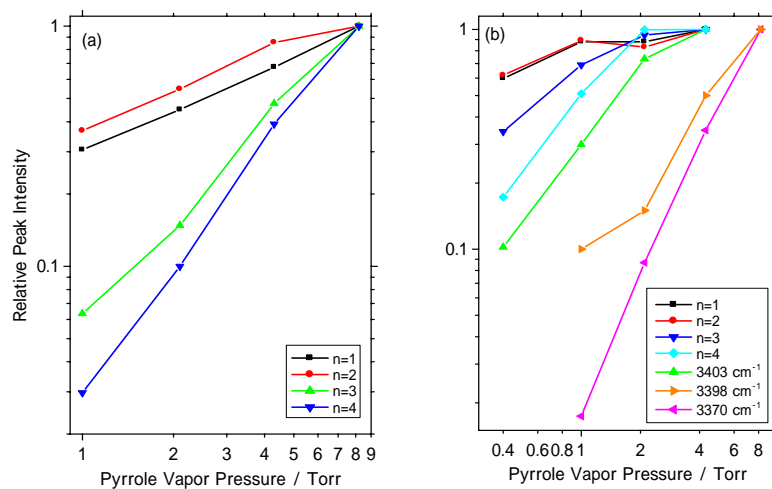


図 2. クラスターサイズ毎の相対ピーク吸収強度
(a) スリット型、(b) ピンホール型