

トピックス

多環芳香族炭化水素カチオンの
赤外発光スペクトル

分子科学研究所 井口佳哉

赤外発光分光は、化学反応や光励起による生成分子種の同定あるいはその振動状態分布の解明に非常に有用な分光法である。古くは、Polanyiらにより $F+H_2$ 等の化学反応生成物の振動状態分布の解明が赤外発光分光によって行われている¹⁾。また、実験室系における様々な分子の赤外発光の観測は、赤外分光による星間分子の同定という点から非常に重要である。

銀河系内外からの強い赤外発光 (3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.3 μm) は、宇宙空間に存在する星間塵から発せられていると考えられており、その発光物質の解明に興味を持たれている²⁾。その様な赤外発光を示す代表的な例がオリオン大星雲のトラペジウム領域である。この領域では、巨大な若い星が発する強力な紫外線が周囲の分子雲をイオン化、加熱し、オーロラ状の美しい光を発している。ここでは、オリオン分子雲と呼ばれる濃い分子雲が分布して星形成が頻繁に行なわれているため、ここに存在する星間分子を同定することは星の輪廻の解明という観点から非常に重要である。しかし、これまでの天文分光学の研究で赤外発光のバンド位置あるいは発光強度が詳細に観測されているにも関わらず、発光分子種の全同定には未だ至っていない。この未同定赤外発光 (Unidentified Infrared emission band, UIR) については、多環芳香族炭化水素分子 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon molecule, PAH) の関与が示唆されており、PAH 仮説として知られている。PAH は宇宙空間における炭素の有力なリザーバーであり、この PAH 仮説を検証するべく Saykallyらにより実験室系での気相 PAH の赤外発光分光が報告されている³⁾。しかし、実験室で観測された PAH の赤外発光と、星間塵からの UIR の間には、そのバンド位置および発光強度の明確な一致は見られていない。これに対し、最近のマトリックス吸収分光法および *ab initio* 分子軌道法の研究によると、カチオン状態の PAH がこの UIR に類似した赤外発光を示すことがわかった。しかし、この測定ではマトリックス分子による影響を強く受けるため、気相での実験を行う必要があるが、これまでに気相 PAH カチオンの赤外発光スペクトルを実験室系で観測した例はなかった。Saykallyらのグループは、従来の高感度赤外発光分光装置に、イオン源および静電レンズ系を組み合わせ、初めて気相ピレンカチオンの赤外発光スペクトルの観測に成功しているのでここで紹介する⁴⁾。このスペクトルは UIR をバンド位置まで含めて完全に説明できるものではないが、UIR の赤外強度

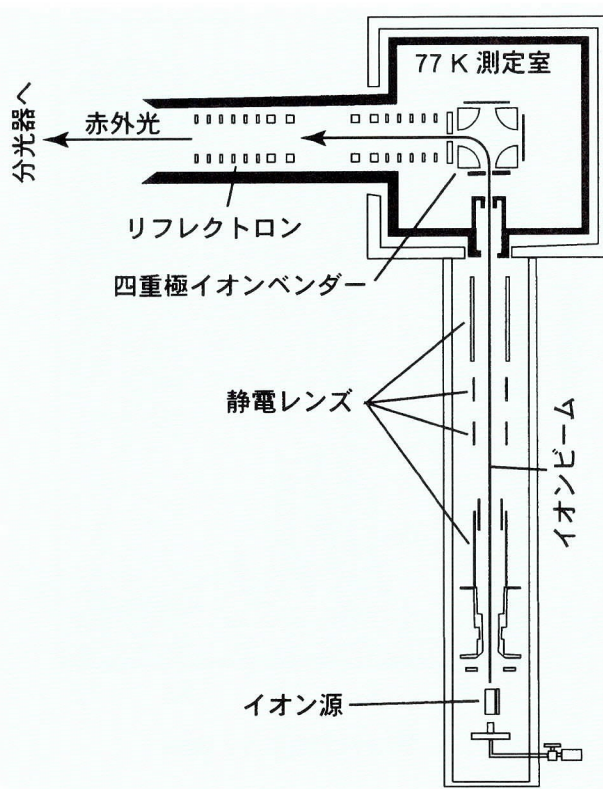


図1 PAH イオンビーム装置。

パターンをよく再現しており、UIR に対する PAH カチオンの寄与を如実に表している。

彼らが赤外発光観測のために開発した分光法は Single Photon Infrared Emission Spectroscopy (SPIRES) である⁵⁾。SPIRES で使用された赤外分光装置は、液体ヘリウム冷却 Czerny-Turner 分光器 (焦点距離 0.48 m) と Blocked Impurity Band Solid State Photomultiplier (BIB-SSPM) と呼ばれる液体ヘリウム冷却光電子増倍管より構成される。この装置をイオンビーム真空装置と組み合わせ、PAH カチオンの赤外発光スペクトルを観測する。図1に PAH イオンビーム装置の概略図を示す。この真空装置は電子衝撃イオン源、静電レンズ、四重極イオンペンダー、およびリフレクトロンより構成される。

この実験の成功のために数多くの技術的困難が克服されている。赤外発光は非常に微弱であるから、イオンを可能な限り大量に生成させる必要がある。ピレンは 70°C に加熱、昇華させ、ピンホールを通してイオン源へと導入される。導入されたピレン分子は市販の電離真空計を改良した電子衝撃イオン源 (電子エネルギー 80 eV) によりイオン化され、ピレンカチオンとなる。生成したピレンカチオンは、一連の静電レンズ群によって四重極イオンペンダーの入射アパーチャーへとフォーカスされる。非常に小さいアパーチャーを使用することで、測定室への残留ガスおよび黒体放射光の流入を防いでいる。四重極イオンペンダーによりカチオンの進行方向が 90° 転換され、分光器の方向

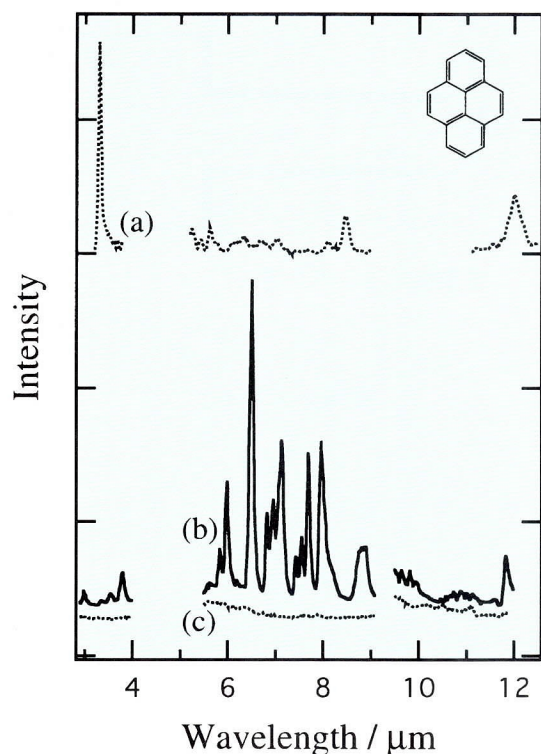


図2 SPIRES スペクトル：(a)中性ピレン，(b)ピレンカチオン，(c)バックグラウンド信号。

へと導かれる。その後カチオンはリフレクトロンによって折り返される。これにより、分光器の光学系に PAH が析出するのを防いでいる。入射アパーチャー、四重極イオンベンダー、リフレクトロンをすべて 77 K に冷却することで黒体放射の影響を最小限におさえており、これにより 12 μm までの測定が可能となる。測定領域でのイオン電流は 2 μA 以上 (カチオン運動エネルギー 1 keV 時) である。

図2に SPIRES によって観測された (a)ピレンと (b)ピレンカチオンの赤外発光スペクトルを示した。(c)はカチオンを観測領域に導入せずに測定したバックグラウンド信号である。ピレンでは 3.3 μm の発光 (C-H 伸縮振動) が非常に強い。それに対しピレンカチオンのスペクトルでは、3.3 μm 帯のバンドは弱く、6-10 μm のバンド (C=C 伸縮振動と C-H 面内変角振動) が非常に強い。(b)については、マトリックス吸収分光法および *ab initio* 分子軌道法による赤外スペクトルとの比較から、そのバンド構造の大部分がピレンカチオン由来であることが確認されている。

図3は SPIRES によって測定されたピレンカチオンの赤外発光スペクトルと、BD30+3639からの UIR である。UIR では、3.3 μm のバンド強度が弱く、6.2, 7.7, 8.6, 11.3 μm に強度の強い赤外発光が観測されている。このような、3.3 μm 帯は弱く 6-10 μm 帯が強いという強度パターンは中性分子では見いだされず、ピレンカチオンで初めて観測された。これにより、UIR に対して PAH カチオンの赤外発光が深く関与していることが明らかとなった。

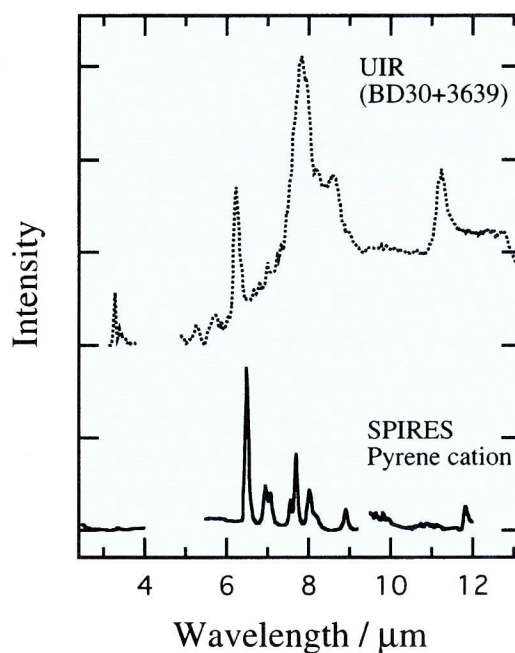


図3 ピレンカチオンの SPIRES スペクトルおよび BD30+3639からの UIR スペクトル。

現在のところ、図3で明らかな様に、UIR と実験室系のピレンカチオンの赤外発光スペクトルの間には、バンド位置およびバンド幅の厳密な一致はまだ見られていない。マトリックス吸収分光法によると、6-10 μm のバンド (C=C 伸縮振動と C-H 面内変角振動) のバンド位置と分子サイズの間に関連があることがわかっている。UIR のバンド位置およびバンド幅から、炭素数 50-80 個程度の PAH カチオンの宇宙空間での存在が予想されている。

以上ごく簡単に気相 PAH カチオンの赤外発光スペクトルに関して述べたが、実験については文献4および5に詳細に記載されているのでそちらを参照されたい。気相ピレンカチオンの赤外発光スペクトルは、UIR に対して PAH カチオンが深く関与していることを明確に表している。今後は、さらにサイズの大きい PAH カチオンについて赤外発光を観測し、実験室系で UIR のバンド位置およびバンド幅を再現することができれば、発光物質を完全に同定できる可能性がある。この装置では電子衝撃イオン化の際に様々なカチオンが生成する可能性があり、発光しているカチオン種の不確定が常につきまとう。しかしもし十分なイオン量がイオン源において得られているならば、質量分析装置と組み合わせることにより、カチオン種を特定して赤外発光を観測できる。また一般的に、気相カチオン種の赤外スペクトルは未知である場合が多く、これが複数の分子が集めた分子クラスターイオンの分光学的研究におけるネックとなる場合が多々ある。分光学的基礎データの収集という観点からも、気相カチオンの赤外スペクトルの観測は意義深い。

参考文献

- 1) J. C. Polanyi and K. B. Woodall: *J. Chem. Phys.* **57**, 1574 (1972).
- 2) L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens, and J. R. Barker: *Astrophys. J.* **290**, L25 (1985).
- 3) D. J. Cook, S. Schlemmer, N. Balucani, D. R. Wagner, B. Steiner, and R. J. Saykally: *Nature* **380**, 227 (1996).
- 4) H.-S. Kim, D. R. Wagner, and R. J. Saykally: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5691 (2001).
- 5) D. J. Cook, S. Schlemmer, N. Balucani, D. R. Wagner, J. A. Harrison, B. Steiner, and R. J. Saykally: *J. Phys. Chem. A* **102**, 1465 (1998).