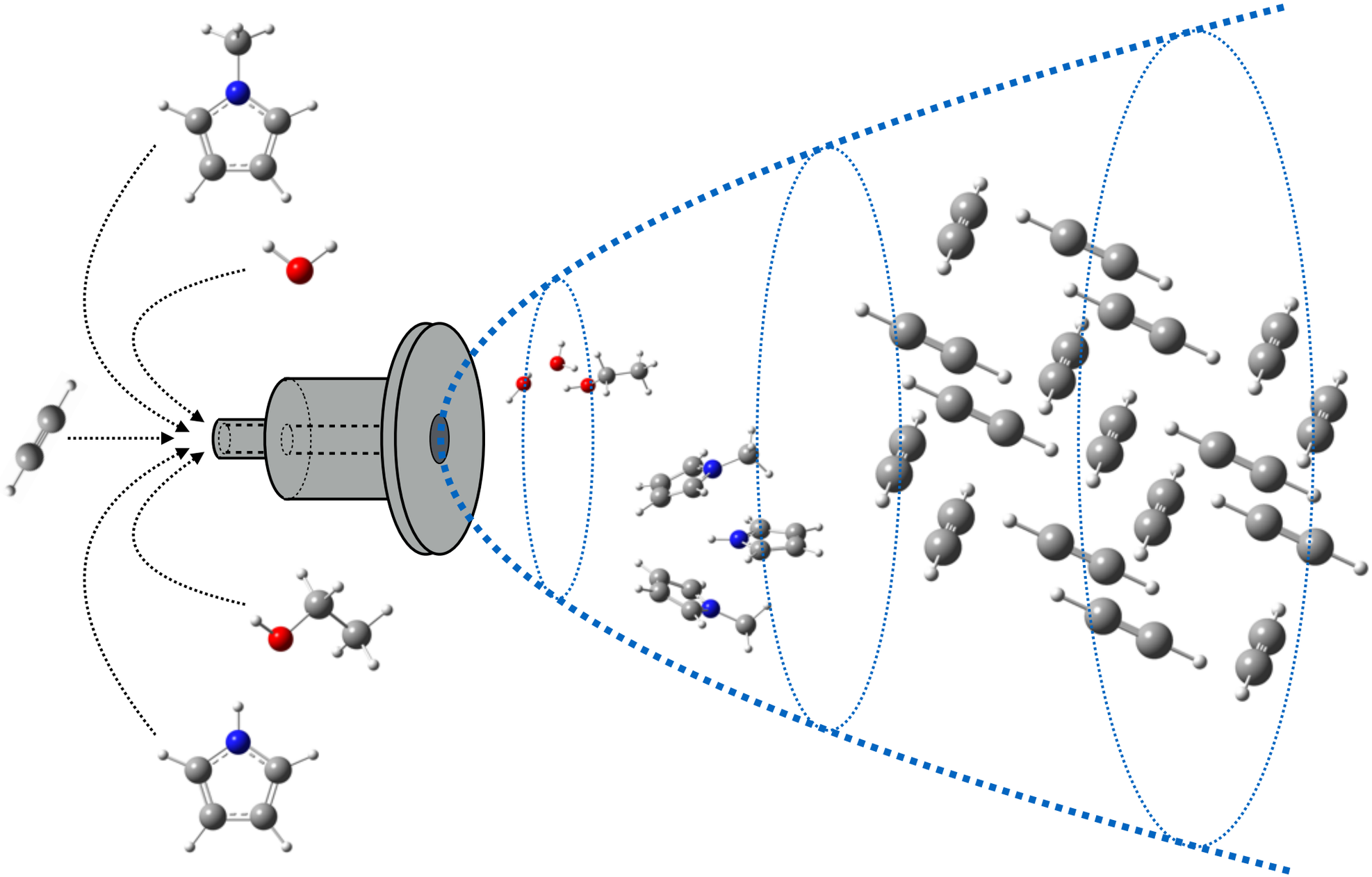


# マイナス270℃で気体としてふるまう物質

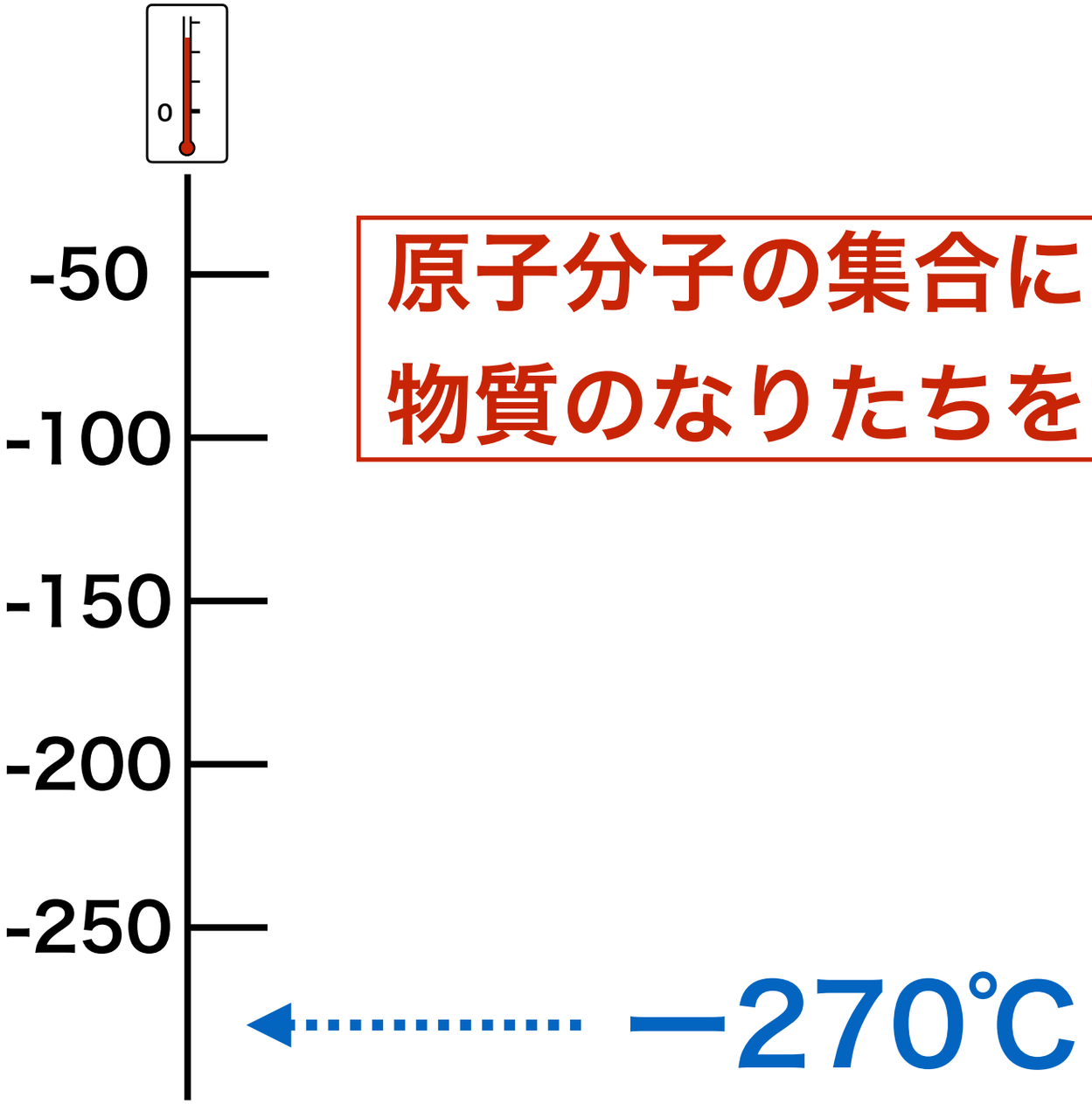
静岡大学理学部化学科
松本　剛昭

# マイナス270℃で気体としてふるまう物質

**物理的・化学的に**
**ユニークな性質の提示**



**かなりの常識離れ**

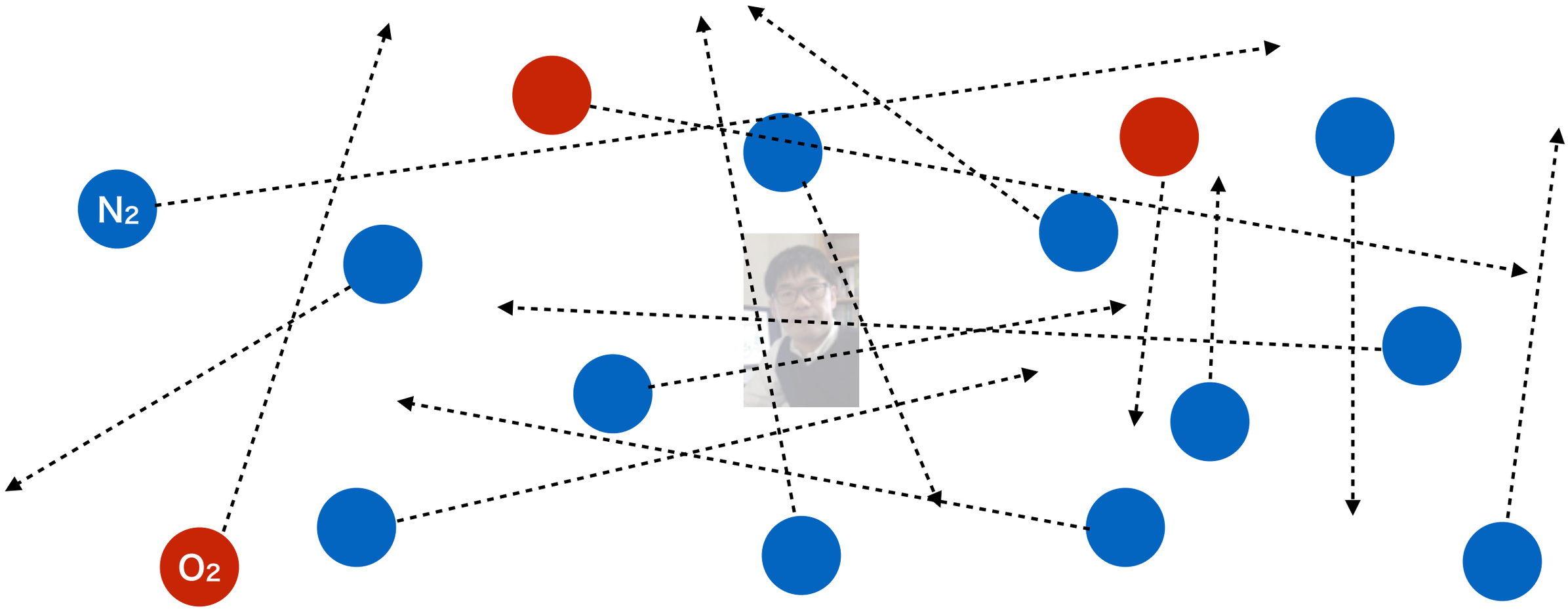



**原子分子の集合による**
**物質のなりたちを説明**

# 超音速ジェット法

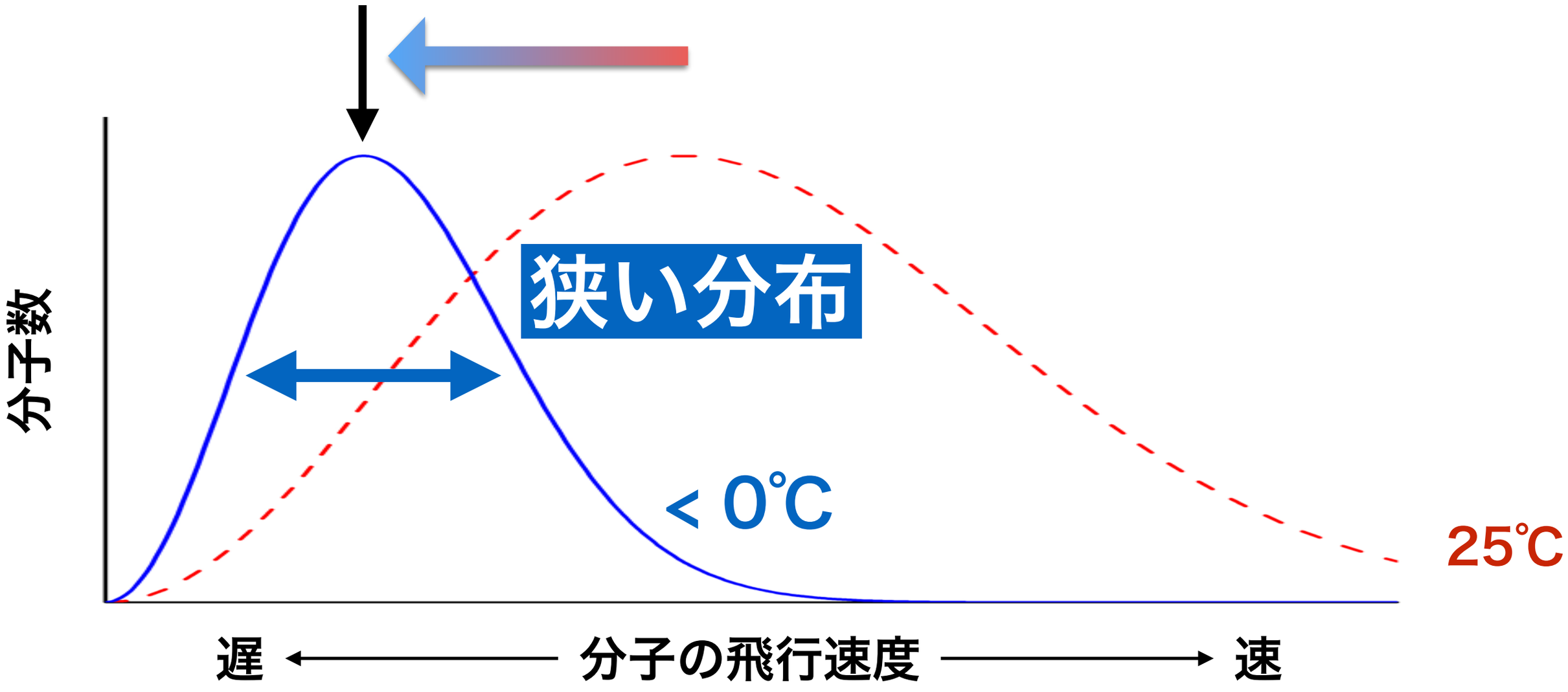
# 分子クラスター

# $N_2$と$O_2$は私たちの周りでどんな状態にあるのか？



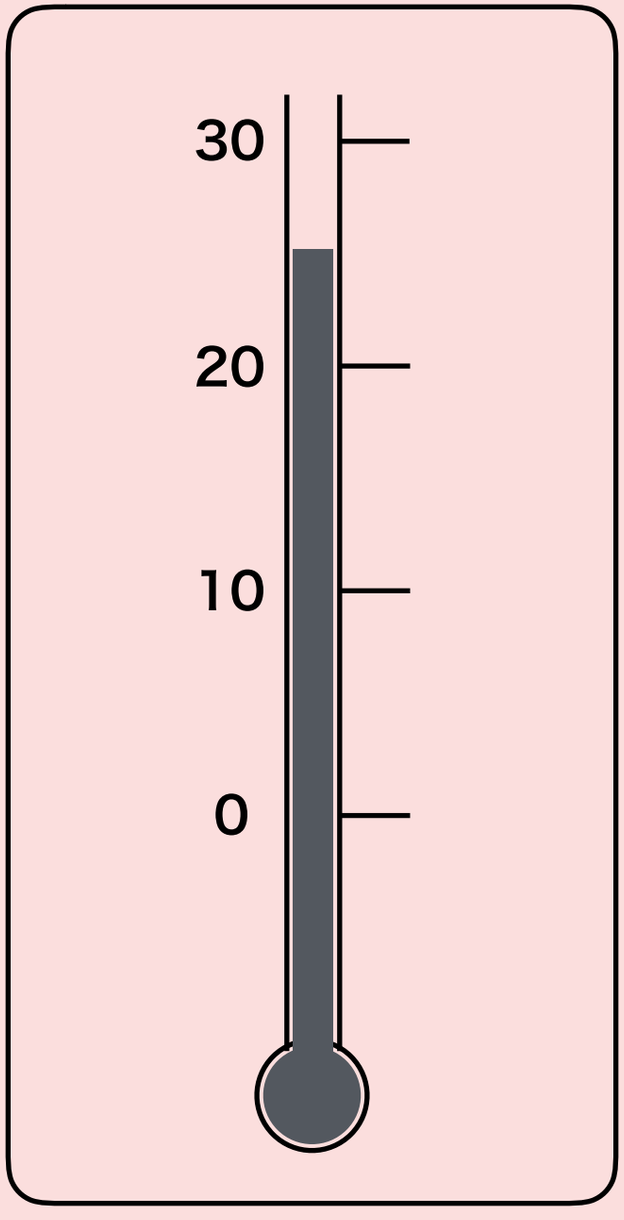

## 個々の分子が高速で四方八方に飛び回る

# 気体分子の飛行速度はマックスウェル分布で決まる



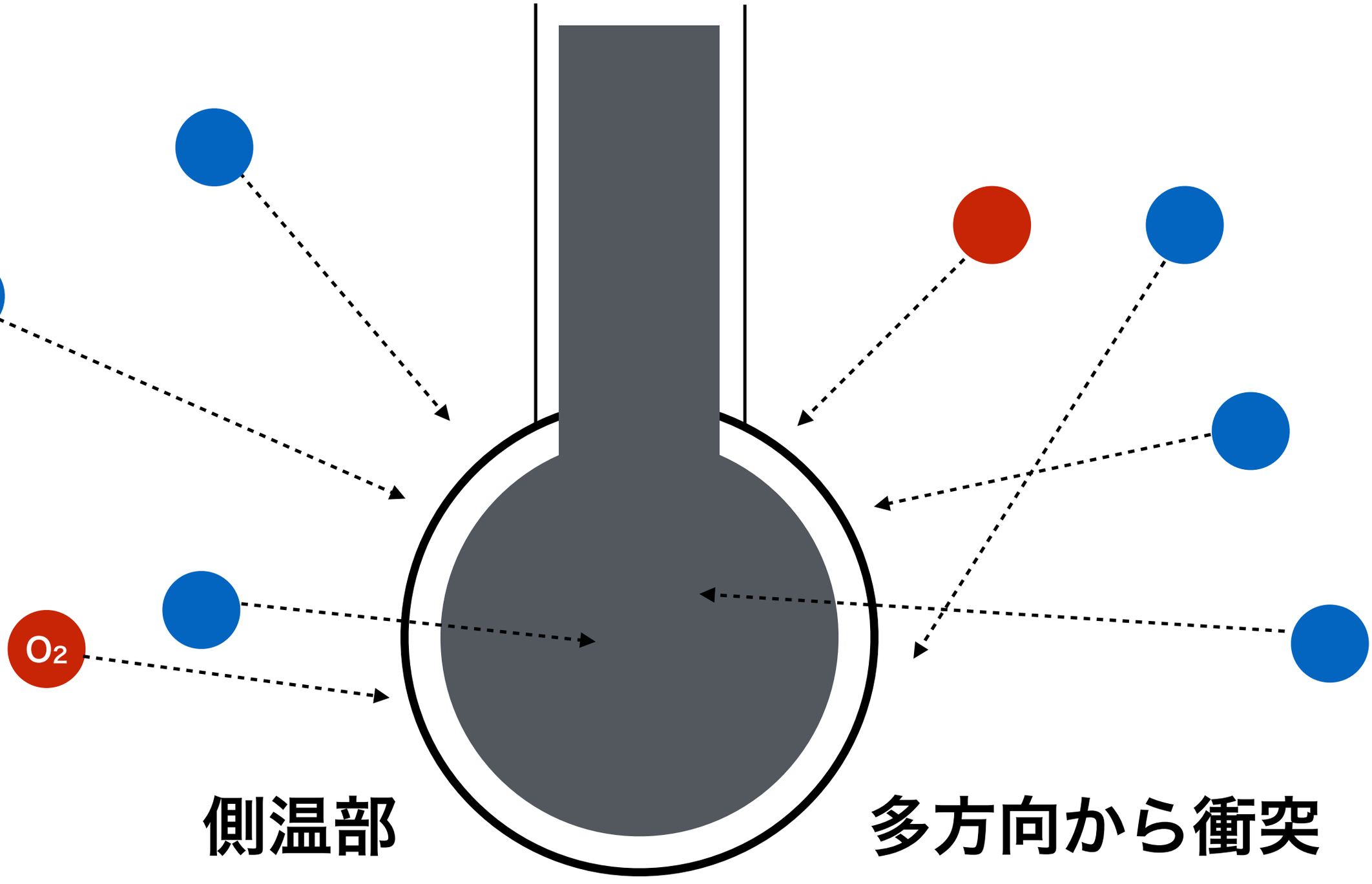
# なぜ温度が高くなるとHgは膨張するのか？

Hg原子の運動が
激しくなる

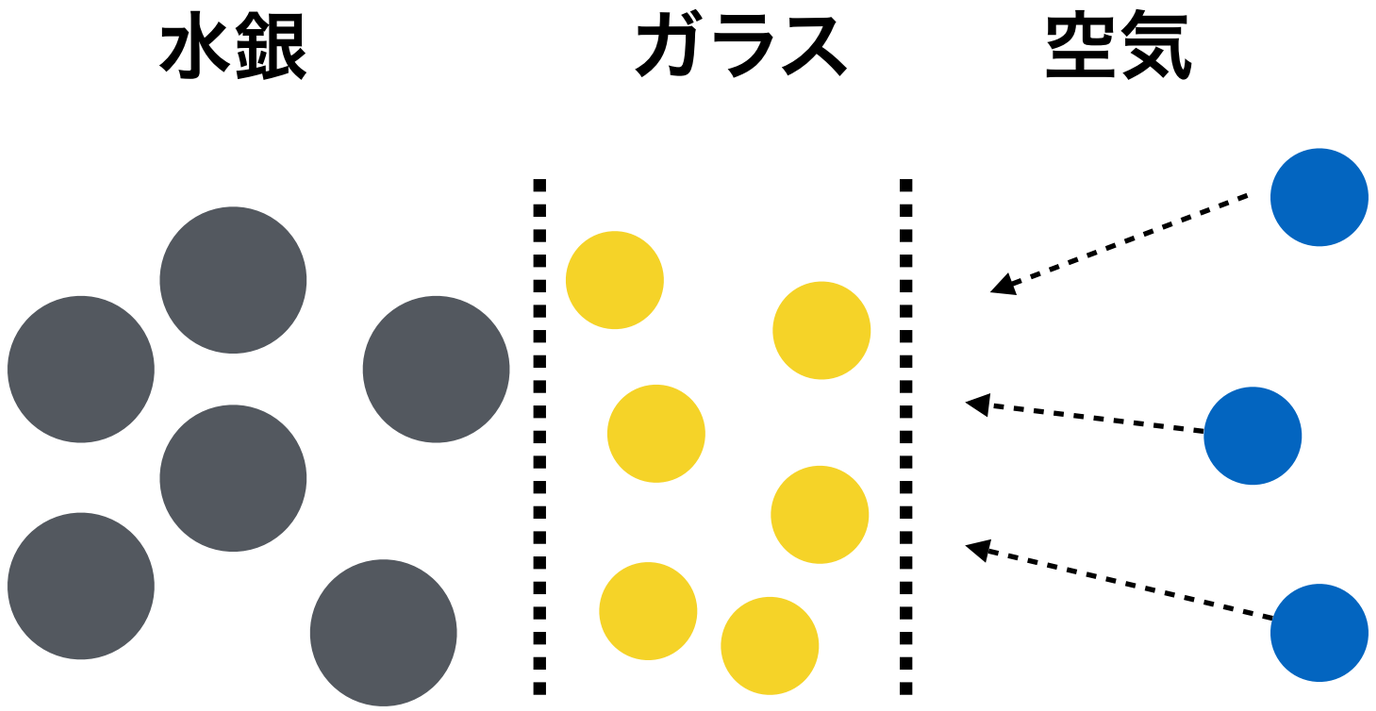



上側へと拡散する

# Hg膨張の原理



# Hg膨張の原理からわかること

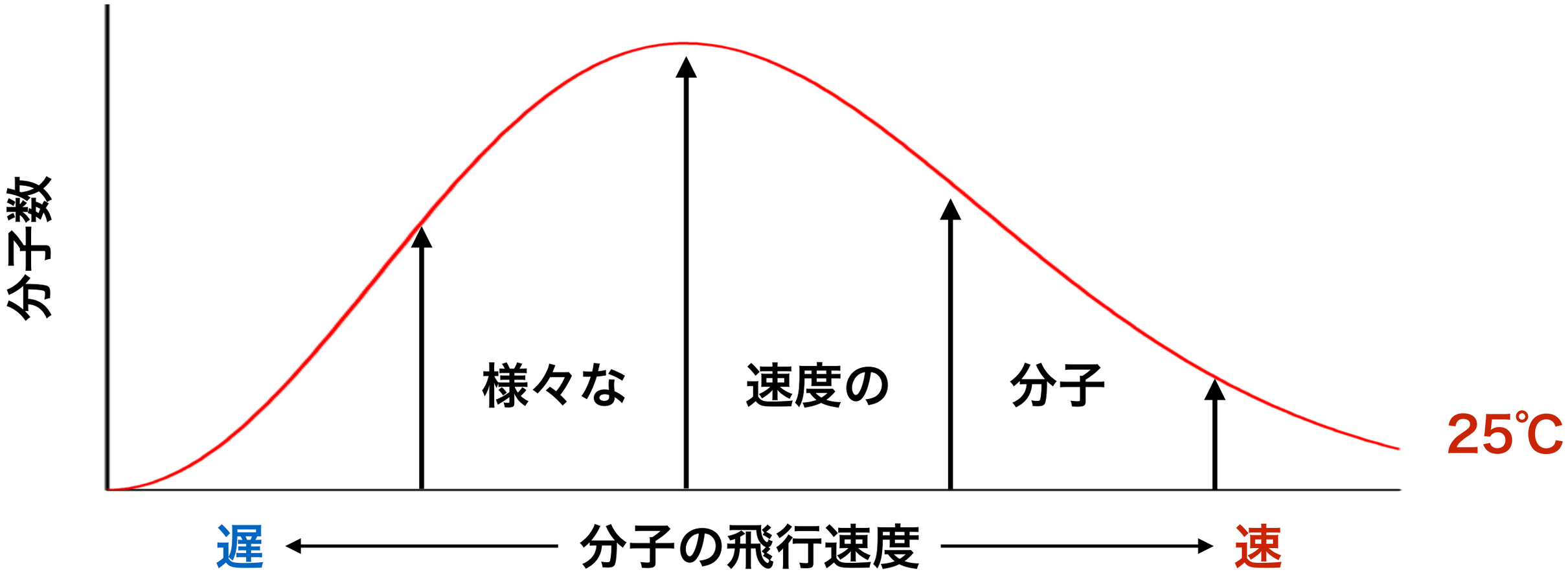



物質が高温となるには、たくさんの衝突によるエネルギー移動が不可欠

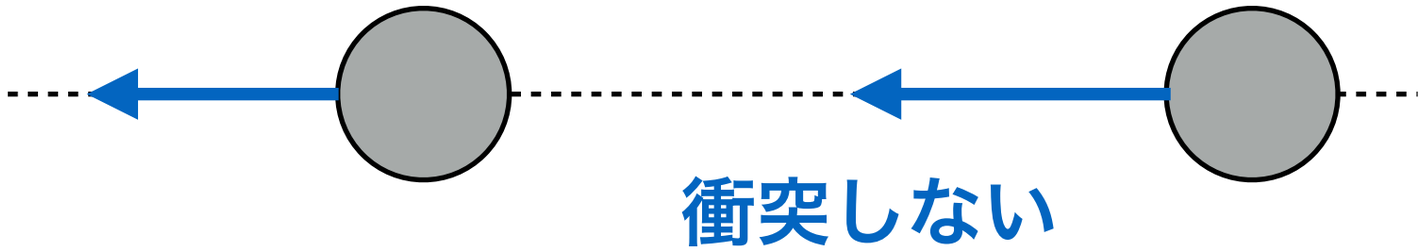
**原子分子の衝突が一切ない状態であれば**
**極めて低い温度を達成していることに相当**

# 衝突の頻度をマックスウェル分布で確認

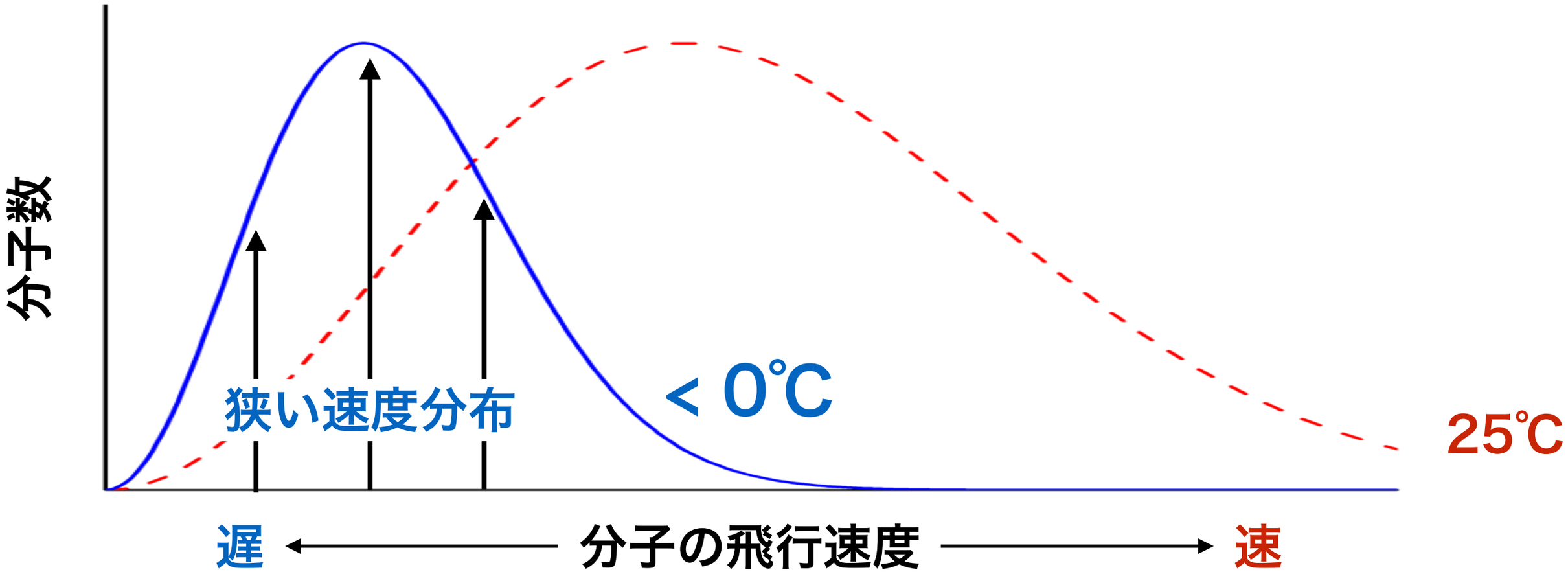
簡単に衝突



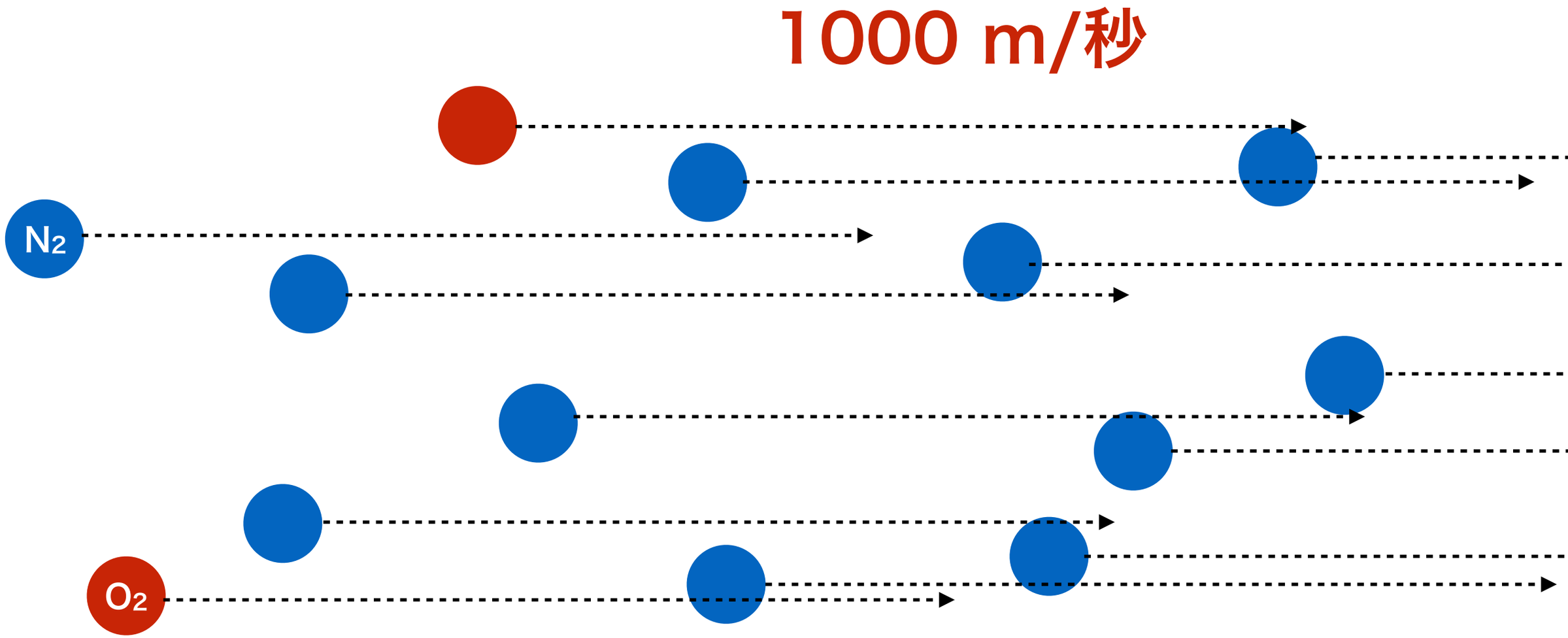
# 衝突の頻度をマックスウェル分布で確認



衝突しない



# 分子の運動が激しくても…




# 方向が揃えば無衝突となるので、極低温を達成できる

マイナス270℃の気体を作る方法

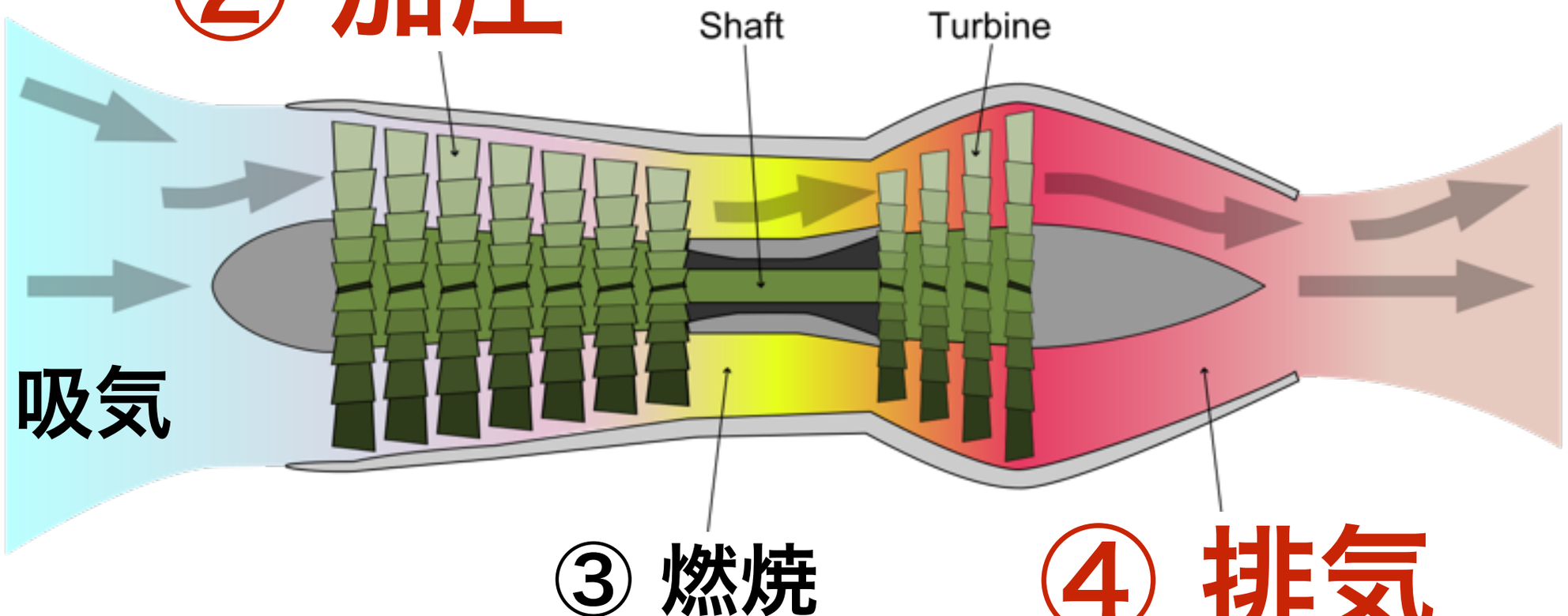
# 超音速ジェット法

340 m/秒より
速いスピード

液体や気体などの流体が、
穴や筒からまっすぐに噴出したもの
||
**噴流**

# ジェットエンジンの仕組み

② 加圧




① 吸気

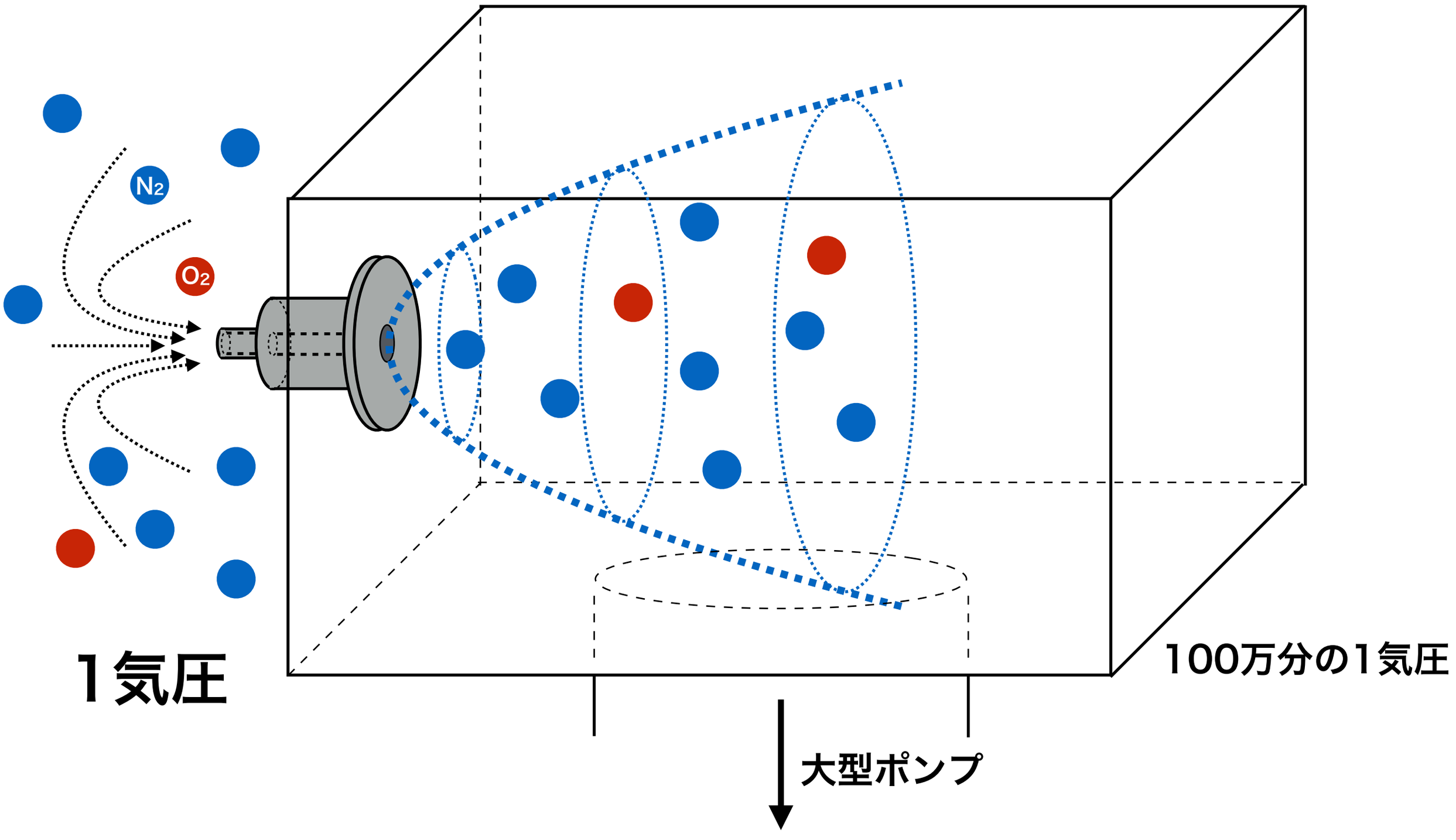
③ 燃焼

④ 排気

## 超音速ジェット法

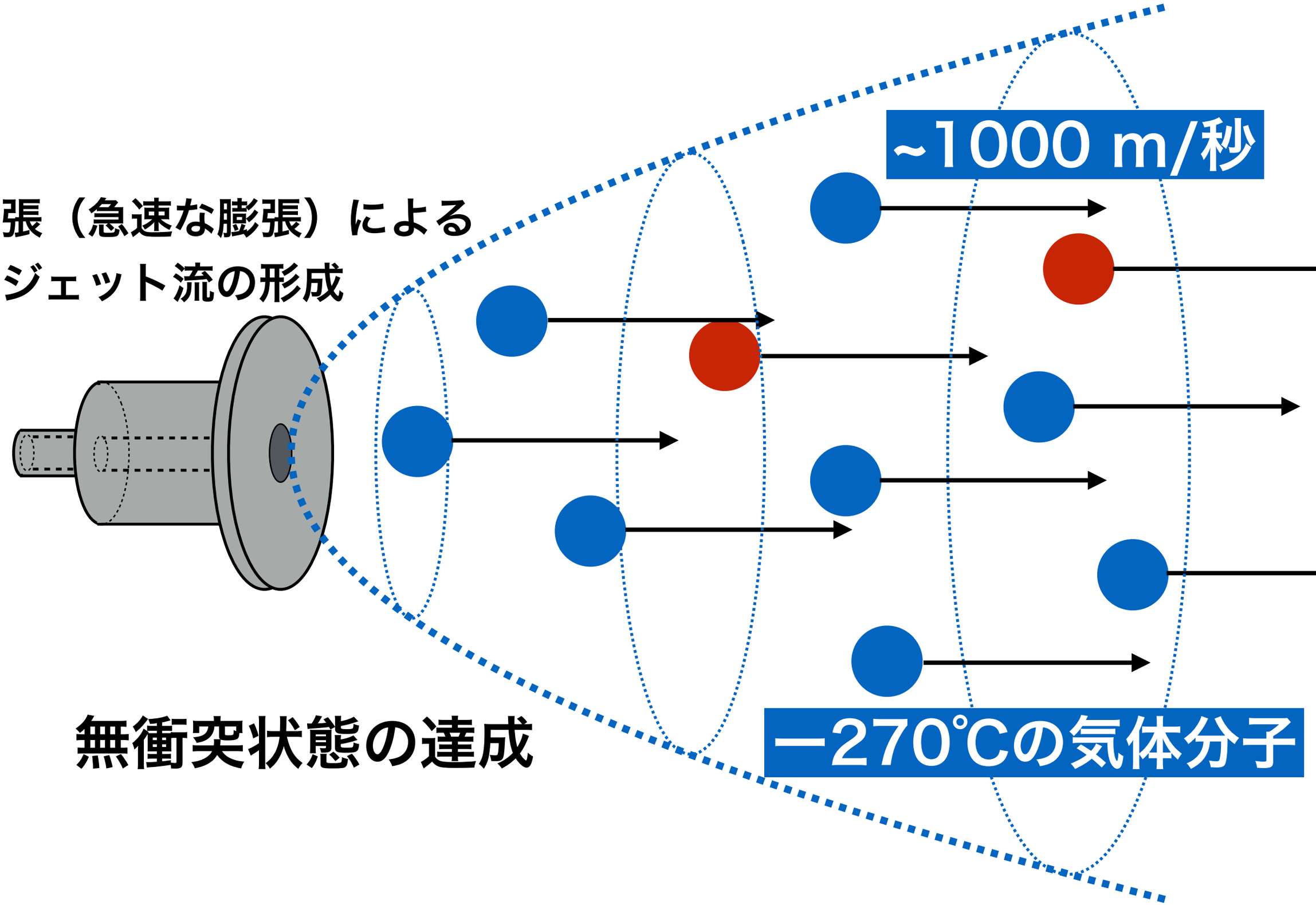
wikipediaより転載

# 超音速ジェット法　①　空気をマイナス270℃にする場合



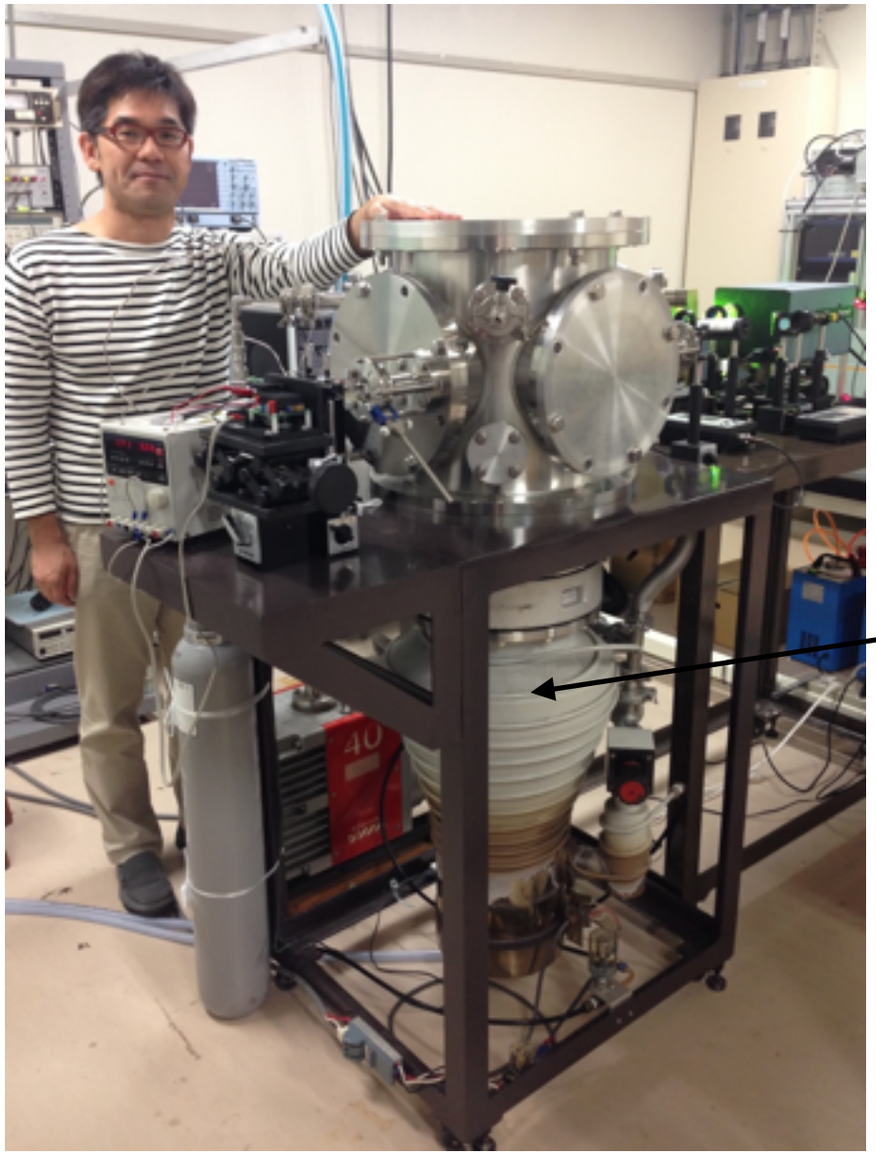
# 超音速ジェット法　①　空気をマイナス270℃にする場合

断熱膨張（急速な膨張）による
ジェット流の形成



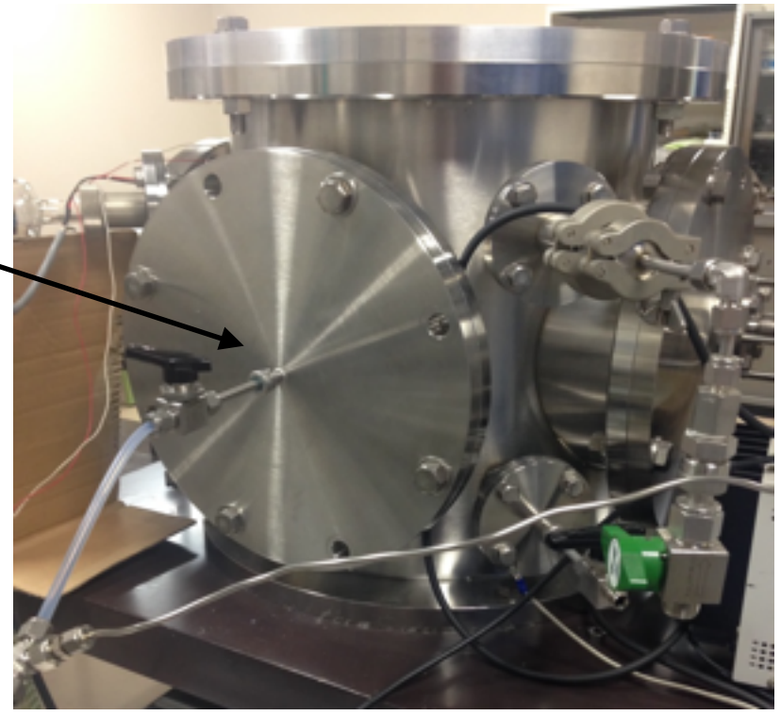

無衝突状態の達成

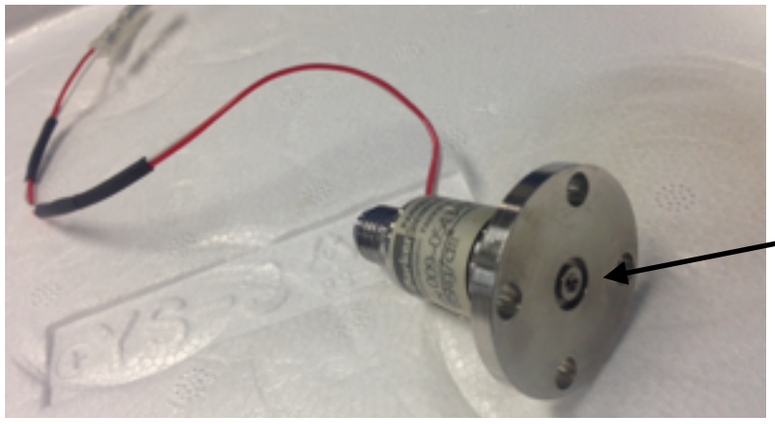
# 超音速ジェット法のための真空チャンバー



大型ポンプ

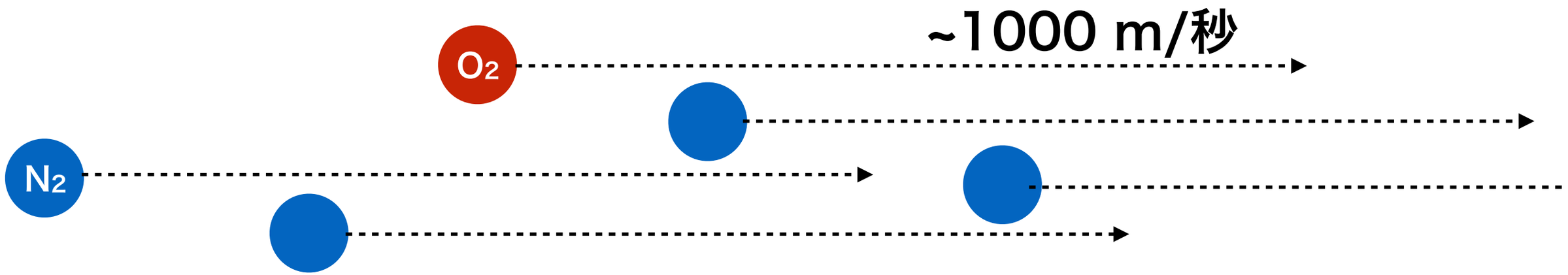
ガス導入部





直径1mmの穴

# 第1部のまとめ




**個々の分子が無衝突の状態で流れていれば、**

**それはマイナス270℃（極低温）の気体である。**

**超音速ジェット法で簡単に作れる**

## クラスターとは？

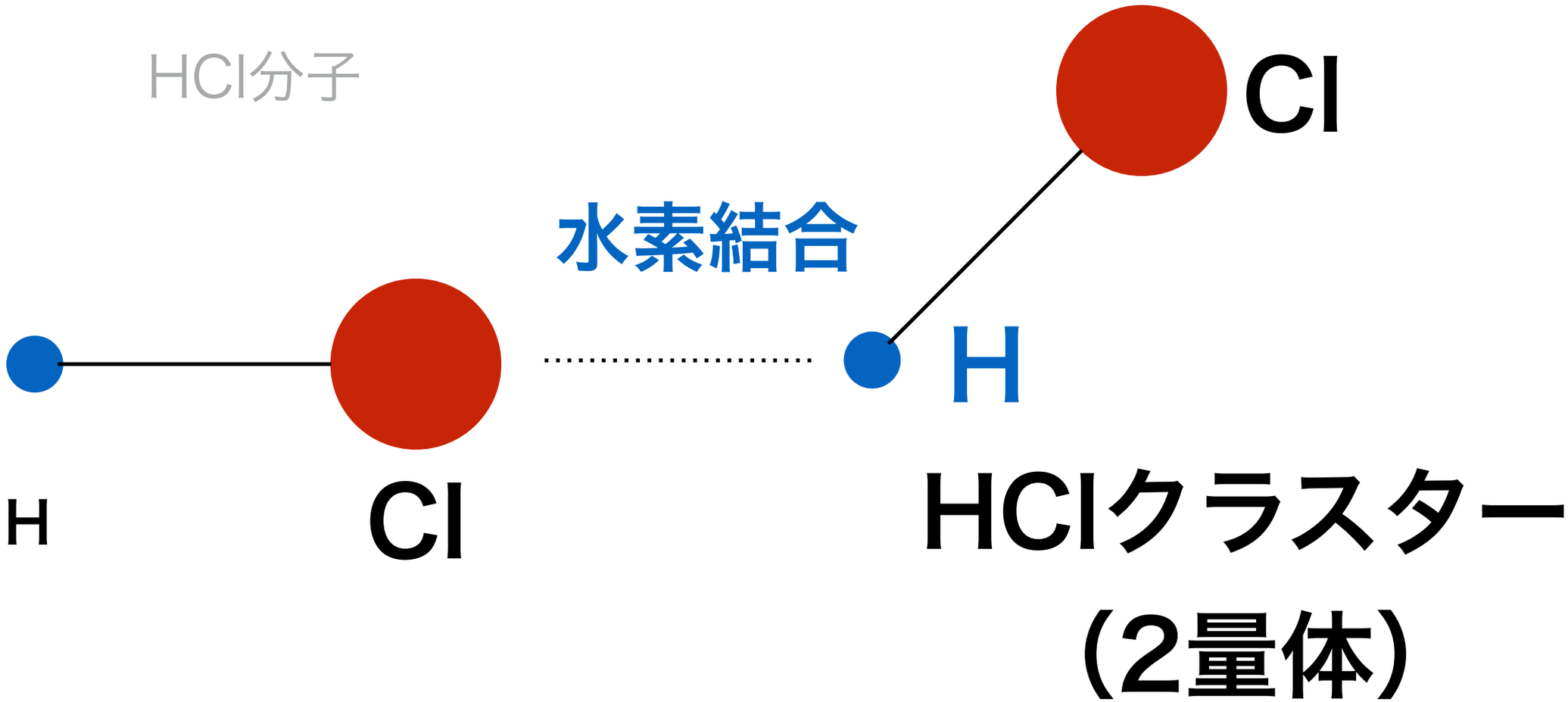
cluster ： 房，群

ぶどうの房
(a cluster of grape)

星団
(a cluster of stars)

# 分子クラスターの定義

## 2~3個の分子が集合した微粒子



## 分子クラスターの定義

# 分子クラスターのおもしろさは何？

**私たちが普段から目にしている物質を**
**できる限り細かくした微粒子**

**究極のみじん切り**

↓

**分子間のつながり合いを**
**分子の個性に基づいて理解できる**

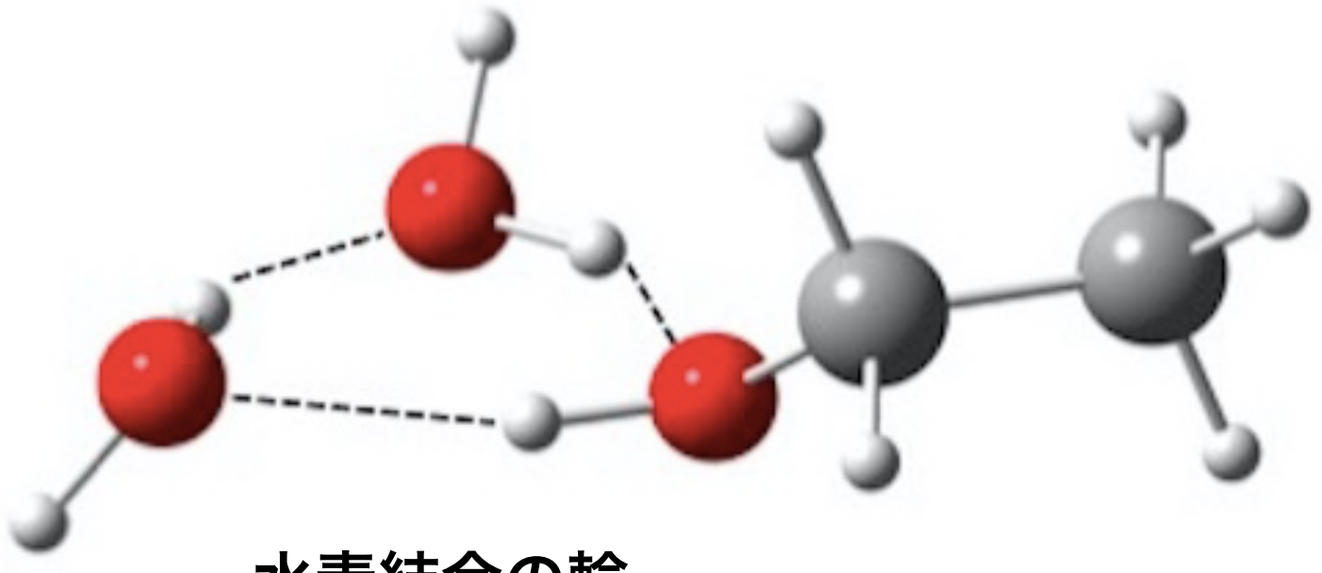
# 分子クラスターの例（その2）

麦酒

$C_2H_5OH$ ： ~$10\times10^{22}$ 個

$H_2O$ ： ~$100\times10^{22}$ 個

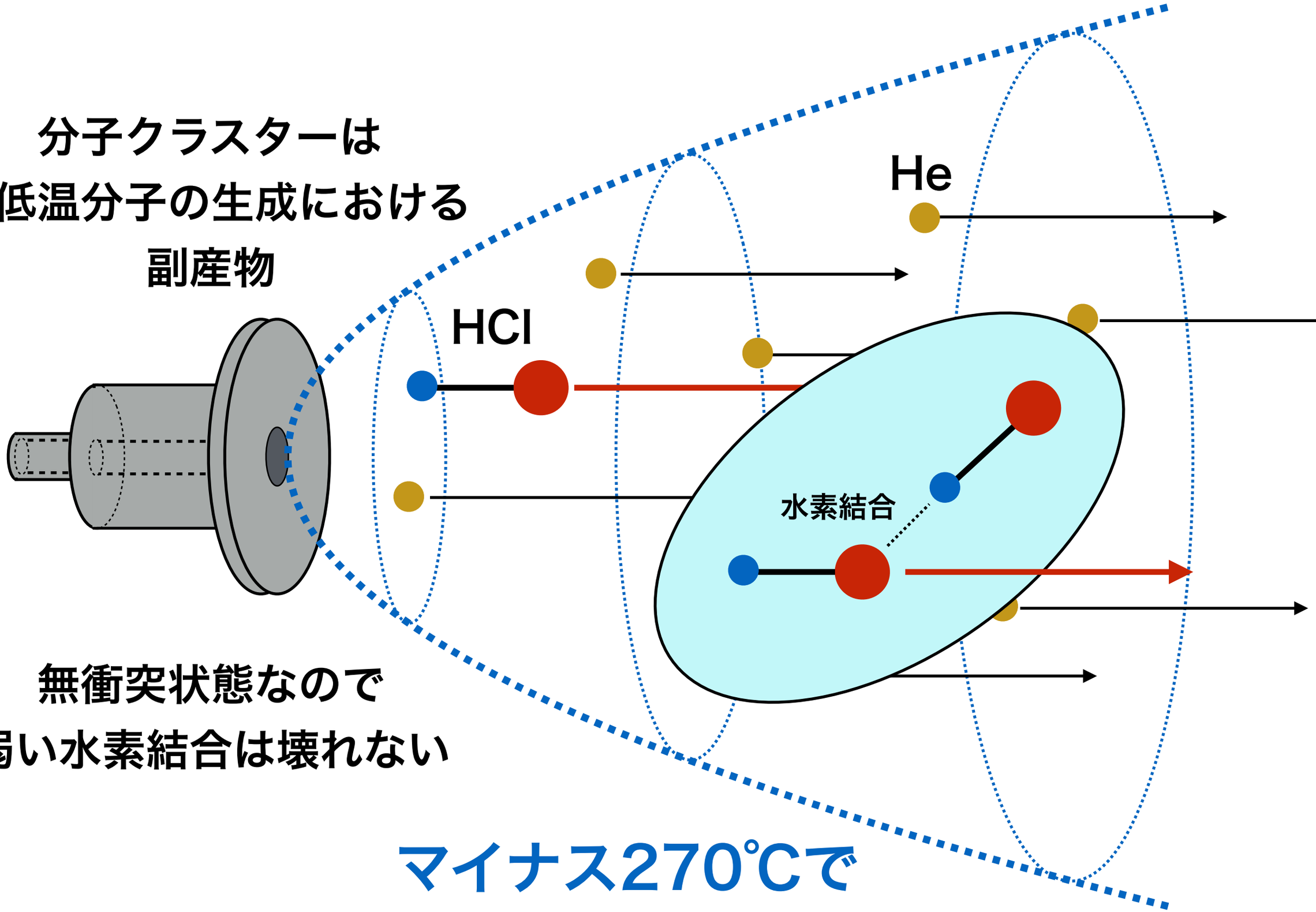
究極のみじん切り



水素結合の輪

# 超音速ジェット法による分子クラスターの生成

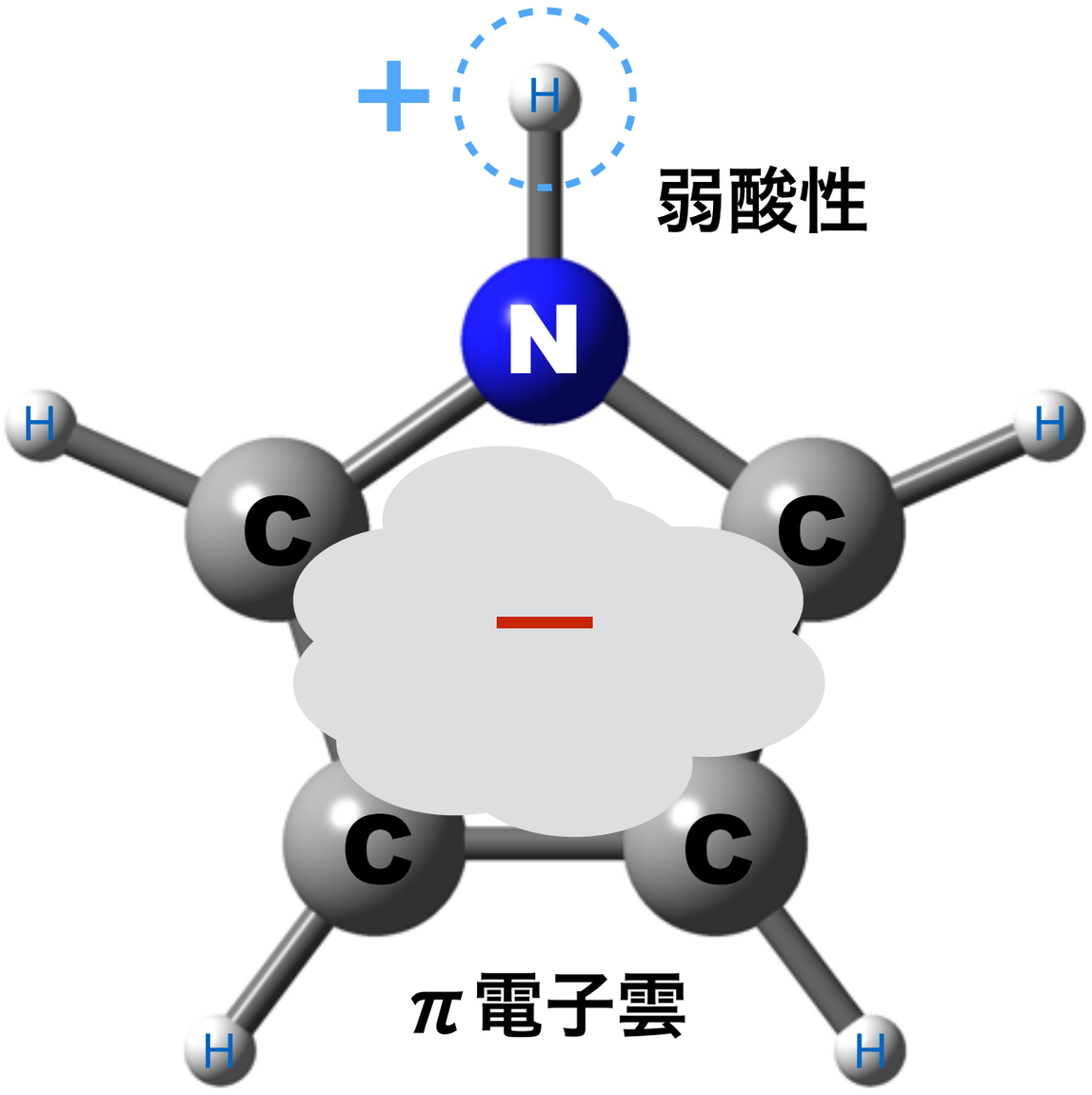
分子クラスターは
極低温分子の生成における
副産物



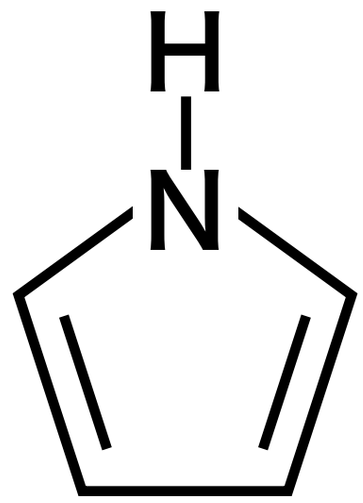

無衝突状態なので
弱い水素結合は壊れない

マイナス270℃で
気体としてふるまう物質

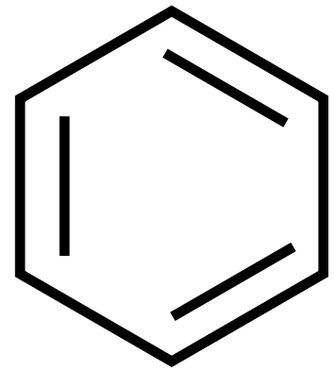
# ピロールクラスターの幾何構造解明




π電子雲



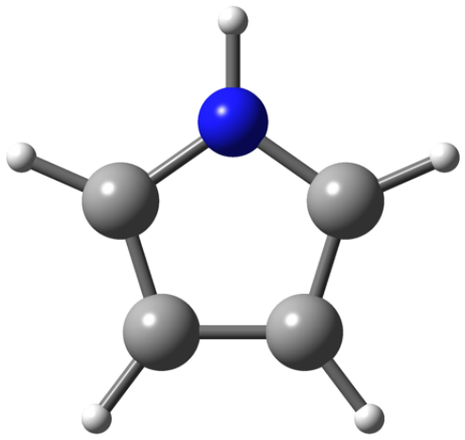

ピロール (Py)



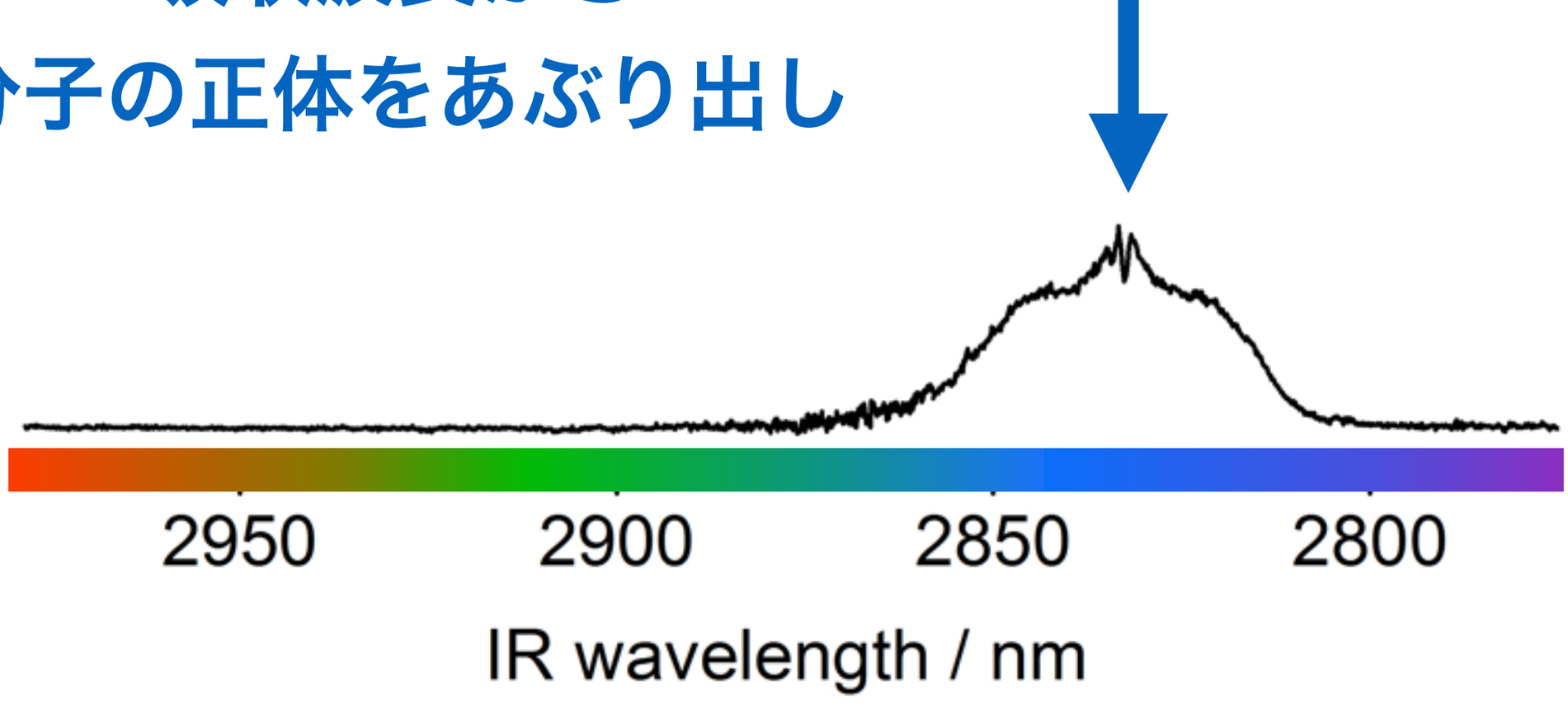
ベンゼン

# スペクトル観測：分子やクラスターを見つける方法

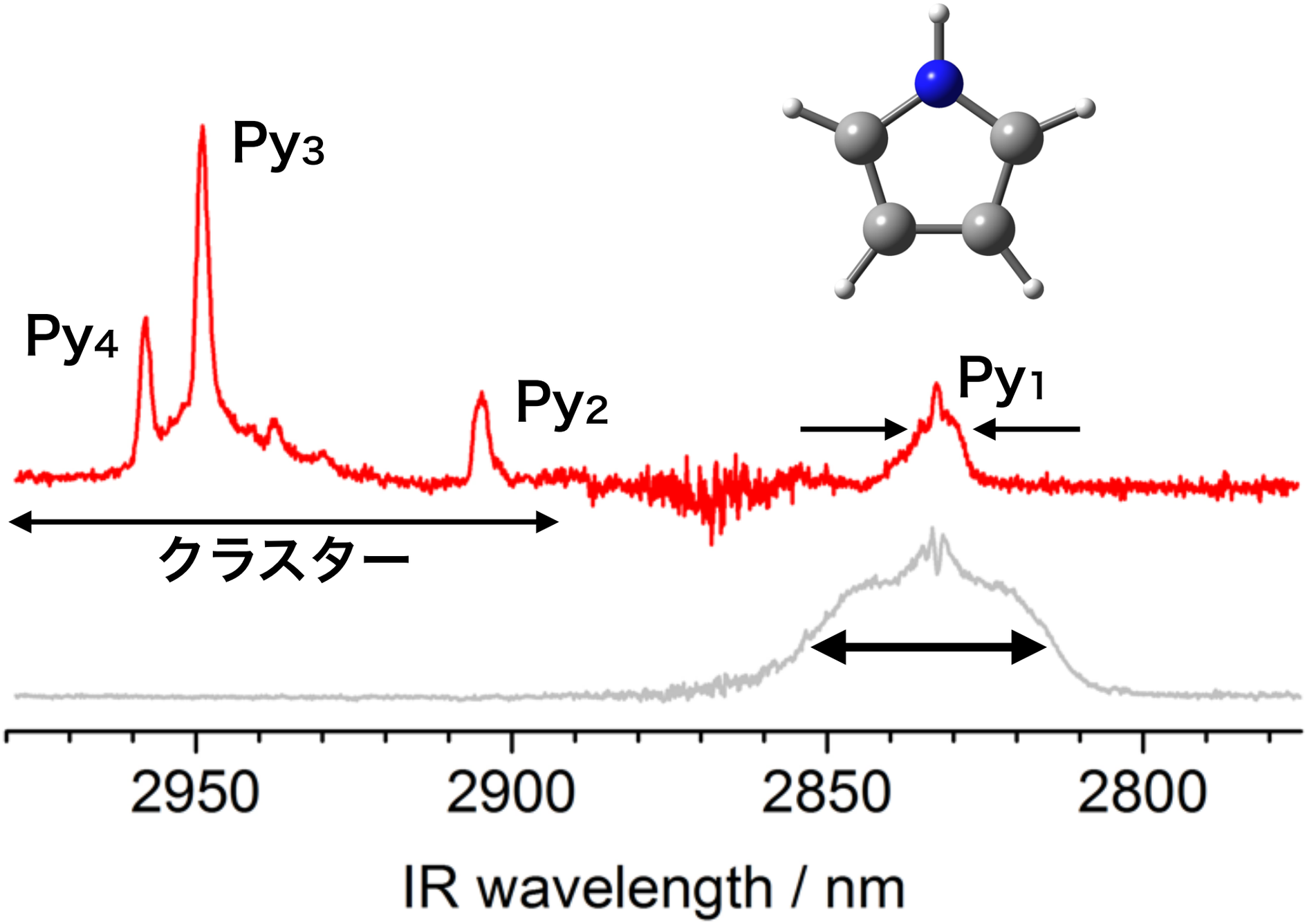
スペクトルは分子に固有
＝指紋、静脈パターン



吸収波長から
分子の正体をあぶり出し

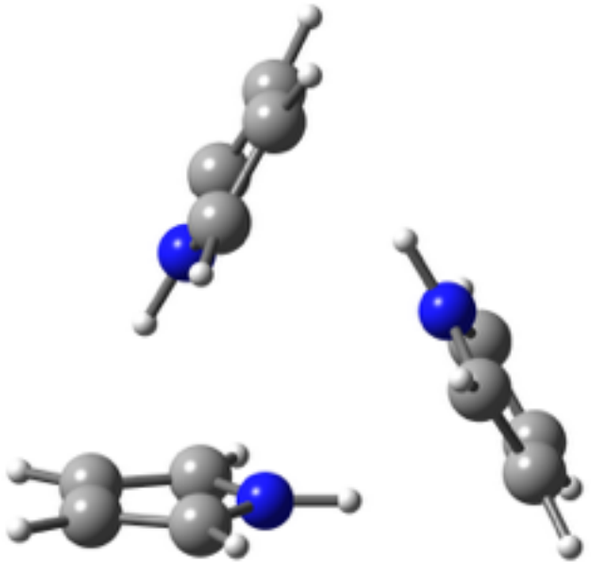


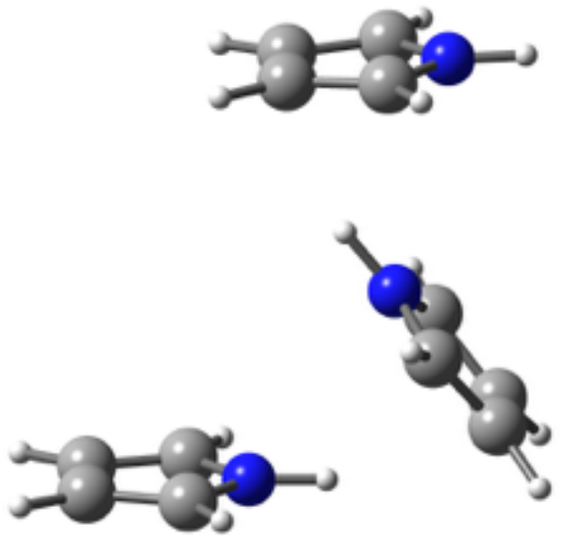
# スペクトル観測：分子やクラスターを見つける方法



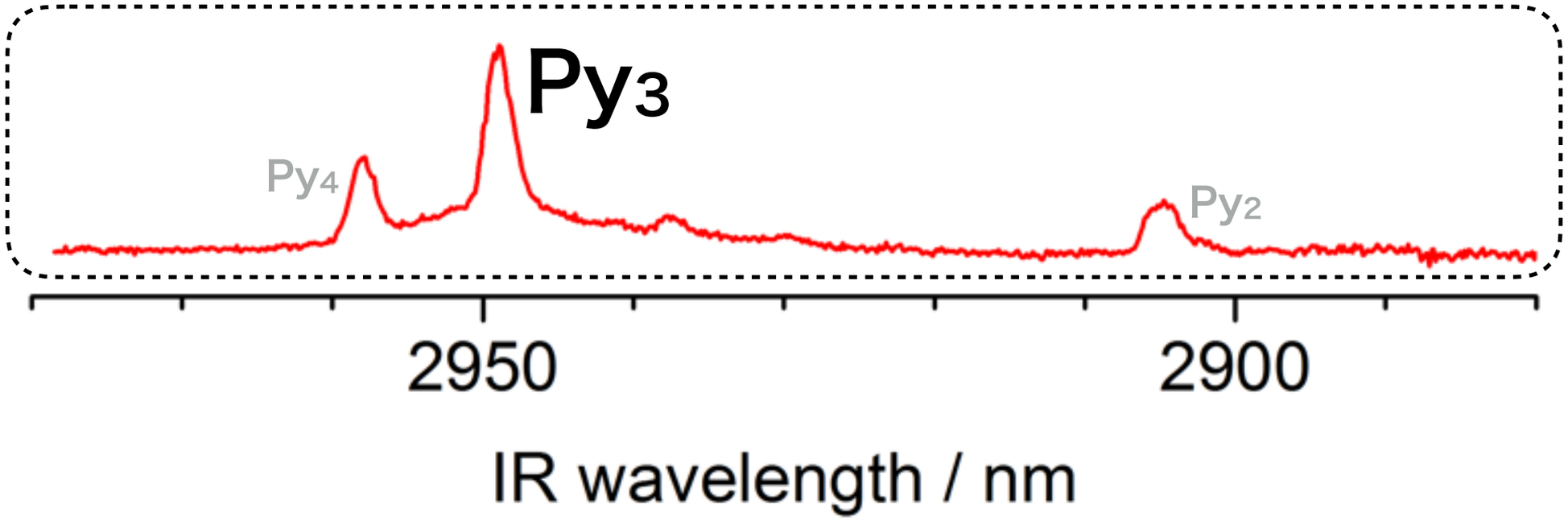
# ピロール3量体の幾何構造をコンピュータで計算する

三角



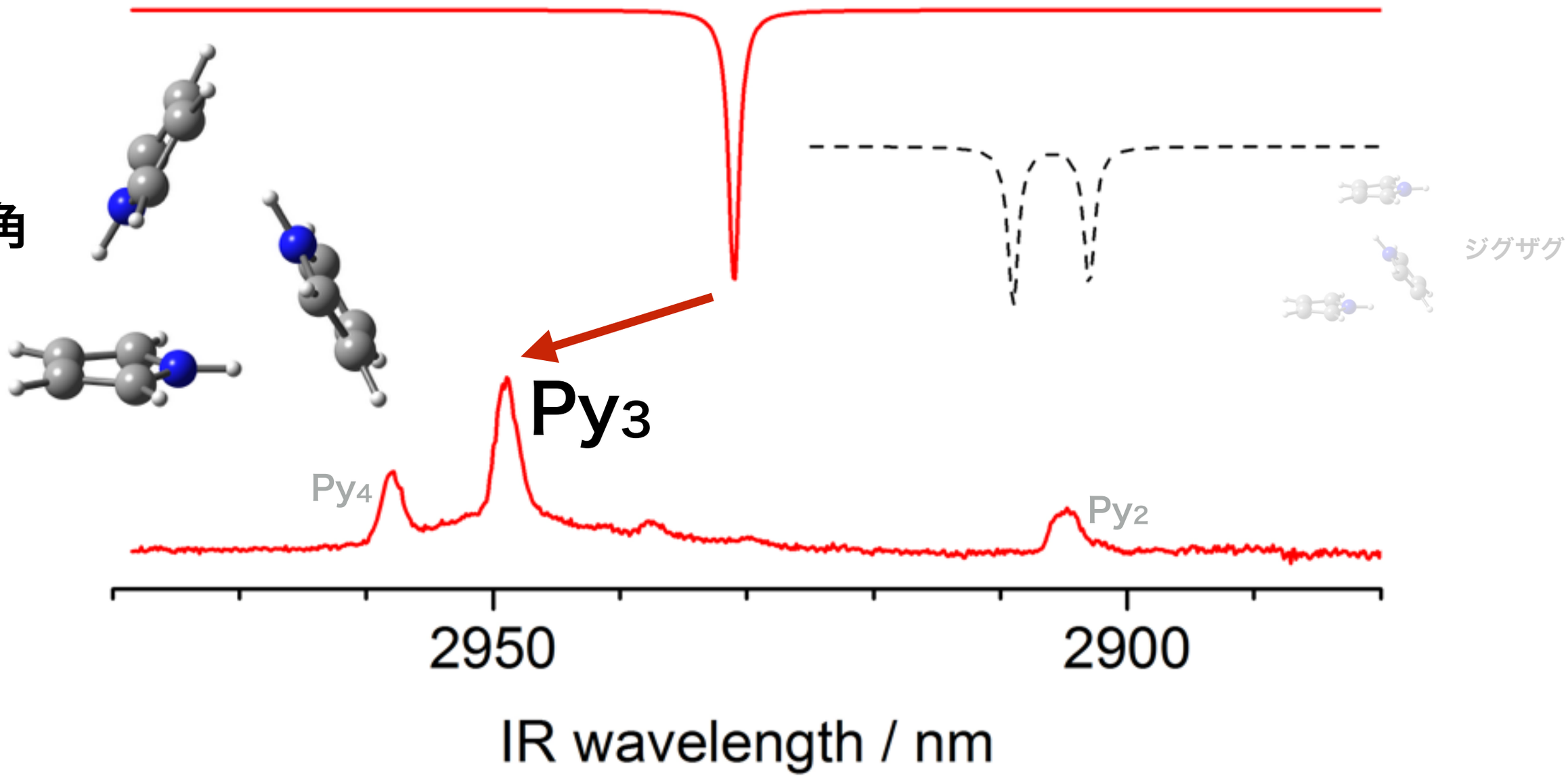


ジグザグ

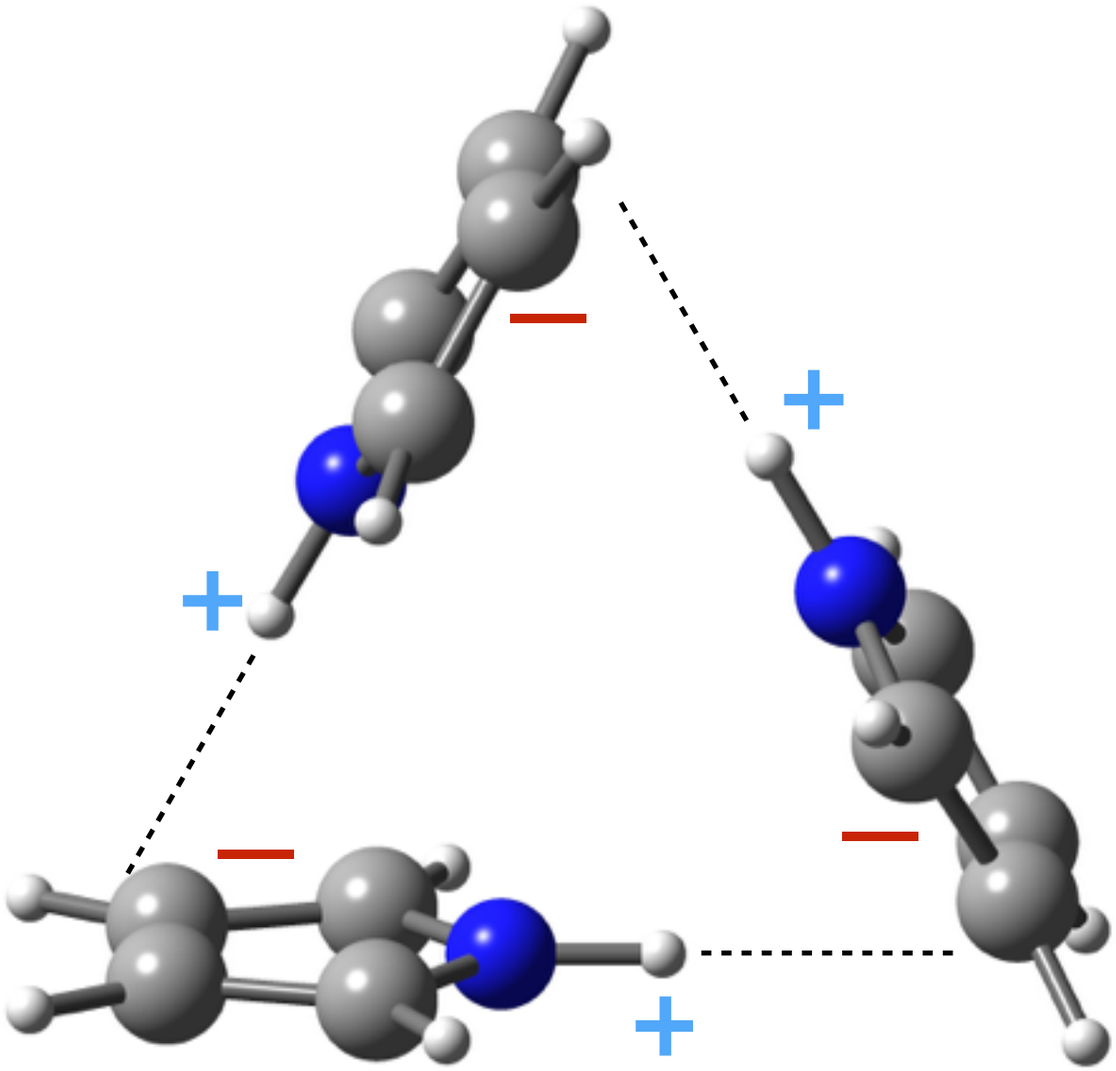


# 計算で得られた幾何構造のスペクトルをさらに計算する

三角

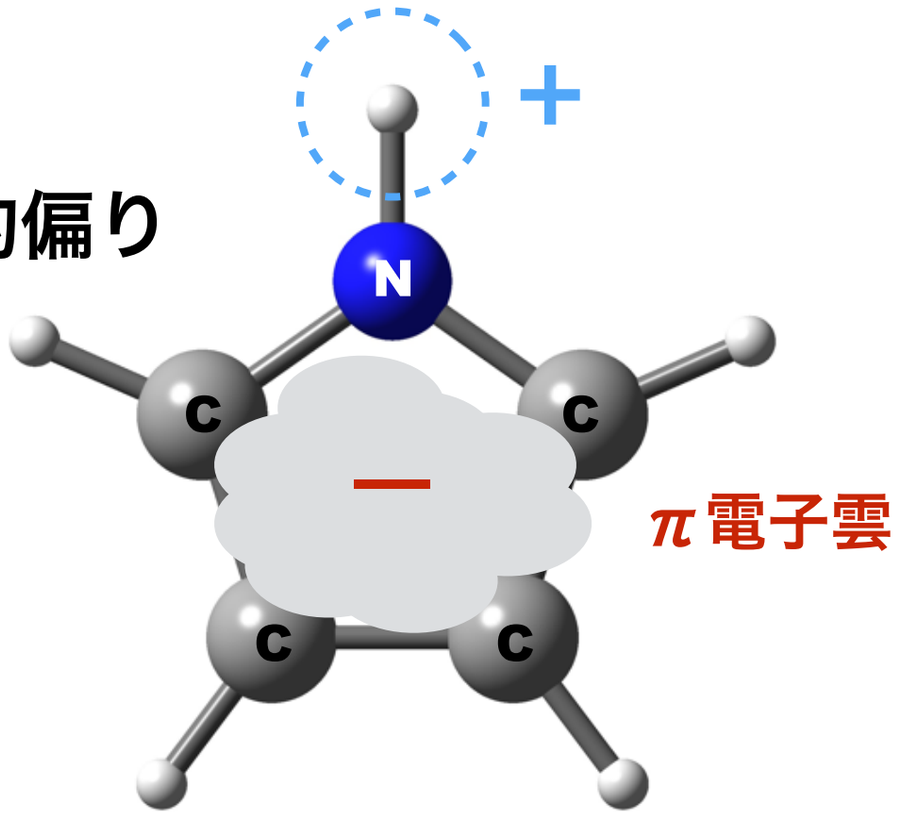


# ピロール3量体が三角型になる理由



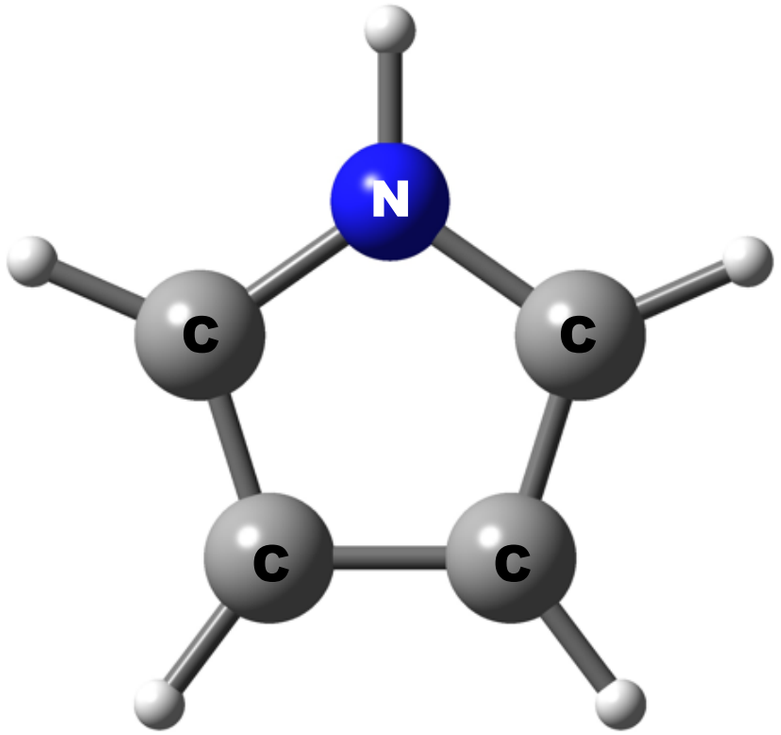
水素結合

電気的偏り



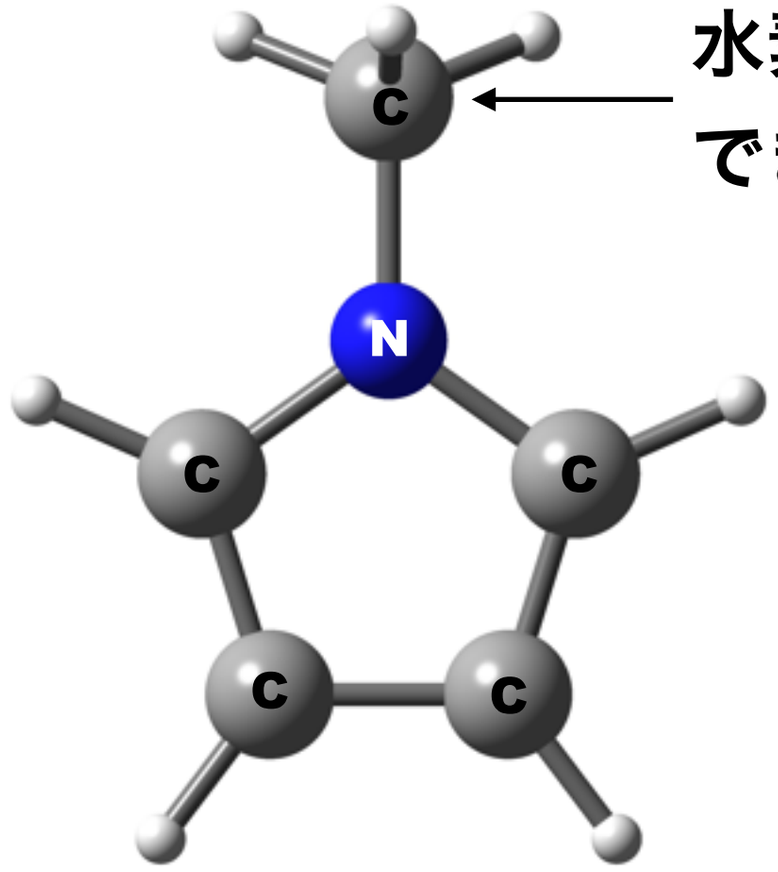

π電子雲

# ここで問題です




ピロール
(Py)

+

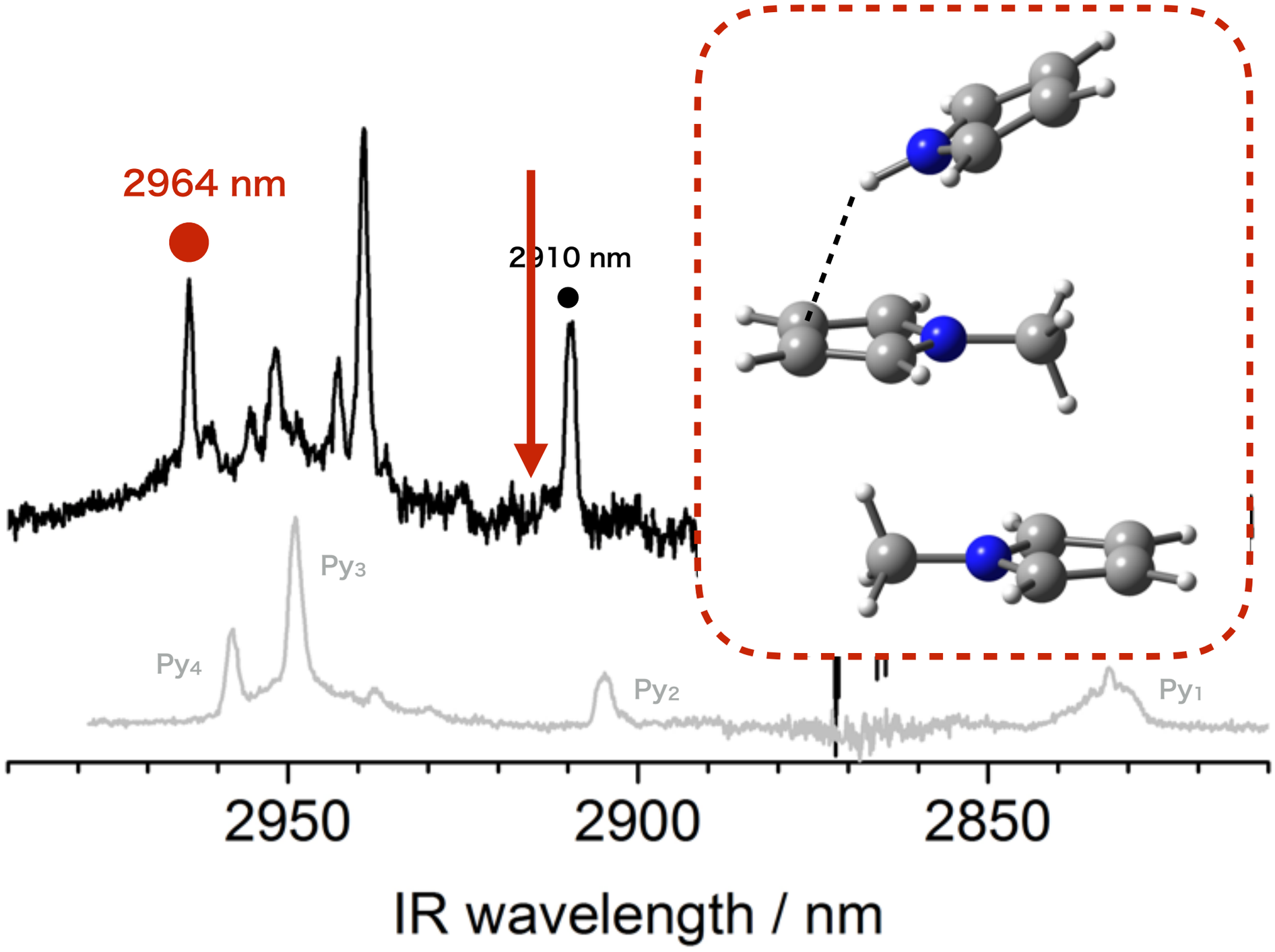



メチルピロール
(MPy)

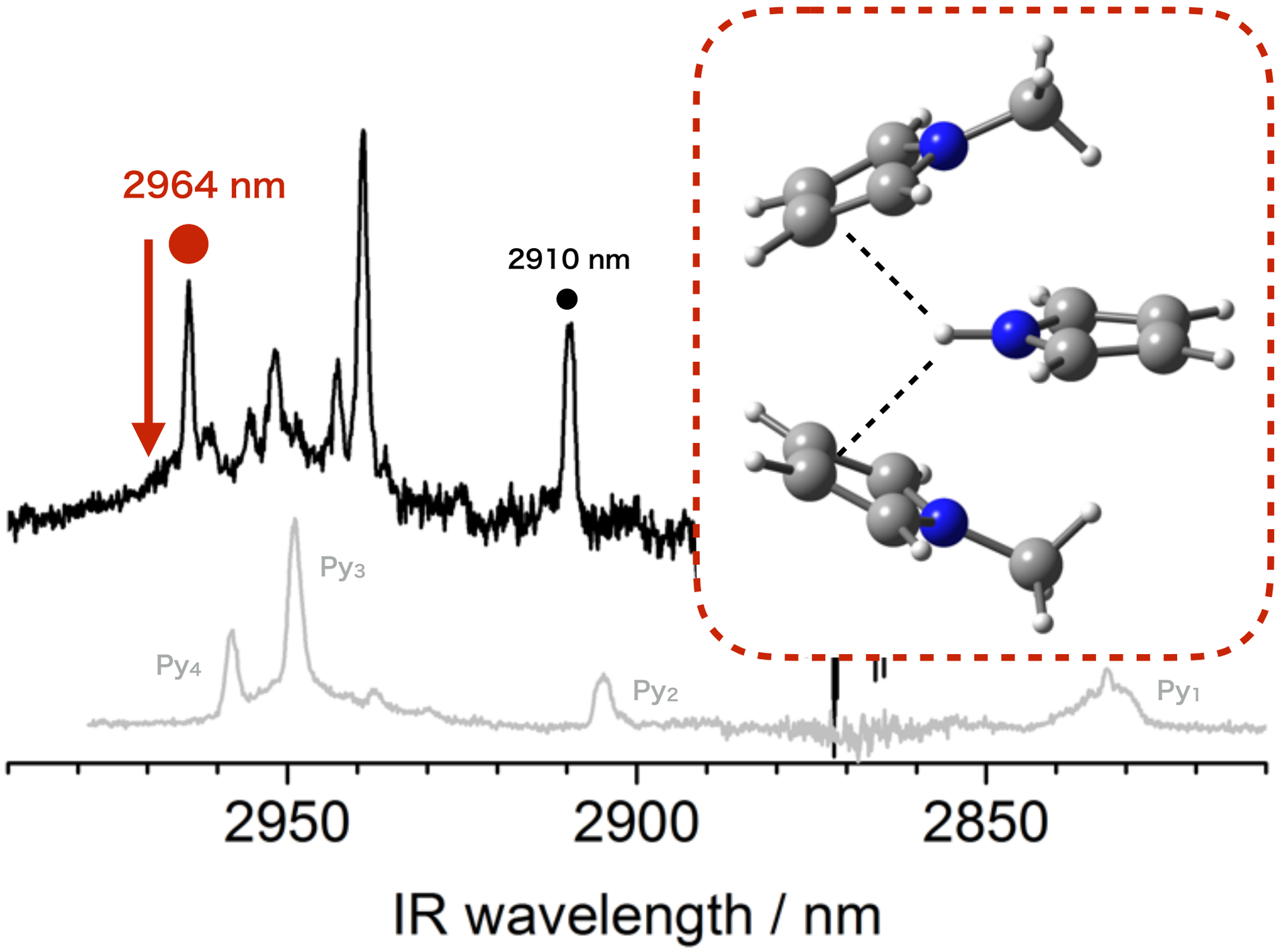
水素結合
できない

## 二種類を混ぜたら、どんなクラスター構造？

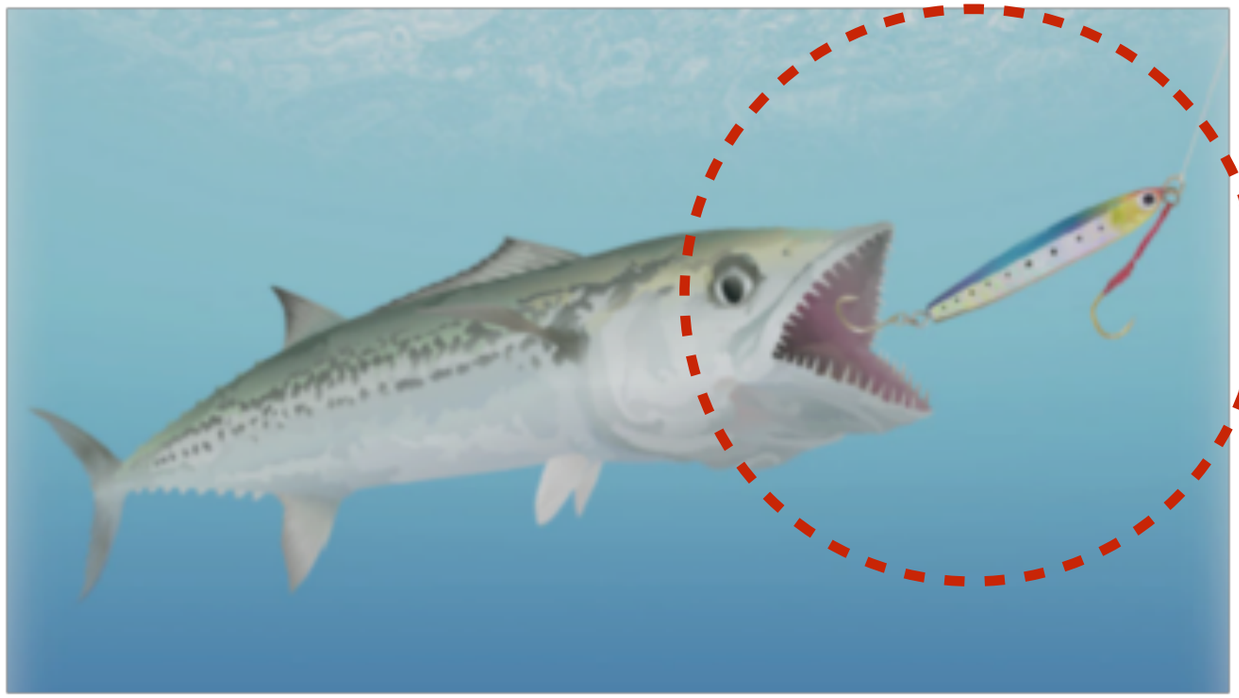
# 2964 nmのピークは$Py_1$-$MPy_2$クラスター

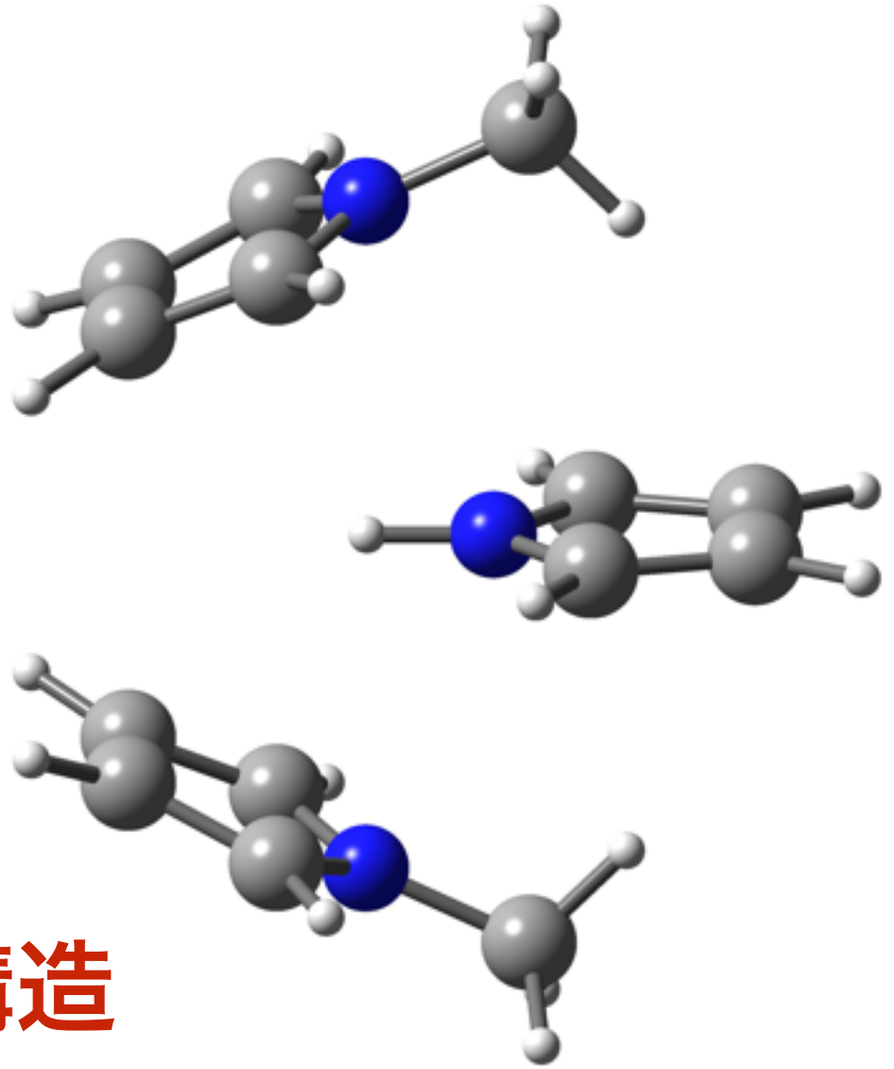


# $Py_1$-$MPy_2$クラスターの構造を考えること1ヶ月…



# 親しみやすいネーミングを考えてみました





## 魚のエサ食い構造

## Fish-Bite structure

# 論文にもFish-Biteの構造名を残しました

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **137**, 074307 (2012)

## Fish-Bite structure by three-dimensional hydrogen-bond acceptor: IR spectroscopy of pyrrole and *N*-methylpyrrole binary clusters

Yoshiteru Matsumoto,[a] Sunao Murakami, and Kenji Honma
*Graduate School of Material Science, University of Hyogo, 3-2-1 Kohto, Kamigori, Hyogo 678-1297, Japan*

(Received 16 May 2012; accepted 1 August 2012; published online 20 August 2012)

The N–H. . . $\pi$ hydrogen-bonded (H-bonded) structures of pyrrole (Py) and *N*-methylpyrrole (NMPy) binary clusters have been studied by IR cavity ringdown spectroscopy and density functional theory calculations. The $Py_1$-$NMPy_1$ cluster has an "L-shape" structure, which is formed by an ordinary H-bond between a N–H donor of Py and a $\pi$-electron cloud acceptor of NMPy. The $Py_2$-$NMPy_1$ cluster has a "Cyclic" structure, which is also formed by ordinary N–H. . . $\pi$ H-bonds as well as the weak C–H. . . $\pi$ H-bond between the methyl CH group and the $\pi$ cloud acceptor of Py. On the other hand, the $Py_1$-$NMPy_2$ cluster shows an extraordinary structure, in which the single donor NH group is surrounded by a three-dimensional H-bond acceptor formed by two aromatic $\pi$ electron clouds. We call the $Py_1$-$NMPy_2$ cluster as the "Fish-Bite" structure. The $Py_1$-$NMPy_2$ cluster exhibits a redshifted NH stretch by 157 $cm^{-1}$ from the Py monomer, which is larger than 94 $cm^{-1}$ of the $Py_1$-$NMPy_1$ cluster. However, both $Py_1$-$NMPy_1$ and $Py_1$-$NMPy_2$ clusters have calculated IR intensities of 169 and 163 km/mol, respectively. This result indicates that not only the N–H. . . $\pi$ H-bonds but also the dipole-dipole interaction between Py and NMPy contributes to the Fish-Bite $Py_1$-$NMPy_2$ cluster formation. © *2012 American Institute of Physics*. [http://dx.doi.org/10.1063/1.4746122]

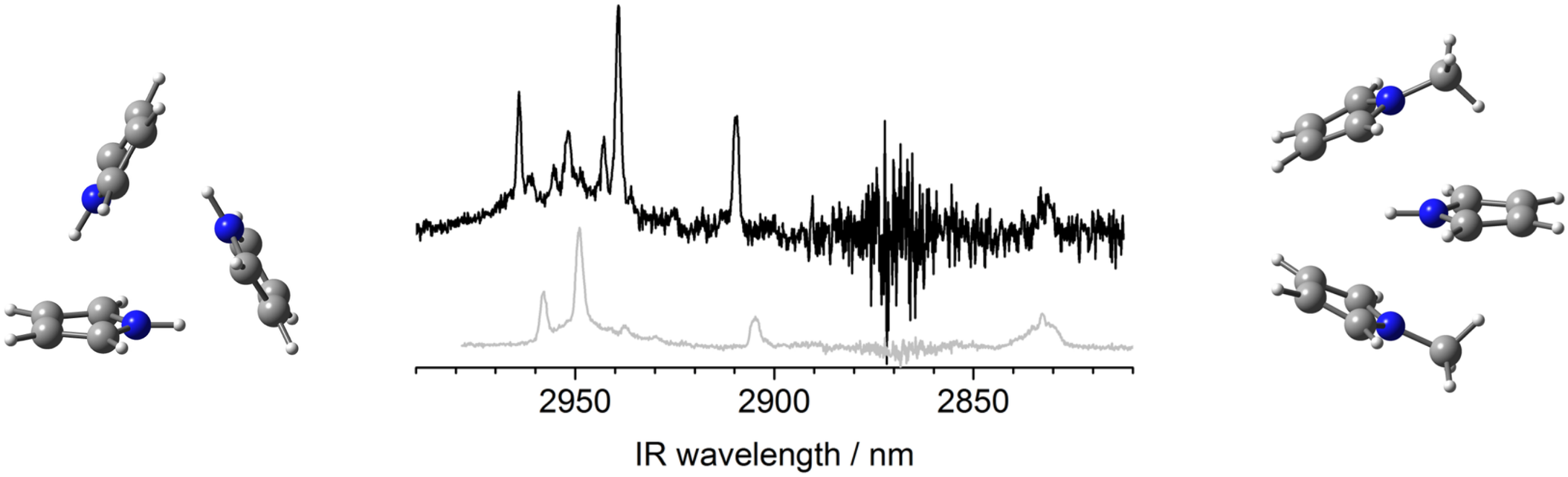
第2部のまとめ

# 分子クラスター

2～３個の分子が集合してできた微粒子　＝　物質の究極的なみじん切り

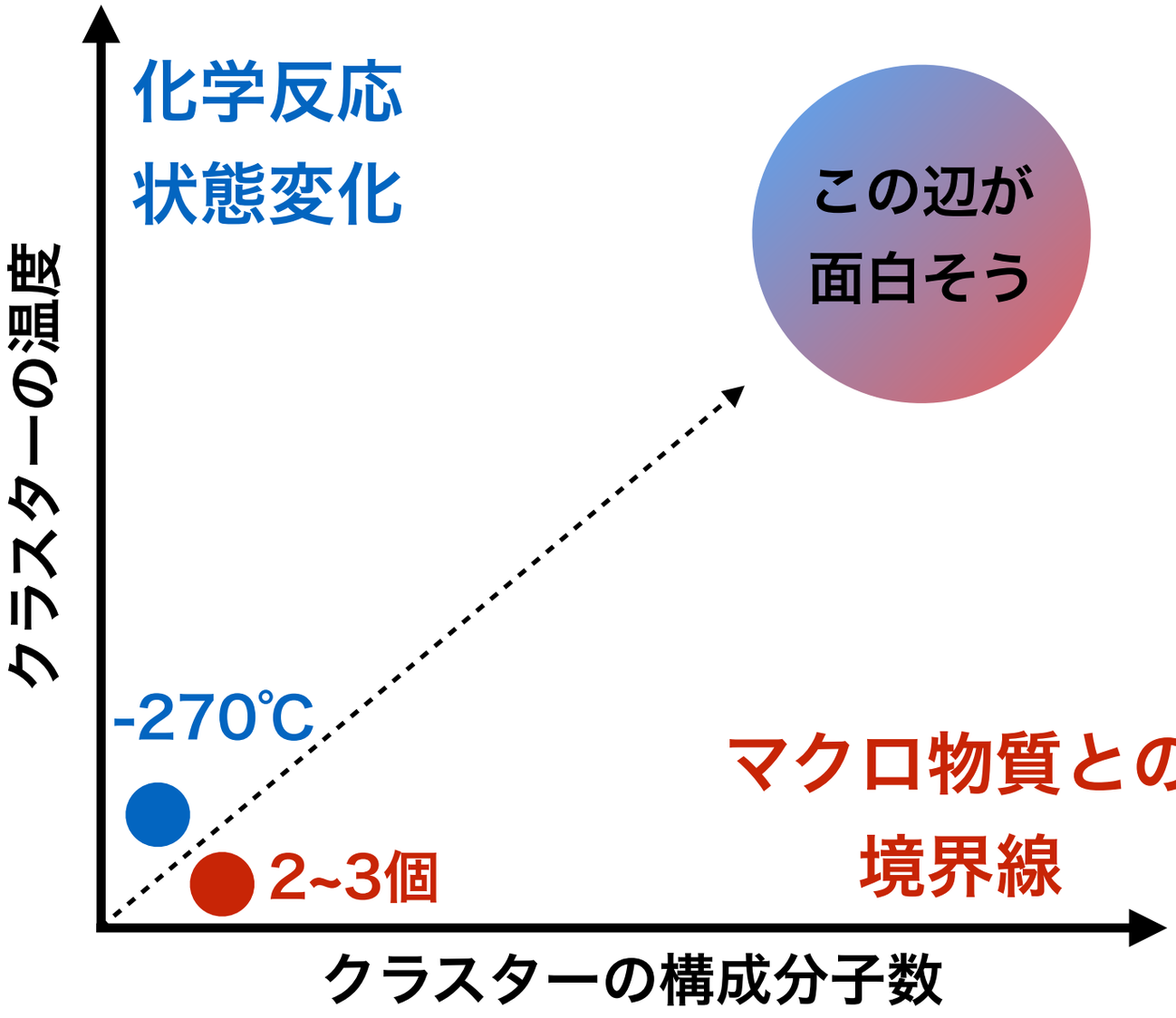
↑

超音速ジェット法における副産物として生成




スペクトル観測による分子クラスターの幾何構造の解明

# クラスター研究の進む道…




研究テーマあれこれ

・物質相転移のモデル的解明

・宇宙空間での雲生成過程の追跡

・面白い（変な）水素結合の発見

などなど…