

近赤外分光法による液相における直鎖アルカン(C_nH_{2n+2} $n=6-14$)の高振動励起状態の研究

(関学大・理工) 森澤 勇介、野村 吏志、尾崎 幸洋

[Introduction]

液体のアルカンは近赤外～可視領域にかけて C-H 伸縮振動と変角振動の倍音や結合音に起因する吸収を持つことが知られている。今回われわれは、FT-NIR 分光器を用い、行路長を調整することで振動量子数の変化 (Δv) が 2 ~ 5 の吸収を観測した。直鎖アルカンの近赤外スペクトルはすでに報告されており、 $\Delta v = 3 \sim 5$ の吸収の主要部は CH_2 および CH_3 のローカルモードに帰属されている (Greenlay and Henry 1978)。一方 $\Delta v = 2$ の吸収は CH_2 と CH_3 の吸収が複雑に重なり合い、詳細な帰属はまだ行われていない。ハロゲン化メタン (CH_3X) やジハロゲン化メタン (CH_2X_2) については、harmonically coupled anharmonic oscillator model (Child and Halonen 1984) を使い、3 つのパラメーター (ω : 有効振動数、 ωx : 非調和定数、 λ : カップリング定数) を求め、それぞれの CH_3 および CH_2 の $\Delta v = 2$ 領域の帰属が行われている。しかし、 CH_3 と CH_2 がともに存在する系ではスペクトルの重なりが問題となり、テストは行われていない。また、多くの場合、これらの解析は気相の分子を用いて行われてきた。しかし、近赤外分光法の応用性を生かすためには、液相での検討が不可欠である。

今回の研究では液体の直鎖アルカン (C_nH_{2n+2} $n=6-14$) について $\Delta v = 2 \sim 5$ の吸収を観測した。 $\Delta v = 3 \sim 5$ の吸収から得られ、C-H のローカルモードの波数をもとに上記モデルを用いて CH_3 と CH_2 の重なり合った $\Delta v = 2$ 領域の帰属を試みた。スペクトルの重なりは、微分スペクトルによる、スペクトル解析手法を用いることで、それぞれのピークを分離した。その結果、 CH_2 、 CH_3 が混合した系についても、上記のモデルが有効であることがわかったので報告する。

[Result & Discussion]

図1は n -ヘキサンで観測される $\Delta v = 2$ 領域のスペクトルである。図上段に示した二次微分スペクトルから表示した領域に少なくとも7本の吸収ピークが重なり合っていることがわかる。一方図2に示す $\Delta v = 3 \sim 5$ 領域ではスペクトルは大きく2本のピーク以外にはマイナーな構造が見られるだけである。これらの2本の主要なピークは、炭素数を増加させると低波数側は増加し、高波数側は減少する。このことから、低波数側のピークは CH_2 に、高波数側は CH_3 による C-H ローカルモードとして帰属される。C-H ローカルモードの遷移エネルギーは

$$dE(v \rightarrow 0) = v\omega + v(v+1)\omega x$$

と書かれる。(Child and Halonen 1984) 得られたスペクトルをローレンツ関数によるカーブフィッティングにより遷移ピーク位置を求めて、ピーク波数を ν で割り、 $(\nu+1)$ を横軸にプロットするとその切片は ω 、傾きが ωx と

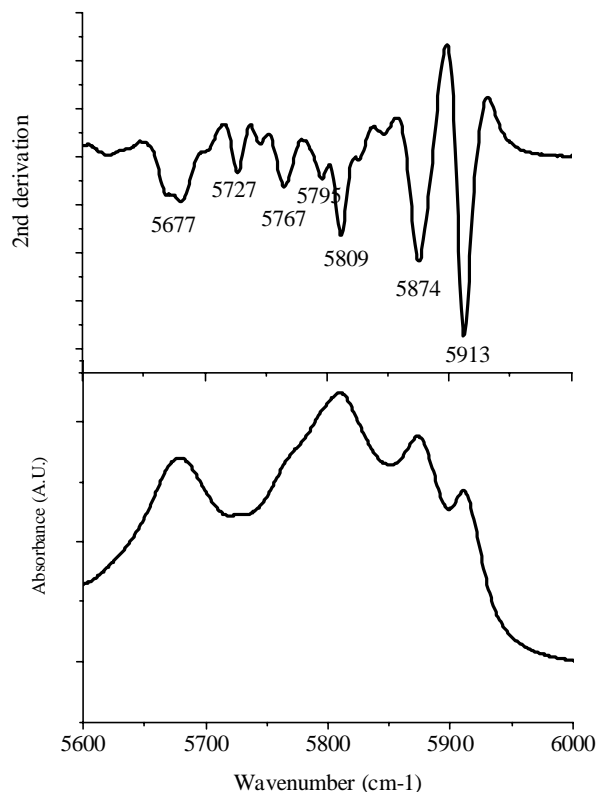


図1 ヘキサンの C-H 伸縮振動 $\Delta v=2$ の吸収スペクトル (下段) とその二次微分スペクトル (上段)。図中の数字はそれぞれ二次微分ピークを表す。

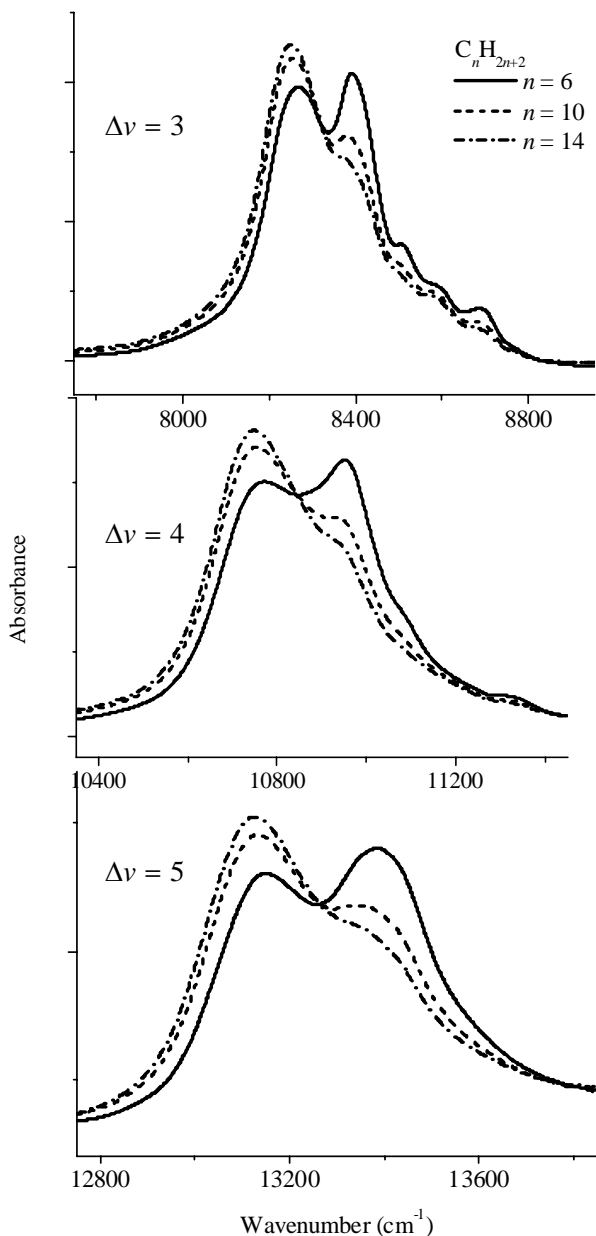
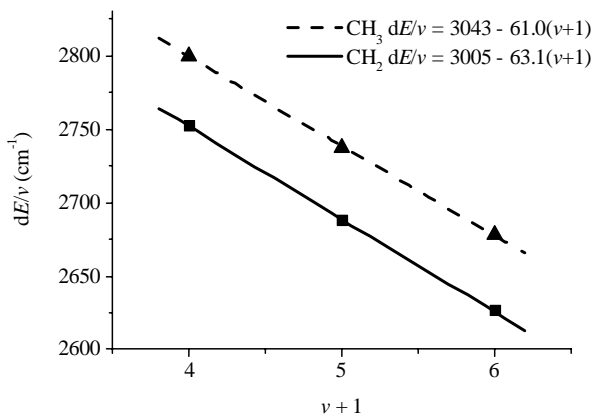


図 2 直鎖アルカン (C_nH_{2n+2} $n = 6, 10, 14$) の C-H 伸縮振動 $\Delta\nu = 3 \sim 5$ の吸収スペクトル。



なる。 n -ヘキサンで求められた結果を図 3 に示す。この値を初期値として、Child and Halonen の $\nu = 2 \sim 5$ のローカルモードモデルに観測された吸収ピークの値をフィッティングすると、 $\Delta\nu = 2$ について表 1 に示すような帰属をすることができ、それぞれのローカルモードのパラメーターとしては、 CH_3 については、 $\omega = 3069 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega x = 65 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\lambda = -29 \text{ cm}^{-1}$ と求まり、 CH_2 に対しては $\omega = 3021 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega x = 63 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\lambda = -20 \text{ cm}^{-1}$ となった。発表では、測定したそのほかのアルカンについて、求められたローカルモード振動のパラメーターについての議論を行う。

(参考文献)

W.R.A. Greenlay and B.R. Henry; *J.Chem.Phys.* **69**(1978), 82
M.S. Child and L. Halonen; *Advances Chem. Phys.* **57**(1984), 1

表 1 ヘキサンの C-H 伸縮振動領域の帰属。 $\Delta\nu=2$ の括弧内の数字はローカルモードの帰属を示し、cmb は変角と伸縮の結合音を示す。観測された波数、モデル計算値および観測値と計算値の差を示す。また、観測されたスペクトルをローレンツ関数でフィットしたときの線幅($\Delta\nu$)を示す。

Assign	observe	calculate	difference	$\Delta\nu(\text{FWHM})$
$\Delta\nu=2$				
$CH_2(20)$		5653	24	
$CH_2(20)$	5677	5665	12	81.5
$CH_2(\text{cmb})$		5700	-23	
$CH_3(200)$	5727	5699	28	
$CH_3(200)$	5767	5739	28	78.8
$CH_2(11)$	5795	5808	-13	76.8
$CH_3(\text{cmb})$	5809	5809	0	
$CH_3(110)$	5874	5869	5	47.2
$CH_3(110)$	5913	5916	-3	24.6
$\Delta\nu=3$				
CH_2	8259	8293	-34	152.5
CH_3	8399	8399	0	117
$\Delta\nu=4$				
CH_2	10753	10755	-2	192.4
CH_3	10948	10957	-9	224.7
$\Delta\nu=5$				
CH_2	13134	13166	-32	222
CH_3	13392	(13395)	(3)	301

図 3 ヘキサン $\Delta\nu = 3 \sim 5$ の遷移エネルギーから求まるローカルモードのパラメーター。図のプロットより、 CH_3 では $\omega = 3043 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega x = 61.0 \text{ cm}^{-1}$ 、 CH_2 では、 $\omega = 3005 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega x = 63.1 \text{ cm}^{-1}$ と求まる