

2C03

軟 X 線吸収分光法と赤外分光法による液体ベンゼンの分子間相互作用の温度変化の観測

(分子研,¹ 総研大,² 岡山大,³ ベルリン自由大⁴) ○長坂将成,^{1,2} 湯沢勇人,¹ 望月建爾,^{1,3} Eckart Rühl,⁴ 小杉信博^{1,2}

Molecular interactions of liquid benzene studied by temperature dependent soft X-ray absorption and infrared spectroscopies

(IMS,¹ SOKENDAI,² Okayama Univ.,³ FU Berlin⁴) M. Nagasaka,^{1,2} H. Yuzawa,¹ K. Mochizuki,³ E. Rühl,⁴ and N. Kosugi^{1,2}

【序】

軟 X 線吸収分光法(XAS)は元素選択的に液体の局所構造を調べることができる有用な手法である。我々はすでに超高速ジェット法により生成したベンゼンクラスターの C-K XAS を測定して、C 1s \rightarrow π^* ピークのガスからのエネルギーシフトを求めて、その局所構造を議論した [1]。更に、真空中で Ru(0001)表面に成長させた固体ベンゼンの C-K XAS も測定して、その局所構造を調べた [2]。しかし、液体ベンゼンの局所構造は調べられていない。最近、我々は透過法 XAS のための液体セルを開発した [3]。本研究では、この液体セルを用いて、異なる温度の液体ベンゼンの C-K XAS を測定して、C 1s \rightarrow π^* ピークの変化からその分子間相互作用を明らかにする。また、この液体セルを赤外分光(IR)測定にも適用して、液体ベンゼンの IR スペクトルから、面内振動と環振動の温度変化を調べる。以上の結果を分子動力学計算(MD)の結果と比較することで、異なる温度の液体ベンゼンの分子間相互作用を明らかにすることを目的とする。

【実験方法】

XAS 測定は分子研 UVSOR-III の軟 X 線ビームライン BL3U に、透過法 XAS 測定のための液体セルを接続して行った。液体層は 2 枚の Si₃N₄ 膜(100 nm 厚)で挟むことにより作成して、その周りを流通する常圧のヘリウム圧を制御することで、その厚さを 20 nm – 2000 nm の範囲で調整可能である [3]。XAS 測定は液体層を透過した軟 X 線を検出することにより行った。

IR 測定は日本分光製 FT/IR-6300 の外部に赤外光を集光する真空槽を設置して、その後ろに液体セルを設置した。液体層は 2 枚の Si₃N₄ 膜(100 nm 厚)で構成して、その周りの常圧ヘリウム環境と真空槽の間は ZnSe 窓で分けている。液体セルを透過した赤外光を MCT 検出器により、IR 測定を行った。

【結果と考察】

1. 液体ベンゼンの XAS 測定

図 1 に異なる温度の液体ベンゼンの C-K XAS スペクトルを示す。C 1s \rightarrow π^* ピークには(0, 0)遷移とその高エネルギー側に振動構造がみられる。また、ガス(G)、クラスター(C) [1]、固体(S) [2]のピーク位置も示す。図 2 に異なる温度の(0, 0)断熱遷移ピークの、ガスからのエネルギーシフトを示す。温度が上昇するほど、 π^* ピークは低エネルギー側にシフトする。25.3 °C の液体ベンゼンは 26 meV のエネルギーシフトであり、これは固体ベンゼン (55 meV)とベンゼンクラスター(70 meV)よりも小さい。

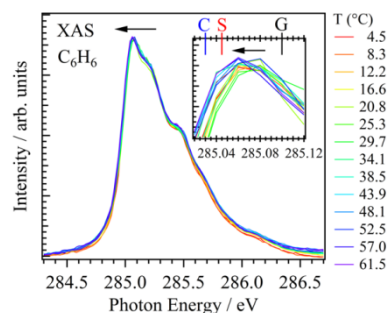


図 1. 異なる温度の液体ベンゼンの C-K XAS。ガス(G)、クラスター(C)、固体(S)のエネルギー位置も示す。

C 1s → π*ピークのエネルギーシフトは、内殻励起により生成する一価イオンにより、周りの分子が誘起分極されることにより起こる赤方シフトと、π*軌道と周りの分子との交換相互作用により起こる青方シフトのバランスにより決まる[4]。交換相互作用は短距離の相互作用である。そのため、固体ベンゼンにおいては、分子間の距離が遠いため、交換相互作用が弱くなり、液体に比べて低エネルギーシフトしたと考えられる。このことは、液体ベンゼンが高温になるほど、分子間の距離が遠くなり、低エネルギーシフトすることとも一致する。我々は異なる温度の液体ベンゼンの MD 計算もを行い、その動径分布関数から同様の傾向を見出した。

2. 液体ベンゼンの IR 測定

液体ベンゼンの局所構造を詳細に調べるために、図 3 に示すように、XAS と相補的な情報が得られる IR 測定を行った。図 3(a)にベンゼンの環振動(ν_{19})、図 3(b)に面内振動($\nu_5 + \nu_{17}$, $\nu_{10} + \nu_{17}$)の結果を示す。図 4 にそれぞれのピークの 4.4 °C からのエネルギーシフトを示す。環振動は温度変化がほとんどないが、面内振動は高温になるほど、低波数側にシフトするのが観測された。これはベンゼン環同士が液中で平行になるか、固体やクラスターのように T 字構造になるため、面内振動が温度変化による分子間相互作用の変化の影響を、大きく受けたためだと考えられる。更に、同じ面内振動でも $\nu_{10} + \nu_{17}$ 振動の方が $\nu_5 + \nu_{17}$ 振動よりも低波数シフトするのが観測された。図 5 に C_6D_6 の IR 測定から得られたピークシフトを示すが、 $\nu_{10} + \nu_{17}$ 振動がより大きく低波数シフトするのが分かる。これは ν_5 振動が環全体で振動するのに対して、 ν_{10} 振動が左右対称の振動をするためだと考えられる。ベンゼン同士が T 字構造を取ると、容易に ν_{10} 振動することが可能となる。

以上のように、IR 測定における異なる振動モードから液体ベンゼンの分子間相互作用の温度変化が議論可能である。本講演では、XAS、IR スペクトルの結果と MD 計算の結果を比較することにより、より詳細に液体ベンゼンの局所構造と分子間相互作用の温度変化を議論する予定である。

[1] I. L. Bradeanu *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1906 (2006).

[2] R. Flesch *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 9397 (2012).

[3] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 130 (2010).

[4] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **183**, 29 (2011).

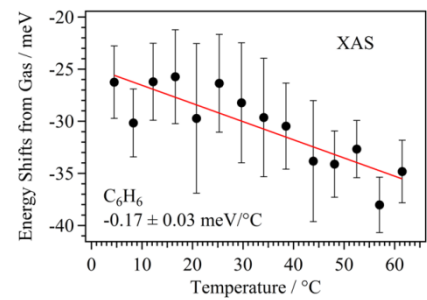


図 2. C 1s → π* (0, 0)断熱遷移ピークのガスからのエネルギーシフトの温度依存性。

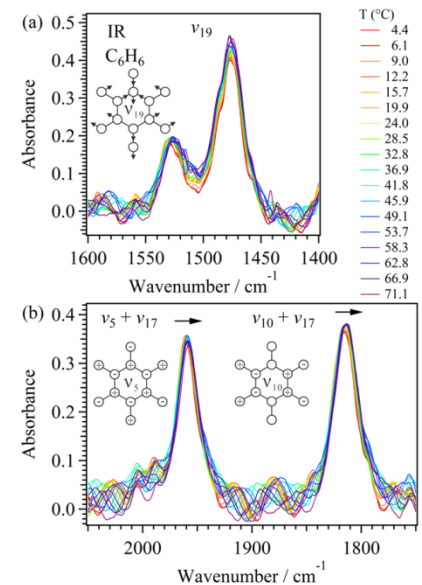


図 3. 異なる温度の液体ベンゼンの IR スペクトル。(a) 環振動、(b) 面内振動。

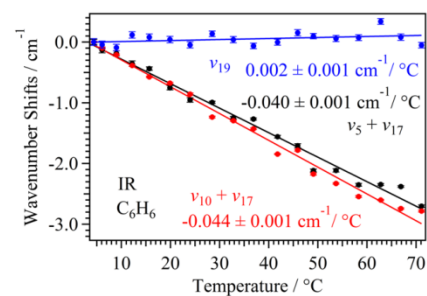


図 4. 液体ベンゼンの IR ピークの温度依存性。

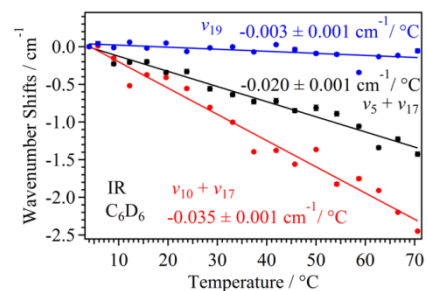


図 5. C_6D_6 の IR ピークの温度依存性。