

アセチレンおよびベンゼンクラスターの jet-FTIR 吸収分光

(名大院環境) ○平林慎一・平原靖大

【序】分子クラスターの研究は、分子間力や気相・液相・固相間の相転移を理解する上で非常に重要である。これまで超音速ジェット中で生成した小さなクラスターに関して主に赤外レーザー分光法による高分解能測定が行われてきたが、大きなクラスターに関する研究は限られている。大きなクラスターの場合、回転構造が見られなくなるため、スペクトルの位置や線幅に加えて、様々なクラスターバンド間の相関を研究できる分光法が必要である。本研究では、広いスペクトル範囲を同時に測定するために、パルス超音速ジェットをフーリエ変換型赤外分光器(FTIR) と組み合わせ、アセチレン C_2H_2 およびベンゼン C_6H_6 のクラスターの直接吸収分光を行った[1-3]。

【実験】実験装置の概略を図1に示す。Ar 希釈の濃度 10%程度の C_2H_2 および C_6H_6 試料を、直径 0.8mm のパルスノズルから 10Hz の繰り返しで真空チャンバー中に噴出させ、クラスターを生成させた。大きなクラスターの生成効率を上げるために、ノズルの先端にチャンネル・ユニット(長さ約 20mm、直径 3-5mm)を取り付けた。 C_2H_2 の実験では、様々な濃度および圧力条件で測定を行った。分光器として FTIR を用い、step-scan モードで動作させることによりパルスノズルと同期させた。パルス超音速ジェット中で生成した単量体およびクラスターの吸収スペクトルは、波数領域 $800\text{-}5000\text{cm}^{-1}$ において波数分解能 0.25cm^{-1} および 4cm^{-1} で測定された。

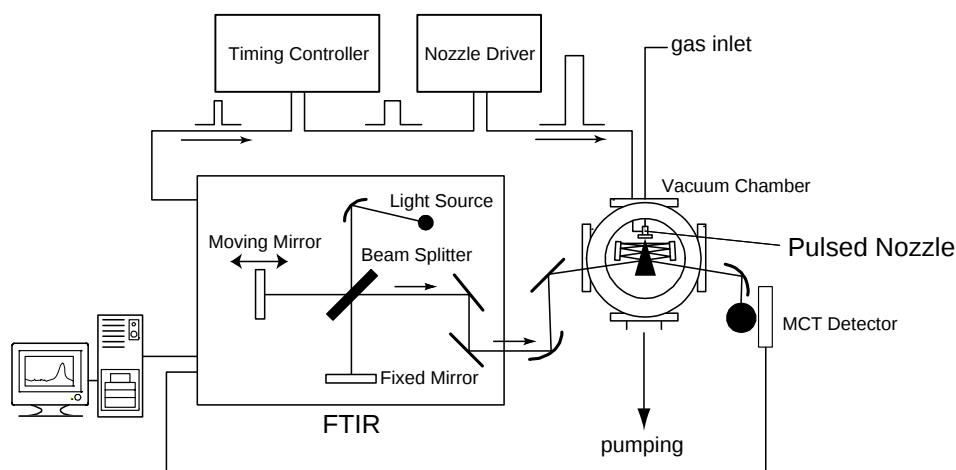


図1 パルス超音速ジェットと step-scan FTIR を組み合わせた分光装置。

【結果と考察】 C_2H_2 の C-H 伸縮バンド領域に回転温度 12K の C_2H_2 単量体の振動回転スペクトルと共に、 3234cm^{-1} に幅の広いクラスターバンドが観測された。図2に観測した FTIR スペクトルを示す。このバンドのピーク波数は単独の立方晶系とよい一致を示すものの、バンド形状に違いがみられた。これは 3241cm^{-1} にピークをもつ、もう一つの粒径の違うクラスターを考慮することで説明できるが、このようなバンドはこれまでの研究では報告されていない[4]。次に、様々な実験条件(濃度：5-40%、ノズル背圧：1.5-4.5 気圧、希釈ガス：He, Ne, Ar)において C_2H_2 クラスターの吸収スペクトルを測定し、実験条件に対するスペクトルの依存性を明らかにした。その結果、ピ

ーク位置とバンド幅の変化は見られなかったが、強度変化から低い濃度・高いノズル背圧・原子量の大きい希釈ガスの場合最も効率よく立方晶 C_2H_2 の生成が起こることがわかった。また、 C_2H_2 の重水素化物である C_2D_2 のスペクトル測定も行い、 C_2H_2 の実験同様、 2399cm^{-1} にピークをもつ立方晶 C_2D_2 クラスターの生成が確認された。 C_2D_2 の固体立方晶スペクトルに関しては、赤外領域における初めての検出である。

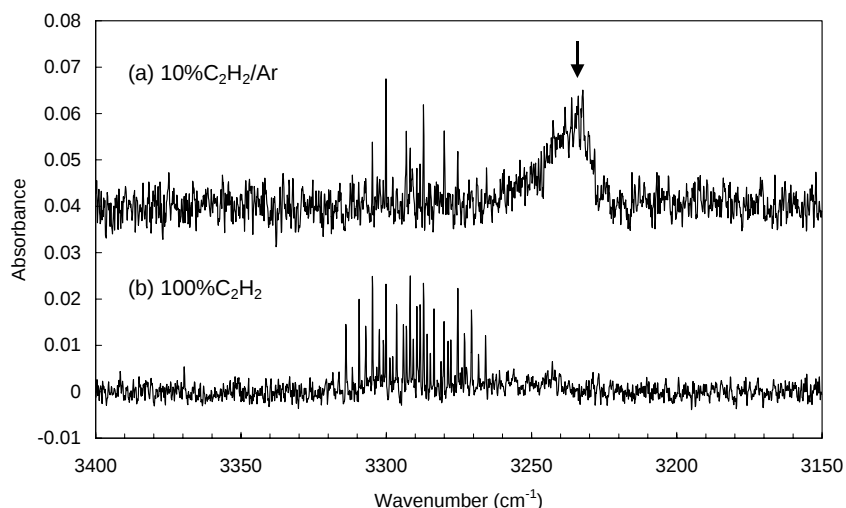


図2 (a)Ar 希釈の濃度 10% C_2H_2 および(b)100% C_2H_2 試料によって得られた赤外吸収スペクトル．矢印はクラスターバンドを示す．

C_6H_6 の実験では、3 つの基準振動バンドと 4 つの結合バンドが同時に観測された。このうち 1040cm^{-1} (ν_{14} :C-H 面内変角振動)、 1480cm^{-1} (ν_{13} :C-C 伸縮振動)、 3050cm^{-1} (ν_{12} :C-H 伸縮振動)付近の 3 つの基準振動バンドを用いて、バンドの解析を行った。まず、 C_6H_6 単量体のバンドのみでシミュレートしたところ、 ν_{13} バンドと ν_{14} バンドで単量体の計算スペクトルに対してピーク位置の低波数側へのシフトがみられた。 ν_{12} バンドではピーク波数は一致するものの、低波数側のバンド形状に違いがみられた。 C_6H_6 の小さなクラスターおよび液体・固体は単量体の低波数側にバンドをもつことが知られており、これらの結果は C_6H_6 クラスターの存在を示している。次に、クラスターによる影響がないと考えられる ν_{12} バンドの高波数側のデータを用い、 C_6H_6 単量体の回転温度を 37K と決定した。 C_6H_6 単量体バンド(回転温度 37K)にガウシアン成分で表現したクラスターバンドを加えることで、すべてのバンドを再現することに成功した。得られたクラスターバンドのピーク波数とバンド幅は、 C_6H_6 の五量体までの小さなクラスターや結晶とは一致しないが、室温の液体 C_6H_6 の赤外吸収スペクトルと一致することがわかった。さらに、3 つのバンド間の相対強度も液体 C_6H_6 と一致することから、大きな C_6H_6 クラスターは液体状態を示すことが明らかになった。この結果は赤外レーザー分光で報告された結果と一致する[5]。

参考文献

- [1] S. Hirabayashi and Y. Hirahara, *Chem. Phys. Lett.*, **361**, 265 (2002).
- [2] S. Hirabayashi and Y. Hirahara, *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 28 (2002).
- [3] S. Hirabayashi, N. Yazawa and Y. Hirahara, *J. Phys. Chem.*, **107**, 4829 (2003).
- [4] G. Fischer, R. E. Miller, P. F. Vohralik, and R. O. Watts, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1471 (1985).
- [5] A. J. Stace, D. M. Bernard, J. J. Crooks, and K. L. Reid, *Mol. Phys.*, **60**, 671 (1987).