

# 4Pa060 マトリックス単離赤外吸収分光法によるサイト効果の研究

(東工大院理工) 辻 和秀、河合 明雄、渋谷 一彦

【序】固体中の分子は様々な環境場に存在するため、不均一幅によるスペクトル線幅の増大が顕著である。低温希ガスマトリックスに分子を単離する場合、環境場により吸収周波数が異なるいわゆるサイト効果の分裂がしばしば観測されてきた。特に 3原子分子をマトリックス単離した場合、サイト効果による分裂が顕著である。しかし、現象論としてのサイト効果に関する議論は多いものの、その物理的意味については未だに研究が続いている。本研究では、サイト効果とそれをもたらす分子環境について情報を得る目的で、SO<sub>2</sub> および NO<sub>2</sub> を対象分子として低温 Ar マトリックス単離赤外吸収スペクトルを、高い分解能 (0.06 cm<sup>-1</sup>) で測定した。

【実験】1/10000 程度に希釈した SO<sub>2</sub>/Ar および NO<sub>2</sub>/Ar 混合試料を 10 ~ 30K に冷却した CsI 基板に吹き付けマトリックス試料を作成した。分解能 0.06 cm<sup>-1</sup> で ν<sub>3</sub> 振動の赤外吸収スペクトルを測定した。吸収ピーク的位置や線幅が吹き付け時の条件にどう依存するか、また赤外吸収スペクトル測定時の基板温度にどう依存するか調べた。NO<sub>2</sub> に関しては、作成したマトリックス試料に高圧水銀灯を用いた光照射実験を行い、光分解の分離確率の分子環境に対する依存性を調べた。

【結果と考察】 SO<sub>2</sub>/Ar = 1/10000 の試料の赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。約 4 cm<sup>-1</sup> の間隔で分裂した 2 つのバンドが観測された。これらのバンドがいくつのピークから構成されているか調べるために、多重ピークフィッティングによりピーク分離を試みた。5 種類のピークで図 1 上図のように実験結果を再現可能であった。線幅は吹き付けの条件に強く依存するため、こ

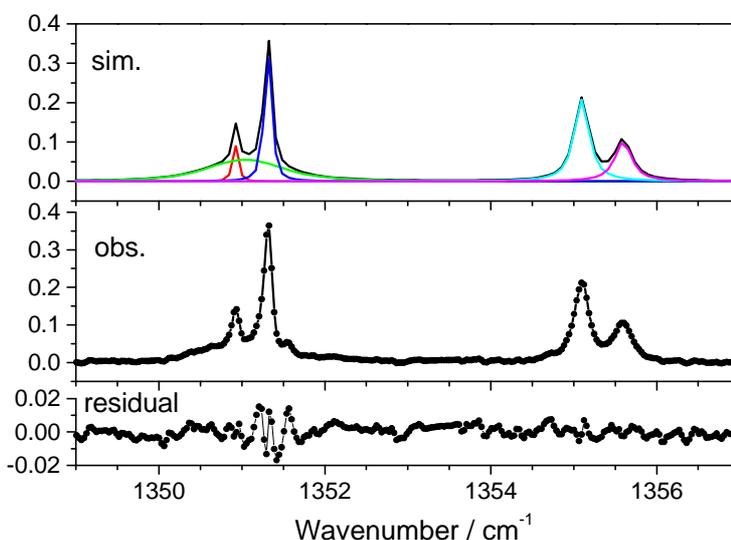


図 1、低温マトリックス単離された SO<sub>2</sub> の ν<sub>3</sub> 振動バンド

表 1、低温 Ar マトリックス単離された SO<sub>2</sub> ν<sub>3</sub> 振動バンドの温度依存性

ピーク番号	中心波数 cm <sup>-1</sup>	線幅特徴	温度変化		
			中心波数	線幅	強度
1	1350.92	0.1 cm <sup>-1</sup> 以下の Lorentzian 幅	一定	依存	一定
2	1351.04	0.6 cm <sup>-1</sup> 以上の Gaussian 幅	一定	依存	一定
3	1351.31	0.1 cm <sup>-1</sup> 以下の Lorentzian 幅			
4	1355.10	約 0.2 cm <sup>-1</sup> の Lorentzian 幅	依存	一定	依存
5	1355.60	約 0.2 cm <sup>-1</sup> の Lorentzian 幅	依存	一定	依存

ここでは一例を示す。また、ピーク的位置や線幅、相対強度の温度依存性を測定すると表 1 のような傾向が見出された。これらのことから、観測されたバンドは比較的小さな線幅のピークである (1 と 3) と (4 と 5) それと大きなガウス幅をもつピーク 2 の少なくとも 3 種類に分類でき、マトリックスサイトとして 3 種類あると予想される。このうちピーク 2 はその広いガウス幅から

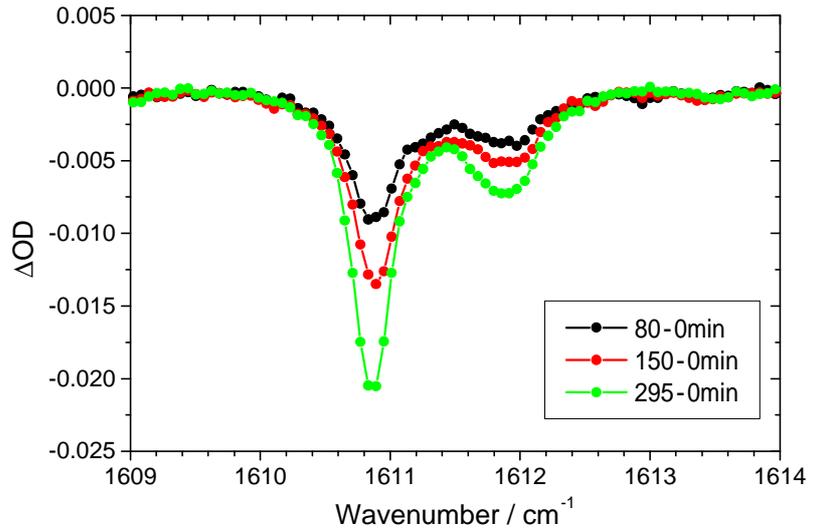


図 2. Ar マトリックス中の NO<sub>2</sub> の紫外光照射前後の差スペクトル

A 結晶中で 2 個以上の Ar 原子を置換したサイトのため不均一幅が広いと、また比較的線幅の狭い 2 種類のピークは 1 置換サイトと予想している。

低温マトリックス単離された分子の光分解過程はその分子の置かれている環境に強く依存し、光分解の分離確率はサイトにより異なると予想される。NO<sub>2</sub>/Ar = 1/10000 の試料を用い同様の実験を行ったところ、線幅が 0.5 cm<sup>-1</sup> 程度の 2 種類のバンド (中心波長が 1610.9, 1612.0 cm<sup>-1</sup>) と線幅が 1.5 cm<sup>-1</sup> 以上のバンド (中心波長 1611.5 cm<sup>-1</sup>) の 3 種類の v<sub>3</sub> バンドが観測された。高圧水銀灯照射前後の差スペクトルを図 2 に示す。水銀灯照射によるスペクトル線形の変化を解析したところ図 3 に示すように、線幅の太い 1611.5 cm<sup>-1</sup> ピークのみ強度の減少が大きいことが明らかとなった。線幅が太いことから、分子のサイトに自由度があると予想され、また光照射によりピークの減少が大きいことからそのサイトにある分子の光分解分離確率が高いと考えられる。これらのことは、このサイトが Ar 結晶中で 2 個以上の Ar 原子を置換したサイトと考えると矛盾無く説明できる。光分解分離確率の温度依存性やピーク波形の温度依存性などについても議論する予定である。

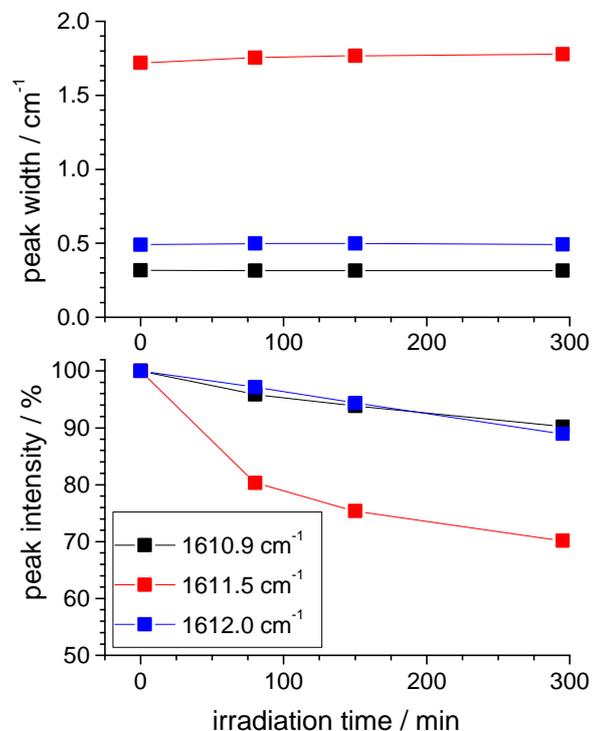


図 3. Ar マトリックス単離された NO<sub>2</sub> v<sub>3</sub> バンドの光照射によるピークの線幅と強度の変化