

1P043

光励起スペクトル相関法による赤外吸収線の同定

(近畿大院総合理工) 奥田晃史, 若林知成

【序】マトリックス分離分光法は種々の活性種や不安定分子の同定法のひとつとして利用されてきた。しかし、試料が多種多様な分子やラジカルの混合物である場合、スペクトルの同定は極めて困難である。最近では気相中で特定の質量をもつイオンのみを選別してマトリックス中に分離する手法が成功を収めているが、比較的生成量の多いイオン種にその適用は限られる。そこで本研究では、微量の活性種の赤外吸収線の同定を行なうための光励起スペクトル相関法の開発を行ってきた。

その原理は、既知の電子吸収帯に波長を合わせたパルスレーザー光を試料に照射し、前後における電子吸収スペクトルの変化と赤外吸収スペクトルの変化の相関をとるものである。一例として本研究では、グラファイトの蒸発により生成した炭素分子の同定を手がけてきた。同手法によりこれまでに、直鎖状炭素分子 C_6 について紫外吸収帯および赤外吸収線のよい相関を得ている[1]。本討論会では、光励起スペクトル相関法等を用いた長鎖炭素分子 C_n ($n = 15$) の赤外吸収線の同定について報告する。

【実験】開閉路型 He 冷凍機によって 3.5 K まで冷却した CaF_2 基板に Ne ガスを吹きつけて固化した。その中に炭素棒のレーザーアブレーションにより生成した炭素分子を閉じ込めてマトリックス試料とした。マトリックス試料中の炭素分子を重合させるために、ある温度まで一時的に昇温し、再冷却した後に赤外吸収スペクトルを測定した。紫外可視吸収スペクトルにより、作成したマトリックス試料中に種々の炭素分子が存在していることを確認した。次に、 C_{17} の可視吸収帯に波長を合わせた色素レーザー光を照射することによりその吸光度を変化させた。

【結果】Fig. 1 の赤外吸収スペクトルにみられるように、昇温前には C_n ($n=3 \sim 11$) に帰属される吸収線が確認できる。昇温後には C_n ($n=3 \sim 7$) の吸光度が減少し、 C_n ($n = 8$) は増加した。昇温によって吸収が著しく増加する吸収線として 1686 cm^{-1} 及び 1498 cm^{-1} があるが、これらはごく最近、酸素マトリックスを用いた選択的光誘起反応の解析によって直鎖 C_{15} 及び C_{17} への帰属が示唆されたものである[2]。さらに本研究において、別の 2 本の未同定吸収線(Fig. 1 中の矢印)が 2120 cm^{-1} 及び 2053 cm^{-1} に認められ、様々な初期濃度で作成した複数のマトリックス試料について赤外吸収線の強度相関を調べた結果、この 2053 cm^{-1} と 2120 cm^{-1} の吸収線は C_{15} 及び C_{17} の吸収線と良い相関があることが明らかになった。

一方、Fig. 2 の可視吸収スペクトルでは昇温によって C_{2n+1} ($n=7 \sim 10$) の長鎖炭素分子の吸収帯の強度が増加していることがわかる。図中の C_{2n+1} の帰属は質量選別・マトリックス分離分光法によるものである[3]。さらに、 C_{17} の電子吸収帯を波長選択したレーザー光(460 nm)を用

いて励起することによって、450 ~ 470 nm の可視吸収帯の強度を変化させることができた (Fig.2 中の点線)。赤外吸収スペクトルとの相関をとり、 C_{17} の未同定赤外吸収線の帰属について検討した結果を報告する。

【参考文献】

- [1] T. Wakabayashi, A.-L.Ong, and, W. Krätschmer, AIP, Conf. Proc. **590** (2001) 513 - 516.
- [2] D. Strelnikov, R. Reusch, and, W. Krätschmer, J. Phys. Chem. A, (in press).
- [3] M. Wyss, M. Grutter, and, J. P. Maier, Chem. Phys. Lett, **304** (1999) 35 - 38.

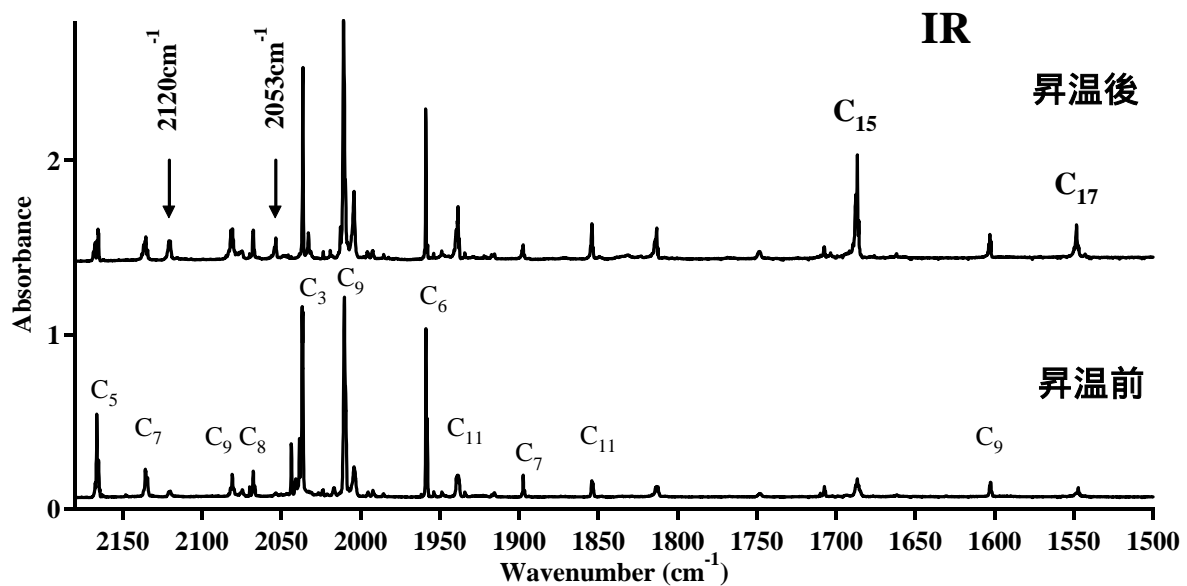


Fig. 1. Ne マトリックス中の炭素クラスターの赤外吸収スペクトル.

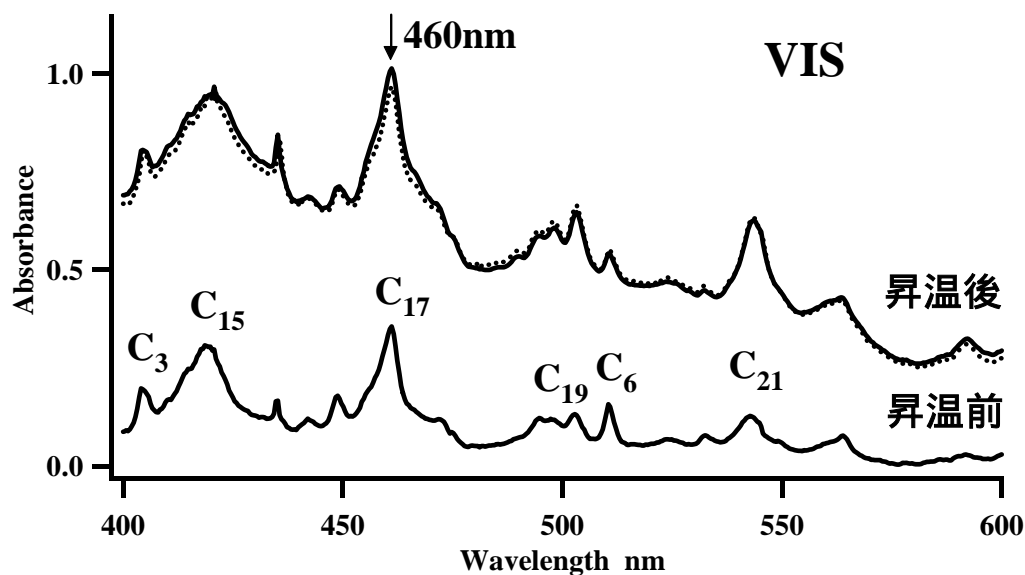


Fig. 2. Ne マトリックス中の炭素クラスターの可視吸収スペクトル.