

ネオン固体中における直鎖炭素クラスター $C_6$ の可視光照射効果

(近畿大院総合理工\*, 近畿大理工\*\*)

奥田晃史\*, 若林知成\*\*

【序】直鎖構造を持つ炭素クラスター $C_n$ の赤外吸収線は気相中の超高分解能分光[1]や希ガス固体中に不安定分子種を閉じ込めて分光するマトリックス分離分光法[2]により  $n=3-13$  についてそれぞれ1つ以上のモードが同定されている。最近、少量のXeガスを混ぜたAr固体中に炭素クラスターを閉じ込め、 $C_mXe$  錯体( $m=2,3,5,7,9$ )を生成し、希ガス原子の及ぼす炭素クラスターの振動数変化が報告された[3]。我々は以前に、マトリックス分離分光法と併用して直鎖炭素クラスター $C_6$ の紫外吸収帯に波長選択した光を照射する実験を行い、 $C_6$ の解離とその近傍に存在するNe原子の再配列が起こることを報告した[4]。しかし、Ne原子がどのように再配列しているかは明らかになっていない。我々はNe固体中において $C_6$ の可視吸収帯に波長選択した光の照射を行い、 $C_6$ 分子の赤外吸収線の強度に増減を観測した。光照射が $C_6$ 分子の周辺Ne原子配置に与える影響について分子軌道計算から導いた結果と比較した。

【実験】閉回路型He冷凍機を用いて3.5 Kまで冷却した $CaF_2$ 基板にNeガスを吹きつけてNe固体を作成した。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に直鎖炭素クラスター $C_6$ が存在していることを赤外吸収スペクトルにより確認した。次に、 $C_6$ 分子の可視吸収帯に波長を合わせたパルス色素レーザー光(511nm)を照射した後、赤外吸収スペクトルを観測した。

【計算方法】分子軌道計算はGaussian03を用いて行った。構造最適化と振動数計算にはMP2を使い、基底関数は6-31g\*を用いた。

【結果と考察】Ne固体中の直鎖炭素クラスター $C_6$ は2つの赤外活性な伸縮振動モードをもつ。そのスペクトルをFig.1に示す。試料生成直後を実線、光照射20時間後の赤外吸収スペクトルを点線で示した。 $C_6$ の赤外吸収線はそれぞれの振動モード $\nu_4$ 及び $\nu_5$ においてa~c及びa'~c'で示した3つの吸収線に分かれて存在している。 $\nu_4$ (Fig.1左図)を見ると、511nmの光照射後ではピークa~cのうち最も低振動数にある吸収線aが消失し、 $C_6$ の吸収線強度の大半を占めている吸収線bはわずかな減少に止まった。aが減少すると同時にcの強度が増加した。 $\nu_4$ と同様のパターンの変化が $\nu_5$ (Fig.1右図)でも見られた。

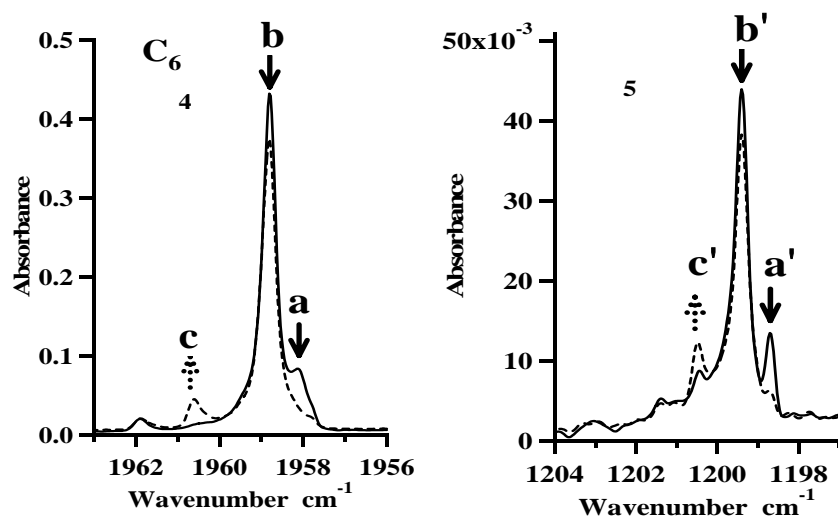


Fig. 1. 光照射による赤外吸収スペクトルの変化.

Figure. 2 の左に示したポテンシャル曲線は  $C_6$  の分子軸上に Ne 原子が末端の炭素原子から距離  $R$  に存在するときのポテンシャルエネルギーを分子軌道計算から求めたものである。 $C_6$  分子に Ne 原子を無限遠から近づけたとき、Ne 原子と  $C_6$  分子は距離 0.32nm の位置で 37.7meV の安定化エネルギーを得る。これは Ne ダイマーの安定化エネルギー15.6meV に比べて約 2 倍高い値である。Fig. 2 の右に示した等高線図は 2 次元空間において、Ne 原子を  $C_6$  の近傍に配置したときのポテンシャルエネルギー面を分子軌道計算から導いたものである。図中の黒印は炭素原子位置を示す。ポテンシャルの「溝」が帯状に  $C_6$  分子から約 0.3nm の距離を保ち存在する。その中で、 $C_6$  の分子軸上にポテンシャルの極小点があり、印で示した。また、他の極小点が印で示した場所にあり、に比べてそれぞれ 8.44 及び 13.9meV だけ高い。Ne 結晶は fcc 構造をとることが知られており、fcc 構造をなるべく崩さずに  $C_6$  分子周辺の安定点に Ne 原子ができるだけ多く存在することによりネオン固体中に補足された  $C_6$  分子は安定な配置をとると考えられる。 $C_6$  周りの極小点に Ne 原子を無理なく配置するには fcc の Ne 結晶から原子 3 ないし 4 個と  $C_6$  分子 1 個が置換するのがよいと考えられる。当日は周辺の Ne 原子配置がどのような移動をすると、光照射による  $C_6$  分子の高振動数シフトが可能になるかを考察した結果についても報告する。

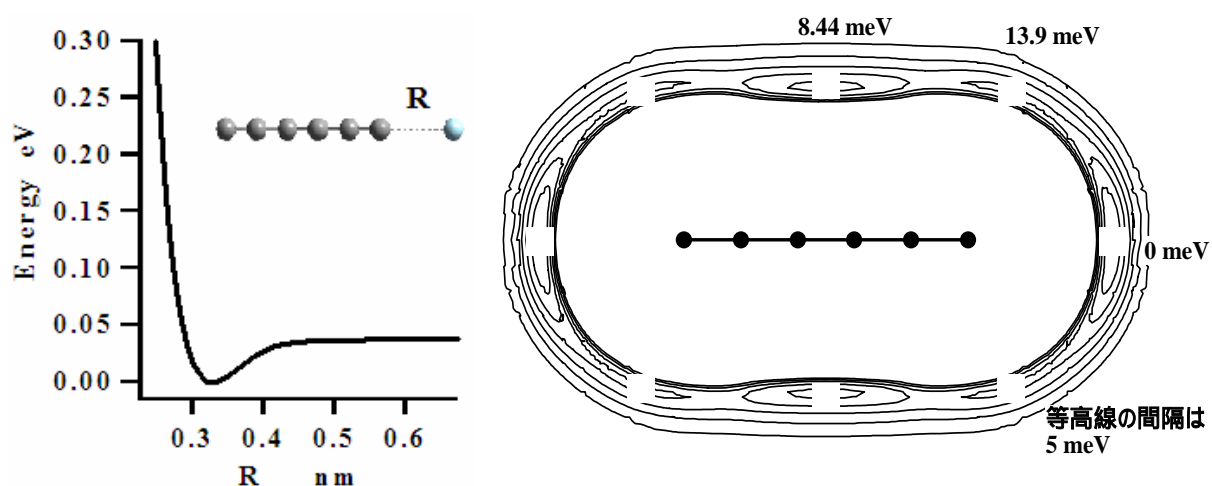


Fig. 2. 理論計算による  $C_6$ Ne のポテンシャルエネルギー面.

#### 【参考文献】

- [1] T. F. Giesen, A. Van Orden, H. J. Hwang, R. S. Fellers, R. A. Provencal, R. J. Saykally, *Science*, **265**, 756-759(1994).
- [2] A. Van Orden, and R. J. Saykally, *Chem. Rev.*, **98**, 2313-2357(1998).
- [3] H. Wang, J. Szczepanski, and M. Vala, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 4090-4095(2004).
- [4] T. Wakabayashi, A.-L. Ong, and, W. Krätschmer, *AIP, Conf. Proc.*, **590**, 513-516(2001).