

ベンゼンクラスターの jet-FTIR 吸収分光

Jet-FTIR absorption spectroscopy of benzene clusters

○ 平林慎一、平原靖大

名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻

○ Shinichi Hirabayashi and Yasuhiro Hirahara

Division of Earth and Environmental Sciences, Graduate School of Environmental Studies,

Nagoya University

We have obtained the infrared absorption spectrum of the jet-cooled C_6H_6 in the 800-5000 cm^{-1} region using step-scan Fourier transform infrared spectrometer combined with a pulsed supersonic jet system. The experimental spectrum was in good agreement with the convolution spectrum of the monomer band with the rotational temperature of ~ 37 K and the broad bands of liquid C_6H_6 , indicating the formation of supercooled liquid C_6H_6 clusters in the supersonic jet.

【序】ベンゼン(C_6H_6)の二量体の構造は、様々な波長領域での分光研究及び理論計算により詳細まで分かるようになってきたが、二量体以上のクラスターについては理論研究から構造が予測されているだけである。赤外領域では、小さなクラスターから少し大きなクラスターまでの分光測定は主に低分解能で行われている。その中には、クラスターのスペクトルが室温の液体ベンゼンの吸収スペクトルと一致するという報告もある[1][2]。クラスターの構成分子が増えると回転構造が複雑になるので、少し大きなクラスターの情報を得るためには、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することが非常に重要である。従来の研究では赤外レーザーを用いているため、一度に測定されるクラスターの振動バンドは限られていた。本研究では、複数のバンドを同時に測定するために、フーリエ変換型赤外分光器(FTIR)を用い、広いスペクトル領域(800-5000 cm^{-1})での直接吸収分光を行った[3]。

【実験】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。また、抵抗ヒーターによりノズルと試料溜めの間を高温(45 程度)に保ち、十分な蒸気圧を得ている。Ar 希釈の濃度 10%のベンゼン試料を、背圧 3 気圧で直径 0.8mm のパルスノズルから真空チャンバー中に噴出した。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、ステップスキャン機能を有する FTIR により、波数分解能 4 cm^{-1} で測定された。

【結果と考察】図 1 にみられるように、3 つの基準振動バンドと 4 つの結合バンドが観測された。このうち 1040 cm^{-1} (ν_{14} :C-H 面内変角振動)、1480 cm^{-1} (ν_{13} :C-C 伸縮振動)、3050 cm^{-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、ベンゼン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。ベンゼン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、これらの結果はベンゼン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、ベンゼン単量体の回転温度を 37K と決定した。ベンゼン単量体(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、すべてのバンドがよく再現できた。

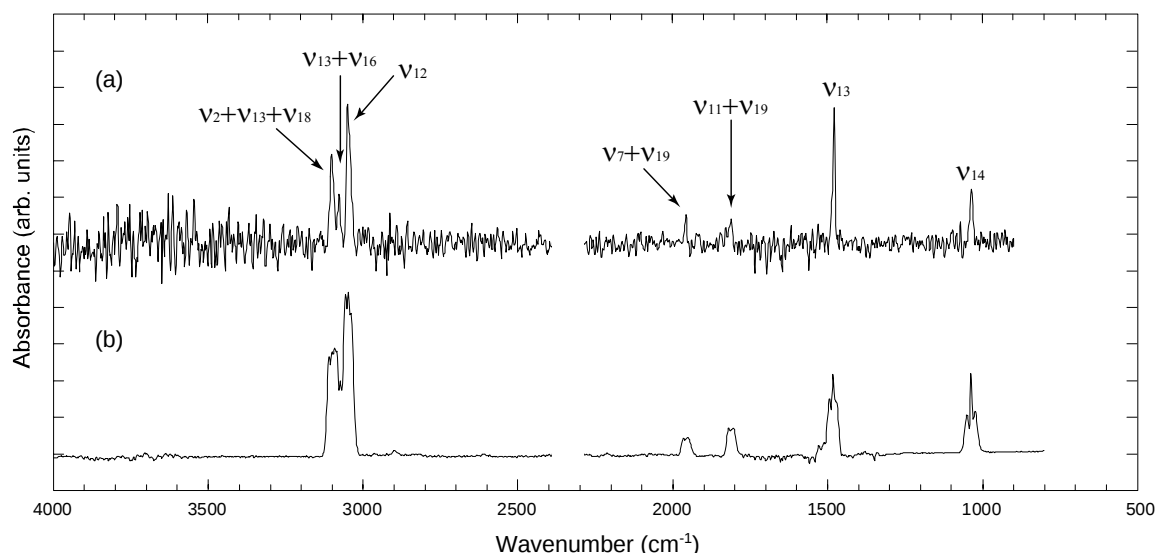


図 1 ベンゼンを試料として、(a)超音速ジェット中と(b)室温で得られた赤外吸収スペクトル

得られたクラスターバンドのピーク波数とバンド幅をベンゼンの様々な相の赤外スペクトルと比較したところ、室温の液体ベンゼンのスペクトルと一致することがわかった(表 1)。さらに、3 つのバンド間の相対強度も室温の液体ベンゼンとよく一致した。これらの結果は、今回の実験で生成したベンゼンクラスターが過冷却した液体状態であることを示している。

表 1 測定スペクトルと計算スペクトルの波数と相対強

Band	Experimental		Simulated			Experimental	
			Monomer	Cluster		(Bertie et al. 1993, [4])	
	ν (cm ⁻¹)	I_{rel}	ν (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	I_{rel}	ν (cm ⁻¹)	I_{rel}
ν_{14}	1035	0.35	1038	1035	0.55	1036	0.45
ν_{13}	1479	0.97	1484	1479	1.48	1479	1.40
ν_{12}	3050	1.00	3050	3041	1.00	3036	1.00

参考文献

- [1] M. F. Vernon, J. M. Lisy, H. S. Kwok, D. J. Krajnovich, A. Tramer, Y. R. Shen, and Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.*, 85, 3327-3333 (1981).
- [2] A. J. Stace, D. M. Bernard, J. J. Crooks, and K. L. Reid, *Mol. Phys.*, 60, 671-679 (1987).
- [3] S. Hirabayashi and Y. Hirahara, *Chem. Phys. Lett.*, 366, 28-33 (2002).
- [4] J. E. Bertie, R. N. Jones, and C. D. Keefe, *Appl. Spectrosc.*, 47, 891-911 (1993).