SO₂ クラスターのマトリックス単離分光 (産業技術総合研究所) 伊藤文之 A spectroscopic study of matrix-isolated SO₂ clusters (AIST) Fumiyuki Ito

Infrared spectra of SO_2 clusters have been observed in rare gas matrices (Ar, Kr, Xe). In Xe matrix, the spectrum shows simpler features compared to that in Ar matrix, due to the absence of a metastable trapping site. The spectrum in each matrix and its correspondence to gas phase data will be described.

【序】SO²クラスターについては、1969年から振動分光法を用いた研究がなされてきた¹⁾。特に N^{2²,3)}およびAr⁴⁾⁻⁶⁾マトリックス中で多くの測定が行われてきたが、サイト効果による複雑さに加 え、ホストによって大きく異なる二量体のシフトが異性体の構造の違いを反映しているのかどう か不明であるなど、帰属に関して議論が続いている。また、三量体以上のクラスターについては 観測が報告されていない。我々は昨年の分子分光研究会⁷⁾および今年の日本化学会年会⁸⁰において、 気相中でのSO²クラスターの観測と量子化学計算からv3バンド領域におけるSO²クラスターの帰 属を行ったことを発表した。本研究では、Ar~Xe中でのSO²クラスターの赤外スペクトルの測 定を行いスペクトルのホスト依存性を調べるとともに、マトリックス単離スペクトルと気相スペ クトルとの比較を行ったので、その結果について報告する。

【実験】SO2と希ガスの予混合試料をステンレス容器中で調製し、パルスバルブを介して冷却 CsI 基板上に吹き付け SO2 クラスターをマトリックス中に単離し吸収スペクトルを BOMEM DA3.36 FTIR で測定した。分解能は 0.2 cm⁻¹、積算は 200 回程度行った。試料の混合比、吹き付け時の 基板温度、アニーリング温度を変化させスペクトルの変化を観測した。

【結果と議論】図1にSO2モノマーのスペクトルを示す。Ar では明瞭に観測されていた不安定サイト(m: metastable site)がKr、Xe とホストを変えることでほぼ消失することがわかる。安定サイト(s:stable)の吸収はさらに2個に分裂しているが(分裂幅0.7cm⁻¹)m-sの分裂幅(Ar の場合3.8cm⁻¹)より小さい。2つのサイトm、sは各々希ガス固体のhcpおよびccpサイトに対応する。一方、サイトsにおける分裂はSO2の束縛回転運動によるものと従来説明されてきたが、 v_1 バンドでも観測されることから別種の説明が必要である。また、Ar マトリックス中で二量体とされていた吸収(U)はKr とXe 中では見られず、その帰属には再検討が必要と思われる。

クラスターの吸収の観測を Xe マトリックス中で行った結果を図2に示す。アニ-ル温度上昇によ り成長するクラスターの吸収バンドは、v3バンドではレッドシフト・v1バンドではブルーシフト を示し、気相スペクトルおよび量子化学計算による予測 ⁹⁰とよく対応する。一方、Ar マトリック ス中の SO² クラスターのスペクトルは基板温度・アニール温度により大きく変化するが、これら の実験条件を最適化することで気相スペクトルと対応づけをすることが可能である(図3)。今後は、 気相スペクトルとのより詳細な比較とスペクトルのホスト依存性の原因についての検討を進める 予定である。

s -13.6 -11.5 ~-8 ∼-6

³⁴ 2 m

マトリックス中の(SO2) の