

## 3B12

### 赤外吸収分光による巨大アンモニアクラスターの水素結合構造の研究

(兵庫県立大院・物質) 松本 剛昭、本間 健二

【序】 アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) の結晶構造は、6 配位水素結合の立方格子 (cubic lattice) であることが、X 線構造解析により明らかにされている[1]。一方、少数分子集合体であるクラスターのサイズを巨大化させた時の構造が、固体結晶に近づいていくのかどうかという問題は、凝集系を微視的に理解する観点から大変興味深い。最近、Slipchenko らはヘリウム液滴中の  $(\text{NH}_3)_{3,4}$  の赤外スペクトルを観測し、理論計算との比較から 2 配位水素結合による環状構造を形成していると結論した[2]。しかし、このサイズ領域の構造で凝集系との比較を行うのは多少無理がある。一方、Steinbach らは約 1000 量体の赤外スペクトルの測定をフラグメント分光法により成功させているが、水素結合構造の詳細を解明するには至っていない[3]。

そこで本研究では、1000 ~ 10000 量体の巨大  $\text{NH}_3$  クラスターの水素結合ネットワーク構造を解明することを目的とし、ジェット中に生成するクラスターの赤外スペクトルの測定、及び量子化学計算によるモデルクラスターの構造と基準振動の解析を行った。特に、縮重伸縮振動 ( $\nu_3$ ) の強度、及びバンド幅がクラスターサイズの増加に伴いどう変化していくかに着目して、結晶構造との類似性についての議論を進める。

【実験・計算】  $\text{NH}_3$  クラスターの生成は超音速ジェット法により行った。 $\text{NH}_3$  を He で 10% に希釈した試料ガスを、オリフィス径 2mm の電磁パルスバルブを通して真空チャンバーへ噴出した。試料ガスの背圧を 1 ~ 3 気圧の間で変化させることにより、ジェット中のクラスターサイズ分布を変えた。

赤外吸収スペクトルの測定は、キャビティリングダウン分光法により行った。2 枚の高反射率凹面鏡 ( $R \sim 99.96\%$ ) でキャビティを形成し、パルスバルブとの距離 15mm の箇所を設置した。キャビティ長は 600mm とした。差周波混合により発生させた赤外レーザー光をキャビティの一端から導入し、逆側から透過光を検出してリングダウン波形を得た。これを最小二乗フィットして得られる減衰時間 ( $\tau$ ) を、キャビティ 1 往復辺りの光減衰率  $I(= 1 - \exp(-2L/c\tau))$  ( $L$ : キャビティ長、 $c$ : 光速) に変換した。

結晶モデルクラスター ( $n=7, 19, 31$ ) の構造最適化、及び基準振動解析は、GAUSSIAN03 プログラムを用いて計算を行った。計算レベル、及び基底関数系は、B3LYP/6-31G+(d,p) とした。

【結果・考察】  $\text{NH}_3$  クラスターの赤外スペクトルを図 1 に示す。3 つのスペクトルは  $\text{NH}_3/\text{He}$  試料ガスの背圧を変えて測定したものであり、 $3380\text{cm}^{-1}$  のピーク高さが一致するように規格化した。観測された赤外スペクトルは、ブロードな強い吸収とシャープな弱い吸収から成る。シャープな吸収は  $\text{NH}_3$  単量体の振動回転遷移によるものである。一方、 $3215$ 、 $3260$ 、 $3380\text{cm}^{-1}$  に観測されたブロードの吸収は固体  $\text{NH}_3$  の赤外スペクトルと良い対応を示しており、各々、 $\text{NH}_3$

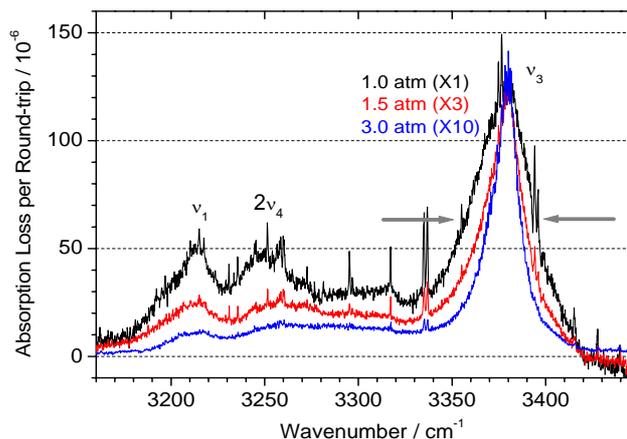


図1. キャビティリングダウン分光法により測定された  $\text{NH}_3$  クラスターの赤外スペクトル

クラスターのNH対称伸縮振動( $\nu_1$ )、NH変角振動の倍音( $2\nu_4$ )、NH縮重伸縮振動( $\nu_3$ )と帰属した。試料ガスの背圧増加に伴い、(1) $\nu_3$ に対する $\nu_1$ 、 $2\nu_4$ の相対強度の減少、(2) $\nu_3$ 振動のバンド幅の狭帯化、の2つの特徴的なスペクトル変化が観測された。

(1)1.0気圧で測定されたスペクトルにおける $\nu_3$ に対する $\nu_1$ の相対ピーク高さは40%である。この値は、Steinbachらの光フラグメント分光で測定された $\langle n \rangle = 989$ の赤外スペクトル[3]、JetzkiらのFT-IRで測定されたナノ粒子(粒径2nm、1000量体に相当)の赤外スペクトル[4]でのものとほぼ一致する。一方、3.0気圧で測定された相対ピーク高さは10%であり、粒径4nmのナノ粒子(10000量体に相当)のものと一致する。従って、図1でのスペクトル変化は1000~10000量体でのクラスターサイズ増加を示していると思われる。

(2) $\nu_3$ 振動に着目すると、背圧増加に伴いバンド幅(FWHM)が38 24 17 $\text{cm}^{-1}$ と狭くなっていくのがわかる。これは、クラスターサイズの増加に伴い、クラスター表面にある乱雑配向分子の効果が弱まっている、即ちクラスターの結晶構造化を示唆する結果である。

上記(2)に示した $\nu_3$ 振動の狭帯化を理論的に解釈するために、 $\text{NH}_3$ 結晶と同じ水素結合構造を持つ“結晶モデルクラスター”を仮定して、 $(\text{NH}_3)_n$  ( $n=7, 19, 31$ )の最安定構造、及び $\nu_3$ 振動を計算した。図2に7量体の構造を示す。このモデルクラスターは、水素結合が6配位(N0)と2配位(N1~N6)の2種類の $\text{NH}_3$ から構成されている。以下、6配位 $\text{NH}_3$ を“interior”、2配位 $\text{NH}_3$ を“surface”と呼ぶ。19量体はN1~N3のsurfaceがinteriorに、31量体はN1~N6が全てinteriorになるように、クラスターの構築を行った。

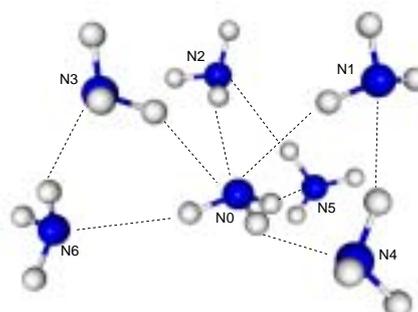


図2. 7量体結晶モデルクラスターの構造

次に、各モデルクラスターの基準振動解析を行った。得られた $\nu_3$ 振動の赤外スペクトルを図3に示す。モデルクラスターの $\nu_3$ 振動は、水素結合様式の違いにより、(1)interior、(2)水素結合 surface、(3)自由 surfaceの3種類に分類される。サイズ増加に伴う振動数シフトに着目すると、同じ $\nu_3$ でもinteriorとsurfaceでは振る舞いが大きく異なることがわかる。即ち、surfaceはサイズが増加するに従って低波数側へシフトするのに対して、interiorは高波数側へシフトする。この結果は、モデルクラスターのサイズ増加に伴い、interiorとsurfaceの振動数が一定値に収斂するように $\nu_3$ の振動数分布が狭くなることを示しており、実験結果を良く再現している。今回の振動数計算は結晶構造を前提としていることから、図1に示した $\nu_3$ の狭帯化は、サイズの巨大化に伴い結晶構造へと変化していく様子を示していると結論した。

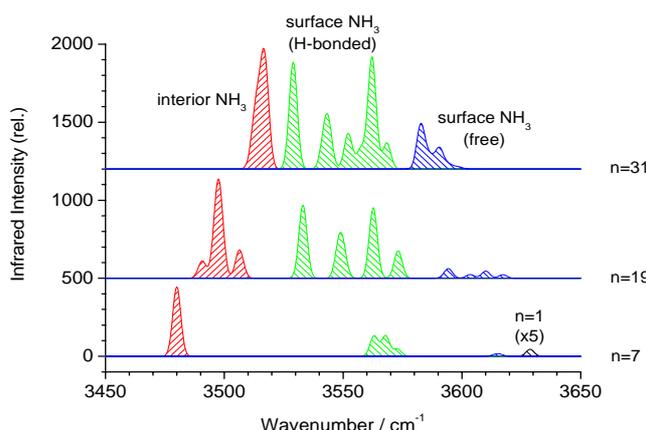


図3. 結晶モデルクラスターの $\nu_3$ 振動領域の赤外スペクトル

【参考文献】 [1] Olovsson and Templeton, *Acta Cryst.* 12, 832 (1959). [2] Slipchenko *et al.* *J. Phys. Chem. A* 2007 ASAP Article. [3] Steinbach *et al.* *J. Chem. Phys.* 125, 133403 (2006). [4] Jetzki *et al.* *J. Chem. Phys.* 120, 11775 (2004).