

4P012

赤外分光によるアセチレン巨大クラスターの水素結合構造の解明

(兵庫県立大学*、静岡大学**) ○吉浦竜斗*、松本剛昭**、本間健二*

Hydrogen-bonded structures of C_2H_2 large clusters by infrared cavity ringdown spectroscopy

(Univ. of Hyogo*, Shizuoka Univ.**)

○Ryuuto Yoshiura*, Yoshiteru Matsumoto**, Kenji Honma*

【序】アセチレン (C_2H_2) は立方晶と斜方晶の二つの固体結晶構造を持ち、133 K を境界として立方晶から斜方晶へ温度低下に伴い相転移することが知られている。二つの結晶相は異なる水素結合構造を示し、その結果として 3232 cm^{-1} (立方晶) と 3227 cm^{-1} (斜方晶) に異なる CH 伸縮振動を示す。本研究では、固体結晶のような凝集系を微視的に切り出したモデルとして C_2H_2 巨大クラスターを対象とし、構造と物性における凝集系との類似性と相違性を議論する。ジェット冷却された C_2H_2 巨大クラスターの CH 伸縮振動を観測し、クラスターサイズ分布の変化に伴う振動数シフトから、凝集系類似の構造を持つクラスターサイズを考察した。また、 C_2H_2 巨大クラスターが凝集系に対応する二つの構造異性体を有するのか、ジェット温度条件を変えた時に凝集系の相転移に対応する振る舞いを示すのかについても議論する。

【実験】 C_2H_2 巨大クラスターの生成は、超音速ジェット法により行った。即ち、 C_2H_2 を Ar で 0.5~10% に希釈した混合ガス (C_2H_2/Ar) をパルスバルブから真空中へ噴出して、ジェット冷却された巨大クラスターを生成した。 C_2H_2 巨大クラスターの CH 伸縮振動は、赤外キャビティリングダウン分光法により観測した。ブロードな振動バンドの重なり合った成分を分解して解析する方法として、種々の希釈温度で測定された赤外スペクトルに対して二次元相関分光法を適用した。二次元相関スペクトルの解析プログラムは文末に掲載した¹。

【結果と考察】図1に、 C_2H_2 巨大クラスターの CH 伸縮振動を測定した赤外スペクトルを示す。ここでは C_2H_2/Ar の希釈濃度 10% から 0.5% へと変化させてスペクトルの形状変化を観測している。3230 cm^{-1} 付近のバンドに着目すると、 C_2H_2 の希釈濃度の減少に伴う急激な吸収強度の低下が観測されるのが分かる。この結果は、このバンドがサイズの大きいクラスターに由来することを示す。先行研究によれば、 C_2H_2 固体結晶の振動バンドが 3230 cm^{-1} 付近に観測されると報告されている。また、Bartell ら² による C_2H_2 クラスターの電子線回折の結果を適用すると、希釈濃度 10% の条件で生成されたクラスターの粒

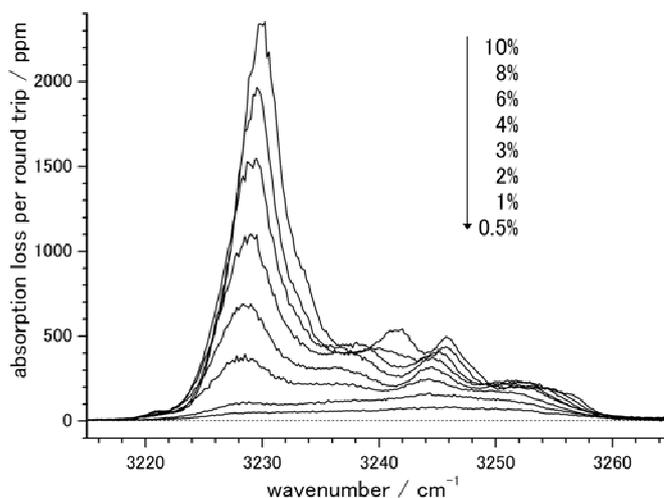


図1. 濃度変化させたときの C_2H_2 クラスターの赤外スペクトル

径は約 10 nm である。以上より、 3230 cm^{-1} のバンドは 1000 量体を超える巨大クラスターの CH 伸縮振動と帰属した。一方、 3240 cm^{-1} 付近より高波数側に観測されるバンドは、希釈濃度に対する強度変化が小さいことから、比較的サイズの小さいクラスターに由来する CH 伸縮振動と帰属される。特に、高分解能赤外分光の先行研究^{3,4}により、 3260 cm^{-1} より高波数のバンドは二～四量体と帰属される。

3230 cm^{-1} の高強度バンドに再び着目すると、バンドの形状変化に伴いピーク振動数のシフトが観測されているのがわかる。この結果は、 3230 cm^{-1} のブロードなバンドが単一成分によるものではなく、二つのバンドの重ね合わせによって構成されていることを示唆する。そこで、このバンドをより詳細に解析するために、一連のスペクトルに対して二次元相関分光法を適用した。図 2 は同時相関スペクトルを示す。同時相関スペクトルの強度は、異なる波数 ν_1 と ν_2 における強度が濃度変化に応じて同時に変化する時の変化の方向を示す。図 2 を見ると、対角線上に 3230 cm^{-1} の自己相関ピークが観測されているのが分かる。これは C_2H_2 の濃度減少に伴いバンド強度が減少する様子を示しているが、これだけではバンドが二成分の組み合わせであるかは判断できない。

次に、図 3 に異時相関スペクトルを示す。異時相関スペクトルの強度は異なる波数 ν_1 と ν_2 において別々に観測される、変化率の異なる連続のスペクトル強度変化を表す。異時相関の非対角成分として現れる交差相関ピークは異なる波数 ν_1 と ν_2 における二つのスペクトルが互いに位相をずらして変化する場合にのみ現れる。図 3 を見ると、交差相関ピークが 3228 cm^{-1} と 3232 cm^{-1} の間に現れている。これは 3228 cm^{-1} と 3232 cm^{-1} のバンドの変化率が異なっていることを示す。したがって、 3230 cm^{-1} のバンドが由来の異なる二つのバンドによって形成されていると結論した。更に、これら二つのバンドの振動数が固体結晶の 2 つの構造（立方晶と斜方晶）のものと類似しているため、観測された C_2H_2 巨大クラスターはバルク結晶に類似し二つの水素結合構造をもつと結論した。

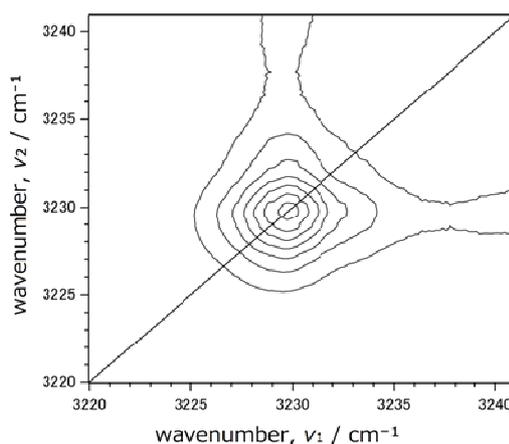


図 2. $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ の同時相関スペクトル

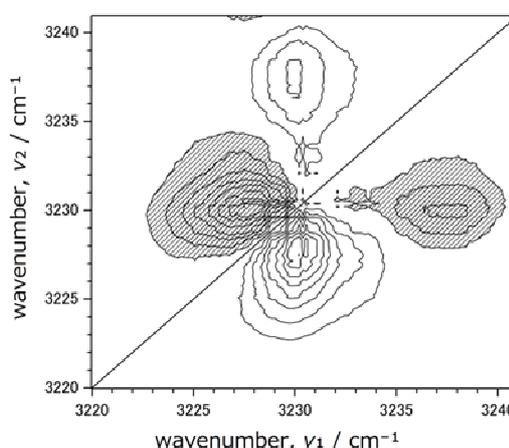


図 3. $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$ の異時相関スペクトル
斜線部は負の領域を示す

¹ 2Dshige (c) Shigeaki Morita, Kwansai-Gakuin University, 2004-2005

² Bartell, L. S.; Harsanyi, L.; Dibble, T. S. and Lennon, P. J. *J. Phys. Chem.* 94, 6009, (1990).

³ Prichard, D. G.; Nandi, R. N. and Muentzer, J. S. *J. Chem. Phys.* 89, 115, (1988).

⁴ David J. Nesbitt *Chem. Rev.* 88, 843 (1988).