1A17

二次元相関赤外分光による
アセチレン巨大クラスターの構造異性体と温度依存性の研究

（静岡大学*，兵庫県立大学**）〇松本剛昭*，吉浦竜斗**，本間健二**

Study on structural isomers and their temperature-dependence of acetylene large clusters by two-dimensional correlation infrared spectroscopy

(Shizuoka Univ.*, Univ. of Hyogo**) ○Y. Matsumoto*, R. Yoshiura**, and K. Honma**

アセチレン（C_2H_2）は、水素結合供与体である CH 基と受容体であるπ電子をもつ。従って、C_2H_2 が凝集して結晶を作るときには C-H...π水素結合が大きな役割を果たす。C_2H_2 結晶には、水素結合の配向差に由来する斜方晶と立方晶が存在し、これらは 133K を境にして相転移することが知られている。一方、我々の興味は、1000 量体ほどの C_2H_2 巨大クラスターに凝集系結晶の性質（二種類の構造や相転移）を見出すか否かである。一般的にこのサイズのクラスターでは、結晶構造のクラスター内部（コア）を乱雑配向した表面分子が取り囲んでいる。そのため、コアに微視的結晶を含んだとしても、凝集系とは異なる性質をもつ可能性がある。

本研究では、C_2H_2 巨大クラスターの構造解明を目的として、CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定した。巨大クラスター特有のブロードなバンドを解析的に分離するために二次元相関分光を採用し、巨大クラスターに二種類の構造異性体が存在することを見出した。

C_2H_2 クラスターは超音速ジェット冷却により生成された。C_2H_2 と He の混合ガスを 1~10% の試料濃度で調製し、背圧 6 atm でパルスノズルを通して真空チャンバーに噴出した。C_2H_2 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により測定された。差周波混合による赤外レーザー（~3.1 μm）を真空チャンバーに設置した光学キャビティに導入し、キャビティ内部での多重反射により赤外吸収スペクトルを得た。

二次元相関スペクトルの計算方法の概要は次の通りである[1]。まず、試料濃度 c の関数としてスペクトル強度を $y(\nu, c)$で表し、これを用いて次の動的スペクトルを定義する。

$$\tilde{y}(\nu, c) = y(\nu, c) - \bar{y}(\nu)$$

ここで、$\bar{y}(\nu)$は各濃度で測定した一連のスペクトルを平均化したものである。次に、動的スペクトルを用いて二次元相関スペクトルを表すと次の式のようになる。

$$X(\nu_1, \nu_2) = \langle \tilde{y}(\nu_1, c) \cdot \tilde{y}(\nu_2, c) \rangle = \Phi(\nu_1, \nu_2) + \mathrm{i}\Psi(\nu_1, \nu_2) \sim \int_0^\infty \tilde{Y}_1(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^{\,*}(\omega) \mathrm{d}\omega$$

$\langle \cdots \rangle$の記号は最右辺の積分（相互相関関数）を表し、$\tilde{Y}(\omega)$は動的スペクトル$\tilde{y}(\nu, c)$のフーリエ変換である。$X(\nu_1,\nu_2)$は、二つの異なる振動数での強度相関（強度変化の類似性・相違性）を示す。なお、ΦとΨは $X(\nu_1,\nu_2)$の実部と虚部であり、それぞれ同時、異時相関強度という。

アセチレンクラスターの二次元相関スペクトルを得るためのデータ解析処理は、Morita により開発された 2Dshige プログラムを用いて行った[2]。

図 1 に C_2H_2 クラスターの赤外スペクトルを示す。これらは混合ガスの試料濃度を 1 から 10%まで増加しながら測定された。スペクトルの濃度依存性を見ると、強度の振る舞いが 3240

cm^{-1} を境にして大きく異なることがわかる。すなわち、高波数側に比べて低波数側の強度増加率が顕著である。これは、低波数側ほどサイズの大きいクラスターに由来したバンドであることを示唆する。本稿では、低波数側の~3230 cm^{-1} のバンドに焦点をあてて議論する。

~3230 cm^{-1} のバンドは、二つの特徴的なスペクトル変化を示す。一つは、バンド強度の増大に伴い幅も大きく広がることである。濃度 1%のときの半値全幅が 4 cm^{-1} であるのに対して、10%のときは 8 cm^{-1} とほぼ倍となる。もう一つはピーク振動数の高波数シフトである。バンド強度が増大するにつれて、3228 から 3232 cm^{-1} へとシフトしているのがわかる。これら二つの特徴的な振る舞いは、~3230 cm^{-1} のブロードなバンドは単一成分の CH 伸縮振動ではなく、二つ以上重ね合わさったバンドの強度比が試料濃度に応じて変化していることを示唆する。これを解析的に証明するために、二次元相関スペクトルの計算を行った。

図 2 に C_2H_2 クラスターの異時相関スペクトルを示す。これは次のように読み取る。異時相関強度は、ある二つの振動数の間で強度変化に遅延が生じるときに高くなる。そして、一方の振動数ν_1 での強度変化に対して、他方のν_2 での変化が遅れる場合、異時相関強度の符号は正となる。図中の(ν_1, ν_2) = (3228 cm^{-1}, 3232 cm^{-1})を見ると、符号が正で高強度の異時相関が観測されている。これは、図 1 の赤外スペクトルにおいて、3228 と 3232 cm^{-1} のバンド強度の増加に遅延が生じていることを示している。すなわち、試料濃度が低いときに 3228 cm^{-1} のバンド強度増大が顕著であるのに対して、濃度が高くなるとこれが頭打ちとなる代わりに 3232 cm^{-1} の強度増大が顕著となる。以上より、3228 と 3232 cm^{-1} のバンドは由来の異なる CH 伸縮振動であり、~3230 cm^{-1} のブロードなバンドがこれら二つの重ね合わせであると結論した。

3228 と 3232 cm^{-1} のバンドは、アセチレンの結晶構造と対応づけることができる。結晶の赤外分光によれば、斜方晶（orthorhombic）が 3227 cm^{-1} であるのに対して立方晶（cubic）が 3234 cm^{-1} に CH 伸縮振動が観測される[3,4]。従って、3228 と 3232 cm^{-1} はそれぞれ斜方晶と立方晶の水素結合に類似した構造をもつアセチレンクラスターの CH 伸縮振動であると結論した。これらクラスターのサイズと温度依存性については、講演で詳しく議論したい。

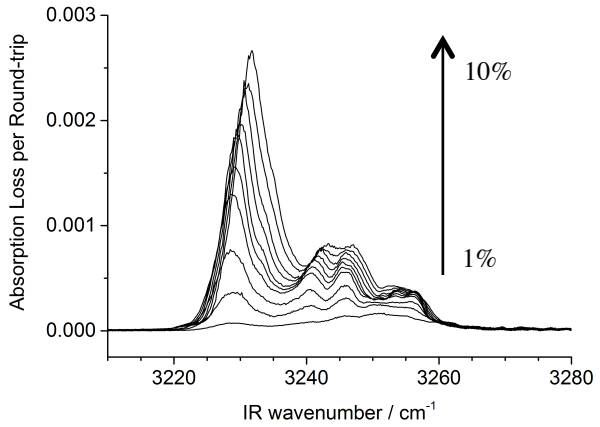

図 1. C_2H_2 クラスターの赤外スペクトル

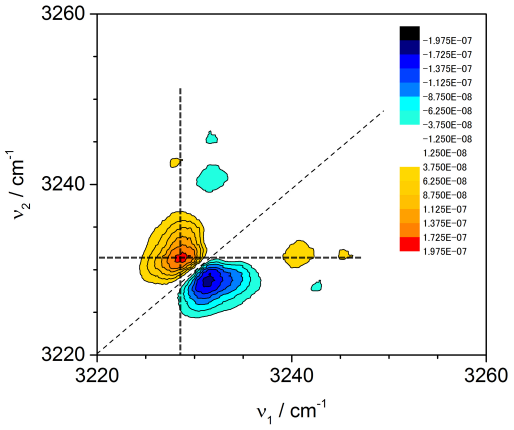

図 2. C_2H_2 クラスターの異時相関スペクトル

参考文献：[1] Noda & Ozaki, “Two-dimensional correlation spectroscopy – Applications in vibrational and optical spectroscopy”, Wiley, Ltd, England, 2004. [2] 2Dshige (c) Shigeaki Morita, Kwansei-Gakuin University, 2004-2005. [3] Hudson et al. Icarus, 228, 276 (2014). [4] Dunder et al. JCP, 93, 3693 (1990).