

## テラヘルツ分光法を用いた

D-ペニシラミナト Cu<sub>14</sub>核クラスター構造変化の解析(理研<sup>1</sup>, 大阪大院・理<sup>2</sup>, CREST/JST<sup>3</sup>) ○鈴木 晴<sup>1</sup>, 大谷 知行<sup>1</sup>, 吉成 信人<sup>2</sup>, 今野 巧<sup>2,3</sup>Structural Changes of D-Penicillaminato Cu<sub>14</sub> Clusters Investigated by Terahertz Spectroscopy  
(RIKEN<sup>1</sup>, Osaka Univ.<sup>2</sup>, CREST/JST<sup>3</sup>)○Hal Suzuki<sup>1</sup>, Chiko Otani<sup>1</sup>, Nobuto Yoshinari<sup>2</sup>, Takumi Konno<sup>2,3</sup>

[序] 錯体クラスター構造やその集積構造の解析には、通常 X 線回折法(XRD)が用いられる。XRD は、原子の周期配列を直接観測するため、長周期構造が形成されている場合には大変有用である。一方、周期構造をもたないアモルファス状態では XRD は使いづらく、赤外分光法(IR)や核磁気共鳴法(NMR)が代わりに用いられることが多い。しかし、IR や NMR から得られる構造情報は、官能基や分子配座といった局所構造に限られるため、クラスター全体の構造などの中間のサイズの情報をもたらす新しい手法の開発が求められてきた。本研究では、その候補の一つとしてテラヘルツ(THz)分光法に注目した。

THz 分光法は周波数領域 0.1 – 10 THz (3 – 300 cm<sup>-1</sup>)の分光法であり、遠赤外分光法としても知られている。近年、THz 波の発生及び検出の技術が劇的に進歩したことを受けて、物性研究の基本ツールのみならず、イメージングやセンシングのツールとしても注目を集めている。周波数の高い IR 測定(500 – 4000 cm<sup>-1</sup>)では分子内の振動モードが観測されるのに対して、周波数の低い THz 分光測定では分子間の振動モードが観測される。単純な分子結晶では、分子間振動モードは連成振動となり、光学フォノンモードとして観測される。このフォノンモードは結晶構造に固有であるため、THz スペクトルから結晶構造の変化を検出することができる。

本研究では、合成時の溶液の pH によって 3 種の異なるクラスター集積構造 (①1 次元ヘリックス, ②2 次元シート, ③八量体立方) が実現する D-ペニシラミナト(D-pen)Cu<sub>14</sub>核クラスター(Fig. 1)について THz 分光測定を行い、クラスター構造および集積構造が THz スペクトルにどのように反映されるかを調べた。また、いずれの集積構造も多くの空隙があり、多数の水分子が取り込まれていることから、その水分子の脱離に伴う構造変化を THz 分光測定で調べた。

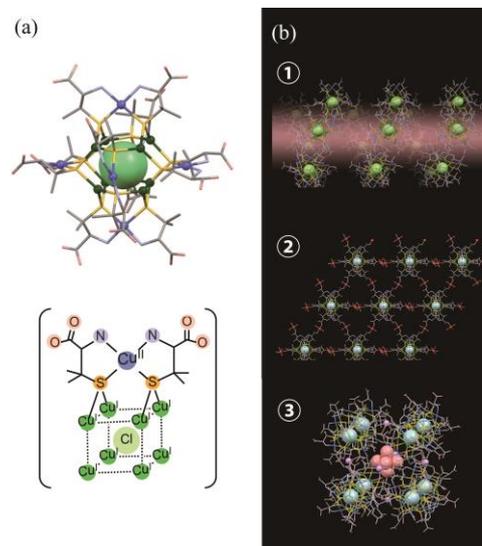


Fig.1 (a) D-pen Cu<sub>14</sub>核クラスターの構造,  
(b) 3種のクラスター積層構造

[実験] 3種類の試料は、大阪大学で合成されたものを用いた[1]。真空乾燥および加熱乾燥(100 °C)させた各試料について粉末 XRD 測定および THz 吸収分光測定を行った。XRD 測定は、SPRING-8 の BL02B2 ビームライン( $\lambda = 1.3 \text{ \AA}$ ;  $2\theta = 0-78^\circ$ )で行った。THz 分光測定は、フーリエ変換

遠赤外分光法(JASCO, FARIS, 1 – 10 THz)を用いて行った. また, 加熱乾燥で脱離する水分量を熱重量(TG)測定(Shimadzu DTG-60;  $dT/dt = 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )で調べた.

[結果および考察] Fig. 2にXRD測定で得られた回折パターンをシミュレーションの結果と並べて示す. 試料①の回折パターンは, 真空乾燥された試料, 加熱乾燥された試料のいずれにおいてもブロードなピークを示しており, 乾燥によって長周期構造(ヘリックス構造)が崩壊したことがわかる. 一方, 試料②および③では, 真空乾燥試料についてはシミュレーションと同様の回折パターンが得られ, 長周期構造(シート構造および立方構造)が維持されていることが示された. 加熱乾燥試料では, いずれもピークが著しくブロードになり, 長周期構造の崩壊が確認された.

THz分光測定の結果(Fig. 3)は, XRD測定の結果と対照的であった. 真空乾燥試料については, ①, ②および③のいずれにおいても複数の吸収ピークが観測され, 3つのスペクトルはお互いに類似していた. 加熱試料では, スペクトルのピークはいずれもブロードになった. このことより, THzスペクトルに反映される構造は, クラスターの積層構造(長周期構造)ではなく, クラスター内部の構造であることが示唆された.

TG測定では, 試料②および③では, 加熱乾燥で脱離する水分子量が, 元素分析から求められた量と同程度である一方, 試料①については, 加熱によって脱離する水分量の方が著しく小さいことが示された.

XRD測定およびTHz分光測定, TG測定の3つの結果を合わせることで以下の結論を得た. 試料①では, 真空乾燥により一部の水分子が脱離して, 長周期のクラスター積層構造が壊れた. 一方, クラスター内部の構造は残りの水分子によって保持された. 試料②および③では, 真空乾燥では水分子は脱離せず, クラスター積層構造は保持された. 加熱乾燥では, 一気に大部分の水分子が脱離したため, 集積構造とクラスター構造が同時に崩壊した.

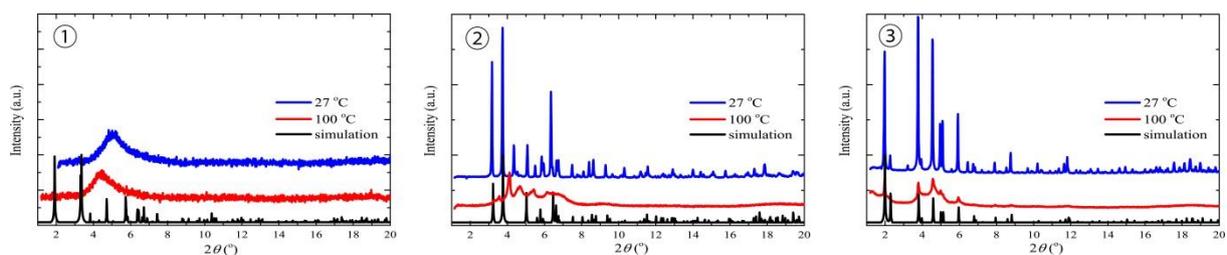


Fig. 2 3種のD-pen Cu<sub>14</sub>核クラスターのXRDパターン

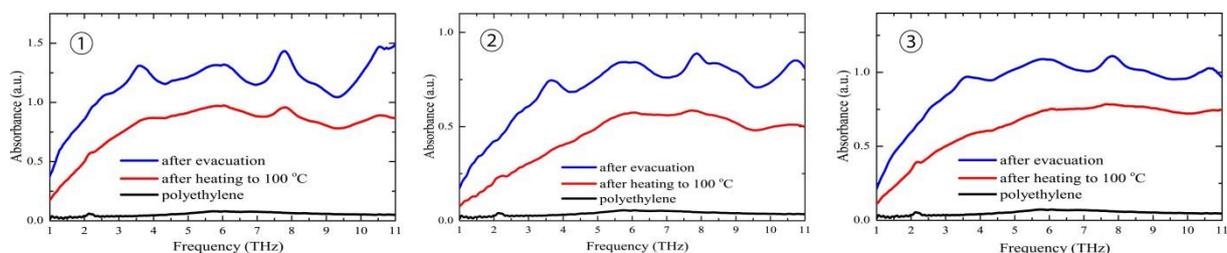


Fig. 3 3種のD-pen Cu<sub>14</sub>核クラスターのTHzスペクトル