

## 2P133

### 希ガスマトリックス中における水クラスターの赤外スペクトルと構造

(産総研) ○平林慎一、山田耕一

【序】 赤外領域における水クラスターの研究は古くから気相と低温マトリックス中の両方で行われてきたが、最近まで三量体より大きいクラスターのスペクトルの帰属は確定していなかった。Huisken ら<sup>1)</sup>と Paul ら<sup>2)</sup>の気相での実験によって二量体から六量体による特徴的な OH 伸縮振動バンドが帰属されて以来、液体ヘリウム液滴や固体水素中でも類似したクラスターバンドが報告されている。本研究では、Ar マトリックス中での水クラスターの赤外スペクトルを再調査するとともに、Kr および Xe マトリックス中においてもスペクトルを測定し、気相データとの比較から帰属を行った<sup>3)</sup>。また、気相およびマトリックスのデータを用いて、マトリックス媒体による振動数シフトについて調査した。弱く観測されたバンドについてもスペクトル解析を行い、最近の量子化学計算の結果を基に帰属を試みた。

【実験】 H<sub>2</sub>O と希ガス (Rg=Ar, Kr, Xe) の混合試料 (Rg/H<sub>2</sub>O=1000/2 および 1000/5) を金メッキした銅基板上に約 2mmol/h の速さで吹き付け、マトリックスを生成した。基板は連続フロー式液体ヘリウムクライオスタットによって約 25K に冷却されている。赤外吸収スペクトルの測定は、フーリエ変換赤外分光器を用いて、600-4000cm<sup>-1</sup> の波数領域を 0.5cm<sup>-1</sup> の分解能で行った。

【結果と考察】 図 1(a)に Ar マトリックス中に単離された水クラスターの bonded OH 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを示す。このスペクトルでは大きなクラスターによると思われるブロードな吸収を取り除いた。Kr および Xe マトリックス中においても、非常によく似たクラスターバンド群が観測された。気相データに基づいて、観測された強いバンドを水二量体から六量体に帰属した。低温マトリックス中で得られた水クラスターの吸収位置は気相に対してレッドシフトを示し、Ar、Kr、Xe の順にシフト量が大きくなっていることがわかった。そこで、本研究を含む様々な環境(気相、He 液滴、固体 Ne、Ar、Kr、Xe)で得られたデータを用いて、図 2 のように水クラスターのバンド位置をマトリックス媒体の臨界温度の平方根に対してプロットしたところ、よい線形の相関がみられた。例外として、Xe マトリックス中の水二量体と三量体のバンドだけがこの相関から外れ、異常に大きなレッドシフトを示した。これらのバンドの高波数側に弱いバンド(図 2 の ●)がみられることとバンド幅が広いことから、水二量体と三量体は Xe マトリックス中の複数の捕捉サイトに存在しているようである。

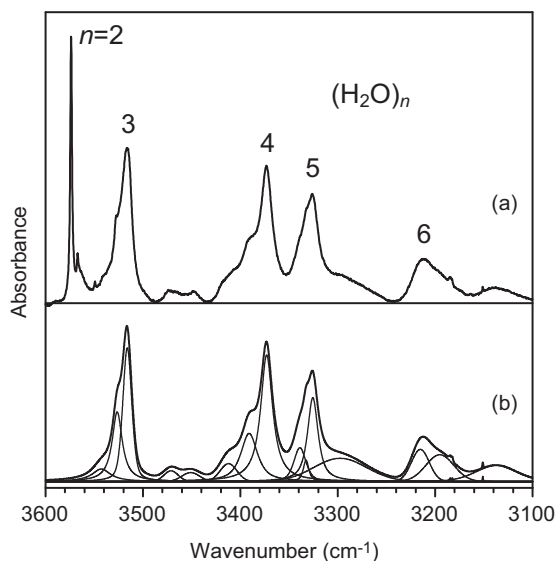


図 1 Ar マトリックス中の水クラスターによる赤外吸収スペクトル

観測されたレッドシフトの量から、Xeマトリックス中での水二量体と三量体の捕捉サイトはArやKrマトリックス中とは違っていると考えられる。

水二量体から六量体による強いバンドに加えて、弱いバンドがみられたのでカーブフィッティングを試みたところ、図1(b)のように多くのバンドの存在が明らかになった。フィッティングによって得られたバンドの振動数および強度と以前に報告された *ab initio* 計算(MP2/aug-cc-pVDZ)<sup>4,6)</sup>の値との比較を図3に示す。こ

こで、振動数の計算値はArマトリックス中で観測された環状三量体から五量体の振動数と最も合うように、スケール因子を掛けて表示した。弱いバンドのほとんどが水六量体の2つの異性体(Cage, Book)によって説明できることがわかった。五量体バンドの高波数側にみられる比較的強いバンドについては、五量体のもう1つのモードによるのか、Cage六量体によるのか、現在検討中である。また、液体ヘリウム液滴や固体水素中で観測された環状六量体の存在は超音速ジェット中と同様、固体希ガス中では確認されなかった。

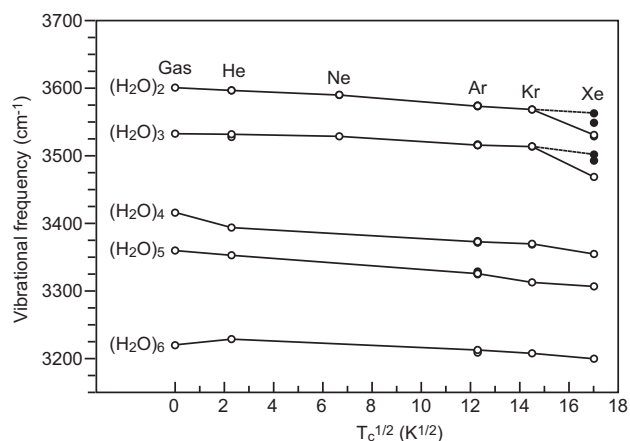


図2 (臨界温度)<sup>1/2</sup>の関数としてプロットされた水クラスターのバンド位置

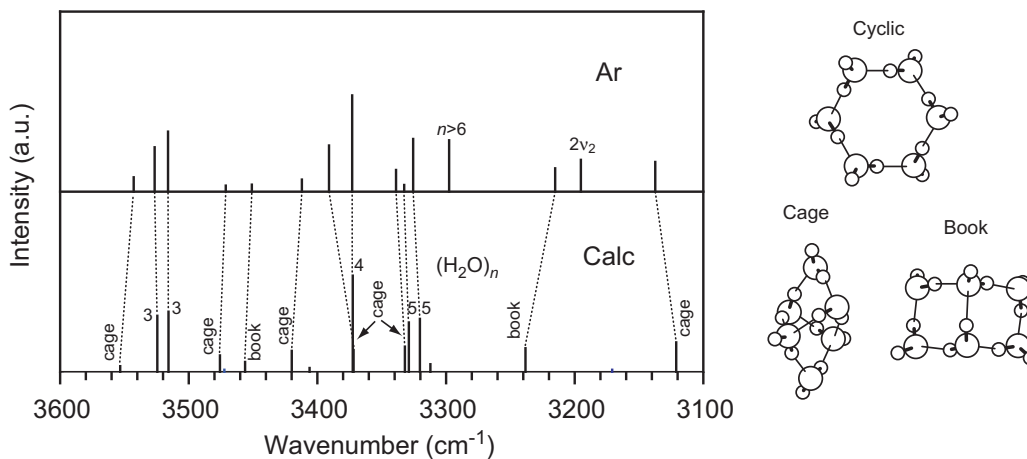


図3 水クラスターの実験・計算スペクトルの比較、水六量体の異性体の構造

#### 【参考文献】

- 1) F. Huisken, M. Kaloudis, and A. Kulcke, *J. Chem. Phys.* **104**, 17-25 (1996).
- 2) J. B. Paul, C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Scherer, and A. O'Keefe, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5211-5214 (1997).
- 3) S. Hirabayashi and K. M. T. Yamada, *J. Chem. Phys.* **122**, 244501 (2005).
- 4) S. S. Xantheas and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **99**, 8774 (1993).
- 5) S. Graf, W. Mohr, and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **110**, 7893 (1999).
- 6) M. Losada and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **117**, 2003 (2002).