

平成30年度 博士論文

希ガス凝縮層中に分離した分子クラスターの
幾何学的構造と形成・成長過程

Geometric Structure and Formation Processes of
Molecular Clusters Isolated in Rare-Gas Matrices

学習院大学

自然科学研究科 物理学専攻 博士後期課程

嶋崎 陽一

はじめに

水素結合と van der Waals (vdW) 結合は、様々な分子集団の構造や物性を決める重要な要素であり、それらの結合を介して形成した分子クラスターの幾何学的構造や形成・成長過程について理解を進めることは、星間物理や大気科学などの分野においても意義深い。水素結合によって形成する水クラスターを、気相中や低温不活性分子固体（マトリックス）中に生成し、フーリエ変換赤外吸収分光やレーザーを用いた振動回転トンネル分光、マイクロ波分光などの手法で観測する研究が行われてきた。また、第一原理計算や密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) 計算を中心とした量子化学計算による理論研究も並行して行われ、分光測定の結果との比較により、クラスターサイズや最安定構造が明らかにされてきた。しかし、準安定構造の生成条件やクラスターサイズ分布を決める要因、クラスターの成長過程については未解決である。また、vdW 複合体のひとつである水-メタン複合体の安定構造に関する研究は、量子計算が先行しているものの、マイクロ波や遠赤外分光による研究がわずかにあるだけで、中赤外領域における分光研究の報告はない。

本研究では、希ガスマトリックス中に分離した D_2O クラスター及び D_2O-CH_4 複合体のフーリエ変換赤外吸収分光測定を行った。実験に加えて、量子化学計算用プログラムである Gaussian 03 及び 09 を用いて、単量体から 6 量体、水-メタン複合体の構造最適化、及び振動数、赤外吸収強度の DFT 計算を行った。量子化学計算は、分光測定と相補的な役割を果たし、分子クラスターの研究には、実験と理論、双方からのアプローチが必要不可欠である。水クラスターに関しては、温度上昇に伴うクラスターの成長過程、クラスターサイズ分布の D_2O 濃度及び凝縮速度への依存性、水素結合した OD (Bonded-OD) の伸縮振動数のマトリックス種依存性を明らかにした。水-メタン複合体については、 CH_4 濃度依存性と温度依存性から、中赤外領域における複合体由来の吸収ピークの帰属を決定し、マトリックス中に分離した複合体の幾何学的構造と捕捉サイトを考察した。

目次

はじめに	i
第 1 章 分子クラスターの幾何学的構造に関する分光研究と理論研究	1
1.1 水クラスターの幾何学的構造	2
1.2 マトリックス分離した水単量体及びクラスター	10
1.3 van der Waals 複合体に関する研究	15
1.4 問題点及び研究目的	20
第 2 章 分子の振動と回転及び赤外吸収	22
2.1 分子の振動	22
2.2 分子の回転	27
2.3 赤外吸収分光法	30
第 3 章 実験方法と実験装置	32
3.1 フーリエ変換赤外吸収分光法	32
3.2 マトリックス分離法	35
3.3 光学系	36
3.4 排気系と気体導入系	38
3.5 冷却系	41
3.6 凝縮層の膜厚及び凝縮速度の見積もり	44
第 4 章 量子化学計算	47
4.1 分子軌道法	47
4.2 基底関数	48
4.3 密度汎関数法	49
4.4 DFT で用いられる汎関数	50
4.5 基底関数の重ね合わせ誤差	51

4.6	使用したソフトウェア及び計算機	51
4.7	D ₂ O クラスターの平衡構造, 振動数, 赤外吸収強度	52
4.8	D ₂ O-CH ₄ 複合体の平衡構造, 振動数, 赤外吸収強度	59
第 5 章	希ガス凝縮層中に分離した D ₂ O クラスター	62
5.1	クラスターサイズ分布の D ₂ O 濃度依存性	62
5.2	アニールによるクラスター成長	69
5.3	クラスターサイズ分布の凝縮速度依存性	79
5.4	マトリックス種依存性	83
第 6 章	希ガス凝縮層中に分離した水-メタン複合体	91
6.1	D ₂ O-CH ₄ 複合体の赤外スペクトル	91
6.2	D ₂ O-CH ₄ 複合体の幾何学的構造	94
6.3	マトリックス中の複合体の捕捉サイト	96
6.4	HDO-CH ₄ 複合体の赤外スペクトル	99
6.5	HDO-CH ₄ 複合体の幾何学的構造	101
第 7 章	結論	102
付録 A	付録	104
A.1	凍結脱気による水の精製	104
A.2	液体 He 冷却	106
A.3	希ガス固体の格子定数	109
A.4	CO ₂ マトリックス中に分離した D ₂ O 及び HDO の赤外スペクトル	110
A.5	設計図	111
謝辞		112
参考文献		113

第 1 章

分子クラスターの幾何学的構造に関する分光研究と理論研究

金属単結晶表面上 [1-3], 気相中 [4-7], He 液滴中 [8], 低温不活性分子固体 (マトリックス) 中に生成した水クラスターは, 分光手法と量子化学計算を組み合わせ, 精力的に研究されてきた. 特にマトリックス分離法を用いた研究が多く, マトリックス種には希ガス (Ne [9-11], Ar [12-15], Kr [12, 14], Xe [12-14, 16]) と, 等核二原子分子 (para-H₂*[†] [11, 17], D₂ [18], N₂ [19]) がよく用いられてきた. 近年では, アモルファス及び結晶 CH₄ [20] や H₂ の二次元凝縮層 [21] をマトリックスとした研究も報告されている. また, 第一原理計算やモンテカルロ計算, 密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) 計算などの量子化学計算によって, 最安定構造の特定, 水分子間相互作用ポテンシャルの精密化, ポテンシャルエネルギー曲面 (Potential Energy Surface: PES) の決定が行われてきた. これらの研究によって, 2 量体から 6 量体の安定構造は確立されており, 2 量体は鎖状 (Chain) 構造, 3 量体から 5 量体は平面的な環状 (Cyclic) 構造, 6 量体以上は立体構造をとることが知られている. 以下では, これまでの水クラスターの幾何学的構造と研究についてまとめた後, マトリックスが水クラスターに与える影響について述べる.

*[†] 水素分子の回転状態は 2 個の陽子の核スピンの方向と関係している. 2 個の陽子の核スピンの方向が同方向の分子は回転の量子数が奇数 (ortho-H₂) であり, 核スピンの方向が反対方向のものは回転の量子数が偶数 (para-H₂) である.

1.1 水クラスターの幾何学的構造

1.1.1 2量体から5量体

最初の水クラスターの分光研究は、Pimentel らによって 1957 年に報告された [22]。彼らは N_2 マトリックス中の水濃度依存性から、単量体と 2 量体に由来する吸収ピークを特定し、それら以外のピークは暫定的に多量体によるものとした。この段階では、2 量体の最安定構造は、図 1.1 (a) の II に示すような、互いの水素原子が他方の酸素原子と水素結合するような Cyclic 構造をとると考えられていた。同時期に、 N_2 以外にも様々な低温マトリックス中の 2 量体の中赤外・近赤外分光測定が行われている [23–27]。Tursi ら [23] や Fendin ら [24] は、2 量体のより高分解能な分光測定を行い、図 1.1 (a) の I で示すような Chain 構造をとると結論した。この構造は分子線を利用したマイクロ波分光 [28] や第一原理計算 [29] の結果からも裏付けられている。図 1.1 (b) は、2 量体の構造を示している。2 量体を構成する 2 つの水分子の酸素原子核間距離は 2.952 \AA であり、水素結合に関与する水素原子核を提供する分子を供与体 (Donor)、受け取る分子を受容体 (Acceptor) と呼ぶ。Donor が持つ 2 つの OH 結合は、水素結合を形成している方を Bonded-OH、していない方を Free-OH と呼んで区別される。2 量体中には 4 つの水素原子核があり、それぞれに番号をふって区別すると、等価構造は 8 つ存在する。2 量体はトンネル運動によってこの 8 つの等価構造間を行き来することが、マイクロ波分光 [30–32] や振動-回転-トンネル (Vibration-Rotation-Tunnelling: VRT) 分光 [33] によって明らかになっている。2 量体のトンネル運動は、図 1.2 に示すような Acceptor の水素原子の位置が交換する経路 (Acceptor Switching: AS) や、Acceptor と Donor が入れ替わる経路 (Interchange: I)、Donor の水素結合した水素原子が入れ替わり、同時に Acceptor の水素原子の位置が交換する経路 (Biburcation: B) の 3 つの経路で起こることがわかっている。VRT(ASP-W) ポテンシャルを用いた計算によって見積もられた AS, I, B のトンネリング障壁は、それぞれ、 157 cm^{-1} , 207 cm^{-1} , 394 cm^{-1} であり、これらのトンネリングは 1 ps から $1 \mu\text{s}$ のタイムスケールで起こることが明らかになった [34]。

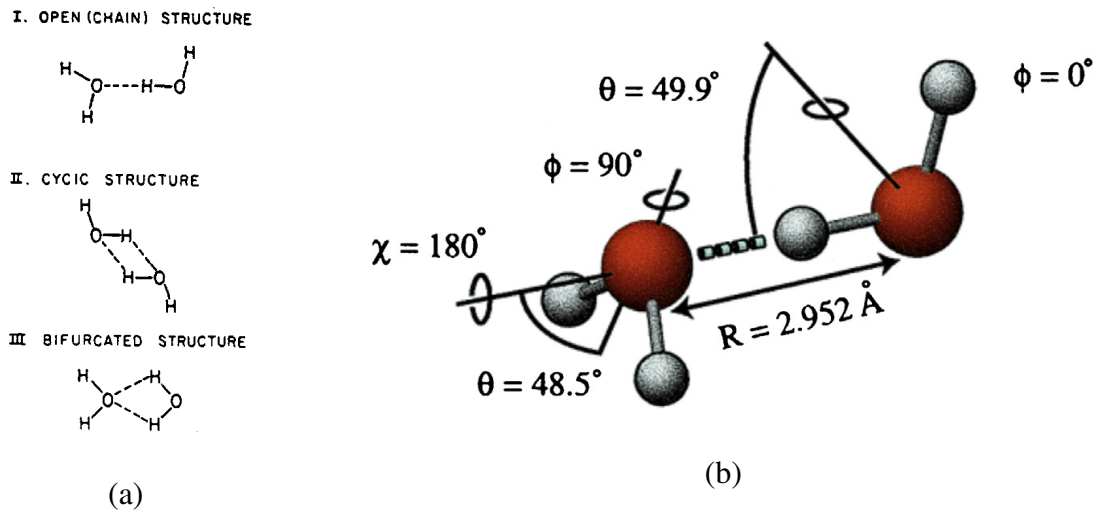


図 1.1 水 2 量体の幾何学的構造. (a) 初期に予想されていた 3 つの幾何学配置 [22]. (b) VRT(ASP-W)-II potential surface で求めた 2 量体の幾何学配置 [35].

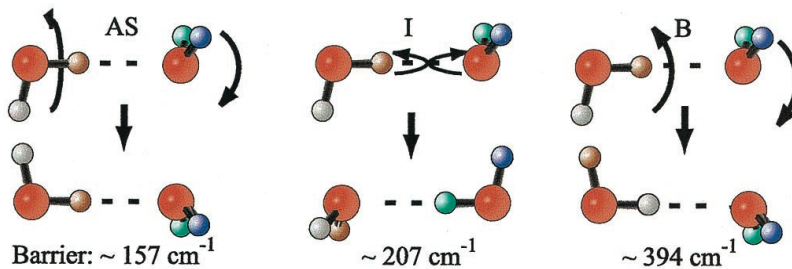


図 1.2 水 2 量体のトンネル経路.

3, 4 量体に由来する赤外吸収ピークの帰属は, 1976 年に Ayers と Pullin によって初めて報告された [36]. 3 量体の構造については, 第一原理計算やモンテカルロ計算などの量子計算によって Cyclic 型と Open-Chain 型の二種類の可能性が議論されてきた [37-42]. Cyclic 型及び Open-Chain 型の 3 量体を図 1.3 に示す. Cyclic 3 量体は, それぞれの水分子が Acceptor と Donor の両方 (DA) の役割を担っている (DA, DA, DA) 構造である. さらに, Cyclic 型は, クラスターを構成する酸素原子核がつくる面 P_O に対して Free-OH がどの方向を向くかで分類されている. 3 量体は P_O に対して Free-OH の 2 つが上向き (Up: u), 1 つが下向き (Down: d) となる uud 構造や, すべてが上向きの uuu 構造, すべての Free-OH が, ほぼ P_O 内 (Plane: p) にある ppp 構造が考えられていた. 一方, Open-Chain 型は, 水分子が鎖状に配列した構造である. 図 1.3(b) に示したような, 両端の水分子が Donor (D), 中心の水分子が Double-Acceptor (AA) となる (D, AA, D) 構造や, その逆で, 中心の水分子が Double-Donor (DD) となる (A, DD, A) 構造が考えられた. Begue らの

DFT 計算の結果では, Cyclic (uud) と Open-Chain (A, DD, A) の結合エネルギーは, それぞれ 55.5 kJ/mol, 21.4 kJ/mol と求まっており, その他の第一原理計算などの理論計算からも Cyclic 型が最安定構造と予測された [38, 43]. Bentwood らは, N_2 , Ar マトリックス中の水クラスターの水濃度依存性から, 3 量体は Cyclic 型と Open-Chain 型の両方が存在すると報告した [26]. しかし, Engdahl と Nelander らは, 部分的に重水素化した 3 量体の研究から, Ar, Kr マトリックス中で生成したのは Cyclic 型のみであることを明らかにした [44]. 図 1.3(a) に示すように, 3 量体中の酸素原子核間距離は 2.80 \AA であり, 2 量体よりも水分子同士の距離が近くなっている. これは環状を形成したことによる水素結合の協同効果で, 結合強度が増したを示す. また, 2 量体と同様に 3 量体にも等価な構造間のトンネル経路が存在する. 3 量体は, 水分子の数が奇数であるため, 隣り合う Free-OH の向きが P_O に対して交互に上下に並ぶことができない. そのため, 3 量体は uud, udu, duu 構造が最安定となる. これら 3 つの等価構造はクラスター全体の回転では重ならないが, 水素原子のトンネル運動によって互いに行き来できる. Saykally らはそれらのトンネル運動を VRT 分光によって観測している [45]. 彼らの実験によって, 捻転や並進を伴うトンネル運動は 1-2 ns で起こり, 秤動を伴うトンネル運動は先の 2 つの運動よりもエネルギー準位間の分裂が大きく, 1-6 ps で起こることが明らかになった.

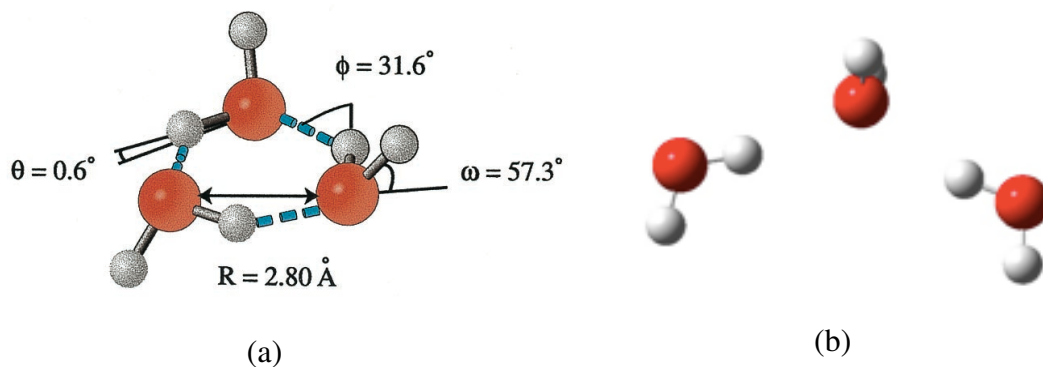


図 1.3 水 3 量体の幾何学的構造. (a) Cyclic 型, uud 構造 [33]. (b) Open-Chain 型 (D, AA, D) 構造.

Saykally らはさらに遠赤外領域の分光研究によって, 気相中の 4 量体 [46] と 5 量体 [47] はどちらも Cyclic 型であることを明らかにした. 4 量体及び 5 量体の幾何学的構造を図 1.4 に示す. 3 量体と同様に, すべての水分子が DA となり, 環状をなしている. 4 量体は酸素原子がほぼ同一平面上にあり, P_O に対して Free-OH が交互に上下を向く udud と dudu 構造の 2 つが等価構造である. トンネル運動による分裂は 0.1 cm^{-1} 以下と非常に小さい. 一方, 5 量体の場合は, 3 量体と同様に水分子の数が奇数であるため, 隣り合う Free-OH の向きが P_O に対して交互に並ぶことができないので, uudud, ududu, duduu,

uduud, duudu の5つの等価構造が最安定となる。5量体は、等価構造間のトンネリングが速いため、実験的なタイムスケールでは、対称こま分子として記述される。また5量体の場合は、 P_O がやや歪んだ構造をしており、5つの酸素原子核のうちの1つが、その他4つの酸素原子核がつくる面から 15.5° 折れ曲がった面上に位置している。

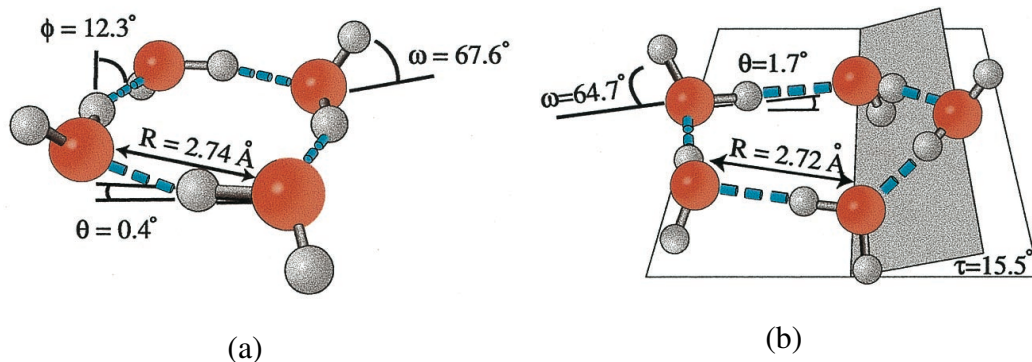


図 1.4 水 4, 5 量体の幾何学的構造 [33]. (a) Cyclic 4 量体, udud 構造. (b) Cyclic 5 量体, ududu 構造.

1.1.2 6 量体

3 量体から 5 量体が二次元的な平面構造をとる一方で、6 量体には平面と立体の両方の安定構造が存在する。第一原理計算より、少なくとも Cage 型、Book 型、Prism 型、Cyclic 型の 4 種類の構造異性体が安定構造として狭いエネルギー領域に存在することがわかった [48-51]。6 量体の構造異性体を図 1.5 に示す。構造最適化は、MP2/aVDZ レベルで行われた。Cage 型は (DA, DAA, DDA, DA, DDA, DA)、Book 型は (DA, DA, DAA, DDA, DA, DA)、Prism 型は (DA, DDA, DDA, DDA, DA, DA) の構造をとっている。DDA や DAA があると相互作用エネルギーの 2 体項が大きくなることが第一原理計算によって示されている [48]。Chair 型と Boat 型は、どちらも Cyclic であるため、6 つの DA で構成される。Chair 型は S_6 対称性を持ち、Boat 型は隣接した 3 つの水分子のグループが C_2 対称性を持つ構造である。ゼロ点振動を考慮した理論計算では、Cage 型が極小エネルギー構造と予想された [52]。水分子間の水素結合は、協同効果と多体項が大きいのが特徴である。Xantheas は、6 量体までについて丁寧に多体項を解析している [52]。図 1.6 は、3 量体から 6 量体の主要な異性体の相対エネルギーを示している。彼らの理論計算研究によって、3, 4, 5 量体では、3 体力が異性体間のエネルギー差を決めており、6 量体では 2 体力が Cage や Prism のような 3 次元ネットワーク構造を、より安定にしていることが示された。また、Lasada らが行った第一原理計算によって、6 量体の構造は温度に依存し、8 K

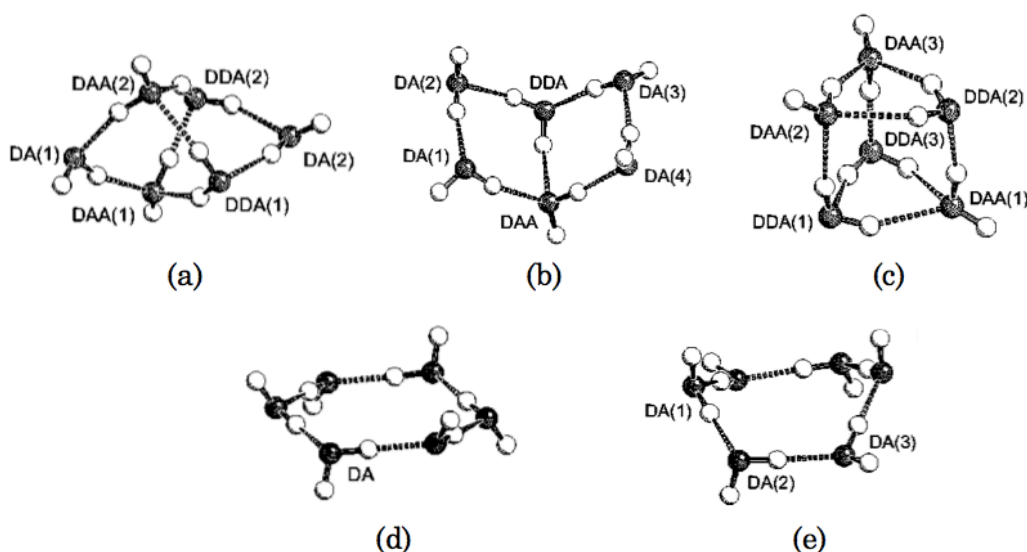


図 1.5 水 6 量体の構造異性体 [48]. (a) Cage 型, (b) Book 型, (c) Prism 型, (d) Cyclic (Chair) 型, (e) Cyclic (Boat) 型. 同じ D と A の役割を持つ水分子は、括弧で番号をふって区別している. ただし、Chair 型は S_6 対称性を持ち、Boat 型は隣接した 3 つの水分子のグループが C_2 対称性を持つため、番号はふっていない.

以下では Chair 型, 8-26 K では Cage 型, 26 K 以上では Book 型が優先的に形成すると予想された [48].

Liu らが行った超音速分子線実験によって、気相中の 6 量体は、低温では 3 次元構造の Cage 型をとることが示された [53]. Paul ら [4, 6] と Nesbitt ら [54] は、超音速分子線を用いて気相中の水クラスターの赤外スペクトルを測定し、2 量体から 5 量体のピークに加えて、6 量体に由来するピークを報告した. 彼らは、 H_2O と D_2O のそれぞれの場合で実験を行っており、両方のスペクトルの特徴が似ていることを示した. Nauta と Miller は、He 液滴中に分離した H_2O クラスターの赤外吸収スペクトルを測定し、気相中で測定したクラスターのスペクトルと似た特徴のスペクトルが得られたことから、He 液滴中でも 6 量体は Cage 型を形成すると結論した. しかし He 液滴中では、気相中では見られなかった鋭いピークが 5 量体のピーク付近に現れており、このピークは Cyclic 6 量体によるものとした. さらに He 液滴中における Cyclic 6 量体の生成は、第一原理計算と、さらなる He 液滴実験によって裏付けられた [8]. Cyclic 6 量体は、para- H_2 マトリックス中でも観測されている [17]. Hirabayashi らは、Ne, Ar, Kr, Xe マトリックス中の水クラスターの赤外スペクトルを測定し、Ne マトリックス中でのみ、Cyclic 6 量体を観測した [9, 14, 55]. つまり、Cyclic 6 量体は、分極率が小さくクラスターとの相互作用が弱い媒質でのみ生成が観測されている. Cyclic 6 量体が形成する理由として、He 液滴や para- H_2 , Ne マトリッ

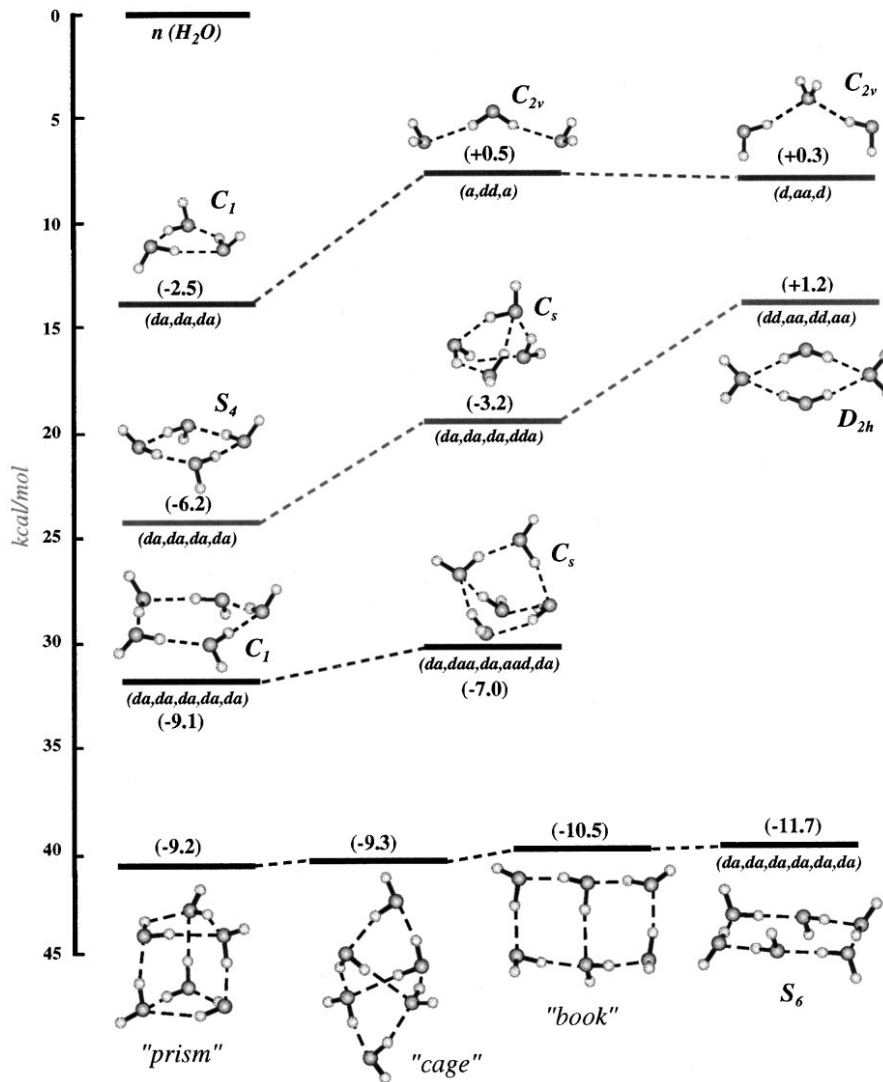


図 1.6 3 量体から 6 量体の主要な異性体の安定化エネルギー [52]. 括弧内の数字は、3 体項の寄与 (kcal/mol) を示す.

クスがその他のマトリックスと比べてより低温であることと、He 液滴中でクラスターが形成する際に、液滴が水分子をひとつずつ取り込むために、クラスター成長が逐次的に起きることが挙げられている。すなわち、He 液滴中の Cyclic 6 量体は、Cyclic $(H_2O)_5 + (H_2O) \rightarrow$ Cyclic $(H_2O)_6$ という過程で形成すると考えられていた。Bunham らは、Cyclic $(H_2O)_{n-1} + (H_2O) \rightarrow (H_2O)_n$ という過程が、極低温で進行するのか、シミュレーションを行って吟味した [56]。ポテンシャルエネルギー関数として、彼らが決めた TTM2-F という分極項を含むものを用い、Cyclic $(H_2O)_{n-1}$ から 20 Å 離れたところに H_2O を置き、構造最適化を実行し、収束する構造を決定した。1000 個の初期構造を試し、最終的に到達した構造を図 1.7 に示す。括弧内の % は到達した確率を意味し、確率が高い順に L1, L2,

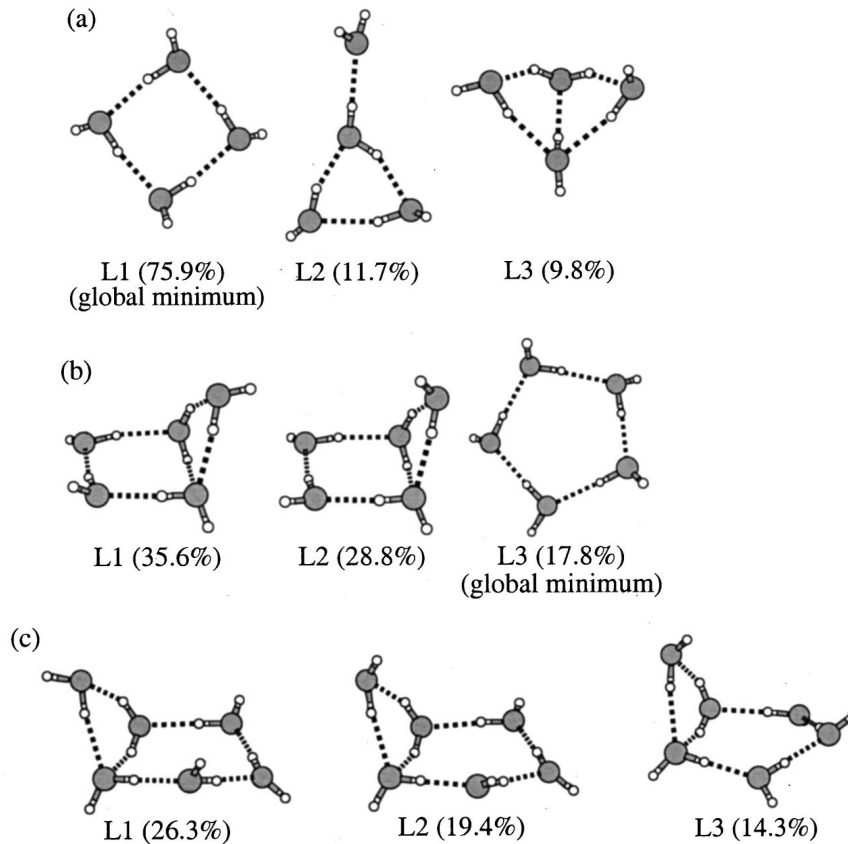


図 1.7 cyclic $(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow (\text{H}_2\text{O})_n$ 過程で生成した水クラスターの構造 [56].

(a) $n = 4$, (b) $n = 5$, (c) $n = 6$.

L3 ... と記している. $n = 3 \rightarrow n = 4$ と $n = 4 \rightarrow n = 5$ では, エネルギー障壁なしに Cyclic が構成される. 彼らの予想に反して, $n = 5 \rightarrow n = 6$ では, Cyclic 6 量体に達することはできなかった. どのような機構で Cyclic 6 量体が成長したのかは, この論文では明らかになっておらず, 未だ確定的な結論は出ていない. Steinbach らが 40-60 K の温度領域で測定した気相中のスペクトルは, Paul らや Nesbitt らが報告した気相中のスペクトルの特徴とは大きく異なっており, 計算で求めた Book 型の赤外スペクトル [48] の特徴と似ていたことから, Book 型の形成が主張された [57]. 上に述べたように, 第一原理計算の結果から Book 型は 26 K 以上で優先的に形成すると予想されており [48], Diken らも, サイズ選択的に形成した 6 量体のスペクトルの結果 [58] から Book 型の形成を報告していることから, 6 量体の構造は温度に依存することが示された.

1.1.3 7-10 量体

サイズを選択して生成した7量体から10量体は、分子線ディプレッション分光によって観測された。[59-61]。この実験で得られたスペクトルと、第一原理計算と分極ポテンシャルに基づいたシミュレーションの結果との比較から、7-10量体はCage型であることが明らかになった[62]。7-10量体の幾何学的構造とディプレッションスペクトルのOH伸縮領域を図1.8に示す[61]。図中に示した白と黒の水分子は、それぞれDDA, DAAを、灰色はDAを意味している。7量体には2つの構造異性体が存在するが、どちらも水分子3つで構成される輪(3-membered-ring)と水分子4つで構成される輪(4-membered-ring)が結合してできた構造をしており、それぞれの異性体の生成エネルギーの差は2.1 kJ/mol以下である[59]。8量体は、4-membered-ringが、2つ重なった立方構造をしており、全て3配位の水分子で構成される。すべてのDDAは必ずDAAと結合しており、またその逆も同様である。8量体は、完璧な立方体をとっているわけではない。それはDDAが陽子を提供している場合のDDA-DAA間の酸素原子核間距離(2.8 Å)が、その逆のDAA-DDA間の距離(2.6 Å)よりもやや長いからである。これは、DAAは片方の陽子しか提供していないのに対して、DDAは両方の陽子を提供しているために、水素結合が弱くなるのが原因である。8量体は、ほとんど同じ安定化エネルギーをもつ2つの構造異性体が存在し、8量体中にある2つの4-membered-ring内の水素結合の向きで区別される。1つは、水素結合の向きが異なり(opp), D_{2d} 対称性を持つ構造、もう1つは、水素結合の向きが同じで(same), S_4 対称性を持つ構造である。9量体と10量体は、8量体にDAが1つまたは2つ加わった構造をとり、8量体よりも4-membered-ringが、やや拡張される。10量体は蝶(Butterfly)型と呼ばれており、この構造はCyclic 5量体を二層に組み合わせた構造よりも10.9 kJ/mol安定であることが示されている[60]。図1.8で示すように、8-10量体のスペクトルでは、Free-OH, DDA, DAAの振動に由来する3つの吸収ピークのグループが観測されるが、7量体のスペクトルではそれらの振動にIRR^{*2}を加えた計7つの吸収ピークが広範囲に現れるのが特徴である。

10量体以上の水クラスターは、主に気相中においてサイズ選択的に生成した大サイズクラスターの赤外分光や、Møller-Plesset 2次摂動(MP2)法、3電子励起まで考慮する結合クラスター展開(Coupled-Cluster Singles-and-Doubles and Perturbative Triple: CCSD(T))法を用いた量子計算によって研究されており、水分子数十個からなる水素結合ネットワークの構造やその結合エネルギーが報告されている[63-68]。

*2 7量体のスペクトルに現れたFree-OH, DDA, DAA以外のイレギュラーな吸収ピークをIRRとした[61]。

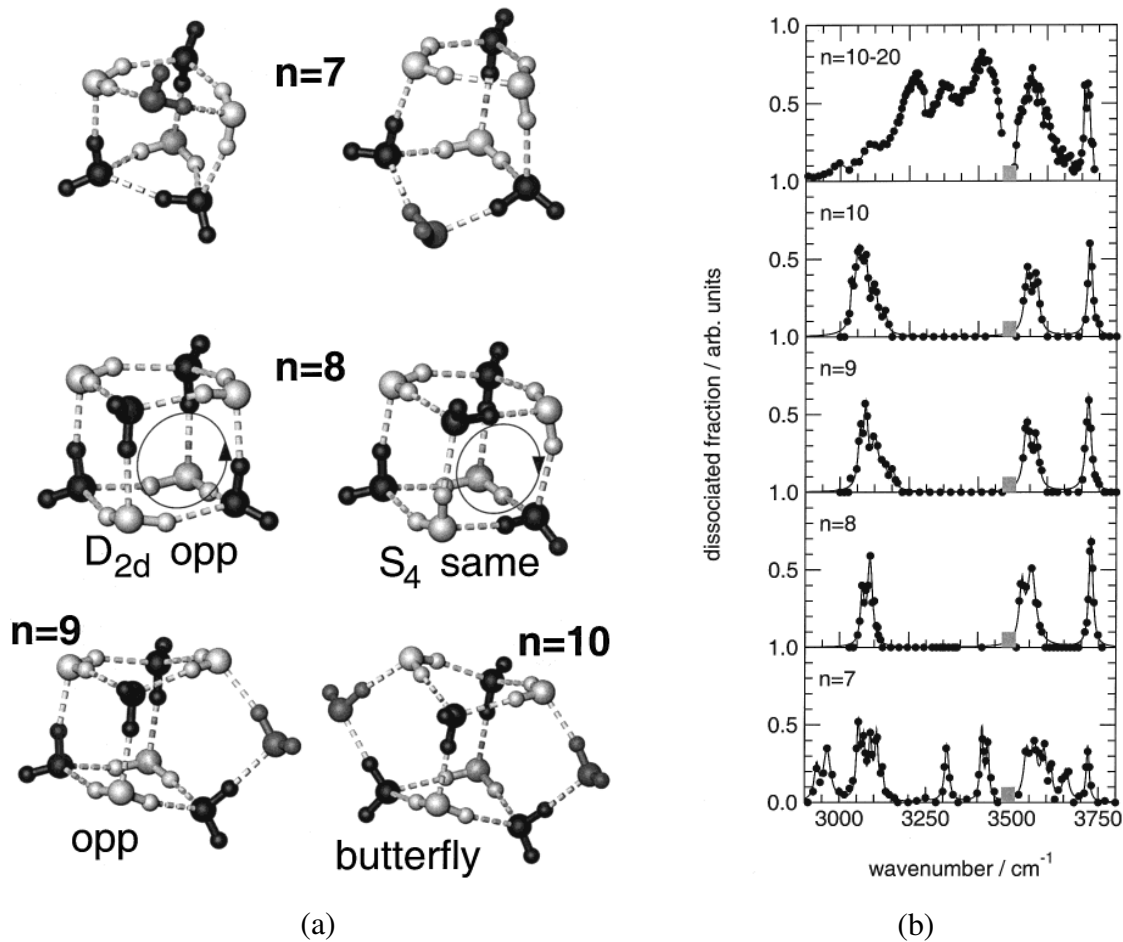


図 1.8 7-10 量体の (a) 幾何学的構造と (b) デプレッションスペクトルの OH 伸縮領域 [61].

1.2 マトリックス分離した水単量体及びクラスター

閉殻電子構造により高い化学的安定性を持ち、電気多極子を持たない希ガスは、マトリックス種として最もよく用いられてきた。また希ガス以外にも、化学的に不活性な等核二原子分子や電気双極子・四極子を持たないメタンもマトリックスに用いられている。以下では、希ガス凝縮層の構造と、これまでのマトリックス分離法を用いた研究で報告されたクラスターの振動数シフトのマトリックス種依存性と捕捉サイト依存性、希ガスをマトリックス種に用いた研究についてまとめる。

1.2.1 希ガス凝縮層の構造

希ガスの結晶は、面心立方 (Face-Centered Cubic: fcc) 構造をとる [69]. その格子定数^{*3}は温度に依存して大きくなる. 真空蒸着によって作成した希ガス凝縮層の結晶性は、凝縮温度や層の成長速度、膜厚に依存する. Abe らは、それらの条件を変えて希ガス (Ar, Kr, Xe) の凝縮層を作成し、凝縮層の水素吸着容量を測定した [70]. 吸着容量は、凝縮層の多孔性の指標であり、吸着容量が大きいほど凝縮層の結晶性が低く多孔質であることを示す. 測定の結果、凝縮層の水素の吸着容量は、凝縮温度、層の成長速度、膜厚の順に強く依存した. 図 1.9 に Ar, Kr, Xe 凝縮層の水素の単分子層吸着量の凝縮温度依存性を示す. この結果から、それぞれの凝縮層は Ar は 6 K, Kr は 10 K, Xe は 13 K で最も多孔質になることが明らかになった.

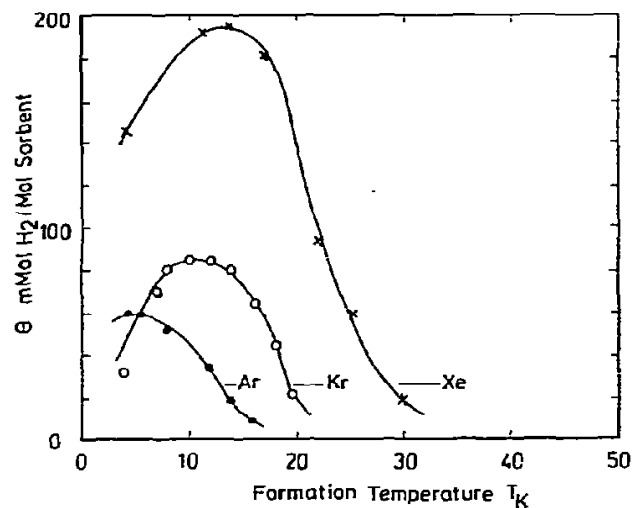


図 1.9 凝縮温度と希ガス凝縮層の水素の単分子層吸着量の関係 [70].

1.2.2 希ガスマトリックス

Simon らは、Ar マトリックスが $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-6$) の構造やエネルギー、赤外スペクトルに与える影響を理論計算によって調べた [71]. Hybrid Self-Consistent Charge Density Functional-Based Tight Binding/Force-Field Approach (SCC-DFTB/FF) 計算によって構造最適化した Ar マトリックス中の $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2-4, 6$) を図 1.10 に示す. 図 1.10 (a) は $(\text{H}_2\text{O})_{2-4}$ の幾何学配置を示しており、左の列は Ar マトリックス中を、右の列は孤立系を示している. $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2-4$) は、Ar 原子を n 個置換するサイトに捕捉される. マトリッ

*3 具体的な数値は付録 A.3 を参照のこと.

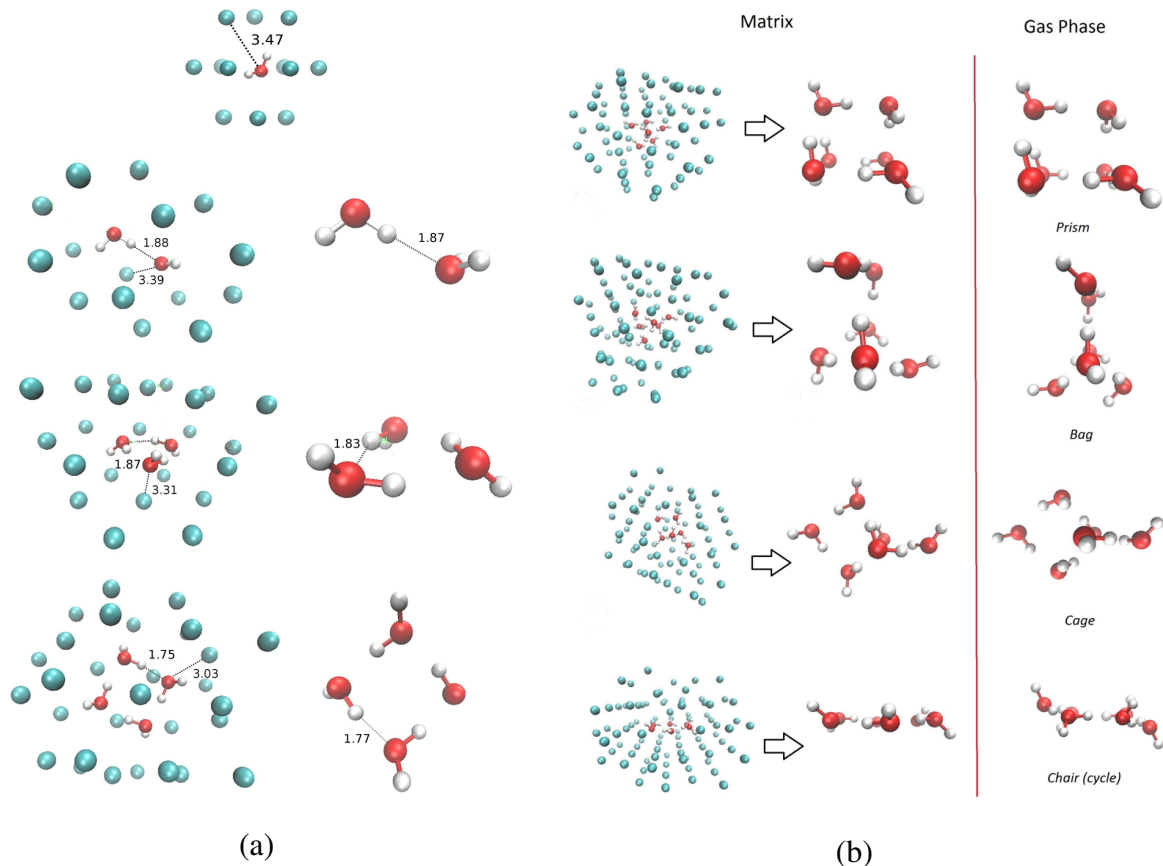


図 1.10 Ar マトリックス中の $(\text{H}_2\text{O})_n$ の幾何学配置 [71]. (a) $n = 1-4$. 図中の数字は、O-H 及び O-Ar 距離を意味する. (b) $n = 6$ の構造異性体. 上から Prism, Bag, Cage, Chair (Cyclic).

クス中に捕捉されたことによる水分子間距離の変化は、Cyclic $(\text{H}_2\text{O})_{3,4}$ のどちらも 0.05 \AA 以下であり、Ar マトリックスの構造が $(\text{H}_2\text{O})_{2-4}$ へ与える影響は小さいことが明らかになった。図 1.10 (b) は $(\text{H}_2\text{O})_6$ の構造異性体の幾何学配置を示しており、赤線の左側は Ar マトリックス中を、右側は孤立系を示している。構造最適化の結果、立体構造を持つ 6 量体^{*4} (Prism, Bag, Cage) は、Ar を 6 個置換するよりも 7 個置換するサイトの方が安定であることがわかった。また、Bag 型の構造は構造最適化の前後で大きく歪んだのに対して、Prism 型、Cage 型の構造変化はほとんど見られなかった。平面構造である Cyclic 型は、Ar の fcc 構造の (111) 面内のサイトに捕捉される。Ar 6 個を Cyclic $(\text{H}_2\text{O})_6$ で置換した構造を最適化した場合は、結晶構造の秩序が乱れたのに対し、7 個置換のサイトでは結晶構造がほとんど歪まなかったことから、Cyclic 型でも Ar を 7 個置換するサイトの方が安定であることが明らかになった。

*4 この計算では Book 型は安定構造として収束しなかった。

水クラスターは、マトリックス中に捕捉されると、一部の例外を除き、OH伸縮の振動数は赤方偏移する。そして、振動数シフトは、マトリックスと水クラスターとの相互作用の大きさを表す指標となる。HirabayashiとYamadaは、Ne, Ar, Kr, Xeマトリックス中のH₂Oクラスターの赤外吸収スペクトルの系統的な測定から、クラスターサイズ分布のH₂O濃度依存性、マトリックスによるBonded-OH伸縮の振動数シフトを明らかにした[9,14]。Bonded-OH伸縮の振動数シフトは、マトリックス種の原子番号が大きくなるに従って大きくなった。H₂OクラスターのBonded-OH伸縮の振動数を、それぞれのマトリックス種の臨界温度の平方根に対してプロットすると、ほぼ直線に乗ることが明らかになった。一方、Xeマトリックス中の2,3量体は、振動数シフトが大きく、線形関係から大きく外れていた。彼らは、この大きな振動数シフトをクラスター中の酸素原子核間距離R(O-O)との関係から説明している。 n 量体中($n=2-5$)のR(O-O)と、2量体と n 量体の振動数差($\nu_2 - \nu_n$)の関係を図1.11に示す。クラスターサイズが大きくなるに従って、R(O-O)は短くなり、Bonded-OH伸縮の振動数は赤方偏移を示した。気相中の2量体と3量体の酸素原子核間距離は、それぞれ2.95 Å, 2.80 Åであるのに対し、振動数シフトから予想されるXeマトリックス中の2量体と3量体のR(O-O)は、破線が示すように、それぞれ2.85 Å, 2.76 Å程度となっている。この結果から、Xeマトリックス中で観測した大きな振動数シフトは、R(O-O)の減少を示すと判断し、大きな振動数シフトを示したXeマトリックス中の2量体はXe原子を1つ、3量体はXe原子を2つ置換して"窮屈な"状態に捕捉されたと結論した。

1.2.3 その他のマトリックス

Yamakawaらは、メタンをマトリックス種に用いた実験を行なっている[20]。メタンをマトリックス種に用いると、マトリックス自身も赤外吸収を起こすためにマトリックスの構造が判別できるという利点がある。低温基板にメタンを真空蒸着すると、凝縮層はアモルファス構造を持ち、一定温度でアニールした後にはじめて結晶化する[72]。彼らは、結晶化を見込める温度でアニールを行い、温度上昇に伴うクラスター成長を観測している。さらに、固体CH₄の結晶化はクラスターが存在しない領域で進行しており、クラスターの束縛構造はアニール前後で変化していないと報告している。また、H₂Oの回転遷移由来のピークが現れなかったことから、CH₄マトリックス中ではH₂Oの回転は阻害されると報告した。さらにYamakawaらは、NaCl蒸着膜上へ二次元的に吸着したH₂をマトリックスに用いた[21]。一般にH₂は赤外不活性だが、この場合はNaClの表面電場によって分極し、H₂は赤外吸収を起こす。この実験でも三次元的なマトリックス中で観測されたのと同様の水クラスターを観測した。さらに赤外スペクトルの基板温度依存性から、H₂O単量体の拡散に起因するクラスター成長過程の進行を示した。

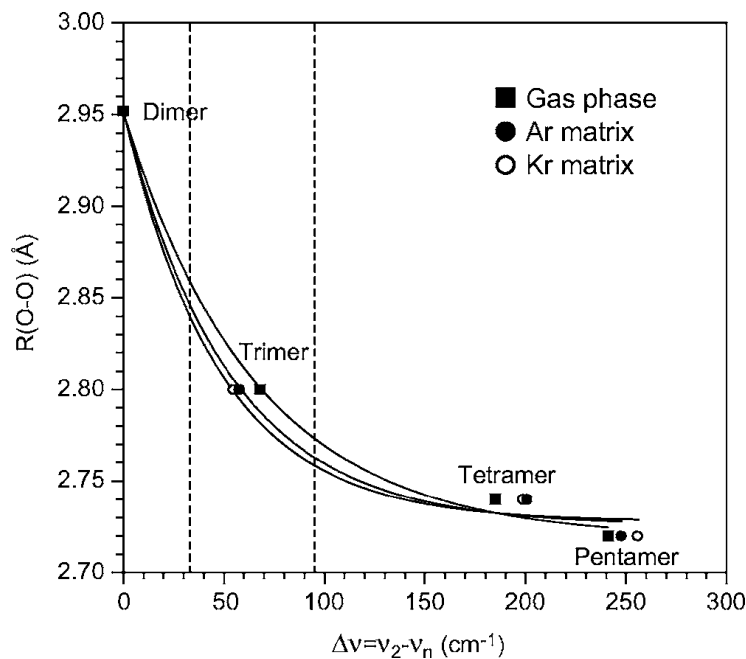


図 1.11 n 量体中 ($n = 2-5$) の酸素原子核間距離 $R(\text{O-O})$ (Å) [B3] と、2 量体と n 量体の振動数差 $\Delta\nu (= \nu_2 - \nu_n)$ の関係 [U4]. 2つの破線の位置は、線形関係に基づいて外挿した 2 量体の振動数と Xe マトリックス中の 2 量体と 3 量体との振動数の差を示す。

上に述べた以外にも、いくつかのマトリックスがクラスターの単離に用いられてきた。 N_2 は水クラスター研究の初期から用いられてきたマトリックス種である [22, 25]. 水分子は、希ガスや para-H_2 *5 マトリックス中では、ほぼ自由回転する一方で、 N_2 , D_2 マトリックス中では分子の回転が抑制されることが知られている [12, 13, 73–75]. この他にも CO をマトリックスとした研究も報告されている [76]. CO_2 と H_2O の混合氷は、星間に多く存在すると考えられおり天体物理学の分野で興味を持たれ、分光研究が盛んに行われているが、 CO_2 マトリックス中の水クラスターの生成はこれまで報告されていない。本研究でも CO_2 マトリックス中で D_2O クラスターの生成を試みたが、クラスターの生成は確認できず、水分子の回転遷移も見られなかった*6。

*5 核スピンの置換に対して反対称となる para-H_2 は、幾何学的に完全な球形をしており、平均の永久多極子がない。そのため、分子間相互作用が極端に弱い。

*6 付録の A.4 を参照のこと。

1.3 van der Waals 複合体に関する研究

異なる種類の分子が van der Waals (vdW) 力などの弱い分子間力によって結合して形成した分子集団を vdW 複合体と呼ぶ。vdW 複合体の中でも、分子同士が 1:1 で結合した複合体は、分子間相互作用を研究する上でもっとも基礎的な系であるため、様々な分子の組み合わせについて研究が行われてきた。以下では、水分子を含む複合体に関する研究についてまとめた後、水とメタンの複合体の研究について述べる。

1.3.1 水を含む複合体

水を含む複合体では、 $\text{H}_2\text{O-RG}$ ($\text{RG} = \text{Ne}$ [77, 78], Ar [79], Kr [80], Xe [81]), $-\text{H}_2$ [82], $-\text{O}_2$, $-\text{CH}_4$ [83], $-\text{N}_2$ [79], $-\text{CO}_2$ [84, 85] についての分光研究や理論計算研究 [77–79, 86–88] が報告されている。vdW 結合の強さは、水素結合の 10 分の 1 程度であるため、実験では分子間振動や各分子の回転のエネルギーに対応するマイクロ波領域や遠赤外領域の分光測定による報告が多い。一方で、 $\text{H}_2\text{O-Ar}$ [89], $-\text{O}_2$ [89], $-\text{H}_2$ [90], $-\text{N}_2$ [91], $-\text{CO}_2$ [84, 92] に関しては、中赤外領域でも分光測定が行われている。また理論的には、第一原理計算や DFT 計算によって、最安定となる幾何学配置や安定化エネルギー、ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) が求められてきた。

分子間相互作用はクーロン力の寄与が大きいため、相互作用エネルギーは、分子の持つ電気的多極子の種類によって異なる。水と分子 M からなる $\text{H}_2\text{O-M}$ 複合体の結合エネルギーを表 [□](#) に示す。 $\text{H}_2\text{O-M}$ 複合体の結合エネルギーは、希ガスがもっとも小さく、希ガスの中では原子番号が大きくなるにつれて結合エネルギーが大きくなる。双極子をもつ NH_3 と H_2O は水素結合を形成するため、おおよそ希ガスの 10 倍程度の結合エネルギーを示している。 CO_2 , N_2 は四極子を持つために vdW 複合体の中でも大きな結合エネルギーを持つが、 CH_4 はその対称性から多原子分子でありながら双極子、四極子を持たず、八極子から高次の多極子が分子間力に寄与するため、結合エネルギーは比較的小さな値を示す。

表 1.1 H₂O-M 複合体の結合エネルギー D_e (kJ/mol). M = Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, N₂, CH₄, CO₂, NH₃, H₂O. 下付きの g と s は構造異性体を意味し, それぞれ最安定構造 (Global Minimum) と準安定構造 (Secondary Minimum) を意味する.

M	D_e (kJ/mol)
Ne [77, 78, 86, 87]	0.79
Ar	1.34 [79], 1.72 [77, 78, 86, 87]
Kr [93]	2.03
Xe [93]	2.29
H ₂ [82]	2.40
O ₂ [79]	3.02
CH ₄ [83]	3.95 _g , 2.67 _s
N ₂ [79, 88]	5.44
CO ₂ [94-96]	12.6
NH ₃ [97]	26.8
H ₂ O	20.9 [33, 79], 21.4 [98]

1.3.2 中赤外領域における vdW 複合体の分光研究

中赤外領域では, He 液滴中や Ne マトリックス中において vdW 複合体が観測されている. Kuma らが行った He 液滴中における H₂O-O₂, -Ar, -N₂ 複合体のデプレッション分光によって, H₂O-O₂ と H₂O-Ar 複合体中の H₂O はほぼ自由回転するが, H₂O-N₂ 複合体の場合は, H₂O の回転が阻害されることが明らかになった [89, 99]. H₂O の ν_3 振動^{*7}の赤外吸収強度は, N₂ と複合体を形成することで 30% 増加すると報告されている. また, H₂O と Ar 間の異方的な相互作用のせいで, 複合体中の H₂O の回転準位は, H₂O-Ar 軸への角運動量の射影成分 m_j に依存して分裂する. H₂O 及び H₂O-Ar のエネルギー準位の模式図を図 112 に示す. Σ, Π, Δ は, それぞれ $|m_j| = 0, 1, 2$ に対応する. H₂O-O₂ は H₂O-Ar の構造とよく似ているため, 図 112 と同様のエネルギー準位を持つ. Kuma らの He 液滴中での実験から, H₂O-O₂ の場合の $\Sigma(0_{00})$ から $\Sigma(1_{01})$ の準位の間隔は, H₂O-Ar のときのおおよそ 80% であることがわかった. ただし, Ar マトリックス中では, H₂O-O₂ 内の H₂O の回転は抑制されるという報告もある [100].

Ne マトリックス中では, H₂O-H₂, -N₂, -CO₂ 複合体の中赤外分光測定が行われ, それぞれの複合体に由来するピークと幾何学的構造が特定された [84, 90, 91]. 気相, He 液滴,

*7 112 を参照.

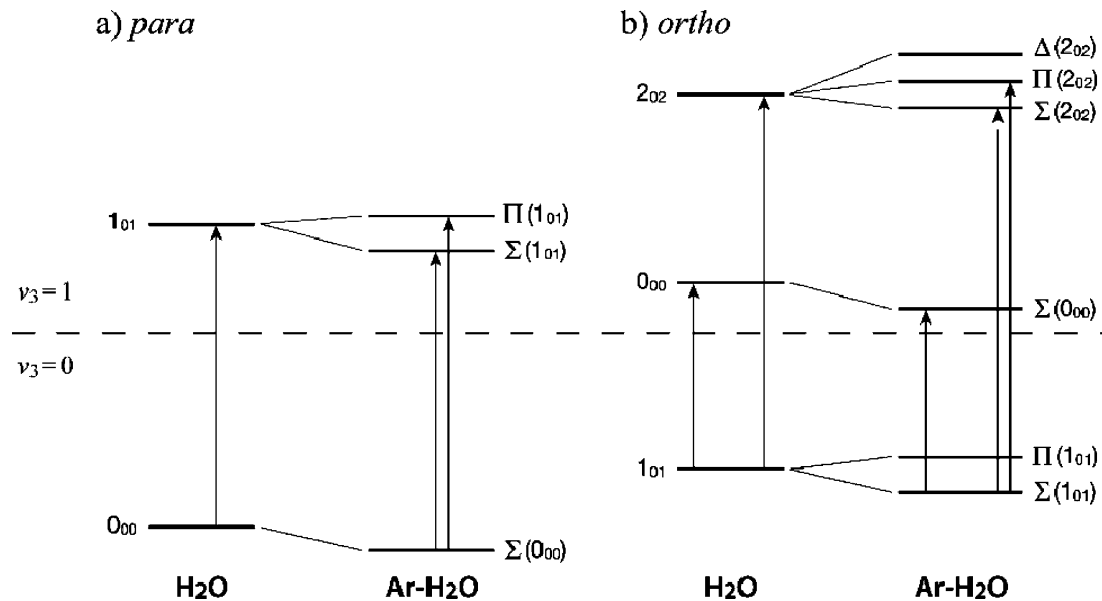


図 1.12 H_2O 及び $\text{H}_2\text{O-Ar}$ の振動回転エネルギー準位. 振動の基底状態 ($\nu_3 = 0$) から励起状態 ($\nu_3 = 1$) 間の遷移を示す. (a) *para*- H_2O , (b) *ortho*- H_2O . 矢印は, Kuma らの実験で観測された遷移を示す [89].

Ne, Ar マトリックス中に分離した H_2O と $\text{H}_2\text{O-M}_n$ ($M=\text{H}_2, \text{N}_2, \text{CO}_2$) 複合体の ν_3 及び ν_1 振動数を表 1.2 に示す. $\text{H}_2\text{O-N}_2$ では, H_2O が内部回転できないために垂直遷移 (\perp) と平行遷移 (\parallel) による吸収ピークが観測されている. 複合体を形成すると, ν_3 振動は赤方偏移し, ν_1 振動は青方偏移する傾向にあることがわかる.

1.3.3 複合体の幾何学的構造

$\text{H}_2\text{O-H}_2$ 複合体は, H_2 の核スピン状態によって, 水と複合体を形成したときの幾何学的配置が異なることがモンテカルロ計算によって明らかになっている [82]. *ortho*- H_2 (全核スピン: $I = 1$) の場合, 複合体を形成すると H_2O が陽子の Acceptor となり, H_2 の分子軸と H_2O の対称軸が同一直線上にあるような構造をとる. 一方, *para*- H_2 (全核スピン: $I = 0$) の場合は, H_2O が陽子の Donor となり, OH の先に H_2 が位置した構造をとる. $\text{H}_2\text{O-N}_2$ 複合体は, 図 1.13(1) に示すように O-H-N が直線上にあるような構造をとることが明らかになっている [99]. $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ 複合体は, 図 1.13(b) の Structure 1, Structure 2 で示すような CO_2 の O と H_2O の O が結びついて C_{2v} や C_s 対称性を持つような T 字型の構造が安定と予測されている [92].

表 1.2 気相, He 液滴, Ar マトリックス中に分離した H_2O 単量体と $\text{M}_n\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}_2, \text{N}_2, \text{CO}_2$) 複合体の ν_3 及び ν_1 振動数 (cm^{-1}). nr は非回転単量体を, $-\text{N}_2$ と $-(\text{N}_2)_n$ はそれぞれ $\text{H}_2\text{O-N}_2$ と $\text{H}_2\text{O-(N}_2)_n$ を, $-\text{CO}_2$ と $-(\text{CO}_2)_n$ はそれぞれ $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O-(CO}_2)_n$ を示す.

Assignment	Gas [101]	He [99, 102]	Ne [84]	Ar [91, 103–105]
ν_3 band				
$0_{00} \rightarrow 1_{01}$	3779.493		3783.3	3756.6
nr	3755.929	3655.8	3761.0	3736.0
$-\text{H}_2(0_{00} \rightarrow 1_{01})$			3773.9	
$-\text{H}_2(\text{nr})$			3742.3	
$-\text{N}_2(\parallel)$		3749.8		3731.2, 3729.6
$-\text{N}_2(\perp)$		3755.5		
$-(\text{N}_2)_n$				3731.8
$-\text{CO}_2$			3760.3, 3754.5	
ν_1 band				
nr	3657.053	3655.8	3665.4	3638.3
$-\text{N}_2(\parallel)$		3649.9		3640.1, 3639.8
$-\text{N}_2(\perp)$		3655.6		
$-(\text{N}_2)_n$				3642.1
$-\text{CO}_2$			3664.8	

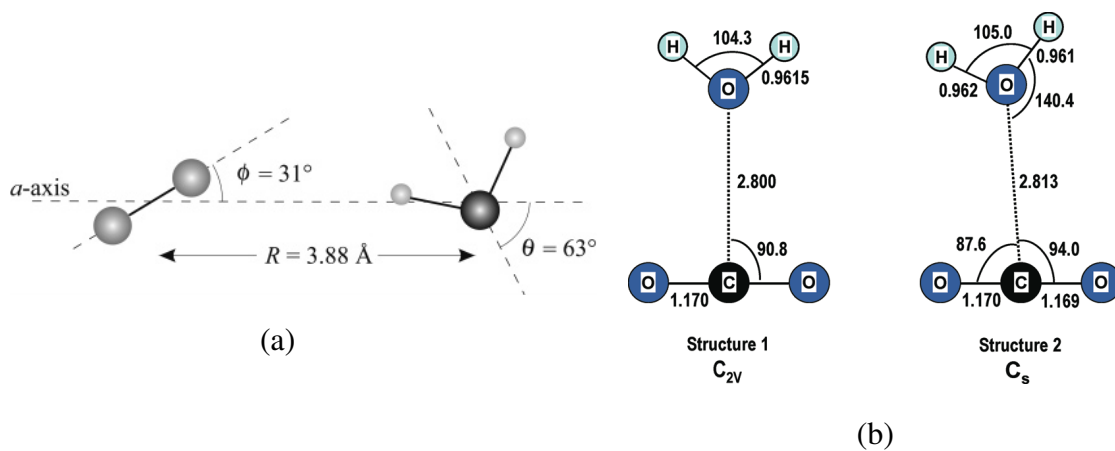


図 1.13 $\text{H}_2\text{O-N}_2$ 及び $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ 複合体の幾何学的構造. (a) $\text{H}_2\text{O-N}_2$ [99], (b) $\text{H}_2\text{O-CO}_2$ [92].

1.3.4 水-メタン複合体の幾何学的構造

1990年代はじめに $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 複合体の理論研究が行われ、2つの安定構造が示された [106–108]。1つは H_2O が陽子の Donor となり、OH が CH_4 の3つの H 原子でつくる面の中心を通り C と結合する (Water Donor: WD) 構造である。もう1つは H_2O が陽子の Acceptor となり、 CH_4 の H 原子が H_2O の O と結合する (Water Acceptor: WA) 構造である。Szczyśniak らは、MP4 法を用いて $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 複合体の7つの構造異性体について PES の比較を行い、WD 構造が最安定と判断した。これは Novoa らが SCF 法や MP2 法を用いて予測した結果とも一致している [106]。その一方で、Woon らが報告した HF 法を用いた第一原理計算の結果からは、WA 構造が最安定とされた [107]。近年の Qu らが第一原理計算から求めた WD 構造と WA 構造の結合エネルギーは、それぞれ 3.95 kJ/mol, 2.67 kJ/mol であり、WD 構造が最安定構造、WA 構造が準安定構造と報告されている [109]。 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 複合体の2つの安定構造を図 1.14 に示す。実験では、18–35.5 cm^{-1} の遠赤外領域における $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ の VRT 分光 [110] や、パルス化ノズル噴射を用いた $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ のフーリエ変換マイクロ波分光 [111] が行われている。これらの遠赤外・MHz 領域における複合体の回転スペクトルの測定からも、複合体の構造は WD 構造であることが裏付けられている。Ohshima らは CH_4-HCl 複合体に関する研究で、 CH_4 と HCl の間の分子間ポテンシャルの異方性はかなり小さいため、 CH_4 は複合体内部で束縛回転することを明らかにした [112]。VRT 分光の結果、Dore らは、 CH_4 が複合体内で回転することと、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 複合体と $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ 複合体との類似性から、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 複合体の VRT エネルギー準位は、複合体中のそれぞれの分子の回転準位と強い相関を示し、複合体中の H_2O と CH_4 はそれぞれ内部回転することを報告している [110]。

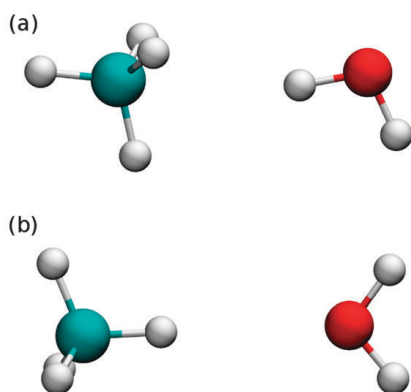


図 1.14 $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 複合体の2つの安定構造 [109]。(a) 最安定構造 (WD 構造), (b) 準安定構造 (WA 構造)。

1.4 問題点及び研究目的

本研究では、希ガスマトリックス中の水クラスターの生成・成長過程と水クラスター-マトリックス間相互作用の理解を進めるとともに、中赤外領域における水-メタン複合体の吸収ピークを特定し、マトリックス中における複合体の幾何学的構造と捕捉サイトを明らかにすることを目的とした。具体的な問題点と目的を以下に示す。

- 1) クラスターサイズ分布の H_2O 濃度依存性は、Hirabayashi らが Ne マトリックスを用いた実験で報告されており、6 量体までの吸収ピークの帰属が示された [9]。 D_2O 濃度依存性についてはいくつかの報告があるものの [36, 113]、狭い伸縮振動領域 ($2420 - 2820 \text{ cm}^{-1}$) でしか示されていない上に、4 量体以上に由来するピークの詳細な帰属先がはっきりと示されていない。本研究では、これまでに報告された D_2O クラスターに由来する吸収ピークの帰属の妥当性を向上させ、曖昧だった吸収ピークの帰属先を明らかにする。具体的には、Ar マトリックス中におけるクラスターサイズ分布の D_2O 濃度依存性を広範囲に渡って示し、DFT 計算の結果との比較から、6 量体以上の吸収ピークを判別する。
- 2) アニールに伴う水分子のマトリックス内拡散によるクラスター成長は、希ガスマトリックス中 [10] と CH_4 マトリックス中 [20] で確認されている。しかし、これらの研究では、それぞれのマトリックス種について単一の温度^{*8}でしかアニールを行っていない。Yamakawa らは、NaCl 基板上に凝縮した二次元 H_2 マトリックス中の H_2O クラスターについて、基板の温度上昇に伴うクラスターサイズ分布の変化を定量的に解析しているが、吸収ピークの位置と幅は温度に依存して可逆的に変化するため、クラスター成長への温度上昇の純粋な効果を明確にするためには、全て同じ温度でスペクトル測定を行う必要がある。本研究では、温度上昇によるマトリックス中のクラスターの成長過程を明らかにすることを目的とした。試料を凝縮したあとに、温度を段階的に上げながら、アニールを繰り返し行い、決まった温度でスペクトル測定する。スペクトルから得られる各クラスターの積分強度と、DFT 計算から得られる赤外吸収強度をもとに、これまでほとんど行われてこなかったクラスター成長の定量的な解析を行い、温度上昇に伴うクラスターの成長過程を明らかにする。
- 3) クラスターサイズ分布を決める要因として、濃度や温度以外に凝縮速度も重要な要素であるにも関わらず、凝縮速度とクラスターサイズ分布の関係を定量的に示した

^{*8} Ne [10], Ar [10], CH_4 [20], CD_4 [20] マトリックスのアニール温度は、それぞれ 9 K, 30 K, 20 K, 17 K だった。

例はない。本研究では、クラスターサイズ分布の凝縮速度依存性を明らかにし、サイズ分布を決める上での凝縮速度の重要性を示す。

- 4) Hirabayashi らによって、希ガスマトリックス中に分離した H_2O クラスターの Bonded-OH 伸縮の振動数シフトが明らかになったが [9, 14], D_2O クラスターに関しては系統的な調査がされていない。本研究では、Bonded-OD 伸縮振動数のマトリックス種依存性を示し、マトリックスシフトの同位体効果を明らかにする。また、希ガスマトリックス中の D_2O クラスターの捕捉サイトを明らかにする。
- 5) 水-メタン複合体に関する研究例は少なく、とりわけ中赤外領域の研究は皆無である。本研究では、中赤外領域における複合体由来の吸収ピークを観測し、幾何学的構造とマトリックス中の複合体の捕捉サイトを明らかにする。 CH_4 濃度依存性と温度依存性から、中赤外領域における複合体由来の吸収ピークを特定し、マトリックス中に分離した複合体の幾何学的構造と捕捉サイトを明らかにする。

第 2 章

分子の振動と回転及び赤外吸収

2.1 分子の振動

多原子分子において、原子核の平衡位置からのずれを元に戻そうとする復元力がフックの法則に従うとする近似を調和振動子近似と呼ぶ。多原子分子の振動は複雑であるが、調和振動近似の下では、いかなる分子の振動も基準振動と呼ばれる簡単な振動の重ね合わせで表せる。一般に n 個の原子から成る分子は $3n - 6$ 個 (直線分子は $3n - 5$ 個) の基準振動を持つ。基準振動は分子の構造で決まり、原子質量、力の定数^{*1}が与えられれば、その振動数が計算できる。

例として 2 原子分子を考える。原子間の化学結合を、フックの法則が成り立つばねと見なし、ばね定数を k とする。2 つの原子の質量を m_1, m_2 とし、換算質量 M とすると、振動数 ν は、

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad \left(M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) \quad (2.1)$$

と表される。この振動は伸縮振動と呼ばれ、2 つの原子間の距離が変化する運動である。この振動エネルギーを量子化すると、振動エネルギー E は、

$$E = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.2)$$

のように離散的な値をとる。ここで n は振動の量子数である。実際の分子では、原子間の力はフックの法則に完全に従っているわけではないため、調和振動子と比べて、わずかなずれが生じる。絶対零度において、分子は零点振動をしており、すべての分子が $n = 0$ の基底状態にある。有限温度 T において、各エネルギー状態の占有率はボルツマン分布で与えられる。従って、ボルツマン分布ではエネルギー E_j と E_i の状態に存在する分子数の比

^{*1} 二原子分子の場合は伸縮に関する (ばね) 定数のみを考えれば良いが、三原子分子以上の場合には変角に関する定数も考慮しなければならない。

は,

$$\frac{N_j}{N_i} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

で与えられる. ここで k_B はボルツマン定数である.

2.1.1 水分子の基準振動

水分子を構成している1つの原子につき3つの運動の自由度があるため, 3原子分子の運動の数は $3 \times 3 = 9$ となる. その内, 並進運動の数は x, y, z 方向の3つである. 水分子は非直線分子なので回転運動は3つである. 残りの3つが振動運動であり, 水分子の3つの基準振動を図 2.1 に示す. それぞれ, 対称伸縮 (ν_1) 振動, 変角 (ν_2) 振動, 逆対称伸縮 (ν_3) 振動と呼ぶ. OH 結合は電気陰性度が異なる H 原子と O 原子から構成される電気双極子モーメントを持ち, 振動に伴う分子全体の双極子モーメントの変化を2つの結合に分けて考える. ν_1 振動では, 2つの OH 結合の電気双極子モーメントが足し合わされて, 分子全体として電気双極子モーメントの z 成分が変化するので, 赤外活性である. ν_2 振動や ν_3 振動でも, 結合の電気双極子モーメントの変化が足し合わされるので, それぞれ分子全体として電気双極子モーメントの z 成分と x 成分が変化し, 赤外活性となる. 気相中で観測された水のそれぞれの振動モードの振動数を表 2.1 に示す.

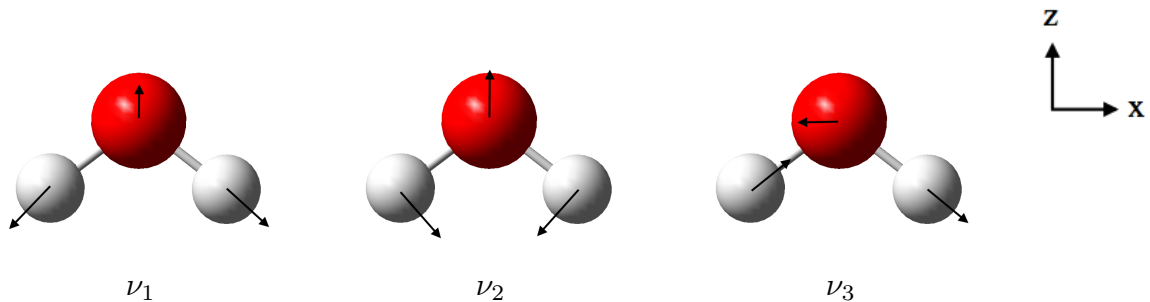


図 2.1 水分子の基準振動.

表 2.1 H_2O , HDO 及び D_2O 分子の基準振動の振動数 (cm^{-1}) [114].

振動モード	H_2O	HDO	D_2O
ν_1	3656.65	2726.73	2671.46
ν_2	1594.59	1402.20	1178.33
ν_3	3755.79	3755.79	2788.05

2.1.2 メタン分子の基準振動

メタン分子は炭素原子1個と水素原子4個から成る5原子分子であり、その運動の自由度は $5 \times 3 = 15$ である。水と同様、メタンの場合も並進運動と回転運動がそれぞれ3つあるため、基準振動は9つである。 T_d 点群に属するメタン分子の基準振動^{*2}の種類は、その対称性から、全対称伸縮(ν_1)振動、縮重変角(ν_2)振動、三重縮重伸縮(ν_3)振動、三重縮重変角(ν_4)振動の4つに分けられる。メタン分子の4つの基準振動を図2.2に示す。 ν_1 振動は、4つのCH結合が同位相で伸縮する振動モードである。 ν_2 振動は、メタン分子内の2組のHCHが同位相で変角する振動モードである。このモードには、振動面の異なる2つの振動が存在するが、振動に要するエネルギーは原理的に等しいため、二重縮退している。 ν_3 振動は、4つのCH結合の伸縮のうち2つが逆位相で伸縮する振動モードである。4つのCH結合の中から2つ選ぶとき、その選び方は3通りあるため、 ν_3 振動は三重縮退している。 ν_4 振動は、メタン分子内の2組のHCHが逆位相で変角振動するモードである。 ν_3 振動と同様に、HCHの選び方は3通りあるので、 ν_4 振動も三重縮退する。4つの基準振動のうち、 ν_3 振動と ν_4 振動が赤外活性、 ν_1 振動と ν_2 振動が赤外不活性な振動モードである。

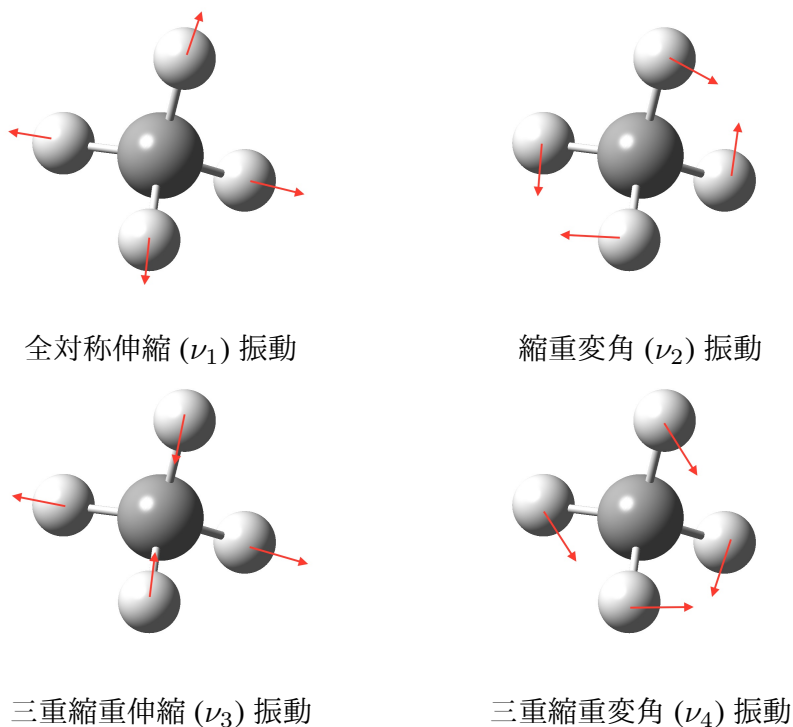


図 2.2 メタン分子の基準振動.

^{*2} 各振動モードは、 T_d 点群の既約表現 A_1 , E , F_2 で区別される。

表 2.2 CH₄ と CD₄ 分子の基準振動の振動数 (cm⁻¹) [114, 115].

振動モード	CH ₄	CD ₄
ν_1	2914.2	2084.7
ν_2	1526.0	1054.0
ν_3	3020.3	2258.2
ν_4	1306.2	995.6

2.1.3 水クラスターの振動

水分子が水素結合によってクラスターを形成すると、単量体では3つだった振動はさらに複雑になる。2量体とCyclic 3量体を例に水クラスターの振動を考える。

2量体の幾何学的構造を図 2.3 に示す。2量体は、水素結合を介して2つのH₂O分子が繋がっている。陽子を提供している水分子をDonor (D)、陽子を受け入れている水分子をAcceptor (A)と呼ぶ。2量体がこのような幾何学的配置であることは、理論的にも実験的にも確認されている。Aは、自身のOHの伸縮に水素結合が関与していないので、振動は水分子と同じ3つの振動モードを持つ。一方、Dの伸縮振動は、水素結合に関与していないFree-OH伸縮と、水素結合に関与しているBonded-OH伸縮の2種類に分けられる。この2つの伸縮振動に変角振動を加えた3つが、Dの振動モードとなる。

次にCyclic 3量体の(DA,DA,DA)構造を図 2.4 に示す。(DA,DA,DA)構造は、それぞれのH₂O分子が、AとDを同時に担っているため、3量体の伸縮振動は、Free-OH伸縮とBonded-OH伸縮の2種類に縮退した振動エネルギーを持つ。3量体から5量体の最安定構造はCyclic型と考えられており、これらのクラスターの伸縮振動も同様にこの2種類である。しかし、クラスターサイズが大きくなるにつれて、考え得る構造異性体の数は増える。6量体は、He液滴中 [8] や Ne [9], para-H₂ [17] マトリックス中でCyclic型を形成することが知られているが、基本的には立体構造をとる。三次元的な幾何学配置の場合、単純にBondedとFreeの2つの伸縮振動だけでなく、さらに複数の振動が存在する。

水分子は水素結合を形成するとOH間の結合強度が弱くなり、結合長が伸びるため、クラスターサイズが大きくなると、Bonded-OH伸縮の振動数が赤方偏移する。つまり、Bonded-OH伸縮は、クラスターサイズやその幾何学的構造に強く依存し、振動数が大きくシフトする。その振動数シフトから構造を推測できるため、この特徴は赤外吸収スペクトルから水クラスターの構造を同定する上で重要である。

水クラスターの振動には、上述したような水分子のOH結合長が変化する振動(分子内振動)に加えて、クラスター内で構成水分子の相対的位置が変化する振動(分子間振動)がある。分子内振動は中赤外領域(400-4000 cm⁻¹)に吸収帯があるのに対し、分子間振動

動は遠赤外領域 ($10\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) に吸収帯がある^{*3}。水クラスターの遠赤外スペクトルでは、水分子の幾何学的配置によって異なる特徴を示すため、そこから得られる情報は安定構造を裏付ける上で重要である。また、分子内振動と比較して分子間力のポテンシャルは平坦であるため、複数の等価な安定構造が存在する水クラスターでは、トンネル分裂が観測される。遠赤外領域の分光研究は、クラスターの安定構造の特定や分子間ポテンシャルの決定において重要な意味を持つが、その研究例は極めて少ない。

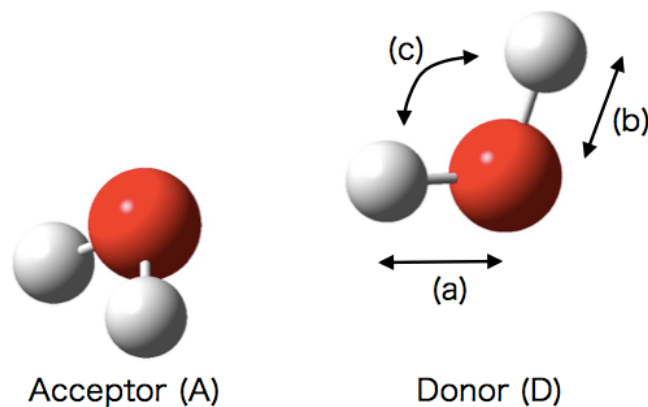


図 2.3 水 2 量体の分子内振動。Donor の (a) Bonded-OH 伸縮, (b) Free-OH 伸縮, (c) 変角。

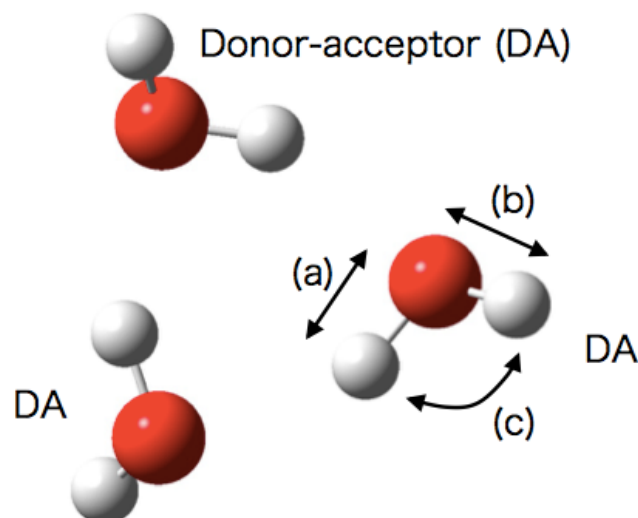


図 2.4 水 3 量体の分子内振動。(a) Bonded-OH 伸縮, (b) Free-OH 伸縮, (c) 変角。

*³ $3.3\text{-}333\text{ cm}^{-1}$ ($10\text{-}0.1\text{ THz}$) はテラヘルツ領域と呼ばれる。

2.2 分子の回転

赤外吸収によって、水分子は振動の励起だけでなく、同時に回転も励起されることがある。これが振動回転遷移である。水分子は非直線分子であることから、その回転は球対称な分子に比べて複雑になる。水分子は、分子軸^{*4}回りの慣性モーメントが全て異なる値を持つことから、非対称こま分子に分類される。本節では、はじめに対称こま分子の回転準位について述べたあと、非対称こま分子の回転準位について述べる。

2.2.1 対称こま分子

分子の重心を原点とし、剛体に固定された適当な座標軸（慣性主軸）を選ぶと、慣性テンソルは対角形となり、古典的な回転エネルギーは、

$$E_{rot} = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} + \frac{L_z^2}{2I_z} \quad (2.4)$$

となる。一般に、最も対称性の高い回転軸を z 軸として右手系をとる。 $L_x L_y L_z$ は、3 軸方向の角運動量の成分であり、 $I_x I_y I_z$ は、各軸に関する慣性モーメントである。

回転運動を量子論的に表現するためには、角運動量 \mathbf{L} を量子力学的演算子としての角運動量 $\hat{\mathbf{J}}$ として取り扱えばよい。すると、回転運動に対する量子力学的ハミルトニアンは、

$$\hat{H}_{rot} = \frac{\hat{J}_x^2}{2I_x} + \frac{\hat{J}_y^2}{2I_y} + \frac{\hat{J}_z^2}{2I_z} \quad (2.5)$$

の形で書ける。角運動量演算子 $\hat{\mathbf{J}}$ の分子固定座標系 (x, y, z) 成分と、空間固定座標系 (X, Y, Z) 成分には、以下の交換関係が成立する。

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z] &= 0 \\ [\hat{J}_G, \hat{J}_g] &= 0 \quad G = X, Y, Z, \quad g = x, y, z \end{aligned} \quad (2.6)$$

よって、 $\hat{\mathbf{J}}^2$, \hat{J}_z , \hat{J}_Z が同時に交換可能であり、3つの演算子に対して同時に固有値を与える関数 $|J, K, M\rangle$ が存在する。

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2 |J, K, M\rangle &= J(J+1)\hbar^2 |J, K, M\rangle \\ \hat{J}_z |J, K, M\rangle &= \hbar K |J, K, M\rangle \\ \hat{J}_Z |J, K, M\rangle &= \hbar M |J, K, M\rangle \end{aligned} \quad (2.7)$$

^{*4} 水分子の分子軸は、水分子を構成する3原子でつくる面（分子面）に平行で重心を通る直線のうち、酸素原子の中心を通るものと、その直線と直交するもの、重心を通り分子面に垂直な直線の3つである。

ベクトル \mathbf{J} の分子固定 z 軸への射影ならびに空間固定 Z 軸への射影が、それぞれ $\hbar K$, $\hbar M$ である。量子数 K, M は $-J \sim J$ の範囲の整数であるから、各 J に対して、おのおの $(2J+1)$ 個の状態が存在する。

式 (2.5) をもとに、慣性主軸周りの慣性モーメントを小さい方から順に I_a, I_b, I_c と置き換えて、対称こま分子の回転エネルギーを考える。対称こま分子の中で、 $I_a < I_b = I_c$ であるものを偏長対称こま分子、 $I_a = I_b < I_c$ であるものを扁平対称こま分子という。例えば、偏長対称こま分子のハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{1}{2I_b}(\hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2) = \frac{1}{2I_b}\hat{\mathbf{J}}^2 + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b}\right)\hat{J}_a^2 \quad (2.8)$$

となるから、対称こま分子の固有関数 $|J, K, M\rangle$ の固有値は以下のように書ける。

$$\hat{H}|J, K, M\rangle = \hbar^2 \left[\frac{J(J+1)}{2I_b} + \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b}\right)K^2 \right] |J, K, M\rangle \quad (2.9)$$

つまり、偏長対称こま分子の固有エネルギーは、

$$E = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (2.10)$$

である。同様にして扁平対称こま分子では、

$$E = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad (2.11)$$

となる。ここで、 A, B, C は回転定数であり、それぞれ

$$A = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_a} \quad B = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_b} \quad C = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_c} \quad (2.12)$$

で示される。エネルギーは M に関して $(2J+1)$ 重に縮退している。 K に関する縮退は解けているが、 $K \neq 0$ の状態では $|K|$ と $|-K|$ は縮退している。これは分子軸 (z 軸) に関する左右の回転が、エネルギー的には区別がつかないことに対応する。偏長及び扁平、非対称こま分子に対するエネルギー準位の模式図を図 2.5 に示す。非対称こま分子については次節で述べる。偏長対称こま分子では同一の J に対して $|K_a|$ が大きい準位ほどエネルギーが高いのに対し、扁平対称こま分子では $|K_c|$ が大きい準位ほどエネルギーが低くなる。

2.2.2 非対称こま分子

$I_a < I_b < I_c$ のように3つの慣性モーメントの値が異なるのが、非対称こま分子である。ここで、簡単化のために角運動量 \mathbf{J} を \hbar で割って無次元化する。すると、ハミルトニア

ンは回転定数を用いて、以下のように表現できる。

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c} = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 \\ &= \frac{B+C}{2}\hat{J}^2 + \left(A - \frac{B+C}{2}\right)\hat{J}_a^2 + \frac{B-C}{4}[(\hat{J}^+)^2 + (\hat{J}^-)^2]\end{aligned}\quad (2.13)$$

ここで、

$$\hat{J}^\pm = \hat{J}_b \pm i\hat{J}_c \quad (2.14)$$

であり、分子固定系での昇降演算子である。

式 (2.13) のハミルトニアンに対しては解析解は存在しない。式 (2.13) のハミルトニアンを $|J, K, M\rangle$ に作用させると、式 (2.13) の二行目右辺の第1項及び第2項に関しては対角となるが、第3項があるために K に対して以下のような非対角要素が存在する。

$$\begin{aligned}\langle J, K \pm 2, M | \hat{J}^\pm | J, K, M \rangle \\ = \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)}\end{aligned}\quad (2.15)$$

そのため、対称こま分子の固有関数 $|J, K, M\rangle$ を基底としてハミルトニアン行列をつくり、それを数値的に対角化することによって非対称こま分子の固有エネルギーが得られる。

非対称こま分子の回転定数は全て異なるため、図 2.5 のように、仮想的に回転定数 B を A から C の範囲で変化させて、対応するエネルギーを考える。 B が A や C に漸近した極限では、それぞれ、偏長および扁平こま分子のエネルギー準位と一致する。 B が A や C と異なる値をとり、非対称性が大きくなると、対称こまでは縮退していた $K \neq 0$ の二つの準位が分裂する。この非対称分裂は $|K| = 1$ の準位間でもっとも大きく、 $|K|$ が大きくなると分裂は小さい。非対称こま分子の回転固有状態は、偏長および扁平対称こま分子の極限での分子軸まわりの量子数 K に相関するラベルである K_a, K_c を使って、 $J_{K_a K_c}$ と表示する。 $K_a - K_c$ のとりうる値の範囲は、 $-J \leq K_a - K_c \leq J$ であるため、 $2J+1$ の準位に区別される。そのうち、エネルギーの最低が J_{-J} 、エネルギーの最高が J_J である。

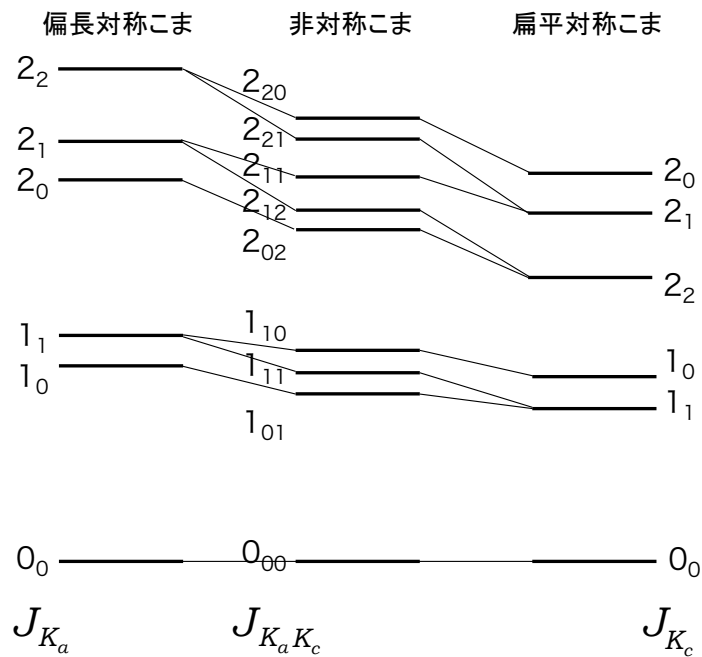


図 2.5 偏長及び扁平、非対称こま分子のエネルギー準位の模式図。

2.3 赤外吸収分光法

赤外吸収分光法は、試料に赤外光を照射し、透過または反射した光を測定することで、分子の振動回転状態や構造の分析が可能である。電子やイオンを衝突させて試料を励起させる分析方法に比べ、試料を非破壊で観測できるという特徴がある。赤外光のエネルギー領域は $10\text{-}12500\text{ cm}^{-1}$ であり、これは分子の振動・回転のエネルギーに相当する。2つのエネルギー準位差に対応する光が分子に入射すると、分子は光を吸収し準位間の遷移が起こる。吸収の度合いは一般的に透過率 $T(\nu)$ もしくは吸光度 $A(\nu)$ で表され、それぞれ以下のように定義される。

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (2.16)$$

$$A(\nu) = -\log T(\nu) = \log \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \quad (2.17)$$

ここで、 $I_0(\nu)$ は入射光の強度、 $I(\nu)$ は出射光の強度である。吸光度と透過率は赤外光の波数によって変化する。そこで各波数に対して吸光度や透過率をプロットすれば赤外吸収スペクトルを描くことができる。

2.3.1 赤外吸収

分子と赤外光が電氣的に相互作用したときに赤外吸収が起こる。相互作用するためには、分子が永久双極子を持つか、分子の振動や回転によって双極子モーメントが誘起される必要がある。例えば、分子振動による赤外吸収を考える。分子が赤外光を吸収して、振動基底状態 ψ_i から励起状態 ψ_f に遷移する過程は、 $hc\nu' = E_j - E_i$ の振動数条件を満たす振動数の光に対して吸収が起こる。このとき、

$$\int \epsilon(\nu) d\nu = \frac{2\pi^2 N_A \nu}{\ln 10 \epsilon_0 hc} \left| \left(\int \psi_f^* \boldsymbol{\mu} \psi_i d\tau \right) \cdot \mathbf{e} \right|^2 \quad (2.18)$$

という関係が導かれる。ここで N_A はアボガドロ定数、 ϵ_0 は、真空中の誘電率である。 $\boldsymbol{\mu}$ は、電気双極子モーメントというベクトル量であり、 \mathbf{e} は、電場の方向の単位ベクトルである。 $d\tau$ は、体積要素である。また、 $\int \psi_f^* \boldsymbol{\mu} \psi_i d\tau$ を遷移モーメントと呼ぶ。 $\boldsymbol{\mu}$ は、電子基底状態における電気双極子モーメントであるが、これは分子の振動によって変化する。よって、基準座標 Q の関数である。簡単のため基準振動の数を1つとして展開すると、

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots \quad (2.19)$$

となる。 $\boldsymbol{\mu}_0$ は、平衡構造における電気双極子モーメントである。微分の添字の下付きの0は、平衡核配置の値を示す。 Q は、微小変位であるため、第二項まで考慮する。調和近似のもとで分子振動は、 ψ_i と ψ_f は直交する関数なので、第一項の積分値は0となる。第二項の積分値は、 $f = i \pm 1$ の場合のみ0ではないので、隣接準位間のみの遷移が許される。すなわち、赤外吸収が起きるには、

$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial Q} \right)_0 \neq 0 \quad (2.20)$$

となる振動でなければならない。このような振動を赤外活性と呼ぶ。

第 3 章

実験方法と実験装置

表面に凝縮した原子・分子を研究する場合，残留気体の吸着による試料表面の汚染を防ぐために，超高真空環境が必要不可欠である．本研究において測定にかかる時間を考慮すると， 1×10^{-7} Pa 以下の真空でなければ十分に正確な結果は得られない^[1]．本研究で用いた実験装置は，フーリエ変換赤外分光光度計，導入光学系，主真空容器 (試料室)，連続フロー型クライオスタット，検出器部から成り，超高真空下で試料の赤外吸収分光が可能である．本章では，フーリエ変換赤外吸収分光法の原理と実験装置の詳細について述べる．

3.1 フーリエ変換赤外吸収分光法

1950 年代よりプリズムなどを利用した分散型分光器を用いて，多くの分野で赤外吸収分光法が応用され重要な役割を果たしてきた．分散型の赤外吸収分光法は，ある波長の赤外光を入射し，その強度減衰を測定，その後波長を変えて再び測定を繰り返すという時間のかかる測定方法だった．1970 年代に入り，コンピュータ技術の急速な発展によって，フーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) が現実化した．FTIR は，2 つに分けられた光束の干渉を計測する二光束干渉計を利用する．その中でも最も多く採用されているのがマイケルソン型干渉計であり，連続光による全波数域の入射光を同時に測定できるため，短時間で高感度の測定が可能である．

^[1] 1×10^{-7} Pa の圧力の残留気体が基板表面に吸着し，単分層を形成するのにかかる時間はおよそ 3 時間である．

3.1.1 測定原理

FTIR 光度計は一般的に光源，光学校り（アパーチャー），マイケルソン型干渉計，He-Ne レーザー，試料室，検出器で構成される．マイケルソン干渉計の模式図を図 3.1 に示す．マイケルソン干渉計は，ビームスプリッター（BS）と二枚の平面鏡から構成される．光源（L）から出た赤外光はアパーチャー（A）を通過後，コリメーター（C）で平行光束となり，中心にある BS で反射光と透過光に分けられる．それぞれの光は固定鏡（ M_f ）と光軸に沿って移動できる可動鏡（ M_m ）で反射され，BS の反対面からそれぞれ透過・反射して再び合成されて，集光系を経て検出器（D）に到達する．BS- M_f 間と BS- M_m 間の距離が等しい場合は光路差を生じないが， M_m が動いて光路差が生じると， M_f の位置と赤外光の波長成分の関係によって弱まる位置と強まる位置が発生する^[2]． M_f を通った光の光路長を ξ ， M_m を通った光の光路長を $\xi + x$ とすると，それぞれの光の電場強度 $u_1(t)$ ， $u_2(t)$ は，以下の \cos 関数で表される^[3]．

$$u_1(t) = a \cos(k\xi - \omega t) \quad (3.1)$$

$$u_2(t) = a \cos[k(\xi + x) - \omega t] \quad (3.2)$$

ここで， k は波数で，波長 λ との間に $k = 2\pi/\lambda$ の関係がある． a は電場振幅， ω は角振動数を表す．D に到達する光の強度はこれらを足し合わせたものを二乗して時間積分したものに相当し，次式で表される．

$$I(x) = a^2 \{1 + \cos(kx)\} \quad (3.3)$$

白色光源の場合，検出器に到達する光の強度は各波数の強度分布 $B(k)$ を足し合わせたものとなるので，

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(k) dk + \int_0^{\infty} B(k) \cos(kx) dk \quad (3.4)$$

となる．FTIR 光度計では， M_m の位置を変えながらこの $I(x)$ を記録している．式 (3.4) の右辺の第 1 項が非干渉成分であり，第 2 項が干渉成分である．第 2 項が示す干渉波形をインターフェログラムと呼び，偶関数であるため，積分範囲を改め，以下のように F として表す．

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(k) \cos(kx) dk \quad (3.5)$$

^[2] M_m の位置は He-Ne レーザーで測定する．

^[3] M_m の移動距離を l としたとき， $x = 2l$ である．

式 (3.5) は、光路差 x (M_m の位置) の関数であるため、以下のようにフーリエ変換して、各波数の強度分布 $B(k)$ 、つまりスペクトルを得る。

$$B(k) = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) \cos(kx) dx \quad (3.6)$$

ここで注意すべきは、このスペクトルが波長ではなく波数 k の関数になっていることである。実際の FTIR 光度計では横軸を k ではなく、"振動数" ν (単位: cm^{-1}) でスペクトルを出力する^{*4}。

式 (3.6) において積分範囲は無限であったが、実際の M_m の可動範囲は有限なので、積分範囲を有限距離 $-X \sim X$ としてフーリエ変換を行うと、スペクトルの裾に波打ちが起こる。これを補正するために x が大きくなるに従って減少する関数 (アポダイゼーション関数) を式 (3.6) に掛けている。

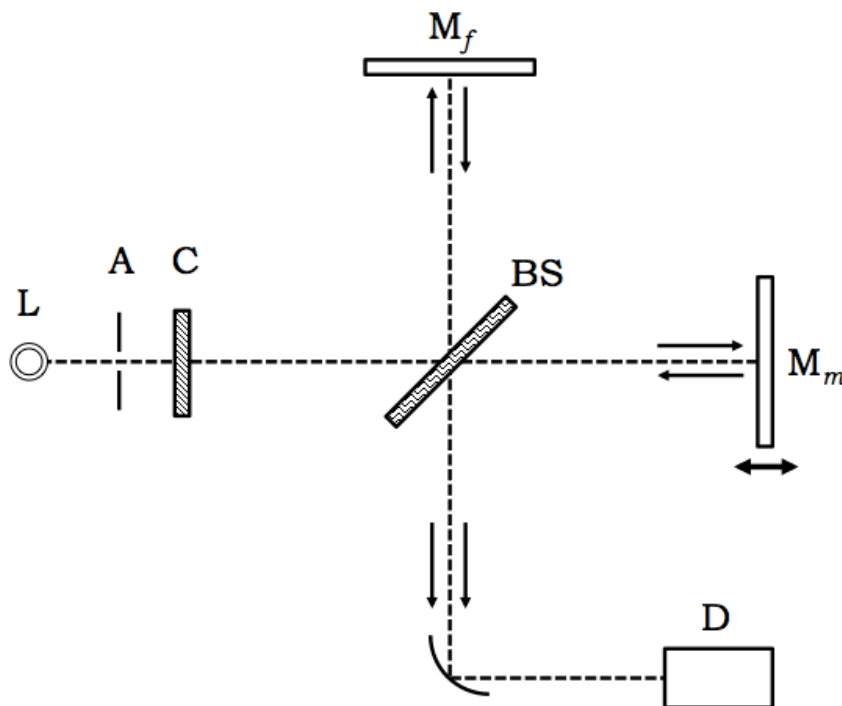


図 3.1 マイケルソン型干渉計の概略図。

*4 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ である。

3.2 マトリックス分離法

マトリックス分離法は，試料を低温の不活性固体 (マトリックス) 中に分離して分析する方法である．主に赤外吸収分光やラマン分光などの分光法と組み合わせて用いられる．対象分子は低温のマトリックス中に分散して固定されるため，水分子同士が水素結合によって凝縮して氷を形成するのを抑制できるマトリックス分離法は，水分子の単離やクラスターの生成において特に有力である．また，低温環境下であるため，分子のほとんどが振動回転の基底状態に分布するのも特徴である．本研究では， 1×10^{-8} Pa の超高真空下で，7 K 以下に冷却した基板上に対象分子を含む混合気体を吹き付けて試料を形成した．

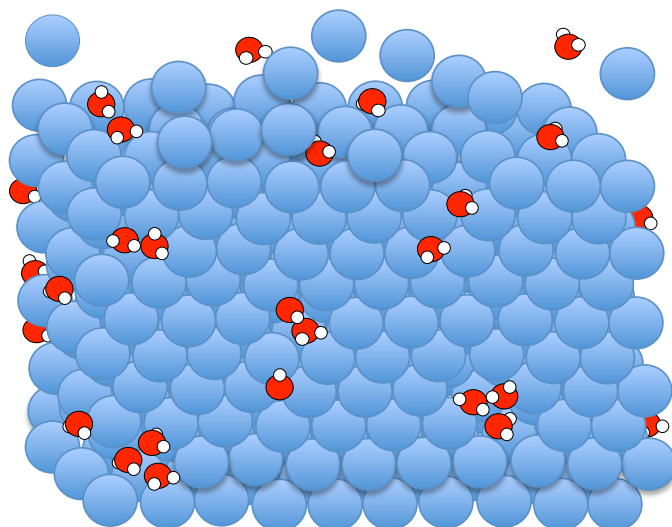


図 3.2 希ガスマトリックス中に分離した水クラスターの模式図。

3.3 光学系

実験装置の光学配置とその排気系の概略図を図 3.3 に示す。通常、FTIR 光度計は単独で FTIR 測定を行うのに用いられるが、本研究では主真空容器 (試料室) 内に作成した試料に対して測定を行うため、外部測定用の光学系を取り付けた。外部測定用の光学系は主に、入射光路を調整するための導入光学系 (図 3.4) と試料表面で反射した光を検出するための検出系で構成される。検出器には、水銀カドミウムテルル (Mercury-Cadmium-Tellurium: MCT) 検出器を用いた。試料室は入射角 80° の反射配置で測定できるように設計されている。試料室の超高真空を破らずに赤外光の光路を確保するために、試料室と導入光学系及び検出系は、 BaF_2 結晶窓^{*5}で仕切った。光軸調整を可能にするため、試料ホルダーが取り付けられているクライオスタット^{*6}上部には回転ステージ及び Z 軸調整ステージを取付けた。高感度測定を行なうため、導入光学系に偏光子を設置し、p 偏光した赤外光を試料に照射した。光学系は大気成分 (H_2O や CO_2) による測定への影響を排除するため、スクロールポンプ (SP) を用いて真空引きをした。光学系の到達圧力は、 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ である。

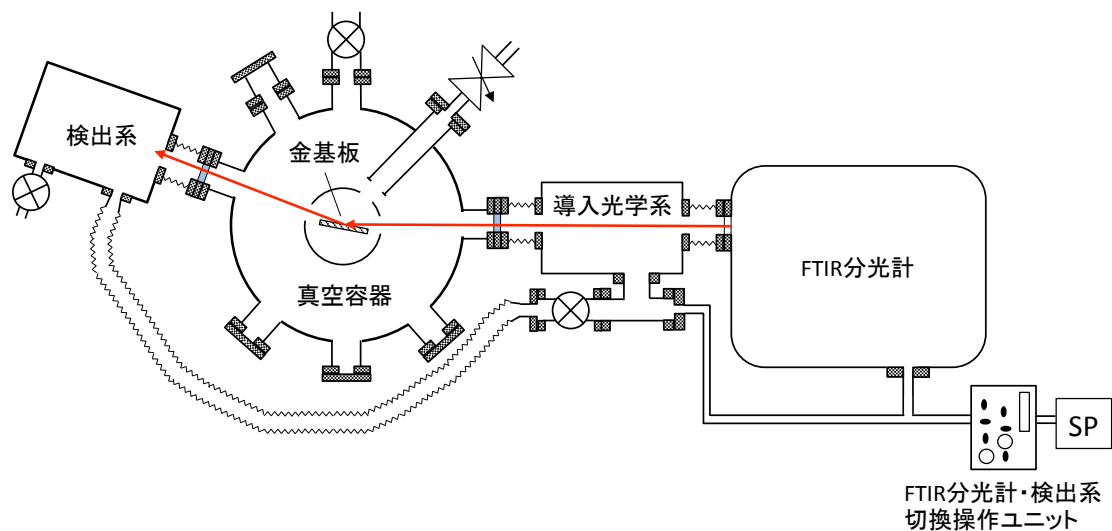


図 3.3 光学配置とその排気系の概略図。

*5 BaF_2 の透過領域は、 $900\text{-}50,000 \text{ cm}^{-1}$ である。

*6 冷却系を参照のこと。



図 3.4 導入光学系内部。図左側に FTIR 光度計，右側に試料室。

3.3.1 FTIR 光度計

本研究で使用した光度計の型番を表 3.1 に示す。赤外光源には，高輝度セラミック光源を使用している。BS の素材は Ge/KBr である。測定系の諸パラメータは，専用のソフトウェア (スペクトルマネージャ Ver.2) によって設定した。本実験での分解能は， 1.0 cm^{-1} ， 2.0 cm^{-1} であり，アパーチャ径は，それぞれ 3.5 mm ， 5.0 mm に自動設定される。干渉計速度は， 4.0 mm/sec である。FTIR 分光計内部には，硫酸トリグリシン (Triglycine Sulfate: TGS) 検出器が内蔵されており，測定波数範囲の公称値は $350\text{-}7800\text{ cm}^{-1}$ である。

表 3.1 本研究で用いた FTIR 光度計及び検出器の製品型番。

記号	機器名	製品型番 / 社名
FTIR	FTIR 光度計	FT/IR-6100 / JASCO
MCT	MCT 検出器	NMCT-5000 / JASCO

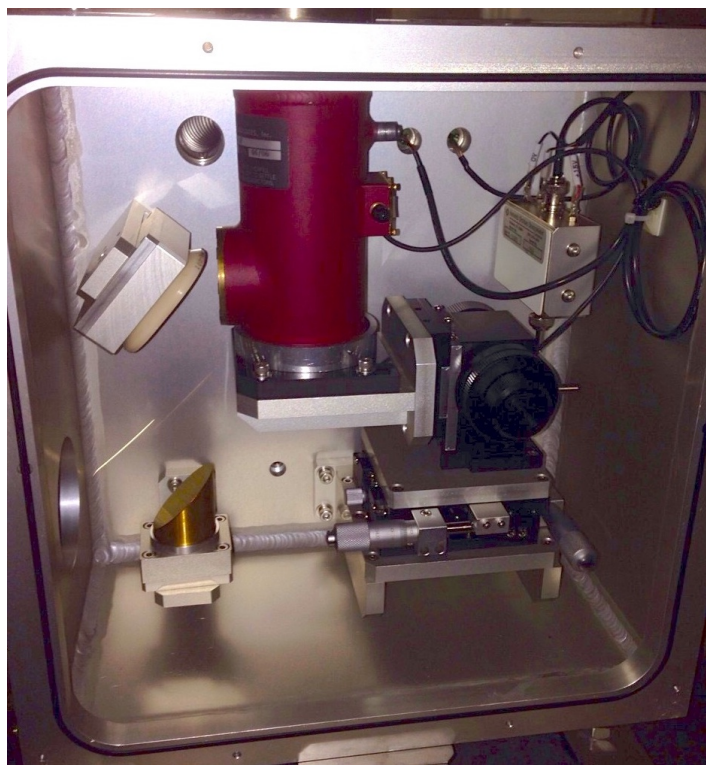


図 3.5 検出系.

3.4 排気系と気体導入系

3.4.1 排気系

試料室の排気系及び気体導入系の概略図を図 3.6 に示す。主ポンプとして磁気浮上型ターボ分子ポンプ (TMP1) を用い、その補助ポンプとしてターボ分子ポンプ (TMP2)、ダイアフラムポンプ (DP) を直列に配置して排気した。超高真空を得るために、主真空容器の加熱脱ガスを行なった。断熱材を挟んだステンレス板で装置全体を覆い、フィンヒーターを用いて 373 K で 24 時間熱しながら排気することで、真空容器内壁に吸着した H_2O などの残留気体を排気した。加熱脱ガス後の室温での試料室の到達圧力は、 1×10^{-8} Pa である。試料室内の圧力はエクストラクターゲージ (EG) で計測した。

試料室と気体導入系の間はバリアブルリークバルブ (LV) でつながっている^{*7}。気体導入系の排気には、ターボ分子ポンプとダイアフラムポンプを組み合わせたターボ分子ポンプ排気システム (TDU) を用いた。気体導入系の加熱脱ガスにはリボンヒーターを用いた。

^{*7} 実際の試料室には、3つの気体導入口が繋がっており、それぞれにバリアブルリークバルブが取り付けられている。図 3.6 には、本研究で使用した導入口及び LV のみ記載した。

導入系全体をリボンヒーターで巻き、加熱時に温度が均一になるように上からアルミホイルで覆った。各リボンヒーターを変圧器(スライダック)に繋ぎ、気体導入系の温度が373 Kになるように電圧を調整した。主真空容器と同様に気体導入系の加熱脱ガスは、373 Kで24時間行なった。加熱脱ガス後の到達圧力は、 1×10^{-3} Pa程度である。気体導入系内の圧力は、クリスタルゲージ(CG)で測定した。試料室・光学系・気体導入系に用いたポンプ、圧力計、バリアブルリークバルブの概要は、それぞれ表 3.2, 表 3.3, 表 3.4 にまとめた。

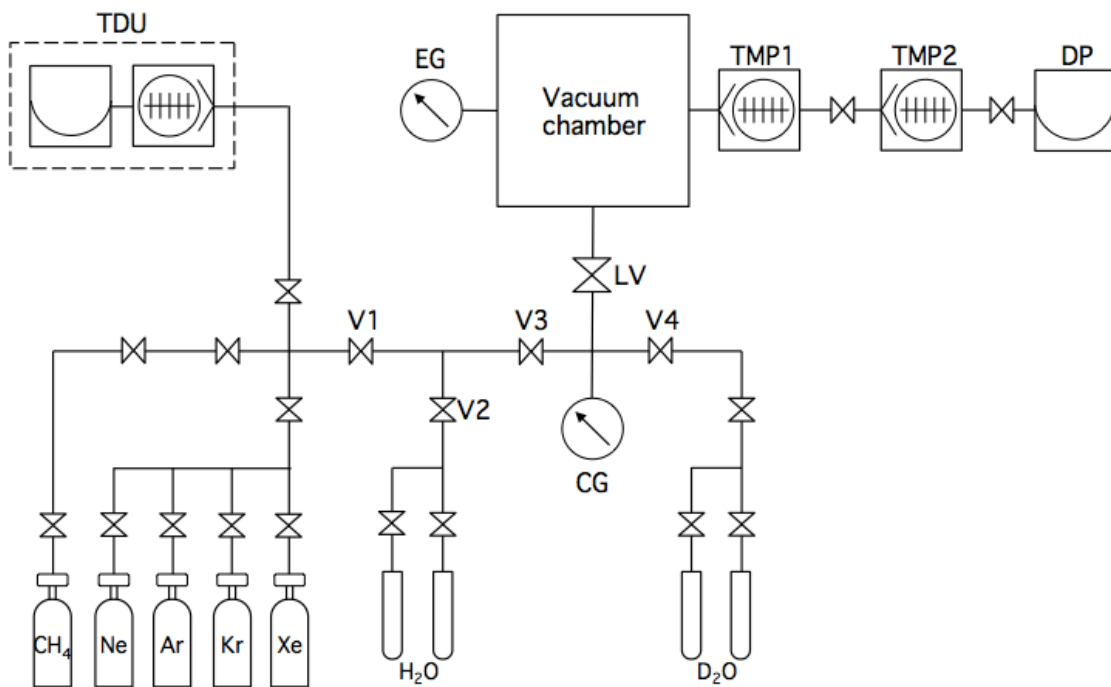


図 3.6 試料室の排気系及び気体導入系の概略図。

表 3.2 真空ポンプの種類と性能。排気速度は N₂ 換算値。

記号	ポンプの種類	排気速度 (L/s)	製品型番 / 社名
TMP1	磁気浮上ターボ分子ポンプ	340	STP-300 / SEIKO SEIKI
TMP2	ターボ分子ポンプ	60	TMU 071 YPN / PFEIFER VACUUM
SP	スクロールポンプ	150	Fossa FO 0009 B / Busch
DP1	ダイアフラムポンプ		4EKGf63DX-4 / Greiffenberger
TDU	ターボ + ダイアフラム	67	Hi Cube 80 Eco / PFEIFER VACUUM

表 3.3 圧力計の種類と性能. 測定領域は N₂ 換算値.

記号	圧力計の種類	測定領域 (Pa)	製品型番 / 社名
EG	エクストラクターゲージ	$2.0 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-2}$	IONIVAC IE 514 / LEYBOLD VACUUM
CG	クリスタルゲージ	$1.0 \times 10^{-3} \sim 1.33 \times 10^5$	GC-210 / VACUUM PRODUCTS

表 3.4 バリアブルリークバルブの型番.

記号	製品型番 / 社名
LV	VLV-3D / ULVAC

3.4.2 気体導入系

図 B.6 で示したように, 気体導入系には, Ne, Ar, Kr, Xe, CH₄ のガスボンベが取り付けられている. D₂O と H₂O の気体は, 凍結脱気で精製した蒸留水の蒸発から得た^{*8}. 本実験で使用した D₂O 試薬及び CH₄, Ne, Ar, Kr, Xe ガスの純度を表 B.5 にまとめた. 気体は, LV, V1, V2, V4, CG で囲まれた領域で混合した. 導入系内の圧力は CG で測定し, 分子量・粘性係数をもとに各気体種に対して圧力校正を行なった. 試料の分子数比は, 混合したそれぞれの気体の分圧比から求めた. 混合気体の圧力が 1×10^5 Pa になるように, それぞれの気体の分圧を調整した. これは, 粘性流領域で気体を導入するためである. そうしないと水がうまく導入できない. 導入のときは V3 を閉め, LV, V3, V4, CG で囲まれた領域 (以下, この領域を「気体溜め」と呼ぶ) から試料室に気体を導入した. 導入量は, 導入に伴う気体溜めの減少圧力から求めた. 気体の導入が少量だった場合, 気体溜めの容積が大きいと圧力変化が小さく, 有効数字 3 桁で圧力を表示する CG では変化を確認できない可能性がある. そのため, V3 で領域を区切って気体溜めの容積を小さくし, 本実験に必要な導入量に対して圧力変化を判別できるようにした. 気体の導入量は, LV によって制御した. 気体導入口を図 B.7 に示す. ステンレス管の直径は 18 mm である. 気体導入口は, 直径 6 mm のオリフィスになっており, オリフィスから基板の中心までの距離は 55 mm で, 基板の法線に対して 40° の直線上に位置している.

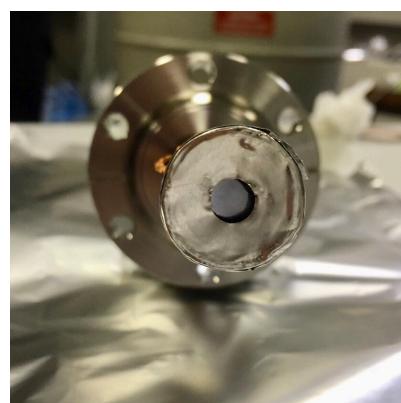
*8 凍結脱気による精製方法は付録 A.1 を参照.

表 3.5 試料気体の純度. D_2O は同位体の純度を示す.

気体	純度 (%)
D_2O	> 99.9
CH_4	> 99.99
Ne	> 99.999
Ar	> 99.9999
Kr	> 99.995
Xe	> 99.99



導入用ステンレス管の側面図.



オリフィス正面.

図 3.7 気体導入口.

3.5 冷却系

基板冷却のため、試料室上部には液体ヘリウム及び液体窒素対応の連続フロー型のクライオスタットを取り付けた。クライオスタットの全体図を図 3.8 に示す。クライオスタットの先端に、試料ホルダーを設置した。さらに熱輻射による基板の温度上昇を防ぐため、その周りを受酸素銅製の輻射シールドをで囲った。クライオスタット先端に取り付けた試料ホルダーと輻射シールドを図 3.9 に示す。

基板には、反射率の高い金板 (15 mm × 15 mm × 0.5 mm) を用いた。熱伝導率の高い無酸素銅^{*9}製の試料ホルダーに、同じく無酸素銅製の3つの固定板で基板を上からねじ止めし、押さえつけて固定した^{*10}。基板の温度測定には、シリコン (Si) ダイオード温度セ

*9 無酸素銅は熱伝導率が高く、真空中でガス放出が少ない。

*10 熱伝導効率は固定した面積とその圧力に依存する。

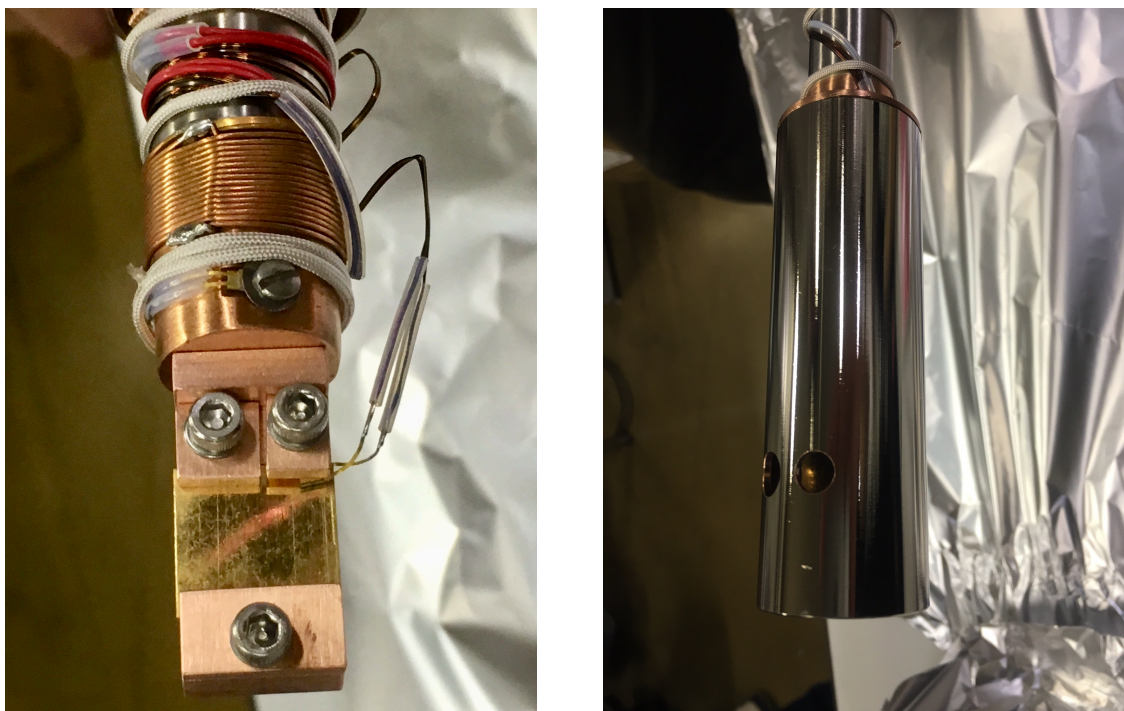
ンサーを使用した。シリコンダイオードは、試料ホルダーに取り付けた3枚の固定板のうちの一つ(図 B.9 の試料ホルダーの右側上部)を用いて、金基板に直接固定した。クライオスタットにシールドフロー式トランスファーチューブを差し込み、He タンクから液体 He を移送することで、先端にある試料ホルダーと輻射シールドを冷却した^{*11}。クライオスタットと試料ホルダーの接続部にある熱交換器は、その大きな表面積によって高効率な熱交換が可能である。熱交換器を通った He はフローメーター、He 回収管を通して回収した。He の流量は、フローメーターで調節した。トランスファーチューブは、「クライオスタット先端へ繋がる液体 He 輸送ライン」と「輻射シールド冷却用の液体 He 輸送ライン」の2層構造になっており、さらにその外側を He ガスが流れることで、液体ヘリウムは気化せずクライオスタットに到達する。トランスファーチューブ内に大気が残留していると大気中の水蒸気が凍って詰まる恐れがあるため、冷却前に He ガスで置換してから液体 He の移送を行った。赤外分光測定及び試料蒸着のために、輻射シールドには入射角 80° の反射配置で直径 8 mm の穴を2つと、試料蒸着用の直径 7 mm の穴を1つ空けた^{*12}。基板の到達温度は 5.4 K であった。冷却時の液体ヘリウムの消費量は公称値で 0.7 L/h である。クライオスタットの底面周辺に巻き付けてあるヒーターの通電加熱量を制御することで、試料の温度を制御した。試料系に使用した機器の概要は表 B.6 にまとめた。

*11 冷却手順は付録 A.2 を参照。

*12 図面は付録 A.5 を参照。



図 3.8 クライオスタットの全体図.



試料ホルダー.

輻射シールド.

図 3.9 クライオスタット先端に取り付けた試料ホルダーと輻射シールド.

表 3.6 試料系に使用した製品の概要.

機器名	製品型番 / 社名	備考
連続フロー型クライオスタット	Helitran-UHV LT-3B-110 / ARS 社	
中空 Z ステージ	ALM-275-1_50 / アールデック	許容加熱温度 $\leq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$
ロータリーステージ	ARS-275 / アールデック	許容加熱温度 $\leq 200\text{ }^{\circ}\text{C}$
Si ダイオード	DT- / Lake shore	
温度コントローラー	Model 335 / Lake Shore	

3.6 凝縮層の膜厚及び凝縮速度の見積もり

試料の膜厚は、気体溜めの圧力の減少量から見積もった。気体試料の導入によって、気体溜めの圧力が Δp 変化したとき、オリフィスを通じた分子数 N_o は、理想気体の状態方程式から、

$$N_o = -\frac{\Delta p V}{k_B T} \quad (3.7)$$

と表せる．ここで、 V は気体溜めの体積、 k_B はボルツマン定数、 T は気体の温度である^[13]．基板は分子線軸に対して 40° 傾いているため、オリフィスを通過した分子線が見込む基板の面積 S' は、

$$S' = d_h d_w \cos 40^\circ \quad (3.8)$$

である．ここで d_h と d_w は、露出している基板面の垂直方向と水平方向の長さである^[14]．分子線軸に対して水平方向へのずれの角度を θ 、垂直方向のずれの角度を ϕ と定義すると、オリフィスから出た分子線のうち、基板に入射することができる水平方向と垂直方向の最大の角度 θ_{max} 、 ϕ_{max} は、オリフィスから基板までの距離を l とすると、それぞれ、

$$\begin{aligned} \tan \theta_{max} &= \frac{d_w \cos 40^\circ}{l} \\ \tan \phi_{max} &= \frac{d_h}{l} \end{aligned} \quad (3.9)$$

を満たす．オリフィスから出た分子線はコサイン則に従って基板に入射すると仮定すると、分子線の基板への入射率 η は、

$$\eta = \eta_x \eta_y = \frac{\int_0^{\theta_{max}} \cos \theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta d\theta} \cdot \frac{\int_0^{\phi_{max}} \cos \phi d\phi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \phi d\phi} \quad (3.10)$$

と表せる．基板への吸着確率 s ^[15]とすると、基板に吸着する分子の数 N_s は、

$$N_s = s \eta N_o \quad (3.11)$$

と求まる．

次に、基板表面に希ガス分子が1層(1[ML])吸着したときの分子数を見積もる．ここで、希ガスの凝縮層は理想的なfcc構造を形成しており、 D_2O と CH_4 は、希ガス1分子を置換したサイトに収容されると仮定する．基板に吸着する希ガス分子は、fcc構造の(111)面を形成したとすると、この面の単位胞あたりの面積 S_o は、希ガス固体の格子定数 d_{RG} を用いて^[16]、

$$S_o = \frac{\sqrt{3}}{4} d_{RG}^2 \quad (3.12)$$

と表せる．この領域は、希ガス分子2個分に相当するので、基板面に希ガスが1[ML]吸着したときの分子数 N_{ML} は、

$$N_{ML} = d_h d_w \frac{2}{S_o} \quad (3.13)$$

*13 それぞれの具体的な数値は以下の通りである． $V = 4.66 \times 10^{-5} [m^3]$ 、 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} [J/K]$ 、 $T = 293 [K]$ ．

*14 基板の上下が固定板によって隠れるため、 $d_h = 10 \times 10^{-3} [m]$ 、 $d_w = 15 \times 10^{-3} [m]$ であった．

*15 吸着確率は、 $s = 0.68$ とした^[16]．

*16 温度ごとのfcc構造における希ガス固体の格子定数 d_{RG} は、付録A-3を参照．

と表せる。これより、凝縮層の膜厚 Θ は、

$$\Theta = \frac{N_s}{N_{ML}} \quad (3.14)$$

と求まる。試料の凝縮速度 r_d は、 N_s を物質量に換算し、気体の導入時間 Δt で割ること
で得られた。

第 4 章

量子化学計算

計算化学には広い意味で、古典力学に基づいて分子系の動的過程を追跡する分子動力学法や、乱数を用いて分子集合体の平衡状態を実現するモンテカルロシミュレーションといった古典力学的手法も含まれるが、量子化学計算に分類されるのは分子軌道法と密度汎関数法である。本章では、本研究で用いたこれら 2 つの方法について解説した後^{*1}、実際に得られた D₂O クラスタ及び CH₄-D₂O 複合体の平衡構造、振動数、及び赤外吸収強度の計算結果を示す。

4.1 分子軌道法

分子軌道 (Molecular Orbital: MO) 法は、多電子系の Schrödinger 方程式に対して、独立電子近似を適用して 1 電子波動関数 (分子軌道) を導入した理論体系である。分子軌道 ψ_i は、基底関数の ϕ_μ の線形結合の形で表される。

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^N C_{i\mu} \phi_\mu(\mathbf{r}). \quad (4.1)$$

ここで $C_{i\mu}$ は i 番目の分子軌道に対する μ 番目の基底関数の寄与を示す分子軌道係数であり、分子軌道計算を行った結果として得られる。また、 \mathbf{r} は電子の位置座標、 N は基底関数の総数である。(4.1) 式は近似式であるため、 N が増えるにつれてその精度は上がっていき、右辺の展開式は正確な分子軌道に収束していくが、その分計算コストも大きくなるため、少ない数で分子軌道関数を精度良く表現できるような基底系が望ましい。分子軌

*1 本章を書く上で、[\[17\]](#) を参考にした。

道法の基礎方程式である Hartree-Fock (HF) 方程式は以下のように表される。

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_A} + \sum_{j=1}^n (J_j - K_j) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.2)$$

ここで左辺括弧内の第 1, 2 項はそれぞれ電子の運動エネルギー, 核からの引力の演算子, 第 3 項の J_j, K_j はそれぞれ Coulomb 反発及び交換演算子であり, ϵ_i は i 番目の軌道エネルギーである。(4.2) 式を解くことにより, 独立電子近似のもとで解を得ることができる。より厳密な解を得るためには, 多電子系における電子基底状態の厳密な全エネルギーと HF 近似のような平均場近似との差である電子相関エネルギーを適切に見積もれるかが重要となる。

4.2 基底関数

分子は複数の原子で構成されていることから, 分子軌道 (MO) は構成原子の原子軌道 (AO) の線形結合で表される。これまで多くの研究者によって, 各原子の AO を表す関数 (基底関数) が提唱されており, これらの基底関数の組を基底関数系 (Basis Set) という。

原子の電子基底状態に基づいて, 各 AO についてそれぞれ一つの関数を割り当てた基底関数系を最小基底系とよぶ^{*2}。実際の計算では, 数値計算の効率性から, 最小基底系で用いる AO の関数を複数の Gauss 関数の線形結合で近似した Gauss 軌道 (CGTO) を用いる。これを短縮 (Contraction) といい, 短縮に用いられる Gauss 関数を Primitive Gaussian という。また, 実際は各 AO に複数の関数を割り当てて軌道の伸縮を表現できるように拡張した基底系を用いる。それぞれの AO に対して, 2つの関数を割り当てるものを Double-Zeta (DZ) 基底, 3つを割り当てるものを Triple-Zeta (TZ) 基底, 4つを割り当てるものを Quadruple-Zeta (QZ) 基底とよぶ。多くの場合, 内殻電子は化学結合に大きく関与しないため, 価電子軌道 (Valence Orbital) についてだけ拡張した split valence 基底が使われ, VDZ, VTZ, VQZ などと表記される。VDZ としては, 3-21G 基底, 4-31G 基底, 6-31G 基底, VTZ としては 6-311G 基底がよく用いられる^{*3}。

分子を形成している原子の周りの電荷分布は球対称ではなくなっているため, この効果を考慮するために分極関数 (Polarization Function) を加える必要がある。分極関数としては, Valence 軌道より角運動量量子数の大きい関数が加えられる^{*4}。6-31G 基底で, 水素

*2 例えば酸素原子の場合, 電子基底状態の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ であるから, 1s 軌道, 2s 軌道, 2p 軌道 (p 軌道には p_x, p_y, p_z の 3つ) を割り当てた基底関数系が最小基底系となる。

*3 例えば 6-31G は, 内殻部分は 6つの Primitive Gaussian で 1つの CGTO を表し, Valence 部分は, 3つの Primitive Gaussian からなる CGTO と, 1つの Primitive Gaussian からなる CGTO の 2つで構成される。

*4 例えば酸素原子の Valence 軌道は p 型なので, 分極関数は d 型の関数が加えられる。

原子以外の原子に d 型の分極関数を加えた場合には 6-31G(d) と表記し、水素原子にも p 型の分極関数を加えたときには 6-31G(d,p) と表記する。6-311G(3df,3pd) の場合は、水素原子以外には 3 つの d 型と 1 つの f 型の分極関数、水素原子には 3 つの p 型と 1 つの d 型の分極関数を加えることを意味する。

van der Waals 結合や水素結合のように共有結合に比べて弱く、結合長の長い結合が存在する場合や、電子励起状態を計算する場合には、空間的に広がり大きい基底関数^{*5}を加えることも重要である。このような基底関数を diffuse 関数という。Gaussian でよく用いられる a-bcG (a,b,c は数字) タイプの基底系に diffuse 関数を加える場合は + 記号を付与する。6-31G 基底で、水素原子以外の原子に diffuse 関数を加えるには 6-31+G、水素原子にも加えるには 6-31++G と指定する。分極関数には valence 軌道より軌道角運動量量子数の大きい軌道関数を用いたが、diffuse 関数には Valence 軌道と軌道角運動量量子数が等しく指数^{*5}の小さい軌道関数が用いられる^{*6}。

4.3 密度汎関数法

密度汎関数 (Density Functional Theory: DFT) 法は、Hohenberg-Kohn の定理に基づく計算手法であり、各空間点における外部有効ポテンシャルを電子密度の汎関数として表現することで、固体の電子状態の計算が高速化した。また、近年八木らによって、非調和性を含む振動解析を目的とした振動自己無撞着場 (Vibrational Self-Consistent Field: VSCF) 法を発展させた Optimized Coordinate VSCF 法に基づく高精度な非調和振動解析法の構築が取り組まれている [118]。

DFT では 3 次元空間座標 \mathbf{r} の関数として定義される電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が重要な役割を果たす。Hohenberg と Kohn は、電子密度さえ決まれば、系の基底状態における電子エネルギー^{*7}が確定することを証明した (Hohenberg-Kohn の定理)。電子密度は空間座標の関数であり、各エネルギー項はさらに電子密度の関数のため、エネルギーは電子密度の汎関数である。ここで、各エネルギー項の汎関数系を導いたわけではないことに注意しなければならない。

分子軌道法における基礎方程式は Hatree-Fock 方程式だったのに対して、DFT 法では以

^{*5} 基底関数には、通常 Gauss 関数が用いられており、原子核からの距離を r として、 $\exp(-\alpha r^2)$ のような形をしている。指数 α が小さいときに、広がり大きな Gauss 関数となる。

^{*6} 例えば酸素原子の 6-31+G 基底には、6-31G 基底に指数の小さな s 型と p 型の関数が加えられる。

^{*7} 電子エネルギーは、電子の運動エネルギー、Coulomb エネルギー、交換エネルギー、相関エネルギーの和である。

下の Kohn-Sham 方程式が基礎方程式となる。

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_A} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.3)$$

ここで括弧内の第三項は電子間の Coulomb 反発演算子， V_{XC} は交換・相関演算子を表し， ψ_i は Kohn-Sham 軌道， ϵ_i は対応する軌道エネルギーである。電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は，Kohn-Sham 軌道により，以下のように計算される。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \psi_i(\mathbf{r})^* \psi_i(\mathbf{r}). \quad (4.4)$$

(4.2) 式，(4.3) 式を比較すると，分子軌道法と DFT 法の違いは交換演算子の形式と相関演算子の有無であることがわかる。 V_{XC} がわかっていると (4.3) 式を解くことができれば，(4.4) 式より得られる電子密度により，電子相関エネルギーを含めた電子エネルギーが得られる。しかし，上述したように交換・相関エネルギーの電子密度依存性は既知ではないため，汎関数系の仮定が必要となる。

4.4 DFT で用いられる汎関数

DFT 計算では，基底関数とともに交換汎関数，相関汎関数を選択する必要がある。分子系の DFT 計算でよく見られる BLYP 法では，交換汎関数として勾配補正法^{*8}に基づく Becke の交換汎関数 B が用いられており，相関汎関数として Lee, Yang, Parr による LYP 汎関数が用いられている^{*9}。また，分子系で最もよく用いられているのは B3LYP 法であり，本研究でもこの計算方法を用いた。交換汎関数である B3 は，Becke の混成法による交換汎関数であり，局所密度近似^{*10}及び Becke の B 汎関数に，Hartree-Fock の交換エネルギーを線形に組み合わせて導いたものである。しかし，van der Waals 力による弱い結合を含む場合は，B3LYP 法よりも PW91PW91 やその修正版である MPW1PW91の方が比較的良い結果が得られることもあるため，いくつかの汎関数を試して結果を比較することが必須である。

*8 電子の導関数による補正を施している。交換項・相関項が電子密度の勾配にも依存するとしている。

*9 DFT では交換汎関数と相関汎関数を組み合わせた名称が用いられる。

*10 交換相関項を，一様な電子系に対して得られる交換相関エネルギーで近似する方法のこと。

4.5 基底関数の重ね合わせ誤差

2分子以上の複合体を計算する際に、構成分子の軌道に他方の分子の分子軌道が取り込まれ、安定化エネルギーを過大評価してしまう。この誤差を基底関数の重ね合わせ誤差 (Basis Set Superposition Error: BSSE) という。水素結合や vdW 力などの数 ~ 数十 kJ/mol 程度の弱い相互作用を計算する場合には、BSSE の寄与を無視できない。そのため、Counterpoise (CP) 法で誤差値を補正する [119,120]。CP 法は、相互作用する分子軌道がある場合とない場合のエネルギー差を計算することで、BSSE を補正する方法である。

4.6 使用したソフトウェア及び計算機

近年の量子化学計算では、多くの場合 Gaussian や GAMESS といったソフトウェアが用いられる。本研究では、量子化学計算ソフトとして Gaussian 03 [121] または 09 [122] を用いた。使用した計算機の計算速度と性能を表 4.1 に示す。

表 4.1 計算機の型番及び性能.

型番	CPU	コア数	メモリ	Gaussian
HPC5000-XH208TS-SIP	Xenon X5472	2CPU8Core	8 GB (2 GB × 4)	Gaussian03
HPC5000-XW218TS-SIP	Xenon X5690	2CPU12Core	96 GB (8 GB × 12)	Gaussian09

4.7 D₂O クラスターの平衡構造, 振動数, 赤外吸収強度

B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで構造最適化した単量体を用いて, 2 量体から 6 量体の構造最適化を行った. クラスターの構造最適化は B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで計算し, CP 法による BSSE 補正を行った. 2 量体から 5 量体の初期配置での幾何学的配置と最隣接酸素原子間距離 $R(O-O)$ は, Keutsch らが報告した H₂O クラスターの構造及び値を参考にした [33]. 2 量体は Chain 型, 3 量体から 5 量体は Cyclic 型である. 構造最適化で得られた 2 量体から 5 量体の $R(O-O)$ を表 4.2 に, 平衡構造を図 4.1 に示す. k 量体 ($k = 3-5$) は Cyclic 型であり, k 個の水素結合が存在するため, 表 4.2 の $R(O-O)$ の値は平均した値を記載した. 6 量体は, 一般に安定構造と言われている Cage 型, Book 型, Prism 型, Cyclic 型の 4 種類の構造異性体の構造最適化を行った. それらの幾何学的配置は, Losada らが報告した構造を参考にした [48]. 6 量体の平衡構造を図 4.2 に示す.

各クラスターの構造最適化を行った後, B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで振動数と赤外吸収強度を計算した. また比較のため, H₂O でも同様のパラメーターで構造最適化を行い, 振動数と赤外吸収強度を計算した. 単量体は表 4.3 に, 2 量体は表 4.4 に, 3 量体は表 4.5 に, 4 量体は表 4.6 に, 5 量体は表 4.7 にその結果をまとめた. 比較のため, 先行研究で得られた振動数と赤外吸収強度も記載した. 先行研究で報告された H₂O クラスターの振動数は, 式 $\nu_{\text{calc}} = \nu(1.184 - 0.00006\nu)$ *¹¹ でスケーリングされていたため, 比較のために, 本研究の DFT 計算で得られた H₂O クラスターの振動数も同じ式でスケーリングして記載した [33]. ここで, ν は DFT 計算で求めた値, ν_{calc} は ν をスケーリングした値を示す. D₂O クラスターの振動数は, スケーリングしていない. Cage 型, Book 型, Prism 型, Cyclic 型 6 量体の振動数及び赤外吸収強度を表 4.8 に示す.

*¹¹ この式は, Ohno らの計算結果が, N₂+O₂ マトリックス中の H₂O クラスターの赤外分光測定で観測された Free-OH 伸縮の振動数と, 6 量体 (Chair 型) の Bonded-OH 伸縮の振動数の間に収まるように決められた式である.

表 4.2 k 量体を構成する酸素原子の最隣接原子核間距離 $R(\text{O}-\text{O})$ (\AA).

k	This work		Keutsch [B3]
	D_2O	H_2O	H_2O
2	2.94	2.94	2.95
3	2.81	2.81	2.80
4	2.77	2.77	2.74
5	2.75	2.75	2.72

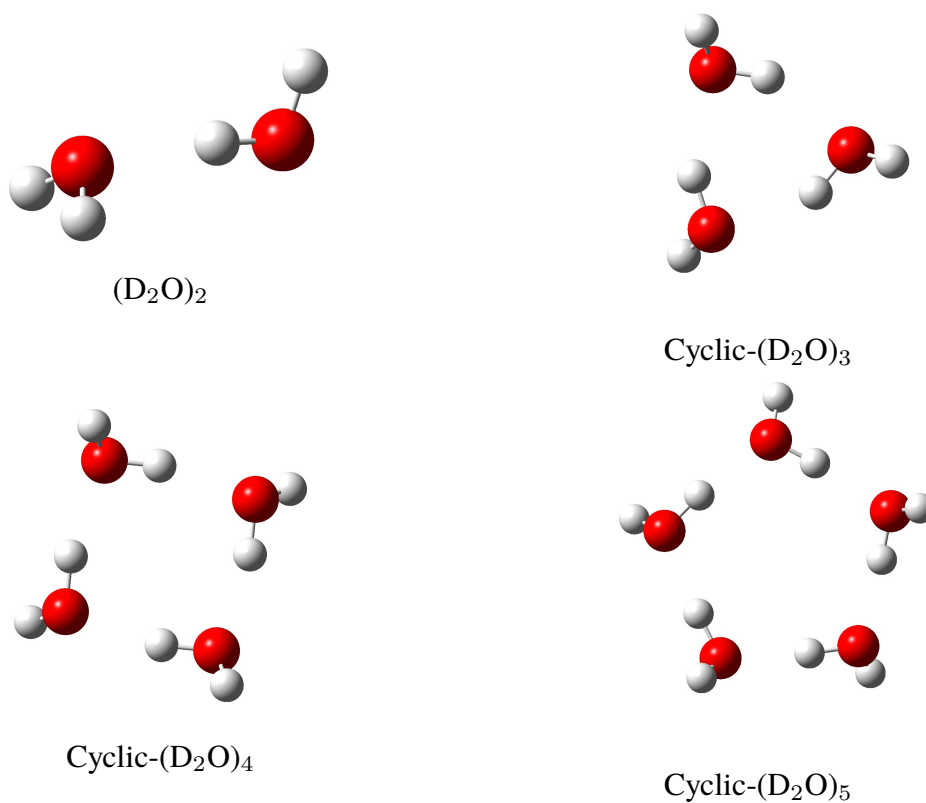


図 4.1 2 量体, Cyclic-3, -4, -5 量体の平衡構造.

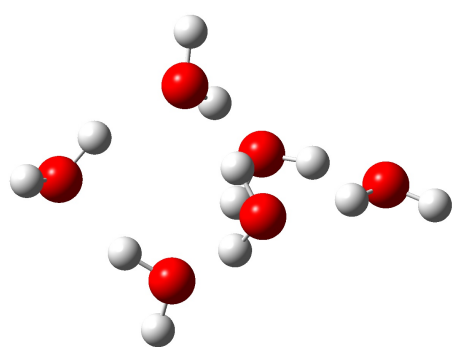
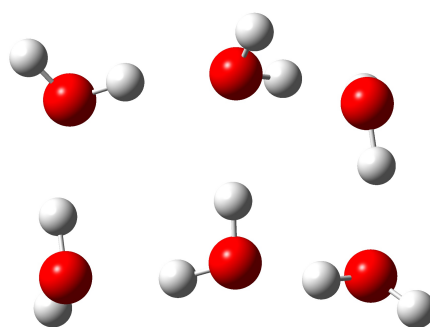
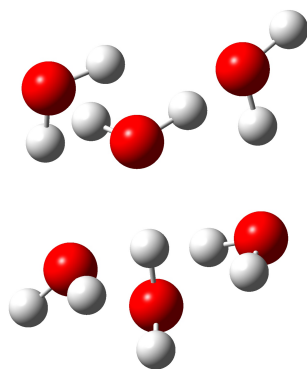
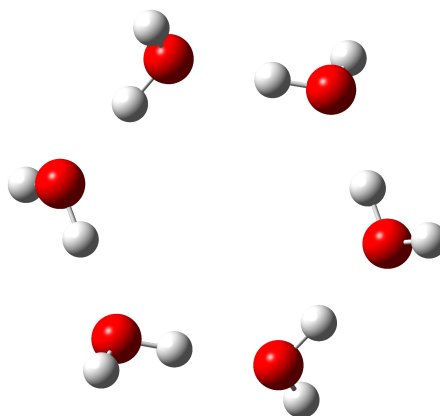
Cage-(D₂O)₆Book-(D₂O)₆Prism-(D₂O)₆Cyclic-(D₂O)₆

図 4.2 Cage-, Book-, Prism-, Cyclic-6 量体の平衡構造.

表 4.3 B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで計算した単量体の振動数 ν (cm^{-1}) 及び赤外吸収強度 I (km/mol). 先行研究の計算レベルは, B3LYP/6-311++G(d,p) レベル [U23] と B3LYP/6-311++G(3df,3pd) レベル [U24] である.

Vib.	H ₂ O				D ₂ O			
	Ohno [U23]		This work		Ceponkus [U24]		This work	
	ν	I	ν	I	ν	I	ν	I
ν_2			1602	67	1162	38	1173	35
ν_1	3644	9	3646	9	2659	4	2753	7
ν_3	3721	57	3722	57	2767	36	2876	35

表 4.4 2 量体の振動数 ν (cm^{-1}) 及び赤外吸収強度 I (km/mol). 先行研究の計算レベルは, B3LYP/6-311++G(d,p) レベル [U23] と B3LYP/6-311++G(3df,3pd) レベル [U24] である. Vib., vibration; a, acceptor; d, donor.

Vib.	H ₂ O				D ₂ O			
	Ohno [U23]		This work		Ceponkus [U24]		This work	
	ν	I	ν	I	ν	I	ν	I
ν_2 (a)			1750	86	1170	47	1179	46
ν_2 (d)			1769	40	1176	22	1189	22
OD _b (d)	3564	332	3570	308	2601	157	2687	146
ν_1 (a)	3644	16	3670	16	2656	8	2749	12
OD _f (d)	3700	80	3643	82	2742	70	2846	69
ν_3 (a)	3716	86	3716	81	2773	48	2871	47

表 4.5 Cyclic 3 量体の振動数 ν (cm^{-1}) 及び赤外吸収強度 I (km/mol). 先行研究の計算レベルは, B3LYP/6-311++G(d,p) レベル [123] と MP2+zero point/6-311+G(2d,2p) レベル [125] である. Vib., vibration; a, acceptor; d, donor.

Vib.	H ₂ O				D ₂ O			
	Ohno [123]		This work		Ceponkus [125]		This work	
	ν	I	ν	I	ν	I	ν	I
ν_2 (da)			1619	113			1184	60
ν_2 (da)			1621	84			1186	46
ν_2 (da)			1646	7			1199	4
OD _b (da)	3455	18	3474	19	2770.4	0	2595	13
	3499	573	3514	536	2719.1	138	2633	262
	3507	528	3521	498	2719.1	138	2638	244
OD _f (da)			3697	89	2896.9	0	2836	78
			3700	84	2898.0	130	2839	79
			3702	64	2898.0	130	2841	38

表 4.6 Cyclic 4 量体の振動数 ν (cm^{-1}) 及び赤外吸収強度 I (km/mol). 先行研究の計算レベルは, B3LYP/6-311++G(d,p) レベル [123] である. Vib., vibration; a, acceptor; d, donor.

Vib.	H ₂ O				D ₂ O			
	Ohno [123]		This work		This work			
	ν	I	ν	I	ν	I	ν	I
ν_2 (da)			1771	85			1193	45
ν_2 (da)			1785	68			1200	41
ν_2 (da)			1789	75			1201	41
ν_2 (da)			1826	2			1222	0
OD _b (da)	3315	0	3347	49			2484	0
	3387	1466	3411	1255			2543	705
	3388	1465	3415	1322			2543	704
	3416	18	3442	113			2566	5
OD _f (da)			3691	74			2832	61
			3693	89			2833	85
			3694	48			2833	84
			3700	66			2834	2

表 4.7 Cyclic 5 量体の振動数 ν (cm^{-1}) 及び赤外吸収強度 I (km/mol). 先行研究の計算レベルは, B3LYP/6-311++G(d,p) レベル [123] と, MP2/aug-cc-pVDZ レベル [126] である. Vib., vibration; a, acceptor; d, donor.

Vib.	H ₂ O				D ₂ O			
	Ohno [123]		This work		Graf [126]		This work	
	ν	I	ν	I	ν	I	ν	I
ν_2 (da)							1195	42
							1200	11
							1205	52
							1214	38
							1223	1
OD _b (da)	3277	27	3314	42	2433.7	7.12	2456	20
	3343	2204	3371	2089	2490.9	1060	2507	1076
	3349	2139	3379	1895	2497.1	989	2516	953
	3384	76	3408	60	2528.1	24.7	2541	22
	3391	40	3419	102	2533.0	30.9	2551	67
OD _f (da)			3694	68	2830.6	60.9	2830	55
			3695	75	2832.4	65.1	2832	59
			3696	58	2834.0	62.4	2833	49
			3699	57	2834.4	60.4	2836	52
			3701	72	2835.3	66.2	2839	57

表 4.8 Cage 型, Book 型, Prism 型, Cyclic 型の (D₂O)₆ の振動数 ν (cm⁻¹) 及び赤外吸収強度 I (km/mol).

Vib.	Cage		Book		Prism		Cyclic	
	ν	I	ν	I	ν	I	ν	I
Bending	1185	56	1193	38	1189	71	1196	55
	1192	34	1195	41	1196	36	1200	1
	1203	44	1199	60	1207	31	1201	2
	1215	45	1207	11	1221	18	1211	46
	1228	14	1219	27	1236	59	1216	47
	1236	27	1244	14	1252	43	1225	3
OD _b	2363	412	2406	99	2354	445	2450	77
	2522	326	2452	1055	2510	380	2496	1309
	2548	305	2499	331	2587	13	2504	1243
	2579	281	2572	203	2596	364	2533	21
	2626	171	2602	422	2668	78	2535	68
	2664	88	2613	51	2683	91	2552	53
OD _f	2727	88	2726	249	2738	83	2750	69
	2753	207	2825	54	2764	146	2806	62
	2826	50	2830	57	2771	180	2823	54
	2832	64	2832	46	2829	56	2827	54
	2834	60	2834	63	2832	60	2832	52
	2846	61	2840	66	2837	69	2833	55

4.8 D₂O-CH₄ 複合体の平衡構造, 振動数, 赤外吸収強度

D₂O-CH₄ 複合体の構造最適化を行った. 初期配置には, B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで構造最適化した D₂O と CH₄ を用いた. Water donor (WD) 構造と Water acceptor (WA) 構造の2つの安定構造について, 構造最適化及び振動数, 赤外吸収強度の計算を行った. 計算は, B3LYP/6-311++G(d,p) と MPW1PW91/6-311++G(d,p) レベルで行った. 複合体の酸素-炭素原子核間距離は, Cappelletti らが第一原理計算で求めた値を用いた [83]. B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで構造最適化した2種の D₂O-CH₄ 複合体の幾何学的配置を図 4.3 に示す. また, D₂O-CH₄ 複合体の WD 構造の振動数と赤外吸収強度を表 4.9 に, WA 構造の振動数と赤外吸収強度を表 4.10 に示す. 比較のために, D₂O と CH₄ の単量体の振動数及び赤外吸収強度の計算も行った. 単量体では, CCSD/aug-cc-pVTZ レベルでも計算したため, その結果も併せて表 4.11 に示す.

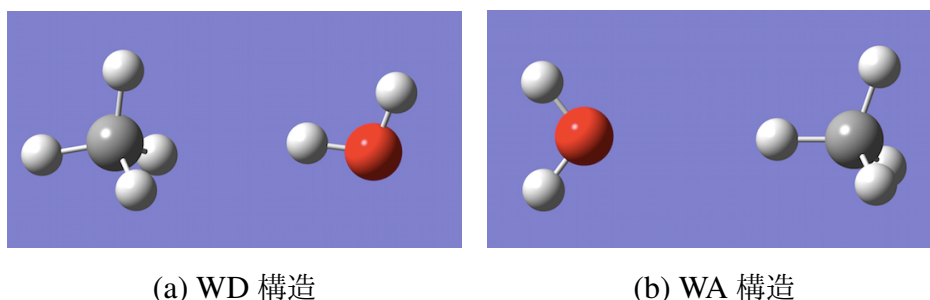


図 4.3 CH₄-D₂O 複合体の安定構造.

表 4.9 WD 構造の D₂O-CH₄ の振動数 ν (cm⁻¹) 及び赤外吸収強度 I (km/mol). M と Vib. はそれぞれ分子種と振動モードを表す.

M (Vib.)	B3LYP/6-311++G(d,p)		MPW1PW91/6-311++G(d,p)	
	ν	I	ν	I
D ₂ O (ν_2)	1173.5	26.8	1179.2	26.9
CH ₄ (ν_4)	1339.8	26.2	1334.9	28.3
	1343.6	19.7	1339.5	22.6
	1344.5	19.2	1340.9	21.6
CH ₄ (ν_2)	1560.7	0.2	1563.5	0.2
	1560.9	0.2	1563.7	0.2
D ₂ O (ν_1)	2750.0	12.5	2796.3	13.9
D ₂ O (ν_3)	2872.3	52.7	2921.1	56.2
CH ₄ (ν_1)	3020.3	0.8	3044.5	0.7
CH ₄ (ν_3)	3124.4	19.2	3164.4	16.6
	3124.6	23.2	3164.6	19.7
	3129.6	21.8	3170.2	18.8

表 4.10 WA 構造の D₂O-CH₄ の振動数 ν (cm⁻¹) 及び赤外吸収強度 I (km/mol). M と Vib. はそれぞれ分子種と振動モードを表す.

M (Vib.)	B3LYP/6-311++G(d,p)		MPW1PW91/6-311++G(d,p)	
	ν	I	ν	I
D ₂ O (ν_2)	1173.4	35.1	1181.2	35.6
CH ₄ (ν_4)	1335.0	16.4	1329.8	18.3
	1347.3	16.9	1342.6	18.9
	1348.6	16.7	1344.3	18.6
CH ₄ (ν_2)	1561.6	0.0	1564.4	0.0
	1562.5	0.0	1565.3	0.0
D ₂ O (ν_1)	2751.8	7.4	2798.6	9.5
D ₂ O (ν_3)	2875.3	35.6	2924.5	38.6
CH ₄ (ν_1)	3019.1	5.0	3043.7	3.8
CH ₄ (ν_3)	3119.4	32.4	3161.9	28.0
	3120.1	32.0	3162.4	27.7
	3135.4	5.0	3171.7	5.0

表 4.11 D₂O 単量体及び CH₄ 単量体の振動数 ν (cm⁻¹) と赤外吸収強度 I (km/mol).
M と Vib. はそれぞれ分子種と振動モードを表す.

M	Vib.	B3LYP/ 6-311++G(d,p)		MPW1PW91/ 6-311++G(d,p)		CCSD/ aug-cc-pVTZ	
		ν	I	ν	I	ν	I
D ₂ O	ν_2	1172.8	35.4	1180.7	35.7	1215.9	39.4
	ν_1	2752.7	6.5	2798.5	8.3	2744.5	3.6
	ν_3	2875.7	34.9	2924.0	37.9	2872.0	36.4
CH ₄	ν_4	1339.7	18.2	1347.7	21.9	1363.0	9.6
		1339.7	18.2	1347.7	21.9	1363.0	9.6
		1339.7	18.2	1347.7	21.9	1363.0	9.6
	ν_2	1558.3	0.0	1570.1	0.0	1584.2	0.0
		1558.3	0.0	1570.1	0.0	1584.2	0.0
	ν_1	3026.4	0.0	3060.6	0.0	3045.9	0.0
	ν_3	3132.2	25.9	3190.0	22.9	3162.7	22.2
		3132.2	25.9	3190.0	22.9	3162.7	22.2
3132.2		25.9	3190.0	22.9	3162.7	22.2	

第 5 章

希ガス凝縮層中に分離した D₂O クラスタ

5.1 クラスタサイズ分布の D₂O 濃度依存性

Ar マトリックス中に分離した D₂O クラスタの赤外吸収スペクトルの D₂O 濃度依存性を測定した。その OD 伸縮振動領域の赤外吸収スペクトルを図 5.1 に示す。基板温度 T_s は 5.3 K, 試料の凝縮速度 r_d は 1 mmol/h, 膜厚 θ は $1-6 \times 10^3$ ML である。以前の研究 [12, 13, 36, 73, 74] に基づいて、これらのピークの帰属を判断した。

図中の 2640 cm^{-1} の高波数側と低波数側に現れた吸収ピークは、それぞれ D₂O クラスタの Free-OD 伸縮振動, Bonded-OD 伸縮振動に対応する。相対的に D₂O 濃度が低い Ar/D₂O = 900 のスペクトルで現れた 2640 cm^{-1} から 2800 cm^{-1} のピークは、主に D₂O 単量体の非回転 (nr) 遷移と回転 (r) 遷移に由来する。 2658 cm^{-1} , 2770 cm^{-1} のピークは、それぞれ nr-単量体の ν_1 振動, ν_3 振動に起因する。 2677 cm^{-1} の吸収ピークは、単量体 ν_1 振動の $0_{00} \rightarrow 1_{11}$ に、 2759 cm^{-1} , 2782 cm^{-1} , 2793 cm^{-1} の吸収ピークは、それぞれ単量体 ν_3 振動の $1_{01} \rightarrow 1_{11}$, $0_{00} \rightarrow 1_{01}$, $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ に由来する。 2654 , 2764 cm^{-1} のピークは 2 量体の Acceptor によるもので、それぞれ ν_1 振動, ν_3 振動に対応する。

2725 cm^{-1} から 2750 cm^{-1} の吸収は D₂O クラスタの Free-OD 伸縮振動に由来する。 2745 cm^{-1} は 2 量体によるものであり、これより低波数側に現れたピークがブロードなのは、3 量体以上のクラスタの吸収が重なったことに起因する。以上に示した 2640 cm^{-1} 以上に現れた OD 伸縮振動ピークの波数とその帰属を、先行研究の結果と併せて表 5.1 に記載する。

図 5.1(a) において、2 量体の Bonded-OD 伸縮のピークが 2614 cm^{-1} に現れた。このピークの低波数側の肩は、N₂ と 2 量体の複合体に由来する吸収である [91]。これらに加え、3 量体, 4 量体, 5 量体由来のピークが、それぞれ 2579 cm^{-1} , 2487 cm^{-1} , 2459 cm^{-1}

に現れた。D₂O 濃度の高い図 5.1(b) では、2373 cm⁻¹ と 2537 cm⁻¹ に吸収ピークが現れた。これらの吸収は、図 5.1(a) では見られなかったため、6 量体の Bonded-OD 伸縮に由来する吸収だと判断した。この帰属は以前の分光学的研究の結果と一致する [10, 55]。

6 量体の構造として、先行研究の気相 [127] 及び He 液滴、p-H₂, Ne マトリックス中 [8, 9, 17, 128] の実験で生成が確認されている Cage 型 (Cage-6), Book 型 (Book-6), Prism 型 (Prism-6), Cyclic 型 (Cyc-6) の4つの可能性を考えた。DFT 計算で求めた 2-5 量体の Bonded-OD 及び 6 量体の4つの構造異性体の振動数と、図 5.1(b) のスペクトルを比較して、6 量体の構造を考察した。DFT 計算で得られた4つの6量体の構造異性体の振動数および赤外吸収強度を図 5.2 に示す。比較として 2 量体 (Chain-2), Cyclic 3 量体 (Cyc-3), Cyclic 4 量体 (Cyc-4), Cyclic 5 量体 (Cyc-5) の計算結果も併せて示した。Cyclic 型では、構成分子の全てが DA となり^{*1}, 伸縮振動モードは Bonded-OH 伸縮と Free-OH 伸縮の2つに分けられる。振動の対称性から、振動はさらに細かく分類され^{*2}, そのうちの二重縮退した E モードは、赤外吸収強度が大きい。そのため、Cyc-3-5 と同様に Cyc-6 のスペクトルにも Bonded-OD 伸縮領域に二重縮退した強い吸収が現れる。図 5.2 の中段で示すように、Cyc-6 の振動数は Cyc-5 よりもやや低波数側に現れると予測されるが、図 5.1(b) にはピークが見られないことから Cyc-6 の可能性は除外した。図 5.2 の上段からわかるように、3つの立体構造の6量体は、いずれも広範囲に渡って吸収が現れるが、Book-6 は 2450 cm⁻¹ 付近に強い吸収が現れているのが特徴である。Cage-6 と Prism-6 はどちらも 2350 cm⁻¹ 付近に同程度の強度を持つが、Prism-6 は 2690 cm⁻¹ 付近にある Chain-2 の振動数よりも高波数領域にも複数の振動を持つことが特徴的である。一方、Cage-6 の振動数の多くは、Chain-2 と Cyc-5 の Bonded-OD の間に位置している。図 5.1(b) において、Chain-2 の Bonded-OD ピークよりも高波数側に新たなピークはみられず、6 量体由来と判断した2つのピーク(図 5.1(b) の 6) は、それぞれ Cyc-3 と Cyc-4 の間と、Cyc-5 の低波数側に現れた。ことから、6 量体は Cage 型であると判断した。

Hirabayashi らが測定した Ne マトリックス中の H₂O クラスタの H₂O 濃度依存性では、7 量体以上に由来するピークは観測されていなかったが [9], 本研究では濃度依存性から 7 量体以上のクラスタの生成を確認した。以前の気相中におけるクラスタサイズ選択的研究 [59, 60] との比較から、図 5.1(c) で新たに現れたピークの帰属を考察する。図 5.1(c) では、2300 cm⁻¹ から 2700 cm⁻¹ にかけてのバックグラウンドの吸収とともに、新たに 2320 cm⁻¹, 2430 cm⁻¹, 2640 cm⁻¹ に幅の広い吸収(図中の矢印)が現れた。濃度依存性より、これらの吸収は 7 量体以上のクラスタに由来すると判断するのが妥当

*1 [10] を参照。

*2 A, B, E の振動モードがある。A は赤外不活性である。B は赤外活性だが赤外吸収強度は比較的小さい。E は二重縮退しており、赤外吸収強度が大きい。例えば 3 量体の場合は、3つの Bonded-OD の伸縮のタイミングが揃った振動モードが A, 1つだけタイミングが異なるモードが E であり、B はない。

である。気相中で観測された (H₂O)_k (k = 2-6) の Bonded-OH 伸縮 (k-OH_b) と (H₂O)_k (k = 7-10) の Bonded-OH 伸縮の振動数を表 5.2 に示す。(H₂O)_k (k = 7-10) の振動は, DDA, DAA, DA, IRR で区別し, IRR は 7 量体に特有に現れた DDA, DAA 以外の振動を表す^{*3}。この表から, 気相中では (H₂O)₇ の IRR が 2-OH_b よりも大きな振動数を持つことがわかる。気相中の 7 量体の振動数を本実験と比較するために, Ar マトリックス中の (D₂O)₂ の Bonded-OD (2614 cm⁻¹) と気相中の 2-OH_b (3601 cm⁻¹) の振動数比 ($\frac{\nu_{OD}}{\nu_{OH}} = 0.726$) をスケールリング因子として, 表 5.2 の (H₂O)₇ の振動数をスケールリングした。その結果は, 表 5.2 の括弧内に示した。スケールリングした 7 量体の IRR の振動数のうち, 2400 cm⁻¹ と 2650 cm⁻¹ の振動数は, 図 5.1(c) の 2430 cm⁻¹ と 2640 cm⁻¹ に現れたブロードな吸収の振動数とよく一致するので, どちらも (D₂O)₇ の IRR に由来すると判断した。表 5.2 より, 7-10 量体の DAA と, 最も振動数の低い 7 量体の IRR は, 6-OH_b よりも低波数側にあることがわかる。Bonded-OH 伸縮の振動数は, クラスタサイズが大きくなるほど低波数側にシフトする傾向にあるが, 第 1 章 1.1.3 の図 1.8 で示したように, 11 量体以上の OH 伸縮による吸収は, 7-10 量体の DDA と DAA の間の領域に現れるので, 6 量体の低波数側に現れた 2320 cm⁻¹ の吸収は, 7-10 量体の DAA と 7 量体の IRR による吸収が重なったもので, 2300 cm⁻¹ から 2700 cm⁻¹ にかけてのバックグラウンドの吸収は, 7-10 量体の DDA と 11 量体以上の OH 伸縮による吸収が重なったものと判断した。

*3 第 1 章 1.1.3 の図 1.8 を参照。

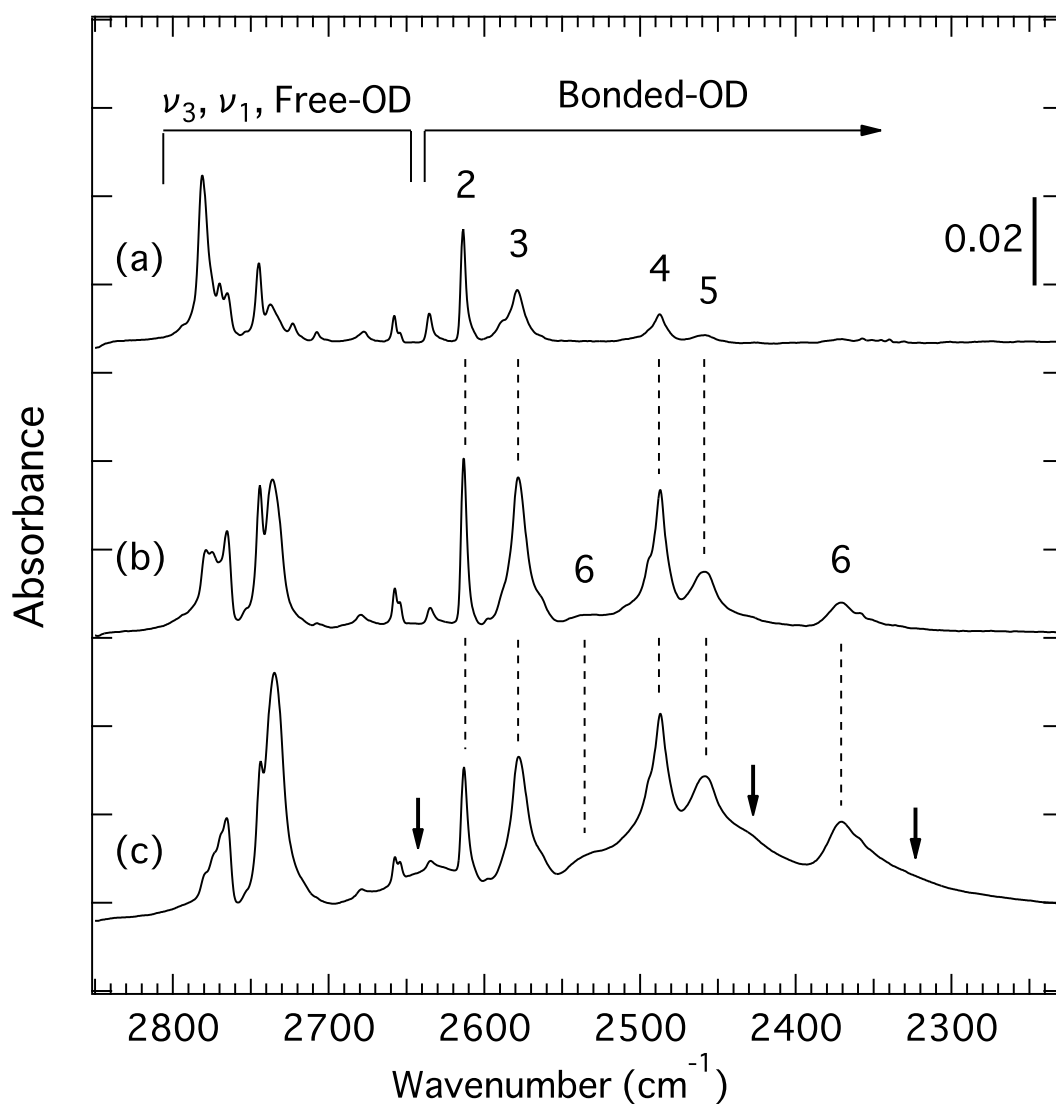


図 5.1 Ar マトリックス中に分離した D₂O クラスタの赤外吸収スペクトルの濃度依存性. 分子数比はそれぞれ、Ar/D₂O = (a) 900, (b) 400, (c) 100. 図中の数字はクラスタサイズを示す.

表 5.1 Ar マトリックス中に分離した D₂O, HDO 単量体の振動回転遷移及び D₂O クラスタの Free-OD 伸縮振動の振動数とその帰属 (単位: cm⁻¹). k , クラスタサイズ; nr, 非回転単量体; OD_f, Free-OD 伸縮振動; 添え字の A, Acceptor.

Monomer	Vib.	Transition	Previous study [74]	This work
D ₂ O	ν_3	1 ₀₁ → 2 ₀₂	2794	2793
		0 ₀₀ → 1 ₀₁	2782	2782
		nr	2770	2770
		1 ₀₁ → 0 ₀₀	2759	2759
	ν_1	0 ₀₀ → 1 ₁₁	2677	2677
		nr	2657	2658
HDO	ν_1	0 ₀₀ → 1 ₁₁	2724	2724
		0 ₀₀ → 1 ₀₁	2707	2707
		nr	2695	2693
Clusters	Vib.	k	Previous study [129, 130]	This work
	ν_3	2 _A	2763.0	2764
	ν_1	2 _A	2653.9	2654
	OD _f	2	2744.9	2745
		3	2736.4	2738
		4	2733	2733

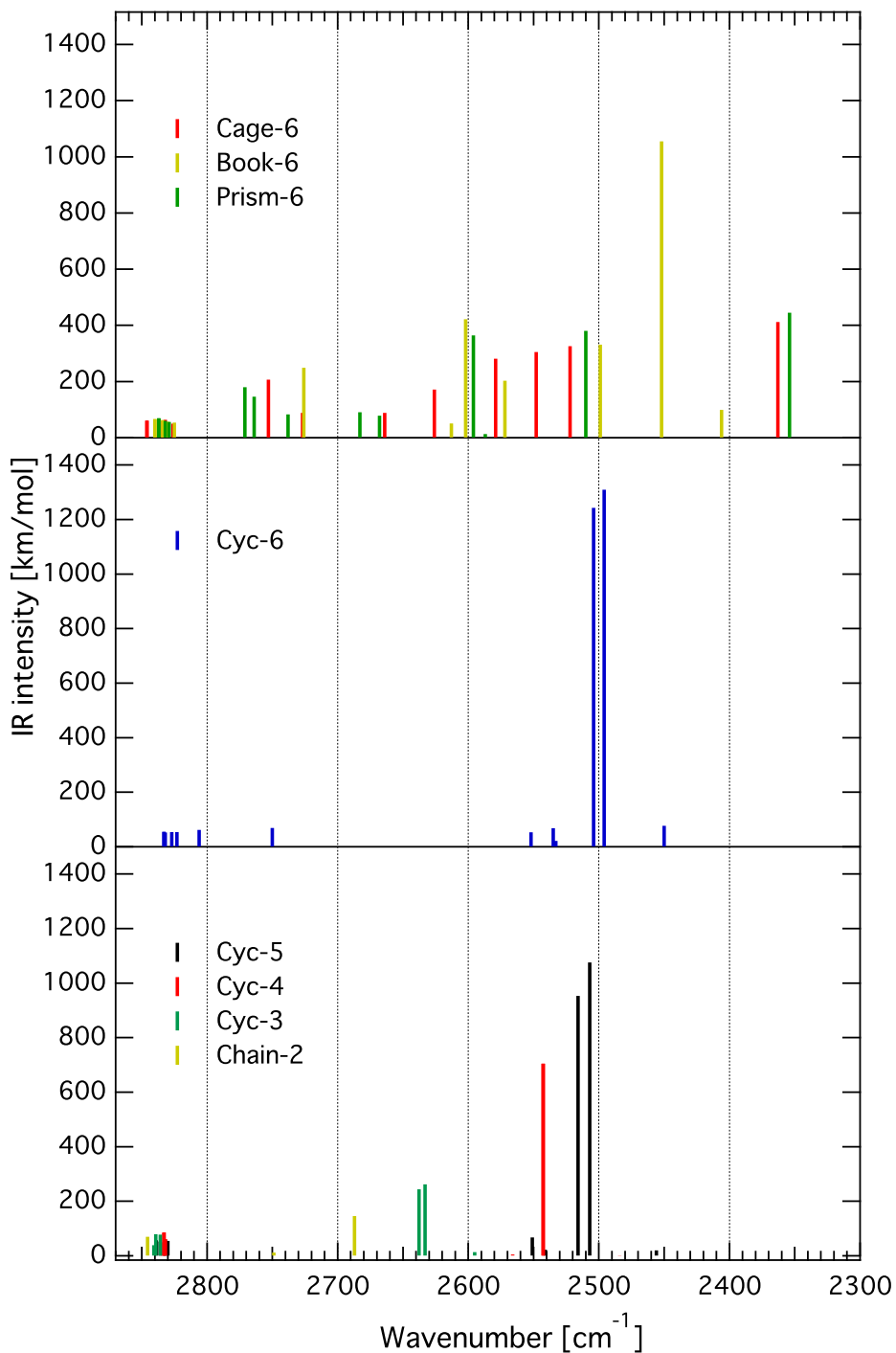


図 5.2 DFT 計算で求めた Cage 型, Book 型, Prism 型, Cyclic 型 6 量体の振動数および赤外吸収強度. 計算レベルは B3LYP/6-311++G(d,p). Str.- k は, Str. 型 (Str. = Cage, Book, Prism, Cyclic(Cyc), Chain) の k 量体 ($k = 2-6$) を表す.

表 5.2 気相中で観測された (H₂O)_k (k = 2-10) の OH 伸縮振動の振動数 (cm⁻¹). k-OH_b は (H₂O)_k (k = 2-6) の Bonded-OH 伸縮振動を示す. DDA, DAA, DA は, (H₂O)_k (k = 7-10) 内の DDA, DAA, DA の Bonded-OH 伸縮を示す. IRR は 7 量体に特有の DDA や DAA 以外の振動を示す. 7 量体の振動数を 0.726 でスケーリングした値は括弧内に示した.

Vibration	k = 2-6 [4]	k = 7 [59]	k = 8 [60]	k = 9 [60]	k = 10 [60]
IRR		3650 (2650)			
2-OH _b	3601				
DDA		3560 (2580)	3557	3568	3568
DDA			3528	3541	3542
3-OH _b	3533				
IRR		3420 (2480)			
4-OH _b	3416				
5-OH _b	3360				
IRR		3310 (2400)			
6-OH _b	3220				
DA				3140	3129
DAA		3080 (2240)	3087	3101	3100
DAA			3065	3066	3063
IRR		2950 (2140)			

5.2 アニールによるクラスター成長

5.2.1 アニールによる赤外スペクトルの変化

5.6 K の基板に Ar/D₂O = 300 の混合気体を凝縮した後、15 K に 1 分間保った。その後、再び 5.6 K まで冷却した。(以降、ある温度 T に加熱し再冷却するこの一連の操作を T アニールと呼ぶ。) 15 K アニールの前後で測定した赤外スペクトルを図 5.3(a) に示す。アニール後、D₂O 及び (D₂O)_{2,3} の吸収ピークが減衰し、(D₂O)_{4,5,6} のピークは、2250-2700 cm⁻¹ にかけて現れた 7 量体以上に起因する幅広い吸収とともに増大した。これより、マトリックス内において、凝縮時に形成したクラスターがアニールによってより大きなサイズのクラスターに成長したことがわかる。その後、15 K アニールを 2 回行い、さらに 20 K アニールを行った。3 回の 15 K アニールのスペクトル比較を図 5.3(b) に、3 回目の 15 K アニールと 20 K アニールのスペクトル変化を図 5.3(c) に示す。図 5.3(b) では、3 つのスペクトルはほとんど一致しており、大きな変化は見られない。単量体の回転遷移に由来する 2770-2780 cm⁻¹ 付近のピークがわずかに変化しているのは、温度に依存した回転の基底状態に収束しないうちに測定したことが原因である。それに対して、図 5.3(c) ではバックグラウンドに広範囲に現れる 7 量体以上のクラスターに由来する吸収が増大している。このことから、アニールによるスペクトル変化は、各温度で行う最初のアニールの後に現れることがわかった。これは、D₂O の拡散の活性化障壁が異なるサイトが複数存在することを示しており、1 分程度のアニールでその温度での D₂O のマトリックス内拡散が収束し、クラスター成長が止まることを意味する。

5.2.2 赤外スペクトルのアニール温度依存性

5.4 K の基板に Ar/D₂O = 250 の混合気体を速度 1 mmol/h で凝縮した後、異なる温度でアニールを数回行った。赤外吸収スペクトルは、各温度でアニールした後に基板を 5.4 K に戻して測定した。その結果を図 5.4 に示す。各温度でのアニールは 1 分以上行い、D₂O の拡散が十分収束してから最冷却した。5.4 K で凝縮した後では、単量体から 4 量体までが形成されている。5 量体と 6 量体由来のピークは、12 K アニールの後に現れた。アニール処理をするごとに単量体のピークが減衰する一方で、3 量体から 6 量体のピーク強度は増大した。25 K アニールの後に、2430 cm⁻¹ から 2640 cm⁻¹ にかけての幅の広い吸収が現れ、30 K での加熱で 2300 cm⁻¹ から 2660 cm⁻¹ にかけてさらに幅の広い吸収が現れた。これらは 7 量体以上のクラスターに由来する吸収である。

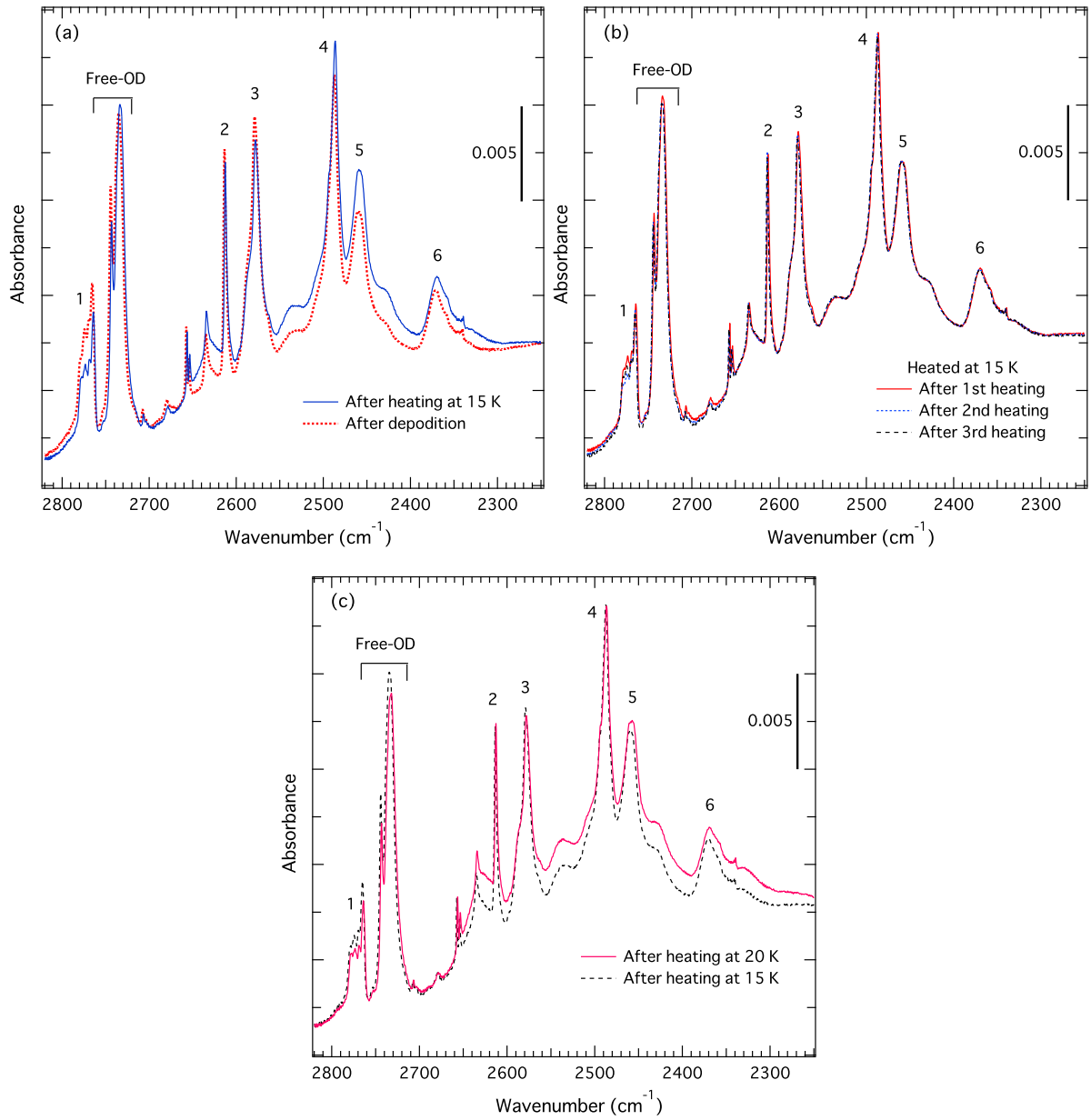


図 5.3 アニール処理に伴う赤外吸収スペクトルの変化. 蒸着時条件: Ar/D₂O = 300, $r_d = 0.08$ mmol/h, $T_s = 5.6$ K, $\Theta = 2 \times 10^3$ ML. (a) 試料蒸着後と1回目の15 K アニールのスペクトル変化. (b) 1回目～3回目の15 K アニールのスペクトル比較. (c) 3回目の15 K アニールと1回目の20 K アニールのスペクトル変化.

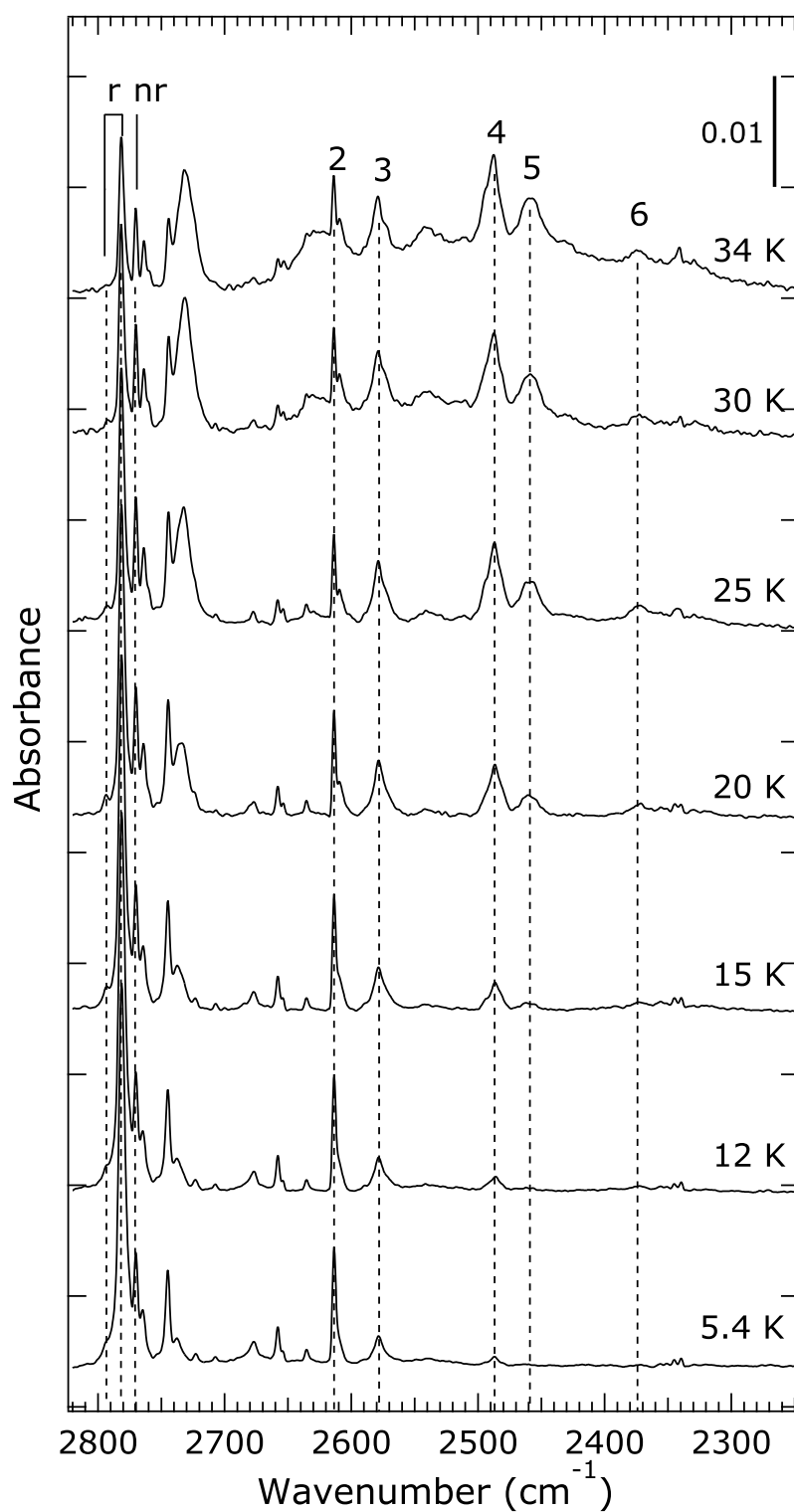


図 5.4 Ar マトリックス中に分離した D₂O クラスタ. アニールによるスペクトルの変化. 凝縮時条件; Ar/D₂O = 250, $r_d = 1$ mmol/h, $T_s = 5.4$ K, $\theta = 4 \times 10^3$ ML. アニールの温度は下から, 5.4, 12, 15, 20, 25, 30, 34 K.

5.2.3 D₂O クラスタの柱密度の導出

アニールによるクラスタ成長を定量的に解析するために、吸収ピークの積分強度から柱密度を見積もり、各クラスタの存在量を比較した。単量体から6量体の柱密度を以下のように求めた。(D₂O)_kの振動に由来する吸収ピークの積分強度 A_k (cm⁻¹) は、以下のように書き表わせる。

$$A_k \propto I_k d_k \quad (k = 1-6) \quad (5.1)$$

ここで、 I_k と d_k はそれぞれ (D₂O)_k の Bonded-OD 伸縮振動の赤外吸収強度 (km/mol) と柱密度 (mol/m²) である^{*4}。A₁ は ν_3 振動の赤外ピークを、A₂ から A₆ は各クラスタの Bonded-OD 伸縮振動の赤外ピークをガウス関数にフィッティングすることで得られた。一方、 I_k は DFT 計算によって得られた値を用いた。この計算で得られた各クラスタの伸縮振動の振動数 ν と赤外吸収強度 I_k の値を、表 5.3 にまとめた。マトリックス中に捕捉された単量体は、回転できない (Non-Rotating: nr) 分子と回転できる (Rotating: r) 分子が存在するため、それらの柱密度の総和が d_1 となる。nr-単量体の ν_3 振動の赤外吸収強度は、計算によって求めた 35 km/mol を用いた。振動回転遷移 $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ の赤外吸収強度は、回転の基底状態からの遷移であるため、nr-単量体と同じ 35 km/mol を用いた。振動回転遷移 $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ の赤外吸収強度は、 $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ ピークと $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ ピークの相対強度を求め、補正した。補正の際に用いた Ar マトリックス中の H₂O の赤外吸収スペクトルを図 5.5 に示す。Ar/H₂O = 10000 である。15 K でスペクトル測定した後に、7.0 K に冷却してから十分時間が経ち、ortho-para 転換^{*5}が終わってからスペクトルを測定した。回転準位の占有率は熱平衡のボルツマン分布に従うため、 $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ と $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ のピークの強度比は測定時の温度によって異なる。15 K に比べ、7.0 K のときの方が回転の基底状態にある分子数が多いため、 $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ ピークの強度は 7.0 K の方が大きく、 $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ は 15 K の方が大きい。2量体の OH_b 由来のピーク強度に変化がないことから、この温度領域では単量体の拡散によるクラスタ成長は起きていないと判断した。つまり、温度変化に対して単量体の総量は保存しているので、図 5.5 の差スペクトルが示す 0_{00} 準位にいる分子の増加と 1_{01} 準位にいる分子の数減少における分子数の変化量は等しい。それぞれのピークをガウス関数にフィッティングした結果、 $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ に対する $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ の積分強度の比は 0.66 と求まった。分子数は等しいため、積分強度の比が赤外吸収強度の比を意味するので、 $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ の赤外吸収強度である 35 km/mol を 0.66 倍し、 $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ の強度を 23 km/mol とした。

^{*4} A_k , I_k , d_k を個別に表す時は、それぞれ (cm⁻¹), (km/mol), (mol/m²) の単位で表すのが習慣で、ここでもそれに従う。

^{*5} 単量体の回転の始状態 $J_{K_a K_c}$ において K_a と K_c の和が偶数のときが para, 奇数のときが ortho である。

表 5.3 DFT 計算で求めた D₂O 単量体の ν_3 振動と 2-6 量体の Bonded-OD 伸縮の振動数 ν (cm⁻¹) 及び赤外吸収強度 IRI (cm⁻¹). 計算レベルは B3LYP/6-311++G(d,p) である. 比較のため, 補正した IRI も記載した. 振動数 ν は, 先行研究で OD 伸縮振動の基準化因子として用いられた 0.968 を乗算した値を記載した [48].

k	Structure	ν	IRI	Corrected IRI
1	-	2783.7	34.9	-
2	Linear	2601.2	145.5	36
6	Cage	2578.8	88.0	-
3	Cyclic	2553.3	244.2	61
3	Cyclic	2548.9	261.8	66
6	Cage	2542.3	171.0	-
6	Cage	2496.3	281.0	-
6	Cage	2466.6	304.9	-
4	Cyclic	2461.4	704.1	176
4	Cyclic	2461.2	704.8	176
6	Cage	2440.9	325.8	-
5	Cyclic	2435.0	953.4	238
5	Cyclic	2426.5	1075.6	269
6	Cage	2287.0	411.6	103

クラスターの I_k は, クラスターサイズの制御やクラスターの数密度の決定が困難であるため, 実験から求めた例は極めて少なく, 理論計算による研究がほとんどであった. Slipchenko らは, He 液滴デプレッション分光よって, 液滴中にサイズ選択的に H₂O クラスターを単離し, 実験から I_k ($k=2-4$) を見積もった [132]. 先行研究における量子計算及び実験から得られた H₂O クラスターの I_k を表 5.4 に示す. Slipchenko らは, 実験と計算の比較から, DFT 計算で得られた I_k は, 実測値よりも 2 倍から 3 倍過大評価されると報告している.

H₂O クラスターの I_k は数多く報告されているが, D₂O クラスターについてはほとんど報告されていないため, 2 量体から 6 量体の I_k は, DFT 計算によって求めた値に同一の補正係数を掛けたものを解析に用いた. 補正係数は以下のように求めた. マトリックス中に含まれる D₂O 分子の総和は, 一般的に

$$d = \sum k d_k, \quad (5.2)$$

と書ける. アニールした場合でも, D₂O が昇華しない温度領域でのアニールであれば d

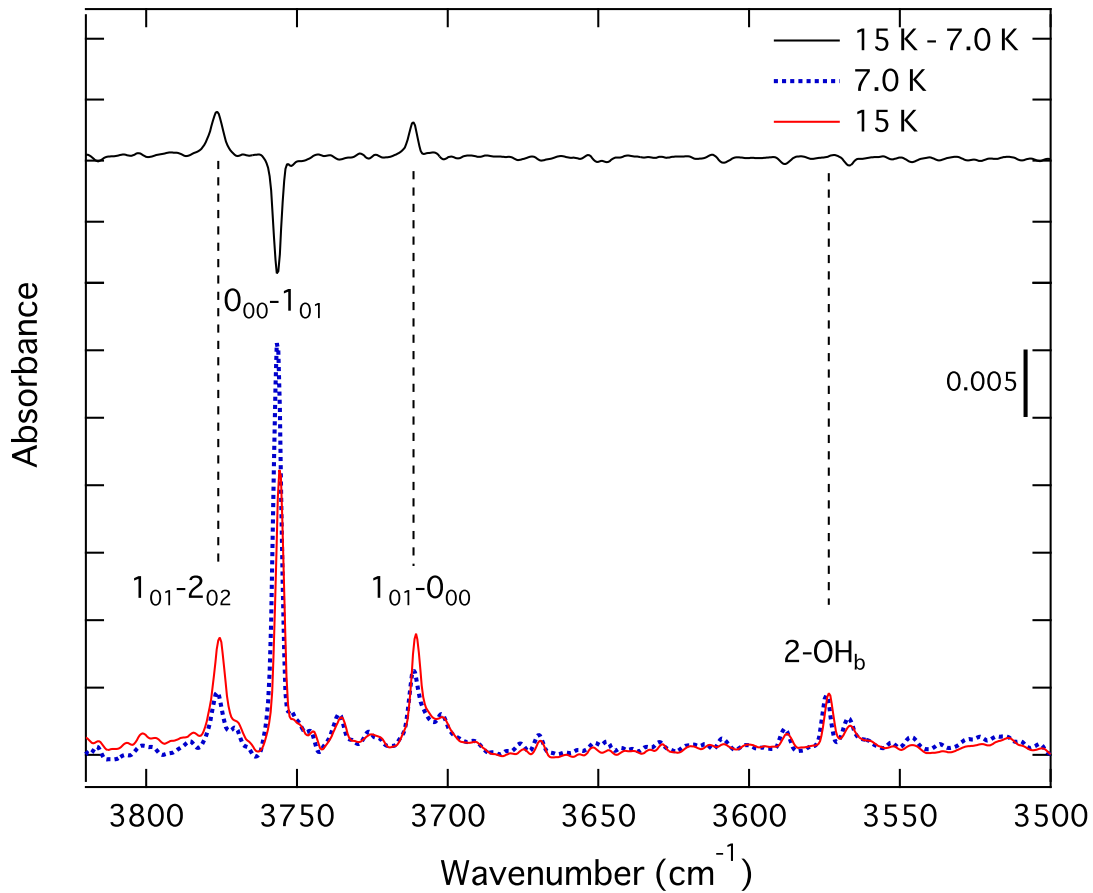


図 5.5 Ar マトリックス中に分離した H₂O の赤外吸収スペクトル. Ar/H₂O = 10000. スペクトル測定時の基板温度は 15 K (赤の実線) と 7.0 K (青の点線) であり, 15 K でスペクトルを測定した後, 7.0 K に冷却し, ortho-para 転換が収束してからスペクトルを測定した. 15 K - 7.0 K (黒の実線) は, 15 K と 7.0 K の差スペクトルを示す. 2-OH_b は 2 量体の Bonded-OH 伸縮を示す.

の値は保存する. 図 5.4 中の 5.4 K から 25 K アニールの領域に注目すると, 7 量体以上のクラスターによる吸収は無視できるほど小さいため,

$$d = \sum_{k=1}^6 kd_k, \quad (5.3)$$

はほとんど温度に依存しないはずである. 5.4 K から 25 K の範囲のアニールで d が一定となるように補正係数を求めると 0.25 となり, 補正後の 2 量体から 6 量体の I_k (単位: km/mol) は, $I_2 = 36$, $I_3 = 127$, $I_4 = 352$, $I_5 = 507$, $I_6 = 103$ と求めた. 上記の 3 量体から 5 量体の I_k の値は, 縮退した Bonded-OD 伸縮振動の赤外吸収強度の合計で示している. このように補正した I_k を用いて, 2 量体から 6 量体の d_k を求めた.

表 5.4 量子計算及び実験から得られた H₂O の単量体, 2-5 量体の赤外吸収強度 IRI (km/mol). Vib. と OH_b は, それぞれ振動の種類と Bonded-OH 伸縮を表す.

Size	Vib.	HF [133]	QCISD [134]	MP2 [135]	MP2 [136]	DFT [137]	Experimental [132]
1	ν_3					57	44.6
2	OH _b	200	260	280		332	135
3	OH _b	550		920	950	1101	440
4	OH _b	1500			2700	2931	1100
5	OH _b					4343	

5.2.4 アニールによるマトリックス中のクラスタ成長

アニール温度に対する単量体から 6 量体の柱密度 d_k の変化を図 5.6(a)-(f) に, D₂O 分子の総和 d の変化を図 5.6(g) に示す. d_2 は 15 K アニールを境に減少した. d_3 d_6 は 12 K でのアニールでわずかに増加した後, 25 K まで増加した. 30 K 以上でのアニールで, d_3 と d_6 が減少したのに対し, d_4 と d_5 は増加した. 図 5.6(g) より, 25 K より高い温度でのアニールの後 d は減少した. d の見積もりに 7 量体以上のクラスタを考慮していないことから, 図 5.6 には $k \geq 7$ のピークが $T \geq 25$ K で現れていることと一致している.

図 5.6(a) で単量体の減少が著しいことから, アニールによって起きたクラスタ成長の主な誘因は, マトリックス中における単量体の拡散であると考えられる. さらに, nr-単量体の柱密度がほぼ一定なのに対し, r-単量体が劇的に減少していることから, r-単量体の拡散がクラスタ成長に大きく寄与していることがわかる. r-単量体の柱密度がアニール温度の上昇に伴って減少していることから, マトリックス中には拡散の活性化障壁の異なる r-単量体の捕捉サイトが存在し, それぞれのアニール温度で拡散できるようになった単量体が拡散し, クラスタの成長を促したと結論づけた. 一方で nr-単量体の柱密度は, アニールを繰り返してもほぼ一定の値を示した. このことから, nr-単量体のマトリックス内拡散は障壁が大きく, クラスタ成長へはほとんど寄与しなかったと判断した. Michaut らは, マトリックス内の近くに捕捉された水分子同士の双極子-双極子相互作用によって, 水分子の回転が抑制されると主張している [15]. もしこの双極子-双極子相互作用が原因で単量体の回転が抑制されているのであれば, マトリックス中を拡散する r-単量体が互いに近づくことで, nr-単量体の柱密度は増加すると推測できる. しかし, 図 5.6(a) からわかるように nr-単量体の柱密度が一定のまま変化しないことから, nr-単量体は r-単量体から完全に隔離された窮屈なサイトに捕捉されていると考えられる.

Cavana らの報告によると, fcc 結晶である希ガス固体内に分子単量体を捕捉した場合, 3

種類の捕捉サイトが存在する [138]. 一つは, Substitutional holes と呼ばれる格子内の希ガス原子1つ分の置換サイトで, 残りの二つはそれぞれ Tetrahedral holes と Octahedral holes と呼ばれる格子間サイトである. Tetrahedral holes と Octahedral holes は, それぞれ希ガスを頂点にもつ四面体と八面体の内側のサイトを指す. 希ガス種ごとの Substitutional holes, Tetrahedral holes, Octahedral holes の半径を表 5.5 に示す. D₂O の vdW 半径 [139] (1.38 Å) との比較から, 1 原子を置換した Substitutional holes では D₂O はほぼ自由回転し, Tetrahedral holes や Octahedral holes では, 格子を歪めた状態で捕捉されるため, D₂O は秤動すると考えた. すなわち, Substitutional holes に捕捉されている D₂O が r-単量体で, Tetrahedral holes と Octahedral holes のような狭いサイトに捕捉されているのが nr-単量体であると結論した.

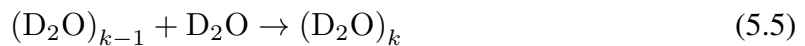
表 5.5 希ガス (Ar, Kr, Xe) 固体中の Substitutional holes (S) 及び Tetrahedral holes (T), Octahedral holes (O) の半径と, 希ガス原子の vdW 半径 [138].

	S (Å)	O (Å)	T (Å)	vdW (Å)
Ar	1.85	0.74	0.39	1.91
Kr	2.00	0.82	0.45	2.01
Xe	2.20	0.85	0.54	2.20

12-25 K の温度領域で単量体とそれぞれのクラスタの柱密度は, ほぼ線形な変化を示した. この温度領域において柱密度のプロットを線形近似し, 近似直線の傾き a_k (単位: 10^{-4} mol/m²K) を以下のように得た. $a_1 = -25.7$, $a_2 = -2.10$, $a_3 = 2.25$, $a_4 = 1.77$, $a_5 = 0.93$, $a_6 = 1.35$. 25 K アニール までの領域において 6 量体までのクラスタを構成する D₂O 分子の総和は保存するので, 上で得た a_k の値は,

$$\sum_{k=1}^6 k a_k = 0, \quad (5.4)$$

の関係を満たす. ここで, 単量体のみが拡散し,



という過程によってクラスタが成長したと仮定する. ここで, 単位温度の上昇に伴う反応 (5.5) の進行による k 量体の柱密度の増加量を n_k と定義する ($k=2-6$). a_k は, $k-1$ 量体から k 量体へ成長する量と, k 量体から $k+1$ 量体へと成長する量の収支で決まるので, 以下の方程式を満たす.

$$\begin{cases} a_1 = -(2n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6) \\ a_k = n_k - n_{k+1} \\ a_6 = n_6. \end{cases} \quad (k=2-5) \quad (5.6)$$

これらの関係から、2量体から6量体の n_k (単位: 10^{-4} mol/m²K) の値は以下のように求められた。 $n_2 = 4.20$, $n_3 = 6.30$, $n_4 = 4.05$, $n_5 = 2.28$, $n_6 = 1.53$ 。単量体の拡散のみを考慮した場合、式 (5.5) より、 k 量体の生成量 n_k は $k-1$ 量体の柱密度 d_{k-1} に依存すると考えられる。図 5.6 (a), (b) の 12-25 K の温度領域において単量体と2量体の柱密度 d_1 , d_2 に注目すると、 d_1 が d_2 と比べて5-7倍大きいことがわかるので、 n_2 は n_3 と比べて大きい値を持つはずである。しかし、方程式 (5.6) の結果では、それと相反する結果となった。反応式 (5.5) のような単量体の拡散だけではクラスタの生成量の収支を表現できないため、単量体の拡散に加えて、2量体の拡散もクラスタ成長に寄与したと考えられる。実際、2量体が拡散し、より大きなクラスタの生成に寄与したと仮定すれば、 n_2 が n_3 よりも小さな値となった結果と矛盾しない。

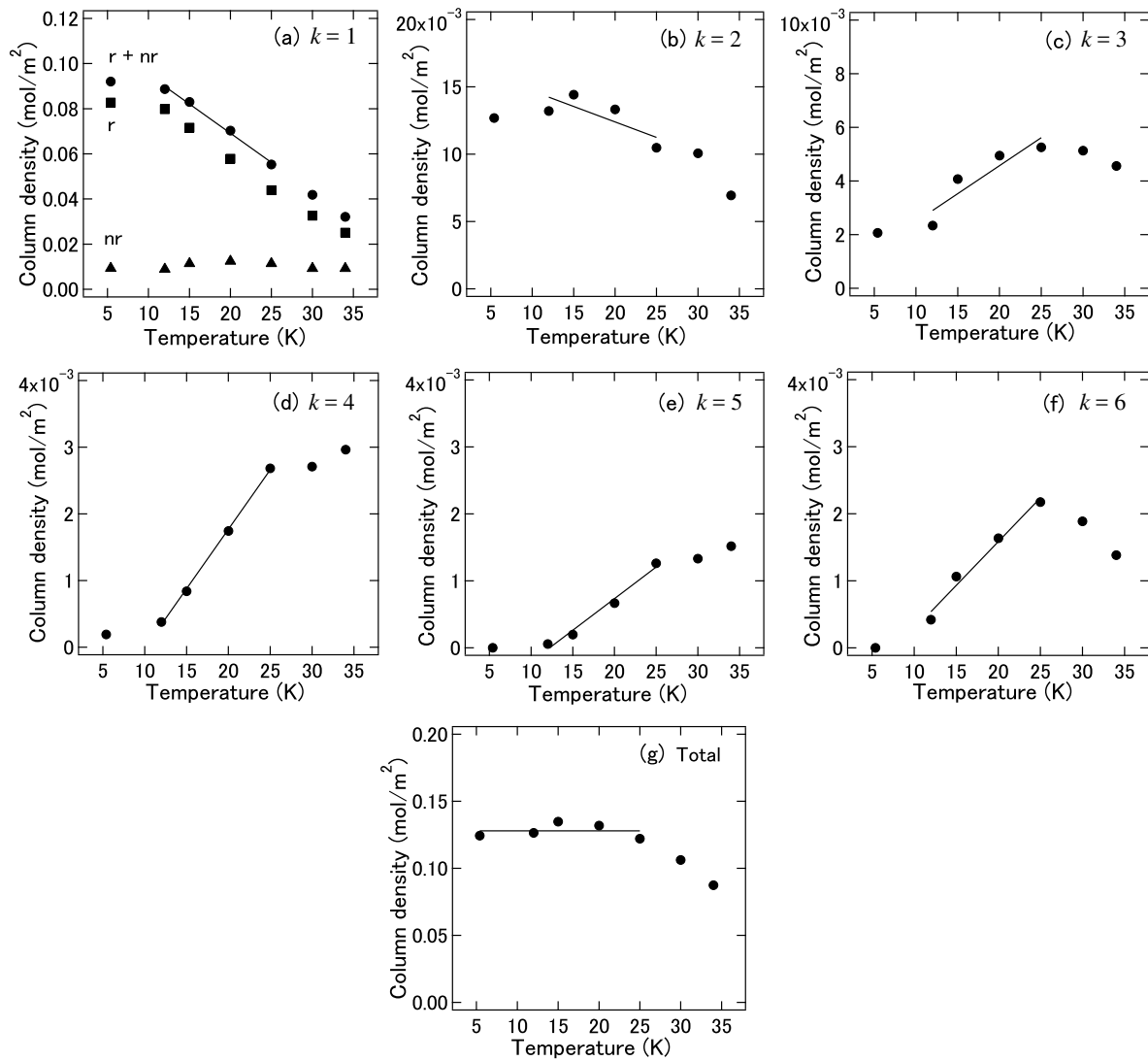


図 5.6 アニールに伴う柱密度の変化. (a)-(f) (D₂O)_k (k = 1-6), (g) 単量体, 2-6 量体を構成する D₂O 分子の総数. (a) の ■, ▲, ● は, それぞれ r-単量体, nr-単量体, r と nr の和を意味する. 直線は, (a) 12 K - (f) 25 K の温度領域における線形近似の結果を示している.

5.3 クラスタサイズ分布の凝縮速度依存性

基板温度を 5.6 K, 混合気体の分子数比を Ar/D₂O = 200 に固定し, 異なる凝縮速度 r_d で試料を作成した. Ar マトリックス中に分離した D₂O クラスタの赤外吸収スペクトルの凝縮速度依存性を図 5.7 に示す. 全てのスペクトルで (D₂O)₁₋₆ の OD 伸縮に由来する吸収が現れたが, r_d に依存して異なる強度分布を示した. $r_d = 9$ mmol/h の図 5.7 (a) では, nr-, r-単量体, 2 量体に由来する強い吸収が, それぞれ 2770 cm⁻¹, 2782 cm⁻¹, 2614 cm⁻¹ に現れた. クラスタサイズが大きくなるにつれてピーク強度は小さくなり, 6 量体の吸収ピークはほとんど見えない. スペクトルの (b) から (d) にかけて r_d が小さくなると, 単量体と 2 量体のピーク強度は 3 量体以上のサイズのクラスタに比べて小さくなった.

クラスタサイズ分布を定量的に議論するために, k 量体を構成する D₂O 分子の割合 R_k を以下のように定義した.

$$R_k = \frac{kd_k}{\sum_{i=2}^6 id_i}, \quad (5.7)$$

柱密度 d_i は前節で補正した遷移強度を使って求めた. 2 量体から 6 量体の R_k と r_d の関係を片対数プロットした結果を図 5.8 に示す. r_d が大きくなるにつれて, R_2 と R_3 が増加した一方で, R_4, R_5, R_6 は減少した.

基板温度と試料濃度を統一した本実験の場合, クラスタサイズ分布を決める主な要因は, 凝縮中における D₂O の凝縮層上の拡散である. この拡散の程度は "拡散時間" と "表面温度" の二つの要因によって決まり, これらの要因は層の成長速度の影響を受ける. ここで, 拡散時間は, 凝縮過程において D₂O が凝縮層表面に入射してから表面を拡散し, 後続的に入射してくる Ar に囲まれて捕捉されるまでの時間, または他の D₂O とクラスタを形成して拡散が止まるまでの時間を意味する. 高い凝縮速度で試料を形成した場合, 次々と入射する Ar によって D₂O の拡散が妨げられるため, 拡散時間は短くなり, D₂O 同士が会合する前に単離される可能性が高くなる. その一方で, 凝縮速度が高いと凝縮熱と希ガスの有限の熱伝導率のために凝縮層表面の温度が上昇することも考えられる. この効果は凝縮層表面での D₂O の拡散と大きなクラスタの形成を促進する. 図 5.8 で示すように, 高い蒸着速度でも小さなクラスタが多く生成したことから, $r_d = 0.001-9$ mmol/h では局所的な温度上昇よりも拡散時間が実効的であることがわかった. また, 図 5.9 と図 5.10 で示すように, D₂O 濃度の異なる場合や, マトリックス種を変えた場合でも上記と同様の傾向を示した.

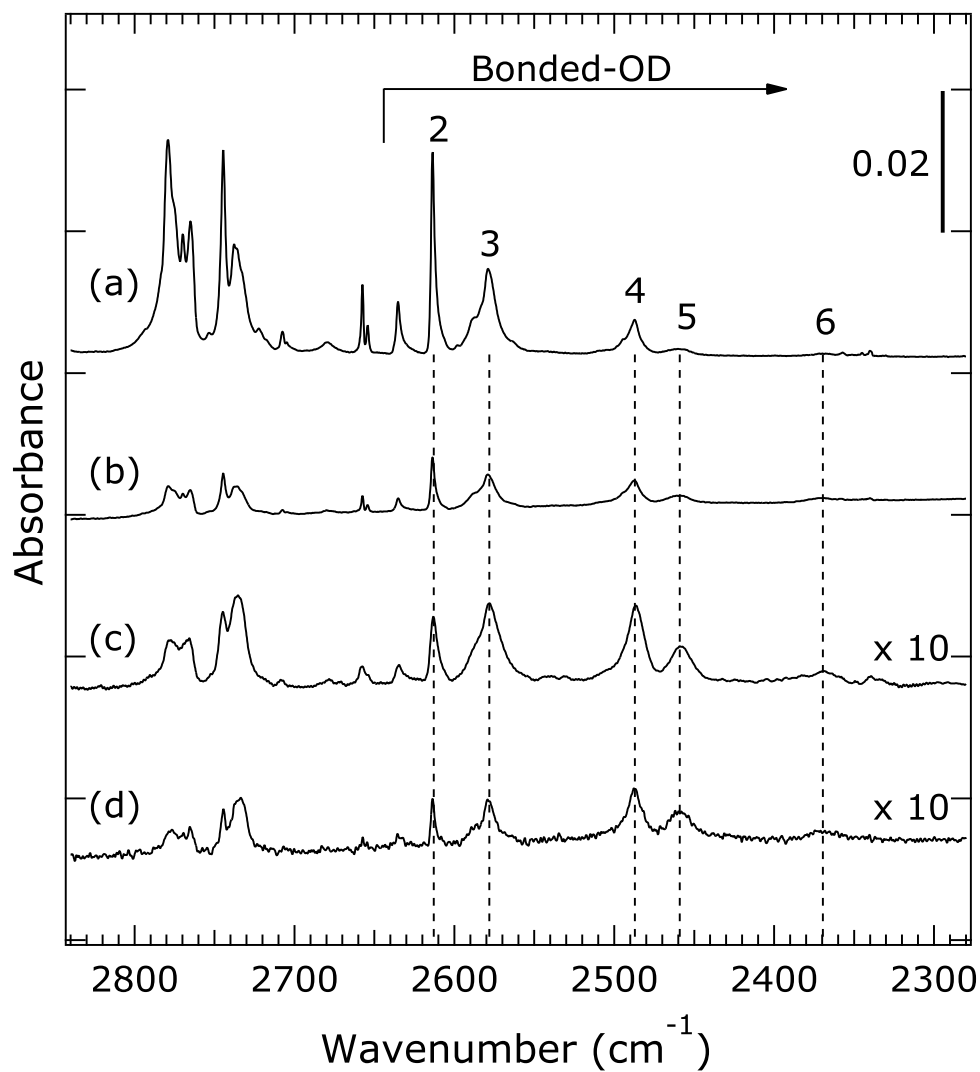


図 5.7 赤外スペクトルの凝縮速度依存性. 凝縮時条件: Ar/D₂O = 200, $T_s = 5.6$ K, r_d = (a) 9, (b) 0.4, (c) 0.01, (d) 0.001 mmol/h. Θ = (a) 5×10^3 ML, (b) 6×10^2 ML, (c) 1×10^2 ML, (d) 1×10^2 ML.

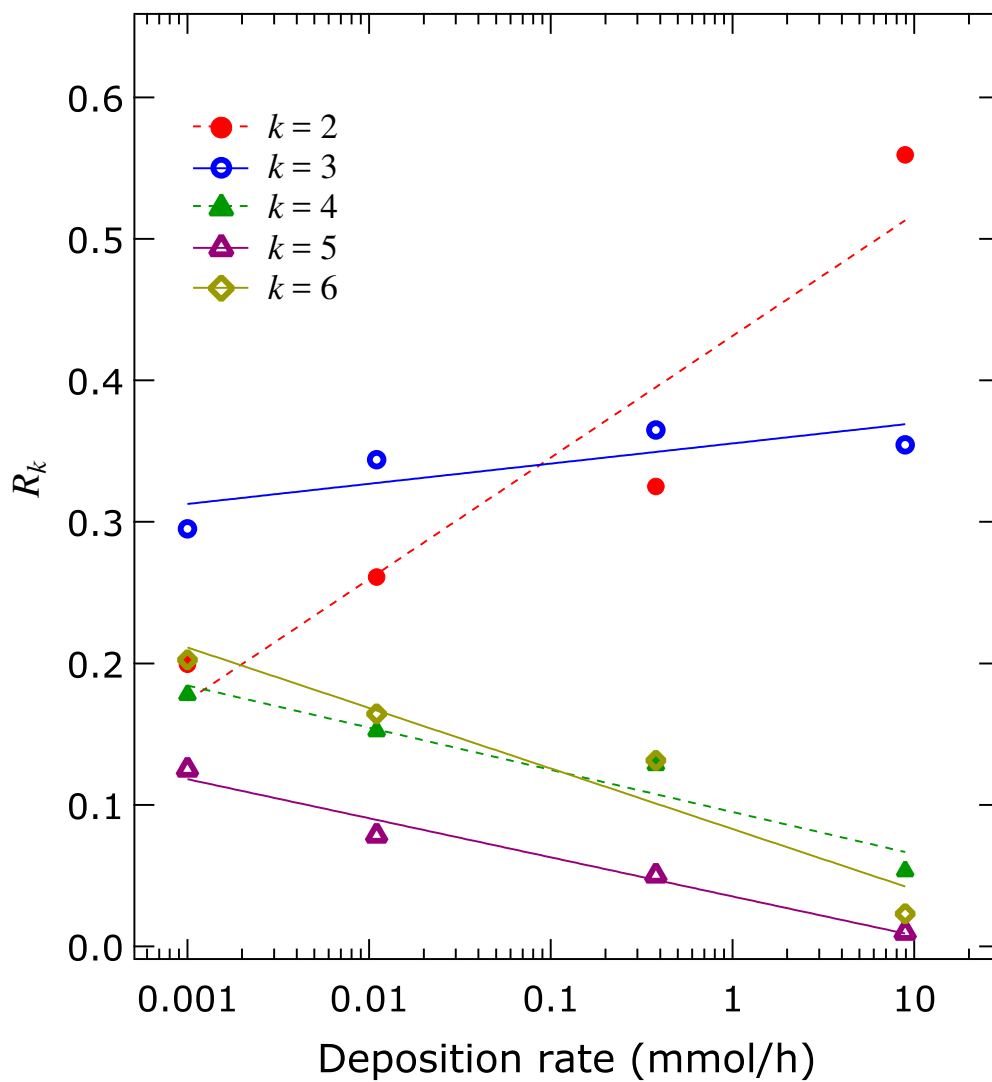


図 5.8 R_k と凝縮速度 r_d の関係. 試料濃度と基板温度は, それぞれ $\text{Ar}/\text{D}_2\text{O} = 200$, $T_s = 5.6 \text{ K}$ で統一した. 補助線として点線と実線を引いた.

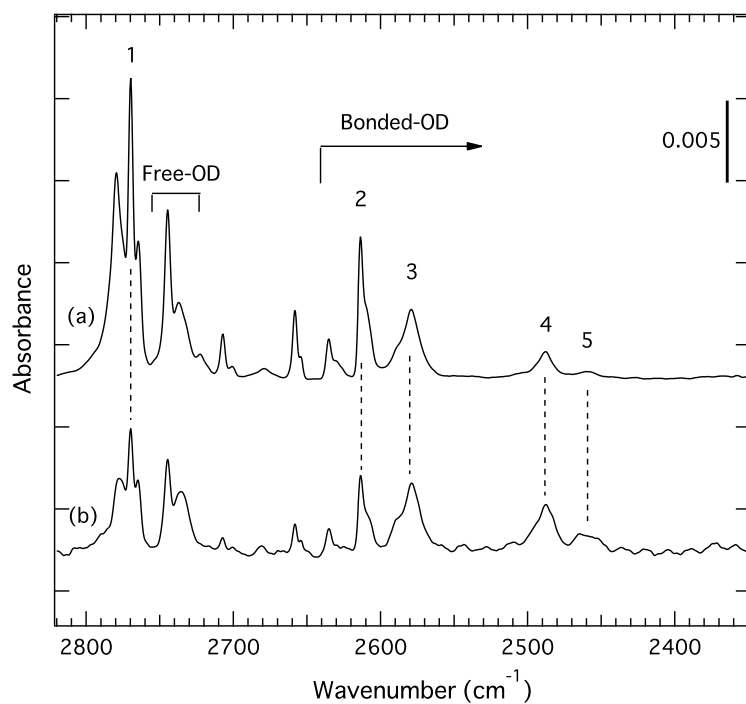


図 5.9 赤外スペクトルの凝縮速度依存性. 凝縮時条件 ; Ar/D₂O = 100, $T_s = 5.3$ K, $r_d =$ (a) 0.4, (b) 0.01 mmol/h.

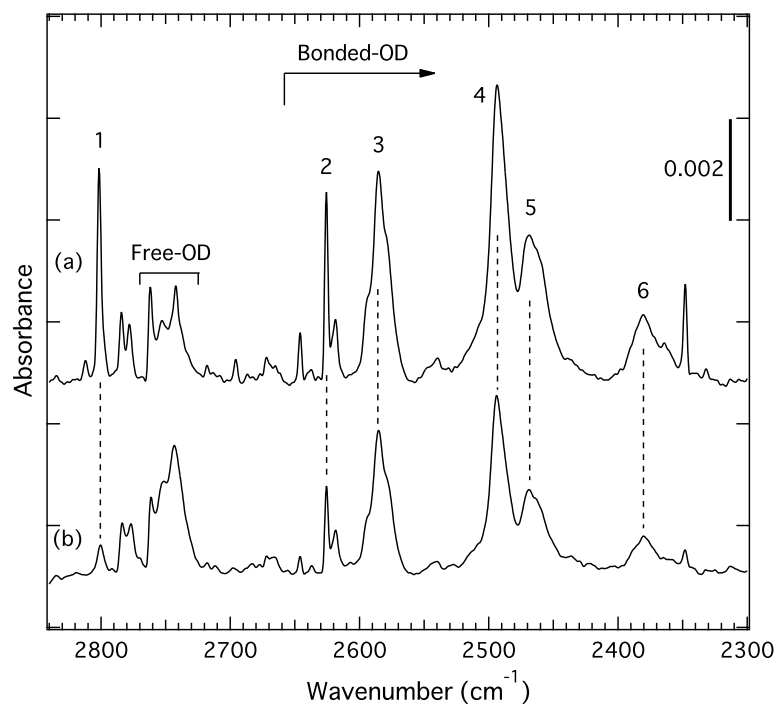


図 5.10 赤外スペクトルの凝縮速度依存性. 凝縮時条件 ; Ne/D₂O = 100, $T_s = 5.4$ K, $r_d =$ (a) 5, (b) 0.2 mmol/h.

5.4 マトリックス種依存性

Ne, Ar, Kr, Xe マトリックス中に分離した D₂O クラスタの赤外吸収スペクトルの Bonded-OD 伸縮領域を図 5.11 に示す^{*6}。基板温度は 7.0 K である。それぞれのスペクトルで、2 量体から 6 量体の吸収ピークが現れた。図 5.11(a) に現れた 2458 cm⁻¹ の鋭い吸収ピークは、Ne マトリックスに特有であり、他の希ガスマトリックスでは見られない。本章の 5.1 節の図 5.2 で示した、DFT 計算で得られた 6 量体の構造異性体の振動数との比較から、5 量体の Bonded-OD の低波数側に現れたこのピークを、Cyclic 6 量体によるものと判断した。これは文献とも一致している [10]。Kr マトリックス中の 2, 3, 4 量体の Bonded-OD 伸縮の振動数はすでに Ceponkus らによって報告されており、それぞれ 2609 cm⁻¹, 2576 cm⁻¹, 2484 cm⁻¹ である [129, 130]。これらのクラスタに加えて、本研究では新たに 5, 6 量体に由来する吸収を 2454 cm⁻¹ と 2369 cm⁻¹ に検出した。Xe マトリックス中においても、新たに 4, 5, 6 量体の吸収を 2475 cm⁻¹, 2448 cm⁻¹, 2364 cm⁻¹ に見出した。さらに Xe マトリックス中では、× と * で示すように、2, 3 量体の吸収ピークが複数に分裂して現れた。ガウス関数で波形分離した結果、2 量体では 2606 cm⁻¹, 2597 cm⁻¹, 2585 cm⁻¹, 3 量体では 2570 cm⁻¹, 2561 cm⁻¹, 2549 cm⁻¹ のそれぞれ 3 つのピークとして分離できた。観測した希ガスマトリックス中の D₂O クラスタの Bonded-OD 伸縮振動による吸収ピークの波数とその帰属を、先行研究の結果と併せて表 5.6 にまとめた。

5.4.1 Cyclic 6 量体について

先行研究において、Cyclic 6 量体は、He 液滴中 [8, 128], para-H₂ [17], Ne マトリックス中 [9] でのみ観測が報告されている。Hirabayashi らは、Ne マトリックス中で Cyclic 6 量体を観測しており、Ar, Kr, Xe マトリックス中では生成しないと報告した [9, 14]。一方、Ceponkus らは、5 量体の Bonded-OD 伸縮のピークの形がアニールによって変化したことを根拠に、Ar マトリックス中でも Cyclic 6 量体が形成したと主張している [10]。表 5.6 より、彼らが報告した Ar マトリックス中の Cyclic (D₂O)₅ と Cyclic (D₂O)₆ の Bonded-OD の振動数は、それぞれ 2461 cm⁻¹ と 2456 cm⁻¹ である。本研究で測定した Ar マトリックス中の Cyclic (D₂O)₅ のピークを、2461 cm⁻¹ と 2456 cm⁻¹ をピークとする 2 つのガウス関数で波形分離した。比較のため Ne マトリックス中の Cyclic (D₂O)₅ と Cyclic (D₂O)₆ についてもそれぞれのピークで波形分離した。Ne, Ar マトリックス中の Cyclic

*6 図 5.11(a) のスペクトルは、氷によるバックグラウンドの吸収を取り除いた。

(D₂O)₅ と Cyclic (D₂O)₆ の赤外スペクトルと、それらをガウス関数で波形分離した結果を図 5.12 に示す. 図 5.12(a) から, Cyclic 6 量体に由来するピークの高さに対する幅の大きさは, Cyclic 5 量体のそれよりも小さいことは明らかである. 一方, 図 5.12(b) より, 波形分離した 2 つのピークの高さと幅は同程度であることから, 波形分離した 2461 cm⁻¹ と 2456 cm⁻¹ のピークはそれぞれ Cyclic (D₂O)₅ と Cyclic (D₂O)₆ に由来するのではなく, 近縮退した 5 量体由来と考えるのが妥当である. 表 5.3 の DFT 計算の結果からも, Cyclic (D₂O)₅ の近縮退した 2 つの Bonded-OD 伸縮には 8.5 cm⁻¹ の振動数差があることが示されている. よって, Ar マトリックス中では Cyclic 6 量体は形成しなかったと判断した.

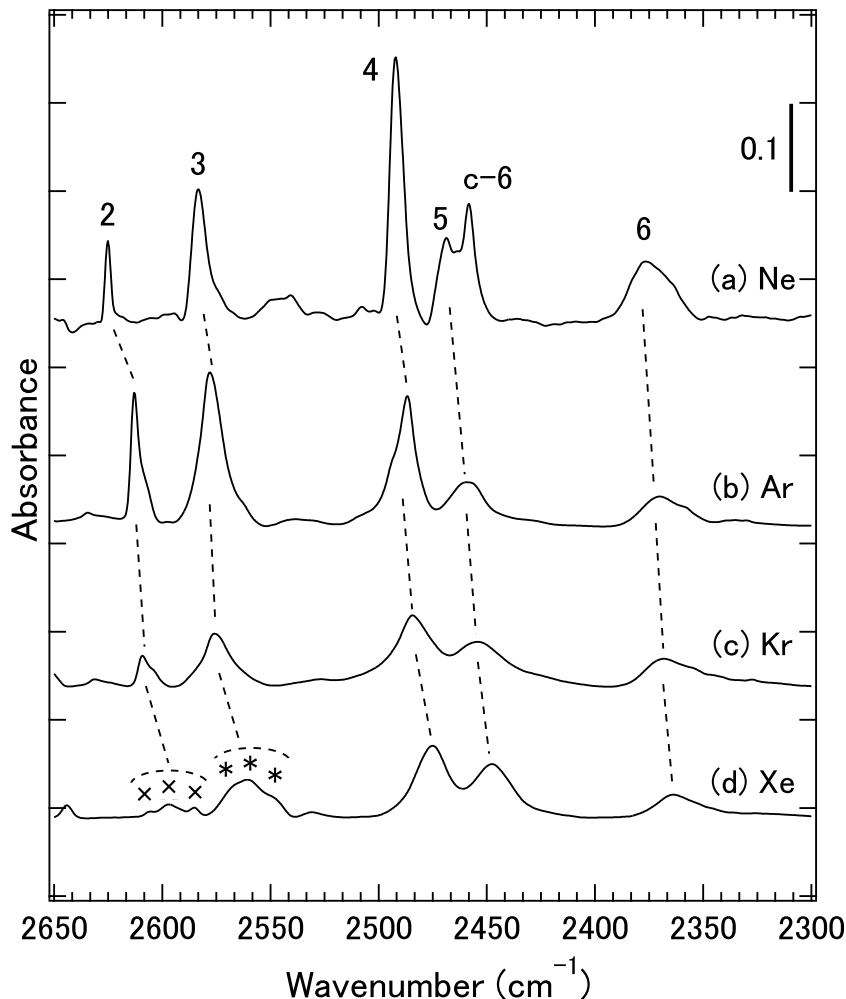


図 5.11 希ガス (RG) マトリックス中に分離した D₂O クラスタの赤外吸収スペクトル. 凝縮時条件 ; RG/D₂O = 50, T_s = 7.0 K, RG = (a) Ne, (b) Ar, (c) Kr, (d) Xe. c-6; Cyclic-6 量体. クロスとアスタリスクはそれぞれ Xe マトリックス中の異なる置換サイトに捕捉された 2 量体と 3 量体を示す.

表 5.6 希ガスマトリックス中 D₂O クラスタの Bonded-OD 伸縮の振動数 (cm⁻¹) とその帰属. * は本研究で得られた値を示す.

Assignments	Gas [9]	Ne [10, 129, 130]	Ne*	Ar [10, 129, 130]	Ar*	Kr [129, 130]	Kr*	Xe [16]	Xe*
(D ₂ O) ₂	2632	2626	2625	2614	2614	2610	2609		2606
									2597
									2585.5
Cyc-(D ₂ O) ₃	2592	2588	2588	2579.0	2579	2576.9	2576		2570
									2561
									2549
Cyc-(D ₂ O) ₄	2501	2494.1	2492	2488	2487	2486.5	2484		2475
		2492.1		2487					
		2489.2							
Cyc-(D ₂ O) ₅	2477	2470.0	2469	2461.0	2459		2454		2448
Cyc-(D ₂ O) ₆		2460.0	2458	2456.0					
Cage-(D ₂ O) ₆	2395	2380.5	2378	2372.0	2373		2369		2364

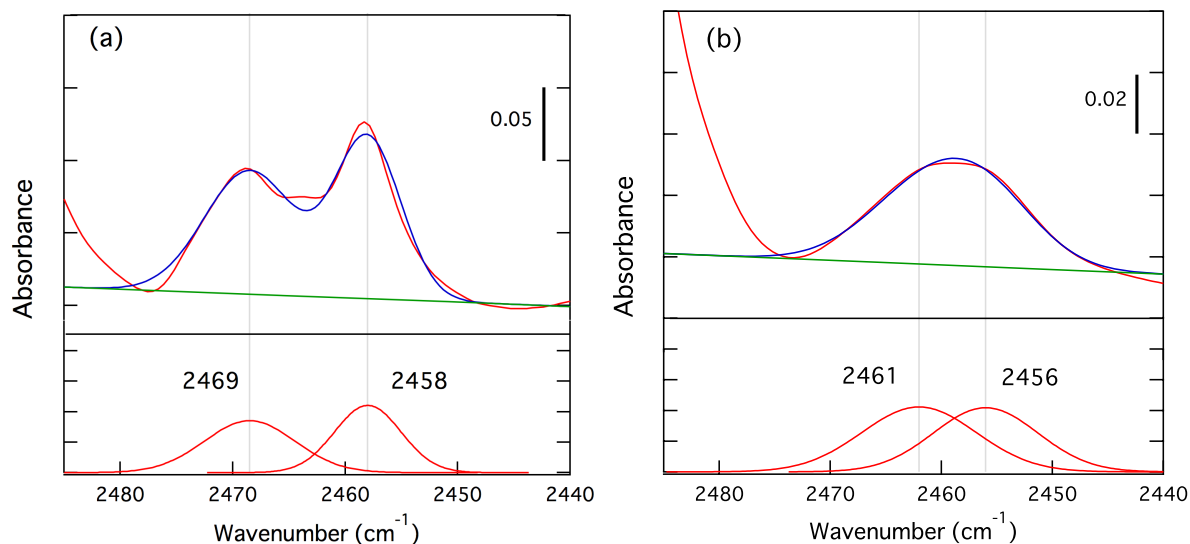


図 5.12 Ne, Ar マトリックス中の (D₂O)₅ と Cyclic (D₂O)₆ の赤外スペクトル (上) とガウス関数で波形分離したピーク (下). (a) Ne, (b) Ar. 図中の数字は, ピークの波数 (cm⁻¹) を示す. 上の赤線, 青線, 緑線は, それぞれ, 観測したスペクトル, 分離したピークの合成曲線, 波形分離のための基準線であり, 下の赤線は分離したピークを表す.

5.4.2 水クラスタの振動数シフトのマトリックス種依存性

Volkenstein [140] と Buckingham [141] は、媒質中に分離した分子の気相からの振動数シフトのモデルを提唱した。このモデルでは、試料分子 M_1 とそれに隣接するマトリックス分子 M_2 との間の粒子間ポテンシャル U_{12} は、それらの粒子間距離 r のみの関数とする。 M_1 の振動数シフトの大きさは、粒子間ポテンシャル $U_{12}(r)$ の引力項の空間結合の絶対値 $|\langle U_{12} \rangle|$ に近似的に比例する。さらに、 M_1 からなる分子固体中の最近接分子間ポテンシャルを $U_{11}(r)$ とし、 M_2 に対しても同様に $U_{22}(r)$ と定義すると、 $|\langle U_{12} \rangle|$ は次のように近似できる。

$$|\langle U_{12} \rangle| \approx \sqrt{\langle U_{11} \rangle \langle U_{22} \rangle}. \quad (5.8)$$

Kihara が行ったように、 M_2 分子間相互作用を Lennard-Jones ポテンシャル

$$U_{22}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (5.9)$$

で記述する [142]。パラメータ r_0 と ϵ は、それぞれポテンシャルの極小の位置とその深さである。よって、 $\langle U_{22} \rangle$ は、 ϵ に比例する。さらに Kihara によると、 ϵ は M_2 の臨界温度 T_c にほぼ比例する [142]。そのため、 M_2 マトリックス中に分離した M_1 の振動数シフトの大きさは、 M_2 の $T_c^{1/2}$ に近似的に比例することがわかる。 $(D_2O)_k$ を M_1 とみなし、 D_2O クラスタの振動数シフトの希ガスマトリックス種依存性を議論する。

希ガスマトリックス中に分離した D_2O クラスタの Bonded-OD 振動数をマトリックス種の臨界温度の平方根 $T_c^{1/2}$ に対してプロットした結果を、図 5.13 に示す。各マトリックス種の $T_c^{1/2}$ の値を表 5.7 に示す。クラスタの振動数シフトが $T_c^{1/2}$ に対して直線に乗ることから、二原子分子について提唱されていた振動数シフトのモデルが、クラスタにおいても適用できることがわかった。

表 5.7 希ガス固体の臨界温度の平方根の値 [143]。

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\sqrt{T_c}$	6.67	12.29	14.5	17.02

気相の臨界温度は 0 とみなした。マトリックス種の質量数が大きくなるにつれて、各クラスタの Bonded-OD 伸縮振動の振動数が赤方偏移していることがわかる。水クラスタの振動数と $T_c^{1/2}$ の関係に基づいて、マトリックス中の k 量体の Bonded-OD、-OH の振動数 ν_k を以下の関数でフィッティングした。

$$\nu_k = \nu_k^{(0)} - s_k \sqrt{T_c}. \quad (5.10)$$

ここで、 ν_k は (D₂O)_k の Bonded-OD 伸縮の振動数、 $\nu_k^{(0)}$ は近似直線の切片、 s_k はその傾きに対応する。ただし、気相中のデータはフィッティングに含んでいない。以前に報告された (H₂O)_k の Bonded-OH 伸縮の振動数も、式 (5.10) で線形フィッティングした [5, 9, 14]。D₂O と H₂O のを比較するために、振動数の減少率 $s_k/\nu_k^{(0)}$ を求め、表 5.8 にまとめた。5 量体を除いた各クラスタの $s_k/\nu_k^{(0)}$ の値は 5.5-7.5 の範囲内にあり、それぞれのクラスタサイズにおいて、同位体による相対的な差は 22% 以内だった。一方で、 $s_5/\nu_5^{(0)}$ は、同位体に関わらずその他のクラスタの $s_k/\nu_k^{(0)}$ とは大きく異なる値を示した。この 5 量体とそれ以外のクラスタとの違いは、それぞれのクラスタを捕捉するサイトの幾何学的構造に起因すると考えた。Simon らが報告したように^[7]、2-4 量体は、クラスタを構成する水分子の数と同数の希ガス原子の置換サイトに収容される [7]。立体構造の 6 量体においても、希ガス原子を 7 個置換したサイトに捕捉でき、これらのクラスタを捕捉しても希ガス固体の結晶構造はほとんど歪まない。一方、希ガス原子を 5 つ置換したサイトでは Cyclic 5 量体を収容できない。fcc 構造の (111) 面内の 6 原子または 7 原子を置したサイトに 5 量体を捕捉した場合でも、5 量体内の酸素原子核が同一平面上にないことから^[8]、平面的な捕捉サイトに圧迫された状態で収容され、周囲の希ガスの結晶構造を歪めると予想される。5 量体の場合は、vdW 相互作用による振動数シフトに加えて、捕捉サイトの幾何学的構造に起因する振動数シフトが上乗せされ、大きな減少率を示したと結論した。

表 5.8 $T_c^{1/2}$ プロットを (5.10) の関数で近似して得られた、2-6 量体の bonded-OD と -OH 伸縮の振動数の減少率、 $s_k/\nu_k^{(0)}$ ($10^{-4} \text{ K}^{-1/2}$)。H₂O の $s_k/\nu_k^{(0)}$ の値は、Hirabayashi ら [9, 14] が報告した振動数に基づいて算出した。括弧内の値は、線形近似の標準偏差を表す。

k	2	3	4	5	6
D ₂ O	7.1 (0.5)	6.5 (0.5)	6.0 (1.7)	8.1 (0.4)	5.5 (0.9)
H ₂ O	7.3 (0.4)	6.9 (1.1)	7.3 (1.9)	11.2 (0.9)	7.0 (0.5)

^[7] 第1章 [22] を参照。

^[8] 5 つの酸素原子核のうちの 1 つが、その他 4 つの酸素原子核がつくる面から 15.5° だけ上に位置している [33]。

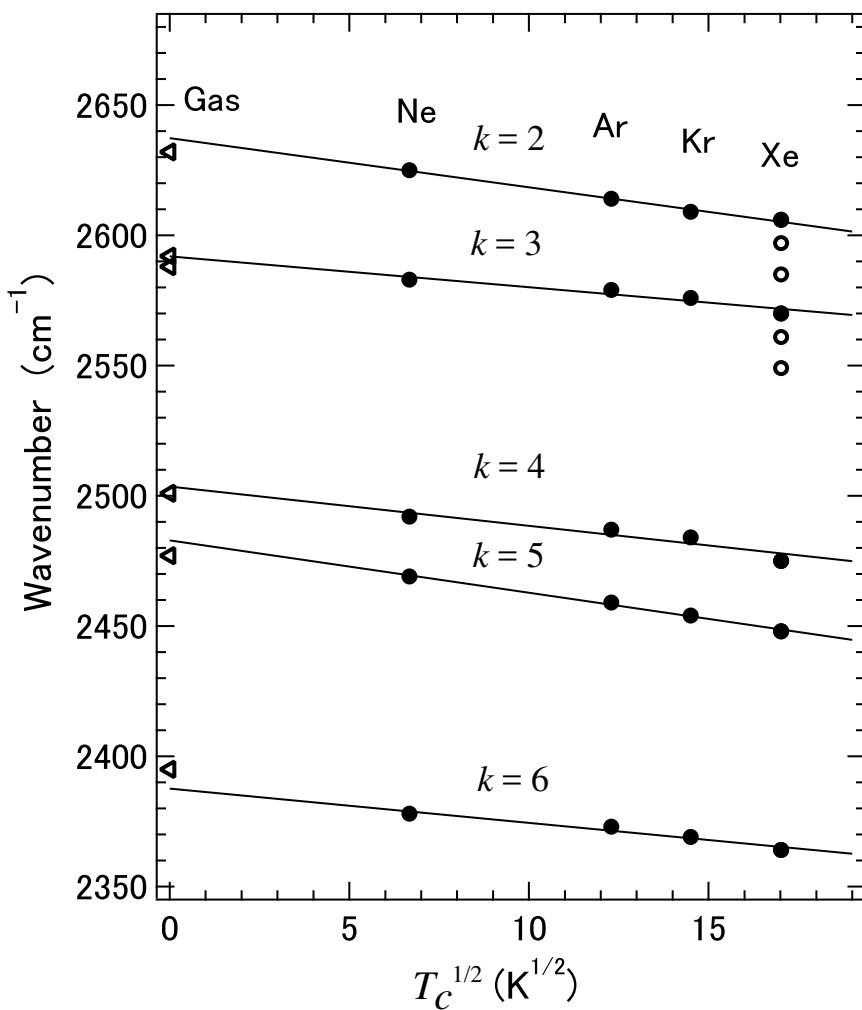


図 5.13 k 量体 ($k=2-6$) の bonded-OD 伸縮の振動数, ν_k , と $\sqrt{T_c}$ の関係. 三角形は気相中の値を示す [4]. 黒丸は Ne, Ar, Kr, Xe マトリックス中で観測された振動数を示し, 線形近似に用いた. 白丸は Xe マトリックス中でのみ観測された線形関係から外れた振動数を示す.

5.4.3 Xe マトリックス中の 2, 3 量体の捕捉サイト

図 5.13 からわかるように, Xe マトリックス中において 2 量体の 2597 cm⁻¹, 2585 cm⁻¹, 3 量体の 2549 cm⁻¹, 2561 cm⁻¹ のデータ点は $\sqrt{T_c}$ 依存性から低波数側に大きく外れている. Khriachtchev らは, Xe マトリックス中において, (D₂O)₂ の Bonded-OD 伸縮の鋭い吸収ピークを 2585.5 cm⁻¹ に観測したことを報告しているが, その高波数側に付随して現れた小さなサテライトピークについては特に言及していない [116]. (H₂O)₂, (H₂O)₃ の場合も, Xe マトリックス中にのみ同様のサテライトピークが観測されており, それらの振動数も $\sqrt{T_c}$ 依存性から大きく外れていた [14]. Hirabayashi らは, Bonded-OH 伸縮の振動数シフトとクラスターを構成する水分子の酸素原子核間距離 R(O-O) の関係から捕捉サイトを説明している^{*)}. $\sqrt{T_c}$ 依存性を満たす (D₂O)₂ と (D₂O)₃ の振動数と, そこから最も大きく外れた振動数の差は 1% 未満で, H₂O の場合と良い一致を示した. fcc 構造の Xe マトリックス中における 2 量体と 3 量体の捕捉サイトの模式図を図 5.14 に示す. Xe 原子の vdW 半径は 2.16 Å と比較的大きいため [144], 2 量体は 2 個の Xe 原子を置換したサイトだけでなく, 1 個の Xe 原子を置換したサイトにも R(O-O) を短くして捕捉されると考えられる. vdW 半径を考慮すると, 2 量体と同様に 3 量体も Xe 原子 2 個分の置換サイトに捕捉可能である. しかし, 7.0 K で凝縮した Xe マトリックスの構造は, 欠陥のない完全な fcc 構造ではないと考えられるため, 実際は fcc 構造の Xe 原子を置換した捕捉サイトだけでなく, 結晶構造の崩れたさまざまなサイトに捕捉されているはずである. k 量体 ($k=2, 3$) の捕捉サイトとして考えられる 4 種類の捕捉サイトを以下に示す.

- ① fcc 構造の k 個の Xe 原子を置換した捕捉サイト.
- ② 結晶構造を持たないゆるい捕捉サイト.
- ③ fcc 構造の $k-1$ 個の Xe 原子を置換した捕捉サイト.
- ④ 結晶構造を持たない窮屈な捕捉サイト.

ここで, "窮屈なサイト"と"ゆるいサイト"は, k 量体を k 個の Xe 原子で置換した捕捉サイトと比較して空間的に狭いか広いかを意味する. 窮屈なサイトに捕捉された場合はサイトの大きさに依ってクラスターの R(O-O) は短くなり, 振動数は低波数側にシフトするが, ゆるいサイトではクラスター内の R(O-O) は変化しないためサイトに依存する振動数シフトは起きないと考えられる. そのため, 2585 cm⁻¹ と 2549 cm⁻¹ のピークは, それぞれ①, ②のようなゆるいサイトに捕捉された (D₂O)₂ と (D₂O)₃ に帰属するものとした. 一方, 2 量体由来の 2597 cm⁻¹ と 2606 cm⁻¹ のピークと, 3 量体由来の 2561 cm⁻¹ と 2570 cm⁻¹ のピークは, ③, ④のような窮屈なサイトに捕捉された 2, 3 量体によるもの

*9 第1章 122 を参照.

と判断した.

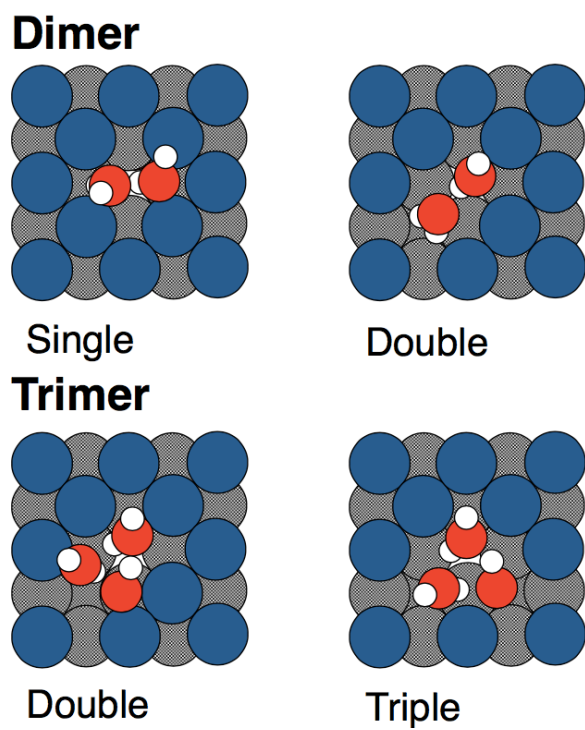


図 5.14 Xe マトリックス中における 2 量体と 3 量体の捕捉サイトの模式図.

第 6 章

希ガス凝縮層中に分離した水-メタン複合体

6.1 D₂O-CH₄ 複合体の赤外スペクトル

Ar マトリックス中の D₂O と CH₄ の赤外吸収スペクトルを測定した。D₂O の ν_3 振動領域を図 6.1 に示す。(a) は CH₄ を含まない場合のスペクトルで、分子数比は Ar : D₂O : CH₄ = 3000 : 10 : 0 である。一方、(b) のスペクトルは CH₄ を含み、分子数比は Ar : D₂O : CH₄ = 3000 : 1 : 15 である。図 6.1 (a) に現れた吸収ピークは、全て D₂O の単量体に由来する。2770 cm⁻¹ のピークは nr 遷移に、2782 cm⁻¹ と 2793 cm⁻¹ のピークは r 遷移に起因し、それぞれ 0₀₀ → 1₀₁ と 1₀₁ → 2₀₂ である。また、CH₄ を含む (b) のスペクトルでは上記のピークに加えて、2776 cm⁻¹ に新たなピーク (黒矢印) が現れた。このピークは CH₄ を加えたことによって現れたため、D₂O-CH₄ 複合体によるものと判断した。

次に Ar マトリックス中に単離した D₂O-CH₄ 複合体の赤外吸収スペクトルの温度依存性を測定した。D₂O の ν_3 振動領域を図 6.2 に示す。図 6.2(a) は、図 6.1 (b) と同じスペクトルであり、(a) を測定した後、基板を 15 K に上げて保ったまま (b) のスペクトルを測定した。その後加熱をやめ、再び 5.6 K に冷却し、十分に時間が経ってから (c) を測定した。nr 遷移に由来する吸収ピークの強度は昇温しても変化しなかった。一方、r 遷移由来のピーク強度は、加熱中の (b) では小さくなり、再冷却した (c) では (a) と同程度まで戻るといふ可逆な変化を示した。これは分子の回転準位の占有率がボルツマン分布に従うためである。5.6 K では、ほとんどの分子の回転状態は基底の準位にあるが、温度の上昇に伴って、より回転量子数の大きな準位を占有するようになる。D₂O の秤動エネルギーは回転エネルギーより大きいため、nr 遷移由来のピークの強度は温度が上昇しても変化しないが、r 遷移由来のピーク強度は温度依存性を示す。D₂O-CH₄ 複合体に由来すると判断した 2776 cm⁻¹ のピーク強度は、r 遷移由来のピークと同様に温度に対して可逆的な変

化を示した。このことから、複合体を構成する D_2O は回転していると結論した。 D_2O の r 遷移の振動数との比較と温度依存性から、 $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ 遷移であると判断した。観測した D_2O-CH_4 複合体のピークの振動数とその帰属は表 6.1 にまとめた。

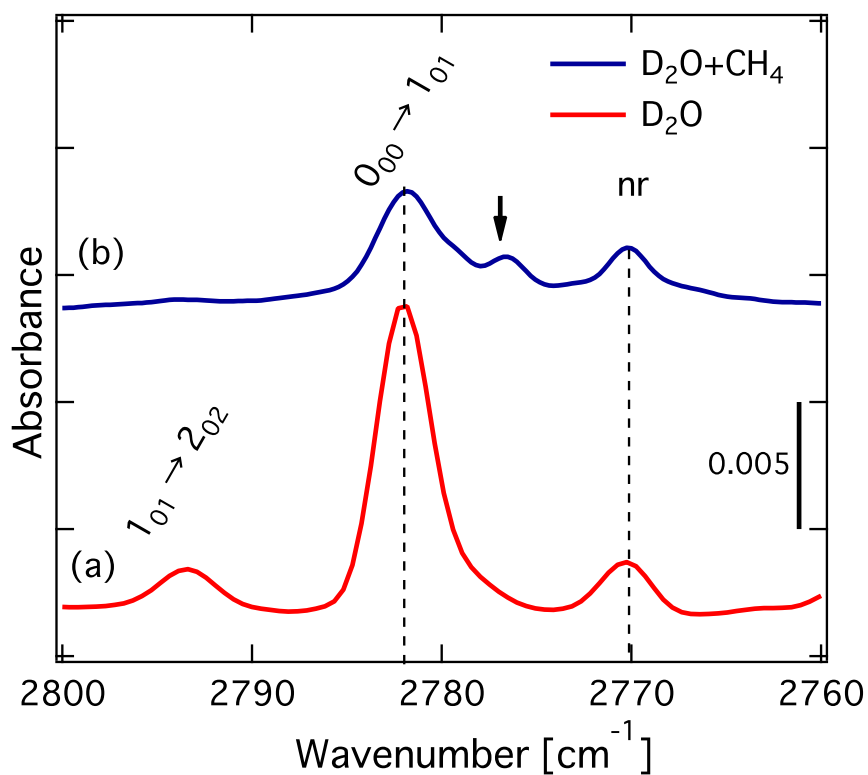


図 6.1 D_2O と CH_4 を含む固体 Ar の赤外吸収スペクトル。 D_2O の ν_3 領域。 $T_s = 5.6$ K. Ar : D_2O : $CH_4 =$ (a) 3000 : 10 : 0, (b) 3000 : 1 : 15.

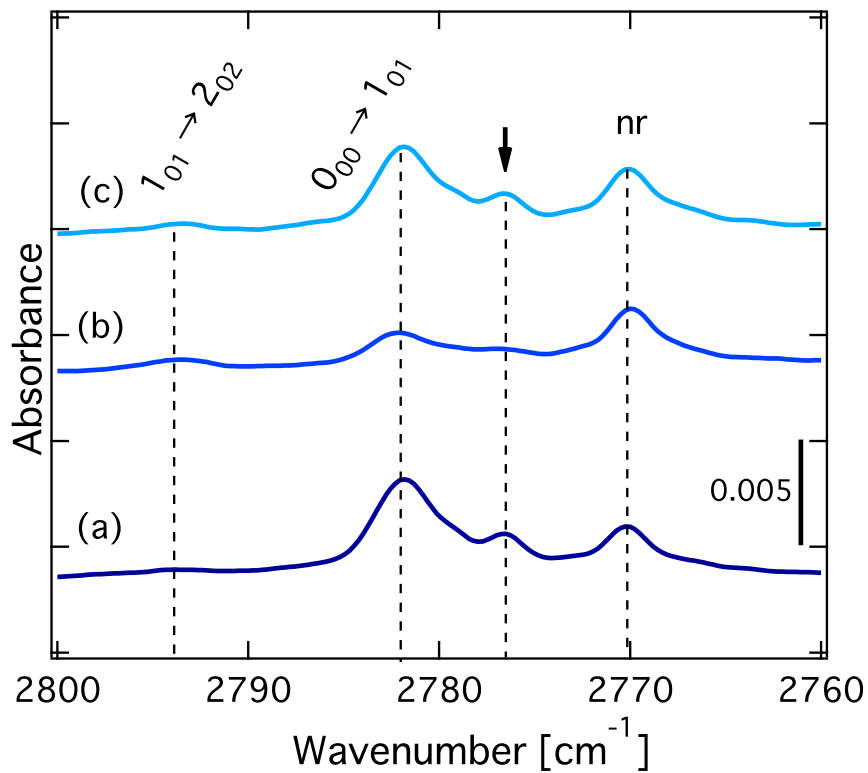


図 6.2 Ar マトリックス中の D₂O と CH₄ の赤外吸収スペクトルの温度依存性. D₂O の ν_3 領域. Ar : D₂O : CH₄ = 3000 : 1 : 15. (a), $T_s = 5.6$ K で試料凝縮後に測定; (b), (a) の後に試料を加熱し $T_s = 15$ K に保ったまま測定; (c), (b) の後に加熱を止め 5.6 K まで冷却してから測定.

表 6.1 D₂O-CH₄ 複合体の ν_3 領域の吸収ピークの波数とその帰属.

Vib.	Trans.	Gas [4]	Solid CH ₄	Solid Ar	D ₂ O-CH ₄
ν_3	$1_{01} \rightarrow 2_{02}$			2793	
	$0_{01} \rightarrow 1_{01}$			2782	2776
	nr	2788.05	2762	2770	

6.2 D₂O-CH₄ 複合体の幾何学的構造

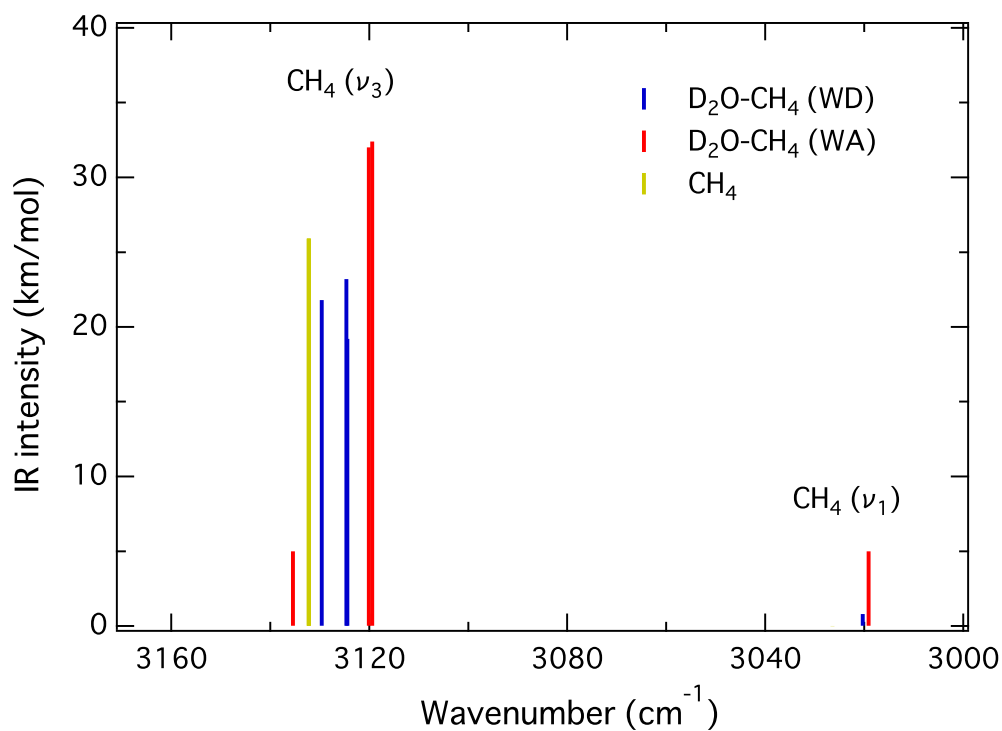
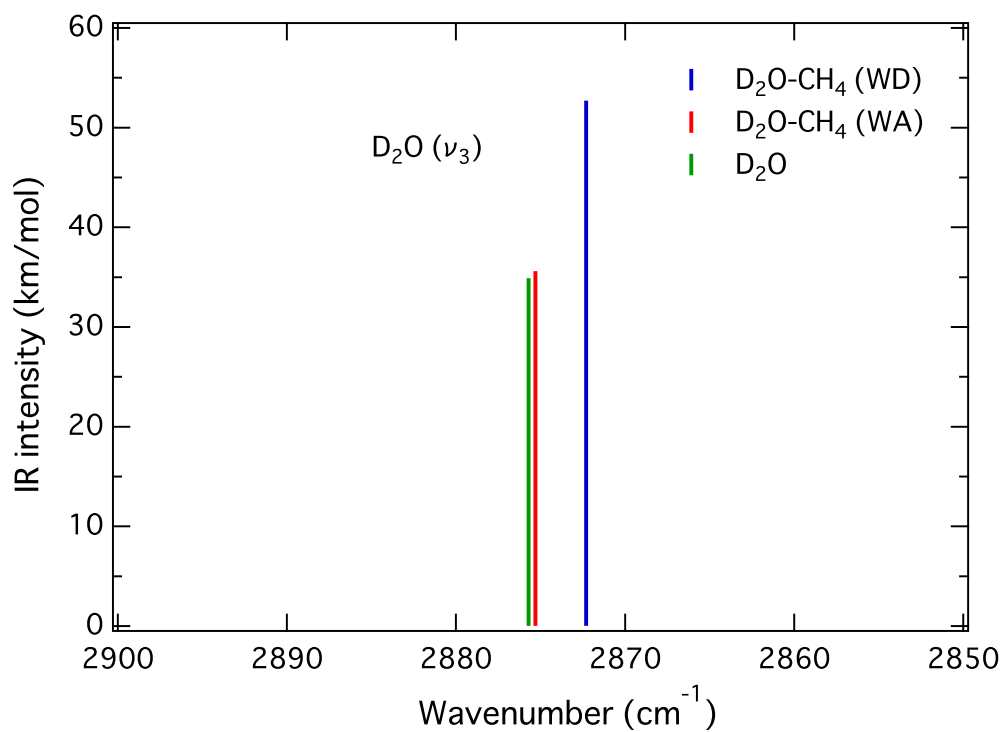
量子計算で求めた2種のD₂O-CH₄複合体の振動数と赤外吸収強度の関係を図6.3に示す。比較のためD₂O, CH₄の単量体の結果も併せて示した。計算レベルは全てB3LYP/6-311++G(d,p)である^{*1}。

孤立系でのCH₄の ν_3 振動は三重縮退しており、3132 cm⁻¹に大きな赤外吸収強度を持つ。それに対して、WD構造とWA構造では、D₂Oと複合体を形成することによってその縮退が解け、CH₄の ν_3 振動に伴う双極子モーメントの変化の方向が複合体軸と平行な振動と垂直な振動の2つに分離した。双極子モーメントの変化方向が複合体軸と垂直な振動が二重縮退しており、どちらの構造異性体においても、低波数側にシフトした。WD構造のCH₄の分離した2つの ν_3 の赤外吸収強度はどちらも同程度だが、WA構造の場合は二重縮退した低波数側の方が大きな値を示した。孤立系のCH₄の ν_3 からのずれは、WA構造の方が大きく、13 cm⁻¹であった。CH₄の ν_1 振動は振動の対称性から赤外不活性であり、赤外吸収を起こさない振動である。孤立系のCH₄の計算結果からも ν_1 振動は赤外不活性であることは明らかだが、複合体のCH₄の ν_1 は、D₂Oの双極子の電場によって分極し、わずかに赤外活性となり、WD構造では1 km/mol、WA構造では5 km/molの赤外強度を示す。WA構造では、CH₄のH原子が結合に関与しているため、CH₄が分極し、 ν_1 振動の対称性が崩れたために、より大きな吸収強度を持ったと考えられる。WA構造のCH₄の ν_1 の赤外吸収強度が5 km/molに対して、二重縮退した ν_3 のうち低波数側の振動の赤外吸収強度は64 km/molである。WA構造を形成しているのであれば、CH₄の ν_1 の吸収ピークが ν_3 の10分の1程度の強度で現れると予想できる。D₂Oの ν_3 と ν_1 も、複合体を形成することで低波数側にシフトし、WD構造とWA構造のどちらの ν_3 と ν_1 においても、孤立系のD₂Oからの振動数のシフトはWD構造の方が大きかった。WD構造の赤外吸収強度は、単量体と比べて大きくなったのに対して、WA構造は小さくなる結果を示した。

複合体の構造を特定するため、Arマトリックス中のD₂OとCH₄の赤外吸収スペクトルのCH₄の ν_1 領域に注目した。図6.4に示したのは、CH₄の ν_3 及び ν_1 領域である。

CH₄のみの場合と、D₂OとCH₄の両方を含む場合のスペクトルで現れた3031 cm⁻¹の吸収ピークは、CH₄の ν_3 振動に由来する。2820-2830 cm⁻¹付近の吸収は、CH₄の ν_2 と ν_4 の結合音に起因する。実験で得られたスペクトルとDFT計算の結果を比較するために、スケールリング因子を0.968として、DFT計算より求めたCH₄の ν_1 及び ν_3 振動の振動数をスケールリングした。その結果を表6.2に示す。計算レベルはB3LYP/6-311++G(d,p)

*1 詳しい振動数と赤外吸収強度は第4章の4.8を参照。

(a) CH₄ の ν_1 及び ν_3 領域.(b) D₂O の ν_3 領域.図 6.3 DFT 計算より求めた D₂O, CH₄, 及び D₂O-CH₄ の WD 構造, WA 構造の振動数と対応する赤外強度の関係. B3LYP/6-311++G(d,p) レベル.

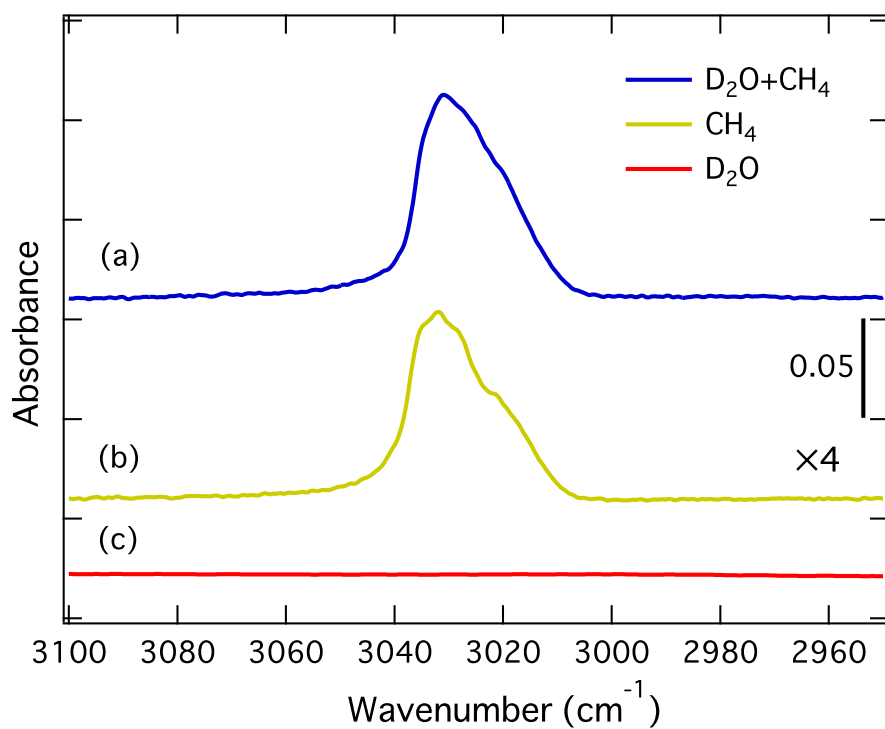
である。複合体の CH_4 の ν_1 振動は、 $2920\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$ 付近に現れると予想できるが、スペクトルからは CH_4 の ν_1 振動による吸収は見られなかったことから、複合体は WD 構造であることが裏付けられた。DFT 計算より予測された CH_4 の単量体と、複合体の CH_4 の ν_3 の振動数差は 8 cm^{-1} だが、スペクトルが示す吸収ピークの幅は 40 cm^{-1} 程度あるため、分離はできなかった。

表 6.2 CH_4 の ν_1 及び ν_3 振動の振動数。計算レベル：B3LYP/6-311++G(d,p)。括弧内は赤外吸収強度を示す。Exp. は実験で得られた振動数を示す。スケールリング因子：0.968.

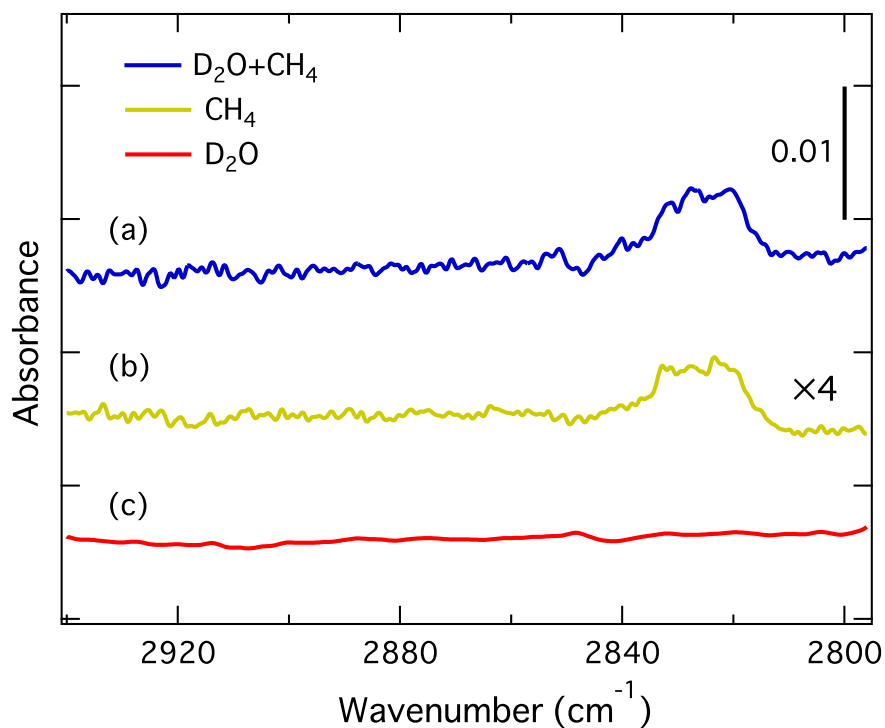
Vib.	Exp.	Mono	WD	WA
ν_3	3031	3032 (78)	3024 (42)	3020 (64)
ν_1	-	2930 (0)	2924(1)	2922 (5)

6.3 マトリックス中の複合体の捕捉サイト

$\text{D}_2\text{O-CH}_4$ 複合体に由来する吸収ピークは、 D_2O の $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ 遷移に由来するピークの 6 cm^{-1} 低波数側に現れたが、nr-単量体の低波数側には現れなかった。希ガス固体は、一般に fcc 構造をとることが知られているが、実際の fcc 結晶中には、数種類の欠陥サイト存在する [138]。 D_2O の単量体に由来するピークは、r-, nr-単量体の両方が観測されていることから、Cavana らが報告したように、 D_2O は Ar マトリックス中の複数のサイト (Substitutional holes (S), Tetrahedral holes (T), Octahedral holes (O)) に捕捉されていることがわかる [138]。一方で、Ar と CH_4 の vdW 半径はそれぞれ 1.88 \AA と 2.24 \AA であるから [138]、 CH_4 は Ar マトリックス中の T と O のサイトに捕捉されるとは考え難い。そのため CH_4 は、Ar マトリックス中の S にのみ捕捉されると判断した。Ar の fcc 結晶中の Ar 原子間距離は、 3.75 \AA であり [144]、DFT 計算より求めた WD 構造の C-O 間距離が 3.75 \AA であることから、Ar 原子2つを置換したサイトと複合体の大きさは同程度であると考えられる。そのため、Ar マトリックス中の $\text{D}_2\text{O-CH}_4$ 複合体は、それぞれの分子が回転できないような格子間サイトには入らず、図 6.5 に示すような Ar 原子2つを置換した S に捕捉されていると結論した。この結論は、nr 単量体に付随する複合体由来のピークが現れなかったことも説明がつく。



(A) CH_4 の ν_3 領域.



(B) CH_4 の ν_1 及び $\nu_2+\nu_4$ 領域.

図 6.4 Ar マトリックス中の D_2O と CH_4 の赤外吸収スペクトル. $T_s = 5.6 \text{ K}$. Ar : $\text{D}_2\text{O} : \text{CH}_4 =$ (a) 3000 : 1 : 15, (b) 3000 : 0 : 30, (c) 3000 : 10 : 0.

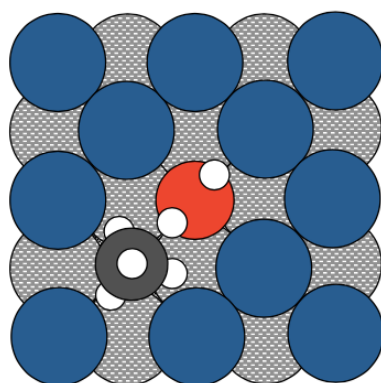


図 6.5 Ar マトリックス中に捕捉された D_2O-CH_4 複合体の 2 原子置換サイトの模式図.

6.4 HDO-CH₄ 複合体の赤外スペクトル

気体導入系内の残留 H₂O によって HDO が生成し、混合気体中に HDO も含まれていたため、HDO 由来の吸収ピークも観測された。Ar マトリックス中の HDO と CH₄ の赤外吸収スペクトルの HDO の ν_1 振動領域を図 6.6 に示す。図 6.6 (a) のスペクトルに現れた 2 つの吸収ピークは、どちらも HDO の単量体に由来し、2707 cm⁻¹ は nr 遷移に、2724 cm⁻¹ は r 遷移の 0₀₀ → 1₀₁ に起因する。また図 6.1 と同様に、CH₄ を加えた図 6.6 (b) のスペクトルでは、2718 cm⁻¹ に新たなピーク (黒矢印) を検出したため、このピークを HDO-CH₄ 複合体によるものと判断した。次に、Ar マトリックス中に単離した HDO-CH₄ 複合体の赤外吸収スペクトルの温度依存性を図 6.7 に示す。図 6.6 (b) が図 6.7(a) に対応する。D₂O-CH₄ の場合と同様に、HDO の nr 遷移に由来する吸収ピークの強度は昇温しても変化しなかった一方で、r 遷移由来のピーク強度は温度に対して可逆な変化を示したことから、複合体の HDO も回転することが明らかになった。観測した HDO-CH₄ 複合体のピークの振動数とその帰属は表 6.3 にまとめた。

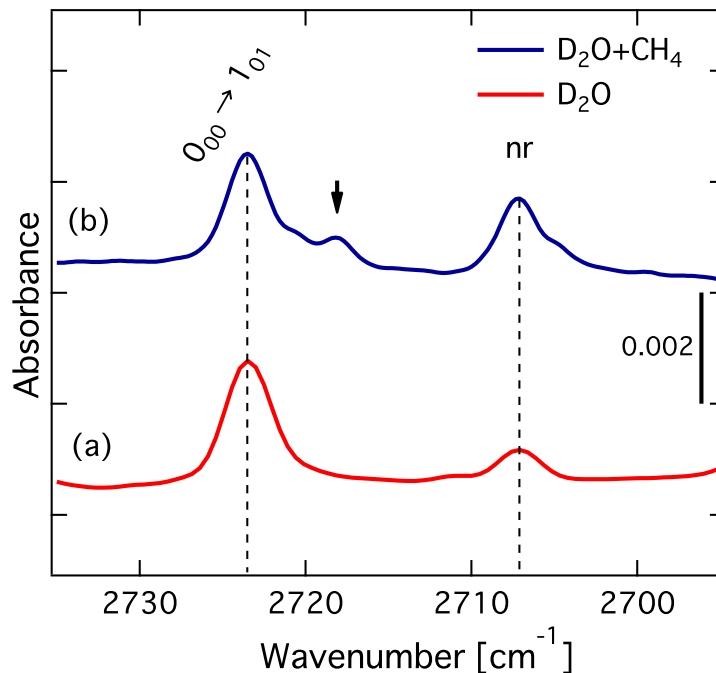


図 6.6 Ar マトリックス中の HDO と CH₄ の赤外吸収スペクトル。HDO の ν_1 領域。
 $T_s = 5.6$ K. Ar : D₂O : CH₄ = (a) 3000 : 10 : 0, (b) 3000 : 1 : 15.

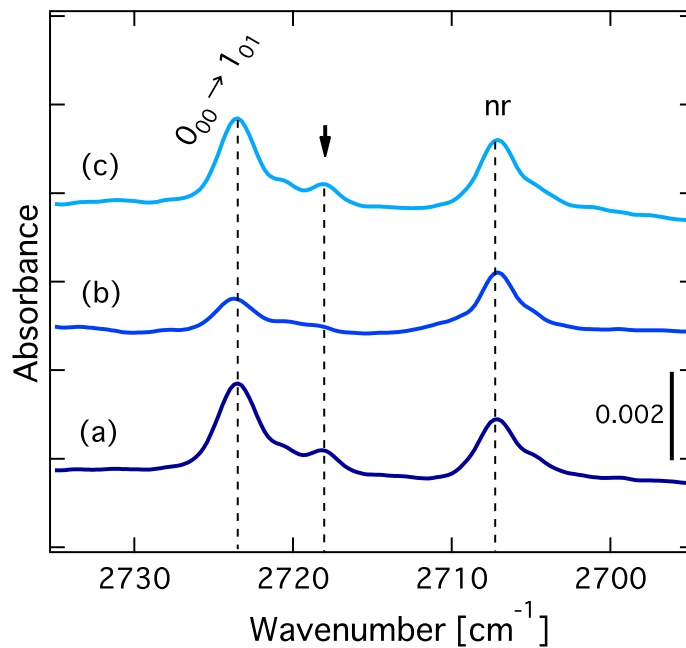


図 6.7 Ar マトリックス中の HDO と CH₄ の赤外吸収スペクトルの温度依存性. HDO の ν_1 領域. Ar : D₂O : CH₄ = 3000 : 1 : 15. (a), $T_s = 5.6$ K で試料凝縮後に測定; (b), (a) の後に試料を加熱し $T_s = 15$ K に保ったまま測定; (c), (b) の後に加熱を止め 5.6 K まで冷却してから測定.

表 6.3 HDO-CH₄ 複合体の ν_3 領域の吸収ピークの波数とその帰属.

Vib.	Trans.	Gas [4]	Solid CH ₄ [145]	Solid Ar	D ₂ O-CH ₄
ν_1	$0_{00} \rightarrow 1_{01}$			2724	2718
	nr	2726.73	2703	2707	
ν_3	$0_{00} \rightarrow 1_{01}$			3702	
	nr	3707.47	3674	3687	

6.5 HDO-CH₄ 複合体の幾何学的構造

水とメタンの複合体は WD 構造であると結論したが、HDO-CH₄ 複合体の場合には、HDO の OH と OD のどちらが CH₄ との結合に関与するか問題となる。DFT 計算で求めた HDO 及び HDO-CH₄ の構造異性体の ν_1 及び ν_3 振動の振動数を表 6.4 に示す。HDO-CH₄ 複合体の WD 構造において、HDO の OH が CH₄ と結合している場合を WD_H、OD が結合している場合を WD_D として区別した。WD_H の ν_3 と WD_D の ν_1 が大きく赤方偏移し、WD_H の ν_1 と WD_D の ν_3 はわずかに青方偏移する結果を得た。これは CH₄ と結合した側の OH または OD の伸縮振動が大きくシフトすることを示している。図 6.6 に示すように、HDO-CH₄ 複合体に由来するピークは 2718 cm⁻¹ に現れ、HDO 単量体の r 遷移のピークから 6 cm⁻¹ 赤方偏移している。この結果は、WD_D の計算結果とよく一致している。もし WD_H を形成した場合は、HDO の OH 伸縮振動が赤方偏移するが、表に示すように、HDO 単量体から赤方偏移したピークは検出されなかった。そのため、HDO-CH₄ 複合体を構成する HDO の OD が複合体形成の結合に関与していると判断した。

表 6.4 DFT 計算で求めた HDO 及び HDO-CH₄ の構造異性体の ν_1 及び ν_3 振動の振動数。計算レベル：B3LYP/6-311++G(d,p)。スケールリング因子は 0.968。括弧内は孤立系の HDO との差を示す。

Vib.	HDO	WD _H	WD _D
OH	3749	3740 (-9)	3750 (+1)
OD	2722	2723 (+1)	2716 (-6)

第 7 章

結論

本研究で得られた結果は以下の通りである。

Ar マトリックス中に分離した D_2O クラスターの D_2O 濃度依存性を測定した。測定で得られた単量体から 6 量体に由来するピークの振動数は先行研究の値と一致した。 D_2O 濃度が低いときは、単量体による吸収が顕著であり、 r -単量体と nr -単量体に由来する吸収ピークをはっきりと分離して観測できた。(自由)回転する r -単量体は Ar を 1 原子を置換したサイトに、秤動する nr -単量体は Ar の格子間サイトに捕捉されたと判断した。 D_2O 濃度依存性より、 D_2O 濃度が高くなるにつれて大きなクラスターが生成することを示した。DFT 計算で求めた振動数とスペクトルに現れたピークの振動数との比較から、6 量体の構造は Cage 型と判断した。さらに D_2O 濃度依存性と量子計算から、これまで帰属がはっきりしていなかったピークが 7 量体以上のクラスターによるものであることを示した。

Ar マトリックス中に分離した D_2O クラスターの成長過程を調べるために、34 K 以下の温度領域でアニールを繰り返し行った。アニール温度を段階的に上げていくと、温度上昇に伴って単量体の拡散が促進し、より大きなクラスターの成長が観測された。アニールによって、 nr -単量体の数はほとんど変化しなかったのに対し、 r -単量体は著しく減少したことから、クラスター成長には r -単量体が寄与していることが明らかになった。また、各アニール温度でクラスター成長が確認されたことから、拡散の活性化障壁がサイトごとに異なることがわかった。アニールによるクラスター成長を定量的に解析するために、吸収ピークの積分強度と DFT 計算で求めた Bonded-OD 伸縮振動の赤外吸収強度を用いて柱密度を見積もり、各クラスターの存在量を比較した。25 K 以下では、7 量体以上のクラスターによる吸収がほとんど無視できるほどだったので、単量体から 6 量体を構成する D_2O 分子の総数 d が保存するという要請に基づき、DFT 計算で求めた赤外吸収強度を補正した。その結果、DFT 計算で得られた 2 量体から 6 量体の赤外吸収強度は測定値より 4 倍過大評価されるという結果を得た。補正した赤外吸収強度を用いて算出した各ク

ラスターの柱密度をアニール温度に対してプロットすると、 d が保存する 25 K 以下の温度領域ではほぼ線形の変化を示した。単量体の拡散のみを考慮し、クラスターの成長が $(\text{D}_2\text{O})_{k-1} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow (\text{D}_2\text{O})_k$ という過程 ($k = 2-5$) で進行するという仮定のもとに解析をしたところ、柱密度のプロットを線形近似して得られる傾きをほぼ再現できた。単量体の拡散に加えて、2量体の拡散もクラスター成長へ寄与したことが、傾きを完全に再現できなかった主因であると結論した。

凝縮時の基板温度と試料濃度を一定にし、0.001-9 mmol/h の範囲で凝縮速度を変えて試料を作成した。その結果、凝縮速度が小さくなると、サイズの大きなクラスターが多く生成することが明らかになった。上述のアニール実験で補正した赤外吸収強度を用いて、単量体から6量体の柱密度を計算し、各クラスターを構成する D_2O の割合を解析した結果、上記の凝縮速度の範囲では、凝縮過程における D_2O の拡散がクラスターサイズ分布を決める主因であることがわかった。

Ne, Ar, Kr, Xe マトリックス中に分離した D_2O クラスターの赤外吸収スペクトルを測定したところ、準安定の Cyclic 6量体が Ne マトリックス中でのみ観測された。また、Xe マトリックス中では、2,3量体の吸収ピークが複数に重なって現れた。これは、Xe の格子定数が相対的に大きいために、2,3量体を捕捉するサイトが複数存在することを示した。さらに、2量体から6量体の Bonded-OD 伸縮の振動数は、マトリックスを構成する希ガスの原子番号が大きくなるにつれて赤方偏移した。クラスターの Bonded-OD 伸縮の振動数を、希ガスの臨界温度の平方根に対してプロットし、このモデルが分子クラスターの場合にも適用できることを示した。

Ar マトリックス中に分離した D_2O と CH_4 の赤外吸収スペクトルの CH_4 濃度依存性を測定し、 D_2O の逆対称伸縮領域の r-単量体のピークの低波数側に現れた新たな吸収ピークが、 $\text{D}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 複合体に帰属することを示した。また、DFT 計算で得た振動数との比較から、 $\text{D}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 複合体は WD 構造であると判断した。さらに温度依存性の結果から、 $\text{D}_2\text{O}-\text{CH}_4$ 複合体に由来するピークが、単量体の回転遷移由来のピークと同様に、温度に対して可逆的な変化を示したことから、複合体を構成する D_2O は回転していることが明らかになった。 D_2O を HDO に変えた場合にも同様の結果が得られた。また、HDO- CH_4 複合体は、複合体を形成して WD 構造をとるときに HDO 内の OD が Donor として結合することがわかった。マトリックス中の複合体は、Ar 原子を2つ置換したサイトに捕捉されたと結論した。これらの系統的な観測と考察により、希ガスマトリックス中に分離した水クラスターの成長過程の理解を大きく進めることができた。また、中赤外領域における水-メタン複合体の先駆的な研究として、分子クラスター研究の新たな局面を切り開いた。

付録 A

付録

A.1 凍結脱気による水の精製

本研究で用いた D_2O 及び H_2O の気体は，凍結脱気した蒸留水からの蒸発で得られる．以下に凍結脱気による水の精製手順を示す．

- (1) 内部をアセトンおよび蒸留水で洗浄したガラスチューブアダプター W1, W2 を用意し，W1 に蒸留水を入れる．
- (2) 図 A.1 のように排気系を組み，Dewer 瓶の中に液体窒素を用意する．
- (3) バルブ V1 を閉じた状態で，V2 と V3 を開き，TDU で排気する．
- (4) 図 A.1 の①のように W1 を液体窒素で冷却し，蒸留水を凍結させる．
- (5) W1 に入れた蒸留水に溶けた不純物を排気するため，V1 を少しずつ開き，TDU の回転数と排気系内の圧力の様子を見ながら V1 を全開にし，凍結脱気する．
- (6) しばらく排気したら，V3 を閉じる．
- (7) 図 A.1 の②のように W2 を液体窒素で冷却しながら，W1 内の凍っていた蒸留水をヒートガンで温める^{*1}．すると，W1 で蒸発した水蒸気が W2 へ移動し，ゆっくりと

*1 凍結したガラスチューブいきなりヒートガンを当てると，急激な温度変化でガラスチューブが割れるので注意する．

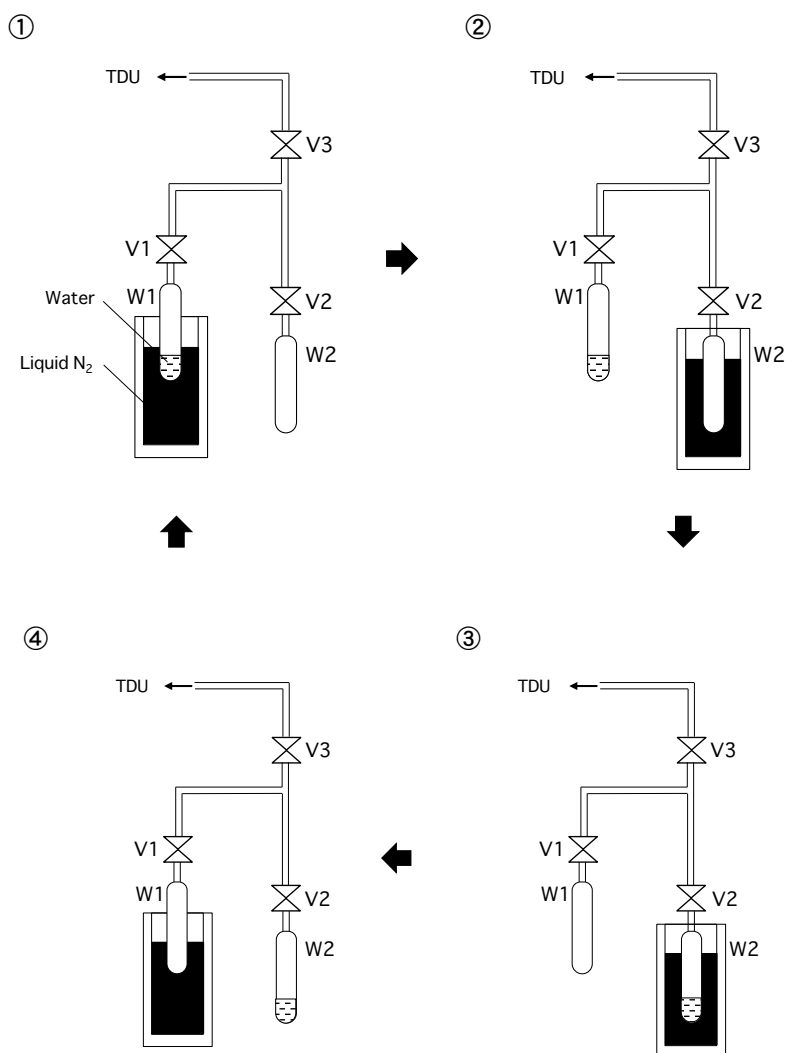


図 A.1 水の精製手順.

W2 の内壁に凍っていく．このとき V2 や V3 もヒートガンで温め，コンダクタンスの大きな部分に水が溜まるのを防ぐためである．

(8) 蒸留水が W2 に移動すると，図 A.1 の③のようになる．この状態で，V3 少しずつ開き，TDU の回転数と排気系内の圧力の様子を見ながら V3 を全開し，凍結脱気する．

この要領で，①から④のサイクルを数回繰り返す．この作業によって W1, W2 内の残留気体や，蒸留水に含まれていた不純物を排気した．

A.2 液体 He 冷却

A.2.1 冷却手順

トランスファーチューブ挿入時のクライオスタット上部と He タンク上部を図 A.2 に、フローメーターを図 A.3 に示す。クライオスタットによる基板の冷却手順を以下の通りである。

(1) トランスファーチューブ挿入準備

- ・ フローメーターに各チューブを接続する。
- ・ フローメーターの両バルブを全開にする。
- ・ ガスヒーター用プラグをコンセントに繋ぐ^{*2}。

(2) トランスファーチューブの挿入

- ・ トランスファーチューブをクライオスタットに挿入する。
- ・ ニードルバルブ（金色）を、4.5 周閉める。
- ・ He ガスボンベとトランスファーチューブを繋ぎ、He ガスで置換する。ガスのフロー時間は、10-15 分程度でよい。
- ・ 変換アダプタ (金色) を予めトランスファーチューブに装着してから^{*3}、He タンクに挿入する。
- ・ チューブ挿入後、He タンク内圧力は、0.35 bar を維持する。圧力が下がった場合は、タンク内を加圧する。1 時間ぐらいで基板温度が下がり始める。

③ He 流量の調整

- ・ 温度の下降が止まり、安定したことを確認したら、適切な He 流量に調節する^{*4}。ニードルバルブを 7 周（合計：11.5 周）閉める。閉めすぎるとニードルバルブが閉まったまま開かなくなる恐れがあるため、合計で 12.5 周以上は回さない。
- ・ フローメーター②バルブを温度が安定する範囲内で閉めて、He 流量を調整する。

冷却完了

*2 クライオスタット上部が凍るのを防ぐためにヒーターで温める必要がある。

*3 トランスファーチューブを挿入中に変換アダプタ内の O リングがずれてしまい、He ガスが漏れて冷却がうまくいかないことがある。変換アダプタを、He タンク側ではなく、トランスファーチューブ側に取り付けておいた方が、経験上、O リングのずれが起きにくい。

*4 試料の温度を下げる時はある程度の He 流量が必要だが、一旦冷えれば冷却時ほどの He 流量は必要ない。ここでの操作は液体 He の無駄な消費を抑えるためである。

A.2.2 終了手順

- (1) フローメーター④バルブを閉める.
 - (2) He タンクを回収ラインに繋ぎ, タンク内の圧力を下げる.
 - (3) フローメーター②バルブを閉める.
 - (4) He タンクの圧力が十分に下がったら, He タンク側のトランスファーチューブを抜く.
 - (5) クライオスタット側のトランスファーチューブを抜く.
 - (6) フローメーターの両バルブを全開にする.
 - (7) 基板温度が 200 K 以上になったら, ガスヒーター用プラグを抜く.
- 実験終了

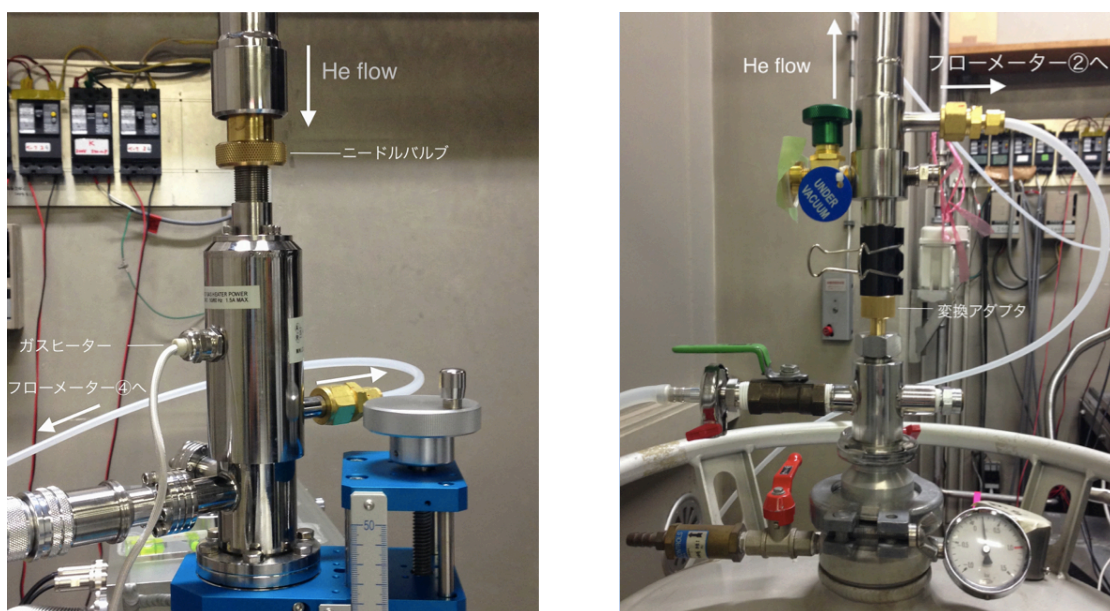


図 A.2 トランスファーチューブ挿入時のクライオスタット上部と He タンク上部.



- チューブ接続箇所
- ① 回収ライン左側
 - ② シールド側バルブ
 - ③ 回収ライン右側
 - ④ クライオスタット排気側バルブ

図 A.3 フローメーター.

A.3 希ガス固体の格子定数

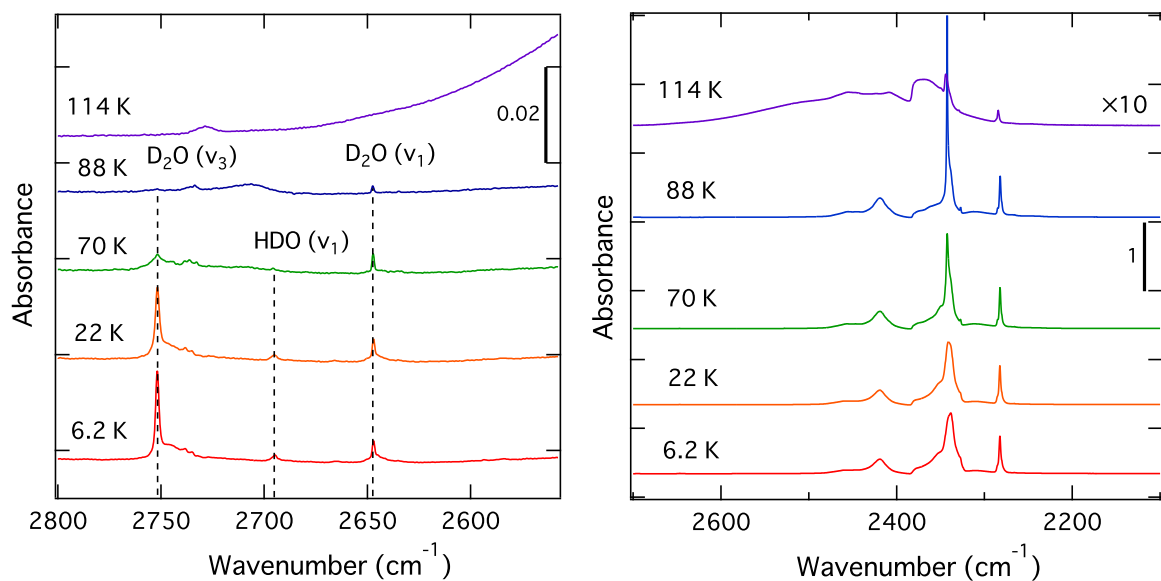
温度ごとの fcc 構造における希ガス固体の格子定数 $d_{RG}(\text{\AA})$ を表 A.1 に示す [146].

表 A.1 温度 T ごとの希ガス (Ne, Ar, Kr, Xe) 固体の格子定数 d_{RG} (\AA).

Ne		Ar		Kr		Xe	
T	d_{RG}	T	d_{RG}	T	d_{RG}	T	d_{RG}
3	4.46368	0	5.30017	0	5.64587	0	6.1317
4	4.46374	4	5.30017	4	5.64591	5	6.1318
5	4.46388	6	5.3002	6	5.65601	10	6.1325
6	4.46416	8	5.30037	8	5.64631	15	6.134
7	4.46463	10	5.30073	10	5.64687	20	6.1364
8	4.46535	12	5.30136	15	5.64926	25	6.1397
9	4.46637	15	5.30282	20	5.65312	30	6.1449
10	4.46771	20	5.30695	25	5.65814	35	6.1488
11	4.46944	25	5.31252	30	5.66396	40	6.1542
12	4.4715	30	5.31949	35	5.67039	45	6.1599
13	4.474	35	5.32759	40	5.67734	50	6.166
14	4.47693	40	5.33666	45	5.68468	55	6.1727
15	4.48033	45	5.34656	50	5.69236	60	6.1796
16	4.48414	50	5.35736	55	5.70037	65	6.1869
17	4.48836	55	5.36901	60	5.71048	70	6.1945
18	4.49304	60	5.38154	65	5.71759	75	6.2023
19	4.49825	65	5.39506	70	5.7268	110	6.249
20	4.504	70	5.40979	75	5.73645	160	6.351
21	4.51033	75	5.42575	80	5.7465		
22	4.51723	80	5.44333	85	5.757		
23	4.52474	83	5.4547	90	5.76801		
23.5	4.52874			95	5.77947		
				100	5.79144		
				105	5.80426		
				110	5.81815		
				115	5.83316		

A.4 CO₂ マトリックス中に分離した D₂O 及び HDO の赤外スペクトル

CO₂ マトリックス中に分離した D₂O の赤外吸収スペクトルの温度依存性を図 A.4 示す。試料凝縮時の基板温度は 6.2 K, 分子数比は CO₂/D₂O = 1000 であり, (a) は OD 伸縮領域, (b) は CO₂ の逆対称伸縮領域である。6.2 K で試料を形成した後, 基板温度を 22 K, 70 K, 88 K, 114 K の順で段階的に上げていき, それぞれの温度でスペクトルを測定した。CO₂ は 120-140 K の間の温度領域で脱離した。図 A.4(a) の 6.2 K で現れた 2647 cm⁻¹ と 2752 cm⁻¹ のピークは, それぞれ D₂O の ν_1 と ν_3 に, 2695 cm⁻¹ のピークは HDO の ν_1 に由来する。その他にピークが現れていないことから, CO₂ マトリックス中では水分子の回転は抑制されることがわかった。温度の上昇とともに D₂O の ν_3 が減衰している。D₂O の ν_1 と ν_3 のピークは低波数側に裾を引いている。クラスター由来のピークは, 温度が上昇しても現れなかった。



(a) OD 伸縮領域.

(b) CO₂ の逆対称伸縮領域.

図 A.4 CO₂ マトリックス中に分離した D₂O の赤外吸収スペクトルの温度依存性. 蒸着時条件; CO₂/D₂O = 1000, $T_s = 6.2$ K.

A.5 設計図

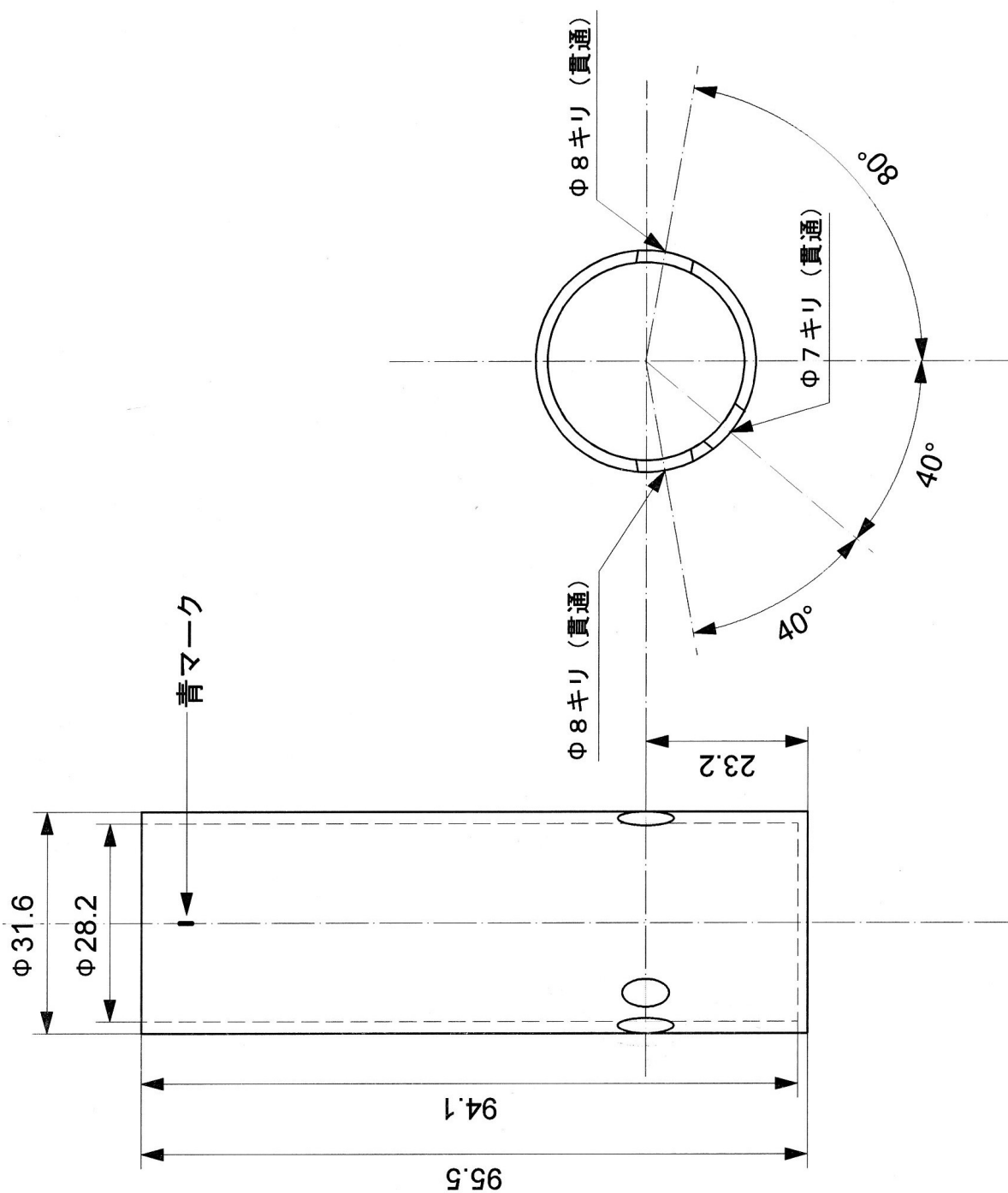


図 A.5 輻射シールドの設計図面.

謝辞

本研究を進めるにあたり、長い時間をかけてひとつひとつ丁寧に教えてくださり、学会や発表の前にはご多忙の中でも必ず時間を割いてご指導くださった荒川一郎教授に心より感謝申し上げます。副査としてご助言を戴くとともに、本論文の細部に渡りご指導を賜りました、渡邊匡人教授、岩田耕一教授に感謝申し上げます。実験の進め方や論文の構成など、様々な場面で親身にご指導くださり救ってくださった山川紘一郎助教に心より感謝申し上げます。

実験装置の扱い方を一から詳細に教えてくださり、ご卒業後も数多くの助言を頂きました武隈真一氏に感謝申し上げます。6年間の苦楽を共にし、公私ともに多くの刺激と示唆を得ることができました杉本建氏に感謝申し上げます。実験や輪講、学会を共に乗り越え、分光組を多いに盛り上げてくださった小澤望氏、馬淵和樹氏、江原那美加氏、柳澤成一氏、大津舟氏、高木大司氏、栗原学志氏、小此木洸樹氏、阿佐見真也氏、石橋篤季氏、永本悠氏、保泉拓也氏、波吉敏信氏、山口姫和氏に感謝申し上げます。荒川研究室で共に生活し、共に学んだ学生の方々に心より感謝申し上げます。行事の際には駆けつけてくださり、いつも励ましてくださった **OBOG** の方々に感謝申し上げます。二足の草鞋を履くこととなった私を激励し、絶えず支援してくださった清泉女学院の先生方と、屈託のない笑顔でいつも元気をくれた生徒の皆さんに感謝申し上げます。

最後に、これまで私をあたたく見守り、深い愛情を持って支えてくれた両親、祖父母、妹に感謝申し上げます。数々の困難を乗り越えられたのも、家族がいつも私を信じて応援してくれていたからであり、彼らの援助なくしてこの論文の完成はあり得ませんでした。本当にありがとうございました。

平成 31 年 3 月 28 日

嶋崎陽一

参考文献

- [1] M. Nakamura, Y. Shingaya, and M. Ito. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 309, p. 123, 1999.
- [2] M. Nakamura and M. Ito. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 404, p. 346, 2005.
- [3] T. Kumagai, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, and I. Hamada. *J. Chem. Phys.*, Vol. 134, p. 024703, 2011.
- [4] J. B. Paul, R. A. Provencal, C. Chapo, A. Petterson, and R. J. Saykally. *J. Chem. Phys.*, Vol. 109, p. 10201, 1998.
- [5] F. Huisken, M. Kaloudis, and A. Kulcke. *J. Chem. Phys.*, Vol. 104, p. 17, 1996.
- [6] J. B. Paul, C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Scherer, and A. O'Keefe. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 101, p. 5211, 1997.
- [7] F. Huisken, M. Kaloudis, and A.A. Vigasin. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 269, pp. 235–243, 1997.
- [8] C. J. Burnham, S. S. Xantheas, M. A. Miller, B. E. Applegate, and R. E. Miller. *J. Chem. Phys.*, Vol. 117, p. 1109, 2002.
- [9] S. Hirabayashi and K. M. T. Yamada. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 435, pp. 74–78, 2007.
- [10] J. Ceponkus, P. Uvdal, and B. Nelander. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 116, pp. 4842–4850, 2012.
- [11] J. Ceponkus, P. Uvdal, and B. Nelander. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 116, p. 4842, 2012.
- [12] E. Catalano and D. Milligan. *J. Chem. Phys.*, Vol. 30, p. 45, 1959.
- [13] J. Glasel. *J. Chem. Phys.*, Vol. 33, p. 252, 1960.
- [14] S. Hirabayashi and K. M. T. Yamada. *J. Chem. Phys.*, Vol. 122, p. 244501, 2005.
- [15] X. Michaut, A. M. Vasserot, and L. Abouaf-Marguin. *Vib. Spectrosc.*, Vol. 34, pp. 83–93, 2004.
- [16] L. Khriachtchev, H. Tanskanen, M. Pettersson, M. Rasanen, J. Ahokas, H. Kunttu, and V. Feldman. *J. Chem. Phys.*, Vol. 116, p. 5649, 2002.
- [17] M. E. Fajardo and S. Tam. *J. Chem. Phys.*, Vol. 115, p. 6807, 2001.
- [18] D. P. Strommen, D. M. Gruen, and R. L. McBeth. *J. Chem. Phys.*, Vol. 58, p. 4028,

- 1973.
- [19] A. J. Tursi and E. R. Nixon. *J. Chem. Phys.*, Vol. 52, p. 1521, 1970.
- [20] K. Yamakawa, N. Ehara, N. Ozawa, and I. Arakawa. *AIP Advances*, Vol. 6, p. 075302, 2016.
- [21] K. Yamakawa and K. Fukutani. *Chem. Phys.*, Vol. 472, p. 89, 2016.
- [22] M. Van Thiel, E. D. Becker, and G. C. Pimentel. *J. Chem. Phys.*, Vol. 27, p. 486, 1957.
- [23] A. J. Tursi and E. R. Nixon. *J. Chem. Phys.*, Vol. 52, p. 1521, 1970.
- [24] L. Fredin, B. Nelander, and G. Ribbegard. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 36, p. 375, 1977.
- [25] L. Fredin, B. Nelander, and G. Ribbegard. *Chem. Phys.*, Vol. 66, p. 4065, 1977.
- [26] R. M. Bentwood, A. J. Barnes, and W. J. Orville-Thomas. *J. Mol. Spectrosc.*, Vol. 84, p. 391, 1980.
- [27] A. Engdahl and B. Nelander. *J. Mol. Struct.*, Vol. 193, p. 101, 1989.
- [28] T. R. Dyke, K. M. Mack, and J. S. Muentner. *J. Chem. Phys.*, Vol. 66, p. 498, 1977.
- [29] H. Kistemacher, G.C. Lie, H. Popkie, and E. Clementi. *J. Chem. Phys.*, Vol. 61, p. 546, 1974.
- [30] T. R. Dyke. *J. Chem. Phys.*, Vol. 66, p. 492, 1977.
- [31] T. A. Hu and T. R. Dyke. *J. Chem. Phys.*, Vol. 9, p. 7348, 1989.
- [32] G. T. Fraser. *Int. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 10, p. 189, 1991.
- [33] F. N. Keutsch and R. J. Saykally. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Vol. 98, p. 10533, 2001.
- [34] R. S. Fellers, C. Leforestier, L. B. Braly, and M. G. Brown. *Science*, Vol. 284, p. 945, 1999.
- [35] A. Mukhopadhyay, W. T. S. Cole, and R. J. Saykally. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 633, p. 13, 2015.
- [36] G. P. Ayers and A. D. E. Pullin. *Spectrochim. Acta*, Vol. 32A, p. 1629, 1976.
- [37] J. R. Reimers and R. O. Watts. *Chem. Phys.*, Vol. 85, p. 83, 1984.
- [38] A. Vegeri and S. C. Frantos. *J. Chem. Phys.*, Vol. 98, p. 4059, 1993.
- [39] G. Czako, A. L. Kaledin, J. M. Bowman. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 500, p. 217, 2010.
- [40] T. Salmi, H. G. Kjaergaard, and L. Halonen. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 113, p. 9124, 2009.
- [41] J. A. Anderson, K. Crager, L. Fedoroff, and G. S. Tschumper. *J. Chem. Phys.*, Vol. 121, p. 11023, 2004.
- [42] M. P. Hodges, A. J. Stone, and S. S. Xantheas. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 101, p. 9163, 1997.
- [43] D. Begue, I. Baraille, P. A. Garrain, A. Dargelos, and T. Tassaing. *J. Chem. Phys.*, Vol. 133, p. 034102, 2010.
- [44] A. Engdahl and B. Nelander. *J. Chem. Phys.*, Vol. 86, p. 4831, 1987.

- [45] F. N. Keutsch, J. D. Cruzan, and R. J. Saykally. *Chem. Rev.*, Vol. 103, p. 2533, 2003.
- [46] J. D. Cruzan, M. R. Viant, M. G. Brown, and R. J. Saykally. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 101, p. 9022, 1997.
- [47] K. Liu, M. G. Brown, J. D. Cruzan, and R. J. Saykally. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 101, p. 9011, 1997.
- [48] M. Losada and S. Leutwyler. *J. Chem. Phys.*, Vol. 117, p. 2003, 2002.
- [49] D. M. Bates and G. S. Tschumper. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 113, p. 3555, 2009.
- [50] G. Hincapié, N. Acelas, M. Castaño, J. David, and A. Restrepo. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 114, p. 7809, 2010.
- [51] B. Temelso, K. A. Archer, and G. C. Shields. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 115, p. 12034, 2011.
- [52] S. S. Xantheas. *J. Chem. Phys.*, Vol. 258, p. 225, 2000.
- [53] K. Liu, M. G. Brown, and R. J. Saykally. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 101, p. 8995, 1997.
- [54] D. Nesbitt, T. Häber, and M. A. Suhm. *General Comment in. Faraday Discuss.*, Vol. 118, p. 305, 2011.
- [55] S. Hirabayashi and K. M. T. Yamada. *J. Mol. Struct.*, Vol. 795, p. 78, 2006.
- [56] C. J. Bunham, S. S. Xantheas, M. Miller, B. E. Applegate, and R. E. Miller. *J. Chem. Phys.*, Vol. 117, p. 1109, 2002.
- [57] C. Steinbach, P. Andersson, M. Melzer, J. K. Kazimirski, U. Buck, and V. Buch. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 6, p. 3320, 2004.
- [58] E. G. Diken, W. H. Robertson, and M. A. Johnson. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 108, p. 64, 2004.
- [59] J. Bruderemann, M. Melzer, U. Buck, J. K. Kazimirsk, J. Sadlej, and V. Buch. *J. Chem. Phys.*, Vol. 110, p. 10649, 1999.
- [60] U. Buck, I. Ettischer, M. Melzer, V. Buch, and J. Sadlej. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 80, p. 2578, 1998.
- [61] U. Buck and F. Huisken. *Chem. Rev.*, Vol. 100, p. 3863, 2000.
- [62] J. Sadlej, V. Buch, J. Kazimirski, and U. Buck. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 103, p. 4933, 1999.
- [63] F. Huisken, S. Mohammed-Pooran, and O. Werhahn. *Chem. Phys.*, Vol. 239, No. 11, 1998.
- [64] M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, and N. Mikami. *Science*, Vol. 304, p. 1124, 2004.
- [65] J. W. Shin, N. I. Hammer, E. G. Diken, M. A. Johnson, R. S. Walters, T. D. Jaeger, M. A. Duncan, R. A. Christie, and K. D. Jordan. *Science*, Vol. 304, p. 1137, 2004.
- [66] K. Mizuse, A. Fujii, and N. Mikami. *J. Chem. Phys.*, Vol. 126, p. 231101, 2007.

- [67] K. Mizuse and A. Fujii. *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 2, p. 2130, 2011.
- [68] E. Miliordos and S. S. Xantheas. *J. Chem. Phys.*, Vol. 142, p. 234303, 2015.
- [69] 宇野良清, 森田章, 津屋昇, 山下次郎. 新版 固体物理学入门 (上). 丸善, 1970.
- [70] H. Abe and W. Schulze. *Chem. Phys.*, Vol. 41, pp. 257–263, 1979.
- [71] A. Simon, C. Iftner, J. Mascetti, and F. Spiegelman. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 119, p. 2449, 2015.
- [72] T. Sugimoto, K. Yamakawa, and I. Arakawa. *J. Chem. Phys.*, Vol. 143, p. 224305, 2015.
- [73] R. L. Redington and D. E. Milligan. *J. Chem. Phys.*, Vol. 37, p. 2162, 1962.
- [74] R. L. Redington and D. E. Milligan. *J. Chem. Phys.*, Vol. 39, p. 1276, 1963.
- [75] D. W. Robinson. *J. Chem. Phys.*, Vol. 39, p. 3430, 1963.
- [76] W. Hagen and A. G. G. M. Tielens. *J. Chem. Phys.*, Vol. 75, p. 4198, 1981.
- [77] L. F. Roncaratti, L. Belpassi, D. Cappelletti, F. Pirani, and F. Tarantelli. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 113, p. 15223, 2009.
- [78] A. S. Tulegenov, R. J. Wheatley, M. P. Hodges, and A. H. Harvey. *J. Chem. Phys.*, Vol. 126, p. 094305, 2007.
- [79] H. G. Kjaergaard, T. W. Robinson, D. L. Howard, J. S. Daniel, J. E. Headrick, and V. Vaida. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 107, p. 10680, 2003.
- [80] M. M. Szczesniak G. Chalasinski and S. Scheiner. *J. Chem. Phys.*, Vol. 97, p. 8181, 1992.
- [81] L. Wang and M. Yang. *J. Chem. Phys.*, Vol. 129, p. 174305, 2008.
- [82] V. Buch. *J. Chem. Phys.*, Vol. 97, p. 726, 1992.
- [83] D. Cappelletti, A. Bartocci, F. Frati, L. F. Roncaratti, L. Belpassi, F. Tarantelli, P. A. Lakshmi, E. Arunan, and F. Pirani. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 17, p. 30613, 2015.
- [84] P. Soulard and B. Tremblay. *J. Chem. Phys.*, Vol. 143, p. 224311, 2015.
- [85] K. I. Peterson and W. Klemperer. *J. Chem. Phys.*, Vol. 80, p. 2439, 1984.
- [86] Y. Cui, H. Ran, and D. Xie. *J. Chem. Phys.*, Vol. 130, p. 224311, 2009.
- [87] S. Nasri, Y. Ajili, N. Jaidane, Y. N. Kalugina, P. Halvick, T. Stoecklin, and M. Hochlaf. *J. Chem. Phys.*, Vol. 142, p. 174301, 2015.
- [88] J. Sadlej, B. Rowland, J. P. Devlin, and V. Buch. *J. Phys. Chem.*, Vol. 102, p. 4804, 1995.
- [89] S. Kuma, M. N. Slipchenko, T. Momose, and A. F. Vilesov. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 114, p. 9022, 2010.
- [90] D. Forney, M. E. Jacox, and W. E. Thompson. *J. Chem. Phys.*, Vol. 121, p. 5977, 2004.
- [91] S. Hirabayashi, K. Ohno, H. Abe, and K. M. T. Yamada. *J. Chem. Phys.*, Vol. 122, p.

- 194506, 2005.
- [92] X. Zhang and S. P. Sander. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 115, p. 9854, 2011.
- [93] J. Makarewicz. *J. Chem. Phys.*, Vol. 129, p. 184310, 2008.
- [94] K. M. de Lange and J. R. Lane. *J. Chem. Phys.*, Vol. 134, p. 034301, 2011.
- [95] J. Makarewicz. *J. Chem. Phys.*, Vol. 132, p. 234305, 2010.
- [96] P. Ramasami and T. A. Ford. *Mol. Phys.*, Vol. 112, p. 683, 2014.
- [97] J. Sadlej, R. Moszynski, J. Cz. Dobrowolski, and A. P. Mazurek. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 103, p. 8528, 1999.
- [98] H. G. Kjaergaard, G. R. Low, T. W. Robinson, and D. L. Howard. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 106, p. 8955, 2002.
- [99] S. Kuma, M. N. Slipchenko, K. E. Kuyanov, T. Momose, and A. F. Vilesov. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 110, p. 10046, 2006.
- [100] P. D. Cooper, H. G. Kjaergaard, V. S. Langford, A. J. McKinley, T. I. Quickenden, T. W. Robinson, and D. P. Schofield. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 109, p. 4274, 2005.
- [101] L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, L. H. Birk, V. Dana, V. M. Devi, J. M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J. M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J. Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. V. Auwera, P. Varanasi, and G. Wagner. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 96, p. 139, 2005.
- [102] K. E. Kuyanov, M. N. Slipchenko, and A.F.Vilesov. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 427, p. 5, 2006.
- [103] J. P. Perchard. *Chem. Phys.*, Vol. 273, p. 217, 2001.
- [104] A. Engdahl and B. Nelander. *J. Mol. Struct.*, Vol. 193, p. 101, 1989.
- [105] S. Coussan, A. Loutellier, J. P. Perchard, S. Racine, and Y. Bouteiller. *J. Mol. Struct.*, Vol. 471, p. 37, 1998.
- [106] J. J. Novoa, B. Tarron, M. H. Whangbo, and J. M. Williams. *J. Chem. Phys.*, Vol. 95, p. 5179, 1991.
- [107] D. E. Woon, P. Zeng, and D. R. Beck. *J. Chem. Phys.*, Vol. 93, p. 7808, 1991.
- [108] M. M. Szczyński, G. Chaiasiński, S. M. Cybulski, and P. Cieplak. *J. Chem. Phys.*, Vol. 98, p. 3078, 1993.
- [109] C. Qu, R. Conte, P. L. Houstonbc, and J. M. Bowman. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 17, p. 8172, 2015.
- [110] L. Dore, R. C. Cohen, C. A. Schmuttenmaer, K. L. Busarow, M. J. Elrod, J. G. Loeser, and R. J. Saykally. *J. Chem. Phys.*, Vol. 100, p. 863, 1994.
- [111] R. D. Suenram, G. T. Fraser, F. J. Lovas, and Y. Kawashima. *J. Chem. Phys.*, Vol. 101,

- p. 7230, 1994.
- [112] Y. Ohshima and Y. Endo. *J. Chem. Phys.*, Vol. 93, p. 6256, 1990.
- [113] H. F. Shurvell. Master's thesis, The University of British Columbia, 1962.
- [114] W. S. Benedict, N. Gailar, and E. K. Plyler. *J. Chem. Phys.*, Vol. 24, p. 1139, 1956.
- [115] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. II: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. D. Van Nostrand Company, Inc., 1945.
- [116] P. A. Redhead, J. P. Hobson, E. V. Kornelsen, 富永五郎, 辻泰. 超高真空の物理. 岩波書店, 1977.
- [117] 平尾公彦, 武次徹也. すぐできる量子化学計算 ビギナーズマニュアル. 講談社, 2006.
- [118] K. Yagi. *Mol. Sci.*, Vol. 10, p. A0085, 2016.
- [119] S. F. Boys and F. Bernardi. *Mol. Phys.*, Vol. 19, p. 553, 1970.
- [120] S. Simon, M. Duran, and J. J. Dannenberg. *J. Chem. Phys.*, Vol. 105, p. 11024, 1996.
- [121] M. J. Frisch et al. *Gaussian 03, Revision E.01*. Gaussian Inc., Wallingford, CT 06492, USA.
- [122] M. J. Frisch et al. *Gaussian 09, Revision C.01*. Gaussian Inc., Wallingford, CT 06492, USA.
- [123] K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, and Y. Katsumoto. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 7, p. 3005, 2005.
- [124] J. Ceponkus, P. Uvdal, and B. Nelander. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 112, p. 3921, 2008.
- [125] J. Ceponkus, G. Karlström, and B. Nelander. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 109, No. 7859, 2005.
- [126] S. Graf, W. Mohr, and S. Leutwyler. *J. Chem. Phys.*, Vol. 110, p. 7893, 1999.
- [127] K. Liu, M. G. Brown, and R. J. Saykally. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 101, p. 8995, 1997.
- [128] K. Nauta and R. E. Miller. *Science*, Vol. 287, p. 293, 2000.
- [129] J. Ceponkus, P. Uvdal, and B. Nelander. *J. Chem. Phys.*, Vol. 133, p. 074301, 2010.
- [130] J. Ceponkus, G. Karlström, and B. Nelander. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 109, pp. 7859–7864, 2005.
- [131] A. Engdahl and B. Nelander. *J. Mol. Structr.*, Vol. 193, pp. 101–109, 1989.
- [132] M. N. Slipchenko, K. E. Kuyanov, B. G. Sartakov, and A. F. Vilesov. *J. Chem. Phys.*, Vol. 124, p. 241101, 2006.
- [133] K. S. Kim, B. J. Mhin, U.-S. Choi, and K. Lee. *J. Chem. Phys.*, Vol. 97, p. 6649, 1993.
- [134] D. P. Schofield and H. G. Kjaergaard. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 5, p. 3100, 2003.
- [135] G. M. Chaban, J. O. Jung, and R. B. Gerber. *J. Phys. Chem.*, Vol. 104, p. 2772, 2000.
- [136] S. S. Xantheas and T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, Vol. 99, p. 8774, 1993.

- [137] K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, and Y. Katsumoto. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 7, p. 3005, 2005.
- [138] A. Cabana, G. B. Savitsky, and D. F. Hornig. *J. Chem. Phys.*, Vol. 39, No. 11, p. 2942, 1963.
- [139] C. W. Kammeyer and D. R. Whitman. *J. Chem. Phys.*, Vol. 56, p. 4419, 1972.
- [140] M. V. Volkenstein. *UPS. Phys. Nauk*, Vol. 18, p. 153, 1937.
- [141] A. D. Buckingham. *Proc. R. Soc. London A*, Vol. 248, p. 169, 1958.
- [142] T. Kihara. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 92, pp. 175–177, 1982.
- [143] A. A. Vigasin, L. Schriver-Mazzuoli, and A. Schriver. *J. Mol. Struct.*, Vol. 658, p. 101, 2003.
- [144] A. Bondi. *J. Phys. Chem.*, Vol. 68, p. 441, 1964.
- [145] S. Otsu. (Private communication).
- [146] M. L. Klein and J. A. Venables, editors. *Rare gas solids*, Vol. 2. Academic Press, 1977.