総説と解説**マトリックス単離赤外分光法によるクラスターサイエンス**

中 田 宗 隆

東京農工大学一般教育部量子光化学 東京都府中市幸町 3-5-8 (〒183)

(1993 年 1 月 8 日受理)

Matrix Isolation Infrared Spectroscopy in Cluster Science

Munetaka NAKATA

Laboratory of Quantum Photochemistry, Faculty of General Education,
Tokyo University of Agriculture and Technology, Saiwai-cho, Fuchu 183

(Received January 8, 1993)

1. はじめに

マトリックス単離赤外分光法¹⁾は、分子をネオンやアルゴンなどの希ガス（あるいは窒素分子）に希釈して、極低温（4～20 K）で凍結した状態で赤外吸収スペクトルを測定し、分子の構造や性質を研究する方法である。マトリックス単離された状態では、一つ一つの分子は不活性な希ガス原子の結晶の中にばらばらに埋め込まれたような状態になるので、化学的にも物理的にも極めて安定に存在することができる。溶媒の役割を果たしている希ガス原子は赤外線を吸収しないので、原理的には、試料をいくら厚くしても赤外吸収スペクトルの測定の妨害にはならない。したがって、極くわずかの濃度でしか存在しないような少量の分子でも、マトリックス中に十分に蓄積することによって、通常では測定できないような弱い赤外吸収スペクトルも観測できるようになる。また、極低温で試料を凍結しているので、気相状態で観測するときに見られるような複雑な振動回転スペクトルとは異なり、ひとつの振動モードについてシャープな一本のピークが観測されるのみである。したがって、接近しているふたつのピークを分離して観測することが充分に可能であり、たとえば、同位体種のピークを分離して観測することが容易となる。以上のことを考慮すると、マトリ

ックス単離赤外分光法は、フリーラジカル、反応中間体など、寿命が短くて通常の方法では観測できないような不安定な分子種の構造や性質を調べる目的に適していると考えられる。ここでは、マトリックス単離赤外分光法のクラスターサイエンスへの応用として、分子クラスターイオンおよび炭素クラスターに関する最近の研究例を中心に紹介する。

2. 分子クラスターイオン

分子クラスターイオンは、分子を高エネルギー状態にしたときに、比較的容易に生成する分子種である²⁾。高温の酸素を用いた燃焼状態では、酸素クラスターイオンが関与しているし、成層圏では宇宙線との衝突によって、窒素クラスターイオンが生成している。また、炭酸ガスレーザーの中では、二酸化炭素クラスターイオンが存在し、プラズマエッチングや CVD (Chemical Vapor Deposition) では、一酸化窒素クラスターイオンを始めとする様々な分子クラスターイオンが重要な役割を果たしている。中性の分子クラスターの状態では不安定であっても、イオン化することによって安定化することもあり、大変興味深い。しかしながら、通常の安定な分子の研究に比べると、分子クラスターイオンの研究は、やはり困難なことが多い。高エネルギー状態では様々な活性

表 1 マトリックス単離法による分子クラスターイオンの研究

年	分子クラスターイオン	研究者	文献	備考 ^{a)}
1969	$[O_2 \cdots O_2]^-$	Andrews	[3]	$M^+O_4^-$
1971	$[O_2 \cdots O_2]^-$	Andrews	[4]	$M^+O_4^-$
1972	$[N_2 \cdots N_2]^-$	Andrews	[10]	$M^+N_4^-$
1989	$[O_2 \cdots O_2]^-$	Manceron	[6]	$M^+O_4^-$
	$[O_2 \cdots O_2]^-$	Jacox	[7, 8]	放電
	$[O_2 \cdots O_2]^-$	Jacox	[7, 8]	放電
	$[N_2 \cdots N_2]^+$	Jacox	[8, 9]	放電
	$[CO_2 \cdots CO_2]^-$	Jacox	[15]	放電
1990	$[ON \cdots NO]^-$	Andrews	[12]	放電
	$[ON \cdots NO]^-$	Jacox	[13]	放電
	$[ON \cdots NO]^+$	Jacox	[13]	放電
	C_3^+	Vala	[11]	固体レーザー蒸発法
1991	$[OC \cdots CO]^-$	Jacox	[14]	放電
	$[OC \cdots CO]^+$	Jacox	[14]	放電

^{a)} M^+ はアルカリ金属イオンを表す。

種の混合物となっていて、衝突などが原因となって、分子クラスターイオンの寿命が短いからである。

最近、マトリックス単離法によって分子クラスターイオンを捕捉し、その分光学的性質を詳しく研究する試みが盛んに行われている (表 1)。ここでは、バージニア大学の Andrews のグループと NIST (National Institute of Standards and Technology) の Jacox らの研究を中心に紹介する。マトリックス単離赤外分光法による分子クラスターイオンの研究のポイントは、(1) いかにして多くの分子クラスターイオンを効率よく生成させるか、(2) いかにして生成した分子クラスターイオンをマトリックス中に安定に存在させるか、(3) 同時に生成する他の様々な活性種の中から、いかにして目的とする分子クラスターイオンのスペクトルを探し出すかなどである。

2.1 酸素クラスターイオン ($[O_2 \cdots O_2]^-$, $[O_2 \cdots O_2]^+$)

マトリックス単離赤外分光法を用いて、酸素クラスターイオンの研究を最初に行ったのは Andrews らである^{3,4)}。1969 年に、彼らはアルゴンに希釈した酸素分子 (濃度 1%~0.2%) をアルカリ金属原子と一緒に 15 K でマトリックス単離した。アルカリ金属原子を同時にマトリックス単離させる理由は、生成した負のクラスターイオンを正のアルカリ金属イオンによって安定化させるためである。彼らの実験装置の概略を図 1 に示す。高温セルはクロメル線を巻いたセラミックスヒーターによって加熱され、ナトリウム原子を発生させるときには 240 °C、カリウム原子を発生させるときには 162 °C、ルビジウム原子を発生させるときには 136 °C に保たれた。ア

図 1 Andrews らの用いたアルカリ金属ビーム発生炉付きマトリックス単離装置。⁴⁾

ルカリ金属原子とアルゴンに希釈された酸素分子は、衝突によってそれぞれ正イオンおよび負イオンにイオン化されて、新たなアルカリ金属酸素化物を生成した後に、ただちに、15 K に冷却されたヨウ化セシウム板上に凍結された。アルカリ金属酸素化物はまわりを不活性なアルゴン原子で囲まれており、また、15 K という極低温で凍結されているので、化学的にも物理的にも安定に存在することができる。赤外吸収スペクトルはヨウ化セシウムの窓板を通して測定された。その結果、 1000 cm^{-1}

付近に $M^+O_4^-$ (M^+ はアルカリ金属イオン) と思われる赤外吸収スペクトルを観測した. アルカリ金属として, カリウム原子を用いたときに得られた 900 cm^{-1} から 1000 cm^{-1} までの領域の赤外吸収スペクトルを図 2 に示す. 図 2a は酸素分子として $^{16}O_2$ を用いたとき, 図 2b

図 2 Andrews の測定した $K^+(O_2)_2^-$ のマトリックス単離赤外吸収スペクトル.⁴⁾

は同位体種の $^{18}O_2$ を用いたとき, 図 2c は $^{16}O_2 : ^{18}O_2 = 3 : 2$ の混合物を用いたとき, 図 2d は $^{16}O_2 : ^{16}O^{18}O : ^{18}O_2 = 2 : 5 : 3$ の混合物を用いたときに得られた赤外吸収スペクトルである. 表 2 に示すように, 図 2a の 993.3 cm^{-1} のピークは $[^{16}O_2 \cdots ^{16}O_2]^-$ に, 図 2b の 938.4 cm^{-1} のピークは $[^{18}O_2 \cdots ^{18}O_2]^-$ に帰属された. また, 図 2c では, さらに, $[^{16}O_2 \cdots ^{18}O_2]^-$ のピークが 962.3 cm^{-1} に現れている. 図 2d ではその他にも 3 本のピークが 979.4 cm^{-1} , 966.8 cm^{-1} , 951.7 cm^{-1} に現れていて, それぞれ $[^{16}O_2 \cdots ^{16}O^{18}O]^-$, $[^{16}O^{18}O \cdots ^{16}O^{18}O]^-$, $[^{18}O_2 \cdots ^{16}O^{18}O]^-$ に帰属されている⁵⁾. また, 最近になって, Manceron らは $K^+O_4^-$ の赤外吸収スペクトルの詳しい解析を行い⁶⁾, 993 cm^{-1} のピークの他に, 2267 cm^{-1} , 2097 cm^{-1} にも $[O_2 \cdots O_2]^-$ クラスターイオンのピークを観測した. 彼らは $[O_2 \cdots O_2]^-$ クラスターイオンの幾何学的構造をトランス形であると仮定して振動解析を行い, 993 cm^{-1} を反対称伸縮振動, 2267 cm^{-1} を反対称伸縮振動と対称伸縮振動の結合音, 2097 cm^{-1} を反対称伸縮振動の倍音と反対称変角振動の結合音に帰属している.

一方, 1989 年に, Jacox らはアルカリ金属原子の影響を受けていない酸素クラスターイオンの本来のマトリックス単離赤外吸収スペクトルの測定に成功した⁷⁾. 彼らはネオンに酸素を 0.5% の濃度で希釈した混合ガスと, マイクロ波放電を通したネオンとを衝突させた後に, 4 K でマトリックス単離して酸素クラスターイオンの研究を行った (図 3). 測定された赤外吸収スペクトルには, O_3 (1039.9 cm^{-1}) およびその負イオン O_3^- (796.3 cm^{-1}), 既知のフリーラジカルである HO_2 (1397.8 cm^{-1}) NO_2^- (1241.5 cm^{-1}) などのピークの他に, 未同定のピークが 973.1 , 1164.4 , 1320.3 , 2808.5 , 2948.6 cm^{-1} に現れた. HO_2 や NO_2^- は, 装置内の壁に吸着した水や不純物の窒素分子との反応によって生じたものであると考えられている. 一方, 未同定のピークは, 試料ガスに N_2 ,

図 3 Jacox らの用いた放電型マトリックス単離装置.¹⁵⁾

表 2 $[\text{O}_2 \cdots \text{O}_2]^-$ クラスターイオンの反対称伸縮振動の波数 (cm^{-1}) と同位体シフト

同 位 体 種	Andrews ^{a)}		Jacox ^{b)}		計 算 値 ^{b)}	
	ν	$\Delta\nu^{\text{c)}$	ν	$\Delta\nu^{\text{c)}$	ν	$\Delta\nu^{\text{c)}$
$[\text{O}_2 \cdots \text{O}_2]^-$	993.3		973.1		974.8	
$[\text{O}_2 \cdots \text{O}_2]^-$	979.4	-13.9	959.3	-13.8	959.8	-15.0
$[\text{O}_2 \cdots \text{O}_2]^-$	962.3	-31.0	943.3	-29.8	941.6	-33.2
$[\text{O}_2 \cdots \text{O}_2]^-$	966.8	-26.5	946.9	-26.2	947.3	-27.5
$[\text{O}_2 \cdots \text{O}_2]^-$	951.7	-41.6	932.5	-40.6	931.7	-43.1
$[\text{O}_2 \cdots \text{O}_2]^-$	938.4	-54.9	919.7	-53.4	919.0	-55.8

a) 文献 4, b) 文献 7, c) 同位体シフト.

表 3 振動解析から決定された分子クラスターイオンの幾何学的構造

$[\text{O}_2 \cdots \text{O}_2]^-$		$[\text{O}_2 \cdots \text{O}_2]^+$	
$[\text{ON} \cdots \text{NO}]^-$		$[\text{N}_2 \cdots \text{N}_2]^+$	
$[\text{OC} \cdots \text{CO}]^-$		$[\text{OC} \cdots \text{CO}]^+$	
$[\text{CO}_2 \cdots \text{CO}_2]^-$ ^{a)}			

注) 理論計算では $[\text{N}_2 \cdots \text{N}_2]^-$ は長方形をしていると言われている (文献 18).

a) 理論計算の結果 (文献 21) をそのまま用いている.

H_2 , D_2 , NO , CO などを混ぜて同様の実験を行っても生成量に変化がみられないことから, 水素原子, 窒素原子, 炭素原子を含まず, 酸素原子のみから出来ている分子によるものであると結論された.

表 2 に示すように, 973.1 cm^{-1} のピークに関する ^{18}O 同位体シフトの様子は, Andrews らが観測した K^+O_4^- のものと非常に良く一致している. 従って, このピークはアルカリ金属原子の影響を受けていない $[\text{O}_2 \cdots \text{O}_2]^-$ クラスターイオンの本来の赤外吸収スペクトルであると結論された. この幾何学的構造としては, Jacox らは振動解析の結果^{7,8)}から, 結合角が 109° のトランス形を仮定している (表 3).

一方, 973.1 cm^{-1} のピーク以外の未同定のピークについても, ^{18}O 同位体を用いた実験結果から, 973.1

cm^{-1} のピークと同様に 2 個の等価な酸素分子からなる分子種のピークであることがわかった. しかしながら, これらのピークは, $[\text{O}_2 \cdots \text{O}_2]^-$ クラスターイオンとは異なる分子種に帰属されるべきであることが, 光照射の実験から確認された. すなわち, マトリックス単離された試料に波長 (λ) が $490 \text{ nm} > \lambda > 420 \text{ nm}$ の可視光を照射すると, 973.1 cm^{-1} 以外の未同定のピークの強度が, すべて同じ速度で減少して消えた. さらに, $420 \text{ nm} > \lambda > 345 \text{ nm}$ の光を照射すると, 973.1 cm^{-1} のピークの強度も急速に減少して消えた. Jacox らは, これらの未同定のピーク (1164.4 , 1320.3 , 2808.5 , 2948.6 cm^{-1}) を正のクラスターイオンである $[\text{O}_2 \cdots \text{O}_2]^+$ に帰属している. 振動モードについては, 1164.4 cm^{-1} のピークを反対称伸縮振動に, 2808.5 cm^{-1} を反対称伸縮振動モード

と対称伸縮振動モードの結合音に帰属している (残りの 1320.3 cm^{-1} と 2948.6 cm^{-1} のピークの帰属については、充分には説明できていない). $[\text{O}_2\cdots\text{O}_2]^-$ クラスターイオンと同様に, $[\text{O}_2\cdots\text{O}_2]^+$ クラスターイオンの幾何学的構造としてはトランス形を仮定し, 結合角は 113° であるとして振動解析を行い, 同位体シフトをうまく再現している.

$[\text{O}_2\cdots\text{O}_2]^+$ クラスターイオンは, 可視光の照射によって O_2 と O_2^+ に解離し, また, マトリックス単離試料を 8 K に温めて, ふたたび 4 K に冷却 (アニーリング) すると, O_2 と O_2^+ が再結合して, $[\text{O}_2\cdots\text{O}_2]^+$ クラスターイオンが生成するという可逆反応も見いだされている.

解離した O_2 と O_2^+ が 4 K のネオン原子のかごの中から逃げることができず, 再結合をして $[\text{O}_2\cdots\text{O}_2]^+$ に戻ったと考えられている.

2.2 窒素クラスターイオン ($[\text{N}_2\cdots\text{N}_2]^+$)

1990 年に, Jacox らはネオンに窒素を 1% の濃度で希釈し, 酸素クラスターイオンと同様の研究を行った^{8,9)}. 測定された赤外吸収スペクトルの中には, 不純物の酸素と反応して生成したと思われる窒素酸化物 (NO , N_2O , NO_2 および NO_2^-) と N_3 (1648 cm^{-1}) の他に, 未定のピークが 2237.6 cm^{-1} に現れた. このピークは, 窒素の代わりに NO , N_2O , NO_2 などの分子を希釈して実験を行っても現れなかったため, 窒素原子のみからできている分子によるものであると結論された.

窒素原子の数については, ^{15}N 同位体を用いた実験から 4 個であると決定され, さらに, 振動数が N_2^+ (2174.8 cm^{-1}) と N_2 (2329.9 cm^{-1}) の中間の値であること, 波長 λ が $490\text{ nm} > \lambda > 420\text{ nm}$ の可視光を照射するとピークの強度が減少することなどから, $[\text{N}_2\cdots\text{N}_2]^+$ クラスターイオンによるものであると帰属された. 彼らは N_4^+ の幾何学的構造が直線型であり, 観測されたスペクトルが反対称伸縮振動モードであると仮定して振動解析を行ったときに, 最も良く同位体シフトの様子が再現できたと報告している.

負のクラスターイオンである $[\text{N}_2\cdots\text{N}_2]^-$ の赤外吸収スペクトルの測定は, Andrews らによって試みられた¹⁰⁾. 彼らは酸素クラスターイオンの研究と同様に, アルカリ金属原子ビームと窒素分子とを衝突させて 15 K でマトリックス単離した. その結果, 1534.9 cm^{-1} に未定のピークを観測した. $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ あるいは $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ などの同位体種を様々な割合で含む試料を用いて実験を行った結果, このピークを与える分子種は 2 個の等価な窒素分

子を含むこと, それぞれの窒素分子は 2 個の非等価な窒素原子からできていることなどがわかった. 彼らは 2 個のアルカリ金属が 2 個の窒素分子の間にはさまった分子構造を仮定して解析しているが, 酸素クラスターイオンと同様に M^+N_4^- の可能性も強い. しかしながら, Jacox らの実験では $[\text{N}_2\cdots\text{N}_2]^-$ クラスターイオンの赤外吸収スペクトルを与えると思われる 1535 cm^{-1} 付近にはピークが観測されていないので, はっきりとした結論は得られていない. $[\text{N}_2\cdots\text{N}_2]^-$ クラスターイオンの研究は今後の課題として残されている.

2.3 炭素クラスターイオン (C_3^+)

1990 年に, Vala らはパルス Nd:YAG レーザーによってグラファイトを蒸発させ, 生成した炭素クラスターをマトリックス単離し, 2052 cm^{-1} に観測される赤外吸収スペクトルのピークが C_3^+ によるものであると報告した¹¹⁾. 分子クラスターイオンであることを示すために, 彼らはつぎのような実験を行った. レーザー蒸発法によって生成した気体試料をヨウ化セシウム板上にマトリックス単離するとき, グラファイトのロッドとヨウ化セシウム板との間に直径約 2 cm の銅のリングを置き, 電圧をかけた. 得られた赤外吸収スペクトルを図 4 に示す. 2039 cm^{-1} のピークは, 第 3 章で述べるように, 中性の C_3 クラスターによるものである. 銅のリングに $+48\text{ V}$ の電圧をかけながらマトリックス単離したときには, 2052 cm^{-1} のピークと 2039 cm^{-1} のピークの強度比 (I_{2052}/I_{2039}) は約 0.17 , -48 V の電圧をかけながらマトリックス単離したときの強度比は約 0.63 であった. 正の電圧をかけたときの方が中性クラスターに対する存在比が小さいことから, 彼らは 2052 cm^{-1} のピークが正イオンの分子種によるものであると結論した. 正イオンであるならば, 銅のリングに $+48\text{ V}$ の電圧がかけら

図 4 Vala らの用いたマトリックス単離装置と C_3^+ クラスターの赤外吸収スペクトル.¹¹⁾

平面正五角形型 平面正三角形型 ピラミッド型

図5 可能性のある C_5^+ クラスターの幾何学的構造. Vala らは環型を提唱している.

れていると、電氣的に反発されてヨウ化セシウム板上に到達しにくくなるからである. また, Vala らはマトリックス単離した試料にタングステンフィラメントの電子銃で電子を供給すると 2052 cm^{-1} のピークが完全に消えたことから、このピークが正イオンによるものであることを確認している. さらに、50% の ^{13}C の同位体を含む出発物質を用いて実験を行い、同位体種による8本の強いピークを観測した. 8種類の分光学的に区別できる同位体種の数を与える正イオンのクラスターの幾何学的構造としては、3種類が考えられる. すなわち、環型の平面分子である C_5^+ クラスターイオン (D_{5h} 対称性)、正三角形の平面分子である C_4^+ クラスターイオン (D_{3h} 対称性)、ピラミッド型の C_4^+ クラスターイオン (D_{3h} 対称性) である (図5). 振動解析の結果、最も良く同位体シフトの量を再現したものは C_5^+ であった. Vala

らはこの分子種に帰属される他の赤外活性モードのバンドが他に観測されなかったことから、 C_4^+ クラスターイオンの可能性を否定している (C_5^+ クラスターイオンのみは、その対称性から赤外活性な振動モードは1種類しか存在しない).

C_5^+ クラスターイオンの赤外吸収スペクトルのピークは、アニーリングするとその強度が増す. このことから、Vala らは C_5^+ クラスターイオンが2種類の分子種 (C_2^+ クラスターイオンと C_3 クラスター) の反応からできている可能性を示した. C_3 クラスターがマトリックス中に多量に存在することは、赤外吸収スペクトルの観測からわかっている (C_2^+ クラスターイオンの振動モードは赤外不活性であるために、その存在量はわからない). Vala らは C_5^+ クラスターイオンがさらに C_2 クラスターあるいは C_3 クラスターと反応して、より大きな炭素クラスターに成長する過程を考察し (図6)、フラレーン生成において、 C_5^+ クラスターイオンが重要な役割を果たしていると主張している.

2.4 一酸化窒素クラスターイオン ($[\text{ON}\cdots\text{NO}]^+$, $[\text{ON}\cdots\text{NO}]^+$)

1990年に、Andrews らはマトリックス単離赤外分光法を用いて N_2O 分子のイオン化の研究を行っているときに、偶然に、 $[\text{ON}\cdots\text{NO}]^+$ クラスターイオンのスペク

図6 C_5^+ クラスターの生成過程とフラレーン生成過程における C_5^+ クラスターの役割.¹¹⁾

図7 Andrews らの用いた放電型マトリックス単離装置. (1) 気体導入チューブ, (2) ポリアミドチューブ, (3) ホール, (4) イオン取り出し口, (5) 陰極, (6) セラミック絶縁体, (7) ステンレス製スクリーン, (8) 基板 (12 K), TDS: Townsend discharge source, IEP: イオン抽出板, RE: 環電極.¹²⁾

トルを観測した¹²⁾. 彼らの実験装置の概略を図7に示す. N_2O をアルゴンガスによって 0.1%~4% の濃度で希釈した試料ガスは, チューブ (1), (2) を通してイオン化室に導入される. Townsend Discharge Source (TDS) はステンレス製の陰極 (5), 円筒形のセラミック絶縁体 (6), ステンレス製のスクリーン (7) からできていて, スクリーンと陰極との間には $-1500\text{ V} \sim -2500\text{ V}$ の電圧がかけられている. 生成した負イオンは, $+50\text{ V} \sim 200\text{ V}$ の電圧をかけたイオン抽出板 (IEP) によって出口 (4) から取り出され, さらに, $+250 \sim +500\text{ V}$ の電圧をかけた環電極 (RE) によって加速され, 12 K に冷却した基板 (8) 上に凍結される. 彼らは 1593 cm^{-1} に未知の強いピークを観測し, 同位体種を用いた実験結果などから判断して, これが負のクラスターイオンである $[ON \cdots NO]^-$ の反対称伸縮振動モードのピークの可能性が高いことを示した.

一方, Jacox らは酸素クラスターイオンの研究と同様の方法を用いて, 一酸化窒素クラスターイオンの研究を行ない, 1619.2 cm^{-1} に強い未同定のピークと 3683.9 cm^{-1} に弱い未同定のピークを観測した¹³⁾. 1619.2 cm^{-1} のピークは約 26 cm^{-1} ほど差があるが, Andrews らの観測した 1593 cm^{-1} のピークに対応する可能性が高い. 約 26 cm^{-1} の差はマトリックス効果として説明することができる. すなわち, Jacox らはネオンを用いて 4 K で試料を凍結し, 一方, Andrews らはアルゴンを用いて 12 K で試料を凍結していることの実験条件の違いがマトリックス効果となって, 波数の差に反映されていると考えられる. 1619.2 cm^{-1} のピークも 3683.9 cm^{-1} のピークも, ^{15}NO 同位体種を約 50% 含む試料, あるいは, $N^{18}\text{O}$ 同位体種を約 50% 含む試料を用いた実験で, 強度比が約 1:2:1 の同位体種のピークを観測したこ

とから, 2個の等価な窒素原子と2個の等価な酸素原子を含む分子種であると結論された. 正のクラスターイオンであるか負のクラスターイオンであるかについては, 次のように考察された. モノマーの正イオンである NO^+ の伸縮振動は 2345 cm^{-1} , 中性の NO の伸縮振動は 1875 cm^{-1} , アニオンである NO^- の伸縮振動は 1370 cm^{-1} に観測され, 波数について

$$NO^+ > NO > NO^-$$

という関係がある. 従って, もし, これらのモノマーが NO に近づいてクラスターを形成したときにもこの不等号の関係式が成り立つとするならば, 次のような関係式が成り立つことが予想される.

$$[ON \cdots NO]^+ > [ON \cdots NO] > [ON \cdots NO]^-$$

中性の $[ON \cdots NO]$ の $N=O$ 伸縮振動は 1764 cm^{-1} 付近に現れているので, それより低波数にある 1619.2 cm^{-1} は, 負のクラスターイオンである $[ON \cdots NO]^-$ の $N=O$ 伸縮振動の可能性が高い. また, この領域には強い $N=O$ 伸縮振動が 1619.2 cm^{-1} の他には観測されていないことから, $[ON \cdots NO]^-$ の幾何学的構造はトランス形であると結論された. シス形であるならば, 反対称伸縮振動と対称伸縮振動の2本の強いピークが現れるはずであるからである. また, もうひとつの 3683.9 cm^{-1} に観測された弱いピークは, 反対称伸縮振動と対称伸縮振動の結合音として説明された.

Jacox らは 1424.1 cm^{-1} と 1787.3 cm^{-1} にも弱い未同定のピークを観測した. 同位体種を用いた実験結果から, トランス形の $[ON \cdots NO]^-$ クラスターイオンの 1619.2 cm^{-1} および 3683.9 cm^{-1} のピークと同様に, 2個の等価な窒素原子と2個の等価な酸素原子を含むことが確認された. 可視光を照射すると 1424.1 cm^{-1} のピークの強度は減少し, トランス形の $[ON \cdots NO]^-$ クラスターイオンのピークの強度が増加することから, 1424.1 cm^{-1} のピークはシス形の負のクラスターイオンに, 1787.3 cm^{-1} のピークは $[ON \cdots NO]^+$ クラスターイオンに帰属された. シス形の $[ON \cdots NO]^-$ クラスターイオンは, 中性のシス形の $[ON \cdots NO]$ が電子を捕捉して生成したと考えられているが, 詳しい解析は現在進行中である.

2.5 一酸化炭素クラスターイオン ($[OC \cdots CO]^-$, $[OC \cdots CO]^+$)

1991年に, Jacox らは酸素クラスターイオンの実験と同様の方法によって, 一酸化炭素クラスターイオンの研究を行った¹⁴⁾. その結果, 1517.7 cm^{-1} と 2041.7 cm^{-1} に $[OC \cdots CO]^-$ クラスターイオンのスペクトルを

観測した。 ^{13}C 同位体種を 51% 含む試料を用いて実験を行うと、同位体種のピークの強度比が $[\text{OC}\cdots\text{CO}]^- : [\text{OC}\cdots^{13}\text{CO}]^- : [^{13}\text{C}\cdots^{13}\text{CO}]^- = 1 : 2 : 1$ となったことから、2 個の炭素原子は等価であることがわかった。また、 ^{18}O 同位体種を 48% 含む試料を用いて実験を行ったときも、同位体種のピークの強度比が $1 : 2 : 1$ であることから、2 個の酸素原子も等価であることがわかった。振動解析の結果、 1517.7 cm^{-1} のピークは反対称伸縮振動モード、 2041.7 cm^{-1} のピークは反対称伸縮振動モードと対称変角振動モードの結合音に帰属された。また、幾何学的構造は結合角 $150^\circ \sim 155^\circ$ のトランス形(表 3) を仮定したときに、最も良く同位体シフトを再現することができたと報告されている。

Jacox らは $[\text{OC}\cdots\text{CO}]^-$ クラスターイオンを観測した赤外吸収スペクトルの中で、同時に観測された 2056.6 cm^{-1} のピークを正のクラスターイオンである $[\text{OC}\cdots\text{CO}]^+$ に帰属している。幾何学的構造としては、結合角 141° のトランス形(表 3) を仮定したときに、最も良く同位体シフトの様子が再現できたと報告されている。また、一部の非対称な同位体種 ($[^{16}\text{O}^{12}\text{C}\cdots^{13}\text{C}^{16}\text{O}]^+$, $[^{16}\text{O}^{12}\text{C}\cdots^{12}\text{C}^{18}\text{O}]^+$) については、反対称伸縮振動モードの他に対称伸縮振動モードも赤外活性となり、それぞれ 2067.8 cm^{-1} と 2068.0 cm^{-1} にスペクトルが観測されている。

2.6 二酸化炭素クラスターイオン ($[\text{CO}_2\cdots\text{CO}_2]^-$)

1989 年に、Jacox らは酸素クラスターイオンの研究と同様の方法を用いて、二酸化炭素クラスターイオンの研究を行った¹⁵⁾。すなわち、ネオンに二酸化炭素を 0.5%~0.2% の濃度で希釈した混合ガスとマイクロ波放電を通したネオンとを衝突させたのちに、4 K でマトリックス単離して赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、 CO_2^- よりも約 7 cm^{-1} の高波数側の 1665.5 cm^{-1} にピークを観測した。 ^{13}C 同位体種を用いた実験でも、 ^{18}O 同位体種を用いた実験でも、 CO_2^- のピークの約 7 cm^{-1} の高波数側にピークを観測し、 CO_2^- と同様の同位体シフトを示す分子種の存在を確認した。これらのピークは 490 nm よりも長い波長の光の照射によって強度が減少して消えた。また、マトリックス単離試料の温度を $15\text{ K} \sim 13\text{ K}$ まで温めたのちに、ただちに、もとの 4 K まで冷却して赤外吸収スペクトルを測定すると、 CO_2^- のピークの強度が減少し、 1665.5 cm^{-1} のピークの強度が増加した。以上の実験結果から、彼らは 1665.5 cm^{-1} のピークが CO_2^- にもうひとつの CO_2 が付加した二酸化炭素クラスターイオンであると結論した。幾何学的構造としては、 D_{2d} の対称性をもったアレン型のものと C_s

対称性のものとが考えられる。振動解析の結果では、 C_s 対称性の幾何学的構造(表 3) を仮定した方が、振動数の再現性が良かったと報告されている。

2.7 分子クラスターイオンの幾何学的構造の比較

マトリックス単離赤外分光法によって研究された分子クラスターイオンの幾何学的構造を表 3 にまとめた。おもに、Jacox らが赤外吸収スペクトルの同位体シフトを再現するために、振動解析で用いた幾何学的構造である。とくに反対称伸縮モードの波数を振動解析で計算するときには、結合距離よりも結合角を変えた時の影響の方が大きい。逆に言うと、振動解析によって結合角を決めることができるとも言える。酸素クラスターイオンでは、 $[\text{O}_2\cdots\text{O}_2]^+$ も $[\text{O}_2\cdots\text{O}_2]^-$ も、共に骨格はトランス形をしていて、中心の酸素原子間距離は約 $2\text{ \AA}$ である。両者の同位体シフトの様子もかなりよく一致して、幾何学的構造の類似性を反映している。また、理論計算で予測された幾何学的構造とも一致している¹⁶⁾。一方、窒素クラスターイオンは、これまでのところ $[\text{N}_2\cdots\text{N}_2]^+$ の赤外吸収スペクトルしか観測されていない。幾何学的構造は直線型であり、理論計算で予測された結果とも一致している¹⁷⁾。 $[\text{N}_2\cdots\text{N}_2]^-$ の幾何学的構造については理論計算は長方形型を予測しているが¹⁸⁾、実験的な情報は得られていない。炭素クラスターイオンは Vala らによって C_5^+ が観測され、正五角形であると決定されている。一酸化窒素クラスターイオンも一酸化炭素クラスターイオンも、酸素クラスターイオンと同様にトランス形をしている。一酸化炭素クラスターイオンの方がやや直線に近いが(結合角が広がっているが)、それほど正確には決定されていない。理論計算では、最も安定な一酸化炭素クラスターイオンの幾何学的構造は、 $[\text{OC}\cdots\text{CO}]^+$ も $[\text{OC}\cdots\text{CO}]^-$ もトランス形であるという結果が得られているが^{19,20)}、中心の炭素原子間距離は約 $1.33\text{ \AA}$ となっていてかなり短い。しかしながら、力の定数もかなり小さく、調和振動から大きくずれているのではないかと予想されている。なお、実験では、 $[\text{ON}\cdots\text{NO}]^+$ やシス形の $[\text{ON}\cdots\text{NO}]^-$ のピークが確認されているが、幾何学的構造については充分には考察されていない。二酸化炭素クラスターイオンは他の分子クラスターイオンと異なり、電荷の分布が分子全体に非局在化せずに片方の二酸化炭素分子に局在化していると考えられている。幾何学的構造については理論計算の結果²¹⁾がそのまま振動解析に用いられている。

3. 炭素クラスター

炭素クラスターは古くから触媒や燃焼関係の分野で重

表 4 マトリックス単離法による炭素クラスターの研究

年	炭素クラスター	研究者	文献	備考
1962~1971	C ₃	Weltner	[22] ~ [26]	電気炉, 炭素電極
1974	C ₃	Jacox	[34]	真空紫外光分解
1988	C ₃	Ortman	[35]	CO ₂ レーザー蒸発法
1989	C ₄	Graham	[27]	真空紫外光分解
	C ₅	Vala	[31]	固体レーザー蒸発法
1990	C ₆	Vala	[32]	固体レーザー蒸発法
	C ₈	Vala	[32]	固体レーザー蒸発法
1991	C ₄	Graham	[28, 29]	真空紫外光分解
1992	C ₅	Graham	[30]	真空紫外光分解

要な役割を果たす分子種として、強く興味を持たれていた。最近では、星間物質のひとつとして、電波望遠鏡・赤外線望遠鏡による観測で比較的サイズの小さいいくつかのクラスターの存在が確認され、天文学の分野でも大きな話題を呼んでいる。また、“サッカーボール”の愛称で親しまれる C₆₀ は様々な応用が期待されて発展し、科学の一分野を築き上げつつある。

応用研究ばかりでなく、個々の炭素クラスターの性質や構造を正確に理解しようとする地道な基礎研究も、分光学的手法を中心に発展している。マトリックス単離赤外分光法を炭素クラスターの研究に最初に応用したのは Weltner のグループである²²⁻²⁶⁾。しかしながら、応用研究に比べて基礎研究では解析が複雑で困難なことが多い。最も簡単な多原子分子である C₃ クラスターでさえも、その平衡構造と分子内ポテンシャルが正確に決定されたのは、Weltner らの初期の研究から四半世紀以上も経ってからのことで、わずか4年前の1989年のことである。炭素数が4以上の炭素クラスターに関しては、テキサスキリスト教大学の Graham のグループ²⁷⁻³⁰⁾とフロリダ大学の Vala のグループ^{31,32)}によって、その幾何学的構造が決定されつつある(表4)。

3.1 C₃ クラスター

Weltner らは、今から約30年前の1962年に、グラファイトのロッド(直径12 mm, 長さ15 mm)を高温(2400 K)に加熱することによって、比較的サイズの小さな炭素クラスターを生成し、キセノン、アルゴン、ネオンなどの希ガスでマトリックス単離した後に、赤外吸収スペクトルの測定を行った²²⁾。彼らの用いた実験装置の概略を図8に示す。タングステン棒(C)で支えられたグラファイト試料(A)は、誘導コイル(B)の中で高温に加熱される。シャッター(D)をあけると、蒸発したグラファイト試料はパイプを通して導入された希ガス(F)で希釈された後に、液体ヘリウムで冷却された臭化セ

図8 Weltner らの用いた実験装置。(A) グラファイト試料, (B) 誘導コイル, (C) タングステンの支持棒, (D) シャッター, (E) 臭化セシウム板, (F) 希ガス導入パイプ。²³⁾

ウム板(E)上に凍結される。赤外吸収スペクトルは、マトリックス単離試料を90°回転させてから測定される。Weltner らは赤外吸収スペクトルを詳しく調べ、2038 cm⁻¹に現れたピークをC₃クラスターの反対称伸縮振動であると帰属した²³⁾。また、炭素数については¹³C同位体を60%含むグラファイトを使った同様の実験によって決定した。すなわち、同位体種の赤外吸収スペクトルとして6本のピーク(2038, 2025, 2011, 1986, 1973, 1959 cm⁻¹)²⁴⁾を観測したことから判断して、炭素数は3であると結論した。その理由はC₃クラスターの分光学的に区別できる同位体種の数が6種類(¹²C¹²C¹²C, ¹²C¹²C¹³C, ¹³C¹²C¹³C, ¹²C¹³C¹²C, ¹²C¹³C¹³C, ¹³C¹³C¹³C)であるからである。このように¹³C同位体を用いて分光学的に区別できる同位体種の数を調べ、その炭素数あるいは幾何学的構造を知る方法は、現在のマトリックス単離赤外分光法でも最もよく用いられている方法のひとつである。

その後の C_3 クラスターの研究については, Weltner と Zee の総説³³⁾に詳しく書かれている. マトリックス単離赤外分光法^{34,35)}だけでなく, 最近の科学技術の進歩によって赤外分光光度計の分解能も感度も向上し, 気相状態での C_3 クラスターの赤外吸収スペクトルも直接に観測され, 解析されている. ダイオードレーザーを用いた振動回転スペクトルの詳しい解析などから^{36,37)}, 回転定数などの重要な分子定数が決定され, C_3 クラスターの分子内ポテンシャルも詳しく決定されている. また, 理論計算と実験結果との併用によって, 平衡構造は結合角が約 162° に折れ曲がっていること, 結合角が 180° のときのポテンシャル障壁の高さが約 16 cm^{-1} であるという報告もある³⁸⁾ (ただし, 振動基底状態はポテンシャル障壁よりも高いところにあるので, 振動平均構造は直線型であると考えられている).

C_3 クラスターの反応性についても, マトリックス単離赤外分光法によって調べられている. 1990 年に, Ortman らはグラファイトの炭酸ガスレーザー蒸発法によって生成する C_3 クラスターをアルゴンマトリックス単離する時に, アルゴンガス中に約 0.2% から 1% の H_2O を混ぜて凍結した³⁹⁾. その結果, C_3 クラスターの 2038 cm^{-1} のピークの他に, 2052 cm^{-1} にも新しいピークを観測した. 彼らはこのピークを C_3 クラスターと H_2O の複合体によるものであると帰属した. その理由は, このピークの強度が C_3 クラスターおよび H_2O の存在量に大きく依存するからである. このマトリックス単離試料に波長が 400 nm よりも長い可視光を照射すると, 2052 cm^{-1} のピークは完全に消え, 3 種類の生成物の赤外吸収スペクトルが観測された. すなわち, 一酸化三炭素 (C_3O), ヒドロキシエチニルカルベン ($HC\equiv C-\dot{C}-OH$) およびプロピナール ($HC\equiv C-CHO$) の赤外吸収スペクトルである. 一酸化三炭素は C_3O_2 の光分解などによって生成することが知られており, マトリックス単離赤外分光法⁴⁰⁾によってすでに研究されていた分子であるが, C_3 クラスターと H_2O との光反応でも生成することが示された. 一方, ヒドロキシエチニルカルベンは C_3 クラスターと H_2O との光反応によって, 初めてその存在が確認されたフリーラジカルである. 赤外吸収スペクトルが $C-C$ 伸縮振動, $C\equiv C$ 伸縮振動, $C-O$ 伸縮振動, $C-O-H$ 変角振動の領域などに現れていること, および, ^{18}O 同位体種を使った実験によって生成する生成物の同位体シフトの量などから, ヒドロキシエチニルカルベンであると結論されている. ヒドロキシエチニルカルベンに 280 nm から 320 nm の紫外光を照射すると, その赤外吸収スペクトルは完全に消失し, 代わりに, 分子内水

図 9 Ortman らによって提唱されている C_3 クラスターと水との光反応経路.³⁹⁾

素移動によって生成するプロピナールのピークの強度が増加した. Ortman らによって提唱されているアルゴンマトリックス中における C_3 クラスターと H_2O との光反応経路を図 9 に示す. 彼らの研究は, クラスターの光反応を利用することによって未知の有機化合物の生成や新規な反応経路の開発の可能性を示している点で重要な意義を持っている.

3.2 C_4 クラスター

C_3 クラスターの研究には様々な実験手法が用いられていて, その分子内ポテンシャルの様子もかなり詳しく調べられている. それに対して, 炭素数が 4 以上の炭素クラスターについては, 分光学的な基礎研究はそれほど充分には行われていない. その理由は, 生成量が少ないことなどの原因で, 解析すべき赤外吸収スペクトルの強度が C_3 クラスターのものに比べて, 非常に弱い (生成量は数%以下) からである. 始めに述べたように, マトリックス単離法は濃度の低い分子種を蓄積して研究できるという利点がある. したがって, 炭素数が 4 以上の炭素クラスターに関しても, マトリックス単離法が現在でも最も有力な実験手法の一つとなっているのである.

1989 年に, Graham らはできる限り C_4 クラスターが生成しやすい方法として, 1,3-ブタジエンあるいはジアセチレンの真空紫外光 (水素原子の Lyman- α 光) による光分解法を用いた²⁷⁾. この方法を用いれば, C_3 クラスターや C_5 クラスターなどの炭素クラスターは, 生成しにくいはずである. そして, 得られた赤外吸収スペクトルの中で 1543.4 cm^{-1} に強いピークを観測した (図 10a). このピークは重水素化物を出発物質として用いた実験でも, まったく同じように観測されることから, 水

図 10 C_4 クラスターの同位体種のマトリックス単離赤外吸収スペクトル.²⁷⁾

素原子を含まない炭素原子のみからできている分子種のバンドであることが確認された。また、 ^{13}C 同位体を含む出発物質を用いた実験から、次の結果が得られた。i) $CH_2=CH-CH=^{13}CH_2$ 、あるいは $CH_2=CH-^{13}CH=CH$ を用いると、1527.5 および 1528.8 cm^{-1} にピークが観測される (図 10b, 10c)。ii) $^{13}CH_2=CH-CH=^{13}CH_2$ を用いると、1511.6 および 1513.8 cm^{-1} にピークが観測される (図 10d)。実験 i) および ii) では、中心の単結合が一度切れたのちに再び結合が起こったと考えられている。これらの実験結果から、彼らは C_4 クラスターの幾何学的構造に関する情報を以下のように導いた。

C_4 クラスターの幾何学的構造としては、理論計算の結果などからひし型と直線型の 2 種類が予想されていた (図 11)。直線型にはジアセチレン型とクムレン型の 2 種類が考えられていたが、マトリックス単離 ESR 法の結果から不対電子の数は 2 個ではないことがわかっていたのでジアセチレン型は否定された。分光学的に区別できる一置換同位体種の種類の数はひし型でも直線型でも 2 種類である。これは i) の実験結果で 2 本のピークが観測されたことと一致する。また、二置換同位体種の数もそれぞれ 3 種類である。これは ii) の実験結果で 2 本のピークのみしか観測されなかったことと矛盾する。Gra-

図 11 可能性のある C_4 クラスターの幾何学的構造。Graham らはシス型を提唱している。

表 5 C_4 クラスターの反対称伸縮振動の振動数 (cm^{-1})。

同位体種	実測値	計算値	値
$C=C=C=C$	1543.4	1544.0	0.6
$C=C=C=^{13}C$	1528.8	1529.3	0.5
$C=C=^{13}C=C$	1527.5	1528.0	0.5
$^{13}C=C=^{13}C=C$	1513.8	1514.0	0.2
$C=^{13}C=^{13}C=C$	1513.8	1514.0	0.2
$^{13}C=C=C=^{13}C$	1511.6	1512.2	0.6

ham らはその強度比から判断して、3 種類の同位体種のうち 2 種類の同位体種のピークが偶然に重なったためであると考えた。 C_4 クラスターの幾何学的構造がひし型であるか直線型であるかを決定するために、彼らは振動解析を行って同位体シフトの再現性を調べた。その結果、表 5 に示すように、直線型の計算値が実験結果をよく再現することがわかった。すなわち、1528.8 cm^{-1} および 1527.5 cm^{-1} をそれぞれ $C=C=C=^{13}C$ および $C=C=^{13}C=C$ に、1511.6 を $^{13}C=C=C=^{13}C$ に、1513.8 cm^{-1} を $C=^{13}C=^{13}C=C$ と $^{13}C=C=^{13}C=C$ に帰属した。なお、 $CH_2=CH-CH=^{13}CH_2$ を出発物質として用いたときには $C=C=C=^{13}C$ のピークの強度の方がわずかに強く (図 10b)、 $CH_2=CH-^{13}CH=CH_2$ を出発物質として用いたときには $C=C=^{13}C=C$ のピークの強度の方がわずかに強くなっている (図 10c)。これは中心の単結合が一度切れて再結合することによって生成する同位体種よりも、水素が脱離するだけで生成する同位体種の方が多く生成することを意味している。

C_4 クラスターの反応性については、炭素の同族元素であるケイ素との反応が、マトリックス単離赤外分光法によって調べられている。1992 年に、Graham のグループは、 C_4 クラスターを生成するために出発物質の 1,3-ブタジエンをマトリックス単離するときに、同じ量のシランを混合して真空紫外光を照射した⁴¹⁾。その結果、 SiC_4 クラスターの反対称伸縮振動モードのバンドを 2080.1 cm^{-1} に観測した。 C_4 クラスターの研究の場合と同様に、出発物質として $^{13}CH_2=CH-CH=CH_2$ 同位体

図 12 Graham らによって研究された炭素・ケイ素クラスターの幾何学的構造。C₂Si クラスタは C₂⁻ と Si⁺ とのイオン結合性が強いとされている。

種を用いた実験では、生成物として 4 種類の同位体種 (Si=¹³C=C=C=C, Si=C=¹³C=C=C, Si=C=C=¹³C=C, Si=C=C=C=¹³C) のピークを観測している。

また、出発物質として ¹³C 同位体を 2 個含むものを用いた実験では、6 種類の同位体種 (Si=¹³C=¹³C=C=C, Si=¹³C=C=¹³C=C, Si=¹³C=C=C=¹³C, Si=C=¹³C=¹³C=C, Si=C=¹³C=C=¹³C, Si=C=C=¹³C=¹³C) のピークを観測している。従って、SiC₄ クラスタは明らかに直線型であると考えられている。

マトリックス単離試料を 25 K になるまで温め、ふたたび、10 K に冷却する (アニーリングする) と、C₄ クラスタの反対称伸縮振動 (1543.4 cm⁻¹) のピークの強度が減少し、SiC₄ クラスタのピークの強度が増加することが観測された。したがって、彼らはマトリックス中で SiH₄ の真空紫外光によって生成した Si 原子が C₄ クラスタと反応して、その結果、SiC₄ クラスタが生成したと考えている。

炭素とケイ素からなるクラスターは、以前から、天文学的に興味を持たれていたクラスターである。SiC₄ クラスタが最初に発見されたのも、国立天文台の野辺山観測所の Ohishi らが炭素星 IRC+10216 からの電波の解析を行っているときである⁴²⁾。マイクロ波分光法によって回転定数も決定され、その幾何学的構造が直線型であることもわかっている。Graham らはマトリックス単離赤外分光法を用いて、その他にも炭素とケイ素からなるクラスター (C₂Si, CSi₂, CSi₃ など) の研究を行っている⁴³⁻⁴⁵⁾。彼らの解析によって提唱されている炭素・ケイ素クラスターの幾何学的構造を図 12 にまとめた。

3.3 C₅ クラスタ

炭素の数が増えるにしたがって、炭素クラスターの幾何学的構造にも様々な可能性が出てくる。C₅ クラスタの幾何学的構造について、可能性のあるものを図 13 に示した。分光学的に区別できる同位体種の種類の数を調べてみると、直線型では 20 種類、三方両錐型では 12 種類、環型では 8 種類である。従って、同位体種による

図 13 可能性のある C₅ クラスタの幾何学的構造。Vala らも Graham らも直線型を提唱している。

図 14 C₅ クラスタの同位体種の赤外吸収スペクトル。分光学的に区別される 20 種類の同位体種のピーク (•) は、2124 cm⁻¹ を折り返し点として対称的に観測されている。³¹⁾

赤外吸収スペクトルのピークの数さえれば、その幾何学的構造を区別することができるはずである。

1989 年に、Vala らは炭素数が 4 以上のクラスターが多く生成する方法として、Nd: YAG レーザーによるグラファイトの蒸発法を用いた³¹⁾。その結果、2164 cm⁻¹ に赤外吸収スペクトルを観測し、このピークを C₅ クラスタに帰属した。また、¹³C 同位体を 50% 含むグラファイトを出発物質として同様の実験を行い、図 14 に示すような 20 種類の同位体種のピークを確認した。従って、C₅ クラスタは直線型であり、このバンドは赤外吸収強度の最も強い反対称伸縮振動モードであると帰属された。Vala らはさらに振動解析を行い、直線型を仮定したときに同位体シフトの量の再現性が最も良いことも確認している。

一方、1992 年に、Graham らは 2-メチル-1,3-ブタジエンの真空紫外光分解によって C₅ クラスタを生成し Vala らと同様の解析を行った³⁰⁾。その結果、C₅ クラスタのもう一つの赤外活性な反対称伸縮振動として、

1446.6 cm^{-1} のピークを帰属した。また、最近、気相状態で直接 C_5 クラスターの振動回転スペクトルがダイオードレーザーによって観測され、その解析によって得られた回転定数などの情報から、 C_5 クラスターの幾何学的構造が直線型であることが確認されている^{46,47)}。

3.4 C_6 および C_8 クラスター

炭素数が4以上の炭素クラスターの幾何学的構造については様々な理論計算の予測があり、今日でもはっきりとした結論は得られていない。炭素数が9までのクラスターは直線型であるという予測⁴⁸⁾、炭素数が4以上では直線型でないという予測⁴⁹⁾、炭素数が奇数の時は直線型であり、偶数の時は環型であるという予測⁵⁰⁾などが報告されている。すでに述べたように、 C_3 クラスター、 C_4 クラスター、 C_5 クラスターについては、その幾何学的構造は直線型（あるいは擬直線型）であることがマトリックス単離赤外分光法によって調べられている。

1990年に、ValaらはグラファイトのNd:YAGレーザー蒸発法によって生成する炭素クラスターをマトリックス単離したときに観測される赤外吸収スペクトルの詳しい解析を試み³²⁾、 C_6 クラスターおよび C_8 クラスターの帰属を行った。マトリックス単離した試料を35 Kでアニーリングしたときの赤外吸収スペクトルの変化の様子を図15に示す。2164 cm^{-1} と 2039 cm^{-1} のピークはそれぞれ C_5 クラスター（第3.3節）と C_3 クラスター（第3.1節）のピークであり、アニーリングによってそれらの強度が減少していることがわかる。一方、1998 cm^{-1} のピークの強度はアニーリングによって増加しているの、彼らは $\text{C}_3 + \text{C}_5 \rightarrow \text{C}_8$ の反応を仮定して、この増加したピークを C_8 クラスターのバンドに帰属した。2052 cm^{-1}

のピークの強度も増加しているが、これは不純物の水と C_3 クラスターが結合した複合体である可能性が高い（第3.1節）。1952 cm^{-1} のピークの強度はアニーリングによって初めにわずかに増加した後に、減少したと報告されている。その理由について、2個の C_3 クラスターが結合して C_6 クラスターになり、さらに、 C_1 、 C_2 、 C_3 クラスターが結合して、より大きなクラスターに成長したのではないかと考え、1952 cm^{-1} のピークを C_6 クラスターに帰属した。 C_6 クラスターのバンドについては ^{13}C 同位体を用いた実験を行って、1877 cm^{-1} から 1952 cm^{-1} の領域に分光学的に区別できる36本のピークを観測し、その幾何学的構造を直線型であると結論した。また、理論計算で予測された振動数との比較から、ジアセチレン型ではなくクムレン型であるとも結論している。ただし、振動解析を行った結果、直線型では同位体シフトの量を完全にはうまく再現することができず、2番目と4番目の $\text{C}=\text{C}$ 結合が165°に折れ曲がり、さらに、面外に7°傾いている擬直線型を仮定しなければならなかったと報告している。しかしながら、これは炭素クラスターをマトリックス単離したことによるまわりのアルゴン原子の影響（マトリックス効果）が現れている可能性が強く、孤立状態（気相状態）では直線型であるとも考えられる。

C_6 クラスターのピーク（1952 cm^{-1} ）も C_8 クラスターのピーク（1998 cm^{-1} ）も、 ^{13}C 同位体を含んだ実験では強度が非常に弱くなり、炭素数が5以下のクラスターの赤外吸収スペクトルなどと比べて解析が容易ではない。とくに、 C_8 クラスターでは1920 cm^{-1} から 2000 cm^{-1} 領域に1 cm^{-1} あたり約2本の割合で、非常に弱いピークが複雑に重なりあっている。このことは C_8 クラスターの幾何学的構造が環型ではなく、直線型であることの根拠ともなっている。すなわち、直線型を仮定すると、ノーマル種では1本であったピークの強度が136種類の同位体種に分配されたために非常に弱くなったと説明できる。

4. おわりに

ここ数年の間にマトリックス単離赤外分光法によるクラスターサイエンスが急速に発展した。とくに、JacoxのグループとAndrewsのグループによる分子クラスターイオンの研究、GrahamのグループおよびValaのグループによる炭素クラスターの研究などである。マトリックス単離赤外分光法の利点、すなわち、極くわずかな濃度の分子を十分に蓄積できること、赤外吸収スペクトルがシャープで同位体種のピークの解析が容易なことな

図15 アニーリングによる炭素クラスターの赤外吸収スペクトルの変化。下向きのピークはアニーリングによって強度の減少したバンド、上向きのピークは強度の増加したバンドである。³²⁾

どをうまく利用したことによる成果である。しかしながら、さらに、クラスターサイエンスを発展させようとする時には、現在のマトリックス単離赤外分光法でも不十分であるかもしれない。その理由は、分子が複雑になればなるほど、振動モードの数が増えて帰属が困難になること、また、生成法から考えて、いろいろな種類のクラスターの混合物のピークが重なりあって、得られる赤外吸収スペクトルが複雑になり、解析が困難になってしまうことなどである。たとえば、炭素クラスターの研究の例では、 C_5^+ クラスターの赤外吸収スペクトルの領域には C_8 クラスターのピークが重なっていて、かなり複雑であり、これ以上の炭素数の多いクラスターの研究はかなり困難に思われる。

もし、ある特定のクラスターのみをマトリックス単離することができれば、スペクトルの解析はかなり容易になるはずである。このような方向で現在開発が進められているものが、質量分析装置とマトリックス単離装置を結合した複合装置である。スイスの Harbich らはイオンビーム法で生成した金属クラスターイオンを四重極質量分析装置で質量選別した後にグリッドで減速し、さらに、タングステンフィラメントからの電子で金属クラスターイオンを中性化した後にマトリックス単離する装置を開発した^{51, 52)}。そして、二量体のみ、あるいは、三量体のみを質量選別された金属クラスターをマトリックス単離し、ラマンスペクトルなどの測定を行っている。原理的には、もっとサイズの大きな金属クラスターの赤外吸収スペクトルを観測することも可能なはずである。一方、ミンガン州立大学の Leroi らも同様の質量選別型マトリックス単離装置を開発し⁵³⁾、質量選別されたある特定のイオンの赤外吸収スペクトルの測定を試みている。分子クラスターイオンへの応用も可能なはずである。今後、質量選別型マトリックス単離装置によるクラスターサイエンスの発展が期待されている。

文 献

- 1) 中田宗隆: 新実験化学講座 6 [分光 I] (丸善株式会社, 東京, 1991) p. 284.
- 2) E. E. Ferguson, F. C. Fehsenfeld, and D. L. Albritton: *Gas Phase Ion Chemistry, Vol. 1*, ed. M. T. Bowers (Academic, New York, 1979).
- 3) L. Andrews: *J. Phys. Chem.* **73**, 3922 (1969).
- 4) L. Andrews: *J. Chem. Phys.* **54**, 4935 (1971).
- 5) M. E. Jacox and D. E. Milligan: *Chem. Phys. Lett.* **14**, 518 (1972).
- 6) L. Manceron, A.-M. Le Quere, and J.-P. Perchard: *J. Phys. Chem.* **93**, 2960 (1989).
- 7) W. E. Thompson and M. E. Jacox: *J. Chem. Phys.* **91**, 3826 (1989).
- 8) M. E. Jacox and W. E. Thompson: *Res. Chem. Intermed.* **12**, 33 (1989).
- 9) W. E. Thompson and M. E. Jacox: *J. Chem. Phys.* **93**, 3856 (1990).
- 10) R. C. Spiker, Jr., L. Andrews, and C. Trindle: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2401 (1972).
- 11) M. Vala, T. M. Chandrasekhar, J. Szczepanski, and R. Pellow: *J. Mol. Struct.* **222**, 209 (1990).
- 12) J. Hacaloglu, S. Suzer, and L. Andrew: *J. Phys. Chem.* **94**, 1759 (1990).
- 13) M. E. Jacox and W. E. Thompson: *J. Chem. Phys.* **93**, 7609 (1990).
- 14) W. E. Thompson and M. E. Jacox: *J. Chem. Phys.* **95**, 735 (1991).
- 15) M. E. Jacox and W. E. Thompson: *J. Chem. Phys.* **91**, 1410 (1989).
- 16) D. C. Conway: *J. Chem. Phys.* **50**, 3864 (1969).
- 17) S. C. de Castro, H. F. Schaefer III, and R. M. Pitzer: *J. Chem. Phys.* **74**, 550 (1981).
- 18) F. J. Owens and V. L. Vogel: *J. Chem. Phys.* **56**, 2487 (1972).
- 19) S. Olivella, M. A. Pericas, F. Serratos, and A. Messegue: *J. Mol. Struct.* **105**, 91 (1983).
- 20) L. B. Knight, Jr., J. Steadman, P. K. Miller, D. E. Bowman, E. R. Davidson, and D. Feller: *J. Chem. Phys.* **80**, 4593 (1984).
- 21) S. H. Fleisch and K. D. Jordan: *J. Phys. Chem.* **91**, 1300 (1987).
- 22) W. Weltner, Jr. and P. N. Walsh: *J. Chem. Phys.* **37**, 1153 (1962).
- 23) W. Weltner, Jr., P. N. Walsh, and C. L. Angell: *J. Chem. Phys.* **40**, 1299 (1964).
- 24) W. Weltner, Jr. and D. McLeod, Jr.: *J. Chem. Phys.* **40**, 1305 (1964).
- 25) W. Weltner, Jr. and D. McLeod, Jr.: *J. Chem. Phys.* **45**, 3096 (1966).
- 26) K. R. Thompson, R. L. Dekock, and W. Weltner, Jr.: *J. Am. Soc.* **93**, 4688 (1971).
- 27) L. N. Shen and W. R. Graham: *J. Chem. Phys.* **91**, 5115 (1989).
- 28) L. N. Shen, P. A. Withey, and W. R. Graham: *J. Chem. Phys.* **94**, 2395 (1991).
- 29) P. A. Withey, L. N. Shen, and W. R. Graham: *J. Chem. Phys.* **95**, 820 (1991).
- 30) R. H. Kranze and W. R. Graham: *J. Chem. Phys.* **96**, 2517 (1992).
- 31) M. Vala, T. M. Chandrasekhar, J. Szczepanski, R. Van Zee, and W. Weltner, Jr.: *J. Chem. Phys.* **90**, 595 (1989).
- 32) M. Vala, T. M. Chandrasekhar, J. Szczepanski, and R. Pellow: *High Temp. Sci.* **27**, 19 (1990).
- 33) W. Weltner, Jr. and R. J. V. Zee: *Chem. Rev.*, **89**, 1713 (1989).
- 34) M. E. Jacox and D. F. Milligan: *Chem. Phys.*

- 4, 45 (1974).
- 35) B. J. Ortman, R. H. Hauge, and J. L. Margrave: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **40**, 439 (1988).
- 36) K. Matsumura, H. Kanamori, K. Kawaguchi, and E. Hirota: *J. Chem. Phys.* **89**, 3491 (1988).
- 37) K. Kawaguchi, K. Matsumura, H. Kanamori, and E. Hirota: *J. Chem. Phys.* **91**, 1953 (1989).
- 38) P. Yensen: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **54**, 1209 (1989).
- 39) B. J. Ortman, R. H. Hauge, J. L. Margrave, and K. H. Kafafi: *J. Phys. Chem.* **94**, 7973 (1990).
- 40) R. D. Brown, D. E. Pullin, E. H. N. Rice, and M. Rodler: *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7877 (1985).
- 41) P. A. Withey and R. A. Graham: *J. Chem. Phys.* **96**, 4068 (1992).
- 42) M. Ohishi, N. Kaifu, K. Kawaguchi, A. Murakami, S. Saito, S. Yamamoto, S. Ishikawa, Y. Fujita, Y. Shiratori, and W. M. Irvine: *Astrophys. J.* **345**, L83 (1989).
- 43) J. D. Presilla-Marquez and R. A. Graham: *J. Chem. Phys.* **93**, 5424 (1990).
- 44) J. D. Presilla-Marquez and R. A. Graham: *J. Chem. Phys.* **95**, 5612 (1991).
- 45) J. D. Presilla-Marquez and R. A. Graham: *J. Chem. Phys.* **96**, 6509 (1992).
- 46) N. Moazzen-Ahmadi, A. R. W. McKeller, and T. Amano: *Chem. Phys. Lett.* **157**, 1 (1989).
- 47) J. R. Heath, A. L. Cooksy, N. H. W. Gruebele, C. A. Schmuttenmaer, and R. J. Saykally: *Science* **244**, 564 (1989).
- 48) J. Bernholc and J. C. Phillips: *J. Chem. Phys.* **85**, 3258 (1986).
- 49) D. E. Bernholdt, D. H. Margers, and D. J. Bartlett: *J. Chem. Phys.* **89**, 3612 (1988).
- 50) K. Raghavachari and J. S. Binkley: *J. Chem. Phys.* **87**, 2191 (1987).
- 51) W. Harbich, S. Fedrigo, F. Meyer, D. M. Lindsay, J. Lignieres, C. Rivoal, and D. Kreisle: *J. Chem. Phys.* **93**, 8535 (1990).
- 52) Z. Hu, B. Shen, Q. Zhou, S. Deosaran, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay, and W. Harbich: *J. Chem. Phys.* **95**, 2206 (1991).
- 53) M. S. Sabo, J. Allison, J. R. Gilbert, and G. E. Leroi: *Appl. Spectrosc.* **45**, 535 (1991).