

2P031 大サイズ中性 Phenol-(H₂O)_n クラスターの赤外分光

(東北大・理¹, 東北大院・理²) ○濱島 徹¹, 水瀬 賢太², 藤井 朱鳥²

【序】凝縮相の水の構造を分子レベルで考察することを究極的な目標として、その微視的モデルである水クラスター(H₂O)_nの構造が盛んに研究されてきた。(H₂O)_nはサイズ(構成分子数)*n*の増大とともに凝縮相の水の構造に近づくと期待される系である。水クラスターの水素結合構造は赤外スペクトルに鋭敏に反映されることから、これまでに、サイズ選別した10量体程度までのクラスターに対して赤外分光が適用され、その水素結合ネットワーク構造が解明されてきた¹。しかし、10量体というサイズでは、凝縮相の水に特徴的な4配位の水の存在を再現できないという問題から、より大きなクラスターを対象とした研究が求められている。20量体程度以上の比較的大サイズのクラスターについては、いくつかの赤外スペクトルの測定例が報告されているが、サイズの情報が不十分であるか、波長の連続掃引が出来ていないために、信頼できるスペクトル情報に乏しい²。

ここで、本研究で対象とするフェノール-水クラスターPhenol-(H₂O)_{n-1}は水クラスターに発色団を導入したものとみなすことができる。そのネットワーク構造は(H₂O)_nのものと同等とみなせるが、発色団を持つために共鳴多光子イオン化の適用が可能となり、赤外-紫外二重共鳴分光法と組み合わせることによって、これまでに*n*=8程度までのネットワーク構造が解明されている³。そこで本研究では、同様の手法をより大サイズのクラスターに適用し、水20分子以上からなるような大サイズ領域の赤外スペクトルを測定することを目的とした。赤外-紫外二重共鳴分光法をより大きなサイズに適用した場合、励起スペクトルがブロードになり、イオン化に伴う解離も無視できないために厳密なサイズは決定できないが、質量分析により[Phenol-(H₂O)_n]⁺をモニターしながら測定を行うことで、Phenol-(H₂O)_{n+x} (*x*=0, 1, 2…)のスペクトルを観測することが可能となる。

【実験】赤外スペクトルは赤外-紫外二重共鳴のスキームで観測した。まず超音速ジェット中に生成した大サイズ Phenol-(H₂O)_n に対して、ブロードな電子遷移に共鳴する紫外光を入射することで共鳴多光子イオン化を行い、[Phenol-(H₂O)_n]⁺のイオン強度をモニターする。ここでイオン化光に50 ns程度先駆けて赤外光を入射し、その波長を掃引した。振動準位に共鳴する波長ではモニターしているイオン強度が減少するため、dip スペクトルとして赤外スペクトルが測定できる。この手法により、Phenol-(H₂O)_{n+x} (*x*=0, 1, 2…)の赤外スペクトルを観測したことになる。

また、赤外スペクトルの解釈と構造の議論を行うため、密度汎関数法(B3LYP/6-31+G(d))による構造最適化と基準振動解析(各調和振動数を0.9736倍して補正)を行った。

【結果と考察】Phenol-(H₂O)_{n+x}の自由OH伸縮振動領域の赤外スペクトルを図1に示す。すべてのサイズにおいて、3700 cm⁻¹付近に比較的シャープなバンドが観測される。このような自由OH伸縮振動の振動数は、周辺の水素結合の強さや歪みを鋭敏に反映することが知られ

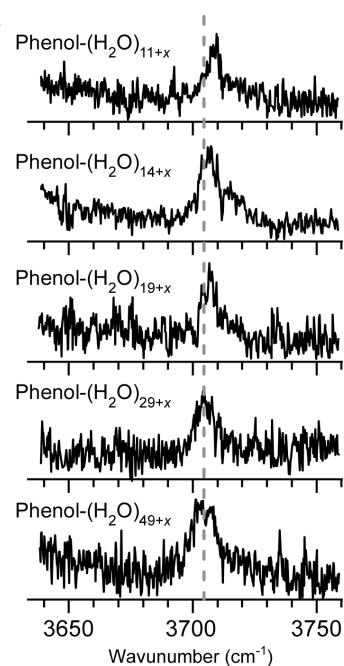


図1 Phenol-(H₂O)_{n+x}の赤外スペクトル。

ており、振動数を詳しく解析することがクラスター構造解明の鍵と考えられる⁴。これまでの研究で(H₂O)₈は4員環だけからなるCube構造を形成し、その自由OHの振動数は3713.5 cm⁻¹であると実験、理論の両面から解明されている(図2)⁵。一方、本研究の観測により、Phenol-(H₂O)_{n-1}の自由OH振動数は図3に示すように、サイズ増大に伴って明瞭な低波数シフトを生じることが分かる。ここで、具体的なクラスター構造を考察するため、20量体程度のクラスターを例にとり、

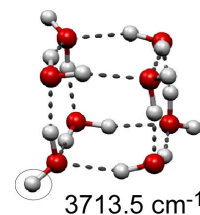


図2 (H₂O)₈のCube構造。

量子化学計算の結果と比較を行った。水18~20量体の特徴的な安定構造と、基準振動解析によって得られたそれぞれの振動数を図4に示す。図4は水素結合の歪みと振動数の相関を示しており、4員環だけからなり最も歪みの大きい“Fused Cube”型に比べて、5員環や6員環が含まれる“Prism”、“Dodecahedral”、“Ice”の各構造では振動数が低いことが見て取れる。Phenol-(H₂O)_{19+x}の実験値は3707.2 cm⁻¹であり、“Fused Cube”型

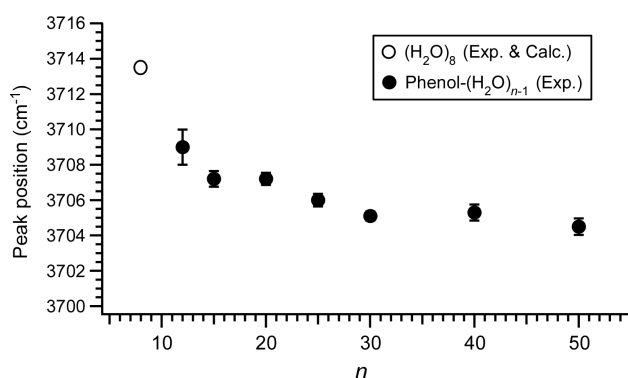


図3 自由OH伸縮振動のピーク位置。

(3711.2 cm⁻¹)に比べてかなり低いことから、20分子程度の水のネットワーク構造は4員環だけでなく、5員環や6員環を含むことで水素結合の歪みを小さくしていることが分かる。以上すべての結果を合わせて考えると、水のネットワークは8量体で4員環だけからなる“Cube”構造を形成した後、分子数の増加とともに5員環、6員環の存在割合が増えていくことが示唆される。

講演では水素結合OH伸縮振動領域を含めた赤外スペクトルと、より多くのクラスター構造についての量子化学計算の結果から、水20分子以上からなる水素結合ネットワーク構造を議論する。

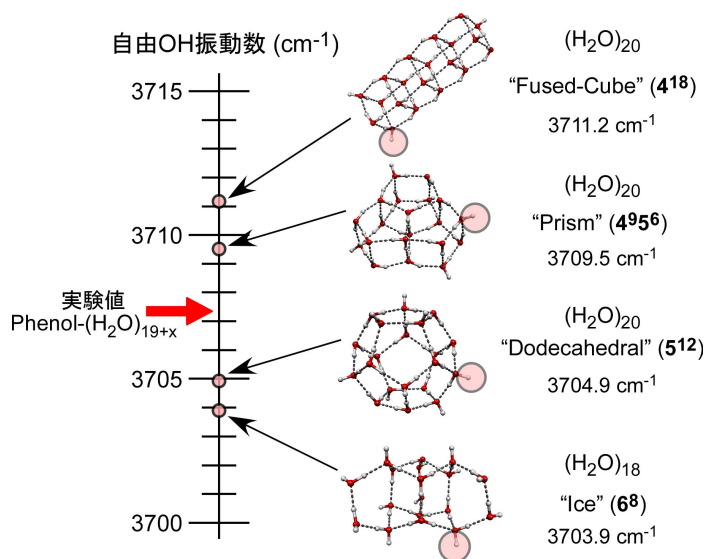


図4 量子化学計算によって得られた(H₂O)₁₈₋₂₀の代表的構造と自由OH伸縮の振動数。

【参考文献】

- [1] U. Buck *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2578 (1998); U. Buck, F. Huisken, *Chem. Rev.* **100**, 3863 (2000).
- [2] (a) D. F. Coker *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 3554 (1985); (b) R. H. Page *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 1 (1987); (c) L. M. Goss *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8620 (1999); (d) C. Steinbach *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6165 (2004); (e) V. Buch *et al.*, *Int Rev. Phys. Chem.* **23**, 375 (2004).
- [3] T. Watanabe *et al.*, *J. Chem. Phys.* **105**, 408 (1996); C. Janzen *et al.*, *J. Chem. Phys.* **110**, 9898 (1999).
- [4] J. C. Jiang *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 373 (1998); K. Mizuse *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126**, 231101 (2007).
- [5] C. J. Gruenloh *et al.*, *Science* **276**, 1678 (1997).