

大サイズ Phenol-(H₂O)_n (n <~50) の赤外分光 ~大サイズ水クラスタの水素結合ネットワーク構造~

(東北大院・理) ○濱島 徹, 水瀬 賢太, 藤井 朱鳥

【序】水クラスター(H₂O)_n は、そのサイズ (構成分子数) n の増加とともに凝縮相における水の構造に近づくことが期待される系である。(H₂O)_n の水素結合構造は赤外スペクトルに鋭敏に反映される。これまで 10 量体までに対してサイズ選別赤外分光法が適用され、その水素結合ネットワーク構造が解明されてきた¹。しかしこのサイズ領域では、凝縮相において一般的な 4 配位の水分子が存在せず、依然として小サイズクラスターに特異的なネットワーク構造が支配的である。そのため凝縮相との比較にはサイズがまだ不十分であると考えられる。そこでより大きなサイズの水クラスターに対する研究が求められているが、10 量体を越えるサイズ領域に対しては、平均サイズを制御した赤外スペクトルしか報告されておらず、その解釈は困難である²。

本研究で対象としたフェノール-水クラスター Phenol-(H₂O)_n 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、その水素結合構造は水クラスター(H₂O)_{n+1} のそれと本質的に同等であることが明らかにされてきた³。フェノール-水クラスターの利点は、発色団の存在により共鳴多光子イオン化が可能となる点である。これまで赤外-紫外二重共鳴分光法がフェノール-水クラスターに適用され、サイズ選別された赤外スペクトルから、 $n=8$ まではそのネットワーク構造が解明されている。しかしさらに大きなサイズのクラスターの場合は励起スペクトルがブロードになり、紫外波長による厳密なサイズ選択は不可能となる。そこで本研究では、中性クラスターのサイズ選別を共鳴多光子イオン化後の質量分析のみに頼り、Phenol-(H₂O)_n の赤外分光を行った。イオン化後の水分子の解離に起因する若干のサイズ不確定性 ($0 \leq \Delta n \leq 6$) は存在するものの、 $n \sim 50$ という大きなサイズに至るまでサイズ選別赤外スペクトルを測定した。これにより 10 量体を越えるサイズ領域における水素結合ネットワーク構造に対して、これまでより詳細な情報を得た。

【実験】赤外スペクトルの測定には赤外-紫外二重共鳴法のスキームを用いた。超音速ジェット中に生成した大サイズ Phenol-(H₂O)_n のブロードな電子遷移に共鳴する紫外光を入射し、共鳴多光子イオン化により生じる [Phenol-(H₂O)_n]⁺ のイオン強度をモニターした。ここでイオン化光に対して 50 ns 程度先駆けて赤外光を入射し、その波長を掃引した。赤外光の波長が振動準位に共鳴するとモニターしているイオンの強度が減少するため、赤外スペクトルを dip スペクトルとして測定できる。エネルギー計算から、イオン化に伴う水分子の解離は 6 分子以内と見積られるので、この手法により大サイズ Phenol-(H₂O)_n ($0 \leq \Delta n \leq 6$) の赤外スペクトルを観測することができる。

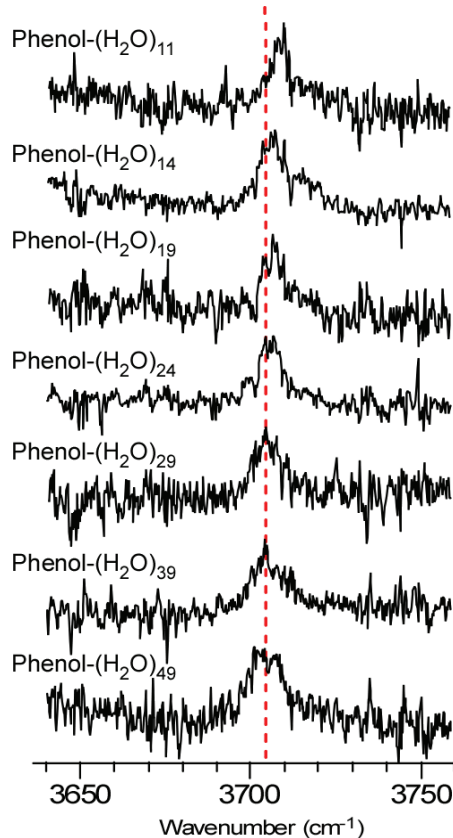


図 1 Phenol-(H₂O)_n ($0 \leq \Delta n \leq 6$) の赤外スペクトル (自由 OH 伸縮振動領域)

また測定した赤外スペクトルの解釈とクラスター構造についての議論を行うため、密度汎関数法(B3LYP/6-31+G(d))による構造最適化と振動数計算を行った。

【結果と考察】 Phenol-(H₂O)_n の自由 OH 伸縮振動領域における赤外スペクトルを図 1 に示す。なお、スペクトルは上下を反転させ表示している。全サイズにおいて 3700cm⁻¹ 付近にシャープなバンドが観測され、クラスターサイズ *n* の増加とともに低波数側へシフトしていく。自由 OH 伸縮振動バンドは、その振動数が周囲の水素結合環境を鋭敏に反映し、低波数側にピークが現れるものほど周囲の水素結合強度が強いことが知られている。すなわち本研究で観測された低波数シフトは、サイズ増加に伴う水素結合強度の増大を意味している。その原因としては水素結合ネットワーク歪みの緩和が挙げられる。小サイズ水クラスター(*n* ≤ 10)は、水素結合数を増加させることでより大きな安定化エネルギーを得ようとする傾向があり、4 員環を主とした水素結合構造を好むが、この 4 員環構造は 5 員環及び 6 員環構造に比べて水素結合の歪みが大きい。したがって実測の赤外スペクトルに現れるサイズの増加に伴う低波数シフトは、(H₂O)₈ の Cube 型で典型的に見られる 4 員環が支配的で歪みの大きい水素結合構造⁴から、より歪みの小さい 5 員環、6 員環の存在比が増した構造への変化に起因すると考えられる。

Phenol-(H₂O)_n の水素結合 OH 伸縮振動領域における赤外スペクトルを図 2 に示す。自由 OH 伸縮振動領域における議論から、サイズ *n* の増大とともにネットワーク歪みの緩和が進行し、また小サイズでは存在しなかった 4 配位の水分子の生成も可能になると考えられる。そのため、これらに対応する変化が水素結合 OH 伸縮振動領域のスペクトルに現れることが予想されるが、実測ではどのサイズにおいても 3500cm⁻¹ 付近にピークをもつ非常に類似したスペクトルが得られ、自由 OH 伸縮振動領域に見られたような顕著なシフトは観測されなかった。

講演では量子化学計算の結果との比較から、水 20 分子以上からなるクラスターの水素結合ネットワーク構造について詳細に議論する。

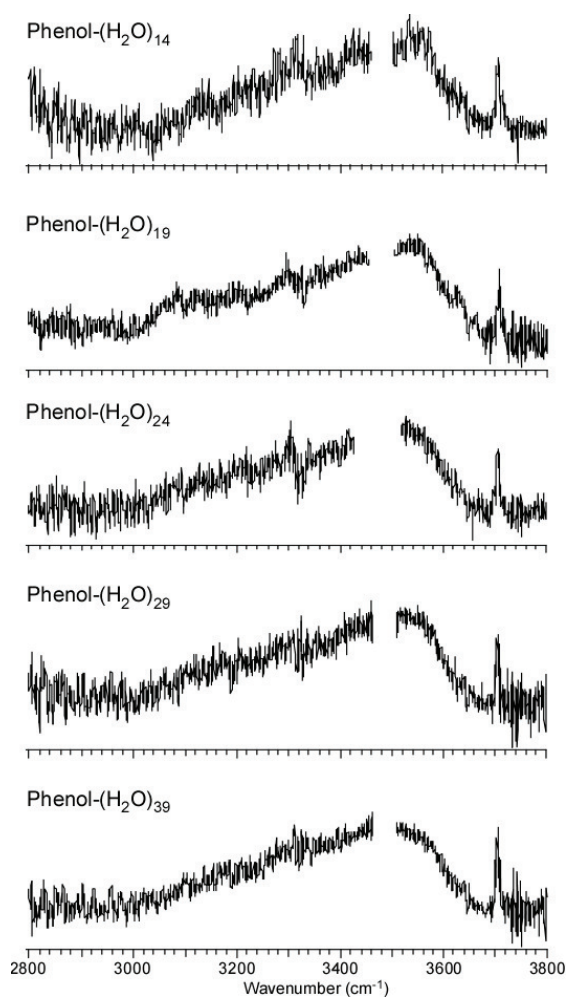


図 2 OH 伸縮振動全領域における Phenol-(H₂O)_n (0 ≤ Δ*n* ≤ 6) の赤外スペクトル

[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) C. Steinbach *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6165 (2004); (b) V. Buch *et al.*, *Int. Rev. Phys. Chem.* **23**, 375 (2004).
- [3] (a) T. Watanabe *et al.*, *J. Chem. Phys.* **105**, 408 (1996); (b) C. Janzen *et al.*, *J. Chem. Phys.* **110**, 9898 (1999).
- [4] C. J. Gruenloh *et al.*, *Science* **276**, 1678 (1997)