

2P006

水素結合 OH 伸縮振動領域における大サイズ Phenol-(H₂O)_n の赤外分光

(東北大院理 濱島 徹、水瀬賢太、○藤井朱鳥)

【序】フェノール - 水クラスター Phenol-(H₂O)_n は、サイズ選別赤外分光法を用いた研究により、水クラスター (H₂O)_{n+1} と同様の水素結合ネットワークを形成することが明らかになっている⁽¹⁾。しかしながら、 $n > 10$ ではその電子遷移がブロードとなり、厳密なサイズ選別は困難となる。そのためサイズ選別赤外分光の適用は $n = 8$ までに留まっていた。最近我々は、厳密なサイズ選別は不可能となるが、あえてブロードな電子遷移に共鳴する波長の光を用いて赤外 - 紫外二重共鳴分光を行い、これまでよりはるかに大きなサイズ ($n \sim < 50$) の Phenol-(H₂O)_n における自由 OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを観測した⁽²⁾。量子化学計算を併用して水素結合ネットワークに関する考察を行い、その結果、水クラスターは 8 量体で水素結合の歪みの大きい 4 員環のみによって構成される立方体型の構造を形成した後⁽³⁾、サイズ n の増大につれて次第に歪みの小さい 5 または 6 員環主体の構造へと発展していくことを実証した。

大サイズ水クラスターの赤外分光において期待される結果のひとつに、凝縮相中の水に特徴的な 4 配位水分子の同定がある。しかし 4 配位の水分子は自由 OH 基を持たないため、その観測は前述の自由 OH 伸縮振動領域では行えない。したがって、より低波数側に出現するブロードな水素結合 OH 伸縮振動領域における赤外スペクトルの観測および解析が必要となる。

そこで本研究では、大サイズ Phenol-(H₂O)_n に対して赤外 - 紫外二重共鳴分光法を適用し、水素結合 OH 伸縮振動領域における 4 配位水分子バンドの同定を行うことを目的とした。

【実験】赤外スペクトルの測定には赤外 - 紫外二重共鳴分光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+x} をそのブロードな電子遷移に共鳴する紫外光により共鳴多光子イオン化し、生成した [Phenol-(H₂O)_n]⁺ のイオン強度をモニターする。イオン化の際、水分子の解離が起きるため厳密なサイズ選別は不可能となるが、サイズ選別を光イオン化後の質量選別のみに頼ることで、 $n \sim n+x$ という大まかなサイズの選別は可能となる。ここでエネルギー計算の結果から、イオン化の際に解離する水分子の数 x は $0 \leq x \leq 6$ と見積もられている。すなわちモニターしている [Phenol-(H₂O)_n]⁺ のイオン強度は中性状態における Phenol-(H₂O)_n から Phenol-(H₂O)_{n+6} の分布数の尺度となる。

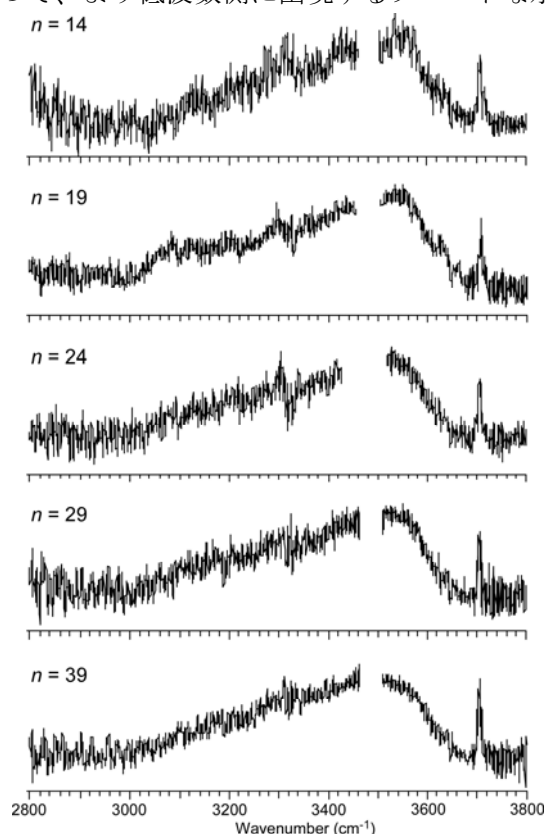


図 1. $\Delta t = 50 \text{ ns}$ の場合に観測された Phenol-(H₂O)_{n+x} ($n = 14 - 39$) の OH 伸縮振動領域における赤外スペクトル

紫外光に先駆けて赤外光を入射し波長掃引する。赤外光の波長が中性クラスターの振動準位に共鳴すると、振動前期解離により水分子が解離するため、モニターしているイオン強度が減少する。したがって赤外スペクトルを dip スペクトルとして観測できる。赤外光と紫外光の遅延時間 Δt に関して、 $\Delta t = 50\text{ns}$ と $\Delta t = 5.6\mu\text{s}$ の 2 つの条件下での測定を行った。

【結果と考察】図 1 に遅延時間 $\Delta t = 50\text{ns}$ の場合に得られた OH 伸縮振動領域における赤外スペクトルを示す。どのサイズにおいても水素結合 OH 伸縮振動バンドは 3500 cm^{-1} にピークを持ち、ブロードに広がる類似した傾向を示した。水クラスターでは、そのサイズ増大と共に 4 配位の水分子も増大すると考えられ、赤外スペクトルにもそれに対応する変化が期待されたが、図 1 ではそのような変化は見られなかった。これは振動励起による水分子の解離時間が、赤外光と紫外光の遅延時間($\Delta t = 50\text{ns}$)よりも長く、特に入射する赤外光子のエネルギーが低い場合は水分子の解離が誘起されにくいと考えられる。そこで遅延時間を $5.6\mu\text{s}$ に増して、同様の方法で赤外スペクトルを測定した。その結果を図 2 に示す。 $\Delta t=50\text{ns}$ ではどのサイズにおいても 3500 cm^{-1} 付近に水素結合 OH 伸縮振動バンドのピークが現れていたが、 $\Delta t=5.6\mu\text{s}$ ではサイズ増大と共により低波数側の $3300 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 付近のバンド強度が次第に増してくることが分かる。量子化学計算の結果によると、この領域に現れるバンドは 4 配位の水分子によるものであると帰属される。したがってこのスペクトルの変化はサイズ増大に伴う 4 配位水分子の存在割合の増加を観測したものと解釈される。また 3 配位水分子に起因する自由 OH 伸縮振動バンドは、水素結合 OH 伸縮振動バンドに対する相対強度がサイズ増大に伴い次第に減少する。これも自由 OH 基を持たない 4 配位水分子の存在割合が増したことを裏付けている。

講演では赤外スペクトルを量子化学計算の結果と併せて考察することにより、4 配位の水分子を含んだ水素結合ネットワークについて詳細に議論する。

【参考文献】

- (1) (a) T. Watanabe *et al.*, *J. Chem. Phys.* **105**, 408 (1996); (b) C. Janzen *et al.*, *J. Chem. Phys.* **110**, 9898 (1999).
- (2) (a) K. Mizuse *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12134 (2009); (b) 濱島ら、第 3 回分子科学討論会 1A21.
- (3) C. J. Gruenloh *et al.*, *Science* **276**, 1678 (1997).

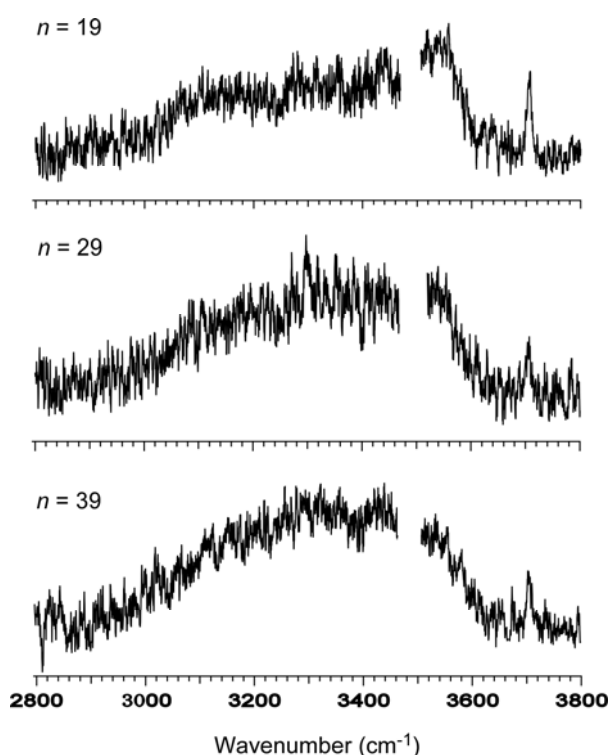


図 2. $\Delta t=5.6\mu\text{s}$ の場合に観測された Phenol-(H₂O)_{n+x} ($n=19-39$) の OH 伸縮振動領域における赤外スペクトル