

希ガス付着による水素結合構造のスイッチング
 ～ $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{-Ar, -Ne}$ の赤外分光～

東北大 院理 濱島 徹、水瀬賢太*、鈴木雄太、小林知広、○藤井朱鳥

Institute of Atomic and Molecular Sciences Jer-Lai Kuo

* 現所属 分子科学研究所

【序】水素結合クラスター研究の重要な課題はその分子間構造の解明であり、その発展として、水素結合により形成される凝集相構造の理解を最終的な目標のひとつとしている。これまでの水素結合クラスターの構造研究は、ほとんどの場合、最安定構造に焦点を置いてきた。しかしながら室温の凝集相では、エントロピーの寄与が大きく、かならずしも低エネルギーの水素結合構造が重要とは限らない。従って、クラスターにおける最安定構造の決定が十分に可能となった現在、比較的高エネルギーのクラスター構造を探り、温度（振動エネルギー）と異性体構造分布との相関を検討することに強い興味を持たれる。

このような視点において、プロトン付加メタノールクラスター $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ （以下 $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ ）は恰好の研究対象であると考えられる。プロトン付加クラスターは生成時に大きな余剰エネルギーが発生するため、超音速ジェットとの併用においても高エネルギーの構造が残りやすい。更に $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ は可能な水素結合構造が比較的単純であり、異性体間で大きな分配関数の違いが生じる。図1に調和振動子近似を用いて計算した $n=5$ 構造異性体の相対分布の温度変化を示す。 $n=5$ では cyclic と linear の2種が主な異性体であり（構造は図2に示す）、エンタルピー的には水素結合数の多い cyclic 型が有利であるが、たわみやすく低振動モードが多い linear 型がエントロピー的には有利になる。この二つの特性を反映して、低温では cyclic 型が支配的であるが、高温では linear 型が優勢となることが予想されている。

本研究では、異なる内部（振動）エネルギーを持つ $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ の構造決定をサイズ選別赤外分光法と密度汎関数法計算により行い、内部エネルギーによる水素結合構造変化の観測を試みた。

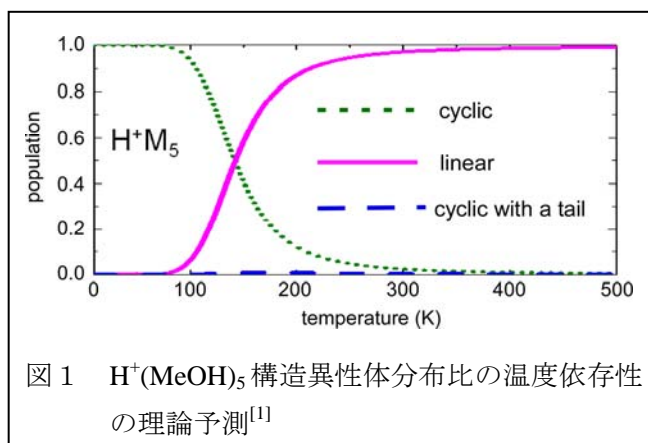


図1 $\text{H}^+(\text{MeOH})_5$ 構造異性体分布比の温度依存性の理論予測^[1]

【実験】超音速ジェットと放電を組み合わせたイオン源により比較的高い内部エネルギーを持つ $\text{H}^+(\text{MeOH})_n$ を生成した。また希ガス原子の付着により内部エネルギーを制限したクラスターを生成させた（"messenger"法または"tagging"法）。生成したイオンはスキマーを経て重連型四重極質量分析器に導入される。目的とするクラスターを初段の四重極分析器で選別し、ついで八重極イオントラップへ導き、ここで波長可変赤外光を照射した。赤外光吸収による振動励起はクラスターイオンの解離を起こすので、生成するフラグメントイオンを二段目の四重極質量分析器で選別し

て検出した。光パラメトリック発振による赤外光源を用い、OH伸縮振動領域を波長掃引した。

【結果と考察】図2に実測の $\text{H}^+(\text{MeOH})_5$ 及び $\text{H}^+(\text{MeOH})_5\text{-Ar}$ のOH伸縮振動領域赤外スペクトルと B3LYP/6-31+G(d)レベルにおける2種の構造異性体による理論シミュレーションとの比較を示す。実測スペクトルはAr付加により顕著に変化し、スペクトル担体の構造がAr付着の有無によって全く異なったものになることを示している。Ar付着の無いクラスターのスペクトルは高エネルギー (+7.9 kJ/mol) の linear 型異性体で良く再現され、Ar付着クラスターのスペクトルは最安定の cyclic 型異性体によるシミュレーションと一致する。これによりAr付着の有無により $n=5$ の構造が cyclic から linear にスイッチすることが分かる。 $n=6,7$ についても $n=5$ と同様に、Ar付着無しではクラスターが高エネルギーの linear 型の構造を取り、Ar付着により低エネルギーの cyclic 型類似構造へと変化することが分かった。

Ar付着のないクラスターは今回の生成条件下でおよそ 200K 相当の内部エネルギーを持つが、Ar付着の場合はArとの弱い結合が上限となるため、およそ 100K 以下に制限されると考えられる。これは図1に示したクラスター異性体構造の温度変化予想と良く一致し、観測されたクラスター構造のスイッチングが温度に依存する自由エネルギーに依るものであることを示唆し

ている。しかしながら、ジェット冷却下における温度平衡の達成には必ずしも保証が無く、Ar原子付着過程における選択性など、まだ結果の解釈には余地がある。^{[2], [3]} 講演ではNe付着の結果についても紹介し、希ガスの役割について更に考察を行う。

【参考文献】 [1] D. Bing *et al.*, *J.Phys.Chem. A* **114**, 3096 (2010).

[2] 水瀬賢太、藤井朱鳥、本討論会 **2A18**

[3] K. Mizuse *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7098 (2011)

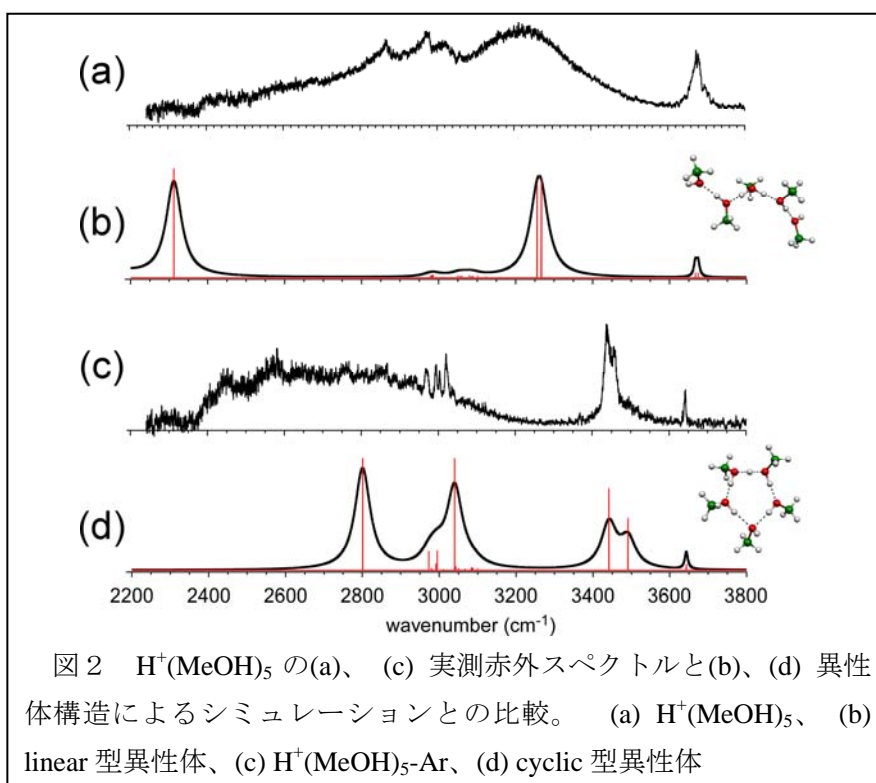


図2 $\text{H}^+(\text{MeOH})_5$ の(a)、(c) 実測赤外スペクトルと(b)、(d) 異性体構造によるシミュレーションとの比較。(a) $\text{H}^+(\text{MeOH})_5$ 、(b) linear 型異性体、(c) $\text{H}^+(\text{MeOH})_5\text{-Ar}$ 、(d) cyclic 型異性体