

1A04

大サイズ中性およびプロトン付加メタノールクラスターの赤外分光

(東北大院理¹、原子輿分子科学研究所²) 小林知広¹、宍戸龍之介¹、○藤井朱鳥¹、KUO Jer-Lai²

Infrared spectroscopy of large-sized neutral and protonated methanol clusters

(Tohoku University¹, Institute of Atomic and Molecular Sciences²) Tomohiro Kobayashi¹,

Ryunosuke Shishido¹, ○Asuka Fujii¹, Jer-Lai Kuo²

【序】メタノールの水素結合ネットワークは、結晶中では1次元鎖を形成し、鎖同士がメチル基間の相互作用により束ねられている。一方、液相ではその基本形状が1次元鎖あるいは単環とされているが、鎖長や環の大きさについては理論計算による推測があるのみである。また、1次元鎖や単環では分子は基本的に2配位 (donor-acceptor, AD) サイトとなるが、メタノールは2つの非共有電子対を持つため、最大3配位 (double acceptor-single donor, AAD) となることが出来、3配位サイトの生成は水素結合鎖に分岐を生じる。このような水素結合鎖分岐の比率は主に分子動力学計算で予測がなされているが、これまで実測による検証は困難である。複雑な凝集相に対するモデル系と期待される気相クラスターの構造研究は、メタノールの場合、これまで実験研究が小サイズ (10 分子以下程度) に限られてきた。そこで今回、より大きなサイズ領域 (10~50 分子程度) の中性及びプロトン付加メタノールクラスターのサイズ選択赤外分光を行い、多数のメタノール分子が作る水素結合ネットワークの性質について検討を行った。

【実験】中性メタノールクラスターには発色団としてフェノール1分子を混入させ、赤外—紫外二重共鳴法のスキームにより赤外分光を行った。フェノール1分子は水素結合ネットワークの中でメタノール1分子と互換の役割を果たす事が出来るので、phenol-(MeOH)_n は (MeOH)_{n+1} と同一の構造を持つと期待される。ブロードニングしたフェノールの S₁-S₀ 遷移に共鳴する紫外レーザー光を用いて全ての大サイズクラスターを同時にイオン化した。飛行時間型質量分析器で生成イオン [phenol-(MeOH)_n]⁺ のサイズ選択を行い、各イオン強度を対応する中性基底状態 phenol-(MeOH)_n の分布数モニターとした。イオン化後の解離によるサイズの不確定性はおおよそ 0 ≤ Δn ≤ ~10 と見積もられる。紫外光に先立って赤外レーザー光を同軸で入射し、赤外振動前期解離による中性クラスター種の減少をイオン強度減少として検出した。プロトン付加メタノールクラスター (H⁺(MeOH)_n) に対しては重連型四重極質量分析器を用いた赤外 (多光子) 解離分光を適用した。H⁺(MeOH)_n は超音速ジェットの電子イオン化により生成させ、初段の質量分析器でサイズ選別を行い、次段の八重極イオンガイド中で赤外光を照射した。二段目の四重極質量

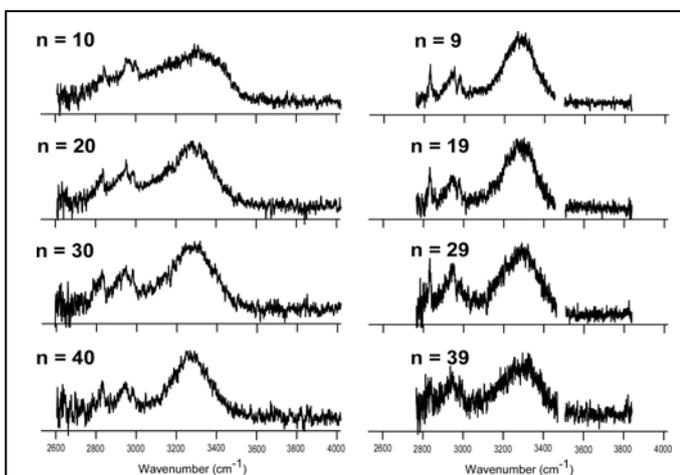


図1 (左) プロトン付加メタノール H⁺(MeOH)_n (右) phenol-(MeOH)_n の赤外スペクトル

分析器でフラグメントを除き、親クラスターイオンの減少として赤外吸収を検出した。

【結果と考察】中性 phenol-(MeOH)_n 及びプロトン付加 H⁺(MeOH)_n クラスタ (n=10-40) のOH・CH伸縮振動領域赤外スペクトルを図1に示す。いずれのスペクトルにも 3300 cm⁻¹ 付近を中心とする水素結合OH伸縮振動バンドが強く現れ、2800-3000 cm⁻¹ 領域にC-H伸縮振動が観測される。自由OH伸縮振動バンドは全く観測されず、ほぼ全ての分子が水素結合ドナーとして働いていることを示している。中性クラスターのスペクトルはこのサイズ範囲でほとんど変化を示さないが、H⁺(MeOH)_n はサイズ増大に伴いプロトンの影響が希釈されることを反映して水素結合OH領域が変化し、n≥30 ではほぼ中性と同一のスペクトルに収斂する。2配位サイトの水素結合OHバンドはおおよそ 3300 cm⁻¹ 領域に中心を持つのに対し、3配位サイトの水素結合OHバンドはより低波数の 3100cm⁻¹ 付近に現れることが予想される。そこで観測出来た最大サイズの H⁺(MeOH)₅₀ のスペクトルを例に取り、4本の Gaussian 曲線でスペクトルをフィッティングして、2配位OHバンド、3配位OHバンド、CH伸縮バンド(2本)の各成分に分割した。図2に示すように3配位バンドの寄与は2配位バンドのそれに比べて非常に小さく、5%程度以下であった。3配位サイトは水素結合鎖の分岐点に対応する。大サイズのクラスターでは、分岐を多く持つ方がネットワークの組み方に自由度が高くエントロピー的には有利であると考えられるが、実際に生成したクラスターはほとんど分岐を示さなかった。このことより、その水素結合ネットワークの構造は枝分かれの少ない、単純な1本鎖または環構造に近いことが分かった。

図2に示すように3配位バンドの寄与は2配位バンドのそれに比べて非常に小さく、5%程度以下であった。3配位サイトは水素結合鎖の分岐点に対応する。大サイズのクラスターでは、分岐を多く持つ方がネットワークの組み方に自由度が高くエントロピー的には有利であると考えられるが、実際に生成したクラスターはほとんど分岐を示さなかった。このことより、その水素結合ネットワークの構造は枝分かれの少ない、単純な1本鎖または環構造に近いことが分かった。

図3に既報の液相、アモルファス固体、結晶のメタノールのスペクトルと H⁺(MeOH)₅₀ のスペクトルとの比較を示す。大サイズクラスターのスペクトルはアモルファス固体、結晶のスペクトルに近いが、液体のそれとは大きく異なり、特に水素結合OHバンドが低波数側にシフトしていることが明瞭である。既報の小サイズクラスターの研究によれば、n=2-4 で水素結合OH伸縮バンドは大きく低波数シフトするが、n=4-5 でほぼシフトが収束し、収斂値は今回観測した大サイズのものにほぼ等しい。即ち、n=5以降 n=50 に至るまでバンド位置に変化が生じないことが分かる。液体のバンドとの大きな違いは、液体のメタノールでは水素結合鎖長が5分子以下のものが多数を占めるという過去の分子動力学シミュレーションの結果と良く一致している。

【謝辞】実験の初期段階における水瀬賢太博士(現分子研)の助力に感謝します。

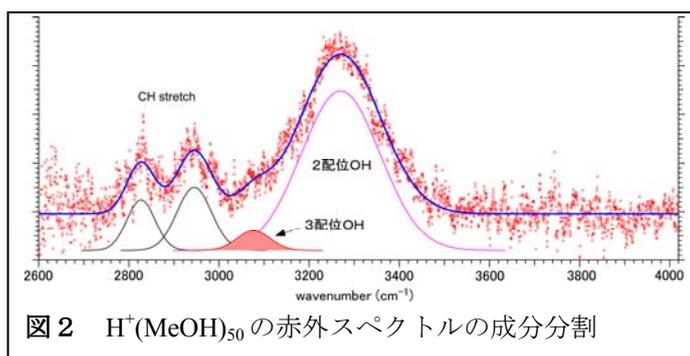


図2 H⁺(MeOH)₅₀の赤外スペクトルの成分分割

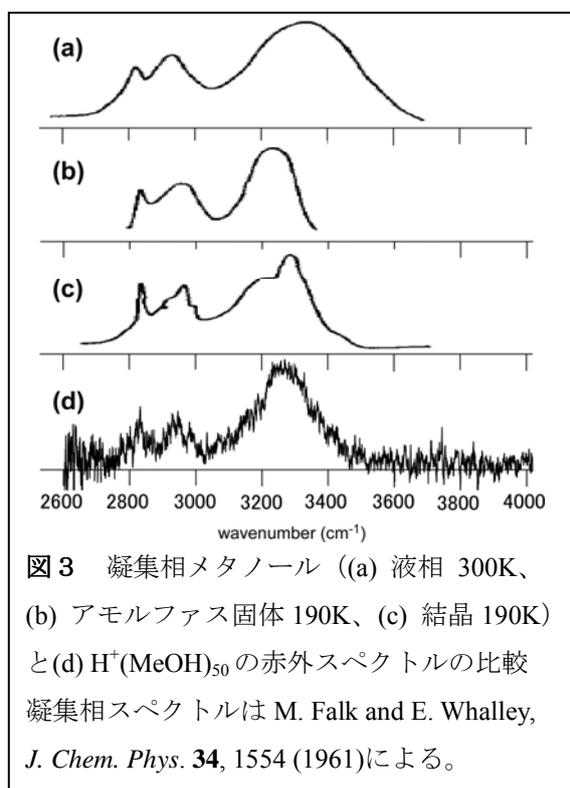


図3 凝集相メタノール ((a) 液相 300K、(b) アモルファス固体 190K、(c) 結晶 190K) と(d) H⁺(MeOH)₅₀の赤外スペクトルの比較
凝集相スペクトルは M. Falk and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **34**, 1554 (1961)による。

大サイズクラスターのスペクトルはアモルファス固体、結晶のスペクトルに近いが、液体のそれとは大きく異なり、特に水素結合OHバンドが低波数側にシフトしていることが明瞭である。既報の小サイズクラスターの研究によれば、n=2-4 で水素結合OH伸縮バンドは大きく低波数シフトするが、n=4-5 でほぼシフトが収束し、収斂値は今回観測した大サイズのものにほぼ等しい。即ち、n=5以降 n=50 に至るまでバンド位置に変化が生じないことが分かる。液体のバンドとの大きな違いは、液体のメタノールでは水素結合鎖長が5分子以下のものが多数を占めるという過去の分子動力学シミュレーションの結果と良く一致している。