

大サイズクラスターの赤外分光

(東北大 院理) 藤井 朱鳥

Infrared Spectroscopy of Large-Sized Clusters
(Graduate School of Science, Tohoku University) Asuka Fujii

気相分子クラスターの分光研究は、ボトムアップ的手法による凝集相の分子論的理解をその究極のゴールのひとつとして発展してきた。クラスターサイズ（構成分子数）の制限、選択により系を単純化し、凝集相では困難な分子間構造の決定や化学現象の本質解明に成功している。しかしこれまでサイズ選択的に扱えるクラスターは、そのサイズ範囲が実質一桁台に留まり、研究対象によっては凝集相との大きな乖離が物理的な本質の相違に及んでいることは否定できない。我々は近年、従来の分子クラスター研究の枠組みを超える大きなクラスターの赤外分光研究を目指し、方法論の開発と水素結合クラスターを中心とした測定を行ってきた[1-7]。本講演ではこれまでの成果をまとめて報告する。

中性分子クラスターの赤外分光研究では、そのサイズ選択が本質的に難しく、実験上の大きな課題となってきた。我々は赤外-紫外二重共鳴分光法のスキームと大サイズクラスターにおける電子遷移のブロードニングを利用することにより、この壁を乗り越えることを試みた。発色団としてフェノール1分子を含んだ水クラスターを対象とし、そのブロードな電子遷移を共鳴励起することにより大きなサイズのクラスター全てを同時に多光子イオン化した。質量分析手法の併用により、イオン化に伴う解離を考慮しても $0 \leq \Delta n \leq -6$ ほどのサイズ選択性を保ちながら、大きな水クラスター (H_2O)_n ($n=20-50$) のサイズ選別赤外分光に成功した[2,3]。OH伸縮振動領域の赤外スペクトルを図1に示す。サイズ増大と共に、最も高波数側に現れるシャープな自由OHバンドの強度が減少し、同時にブロードな水素結合OHバンドの形状が変化して 3300-3400 cm^{-1} 付近にピークが現れることが見てとれる。自由OHバンド

はクラスター表面にのみ存在するので、そのバンド強度減少はクラスターの表面/内部比の減少を表し、即ちクラスターに小サイズでは存在し得なかった内部が形成されていることを意味している。水クラスターの内部では4配位した（水素供与体として2本、受容体として2本の計4本の水素結合を作る）サイトが存在するはずである。水素結合ネットワーク長が氷とは異なり有限の場合、4配位水素結合サイトのOHバンドがどのような振動数を示すのか、古くから盛んに議論がされてきたが、今回の観測でクラスターの内部生成と関連して現れる水素結合OHバンドが4配位水素結合サイトによるものと明確に帰属された[3]。

正味の電荷を含むクラスターは、質量分析の手法により、原理的には無制限にサイズ選別が可能である。我々はプロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ を対象とし、高圧ジェットバルブによる高効率大サイズクラスター生成と重連型四重極質量分析器による赤外解離分光を組み合わせ、 $n=20-200$ という過去に例を見ない広いサイズ領域でサイズ選択赤外分光を行った[4, 5]。図2にその結果を示す。非常に大きなサイズでは、余剰ブ

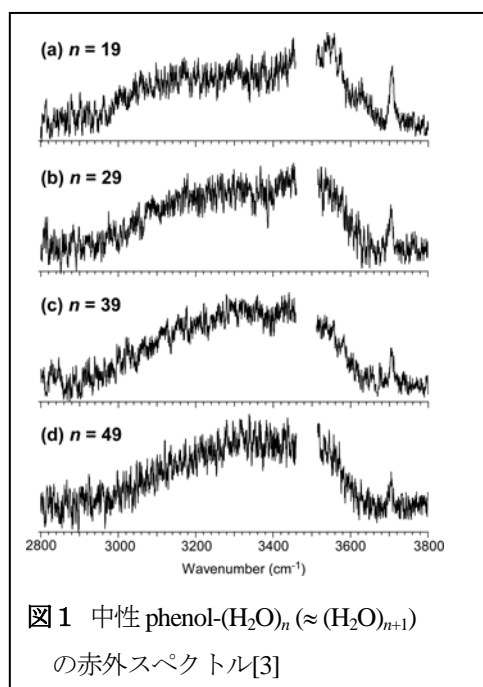


図1 中性 phenol-(H_2O)_n ($\approx (\text{H}_2\text{O})_{n+1}$) の赤外スペクトル[3]

ロトンの水素結合構造への影響は十分に希釈され、クラスターの構造は中性のそれと等しくなることが期待される。事実、 $n=50$ で中性クラスターとプロトン付加体の赤外スペクトルはほぼ一致することが確認されている。 $H^+(H_2O)_n$ の水素結合OH伸縮バンドは $n \sim 100$ 付近からサイズ増大と共にゆっくりとした低波数シフトを示し、氷結晶のスペクトルへ近づいていく傾向が見られる。これはクラスター内部の4配位サイトが結晶化し始めることによるものと解釈され、六員環からなる氷結晶構造の生成には少なくとも100個ほどの分子が必要となることを示唆している[5]。

同様の手法でメタノール及びアンモニアの大サイズクラスターについても研究を進めている。図3にプロトン付加メタノールクラスターの赤外スペクトルを示す。メタノールにおいてはサイズ増大に伴う水素結合OH伸縮振動数の収斂が早く、 $n=20$ でほぼ固体のスペクトルと同じ振動数に達し、以後の変化は非常に少ない。これは水が3次元の水素結合ネットワークを好み、強く相互作用する周辺分子数が多いのに対し、メタノールの水素結合ネットワークは枝分かれの少ない1次元構造を形成し、水素結合の協同効果を相互に及ぼす範囲が限定されることを反映している[6]。講演では他にアンモニアクラスターについても紹介を行う[7]。

水、メタノール、アンモニアはいずれも代表的な水素結合性分子であるが、ここに示したように、サイズ数十のクラスターの赤外スペクトルにはそれぞれの分子の配位数の違いによる相違がはっきりと現れ、多数の分子が形成する水素結合ネットワーク構造の多様性が露わになり始める。更にこのサイズ領域では、クラスターのスペクトルと凝集相のそれとの直接比較が実質的な意味を持ち始め、気相（単分子）と凝集相をクラスターにより連結することがまさに実現しつつある。

【参考文献】

- [1] A. Fujii, K. Mizuse, *Int. Rev. Phys. Chem.* **32**, 266 (2013). [2] K. Mizuse, T. Hamashima, A. Fujii, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12134 (2009).
 [3] T. Hamashima, K. Mizuse, A. Fujii, *J. Phys. Chem. A* **115**, 620 (2011).
 [4] M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *Science* **304**, 1134 (2004).
 [5] K. Mizuse, N. Mikami, A. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 10119 (2010). [6] T. Kobayashi, R. Shishido, K. Mizuse, A. Fujii, J. -L. Kuo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 9523 (2013). [7] 堅田真守、宍戸龍之介、藤井朱鳥 本討論会 1P015.

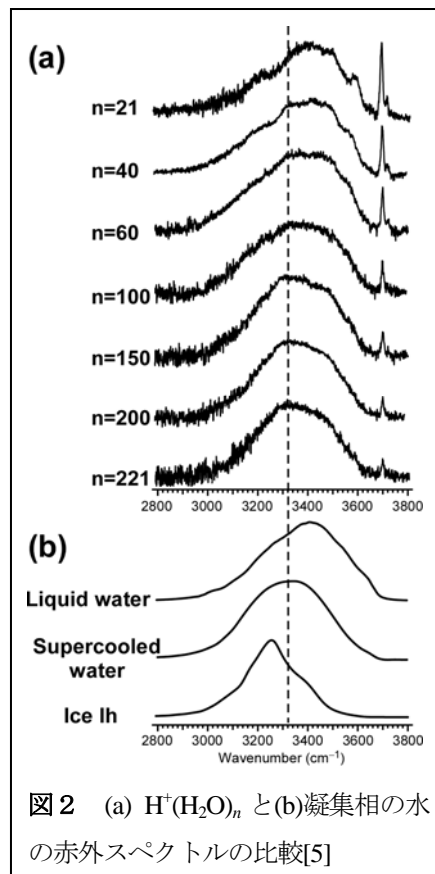


図2 (a) $H^+(H_2O)_n$ と (b) 凝集相の水の赤外スペクトルの比較[5]

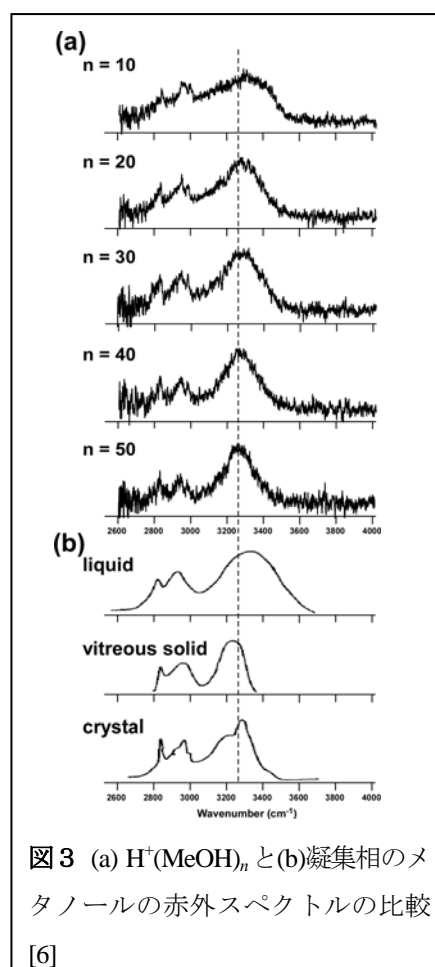


図3 (a) $H^+(MeOH)_n$ と (b) 凝集相のメタノールの赤外スペクトルの比較 [6]