

孤立気相中における水素結合揺らぎの研究： ベンジルアルコール水和クラスターの赤外分光

(九大院理) ○池田 貴将, 迫田 憲治, 関谷 博

Fluctuation of hydrogen bond in hydrated benzyl alcohol cluster cations revealed by gas-phase spectroscopy

(Kyushu Univ.) ○Takamasa Ikeda, Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya

【序】 水和クラスターの構造は、水溶液に溶存した溶質分子周辺の水和構造の微視的モデルと捉えられ、水溶液中の化学反応における分子間水素結合の影響などを分子レベルで理解する上で有益な情報をもたらす。一般に、超音速ジェット法によって生成した水和クラスターの持つ内部エネルギーは溶液中に比べて小さいため、水和クラスターは、ポテンシャルの極小に捉えられた「静的な状態」にある。これまで、孤立気相中に生成した水和クラスターのレーザー分光によって、溶質近傍の静的な水素結合に関する知見が数多く得られた。一方、常温、常圧下にある水溶液中における溶質-溶媒間の水素結合は、熱揺らぎによって常に解離と再形成を繰り返している「動的な状態」

にあるものも多く存在している。従って、水溶液中での溶質分子の振る舞いを分子レベルで理解するには、水素結合の動的側面に関する知見が不可欠である。当研究室では近年、2-Phenyl ethanol (PEAL) 水和クラスターカチオンにおいて、水分子が PEAL の複数の結合サイトを移動し、分子間水素結合の解離と再形成を繰り返す「水和構造揺らぎ」という現象を観測した。今回は、この水和構造揺らぎの研究を拡張すべく、Benzyl alcohol 水和クラスター (BA-(H₂O)₁) に対して気相赤外分光を適用し、光イオン化後における水和構造揺らぎについて考察を行った。

【手法】 超音速ジェット法によって生成した BA-(H₂O)₁ について共鳴 2 光子イオン化 (R2PI) スペクトル, S₀ 状態の IR-dip スペクトル, および R2PI 後のカチオン状態における IR-dip スペクトルを測定した。また、量子化学計算 (M06-2X/aug-cc-pVTZ) によって、クラスターの安定構造および振動スペクトルを算出した。

【結果・考察】 過去の研究によって、S₀ 状態における BA-(H₂O)₁ の構造は、水分子に対して BA の OH 基がプロトドナーとして結合する BA(Donor)-(H₂O)₁ として存在することが分かっている[1,2]。我々もこれを BA-(H₂O)₁ の IR-dip スペクトルによって確認した後、光イオン化後のカチオン状態について IR-dip スペクトルを測定した。図 1(a)に BA(Donor)-(H₂O)₁ のオリジンバンドを經由してイオン化した [BA-(H₂O)₁]⁺ の赤外スペクトルを示す。図 1(a)では 4 本のバンドが観測されており、このうち 3

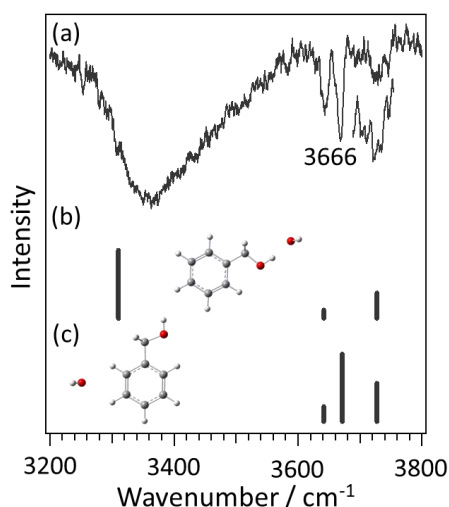


図 1. [BA-(H₂O)₁]⁺ の IR-dip スペクトル(a), および理論スペクトル(b,c)

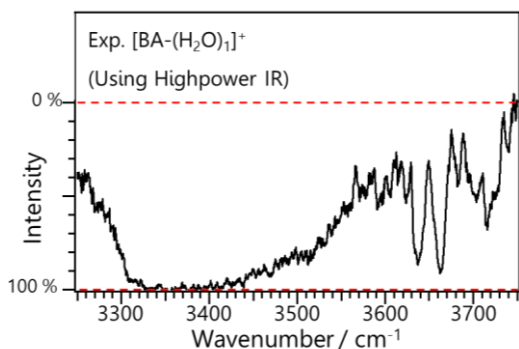


図 3. [BA-(H₂O)₁]⁺の内部エネルギー分布の概念図

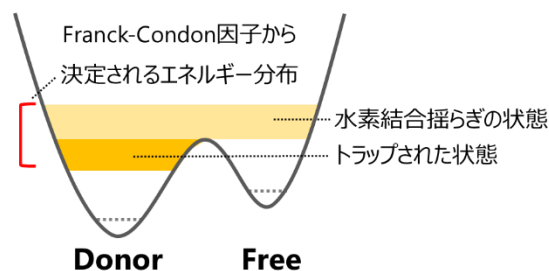


図 2. [BA-(H₂O)₁]⁺の高強度 IR-dip スペクトル

本は図 1(b)の[BA(Donor)-(H₂O)₁]⁺の理論スペクトルで再現された。3663 cm⁻¹のバンドは、出現波数から自由 OH 伸縮振動に帰属でき、OH 基に水分子が結合していない[BA(Free)-(H₂O)₁]⁺ (図 1(c)) の存在を示している。従って、光イオン化後の[BA-(H₂O)₁]⁺は、Donor 構造と Free 構造の共存状態であることが分かった。

Donor-Free 構造の共存状態について、図 2 に示す赤外光を高出力にして測定した IR-dip スペクトルから考察した。まず、3400 cm⁻¹付近を中心に観測されるブロードな H-bonded OH 伸縮振動バンドでは、100%の dip (イオン信号の全消失) が観測された。このことは、分子線中のクラスターは、H-bonded OH 領域の赤外光を吸収することによって全て解離することを意味する。ここで、Free 構造は H-bonded OH 領域に振動バンドを持たないため、この領域の赤外光を吸収できない点に留意すると、H-bonded OH 領域で 100%の dip を達成するためには、Free 構造がこの領域の赤外光を吸収する Donor 構造へと異性化する必要がある。このことから、[BA-(H₂O)₁]⁺の共存状態は、クラスターの内部エネルギーが Donor-Free 間の異性化障壁を超え、水和構造が揺らいでいる状態と考えられる。一方、もし、分子線中の全てのクラスターにおいて水和構造揺らぎが生じているならば、Free OH 伸縮振動バンドにおいても 100%の dip が観測されるべきである。しかしながら、図 2 の 3666 cm⁻¹に観測された Free OH 伸縮振動バンドの dip 強度に注目すると、H-bonded OH 伸縮振動バンドの場合とは異なり、100%の dip を示さない。

一見すると矛盾すると思われる上記の実験データは、光イオン化後のクラスターの内部エネルギーが Donor-Free 構造間の異性化障壁をまたぐ領域にわたって分布していると考えると矛盾なく説明できる。図 3 にその概念図を示す。光イオン化後にクラスターが持つ内部エネルギーは、S₁-D₀ 間の Franck-Condon 因子に従い分布する。この内部エネルギー分布が図 3 の様であれば、[BA-(H₂O)₁]⁺は、異性化障壁を超えている領域で水和構造揺らぎの状態、超えていない領域で Donor 構造へトラップされた状態となる。これら 2つの状態を元に、図 2 の結果について検証する。まず、H-bonded OH 領域の赤外光を照射した場合には、Donor 構造は解離し、残留した Free 構造についても Donor 構造へ異性化した後に解離するため、100%の dip が得られる。しかし、Free OH 領域の赤外光を照射した場合、異性化障壁よりも低い内部エネルギーをもつ Donor 構造は Free 構造へ異性化出来ないため [BA(Donor)-(H₂O)₁]⁺が分子線中に残留する。このため、Free OH 伸縮振動バンドにおいて 100%の dip (イオン信号の全消失) が見られない。以上から、光イオン化後の[BA-(H₂O)₁]⁺は、Donor-Free 間における水和構造揺らぎの状態 (“溶けた状態”) と、Donor 構造へトラップされた状態 (“凍った状態”) が共存していると結論付けた。