

## 温かい中性フェノール・水クラスターの赤外分光

(東北大院理) ○島森 拓土, 藤井 朱鳥

## Infrared spectroscopy of warm and neutral Phenol-Water clusters

(Tohoku Univ.) ○Takuto Shimamori, Asuka Fujii

【序】中性水クラスターの水素結合ネットワーク構造に関する研究は、様々な分光法の適用や量子化学計算の発展によって今日まで盛んに行われてきた。しかしながら、これまでの実験の多くは、クラスターの生成に超音速ジェット法を用いているため極低温条件化での測定であり、得られる知見は基本的に静的な最安定構造に限られてきた。しかし、クラスターには取り得る水素結合構造が多数存在しており、温度上昇にともなって最安定構造とは構造を異にする高エネルギーのクラスターに分布が生じ始めると予想される。近年、このようなクラスター構造変化の温度依存性について強い興味を持たれているが、その実験的検証はほとんどがクラスターイオンを対象としたものである。しかしながら、少なくとも小サイズのクラスターにおいては、余剰電荷の存在によって水素結合強度が増強されるなど、クラスターイオンでは水素結合の性質が中性のそれとは大きく異なる点が多い。一方、中性水クラスターの温度による構造変化に関する研究は極めて少なく、FTIRによる直接吸収の温度依存性を測定した例も報告されているが<sup>1</sup>、サイズ選別が不十分であるなど、多くの問題点が残る。

そこで本研究では、温度上昇にともなう中性クラスターの構造変化の実験的検証として、超音速ジェットのキャリアガス圧力を減少させることにより冷却効果を抑制した温かいクラスターを生成し、質量選別赤外-紫外二重共鳴法によるサイズ選別赤外スペクトルの測定を行った。対象とする系には、水素結合ネットワーク構造が純粋な水クラスター( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n+1</sub>に事実上等価とされる中性 Phenol-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> クラスターを用い、今回は  $n=2$  についての結果を報告する。

【実験・計算】Phenol-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> クラスターは、サンプルと He キャリアガスとの混合ガスを超音速ジェットとして噴出することにより生成した。なお今回は、貯気槽を用い He ガスの背圧を 1~4 atm の間で変化させている。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適用した。超音速ジェット中に生成した Phenol-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> クラスターの電子遷移に共鳴する紫外光を入射し、共鳴多光子イオン化により生じる [Phenol-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>]<sup>+</sup> のイオン強度を質量選別してモニターした。ここで、紫外光に対して 50 ns 程度先駆けて赤外光を入射し、その波長を掃引する。赤外光の波長が振動準位に共鳴するとモニターしているイオン強度が減少するため、サイズ  $n=2$  の赤外スペクトルを dip スペクトルとして測定できる。また、密度汎関数法にもとづく量子化学計算を行い、クラスターの構造最適化および基準振動計算を B3LYP/6-31+G(d) レベルで行った。

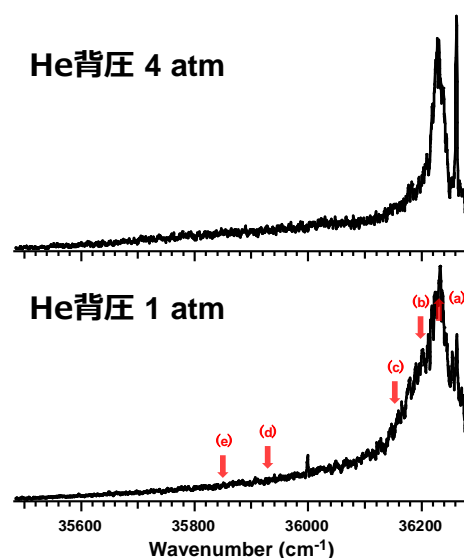


図 1. [Phenol-( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>]<sup>+</sup> をモニターして得られた(1+1)REMPI スペクトル。赤矢印は赤外スペクトル測定時の紫外プローブ光の波数を示す。

【結果と考察】図1に今回測定した Phenol-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> クラスターの S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> REMPI スペクトルの 0-0 バンド領域を示す<sup>2</sup>。背圧 4 atm のスペクトルと比較すると、低圧条件下でのスペクトルの 35,800 ~ 36,200 cm<sup>-1</sup> の領域にホットな成分と帰属されるブロードな遷移が強く現れていることが確認できる。そこで、このブロードな電子遷移に共鳴する紫外光をプローブ光とし(赤矢印)、前述したスキームによって赤外スペクトルを測定した。この時、生成イオンの質量スペクトルでは n≥3 のイオンがほぼ無視できることを確認している。得られた赤外スペクトルを図2に示す。なお、スペクトルは上下を反転させて表示させている。今回はプローブする紫外光の波長を変化させ、各波長で赤外スペクトルを測定した。図2(a)は冷えた Phenol-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> クラスターのバンドをプローブして得られた赤外スペクトルである。スペクトル中には、高波数側から自由 OH 伸縮、2 本の水素結合 OH 伸縮、そして Phenol OH 伸縮振動バンドが観測されており、これまで報告されている環状 Phenol-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> クラスターの赤外スペクトルとよく一致している<sup>3</sup>。図2(b), (c), (d)および(e)は低温クラスターのバンドよりも低波数領域をプローブして得られた赤外スペクトルである。なお、3,400 cm<sup>-1</sup> より低波数側に見える Enhance 成分は Phenol-(H<sub>2</sub>O)<sub>n≥3</sub> クラスターの解離フラグメントによるものと考えられる。3,400 ~ 3,500 cm<sup>-1</sup> 付近に現れる Phenol OH 伸縮振動バンドに注目すると、より低波数の電子遷移をモニターするほど大きくブルーシフトしており、バンドのブロードニングも顕著になることが分かる。すなわち、ホットなクラスターでは Phenol OH 周りの水素結合強度が弱くなっていることが示唆される。このことを説明する一つの解釈として、ホットなクラスターでは環構造が切断され鎖状構造を取るため、水素結合の協同効果が失われ Phenol OH 周辺の水素結合強度が減少することが考えられる。しかしながら、ホットな状態においても水素結合 OH 伸縮振動バンドが更に 2 本観測されていることや、鎖状構造に特徴的に現れる 3,750 cm<sup>-1</sup> 付近の 1 配位水分子の反対称伸縮振動(ν<sub>3</sub>)バンドが観測されないことから、この低圧条件下で生成した Phenol-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> クラスターは環構造が完全には切れておらず、熱運動によって環が拡大した不安定な構造を取っているものと解釈される。講演では、背圧の変化にともなうクラスターの温度変化の見積もりや量子化学計算による結果も合わせて報告する。

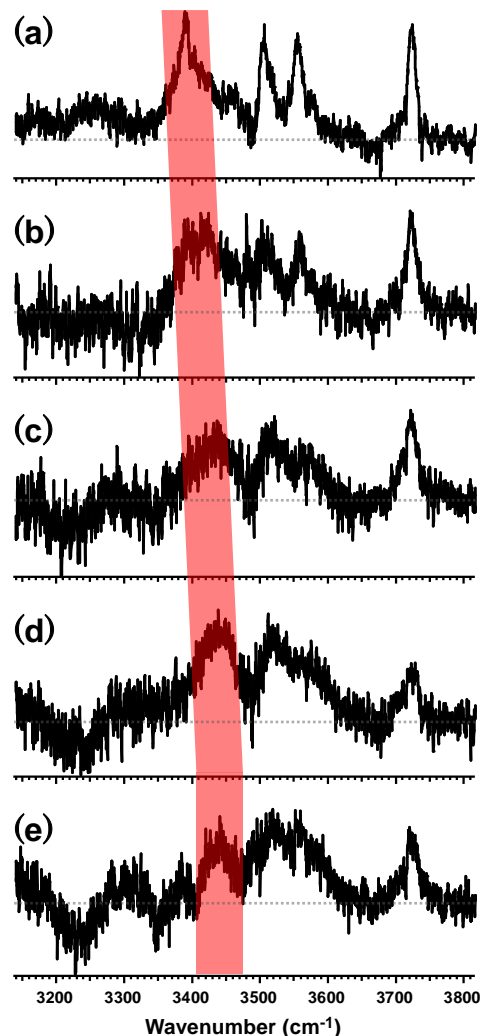


図 2. 低圧条件下での Phenol-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> クラスターの赤外スペクトル。(a) ~ (e)はそれぞれ図 1 の REMPI スペクトルのプローブ位置番号に対応する。スペクトル中の点線は信号強度の零点を表し、上向き信号が dip を表す。

【参考文献】 [1] J. Zischang and M. A. Suhm, *J. Chem. Phys.* **140** 064312 (2014)  
 [2] 36,210 cm<sup>-1</sup> のバンドは実際は 0-0 ではなく振電バンドと帰属する報告がある。  
 T. Ebata *et. al.*, *J. Phys. Chem.* **100** 546 (1996)  
 [3] T. Watanabe *et. al.*, *J. Chem. Phys.* **105** 408 (1996)