1A18

メッセンジャー法を用いたプロトン付加メタノールクラスターの段階的内部エネルギー制御

（東北大院・理）　○島森 拓土，藤井 朱鳥

Stepwise Internal Energy Control for Protonated Methanol Clusters by Using the Messenger Technique

(Tohoku Univ.) ○Takuto Shimamori, Asuka Fujii

【序】水素結合クラスターのネットワーク構造研究は，理論と実験の両面で盛んに行われてきたが，それらの多くは最安定構造の議論に焦点を絞ったものであった。しかし実際には取り得る準安定構造が多数存在しており，温度上昇に伴い最安定構造とは異なる高エネルギー構造に分布が推移すると考えられる。このような温度変化によるクラスターの構造変換は本質的に相転移と同様の現象であり，近年実験と理論の両分野で強い興味が持たれている。

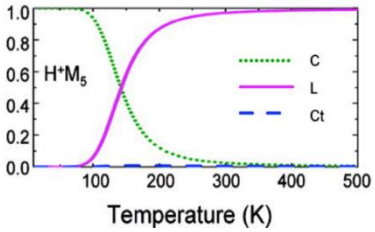

図 1. H^+M_5 構造異性体における相対分布比の温度依存性の理論予測 [1]

なかでもプロトン付加メタノールクラスター（以下 H^+M_n）は，そのネットワーク構造の単純さからモデル系として注目されている。$n = 5$ サイズにおける構造異性体の相対分布の温度依存性を調和振動子近似により予測した結果を図 1 に示す。このサイズでは，エンタルピー的に有利な環状構造(**C 体**)およびエントロピー的に有利な鎖状構造(**L 体**)の 2 つが主な異性体種であり，両異性体は 130 K 付近で相対分布が逆転することが予想されている [1]。事実，放電生成によるホットなクラスター（約 200 K）は L 体を形成し，希ガス付着（「タグ付け」）により内部エネルギーを希ガスとの結合エネルギー以下に抑制した場合（メッセンジャー法）では，温度が 100 K 以下となって C 体を形成することが赤外分光によって証明されている [2, 3]。しかしながら，これまでの実験は低温・高温領域それぞれの極限での観測に留まり，温度に対する水素結合構造の連続的変化は未だ観測されていない。

そこで本研究では，タグ付けされたクラスターの内部エネルギーがタグとの分子間結合エネルギーを上限として制限されることを用いて，温度変化に対する異性体分布変化の観測を試みた。H^+M_n (n = 5, 7)を対象とし，タグ種を弱いファンデルワールス結合の希ガスからπ水素結合を形成する分子まで様々に変化させ，内部エネルギー（温度）を段階的に制御した。これらのタグ付きクラスターの赤外分光から異性体分布変化の温度依存性を検証した。

【実験・計算】超音速ジェット法と放電の組み合わせによりタグ付きの H^+M_n を生成させ、重連型四重極質量分析器へと導いた。初段の質量分析器により目的のサイズのクラスターを選別し，続く八重極イオンガイド中において赤外光を照射した。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴すると，振動前期解離によりクラスターが解離する（タグ付きクラスターではタグの脱離が生じる）。これによって生成したフラグメントイオンを二段目の分析器で検出した。フラグメントイオン強度をモニターしながら赤外光を波長掃引し，OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを得た。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行った。

【結果と考察】図 2 に実測の H^+M_5 および H^+M_5-X (X: C_6H_6, C_2H_2, CS_2, CO, CO_2, Ar)の赤外スペクトルを示す。また，計算スペクトルおよび構造最適化で得られたクラスター構造も併せて示す。なお，計算スペクトルの赤線は L 体，青線は C 体由来の振動成分を表す。Bare H^+M_5 のスペクトルには，これまで報告されているように L 体由来の自由 OH 伸縮振動，水素結合 OH 伸縮振動および CH 伸縮振動バンドがそれぞれ 3700，3200，3000 cm^{-1} 付近に観測されている [2]。C_6H_6 付加クラスターは Bare のスペクトルと類似しており，自由 OH および水素結合 OH 伸縮振動が観測されたことから，L 体を形成していると考えられる。C_2H_2 付加クラスターのスペクトルには 3300 cm^{-1} 以上の OH 伸縮振動領域に比較的鋭い 3 つのバンドと 1 つのブロードなバンドが観測されている。量子化学計算との比較からこれらのバンドは，高波数側から自由 OH 伸縮振動(L 体)，2 つの X 付加 OH 伸縮振動(L 体/C 体)，重なった 2 つの水素結合 OH 伸縮振動(C 体)であると帰属できる（3265 cm^{-1} 付近の鋭いバンドは C_2H_2 の CH 伸縮振動成分である）。したがって，C_2H_2 付加クラスターでは L 体および C 体が共存していると考えられる。CS_2，CO および CO_2 付加クラスターでは，バンド位置がわずかにシフトしているものの共通して 3300 cm^{-1} 以上の領域に 2 つのバンドが観測でき，これらは高波数側から C 体由来の X 付加 OH サイトの伸縮振動および 2 本の水素結合 OH 伸縮振動バンドと帰属できる。これまでに報告された Ar 付加クラスターのスペクトルとの比較から，これら 3 つのタグ付加クラスターでは C 体が優位に生成していると考えられる [2]。また，タグ分子との結合エネルギー以下の内部エネルギーを持つクラスターのみが生成しているという仮定のもと，調和振動子近似を用いてクラスターのとり得る有限温度 (T_{max})を求めた（表 1）。この値を図 1 の理論分布予測に対応させてみると，L 体と C 体間で 25 K 程度の差はあるものの，C_6H_6 タグでは L 体，CS_2，CO および CO_2 タグでは C 体が優先的に生成する温度領域にあることが分かる。一方，C_2H_2 タグでは L 体および C 体が同程度生成する温度領域にあり，これらは実測のスペクトルの帰属とそこから導かれる異性体分布によく一致している。講演では $n = 7$ サイズの結果も併せて報告する。

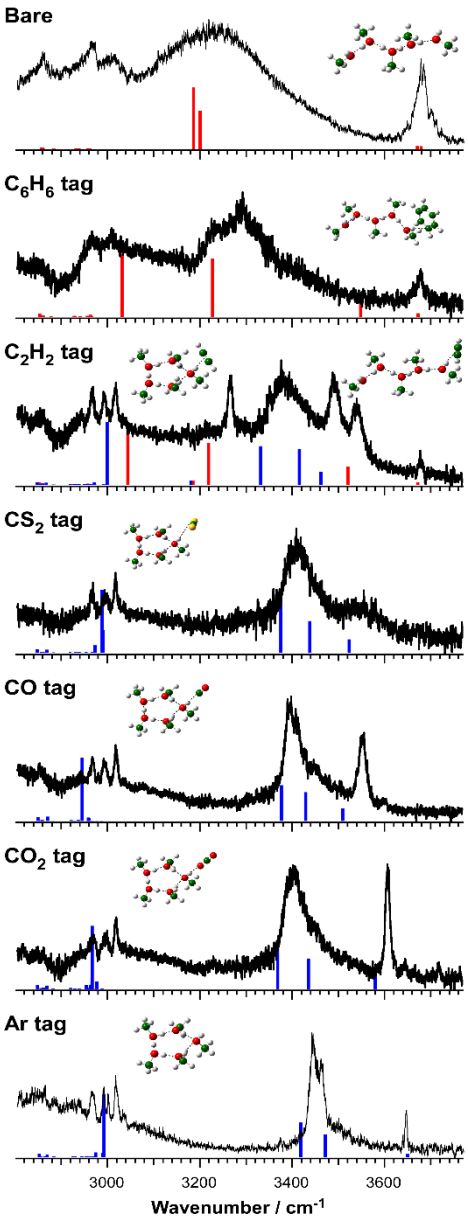

図 2. H^+M_5，H^+M_5-X (X: C_6H_6, C_2H_2, CS_2, CO, CO_2, Ar)の赤外スペクトルおよび計算スペクトル。赤および青の振動成分はそれぞれ L 体および C 体由来を表す。

tag	L 体	C 体
C_6H_6	192	226
C_2H_2	141	164
CS_2	100	125
CO	97	123
CO_2	95	120

表 1. タグ分子との結合エネルギーから算出したクラスターの有限温度(T_{max} / K)

【参考文献】 [1] D. Bing *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **114**, 3096 (2010)
[2] Y. –C. Li *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* DOI: 10.1039/C5CP03379A (2015)
[3] T. Hamashima *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **117**, 101 (2013)