

2P004

プロトン付加メタノールクラスターにおける異性体分布の
内部エネルギー依存性

(東北大院・理) ○島森 拓土, 藤井 朱鳥

**Internal Energy Dependence of Isomer Population of
Protonated Methanol Clusters**

(Tohoku Univ.) ○Takuto Shimamori, Asuka Fujii

【序】水素結合クラスターに関する研究は、その多くが最安定構造の決定を中心として行われてきた。しかしながら、クラスターには最安定構造とは異なる多数の安定構造も存在しており、氷が水へと融解するように、温度上昇にともなって最安定構造から高いエントロピーを持つ構造へと分布が推移すると考えられる。このような温度に依存したクラスターの構造変換は微視的な相転移現象とみなすことができ、近年理論と実験の両分野で強い興味を持たれている。

昨年我々はプロトン付加メタノールクラスター（以下 H^+M_n ）を対象に、メッセンジャー法（不活性種の付加）を用いた内部エネルギーの段階的制御についての報告を行った[1]。 $n=5$ サイズではこれまで、高温・低温領域の極限でそれぞれ別の構造異性体のみが観測されていた。これに対し我々は、クラスターの温度（内部エネルギー）を制限するメッセンジャー（タグ）種自身を可変パラメーターとすることによりクラスターの温度を制御することを試みた。この新しい手法を用いて様々な温度領域に相当する内部エネルギーを持つクラスターを実現し、言わば相転移温度に相当する領域では2つの構造異性体が共存することを立証した。またこれにより、温度変化に対する連続的な分子間構造の変化を水素結合クラスターにおいても観測することにも成功したと言える。

一方、 $n=7$ サイズにおいては、クラスターの内部エネルギーを選択することによって3つの異なる赤外スペクトルが測定され、それらが過去に理論予測されていた3種の構造異性体に対応すると帰属した。しかしながら、それぞれの異性体の分布が理論予測されているものとは必ずしも一致しない結果となった。この原因のとして、理論予測で用いた計算レベルが不十分であることが考えられる。 $n=7$ サイズではクラスターの水素結合ネットワーク構造も複雑化し、温度を実効的に定めるクラスターとメッセンジャー種との相互作用のより正確な予測のためには分散力が考慮された高いレベルでの計算が求められる。また、メッセンジャー種の付加部位によりエネルギーが変化するため、付加可能な部位の探索を充分に行う必要がある。本研究では $n=7$ サイズに対する理論計算の精査を改めて行い、実測スペクトルとの比較から異性体相対分布比の温度依存性を議論する。

【計算】分散力が考慮された ω B97XD/6-311++G(3df, 3pd)レベルを用いて、 $n=7$ サイズの構造異性体を対象として構造最適化および基準振動計算を行った。ここである異性体 a の相対分布比 $P_a(T)$ は、計算で求められる調和振動数 f を用いて以下のように求まる。

$$P_a(T) = \frac{Z_a(\beta)}{Z(\beta)} \quad ; \quad Z_a(T) = \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \prod_{f=1} \frac{\exp\left(\frac{h\nu_f^a}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_f^a}{k_B T}\right)}, \quad Z(T) = \sum_a Z_a(T)$$

また、メッセンジャー法で用いるタグ分子との結合エネルギー D_e 以下の内部エネルギー $E_{\text{vib}}(T)$ 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で、クラスターのとり得る有限温度 (T_{max}) を以下のように求めた。

$$E_{\text{vib}}(T) = \sum_{f=1} \frac{h\nu_f}{\exp\left(-\frac{h\nu_f}{k_B T}\right) - 1}, \quad E_{\text{vib}}(T) = D_e \quad \text{のとき} \quad T = T_{\text{max}}$$

【結果と考察】 $n=7$ サイズでは、理論予測によって主に以下の3つの構造異性体が存在すると考えられている。ひとつは水素結合ネットワークが一次的に伸長した Linear 型 (L)、ひとつは環状ネットワーク構造から枝分かれした Cyclic tail 型 (Ct)、そして二環構造を有する Bicyclic 型 (bc) である。これらの異性体は高温領域 (>200 K) では L 体、中温領域 (100~200 K) では Ct 体、そして低温領域 (<100 K) では bc 体と、それぞれ異なる温度領域で優先的に生成すると予想されている。 $n=7$ サイズのスペクトルを図1に示す。我々は既報の Bare および Ar タグのスペクトルとの類似性から、 C_6H_6 および C_2H_2 タグでは L 体、 CS_2 タグでは bc 体が優先的に生成していると結論した。一方、CO および CO_2 タグのスペクトルは Bare および Ar タグのものと形状が異なることから、Ct 体を反映したものと考えられる。しかしながら、この帰属のもとそれぞれのクラスターの T_{max} を求めると、 C_6H_6 および C_2H_2 タグでは 100~140 K、CO および CO_2 タグでは 70~110 K と理論予測よりも過小評価された値を取り、 CS_2 タグでは 80 K 程度と、予想される分布と一致しない結果が得られた。講演では、分散力の考慮された計算レベルでの相対分布比の計算や、タグの結合サイトによる T_{max} の差異について議論する。

【参考文献】

[1] 島森、藤井、第9回分子科学討論会、1A18

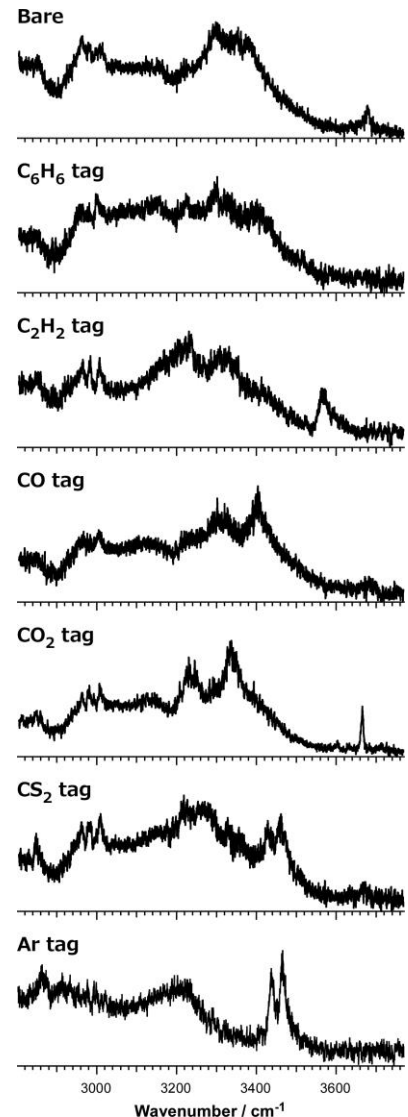


図1. H^+M_7 , H^+M_7-X ($X: C_6H_6, C_2H_2, CS_2, CO, CO_2, Ar$)の赤外スペクトル