

1P036 巨大サイズプロトン付加水クラスター: $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{15-100}$ の赤外分光

～水の大規模水素結合ネットワークに対する余剰プロトンの影響～

(東北大院・理) ○水瀬 賢太, 藤井 朱鳥, 三上 直彦

【序】気相中の水クラスター(H_2O)_n およびプロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ は、巨視的な水の水素結合ネットワークに対する微視的モデルとみなせ、クラスターサイズ (分子数) n を増やしながらそのクラスター構造を探ることで、段階的に凝集相の分子論的描像に迫ることができると期待されている。さらに、(H_2O)_n と $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の両者の構造を比較することで、余剰プロトンが水のネットワークに及ぼす影響について情報を得ることができる。プロトンの水に与える影響は、水の水素結合ネットワークを介したプロトン移動や酸塩基反応の機構、タンパク質のような酸性官能基をもつ分子の水和構造や反応性を議論する上で不可欠なものである。

(H_2O)_n や $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の水素結合構造は赤外スペクトルに鋭敏に反映されることから、分子数を選別した赤外スペクトルの測定によって、クラスター構造と水素結合ネットワークの発展過程が研究されてきた。(H_2O)_n では 10 量体までの赤外分光が行われ、6 量体において 3 次元構造が完成し、8 量体において、すべての水分子が 3 配位となる籠状構造を形成することが分かっている (図 1(a))¹。それに対し $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ では、30 量体程度までの赤外分光によって、21 量体においてようやく 3 次元的な籠状構造が完成することが見出されている (図 1(b))²。

このような水素結合ネットワーク形態の違いは、余剰プロトンによるものである。 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ではプロトンの電荷によって水素結合が強められ、ひずみの小さい水素結合でネットワークを組むのに対し、(H_2O)_n では水素結合の総本数が優先され、それぞれの水素結合のひずみは大きくなっている。水素結合構造の違いは、赤外スペクトルの自由 OH 伸縮振動領域に鋭敏に反映され、3 配位の水分子の自由 OH 伸縮振動が $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ では 3697cm^{-1} 付近であるのに対し、(H_2O)_n では 3715cm^{-1} 付近であり、大きく異なっている。また、平均サイズ 20~2000 程度の (H_2O)_n の赤外スペクトルにおいても自由 OH の振動数が 3715cm^{-1} 付近であるとの報告がある³。ここでプロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の水分子数をこれまでの限界であった 30 分子から更に増やした場合、水分子数の増加とともにプロトンの影響は緩和され、最終的には構造とともに自由 OH の振動数が中性のものに近づくと考えられる。しかしながら、どの程度の分子数で中性に近づくのか、逆に言えば余剰プロトンが何分子の水のネットワークに影響を及ぼしているのかについては全く明らかになっていない。

そこで本研究では、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ において水分子数 100 という巨大サイズにまで赤外分光の適用範囲を拡大し、自由 OH 伸縮振動の振動数が中性クラスターの値(3715cm^{-1})に近づくかどうかを調べた。これまでに 100 分子からなるような巨大クラスターをサイズ選別した上で赤外分光により構造を探った例はなく、本研究はかつてないリアリティをもって分子クラスターから凝集相へと迫るものである⁴。

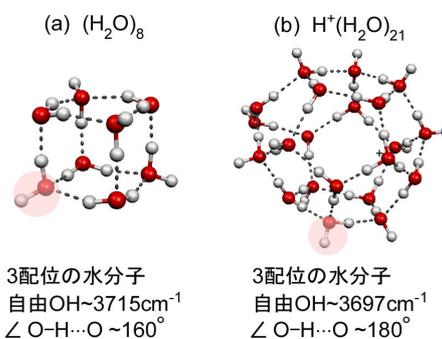


図 1 (a)(H_2O)₈ の籠状構造例,
(b) $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ の籠状構造例.

【実験】放電によって生成した $H^+(H_2O)_n$ に対して、二段階四重極質量分析器と波長可変赤外レーザーを用いた赤外光解離分光法を適用し、クラスターサイズ n を選択した赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】得られた赤外スペクトルを図2に示す。30量体以下のスペクトルとの比較から、 3650 cm^{-1} 以下のブロードな吸収を水素結合OH伸縮、 3697 cm^{-1} および 3717 cm^{-1} 付近のバンドをそれぞれ3配位と2配位の水分子の自由OH伸縮と帰属した。21量体以降の全サイズにおいて、3配位のバンド強度が2配位のバンドに比べて支配的であることから、21量体で完成した3次元的な閉じた籠状構造が、少なくとも100量体までは維持され続けていることが分かった。また、3配位の自由OHの振動数は15量体から100量体で若干のシフトはするものの、100量体においても中性クラスターの振動数(3715 cm^{-1} 付近)とは依然として大きく異なることが分かった。このことは、1つの余剰プロトンの影響が、周囲の少なくとも100分子の水に及び、その大規模水素結合ネットワーク構造を中性状態とは異なった構造に変えていることを示している。

また、図3に $H^+(H_2O)_{60}$ の水素結合領域を含めたOH伸縮振動全領域($2800\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$)の赤外スペクトルと、密度汎関数法(B3LYP/6-31+G(d))によって得られた籠状構造の最適化構造の一例およびその振動数計算の結果を合わせて示す。自由OH伸縮の単一ピークや水素結合OHのブロードな吸収の極大位置が実測のスペクトルと計算で比較的よく一致することからも、水素結合構造が図3(b)のような閉じた籠状構造であることが示唆される。

本講演では、各サイズのOH伸縮振動全領域の赤外スペクトルにもとづいた、水素結合ネットワーク構造の考察についても報告する。

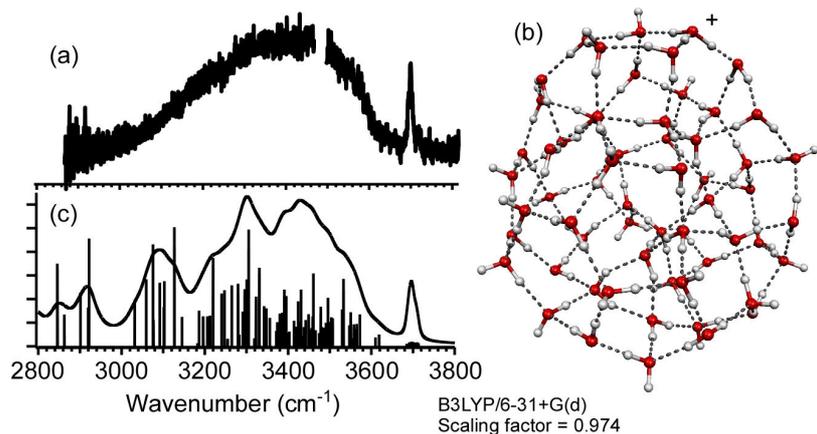


図3 $H^+(H_2O)_{60}$ の(a)赤外スペクトル, (b)最適化構造例, (c)(b)の構造によるスペクトルシミュレーション。

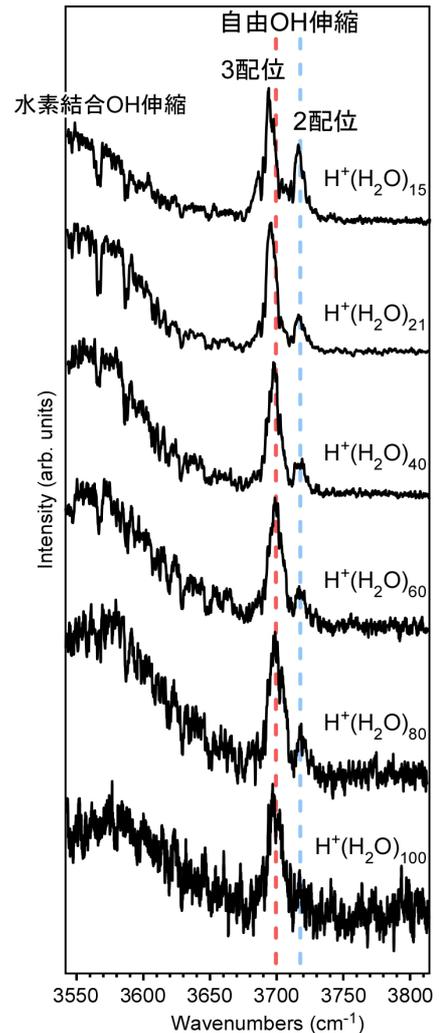


図2 $H^+(H_2O)_{15-100}$ の赤外スペクトル。

- [1] (a) C. J. Gruenloh *et al.*, *Science* **276**, 1678 (1997); (b) U. Buck *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2578 (1998).
 [2] (a) M. Miyazaki *et al.*, *Science* **304**, 1134 (2004); (b) J. -W. Shin *et al.*, *Science* **304**, 1137 (2004);
 (c) C. -C. Wu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **122**, 074315 (2005).
 [3] (a) R. H. Page *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 1 (1987); (b) C. Steinbach *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6165 (2004).
 [4] K. Mizuse *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126**, 231101 (2007).