

3B13 プロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ における 大規模水素結合ネットワーク構造

(東北大院・理) ○水瀬 賢太, 三上 直彦, 藤井 朱鳥

【序】凝縮相の水の構造を分子レベルで解明することを究極の目的として、その微視的モデルである水クラスター $(\text{H}_2\text{O})_n$ やプロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の構造が盛んに研究されてきた。^{1,2} これらのクラスターはサイズ（構成分子数） n の増加とともに、段階的に凝縮相の水の構造に近づくこと期待される系である。 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ や $(\text{H}_2\text{O})_n$ の水素結合構造はそれぞれのサイズ n における赤外スペクトルに鋭敏に反映されることから、サイズ選別した上で赤外スペクトルを測定することがクラスター構造解明の鍵となる。しかし、中性の $(\text{H}_2\text{O})_n$ ではサイズの選別が非常に困難であり、10量体程度がサイズ選別の限界となっている。¹ 一方、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ は電荷を持つため、質量分析の手法と組み合わせることで、より大きな、より凝縮相に近いクラスターの構造を解明することが可能となる。これまでの $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の研究では、30量体程度までの大サイズクラスターに赤外分光が適用され、21量体以上では赤外スペクトルにおける3配位の水分子によるバンドの相対強度が1配位および2配位に対して支配的になることから、図1に示すような、主に3配位以上の水分子からなる3次元的な籠状構造を形成することが解明されている。² このように30分子程度の水が作るネットワーク構造が解明されてきたが、これまでの研究では3配位以下の水分子の存在比によって構造が議論されており、凝縮相の水に特徴的な4配位の水分子の存在が議論されていない。また、図1の籠状構造では、ほとんどの水分子がクラスターの表面に存在することが分かる。ここで $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の30量体を大きく超える巨大サイズクラスターを考えると、サイズの増加とともにクラスター内部に存在する水分子、つまり4配位の水分子の存在割合が増し、最終的には4配位が支配的な、より高次のネットワーク構造へと成長することが期待される。そこで本研究では、巨大サイズプロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 100$)に対してサイズ選別赤外分光を適用し、主に4配位の水分子によるネットワーク形成に注目して、最大で水100分子からなる大規模水素結合ネットワーク構造を解明することを目的とした。

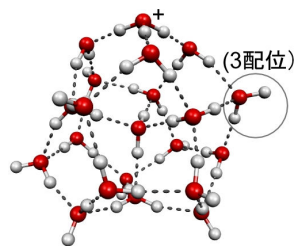


図1 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \geq 21$)
における籠状構造例。

【実験】放電によって生成した $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ に対して、二段階四重極型質量分析器と波長可変赤外光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 を選別した赤外スペクトルを測定した。また、赤外スペクトルの解釈とクラスター構造の議論を行うため、密度汎関数法（B3LYP/6-31+G(d)）による構造最適化と基準振動解析（各調和振動数を0.9736倍して補正）を行った。

【結果と考察】得られた $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 20-100$)の赤外スペクトルを図2に示す。スペクトルはすべてのサイズでおおよそ似た構造であり、 3600 cm^{-1} 以下のブロードな水素結合OH伸縮振動のバンドと、 3700 cm^{-1} 付近の自由OH伸縮振動のバンドがすべてのサイズで観測された。まず自由OH伸縮振動領域では、21量体以降すべてのサイズで2配位の分子によるバンドの相対強度が非常に小さいことから、クラスターは主に3配位以上の水分子で構成されており、図1のような籠状の構造に崩れがないことが分かる。一方、水素結合OH伸縮振動領域では 3200 cm^{-1} 付近のshoulderに注目すると、その相対強度がサイズ n の増加とともに増大していくことが分かる。この 3200 cm^{-1} 付近のshoulderは液体の水のスペクトルにおいても観測されており、^{3a} 氷の赤外スペクトルにおける吸収極大波長が 3200 cm^{-1} 付近であること^{3a,b}との比較から、液体中の部分的な氷構造による吸収、

もしくはより単純に 4 配位の水分子による吸収と帰属されている。^{3(a)} このような凝縮相における帰属をもとに $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の実験結果を解釈すると、サイズ n の増加とともにクラスター内部の水分子が増加し、氷のように 4 配位の水分子が支配的な高次の水素結合ネットワークへと成長しつつあることが示唆される。

ここで具体的な巨大サイズクラスターの構造を議論するため、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{60}$ についての量子化学計算との比較を行った (図 3)。まず、図 3(b) のようなフラーレン型の構造を考える。この構造はすべての水分子が 3 配位となる中空の籠状構造であり、赤外スペクトルのシミュレーションでは $2900\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ の領域に均一の強度分布を持つことが分かる。次に、図 3(c) のように籠の内部に水分子を含み、60 分子の水のうち 18 分子が 4 配位となる構造とそのスペクトルをみると、強度分布は $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 付近に偏り、実測のスペクトルに近くなることが分かる。更に、基準振動解析の結果をもとに 4 配位と 3 配位のそれぞれの水分子による寄与を分けて考えると (図 3(c) 緑および赤のスペクトル)、3 配位による寄与はフラーレン型のスペクトルとほぼ同様の強度分布であるが、4 配位による寄与は $3300\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 付近に分布の中心を持つことが分かる。このことから、

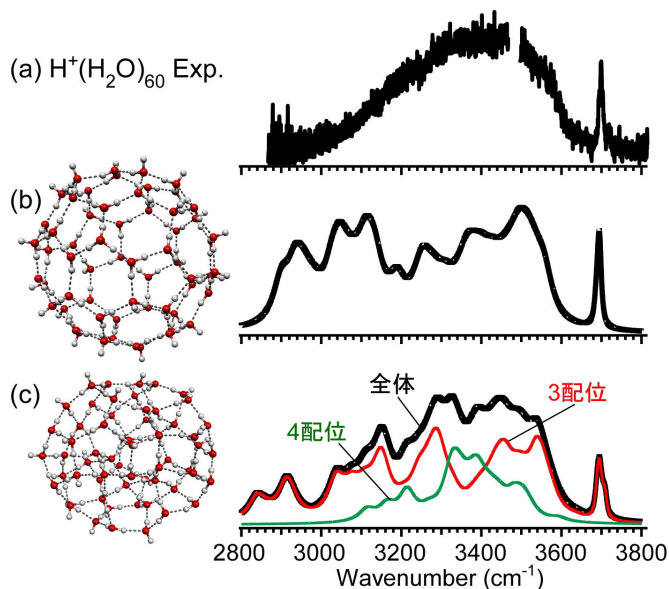


図 3 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{60}$ における (a) 実測の赤外スペクトル、(b) フラーレン型安定構造 (3 配位 60 分子) とそのスペクトルシミュレーション、(c) 4 配位 18 分子、3 配位 42 分子からなる安定構造とそのスペクトルシミュレーション (赤: 3 配位による寄与、緑: 4 配位による寄与)。

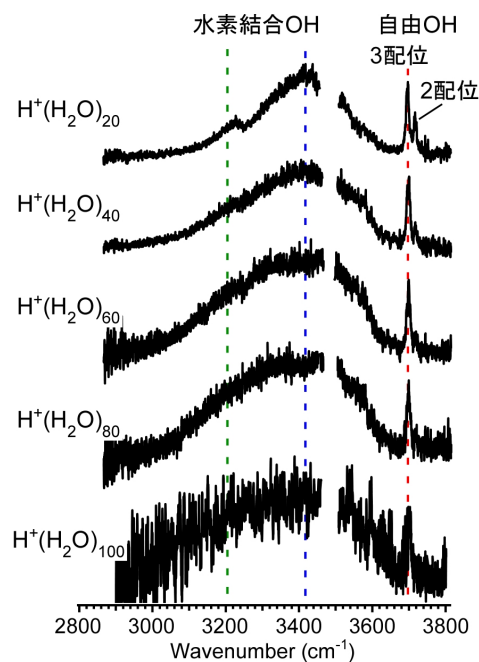


図 2 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の赤外スペクトル。

から、実測の赤外スペクトルにおける 3400 cm^{-1} 付近の吸収極大を再現するためには 4 配位の水分子が必要であることが示唆される。この結果は、4 配位の水分子による水素結合ネットワーク形成を支持する結果である。なお、60 量体で $3300\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 付近に予測されている 4 配位の振動数は、サイズの増加とともに、氷の吸収極大波長に一致する 3200 cm^{-1} 付近にシフトすることが予測されており、⁴ 前述の 3200 cm^{-1} 付近の吸収強度の増大に矛盾しない。

また、 3700 cm^{-1} 付近の自由 OH 伸縮振動領域では、その振動数が水素結合ネットワーク構造を鋭敏に反映することが知られている。⁵ 講演では自由 OH の振動数と、水素結合 OH 領域の振る舞いを合わせて総合的にクラスター構造を議論する。

[1] U. Buck *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2578 (1998); U. Buck, F. Huisken, *Chem. Rev.* **100**, 3863 (2000).

[2] M. Miyazaki *et al.*, *Science* **304**, 1134 (2004); J. -W. Shin *et al.*, *Science* **304**, 1137 (2004); C. -C. Wu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **122**, 074315 (2005).

[3] (a) J. -B. Brubach *et al.*, *J. Chem. Phys.* **122**, 184509 (2005); (b) M. S. Bergren *et al.*, *J. Chem. Phys.* **69**, 3477 (1978).

[4] V. Buch *et al.*, *Int. Rev. Phys. Chem.* **23**, 375 (2004).

[5] J. C. Jiang *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 373 (1998); 濱島ら, 本討論会 2P031.