

1P004

プロトン付加水ーメタノール混合クラスターにおける OH伸縮振動の混合比依存性

(東北大院理¹、Nanyang Technological University²) 濱島 徹¹、○藤井朱鳥¹、
BING, Dan²、NYUYEN, Ouoc Chinh²、 KUO, Jer-Lai²

【序】プロトン付加水ーメタノール混合クラスター $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_n$ (以下 $\text{H}^+\text{M}_m\text{W}_n$ と略す) は、二成分系におけるプロトン溶媒和のマイクロモデルであり、余剰プロトンの付加サイト選択性とそのクラスターサイズ依存性について長年興味を持たれてきた。またプロトン付加混合クラスターでは、電荷の存在により、クラスターサイズを自在に選択することが中性クラスターに較べてはるかに容易である。そのため、異なる水素結合ネットワーク形態を好む二成分が、混合によりそのネットワークをどのように変化させるかを観測することができる。これは溶液における分子レベルでの混合性に関連して極めて重要な情報を与えるものと期待される。しかしながら、これまでの $\text{H}^+\text{M}_m\text{W}_n$ の研究では、一成分のみのプロトン付加クラスターに1-2分子の他成分を加えた場合 (即ち $m \gg n$ または $m \ll n$) がほとんどである。混合比の変化によるプロトン位置や水素結合構造の変化を系統的に明らかにした例は、これまで $m+n=4$ についてのみあるが^①、全分子数4ではイオンコア (プロトン付加サイト) の第1溶媒和殻形成しか十分に考慮できず、第2溶媒和殻の影響を考える上でより大きな全分子数の系を調べる必要がある。しかし、混合クラスターの場合は、可能な安定分子間構造が単一成分のそれに比して極めて多くなるため、安定構造の探索を小サイズにおけるような随機的試行で行うことが、サイズ増大と共に急速に困難となる。

そこで本研究では、経験ポテンシャルを用いた分子動力学計算による安定構造の探索と密度汎関数法計算によるより信頼度の高い構造計算を組み合わせ、 $\text{H}^+\text{M}_m\text{W}_n$ ($m+n=5&6$) について異性体構造を系統的に調べた。さらに有限温度における異性体の統計分布に基づいて赤外シミュレーションを行った。自由OH伸縮振動領域について赤外解離分光による実測スペクトルとの比較を行い、理論的アプローチの妥当性を検証すると共に、異性体分布について知見を得た。

【理論計算】水はメタノールより水素結合形成の自由度が大きく、多彩な異性体構造が可能となる。そこでまず、水の OSS2 ポテンシャルから basin-hopping 法により H^+W_n ($n=5&6$) の安定構造を探索した。次いで水素結合構造的に可能なサイトを順次メタノールで置換して、混合クラスターの試行構造とした。この試行構造を B3LYP/6-31+G(d) レベルで構造最適化して、プロトン付加水ーメタノール混合クラスターの安定構造を得た。また有限温度における系を安定構造クラスターの統計集合と見なし、調和振動子近似下で異性体の相対分布を分配関数から算出した。

【実験】ジェット噴出の放電により $\text{H}^+\text{M}_m\text{W}_n$ を生成し、タンデム型四重極質量分析器へ導いた。初段の分析器で特定サイズのクラスターを取り出し、中間部の八重極イオンガイド中で波長可変赤外光を照射した。振動励起による解離フラグメントを二段目の質量分析器により検出した。フラグメント強度をモニターしながら赤外光波長を掃引することにより、赤外スペクトルを得た。

【結果と考察】 異性体数 まず構造計算の出発点となる H^+W_n について、 $n=5,6$ それぞれに 7,18 個の安定異性体を得た。水をメタノールに置換して $\text{H}^+\text{M}_m\text{W}_n$ の初期構造とし、これを DFT 計算で最適化した結果、 $m+n=5$ で総計 120 個、 $m+n=6$ で 477 個の安定構造を得た。置換サイトの組み合わせ数から予想されるように、混合比が 1 : 1 付近で異性体構造数の増加が顕著となり、同

一サイズの一成分クラスターに較べて 5-10 倍ほどの数の異性体が見つかった。

異性体構造 異性体の水素結合ネットワーク構造はいくつかの「形態パターン」に分類される。 $m+n=6$ まででは、直線型、直線型を分岐させた樹形型、直線構造の末端同士を接続した円環型、円環型に水素結合鎖を生じさせた分岐付き円環型、水素結合鎖末端が円環に接続して生じる多環型の 5 形態のいずれかに可能な構造は属する。

異性体構造の相対分布 異性体構造の相対分布は顕著な温度依存性を示した。傾向として低温 ($<100\text{K}$) では水素結合数の多い円環型、分岐付き円環型、多環型が有利であるが、 100K を超える頃から、フレキシブルであるためエントロピー的に有利となる直線型、樹形型が寄与し始め、 200K より高温ではこの二つ型が分布の大半を占める。

余剰プロトンの付加サイト 余剰プロトンの付加サイトも顕著な温度依存性を示す。低温 ($<100\text{K}$) では混合比に強く依存し、 $m \ll n$ の場合を除いてプロトン親和力のより大きなメタノールサイトへの付加を好むが、 100K を超える頃から水サイトへの付加が立ち上がり始め、 200K を超えると両サイトへの付加が拮抗する。この温度依存性は異性体構造分布のそれに類似している。これまでに構造の「形態パターン」とプロトン付加サイトの間に相関があることが確認されており⁽²⁾、この優先付加サイトの変化は水素結合構造の変化に対応して起きていると考えられる。

赤外シミュレーションと実測との比較

図 1 に自由 OH 伸縮振動領域における実測赤外スペクトル (黒実線) と実測の「温度」と考えられる 190K における異性体の統計分布を考慮した理論シミュレーション (赤破線) との比較を示す。いずれの混合比の実測スペクトルにおいても、水素結合鎖末端の受容体分子 (single acceptor, A) に起因するバンドが、鎖の中間にあたる供与-受容分子 (acceptor-donor, AD) のバンドよりも強く、あるいは同程度に現れ、水素結合鎖末端が存在する直線型と樹形型が主要な分布となっていることを示している。これは上述の構造分布の温度依存性を裏付け、 190K の赤外シミュレーションと定性的な一致が見られる。

【参考文献】

- (1) C.-C. Wu, C. Chaudhuri, J. C. Jiang, Y. T. Lee, and H. -C. Chang, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2859 (2004).
- (2) J. L. Kuo, Z. Xie, D. Bing, A. Fujii, T. Hamashima, K. Suhara, N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **112**, 10125 (2008).

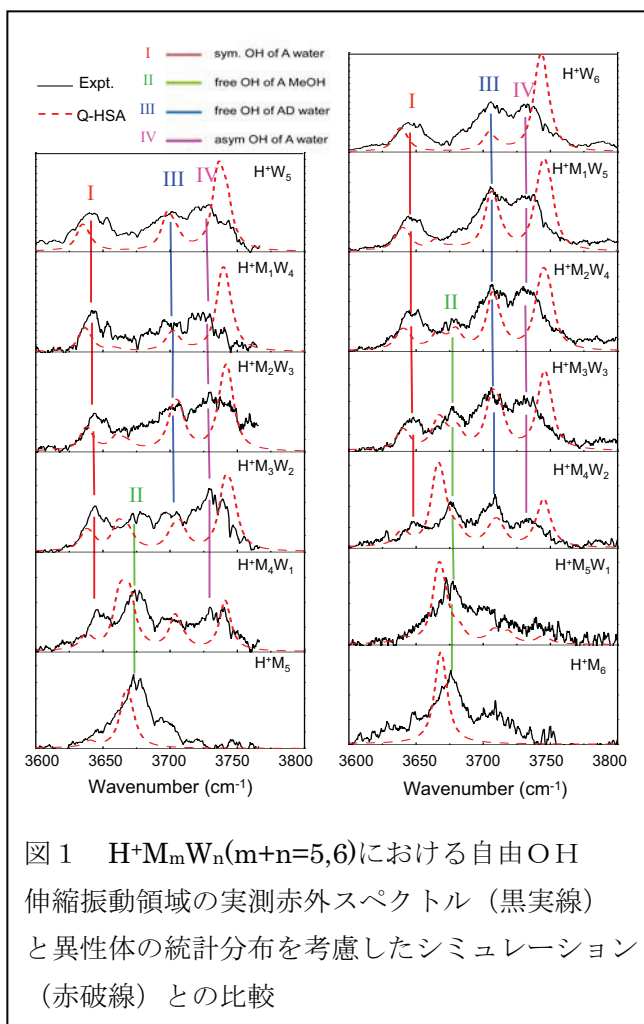


図 1 $\text{H}^+\text{M}_m\text{W}_n (m+n=5,6)$ における自由 OH 伸縮振動領域の実測赤外スペクトル (黒実線) と異性体の統計分布を考慮したシミュレーション (赤破線) との比較