

水素結合におけるパターンと強度の相関関係を用いた 水のネットワーク構造の研究

(広島大院・理) ○下赤 卓史, 勝本 之晶

【序論】水酸基は水素供与と受容の両方の作用を有するため、水やアルコールは協同的な水素結合によるネットワーク構造を有する。振動分光法によって観測される、水やアルコールのOH伸縮バンドの解析に水素結合の協同性を考慮するため、我々は二分子周りの水素結合パターンの概念を導入した^{[1],[2]}。この方法では、水素結合する水素供与体(D)と水素受容体(A)の二分子まわりの水素結合パターンを、 $d_b a_D D A d_A a_A (d, a)$ はそれぞれDもしくはAに対する水素供与、受容数)と表記する。また、それぞれのパターンにおけるDA間の結合強度の指標として、強度因子 $M_{OH} = -d_D + a_D + d_A - a_A$ を用いる。したがって、水の水素結合パターンはFree(水素供与せず)、結合強度が弱い順に $M_{OH} = -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$ の8種類に分けられる。水素結合パターンの $d_b a_D D A d_A a_A$ による表記の例をFigure 1に示す。これまで、この方法を用いてArマトリックス中の水クラスタ^[1]や凝縮系におけるメタノール^[2]の研究を行ってきた。本研究では液体状態の水に着目するが、水のOH伸縮バンドはカップリングにより解析が困難である。そこで、液体状態の水のuncoupled OH伸縮バンドを測定した。また量子化学計算においても、水クラスタの基準振動解析をuncoupled条件で行い、実測値と比較した。実測のバンド、理論計算ともにカップリングのない状態での波数を比較することで、実在すると考えられる水素結合パターンを調べることができる。さらに、重回帰モデルを用いて、量子化学計算によって得られた水素結合エネルギーを M_{OH} と関連付けた。

【実験・方法】量子化学計算は、Gaussian 03 プログラムを用い、密度汎関数法(B3LYP/6-311++G**)で、22種類の水クラスタの構造最適化および基準振動解析を行った。基準振動解析は、着目したOH以外の水素原子を全て重水素原子で同位体置換して行い、uncoupled OHモードの波数値を得た。得られた基準振動の波数値 ν_{harm} は式 $\nu_{OH} = \nu_{\text{harm}}(1.184 - 0.00006 \nu_{\text{harm}})$ を用いてスケールングし、実測のバンドと比較した。また、クラスタの水素結合エネルギー ΔE_{hb} を以下のように見積もった。

$$\Delta E_{\text{hb}} = nE(\text{monomer}) - E(n\text{-mer}) \quad (1)$$

$E(\text{monomer})$, $E(n\text{-mer})$ は単量体および n 量体の全エネルギーである。強度因子 M_{OH} に分類される水素結合パターンの結合エネルギーを $\Delta E(M_{OH})$ とおき、クラスタの水素結合エネルギーが $\Delta E(M_{OH})$ の線形和で表されると仮定する。

$$\Delta E_{\text{hb}} = \sum_{M_{OH}} n_{M_{OH}} \Delta E(M_{OH}) \quad (2)$$

ここで、 ΔE_{hb} は(1)式より求めた値であり、 $n_{M_{OH}}$ はクラスタ中において M_{OH} に帰属される水素結合の数である。(2)式の関係を用い、重回帰モデルにより $\Delta E(M_{OH})$ ($0 < M_{OH} < 4$)の値を決定した。

赤外スペクトルは、 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (0.5 : 99.5)混合溶液を調製しBRUKER FT/IR IFS 66 V/S(検出器: DTGS)を用いて、透過法(窓材: CaF_2)で測定した。セルの温度は自作のペルチェ駆動型温度コントローラにより制御した($10^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$)。

【結果と考察】Figure 2(a)に基準振動解析によ

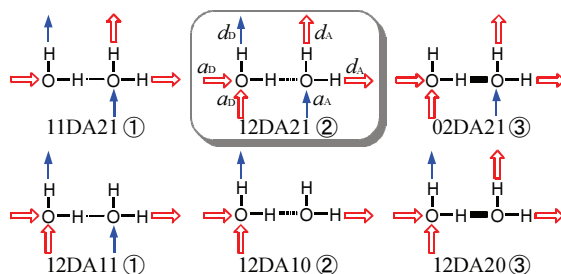


Figure 1. Examples of the hydrogen-bonding patterns represented by $d_b a_D D A d_A a_A$. The number in circle corresponds to the M_{OH} value.

り得られた ν_{OH} の波数値を、対応する OH の結合距離に対してプロットした結果を示す。同じ M_{OH} に帰属される ν_{OH} の波数は類似した波数領域に現れ、 M_{OH} の増加に伴い低波数側にシフトすることがわかった。また、Figure 2(b)に重回帰モデルにより得られた $\Delta E(M_{\text{OH}})$ を M_{OH} に対してプロットした結果を示す。 M_{OH} の増加に伴い結合エネルギーが増加することが確かめられ、その増加は M_{OH} に対して線形的であることが分かった。

Figure 3(A2)に、水の基本音領域における uncoupled OH 伸縮バンドの温度依存性を示した。昇温過程において、ピークトップが高波数シフトした。また低波数側の相対強度が低下し、高波数側が増加していることがわかる。温度変化に伴うバンドの変化を詳細に見るため、 $\Delta A_{\nu_i} = A_{\nu_i}(T_i) - A_{\nu_i}(T_{i+1})$ を計算した。ここで、 $A_{\nu_i}(T_i)$ は温度 T_i における波数 ν の吸光度である。その結果を Figure 3(B)に示す。全温度領域において、 $M_{\text{OH}} = 2$ に帰属される 3360 cm^{-1} 付近が減少、 $M_{\text{OH}} = 1$ に帰属される 3530 cm^{-1} 付近が増加しており、 ΔA_i の波形に大きな変化は無かった。過去の研究により、液体状態の水においては各分子がほぼ4配位の水素結合を形成していると考えられているが、これは 12DA21 の水素結合パターン(Figure 1 参照)に対応し、 $M_{\text{OH}} = 2$ のバンド強度を与える。しかし、Figure 3(A1)に示す倍音の領域で、水素結合を形成してない Free に帰属されるバンドが観測されていることから、実際のネットワーク中においては水素結合が解離した箇所も存在していることが分かる。したがって、液体状態の水においては解離した箇所の周りに $M_{\text{OH}} = 1$ のバンド強度を与える 11DA21 や 12DA11 のパターンが存在していると考えられる(Figure 1 参照)。また、昇温に伴い Free の OH が増加する(Figure 3(A1))ため、基本音の領域では Figure 3(B)のような $M_{\text{OH}} = 2$ のパターンのバンド強度の減少、 $M_{\text{OH}} = 1$ の増加が見られると考えられる。これは、 $\Delta E(M_{\text{OH}})$ の値から分かるように、結合の解離によって、強い水素結合パターンから弱い水素結合パターンへの再構成が起こっているためと考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, Y. Katsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3005.
 [2] K. Ohno, T. Shimoaka, N. Akai, Y. Katsumoto, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 7342.

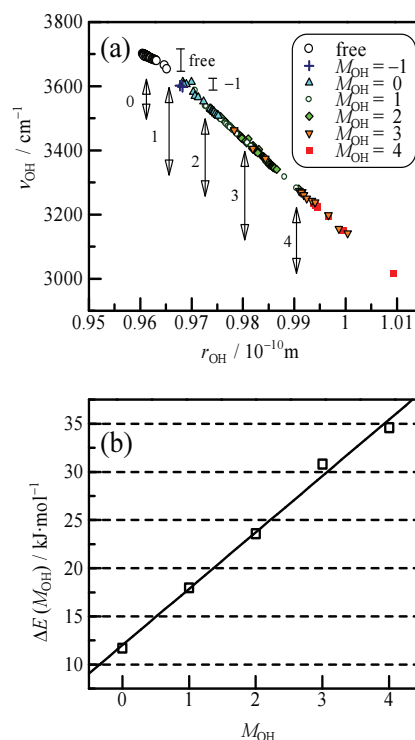


Figure 2. (a) Relationship between the ν_{OH} wavenumbers and r_{OH} for water clusters. (b) The hydrogen-bonding energy of the hydrogen-bonding pattern with M_{OH} , $\Delta E(M_{\text{OH}})$, plotted against the M_{OH} index.

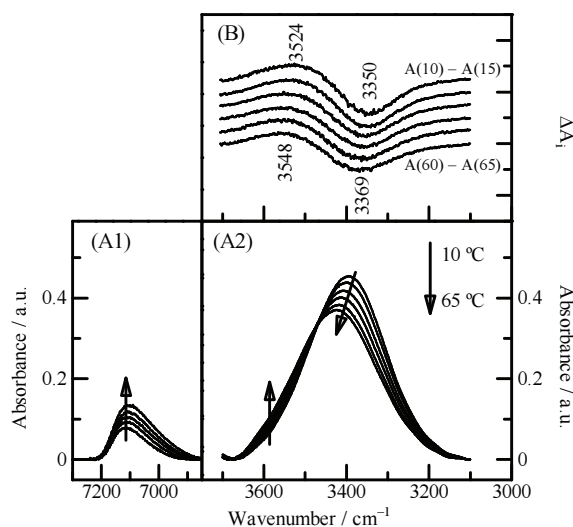


Figure 3. (A1) Temperature dependence of the uncoupled OH stretching band in $7250 - 6900 \text{ cm}^{-1}$ region (A2) that in $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ region for the $\text{H}_2\text{O} / \text{D}_2\text{O}$ mixture. (B) ΔA spectra calculated from the IR spectra displayed in (A2).