

【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。^{1,3} 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し、その解析を行う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量体程度が厳密な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、より大きなクラスターを対象とすることが可能となる。これまでの研究で、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ は10量体程度以下のサイズでは鎖状のネットワーク構造を形成し、10量体程度以上では網状、21量体以上では3次元的な閉じた籠状の構造を形成することが明らかにされている。² さらに我々は最近、100量体までの赤外スペクトルの測定に成功し、21-100量体のクラスターが4配位の水分子を含むことを示した。^{3(b)} このように、100分子までの水が作るネットワーク構造について、配位数の観点から考察してきたが、具体的な構造についてはいまだに解明されていない。また、巨大サイズクラスターが、サイズの増加とともにどのような構造に収束するか理解することは、凝縮相との比較の上でも重要な課題である。そこで本研究では、より大きな、より凝縮相に近いサイズ領域の開拓を目指し、巨大サイズプロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 200$)の赤外分光を行い、そのスペクトルのサイズ依存性から、最大で水200分子から構成されるような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。

【実験】赤外スペクトルは、光解離分光法によって測定した。超音速ジェット法と電子イオン化(加速電圧: 300 V)の組み合わせによって $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 200$)を生成させた。二段階質量分析器の初段目で目的サイズのクラスターのみを選別し、続くイオンガイド中で赤外光($2800-3800 \text{ cm}^{-1}$)を照射した。赤外光の吸収波長では振動励起に続く前期解離によって、目的サイズのクラスターイオンの減少やフラグメントイオンの増大が起きる。これを二段目の質量分析器で観測することで、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。ここで $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{200}$ といった巨大サイズクラスターは、短パルス高圧バルブ(Even-Lavie valve; パルス幅 $\sim 25 \mu\text{s}$; 背圧 5-10 MPa (He))を用いることで効率よく生成した。

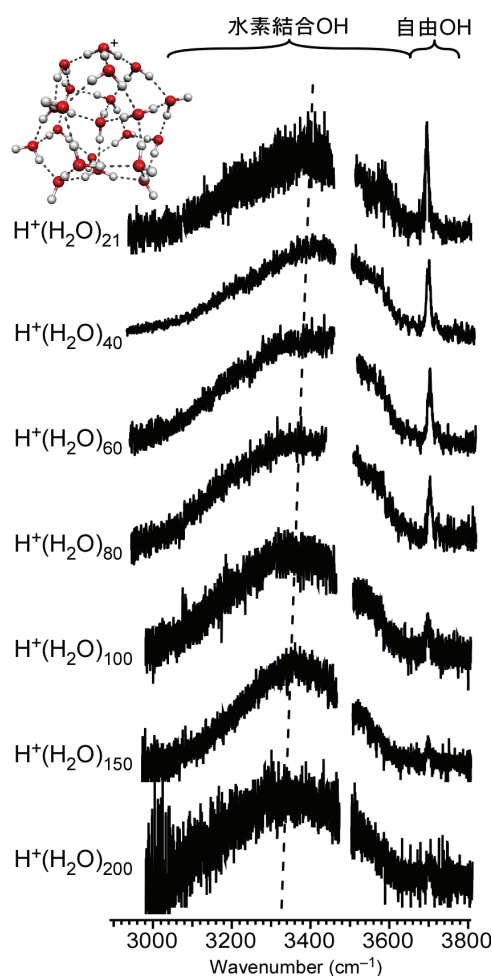


図1 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 21-200$)の赤外スペクトル。

【結果と考察】得られた $H^+(H_2O)_n$ ($n = 21-200$)の赤外スペクトルを図1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(3715 cm^{-1} 付近)の相対強度が非常に小さいことから, クラスタは主に 3 配位以上の水分子で構成されていることが分かる. また, 自由 OH 伸縮振動バンドの相対強度はサイズとともに減少することが分かる. 21 量体以上の自由 OH 伸縮振動バンドは 3 配位の水分子によるものと帰属されるため, 観測された相対強度の減少は, サイズの増加に伴う 3 配位水分子の存在比の低下, つまり 4 配位水分子の増大を示している.

次に, 観測されたバンドのピーク位置を図2に示す. 図2 (a) から, 水素結合 OH のバンドはサイズ増加とともに低波数シフトすることが分かる. この低波数シフトの要因として, 1) 水素結合強度の変化および 2) 構造変化の 2 つの可能性が考えられる. 一般に水素結合が強いほど, 水素結合 OH のバンドは低波数シフトする. しかし, 周囲の水素結合強度をより鋭敏に反映することが知られている自由 OH のバンド^{1(d),4}では, サイズ増大に伴う高波数シフトが観測された(図2(b)). この高波数シフトは水素結合強度が弱まることに相当するため,^{1(d),4} 水素結合 OH の低波数シフトを, 単純に水素結合強度の増大で説明することができない. このことから, 観測された低波数シフトはクラスタ構造の変化を示しているのではないかと推測した. 中性の巨大サイズ水クラスタの理論研究では, 水 200 量体~1000 量体で, クラスタ内部における氷結晶の構造形成が示唆されている.^{1(c)}そこで, 凝縮相の水のスペクトル^{5(b)}と比較をすると(図2(a)), クラスタのピーク位置はサイズの増加とともに, 氷のスペクトルのピーク位置に近づいていることが分かる. このことから, 観測された水素結合 OH バンドの低波数シフトは, クラスタ内部の結晶化の兆候であり, 巨大サイズクラスタは氷結晶の部分構造をもつのではないかと考えられる.

講演では量子化学計算の結果や, 中性水クラスタの研究例との比較から, より詳細にクラスタ構造を検討する.

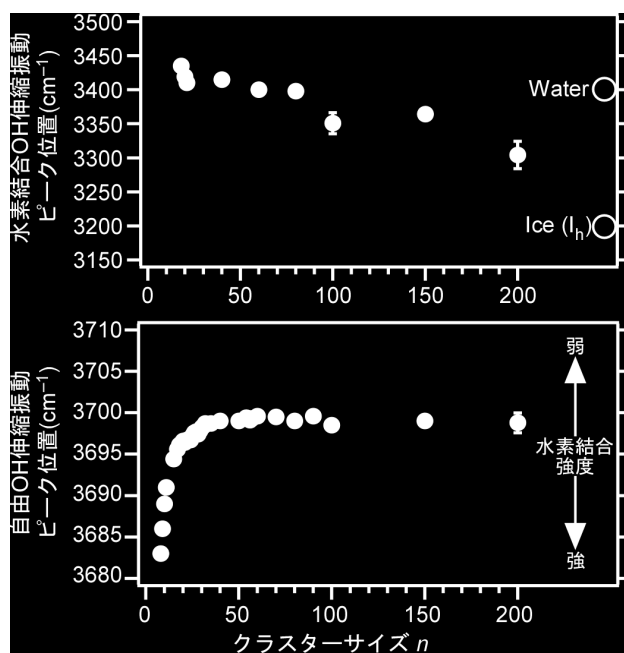


図2 (a) 水素結合 OH 伸縮振動バンドのピーク位置(●); 凝縮相の水と氷の吸収極大波長(○).⁵
(b) 自由 OH 伸縮振動バンドのピーク位置.

[1] (a) U. Buck *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2578 (1998); (b) U. Buck, F. Huisken, *Chem. Rev.* **100**, 3863 (2000); (c) V. Buch *et al.*, *Int. Rev. Phys. Chem.* **23**, 375 (2004); (d) 濱島ら, 本討論会 1A21; (e)

[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) K. Mizuse *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126**, 231101 (2007); (b) 水瀬ら, 第2回分子科学討論会 3B13.

[4] 自由 OH 伸縮の振動数は, 周囲の水素結合が強いほど, 自由 OH 基の電子密度の減少にもなって低波数シフトする.

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