

(東北大院・理) ○水瀬 賢太, 松田 欣之, 三上 直彦, 藤井 朱鳥

【序】水や氷、水溶液に X 線などの高エネルギー光子や粒子が入射すると、水分子のイオン化が起こり(式 1)、続く周囲の水反応との反応によって水和電子  $e^-_{aq}$  や OH ラジカルといった活性化学種が生成することが知られている(式 2, 3).<sup>1</sup>



このように水のイオン化に続いて生じる活性種は、例えば放射線治療において癌細胞を攻撃する主役と考えられており、水のイオン化誘起反応の重要性を示している。<sup>2</sup>しかし、こうした重要性にも関わらず、イオン化後(光照射後)の化学反応や、反応性に密接に関わると考えられる生成イオン周辺の水素結合ネットワーク構造について、十分な理解には至っていない。凝縮相においては、複数の活性種、素過程の競合や無数の分子の影響といった複雑さのため、反応や構造の詳細を探ることには依然として困難がある。

イオン化した水のネットワーク構造を分子レベルで研究することを目的として、凝縮相の微視的モデルである気相クラスターの研究が盛んに行われている。特に式(2)の水和電子に関しては、その微視的モデルである水クラスターアニオン( $\text{H}_2\text{O})_n^-$ のネットワーク構造や電子束縛機構、反応性が詳細に研究されてきた。<sup>3</sup>一方、式(3)のモデルとみなしうる水クラスターカチオン( $\text{H}_2\text{O})_n^+$ は、一般に収率が低いことが知られており、<sup>4</sup>その研究例は限られていた。これまでの研究は主に質量分析の手法によるものであり、最も基本となる( $\text{H}_2\text{O})_2^+$ に関して、衝突誘起解離のフラグメントとして  $\text{H}_2\text{O}^+$  と  $\text{H}_3\text{O}^+$  が得られることから、図 1 に示す 2 種類の構造の共存が示唆されているのみであった。<sup>4b</sup>この系に関して、昨年 Johnson らは ( $\text{H}_2\text{O})_2^+ \cdot \text{Ar}_{1,2}$  の赤外分光を行い、( $\text{H}_2\text{O})_2^+$  において図 1b のプロトン移動型( $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{OH}$ )構造のみが存在するという直接的な構造情報を初めて報告した。<sup>4c</sup>このように分光計測による( $\text{H}_2\text{O})_n^+$ の構造解明が始まってきたが、これまでの報告は 2 量体についてのみであり、ネットワーク構造を研究するという視点からは、より構成分子数の多いクラスターの構造情報が求められる。このような背景から、本研究では( $\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n = 3-11$ )の赤外分光を行い、ラジカルカチオン状態における水のネットワーク構造に対して、分子レベルの知見を得ることを目的とした。

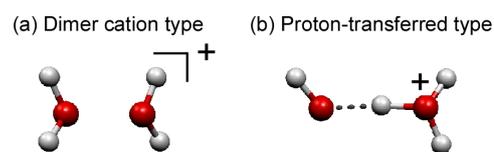


図1 提唱されてきた( $\text{H}_2\text{O})_2^+$ の構造.

【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の組み合わせによって生成させたクラスター( $\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n \leq 11$ )のうち、目的の分子数のクラスターを質量分析器で選別し、赤外光 ( $2100-4000 \text{ cm}^{-1}$ ) を照射した。赤外光の吸収に続く前期解離をフラグメントイオンの増大として観測することで、各分子数における赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】得られた( $\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n = 3-11$ )の赤外スペクトルを図 2a に示す。図 2a は自由 OH 伸縮振動領域のものであり、この領域のスペクトル構造は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。また、( $\text{H}_2\text{O})_n^+$ は  $n = 2$  との類推で  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1} \cdot \text{OH}$  型の構造を形成する可能性が示唆されること、および  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  (プロトン付加水クラスター)については構造とスペクトル

の相関がよく分かっていることから,<sup>5</sup> 比較のために  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  のスペクトルと代表的クラスター構造を図 2b に示す. 図 2 において a と b は特に  $3600\text{ cm}^{-1}$  より高波数側ではよく似たスペクトル構造を示している. このことは,  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  が  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と類似のネットワークを形成していることを示唆している. また,  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n \leq 6$ ) のスペクトルには  $3550\text{ cm}^{-1}$  付近に,  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  には見られないシャープなバンドが観測された (図 2a 矢印). この振動数は水分子の自由 OH 伸縮振動としては低すぎること, そして気相 OH ラジカルの伸縮振動数が  $3570\text{ cm}^{-1}$  であることから, これらのバンドを OH ラジカルの伸縮振動に帰属した. 以上の結果から, 名目上  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  と表現できる水クラスターカチオンは, プロトン移動型の  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\cdot\text{OH}$  構造を形成しており, ネットワーク中に OH ラジカルを持つことが分かった. スペクトルから, より詳細なクラスター構造, 例えばネットワーク中での OH ラジカルの位置についても考察することができる. 図 2a の OH ラジカルのバンドは自由 OH 伸縮振動領域に観測されていることから, OH ラジカルの水素原子は水素結合に関与していない, つまり

OH ラジカルは水素結合ネットワークの末端に位置していることが分かる. ここまでの結果と考察から,  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  の構造について, 1) プロトン移動型  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\cdot\text{OH}$  構造を形成すること, 2) ネットワーク形態は  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  と同様であること, 3) OH ラジカルはネットワーク末端を占めることが分かった. この条件から導いた, 最も妥当なクラスター構造を図 3 に示す. 図 3 の構造は図 2b の構造で末端の水分子を OH ラジカル (図 3 青丸で囲んだ) に置換したものである.

OH ラジカルがネットワーク末端を選択的に占める原因や, 7 量体以降で OH ラジカルの自由伸縮振動が観測されない場合の OH ラジカルの位置といった情報は, 図 2 より低波数領域の水素結合 OH 伸縮振動バンドを解析することで解明できる. 講演ではこれらの解析や異性体共存の可能性を含め, ラジカルカチオン状態における水クラスターの赤外スペクトルと水素結合ネットワーク構造について詳細に議論する.

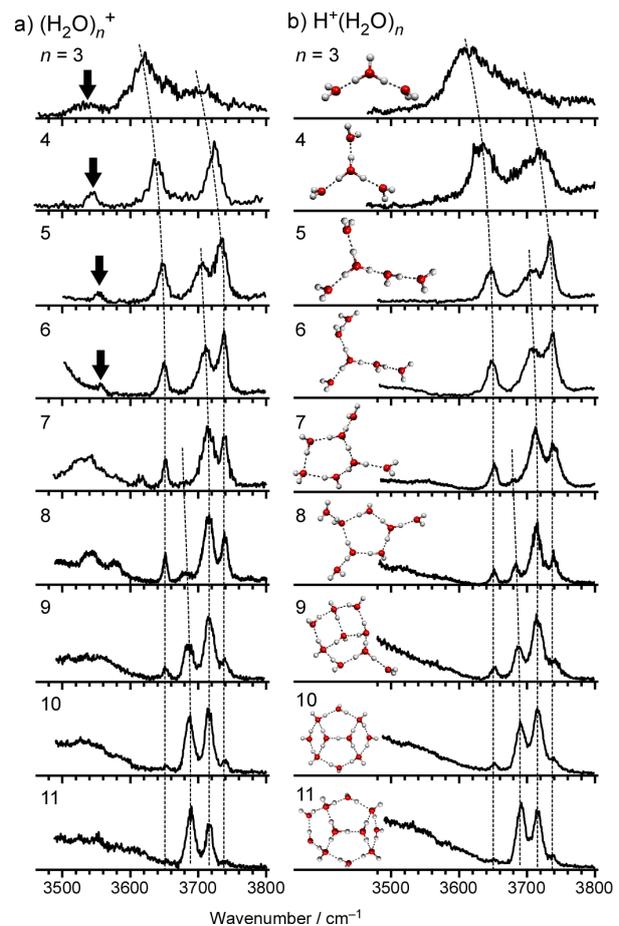


図 2 (a)  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  の赤外スペクトル. (b)  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  の赤外スペクトルと代表的なクラスター構造.

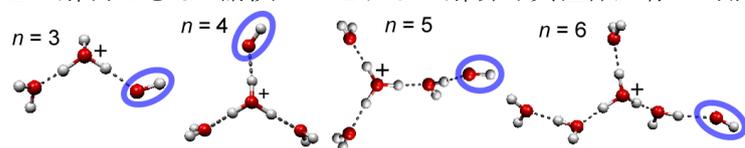


図 3 赤外スペクトルから導かれた, 最も妥当なクラスター構造.

[1] J. W. T. Spinks, *An Introduction to Radiation Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Ed.; John Wiley & Sons, Inc. (1990) など.

[2] S. Lehnert, *Biomolecular Action of Ionizing Radiation*; Taylor & Francis Group (2008) など.

[3] D. M. Neumark, *Mol. Phys.* **106**, 2183 (2008); J. V. Coe *et al.*, *Int Rev. Phys. Chem.* **27**, 27 (2008) など.

[4] (a) H. Shinohara *et al.*, *J. Chem. Phys.* **84**, 5561 (1986); (b) L. Angel *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **345**, 277 (2001); (c) G. H. Gardenier *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **113**, 4772 (2009).

[5] (a) J. C. Jiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1398 (2000); (b) M. Miyazaki *et al.*, *Science* **304**, 1134 (2004); (c) J. W. Shin *et al.*, *Science* **304**, 1137 (2004); (d) J. M. Headrick *et al.*, *Science* **309**, 1326 (2005); (e) C. K. Lin *et al.*, *Phys. Chem. Phys. Chem.* **7**, 938 (2005); (f) G. E. Doublerly *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **114**, 4570 (2010).