

## 大サイズプロトン付加水クラスターの 赤外スペクトルにおける内部エネルギー依存性

(東北大院・理) 水瀬 賢太, ○三上 直彦, 藤井 朱鳥

**【序】** 水や水溶液の水素結合ネットワーク構造を分子レベルで議論することを究極の目的として、気相中の水和クラスター $M(\text{H}_2\text{O})_n$ の構造が盛んに研究されてきた。水和クラスターは水素結合ネットワークの構造を孤立環境下で詳細に解明できる系であるが、溶液のモデルとしては2つの問題点が指摘されてきた。その1つは構成分子数の少なさである。水溶液中には $10^{23}$ オーダーの分子が存在するのに対し、これまでの水和クラスターの構造研究は10分子程度以下を対象としたものがほとんどであり、凝縮相に見られる高次の構造を再現するには分子数が不足していた。こうした問題を解決するため、我々はプロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ に対するサイズ選別赤外分光の適用範囲拡大を行ってきた。<sup>1</sup>ここでプロトン付加水クラスターは、水中のプロトンの水和モデルとして興味深い系である。昨年、我々は最大で水200分子からなる巨大サイズクラスターの赤外分光に成功し、数十分子以上からなるクラスターにおいて、凝縮相の水に特徴的な4配位の水分子が存在することを示した。<sup>1</sup>

我々の研究<sup>1</sup>ならびに近年他のグループによって報告された大サイズクラスター( $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{80}$ など)の赤外分光など、<sup>2</sup>溶媒分子数に関する問題点については解決へ向けた本格的な取り組みが始まっている。しかし、凝縮相のモデルとして溶媒和クラスターを考えたときに、もう1つ足りない要素として、温度(内部エネルギー)が挙げられる。気相中のクラスターは非平衡過程で生成するため、温度を厳密に定義することは困難である。そのため、クラスター研究においては、温度や内部エネルギー依存性が考慮されないこともしばしばである。しかし、近年報告されるようになった温度依存分光や理論計算によって、クラスター構造が温度によってその形態を変えることが示されている。<sup>3,4</sup>したがって、クラスター構造の温度依存性を研究することは凝縮相の水和構造を議論する上で欠かせないと考えられる。クラスターの温度を定量的に扱うためには温度可変装置が必要であるが、<sup>3</sup>内部エネルギーを相対的に変化させることは、メッセンジャーを利用することで(装置的には簡便に)実現可能である。<sup>5</sup>ここでメッセンジャーはアルゴン原子のような、クラスターとの結合エネルギーが小さい原子/分子であり、メッセンジャーを付加したクラスターはメッセンジャーとの結合エネルギー( $< \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ )以下の内部エネルギーしか持たないことが保証される。それに対し、メッセンジャーの付加していない $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ は $3000 \text{ cm}^{-1}$ 以上の内部エネルギーを持ちうる。そこで本研究では、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ と $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{Ar}$ の赤外分光を行い、両者の比較から、大サイズ水和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おける内部エネルギーの依存性を議論することを目的とした。

**【実験】** 超音速ジェット法と電子イオン化(加速電圧: 200 V)の組み合わせによって $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 及び $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{Ar}$ を生成させ、二段階質量分析器の初段目で目的のクラスターを選別した。続くイオンガイド中で赤外光( $2000\text{--}4400 \text{ cm}^{-1}$ )を照射し、赤外光の吸収に続く前期解離を、目的サイズのクラスターイオンの減少、もしくはフラグメントイオンの増大として観測することで、各クラスターの赤外スペクトルを測定した。

**【結果と考察】** 1)  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ . 大サイズクラスターの構造を議論する前段階として、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ ,  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Ar}$ に対する実験を行った。この $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ は、実験的に複数の異性体が観測される最小の系であり、過去の赤外分光の結果から、温度、または内部エネルギーの変化に伴う水素結合ネッ

ネットワークの構造変化が示唆されている。<sup>3,5b</sup> 図 1a)に  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ , b)に  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6\cdot\text{Ar}$  の OH 伸縮振動領域赤外スペクトルを示す。スペクトルはそれぞれ過去に報告された Chang ら,<sup>3</sup> および Johnson ら<sup>5b</sup> のスペクトルと同様の傾向を示し、アルゴンの有無によってスペクトル構造が大きく異なる。 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  の構造としては  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  をイオンコアとした構造 (図 1c) と  $\text{H}_3\text{O}^+$  をコアとした (図 1d) の 2 つの異性体が同定されており、観測したスペクトルとシミュレーションの比較 (図 1) から、内部エネルギーが低い場合 ( $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6\cdot\text{Ar}$ ) には  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  core 型が支配的であり、内部エネルギーが高い場合 ( $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ ) には  $\text{H}_3\text{O}^+$  core 型が主体となることが分かる。このように、内部エネルギーの変化によってネットワーク構造は大きく変わり、そのことはスペクトルに鋭敏に反映される。

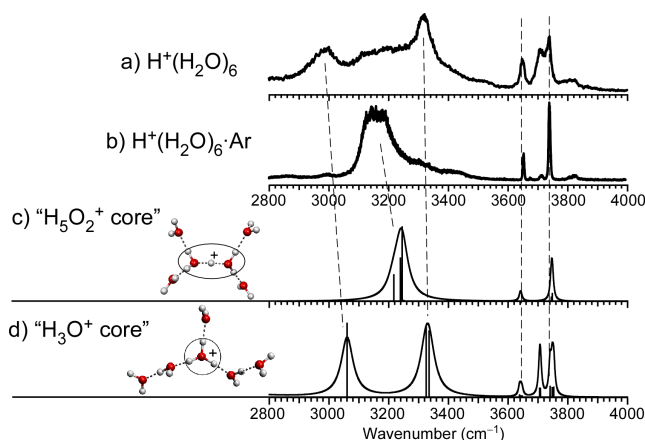


図 1 a,b)  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  および  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6\cdot\text{Ar}$  の赤外スペクトル。c,d) 異性体構造とスペクトルシミュレーション (B3LYP/6-31+G(d), scaling factor=0.9736)。

**2)  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ .** 大サイズクラスターの代表例として、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$  と  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}\cdot\text{Ar}$  のスペクトルの測定を行った。この水分子数において、過去の研究では 3 次元的な閉じたかご状のネットワーク構造 (図 2c) が観測されている。<sup>1,6</sup> 図 2a) に  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ , b) に  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}\cdot\text{Ar}$  の赤外スペクトルを示す。 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  の場合と対照的に、2 つのスペクトルはよく似た構造を示す。クラスターの温度上昇に伴う構造変化を研究した動力学計算では、高温では図 2d,e) のような“開いた”ネットワーク構造が主体となり、その影響はスペクトルの矢印 (赤) で示した  $3720\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドとして現れると予測されている。<sup>4,6c</sup> しかし、実測のスペクトルにおいて  $3720\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドの相対強度は変わらないように見える。このため、現段階では内部エネルギーの違いによるネットワーク構造の違いは観測できていない。一方、 $3600\text{ cm}^{-1}$  以下のブロードな水素結合 OH のバンドでは、 $3500\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドが明らかにシャープになっており、明らかな内部エネルギー依存性を示している。

講演では、周辺サイズのクラスターのスペクトルや、余剰プロトンのダイナミクスの情報を含む  $2000\text{ cm}^{-1}$  台の測定結果を併せ、大サイズ  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  のスペクトルにおける内部エネルギー依存性を詳細に議論する。

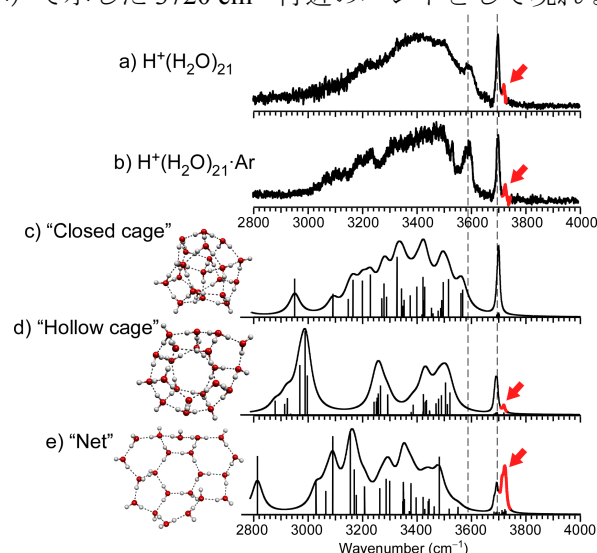


図 2 a,b)  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$  および  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}\cdot\text{Ar}$  の赤外スペクトル。c-e) 異性体構造とスペクトルシミュレーション (B3LYP/6-31+G(d), scaling factor=0.9736)。赤のバンドは“開いた”ネットワーク構造の兆候を表す。

[1] a) K. Mizuse *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126**, 231101 (2007); b) K. Mizuse *et al.*, submitted.

[2] a) J. T. O'Brien *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8248 (2010); b) M. F. Bush *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15482 (2008).

[3] Y. S. Wang *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4217 (2003).

[4] 例えば J.-L. Kuo *et al.*, *J. Chem. Phys.* **122**, 024516 (2005).

[5] a) M. Okumura *et al.*, *J. Phys. Chem.* **94**, 3416 (1990); b) J. M. Headrich *et al.*, *Science* **309**, 1326 (2005).

[6] 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).