

(東北大院・理) ○ 水瀬 賢太^(*), 藤井 朱鳥
(*現 分子研・総研大)

【序】気相中の水和クラスター $X(H_2O)_n$ (X は溶質)は水溶液の微視的モデルとみなせるものであり、水をつくる水素結合ネットワークを文字通り分子レベルで研究できる利点をもつ系である。水素結合環境は赤外スペクトルに鋭敏に反映されることから、赤外分光によってクラスター構造、つまり水のネットワーク構造の情報を得る研究が盛んに行われてきた。近年では、最大で 200 分子にも及ぶ大規模なクラスターについてもサイズ選別赤外光解離分光が報告されるなど、研究対象は凝縮相の描像に迫るものとなっている。¹しかし、こうした大サイズ(おおよそ 10 分子以上からなる)クラスターの赤外スペクトルはその解釈に大きな困難を抱えている。困難の主な要因は 1) 有限の内部エネルギー(温度)によるホットバンドまたはバンドのブロードニング、そして 2) 共存する多数の異性体の寄与によるスペクトルの複雑化である。こうした問題に対し本研究では、大サイズ水和クラスターの赤外スペクトルに含まれる熱的な摂動を抑制し、さらには具体的な異性体情報を引き出すことを試みた。

対象として、これまでもっとも広範なサイズ領域で赤外分光が行われているプロトン付加水クラスター $H^+(H_2O)_n$ を取り上げる。^{1,2}クラスターの内部エネルギー、すなわち温度を下げるには、温度可変イオントラップを用いる手法が系統的手法としては現状唯一のものであるが、^{2a}装置の大型化、複雑化が避けられない。一方、Lee らによって開発されたメッセンジャー法は、装置的には簡便にクラスターの内部エネルギーを下げることを可能にする。^{2b}ここでメッセンジャーとは、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($H^+(H_2O)_n \cdot Ar$ など)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(温度として数 10 K に相当)しか持たないことが保証される。それに対し、メッセンジャー付加していない $H^+(H_2O)_n$ は $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ の内部エネルギー($\sim 200 \text{ K}$ に相当)を持ちうる。メッセンジャー法はこれまで主に 10 分子程度以下のクラスターに適用されてきたが、^{2c}近年、メッセンジャーを付加することで、可能な異性体のうち、特定の異性体のみが選択して生成される例が報告されている。^{2c,3}これらのことから、メッセンジャー法を用いることで、クラスターを冷却することと特定の異性体情報を引き出すことが同時に達成しうると期待される。しかし、メッセンジャー法の適用はこれまで比較的小さなクラスターについてしか行われておらず、水 10 分子以上からなる大きなクラスターで同様の効果が得られるかどうか、そして、このような大自由度の系で、どこまで詳細な構造情報が得られるかに興味が持たれる。このような観点から、本研究では $H^+(H_2O)_n \cdot M_m$ ($M = \text{希ガス}, H_2, N_2, CH_4$)について赤外分光を行った。⁴

【実験^{4a}】メッセンジャーとして用いる分子・原子のガスをキャリアとし、微量の H_2O を含む超音速ジェットの衝突領域に 200 V 程度の電子線を入射することで $H^+(H_2O)_n$ 及び $H^+(H_2O)_n \cdot M_m$ を生成させた。目的のクラスターを二段階質量分析器の初段目で選別した後、続くイオンガイド中で赤外光($2000\text{--}4400 \text{ cm}^{-1}$)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 $H^+(H_2O)_n$ 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) $H^+(H_2O)_6$. 大サイズクラスターの前段階として、 $H^+(H_2O)_6$ 系の実験を行い、種々のメッセンジャーを付加することの効果を探った。この $H^+(H_2O)_6$ は、実験的に 2 種の異性体(図 1a; “E”と”Z”;)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、Ar を付加することで一方の異性体”Z”のみが観測されることが報告されている。^{2c,4a} 図 1c-f に Ne, Ar, Kr, H_2 メッセンジャーを付加して冷却したクラスターの赤外スペクトルを示す。いずれのスペクトルも $H^+(H_2O)_6$ (図

1b)に比べてバンドがシャープであり、冷却効果が見て取れる。また、各バンドから異性体の存在比を求めると、Ar や Kr の場合にはほとんど“Z”型異性体のみしか観測されないのに対し、Ne や H₂ を用いた場合には両者の異性体がいずれも観測された。このことはメッセンジャーによって観測できる異性体が変わってくることを意味している。つまり数種類のメッセンジャーを用いることで、様々な異性体の、冷却状態における（スペクトル的に明瞭な）スペクトル情報が得られる可能性を示唆している。^{4a}

2) H⁺(H₂O)₂₂. 大サイズクラスターの代表例として H⁺(H₂O)₂₂ を取り上げた。このクラスターサイズでは理論的には図 2 のような構造が最安定構造であるとされている。^{2h} この系について、我々を含め4つのグループが赤外スペクトルを報告しているが、^{2d-g} 図 2 の構造に特徴的な 1 配位（ネットワーク最外殻）の水分子によるバンドが観測されていない。その理由として Singh らは、理論計算の結果に基づき、比較的高温の状態では水素結合の変角振動が励起され、水分子が大きく動いており（図 2a）、誘起された大きな非調和性によって、バンドが極めてブロードになるために、高温（~100 K 以上）では観測できないと提案している。^{2h} また、数 10 K 以下に冷却すれば、熱的な運動の効果が抑制され（図 2b）、この 1 配位の水分子のバンドがシャープに観測されうると予想している。^{2h} 図 3 に H⁺(H₂O)₂₂·(H₂)₃ の赤外スペクトルと、比較のため、H⁺(H₂O)₂₂ のスペクトルを示す。H⁺(H₂O)₂₂·(H₂)₃ のスペクトルでは 3740 cm⁻¹ 付近に、高温（H⁺(H₂O)₂₂）では観測されないバンドが出現した（図 2b 赤）。このバンド位置は、孤立した水分子の反対称伸縮の振動数に近いことから、1 配位の水分子のものと帰属できる。このバンドは図 2 のような構造の明らかな証拠であるとともに、大サイズクラスターにおける水のダイナミックな運動が、冷却することで止められるという描像を支持する初めての観測である。^{4b}

このように、20 分子を超えるような大規模な系であっても、メッセンジャー法でクラスターを冷却することで、熱的効果を抑制しつつ、特定の異性体構造の情報を得ることに成功した。講演では、他のサイズでの測定結果を併せ、メッセンジャー法の効果を詳細に議論する。

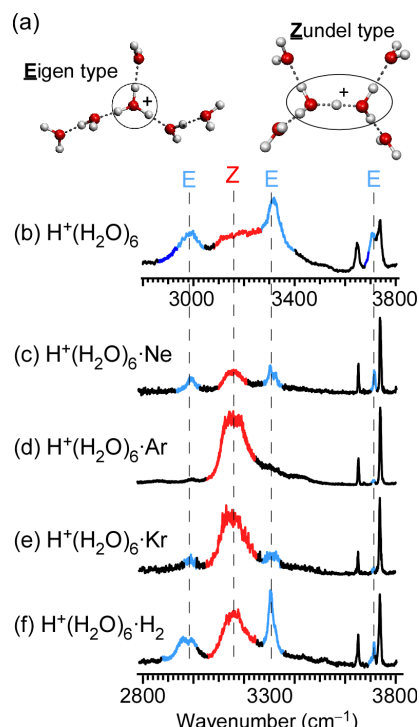


図1 (a) H⁺(H₂O)₆ の異性体(Eigen, “E”と Zundel, “Z”). (b-f) H⁺(H₂O)₆·M の赤外スペクトル. それぞれの異性体によるバンドを破線で示す。

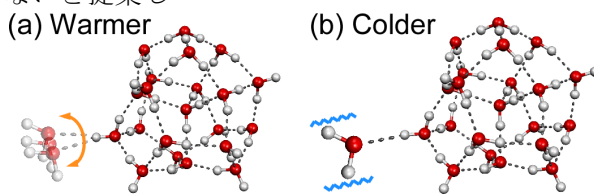


図 2 H⁺(H₂O)₂₂ の構造と熱的ダイナミクスの概念図。

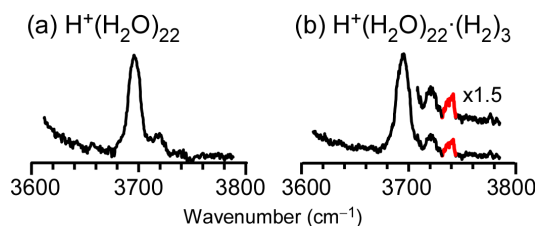


図3 (a) H⁺(H₂O)₂₂ および(b) H⁺(H₂O)₂₂·(H₂)₃ の赤外スペクトル。

[1] K. Mizuse and A. Fujii, *Acc. Chem. Res.* submitted; K. Mizuse et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 10119 (2010).

[2] a) Y. S. Wang et al., *J. Phys. Chem. A* **107**, 4217 (2003); b) M. Okumura et al., *J. Phys. Chem.* **94**, 3416 (1990); c) J. M. Headrich et al., *Science* **309**, 1326 (2005); d) M. Miyazaki et al., *Science* **304**, 1134 (2004); e) J. -W. Shin et al., *Science* **304**, 1137 (2004); f) C. -C. Wu et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 074315 (2005); g) K. Mizuse et al., *J. Chem. Phys.* **126**, 231101 (2007); h) N. J. Singh et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 3795 (2006).

[3] 例えば D. J. Miller and J. M. Lisy, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15381 (2008).

[4] a) K. Mizuse and A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7098 (2011); b) *J. Phys. Chem. Lett.* submitted.