

(CH₃)₃N-H⁺-(H₂O)_n n = 1-22 の赤外分光解析**～水の中性水素結合ネットワークの構造解析～**(東北大院・理¹, 南洋理工大学², 原子輿分子科学研究所³)戸 龍之介¹, 藤井 朱鳥¹, BING Dan², KUO Jer-Lai³**Infrared spectroscopy of (CH₃)₃N-H⁺-(H₂O)_n n = 1-22****～Structural analysis of neutral H-bond networks of water～**(Tohoku University¹, Nanyang Technological University², Institute of Atomic and Molecular Sciences³)Ryunosuke Shishido¹, Asuka Fujii¹, Dan Bing², Jer-Lai Kuo³

【序】水クラスターの構造については、様々な赤外分光法により多くの研究がなされている⁽¹⁾。これまで中性及びプロトン付加水クラスターを対象とし、サイズ増大に伴う水素結合ネットワーク構造の発展過程が、完全ではないにせよ、明らかにされてきた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかしながら、中性クラスターではクラスターサイズの選択に実験上大きな制限がある。そのため10を超えるサイズ領域では厳密なサイズ選択手法の適用は余剰電荷の存在する系に限られている。これまでの中性状態の大きな水クラスターに関する研究は大まかな(あるいは平均)サイズの選択に留まっており、盛んな理論的研究とは対照的に、実験による情報は非常に少ない。

そこで今回、我々は中性状態における数十サイズ領域の水クラスターの水素結合ネットワーク構造解明を目指し、新たな発想によるサイズ選択赤外分光研究を構想した。クラスターに余剰電荷が存在すれば厳密なサイズ選択が質量分析手法で可能となる。しかし中性水クラスターに単純に電荷を持つプロトンや金属イオンを付加してもそれを中心として水の水素結合ネットワーク構造が大きく再編されてしまい、少なくとも~30 サイズ程度まではその影響を無視できない。そこで、水側の水素結合ネットワーク構造には極力影響を与えずに系に電荷を付与する「タグ」の可能性を考えた。トリメチルアミン((CH₃)₃N, TMA)は大きなプロトン親和力があり、なおかつ水素結合系においては1配位のプロトン受容体となるので必ず水素結合構造の末端に位置する。そのため、H⁺-TMA を水クラスターに付着させると、余剰プロトンはクラスターサイズに依存することなく常に TMA 側に局在し、H⁺-TMA 部は水の水素結合ネットワークの外部に位置することが量子化学計算により示唆されている。すなわち、水部分は中性クラスターとしての性質を保ちつつ、系には電荷が存在する状態を実現し、厳密なサイズ選択を可能にすると期待できる。そこで、未だに厳密なサイズ選択赤外分光研究が行われていない10-30 サイズ領域の中性水クラスターにおける基本的な水素結合ネットワーク構造の探索を最終目標に、TMA と水とのプロトン付加2成分クラスターTMA-H⁺-(H₂O)_n の赤外分光と密度汎関数法(DFT)計算を行い、今回はその原理検証を試みた。

【理論計算と実験】プロトン付加2成分クラスターをアルゴンキャリアガスの超音速ジェット噴流に対するパルス放電(電圧: 500 V)で生成させた。重連型四重極質量分析器を用い、初段目の質量分析器で対象のクラスターのみを質量選別し、続く八重極イオンガイド中で赤外光(2400-3800 cm⁻¹)を照射した。赤外光の波長がクラスターの振動準位に共鳴すると、振動前期解離によりクラスターが解離する。これにより生成したフラグメントイオンを二段目の質量分析器で検出し、そのフラグメントイオンの

強度をモニターしながら赤外光を波長掃引することにより赤外スペクトルを測定した。また、クラスターの安定構造計算とその赤外スペクトルシミュレーションを B3LYP/6-31+G(d)レベルで行った。

【結果と考察】図1にTMA-H⁺-(H₂O)_n (n = 1-22) の自由 OH伸縮振動領域の赤外スペクトルを示す。水分子は4配位まで水素結合の配位数を変化させることができ、自由OH伸縮振動数は配位数により影響を受ける。図1より、n = 5までは3650 cm⁻¹付近に1配位の水分子(H₂Oのν₁振動)によるバンドが観測されているが、n = 6以降で消失してしまう。続いて2配位水分子のバンドはn = 2以降で現れ始め、サイズ増大と共に高波数シフトを示す。n = 6では突然自由OHバンドのピークが低波数へシフトするので、これは3700 cm⁻¹付近に3配位水分子による新たなバンドが現れたものと解釈される。1配位水分子の消失と合わせて考えると、これはn = 6以降で水素結合ネットワーク構造が鎖状から立体的なものへと変化したことを意味し、既知のプロトン付加水クラスターH⁺-(H₂O)_nよりもはるかに早い段階で水素結合ネットワークが立体構造へと発展している。また2配位(3715 cm⁻¹)及び3配位(3700 cm⁻¹)のピークの分裂は既知の中性水クラスターでは観測されていない。しかし、既知のH⁺-(H₂O)_nともスペクトルは明らかに異なっていることから、余剰プロトンは水側へ移動していないと考えられる。そのためこのピーク分裂はTMA側に局在している余剰電荷の微弱な影響によるものと解釈される。さらにTMA-H⁺-(H₂O)_nではH⁺-(H₂O)_nで知られているn = 21の魔法数が現れないことも質量スペクトルと赤外スペクトル

の結果から分かった。このことから、本研究で用いたTMA-H⁺-(H₂O)_nの系では少なくともn = 21までは余剰プロトンは水側へ移動せず、TMA側に局在していると言える。また、過去に観測されたn = 8までの極低温の中性水クラスター⁽¹⁾と比較すると、今回のクラスターは内部エネルギーが大きく(T ~ 150-200 K)、また異なるネットワーク構造を形成しているが、3配位水素結合サイト形成のサイズ依存性はほぼ同一であった。つまりホットな状態においても水の中性水素結合ネットワークはこれまで観測例のある極低温の場合と同じく、n = 6-8以降で3次元構造を好むことを示唆している。大きなサイズにおける水素結合ネットワーク構造の詳細を調べるためには大規模な量子化学計算が必要であり、これは現在実行中である。講演では、赤外スペクトルを量子化学計算の結果と併せて考察することにより、水の中性水素結合ネットワークの構造解析について更に詳細に議論する。

【参考文献】

- (1) 例えば Udo Buck, Friedrich Huisken, *Chem. Rev.*, **100**, 3863 (2000).
- (2) Kenta Mizuse, Toru Hamashima, and Asuka Fujii, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12134 (2009).
- (3) Kenta Mizuse, Naohiko Mikami, and Asuka Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 10119 (2010).

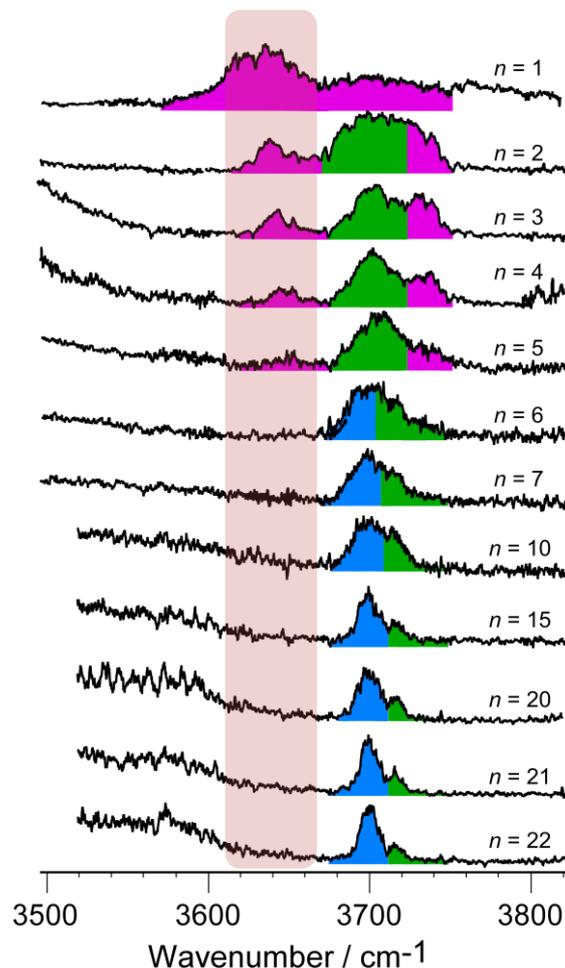


図1. TMA-H⁺-(H₂O)_n n=1-22 の自由 OH 伸縮振動領域における赤外スペクトル。ピンク：1配位水分子、緑：2配位水分子、青：3配位水分子