

3A12

プロトン付加メタノール-水クラスターにおける 水素結合ネットワーク構造発展過程の解明

(東北大・院理¹, 原子輿分子科学研究所²)

○堅田 真守¹, Po-Jen Hsu², 藤井 朱鳥¹, Jer-Lai Kuo²

Investigation of the development process of the hydrogen bond network structures in the protonated methanol-water mixed clusters

(Tohoku University¹, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taiwan²)

○Marusu Katada¹, Po-Jen Hsu², Asuka Fujii¹, Jer-Lai Kuo²

【序】 これまでに、プロトン付加メタノール-水混合クラスター ($H^+M_nW_m$, M = methanol, W = water)を用いて、配位数が異なる分子間に形成される水素結合ネットワーク構造が詳細に調べられてきた。特に混合クラスター内の水を1分子に限定した

$H^+M_nW_1$ クラスターは、質量分析や分光など様々な手法により、構造のサイズ(n)依存性が研究されている。質量分析実験から $n=8, 9$ が魔法数であることが見いだされ [1]、この魔法数クラスターの構造は図1に示すようなメタノールの一次元環に H_3O^+ が内包された multi-ring (MR)構造であると提案されている[1]。このMR構造の検証やその生成開始サイズの確定を目指して、過去に赤外(IR)分光実験と理論計算が行われたが[2]、観測されたスペクトルの質や理論計算との対応に課題が残り、必ずしも明確な結論が得られてはいなかった。

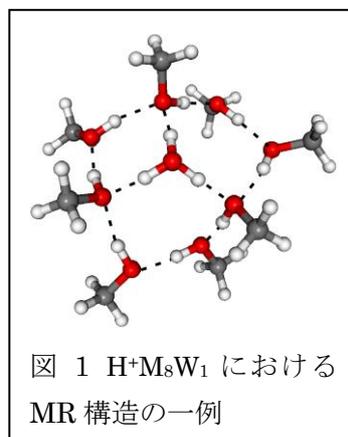


図 1 $H^+M_8W_1$ における
MR 構造の一例

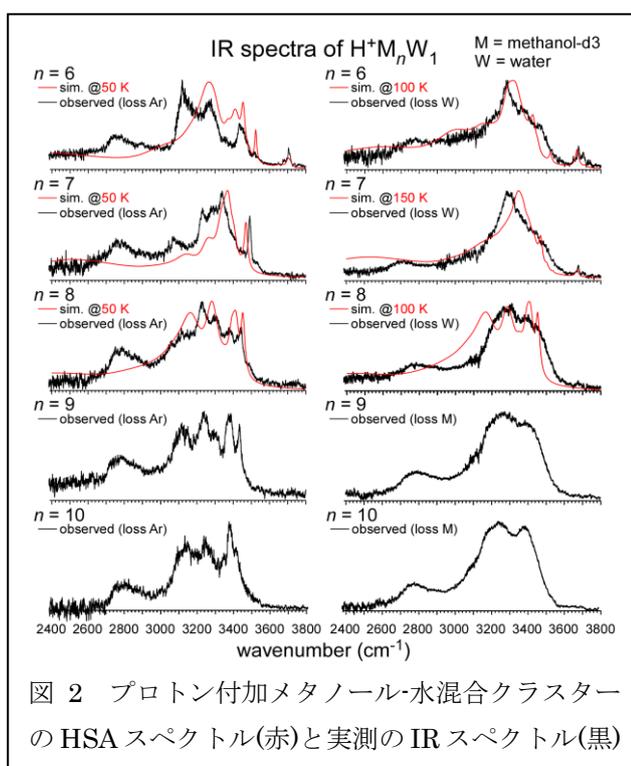
またこのようなプロトン付加2成分混合クラスターにおいては、そのプロトン付加サイトの決定も強い興味の対象である。通常、2成分系におけるプロトン付加はプロトン親和力(PA)がより大きな方の成分(分子)に起きると期待されるが、近年ではこのような単純な予測から外れる例が複数報告されている[3]。 $H^+M_nW_1$ クラスターもこの場合に該当する。すなわち、メタノールのPA値は180 kcal/molであり、水のそれ(165 kcal/mol)よりも十分に大きい。しかしながら、前述したMR構造においては、プロトン付加サイトは水となる。一方、より小さなサイズ($n \sim 4$)ではプロトンがメタノール側に局在している方が有利であると知られており[2]、サイズ増大に伴い、優先するプロトン付加サイトの変化(proton switch)が起きていると考えられる。proton switchを理解するためには単にPA値だけでなく、クラスターの水素結合ネットワーク構造も合わせて考える必要がある[4]。そのため水素結合ネットワーク構造が依存する温度にも注意を払う必要がある。本研究ではクラスターサイズおよび温度による $H^+M_nW_1$ クラスターの水素結合ネットワーク構造変化をIR分光実験と理論計算から再検討し、MR構造の形成過程やproton switchの詳細な解明を行った。

【実験】 $H^+M_{6-10}W_1$ は試料を含む60気圧のHe-Arガスの超音速ジェットと電子イオン化の組み合わせにより生成させた。メタノールのOH伸縮振動領域からCH伸縮振動の寄与を取り除くために、試料としてメタノール-d₃を用いた。サイズ選別IRスペクトルは重連型四重極質量分析

器と赤外解離分光法を組み合わせ測定した。IR スペクトルの温度依存性を観測するために Ar-tagged クラスタ(低温)と bare クラスタ(高温)の 2 種の測定を行った。

【理論計算】 $H^+M_nW_1$ クラスタにおいては、各サイズに非常に多くの異性体(配向異性体を含む)が存在している。そのため実測の IR スペクトルを単一の安定構造により解釈することは困難である。そこで、Harmonic Superposition Approximation (HSA)法を用いて IR スペクトルを計算した。この方法では初めに分子動力学法によりクラスタの安定構造を探索する。得られた安定構造に対して DFT 計算(B3LYP/6-31+G(d))を行い、異性体の相対的なエネルギーを求める。各異性体を調和振動子の集団であるとみなして、それぞれの異性体の分布比を振動子の統計重率によって算出する。ある温度における分布比で重みづけられた異性体の IR スペクトルの総和を取ることにより、異性体の分布を反映した温度依存 IR スペクトル(HSA スペクトル)を得る。計算はコストのため $n=6-8$ に限定して行った。

【結果と考察】 図 2 に HSA スペクトル(赤)と実測の IR スペクトル(黒)を示した。HSA スペクトルは実測を最も再現する温度のものを対応させている。HSA スペクトルは実測をよく再現している。HSA スペクトルは異性体分布を基にして計算しており、このことは計算による異性体のサンプリングの信頼性が高いことを示している。実測と比較から実測したクラスタの温度を決め、HSA 法によって得られた異性体分布からクラスタの水素結合ネットワーク構造を決定した。その結果、 $n=6$ においては、低温(~50 K)、高温(100-150 K)共に MR 構造形成には至らず、 $n=7$ の低温域で初めて MR 構造が形成されるが、高温では異なる構造に変化する。そして $n=8$ 以降で、低温、高温ともに MR 構造が優勢となることがわかった。この結果は高温条件において観測された魔法数の挙動[1]をよく説明している。



一方で、プロトン付加サイトの決定は自由 OH 伸縮振動領域のバンドの帰属から行った。自由 OH 伸縮の振動数はメタノールと水で異なる。またプロトン付加サイトは、他のサイトに比べて強い水素結合能をもつため優先的に溶媒和し、 $n > 3$ では決して自由 OH 伸縮振動を示さないと考えることができる。このような解釈から、 $n=6$ では低温時に $MeOH_2^+$ コア、高温時には H_3O^+ コアに変化し、 $n=7$ 以上では常に H_3O^+ コアとなることが分かった。また、HSA 法によって得られたプロトン付加サイトは実験をよく再現した。

[1] W. J. Herron *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3684, (1992). [2] D. Bing *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 2323, (2009).

[3] H.-C. Chang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4443, (1999). [4] C. Chaudhuri *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **112**, 7279, (2000).