

H⁺(H₂S)_n(H₂O)_mクラスターの赤外分光 ～混合クラスターにおける余剰プロトンの位置決定～

¹東北大理, ²東北大院理,
○服部圭吾¹, 王丹丹², 藤井朱鳥²

Infrared Spectroscopy of H⁺(H₂S)_n(H₂O)_m Excess Proton Location in Mixed Clusters

○Keigo Hattori¹, Dandan Wang², Asuka Fujii²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Japan

²Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Water and hydrogen sulfide have the same hydrogen bond coordination property. It has, however, been shown that their neat protonated clusters show the different hydrogen bond structures. In the present study, infrared spectroscopy was applied to H⁺(H₂S)_n(H₂O)_m ($n=1-4$, $m=1$) protonated mixed clusters. While the proton affinity of hydrogen sulfide is larger than that of water, the preferential protonation to the water moiety was found in the observed size range. In H⁺(H₂S)₁(H₂O)₁, the protonation also occurs to the water moiety, but the predominant fragmentation to protonated hydrogen sulfide was observed.

【序】酸素と硫黄は同族元素であるため、水と硫化水素は同じ水素結合配位能力を持つ。しかし、プロトン付加クラスターにおいてはH⁺(H₂S)_nはH⁺(H₂O)_nとは多くの異なる点を持つことが最近明らかとなっている[1]。例えば、H⁺(H₂O)_nに見られる Zundel 型イオンコア(H₂O-H⁺-OH₂)はH⁺(H₂S)_nには現れず、またH⁺(H₂S)_nは水素結合殻に加えて、電荷- (誘起) 双極子相互作用による溶媒和殻を形成する。そこで、水と硫化水素のプロトン付加混合クラスターにおける水素結合構造と余剰プロトン位置を赤外分光と理論計算により調べることを企図した。今回は水1分子のみ含むH⁺(H₂S)_n(H₂O)_m ($n=1-4$, $m=1$)に注目して報告を行う。

【方法】試料を含む超音速ジェットに対してパルス放電を行い、プロトン付加混合クラスターを生成した。重連型の四重極質量分析器を用いてサイズ(質量)選別赤外解離分光を行った。初段質量分析器の分解能を $\Delta m/z < 1$ とし、ラジカルクラスターカチオン[(H₂S)_n(H₂O)_m]⁺の寄与を除いた条件でスペクトル測定を行った。また、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで安定構造の探索と振動数計算を行った。

【結果・考察】Fig.1にH⁺(H₂S)₁(H₂O)₁の赤外スペクトルとそのシミュレーションを示す。赤外吸収による解離は中性H₂Oフラグメントの生成チャンネルについてのみ生じ、3600cm⁻¹付近にややブロードニングした水の自由OH伸縮振動バンドが観測された。

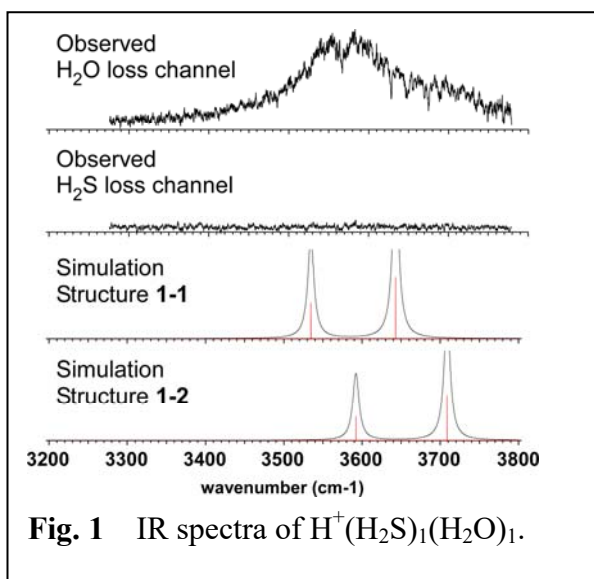
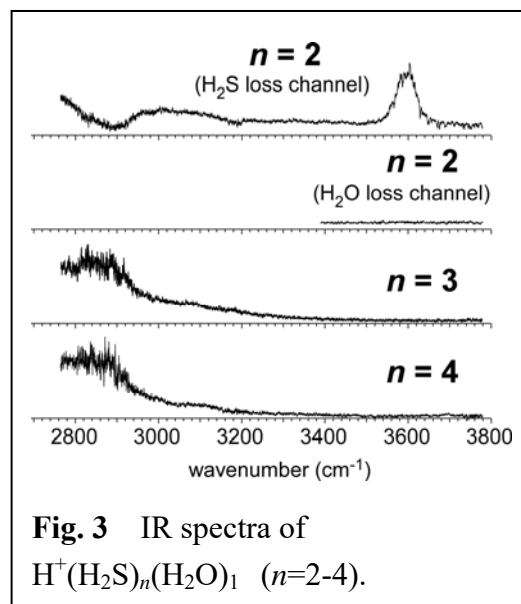
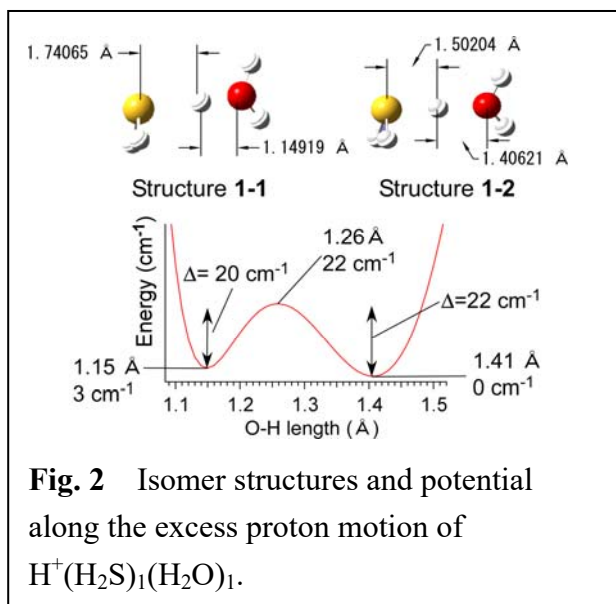
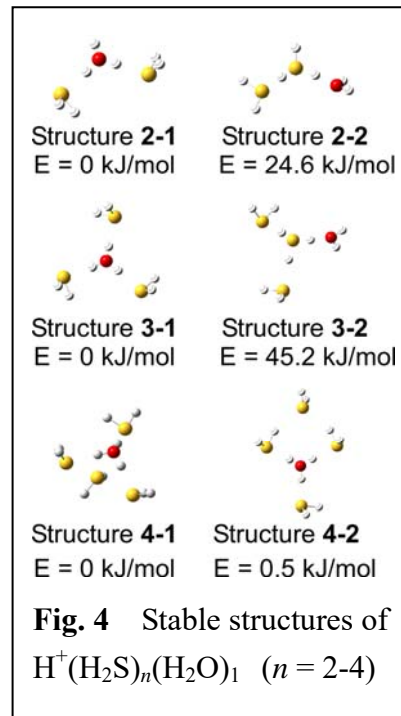


Fig. 1 IR spectra of H⁺(H₂S)₁(H₂O)₁.



理論計算では Fig.2 に示す余剰プロトンを 2 分子で共有する 2 つの異性体が安定構造として得られ、いずれもプロトンの位置は少し水分子側に寄っている。しかしこれらの構造間の障壁(22 cm^{-1})は明らかにプロトン振動のゼロ点振動準位よりも低く、実際のクラスターはこれらの異性体を統合したものであると考えられる。実測スペクトルの自由 OH 振動数も 2 つの異性体に予想される振動数の中間となっており、この考えを支持している。クラスター中では水側にやや寄っている余剰プロトンが解離後は硫化水素側にのみ観測された。単体では硫化水素のプロトン親和力は 705 kJ/mol であり、水 (697 kJ/mol) よりも大きい。そのため、解離に際してはエネルギー的に有利な硫化水素側にプロトンが移動したものと考えられる。

Fig.3 に $\text{H}^+(\text{H}_2\text{S})_n(\text{H}_2\text{O})_1$ ($n = 2-4$) の赤外スペクトルを示す。いずれも中性 H_2S が脱離するチャンネルを観測して得たもので、中性 H_2O の脱離は観測されなかった。 $n=2$ では自由 OH 伸縮振動バンドが 1 本のみ現れ、 $n=3, 4$ では自由 OH 振動領域に全くバンドが現れなかった。 H_2S がイオンコア (H_3S^+) となった場合、 $n = 2, 3$ では 2 本、 $n = 4$ では少なくとも 1 本の自由 OH 伸縮振動バンドが現れなくてはならない。従って、実測スペクトルはこれらのクラスターにおいてイオンコアが Eigen 型の H_3O^+ であることを示している。計算においても Fig.4 に示すように水が余剰プロトンを保持する構造が最安定構造であり、スペクトルシミュレーションも実測スペクトルを良く再現するものが得られている。上述のように硫化水素は水よりもプロトン親和力が大きい、水が 1 分子混入すると、プロトンは水側へ移動することが示された。硫化水素は分極率が大きく、電荷-誘起双極子相互作用により余剰電荷を強く安定化できる。そのため、硫化水素がプロトン付加サイトに対して溶媒分子となることにより大きな安定化エネルギーが得られ、水の小さなプロトン親和力を補償することが、水への優先的なプロトン付加の理由であると考えられる。このことは、多成分系におけるプロトン付加サイトは、可能な付加サイトのプロトン親和力の大小関係だけでは決まらないことを意味している。



【参考文献】 [1] D. Wang, A. Fujii, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 2036 (2017).