

大サイズプロトン付加水クラスターの赤外分光
——水素結合ネットワーク構造のサイズ依存性——(東北大院理) ○宮崎充彦¹、藤井朱鳥、江幡孝之²、三上直彦⁽¹京大院理、²広大院理)

【序】 プロトンと水との間の相互作用は、最も基本的なイオンの極性溶媒による溶媒和として重要な系であり、多くの研究がなされてきている。分子論的な立場からは、プロトンの溶媒和の理解を得るために、気相クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ をプロトンの水和モデルとみなした研究が行なわれてきた。質量スペクトルからは、逐次水和の熱力学的パラメーターの決定が行われている。また計算化学からは、種々の安定構造やそれらの安定化エネルギーの見積もりなどがなされている。一方で、実験的なクラスター構造の決定は、これまで $n < 10$ の比較的小さなクラスターについて行われているのみであった。しかし、 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターを凝集系の微視的モデルとして考えるためには、さらに大きなサイズのクラスター構造を決定することが不可欠であると考えられる。そこで我々は OH 伸縮振動領域の赤外分光を用いて $n > 10$ の大サイズクラスターのクラスター構造の決定を試みた。

【実験】 実験は重連四重極質量分析計型質量分析器と YAG レーザーの基本波と色素レーザーとの差周波発生で得た赤外光を用いて行った。チャンネルノズル中における光誘起放電によりプロトンを生じ、水とキャリアガスとの衝突と断熱冷却によりクラスターイオンを生じた。目的の質量を選別しイオンガイドに導き、そこへイオンガイドと同軸に赤外光を入射する。赤外吸収によって生じるフラグメントイオンを質量選別、検出し赤外スペクトルを得た。

【結果】 図 1 に得られた $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=4-27$ の赤外スペクトルを示す。3700 cm^{-1} 付近の比較的シャープなバンドは水素結合を形成していない OH 伸縮振動、3300 cm^{-1} 周辺の非常にブロードなバンドは水素結合を形成した OH 伸縮振動に帰属される。これらのバンドの現れ方はクラスターサイズの変化に伴い連続的に変化しており、そのクラスター構造も連続的に変化していることを示している。これは生成されたクラスターはある程度の内部温度を持つにもかかわらず、このサイズ領域ではそのサイズに特有の構造が存在することを意味する。スペクトルの変化を見ると、 $n \sim 10$ において 3640 cm^{-1} 付近の水の ν_1 バンド及び、3740 cm^{-1} 付近の ν_3 バンドが消失している。それに代わり、3690 cm^{-1} 付近に新たなバンドが出現してきている。 ν_1 バンド及び ν_3 バンドの消失は、二つの OH 結合がフリーな水素結合鎖末端に位置する水分子がクラスター中から失われることを示しており、クラスター構造が鎖状の構造 (図 2(a)) から、すべての水素結合鎖が環状につながった網状構造 (図 2(b)) になっていることを意味する。新たに現れた 3690 cm^{-1} のバンドは、このとき水素結合の環を橋掛けする位置に生じる三配位水素結合の水のダングリグ OH 伸縮振動と帰属されているバンドであり、このような網状の構造の形成と一致している。 $n \sim 20$ まではこの 3695 cm^{-1} と 3715 cm^{-1} の二つのバンドが徐々に 3715 cm^{-1} バンドの強度を落としながら続くが、 $n=21, 22$ において 3715 cm^{-1} バンドの強度が突然大きく減少することがわかる。この 3715 cm^{-1} のバンドは、二配位水素結合の水分子のダングリグ OH 伸縮振動と帰属されるバンドであるため、 $n=21$ における変化はクラスター中のすべての水分子が三配位水素結合を取るようになったためであると言える。このとき水素結合方向は四面体方向を向くため、その構造は閉じた立体になる (図 2(c))。この結果は、水和プロトンクラスターの構造変化が三段階になっていることを明確に示し、質量スペクトルからキャビティ構造が推測されていた $n=21$ 以外のサイズの構造についてもそのクラスター構造についての知見を与えるものである。

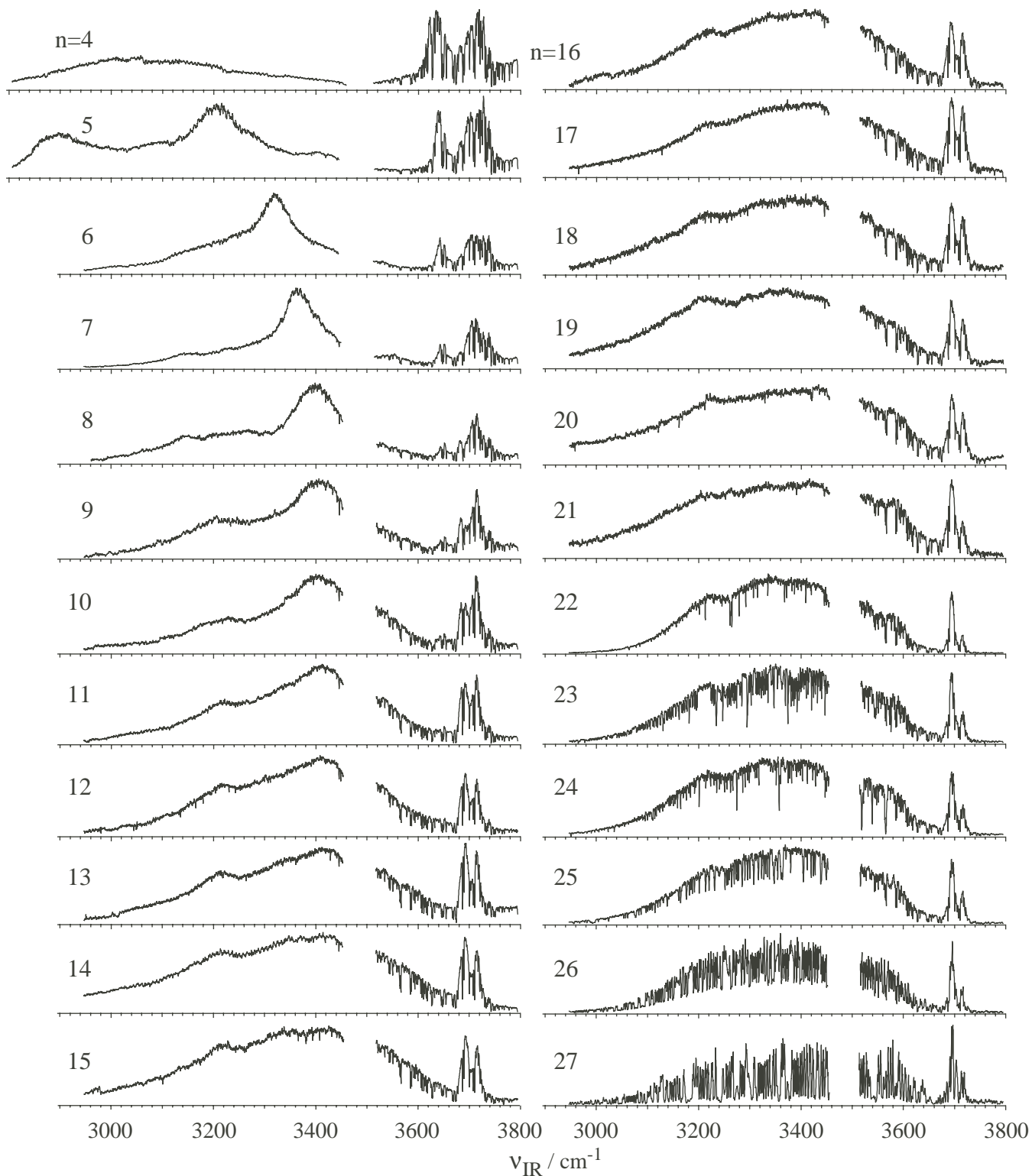


図1 $H^+(H_2O)_n$ クラスターの赤外スペクトル

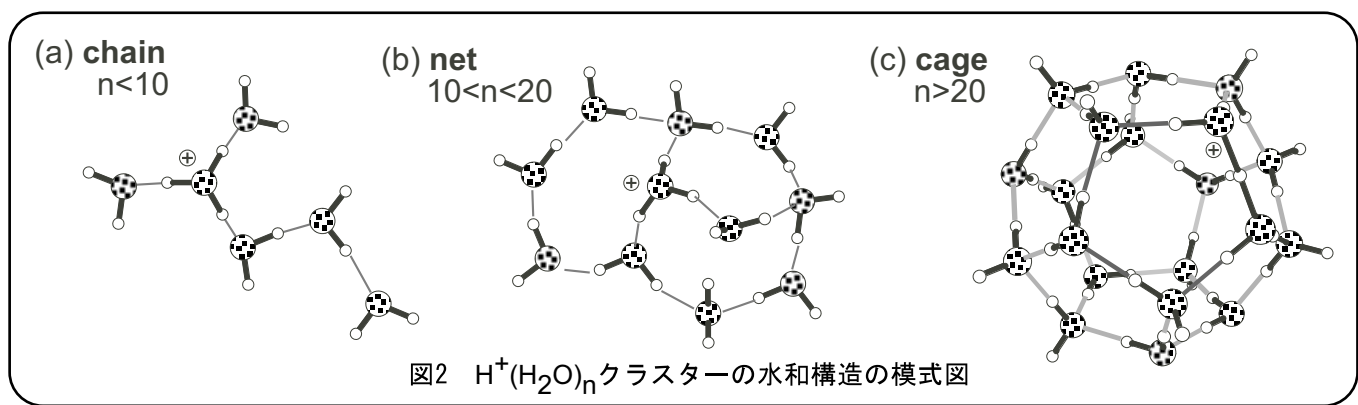


図2 $H^+(H_2O)_n$ クラスターの水和構造の模式図