

1B13 巨大サイズプロトン付加水クラスターの質量選別赤外分光

(東北大院・理) ○水瀬 賢太, 藤井 朱鳥, 三上 直彦

【序】水和プロトン $H^+(H_2O)_n$ は地球大気上層の主要なイオン種であるとともに、水溶液中の酸塩基反応や生体内におけるプロトン移動の中間体であるなど、自然界で果たす役割は極めて大きい。その反応性に密接に関わる水和構造の理解が求められてきたが、無数の溶媒、溶質分子からの影響を受ける凝集系において、水和プロトンの微視的構造の解明は非常に困難である。そこで我々のグループでは、気相中のプロトン付加水クラスター $H^+(H_2O)_n$ を凝集系の水和プロトンのモデルとして捉え、水分子の数を増やしながらそれぞれのサイズにおけるクラスター構造を調べることで、水素結合構造の段階的発展を解明してきた。プロトン付加水クラスターの水素結合構造は赤外スペクトルに鋭敏に反映されるので、OH伸縮振動領域の質量選別赤外分光はその構造解明の非常に有力な手法である。クラスターサイズの増加とともに、 $n=10$ 前後で水の対称、反対称伸縮のバンドが消失し、鎖状に広がった構造がネットワーク末端の閉じた網状構造へと成長することが示された。更に、 $n \geq 21$ において2配位の水分子に由来するバンドに対して立体の頂点をなす3配位の水分子に由来するバンドの強度が支配的になることから、3次元的な籠状構造を形成することを見出した(図1)。¹⁻³ このように、これまでクラスターサイズ $n=30$ 程度までの大サイズクラスターの構造が解明されてきたが、凝集系に見られる4配位の水分子の出現はいまだクラスターでは観測されていない。そこで本研究ではクラスターサイズが30を越える巨大サイズのプロトン付加水クラスターの質量選別赤外分光を行ない、3次元的な籠状構造がクラスターサイズの更なる増加によってどう成長していくのか、また4配位の水分子がどのサイズで現われるかという疑問を解明することを目指した。

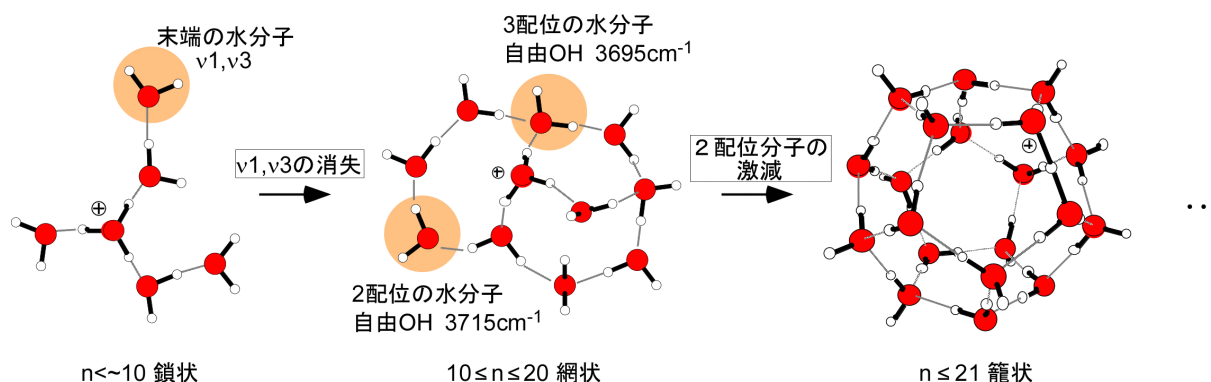


図1 $H^+(H_2O)_n$ ($n < 30$) のクラスター構造の模式図

【実験】 実験は、新開発のタンデム(二連)四重極型質量分析器と波長可変赤外レーザーを用いて行なった。放電によってプロトン付加水クラスターを生成させ、目的サイズのクラスターのみを初段の質量分析器で選別し、続くイオンガイド中で赤外光を照射した。赤外吸収波長では振動励起に続く光解離によってフラグメントイオンを生じる。そこで、フラグメントイオンを2段目の質量分析器で選別し、そのイオン強度を赤外光の波長に対してプロットすることにより、クラスターサイズを選択した赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】 得られた $H^+(H_2O)_n$ ($n=30-60$)の赤外スペクトルを図2に示す。本研究では $n=60$ という巨大サイズまでサイズ選択して赤外スペクトルを測定することに成功した。これまでサイズ選択したクラスターの赤外スペクトル測定はサイズがせいぜい30未満のものに限られており、かつて無いクラスターサイズまで赤外分光の適用範囲を広げることが出来た。

$n < 30$ のスペクトルとの比較から、 3650cm^{-1} 以下のブロードな吸収を水素結合 OH 伸縮、 3695cm^{-1} 付近のバンドを3配位の水の自由 OH 伸縮、 3715cm^{-1} 付近のバンドを2配位の水の自由 OH 伸縮と帰属した。 $30 \leq n \leq 60$ の範囲でスペクトルはほぼ同一の構造をとっており、3配位のバンドが2配位のバンドに対して支配的である。これは $21 \leq n < 30$ のスペクトルと同様であることから、 $n=21$ と同様の籠状構造が少なくとも $n=60$ までは維持されたまま水素結合ネットワークが成長していくことが分かった。詳細は本講演で報告する。

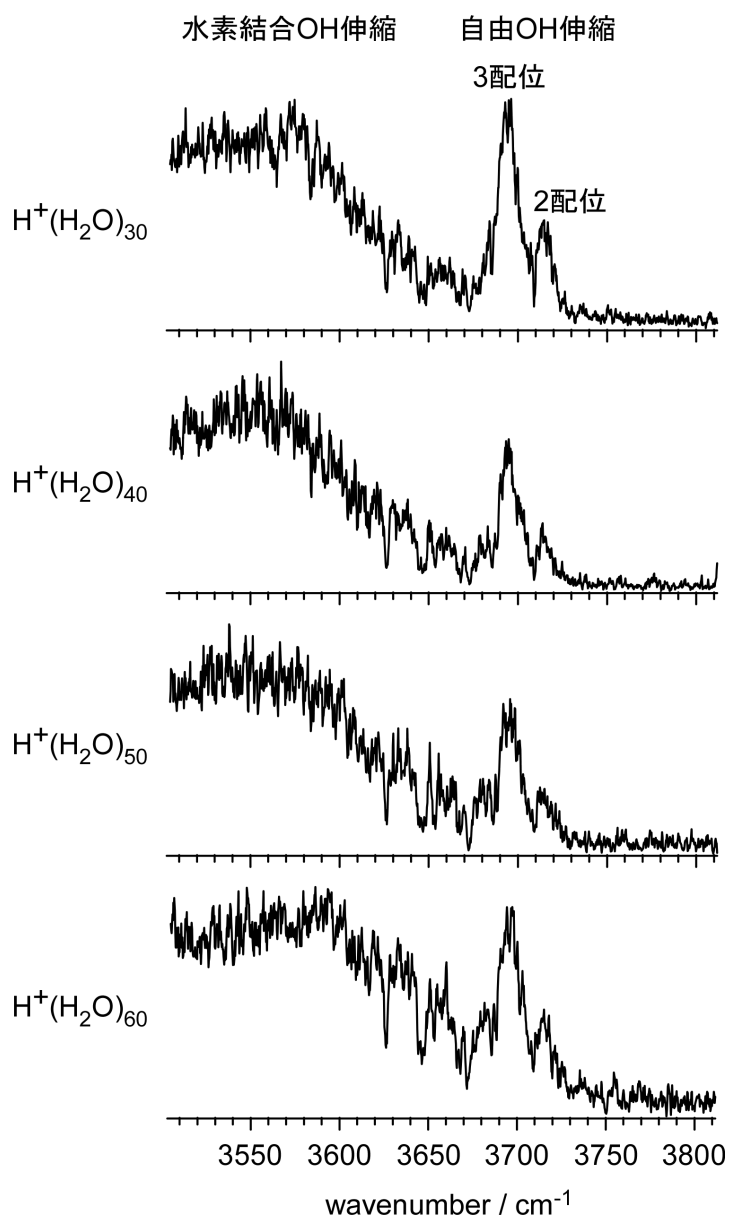


図2 $H^+(H_2O)_n$ ($n=30,40,50,60$) の赤外スペクトル

- [1] M. Miyazaki *et al.*, *Science*, **304**, 1134 (2004). [2] J. -W. Shin *et al.*, *Science*, **304**, 1137 (2004).
 [3] C. -C. Wu *et al.*, *J.Chem.Phys.* **122**, 074315 (2005).