

氏名・(本籍)	みず せ けん た 水 瀬 賢 太
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第2635号
学位授与年月日	平成23年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科(博士課程)化学専攻
学位論文題目	水クラスターの水素結合ネットワーク構造に関する分光学的研究
論文審査委員	(主査) 准教授 藤 井 朱 鳥 教授 美齊津 文 典 教授 森 田 明 弘

## 論 文 目 次

### 第1章 序論

### 第2章 中性水クラスターの水素結合ネットワーク構造～フェノール-水クラスターの赤外分光～

### 第3章 プロトン付加水クラスターの赤外スペクトルと水素結合ネットワーク構造

### 第4章 水クラスターカチオンの赤外スペクトルと水素結合ネットワーク構造

### 第5章 総括

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 序論

水は地球上で最もありふれた物質の1つであるとともに、生命にとってかけがえのない重要な物質である。水の特異的な性質は水素結合によって支配されていると考えられるため、水をつくる水素結合ネットワークの構造を解明することは、水という物質を深く理解するための、基本的かつ重要な課題である。しかし、凝縮相においては無数の分子が存在し、そのそれぞれが時々刻々と配向を変えするという複雑さから、詳細な構造の描像を得るには未だに大きな困難を抱えている。気相中の水クラスターは、有限個の水分子からなる集合体であり、水の水素結合ネットワーク構造の解明を分子レベルで可能にする系である。過去の研究により、10分子程度の水をつくるネットワーク構造が解明されてきた。しかし、この分子数領域では、凝縮相の水や氷に見られる高次のネットワーク構造を再現することができず、凝縮相のモデルとしては、さらに構成分子数を増やしたクラスターの構造解析が求められてきた。こうした観点から本研究で

は、より大きな水クラスターの分光実験により、10 分子以上の水からなる水素結合ネットワーク構造を詳細に解析・解明することを目的とした。具体的には、phenol-(H<sub>2</sub>O)<sub>n≤50</sub>、H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n≤200</sub> といったクラスターのサイズ(*n*)を選別した赤外分光 (OH 伸縮振動領域) により、中性およびプロトン付加状態における水の大規模水素結合ネットワーク構造を解明することを目的とした。また、これまで構造情報がほとんどなかったラジカルカチオン状態の水クラスター(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup>の構造についても解析を行った。

## 第2章 中性水クラスターの水素結合ネットワーク構造～フェノール-水クラスターの赤外分光～

中性の水クラスターにおいて10 分子以上の水がつくるネットワーク構造の解析を行った。純粋な水クラスターに対しては分子数の制御・選択が非常に困難であることから、フェノール分子を共鳴多光子イオン化の発色団として水クラスターに導入し、フェノール-水クラスター phenol-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>を対象とした研究を行った。過去の研究では、*n*=9 程度までの赤外-紫外二重共鳴分光によりフェノール-水クラスターの構造が純粋な水クラスターと本質的に同じであることが示されている。本研究では、同様の手法をより大サイズのクラスターに適用し、水20 分子以上からなるような大サイズ領域の赤外スペクトルを測定することを目的とした。赤外-紫外二重共鳴分光法をより大きなサイズに適用した場合、励起スペクトルがブロードになり、イオン化に伴う解離も無視できないために厳密なサイズは決定できないが、質量分析により [Phenol-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>+</sup> をモニターしながら測定を行うことで、Phenol-(H<sub>2</sub>O)<sub>n+x</sub> (*x*<7) のスペクトルを観測することが可能となる。赤外スペクトルにおいて、水素結合ネットワークの歪みを鋭敏に反映する自由 OH 伸縮振動のバンドが分子数の増加とともに低波数シフトすることを観測した。このバンドの振動数は分子周辺の水素結合が強いほど低波数シフトするとされている。このシフトについて量子化学計算との比較から詳細な解析を行ったところ、中性の水クラスターは、10 量体までは4 員環を主体とした歪みの大きい構造を形成するが、分子数の増加とともに5 員環や6 員環を多く含む、より水素結合歪みの小さいネットワークへと成長していくことを見出した。

## 第3章 プロトン付加水クラスターの赤外スペクトルと水素結合ネットワーク構造

プロトン付加水クラスター H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>については、質量分析の手法を用いることで、これまでに28 量体までの赤外スペクトルが測定され、その構造が解明されてきた。しかし、この分子数まででは、凝縮相の水に特徴的な4 配位の水分子の存在が議論されていない。本研究では200 量体という未踏領域にまでサイズ選別赤外分光の適用範囲を拡大し、その構造を議論することに成功した。赤外スペクトルにおいて、高波数側の自由 OH 伸縮振動のバンドの相対強度が、分子数の増加とともに減少することを観測した。水の配位数を考えると、20 量体以上のクラスターは主に3 配位または4 配位の水分子によって構成されていることが示されている。ここで4 配位の水分子を考えると、水分子の2つの OH 結合がいずれも水素結合を形成しているため、自由 OH を持たない。一方3 配位の水分子は自由 OH を持ちうるため、自由 OH のバンドの相対強度は3 配位分子の存在割合を反映していると考えられる。このことから、観測された自由 OH バンド強度の減少は、3 配位分子の存在割合の減少、つまり4 配位分子の増加を表していると考えられる。このように、これまでの小さなサイズ領域では不明瞭だった4 配位分子の存在を明らかにし、その存在割合が分子数の増加とともに増していく様子を明らかにした。

また、水素結合 OH 伸縮バンドの吸収極大の位置が分子数の増加とともに低波数シフトすることを観測した。このことは4 配位の水分子の増加だけでは説明がつかず、更なる構造変化の兆候ではないかと考えられる。200 分子からなるような大規模なネットワークを議論するため、より大きな系である凝縮相のスペクトルとの比較を行った。吸収極大の位置に関して、分子数の増加とともに水や過冷却水の極大位置に

近づくことが分かった。ここで過冷却水、氷はともに6員環からなる結晶構造を持つとされる。このことから、観測された水素結合 OH バンドの低波数シフトは、水クラスター内部における結晶構造（4配位の水分子からなる6員環ネットワーク）形成の兆候であり、巨大サイズクラスターは氷結晶の部分構造を持つのではないかと考えられる。

#### 第4章 水クラスターカチオンの赤外スペクトルと水素結合ネットワーク構造

ラジカルカチオン状態の水クラスターの構造は、放射線照射による水のイオン化過程を詳細に理解するための良いモデルとして期待されているものである。観測した赤外スペクトルにおいて、 $3500\text{ cm}^{-1}$ 付近に自由 OH のバンドが観測された。気相の実験値との比較から、このバンドは OH ラジカルによるものであると帰属される。すなわち、形式上“(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup>”と表していた水クラスターカチオンは実際には H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub>(OH) 型の構造を形成していることが明らかになった。また水素結合ネットワーク構造を鋭敏に反映する自由 OH 伸縮振動のバンドパターンを、構造が既知の H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> のスペクトルと比較したところ、両者が非常に似ていることが分かった。このことは、(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> (H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n-1</sub>(OH)) のネットワーク構造が H<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> と非常に似ていることを示している。クラスター内に生じた OH ラジカルの位置を解析することは、水のイオン化によって反応性の高い OH ラジカルが生成し、拡散していく過程の微視的理解につながる重要な知見を与えると考えられる。(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> の赤外スペクトルには弱い水素結合に由来するバンドが観測された。こうした弱い水素結合は、中性の水分子から OH ラジカルに続く水素結合でしか説明がつかない。このことから、ネットワーク中で OH ラジカルはプロトン付加サイトではなく、中性の水分子に水素結合している、つまり、OH ラジカルは水分子によって電荷から隔離されていることが明らかになった。この結果は、OH ラジカルがイオン化サイトから拡散していく第一のステップに相当しており、水の放射線誘起反応の理解につながる結果だと期待される。

第5章は、本論文の総括である。

## 論文審査の結果の要旨

水の水素結合ネットワーク構造は、水素結合概念の提唱以来議論が続いている化学の基礎的問題である。気相水クラスターは水の水素結合ネットワークの微視的描像を与える系として近年数多くの研究が行われてきたが、構成分子の個数（サイズ）が1桁台に留まる限り、その水素ネットワーク構造はクラスターに特異的なものに留まり、凝集相と大きな乖離があることが指摘されてきた。

この様な課題に対し本研究は、新しい分光手法と実験装置の開発によってこれまで未踏であった数十〜数百サイズ領域のサイズ選別赤外分光に挑み、小サイズクラスターにおける特異的水素結合ネットワーク構造がサイズ増大と共に普遍的な水素結合構造へと変化していく様子を捉える事に成功した。具体的には、(1) 中性水クラスターにおいてこれまでよりはるかに大きなサイズ領域を選別して観測できる赤外分光スキームを新たに開発し、自由 OH 伸縮振動のサイズ依存性を観測した。その理論解析から小サイズ領域に特異的に現れる4員環主体のネットワークがサイズ増大に伴い次第に凝集相で普遍的に見られる5、6員環主体構造へと移行する様子を明らかにした。(2) これまで気相クラスターでは観測されなかった4配位水素結合した水分子の水素結合 OH 伸縮振動バンドを初めて実験的に同定した。(3) プロトン付加水クラスターにおいて200量体までの巨大サイズのサイズ選別赤外分光を行った。4配位水素結合の増大と共にクラスターの内部構造が形成されることを観測し、さらに100量体を越える領域から内部構造に結晶化の萌芽が見いだされることを示した。(4) 凝集相の水のイオン化に伴うラジカルカチオン生成のモデルとなる水クラスターラジカルカチオンの赤外分光に成功し、カチオン状態における水素結合構造の同定から、溶媒和に伴ってイオンコアとOHラジカルとの自発的解離が起きることを明らかにした。

これらの成果は従来気相クラスター研究を新たな段階へと引き上げ、気相クラスター研究の新たな可能性を拓くものとして高く評価される。本論文は水瀬賢太氏が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、水瀬賢太氏提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。