

$\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の赤外スペクトルと溶媒和構造

(九大院理¹, 分子研²) ○飯野 拓郎¹, 大橋 和彦¹, 宗 豊¹, 井口 佳哉^{2,*},

*現所属: 東大院総合 十代 健², 西 信之², 関谷 博¹

【序論】 溶媒和クラスターに関するさまざまな研究において、その基礎となるのが溶媒和構造を決定することである。遷移金属イオンの溶媒和に関しては、これまでに段階的な結合エネルギーの測定や量子化学計算が行われ、その結果にもとづいて議論がなされてきた。しかしながら、結合エネルギーのみからその溶媒和構造を決定することはしばしば困難をともなう。第1遷移金属イオン-水クラスター $[\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n]$ の結合エネルギー、 $D[\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}-\text{H}_2\text{O}]$ 、をみると、 $n=1$ よりも $n=2$ の値の方が大きく、 $n=3$ で大幅に減少するのが一般的である¹。本研究では、このような挙動を示す第1遷移金属イオンの中で、最も単純な電子配置($4s^03d^{10}$)をとる1価の銅イオンを中心金属とした $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ に注目し、溶媒分子間の水素結合形成に敏感な振動分光法を用いて、その溶媒和構造を解明することを試みた。

【実験と計算】 レーザー蒸発法と超音速分子線法を組み合わせることにより $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ を孤立気相中に生成させた。タンデム型四重極質量分析計と光パラメトリック発振による赤外光を用いて、光解離分光法によりOH伸縮振動領域の赤外スペクトルの測定を行った。また、密度汎関数理論(DFT, B3LYP)にもとづく計算を行い、 $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の安定構造と振動数を求めた。

【結果と考察】 銅単体の d_{z^2} 軌道および $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1, 2$)の安定構造とそのHOMOを図1に示す。銅イオンと水分子の結合は、主にイオン-双極子間の静電相互作用によるものである。銅の $4s$ 軌道と $3d\sigma$ 軌道が混成することにより、結合軸に沿った軌道の広がりが銅単体のときよりも小さくなる。このため、水分子の電子との交換反発が減少し、静電相互作用が強まる。2番目の水分子は、1番目の水分子とは逆の方向から銅イオンに配位する。 $n=2$ では $4s-3d\sigma$ 混成がさらに顕著になり、静電相互作用はより強くなる。したがって、 $n=1$ よりも $n=2$ の方が結合エネルギーが大きくなると考えられている²。2配位の直線型構造は極めて安定であり、3分子以上の溶媒和構造の核となる。

$n=3$ の光解離スペクトルおよびDFT計算により得られた安定構造とその振動スペクトルを図2に示す。 $n=3$ には2つの異性体が存在する。一方は、3番目の水分子が銅イオンに直接配位するものの、1番目、2番目の水分子よりも結合距離がかなり長い(3+0)構造であり、もう一方は、すでに配位している水分子の1つと水素結合を形成する

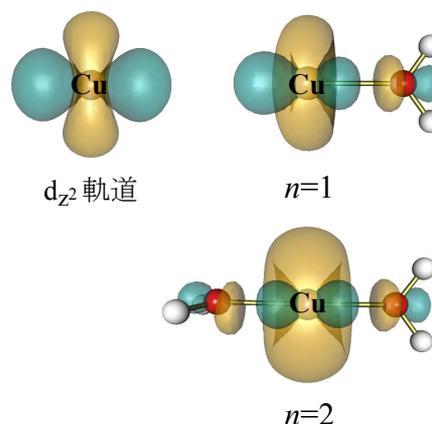


図1. 銅の d_{z^2} 軌道および $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1,2$)の安定構造とそのHOMO

(2+1)構造である。両構造とも、 $n=1, 2$ よりかなり小さな結合エネルギーを与えることになる。したがって、結合エネルギーのみからこれら2つの構造を区別することは困難である。理論計算ではレベルの違いにより両構造の相対安定性が入れ替わることが報告されている³。 $n=1, 2$ の赤外スペクトルには水素結合に関わっていない(フリー)OHによるバンドが 3600cm^{-1} 付近に見られるのみであるが、 $n=3$ ではフリーOHによるバンドに加えて低波数領域に水素結合したOHによるブロードなバンドが観測される。つまり、水分子間に水素結合をもつ(2+1)構造が存在していることがわかる。しかしながら、フリーOHによるバンドと水素結合したOHによるバンドの相対強度は、(2+1)構造についてのDFT計算の結果とは大きく異なっている。このような相対強度は、(3+0)構造も共存し、フリーOHによるバンドの強度に寄与していると考えないと説明できない。DFT計算で得られた赤外吸収強度を用いて光解離スペクトルを解析したところ、本実験条件下では、(3+0)構造と(2+1)構造がほぼ同程度生成しており、両構造の安定性にほとんど差がないことが明らかとなった。

$n=4$ の光解離スペクトルおよびDFT計算により得られた安定構造とその振動スペクトルを図3に示す。光解離スペクトルには、低波数領域に水素結合したOHによるバンドが観測される。 $n=4$ についての計算では、4配位構造4Iの他に、3配位構造4IIと2配位構造4III, 4IVが得られた。これら4つの構造それぞれの振動スペクトルは、実測のスペクトルと矛盾しない。したがって、4つの構造すべてが存在する可能性もある。

今後は、水素結合したOHによるバンドをより詳細に解析するため、シャープなスペクトルを与える $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{Ar}$ の光解離分光を行う予定である。

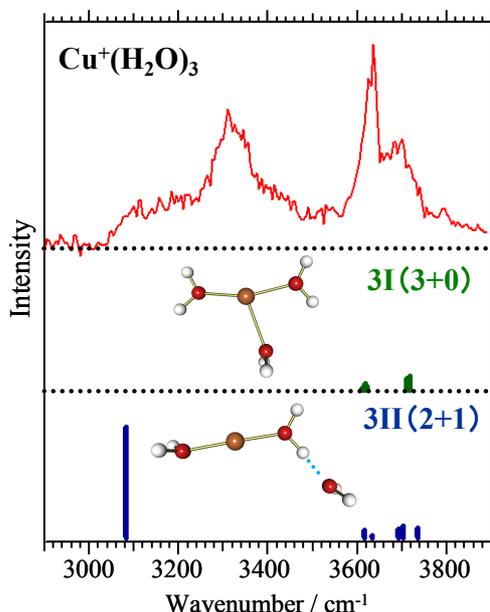


図2. $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ の光解離スペクトルおよびDFT計算で得られた安定構造とその振動スペクトル

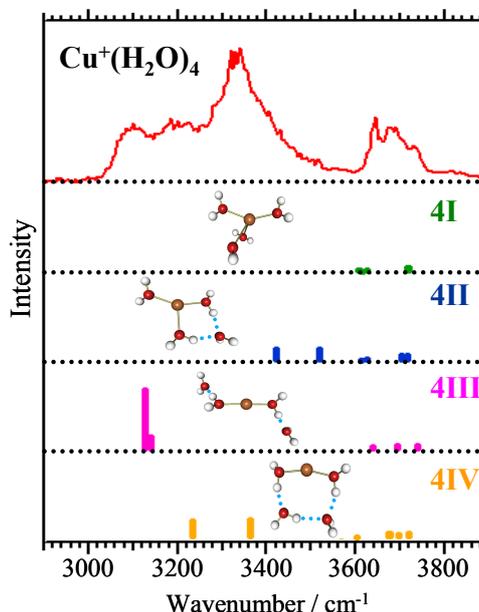


図3. $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ の光解離スペクトルおよびDFT計算で得られた安定構造とその振動スペクトル

1. N. F. Dalleska *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 116, 3519 (1994).
2. M. Rosi and C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.* 90, 7264 (1989).
3. D. Feller *et al.*, *J. Chem. Phys.* 110, 1475 (1999).