

2B04 二酸化炭素-水混合系アニオンクラスターのイオンコア構造と水和形態

(東大院総合¹・分子研²) ○村岡 梓¹, 井口佳哉¹, 西 信之², 永田 敬¹

【序】 二酸化炭素-水二成分アニオンクラスター $[(\text{CO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m]^-$ については, Klots によってその特異的な安定性が報告されて以来[1], 実験[2, 3]と理論[4]の両面から様々な研究がなされてきた. この二成分アニオンクラスターでは, 光電子分光法により, 余剰電子の束縛状態が異なる2種類の電子構造異性体の存在が確認されている[3]. これらの構造異性体は VDE(垂直電子脱離エネルギー)値が 1eV 以上も異なるために光電子スペクトル上で容易に識別でき, $[(\text{CO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_1]^-$ ($2 \leq n \leq 4$)では, CO_2^- イオンコア構造と C_2O_4^- イオンコア構造が共存していること[3, 4], $[(\text{CO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^-$ においては, CO_2^- イオンコア構造がより安定となることなどが判明している. しかし, $[(\text{CO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m]^-$ 系全体を通じた詳細な溶媒和構造の解明には至っていない. 本研究では, $[(\text{CO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m]^-$ ($n = 1 - 3, m = 1, 2$)に着目し, 赤外光解離スペクトルの測定及び *ab initio* 計算による構造推定を行った. 構造最適化で得られた複数の異性体の電子構造, 安定化エネルギー, VDE の計算値を, 赤外光解離及び光電子スペクトルの結果と比較し, $[(\text{CO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m]^-$ 混合系の溶媒和構造を支配する分子間相互作用に関する知見を得ることを目的とした.

【計算】 GAUSSIAN98 を用いて $[(\text{CO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m]^-$ ($n = 1 - 3, m = 1, 2$)の構造最適化を行った. UHF/6-31+G(d)レベルで構造を最適化した後, 得られた安定構造を初期構造として MP2/6-311++G(d,p)レベルで再度構造を最適化し, 同時に振動解析を行った. さらに, 実験で得られている VDE 値[4]と比較するために, 最適化された負イオンと同じ構造を持つ中性状態のエネルギー計算を行い, それらのエネルギーの差から VDE 値を見積もった. エネルギー計算では, より高い計算精度を得るために CCSD(T)/6-311++G(d,p)レベルを用いた(CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-311++G(d,p)). 赤外スペクトルと比較する際の振動計算のスケール因子は 0.9397 とした.

【実験】 赤外光解離分光を行った. CO_2 と H_2O の混合ガス(よどみ圧 $1 - 2 \times 10^5$ Pa)をパルスノズルより真空中へ噴出し, ノズル直下(≈ 5 mm)で電子衝撃によりイオンを生成した. 生成したアニオンクラスターをパルス加速し, 第1の四重極質量分析計で親イオンを選別した. 親イオンをイオンベンダーにより 90 度方向に曲げてイオンガイドに導入し, 赤外光を照射した. 赤外吸収によるフラグメントイオンを第2の四重極質量分析計により選別しセラトロンで検出した. 赤外光には, Nd:YAG Laser 励起の OPO を用いた. フラグメントイオン量を赤外光の波数の関数として測定することにより, 親イオンの赤外光解離スペクトルを得た.

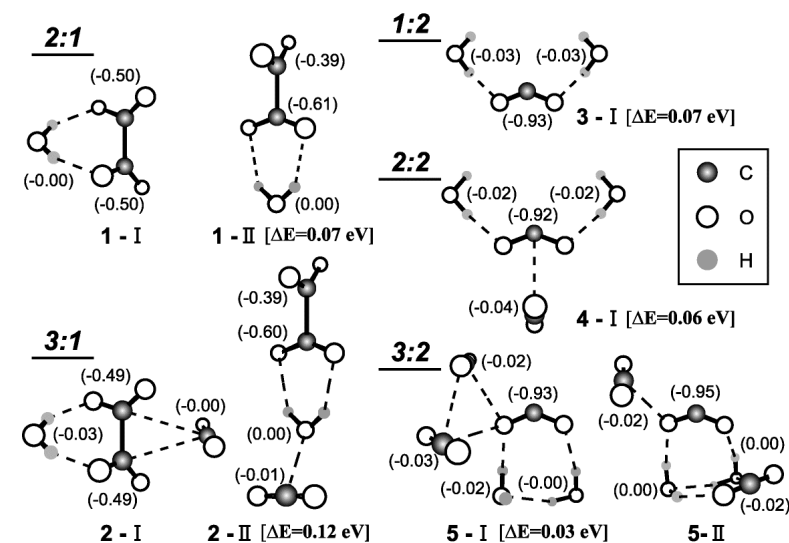


図1. MP2/6-311++G(d,p)レベルにおける $[(\text{CO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m]^-$ ($n = 1 - 3, m = 1, 2$)の構造異性体

【 $[(\text{CO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の構造】

MP2/6-311++G(d,p)レベルで, $[(\text{CO}_2)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の構造最適化を行った結果, $(n, m) = (1, 1)$ について3種, $(1, 2)$ について5種, $(2, 1)$ について8種, $(2, 2)$ について17種, $(3, 1)$ について9種, $(3, 2)$ について23種の安定構造が得られた. 各 (n, m) クラスターについて, CO_2^- をイオンコアとする構造, および C_2O_4^- をイオンコアとする構造が存在した. 光電子分光法から両イオンコアが共存すると考えられている $(n, m) =$

(2, 1), (2, 2), (3, 1)クラスターにおいては、常に $C_2O_4^-$ イオンコア構造が最安定であった。一方、 CO_2^- イオンコア構造のみが存在すると考えられている(3, 2)クラスターにおいては、 CO_2^- イオンコア構造が最安定となることがわかった。構造最適化したクラスター構造の一部を図1に示す。図中の ΔE は最安定構造とのエネルギー差を、括弧内の数字は Mulliken の電荷分布を示している。

【構造異性体の決定】 各サイズにおける赤外光解離スペクトルと、構造最適化によって得られた構造の振動計算の結果を図2に示す。まず、赤外スペクトルに着目する。(n, m) = (2, 1)と(3, 1)クラスター(図2 a, c)は、 3570 cm^{-1} 付近にシャープなバンドを持つ良く似たスペクトルを与える。また、(n, m) = (1, 2)と(2, 2)クラスター(図2 e, g)のスペクトルの形状は似ており、 3340 cm^{-1} 付近にバンドピークを持ち、 3250 cm^{-1} 付近にもう1つの極大を持つ。加えて、(2, 2)のスペクトルには 3579 cm^{-1} に小さなピークが現れる。それに対して、(n, m) = (3, 2)クラスター(図2 i)は、 $3220, 3326, 3440, 3575\text{ cm}^{-1}$ に複数のピークを持つバンド構造を示し、そのスペクトル形状はどのサイズとも異なる。

これらのバンド形状をもとに、振動解析の結果、及び、光電子分光で得られた VDE 値と比較しながら構造異性体の決定を試みる。まず、(n, m) = (2, 1)クラスターでは、光電子分光により主要な構造と考えられている $C_2O_4^-$ イオンコアのうち、図1に示した異性体 1-I あるいは、1-II クラスターが実測スペクトルをよく再現していることがわかった。(3, 1)クラスターにおいても、異性体 1-I, 1-II を部分構造に持つ、異性体 2-I, 2-II が赤外スペクトルをよく再現する。一方、(n, m) = (1, 2)は、そのバンド位置と形状から、 CO_2^- の酸素原子に水2分子が独立して溶媒和した構造をもつ異性体 3-I であることが分かった。(2, 2)においては、最も強度の大きい 3342 cm^{-1} のバンドを、異性体 4-I に帰属した。また、 3579 cm^{-1} のバンドは、(2, 1), (3, 1)に現れた $C_2O_4^-$ イオンコアに水が溶媒和した骨格をもつ異性体に帰属できる。(3, 2)では、 CO_2^- と水2分子で環状構造を形成するような、異性体 5-I ないし 5-II でスペクトルを上手く説明できる。

以上の結果より、 $[(CO_2)_n \cdot (H_2O)_m]^-$ は (m, n) の組み合わせによって、イオンコアと水分子が関与したある特定の基本構造を共通して保有すること、サイズの増加につれて異なる基本構造が現れることが分かった。まず、水分子1個を含む(2, 1), (3, 1)クラスターでは、 $C_2O_4^-$ イオンコアに対して水分子が両方の水素原子を配向させた等価な水素結合を形成する構造が基本骨格となっている。水2分子を含む(1, 2), (2, 2)クラスターでは、水が CO_2^- に対して独立に溶媒和した構造が主として生成し、(2, 2)では(2, 1), (3, 1)に現れた $C_2O_4^-$ に水分子が溶媒和した構造が共存する。一方、(3, 2)クラスターでは(1, 2), (2, 2)とは全く異なり、 CO_2^- と水2分子で環状構造を形成した異性体が主に存在している事が明らかになった。

[1] C. E. Klots, *J. Chem. Phys.* **71**, 4172 (1979). [2] T. Nagata, H. Yoshida, T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 205 (1992); *Z. Phys. D* **26**, 367 (1993). [3] T. Tsukuda, M. Saeki, R. Kimura, T. Nagata, *J. Chem. Phys.* **110**, 7846 (1999). [4] M. Saeki, T. Tsukuda, T. Nagata, *J. Chem. Phys.* **111**, 6333 (1999).

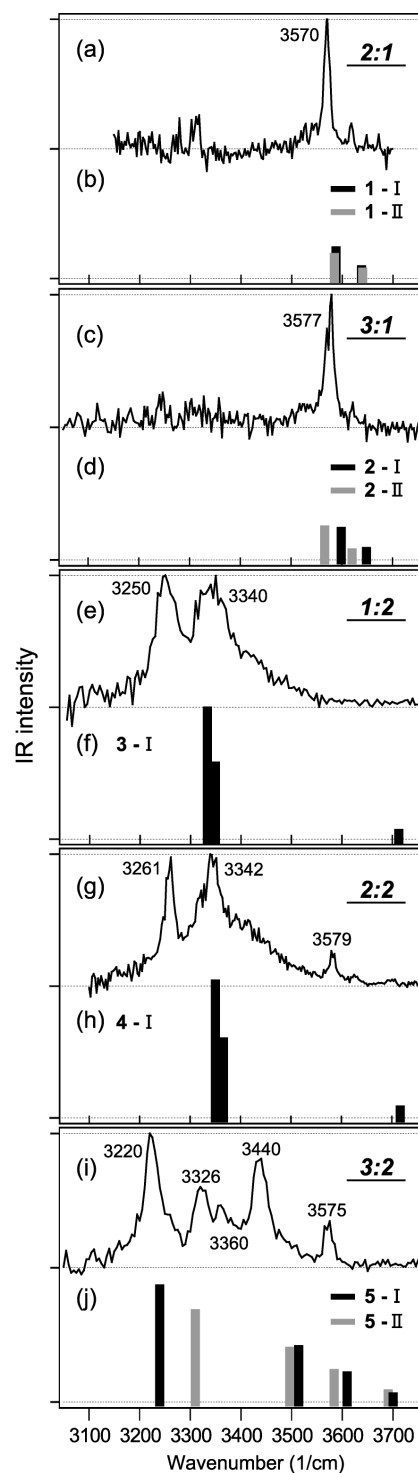


図2. $[(CO_2)_n \cdot (H_2O)_m]^-$ ($n = 2, 3, m = 1, 2$)の赤外スペクトル。(a), (c), (e), (g), (i)は実験で得られた赤外光解離スペクトル、(b), (d), (f), (h), (j)は振動計算によるスティックダイアグラムを示す。