

2P034

$\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の赤外分光: 金属の電子配置が溶媒和に及ぼす影響

(九大院理¹・分子研²) ○佐々木 潤¹, 大橋 和彦¹, 飯野 拓郎¹, 井上 和哉¹,
十代 健², 西 信之², 関谷 博¹

【序論】凝縮相における金属イオンの溶媒和過程を解明するためのモデルとして、孤立気相中における溶媒和金属イオンクラスターが注目されている。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されてきた。この結合エネルギーの段階的な変化にみられる傾向は、金属の種類によって異なることが知られており、金属イオンの価電子数およびスピン状態がその溶媒和構造に影響を与えていると推察される。当研究室では既に、基底状態が $^1\text{S}(3d^{10})$ である Cu^+ の水和構造を決定している[1]。本研究では、 $^6\text{D}(3d^64s^1)$ の基底状態をもつ Fe^+ の水和構造を調査し、金属イオンの電子配置がその溶媒和構造に与える影響について考察した。

【実験・計算】3基の四重極質量分析器を備えた分光装置と、光パラメトリック発振により発生させた赤外光を用いて実験を行った。ジェット中に生成した水分子のクラスターに、レーザー照射によって蒸発した Fe^+ を捕捉させ、 $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ を生成した。質量選別-赤外光解離分光法により赤外スペクトルを得た。また、密度汎関数理論(DFT)により、 $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の安定構造と振動スペクトルを計算した。

【結果・考察】 $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ において、水分子は酸素原子部分で Cu^+ に配位する。酸素の孤立電子対との交換反発を避けるために Cu^+ が $4s-3d$ 混成し、その結果、直線型の2配位構造が形成される。この2配位構造を核として水和が進行する。今回着目した $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ について、 $n=1$ の基底状態は、 $^6\text{D}(3d^64s^1)$ の Fe^+ に相関する6重項である。しかしながら、この電子配置では $4s-3d$ 混成が不可能である。そのため $n=2$ の基底状態は混成可能な $^4\text{F}(d^7)$ の Fe^+ に相関する4重項状態になると、理論計算により予測されている[2]。今回の計算により得られた $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ の安定構造を図1に示す。6重項状態では $4s$ 軌道に電子が存在する。4p性が混ざることにより、 $4s$ 電子は Fe^+ の上側に局在し、水分子はそれを避けるように下側から配位している。一方4重項状態では、 $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ と同様に $4s-3d$ 混成による直線型の2配位構造が形成される。

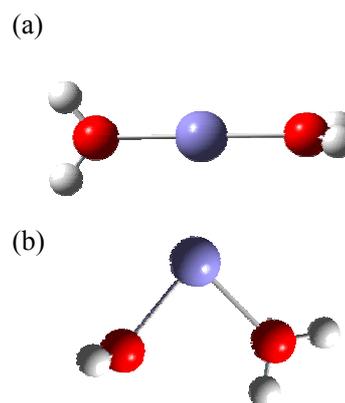


図1. $\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ の安定構造。
(a) 4重項, (b) 6重項

$\text{Fe}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=3-7$)の赤外光解離スペクトルと計算で得られた振動スペクトルを図2に示す。水素結合したOHの伸縮振動数は、フリーOHの伸縮振動数から低振動数シフトすることが知られている。 $n=3$ の実測スペクトルの 2880cm^{-1} 付近に強い吸収がみられることから水素結合したOHの存在が示

唆される。このバンドは、DFT計算との比較より 2 配位構造に 3 番目の水分子が水素結合した(2+1)構造に帰属される。しかしながら、(2+1)構造の計算スペクトルは、実測スペクトルにみられる水素結合OHによるバンドとフリーOHによるバンドの相対強度比を再現していない。このことから、水分子全てがFe⁺に直接配位した(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ければならない。すなわち $n = 3$ においては、(2+1)構造と(3+0)構造が共存していることが分かる。

$n = 4$ においては、2950cm⁻¹付近に強い吸収が見られることから、 $n = 3$ と同様に水素結合したOHを持った構造の存在が示唆される。このバンドは、 $n = 3$ のバンドからわずかに高波数シフトしたところに位置することから、(2+1)構造の単独で配位している水分子に 4 番目の水分子が水素結合した(2+2)構造に帰属することが出来る。さらに、(2+2)構造の計算スペクトルが $n = 4$ の実測スペクトルを再現していることから、 $n = 4$ では水素結合型の構造が支配的に存在していると考えられる。このように、溶媒分子が一つ増加することにより水素結合型の構造の重要性が増すことが分かる。

水分子の数を増やしていくと、 $n = 4$ の2950cm⁻¹付近のバンドはさらに高波数にシフトし、 $n = 6$ では3200cm⁻¹付近のバンドと一体化してしまう。さらに $n = 6$ のスペクトルは、 $n = 5$ および7のスペクトルに比べて単純化している。これに類似した挙動は、2配位構造をもつCu⁺(H₂O) _{n} のスペクトルにも見られる[1]。このことから、Fe⁺(H₂O)₆について、2配位核のまわりに水 4 分子が等価に水素結合した、Cu⁺(H₂O)₆と同様の(2+4)構造が予測される。2配位構造の優位性は、4s-3d混成の重要性を意味し、スピン状態が4重項であることを示唆している。 $n = 3-7$ についてのDFT計算も観測されているスペクトルが4重項によるものであることを示している。

一方、3450cm⁻¹付近のバンドは、 $n = 5$ で出現し、 n の増加にともなって強度を増している。バンドは、Cu⁺(H₂O) _{n} のスペクトルには見られず、Fe⁺(H₂O) _{n} に特徴的なものである。このバンドの候補として、他の構造異性体および挿入生成物を検討している。

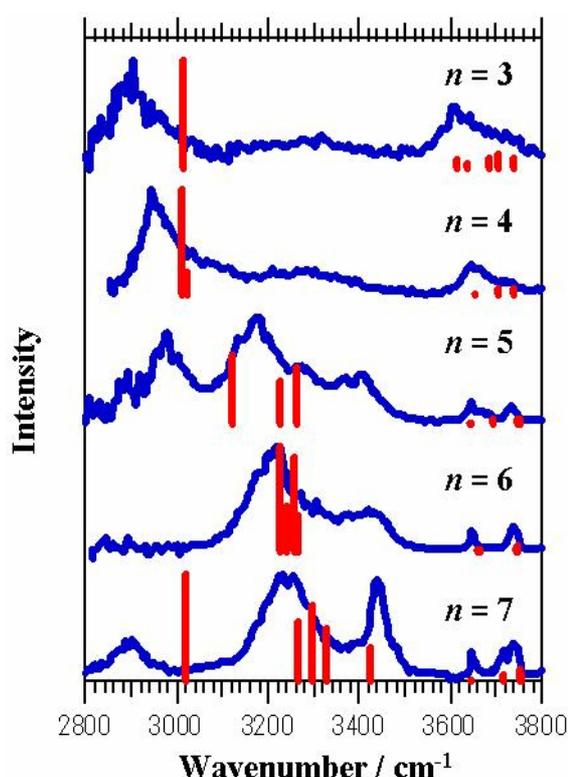


図 2. Fe⁺(H₂O) _{n} ($n = 3-7$)の光解離スペクトルおよび DFT 計算で得られた 4 重項状態の 2 配位構造についての振動スペクトル

1. T. Iino *et al.*, *J. Chem. Phys.* 126, 194302, 2007

2. A. Ricca and C. W. Bauschlicher, Jr. *J. Phys. Chem.* 99, 9003, 1995