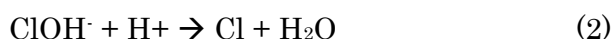


【序】海水中をはじめ環境中の水溶液に高濃度で存在する塩化物イオンは、光や放射線で生成したヒドロキシルラジカルと反応し、塩素分子ラジカルアニオン(Cl_2^-)が生成し、他のハロゲン(Br 、 I)や擬ハロゲン(SCN 、 N_3 等)ダイマーアニオンと同様、 σ - σ^* 遷移に起因する強い光吸収($\lambda_{\text{max}}=340\text{nm}$)を可視紫外部に示す。Jayson らはパルスラジオリシスによる過渡吸収測定から、次のような反応機構を提案した[1]。



このとき中間体として生成する ClOH^- も Cl_2^- とほぼ同じ領域に光吸収を示すと考えられた ($\lambda_{\text{max}}=350\text{nm}$) が、この帰属は確定していない。最近、 OH^- ラジカルの水溶液中での光吸収が水分子との $\text{O}-\text{O}$ 結合の形成に起因する可能性が指摘され[2]、 ClOH^- についても $\text{Cl}-\text{O}$ 結合が形成された構造をとれば紫外部に強い光吸収を持つことが示されたが[3]、水中の OH^- ラジカルの構造を密度汎関数による *ab initio* MD 計算で求める際には自己エネルギー補正が必要であり [4]、これを考慮すると ClOH^- は気相中と同様に OH^- 基が Cl^- に直線的に配向した構造となってしまう[5]、強い光吸収帯が説明できない。

こうした状況を考慮し、 ClOH^- の水溶液中での性質を電子状態計算から求めるためには、性質がよくわかっているラジカルアニオンである Cl_2^- で適切な計算方法を確認したうえで適用を図るべきと考え、 Cl_2^- を対象とした電子状態計算を行った。

Cl_2^- は水溶液だけでなく結晶や希ガスマトリックスなど固相中の光吸収スペクトル、および気相中の光解離スペクトル[6]が測定されており、実験結果からは励起エネルギーや振動数などの性質に与える環境の影響が比較的小さいことを示している。また、基底状態のポテンシャルエネルギー曲線も計算され[7]、共鳴ラマンスペクトル[8]や熱力学的な見積から得られた解離エネルギーの値が精度よく再現されている。これに対し、Pathak らはハイブリッド密度汎関数法で Cl_2^- の水和クラスターの構造最適化を行い[9]、CIS 法による励起エネルギーが水和数の増加に伴い大きくブルーシフトすることを示しているが[10]、これは上記の実験結果と対応していない。そこで本発表では、溶媒効果を分極連続体モデル(Polarizable Continuum Model: PCM)で考慮した電子状態計算を行い、励起エネルギーや振動数などへの溶媒効果を定量的に再現することを試みた。

【計算方法】計算プログラムは Gaussian および Columbus (Version.5.9.1)を用いた。基底関数は aug-cc-pVTZ を使い、分極連続体モデル[11]で溶媒効果を考慮して構造最適化および基準振動解析を行った。

【結果と考察】表 1 には各種の電子状態の算法により求めた結合距離と調和振動数を比較した結果を示す。HF 法をもとに電子相関を考慮した方法により、分子振動の計算値は実測

値とよく一致したが、ハイブリッド DFT 法は実測値よりもかなり低い値となった。またいずれの場合も、分極連続体モデルによる溶媒効果の考慮により、振動数が約 15cm^{-1} 高波数シフトした。

図 1 にはポテンシャルエネルギー曲線を示す。基底状態は QCISD(T)法、励起状態は MRCISD 法で計算した。溶媒効果を考慮した基底状態の値(Δ)は、平衡核間距離の近傍では孤立分子(\bullet)よりもわずかに高く、 $R=8\text{\AA}$ での両者の値の差 ($74.4\text{ kcal mol}^{-1}$) はイオンの水和エンタルピー($88.7\text{ kcal mol}^{-1}$)[12]に近い値となった。

表 2 には EOMCCSD 法による ${}^2\Sigma_u-{}^2\Sigma_g$ 励起エネルギーおよび振動子強度の実験値および計算値を示す。計算値は、水溶液中での励起波長のブルーシフトおよび振動子強度の減少を含め、実験値とよく一致した。

以上の結果から、分極連続体モデルにより溶媒効果を考慮し、電子相関を考慮した電子状態計算を行うことにより、核間距離の変化を伴う水溶液中の Cl_2 の基底および励起電子状態を定量的に計算可能であり、水溶液中の ClOH の構造や諸特性の計算に反映しうる見通しが得られた。

本報告は、経済産業省委託事業「処分システム化学影響評価高度化開発」において得られた成果の一部である。

表 1 原子間距離および基準振動数の比較

	孤立分子		水溶液中 (PCM)	
	R (\AA)	ω_e (cm^{-1})	R (\AA)	ω_e (cm^{-1})
UHF	2.638	250	2.619	262
MP2	2.570	268	2.556	282
CCSD	2.603	257	2.585	273
QCISD	2.603	257	2.586	272
B3LYP	2.709	204	2.678	218
BHHLYP	2.643	235	2.620	249
Exp.		260		277

表 2 電子遷移の計算値と実測値の比較

	孤立分子		水溶液中 (PCM)	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
遷移極大 (nm)	361	354	343	340
振動子強度	0.376	0.42	0.360	0.34

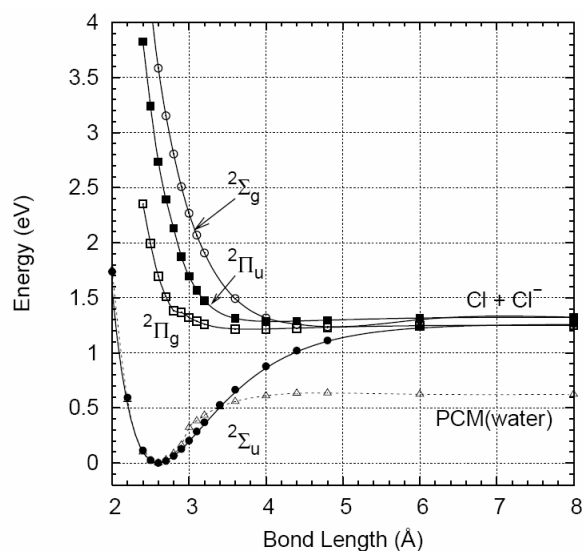


図 1 ポテンシャルエネルギー曲線

【参考文献】 [1]Jayson et al., JCSFT I, 1973, 69, 1597. [2]Chipman, JPCA, 2008, 112, 13372. [3]Valiev et al., JPCA, 2009, 113, 8823. [4]Vande Vondele and Sprik, PCCP, 2005, 7, 1363. [5]D'Auria et al., JPCA, 2008, 112, 4644. [6]Lee et al., JCP, 1979, 70, 3237. [7]Gilbert and Wahl, JCP, 1971, 55, 5247. [8]Hynes and Wine, JCP, 1988, 89, 3565. [9]Pathak et al., JCP, 2006, 125, 074309. [10]Pathak et al., CPL, 2008, 454, 17. [11]Tomasi et al., Chem.Rev., 2005, 105, 2999. [12] Robinson and Stokes, "Electrolyte Solutions", 2nd. Ed., 1959, p.70.