

## 水和された極性分子クラスター中の余剰電子の束縛機構

○杉本 美生<sup>1</sup>, 茂木 春樹<sup>1</sup>, 高柳 敏幸<sup>1</sup>, 永田 敬<sup>2</sup>, 中西 隆造<sup>2</sup>  
 (埼玉大院・理<sup>1</sup>, 東京大院・総合<sup>2</sup>)

最近、比較的大きな双極子モーメントを有する分子  $M$ {ピリジン(Py), アセトアルデヒド(AA), アセトン(Acn), ニトロメタン(NM), アセトニトリル(AN)}と、水数個とアルゴン原子数個からなる負イオンクラスター $(\text{H}_2\text{O})_n^- \cdot \text{Ar}_m$ の低速衝突反応の実験が行われ、生成負イオン分子クラスター $[\text{M} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^-$ の光電子スペクトルが測定された[1]。この時測定された光電子スペクトルにみられた光電子バンドは全て水負イオンクラスター $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ のスペクトルの形状とよく似ており、少しずつピーク位置がシフトしているものであった。よって最初に生じた負イオン分子クラスター中において水負イオンクラスター $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ はその固有形態を維持していると考えられる。水負イオンクラスター $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ は双極子束縛型負イオンであることが今までの研究からわかっており、また、見られた電子の束縛エネルギーが小さかった( $\sim 1\text{eV}$ )ことから観測された負イオン分子クラスターは双極子束縛型負イオンと同定された。また、これらの負イオン分子クラスターの  $2.1\ \mu\text{m}$  光励起によって、水分子数個の蒸発を伴い原子価束縛型負イオンも生成されている。このことから最初に生じた負イオン分子クラスターは原子価束縛型負イオン形成の際の前駆体(中間体)と考えることができる。

実験だけからでは生成された負イオン分子クラスターがどのような構造をとっているのか決定することは難しい。そこで、我々は極性分子  $M$  と水二量体負イオンによる負イオン分子クラスターに関して電子状態計算を行い電子の束縛機構について検討した。計算手法としては MP2 と LC-BOP を用い、基底関数としては双極子束縛型の広がった電子雲を表現できるように aug-cc-pVDZ の一番広がった軌道にさらに比例定数  $1/3$  かけていったものを酸素の s 軌道、p 軌道と、水素の s 軌道に 2 個ずつ加えたものを使用した[3]。

計算結果の一例として $[\text{AA} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^-$ の安定構造を図 1 に示す。assist 型ではお互いの双極子モーメントを揃えて電子を支えており、dual 型ではお互いの双極子モーメントで電子を支えあう構造をとっている。エネルギー的には assist 型の方が dual 型に比べて安定であった。

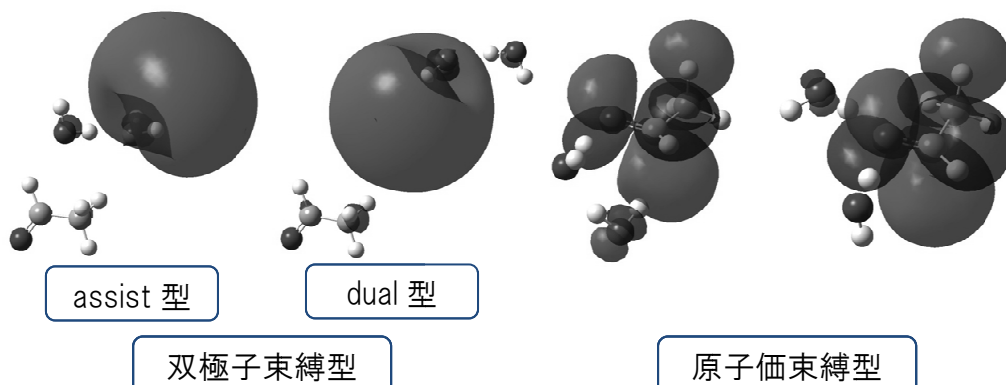


図 1. 電子状態計算により見つかった $[\text{AA} \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]^-$ の安定構造

これは双極子-双極子相互作用による安定化のためであり、妥当な結果である。しかしながらどちらの構造でもVDE(Vertical Detachment Energy; 垂直電子脱離エネルギー)の値はほぼ同程度であることがわかった(表 1)。このことはVDE だけからこれらの構造を区別するのは難しいことを意味している。

表 1. 各クラスター $[M \cdot (H_2O)_2]$ のVDE 値/meV

	Py	AA	Acn	AN
assist型	150	172	190	224
dual型	150	162	178	260

次に双極子束縛型負イオンの形成過程を知るために分子動力学計算を行った。図 2 は水二量体負イオン $(H_2O)_2^-$ とアセトニトリルを 15 Å 離して計算を行ったときのエネルギーと構造の時間変化を示している。このトラジェクトリーでは最初に dual 型が生成しているが、1.5 kcal/mol 程度のバリアーを越えて最終的には assist 型が生成している。現在、様々な条件下で同様の計算を行っている。

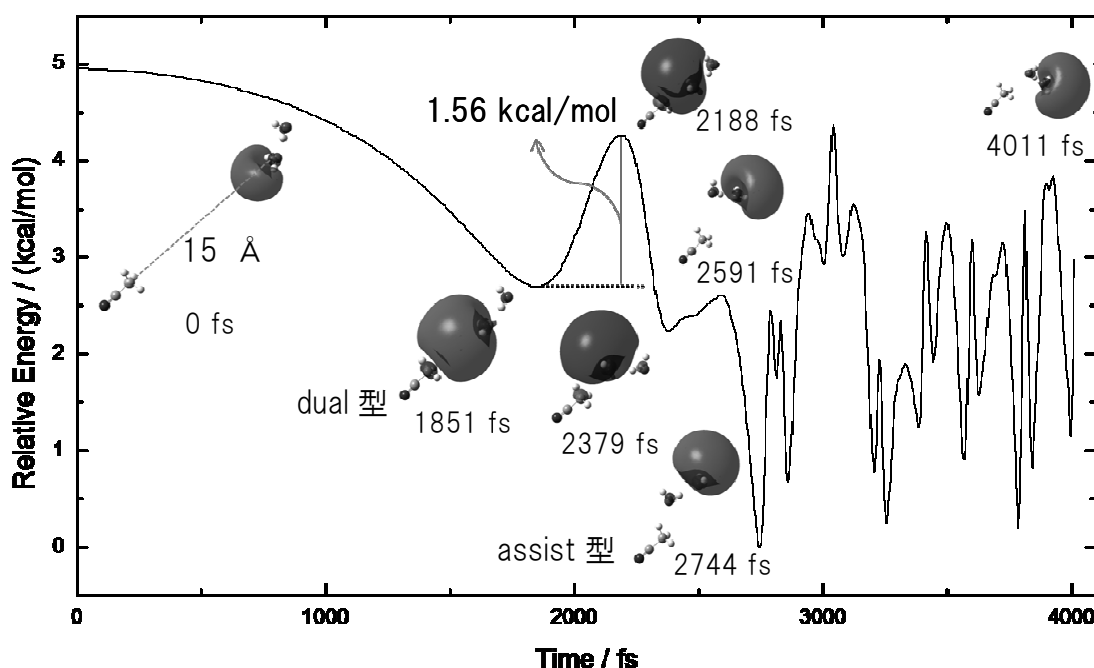


図 2. ANと $(H_2O)_2^-$ の分子動力学シミュレーション結果

#### 参考文献

- [1] R. Nakanishi and T. Nagata, *J. Chem. Phys.*, 130 (2009) 224309.
- [2] H. Motegi, et al., *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 8939.
- [3] J. M. Herbert and M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 5217.