

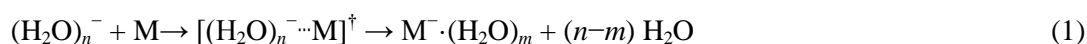
## 分子-水ネットワークからなる負イオン錯体の構造と クラスター内電子移動ダイナミクス

(東大院総合<sup>1</sup>, Pittsburgh 大<sup>2</sup>, Yale 大<sup>3</sup>) 中西隆造<sup>1</sup>, 永田 敬<sup>1</sup>, V. K. Vooora<sup>2</sup>, K. D. Jordan<sup>2</sup>, K. J. Breen<sup>3</sup>, A. F. DeBlase<sup>3</sup>, T. L. Guaso<sup>3</sup>, M. A. Johnson<sup>3</sup>

### Intracluster electron capture dynamics in water-molecule complex anions

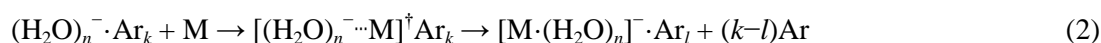
(Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Pittsburgh Univ.<sup>2</sup>, Yale Univ.<sup>3</sup>) R. Nakanishi<sup>1</sup>, T. Nagata<sup>1</sup>, V. K. Vooora<sup>2</sup>, K. D. Jordan<sup>2</sup>, K. J. Breen<sup>3</sup>, A. F. DeBlase<sup>3</sup>, T. L. Guaso<sup>3</sup>, M. A. Johnson<sup>3</sup>

**【序】** 水クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ は水和電子 $e_{\text{aq}}^-$ のマイクロモデルとされ、振動分光や量子化学計算によってその電子束縛メカニズムや水素結合ネットワークの詳細が明らかにされてきた。一方、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の反応は水和電子による溶液中の1電子還元反応に対応し、一般に電子捕捉性の分子Mに対して



のように進行するが、電子移動とそれに続く原子価負イオンの水和安定化のダイナミクスに関して、分子レベルでの理解は進んでいない。本研究では、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ と分子で形成される負イオン錯体を利用して水溶液中の1電子還元過程のモデル系を構築し、溶媒和電子の捕獲から原子価負イオンの水和安定化に至るダイナミクスを明らかにすることを目的とした。

**【実験・計算】** 本研究では次のようなストラテジーを用いて過程(1)の反応中間体を生成した。Ar 溶媒和した水クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^- \cdot \text{Ar}_k$ と小さな電子親和力( $E_a \approx 0$ )をもつ分子との低エネルギー衝突反応では、Ar 蒸発による余剰エネルギーの散逸によって、過程(1)の反応中間体とみなせる準安定な負イオン錯体 $[\text{M} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^-$ が生成する[1]。



今回の実験では $n=6$ ,  $\text{M}=\text{CO}_2$ の系を対象とし、 $(\text{H}_2\text{O})_6^- \cdot \text{Ar}_k$ を含む超音速ビームへのエンタレインメント法を用いて錯体 $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^-$ ,  $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$ を生成して、光電子スペクトルと赤外光解離スペクトルを測定した。さらにDFT法による電子構造計算からon-the-flyでエネルギーと力を求めるMDシミュレーションによって、クラスター内電子移動と水和安定化のダイナミクスに関する情報を得た[3]。

**【結果と考察】** 1064 nmで測定した $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^-$ ,  $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$ の光電子スペクトルは、 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ と形状が酷似しており、バンドシフト量も考慮した上で、 $\text{CO}_2$ と錯形成しても $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の双極子束縛型の電子構造は保持されていると結論した。赤外光解離分光からもこの結論を確認することができる。図1に $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$ および $(\text{H}_2\text{O})_6^- \cdot \text{Ar}_7$ の赤外光解離スペクトルを示す。 $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$ のスペクトル(図1b)は、中性 $\text{CO}_2$ の反対称伸縮振動に帰属できる2343

$\text{cm}^{-1}$  のバンドと  $(\text{H}_2\text{O})_6^- \cdot \text{Ar}_7$  のスペクトル (図 1c) と殆ど一致した振動バンドから構成されており,  $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$  では, 水素結合ネットワーク構造を保持した  $(\text{H}_2\text{O})_6^-$  に  $\text{CO}_2$  中性分子が付着していると解釈できる. DFT 計算で得られた最安定構造(図中)では  $\text{CO}_2$  は余剰電子と離れて  $(\text{H}_2\text{O})_6$  骨格に付着しており, この構造から予測される振動スペクトル(図 1a) は実測と良く一致する.

$[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$  の赤外光解離では, Ar 原子と 1~2 個の水分子の解離が観測された. エネルギー収支から考えて, 最終生成物は水和した原子価負イオン  $\text{CO}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$  であり, 水和安定化の際に獲得した余剰エネルギーによって Ar 原子

と 1~2 個の水分子が蒸発したと考えられる. したがって, 図 1 の赤外光解離スペクトルは,  $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$  の何れの振動モードを励起してもクラスター内電子移動反応が進行することを示唆している. また, 振動励起をトリガーとして電子移動を誘起できることから, 負イオン錯体  $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$  に関する今回の結果は, 溶液中でランダムに起こる 1 電子還元過程, すなわち分子による溶媒和電子の捕獲とそれに続く原子価負イオンの水和安定化を過渡分光的に追跡できるモデル系が得られたことを示すものである.

DFT 計算で得られた構造を初期構造として, OH 伸縮 ( $3466 \text{ cm}^{-1}$ ) の励起に相当する余剰エネルギーを与えた場合の MD シミュレーションでは, クラスター内で電子移動反応が進行する複数の経路が観測された. 図 2 にその一例を示す. 何れの経路でも,  $\text{CO}_2$  が  $(\text{H}_2\text{O})_6$  骨格の周囲を移動しながら水素結合を形成することが電子移動の引き金となり, 励起後 20 ps 程度で電子移動が起こることが示された.

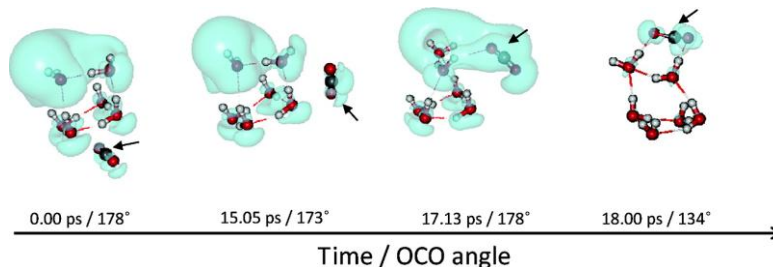


図 2. MD 計算による  $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^-$  の電子移動反応経路の一例. 文献[3]からの転載.

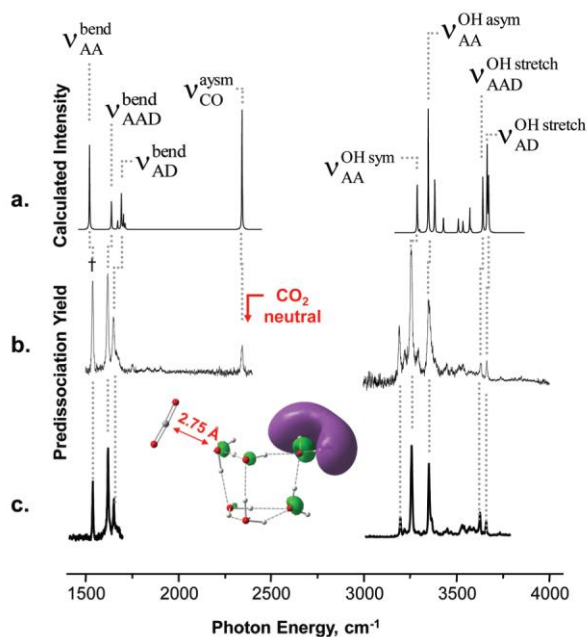


図 1. (a) B3LYP/6-311++G\*\*(sp) による計算スペクトル, (b) 実測の  $[\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]^- \cdot \text{Ar}$  赤外解離スペクトル, (c)  $(\text{H}_2\text{O})_6^- \cdot \text{Ar}_7$  スペクトル. 文献[3]からの一部転載.

[1] R. Nakanishi and T. Nagata, *J. Chem. Phys.* **130**, 224309 (2009). [2] H. Motegi, T. Takayanagi, T. Tsuneda, K. Yagi, R. Nakanishi, T. Nagata, *J. Phys. Chem. A* **114**, 8939 (2010). [3] K. J. Breen, A. F. DeBlase, T. L. Guasco, V. K. Voora, K. D. Jordan, T. Nagata, M. A. Johnson, *J. Phys. Chem. A* **116**, 903 (2012).