

1B11

水和プロトンの第一電子遷移に対するカチオンサイズの依存性
(関西学院大学理工¹, 分子科学研究所²)

○後藤 剛喜¹, *Krzysztof Bec*¹, 江原正博², 尾崎 幸洋¹

Cation size effects on first electronic transition of hydrated proton in liquid water
(School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University¹, Institute for
Molecular Science and Research Center for Computational Science²)

○Takeyoshi Goto¹, *Krzysztof Bec*¹, *Masahiro Ehara*², Yukihiro Ozaki¹

序論

波長 150 nm の遠紫外領域に観測される液体水分子の第一電子遷移($\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$)は、酸素原子上の非結合性電子対の遷移であり、水分子の水素結合、水和状態を反映する[1]。I 族カチオン電解質水溶液の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移エネルギーは、カチオンの水和自由エネルギーと線形相関を示すことが報告されている[2]。このことから、カチオンと電子間の静電エネルギーが電解質水溶液の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移を規定していると言えるが、 H^+ だけはその線形相関から大きく外れている[2]。そこで本研究では、 H^+ を含む I 族カチオン水和クラスターの電子状態計算を行い、水溶液中の H^+ の電子状態の特異性を明らかにする。

計算

第 1, 第 2 水和殻を含んだ I 属カチオン水和クラスター ($M^+(H_2O)_6$, M^+ : H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , 図 1)の電子状態計算を行った(基底関数: 6-311++G(d,p))。構造最適化は密度汎関数(DFT)法(汎関数: M062X)で、電子遷移計算は EOM-CCSD 法で、自然遷移軌道の計算は時間依存密度汎関数法(汎関数: M06HF)を行った。

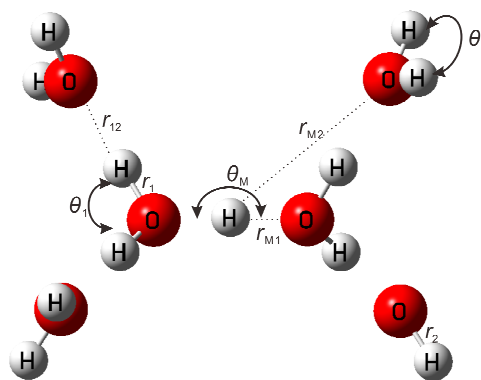


Fig. 1. Geometry of $H^+(H_2O)_6$ cluster optimized on DFT-M062X/6-311++G(d,p) level of theory.

実験

硫酸水溶液(0–15 M)の遠紫外スペクトル測定(波長: 140–200 nm)を、アルミナプリズムを用いた減衰全反射型遠紫外分光光度計((株)分光計器)で行った[3]。

結果と考察

図 2 に $M^+(H_2O)_6$ クラスターの $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の計算スペクトルを示す。サイズの大きいカチオン(Na^+ , K^+)の水分子の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移エネルギーは第 1, 第 2 水和殻ではほぼ等しいが、小さい H^+ と Li^+ では第 1 水和殻の遷移エネルギーが第 2 水和殻より非常に大きく、特に H^+ では各水和殻で $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移バンドが分裂していることが分かった。この遷移エネルギーと溶液構造の因果関係を明らかにするため、各水

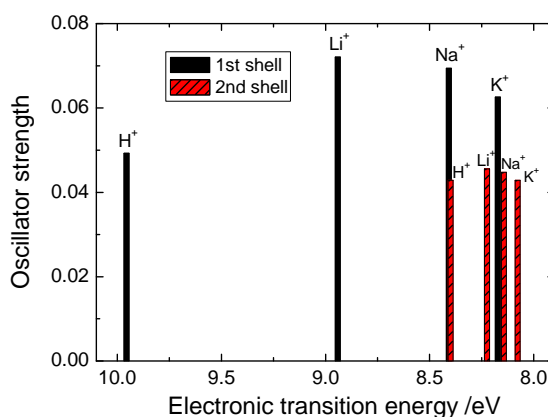


Fig. 2. The $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ energies and oscillator strength per water molecule of $M^+(H_2O)_6$ calculated with EOM-CCSD method (6-311++G(d,p)).

和構造の基底状態と、励起状態のエネルギーを検証した。図 3 に各水和構造の第 1, 第 2 水和殻水分子の電子状態エネルギーをカチオン-酸素原子の距離(r_M)の逆数に対してプロットした図を示す。図 3 から、以下のことが言える。(1)両水和殻で基底状態エネルギーと $1/r_M$ はほぼ線形相関であることから、カチオンと非結合性電子間の静電相互作用が支配的である、(2)第 1 水和殻の遷移は、励起状態の軌道がカチオン中心に局在化する電荷移動遷移であるため、励起状態エネルギーはカチオン種に殆ど依存しない、(3)第 2 水和殻の遷移は、水分子の σ^* 軌道への遷移であるので、その励起状態エネルギーは各カチオンとの静電相互作用を反映している。また、計算した自然遷移軌道から、カチオンサイズが小さくコンパクトな H^+ クラスターでは、カチオンと水分子の軌道の重なりが大きく、基底、励起状態の電子密度が広く非局在化していることが分かった。この電荷密度の広がり、基底状態では中心プロトンから第 2 水和殻の酸素原子まで広がっていることから H^+ 跳躍を反映し、励起状態では第 2 水和殻の軌道が第 1 水和殻の励起子とホールの静電相互作用を阻害しているため励起子の分布が広がったと考えられる。水分子の凝縮に伴う励起子分布の広がり、液体から固体への相変化においても観測されている[4]。

以上の計算結果を実証するため、遠紫外領域に吸収を示さない硫酸水溶液の濃度変化スペクトル(0–15 M)の測定を行った。図 4 にそのスペクトルを示す。硫酸濃度が高くなるに従い、水分子の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移は大きくブルーシフトし、吸光度は減少した。この吸光度の減少幅は水分子の濃度減少幅よりも大きかった。このことから、このスペクトル変化は、硫酸濃度の上昇に伴い、第一水和殻と第二水和殻の水分子の比($N_{\text{第一}}/N_{\text{第二}}$)が大きくなり、多くの水分子の遷移が観測領域外である第一水和殻由来になったためだと考えられる。

参考文献

- (1) Mulliken, R. S. Electronic Structures of Polyatomic Molecules. VII. Ammonia and Water Type Molecules and Their Derivatives. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 506.
- (2) Goto, T.; Ikehata, A.; Morisawa, Y.; Higashi, N.; Ozaki, Y. The Effect of Metal Cations on the Nature of the First Electronic Transition of Liquid Water as Studied by Attenuated Total Reflection Far-Ultraviolet Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8097–8104.
- (3) Higashi, N.; Ikehata, A.; Ozaki, Y. An Attenuated Total Reflectance Far-UV Spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 103107.
- (4) Hahn, P. H.; Schmidt, W. G.; Seino, K.; Preuss, M.; Bechstedt, F.; Bernholc, J. Optical Absorption of Water: Coulomb Effects versus Hydrogen Bonding. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 37404.

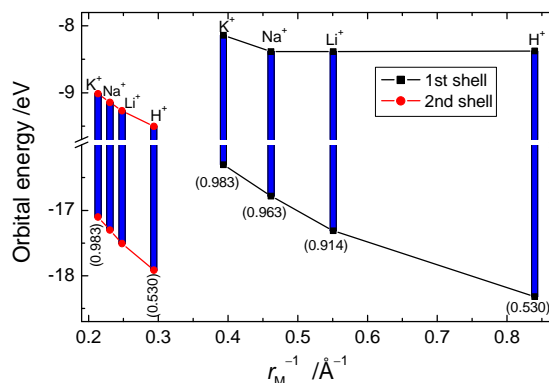


Fig. 3. Ground and excited state energies of the first (filled square) and second shell (filled circle) water of $M^+(H_2O)_6$ calculated with EOM-CCSD method. The numbers in parentheses are the calculated charges of the cations with NPA method.

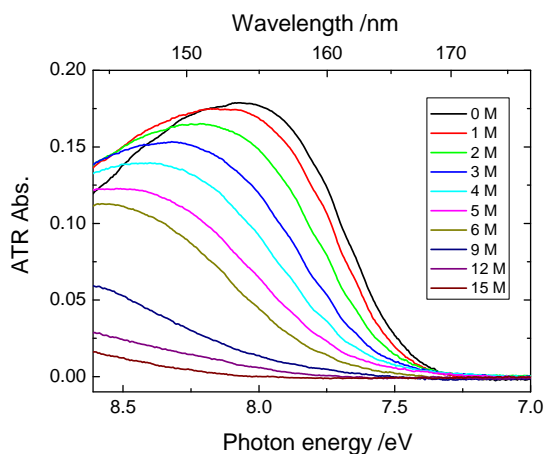


Fig. 4. Concentration dependent FUV spectra of H_2SO_4 solutions (0–15 M).