

水和貴金属イオンの赤外光解離分光：配位・溶媒和構造  
IR photodissociation spectroscopy of hydrated noble metal ions:  
coordination and solvation structures

飯野拓郎<sup>1</sup>, 井上和哉<sup>1</sup>, 大橋和彦<sup>1</sup>, 宗豊<sup>1</sup>, 井口佳哉<sup>2,3</sup>, 十代健<sup>2</sup>, 西信之<sup>2</sup>, 関谷博<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>九大院理, <sup>2</sup>分子研, <sup>3</sup>現所属:広大院理)

Takuro Iino<sup>1</sup>, Kazuya Inoue<sup>1</sup>, Kazuhiko Ohashi<sup>1</sup>, Yutaka Mune<sup>1</sup>, Yoshiya Inokuchi<sup>2,3</sup>, Ken Judai<sup>2</sup>,  
Nobuyuki Nishi<sup>2</sup>, and Hiroshi Sekiya<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Kyushu University, <sup>2</sup>Institute for Molecular Science, <sup>3</sup>Present affiliation: Hiroshima University)

【Abstract】

Hydrated noble metal ions,  $M^+(H_2O)_n$  ( $M = Cu, Ag$ ), are studied by infrared photodissociation spectroscopy and density functional theory calculations. The third water in  $Cu^+(H_2O)_3$  is hydrogen-bonded to one of the two waters coordinated to  $Cu^+$ , while all waters in  $Ag^+(H_2O)_3$  are directly bonded to  $Ag^+$ . The difference in the coordination number is attributable to the different degree of s-d hybridization between  $Cu^+$  and  $Ag^+$ .

【序】

溶媒和金属イオンに関する様々な研究において、その基礎となるのが溶媒和構造の決定である。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、その結果に基づいて議論がなされてきた。しかしながら、結合エネルギーのみからその溶媒和構造を決定することは、しばしば困難を伴う。水和貴金属イオン $[M^+(H_2O)_n (M = Cu, Ag, Au)]$ の結合エネルギー、 $D[M^+(H_2O)_{n-1} - H_2O]$ をみると、 $Ag^+$ では $n = 2$ の値は $n = 1$ よりも小さいが、 $Cu^+$ と $Au^+$ においては $n = 1$ よりも $n = 2$ の値の方が大きくなるという興味深い挙動を示す。イオン 双極子間の単純な静電相互作用を考えると、 $n = 1$ の結合エネルギーの方が $n = 2$ よりも大きくなるはずである。本研究では、 $Cu^+$ と $Ag^+$ の結合エネルギーの挙動の違いと水和構造との関連について調査するため、水分子間の水素結合形成に敏感な振動分光を用いて $Cu^+$ 及び $Ag^+$ の水和構造の解明を試みた。

【実験と計算】

レーザー蒸発法と超音速ジェット法を組み合わせることにより  $M^+(H_2O)_n$  及び  $M^+(H_2O)_n \cdot Ar$  ( $M = Cu, Ag$ )を孤立気相中に生成させた。タンデム型四重極質量分析計と光パラメトリック発振による赤外光を用いて、光解離分光法により OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの測定を行った。また、密度汎関数理論(DFT)に基づく理論計算を行い、安定構造と振動数を求めた。

【結果と考察】

$\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ 単体の d 軌道, 及び,  $n = 2$  の安定構造とその HOMO を図 1 に示す.  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ と水分子との結合は, 主にイオン 双極子間の静電相互作用によるものである.  $\text{Cu}^+$ では  $4s$  と  $3d$  軌道が混成することにより, 結合軸に沿った軌道の広がりが  $\text{Cu}^+$ 単体のときよりも小さくなる. このため, 水分子の電子との交換反発が減少し, 静電相互作用が強まる.  $s$ - $d$ 混成の割合は  $n = 1$  よりも  $n = 2$  の方がさらに大きくなり, 静電相互作用がより強くなる. 一方,  $\text{Ag}^+$ は  $\text{Cu}^+$ と比べ  $n = 2$  においても  $s$ - $d$ 混成の割合は小さく, 交換反発の大きな減少は期待できない. したがって,  $\text{Cu}^+$ は  $s$ - $d$ 混成の恩恵を受けることで  $n = 1$  よりも  $n = 2$  の結合エネルギーが大きくなると考えられる. 結果として,  $\text{Cu}^+$ の直線型 2 配位構造は極めて安定となる.

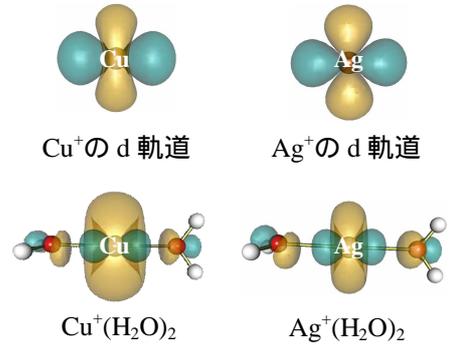


図 1.  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ 単体の d 軌道, 及び  $n = 2$  の安定構造とその HOMO.

図 2 に,  $n = 3$  の赤外スペクトル及び DFT 計算により得られた安定構造とその振動スペクトルを示す. 図 2a, a'には共に, 水素結合していない(フリー)OH 基に由来するバンド( $3600\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ )の他に,  $3600\text{ cm}^{-1}$  よりも低波数領域に広がる水素結合した OH 基に由来するバンドが観測される. 図 2b, b'に示した  $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{Ar}$  のスペクトルは, 内部エネルギーの小さい  $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  のスペクトルに相当する.  $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{Ar}$  のスペクトル(図 2b)には  $2980\text{ cm}^{-1}$  に水素結合由来の強いピークが観測される. 一方で,  $\text{Ag}^+(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{Ar}$  のスペクトル(図 2b')では, 内部エネルギーの低下に伴って, 低波数領域の水素結合由来のバンドが消失し, フリーOH 基によるバンドのみが観測される. したがって,  $\text{Cu}^+$ では直線型 2 配位構造が核となり, 3 分子目の水は第 2 水和圏にまわる(図 2d)のが最安定構造であるのに対して,  $\text{Ag}^+$ では 3 分子目の水も直接  $\text{Ag}^+$ に結合した 3 配位構造(図 2c')が最安定であることがわかった.

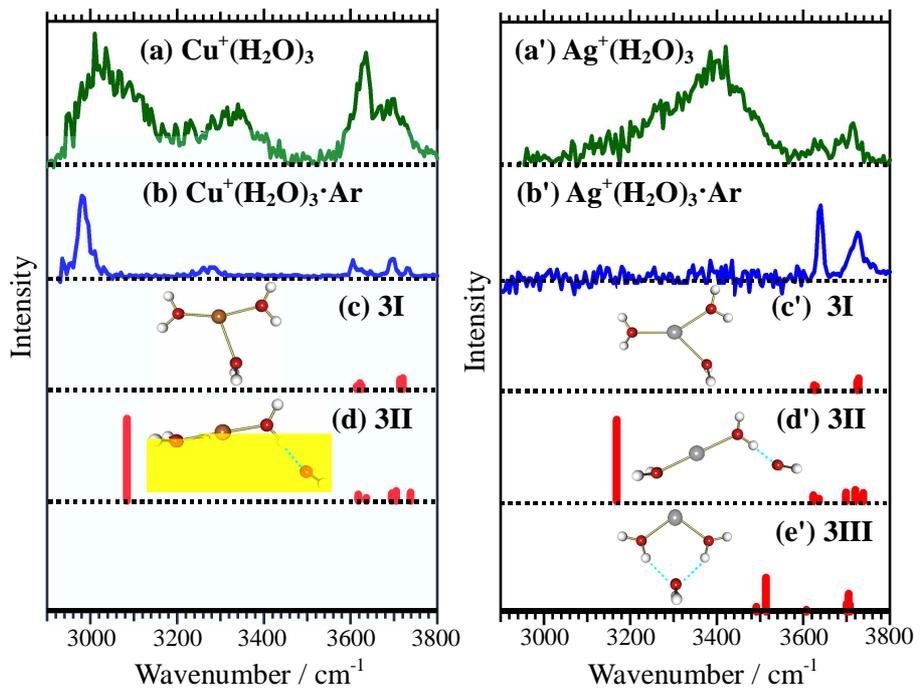


図 2.  $n = 3$  の赤外スペクトル及び DFT 計算により得られた安定構造と振動スペクトル.