

# H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>⋯OH の振動モードカップリングに関する理論計算

(原子分子科学研究所 中央研究院 台湾<sup>a</sup>) ○高橋 開人<sup>a</sup>

Tuning of the vibrational couplings in water dimer cation H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>⋯OH  
(Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica Taiwan<sup>a</sup>) Kaito Takahashi<sup>a</sup>  
[kt@gate.sinica.edu.tw](mailto:kt@gate.sinica.edu.tw)

水溶液中でのプロトン振動の赤外ピークは、プロトン振動と溶媒の自由度の間の強いモードカップリング、及び、熱的揺らぎによる異なる溶媒構造の統計平均の二つによって定量化するのが非常に難しくなる。実際の実験スペクトルでは、Zundal 連続体と言われる非常にブロードなバンド(?)が 2000 から 3200 cm<sup>-1</sup> 領域で観察される。一方で、サイズ選択した気相クラスターにおいては、もっと単純な赤外スペクトルが予想され、その帰属からプロトン振動と他の振動モードとのカップリングが定量化出来ると期待される。そこで、本研究では水のダイマーカチオン(ヒドロニウム H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> と OH ラジカル)の振動スペクトルを計算した。2009 年にジョンソンらは (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>⋯Ar<sub>2</sub> の Ar 脱離赤外スペクトルにおいて、1600cm<sup>-1</sup> 及び 1916、2021、2158 cm<sup>-1</sup> に強いピークを観察した。[1] 彼らは前者をヒドロニウム変角振動、後者のトリプレットをプロトン振動の基音と OH 偏角振動モードの結合バンドと帰属した。最近、ステイールらは、この 3 本のピークがプロトン振動の基音と、ヒドロニウム変角振動とヴァンデルワールス (VDW) 伸縮及び H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 回転の結合バンドであると帰属した。[2] 本研究では、図 1 (a) に示された 7 個の振動モードについて、MP2/6-31+G(d, p) によりポテンシャル関数を計算し、7 次元量子論的振動問題を変分的に解いた。図 1 (b) に示された結果から 1800-2400cm<sup>-1</sup> 領域において様々なピークが混在していることがわかり、上記のような単純な帰属だけでは得られているスペクトルが説明できないことが分かった。これは、実験スペクトルにおいて、1800-2400cm<sup>-1</sup> 領域に観察されている非常にブロードなバックグラウンドからも見受けられる。

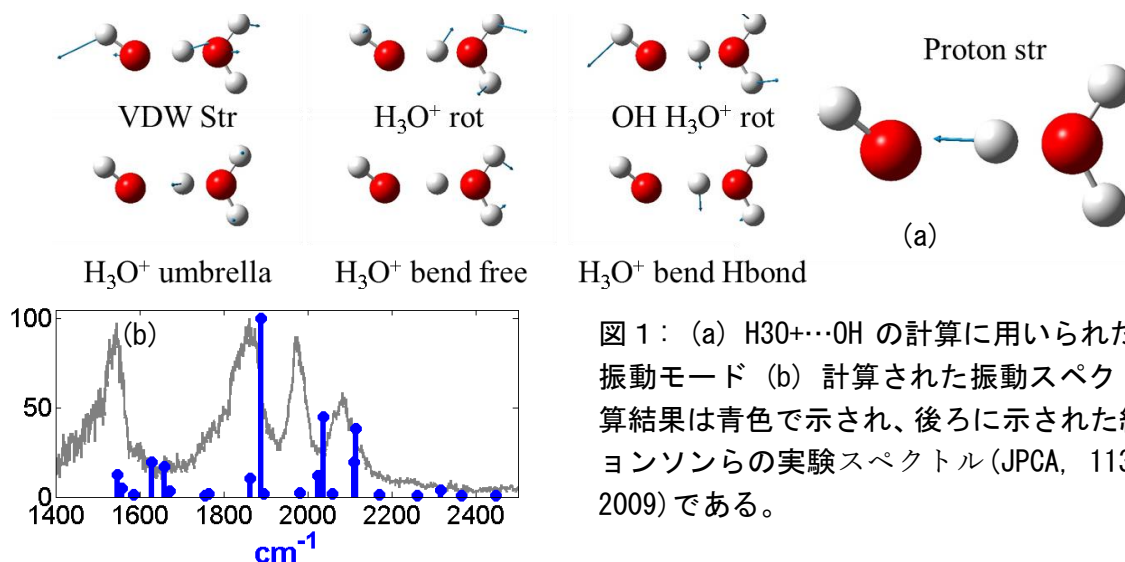


図 1: (a) H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>⋯OH の計算に用いられた 7 個の振動モード (b) 計算された振動スペクトル。計算結果は青色で示され、後ろに示された結果はジョンソンらの実験スペクトル (JPCA, 113, 4772, 2009) である。

1. G. H Gardenier, M. A. Johnson, and A. B. McCoy, J. Phys. Chem. A, 113, 4772–(2009).
2. J. J. Talbot, X. Cheng, J. D. Herr, and R. P. Steele, J. Am. Chem. Soc, 138, 11935– (2016).