

OH-(H₂O)_n n=0-5 の振動スペクトルに関する理論的考察

高橋 開人

台湾中央研究院原子與分子科學研究所

日時：8月28日 15：00～ 場所：6号館272号室

水溶液中の酸塩基反応の理解において、プロトンおよび水酸基OH⁻の水和構造及び移動速度は不可欠である。特に、OH⁻と水の相互作用は通常の水水間の水素結合よりも4倍ほど強く、OH⁻は周辺の水素結合ネットワークに大きな影響を及ぼす。そのため、OH⁻の第一水和数に関してさまざまな研究が行われてきている。水溶液中の計算もさまざまな手法を用いて行われているが、OH⁻の酸素側に水が何個水和しているかきちんとした見解は得られていない。本研究では水の個数が固定された水和クラスターOH⁻(H₂O)_n n=0-5に注目し、その振動スペクトルの計算を行い実験と比較した。それにより、OH⁻(H₂O)₂において、酸素に直接水素結合した水のOH伸縮振動のピーク位置が大きくレッドシフトすることが分かり、調和近似を用いたJohnsonらの帰属は間違っていることを示した。さらに、OH⁻(H₂O)₄において、第一水和数は3だと言われていたのに対して、実験スペクトルの理論的再現において3と4個が混在していることが不可欠であることを示した。そして、水和数の増加によってOH⁻の電子状態が変化し、それが実験におけるOH伸縮振動スペクトルの吸収強度の低下を引き起こしていることを示した。