

$(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の D_2O , CH_3OH 付加反応による水素結合ネットワークの構造転移

(東大院総合) ○中西隆造, 永田 敬

【序】 水分子クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ は、水和電子のミクロモデルとして多くの理論・実験の対象となっている。 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の小さなサイズ領域 ($n < 11$) での特徴として、2種類の構造異性体が存在することが知られている[1]。どちらの異性体も、電子-水素結合 ($\text{OH}\cdots\{\text{e}\}$) によって、空間的に大きく広がった余剰電子を束縛しており、赤外光解離実験の結果から、クラスター中の1つの水分子が $\text{OH}\cdots\{\text{e}\}$ 結合をつくる構造 (異性体 I) と、複数の水分子が協同的に $\text{OH}\cdots\{\text{e}\}$ 結合を形成する構造 (異性体 II) であると推定されている[1]。異性体 I, II は垂直電子脱離エネルギー (VDE) 値の違いから光電子スペクトル測定によって識別することができ、その生成比はサイズと共に顕著に変化する (図 1)。

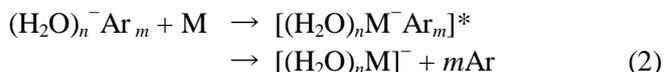
本研究では、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ に試料分子 $\text{M} = \text{D}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}$ を超低速衝突によって取り込ませたイオン種 $[(\text{H}_2\text{O})_n\text{M}]^-$ の光電子スペクトルを測定した。この実験から、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ が溶媒分子 1 個を取り込んだ際に異性体比がどのような影響を受けるかを調べ、取り込み後に起こると予想される水素結合ネットワークの再構成に関する情報を得ることを目的とした。

【実験】 測定には TOF 質量分析計と光電子イメージング分光装置を用いた。微量の H_2O を含む Ar ガス (≈ 4 atm) を超音速ジェットとして真空中に噴出し、電子衝撃イオン化法によって $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ を生成した。試料分子 ($\text{D}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}$) をイオン源へ導入し、エントレインメント法を用いた超低エネルギーの衝突反応によって生成物 $[(\text{H}_2\text{O})_n\text{M}]^-$ を得た。反応生成物を TOF 質量分析計で質量選別した後、Nd: YAG レーザーの基本波 (1064 nm) を照射して脱離した光電子画像を観測した。

【結果と考察】 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n < 12$) と $\text{D}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}$ の衝突反応では、自動電子脱離

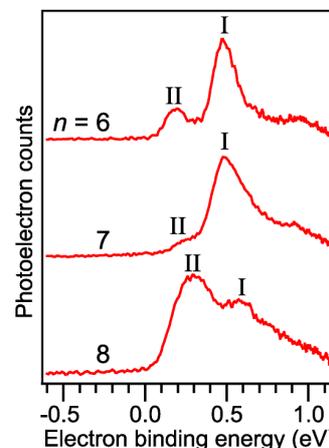
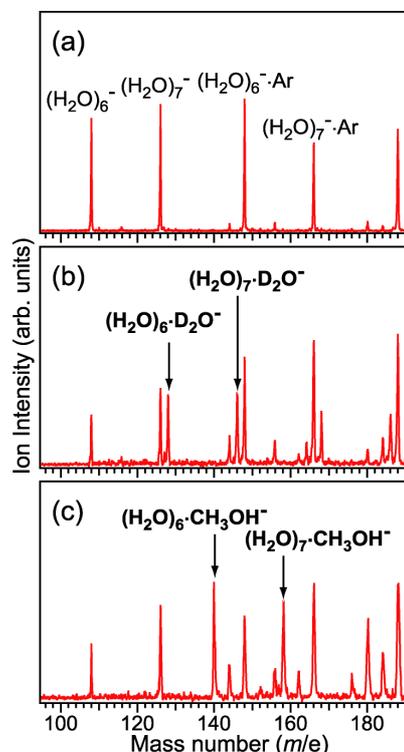


が優先的に起こり、付加生成物 $[(\text{H}_2\text{O})_m\text{M}]^-$ は生成しない[2]。本研究では、 $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ を用いることによって、Ar の蒸発によるエネルギー緩和過程



を利用して $[(\text{H}_2\text{O})_n\text{M}]^-$ を生成した[3]。この際に、反応イオン種に含まれる H_2O 分子数が、反応によって変化しないことがポイントである。

イオン源の条件を調整することによって、ジェット中に $(\text{H}_2\text{O})_6^- \text{Ar}_m, (\text{H}_2\text{O})_7^- \text{Ar}_m$ を選択的に生成することができる (図 2(a))。このビーム条件で、試料分子 $\text{D}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}$ を導入して得られた質量スペクトルを図 2(b), (c) に示す。質量スペクトルには $(\text{H}_2\text{O})_6\text{M}^-$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_7\text{M}^-$ が明瞭に観測されたが、 $(\text{H}_2\text{O})_5\text{M}^-$ は観測されなかった。このことは、 $(\text{H}_2\text{O})_6\text{M}^-$ および $(\text{H}_2\text{O})_7\text{M}^-$ が、反応過程 (2) によってそれぞれ

図 1. $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の光電子スペクトル図 2. $(\text{H}_2\text{O})_n^- + \text{M}$ の質量スペクトル。(a) 試料導入前、(b) D_2O 、(c) CH_3OH を導入後のスペクトル。

れ $(\text{H}_2\text{O})_6^- \text{Ar}_m$, $(\text{H}_2\text{O})_7^- \text{Ar}_m$ からほぼ選択的に生成されたことを示唆している. また、反応および生成イオン種のスペクトル強度から、 $(\text{H}_2\text{O})_6^- \text{Ar}_m$, $(\text{H}_2\text{O})_7^- \text{Ar}_m$ の30%程度が $(\text{H}_2\text{O})_6\text{M}^-$, $(\text{H}_2\text{O})_7\text{M}^-$ に変換されることが判った.

次に、生成イオン $[(\text{H}_2\text{O})_{6,7}\text{M}]^-$ の光電子スペクトルを図3に示す. 比較のため、反応イオンの代表例である $(\text{H}_2\text{O})_6^- \text{Ar}_2$ および、ビーム中に存在している $(\text{H}_2\text{O})_{7,8}^-$ のスペクトルも併せて示した. 生成イオン $[(\text{H}_2\text{O})_6\text{M}]^-$ のスペクトルは、バンド位置・形状ともに $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ のスペクトルと酷似している. また、 $[(\text{H}_2\text{O})_7\text{M}]^-$ のスペクトルでは0.31 eVと0.60 eVに極大をもつ光電子バンドが観測され、これらは $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ のスペクトルのバンド位置と一致している. さらに、対応する各光電子バンドについて、画像観測によって得られた光電子放出の角度分布は同様の異方性を示した. これらの結果から、 $[(\text{H}_2\text{O})_{6,7}\text{M}]^-$ の各光電子バンドは、 $(\text{H}_2\text{O})_{7,8}^-$ の異性体 I, II と同じ水素結合ネットワークをもつ構造に帰属できると結論した. 以下では、この帰属に基づいて、過程(2)における水素結合ネットワークの構造転移について、まず $n=7$ から議論する.

$[(\text{H}_2\text{O})_7\text{M}]^-$: 反応イオン $(\text{H}_2\text{O})_7^- \text{Ar}_m$ の光電子スペクトルには、異性体 II に対応する成分が殆ど観測されないことから(図3), $(\text{H}_2\text{O})_7^- \text{Ar}_m$ はほぼ異性体 I から成っていると考えられる. 一方、 $(\text{H}_2\text{O})_7^- \text{Ar}_m + \text{M} \rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_7\text{M}]^-$ の反応で生成した $[(\text{H}_2\text{O})_7\text{M}]^-$ のスペクトルでは、異性体 II の成分が顕著に増加している. このことは、異性体 I の構造をもつ $(\text{H}_2\text{O})_7^- \text{Ar}_m$ が D_2O あるいは CH_3OH を取り込んだ際に、 $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ の水素結合ネットワーク構造に組み替えが起こり、その結果、 $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ の異性体 I, II に相当する水素結合ネットワークをもつ構造が再構築されたことを示している. ビーム中に存在している $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ に較べて異性体比が異なる要因として、 $(\text{H}_2\text{O})_8^-$ の生成プロセスが必ずしも過程(2)に依るものだけではないこと、生成イオンの内部エネルギーが異なること等が考えられるが、その解明は今後の課題である.

$[(\text{H}_2\text{O})_6\text{M}]^-$: $(\text{H}_2\text{O})_6^- \text{Ar}_2$ と $[(\text{H}_2\text{O})_6\text{M}]^-$ の光電子スペクトルを比較すると、異性体 I, II に対応する光電子バンドの相対比には大きな変化が観測されない. しかし、上述で $[(\text{H}_2\text{O})_7\text{M}]^-$ について論じたように、 $(\text{H}_2\text{O})_6^- \text{Ar}_m + \text{M} \rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_6\text{M}]^-$ の反応においても、水素結合ネットワークの再構築が起こったと考えるのが妥当である. この際に、異性体比を決定する要因が $[(\text{H}_2\text{O})_7\text{M}]^-$ の場合とは異なり、より選択的に異性体 I が生成されたと考えられる. また、ビーム中に存在している $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ と過程(2)の生成イオン $[(\text{H}_2\text{O})_6\text{M}]^-$ で殆ど異性体比が変わらないことから、異性体 I, II の熱力学的安定性の差異など、 $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ の水素結合ネットワークに固有の性質が異性体の生成比を支配していることが予想される.

生成イオン $[(\text{H}_2\text{O})_{6,7}\text{M}]^-$ の光電子スペクトルには、 $\text{M} = \text{D}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}$ による差が殆ど見られない. CH_3OH は D_2O と比べて水素結合の配位数が少なく、水素結合ネットワークに入り込む際の制限が大きいと考えられるが、今回の実験から、 CH_3OH も D_2O 同様にクラスターに取り込まれ、水素結合ネットワークの組み換えを起こすことから、ネットワークの特定部位への取り込みが進行したと考えられる.

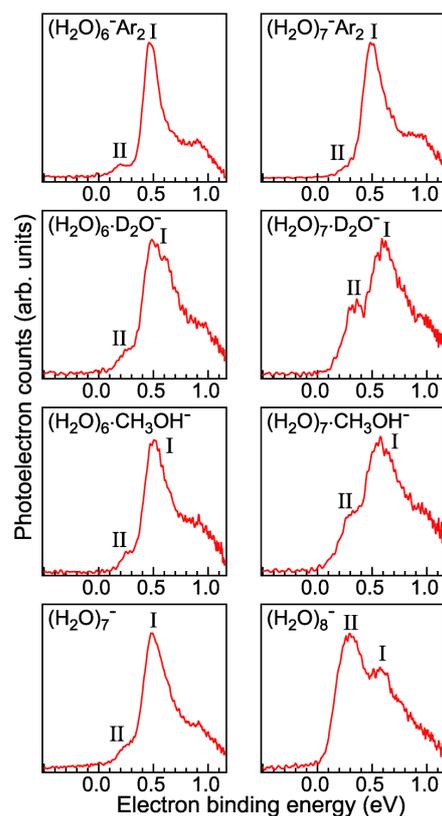


図3. $[(\text{H}_2\text{O})_n\text{M}]^-$ の光電子スペクトル

[1] J.R. Roscioli, M.A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **126** 024307 (2007). [2] P.J. Campagnola, D.M. Cyr, M.A. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **181** 206 (1991). [3] J-W. Shin, N.I. Hammer, J.M. Headrick, M.A. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **399** 349 (2004).