

## I<sub>3</sub><sup>-</sup>光解離過程におけるミクロ溶媒効果

(東大院総合) ○加藤修吾, 中西隆造, 永田 敬

**【序】** 超原子価化合物 I<sub>3</sub><sup>-</sup>は紫外領域に吸収帯(λ<sub>max</sub>~360 nm)を持ち, 気相の 355 nm 光解離では, 次のような複数の解離チャンネルが観測される[1].



D<sub>0</sub>は解離のしきいエネルギー, Γは各解離チャンネルへの分岐比を表す. 気相における光解離の特徴は, Γが主生成物であり, 2体解離チャンネル(1a)がΓ生成に大きく寄与する点である. 一方, 溶液中の光解離では, 量子収率~1でI<sub>2</sub><sup>-</sup>が生成する. 本研究では, このような気相・液相におけるI<sub>3</sub><sup>-</sup>の光解離過程の相違に着目し, I<sub>3</sub><sup>-</sup>に複数個の溶媒分子を付加したクラスター負イオンI<sub>3</sub><sup>-</sup>·M<sub>n</sub> (M = H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OD, CH<sub>3</sub>CN)の355 nmにおける光解離生成物を調べ, 溶媒分子が光解離ダイナミクスに与える影響を解明することを目的とした.

**【実験】** 測定に用いた装置は, クラスター負イオン源と飛行時間型タンデム質量分析計で構成されている. 0.5–1%のCH<sub>3</sub>Iを含むArをキャリアガスとして固体ヨウ素を封入したセルを通過させた後, 背圧0.6 atmでパルスバルブから真空中に噴出した. ノズル直下で電子ビームを照射し, CH<sub>3</sub>Iの解離性電子付着によって生じるΓとI<sub>2</sub>の反応によってI<sub>3</sub><sup>-</sup>を生成した. さらに, 溶媒分子H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OD, CH<sub>3</sub>CNの気体試料をビーム中に導入し, I<sub>3</sub><sup>-</sup>·M<sub>n</sub> (n = 1–7)を生成した. 特定のnをもつI<sub>3</sub><sup>-</sup>·M<sub>n</sub>を第一質量分析計で選別し, 355 nmのパルスレーザーを照射して光解離させ, フラグメントを第二質量分析計で検出した.

**【結果と考察】** I<sub>3</sub><sup>-</sup>·M<sub>n</sub>を355 nmで光解離すると, Γ·M<sub>k</sub> (0 ≤ k ≤ n)およびI<sub>2</sub><sup>-</sup>·M<sub>l</sub> (0 ≤ l ≤ n)が生成した. 各フラグメントの質量スペクトル強度Iから, Σ<sub>k</sub>I(Γ·M<sub>k</sub>)とΣ<sub>l</sub>I(I<sub>2</sub><sup>-</sup>·M<sub>l</sub>)を算出し, それらをΓおよびI<sub>2</sub><sup>-</sup>生成の分岐比Γ(Γ), Γ(I<sub>2</sub><sup>-</sup>)とした(但し, Γ(Γ)+Γ(I<sub>2</sub><sup>-</sup>)≡1). Γ(Γ), Γ(I<sub>2</sub><sup>-</sup>)のサイズ依存性を図1に示す. 何れの溶媒においてもΓ(I<sub>2</sub><sup>-</sup>)はnと共に増加し, ミクロ溶媒和によりI<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成が促進された. 特に, M = H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>ODでは, n = 0 → 1で分岐比に大きな溶媒和効果が観測され, その後は緩やかな加成性が観測された. また, CH<sub>3</sub>CNではΓ(I<sub>2</sub><sup>-</sup>)はサイズnと共に緩やかに増加した.

図3は, スピン軌道相互作用を考慮した高精度CI計算によって得られた, I<sub>3</sub><sup>-</sup>光解離に関するポテンシャルエネルギー面(PES)である[1]. 355 nm励起によってI<sub>3</sub><sup>-</sup>は3体解離Γ(^1S) + 2I(^2P<sub>3/2</sub>)へ関するポテンシャル面S<sub>3</sub>(<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>(0<sub>u</sub><sup>+</sup>))へ遷移する. S<sub>3</sub>はFranck-Condon領域の近傍でS<sub>2</sub>と円錐交差を形成する. S<sub>2</sub>は断熱的にΓ(^1S) + 2I(^2P<sub>3/2</sub>)とI(^2P<sub>3/2</sub>) + I<sub>2</sub><sup>-</sup>(X<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)に相関しており, さらに, 2体解離座標に沿った核間距離の大きな領域で基底状態S<sub>1</sub>(<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>(0<sub>g</sub><sup>+</sup>))とcrossing seamを形成する. S<sub>1</sub>はcrossing seamの内側ではI(^2P<sub>3/2</sub>) + I<sub>2</sub><sup>-</sup>(X<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>)に, 外側ではΓ(^1S) + I<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>)に相関する. したがって, 孤立I<sub>3</sub><sup>-</sup>のPESに基づいて議論を進めるならば, Γ(I<sub>2</sub><sup>-</sup>)の増加は, ①円錐交差近傍でS<sub>2</sub>に遷移する確率の増加, ②S<sub>2</sub>面でトラジェクトリーが2体解離に向かう確率の増加, ③核間距離の短い領域でcrossing seamを経てS<sub>1</sub>へ非断熱遷移する確率の増加が要因となる.

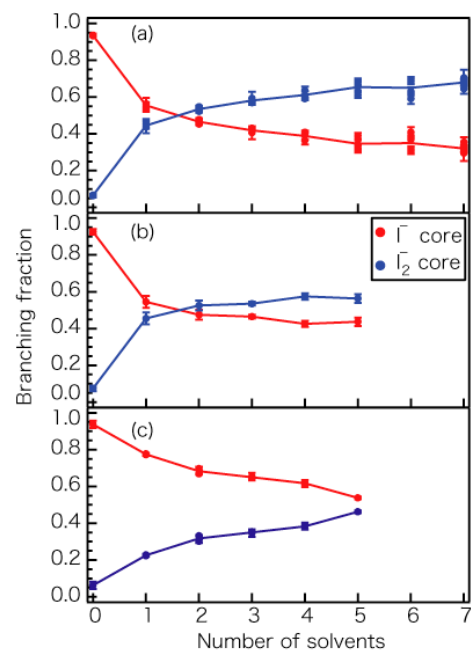


図1. ΓとI<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成物分岐比. (a)H<sub>2</sub>O, (b)CH<sub>3</sub>OD, (c)CH<sub>3</sub>CN.

上述のように,  $M = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OD}$  で, 1分子の溶媒和によって生成物分岐比に大きな変化が見られたことは,  $n=1$ での溶媒効果が非断熱遷移確率の変化などを伴う, 電子的 (electronic) なものであることを示唆している. 今回の結果から,  $\Gamma(\text{I}_2^-)$ の増加の要因を①~③の何れか一つに特定することは困難であり,  $\Gamma(\text{I}_2^-)$ の実測値の大きさから考えると, 複数の要因が寄与していると考えられる. 特に, ③の要因については, より電荷密度が集中した  $\Gamma(^1\text{S}) + \text{I}_2 (^1\Sigma_g^+)$  に繋がる  $\text{S}_2$ 面が溶媒和によって相対的に安定化し, 核間距離の短い領域で  $\text{S}_1$ 面と crossing seamを形成することにより, 解離初期の非断熱相互作用の小さな領域で解離トラジェクトリーが  $\text{I}(^2\text{P}_{3/2}) + \text{I}_2(^2\Sigma_u^+)$  に入り込んだと予想される.

一方, 溶媒和数  $n$  の大きな領域では,  $n$  の増大につれて  $\Gamma(\text{I}_2^-)$  が緩やかに増大する傾向について, 力学的 (kinematic) な “かご効果” の観点から検討する. 例えば,  $\text{I}_2^- \cdot \text{M}_n$  に残った溶媒和数  $l$  の分布に着目すると, フラグメント質量スペクトルから,  $M = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OD}$  の場合には,  $n \geq 4$  の領域で光解離反応が平均的に



のように進行していることがわかった. すなわち, 親イオン  $\text{I}_3^- \cdot \text{M}_n$  の溶媒和数に拘わらず, 反応の余剰エネルギーが平均して3分子の溶媒分子の蒸発に使われていることになる. この蒸発に必要なエネルギーは, 典型的な水素結合ネットワークをもつ  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  の蒸発過程に関する研究例から, 1個当たり 0.5 eV 程度と見積もられる. *Ab initio* 計算による試験的な構造最適化では, 例えば  $\text{I}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  については, 図3に示すようなサイズ固有の水素結合ネットワークを持った安定構造が得られる. しかし,  $M = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OD}$  のどちらの場合にも, サイズに依らずに平均3分子の溶媒が失われるという実測は, 蒸発によるエネルギー散逸が溶媒和構造に依らず energetics のみに支配されていることを強く示唆している. すなわち, 解離過程のかなり早い段階で溶媒分子を含む系全体の自由度にエネルギー散逸が起こり, 水素結合ネットワークの再構築を伴う溶媒分子の動きと  $\text{I}_3^-$  の解離が同時に進行し, 統計的なエネルギー分配に従って溶媒蒸発が起こるといえる. 光解離全体の描像を描くことができる. そのような状況では, 溶媒和系へのエネルギー散逸による  $\text{I}_3^-$  の内部エネルギーの減少が PES 上の解離トラジェクトリーに大きく影響すると考えられる. 孤立  $\text{I}_3^-$  の  $\Gamma$ ,  $\text{I}_2^-$  生成の分岐比は励起波長に強く依存し, 励起エネルギーの減少と共に  $\Gamma(\text{I}_2^-)$  が増加することから[2], 溶媒和数  $n$  の大きな領域で  $\Gamma(\text{I}_2^-)$  を緩やかに増大させる要因のひとつとして, 溶媒系へのエネルギー移動という kinematic なかご効果を考えることができる.

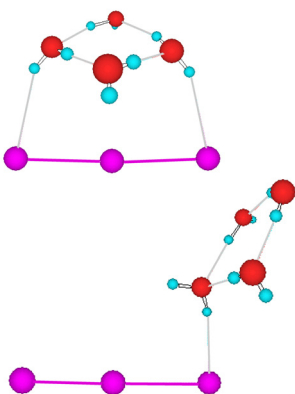


図3. HF/LanL2DZ レベルの計算で得られた  $\text{I}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$  の安定構造の例.

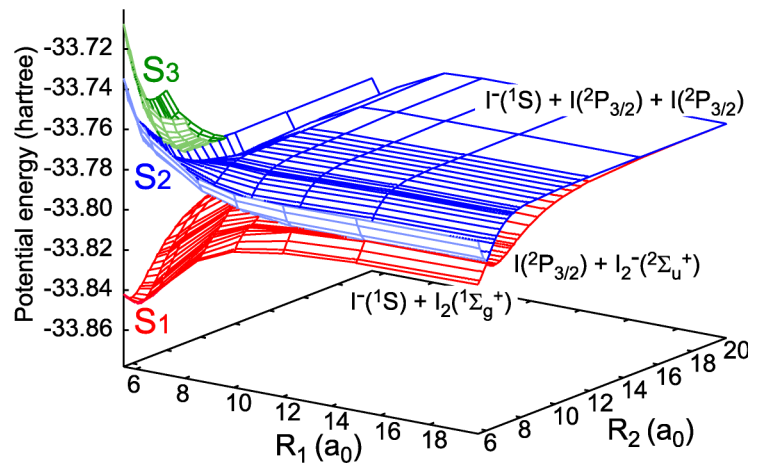


図2.  $\text{I}_3^-$  光解離に関するポテンシャルエネルギー面

- [1] R. Nakanishi *et al.*, *J. Chem. Phys.* **126**, 204311(2007).  
 [2] L. Zhu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 233(2001).