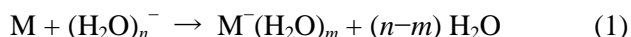


水和電子クラスター $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の分子取込み反応 原子価負イオン生成 vs ネットワーク構造転移

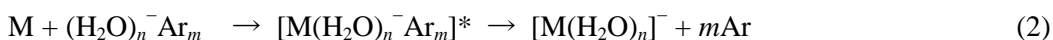
(東大院総合) ○中西隆造, 永田 敬

【序】 水和電子クラスター $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ は, 電子-水素結合 $\{e^-\}\cdots\text{HO}$ を形成することによって, 空間的に大きく広がった余剰電子を束縛している. $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ が電子捕捉性の分子 M を取込むと, 余剰電子が M へ移動して, 水和された原子価負イオンが生成する[1].



このような電子移動反応の際に, 大きな双極子モーメント($\mu > 2.8$ D)をもつ分子では, 双極子束縛状態が負イオン形成の”doorway state”となる可能性が考えられる(図 1). 例えば, 孤立したニトロメタン(CH_3NO_2 , 以下 NM と略す)は, 原子価状態と強くカップルした双極子束縛状態を経由して負イオンを形成することが知られている[2]. しかし, $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ との反応過程(1)で, NM と水クラスターから形成される doorway state に関する実験的な知見はない. さらに, NM 以外の極性分子についても, 同様の doorway state に関する情報を得ることは, 極性分子の負イオン形成および水和による安定化のダイナミクス解明に繋がるものと考えられる.

本研究では, $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ による分子取込み反応を利用して, doorway state となる準安定的な双極子束縛状態の検出を試みた. 最近の研究では, $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ が電子-水素結合を保持しつつ D_2O や CH_3OH などのプロトン性溶媒分子を取込むことが見出されている[3, 4].



この過程では, Ar 蒸発によるエネルギー緩和によって水分子の蒸発が抑制され, 水素結合ネットワークの構成分子数が保持されることが特徴である. 今回は, 試料分子として NM, CH_3CHO (AA と略), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (Acn-d6 と略)を採り上げた. AA および Acn は孤立系では双極子束縛型負イオンを形成するが, 水和によって原子価負イオンを形成することが知られている[1]. 具体的には, これらの分子と $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ との低速衝突反応による生成イオン種を質量分析し, 光電子分光法によって電子状態を調べた.

【実験】 測定には TOF 質量分析計と光電子イメージング分光計を用いた. $\sim 2^\circ\text{C}$ での蒸気圧の H_2O を含んだ 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. イオン源の条件を調整することによって, 主として $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の魔法数である $n = 6, 7$ のクラスターのみを生成することができる. 試料分子の蒸気をイオン源に導入し, エントレインメント法を用いた低速衝突反応によって反応生成物 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ 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(355~1064 nm)を照射して脱離した光電子を画像観測法によって測定した.

【結果と考察】 $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ と試料分子との反応によって, $\text{NM}(\text{H}_2\text{O})_m^-$ ($m \geq 0$), $\text{AA}(\text{H}_2\text{O})_m^-$ ($m \geq 3$), $(\text{Acn-d6})(\text{H}_2\text{O})_m^-$ ($m \geq 4$)が生成した. 観測された最小の水和数は, 各試料分子の原子価負イオンを安定化するために必要な水和分子数[1]と一致していることから, 原子価負イオンが生成

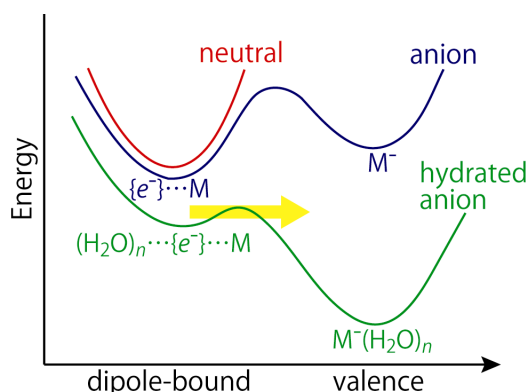


図 1. 双極子束縛状態と原子価状態がカップルしている負イオンのポテンシャル面の模式図

していることが示唆され、532, 355 nm で光電子スペクトルを測定することによって、そのことを確認した。一方、反応イオン種 $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^- \text{Ar}_m$ と同じ水分子数をもつ生成イオン種 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ についてのみ、1 eV 以下のエネルギー領域に光電子バンドが観測され、水分子数が保持されていることから、スペクトルキャリアは反応過程(2)による生成イオンと同定した。これらのイオン種について 1064 nm で測定した光電子スペクトルを図 2 に示す。比較のために、反応イオンの代表として $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^- \text{Ar}_2$ の光電子スペクトルも併せて示した。生成イオン種は、何れもバンド位置が $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ と近く、光電子放出角度が $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}^-$ と同様の異方性を示したことから、双極子束縛型負イオンであると結論した。今回用いた試料分子では、水和された原子価負イオン $\text{M}^-(\text{H}_2\text{O})_{6,7}$ がエネルギー的により安定であることから、図 2 の結果は、反応(2)によって準安定状態の双極子束縛型負イオンがトラップされたことを示している。

今回の測定からは生成イオン種の構造に関する情報は得られないが、試料分子が非プロトン性の極性分子であることを考慮すると、分子は $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ との衝突で空間的に広がった余剰電子側へ接近し、Ar の蒸発に伴って $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \{e^-\} \cdots \text{M}$ 型構造を持つ負イオンを生成したと推測される。すなわち、分子 M が余剰電子と直接に双極子束縛型の相互作用をしていると考えられる。図 2 に示すように、

$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ の光電子スペクトルは、バンドの極大位置が 0.1 eV 程度シフトしている点を除けば、反応イオン $(\text{H}_2\text{O})_6^- \text{Ar}_2$ のスペクトルと酷似している。このことは、 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ では $(\text{H}_2\text{O})_6$ 固有の水素結合ネットワークを保持したまま、分子 M が余剰電子と相互作用していることを示唆しており、上述の $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \{e^-\} \cdots \text{M}$ 型構造の描像と矛盾しない。一方、 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_7]^-$ も同様の構造をもつと推測されるが、 $\text{M} = \text{Acn-d6}$ のスペクトルには 2 つの光電子バンドが観測され、 $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \{e^-\} \cdots \text{M}$ の水素結合ネットワーク側に構造異性体が共存していると結論した。これは、分子付着によって $(\text{H}_2\text{O})_7$ の水素結合ネットワークが組み替わっていることを示唆しており、詳細な説明は今後の課題である。

本研究では、 $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ に極性分子を取込ませると、準安定的な双極子束縛型負イオン $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6,7}]^-$ が生成することがわかった。これらのイオン種は、分子と余剰電子が直接に相互作用した $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \{e^-\} \cdots \text{M}$ 型構造を持つと推測されるが、実際に原子価負イオンへの doorway state であるか否かについては、光吸収による電子・振動励起を介して原子価負イオンへの遷移が誘起されるか等を調べることで、検証を進めていく予定である。

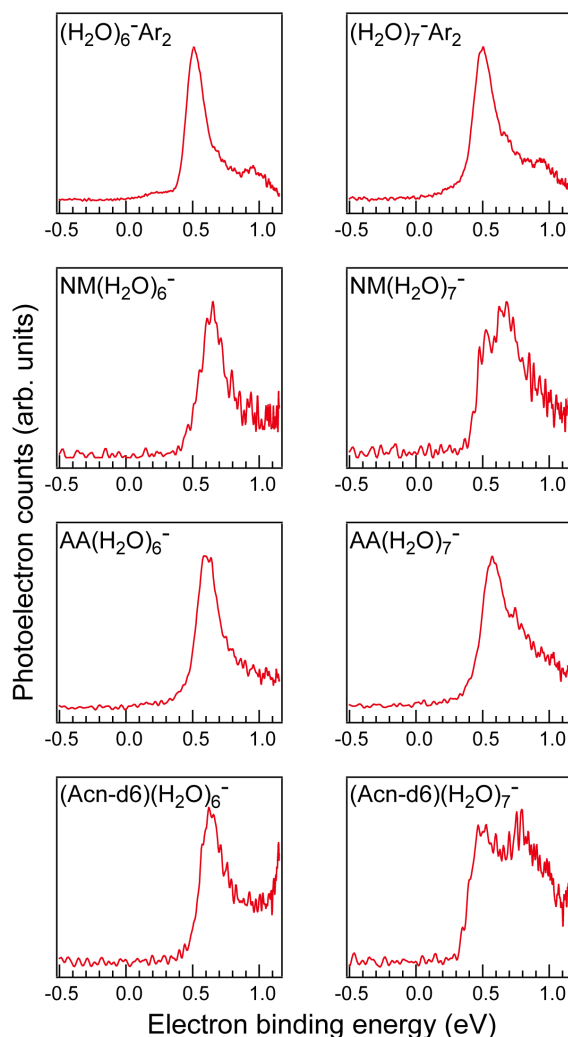


図 2. $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の光電子スペクトル

- [1] O.P. Balaj, C.-K. Siu, I. Balteanu, M.K. Beyer, V.E. Bondybey, *Int. J. Mass Spec.* **238** 65 (2004).
- [2] F. Lecomte, S. Carles, C. Desfrancois, M.A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **113** 10973 (2000).
- [3] 中西隆造, 永田敬 分子科学討論会(2007).
- [4] L.R. McCunn, J.M. Headrick, M.A. Johnson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 3118 (2008).