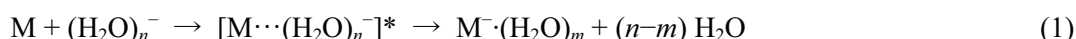


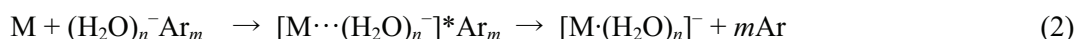
水クラスター表面電子を利用した新規な双極子束縛型負イオンの生成とその特性

(東大院総合) ○中西隆造, 永田 敬

【序】 水和電子クラスター $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n = 6, 7$)は, $(\text{H}_2\text{O})_{6,7}$ のネットワーク構造がもつ大きな双極子モーメントによって余剰電子をクラスター表面に束縛している[1]. これら $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ は, 気相の一電子還元剤として, 電子捕捉性分子 M と反応して水和負イオン $\text{M}^-(\text{H}_2\text{O})_m$ を生成する[2].



反応(1)において M が極性分子の場合, 表面電子との相互作用によって準安定な会合体 $[\text{M}\cdots(\text{H}_2\text{O})_n]^{-*}$ が生成すると予想される. 本研究では, $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ による分子取込み反応[3]を利用して, $[\text{M}\cdots(\text{H}_2\text{O})_n]^{-*}$ をトラップすることを目的とした. $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_m$ を用いることによって, Ar 蒸発による効率的なエネルギー緩和が起こり, 水素結合ネットワークの崩壊や電子脱離が抑制されることから, 次のような反応過程が期待される.



今回は, 試料分子としてアセトニトリル(AN), ニトロメタン(NM), アセトアルデヒド(AA), アセトン *d*-6(Acn), ピリジン *d*-5(Py)を用いた. 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について光電子分光法と光解離質量分析法を用いてその特性を調べた.

【実験】 測定にはタンデム型 TOF 質量分析計と光電子イメージング分光計を用いた. 2°C での蒸気圧の H_2O を含んだ Ar ガス(0.4 MPa)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. この条件下では, 主に $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の魔法数である $n = 6, 7$ のクラスターのみを含むビームを生成することができる. 試料分子の蒸気をビーム中に導入し, 得られた反応生成物 $[\text{M}^-(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ を初段の TOF 質量分析計で質量選別した. 光電子分光では, Nd:YAG レーザー(1064 nm)を照射して脱離した電子をイメージング法によって測定した. 光解離の励起光には, 水素ガスを封入したラマンシフターに 1064 nm の光を集光することによって得た $2.1 \mu\text{m}$ (0.58 eV) の赤外光を用いた. 生成したフラグメントを次段の TOF 質量分析計を用いて同定した.

【結果と考察】 生成物 $[\text{M}^-(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ の光電子スペクトルには, 電子束縛エネルギーが 1 eV 以下の領域にバンドが観測された. 図 1 は 1064 nm で測定した $[\text{M}^-(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ の光電子スペクトルである. 比較のために, $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の光電子スペクトルも示した. どの光電子バンドも $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ と形状が酷似しており, バンド位置も $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ と近接し, 光電子放出の角度分布も $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ と同様の異方性を示した. これらの結果から, $[\text{M}^-(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ では $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ 固有の水素結合ネットワーク構造が保持されており, $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ 表面に束縛された余剰電子に分子 M が付着した $(\text{H}_2\text{O})_6\{e^-\}\text{M}$ 構造をしていると結論した. $[\text{M}^-(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ の垂直電子脱離エネルギー(VDE)を光電子バンドの極大位置から決定し, $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ からのシフト量 ΔVDE を分子 M の双極子モーメントの大きさに対してプロットすると, ほぼ線形に増加する傾向が見られた(図 2). $(\text{H}_2\text{O})_6\{e^-\}\text{M}$ 型構造では, 分子 M の付着によって安定化エネルギーが増すが, 光脱離の終状態となる中性 $[(\text{H}_2\text{O})_6\cdots\text{M}]$ は双極子同士がエネルギー的に不利な配置をとるため, 中性 $(\text{H}_2\text{O})_6$ に

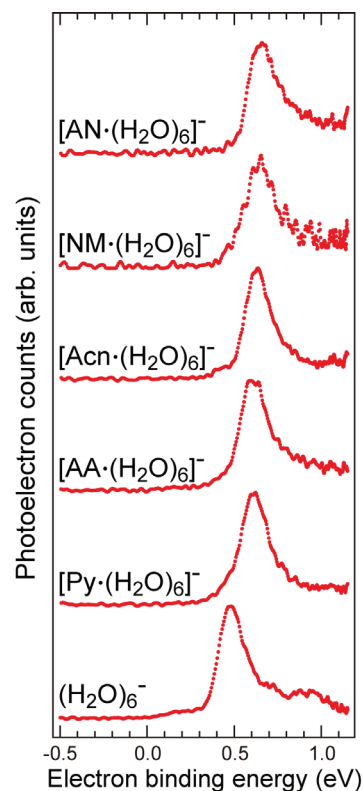
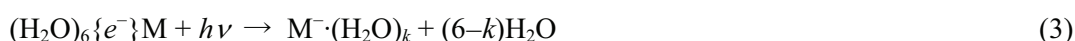


図 1. $[\text{M}^-(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ の光電子スペクトル

比べて不安定となる．これらの効果は共に VDE の増加に寄与すると予想され，図 2 に示した傾向は $[M \cdot (H_2O)_6]^-$ が $(H_2O)_6\{e^-\}M$ 型構造をもつ事と矛盾しない．

励起光 $2.1 \mu\text{m}$ における $[M \cdot (H_2O)_6]^-$ の光解離質量スペクトルを図 3 に示す． $M = \text{AN}$ の場合を除いて，1-3 個の水分子が蒸発したフラグメントイオン $[M \cdot (H_2O)_k]^-$ ($k = 3 - 5$) が観測された．蒸発する水分子数は，光励起された $(H_2O)_6\{e^-\}M$ から水和した原子価負イオン $M^-(H_2O)_6$ が生成する際に，反応の余剰エネルギーによって水分子が蒸発したと考えると矛盾なく説明できる．また，AN は $k \leq 7$ のサイズでは原子価負イオンが安定化されず，水和負イオンが生成しない．このことから， $2.1 \mu\text{m}$ の光励起によって，双極子束縛型負イオンから原子価負イオンへの転移



が起こったと結論した．

過程(3)は模式的に図 4 のように表される．励起エネルギーは電子脱離のしきい値を僅かに超えており，光照射によって $(H_2O)_6\{e^-\}M$ は $(H_2O)_6$ ， M および自由電子からなる状態 $[(H_2O)_6 \cdots M + e^-]$ に励起される．この状態からは，低速電子が M に付着する過程と，散乱によって系から消失する過程が競合的に進行する．前者の過程では，過渡的に生成した M^- の水和安定化と自動電子脱離が競合し，安定化が進行する場合には，水分子の蒸発で余剰エネルギーを消費することによって，フラグメントイオン $M^-(H_2O)_k$ が生成する．

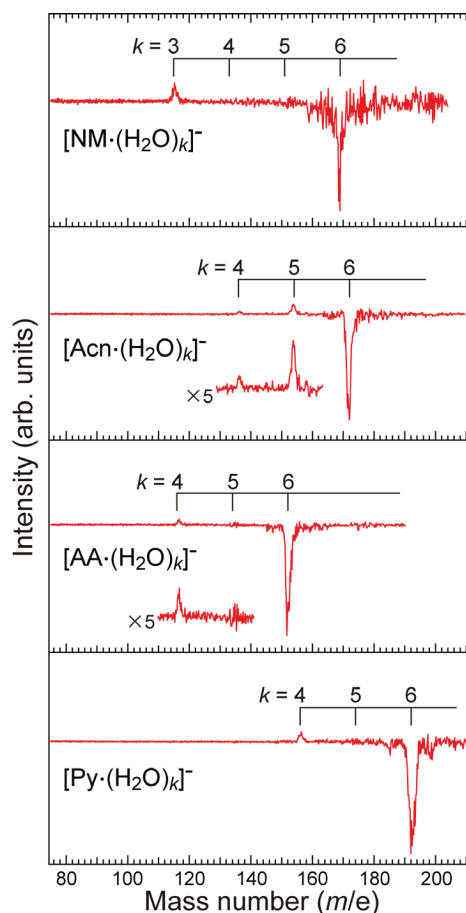


図 3. $2.1 \mu\text{m}$ 励起における $[M \cdot (H_2O)_6]^-$ の光解離質量スペクトル

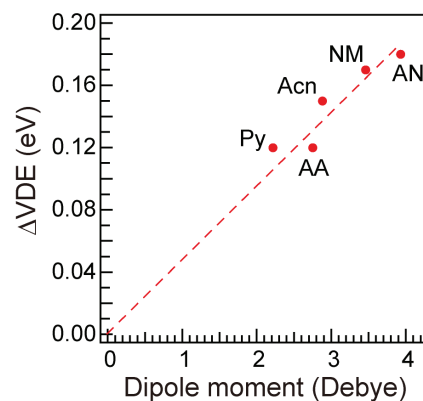


図 2. $[M \cdot (H_2O)_6]^-$ の $(H_2O)_6$ に対する光電子バンドのシフト量

この状態からは，低速電子が M に付着する過程と，散乱によって系から消失する過程が競合的に進行する．前者の過程では，過渡的に生成した M^- の水和安定化と自動電子脱離が競合し，安定化が進行する場合には，水分子の蒸発で余剰エネルギーを消費することによって，フラグメントイオン $M^-(H_2O)_k$ が生成する．

【まとめ】 本研究では，極性分子 M と $(H_2O)_n^- \text{Ar}_m$ の低速衝突反応によって，分子 M が水クラスター表面の余剰電子に付着した双極子束縛型負イオン $(H_2O)_6\{e^-\}M$ を生成した．この $(H_2O)_6\{e^-\}M$ は光励起によって $M^-(H_2O)_k$ を生じることから，一電子還元過程(1)における水和負イオン生成の前駆体と見なすことができる．

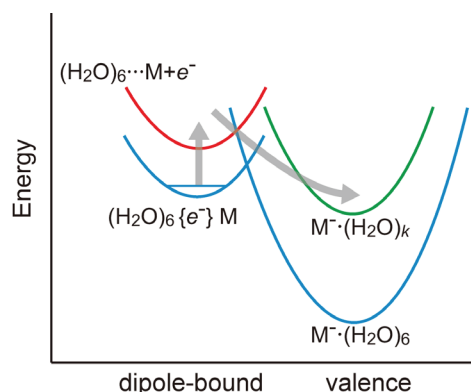


図 4. $[M \cdot (H_2O)_6]^-$ の光解離に関するポテンシャルの模式図

- [1] J.R. Roscioli, N.I. Hammer, M.A. Johnson, *J. Phys. Chem. A* **110** 7517 (2006).
 [2] O.P. Balaj, C.-K. Siu, I. Balteanu, M.K. Beyer, V.E. Bondybey, *Int. J. Mass Spec.* **238** 65 (2004).
 [3] L.R. McCunn, J.M. Headrick, M.A. Johnson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 3118 (2008).