

## 水/メタノール、水/フェノール系から成る ヘテロ溶媒和電子クラスターの生成

(東大院総合) ○中西隆造, 永田 敬

**【序】** 小サイズの水和電子クラスター $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  ( $n \leq 11$ )は、 $(\text{H}_2\text{O})_n$ のネットワーク構造を持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。このサイズ領域では $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  ( $n = 2, 6, 7, 11$ )が選択的に生成される。これは、それらのサイズで大きな双極子モーメントを持つネットワーク構造が形成され易いためである。一方、 $n = 3, 4$ では負イオンの前駆体となる $(\text{H}_2\text{O})_n$ が双極子モーメントの小さい環状構造をとっており、電子付着によって過渡的に生成する負イオン状態は自動電子脱離に対して不安定である。そのため $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  ( $n = 3, 4$ )は殆ど生成しない。このように、水と電子クラスターの生成はその水素結合ネットワークの構造に大きく依存する。本研究では、水分子以外のプロトン性分子が水素結合ネットワークに混入した場合に、負イオンの生成・構造にどのような影響を及ぼすかを調べた。

**【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。 $\text{H}_2\text{O}$ および試料分子(メタノール(M)、フェノール(P))の蒸気を含んだArガス( $\approx 1 \sim 4$  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クラスター負イオン $\text{M}_m(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 、 $\text{P}_m(\text{H}_2\text{O})_n^-$ を生成した。生成イオン種を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をイメージング法によって観測した。

**【結果と考察】**  $\text{H}_2\text{O}$ のみを含んだArガスを用いた場合、今回の実験条件下では、魔法数サイズである $(\text{H}_2\text{O})_{6,7,11}$ およびそれらにAr溶媒和したクラスターが主に生成する(図1a)。図1b,cに水/メタノール、水/フェノール混合クラスターのイオン化によって得られたイオン種の質量スペクトルを示す。

水/メタノール系からは $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の系列に加えて、メタノール分子が1分子含まれた $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^-$  ( $n = 5, 6, 10$ )の生成が顕著に観測され、その他のサイズの混合クラスターはほとんど生成しなかった。これは $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の魔法数クラスター中の水1分子がメタノールに置き換わったものが選択的に生成したことを示している。 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5^-$ 、 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の光電子スペクトルを測定したところ、それぞれ $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ のスペクトルと光電子バンド位置・形状がほぼ一致した。このことから、 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5^-$ 、 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ は $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ と同じ水素結合ネットワーク構造を持つ双極子束縛型負イオンであると考えられる。よって、メタノールは混合クラスターの負イオン生成において水と互換的に働いていることが分かった。

水/フェノール系からは、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ が $n = 1$ から連続的に生成した。なかでも $n = 2, 5, 6$ の生成が顕著である。これらに加えて、フェノールが2分子含まれた $\text{P}_2(\text{H}_2\text{O})^-$ や $\text{P}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ の生成も観

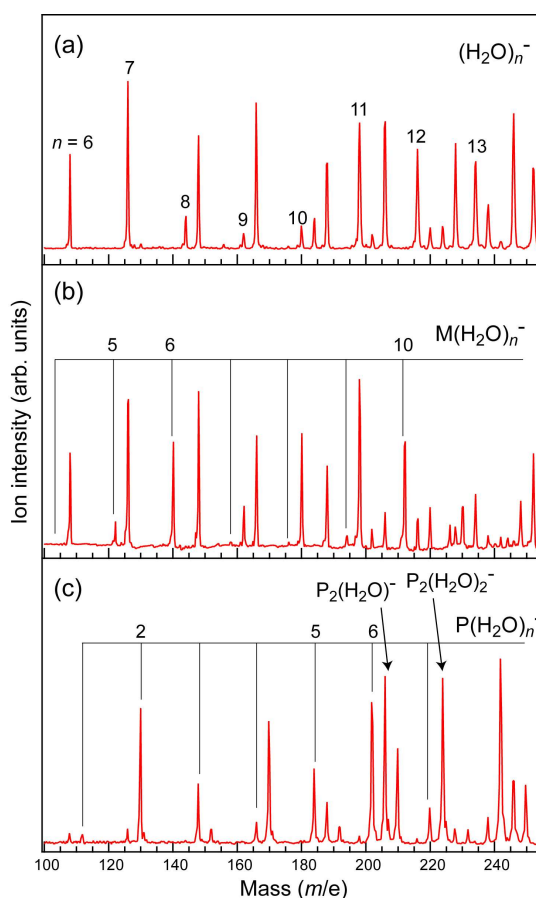


図1. (a) $\text{H}_2\text{O}$ , (b) $\text{H}_2\text{O}/\text{M}$ , (c) $\text{H}_2\text{O}/\text{P}$ 系から生成した負イオンの質量スペクトル

測された (図 1c).  $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_{5,6}^-$  の生成は水/メタノールの場合と同様に、水の魔法数クラスター中の水分子とフェノールが置き換わったものが効率よく生成したものと考えられる。一方、3-4 分子からなるクラスター ( $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ ,  $\text{P}_2(\text{H}_2\text{O})^-$ ,  $\text{P}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ ) のイオン強度が大きいサイズ分布は、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$  では見られない特徴であり、このサイズ領域における負イオン生成がフェノールとの混合による影響を強く受けていることを示唆している。以下では、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$  に着目し、その構造と生成過程について議論する。

図 2a に  $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$  の光電子スペクトルを示す。バンドの極大位置から垂直電子脱離エネルギー (VDE) を 0.22 eV と決定した。比較のために  $(\text{H}_2\text{O})_3^-$  のスペクトルも併せて示した (図 2b)。両者のバンド位置は近接しており、形状も似ていることから、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$  は  $(\text{H}_2\text{O})_3^-$  と類似した構造を持つ双極子束縛型負イオンであると予想される。そこで、MP2/aug-cc-pVDZ(sp/s) レベルでの *ab initio* 計算によって  $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$  の安定構造を探索した。この基底関数は aug-cc-pVDZ にさらに酸素原子に s 型と p 型の、水素原子に s 型の diffuse 関数をそれぞれ加えたものである。得られた安定構造のうち、実測と最も近い VDE 値を与えるのは図 3 に示す構造であった。これは  $(\text{H}_2\text{O})_3^-$  の赤外分光によって同定されている chain 型構造 [1] の末端の水分子がフェノールに置き換わった構造である (図 3)。

$\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$  と  $(\text{H}_2\text{O})_3^-$  のネットワーク構造は類似しているが、その生成効率の違いは、生成過程が大きく異なることを示唆している。前述のように環状の中性  $(\text{H}_2\text{O})_3$  は直接電子を捕捉することができない (図 3)。ビーム中でわずかに生成する  $(\text{H}_2\text{O})_3^-$  は魔法数サイズである  $(\text{H}_2\text{O})_2^-$  に  $\text{H}_2\text{O}$  が付加したものによると考えられている。一方、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$  はビーム中での生成量が多いことから、中性  $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$  への電子付着によって生成したものと考えられる。

$\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$  は  $(\text{H}_2\text{O})_3$  と同様に環状構造をとることが分かっている [2] が、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで計算した  $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$  と  $(\text{H}_2\text{O})_3$  の構造を比べると (図 3)、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$  では環を形成する水素結合の強さに偏りがあるため、OH...O 間距離にも偏りが生じている。また、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$  と  $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$  のネットワーク構造を比較すると、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$  は  $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$  の水素結合のうち最も弱く、OH...O 間距離が長い (2.04 Å) 結合である、フェノールの酸素原子への結合が切れた形になっていることが分かる。このことより、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$  への電子付着では、負イオンとして安定な chain 型への構造変化が  $(\text{H}_2\text{O})_3$  の場合よりも起こりやすく、自動電子脱離に優先するため、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$  の生成が顕著に観測されたと推測される。

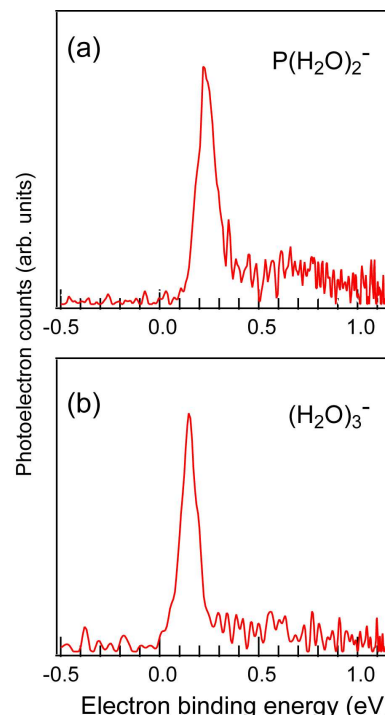


図 2.  $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_3^-$  の光電子スペクトル

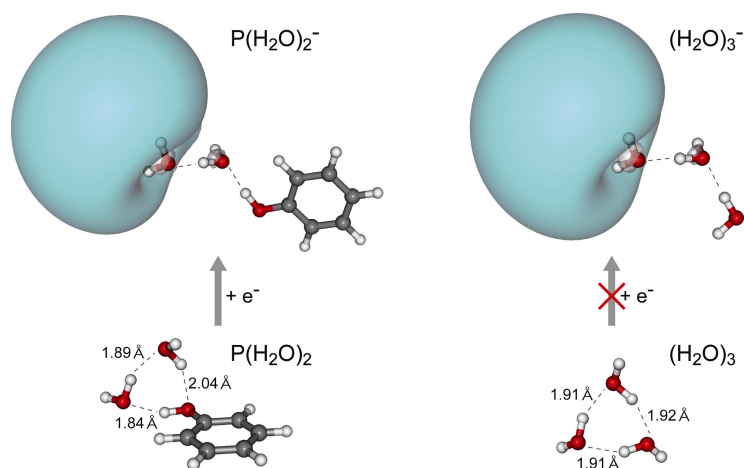


図 3.  $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_3^-$  および  $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_3$  の安定構造

[1] N.I. Hammer, J.R. Roscioli, M.A. Johnson, E.M. Myshakin, and K.D. Jordan, *J. Phys. Chem. A* **109** 11526 (2005).

[2] T. Watanabe, T. Ebata, S. Tanabe, and N. Mikami, *J. Chem. Phys.* **106** 408 (1996), H. Watanabe, and S. Iwata, *J. Chem. Phys.* **105** 420 (1996).