1Pp076

I₃⁻・M (M = H₂O, C₂H₅OH, CH₃CN)の光解離 Ⅲ

一気相反応と溶液反応を繋ぐことはできるか 一

(東大院総合)中西隆造、齋藤直哉、古賀義章、〇永田 敬

【序】ポリハロゲン分子I₃⁻は溶液,気相の何れにおいても270~400 nmの光を吸収して直接解離を起すが、両者の光解離過程の顕著な相違点は、溶液中では量子収率 $\Gamma \approx 1 \sigma I_2^-$ のみが生成するのに対し、気相では Γ が主生成物となる点である.一方、溶液と気相におけるI₃⁻の吸収スペクトルは、波長領域、スペクトル形状ともに酷似している(図1(a)).したがって、I₃⁻の光解離反応は気相反応と溶液反応とを比較する上で格好の系である.我々は、これまでに気相I₃⁻の光解離断面積と解離フラグメント Γ 、I₂⁻の生成比の測定、複数の解離チャンネルの同定、スピンー軌道相互作用を考慮した高精度のポテンシャルエネルギー曲面の計算を行い、I₃⁻光解離の非断熱ダイナミクスを明らかにしてきた.本研究では、I₃⁻光解離における溶媒の効果について分子レベルでの情報を得ることを目指し、I₃⁻に単分子が溶媒和したI₃⁻·M (M = H₂O, C₂H₅OH, CH₃CN)の光解離過程を光解離分光法によって調べた.

【実験】測定にはタンデム型TOF質量分析計を用いた.電子衝撃イオン化超音速ジェット法に よって真空中に生成した I_N 「に溶媒分子Mを配位させ、質量選別によって単分子溶媒和クラス ター I_3 ・Mを得た.これにレーザー光を照射し、励起エネルギー3.0~3.7 eV、3.8~4.7 eVの範

囲で光解離フラグメント質量スペクトルを測定した.スペクトル強度からⅠ₃・Mの光解離断面積および生成物分岐比を決定した.さらに、TOFスペクトルの形状から各フラグメントの速度・角度分布に関する情報を得た.

【結果と考察】図1にI₃⁻・Mの光解離断面積の励起エネルギ 一依存性(励起関数)を示す.比較のために、孤立したI₃⁻ の励起関数および溶液中のI₃⁻の吸収スペクトルも示した. 何れのスペクトルも、3.5 eVを中心とするC吸収帯(³П₄← ¹ Σ_g ⁺遷移)と4.2 eVを中心とするD吸収帯(¹ Σ_u ⁺ \leftarrow ¹ Σ_g ⁺遷移) から成っている.この測定結果から、気相I₃⁻およびI₃⁻・M の光吸収帯は、そのスペクトル位置、形状が測定誤差の 範囲で一致していることがわかる.吸収スペクトルは平 衡構造近傍での電子構造を反映していることから、基底 状態の平衡構造を中心とするFranck-Condon領域では、溶 媒和によってI₃⁻の幾何構造・電子構造が殆ど変化しない と結論できる.この結論は、MP2レベルのab itinio計算の 結果とも矛盾しない.

図2に I_3 ・Mの光解離における生成物分岐比を示す. Γ 、 I_2 の生成物分岐比は、光解離フラグメント質量スペクト ルのシグナル強度から、それぞれ

 $\frac{\sum I(I^{-} \cdot M_{n})}{\sum I(\text{all fragments})}, \quad \frac{\sum I(I_{2}^{-} \cdot M_{n})}{\sum I(\text{all fragments})}$

として求めた. I_3 · H_2O 、 I_3 · C_2H_5OH では、孤立した I_3 ⁻に 較べてC吸収帯領域において Γ 生成が抑えられ、 I_2 ⁻生成比 が顕著に増加する傾向が観測されたが、D吸収帯では大 きな変化は見られなかった. 一方、図2(b)に示すように、 I_3 -· CH_3CN の生成物分岐比には、全エネルギー領域におい て孤立 I_3 -に較べて大きな変化が観測されなかった.



図 1. (a)I₃⁻の吸収スペクトル:エタ ノール溶液中(実線)および気相(点 線). (b)(c)(d)I₃⁻·M(■)と気相 I₃⁻(点 線)の光解離断面積 : (b)M=H₂O, (c) M=C₂H₅OH, (d)M=CH₃CN

以上のように、生成物分岐比に対する単分子溶媒効果 が励起状態の相違や溶媒の種類に依存していることから、 溶媒による影響は「かご効果」のようにキネマティック にΓ生成を抑えているものではなく、電子状態的な効果 である. また、前述のように、Franck-Condon領域ではI₃-・ Mの電子構造に単分子溶媒和の影響が見られないことか ら、溶媒による影響は解離途中のPESの変化、あるいは PES上のダイナミクスの変化に起因すると考えられる. さらに、孤立L」のC吸収帯を経由した光解離に関与するポ テンシャルエネルギー曲面(PES)のSOCI計算では、2体 解離座標に沿った核間距離の大きな領域でΓ(¹S) + $I_2(X^1\Sigma_g^+)$ に相関するPESと $I_2^-(X^2\Sigma_u^+)$ + $I(^2P_{3/2})$ に相関する PESとの間でシームが形成されていることが明らかにな っていることから、Γ: I₂の分岐比はこのシームを通過 する際の非断熱遷移確率に支配されており、単分子溶媒 和によってPES間の相互作用の位置と大きさが変化した と考えることが妥当である.

解離が進行した核間距離の大きな領域で溶媒効果が働 くとすれば、 I_3 のどの位置に溶媒分子 M が配位している かが重要である. *ab initio* 計算からは、 I_3 ·M の基底状態 では、 H_2O , C_2H_5OH は末端の I 原子、 CH_3CN は中央の I 原子に配位している最安定構造が得られた. 図 3 は 3.49 eV 励起によって各 I_3 ·M から生成した Γ ·M フラグメン トの TOF プロファイルを測定した結果である. レーザー の偏向ベクトルとイオンビームの向きの成す角 $\theta = 0^\circ$, 90° で測定した. いずれのスペクトルも等方的な角度分 布を示す中央のピークと異方的な両端のピークから成っ ているが、その強度比が大きく異なっている. 強度比の 傾向は I_3 に対する M の配位位置をほぼ反映しているが、 溶媒が配位していなかった I 原子に由来する Γ ·M フラグ メントの強度も無視できない大きさである. 現時点では、 配位構造の異なる異性体が存在する可能性を否定するこ



分岐比. —:-- 孤立 I₃⁻からの Γ: I₂⁻生成比. ■:□ I₃⁻・M からの Γ: I₂⁻生成比. M=(a)H₂O, (b)C₂H₅OH, (c)CH₃CN

とはできないが、図 3 の結果は解離途中で溶媒移動が起こっている可能性を示唆するもので ある.

以上のように、 I_3 ⁻·Mの光解離過程は溶媒移動など気相クラスター系に固有な現象を含んではいるが、溶液中の I_3 の光解離ダイナミクスの本質的な部分を理解する上で重要な知見を与える.



図 4.3.49 eV における Γ・M フラグメントの TOF スペクトル. (a) Γ・H₂O, (b) Γ・ C₂H₅OH, (c) Γ・CH₃CN フラグメント. *θ*=0°(上段)、*θ*=90°(下段)