

アセトンクラスター負イオンの光電子分光

(東大院総合) ○中西隆造, 村岡 梓, 永田 敬

【序】 アセトン分子($\text{Me}_2\text{CO} = \text{Acn}$)は、孤立系では双極子束縛型の負イオン[1], 凝縮相では原子価負イオンを形成する[2]. すなわち, 溶媒の有無によって形成される電子束縛状態が異なる. 本研究では, アセトンクラスター負イオン $(\text{Acn})_n^-$ の電子構造がサイズにどのように依存するかを光電子分光および *ab initio* 計算を用いて調べた.

【実験】 測定には TOF 質量分析計と光電子イメージング分光装置を用いた. 20°C での蒸気圧の Acn を含んだ Ar ガス($\approx 1 \text{ atm}$)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 $(\text{Acn})_n^-$ を生成した. この生成条件では $n \geq 5$ の $(\text{Acn})_n^-$ が生成した. 一方, 試料ガス中の Acn の濃度を低下させ, さらに微量の水を加えた条件では, $[(\text{Acn})_n(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ と共に $(\text{Acn})_2^-$ が観測された. 何れの条件においても $n=3, 4$ のクラスターは観測されなかった. 質量選別した $(\text{Acn})_n^-$ に Nd: YAG レーザーの 3 倍波(3.49 eV)を照射し, 脱離した光電子を画像観測法によって測定した. 得られた光電子画像を BASEX 法[3]を用いて断層像に変換し, 光電子スペクトルおよび角度分布を求めた.

【結果と考察】 図 1 に $(\text{Acn})_n^-$ ($n=2, 5-15$)の光電子断層像, および画像を解析して得られた光電子スペクトルを示す. 断層像は中心に現れるスポット状の像と周囲に環状に現れる像から成り, 前者は光電子スペクトルにおける 3.3 eV 付近での立ち上がりに相当し, 後者は幅広い光電子バンドに対応する. 3.3 eV 付近の立ち上がりの形状はサイズに依存せず, 角度分布に異方性がないこと($\beta \approx 0$)から, $(\text{Acn})_n^-$ の電子励起状態を経由した自動電子脱離に由来する低速電子に帰属した. 光電子バンドの極大値から求めた垂直電子脱離エネルギー (VED), および環状の断層像から得られた異方性パラメータ β のサイズ依存性を図 2 に示す. $n=2$ における VDE 値が 0.83 eV であることから, $(\text{Acn})_2^-$ は双極子束縛型の負イオンではなく, $n=2$ で既に原子価負イオンが形成されていると考えられる. VDE 値は $n=5$ で 2.05 eV まで増加し, $n=15$ で 2.83 eV となる. $n=5-15$ における VDE 値の変化量は溶媒分子 1 個の増加について 0.08 eV 程度であり, 溶媒和によるイオンの安定化として説明できる. したがって, $n=5-15$ で $(\text{Acn})_n^-$ は共通のイオン芯を含んでいることがわかる. 一方, 角度分布の異方性の指標である β 値は, $n=2$ で-0.32 であり, $n \geq 5$ ではサイズに依存せず 0.1 程度であった. β 値の符号は余剰電子を束縛している半占軌道(SOMO)の対称性と密接に関係していることから, 図 2b の結果は, $n=5-15$ で $(\text{Acn})_n^-$ が共通のイオン芯を含んでいるという前述の推論を支持すると同時に, 二量体負イオン $(\text{Acn})_2^-$ が $(\text{Acn})_n^-$ ($n \geq 5$)と異なる電子構造を持つことを示唆している.

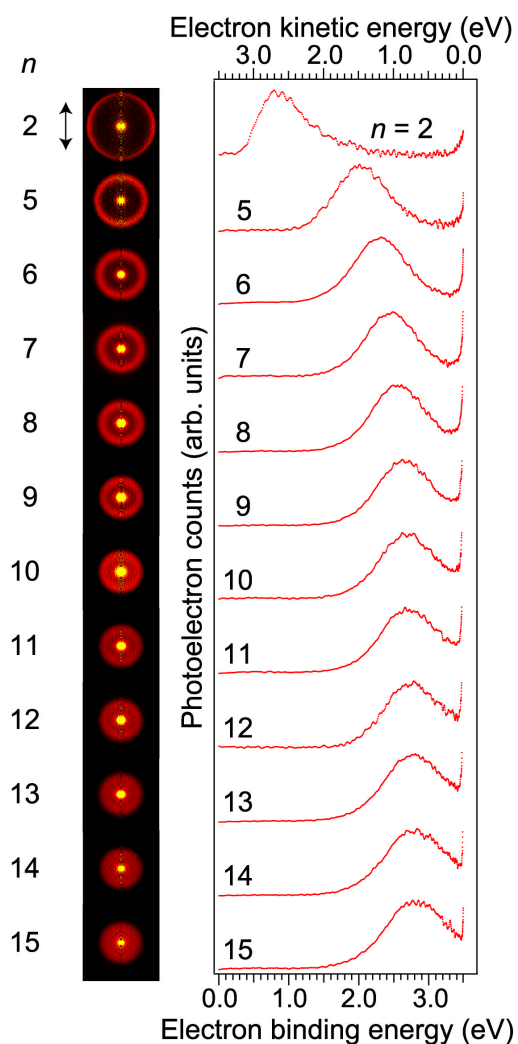


図 1. $(\text{Acn})_n^-$ の光電子画像と光電子スペクトル. 矢印は励起光の偏光方向を示す.

次に、 $(\text{Acn})_n^-$ ($n \geq 5$)のイオン芯を同定するために、 $(\text{Acn})^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ ($n = 5 - 10$)との比較を行った。その結果、両者の光電子スペクトルの形状は酷似しており、VDE 値も同程度であることがわかった(図 2a)。さらに、 $(\text{Acn})_n^-$ 、 $(\text{Acn})^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ 生成のしきいサイズが $n = 5$ であることから、両者は共に原子価負イオン($\text{Acn})^-$ を含み、安定化には少なくとも 4 分子による溶媒和が必要であると結論した。また、溶媒分子が Acn から水に置き換わったことによって、 β 値は ≈ 0.1 から ≈ 0.5 へと系統的に変化する(図 2b)。この変化は、溶媒分子による光電子の散乱によって以下のように説明できる。イオン芯($\text{Acn})^-$ から放出された電子が周囲の溶媒分子によって散乱されることにより、角度分布の異方性が失われるが、その際、散乱強度が大きいほど異方性が消失する度合いが大きいと予想される[4]。Acn の電子散乱断面積には 1.2 eV 付近に形状共鳴があることから[5]、散乱によって異方性がより大きく消失したと考えると、溶媒分子を水に置き換えた際に β 値が系統的に増大することを矛盾なく説明できる。この結論は、本来、単量体イオン($\text{Acn})^-$ から放出される光電子の β 値は 0.5 よりも大きいことを意味しており、負の β 値を示す $(\text{Acn})_2^-$ が $(\text{Acn})^-$ とは異なる電子構造をもっていることを強く示唆するものである。

$(\text{Acn})_2^-$ の構造に関する情報を得るために *ab initio* 計算を行った。構造最適化には MP2/6-311+G**, エネルギー計算には CCSD(T)/6-311+G**を用いた。得られた安定構造および SOMO を図 3 に示す。 $(\text{Acn})_2^-$ は 2 つの Acn が反平行に並んだ構造をもち、各 Acn ユニットの、 α 位の C 原子を頂点とするピラミッド状に僅かに屈曲している。余剰電子を収容している SOMO は、それぞれの C=O 結合の π^* 軌道の重ね合わせで構成され、余剰電子を 2 分子間で共有した分子負イオンを形成している。この安定構造について VDE の計算値は 0.44 eV となり、実測値 0.83 eV をほぼ再現した。

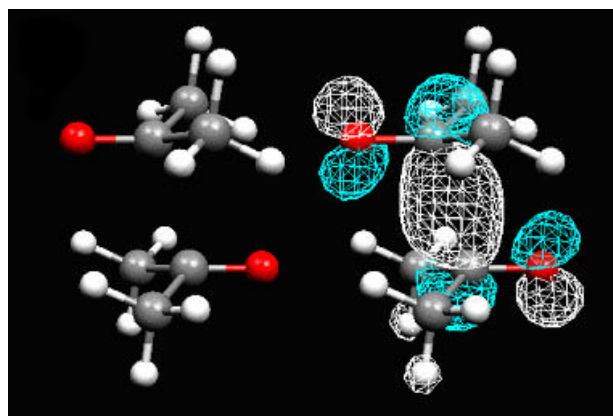


図 3. $(\text{Acn})_2^-$ の最安定構造と SOMO

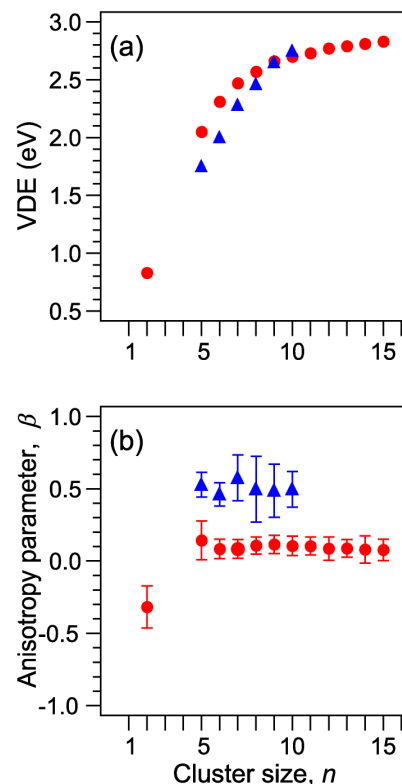


図 2. (a)VDE および(b) β のサイズ依存性. ●: $(\text{Acn})_n^-$, ▲: $(\text{Acn})^-(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$

以上のように、本研究では $(\text{Acn})_n^-$ の電子構造を調べ、 $n = 2$ で特異な分子負イオンが形成されること、 $(\text{Acn})_n^-$ ($n \geq 5$)では溶媒和によって安定化された原子価負イオン($\text{Acn})^-$ が生成することを見出した。注目すべき点は、Acn 単分子が双極子束縛型負イオンを形成するのに対して、二量体は余剰電子を共有した分子負イオンを形成し、 $n \geq 5$ では原子価負イオンが形成されることである。また、 $n = 3, 4$ は不安定である。これらのことから、 $(\text{Acn})_n^-$ の電子束縛メカニズムは溶媒和環境に顕著に依存していることが判明した。

- [1] C. Defrancois, H. A-Carime, N. Khelifa, J.P. Schermann, *Phys. Rev. Lett.* **73** 2436 (1994). [2] J. T. Allan, G. Scholes, *Nature* **187** 218 (1960). [3] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V.A. Mandelshtam, H. Reisler, *Rev. Sci. Instr.* **73** (2002) 2634. [4] E. Surber, R. Mabbs, A. Sanov, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 8215. [5] W.T. Naff, R.N. Compton, C.D. Cooper, *J. Chem. Phys.* **57** 1303 (1972).