

$(\text{H}_2\text{O})_n^-$ クラスタと極性溶媒分子の反応

—サイズ依存性と反応機構—

(東大院総合) 中西隆造, ○永田 敬

【序】 水分子クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ は、溶媒和電子のモデル系として多くの理論・実験の対象となっている。 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の特徴として、 $n \geq 11$ は容易に形成されるが、 $n < 11$ では $n = 2, 6, 7$ が選択的に形成され、特異的なサイズ分布を示すことが知られている。 $n = 2, 6, 7$ では、双極子束縛型の負イオンの生成に有利な水素結合ネットワーク構造が形成されるためである。本研究では、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ と $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (以下 Acn と略)、 CH_3CN (以下 AN と略) との超低速の衝突によって生成するイオン種 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ ($\text{M} = \text{Acn}, \text{AN}$) を質量分析と光電子分光によって調べた。 Acn, AN は共に孤立系では双極子束縛 (dipole-bound) 型の負イオンを形成し、原子価負イオンは自動電子脱離に対して不安定である。これらの分子が低速の衝突によって $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ に付着あるいは取り込まれた際に、電子移動・溶媒の再配向・イオンの安定化がクラスターサイズにどのように依存するのか、また、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 特有の水素結合ネットワークの特徴がどのように反映されるのが本研究の主たる興味である。

【実験】 測定には TOF 質量分析計と光電子画像観測装置を用いた。微量の H_2O を含む 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 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ を生成した。試料分子を 20°C の蒸気圧でイオン源へ導入し、エントレインメント法によって超低速の衝突を起こさせ、反応生成物を得た。反応生成物は TOF 質量分析計で質量選別し、Nd: YAG レーザー ($1064 \sim 355$ 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測定した。

【結果と考察】 $\text{H}_2\text{O}/\text{Acn}$: $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ と Acn の反応では $[(\text{Acn})(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ ($m \geq 4$) が生成した。異なるサイズ分布をもった $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の反応を調べることにより、 $m = 4, 5$ は主として $(\text{H}_2\text{O})_6^-$, $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ から、 $m \geq 8$ は主として $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n \geq 11$) から生成することがわかった。従って、 $[(\text{Acn})(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の生成に伴って 2~3 分子の H_2O が蒸発したことになる。生成イオン種 $[(\text{Acn})(\text{H}_2\text{O})_5]^-$ の光電子画像と光電子スペクトルを図 1a に示す。スペクトルは幅広い光電子バンドからなり、その極大位置 (垂直電子脱離エネルギー: VDE) は 1.98 ± 0.03 eV であった。VDE 値とスペクトルの形状から、 $[(\text{Acn})(\text{H}_2\text{O})_5]^-$ は水和によって安定化された原子価負イオン $\text{Acn}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ と同定した。

一方、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Acn}$ 混合クラスターの電子衝撃負イオン化では $[(\text{Acn})_m(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ ($m+n \geq 5$) が生成した。 $m+n=5$ は溶媒和によって Acn^- 原子価負イオンを安定化できる最小サイズと考えられ、反応で生成した $[(\text{Acn})(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ のしきいサイズは最終生成物の安定性を強く反映している。 $[(\text{Acn})(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の生成過程では、クラスター内電子移動によって生成した Acn^- の周囲で速やかに溶媒の再配向が起こり、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 本来のネットワーク構造は完全に消失したと考えられる。図 1b に $[(\text{Acn})_m(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ ($m+n=$

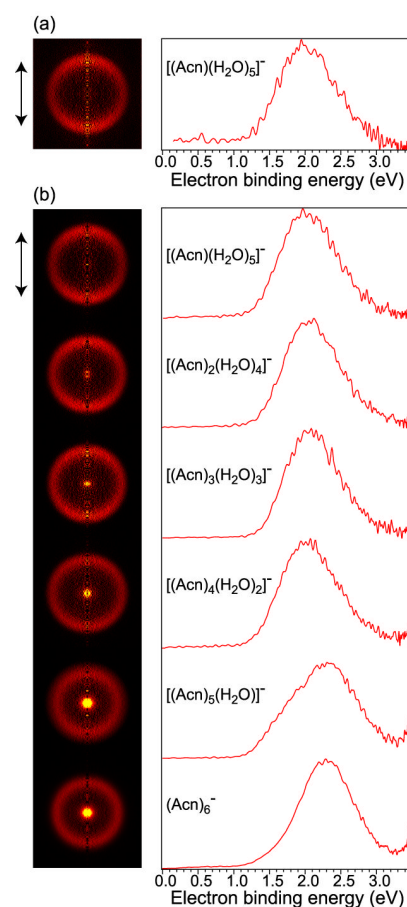


図 1.(a) 反応生成物 $[(\text{Acn})(\text{H}_2\text{O})_5]^-$ および (b) $[(\text{Acn})_m(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ ($m+n=6$) の光電子画像と光電子スペクトル。矢印は励起光の偏光方向を示す。

6)の光電子画像と光電子スペクトルを示す. $[(\text{Acn})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ から $[(\text{Acn})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ まで光電子バンドは酷似し, VDE 値がほとんど変化しない. これは, 溶媒の置換による溶媒和エネルギーの変化が極端に小さいことを表しており, H_2O と Acn が原子価負イオンの安定化に対して殆ど同じ働きをしていることを意味する. H_2O と Acn は分子の嵩や双極子モーメントの大きさも異なり, プロトン性/非プロトン性という点でも著しく性質が異なる. それにも拘わらず, 今回の系でイオンの安定化に同等の効果を示したことについて, 今後「溶媒和によるイオンの安定化」のメカニズムを再考する必要がある.

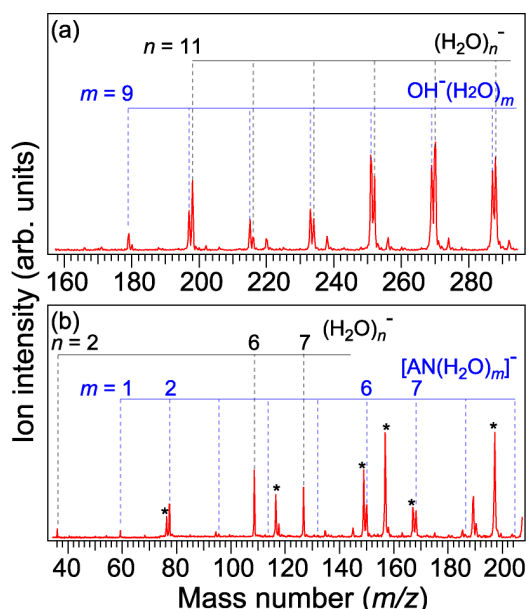
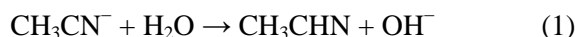


図2. $(\text{H}_2\text{O})_n^- + \text{AN}$ 反応におけるAN導入後の質量スペクトル. *は $(\text{H}_2\text{O})_n^- \text{Ar}_k$ 由来のピーク

を反映して $m=2, 6, 7$ で強くなっている(図2b). したがって, $[\text{AN}(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ では $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 固有の水素結合ネットワーク構造が保持されていると考えられる. この事を確認するために, $[\text{AN}(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ ($m=2, 6, 7$)の光電子画像を観測した. 図3に $[\text{AN}(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の光電子画像および光電子スペクトルを示す. スペクトルの形状と角度分布は, スペクトル位置が $0.2 \sim 0.3$ eV 高エネルギー側にシフトしている点を除けば, $(\text{H}_2\text{O})_m^-$ ($m=2, 6, 7$)と酷似している. この結果から, $[\text{AN}(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ では $(\text{H}_2\text{O})_m^-$ ネットワークとANが共に双極子束縛型の相互作用によって空間的に広がった余剰電子を保持していることがわかった. 上述の衝突実験と比較するために, H_2O と AN の混合クラスターを電子衝撃法で負イオン化したところ, $m \geq 9$ のサイズ領域で $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_m$ と共に $[\text{AN}(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ が生成した. 予備的な光電子スペクトルの測定から, この $[\text{AN}(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ は $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ にANが付着したイオン種と同定され, プロトン性溶媒中で原子価負イオンANが生成する場合には, 反応(1)が速やかに進行することと矛盾しない.

[1] O.P. Balaj, C-K. Siu, I. Balteanu, M.K. Beyer, V.E. Bondybey, *Int. J. Mass Spec.* **238** 65 (2004).

$\text{H}_2\text{O}/\text{AN}$: $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ とANとの反応では $n \approx 11$ を境に異なる生成物が得られた. $n \geq 11$ の $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ とANの反応では, 主として $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_m$ ($m \geq 9$)が生成した(図2a). $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_m$ は原子価負イオンANが H_2O からプロトンを引き抜く反応[1]



に由来する生成物と考えられる. したがって, $n \geq 11$ では, 低速の衝突によって $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ がANを取り込んだ後にクラスター内電子移動によって原子価負イオンAN $^-$ が生成し, 更に後続のクラスター内反応(1)によって OH^- が生成したと結論した. 本来, 孤立したAN $^-$ は不安定であることから, 今回の観測結果は, 電子移動とそれに引き続く水和安定化によってAN $^-$ を生成するためには, $n \geq 11$ のサイズをもつ大きな $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ が必要であることを示唆している.

一方, $n < 11$ の $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の反応では $n \geq 11$ の場合とは異なり, $[\text{AN}(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の生成が観測された. $[\text{AN}(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ のサイズ分布は, $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の魔法数を反映している.

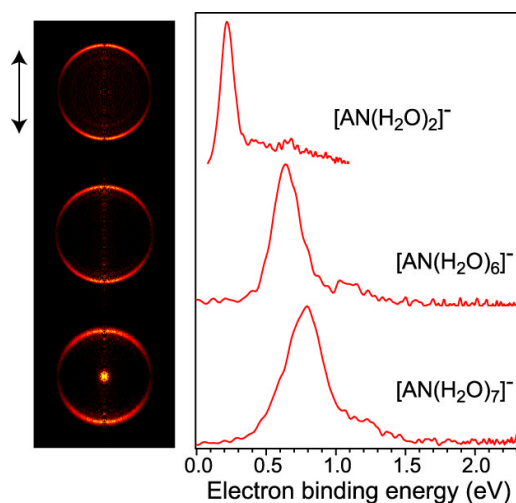


図3. $[\text{AN}(\text{H}_2\text{O})_m]^-$ の光電子画像および光電子スペクトル. 矢印は励起光の偏光方向を示す.