

論文の内容の要旨

論文題目 **Gas-phase molecular and cluster anions as microscopic model systems for solution chemistry**

(溶液化学の微視的モデルとしての気相負イオンの研究)

氏 名 中西 隆造

【序論】

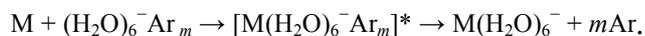
イオン種は自然界に遍在しており、多種多様の化学現象に関与している。多くのイオン過程は溶液中で進行するため、溶媒環境がイオン種の構造・ダイナミクスにどのような影響を与えるのかを明らかにすることは、そのイオン過程の基礎的なメカニズムの解明に不可欠である。気相中に孤立した分子イオンやクラスターイオンは、溶液イオン過程を分子レベルで理解するための微視的モデルとして数多くの研究対象となってきた。孤立分子イオンの研究からは、イオン種固有の性質に関する知見が得られる。クラスターイオンは電子やイオンを含む有限個の分子が会合した集合体であり、構成分子の種類・数を精密に制御したシンプルな分子環境を構築することにより、イオン種固有の性質が周囲の溶媒分子の種類・数によってどのように変化するかを詳細に調べることができる。またクラスター環境では、孤立状態や溶液中では不安定なイオン種を特異的に安定化するという現象も知られている。これらの気相イオン種は、質量分析法によって単離することができ、気相分光法と高精度の量子化学計算を組み合わせることで、その構造やダイナミクスに関して詳細な検討が可能となる。

本論文では、負イオン種が関与する溶液化学現象のモデル系とみなせる様々な分子負イオン・クラスター負イオンについて、上述のような気相イオン環境の特性を利用した研究を行った。第2章から第4章までは水クラスター負イオン($\text{H}_2\text{O})_n^-$ の分子取り込み過程を扱い、その水素結合ダイナミクス・電子状態ダイナミクスに関する知見を得た。第5章ではアセトンクラスター負イオンの電子構造を系統的に調べ、アセトンの負イオン状態の安定性について検討した。第6章は極性溶媒中の I_3^- の光解離を気相孤立系で扱い、解離過程における I_3^- 固有の非断熱ダイナミクスの全容解明を行った。

【水クラスター負イオンの反応】

水和電子 e_{aq}^- は水中の電子移動に関与する重要な化学種として、その特性に関する研究が盛んに行われている。近年では e_{aq}^- の微視的な描像を得ることを目的に、水クラスター負イオン($\text{H}_2\text{O})_n^-$ の研究が展開されており、光電子分光や振動分光によってその電子構造・幾何構造の詳細が明らかにされて

きた。本研究では、水素結合ネットワークの組み替えや電子移動過程といった $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の動的な振る舞いを分子論的に理解するために、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の分子取り込み過程を詳細に調べた。主に6量体 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の反応を対象とし、反応イオンにAr溶媒和した $(\text{H}_2\text{O})_6^- \text{Ar}_m$ を用いて試料分子Mを効率良く取り込ませた(Ar-mediated association):



この過程では、Arの蒸発によるエネルギー緩和によって電子脱離や水分子の蒸発が抑制され、 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ が生成する。これまでの研究から、 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ では、余剰電子はクラスター表面に捕捉されており、水素結合のダブルアクセプターサイト(AA)にある1つの水分子がOH- $\{e\}$ 結合をつくる構造(I)と、複数の水分子が協同的にOH- $\{e\}$ 結合を形成する構造(II)の異性体が存在することが知られている。 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の電子・幾何構造を光電子分光と量子化学計算によって検討し、 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ が試料分子1個を取り込んだ際に、どのような影響を受けるかを解明することを目的とした。

・アルコール分子の取り込みによる水素結合ネットワーク成長

第2章では、アルコール分子 $\text{ROH}(\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, 2\text{-C}_3\text{H}_7)$ の取り込み過程を調べ、 D_2O の取り込みによる水素結合ネットワークの成長過程と比較した。質量スペクトルを定量的に解析することによって、 ROH と D_2O の取り込みはほぼ同じ断面積で進行することがわかった。生成物 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の光電子スペクトルには、 $\text{M}=\text{D}_2\text{O}, \text{ROH}$ による差が殆ど見られず、 $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ のスペクトルと酷似していた。このことから、 $\text{ROH}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ は $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ と同様の水素結合ネットワークを持つ構造であると結論した。また、 $\text{ROH}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の光電子バンドは反応イオン $(\text{H}_2\text{O})_6^- \text{Ar}_m$ と同様に、ほぼ異性体I由来のものであった。 ROH は D_2O と比べて水素結合の配位数が少なく、水素結合ネットワークに入り込む際の制限が大きいと考えられるが、今回の実験結果から、 ROH も D_2O 同様にクラスターに取り込まれ、その初期過程はネットワークの特定部位への取り込み(図1)であり、その後、異性体Iの構造を保ったまま水素結合ネットワークが再構成されると考えられる。

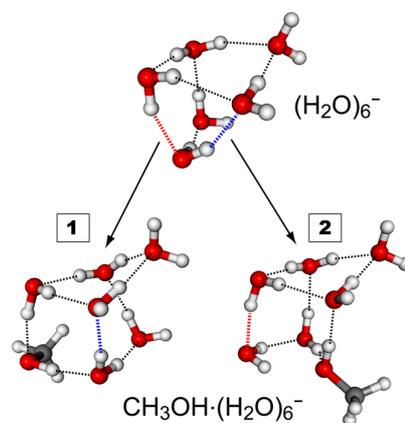


図1. $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の CH_3OH 取り込み過程の模式図

・ベンゼンとの会合体生成によるネットワーク構造変化

第3章では、 π 水素結合($\pi \cdots \text{OH}$)を介して水素結合のアクセプターとなるベンゼン分子(Bz)に着目し、 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ とどのように会合するかを調べた。生成した $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の光電子スペクトルは $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の異性体IとIIに対応する2つの光電子バンドから成り、異性体IIに対応する成分が反応イオンのものより増加し、Iの成分よりも強く観測された(図2)。このことから、 $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の生成過程において $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の構造がI \rightarrow IIへの水素結合ネットワーク転移を効率良く起こしていると結論した。量子化学計算の結果、Bzと $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の間の π 水素結合によって異性体IよりもIIに対応するネットワーク構造の方が大きく安定化されることがわかった。異性体IIは電子束縛エネルギーがより低い構造だが、Bzを含んだ水素結合ネットワーク全体の幾何構造の安定性が異性化の駆動力になっていると考えられる。

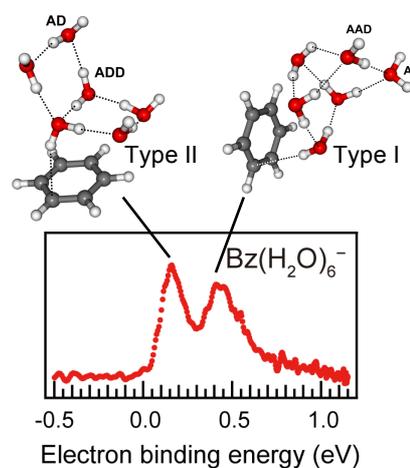
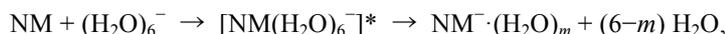


図2. $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の光電子スペクトルと構造

・ 1 電子還元反応中間体の捕捉とその特性

第4章は、水和電子の1電子還元反応のモデル系として、 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ とニトロメタン(CH_3NO_2 , NM)の電子移動反応、



を対象とした。会合体 $\text{NM}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ と $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の光電子スペクトルの比較から、 $\text{NM}^-(\text{H}_2\text{O})_6^-$ は $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ 固有の水素結合ネットワーク構造を保持したままNM分子が付着している双極子束縛型の負イオンであると結論した。励起光 $2.1 \mu\text{m}$ における $\text{NM}^-(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の光解離では、3個の水分子が蒸発したフラグメントイオン $\text{NM}^-(\text{H}_2\text{O})_3^-$ が観測された。蒸発する水分子数は、光励起された $\text{NM}^-(\text{H}_2\text{O})_6^-$ から水和した原子価負イオン $\text{NM}^-(\text{H}_2\text{O})_6^-$ 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(図3)。このことから、 $2.1 \mu\text{m}$ の光励起をトリガーとしてクラスター内電子移動反応が誘起され、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。すなわち生成した $\text{NM}^-(\text{H}_2\text{O})_6^-$ は1電子還元過程における水和負イオン生成の前駆体とみなすことができ、電子移動とそれに伴う水和安定化のダイナミクスをさらに精密に追跡することができる系であると考えられる。

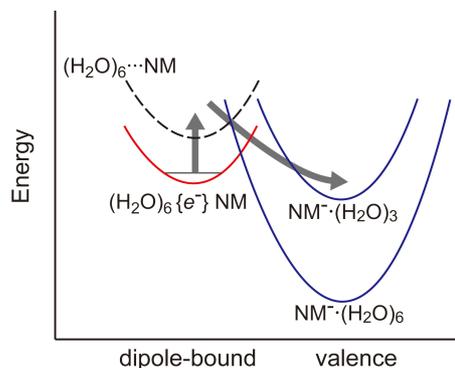


図3. $[\text{NM}^-(\text{H}_2\text{O})_6^-]$ の光誘起電子移動過程に関与するポテンシャルの模式図

【アセトンクラスター負イオンの電子束縛機構】

アセトン分子(Acn)は凝縮相では原子価負イオン、孤立状態では双極子束縛型負イオンを形成し、溶媒の有無によって電子束縛状態が異なる。第5章では、アセトンクラスター負イオン $(\text{Acn})_n^-$ ($n = 2, 5 - 15$)の電子構造を光電子イメージング法によって調べ、電子束縛機構のサイズ依存性を明らかにした。光電子スペクトルおよび光電子放出角度分布から、 $n = 5 - 15$ で共通のイオン芯を含んでいること、 $n = 2$ では $n \geq 5$ とは異なる電子構造を持つことが示唆された。 $(\text{Acn})_n^-$ ($n \geq 5$)と $(\text{Acn})^-(\text{H}_2\text{O})_{m-1}$ ($m = 5 - 10$)の光電子スペクトルの位置・形状が酷似していること、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、その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。量子化学計算から、 $(\text{Acn})_2^-$ は2つのAcnが余剰電子を共有した分子負イオンを形成していることがわかった(図4)。以上、アセトンは、単分子では双極子束縛型負イオンを形成するのに対し、二量体は特異な分子負イオンを形成する、 $n = 3, 4$ は不安定である、 $n \geq 5$ は溶媒和によって安定化された単量体負イオンが形成するといった、溶媒和環境に顕著に依存した電子束縛機構が判明した。

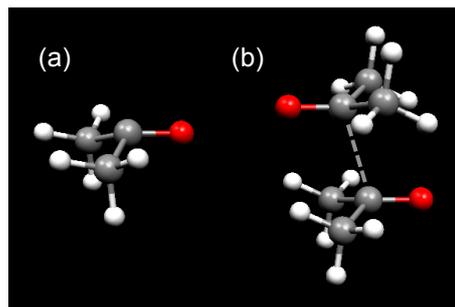


図4. (a) Acn^- , (b) $(\text{Acn})_2^-$ の安定構造

【気相 I_3^- の光解離ダイナミクス】

ポリハロゲン分子 I_3^- の光解離は、極性溶媒中では量子収率 ≈ 1 で I_2^- のみが生成するのに対し、気相では Γ 、 I_2^- が生成し、さらに、 Γ の生成には三体解離 $\Gamma + 2\text{I}$ と二体解離 $\Gamma + \text{I}_2$ のチャンネルが寄与していることが示されている。これらの結果は、 I_3^- の光解離過程に複数のポテンシャルエネルギー面(PES)が関与し、解離ダイナミクスが複雑な非断熱過程を含んでいること、溶液中では非断熱ダイナミクスが溶媒の影響を大きく受けていることを示唆している。本章では、気相 I_3^- の非断熱解離ダイナミクスの全容を明らかにすることを目的として、光解離過程で生じるフラグメントイオン、中性フラグ

メントの速度・角度分布を高い分解能で測定することによって、フラグメント上の電荷の位置を含めた複数の解離チャンネルを同定し、各チャンネルへの分岐比を決定した (表 1)。これらの結果から、気相 I_3^- の光解離メカニズムに関して次のことが明らかとなった。(1) $^3\Pi_u^+$ 励起状態を経由する解離過程では Γ の生成には二体解離と三体解離がほぼ等しく寄与する。(2) $^1\Sigma_u^+$ 励起状態を経由する解離過程においては三体解離が Γ の主な生成チャンネルである。(3) 三体解離では末端の I 原子に負電荷が残る傾向が強い。さらに、スピン軌道相互作用を考慮した CI 計算の結果との比較により、解離過程に関与する PES を同定した $^3\Pi_u^+$ 状態からの解離では、(i) Franck-Condon 領域近傍の円錐交差が二体解離と三体解離の分岐に重要な役割を果たしていること、(ii) 二体解離座標に沿った核間距離の大きな領域でそれぞれ $\Gamma(^1S) + I_2(X)$, $I_2^-(X) + I(^2P_{3/2})$ に相関する二つの PES がシームを形成しており、このシームを通過する際の非断熱遷移確率が $\Gamma : I_2^-$ の分岐比を支配していることがわかった。

表 1. I_3^- の光解離チャンネル分岐比

Channel	励起状態 (励起波長)	
	$^3\Pi_u^+$ (355 nm)	$^1\Sigma_u^+$ (290 nm)
$I(^2P_{3/2}) + \Gamma(^1S) + I(^2P_{3/2})$	0.08	0.05
$\Gamma(^1S) + I(^2P_{3/2}) + I(^2P_{3/2})$	0.34	0.37
$\Gamma(^1S) + I_2(X^1\Sigma_g^+) / I_2(A^3\Pi_u)$	0.45	-
$\Gamma(^1S) + I_2(B^3\Pi_u^+)$	-	0.11
$I_2^-(X^2\Sigma_u^+) + I(^2P_{3/2})$	0.13	-
$I_2^-(X^2\Sigma_u^+) + I^*(^2P_{1/2})$	-	0.47