

論文審査結果の要旨

論文提出者氏名 中西 隆造

本論文は、気相中に孤立した分子負イオンおよび分子クラスター負イオンのレーザー分光研究の成果をまとめたものであり、全6章から構成されている。第1章は序論であり、溶液化学に関わるイオン種の構造・ダイナミクスを気相イオン、特にクラスターイオンを用いて調べることの重要性・利点が述べられている。

第2章から第4章は水クラスター負イオン $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ と様々な分子から成る負イオン錯体の特性に関する研究が記述されている。 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ は水和電子のマイクロモデルとされ、これまで多くの実験・理論研究によってその電子束縛メカニズムや水素結合ネットワークの詳細が明らかにされてきたが、ダイナミクスに関する分子論的な理解は進んでいない。本論文では、主に6量体 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ から形成される負イオン錯体の特性を明らかにし、錯体形成に伴う水素結合ネットワークの構造変化や電子移動ダイナミクスに関する情報を得ることを目的としている。

第2章では、 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ によるアルコール分子 ROH の取り込み反応について、 D_2O の取り込み反応との比較に基づいて述べられている。質量スペクトルの定量的な解析によって、ROH と D_2O の取り込み反応の断面積がほぼ等しいことが示された。光電子スペクトル測定からは、生成イオン $\text{ROH}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ が $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ と同じ水素結合ネットワークを持つことが明らかとなった。さらに量子化学計算によって得られた $\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の安定構造から、 CH_3OH が取り込まれるメカニズムについて検討している。これらの結果から、ROH と D_2O いずれの場合も $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の水素結合ネットワークの特定部位への取り込みから反応が進行すると結論している。この成果は水素結合ネットワークの成長メカニズムに新たな知見を与えるものである。

第3章では、 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ がベンゼン(Bz)と錯体を形成する際に、その水素結合ネットワークが大幅に組み替わることを光電子分光によって明らかにしている。量子化学計算から、このネットワーク構造転移が $\text{OH}-\pi$ 結合を含む中性 $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6$ の水素結合ネットワークの安定性に起因することが示唆された。今回の結果によって、 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の水素結合ネットワークが余剰電子を保持しつつ、大幅な構造変化を起し得ることが初めて実証された。

第4章では、ニトロメタン(CH_3NO_2)と $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ で形成される負イオン錯体 $\text{CH}_3\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の特性が論じられている。光電子スペクトルの測定から、 CH_3NO_2 と錯体形成しても $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の双極子束縛型の電子構造、 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ 固有の水素結合ネットワーク構造は保持されることが示された。また、近赤外光励起によってクラスター内電子移動が進行し、水和負イオン $\text{CH}_3\text{NO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_3$ が生成することが報告されている。この結果は、 $\text{CH}_3\text{NO}_2(\text{H}_2\text{O})_6^-$ が $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ による CH_3NO_2 の一電子還元反応の中間体とみなせる準安定状態であり、分子による水和電子の捕獲とそれに続く原子価負イオンの水和安定化のダイナミクスを、時間分解分光などによ

って詳細に追跡できるモデル系が得られたことを示すものである。

第5章では、代表的な極性溶媒であるアセトン(Acn)のクラスター負イオン(Acn)_n⁻($n = 2, 5 - 15$)を取り上げ、その電子構造を光電子イメージング法によって調べている。光電子放出の角度分布に関する異方性パラメーターの符号から、 $n = 2$ と $n \geq 5$ では電子構造が異なることを見出している。また、垂直電子脱離エネルギーの値とそのサイズ依存性、*ab initio* 計算、および水和クラスター(Acn)⁻(H₂O)_mとの比較から、 $n = 2$ ではC=O結合の π^* 軌道を介して2分子が結合した分子負イオンが形成すること、 $n \geq 5$ では溶媒和によって安定化された単量体イオン(Acn)⁻(Acn)_{n-1}が形成することが示された。

第6章では、ポリハロゲン分子I₃⁻の光解離ダイナミクスについて検討している。I₃⁻の光解離は気相と溶液中で解離生成物I₁⁻, I₂⁻の生成比が大きく異なることが知られており、溶媒効果を調べる格好の系である。しかし、気相I₃⁻の解離メカニズムについては一致した見解が得られていなかった。本論文では、気相I₃⁻の光解離フラグメントの速度分布を高分解能で測定することによって、フラグメントの電子状態やフラグメント上の電荷の位置を含めた解離チャンネルを同定すると共に、各チャンネルへの分岐比を決定している。さらに、理論計算によって得られたポテンシャルエネルギー面に基づいて実験結果を検討し、生成物分岐を支配する円錐交差領域や非交差領域を同定した。この成果は、複数のポテンシャル面が関与するI₃⁻の複雑な非断熱解離ダイナミクスを初めて明らかにしたものであり、解離過程に対する溶媒効果の解明に繋がると期待される。

以上のように、本論文は気相負イオン、クラスター負イオンの構造・ダイナミクスに関する多くの新しい知見を含むものであり、学術的意義のある研究成果として評価できる。なお、本論文の第2章から第6章までの各章は論文提出者を第一著者として査読付き学術誌に公表済みである。本論文は複数の研究者との共同研究であるが、論文の提出者が主体となって研究を遂行したものであり、その寄与は十分である判断する。よって、本論文は博士(学術)の学位請求論文として合格と認められる。