

平成 21 年 4 月 30 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007 ～ 2008
 課題番号：19550003
 研究課題名（和文） 励起エネルギー可変光電子分光による負イオン状態の
 振電ダイナミクスの解明
 研究課題名（英文） Nonadiabatic effects in photodetachment dynamics of negative
 ions studied by photoelectron spectroscopy with a variable light source
 研究代表者
 前山 俊彦 (MAEYAMA TOSHIHIKO)
 東北大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号 20250673

研究成果の概要：自動電子脱離過程を起こす負イオン励起状態を高感度に検出する目的で、波長可変光源を用いた電子脱離効率スペクトルの測定手法を開発した。また、脱離電子の運動エネルギー分析をするために磁気ボトル型光電子分光器を製作した。これらの手法をマイクロ溶媒和芳香族ケチルアニオン系に適用し、光電子脱離効率スペクトルと光電子スペクトルのデータを統合的に解析することによって、余剰電子の空間分布が溶媒和エネルギーに与える影響を検討した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：分子負イオンの光電子脱離分光

科研費の分科・細目：化学・物理化学

キーワード：負イオン，光電子分光，光電子脱離，非断熱遷移，振電相互作用

1. 研究開始当初の背景 分子負イオンの電子励起状態を経由した自動電子脱離過程は凝縮系の電子移動機構に密接に関連しているのに関わらず、その全貌は未だに明らかになっていない。そこで、自動脱離電子状態を高感度で検出する技術を開発する必要性が生じた。

2. 研究の目的 波長可変光源を利用する高感度光電子脱離分光装置を製作し、それを用

いた分光計測により、分子負イオンの自動脱離電子状態のエネルギー準位および動的過程の機構を明らかにする。

3. 研究の方法 分子負イオンおよびその溶媒和クラスターについて光電子脱離効率スペクトルおよび光電子スペクトルを測定し、両者のデータを統合的に解析することによって、余剰電子の空間分布が溶媒和エネルギーに与える影響を検討した。特に、極性分子

によるケチルアニオンの電子状態に対する溶媒和の効果を分子レベルの相互作用として理解することを目的で、溶媒和クラスター系を対象とする測定実験を行った。また、実験結果を解釈するために密度汎関数 (DFT) 法による最適化構造の決定ならびに電子スペクトルシミュレーションを行った。

4. 研究成果 (1)凝集相のプロトン性溶媒中で観測されるケチルアニオンの分子内電荷移動吸収帯の大きなブルーシフトの原因は、従来論じられてきたような電子基底状態における軌道選択的な強い水素結合が形成されるためではなく、電子状態による静電相互作用の相違の範疇で解釈できること (*J. Phys. Chem. A* **111**, 7646–7652 (2007); *Chem. Phys. Lett.* **457**, 18–22 (2008)), (2)プロトン性溶媒は経験的に「溶媒極性」が大きいとされるが、それはプロトン性水素原子と負電荷の引力相互作用が近距離において特に有効に働くためであること (*J. Phys. Chem. A* 投稿中), (3) プロトン性溶媒中におけるフルオレノンアニオンの吸収スペクトルの特異な変化は、溶媒和によって誘起された異性化反応に由来する可能性が高いこと (投稿準備中), などを明らかにした。具体的には、以下の成果を得た。

ベンゾフェノンラジカルアニオン(Bp⁻)単体では、光電子スペクトルが 0.6 eV 付近で立ち上がるのに対し、電子脱離効率スペクトルは 1.1 eV 付近から急激に強度を増すことがわかった。この吸収帯は 2-MTHF マトリックス中のものから 0.1 eV ほど低エネルギー側にあり、束縛電子励起状態を経由した自動電子脱離が効率よく起こっていることを示している。メタノールが付着した溶媒和イオンにおいては、サイズ増大にしたがって両スペクトルとも高エネルギー側にシフトしている。垂直遷移エネルギー (光電子スペクトル[VDE]: 負イオン基底状態→中性状態, 電子脱離効率スペクトル[VAE]: 負イオン基底状態→負イオン励起状態) の変化に着目すれば、どちらも $n=2$ 以降のシフト値が小さくなっていることがわかった。DFT 計算 (B3LYP/6-31+G**) によると、負イオン基底状態において余剰電子のポピュレーションのうち 30%程度がカルボニル基に収容されており、観測された電子遷移は 2つのベンゼン環側に電子が移動する CT 型遷移と帰属された。また、溶媒和負イオンの構造最適化において、 $n=2$ まではメタノールが直接カルボニル基に配位するが、 $n=3$ ではメタノール同士の水素結合鎖が生じることがわかった。これらの構造における電子脱離エネルギーおよび電子遷移エネ

ルギーの計算値は、実験結果の傾向をよく再現した。これは、過去に予想されてきたアルコール分子の配位数を裏付ける結果である。VDE と VAE の単体からのシフト値 ($\Delta VDE, \Delta VAE$) の差をとると、“負イオン励起状態の (基底状態の構造における) VDE シフト”を算出できる。この ΔVDE_{ex} と ΔVDE の相違は負イオン内の電子分布の違いによって生じる溶媒和エネルギーの変化に相当する。励起状態の溶媒和エネルギー (の中性状態との差) は基底状態の 6 割程度である。これまでの吸収スペクトルに対する議論では、基底状態でカルボニル基に局在した単一占有軌道 (SOMO) とアルコールとが非常に配向依存性の強い水素結合をす一方、励起状態では中性状態と同程度の相互作用しかしないのが高エネルギーシフトの原因であるとされていたが、実際の溶媒和エネルギー変化からみると基底状態の相互作用が特別強いわけではなく、むしろ単純に負イオンの電子分布に依存する長距離力の変化が反映されていると解釈するのが妥当である。更に、DFT 計算の結果は、アルコール分子の配向がカルボニル基のまわりの立体障害の度合いによって決定されることを示しており、また、アルコール分子の配向角よりも Bp⁻の分子内構造 (フェニル基のねじれ角) の変化の方がスペクトルシフトに大きな影響を与えることもわかった。したがって、これまで行われてきた凝集相の過渡吸収実験に対する溶媒再配向効果としての解析は見直す必要があり、分子内モードの緩和過程あるいは水素結合の解離・再形成過程を取り入れたモデルの再構築が必要であることが明らかになった。

メタノールに溶媒和されたフルオレノンアニオンについても光電子スペクトルおよび電子脱離効率スペクトルを測定した。光電子スペクトルのピーク (VDE) は、溶媒分子数の増加とともに高エネルギーシフトするが、 $n=3$ 以降ではシフトが小さくなっている。これは、余剰電子のポピュレーションが大きなカルボニル基の周りにメタノール 2 分子が配位することによってアニオン基底状態が安定化し、 $n=3$ 以降ではメタノール同士の水素結合鎖が成長した構造をとることを示唆しており、ベンゾフェノン・メタノール系でも観測された現象である。一方、電子脱離効率スペクトルにおいては、アニオン電子励起状態を経由した自動電子脱離に由来する吸収帯が観測された。光電子スペクトルと相似形のシフトを示す低エネルギー側の吸収帯とともに、 $n=2$ 以降では 2.6–2.7 eV に新たな吸収帯が出現し、徐々に両者の強度の

交代が起きている。また、この高エネルギー側の吸収帯はアルコール溶媒中の吸収スペクトルと一致しているので、溶媒分子数によるスペクトル変化は凝縮系の電子状態に近づく過程と見做せる。これまで行った DFT 計算において、低エネルギー吸収帯はカルボニル基からフルオレン環への電子移動遷移と帰属され、スペクトルシフトの挙動を再現できたが、高エネルギー吸収帯を再現する結果は得られていない。現在、この吸収帯と凝縮系におけるフルオレノン・アルカリ金属錯体の吸収スペクトルとの類似性に着目して、解析を進めている段階である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- 1) T. Maeyama, I. Yagi, A. Fujii, and N. Mikami, “Photoelectron spectroscopy of microsolvated benzophenone radical anions to reveal the origin of solvatochromic shifts in alcoholic media”, *Chem. Phys. Lett.* **457**, 18–22 (2008) 査読有
- 2) I. Yagi, T. Maeyama, A. Fujii, and N. Mikami, “Stepwise solvatochromism of ketyl anions in the gas phase: Photodetachment excitation spectroscopy of benzophenone and acetophenone radical anions microsolvated with methanol”, *J. Phys. Chem. A* **111**, 7646–7652 (2007) 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- 1) 吉田啓二, 前山俊彦, 八木泉, 藤井朱鳥, 三上直彦 『マイクロ溶媒和負イオンの光電子脱離分光から見た“溶媒極性”の物理的背景(2)』, 分子科学討論会 (2008 年 9 月 25 日), 福岡
- 2) 前山俊彦, 吉田啓二, 八木泉, 藤井朱鳥, 三上直彦 『マイクロ溶媒和負イオンの光電子脱離分光から見た“溶媒極性”の物理的背景(1)』, 分子科学討論会 (2008 年 9 月 25 日), 福岡
- 3) T. Maeyama “Interpreting the physical background of ‘solvent polarity scale’ via photodetachment spectroscopy of microsolvated aromatic ketyl anions”, Gordon Research Conference on Molecular & Ionic Clusters (2008 年 9 月 7 日), Aussois, France

- 4) 前山俊彦, 八木泉, 西山圭, 藤井朱鳥, 三上直彦 『気相クラスターアニオンの光電子脱離分光で探る芳香族ケチルアニオンの溶媒和発色機構』, 化学反応討論会 (2008 年 6 月 3 日), 札幌
- 5) T. Maeyama, “Photodetachment spectroscopic study on solvatochromic shifts of ketyl anions in the gas phase”, Gordon Research Conference on Photoions, Photoionization & Photodetachment (2008 年 1 月 25 日), Lucca (Barga), Italy
- 6) 前山俊彦 『余剰電子を緩く束縛する分子負イオン系の光電子脱離分光』, 特定領域研究「高次系分子科学」合同班会議 (2007 年 11 月 29 日), 唐津
- 7) 八木泉, 前山俊彦, 藤井朱鳥, 三上直彦 『気相における芳香族ケチルアニオンの段階的溶媒和発色』, 化学系学協会東北大会 (2007 年 9 月 22 日), 山形
- 8) 前山俊彦, 藤井朱鳥, 三上直彦 『ペプチド模倣分子集合系における余剰電子束縛: N-メチルアセトアミドクラスター負イオンの光電子分光』, 分子科学討論会 (2007 年 9 月 19 日), 仙台
- 9) 八木泉, 前山俊彦, 藤井朱鳥, 三上直彦 『芳香族ケチルアニオンの溶媒和発色機構に対する気相光電子脱離分光による検証』, 分子科学討論会 (2007 年 9 月 19 日), 仙台
- 10) T. Maeyama, “Stepwise Solvatochromism of Ketyl Anions in the Gas Phase as Studied by Photodetachment Excitation Spectroscopy”, International Symposium on Molecular Science of Ultrafast Electronic Dynamics (2007 年 5 月 18 日), 仙台

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

<http://www.mikamilab.chem.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

東北大学・大学院理学研究科・助教

前山 俊彦 (MAEYAMA TOSHIHIKO)

研究者番号 20250673

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者