

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750005

研究課題名（和文） 水和電子クラスターの分子取り込み過程における電子移動・構造変化ダイナミクス

研究課題名（英文） Dynamics of excess electrons and water network in the formation of water-molecule complex anions.

研究代表者

中西隆造（NAKANISHI RYUZO）

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：70447324

研究成果の概要（和文）：分子・水クラスター・余剰電子で構成される錯体負イオンの電子・幾何構造を光電子分光法によって解明した。フェノールと水クラスターから成る負イオン錯体は水クラスター負イオンと類似した水素結合ネットワークを持つが、生成サイズ分布は大きく異なることがわかった。これは、フェノール混入による水素結合強度の微細な変化が負イオン生成の効率に大きく影響することを示している。また、水6量体がベンゼンを取り込むと水のネットワーク構造が大幅に組み換わることを見出した。この構造転移はベンゼン-水クラスター間の水素結合形成が特定の水ネットワーク構造を選択的に安定化することに起因すると結論した。

研究成果の概要（英文）：Research during this grant period has focused on the photoelectron spectroscopy of anion complexes composed of a water cluster and another molecule, with the goal of understanding their electronic and geometric structures. We have shown that phenol-water cluster anions have the analogous hydrogen-bond network to the neat water clusters whereas their size distributions are quite distinct from each other. This indicates that a slight change in the strength of the hydrogen-bonds strongly affects the generation efficiency. We have also demonstrated that isomer interconversion proceeds in the water-cluster moiety during the formation of an anion complex composed of benzene and water hexamer. With the aid of quantum chemical calculations, we conclude that the interconversion is driven by preferential stabilization of the hydrogen-bond network of a specific arrangement through the formation of a nonconventional π -hydrogen bond between benzene and water hexamer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：水和電子，水素結合ネットワーク，光電子分光，電子移動反応

1. 研究開始当初の背景

水和電子は水中の電子移動に関与する重要な化学種として生化学から工業化学に至る幅広い分野で注目を集めており、その特性に関する研究が盛んに行われている。気相分光の立場からは真空中でサイズ選別された水和電

子クラスター（水クラスター負イオン、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ）を対象とした研究が展開されており、これまでに光電子分光や振動分光によってその電子束縛機構や水のネットワーク構造の詳細が明らかにされてきた。また、フェムト秒時間分解分光を用いた生成・緩和ダイナ

ミクスに関する研究も進められている。一方で、水和電子クラスターと他分子の反応については質量分析法による生成物の検出・同定に基づいたエナジエティクスの推定・反応速度定数の決定に留まっており、水和電子クラスター自身の詳細な描像が明らかにされつつあることと比べると、反応過程における分子論的な理解（他の分子との相互作用によって電子状態、水のネットワーク構造がどのように変化するか）は進んでいない。

2. 研究の目的

本研究は水和電子クラスターの分子取り込み反応によって分子-水クラスターから構成される負イオン錯体を生成し、その電子・幾何構造に関する詳細な情報を光電子分光・量子化学計算によって得ることで、水和電子クラスターが他の分子を取り込んだ際にどのように電子状態・水素結合ネットワークを変化させるかを解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 負イオン錯体の生成

$\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ 混合ガスを真空中にパルスバルブを通して超音速ジェットとして噴出し、電子衝撃イオン化によって反応イオンであるアルゴン原子に溶媒和された水和電子クラスターを生成した。このジェット中に試料分子の蒸気を導入し、低速衝突反応によって負イオン錯体を生成した（エントレインメント法）。会合過程において、アルゴン溶媒の蒸発による効率的なエネルギー緩和が起これ、水分子や電子の脱離が抑制され、準安定的な負イオン錯体を効率良く生成することができる。目的とするイオン種を飛行時間型質量分析計によって選別した。

(2) 光電子スペクトルの測定

光電子分光法として画像観測分光法を用いた。目的とするイオン種に Nd:YAG レーザー基本波を照射し、脱離した電子の空間分布を2次元投影像として観測した。得られた投影像から光電子の三次元分布を再構築し、電子束縛エネルギー・光電子角度分布といった電子状態の解明に必要な情報を得ることができる。

(3) 量子化学計算による安定構造の探索

GAUSSIAN03 プログラムを用いた量子化学計算によって負イオン錯体の構造最適化を行った。得られた構造について垂直電子脱離エネルギー(VDE)の推定値を算出し、実験値と比較することによって構造を決定した。

4. 研究成果

(1) ヘテロ溶媒和電子クラスターの生成と光電子分光

水和電子クラスターは $n = 2, 6, 7, 11$ が顕著

に生成するという特徴的なサイズ分布を示す。このサイズ分布は負イオン生成の前駆体となる中性クラスターの水素結合ネットワークの構造に大きく依存していると考えられている。本研究では、水以外のプロトン性分子（メタノール、フェノール）が水素結合ネットワークに混入した場合に、負イオンの生成・構造にどのような影響を及ぼすかを調べた。

水/メタノール系からはメタノール1分子を含んだ $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ($n = 5, 6, 10$) が顕著に生成し、その他のサイズの混合クラスターはほとんど観測されなかった。これは $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の魔法数クラスター ($n = 6, 7, 11$) 中の水1分子がメタノールに置き換わったものが選択的に生成したことを示している。 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5^-$, $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の光電子スペクトルを測定したところ、それぞれ $(\text{H}_2\text{O})_6^-$, $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ のスペクトルと光電子バンド位置・形状がほぼ一致した。このことから、 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5^-$, $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ は $(\text{H}_2\text{O})_6^-$, $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ と同じ水素結合ネットワーク構造を持つ双極子束縛型負イオンであると考えられる。よって、メタノールは混合クラスターの負イオン生成において水と互換的に働くと結論した。

水/フェノール系からは、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ が $n = 1$ から連続的に生成した。なかでも $n = 2, 5, 6$ の生成が顕著であった。これらに加えて、フェノールを2分子以上含んだ $\text{P}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $\text{P}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ の生成も観測された。 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_{5,6}^-$ の生成は水/メタノールの場合と同様に、水の魔法数クラスター中の水分子とフェノールが置き換わったものが効率よく生成したものと考えられる。一方、3,4分子からなるクラスター ($\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $\text{P}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$) も魔法数サイズと同程度あるいはそれ以上のイオン強度で観測された。このようなサイズ分布は、 $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ では見られない特徴であり、このサイズ領域における負イオン生成がフェノールとの混合による影響を強く受けていることが示唆された。

$\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ と $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ の光電子スペクトルの比較から、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ は $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ と類似した構造を持つ双極子束縛型負イオンであると結論した。MP2/aug-cc-pVDZ(sp/s)レベルでの *ab initio* 計算によって $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ の安定構造を探索したところ、得られた安定構造の中で実測と最も近い垂直電子脱離エネルギー値を与えるのは図1に示す構造であった。これは $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ の chain 型構造の末端の水分子がフェノールに置き換わった構造である（図1）。 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ と $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ のネットワーク構造は類似しているが、その生成効率の違いは、生成過程が大きく異なることを示唆している。中性 $(\text{H}_2\text{O})_3$ は環状構造をとっており、双極子モーメントがほぼ0のため直接電子を捕捉することができない。ビーム中でわずかに観測される $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ は、魔法数サイズである $(\text{H}_2\text{O})_2^-$ に H_2O がもう1分子付加することによって生成すると考えられている。

一方、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ はビーム中での生成量が多いことから、中性 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ への電子付着によって生成したものと考えられる。中性 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ は $(\text{H}_2\text{O})_3$ と同様に環状構造をとることが分かっているが、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで計算した $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ と $(\text{H}_2\text{O})_3$ の構造を比べると (図 1), $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ では環を形成する水素結合の強さに偏りがあるため、 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 間距離にも偏りが生じている。また、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ と $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ のネットワーク構造を比較すると、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ は $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ の水素結合のうち最も弱く、 $\text{OH}\cdots\text{O}$ 間距離が長い (2.04 Å) 結合である、フェノールの酸素原子への結合が切れた形になっていることが分かる。このことより、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ への電子付着では、負イオンとして安定な chain 型への構造変化が $(\text{H}_2\text{O})_3$ の場合よりも起こりやすく、自動電子脱離に優先するため、 $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ の生成が顕著に観測されたと推測される。 $\text{P}_2(\text{H}_2\text{O})^-$ 、 $\text{P}_2(\text{H}_2\text{O})_2^-$ の生成においても同様に、フェノール混入による水素結合強度の微細な変化が $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ では観測されないサイズのクラスター負イオン生成に繋がったと考えられる。

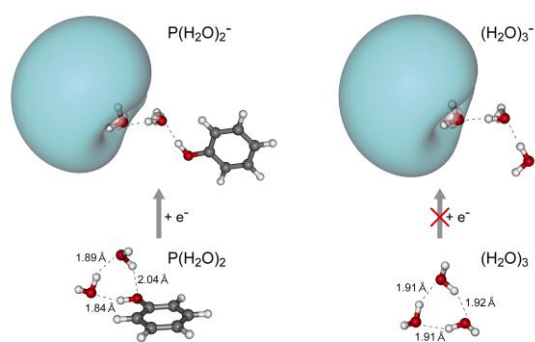


図 1. $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2^-$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ および $\text{P}(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_3$ の安定構造。水色の部分は余剰電子を収容している分子軌道を表している。

(2) ベンゼン、ベンゼン誘導体の取り込み反応による水素結合ネットワークの再構築

6 量体以上の水和電子クラスターでは、ネットワーク中でダブルアクセプター(AA)サイトにある 1 つの水分子が電子-水素 ($\text{OH}\cdots\{e^-\}$) 結合をつくる異性体(I)とシングルドナーサイトにある水分子が $\text{OH}\cdots\{e^-\}$ 結合を形成する非 AA 型の異性体(II)が共存している。これらは電子束縛エネルギーの違いから光電子スペクトルによって識別でき、その生成比はサイズや Ar 溶媒和数に依存して顕著に変化することが知られている。これら異性体間の構造転移は水ネットワークの構造ゆらぎのモデルとして興味を持たれており、これまでに赤外光照射による振動励起や D_2O 付加によるネットワーク成長などを用いて 6 量体負イオンの異性化を意図的に起こす試みがなされてきたが、いずれの方法でも I-

II 間の転移はほとんど起こらないことが判明している。本研究ではベンゼン(Bz)、トルエン(Tol)との錯体形成により水のネットワーク構造がどのように影響を受けるかを調べた。

$\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ 、 $\text{Tol}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の光電子スペクトルには $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の異性体 I と II に対応する 2 つの光電子バンドが観測された。よって、これらの錯体負イオンでは異性体 I および II に相当する水素結合ネットワークをもつ 2 つの構造異性体が生成していると結論した。 $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の光電子スペクトルでは異性体 II に対応する成分が I の成分よりも強く観測されたこと、反応イオンである $(\text{H}_2\text{O})_6^- \text{Ar}_m$ のスペクトルはほぼ I の成分のみから成っていることから、 $(\text{H}_2\text{O})_6^- \text{Ar}_m$ から $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ への生成過程において I \rightarrow II の、すなわち AA 型から非 AA 型への水素結合ネットワーク転移が効率良く起こったことを示している。ビーム中の $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ には異性体 II がほとんど存在しないことを考え併せると、このような構造転移が観測されたことは、 $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の構造が $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の安定性だけではなく、付着した Bz 分子の影響を強く受けていることを示している。

MP2/aug-cc-pVDZ+diff レベルでの構造最適化計算により異性体 I、II に対応する $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ が得られた (図 2)。CCSD(T) レベルでのエネルギー計算によりこの異性体間のエネルギー差はわずか 0.36 kcal/mol と算出され、 $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ でのエネルギー差 (1.34 kcal/mol) に比べて大きく減少していることが分かった。これはベンゼンとの π 水素結合形成によ

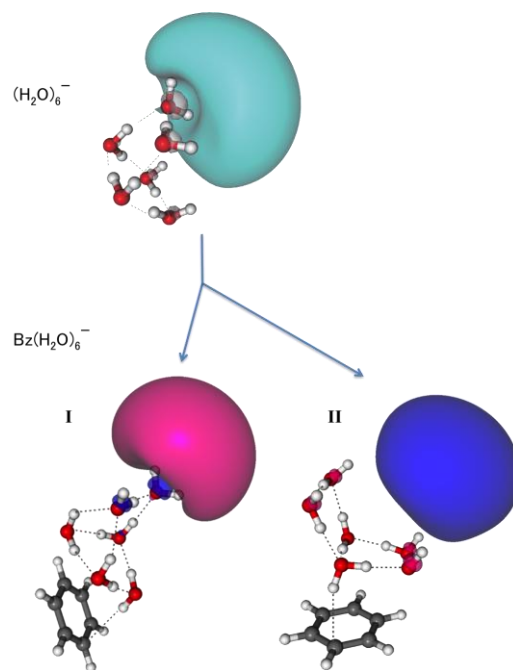


図 2. $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ および $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の安定構造

って I より II のネットワーク構造がより安定

化されていることに依る. 中性 $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6$ の量子化学計算では, $(\text{H}_2\text{O})_6$ 部分が **II** に相当するネットワーク構造をもつ異性体が安定構造の1つとして報告されている. 一方, **I** のような AA サイトを含むネットワークは負イオン状態に特有の構造であり, 中性 $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6$ や $(\text{H}_2\text{O})_6$ では現れない. したがって, $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ では, π 水素結合を含めた $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6$ 全体の水素結合ネットワークの安定性が負イオンの構造に影響を与えていると結論した. これを確かめるため, 中性の $\text{Bz}/\text{H}_2\text{O}$ 混合クラスターを電子衝撃イオン化によって負イオン化したところ, $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ の魔法数を反映したサイズ分布をもつ $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_n^- (n = 6, 7, 11)$ の生成が観測された. 光電子スペクトルの測定から, この手法で生成した $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ においても **II** に対応する異性体の生成が確認され, 中性での安定構造が負イオンの構造に反映されるとした推論と矛盾しない結果となった.

$\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ の生成過程で大幅な構造転換が観測された一方で, $\text{Bz}(\text{H}_2\text{O})_7^-$ では $(\text{H}_2\text{O})_7^-$ のネットワーク構造が保持されていることが分かった. また, トルエンとの錯体形成でも, 6量体, 7量体ともに大幅なネットワーク転移は観測されなかった. これらの系は $\text{OH} \cdots \text{O}$, $\text{OH} \cdots \pi\text{OH} \cdots \{e^-\}$ というタイプの異なる3種類の水素結合によって集合化しているクラスターであり, その構造が $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 側あるいは $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ 側のどちらの安定性に支配されるのかが, 水分子の数や分子 **M** の種類によって鋭敏に変化することが明らかとなった.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- (1) K. Doi, E. Togano, S.S. Xantheas, R. Nakanishi, T. Nagata, T. Ebata and Y. Inokuchi, Microhydration effects on the intermediates of the $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction of iodide anion with methyl iodide, *Angewandte Chemie International Edition*, 52 4380-4383 (2013), DOI: 10.1002/anie.201207697, 査読有
- (2) R. Nakanishi, T. Sato, K. Yagi and T. Nagata, Hydrogen-bond network transformation in water-cluster anions induced by the complex formation with benzene, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3 3571-3575 (2012), DOI:10.1021/jz301599f, 査読有

[学会発表] (計3件)

- (1) R. Nakanishi, T. Nagata, Hydrogen-Bond Assisted One-Electron Reduction in

Water-Network Assemblies, Gordon Research Conference, Gaseous Ions: Structures, Energetics & Reactions, 2013.02.25, Texas, US

- (2) 中西隆造, 永田敬, 分子-水ネットワークからなる負イオン錯体の構造とクラスター内電子移動ダイナミクス, 第6回分子科学討論会, 2012年9月18日, 東京大学
- (3) 中西隆造, 永田敬, 水/メタノール, 水/フェノール系から成るヘテロ溶媒和電子クラスターの生成, 第5回分子科学討論会, 2011年9月22日, 北海道大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.cluster.c.u-tokyo.ac.jp/publications.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中西隆造 (NAKANISHI RYUZO)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教
研究者番号: 70447324