
質量選別光解離分光法による 分子クラスターイオンの研究

(構造物理化学研究グループ) 井口佳哉

世の中にはイオンがあふれている

温泉が好きです、特に
源泉かけ流しが。。

広島県江田島市 能美海上ロッジ

泉質 ナトリウム・カルシウム-塩化物泉
成分総量 22 g/kg

島根県赤来町 加田の湯

泉質 ナトリウム・カルシウム-炭酸水素塩・塩化物
泉
成分総量 7.33 g/kg

| 指示用新泉質名 | 旧泉質名(塩類泉表記) | 新泉質名(イオン表記) | ※化学的特徴は赤字で表記 |
|--------------|----------------------------|--------------------------------|---|
| 単純温泉 | 1.単純温泉 | 単純温泉・アルカリ性単純温泉 | 泉温が25℃以上で、固形成分は水1kg中100mg未満。一般に無色透明、無味、無臭 |
| 二酸化炭素泉 | 2.単純炭酸泉 | 単純二酸化炭素泉 | 二酸化炭素1000mg以上含み酸味 |
| 炭酸水素塩泉 | 3.重炭酸土類泉 | カルシウム(マグネシウム)-炭酸水素塩泉 | 除イオンは炭酸水素イオン 陽イオン+カルシウムイオンと マグネシウムイオンが主成分 |
| | a.単純炭酸土類泉 | カルシウム(マグネシウム)-炭酸水素塩泉 | |
| | b.含純炭一土類泉 | 含二酸化炭素-カルシウム(マグネシウム)-炭酸水素塩泉 | |
| | c.含食塩-重炭酸土類泉 | カルシウム(マグネシウム)・ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉 | |
| | d.含芒硝-重炭酸土類泉 | カルシウム(マグネシウム)・ナトリウム-炭酸水素塩・硫酸塩泉 | 除イオンは炭酸水素イオン 陽イオン+ナトリウムイオンが主成分 |
| | 4.重曹泉 | ナトリウム-炭酸水素塩泉 | |
| | a.純重曹泉 | ナトリウム-炭酸水素塩泉 | |
| | b.含炭酸-重曹泉 | 含二酸化炭素-ナトリウム-炭酸水素塩泉 | |
| | c.含食塩-重曹泉 | ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉 | |
| | d.含芒硝-重曹泉 | ナトリウム-炭酸水素塩・硫酸塩泉 | |
| e.含食塩・芒硝-重曹泉 | ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物・硫酸塩泉 | | |
| f.含土類-重曹泉 | ナトリウム・カルシウム(マグネシウム)-炭酸水素塩泉 | | |
| 塩化物泉 | 5.食塩泉 | ナトリウム-塩化物泉 | 除イオンは塩素イオン 陽イオン+ナトリウムイオンが主成分 塩辛い |
| | a.純食塩泉 | ナトリウム-塩化物泉 | |
| | b.含炭酸-食塩泉 | 含二酸化炭素-ナトリウム-塩化物泉 | |
| | c.強食塩泉 | ナトリウム-塩化物強塩泉 | |
| | d.弱食塩泉 | ナトリウム-塩化物泉 | |
| | e.含重曹-食塩泉 | ナトリウム-塩化物・炭酸水素塩泉 | |
| | f.含芒硝-食塩泉 | ナトリウム-塩化物・硫酸塩泉 | |
| | g.含芒硝-重曹-食塩泉 | ナトリウム-塩化物・硫酸塩・炭酸水素塩泉 | |
| | h.含塩化土類-食塩泉 | ナトリウム・カルシウム(マグネシウム)-塩化物泉 | |
| | i.含土類-食塩泉 | ナトリウム・カルシウム(マグネシウム)-塩化物・炭酸水素塩泉 | |
| | j.含土類・石膏-食塩泉 | ナトリウム・カルシウム-塩化物・炭酸水素塩・硫酸塩泉 | |
| | k.含臭素-食塩泉 | ナトリウム-塩化物泉 | |
| | l.含ヨウ素-食塩泉 | ナトリウム-塩化物泉 | |
| | m.含臭素・ヨウ素-食塩泉 | ナトリウム-塩化物泉 | |
| n.含水ウ酸-食塩泉 | ナトリウム-塩化物泉 | | |

| 指示用新泉質名 | 旧泉質名(塩類泉表記) | 新泉質名(イオン表記) | ※化学的特徴は赤字で表記 |
|---------------|--|---|---|
| 硫酸塩泉 | 6.硫酸塩泉 | 硫酸塩泉 | 除イオンは硫酸イオンが主成分 陽イオンは、ナトリウムイオンと カルシウムイオンが主成分 芒硝泉(石膏)を主成分 |
| | a.純硫酸塩泉 | 硫酸塩泉 | |
| | b.正苦味泉 | マグネシウム-硫酸塩泉 | |
| | c.芒硝泉 | ナトリウム-硫酸塩泉 | |
| | d.石膏泉 | カルシウム-硫酸塩泉 | |
| | e.含食塩-芒硝泉 | ナトリウム-硫酸塩・塩化物泉 | |
| | f.含食塩-石膏泉 | カルシウム・ナトリウム-硫酸塩・塩化物泉 | |
| | g.含食塩-正苦味泉 | マグネシウム・ナトリウム-硫酸塩・塩化物泉 | |
| | 7.鉄泉 | 鉄泉 | |
| (1)炭酸鉄泉 | 鉄()炭酸水素塩泉 | | |
| a.単純炭酸鉄泉 | 単純鉄()炭酸水素塩型 | | |
| b.含炭素-鉄泉 | 含鉄・二酸化炭素-カルシウム-炭酸水素塩泉 | | |
| c.土類炭酸鉄泉 | カルシウム(マグネシウム)・鉄()炭酸水素塩泉 or 鉄()-カルシウム(マグネシウム)-炭酸水素塩泉 | | |
| ・純土類炭酸鉄泉 | カルシウム(マグネシウム)・鉄()炭酸水素塩泉 or 鉄()-カルシウム(マグネシウム)-炭酸水素塩泉 | | |
| ・含食塩-土類炭酸鉄泉 | カルシウム(マグネシウム)・ナトリウム・鉄()炭酸水素塩・塩化物泉 or 鉄()-カルシウム(マグネシウム)・ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉 | | |
| ・含芒硝-土類炭酸鉄泉 | カルシウム(マグネシウム)・ナトリウム・鉄()炭酸水素塩・硫酸塩泉 or 含鉄()-カルシウム(マグネシウム)・ナトリウム-炭酸水素塩・硫酸塩泉 | | |
| (2)重曹炭酸鉄泉 | ナトリウム鉄()炭酸水素塩泉 or 含鉄()-ナトリウム-炭酸水素塩泉 | | |
| a.純重曹-炭酸鉄泉 | ナトリウム鉄()炭酸水素塩泉 or 含鉄()-ナトリウム-炭酸水素塩泉 | | |
| b.含食塩-重曹炭酸鉄泉 | ナトリウム・鉄()炭酸水素塩・塩化物泉 or 含鉄()-ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉 | | |
| c.含芒硝-重曹炭酸鉄泉 | ナトリウム・鉄()炭酸水素塩・硫酸塩泉 or 含鉄()-ナトリウム-炭酸水素塩・硫酸塩泉 | | |
| d.含食塩・芒硝- | ナトリウム・鉄()炭酸水素塩・塩化物・硫酸塩泉 or 含鉄()-ナトリウム-炭酸水素塩・塩化物泉・硫酸塩泉 | | |
| (3)重曹炭酸鉄泉 | ナトリウム・カルシウム(マグネシウム)・鉄()炭酸水素塩泉 or 含鉄()-ナトリウム・カルシウム(マグネシウム)-炭酸水素塩泉 | | |
| (4)含土類-重曹炭酸鉄泉 | ナトリウム・鉄()塩化物・炭酸水素塩泉 or 含鉄()-ナトリウム塩化物(炭酸水素塩)泉 | | |
| (5)含食塩-炭酸鉄泉 | ナトリウム・鉄()硫酸塩・炭酸水素塩泉 or 含鉄()-ナトリウム硫酸塩(炭酸水素塩)泉 | | |
| (6)含硫酸塩-炭酸鉄泉 | | | |
| 8.緑礬泉 | 鉄()-硫酸塩泉 | 硫酸鉄泉は、硫酸イオン以上を主成分の水を含まない 硫酸水素鉄泉は、硫酸水素イオンを含む、ゆゆの湯たよまの匂いで 湯出時は無色透明だが、酸化して 湯黄分が沈殿して白濁する | |
| a.単純緑礬泉 | 単純鉄泉(硫酸塩型) | | |
| b.酸性緑礬泉 | 酸性鉄()-硫酸塩泉 | | |
| c.含ヒ素緑礬泉 | 鉄()-硫酸塩泉 | | |
| d.含明礬-緑礬泉 | アルミニウム・鉄()-硫酸塩泉 or 含鉄()-アルミニウム-硫酸塩泉 | | |
| 含アルミニウム泉 | 含明礬-緑礬泉 | アルミニウム・鉄()-硫酸塩泉 or 含鉄()-アルミニウム-硫酸塩泉 | 除イオンは硫酸イオン、陽イオンはアルミニウムイオンが主成分 |
| 含銅-鉄泉 | 含銅-酸性緑礬泉 | 酸性含銅・鉄()-硫酸塩泉 | |
| 硫酸泉 | 9.硫酸泉 | 硫酸泉 | 硫酸泉は、硫酸イオン以上を主成分の水を含まない 硫酸水素泉は、硫酸水素イオンを含む、ゆゆの湯たよまの匂いで 湯出時は無色透明だが、酸化して 湯黄分が沈殿して白濁する |
| | (1)硫酸泉 | 硫酸泉 | |
| | a.単純硫酸泉 | 単純硫酸泉 | |
| | b.含食塩-硫酸泉 | 含硫酸-ナトリウム-塩化物泉 | |
| | c.含食塩重曹-硫酸泉 | 含硫酸-ナトリウム-塩化物・炭酸水素塩泉 | |
| | (2)硫化水素泉 | 水素塩泉 | |
| | a.単純硫化水素泉 | 硫酸泉(硫化水素型)単純硫酸泉(硫化水素) | |
| | b.酸性硫化水素泉 | 酸性含硫酸・(ナトリウム)-硫酸塩泉(硫化水素型) | |
| | c.土類硫化水素泉 | 含硫酸-カルシウム(マグネシウム)-炭酸水素塩泉(硫化水素型) | |
| | ・含食塩-土類硫化水素泉 | 含硫酸カルシウム(マグネシウム)ナトリウム炭酸水素塩・塩化物泉(硫化水素型) | |
| | ・含石膏-土類硫化水素泉 | 含硫酸カルシウム(マグネシウム)-炭酸水素塩・硫酸塩泉(硫化水素型) | |
| | d.重曹硫化水素泉 | 含硫酸-ナトリウム-炭酸水素塩泉(硫化水素型) | |
| | ・重曹硫化水素泉 | 含硫酸-ナトリウム-炭酸水素塩泉(硫化水素型) | |
| | ・含芒硝-重曹硫化水素泉 | 含硫酸-ナトリウム-炭酸水素塩・硫酸塩泉(硫化水素型) | |
| | e.塩化物硫化水素泉 | | |
| | ・食塩硫化水素泉 | 含硫酸-ナトリウム-塩化物泉(硫化水素型) | |
| | ・塩化土類硫化水素泉 | 含硫酸-カルシウム(マグネシウム)-塩化物泉(硫化水素型) | |
| | ・含重曹-食塩硫化水素泉 | 含硫酸-ナトリウム-塩化物・炭酸水素塩泉(硫化水素型) | |
| | ・含石膏-食塩硫化水素泉 | 含硫酸-ナトリウム・カルシウム-塩化物・硫酸塩泉(硫化水素型) | |
| f.硫酸塩硫化水素泉 | | | |
| ・石膏硫化水素泉 | 含硫酸-カルシウム-硫酸塩泉(硫化水素型) | | |
| ・含食塩-芒硝硫化水素泉 | 含硫酸-ナトリウム-硫酸塩・塩化物泉(硫化水素型) | | |
| ・含食塩-石膏硫化水素泉 | 含カルシウム・ナトリウム-硫酸塩・塩化物泉(硫化水素型) | | |
| 酸性泉 | 10.酸性泉 | 単純酸性泉 | 塩酸や硫酸のような遊離鉱酸を構成し酸味がある |
| a.単純酸性泉 | | | |
| 放射能泉 | 11.放射能泉 | 単純弱放射能泉 単純放射能泉 含弱放射能-〇-〇泉 or 含放射能-〇-〇泉 | ラドンを100μBqの30 キュリー以上 またはラジウムを1μBq 分の10mg以上含む |

水和イオンの諸性質

表 6.64 イオン水和の水溶液諸性質におよぼす影響

| 現象 | 作用効果 | 作用系列 (イオン価の記号は略す) |
|----------|---|--|
| 水点降下 | 水の氷点に対するカチオンの降下作用 | Cs < Rb < K < NH ₄ < Li |
| 沸点上昇 | 水の沸点に対するカチオンの上昇作用 | Rb < K < Na < Li |
| 溶解度 | CO ₂ の水への溶解度に対するカチオンの減少作用 " アニオンの減少作用 | H < Cs < Rb < K NO ₃ < I < Br < Cl < SO ₄ |
| | キノンの水への溶解度に対するカチオンの減少作用 " アニオンの減少作用 | Cs < Rb < K < Na < Li SCN < I < NO ₃ < Br < Cl < SO ₄ |
| 化学反応速度 | エステルのケン化反応に対するアニオンの妨害作用 ショ糖の転化反応に対するアニオンの妨害作用 | SO ₄ , S ₂ O ₃ < CH ₃ COO < Cl < Br < NO ₃ < I Br < Cl < SO ₄ |
| 溶液の容積収縮 | 水溶液の容積収縮に対するアニオンの作用 | SCN < CH ₃ COO < Fe(CN) ₆ ³⁻ < I < Br < NO ₃ < CN < Cl < HCO ₃ < H ₂ PO ₄ < SO ₄ < CrO ₄ < F < Fe(CN) ₆ ⁴⁻ < S ₂ O ₇ < CO ₃ < OH |
| 水の最大密度温度 | 水の最大密度温度に対するカチオンの降下作用 " アニオンの降下作用 | Li < NH ₄ < K < Rb < Na (?) Cl < Br < I |
| 膨張係数 | 水(溶液)の膨張係数に対するアニオンの増加作用 | OH < Cl < SO ₄ < CO ₃ < Br < CH ₃ COO < NO ₃ < I |
| 圧縮率 | 水(溶液)の圧縮率に対するカチオンの減少作用 " アニオンの減少作用 | H < NH ₄ < Li, Na, K I, Br, NO ₃ < Cl < SO ₄ < CO ₃ < OH |
| 比熱 | 水(溶液)の比熱に対するアニオンの降下作用 | CH ₃ COO < CO ₃ < NO ₃ < SO ₄ < Br < Cl < I < OH |
| 拡散速度 | 水溶液中のカチオンの拡散速度 " アニオンの拡散速度 | Li < Na < K < H SO ₄ S ₂ O ₃ < CO ₃ < CH ₃ COO < I, NO ₃ < Br < Cl < OH |
| 移動度 | 電場下の水溶液中のアニオンの移動度 " カチオンの移動度 | IO ₃ < BrO ₃ < ClO ₃ < NO ₃ < Cl < Br < I < SO ₄ < CrO ₄ Li < Na < NH ₄ , K < Cs < H |
| 粘度 | 水(溶液)の粘度に対するカチオンの増大作用 " アニオンの増大作用 | Cs < Rb < K < Na < Li I < SCN < ClO ₃ < Cl < BrO ₃ < IO ₃ < F |
| 表面張力 | 水(溶液)の表面張力に対するカチオンの増大作用 " アニオンの増大作用 | K < Na < Li I < NO ₃ < Br < Cl < SO ₄ < CO ₃ < ClO ₃ < F |
| 凝結現象 | アルブミンの凝結に対するカチオンの作用 (中性溶液) | Th, UO ₂ > Cu, Zn > Ca > Mg > Li > K, Na > NH ₄ |
| | アルブミンの凝結に対するアニオンの作用 (アルカリ溶液) | I > ClO ₃ > NO ₃ > Cl > CH ₃ COO > PO ₄ > SO ₄ |
| | ヘモグロビンの凝結に対するアニオンの作用 | SCN > I > Br > ClO ₃ > Cl > BrO ₃ |
| ゲル化現象 | ゼラチンの膨潤に対するアニオンの作用 | NO ₃ > Br > ClO ₃ > Cl > IO ₃ > F |
| | ゼラチンのゲル化温度に対するアニオンの降下作用 | I > Br > ClO ₃ > Cl |

電解質溶液のX線回折測定

1. ClO_4^- 、 SO_4^{2-} の
Cl-O及びS-O原
子間結合

2. 金属イオン-水
分子結合

3. 金属イオンと
第二溶媒和圏の
水分子との結合

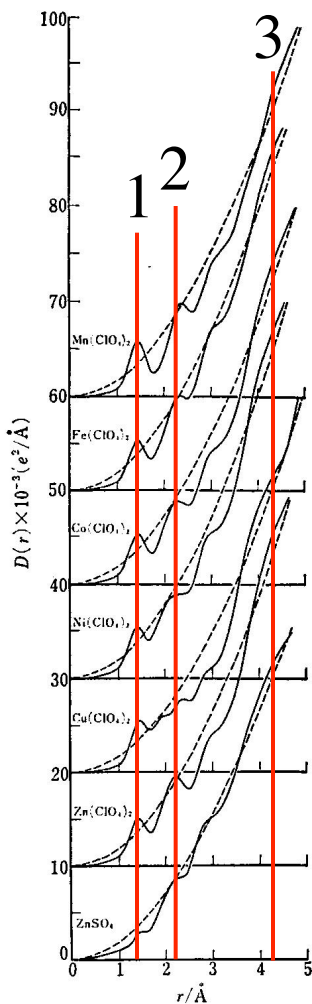


図 7.7 2.612 M $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$,
2.173 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$, 2.672 M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$,
2.491 M $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, 3.550 M $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 2.886 M
 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ および 2.797 M ZnSO_4 水溶液の動径分布関数.

(大滝、前田、化
学総説、11巻
119頁(1976))

動径分布関数

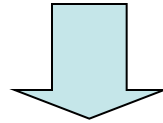
ピーク的位置(任意の二原子間距離に相当)、
ピーク下の面積(任意の一原子をとりまく他の
原子の数)、ピークの幅(熱振動による原子位
置のゆらぎ)

- カチオンとアニオンの水和構造が重
なって出現する
- 面積から水和数を決定するのはとても
難しい
- 水素に関するピークが出現しないので、
水分子自身の配向の情報が得られない

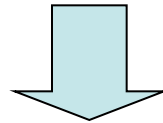
イオンの極性とサイズを規定した
測定を行うのが望ましい

分子クラスターイオン

- イオンを、その周りの中性分子まで含めて切り出したもの
- イオンの特殊な機能の分子レベルでの解明に最適な系の一つ
- 電荷分布（イオンコア構造）、溶媒和構造、クラスター内反応
- それらのクラスターサイズ依存性



サイズを選択して分光学的手法を適用する必要がある

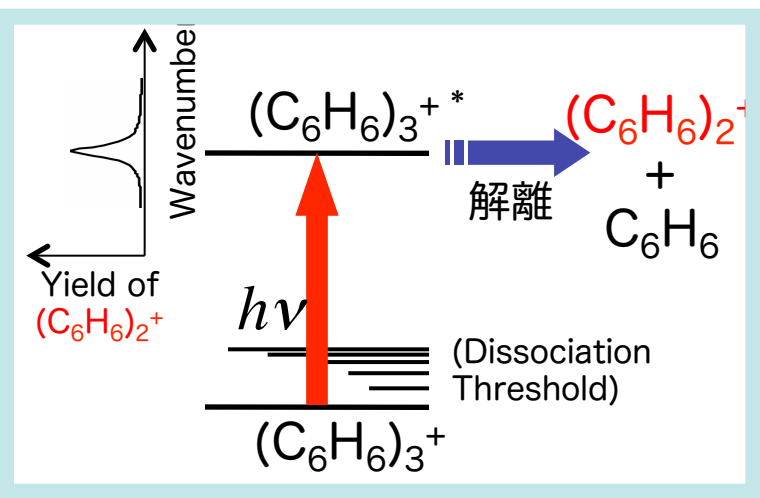
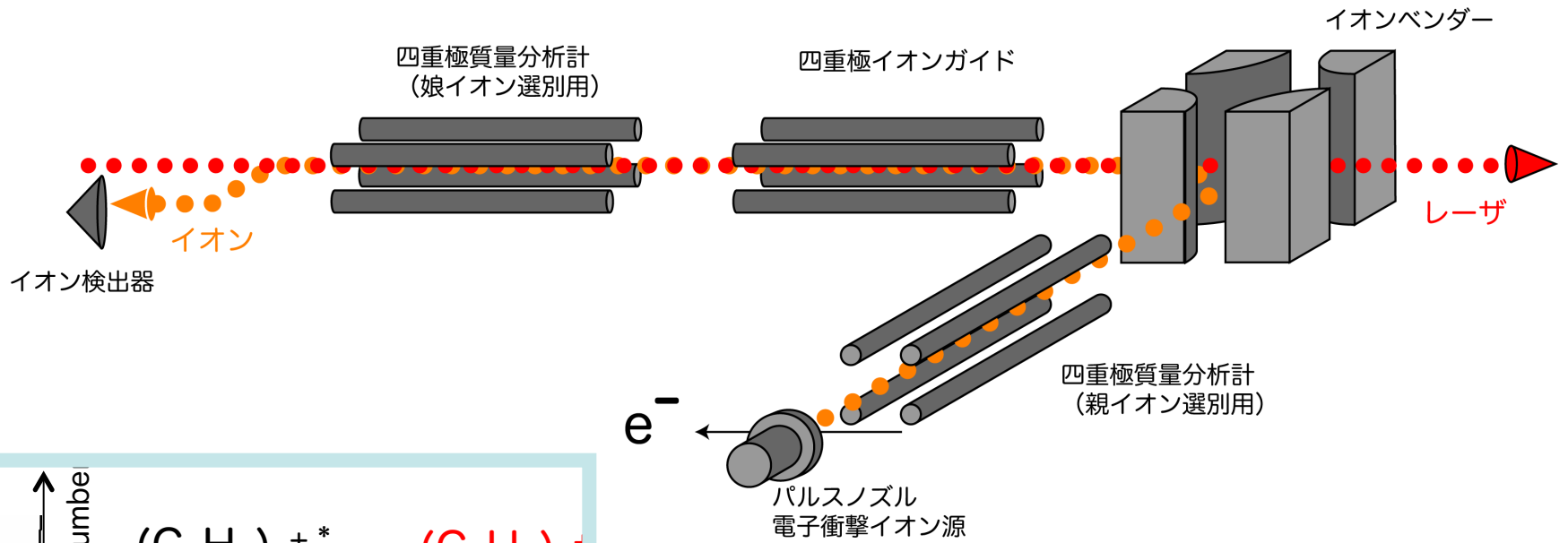


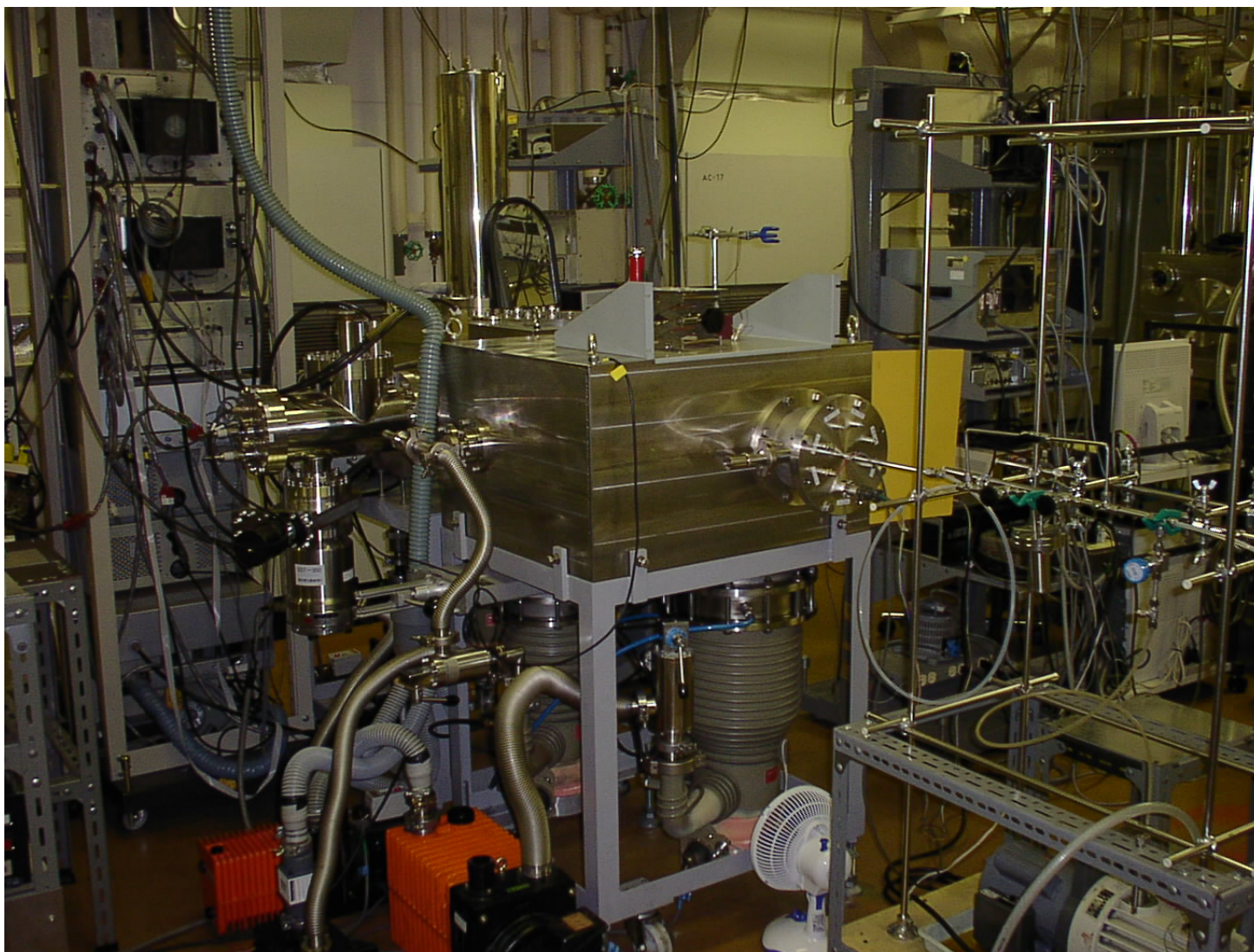
質量選別と組み合わせた分光法

質量選別すると個数がとても少ない！

10^{-4} M を 1 cm^3 準備する $\rightarrow 6 \times 10^{17}$ 個
質量選別後のイオンの個数 $\sim 10^6$ 個

質量選別光解離分光法





今日お話しする内容

- 水和金属イオン
 $[\text{Mg} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 、 $[\text{Al} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^+$
- 二硫化炭素ダイマーアニオン
 $(\text{CS}_2)_2^-$

水和金属イオンの溶媒和構造

金属イオンの水和クラスター

◆ 金属錯体内の分子間相互作用の研究。

◆ 電子構造と水和構造との関係に注目。

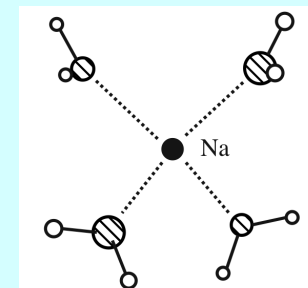


◆ Na^+ イオン

- 水4分子で第一溶媒和圏を形成、正四面体型。
その他の溶媒では6配位も。

→ 閉殻構造を反映。

Patwari and Lisy, J. Chem. Phys. 118, 8555 (2003).



本研究

◆ Mg⁺、Al⁺の水和クラスター

- [Mg•(H₂O)_n]⁺、[Al•(H₂O)_n]⁺

◆ 赤外光解離分光法

- OH伸縮振動領域

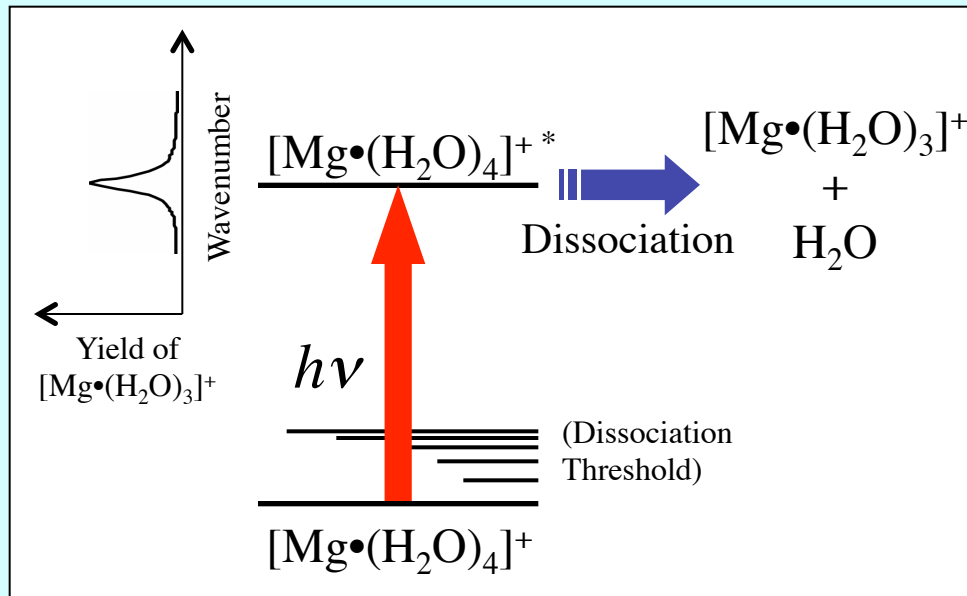
→ 水合形態、クラスター構造を鋭敏に反映。

赤外スペクトルと
同等の情報を与える

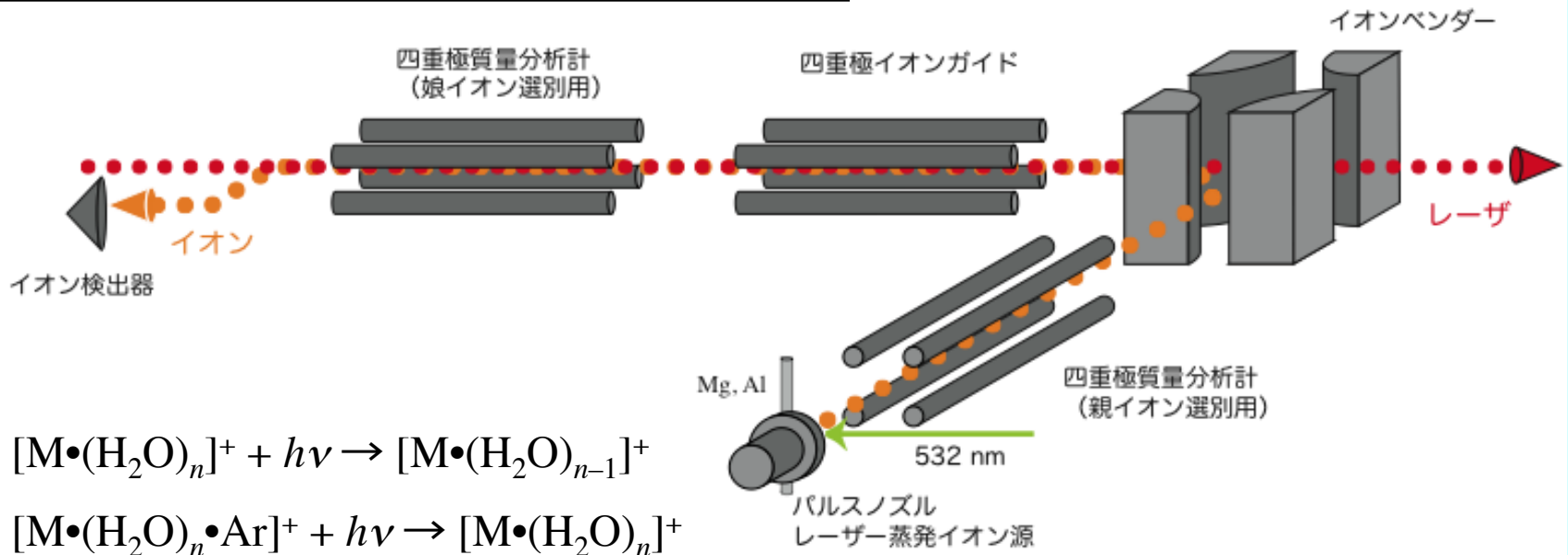
◆ 密度汎関数法

- GAUSSIAN 98、B3LYP/6-31+G*
- 構造最適化
- 振動数計算。実測スペクトルとの比較により安定構造を決定。

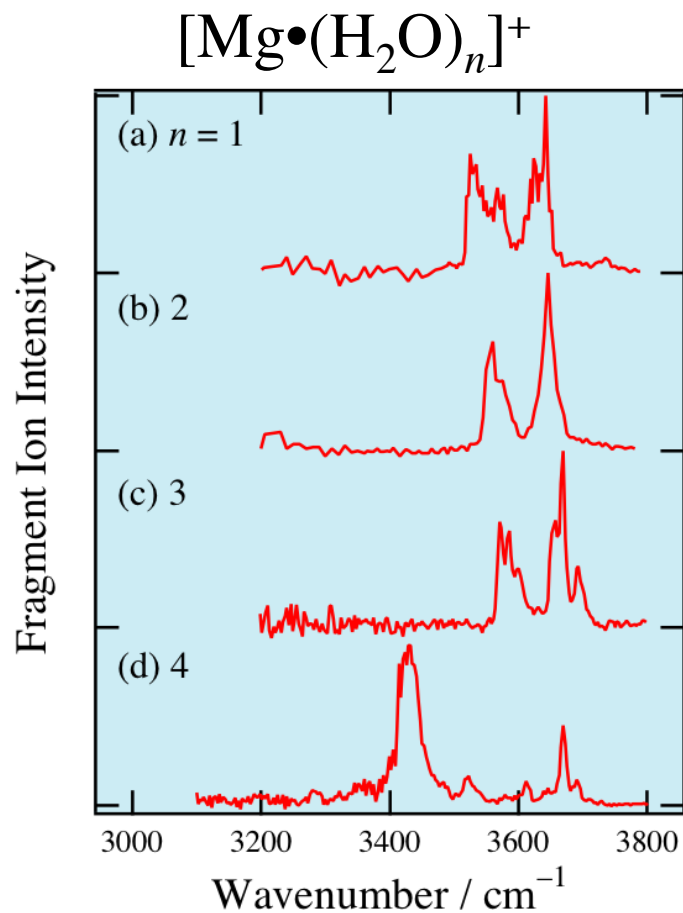
赤外光解離分光法



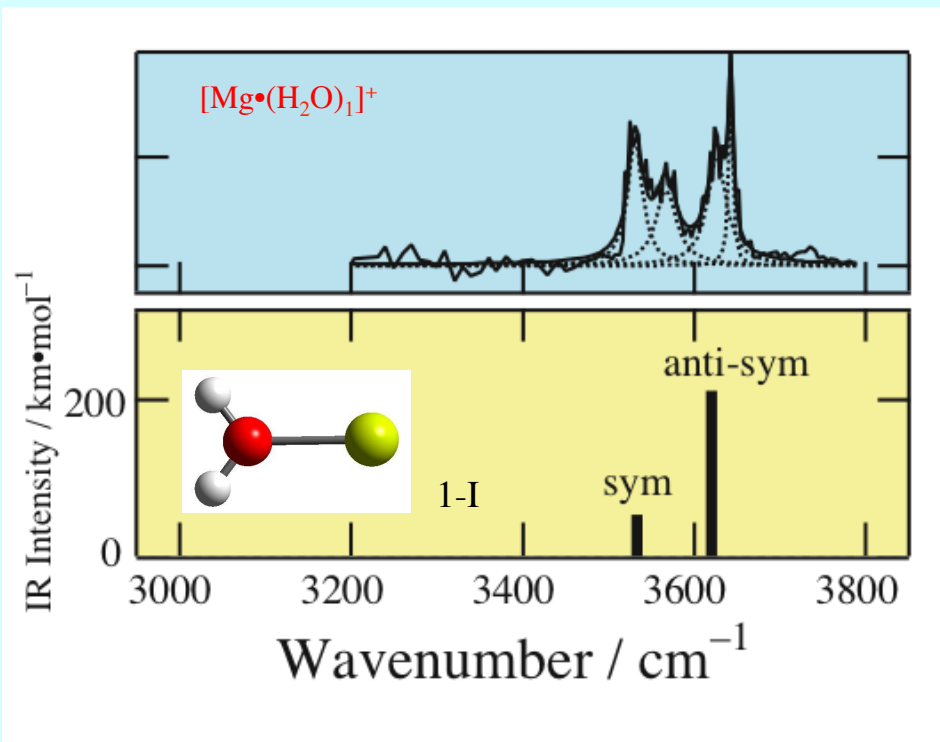
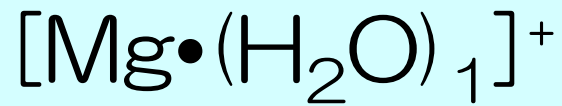
クラスターイオンの吸収スペクトルを、各サイズ毎に観測可能。



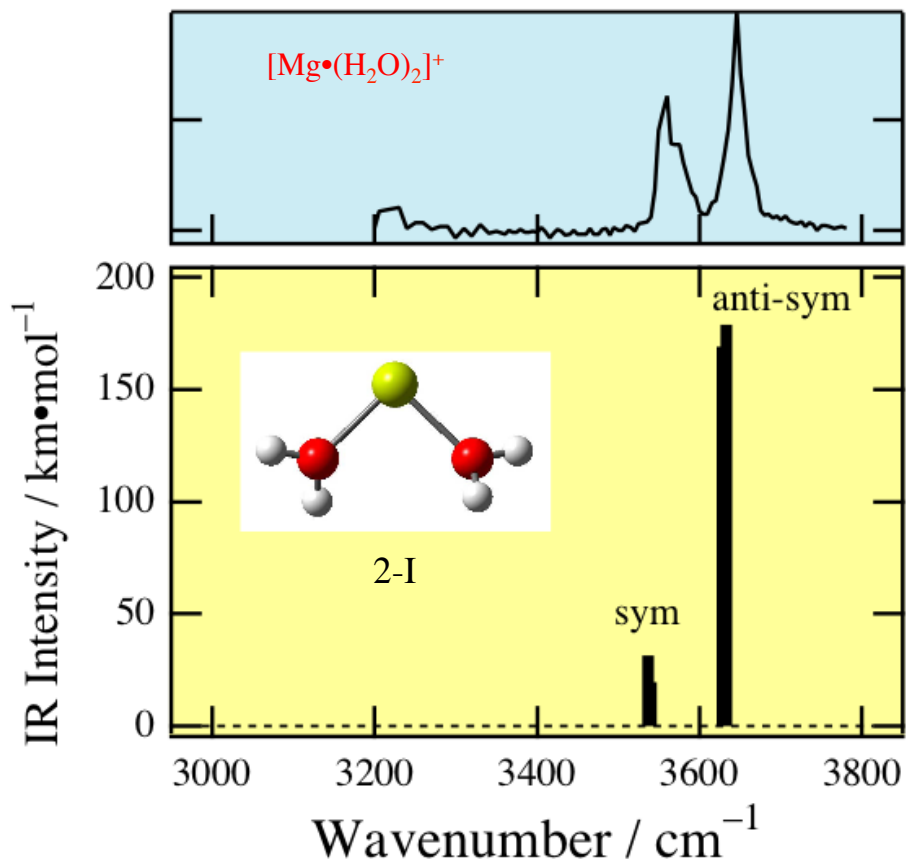
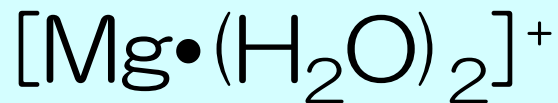
$[\text{Mg}\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1-4}]^+$ 赤外スペクトル



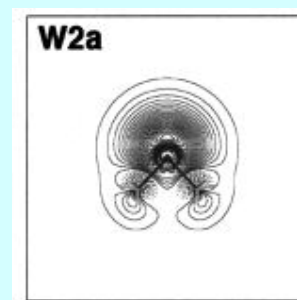
- ◆ $n = 3$ までは 3500 cm^{-1} 以上に2本の吸収帯を観測。
- ◆ $n = 4$ は 3500 cm^{-1} 以下に強い吸収を示す。



- ◆ 2つの吸収帯を観測。
 - 異性体1-Iで説明可。Mg + $\cdots \text{OH}_2$ 結合を形成。



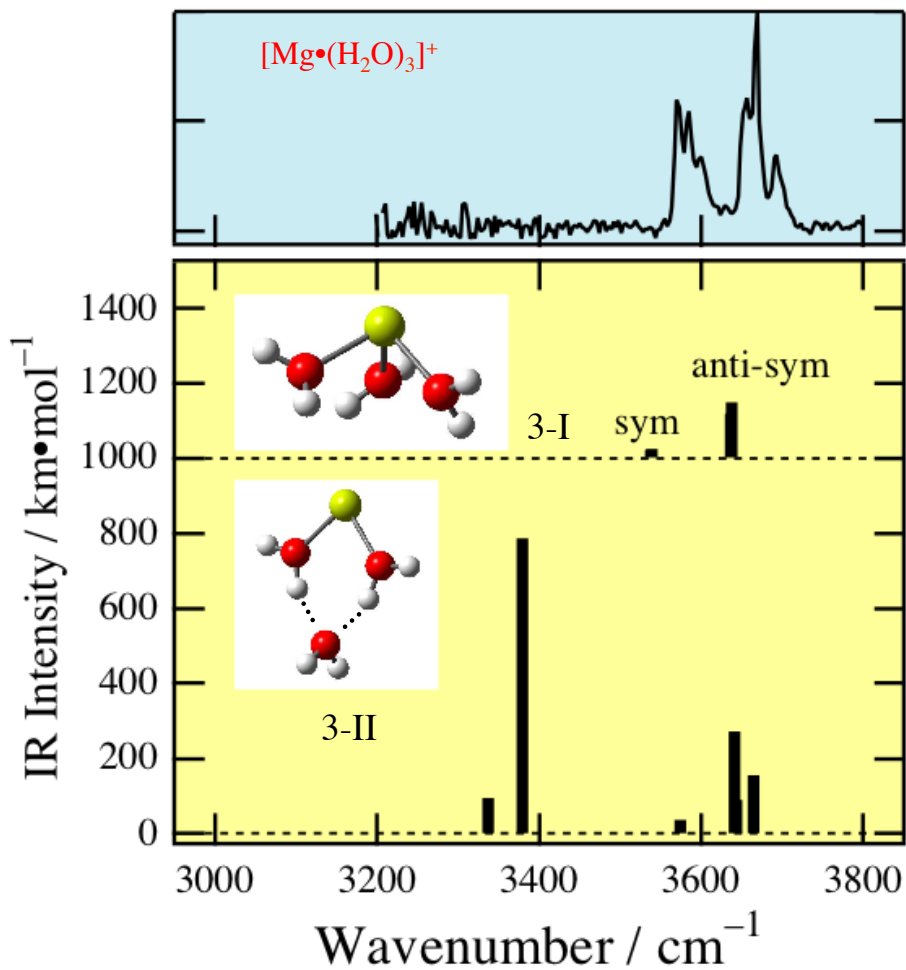
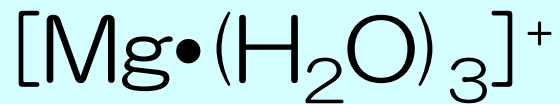
- ◆ 2つのバンドを観測。
3500 cm^{-1} 以下に吸収なし。
 - $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 間の水素結合が存在せず。
 - 異性体2-1でスペクトルを説明可。 $\text{Mg}^+\cdots\text{OH}_2$ 結合を2つ形成。
- ◆ 水分子は Mg^+ の $(3s)^1$ 電子を避け、偏った位置に溶媒和。



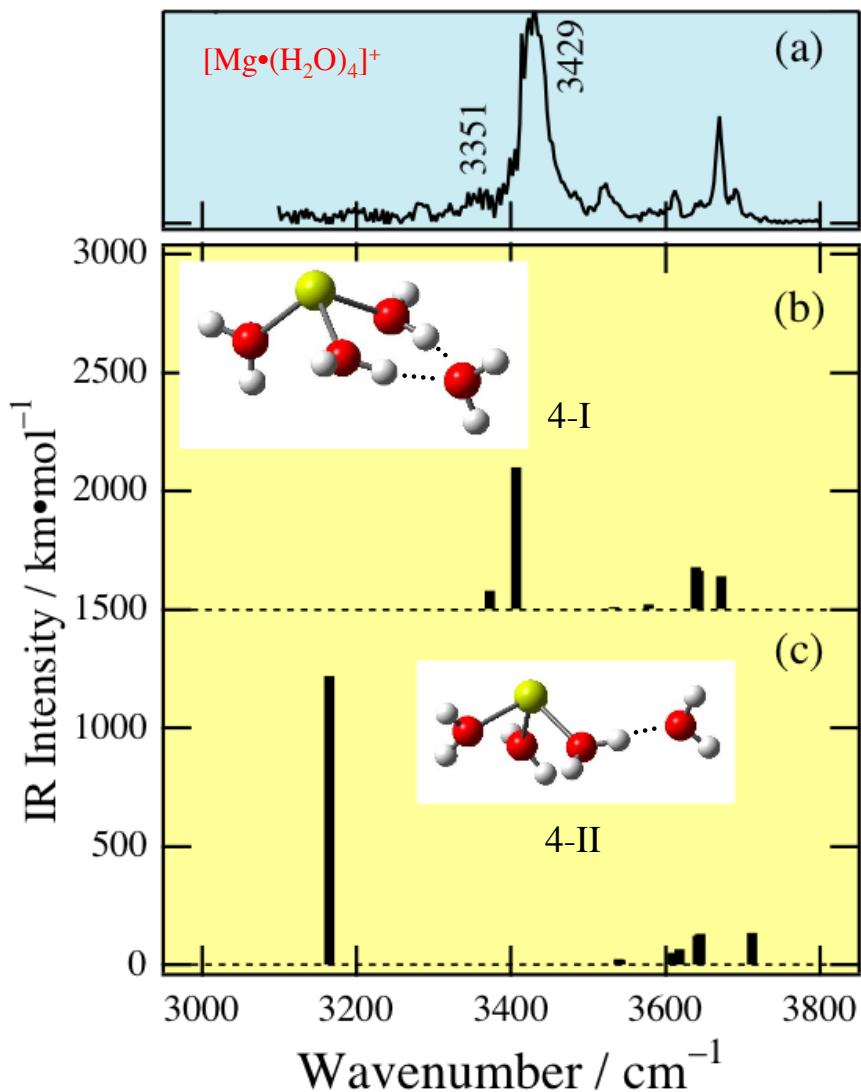
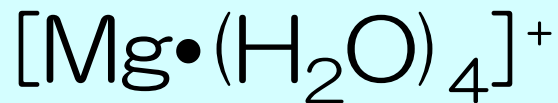
$[\text{Mg}\cdot(\text{H}_2\text{O})_2]^+$

SOMO contour map

Daigoku and Hashimoto, J.
Chem. Phys. **121**, 3569
(2004).

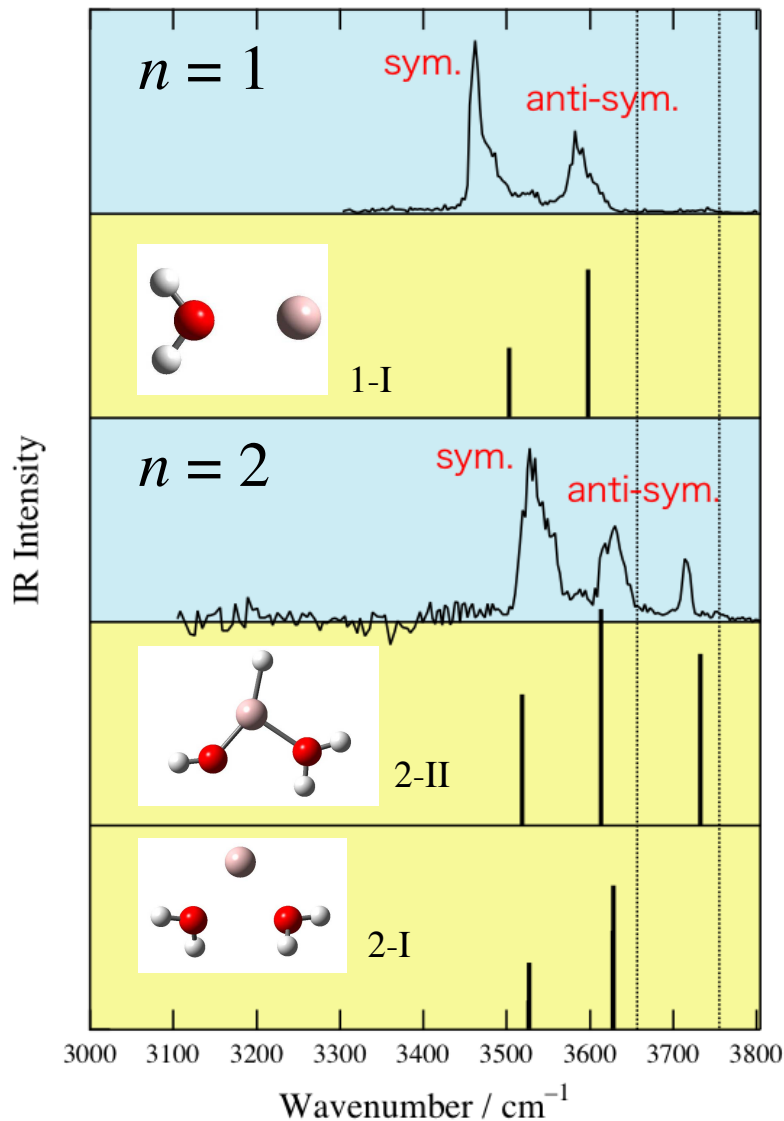


- ◆ 2つの吸収帯を観測。
3500 cm^{-1} 以下に吸収なし。
 - クラスタ内に水素結合なし。水は Mg^+ と直接結合。
異性体3-Iが実測スペクトルを再現。
- ◆ Mg^+ イオンに対し偏った位置に水3分子が溶媒和。



- ◆ 3500 cm^{-1} 以下に強い吸収を観測。
 - 水素結合したOH基の伸縮振動。H₂O-H₂O間の水素結合を形成。
- ◆ 実測スペクトルは異性体4-Iで説明可。
水3分子で第一溶媒和圏を形成。
- ◆ Mg⁺とH₂O 3分子で環状構造を造る。

$[Al \cdot (H_2O)_{1,2}]^+$ 赤外スペクトル

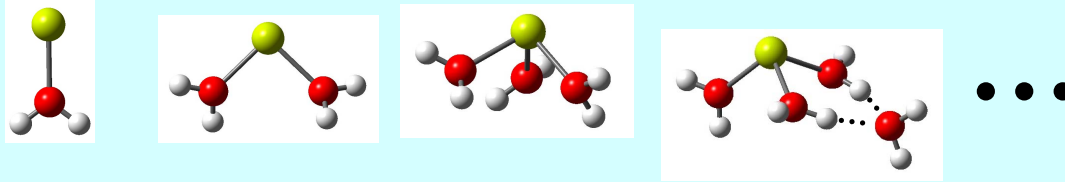


- ◆ $n=1$ で2本のバンドを観測。
 - 対称、反対称伸縮振動と帰属。
 - 異性体1-Iの様な $Al^+ \cdots OH_2$ 結合を形成
- ◆ $n=2$ では高波数側に3本目のバンドを観測。
 - 異性体2-IIの様な構造によりこのバンドを説明可。
- ◆ Al^+ が H_2O のOH間に入り $[H-Al-OH]^+$ イオンを形成。

電子構造とクラスター内反応

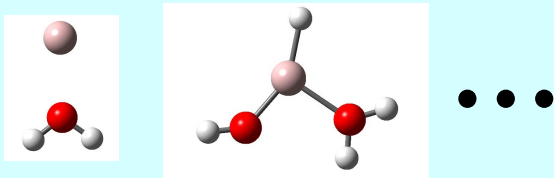
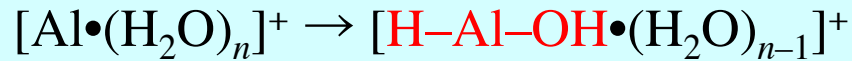
◆Mg⁺ (3s¹)

- sp混成により3s電子を分極させ水和水和が進行。



◆Al⁺ (3s²)

- 3s²電子配置がsp混成を不利に*。Al⁺は3s電子を保持できず、OH基への挿入反応が発生。



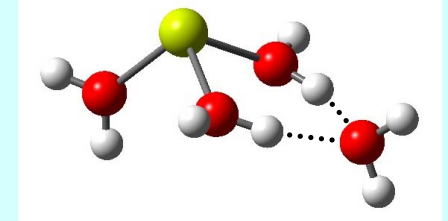
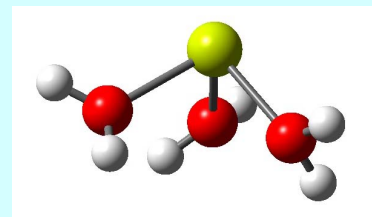
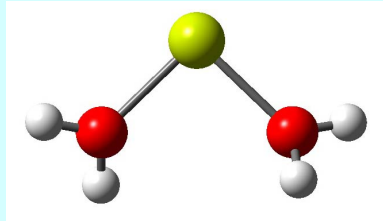
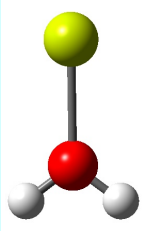
* $E(3p^1) - E(3s^1) = 4.64 \text{ eV}$ for Mg⁺

$E(3s^1 3p^1) - E(3s^2) = 7.42 \text{ eV}$ for Al⁺

まとめ

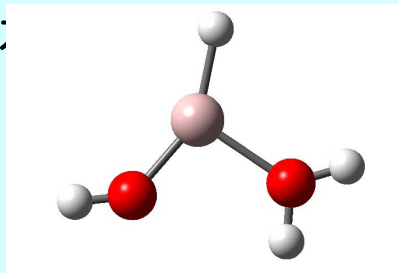
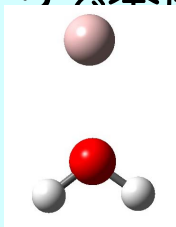
◆ $[\text{Mg} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^+$

3分子で第一溶媒和圏を形成。 $n = 4$ では Mg^+ と水3分子で環状構造を造る



◆ $[\text{Al} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^+$

$n = 2$ で金属が

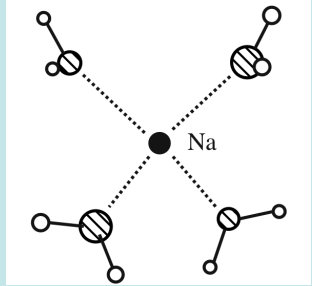


2オンを形成する。

3s電子を2個保持したまま水2分子を配位させることは出来ず。

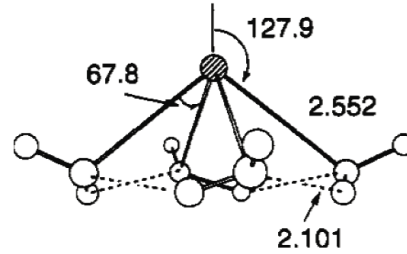
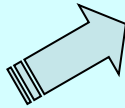
- ◆ 金属の電子構造はクラスターの構造、反応に大きく影響を与えている。

電荷とクラスター内反応



$\text{Na}^+ (3s^0)$

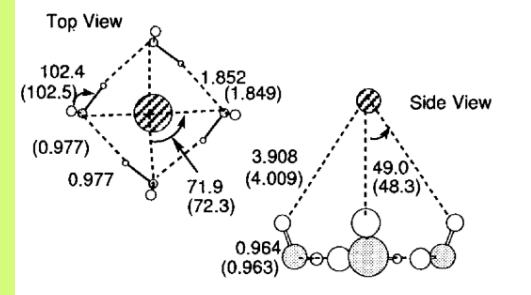
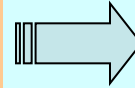
等方的溶媒和



Hashimoto and Morokuma, J. Am. Chem. Soc. **116**, 11436 (1994).

$\text{Na} (3s^1)$

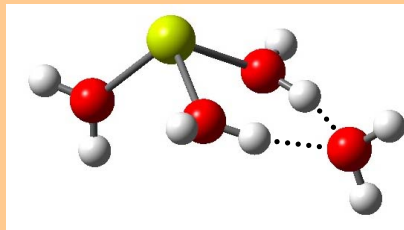
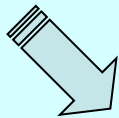
sp混成による
偏った溶媒和



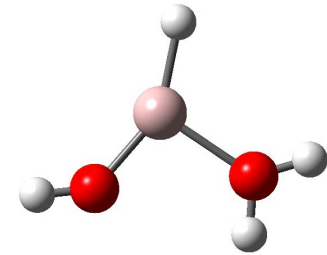
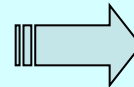
Hashimoto et al., J. Phys. Chem. A **104**, 3299 (2000).

$\text{Na}^- (3s^2)$

反応せず → $\text{Na}^- \cdots \text{H}$ 静電相互作用が反応を阻害？



$\text{Mg}^+ (3s^1)$



$\text{Al}^+ (3s^2)$

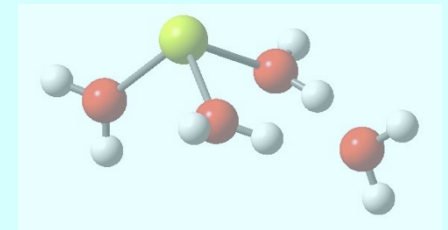
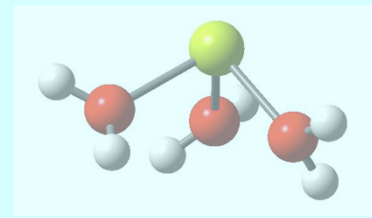
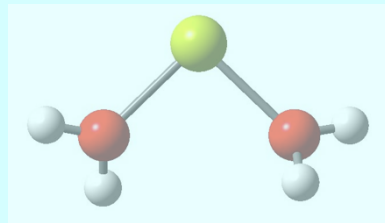
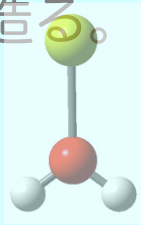
反応が発生

電子構造と電荷両方がクラスター構造に影響を及ぼしている

まとめ

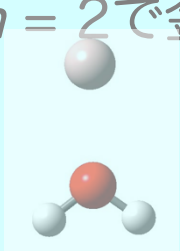
◆ $[\text{Mg}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n]^+$

3分子で第一溶媒和圏を形成。 $n = 4$ では Mg^+ と水3分子で環状構造を造る。



◆ $[\text{Al}\cdot(\text{H}_2\text{O})_n]^+$

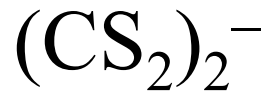
$n = 2$ で金属が水に挿入されたイオンを形成する。



3s電子を2個保持したまま水2分子を配位させることは出来ず。

- ◆ 金属の電子構造と電荷はクラスターの構造、反応に大きく影響を与えている。

$(\text{CS}_2)_2$ -構造異性体の光解離

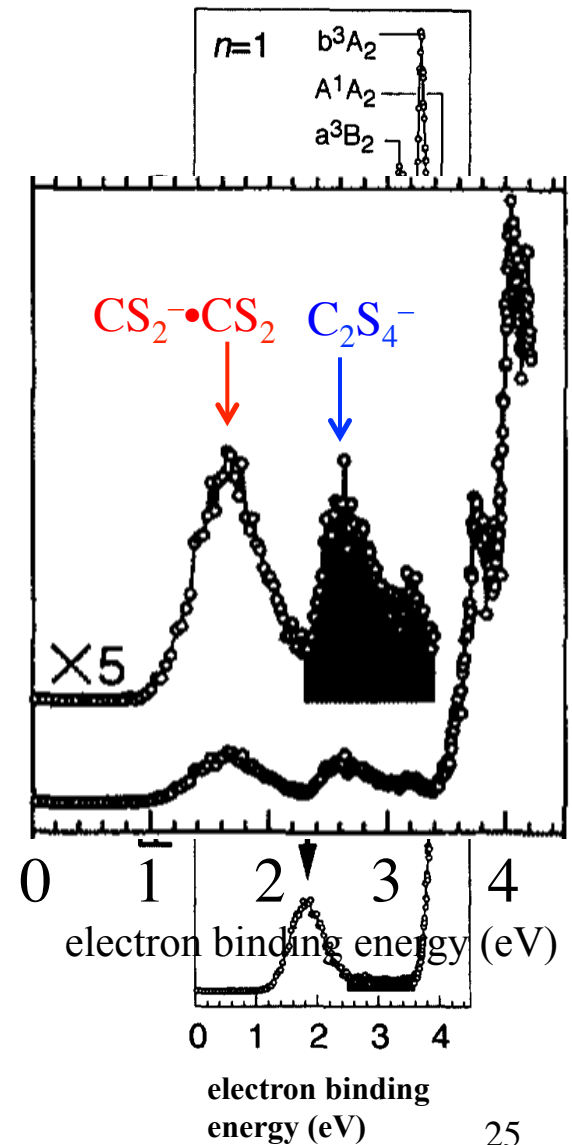
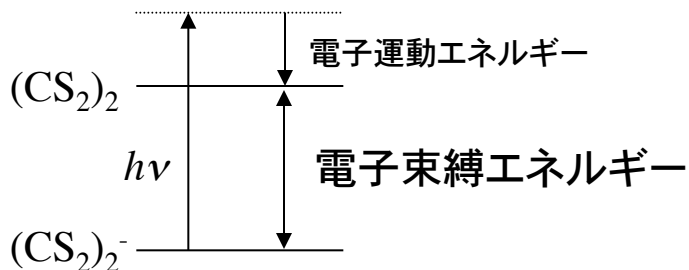


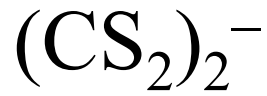
電子状態（電荷分布）、幾何構造、
光化学について統一見解が得られて
いない

• 光電子分光

– 佃ら (1997)

- $(\text{CS}_2)_n^-$ ($n = 1-6$)
- $n = 2$ でモノマーイオンコア
構造 $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ と分子負イオン
 C_2S_4^- が共存



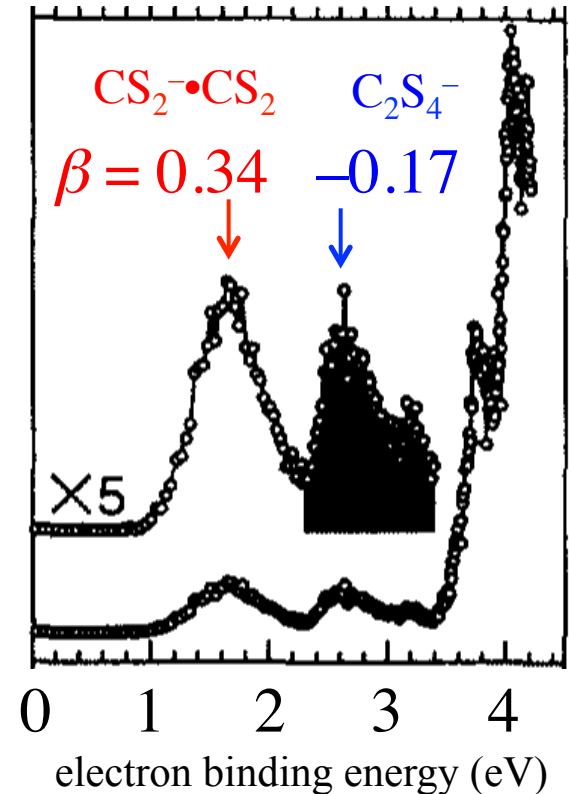


• 光電子分光

– Mabbs, Surber, Sanov (2003)

- 光電子画像観測
- 異方性パラメータ (β) の違いから、2つのバンドを $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ と C_2S_4^- に帰属

➤ $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ と C_2S_4^- 両方が存在することはほぼ間違いない



c.f. $\beta = 0.60$ for CS₂⁻

本研究

- $(\text{CS}_2)_2^-$ にはどのような異性体が存在するのか？
- それらはどのように光解離過程、光電子脱離に関与しているのか？

■ 光解離分光

1–5 eV (248~1240 nm)領域の光解離スペクトルを得る。

■ ホールバーニング（ポピュレーションラベル）分光

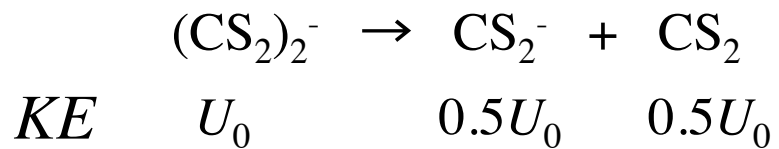
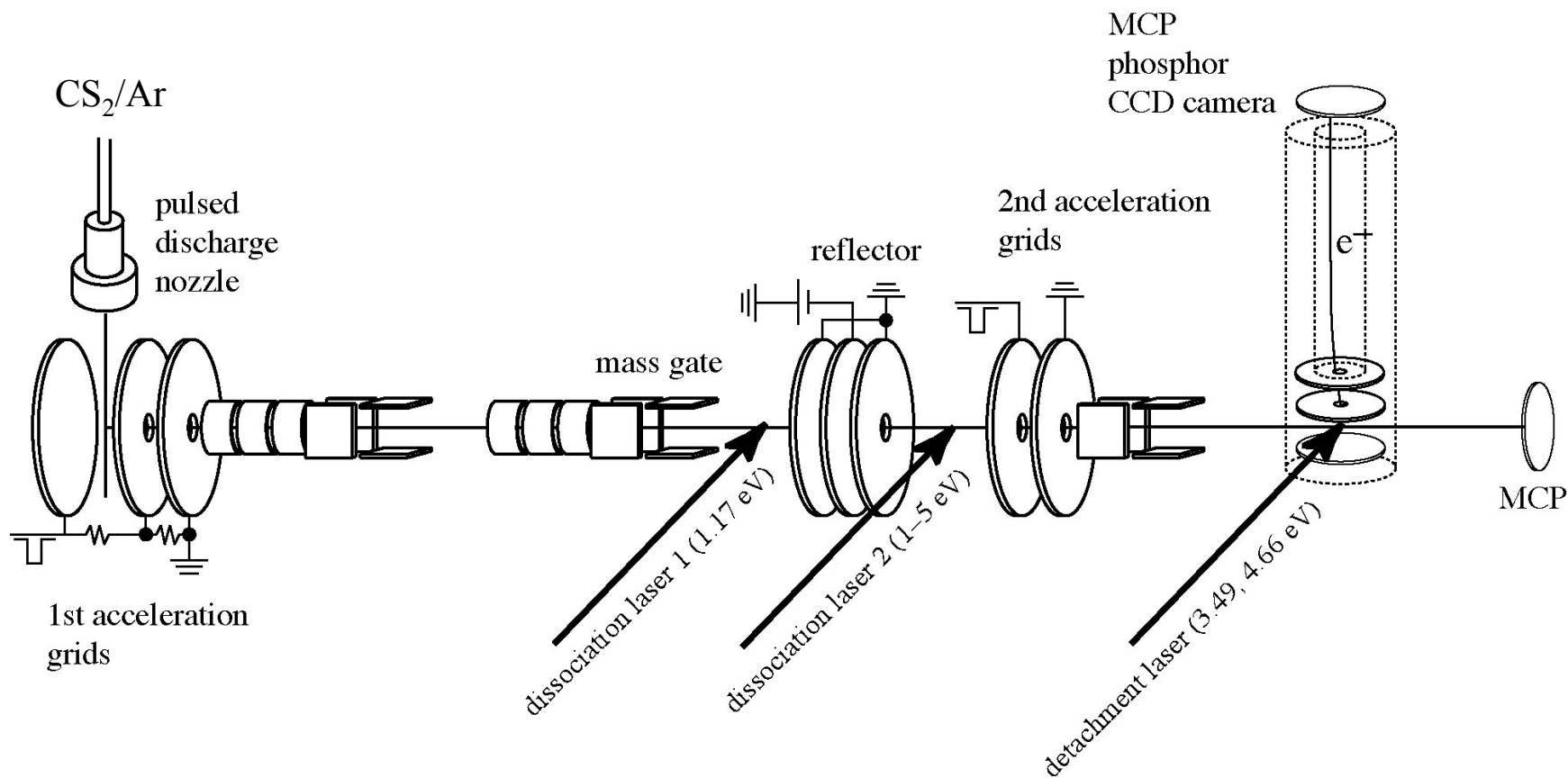
異性体、光解離生成物間の相関

■ 分子軌道計算

安定構造、電子状態

$(\text{CS}_2)_2^-$ の構造異性体とその光解離過程を解明

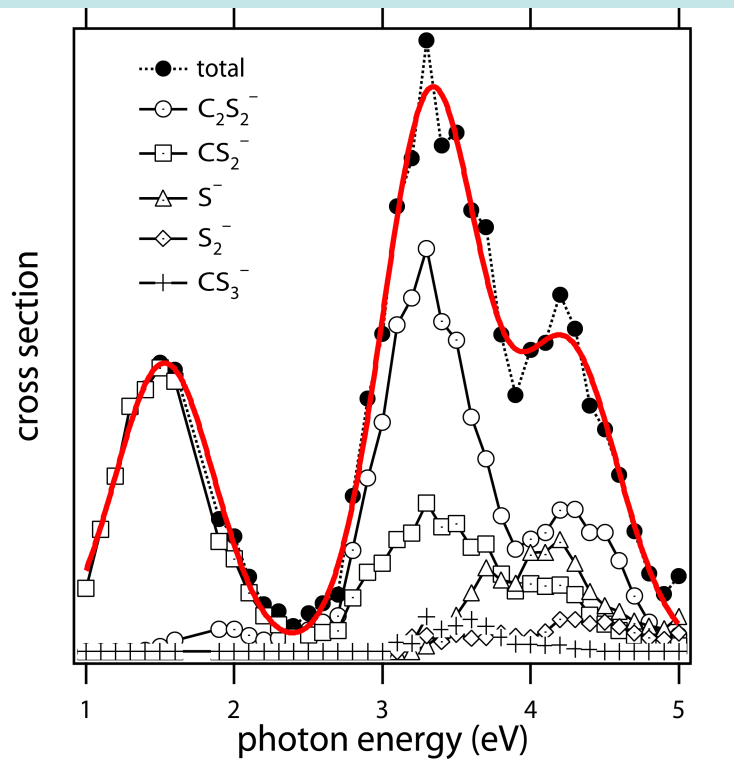
実験装置図



$$KE = \frac{1}{2}mv^2$$

光解離スペクトル

$(\text{CS}_2)_2^-$ 光解離スペクトル



• S^- , S_2^- , CS_2^- , C_2S_2^- , CS_3^- の 5 種類
の解離生成物を観測

1–2.5 eV

CS_2^- が主生成物

2.5–5 eV

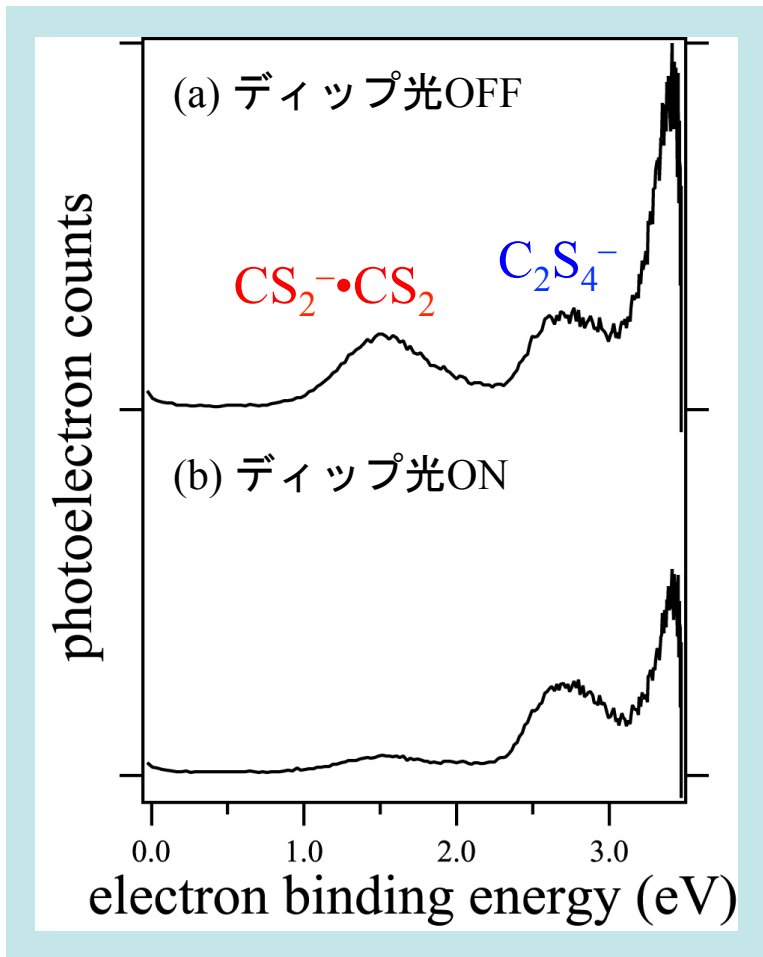
C_2S_2^- が非常に強い
 SCCS^- ($X^2\Pi_u$) 構造

> 3 eV

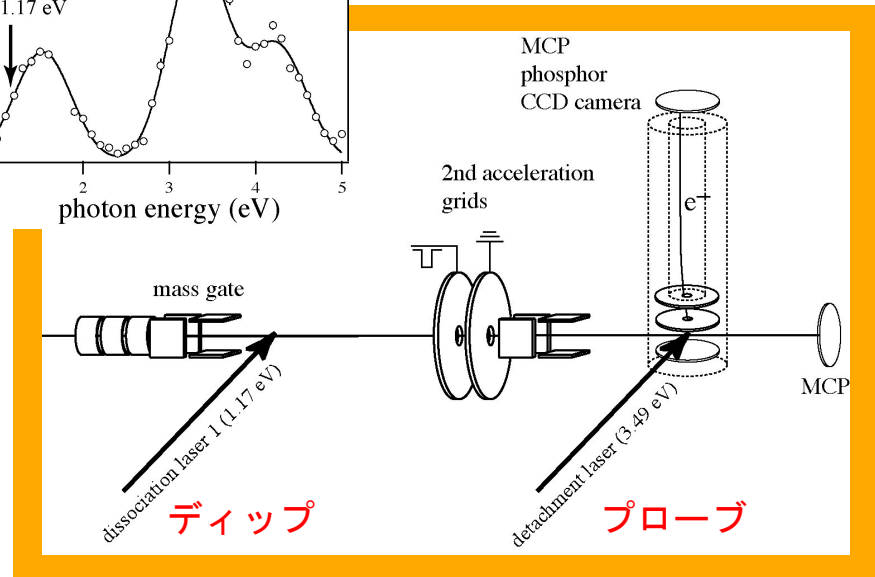
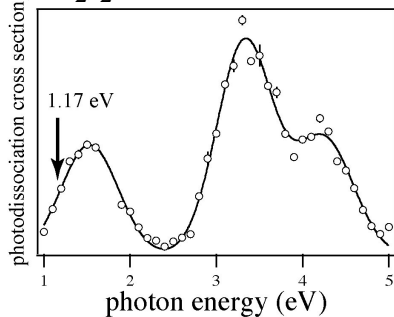
S^- , S_2^- , CS_3^- も出現

光解離ディップ-光電子プローブ実験

(CS₂)₂⁻ 光電子スペクトル



(CS₂)₂⁻ 光解離スペクトル

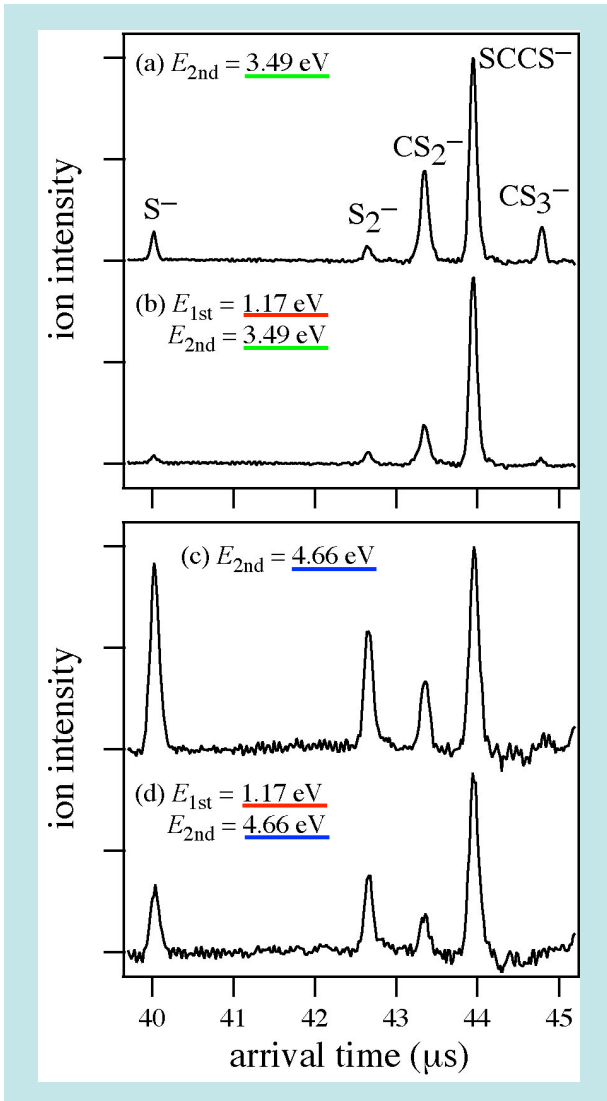


• 1.17 eVによる光解離でCS₂⁻•CS₂が減少

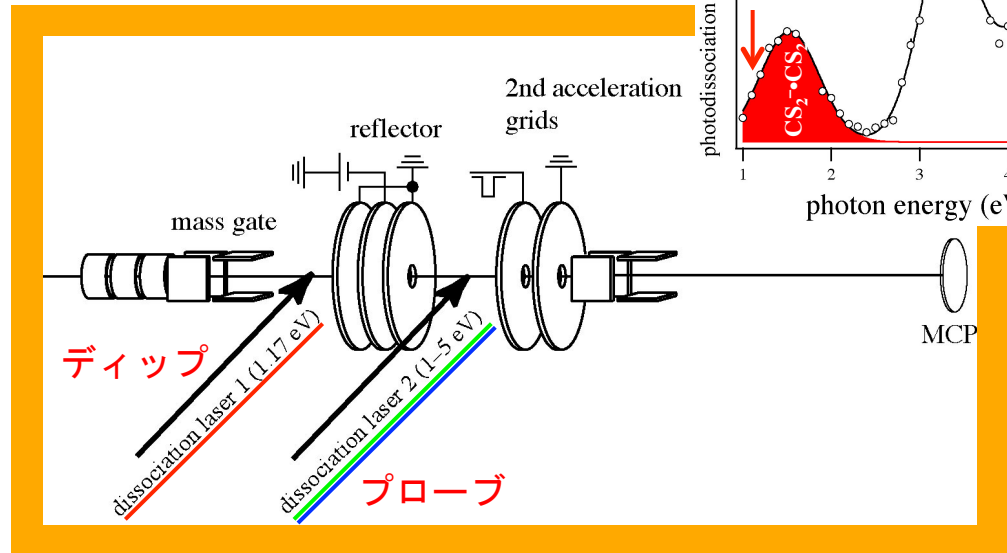
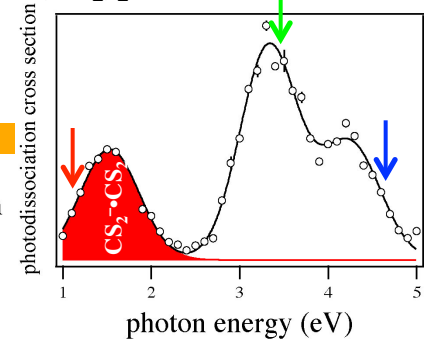
➤ 光解離スペクトルの1.5 eVのバンドはCS₂⁻•CS₂に帰属できる

光解離ディップ-光解離プローブ実験

(CS₂)₂⁻ 光解離生成物 マススペクトル



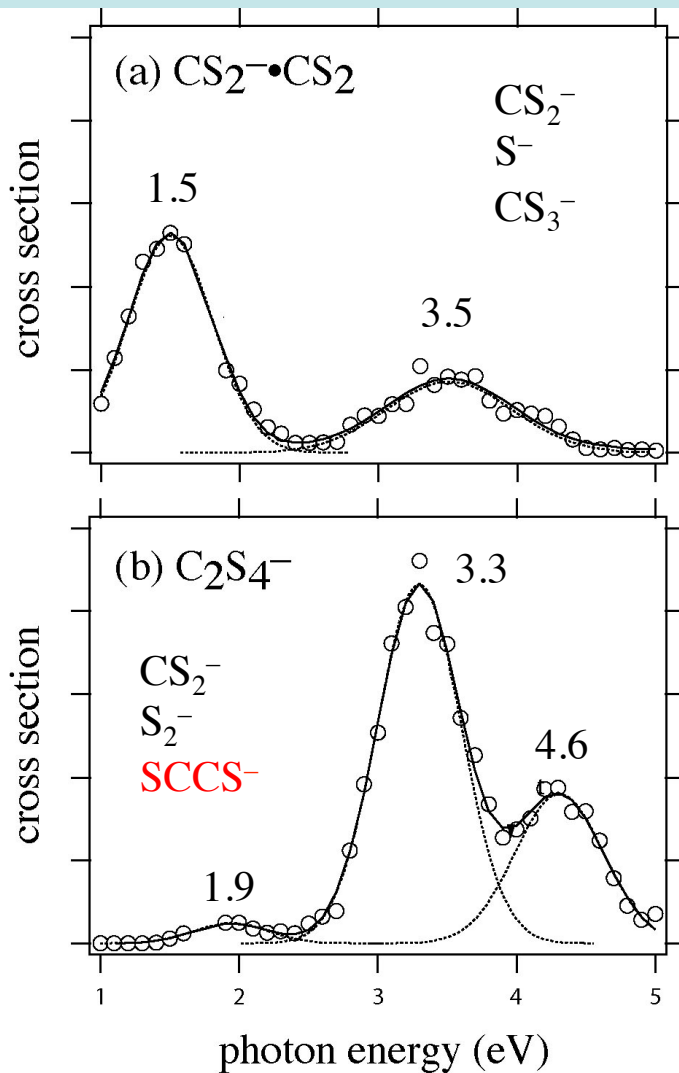
(CS₂)₂⁻ 光解離スペクトル



| 生成物 | 減少量 (%) | | |
|------------------------------|---------|---------|--|
| | 3.49 eV | 4.66 eV | |
| S ⁻ | 76 | 61 | CS ₂ ⁻ •CS ₂ |
| S ₂ ⁻ | 19 | 35 | C ₂ S ₄ ⁻ |
| CS ₂ ⁻ | 53 | 49 | CS ₂ ⁻ •CS ₂ C ₂ S ₄ ⁻ |
| SCCS ⁻ | 6 | 7 | C ₂ S ₄ ⁻ |
| CS ₃ ⁻ | 85 | - | CS ₂ ⁻ •CS ₂ |

➤ SCCS⁻はC₂S₄⁻に由来

$(\text{CS}_2)_2^-$ 異性体 光解離収率曲線

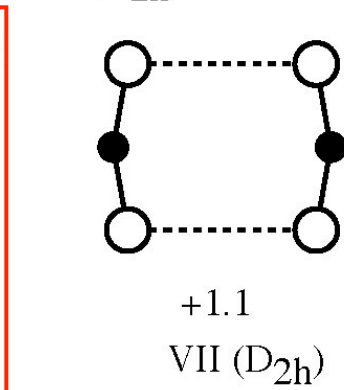
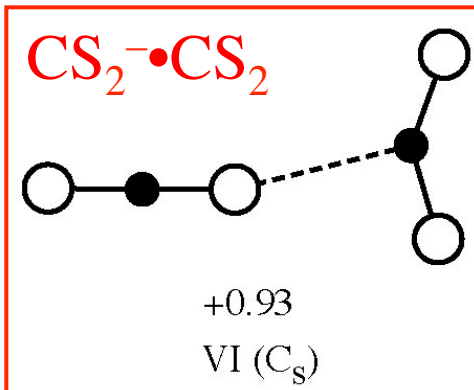
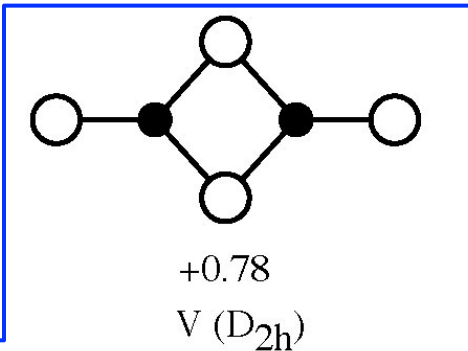
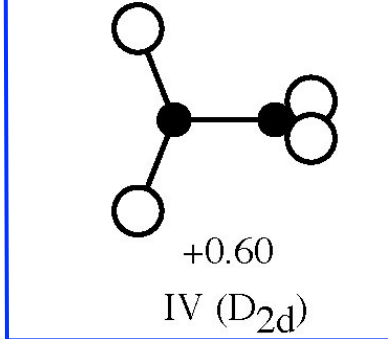
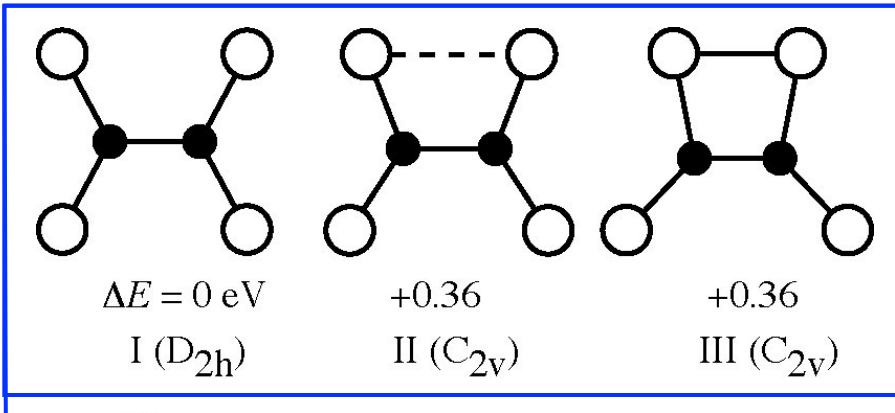


➤ $(\text{CS}_2)_2^-$ 光解離全断面積曲線を $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ と C_2S_4^- 成分に分割することができた

これらの吸収帯には、どのような構造異性体が発しているのか？

~ C_2S_4^- は光解離によって SCCS^- (X) を生成する~

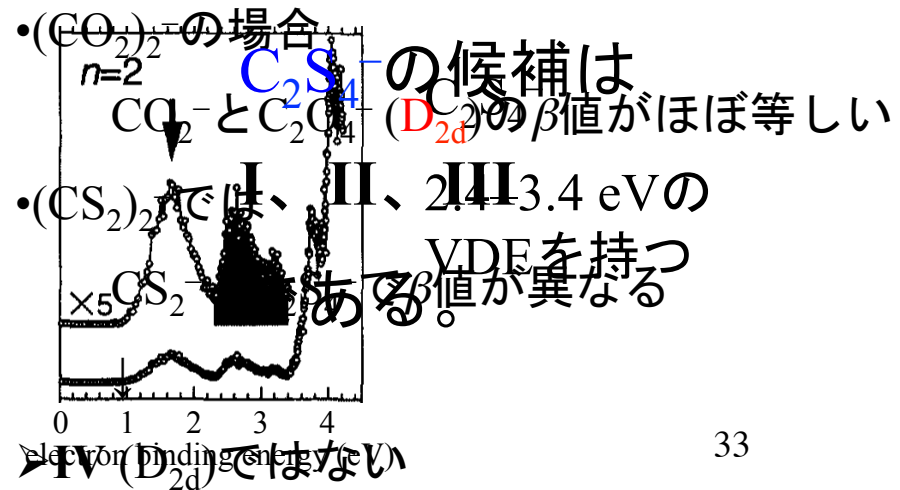
構造異性体



| 異性体 | ΔE (eV) | VDE (eV) |
|-----|-----------------|----------|
| I | 0 | 2.62 |
| II | 0.36 | 3.14 |
| III | 0.36 | 2.52 |
| IV | 0.60 | 3.33 |
| V | 0.78 | 1.75 |
| VI | 0.93 | 1.27 |
| VII | 1.1 | 0.70 |

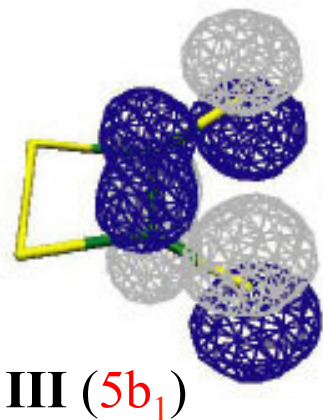
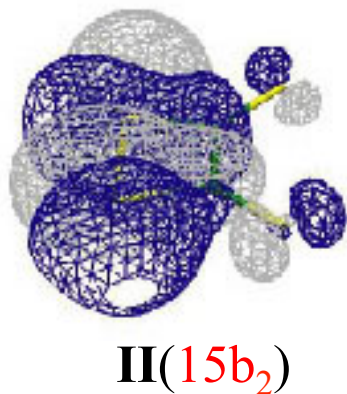
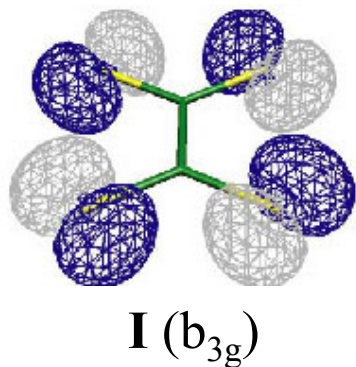
MP2/aug-cc-pVDZ

VDE: 垂直電子脱離エネルギー



異性体のSOMO

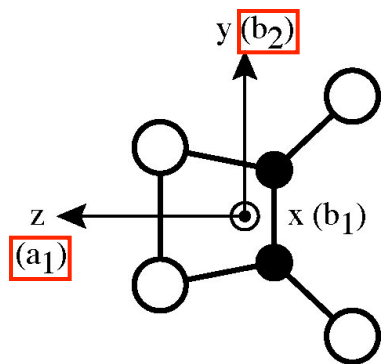
(SOMO: Singly Occupied MO)

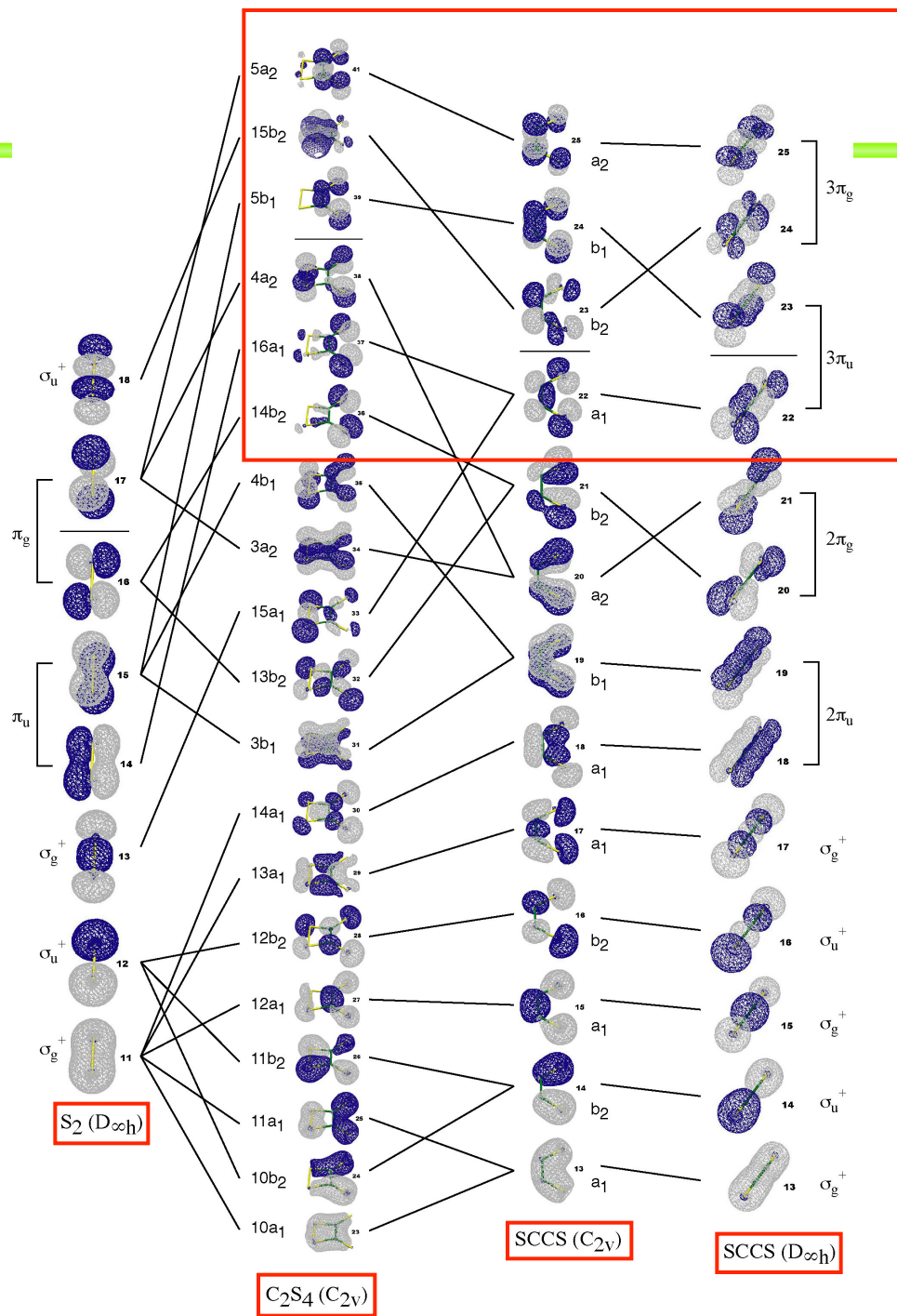


- I、IIのSOMOは面内方向に広がる
- IIIは面外方向に分布を持つ

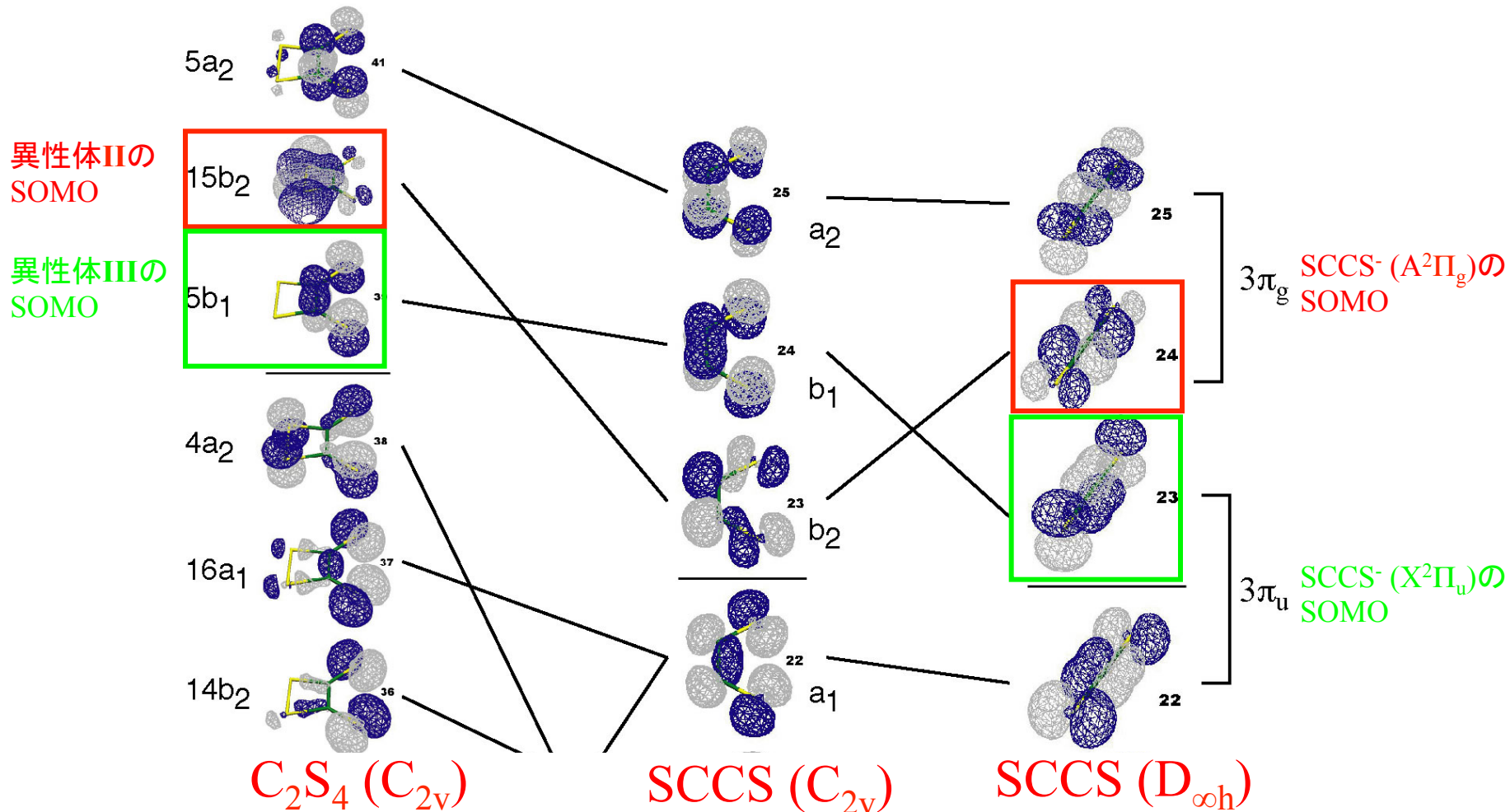
このSOMOと、SCCS-のMOとの相関は？

→ $C_2S_4^-$ 異性体とSCCS-の間の相関を見ることが出来る





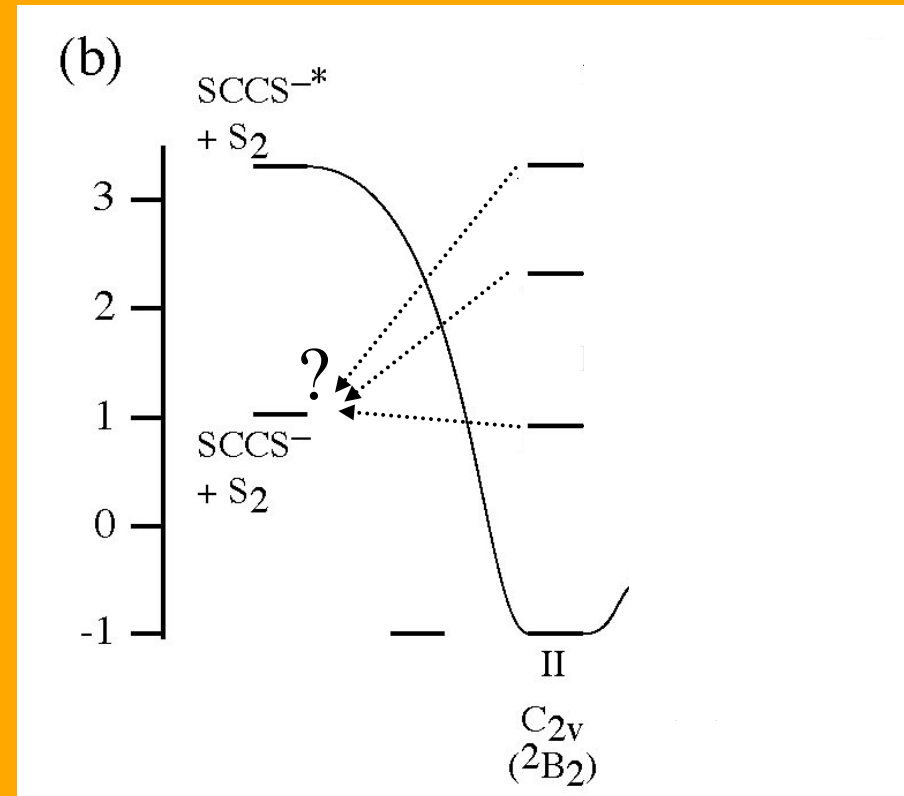
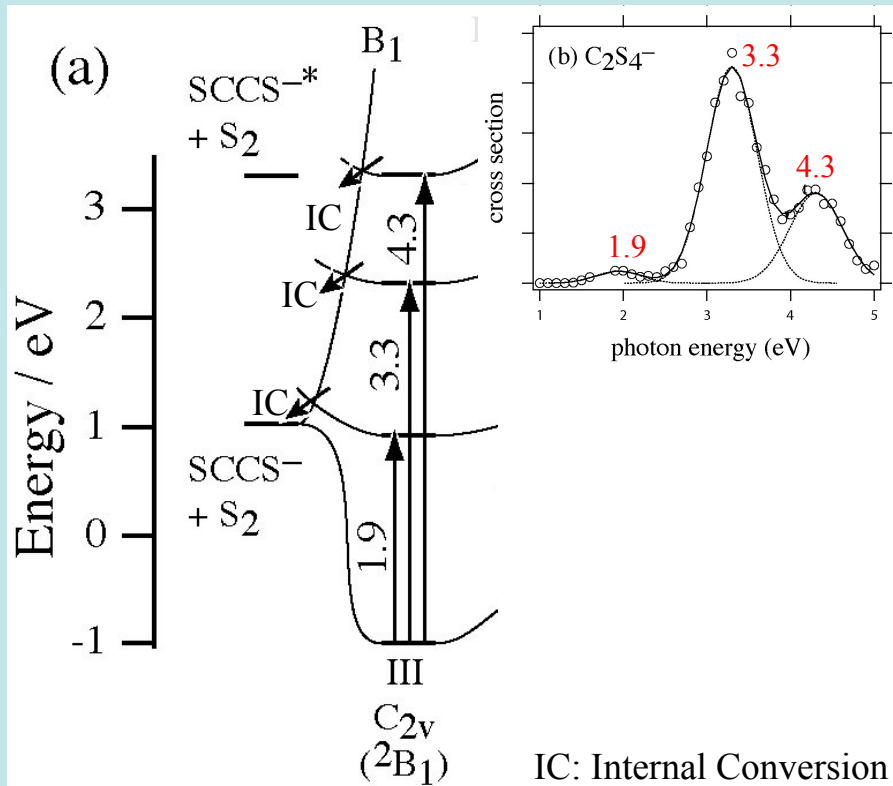
C₂S₄⁻とSCCS⁻の相関



➤ 15b₂はSCCS⁻の3π_gと、5b₁は3π_uと相関

➤ 異性体II (²B₂)、III (²B₁)はそれぞれSCCS⁻のA²Π_g、X²Π_{36u}と相関している

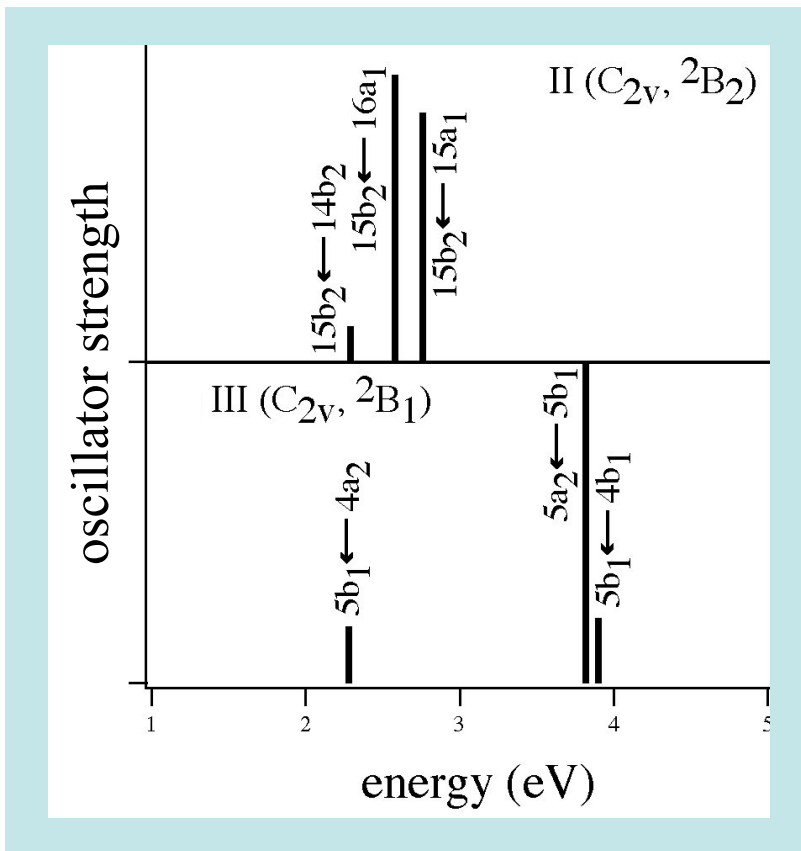
状態相関図



•異性体IIIのみが $SCCS^-$ (X)を生成できる

異性体IIとIIIの相関する電子状態間での遷移は有り得るのか？

吸収断面積計算



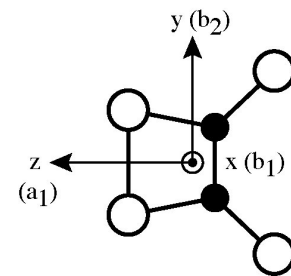
MRCI calculation
6-31+G*
Molpro使用

•異性体II

$$b_2 \leftarrow b_2, b_2 \leftarrow a_1$$

•異性体III

$$b_1 \leftarrow a_2, a_2 \leftarrow b_1$$

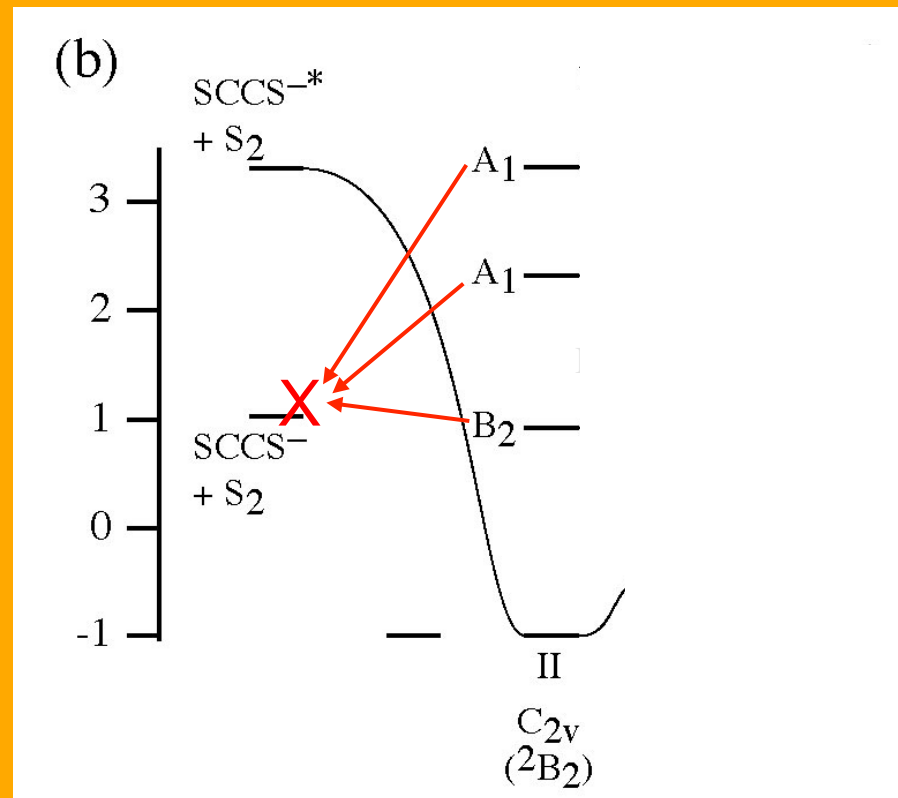
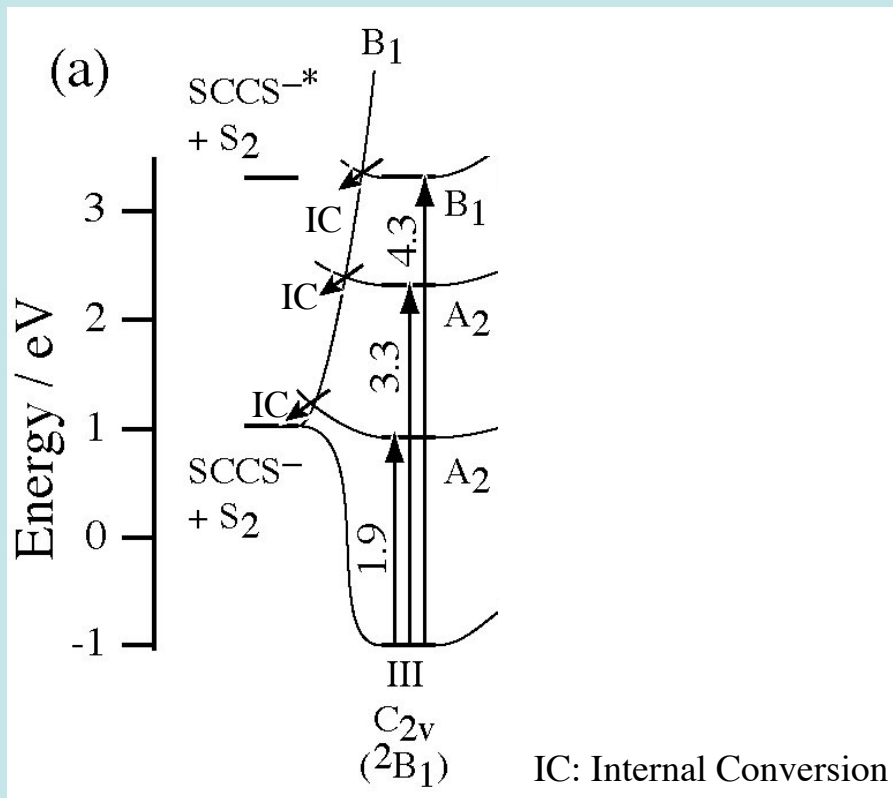


•遷移双極子モーメントは全て面内にある (a_1 , b_2)

➤クラスター面による鏡映についての対称性を常に保持

➤IIとIIIの状態が混合することはない

状態相関図



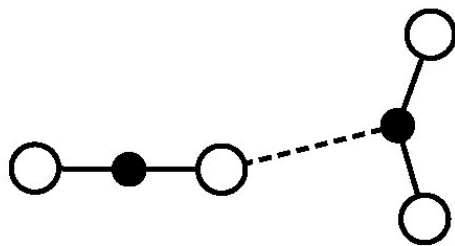
•異性体IIとIIIの状態間の遷移は（無輻射過程でも）発生しない

➤やはり異性体IIはSCCS⁻を生成できない

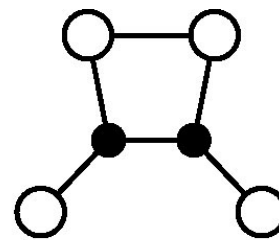
➤C₂S₄⁻は異性体III（C_{2v}で電子基底状態が²B₁）である

まとめ

- $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ と C_2S_4^- それぞれの光解離断面積 (1–5 eV) を得た。
- $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$ と C_2S_4^- は以下の様な解離過程を示した。
 - $\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2 + h\nu \rightarrow \text{CS}_2^-, \text{S}^-, \text{CS}_3^-$
 - $\text{C}_2\text{S}_4^- + h\nu \rightarrow \text{CS}_2^-, \text{S}_2^-, \text{SCCS}^-$
- C_2S_4^- は C_{2v} 構造をもち、その電子状態は $^2\text{B}_1$ である。



$\text{CS}_2^- \cdot \text{CS}_2$



C_2S_4^-

今後の目標

- 溶液中のマグネシウムは Mg^+ よりむしろ Mg^{2+}

世の中に大多数存在するイオンを気相中で研究したい!

→ レーザー蒸発法では Mg^{2+} はほとんど生成しない

Mg イオン化エネルギー 7.65 eV

Mg^+ イオン化エネルギー 15.03 eV

エレクトロスプレーイオン源と分光法との融合

エレクトロスプレー 原理

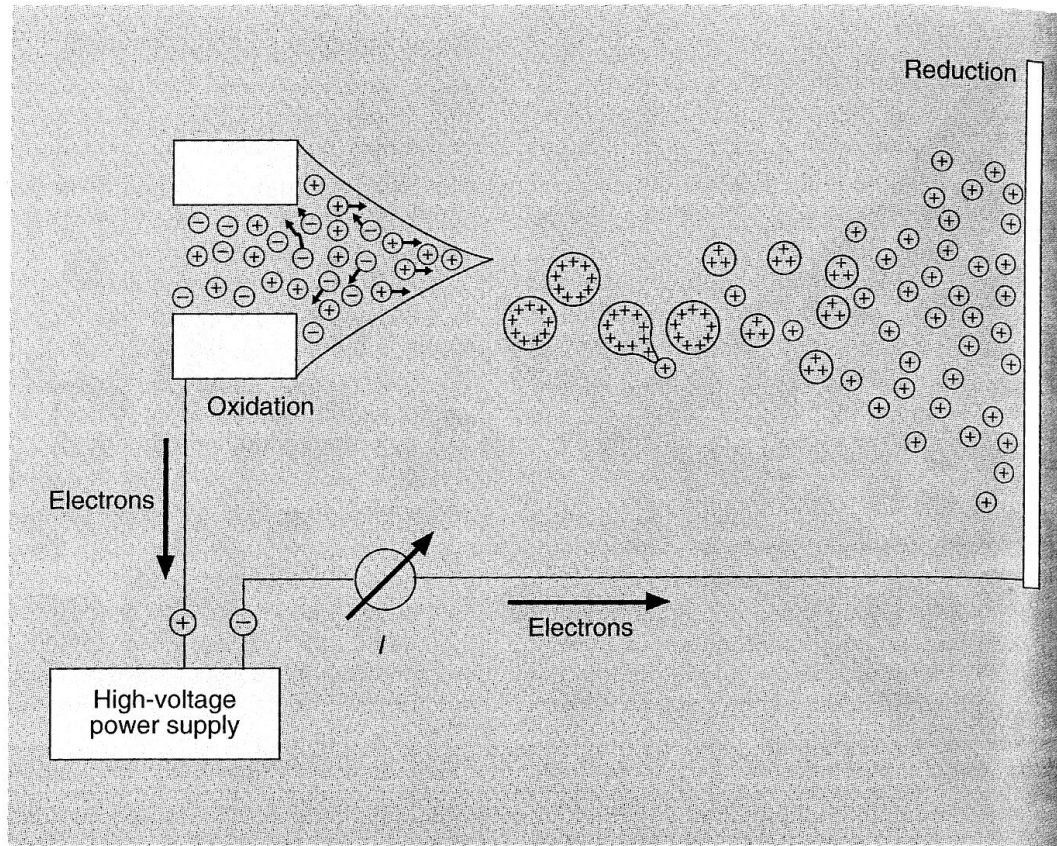


Figure 1. Schematic representation of processes in ESMS.

The very high electric field imposed by the power supply causes an enrichment of positive electrolyte ions at the meniscus of the solution at the metal capillary tip. This net charge is pulled downfield, expanding the meniscus into a cone that emits a fine mist of positively charged droplets. Solvent evaporation reduces the volume of the droplets at constant charge, leading to fission of the droplets. Charge balance is attained in the ES device by electrochemical oxidation at the positive electrode and reduction at the negative electrode.

Kebarle and Tang, *Anal. Chem.* **65**, 982A (1990)

-
- Mg^{2+} など金属多価イオンの水和錯体
 - 水和構造、クラスター内反応
 - その他エレクトロスプレーで生成するイオン
 - 負イオン、生体物質...