

## 2P028

### 水和マグネシウムクラスターの中性基底状態における 水和構造及び水素原子脱離反応

(神戸大院理) 山田勇治、江口徹、藤原亮正、石川春樹、富宅喜代一

**[序]** 金属原子及びそのイオンの溶解過程は、多くの化学的及び生体的な現象の理解に重要であることが知られ、長年広い研究領域で研究が行われてきた。特に、溶媒和金属クラスターは、溶媒和電子の形成の初期構造や溶液中における金属原子や電子の溶解過程を段階的に理解するのに理想的なモデルであり、かつ微視的溶媒和過程を分子論的な溶媒和構造や電子構造の観点から理解するのに格好の系であるので、興味を持たれる。

これまでのアルカリ金属原子やアルカリ土類金属イオンの極性溶媒和クラスターに関する研究として、イオン化ポテンシャル(IP)測定、及び電子スペクトル、光電子スペクトルなどの観測が広く行われてきた。その結果、溶媒分子数の増加とともに、中心金属から溶媒分子側へと自発的な電子移動を伴ったイオン対状態の形成が起こり、微視的な溶解過程が比較的初期段階で完了することが明らかとなってきた[1]。本研究では、閉殻構造をもち、イオン対状態の形成が起こらないと提案されてきた中性 Mg 原子に着目し、クラスター中での溶解過程の解明を目的とした。Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> の IP 測定から、溶媒数の増大に従い IP 値は減少し、 $n > 8$  で一定となった。これらの実験結果は、電子移動を伴ったイオン対状態の生成を示唆する[2]。しかしながら、これらのクラスターのイオン検出では、Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup>ではなく水素原子脱離反応が起こった MgOH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup>のイオンシグナルが観測され、中性基底状態において Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> と MgOH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> のどちらの状態で存在するのかが疑問として残っていた。本討論会では、電子スペクトル及び赤外スペクトルの観測を行い、生成した中性基底状態マグネシウムクラスターが、上記のどちらの状態であるかを調べた。

**[実験]** 水和マグネシウムクラスターは、Nd:YAG レーザーの二倍波(532 nm, 3 mJ)によるレーザーアブレーションで蒸発させたマグネシウム原子を水分子を含んだ He バッファースで取り込み、超音速自由噴流法で生成した。水を入れたサンプルホルダー及びノズル全体を 50 °C に加熱することにより、サイズの大きなクラスターの生成を可能にした。電子スペクトルの観測には、波長可変紫外光(300~420 nm)と Nd:YAG レーザーの四倍波(266 nm)との(1+1')共鳴多光子イオン化(REMPI)を用い、生成したイオンを TOF で質量選別し検出した。波長可変紫外光の発生には、Nd:YAG レーザーの三倍波(355 nm)励起の光パラメトリック発振(MOPO, 450~700 nm, 20 mJ)の出力と基本波(1064 nm)との和周波発生を用いた。また、赤外スペクトルの観測には、イオン化光の入射よりも時間的に 50 ns 前に入射した赤外光(Laser Vision, 3000~3900 cm<sup>-1</sup>, 5 mJ)によるクラスターの解離に伴うイオンシグナルの減少を利用した。

**[結果と考察]** 図 1 に各波長のイオン化光を入射して得られた質量スペクトルを示す。得られた溶媒和 Mg クラスターの信号は MgOH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup>のみであり、Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup>の信号は観測されない。MgOH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup>のシグナルは、Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> のイオン化後の水素原子脱離によるものか、元々分子線中で MgOH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> が存在していたかの曖昧が残る。そこで、図 2 に示すように、MgOH<sup>+</sup>について

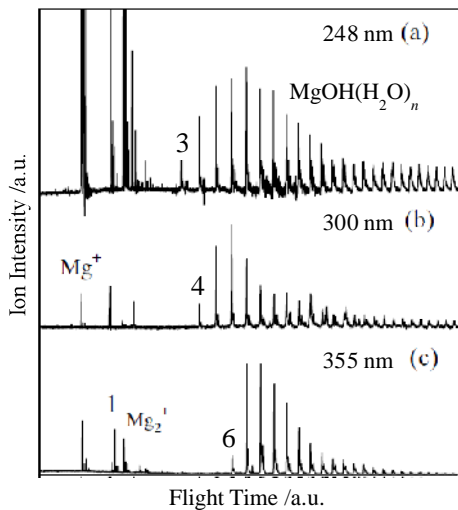


図1 質量スペクトル

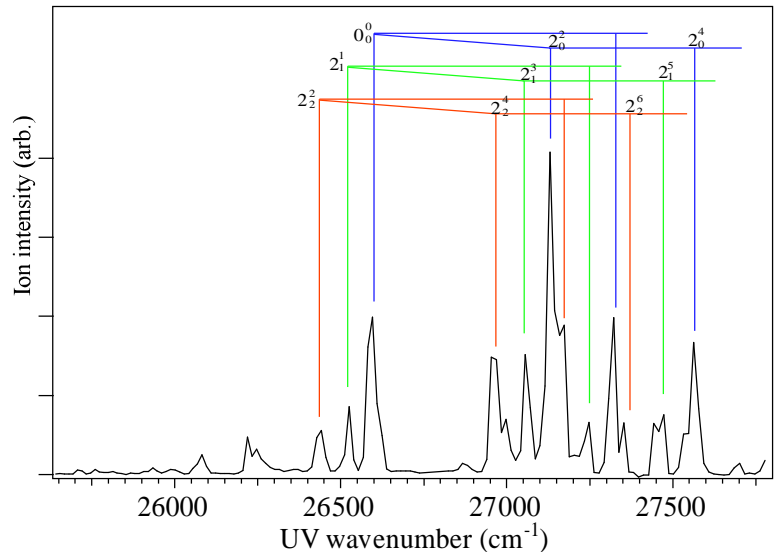


図2 MgOH+モニターの REMPI スペクトル

REMPI スペクトルを観測した。この電子スペクトルは、以前の福島らの研究[3]によって同定された MgOH の電子遷移と一致し、このことから、本研究で観測された MgOH<sup>+</sup>のイオンシグナルは中性基底状態の MgOH に起因し、すなわち、レーザーアブレーションによって超音速分子線中には MgOH が生成していることを意味する。一方、MgOH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> ( $n \geq 0$ ) に関しては、励起状態の寿命が短いため、REMPI スペクトルを観測することができなかった。そこで、赤外スペクトルから MgOH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> と Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> の決定を行った。266 nm のイオン化光の 50 ns 前に入射した赤外光の波長を掃引し、イオンシグナルの変化を検出した赤外スペクトルを図3に示す。スペクトルには、赤外光を吸収し、解離によるポピュレーションの減少に起因する信号の減少(dip)だけでなく、より大きなクラスターからのフラグメントに相当するシグナルの増加(enhance)も観測された。信号の enhance も観測されるため、スペクトルは複雑であり解析は容易ではない。しかしながら、 $n = 7, 8$  では 3800 cm<sup>-1</sup> 付近に dip が観測され、中性の水クラスターの OH 伸縮振動ではこの領域を説明できないことから、より大きなサイズの水和 Mg クラスターにおいても、MgOH が生成していると考えられる。

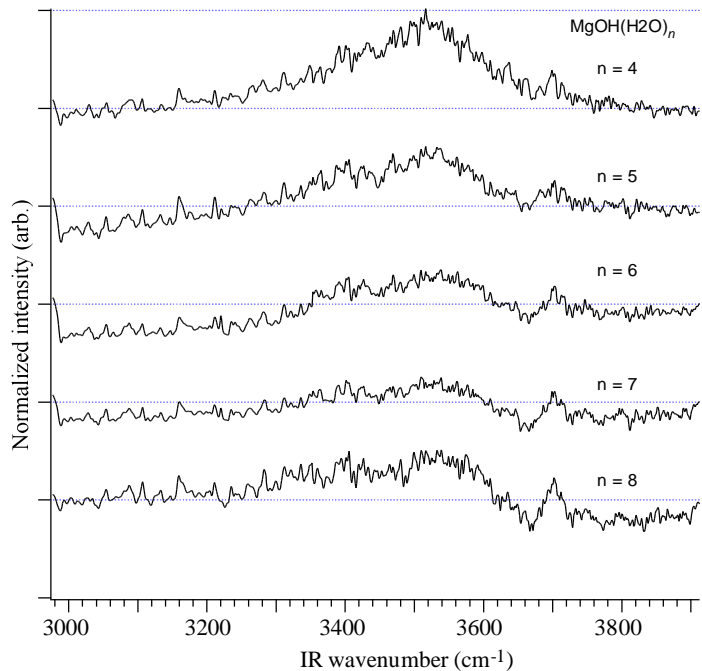


図3 MgOH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> ( $n = 4-8$ )をモニターした赤外スペクトル

[1] J. M. Farrar, Int. Rev. Phys. Chem. **22**, 593 (2003).

[2] N. Okai, et al., Chem. Phys. Lett. **415**, 155 (2005).

[3] M. Fukushima and T. Ishiwata, J. Mol. Spectrosc. **233**, 210 (2005).