

## 1A11

### 温度可変イオントラップ分光装置を用いたマグネシウムイオンの微視的水和構造の研究

(神戸大院理・\*現 阪府大院理) ○江口 徹・石川 春樹・藤原 亮正\*・富宅 喜代一

【序】我々は微視的溶媒和過程の解明を目指し、気相溶媒和クラスターの構造・反応について研究を行ってきた。水和金属イオンは金属の溶解過程のモデルと考えられ、微視的溶媒和過程の解明の格好の対象となる。金属イオンの水和構造は金属イオンと水分子の直接的な相互作用、水素結合による水分子間の間接的な相互作用によって決定される。温度による水和構造のゆらぎは凝集系における水和構造のゆらぎのモデルとなるため、非常に興味を持たれる。これまで、金属イオンの水和クラスターを対象とした水和構造の研究は数多くなされているが、温度制御が非常に困難で、水和構造の温度依存性についての報告はまだ少ない。そこで本研究では、金属イオンの微視的水和過程に及ぼす温度効果を明らかにするために、温度可変イオントラップ分光装置[1]を用いた 1 価水和マグネシウムイオンに対するレーザー分光を行った。1 価の水和マグネシウムイオンについては、Fuke らによって  $\text{MgOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  と  $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  の安定性が議論され、 $n < 5$ 、 $n > 15$  では  $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  が、 $6 < n < 14$  では  $\text{MgOH}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  が安定になり、 $n = 6$ 、 $15$  で構造のスイッチングが起こることが報告されている[2]。また、Duncan らはジェットで冷却した  $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})$  の紫外光解離スペクトルの測定による分光学的な構造決定を行っている[3]。また、Inokuchi らは  $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_{1-4}$  の赤外光解離スペクトルを測定により水和構造を明らかにしている[4]。このように、 $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  は分光学的な情報が豊富で、また、構造のスイッチングの点から見ても水和構造に対する温度効果を研究する上で非常に適した系であると言える。本講演では、昨年の本討論会での報告[5]の続報として、装置の改良と  $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  紫外光解離スペクトルの測定の結果を報告する。

【実験】本研究では  $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  の生成に、レーザー蒸発法を用いた。Nd:YAG レーザーの第 2 高調波である 532 nm の光をマグネシウムのロッドに照射し、そこへノズルから  $\text{H}_2\text{O}$  蒸気を含んだヘリウムを噴出することで  $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  を生成した。生成されたクラスターイオンは初段の四重極質量選別器でサイズ選別された後、温度可変 22 極イオントラップに導入される。ここでイオンを数十 ms トラップし、ヘリウムバッファガス冷却による温度制御を行った後、紫外光を照射した。紫外光による解離フラグメントイオンを次の四重極質量選別器で選別し検出した。フラグメントイオン量をモニターしながら紫外光波数を掃引することで紫外光解離スペクトルを得た。

#### 【結果と考察】

#### $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})$ の紫外光解離スペクトル

図 1 に我々が測定した  $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})$  の紫外光解離スペクトルを示した。Duncan らの報告[3]によると、この領域は  $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})$  の  ${}^2B_1 - {}^2A_1$  遷移のバンドオリジン ( $30267 \text{ cm}^{-1}$ ) 付近にあたる。この遷移は垂直遷移であり、回転量子数  $K$  の分離が明確な  $K$  構造を示すと予想される。 $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})$  の  $A$  回転定数は  $13.5 \text{ cm}^{-1}$  程度と大きく、 $K$  構造のバンドの間隔は約  $27 \text{ cm}^{-1}$  となる。図中のピークは

$K$  構造のバンドに対応していると帰属できる。ピーク間隔が予想よりも狭いが、この領域には  ${}^2B_2 - {}^2A_1$  遷移も現れるので、異なる振電バンドのピークが現れているものと考えている。このスペクトルから  $Mg^+(H_2O)$  の回転温度は数 10 K と見積もられるが、温度効果を検討するにはスペクトルの SN 比を改善する必要がある。そこで、以下のような装置の改良を行った。

### トラップへのイオン導入方法の改良

我々が測定したスペクトルの SN 比が悪い原因

として、トラップされたイオン量が不十分であること、衝突解離が光解離に比べて無視できないことがあげられる。これらの問題点を解決するためにクラスターイオンをより安定してイオントラップに導入させることが必要である。我々の装置はエレクトロスプレーイオン源と併用しているため、これまでは図 2 に示したように、レーザー蒸発で生成されたイオンをスキマー通過直後にイオンベンダーで進行方向を 90 度曲げて初段の四重極質量選別器に導入していた。この方法ではイオンの空間的収束が悪いためトラップしたイオン量が少なくなっていたと考えられる。そこで今回、スキマー通過後に八重極イオンガイドを通し、進行方向に対して垂直な方向のイオンの収束を良くした後に、初段の四重極質量選別器に導入するように変更した。また、イオン源と四重極質量選別器の真空槽を分けることで真空度が良くなるので、スキマー径を広げてより多くのイオンを捕集できるようにした。その結果、従来よりも 5 倍以上のイオン量を確保できるようになった。現在改良した装置で測定を行っており、講演ではその結果を含め議論する。

### 【文献】

- [1] Fujihara et al. *J. Phys. Chem. A* **113**, 8169 (2009); Fujihara et al. *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008).
- [2] Fuke et al., *Adv. Chem. Phys.* **110**, 431 (1999) and references therein.
- [3] Willey et al. *J. Chem. Phys.* **97**, 8886 (1992).
- [4] Inokuchi et al. *J. Phys. Chem. A* **108**, 5034 (2004).
- [5] 江口 他 第 3 回分子科学討論会 2P016 (2009).

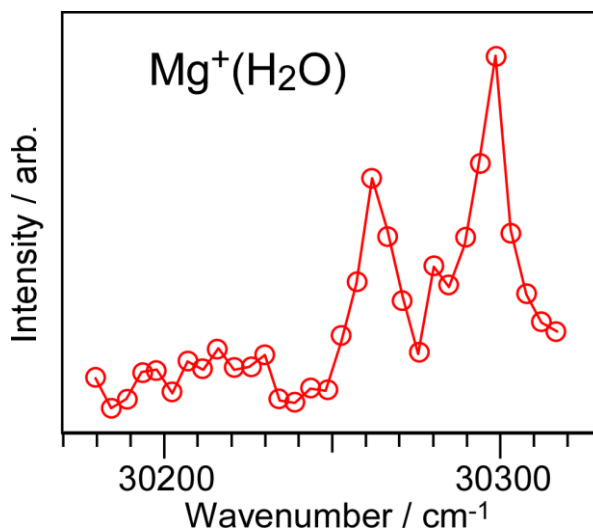


図 1.  $Mg^+(H_2O)$  の紫外光解離スペクトル

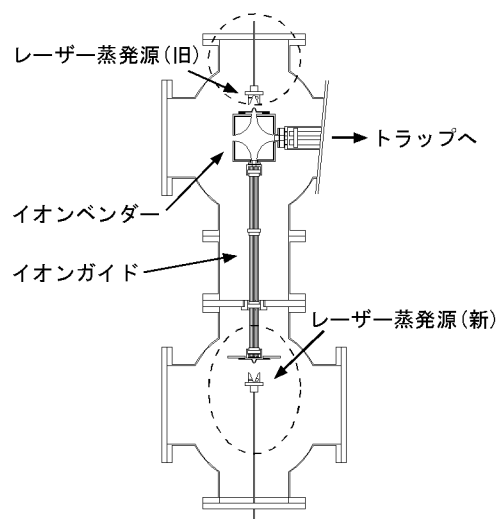


図 2. 装置の改良