

【序】 アルカリ金属原子を含む極性溶媒クラスターは、溶媒和電子の生成過程と金属の溶解過程を分子レベルで検討するモデルとして興味深い。我々はこれらの系に注目し、溶媒和に伴う電子構造・幾何構造の変化を明らかにするために、光イオン化や光電子スペクトルの研究を行ってきた。この一連の研究で、クラスター内での金属原子の溶解に、金属原子の価電子軌道と溶媒の n 軌道との相互作用が重要な役割を果たしていることを明らかにした。今回、金属—溶液界面で起こる金属の溶出過程を分子レベルで解明するために、Na クラスターを含む水クラスター負イオン $\text{Na}_m^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の光電子分光を行い、クラスター内での Na_m の溶解過程を検討したので報告する。

【実験】 Na クラスターを含む水クラスター負イオンは、レーザー蒸発法を用いて超音速自由噴流中に生成し、飛行時間型質量分析計により質量分離した。観測対象とするサイズのクラスターのみをパルス電場で取り出して減速し、電子脱離光 (Nd:YAG レーザー第三高調波) を照射した。脱離した光電子は、磁気ボトル型電子分光計でエネルギー解析を行い、光電子スペクトルを得た。

【結果と考察】 図 1 に $\text{Na}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 5$) の光電子スペクトルを示す。 $\text{Na}(3^2\text{S}) + \text{Na}(3^2\text{S})$ に由来する中性の基底状態 ($^1\Sigma_g^+$) と第一励起状態 ($^3\Sigma_u^+$) への遷移は、 n の増加に伴い高エネルギーシフトし、 $\text{Na}(3^2\text{S}) + \text{Na}(3^2\text{P})$ に由来する励起状態 ($^3\Pi_u, ^1\Sigma_u^+$) への遷移は急速に低エネルギーシフトする。このスペクトルシフトは、以前に我々が報告した $\text{Na}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 7$) の光電子分光の結果と大きく異なっている。Na 原子を含む水クラスターでは、 n の増加に伴い $\text{Na}(3^2\text{S})\text{—Na}^-(^1\text{S})$ と $\text{Na}(3^2\text{P})\text{—Na}^-(^1\text{S})$ に由来する遷移が、 $^2\text{P—}^2\text{S}$ のエネルギー間隔を一定に保って、単調に高エネルギーシフトすることを観測した [1]。同様の傾向が、負イオンを含む水クラスター $\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) でも報告されている。これらのクラスターでは余剰電子は主に X に局在し、水分子は H 原子側から結合しているため、O 原子側から結合した中性状態とは異なった溶媒和構造をとっている。高エネルギーシフトを示すのは、水分子の溶媒和による安定化が、中性状態よりも負イオン状態の方が大きいためだと説明できる。一方、図 1 の $\text{Na}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の結果では、 n の増加に伴う励起状態 (^2P) の急速な低エネルギーシフトが見られる。この現象は、以前に報告した $\text{Li}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の光電子分光でも観測され、Li 原子が水クラスター内で価電子を放出し、バルク状態に類似した二中心イオン対状態を形成すると結論づけた [2]。 $\text{Li}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ の溶媒和構造は、 $\text{Na}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ と異なって Li—O 結合を持っており、 $\text{Na}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ においても水分子が O 原子側から結合していること

が示唆される。この結論は、図 1 の結果が Na—N 結合を持つ $\text{Na}_2^-(\text{NH}_3)_n$ のスペクトル変化と類似する事実により支持される [3]。

図 2 に $\text{Na}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 4$) の光電子スペクトルを示す。 Na_3^- では、以前に報告されている直線型の負イオン基底状態 ($^1\Sigma_g^+$) から、中性の基底状態 ($^2\Sigma_u^+$) と第一励起状態 ($^2\Sigma_g^+$) への遷移が観測された。 n の増加に伴い基底状態は高エネルギーシフトし、 $n=4$ ではほとんど励起状態と縮重する。水分子の溶媒和に伴ってエネルギー間隔が減少する結果は、 Na_3 の Na—Na 結合距離が長くなり、二量体と原子に解離していく様子を示していると考えられる。講演では、Na クラスターの溶媒和過程を幾何構造と電子構造に関連して議論する。

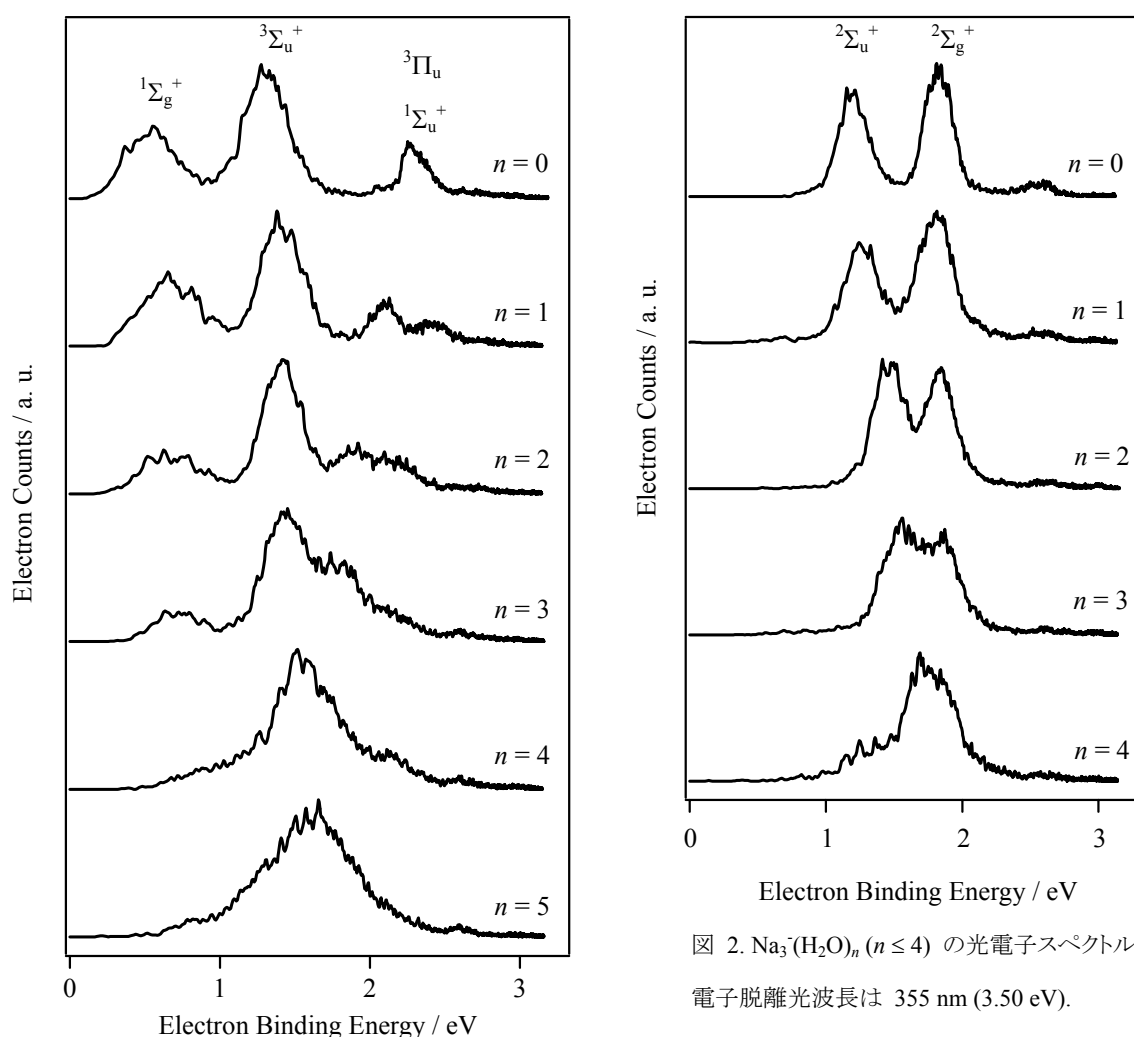


図 1. $\text{Na}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 5$) の光電子スペクトル。

電子脱離光波長は 355 nm (3.50 eV)。

図 2. $\text{Na}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n \leq 4$) の光電子スペクトル。

電子脱離光波長は 355 nm (3.50 eV)。

[1] R. Takasu, F. Misaizu, K. Hashimoto, and K. Fuke, *J. Phys. Chem. A* **101**, 3078 (1997).

[2] R. Takasu, T. Taguchi, K. Hashimoto, and K. Fuke, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 481 (1998).

[3] R. Takasu, H. Ito, K. Nishikawa, K. Hashimoto, R. Okuda, and K. Fuke, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **106**, 127 (2000).