

4Pp087 溶媒和金属クラスターの多価イオン化過程

(神戸大理、神戸大院自然) ○高畑晶弘、岡井信裕、野々瀬真司、富宅喜代一

Multiple Ionization Process of Solvated Metal Clusters

(Kobe Univ.) ○A. Takahata, N. Okai, S. Nonose, K. Fuke

[序] 気相中での金属イオンと溶媒分子との相互作用の情報は、凝縮相における化学反応や生体内における金属イオンの化学反応を分子レベルで理解するために重要である。近年、ESI などの多価イオン生成に対して有効なイオン源が開発され、金属イオンを含む極性溶媒分子クラスターの理論的、実験的研究が活発に進められている。しかし、多価金属イオンの溶媒分子との相互作用ポテンシャル、溶媒和ダイナミクスや電荷移動を含む化学反応などの情報は極めて乏しい。本研究では、Mg を含む NH_3 クラスターに注目し、フェムト秒レーザーを用いた多光子イオン化実験を行い、二価イオンクラスター $[\text{Mg}^{2+}(\text{NH}_3)_n]$ の生成過程と安定性および反応性を調べた。

[実験] $\text{Mg}(\text{NH}_3)_n$ と $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ は、Nd:YAG レーザーの第二高調波を用いたレーザー蒸発法により超音速自由噴流中に生成した。 $\text{Mg}(\text{NH}_3)_n$ は加速領域でフェムト秒レーザーで光イオン化した後、反射型飛行時間質量分析器により質量スペクトルとして検出した。一方、 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ は質量ゲートで質量選別し、反射型質量分析計の反射電極の直前で光イオン化光を照射して生成物を検出した。光イオン化は、フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの基本波 ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\Delta t \sim 160 \text{ fs}$, 6 mJ) を用い、レンズ ($f = 300 \text{ mm}$) で集光 ($10^{11} - 10^{13} \text{ W/cm}^2$) して実験を行った。

[結果と考察]

• $\text{Mg}(\text{NH}_3)_n$ の光イオン化実験

図 1 に $\text{Mg}(\text{NH}_3)_n$ の多光子イオン化で生成した $\text{Mg}^{2+}(\text{NH}_3)_n$ のヒストグラムを示す。図 1 に見られるように、イオン強度は $n \leq 3$ では小さいが、 $n = 4$ で急激に増加して最大となる。この分布は、Mg の第二イオン化ポテンシャル (15.0 eV) が、 NH_3 のイオン化ポテンシャル (10.15 eV) より高いため、光イオン化で生成した $\text{Mg}^{2+}(\text{NH}_3)_n$ ($n \leq 3$) クラスター内で、 Mg^{2+} から NH_3 への自発的な電荷移動と伴に、クーロン反発による解離が起きることを示している。 $n \geq 4$ で $\text{Mg}^{2+}(\text{NH}_3)_n$ が安定に存在するのは、アンモニア分子の付加による Mg^{2+} の安定化が大きいために、電荷移動が自発的に進行しなくなることに起因すると考えられる。

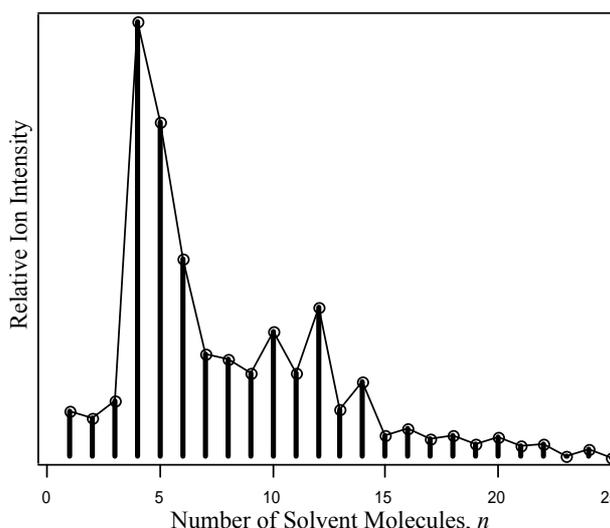


図 1 多光子イオン化で生成した $\text{Mg}^{2+}(\text{NH}_3)_n$ のイオン強度

• $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_4$ の光イオン化実験

図 2 に、 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_4$ の多光子イオン化 (800 nm, $5 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$) で得られた生成物の質量スペクトルを示す。蒸発生成物と水素原子脱離生成物に加え、 $\text{Mg}^{2+}(\text{NH}_3)_4$ が観測された。図 3 に、 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ ($n = 3 - 6$) の多光子イオン化で得られた二価イオンのイオン信号ヒストグラムを示す。図 3 (a) で見られるように、 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_3$ の多光子イオン化では、図 1 に示す中性クラスターのイオン化に比べ、 $\text{Mg}^{2+}(\text{NH}_3)_3$ が効率良く生成することが明らかになった。この違いは、中性クラスターに比べ、 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_n$ の方が $\text{Mg}^{2+}(\text{NH}_3)_n$ より近い構造を持つことに起因すると考えられる。ポテンシャルエネルギー曲面の構造は中性と二価で大きく異なるため、多光子吸収による余剰エネルギーが中性からの光イオン化で大きくなると予想される。この大きな余剰エネルギーのために NH_3 の還元反応が促進され、 $\text{Mg}(\text{NH}_3)_3$ からの $\text{Mg}^{2+}(\text{NH}_3)_3$ 生成量が少なくなると予想される。

また図 2 で見られるように、フェムト秒レーザーを用いた光解離過程では、 NH_3 の還元を伴った $\text{Mg}^+\text{NH}_2(\text{NH}_3)_m$ が高効率で生成される。この反応はナノ秒の光解離実験 [1] では検出されず、光子密度の高いフェムト秒レーザーで誘起されたものと考えられるが、生成機構の詳細については現在検討中である。

講演では中性クラスターと一価イオンクラスターから二価イオンクラスターへの多光子イオン化に伴う生成物の比較を行い、二価イオンクラスターの生成ダイナミクスとその溶媒分子数依存性および、強光子場の影響について議論する。

[1] S.Yoshida, K.Daigoku, N.Okai, A.Takahata, A.Sabu, K.Hasimoto, K.Fuke, J. Chem. Phys. **117**, 8657 (2002)

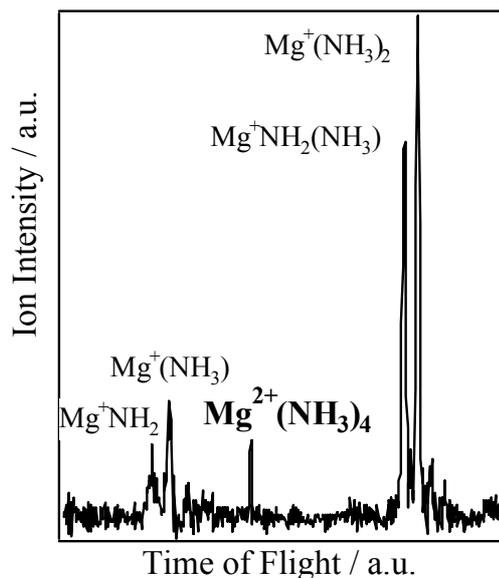


図 2 $\text{Mg}^+(\text{NH}_3)_3$ の光イオン化スペクトル

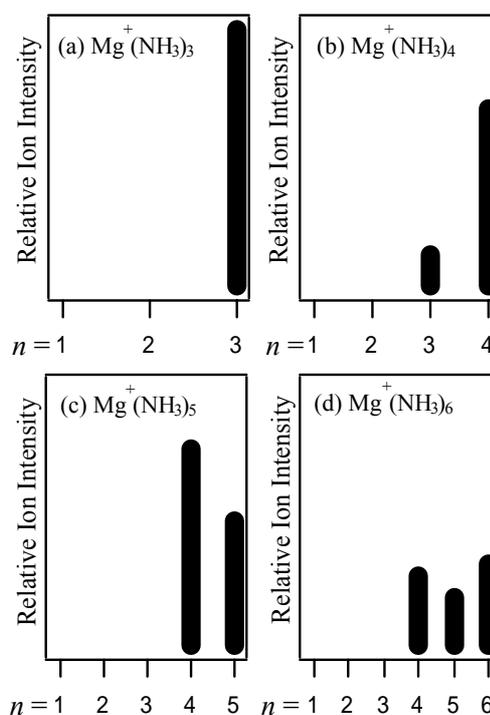


図 3 $\text{Mg}^{2+}(\text{NH}_3)_n$ の生成量分布