

## 2B09 クラスタ中での金属イオンの反応と溶媒和の超高速ダイナミクス

(神大理・神大院自然) 岡井 信裕、荒西 研吾、富宅 喜代一

【序】アルカリ土類金属イオンを含む溶媒和クラスターは、溶液中における酸化還元反応および溶解過程を検討する格好のモデルとして知られている。以前に我々は、 $Mg^+(NH_3)_n$  のナノ秒レーザーを用いた光解離実験を行い、イオン対状態 ( $Mg^{2+}-(NH_3)_n$ ) の形成と溶媒分子の反応を伴った酸化反応がクラスターサイズに大きく依存することを見出した[1]。本研究では、溶媒和した金属イオンの酸化反応についてさらに情報を得ることを目的として、フェムト秒レーザーを用いた  $Mg^+(NH_3)_4$  の多光子イオン化実験を行った。また、クラスター中での金属イオンの酸化反応と溶媒和のダイナミクスを調べるため、pump-probe 実験を行った。

【実験】 $Mg^+(NH_3)_n$  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器で検出した。イオンの飛行軸上にマスゲートを設置して親イオンの選別を行った。光イオン化は、反射電極の直前で質量選別したイオンにフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの基本波 (800 nm, 160 fs, 6 mJ,  $10^9 \sim 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup>) を集光して行った。pump-probe 実験では、基本波をビームスプリッターで 50 : 50 に分割し、それぞれ pump 光、probe 光として用いた。時間零近傍での pump 光と probe 光の干渉によるレーザー強度のふらつきを避けるために、 $\sim 1^\circ$  の角度で交差して入射した。

### 【結果・考察】

#### $Mg^+(NH_3)_4$ の光イオン化

図 1 に種々のレーザー光強度で測定した  $Mg^+(NH_3)_4$  の光イオン化質量スペクトルを示す。ナノ秒レーザーを用いたとき(a)、蒸発生成物のみが観測された。フェムト秒レーザーを用いたときでも弱い光強度では(b)、ナノ秒レーザーの結果と同様に蒸発生成物のみが観測された。光強度を大きくすると(c)、蒸発生成物に加えて酸化反応生成物が観測された。この結果は、フェムト秒レーザーの多光子吸収により第一励起状態からさらに高い励起状態に励起され、酸化反応が進行することによると考えられる[図 3]。光強度が  $10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> 以上では、(d) と (e) に示すように二価イオンが新たに観測された。この結果は、光強度の増加とともに高励起状態を経由した多光子イオン化の断面積が増加し、酸化反応と競合することを示している。

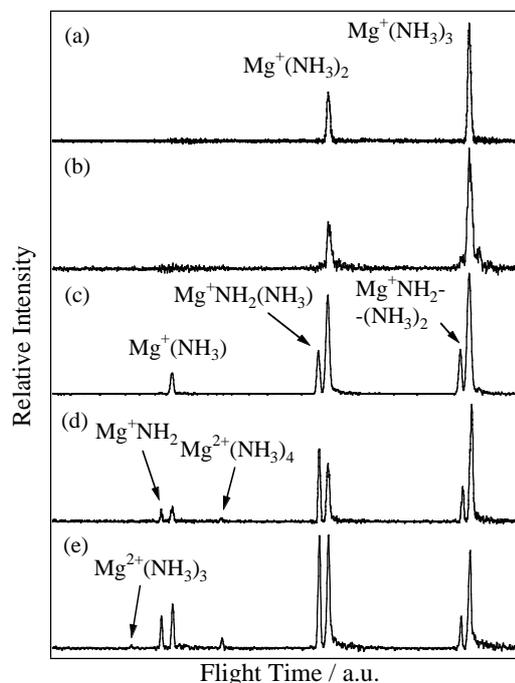


図1.  $Mg^+(NH_3)_4$  の光イオン化質量スペクトル  
ナノ秒レーザー  
(a)  $4 \times 10^5$  W/cm<sup>2</sup>  
フェムト秒レーザー  
(b)  $4 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup> (c)  $6 \times 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>  
(d)  $1 \times 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> (e)  $6 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>

## Mg<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> の Pump-Probe 実験

Mg<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> について pump-probe 実験を行った結果、図 1(c) で観測される全てのフラグメントイオンで時間依存したスペクトルが観測された。図 2 に代表的な結果として (a) Mg<sup>+</sup>NH<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、(b) Mg<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の減衰曲線を示す。

(a) Mg<sup>+</sup>NH<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 前述の光イオン化実験 [図 1] で、水素原子脱離生成物は第一励起状態から生成せず、より高い励起状態を経由して生成することを見出した。この結果から、観測された減衰曲線は、通常の pump-probe 実験で観測される結果と同様に第一励起状態の緩和に相当すると考えられる。

(b) Mg<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ナノ秒レーザーの実験から、Mg<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> は第一励起状態を介して生成することが見出されている[1]。Mg<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の pump-probe スペクトルは、(a) とは異なり零点で減少を示している。これらの結果から、以下に示す反応経路が予測される[図 3]。まず、pump 光で第一励起状態へ励起された後、さらに光子を吸収して高い電子励起状態へ励起される過程と競争して、内部転換により基底状態の高振動励起状態に緩和を起こす(IC)。その後、溶媒分子の蒸発過程を伴いながら、クラスター内でエネルギー再分配により基底状態へ振動緩和する(IVR)。以上の結果から、零点でのフラグメントイオンの減少は、基底状態のポピュレーションが pump 光により大きく減少し、probe 光の吸収が相対的に減少することが原因であると考えられる。また時間の経過に伴う信号強度の回復は、主に基底状態での緩和過程によるが、溶媒分子の配向緩和を含めた詳細については講演で議論する。

### 参考文献

1. S. Yoshida et al., *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 8657

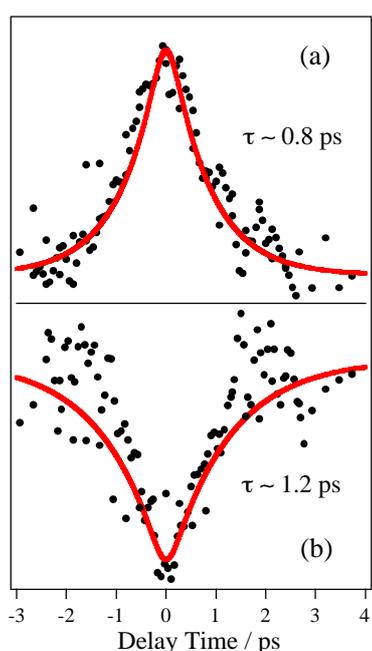


図2. pump-probe スペクトル  
(a) Mg<sup>+</sup>NH<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (b) Mg<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

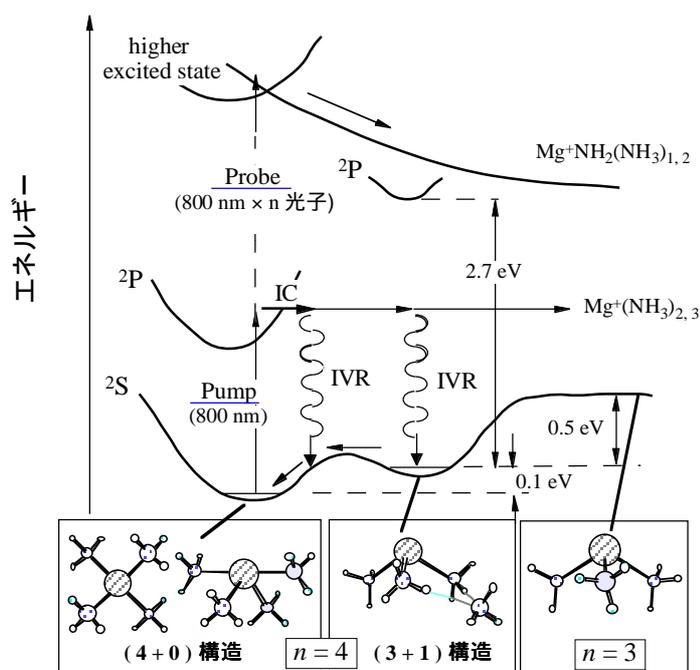


図3. Mg<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> のポテンシャル曲面