

## 2P 028 $\text{Na}_m^-(\text{H}_2\text{O})_n$ クラスターの光電子脱離分光

(神戸大院自然<sup>1</sup>・神戸大理<sup>2</sup>) 宮田知代子<sup>1</sup>, 藤原亮正<sup>1</sup>, 富宅喜代一<sup>1,2</sup>

**【序】** バルク溶液におけるアルカリ金属の溶解過程や溶媒和電子生成過程は、古くから興味を持たれてきた。これらの過程を微視的にとらえ、溶媒和にともなう電子構造、幾何構造の変化を詳細に解明するために、アルカリ金属を含む溶媒和クラスターは格好のモデルとなる。我々はこれまでに、Na クラスターを含む水クラスター負イオン  $\text{Na}_m^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $m \leq 3$ ) の光電子分光実験を行い、水和にともなう Na クラスターの解離現象を検討してきた。今回、 $\text{Na}_m^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $m \leq 3$ ) クラスターの光解離分光実験を行い、クラスター内での溶解にともなう  $\text{Na}_m$  の解離に関する情報を得たので報告する。

**【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親イオンのみを質量ゲートで取り出し、励起光 (Spectra Physics / MOPO, NearIR-VIS) を照射した後、生成物を再加速し、質量選別した。光電子脱離あるいは光解離による親イオンの減少量、および、フラグメントイオンの生成量を、種々の波長で測定し、スペクトルとした。

**【結果と考察】**  $\text{Na}_3^-(\text{H}_2\text{O})_3$  クラスターに異なる波長の励起光を照射した、光解離差質量スペクトルを図 1 に示す。親イオンの減少とともに、 $\text{Na}_2^-(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Na}_3^-$ 、 $\text{Na}_2^-(\text{H}_2\text{O})$  クラスターに帰属されるフラグメントイオンを観測した。また、励起光のエネルギーによって、各フラグメントイオンの生成比に変化がみられた。図 2 に、励起光を照射した際の親イオンの減少率を、反応断面積としてプロットした。比較のため、これまでの光電子分光実験で得られたスペクトルを重ねて示す。実測の電子親和力 (約 1.25 eV) を境に、高エネルギー側での反応断面積の増加は、光電子脱離によるものである。また、電子親和力以下のエネルギーでの断面積の増加は、図 1 で見られたフラグメント

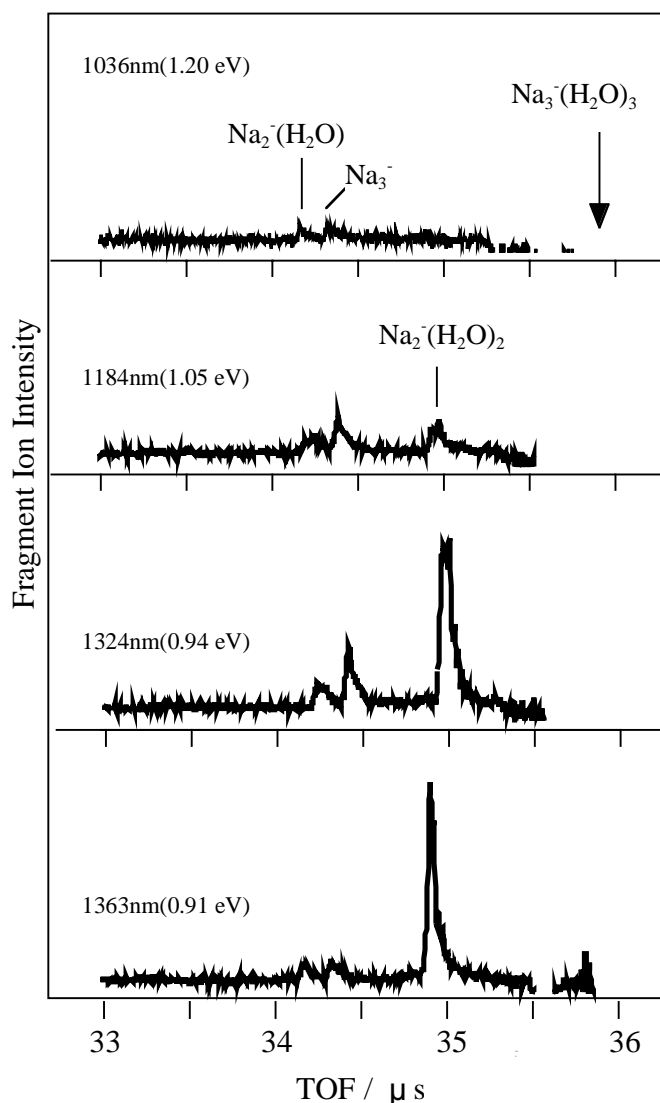
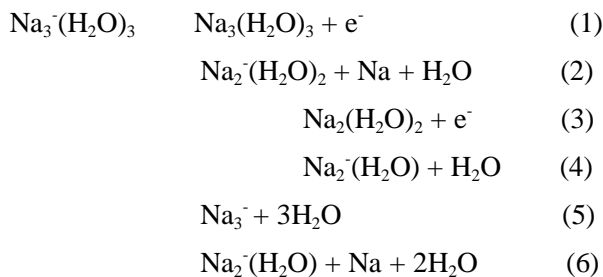


図1.  $\text{Na}_3^-(\text{H}_2\text{O})_3$  の光解離差質量スペクトル

イオンへの光解離によるものである。図 3 に、各フラグメントイオンの反応断面積の相対強度をプロットした。以前、 $\text{Na}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$  の光電子スペクトルでは、 $n$  の増加にともない、中性クラスターの基底状態が高エネルギーシフトし、2本のバンドが縮重する現象を観測している。これは  $\text{Na}_3$  中の 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反映していると結論づけた。また、橋本らによる  $\text{Na}_3^-(\text{NH}_3)_3$  の計算結果からは、直線型の  $\text{Na}_3$  分子の中心原子にアンモニアが付加した解離型構造が安定であると示唆された [ 1 ]。今回、 $\text{Na}_2^-(\text{H}_2\text{O})_2$  および  $\text{Na}_2^-(\text{H}_2\text{O})$  の生成物が観測されたことから、 $\text{Na}_3^-(\text{H}_2\text{O})_3$  クラスタでも、アンモニアクラスターと同様の解離型構造が存在すると考えられる。

これらの結果をあわせると、以下のような反応過程が考えられる。



講演では、 $\text{Na}_3^-(\text{H}_2\text{O})_3$  の構造と、これらの過程の分岐比を関連づけて、水クラスター内の Na クラスタの解離現象について議論を行う。また、クラスターサイズによる解離構造の変化についても議論する。

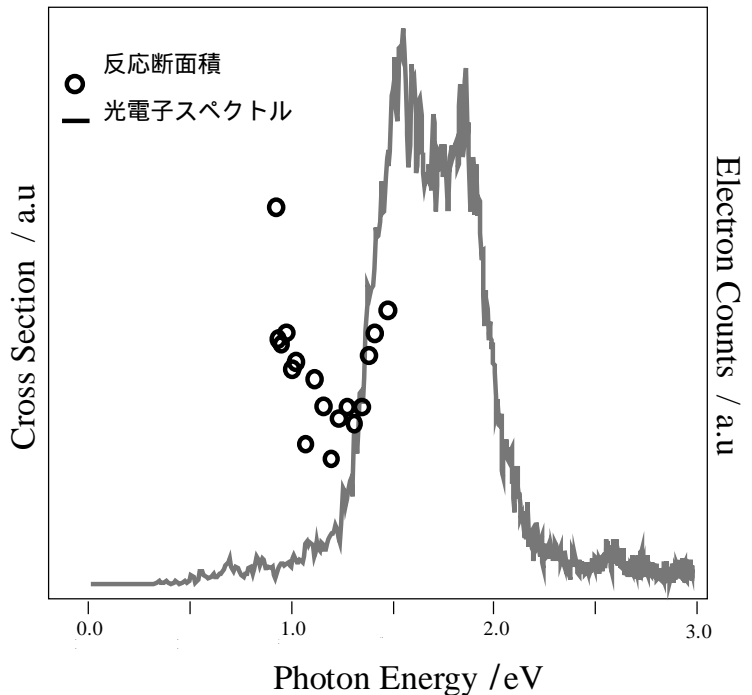


図2.  $\text{Na}_3^-(\text{H}_2\text{O})_3$  の反応断面積および光電子スペクトル

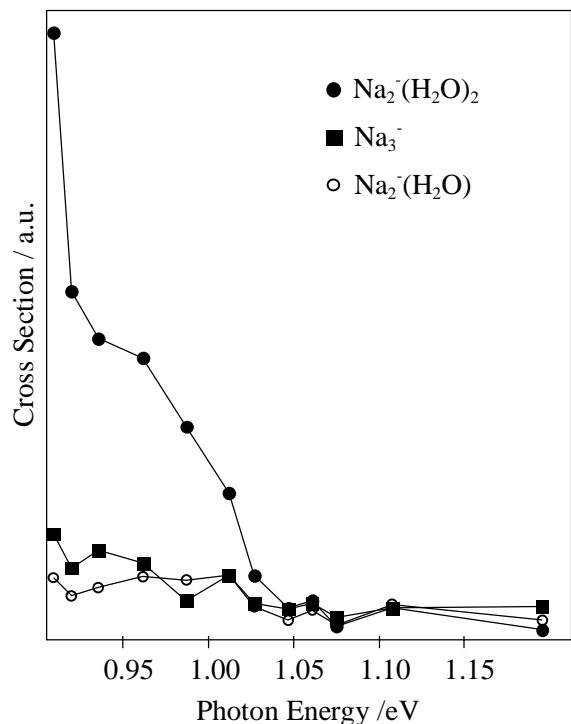


図3. 解離生成物の反応断面積

[ 1 ] Kiyokazu Fuke, Kenro Hashimoto and Ryozo Takasu