

2P041 気相クラスター中での水和電子の生成初期過程

(神戸大理・神戸大院自然) ○荒西 研吾, 岡井 信裕, 富宅 喜代一

【序】溶媒和金属イオンクラスターは、気相金属イオンと溶液中で溶媒和された金属イオンの中間の状態に相当し、バルク中での金属イオンの溶媒和ダイナミクスを考える上で格好のモデル系である。また溶媒和電子の生成過程を検討する上でも非常に適している。以前に我々は、アルカリ金属原子の水和クラスターについてイオン化エネルギーを測定し、溶媒分子数が 4 個以上で一定の値を示すことを見出した。¹⁾ この物性を説明するために、これまで多くの理論的研究が行われてきたが、未だ詳細については十分な理解がなされていない。本研究ではさらに知見を得るために、アルカリ土類金属原子である Mg を含む水和クラスター $Mg(H_2O)_n$ についてイオン化エネルギーを測定した。測定結果をもとに Mg—水クラスターの幾何構造、電子構造とイオン化エネルギーの関係について考察し、アルカリ金属原子を含む水和クラスターの結果と比較検討を行った。

【実験】 $Mg(H_2O)_n$ はレーザー蒸発法を用いて超音速自由噴流中に生成した。この方法では、 $Mg^+(H_2O)_n$ などのカチオンも同時に生成されるが、スキマーに電圧を加えることで中性種のみをイオン化領域に切り出した。 $Mg(H_2O)_n$ は加速電極内で波長可変レーザー (225 - 400 nm) を照射してイオン化し、飛行時間型質量分析器を用いて質量スペクトルとして検出した。イオン化エネルギーはイオン化しきい値を測定して求めた。

【結果と考察】図 1 に本研究で測定した $Mg(H_2O)_n$ の光イオン化質量スペクトルを示す。イオン化光の波長が 240 nm (5.17 eV) のとき、 $n=4$ 以上のサイズのクラスターイオンが検出された。一方、イオン化光の波長を 300 nm, 330 nm, 355 nm と長波長シフトさせると、小さいサイズのクラスターから検出されなくなり、400 nm (3.10 eV) では $Mg^+(H_2O)_n$ に帰属されるイオンシグナルが全く検出されなかった。この結果は $Mg(H_2O)_n$ のイオン化エネルギーがクラスターサイズの増加とともに低下するが、3.10 eV を越えないことを示している。

質量スペクトルの解析から、クラスター

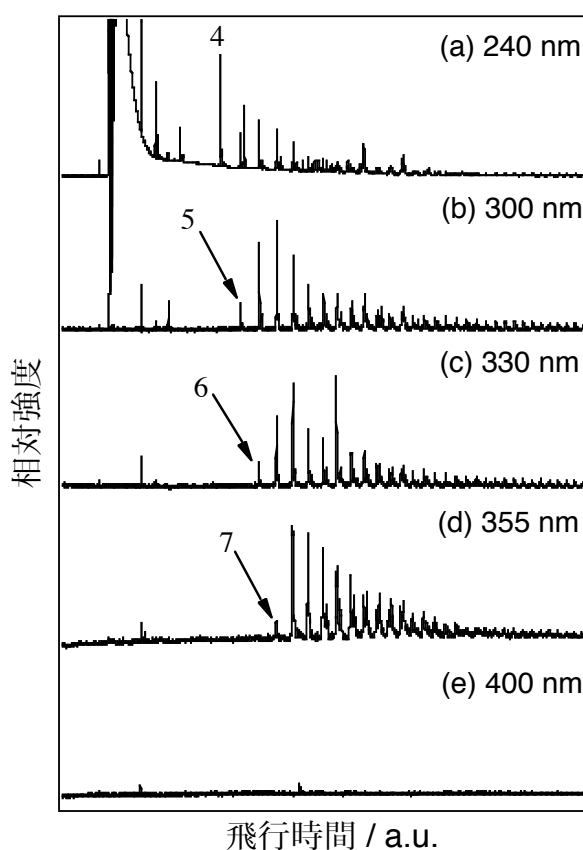


図 1. $Mg^+(H_2O)_n$ の質量スペクトル

サイズごとのイオン化効率曲線を得た。図 2 に $n = 6$ のイオン化効率曲線を示す。縦軸はレーザー光強度で規格化したイオン強度を示す。この図より、 $n = 6$ のイオン化エネルギーを 3.65 eV と決定した。他のサイズに対して同様の解析を行い、イオン化エネルギーを決定した。

図 3 に本実験で得られた $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$ のイオン化エネルギーを示す。比較のため、アルカリ金属原子を含む水和クラスターの結果も示す。^{1), 2)}

$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$ のイオン化エネルギーはクラスターサイズの増加とともに急激に減少し、 $n \geq 9$ で 3.18 eV と一定の値を示すことを観測した。アルカリ金属原子の水和クラスターについても、 $n \geq 4$ で一定

の値 ($\approx 3.2 \text{ eV}$) を示すことが見出されている。アルカリ金属原子の場合、金属原子上の電子が周りの水分子に移動し局在化する過程が理論計算により提案されている。アルカリ金属原子の場合、金属の種類によらず $n = 4$ でイオン化エネルギーが一定となるのに対し、 Mg の場合 $n = 9$ で一定となった。この原因についてはアルカリ金属原子とアルカリ土類金属原子の幾何構造や電子構造の違いなどが関係していると考えられるが、詳細については検討中である。講演では、現在測定中の Ca 原子を含む水和クラスターのイオン化エネルギーの結果も含めて議論する。

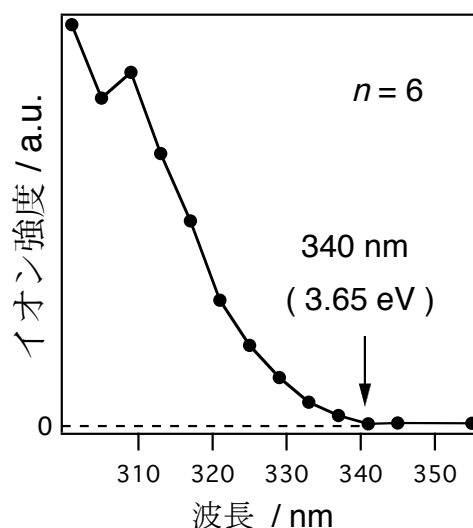


図 2. $\text{Mg}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ のイオン化効率曲線

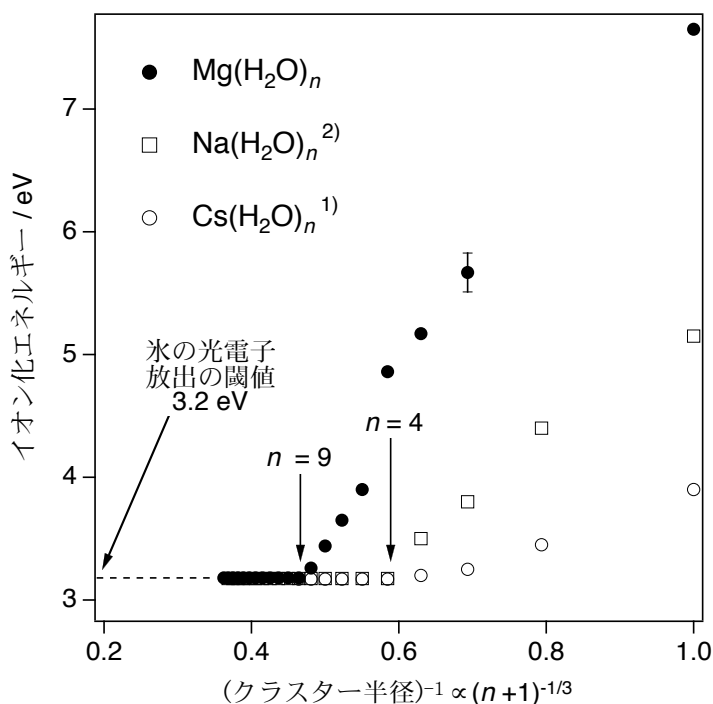


図 3. イオン化エネルギー

(●: $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$, □: $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ ²⁾, ○: $\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_n$ ¹⁾)

1) F. Misaizu, K. Tsukamoto, M. Sanekata, and K. Fuke *Chem. Phys. Lett.* **188**, 241 (1992).

2) I. V. Hertel, C. Hüglin, C. Nitsch, and C. P. Schulz *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1767 (1991).