

2P032 アルカリ土類金属原子の水和過程と溶媒和ダイナミックス

(神大理・神大院自然) ○岡井信裕、石川春樹、富宅喜代一

【序】溶媒和金属クラスターは、溶媒和電子の生成や金属の溶解過程を段階的に捉えるのに格好のモデルである。我々は最近、アルカリ土類金属原子を含む水和クラスターのイオン化ポテンシャルを測定し、溶媒分子数が 9 (Mg)、8 (Ca) 個以上で一定の値を示すことを見出した。[1] この結果は、以前に我々が測定したアルカリ金属原子—水クラスターの結果 [2] と非常に類似している。これらのクラスターに対しては、光電子スペクトル [3] や吸収スペクトル [4] の測定が行われ、サイズの増加とともに中性励起状態が大きく安定化することが見出されている。さらに、橋本らによる $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$ の理論的研究の結果、 $n \geq 4$ で Li 原子から水分子中に価電子が移動してイオン対状態を形成することが明らかとなっている。[5] 以上の結果から、我々は、アルカリ土類金属原子もアルカリ金属原子と同様に水クラスター内で自発的にイオン化し、イオン対状態を形成すると予測した。本研究では、この予測についてさらに詳細な検討を行うことを目的として、 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$) の吸収スペクトルの測定を行った。

【実験】 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$) 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。生成した $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ は加速電極内で光イオン化し、反射型飛行時間質量分析器を用いて質量スペクトルとして検出した。吸収スペクトルは光解離法を用い、イオン化光の 200 ns 前に解離光を照射し、光吸収による解離をイオン信号の減少として検出した。種々の解離光の波長でイオン強度の減少を測定することにより、サイズ毎に吸収スペクトルを得た。

【結果と考察】

図 1 に $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2 - 20$) の吸収スペクトルを示す。これらの吸収帯は Mg 原子の $^1\text{P} \rightarrow ^1\text{S}$ 遷移に由来する遷移に帰属した。スペクトルは、サイズの増加とともに急激な低エネルギーシフトを示し、 $n = 9$ で 8800 cm^{-1} に吸収極大が観測された。一方、 $n \geq 11$ では高エネルギーシフトを示し、 $n = 20$ で 11000 cm^{-1} に吸収極大をもつことが観測された。最も低エネルギーに吸収極大を持つサイズはイオン化ポテンシャルが一定になるサイズと一致しており、これらの結果は我々が以前に測定したリチウム—水クラスターの結果と一致している。以上の結果から、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$ は $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$ と同様にイオン対状態を形成することが示唆された。

スペクトルを詳細に調べると、 $n \geq 5$ で $n \leq 4$ に見られるバンドに加えて低エネルギー側に新たなバンドを観測した。これらの吸収帯はすべて $^1\text{P} \rightarrow ^1\text{S}$ 遷移に由来すると考えられることから、この新たなバンドは構造異性体に帰属される。この異性体について詳細な検討を行うため、量子化学計算を用いて $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$ の構造最適化を行った。計算は MP2/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31++G(d,p) 法を用いて行った。図 2 に計算で得られた幾何構造の一例を示す。 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$ では、 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 間の結合エネルギー (-4.1 kcal/mol) が $\text{Mg} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 間の結合エネルギー (-1.5 kcal/mol) に比べて大きいため、水素結合ネットワーク型の構造が最安定構造として得られた。以前の研究から、イオン対状態の形成には直接配位型の構造の形成が不可欠であることが知られている。遷移エネルギーを計算した結果、 $n \leq 4$ では水素結

合ネットワーク型構造の計算値が実験結果に近い結果を示すことが分かった。一方、 $n \geq 5$ では直接配位型の構造の方が実験結果をよく再現していることから、このサイズ領域で配位構造が変化し、イオン対状態の形成が促進されることが予測される。

同様に測定した $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1 - 6$) の結果を図 3 に示す。これらの吸収帯も $^1\text{P} \rightarrow ^1\text{S}$ 遷移に由来する遷移に帰属され、スペクトルはサイズの増加とともに低エネルギーシフトする結果が得られた。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n$ では、 $\text{Ca}-\text{H}_2\text{O}$ 間の結合エネルギー (-6.7 kcal/mol) が水分子間に比べて充分大きいため、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$ とは異なり全てのサイズで直接配位型の構造が最安定構造として得られた。この計算結果は、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$ で観測された配位構造の変化に由来するスペクトルの急激な変化が $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n$ では観測されない結果と一致している。以上の結果から、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n$ では小さなサイズから徐々にイオン対状態に移行すると考えられる。

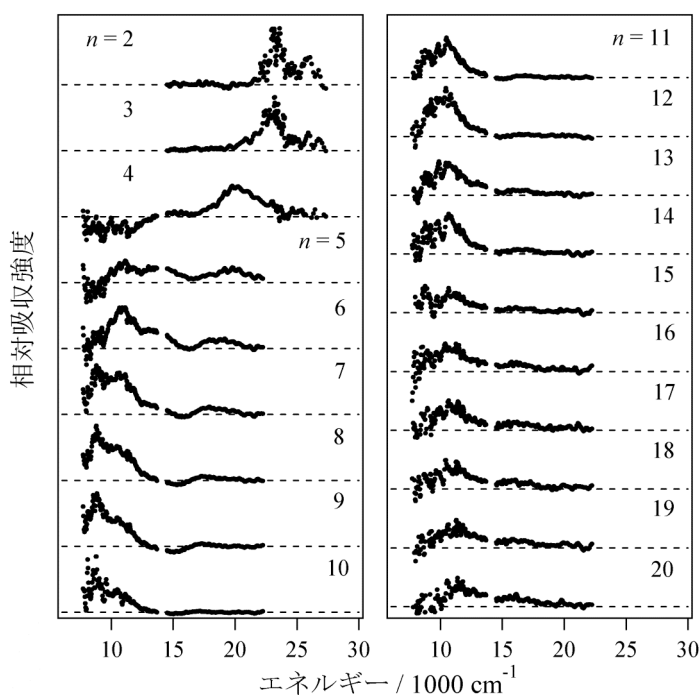


図1. $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$ の吸収スペクトル

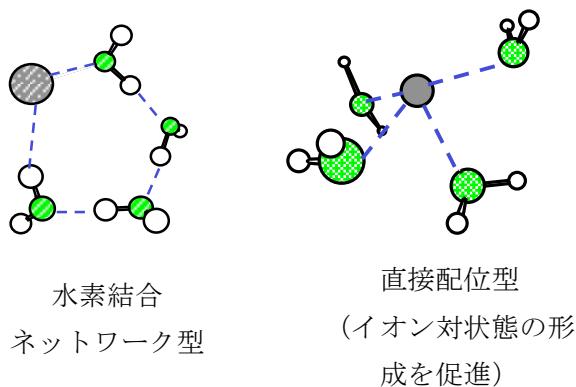


図2. $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n$ の構造

(参考文献)

1. 岡井・西川・荒西・石川・富宅、第 21 回化学反応討論会、3A7.
2. F. Misaizu et al., *Chem. Phys. Lett.*, **188**, 241 (1992).
3. R. Takasu et al., *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 481 (1998).
4. R. Takasu et al., unpublished results.
5. K. Hashimoto et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3560 (1998).

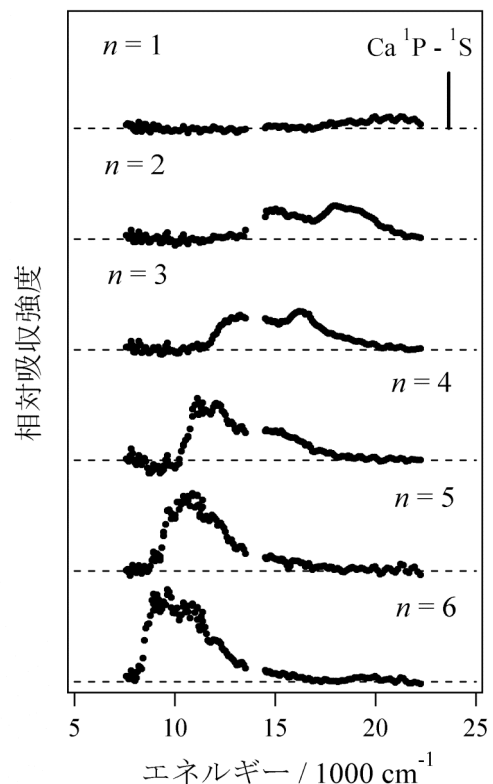


図3. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n$ の吸収スペクトル