

アルカリ金属からの電子移動により生成した Ag_nBr_m の構造と解離過程

(大阪府大院理*, 大阪大院理**, お茶大***) ○松井祐輔*, 早川滋雄*, 藤原亮正*, 長尾博文**, 豊田岐聡*, 森寛敏***, 松田彩***, 佐藤夏名子***, 平山奈津実***

【序】金属クラスターの多様な物性と反応性を理解するために、構造と安定性の研究が多く行われている。本研究では、臭化銀クラスターの構造と解離過程に注目し、衝突活性化解離とアルカリ金属からの電子移動によって生成する中性励起種からの解離反応を検討した。

【実験】 Ag_nBr_m^+ は高速原子衝撃(FAB)法で生成した。5 kV に加速して二重収束質量分析計でプリカーサーイオンを質量選択後、反応室でアルカリ金属ターゲット(Cs)と衝突させ、フラグメントイオンを電場走査により質量スペクトルとして検出した。正イオンを検出して衝突活性化解離(CAD)スペクトル、負イオンを検出して電荷逆転スペクトルを得た。電荷逆転質量分析法では、プリカーサーイオンがアルカリ金属ターゲットと 2 回衝突連続 1 電子移動を起こし負イオンを生成することで、質量選択された励起中性種からの解離を観測できる[1]。臭化銀クラスターの構造最適化は MP2/MCPtzp で行った。

【結果と考察】Fig.1 に Ag_3Br_2^+ の(a)CAD スペクトルと(b)電荷逆転スペクトルに示す。CAD スペクトルでは Ag_2Br^+ 、電荷逆転スペクトルでは AgBr^- が主に観測された。衝突活性化に比べ近共鳴中性化の断面積は圧倒的に大きく、電荷逆転スペクトルでの負イオンは中性化後のフラグメントから生成している。CAD では弱い結合が切れやすく、正電荷を持つ Ag_2Br と中性の AgBr が結合した構造を示唆する。電荷逆転スペクトルでは、 AgBr^- と Ag_2Br^- が観測されている。量子化学計算では、Fig.2a に示すように Ag を中心に 2 つの AgBr が配位した構造が最安定であり、それ以外にも Br が Ag と結合を持つ 2 つの安定構造が予測される。Fig.2b で示した Br 同士が

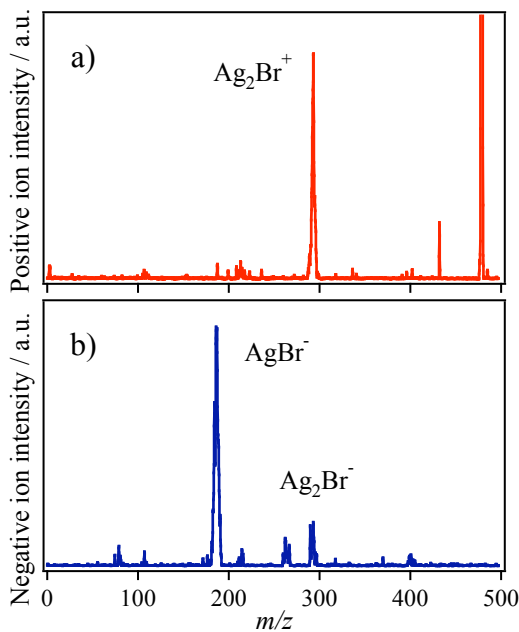


Fig.1 Ag_3Br_2^+ の(a)CAD (b)電荷逆転質量スペクトル

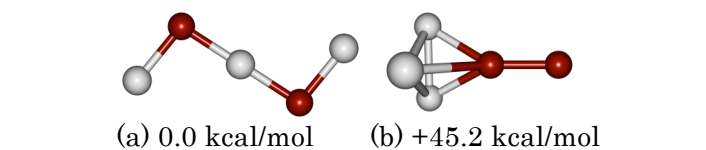


Fig.2 Ag_3Br_2^+ の安定構造と相対エネルギー

結合した安定構造は前者に比較して結合エネルギーが 45 kcal/mol 高いと計算された。CAD と電荷逆転スペクトルともに Ag_3Br_2^+ の構造として AgBr を含むことを強く示唆しており、量子化学計算の結果と良く一致する。

Ag_4Br^+ の電荷逆転スペクトルを Fig.3a に示す。 Ag_3Br_2^+ のスペクトル(Fig.1b)に比べ、 Ag_2^- 、 Ag_2Br^- 、 Ag_3Br^- が強く観測されている。 Ag_3Br_2^+ で検出されなかった Ag_3^- も観測されている。これらのフラグメントイオンから、 Ag_4Br^+ の構造としてこれらの部分構造を持つと推測される。特に Ag_3^- の検出は Br がすべての Ag に配位しない構造を示唆する。量子化学計算においても、2つの Ag が Br に配位する2つの安定構造と、3つの Ag が Br に配位する2つの安定構造が見出された。これらのエネルギー差は 5 kcal/mol 以下であり、FAB 法でクラスターを生成した本実験では共存していると考えられる。これに比べ4つの Ag が中心の Br に配位する安定構造(D_2 対称)は 31.5 kcal/mol 高くなっている。これより電荷逆転スペクトルの測定から、結合エネルギーの高い4つの Ag が Br に配位する構造は入射正イオンとして存在せず、それらの区別が可能であることを意味している。

Fig.3b に示す Ag_5^+ の電荷逆転スペクトルでは、非解離の Ag_5^- を含む全てのイオン種が検出されている。 Ag_5^- のイオン化エネルギーが明確でないため、電子移動で生成した中性 Ag_5 の励起エネルギーが推測できないが、 Ag_3 の場合[2]と同様に、励起した Ag_5^- は構造緩和により解離しないものが存在し得る事を示唆している。計算では中心

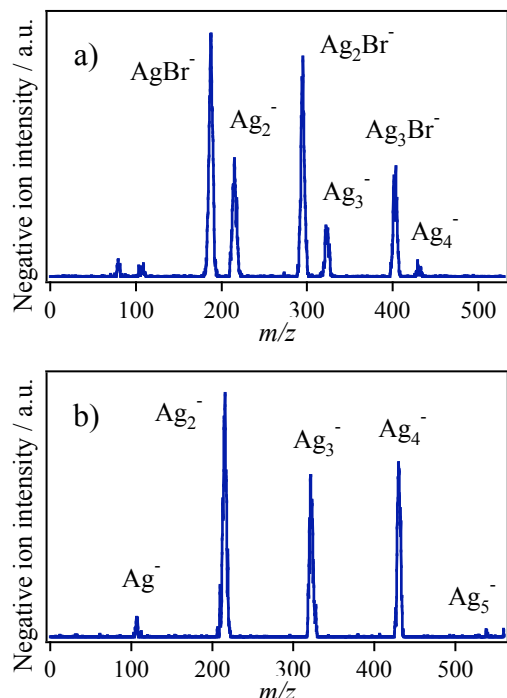


Fig.3 (a) Ag_4Br^+ と (b) Ag_5^+ の電荷逆転質量スペクトル

参考文献

[1] S. Hayakawa, *J. Mass Spectrom.* **34**, 111 (2004).

[2] H.Nagao et al., *Eur. Phys. J. D* **45**, 279 (2007).

の Ag に対して 4つの Ag が配位する最安定構造と Ag_2 と Ag_3 が結合した安定構造(+12.23 kcal/mol)が予測される。電荷逆転スペクトルで Ag_2^- と Ag_3^- が強く検出された事は後者の構造を示唆するが、 Ag_4^- が検出された事は、エネルギーの低い前者の構造が多いことを意味する。これらの知見を得るためには解離エネルギーなどの計算により詳細な議論が必要である。

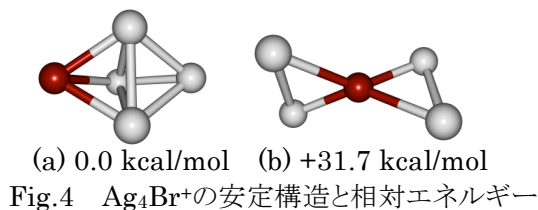


Fig.4 Ag_4Br^+ の安定構造と相対エネルギー