

フッ化銀クラスターイオンの紫外光解離過程

(東北大院理) 堀 紀聡、古屋 亜理、鶴田 護、美齊津 文典、大野 公一

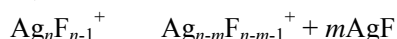
【序】貴金属ハロゲン化物は AgF_3 の酸化作用[1]や半導体 CuCl の紫外線照射による量子もつれ光子発生[2]など貴金属とハロゲンの組み合わせに応じて様々な物性を示すため、実用的な応用への可能性から近年注目を集めている。またハロゲン化銀は感光剤として用いられており、感光反応の解明に向けてその光物性については古くから研究が行われてきた。最近ではこのような特異的性質の微視的レベルでの理解という観点からハロゲン化銀クラスターが研究対象とされている。特に写真技術での重要性から臭化銀クラスターについて幅広く研究が行われているが、それ以外のクラスターについても実験および理論計算の両面からその構造や安定性、解離過程等についての議論がなされている。そこで、本研究ではフッ素と銀からなるクラスターの一価イオンについて、質量分布および紫外光解離スペクトルを測定し電子状態および解離過程について考察した。

【実験】レーザー蒸発法によって生成した Ag 蒸気とパルスバルブから噴出した SF_6 を反応させることによって Ag_nF_m^+ を生成し、反射型飛行時間質量分析計で検出した。光解離実験では反射電極手前で特定の親イオンに解離光を照射し、解離生成物を質量選別して検出した。さらに Ag_2F^+ について、解離光のエネルギー 3.7-5.6 eV (波長 220-330 nm) の範囲で解離イオン強度をプロットすることによって、光解離スペクトルを得た。

【結果と考察】 Ag_nF_m^+ の質量スペクトル[Fig. 1(a)]には $\text{Ag}_n\text{F}_{n-1}^+$ に帰属される系列が特に強く観測された。このようにハロゲン原子が金属原子よりも1つだけ少ないクラスターイオンが安定に存在するという特徴はアルカリ金属イオンとハロゲンイオンからなるクラスターでも観測され[3]、クラスターが Ag^+ 、 F^- の正負イオンから構成されていることを示唆している。実際に、理論計算における $n=2$ の電荷分布では Ag 、 F 原子上の電荷はそれぞれほぼ+1および-1となった。 $\text{Ag}_n\text{F}_{n-1}^+$ ($n=2-8$)について解離光波長 266 nm で光解離実験を行った結果、 $n=2$ では、



という F 原子脱離のみが観測された[Fig. 1(b)]。一方、 $n=3-8$ では、



で表される AgF 単位での脱離が主な解離過程であることが分かった。 $n=3,4$ ではこれら2つの解離過程がどちらも観測されたが、さらにサイズの大きなクラスターでは F 原子脱離によって生成する解離イオンは観測されなかった[Fig. 1(c)]。 Ag_2F^+ の光解離によって生成する Ag_2^+ のイオン強度を測定した結果、Fig. 2 (a)に示すような複数の鋭いバンドをもつ光解離スペクトルが得られた。

光解離スペクトルの帰属を行うために、密度汎関数法 (Ag 原子; B3LYP/MWB28, F 原子; B3LYP/6-31+G*) による理論計算を行った。構造最

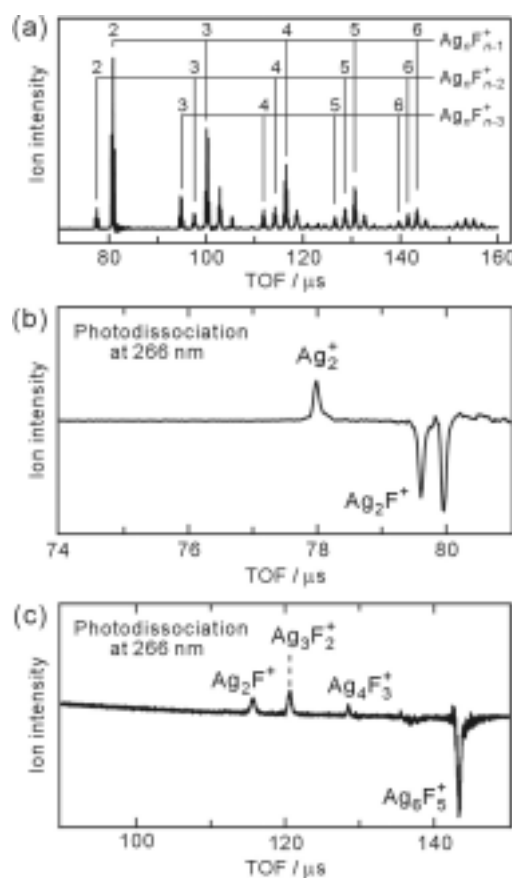


Fig. 1 (a) $\text{Ag}_n\text{F}_{n-1}^+$ の質量スペクトルおよび (b) Ag_2F^+ , (c) Ag_6F_5^+ の 266 nm における解離イオンの質量スペクトル

適化計算から、 Ag_2F^+ の基底状態における平衡構造は Ag-F-Ag^+ の直線構造($1^1\Sigma_g^+$)であることが分かった。次に、この構造における励起エネルギーを時間依存密度汎関数法 (TDDFT 計算) によって計算した[Fig. 2 (b)]。理論計算結果は実験結果を良く再現し、それぞれのバンドは異なる電子状態への遷移に対応することが分かった。さらに、観測されたバンドは全て Ag^+ の 4d および F^- の 2p という2つの軌道成分からなる軌道から Ag^+ の 5s 軌道への電子励起に対応する状態への遷移に帰属された。この図において直線分子の禁制遷移が実際に観測されているのは、基底状態での振動励起が影響していると考えられる。特に Ag_2F^+ の変角振動は 80 cm^{-1} と低振動数であり、レーザー蒸発イオン源では比較的高温のイオンが生成することからこの可能性が高いと予想される。実際、変角振動の励起による対称性の低下に伴ってこれらの状態への遷移全てが許容となる。計算結果に見られる低エネルギー側2つのバンド $1^1\Sigma_u^+$, $1^1\Pi_u^-$ は基底状態の $1^1\Sigma_g^+$ からは許容遷移であるが、光解離スペクトル中には観測されていない。 Ag_2F^+ が解離して Ag_2^+ と F を生成するのに必要なエネルギーは 3.90 eV と見積もられ、これらの低エネルギー領域では光吸収が起きても解離が起らず Ag_2^+ が観測されないと考えられる。 $2^1\Sigma_g^+$ に対応した状態への遷移が観測されないのも同様のエネルギー的理由によると予想される。

基底状態において直線構造を持つ Ag-F-Ag^+ から電子励起後に、中心の F 原子が脱離していくには変角振動のさらなる励起による構造変化が必要であると考えられる。そこで、 $\angle\text{Ag-F-Ag}$ 結合角(θ)に対するポテンシャルエネルギー曲線を計算した。得られた基底状態(直線; $1^1\Sigma_g^+$, 非直線; 1^1A_1)および励起状態(直線; $1^1\Delta_g^+$, 非直線; 2^1B_1)のポテンシャルエネルギー曲線を Fig. 3 に示す。ここでは、励起状態については一例として 2^1B_1 状態の結果を示したが、その他の全ての励起状態は θ に対して同じ依存性を示した。Fig. 3 より、励起状態についても $\theta=180^\circ$ において極小値をとり、基底状態と同様に直線構造が安定であることが分かった。この結果から、 Ag_2^+ は電子励起状態から直接解離によって生成するのではなく、基底状態の高振動励起状態への内部転換後に構造変化を経て生成していると予想される。このような解離過程は光解離スペクトル中に鋭い吸収が現れることとも対応している。さらに、解離前の Ag_2F^+ では Ag 原子の電荷は+1 であったのに対し、解離生成物である Ag_2^+ ではそれが+0.5 になっていることから、 F が離れていく際に Ag_2^{2+} と F^- に解離するポテンシャルと Ag_2^+ と F に解離する電荷移動状態のポテンシャルとが交差していると考えられる。

- [1] B. Zemva, K. Lutar, A. Jesih, W. J. Casteel, A. P. Wilkinson, D. E. Cox, R. B. Von Dreele, H. Borrmann, and N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4192 (1991).
- [2] K. Edamatsu, G. Oohata, R. Shimizu, and T. Itoh, *Nature* **431**, 167 (2004).
- [3] R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **26**, 49 (1993).

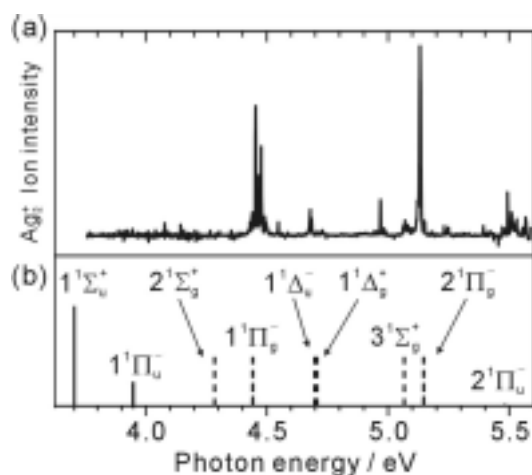


Fig. 2 (a) Ag_2F^+ の光解離スペクトルと(b) TDDFT 計算の結果。(b)において縦軸は振動子強度、破線は直線分子の双極子禁制遷移を示す。

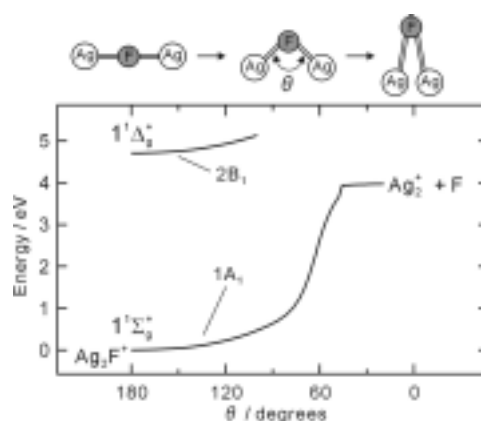


Fig. 3 基底状態(直線; $1^1\Sigma_g^+$, 非直線; 1^1A_1)および励起状態(直線; $1^1\Delta_g^+$, 非直線; 2^1B_1)のポテンシャルエネルギー曲線