

1P031

移動度分析法による フッ化ナトリウムナノ結晶イオンの幾何構造の研究

(東北大理・東北大院理) 高橋 亨, 紺野加奈子, 大下慶次郎, 岸本直樹, ○美齊津文典

Structures of sodium fluoride nanocrystal ions studied by mobility spectrometry

(Graduate School of Science, Tohoku University) Toru Takahashi, Kanako Konno, Keijiro Ohshimo, Naoki Kishimoto, and ○Fuminori Misaizu

【序】イオン結晶であるハロゲン化アルカリのクラスターの構造に関して、過去数十年間実験的・理論的研究が行われてきた[1]。その結果、このクラスターは岩塩型結晶構造の一部である直方体を形成するサイズで最も安定となることが明らかとなり、そのためにこれらのクラスターは「ナノ結晶」と呼ばれている。例えば、NaF クラスターは正イオン Na^+ と負イオン F^- から構成され、一価正イオン $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ の場合 $n = 14, 23, 32$ においてそれぞれ各辺が $3 \times 3 \times 3, 3 \times 3 \times 5, 3 \times 3 \times 7$ となる直方体構造となって安定に存在する。さらに、これらのサイズ以外のクラスターでの構造変化を明らかにできれば、イオン結晶の成長過程や溶解過程、反応性を原子レベルで議論することが可能となる。本研究では、イオン移動度質量分析法によって $n = 4-14$ でのイオンの衝突断面積を求め、理論計算から予想される断面積との比較を行い、サイズの違いに伴う構造の変化を考察した。

【実験と解析】レーザー蒸発法によって生成したNa原子(イオン)と、パルスバルブから噴出したHeに混合した C_6F_6 との反応によってクラスターイオン $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ を生成した。これをパルス電場によってドリフトセルに導入した。ドリフトセルは約160Kに冷却可能であり、内部にはHeが1 Torr程度満たされて、静電場(約10V/cm)でイオンを下流に導くように設定されている。セルに入射したイオンは、Heとの衝突による減速と電場による加速によって一定速度となってセルを抜け出た後、飛行時間質量分析計の加速領域に達する。ここに第二のパルス電場を印加してイオンを加速してリフレクトロン型質量分析計を通して観測した。各イオンがセルを通過する時間は、イオンとHeとの衝突断面積に比例して大きくなる。したがって、二つのパルス電場の遅延時間(到達時間)を設定して飛行時間質量スペクトルを観測すると、特定の断面積のイオンのみが観測されることになる。そこで実験では、到達時間を変化させながら飛行時間質量スペクトルを次々に観測して、到達時間(断面積)-飛行時間(質量)二次元プロットを得た。さらにその到達時間分布を用いて、各クラスターイオンの衝突断面積を決定した。一方、各サイズのイオンについて、密度汎関数法に基づく量子化学計算(B3LYP/6-31+G(d))によって幾何構造を求め、イオン移動度解析のためのプログラムMOBCALを用いて配向平均断面積を見積もった。その結果を実験結果と比較することによって、 $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ のサイズ増加に伴う構造変化を議論した。

【結果と考察】図1に実験で得られた到達時間-飛行時間二次元図を示す。この図ではクラスターサイズの増加とともに、到達時間すなわち断面積が増加していくことがわかる。また、 $n = 5 (1 \times 3 \times 3), 14 (3 \times 3 \times 3), 23 (3 \times 3 \times 5), 32 (3 \times 3 \times 7), 38 (3 \times 5 \times 5), 53 (3 \times 5 \times 7), 63 (5 \times 5 \times 5)$ の直方体構造で断面積の増加が小さくなる様子が現れている。

図1の各サイズの到達時間のピークから求められた $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ ($n = 4-14$)の衝突断面積を図2に示す。またこの図には、量子化学計算で得られた構造に対してMOBCALプログラムを用いて求めた、各構造の衝突断面積の理論値も示した。MOBCALでは、各原子を剛体球と仮定した射影近似を用いている。この近似で使用する Na^+ , F のイオン半径として文献値[2]の比率を保ちつつ、 $n = 5$ における衝突断面積の実験値と理論値が一致するようにスケールリングして決定した。この結果から、断面積のサイズ増加に対する変化の様子は、実験値と理論値が細かな増減の大小も含めてよく一致していることがわかる。

さらに細かく見ると、 $n = 7, 10, 14$ で衝突断面積の変化が小さく、頭打ちになっていることがわかる。このうち $n = 14$ は立方体構造の完成に伴うものである。一方、 $n = 7, 10$ では通常の岩塩型構造が成長するのではなく、図3に示したようなNaイオンが一個格子の内部に取り込まれた特異的にコンパクトな構造をとることがわかった。

このようないくつかのサイズで共通な特異的構造を分類することは、到達時間(衝突断面積)-飛行時間(質量)二次元図を短時間で作成可能な、イオン移動度-飛行時間質量分析実験によって初めて可能になったと考えられる。今後は、複数の異性体が共存するクラスターイオンに対する分離分光実験を行うとともに、溶解・潮解初期過程である水分子の吸着反応 [3, 4] の構造による依存性を明らかにしていく予定である。

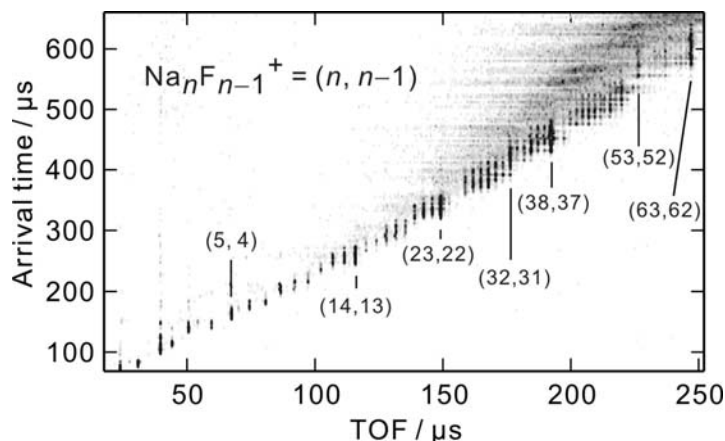


図1. 到達時間(衝突断面積)-飛行時間(質量)二次元図 (セル温度 160 K, He 圧力 0.8 Torr)

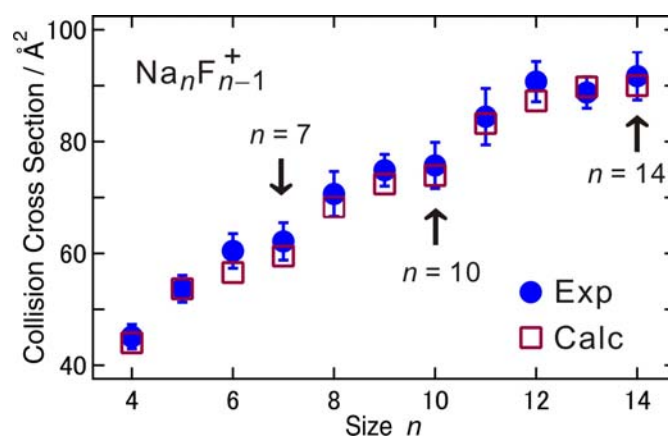


図2. $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ ($n = 4-14$)の衝突断面積の実験値および計算値

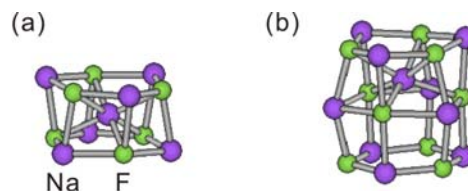


図3. 量子化学計算(B3LYP/6-31+G(d))によって得られた (a) Na_7F_6^+ および (b) $\text{Na}_{10}\text{F}_9^+$ の最安定構造

- [文献] [1] R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **26**, 49 (1993).
 [2] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, and F. Armstrong, *Inorganic Chemistry, Fourth Edition*, Oxford University Press, 2006.
 [3] M. Tsuruta, A. Furuya, K. Ohno, M. Lintuluoto, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* **114**, 1432 (2010).
 [4] J. A. Bradshaw, S. L. Gordon, A. J. Leavitt, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. A* **116**, 27 (2012).