

2C01

## イオン移動度質量分析法による フッ化ナトリウムクラスター負イオンの魔法数と幾何構造の研究

(東北大院理) ○高橋 亨, 大下慶次郎, 美齊津文典

Structures and magic numbers of sodium fluoride cluster anions  
studied by ion mobility mass spectrometry

(Graduate School of Science, Tohoku University)

○Tohru Takahashi, Keijiro Ohshimo, 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は、過去数十年にわたって実験的・理論的研究が行われてきた[1]。その結果、岩塩型結晶構造の一部である直方体を形成することによって、安定な魔法数を生じることが質量分析から明らかとなった。例えば、NaFクラスターは $\text{Na}^+$ 正イオンとF<sup>-</sup>負イオンから構成され、一価クラスター負イオン  $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$  の場合、 $n = 14, 23, 38$ において各辺の原子数がそれぞれ  $3 \times 3 \times 3, 3 \times 3 \times 5, 3 \times 5 \times 5$ からなる直方体構造をとり、他のクラスターサイズよりも安定に存在する。さらに、任意のサイズのクラスターの幾何構造を系統的に明らかに出来れば、イオン結晶の成長過程、溶解過程やその他の分子との反応過程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を用いて  $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$  クラスターイオン ( $n = 5-14$ ) の衝突断面積を求め、理論計算で求められた断面積と比較を行うことによって、サイズごとの構造を考察した。

【実験と解析】レーザー蒸発法によって生成したNaのプラズマと、パルスバルブから噴出した $\text{SF}_6/\text{He}$ 混合ガスとの反応によって一価負イオン $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ 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。このセルは180 Kまで冷却が可能である。このセルは差動排気されたチャンバー内に設置しており、内部には0.8 TorrのHeが導入されている。また、入口から出口にかけて静電場(約10 V/cm)を印加しており、イオンを下流へと導くように設定されている。セルに入射されたイオンは、静電場による加速と、緩衝気体のHeとの衝突による減速を繰り返し、一定の速度となってセルを抜け出していく。その後、イオンは飛行時間質量分析計の加速領域に到達する。この加速領域で第二のパルス電場を印加してイオンを加速させることで、反射型質量分析計に導入し質量選別して観測した。各イオンがセルを通過するのに要する時間は、イオンとHeとの衝突断面積が大きいほど長くなる。したがって、二つのパルス電場の時間差(到達時間)をある値に設定して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。本実験では、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測定することによって、到達時間(衝突断面積)-飛行時間(質量)二次元図を得た。さらに、二次元図から各クラスターイオンの衝突断面積を実験的に決定した。一方で、密度汎関数法(M06-2X/aug-cc-pVDZ)によって各クラスターイオンの構造最適化計算により幾何構造を求め、イオン移動度解析プログラムMOBCALを用いて理論断面積を算出した。MOBCALでは、クラスターイオンとHeとの相互作用ポテンシャルを用いて各構造の衝突断面積を計算した。得られた衝突断面積の実測値と理論値を比較することによって、クラスターサイズ増加に伴う構造変化を議論した。

【結果と考察】 図1に実験で得られた飛行時間質量スペクトルを示す。各到達時間で得られた質量スペクトルを全て足し合わせて全体の質量スペクトルを得た。隣接するサイ

ズに比べて強度が大きい魔法数  $n = 5$  ( $1 \times 3 \times 3$ ),  $14$  ( $3 \times 3 \times 3$ ),  $23$  ( $3 \times 3 \times 5$ ),  $32$  ( $3 \times 3 \times 7$ ),  $38$  ( $3 \times 5 \times 5$ ),  $53$  ( $3 \times 5 \times 7$ ),  $63$  ( $5 \times 5 \times 5$ ),  $88$  ( $5 \times 5 \times 7$ ) が観測され、この魔法数は過去の研究と一致した[2]。この質量スペクトルは強度異常が顕著であり、セル内での衝突解離によって安定サイズのイオンが生成されていることを示している。次に、得られた到達時間-飛行時間二次元図を図 2 に示す。この図では、クラスターサイズの増加とともに到達時間、すなわち衝突断面積が増加していることがわかる。各サイズの到達時間分布のピークから求めた  $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$  の衝突断面積を図 3 に示す。また、図 3 には量子化学計算および MOBCAL で得られた衝突断面積の理論値も示してある。この結果では、サイズ増加に対する断面積の変化の傾向は、実測値と理論値が増減の大小も含めてよく一致している。特に、 $n = 5-14$  におけるほぼ全てのクラスターで、Bulk 構造の衝突断面積の計算値が実測値を再現している。また、 $n = 9-10$ ,  $13-14$  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分かる。このうち後者については、 $n = 13$  のクラスターが  $n = 14$  の立方体構造からイオン対を一つ抜きとった安定構造を持ち、両者が非常に似通った構造をとるために衝突断面積がほぼ等しくなると結論した。また、 $n = 10$  では岩塩型構造とは異なり、格子構造にフッ化物イオンが一つ内包されたコンパクトな Cage 構造における衝突断面積が実測値を再現することが分かった。なお、クラスター正イオンの結果[3]と比較すると、 $n = 5-14$  の領域で同様の構造が得られたが、全体の断面積が  $2.3 \sim 5.7 \text{ \AA}^2$  ほど小さくなる傾向が見られた。

#### 【文献】

- [1] R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **26**, 49 (1993).  
 [2] R. D. Beck, P. S. John, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Science*, **253** 879 (1991).  
 [3] K. Ohshimo, T. Takahashi, R. Moriyama, and F. Misaizu, submitted for publication.

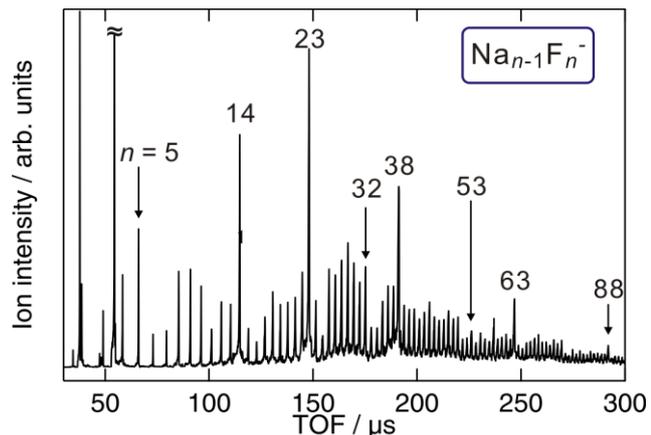


図 1. 飛行時間質量スペクトル(セル温度 293 K, He 圧力 0.8 Torr)

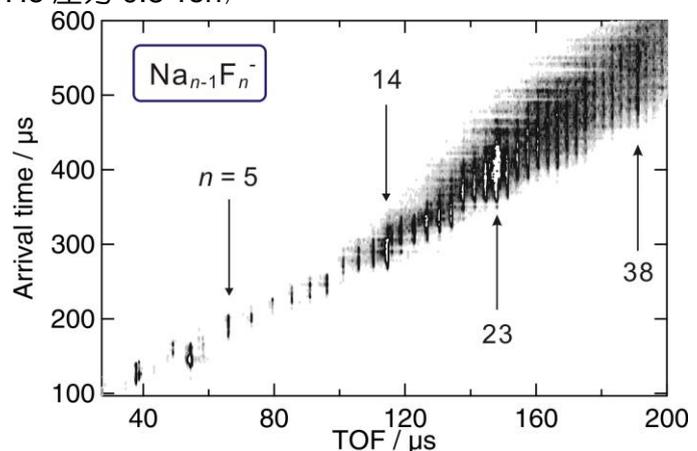


図 2. 到達時間(衝突断面積)-飛行時間(質量)二次元図 (セル温度 180 K, He 圧力 0.8 Torr)

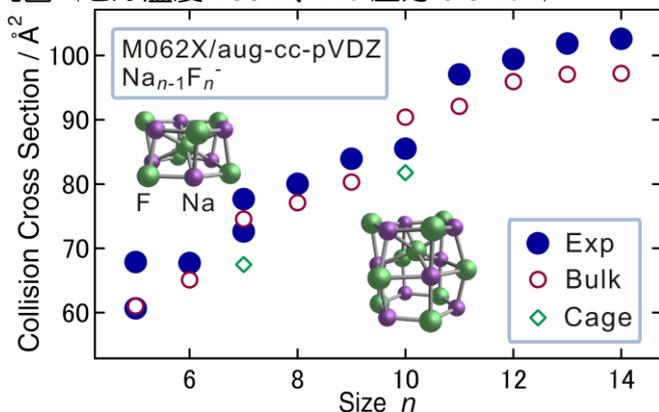


図 3.  $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$  ( $n = 5-14$ ) の衝突断面積の実測値 (Exp) および理論値 (Bulk, Cage)