

2P063

イオン移動度質量分析法を用いた アルカリハライドクラスターイオンの幾何構造に関する研究

(東北大院理) ○高橋 亨, 中野 元善, 大下 慶次郎, 美齊津 文典

Structures of alkali halide cluster ions studied by ion mobility mass spectrometry

(Graduate School of Science, Tohoku University)

○Tohru Takahashi, Motoyoshi Nakano, Keijiro Ohshimo, and Fuminori Misaizu

【序】イオン結晶であるアルカリハライドクラスターは、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 Na^+ 正イオンと F^- 負イオンから構成され、一価クラスター正イオン $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ 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 $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+, \text{Na}_{n-1}\text{X}_n^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{I}$)クラスターイオン ($n = 2-14$) の衝突断面積 Ω を求め、理論計算で求められた断面積と比較することによって、サイズごとの構造を考察するとともに、その増加に伴う構造変化を議論した。さらに、ハロゲン原子負イオンの半径の違いによる幾何構造の変化についても考察した。

【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射した SF_6 / He あるいは $\text{CH}_3\text{I} / \text{He}$ 混合ガスとの反応によって一価正負イオン $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+, \text{Na}_{n-1}\text{X}_n^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{I}$)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り、本研究では冷却条件下で実験を行った。このセルは差動排気されたチャンバー内に設置されており、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、反射型質量分析計で質量選別して観測した。各イオンがセルを通過するために要する時間は、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。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。また、密度汎関数法(NaF:M06-2X/avg-cc-pVDZ, NaI:B3LYP/6-311G*)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[2]を用いて理論断面積を算出した。NaFクラスター正負イオンの移動度解析では、イオンとHeとの間の既知の相互作用ポテンシャルを用いて衝突断面積を求め、NaIではイオンの幾何構造を様々な方向から射影して衝突断面積の計算を行った。

【結果と考察】 図 1 に実験で得られた $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ の飛行時間質量スペクトルを示す。各到達時間で得られた飛行時間質量スペクトルを全て足し合わせて図 1 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 $n = 14$ ($3 \times 3 \times 3$), 23 ($3 \times 3 \times 5$) が観測され、これらは過去の研究と一致した[3]。この飛行時間質量スペクトルはこれらの強度異常が顕著であり、セル内での衝突誘起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、各サイズの到達時間分布から得られた $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{X}_n^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{I}$) の衝突断面積を図 2 に示す。この図では、サイズの増加とともに衝突断面積が増加していることがわかる。また、系列ごとに衝突断面積の増加の仕方が異なり、 NaI 系列では正負イオンでその差が明瞭に現れている。図 3 に、量子化学計算および MOBCAL で得られた $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ の衝突断面積の理論値と実験値の比較を示す。この結果では、サイズ増加に対する断面積の実験値と理論値は、増減の大小も含めてよく一致した傾向を示している。特に $n = 2-14$ において、大部分のクラスターでは岩塩型構造が最安定構造であり、衝突断面積の理論値が実験値を再現している。また、 $n = 7, 10$ では岩塩型構造に加えて、格子構造に Na^+ が一つ内包されたコンパクトな Cage 構造 (図 3 に示した構造) における衝突断面積も実験値を再現している。この結果は $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ でも得られており[4]、今回、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ においても近い結果が得られた。その一方で、 $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ ($n = 7$) と $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ ($n = 7, 10$) では Cage 構造が現れなかった。その原因は、ハロゲン化物イオン (F^- , I^-) のイオン半径が Na^+ のイオン半径よりも大きいいため、格子にハロゲン化物イオンが内包された Cage 構造がとれず、Cage 構造から崩れた構造を形成しているためと結論した。

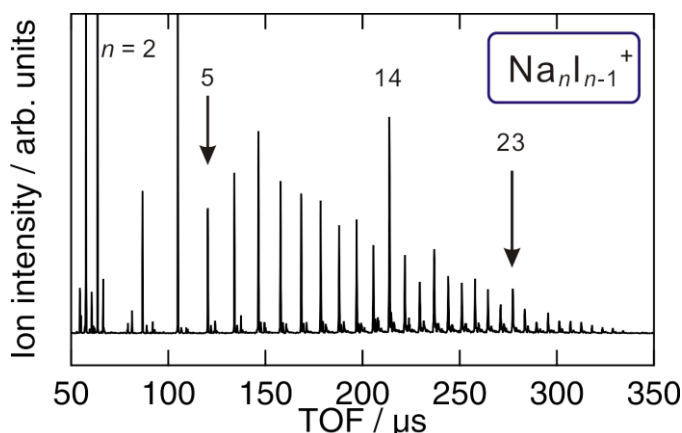


図 1. NaI クラスター正イオン飛行時間質量スペクトル (セル温度 180 K, He 圧力 0.8 Torr)。

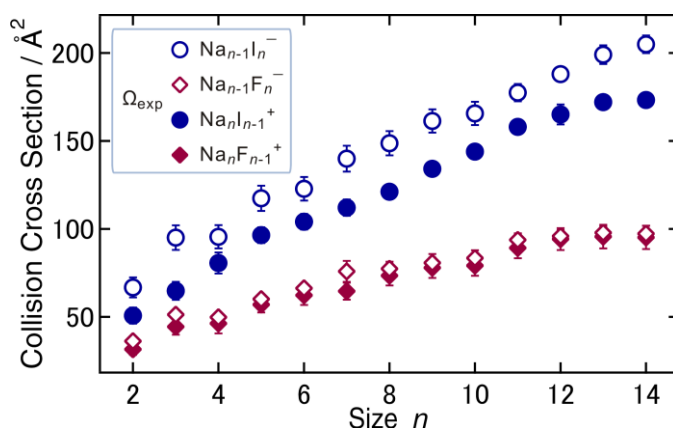


図 2. 各クラスター正負イオンにおける衝突断面積の実験値 (セル温度 180 K, He 圧力 0.8 Torr)。

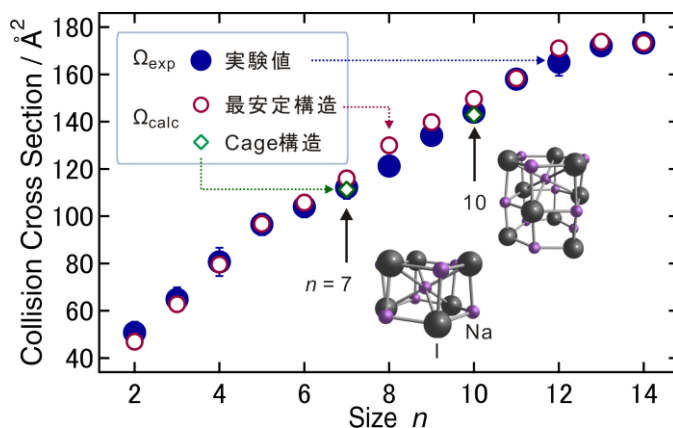


図 3. $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ の衝突断面積の実験値 (Ω_{exp}) と理論値 (ほぼ岩塩型の最安定構造および Cage 構造)。挿入図は $n = 7, 10$ の Cage 構造。

- [1] R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 49 (1993).
 [2] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16082 (1996).
 [3] R. D. Beck, P. S. John, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Science*, **253**, 879 (1991).
 [4] K. Ohshimo, T. Takahashi, R. Moriyama, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 9970 (2014).