

イオン移動度質量分析法による 酸化マグネシウムクラスター正イオンの幾何構造の研究

¹東北大院理, ²東北大高教機構
○蛇口大揮¹, 中野元善^{1,2}, 大下慶次郎¹, 美齊津文典¹

Structures of magnesium oxide cluster cations studied by ion mobility mass spectrometry

○Daiki Hebiguchi¹, Motoyoshi Nakano^{1,2}, Keijiro Ohshimo¹, Fuminori Misaizu¹
¹ Graduate School of Science, Tohoku Univ., Japan
² Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku Univ., Japan

【Abstract】 Geometrical structures of $(\text{MgO})_n^+$ cluster cations ($n = 4-24$) were studied by ion mobility mass spectrometry. The $(\text{MgO})_n^+$ cations were generated by a laser vaporization method combined with a pulsed supersonic molecular beam. Collision cross sections of cluster cations were obtained from the measurements of mobility in the ion-drift cell. By changing the injection energy of ions, the series of $(\text{MgO})_n^+$ were predominantly observed at high injection energy due to collision induced dissociation. Geometrical structures of $(\text{MgO})_n^+$ were assigned by comparison between experimental and theoretical collision cross sections. As a result, we concluded that rock-salt type and hexagonal-tube structures were dominant and coexisted in the size of $n = 5-16$. The rock-salt and the hexagonal-tube structures were calculated to have comparable energies at these sizes. However, only the rock-salt type structure was dominant and energetically favorable than the hexagonal-tube structure in the size of $n = 4, 17-21$ and 24.

【序】 酸化マグネシウムは、バルク相で岩塩型のイオン結晶として存在しており、構造材や絶縁材料など様々な用途で使われている。また一般にクラスターは、構成原子数や構造に依存した特有の性質を示すため、新規ナノ材料への応用が期待されている。酸化マグネシウムクラスターは、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。その結果 $(\text{MgO})_n^+$ クラスター正イオンの質量分析[1]から、岩塩型結晶構造の一部である直方体の形成により、魔法数を生じることが予想されている。例えば、 $n = 24$ では、各辺の原子数が $3 \times 4 \times 4$ からなる直方体構造をとることができる。また $(\text{MgO})_n^+$ ($n = 2-7$) の赤外分光実験[2]から、 $n = 3, 6$ では六員環が積層した構造をとると考えられている。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により $(\text{MgO})_n^+$ ($n = 4-24$) の衝突断面積の実験値 (Ω_{exp}) を求め、量子化学計算で求めた安定構造から算出した衝突断面積の理論値 (Ω_{calc}) との比較により $(\text{MgO})_n^+$ クラスターの構造を帰属した。

【方法】 イオン移動度分析法は、イオンと緩衝気体との相互作用を利用し構造を分析する手法である。まず酸化マグネシウムクラスター正イオンを、レーザー蒸発法と酸素 5% を含む He ガスを用いた超音速分子線法を組み合わせ生成した。生成したイオンは、緩衝気体 He を満たし静電場を印加したドリフトセル中にパルス電場を用いて入射した。イオンはセル中で電場による加速と He との衝突による減速を繰り返す、一定のドリフト速度となる。He との衝突頻度はイオンの構造のかさ高さ(衝突断面積)

により異なるため、ドリフト速度を計測することによりイオンの衝突断面積を求めることができる。セルを通過したイオンは飛行時間型質量分析計で質量分析した。また密度汎関数法 (B3LYP/6-31+G*) を用いて各クラスターイオンの安定構造を計算した。

【結果・考察】 入射するエネルギー (E_{inj}) が 50, 250 eV において得られた質量スペクトルを Fig.1 に示す。 $E_{inj} = 50$ eV では、主に $(MgO)_n^+$, $(MgO)_nO^+$ が観測された。一方、250 eV の条件では $(MgO)_n^+$, $(MgO)_nMg^+$ が観測された。高い入射エネルギーではクラスターが He との衝突によって衝突誘起解離を起こし、より安定なイオン種に解離する。250 eV の条件では、 $(MgO)_n^+$ の組成の強度が特に強く、安定な組成であると考えられる。また過去の報告[1]と同様に、 $n = 18, 24, 30, 32$ のイオンが強く観測されたことから、これらのサイズでは直方体構造をとると考えられる。 Fig. 2 に $(MgO)_n^+$ ($n = 4-24$) のイオン移動度分析から得られた衝突断面積の実験値 (Ω_{exp}) と、 $n = 4-21, 24$ の岩塩型構造と六角柱構造の衝突断面積の理論値 (Ω_{calc}) を示す。 $n = 4$ では六角柱構造に対応する安定構造が得られなかったため、岩塩型構造の Ω_{calc} のみを示している。また $n = 22, 23$ の Ω_{calc} は、まだ計算できていない。 $n = 4$ では立方体の岩塩型構造の衝突断面積がよく一致し、最安定構造となった。 $n = 5-16$ では、六角柱構造と岩塩型構造の両方の衝突断面積が一致した。 $n = 13$ では衝突断面積の実験値が二種類得られ、それぞれ岩塩型構造と六角柱構造に帰属された。これらの2つの安定構造は近いエネルギーを持つため、共存している可能性がある。一方 $n = 16$ では、岩塩型構造に比べて六角柱構造は 1.6 eV 不安定であり、岩塩型構造だけをとる可能性がある。また $n = 17-21, 24$ では、岩塩型構造は六角柱構造よりも安定な構造となった。さらに、岩塩型構造の衝突断面積が実験値と良い一致を示すことから、 $n = 17-21, 24$ では岩塩型構造をとると考えられる。以上の結果から、 $n = 16$ と 17 を境に、六角柱構造から岩塩型構造への転移が起こっていると考えられる。

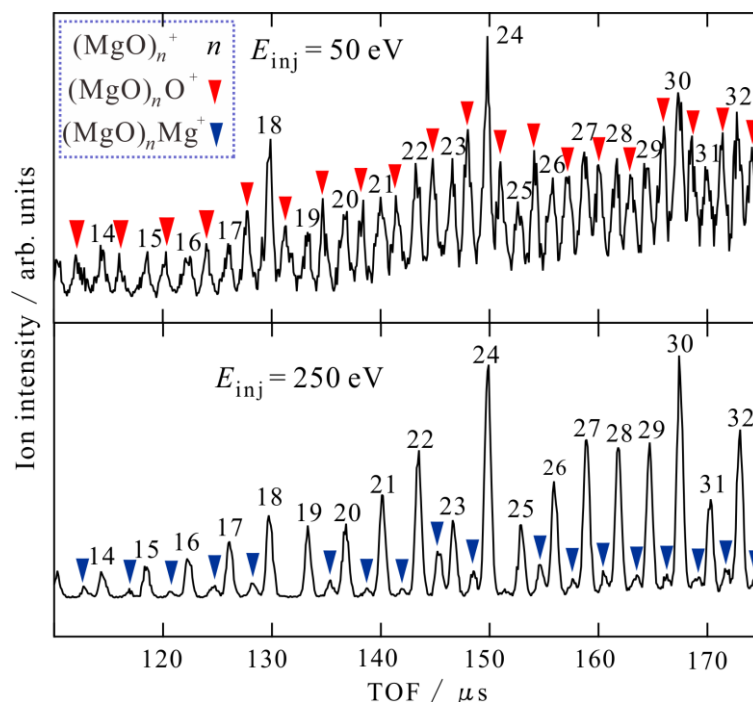


Fig. 1 Mass spectra of magnesium oxide cluster cations at injection energies of 50 eV (upper) and 250 eV (lower).

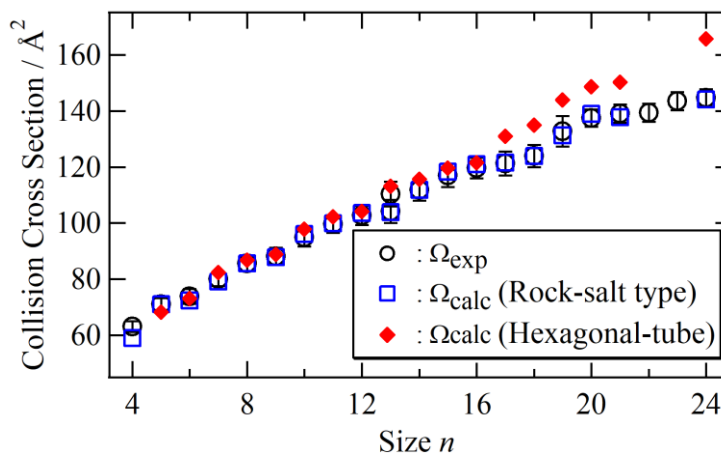


Fig. 2 Plots of Ω_{exp} and Ω_{calc} of $(MgO)_n^+$ ($n = 4-24$).

- 【参考文献】**
- [1] P. J. Ziemann and A. W. Castleman Jr., *J. Chem. Phys.* **94**, 718 (1991).
 - [2] K. Kwapien et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1716 (2011).