

1P034 分子への Li⁺付着：付着イオンの構造と結合エネルギー

(アネルバテクニクス(株)¹・東農工大院²)

中村 恵¹, 塩川善郎¹, 藤井敏博¹, 高柳正夫², 工藤 聡², 中田宗隆²

【序】 中性分子に Li⁺などの金属イオンが付着する現象は，クラスターイオン生成の初期過程であるとともに，質量分析法におけるソフトイオン化の手法として用いられている[1,2]．その付着イオン化の過程を制御するには，中性分子と金属イオンの間の相互作用を理解することが重要である．そこで本研究では，付着イオンの構造と結合エネルギーを量子化学計算により求め[3]，質量分析法を用いた実験結果と比較[4]することにより，中性分子と Li⁺の相互作用と付着過程について検討した．

【計算】 試料として，Perfluoro Compounds (PFCs) として知られている CHF₃，C₂F₆，CF₄，*cyclo*-C₄F₈の各ガスを用いた．各ガス分子に Li⁺を付着させた時の構造と結合エネルギーを，Gaussian98 プログラムの密度汎関数法 DFT/B3LYP により求めた．その際，基底関数に 6-31++G**を用いて構造最適化を行った．また，MP2 により同様の計算を行い，結果を比較した．

【実験】 イオン付着質量分析計 Ion Attachment Mass Spectrometer (IAMS) (アネルバテクニクス製，L-240G-IA) を用いて質量スペクトルを得ることにより，生成イオン量を測定した．IAMS の構成を Fig. 1 に示した．アルミナシリケートリチウム塩をフィラメントに担持させた Li⁺エミッタをイオン化室で通电して加熱することにより，Li⁺を得た．イオン化室に，N₂ をバランスガスとして 0.1 % に希釈した各試料ガス (100 Pa) を導入して各試料の Li⁺付着イオンを得た．生成した Li⁺付着イオンを差動排気と静電レンズを用いて四重極質量分析計に導き検出した．

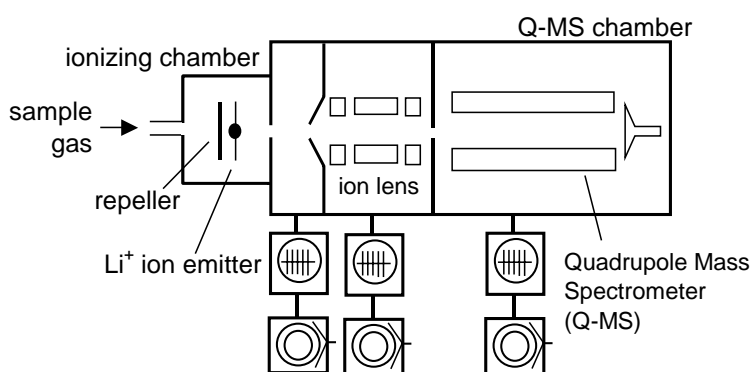


Fig.1 IAMS構成図

【結果と考察】

1. CHF₃

CHF₃に Li⁺が付着して生成する付着イオンの安定構造を，Fig. 2 に示した．3 つある F 原子のうち 1 つの先端に Li⁺が付着する構造が最も安定であることが示された．この構造における結合エネルギーは，0.80 eV と計算された．図には示していないが，Li⁺が 2 つの F にまたがって付着する構造も安定構造として計算された．その場合の結合エネルギーは，Fig. 2 の構造の結合エネルギーとほぼ同じ(0.80 eV)であり，両者はともに存在すると考えられる．

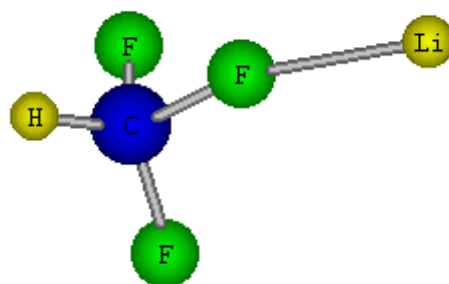


Fig. 2 Li⁺付着の CHF₃ の最適化構造

2. C₂F₆

C₂F₆ に Li⁺が付着して生成する付着イオンの安定構造を、Fig. 3 に示した。異なる C 原子に結合している 2 つの F 原子にまたがる形で Li⁺が付着した構造が最も安定であることが示された。この構造における結合エネルギーは、0.68 eV と算出された。図には示していないが、同じ C 原子に結合している 2 つの F 原子にまたがる形で Li⁺が付着する構造も安定構造として計算された。その場合の結合エネルギー (0.52 eV) は、Fig. 3 に示した構造における結合エネルギーと比較して 0.16 eV も小さいので、ほとんど存在しないと考えられる。

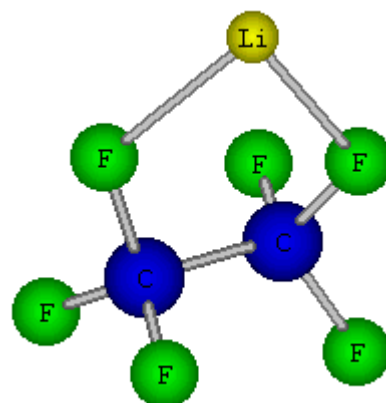


Fig. 3 Li⁺付着の C₂F₆ の最適化構造

3. CF₄, *cyclo*-C₄F₈

CF₄ と Li⁺の結合エネルギーは 0.53 eV, *cyclo*-C₄F₈ と Li⁺の結合エネルギーは 0.85 eV と算出された。

中性分子と Li⁺との付着力は、中性分子の永久双極子モーメント、または誘起双極子モーメントと Li⁺の相互作用に起因すると考えられる。

4. 検出イオン量と結合エネルギー

IAMS で検出された付着イオンの量と、各分子と Li⁺の結合エネルギーの関係を Fig. 4 に示した。この図では、質量分析計の感度の質量依存性は補正してある。付着イオン量と結合エネルギーとの間に相関が認められた。IAMS で検出される付着イオン量を決定する要因はいろいろと考えられるが、今回測定に用いた PFCs については Li⁺との結合エネルギーが支配的要因であることがわかった。

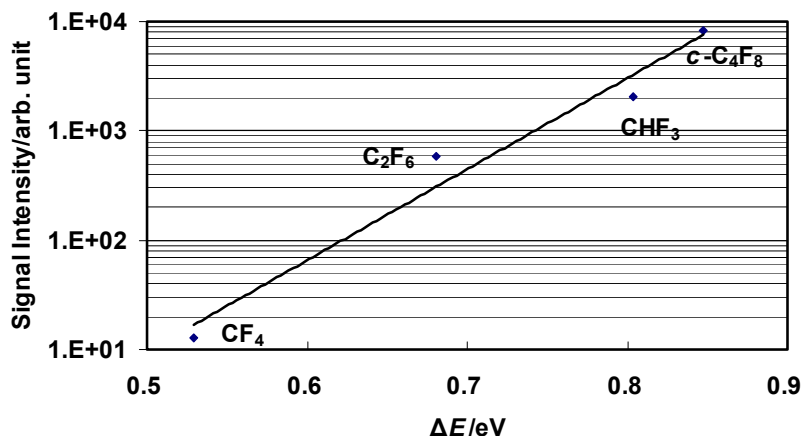


Fig. 4 IAMS で検出された付着イオン量と結合エネルギー E の関係

MP2 法を用いた計算も進行中で、DFT の結果と比較検討している。

【参考文献】

- [1] T. Fujii, Mass Spectrom. Rev., **19** (2000) 111.
- [2] M. Nakamura, K. Hino, T. Sasaki, Y. Shiokawa, T. Fujii, J. Vac. Sci. Techno. A, **19** (2001) 1105.
- [3] S. Arulmozhiraja, T. Fujii, J. Phys. Chem. A, **104** (2000) 9613.
- [4] T. Fujii, S. Arulmozhiraja, M. Nakamura, Y. Shiokawa, Anal. Chem., **73** (2001) 2937.