

原子衝突学会誌

しょうとつ

第 11 巻
第 6 号
2014 年

シリーズ 「移動管法を使った原子分子科学とその周辺」
第 4 回 イオン移動度質量分析法によるクラスターイオンの
構造研究 大下慶次郎, 美齊津文典
キーワード 原子軌道の相対論的収縮 波田雅彦



**THE ATOMIC COLLISION
SOCIETY OF JAPAN**

原子衝突学会賛助会員（五十音順）

アイオーピー・パブリッシング・リミテッド（IOP 英国物理学会出版局）

Institute *of* Physics

<http://journals.iop.org/>

アステック株式会社

ASTECH
CORPORATION

<http://www.astechcorp.co.jp/>

アドキャップバキュームテクノロジー株式会社

ADCAP

<http://www.adcap-vacuum.com>

有限会社イーオーアール



Electronics Optics Research Ltd.

<http://www.eor.jp/>

株式会社オプティマ

Optima Corp.

<http://www.optimacorp.co.jp/>

キャンベラジャパン株式会社

A
CANBERRA

<http://www.canberra.com/jp/>

クリムゾン インタラクティブ プライベート リミテッド

enago[™]

<http://www.enago.jp/>

<http://ulatus.jp/>

<http://www.voxtab.jp/>

株式会社サイエンス ラボラトリーズ



株式会社 サイエンス ラボラトリーズ

<http://www.scilab.co.jp/>

真空光学株式会社

真空光学株式会社 - Vacuum & Optical Instruments -

<http://www.shinku-kogaku.co.jp/>

スペクトラ・フィジックス株式会社

 Spectra-Physics®
A Newport Company

<http://www.spectra-physics.jp/>

ソーラボジャパン株式会社

 THORLABS

<http://www.thorlabs.jp/>

ツジ電子株式会社

 TSUJICON
ツジ電子株式会社

<http://www.tsujicon.jp/>

株式会社東京インスツルメンツ

 TOKYO INSTRUMENTS, INC.

<http://www.tokyoinst.co.jp/>

株式会社東和計測

 Touwa
Keisoku

<http://www.touwakeisoku.co.jp/>

株式会社トヤマ

 TOYAMA
サイエンスをかたちにするテクノロジー

<http://www.toyama-jp.com/>

株式会社ナバテック

真空機器の未来と歩む
Navatec

<http://www.navatec.co.jp/>

仁木工芸株式会社



<http://www.nikiglass.co.jp/>

伯東株式会社



<http://www.g5-hakuto.jp/>

株式会社パルスパワー技術研究所



<http://www.mypj.com>

丸善株式会社



<http://kw.maruzen.co.jp/>

丸菱実業株式会社

丸菱実業株式会社

<http://www.ec-marubishi.co.jp/>

MARUBISHI CORPORATION

株式会社ラボラトリ・イクイップメント・コーポレーション



<http://www.labo-eq.co.jp/>



目 次

シリーズ「移動管法を使った原子分子科学とその周辺」 第 4 回 イオン移動度質量分析法によるクラスターイオンの 構造研究	大下慶次郎, 美齊津文典 ...148
原子衝突のキーワード 原子軌道の相対論的収縮	波田雅彦 ...157
大谷俊介先生追悼シンポジウムのご報告	中村信行 ...158
第 41 回定期総会報告	庶務委員会委員長 ...159
名誉会員の選出について	庶務委員会委員長 ...159
2014 年度 第 6 回運営委員会報告	庶務委員会委員長 ...159
2014 年度 第 7 回運営委員会(文書持回)報告	庶務委員会委員長 ...160
原子衝突学会運営委員選挙について	2014 年度 選挙管理委員会 ...160
原子衝突学会第 39 回年会報告	行事委員会委員長 ...161
第 39 回年会優秀ポスター賞の選考結果	顕彰委員会委員長 ...164
第 16 回原子衝突学会若手奨励賞募集要項	顕彰委員会委員長 ...164
国際会議発表奨励事業に関するお知らせ	顕彰委員会委員長 ...165
公益財団法人 山田科学振興財団 「2015 年度研究援助」候補者推薦について	庶務委員会委員長 ...167
学会協賛学会会合のご案内 ■2014 年度 放電学会 年次大会のご案内	庶務委員会 ...167
「しょうとつ」原稿募集	編集委員会事務局 ...168
ユーザー名とパスワード	...168

移動管法を使った原子分子科学とその周辺 第4回 イオン移動度質量分析法によるクラスターイオンの構造研究

大下 慶次郎, 美齊津 文典*

東北大学大学院 理学研究科 化学専攻 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

misaizu@m.tohoku.ac.jp

平成 26 年 9 月 15 日原稿受付

原子・分子の小集合体であるクラスターイオンの構造について、イオン移動度質量分析法を用いた研究例を紹介する。クラスターイオンの物理・化学的性質は構成粒子数(サイズ)が一個変わるだけで劇的に変化する。このサイズによる性質の変化は、一般にはクラスターイオンを質量分析法で分離して研究することができる。しかし、単一サイズのクラスターイオンには複数の構造異性体が含まれている可能性があり、サイズのみを選別しても異性体の混合物の情報しか得られないという問題が生じる。イオン移動度分析は気相イオンの異性体を分離する手法であり、これをクラスターイオンの構造研究に適用することで、サイズのみを選別した従来の研究に、構造異性体選別という新たな軸を加えることができる。

1. はじめに

クラスターは2~数百個程度の原子・分子が集まった集合体として定義される。クラスターを構成する原子・分子間の結合様式により、①共有結合クラスター、②金属クラスター、③イオン結合クラスター、④水素結合クラスター、⑤ファンデルワールスクラスターなどに分類することができる。

クラスターの粒径はサブナノメートル単位であり、ナノメートル単位の粒径をもつナノ粒子よりも小さい。これまで質量分析法を用いて、サイズ選別された気相クラスターイオンの研究が盛んに行われている。その結果、ナノ粒子とは異なり、クラスターイオンの物理・化学的性質(構造、電子状態、反応性など)はクラスターのサイズ(構成原子・分子数)が一個変わるだけで劇的に変化することが見出された。例えば、鉄原子が四個集合した鉄四量体正イオン(Fe_4^+)は三個のエチレン分子と反応し、ベンゼンを生成する。しかし、サイズが一個異なる Fe_3^+ や Fe_5^+ では同様の反応が起きないことが知られている[1]。

クラスターイオンの劇的なサイズ依存性の原因を明らかにするために、サイズ選別されたクラスターイオンの分光実験が盛んに行われている。小さなサイズのクラスターイオンの構造や電子状態

は、光解離分光や光電子分光など様々な分光手法により詳細に明らかにされてきた。しかし、大きなサイズのクラスターイオンの研究は、未だ発展途上である。サイズが増加するにつれて、単一サイズのクラスターに含まれる構造異性体の数が増えることが予想される。すなわち、サイズのみを選別しても、複数の異性体からなる混合物の情報しか得られないという問題が生じる。一本のスペクトルに多数の異性体に起因するピークが混在した場合、スペクトルの解析は困難を極め、確かな帰属は不可能になる。この問題を解決するには、サイズと異性体の両方を選別してクラスターイオンの研究を行う必要がある。

クラスターイオンの異性体を分離する有力な実験手法の一つとして、イオン移動度分析法をあげることができる。従来、イオン移動度分析法はこれまでの本シリーズで述べられている通り、気相イオンと中性粒子間の相互作用の研究に用いられてきた。この方法がクラスターイオンの異性体分離に適用されたのは1990年代からである。これまで、結合の弱いファンデルワールスクラスターを除く、共有結合クラスター、金属クラスター、イオン結合クラスター、水素結合クラスターの各イオンについて研究が行われている。そこで本

稿では、イオン移動度分析法と質量分析法を組み合わせたイオン移動度質量分析法により、これら四種類の結合様式をもつクラスターイオンの構造研究例を紹介する。なお、ごく最近、イオン移動度分析のクラスターへの適用における第一人者である Bowers によるレビューも出版されており、そちらも参考にして頂きたい[2]。本稿では、Bowers らの結果とともに、Jarrold, Kappes, Russell, および筆者らの研究室で行われた研究成果を中心に紹介する。

2. イオン移動度質量分析法

筆者らのこれまでの研究を例として、イオン移動度質量分析法の具体的な手法について述べる。筆者らが用いた実験装置の概略図を図 1 に示す[3]。装置は三段に差動排気された真空槽からなり、それぞれの真空槽には、(1)レーザー蒸発クラスターイオン源、(2)イオン移動度分析用ドリフトセル、(3)飛行時間型質量分析計用イオン加速電極、(4)リフレクトロン型飛行時間質量分析計の反射電極・検出部が収められている。

レーザー蒸発クラスターイオン源では、金属や半導体、さらに金属酸化物などの化合物からなるクラスターイオンを生成できる。生成したイオンをドリフトセル(移動管)にパルス電場を用いて 50-250 eV に加速して入射した。長さ 100 mm のドリフトセルには 0.80-0.90 Torr の緩衝気体を満たしてある。イオン移動度質量分析では緩衝気体としてヘリウムが用いられることが多い。実際本稿で紹介する研究では、すべてヘリウムを緩衝気体としている。ドリフトセルは液体窒素により

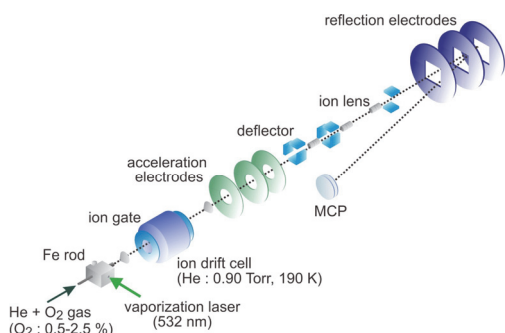


図 1: イオン移動度質量分析の実験装置概略図。

190 K まで冷却することができる。セル内にはイオンを進行方向に加速する静電場 ($E = 10 \text{ V/cm}$) が印加されており、ヘリウムとの衝突による減速と、電場による加速とのバランスによって、イオンは一定速度(ドリフト速度 v_d)になりセルを通過する。セルを通過するのに要する時間 t は、後述の通り、イオンのヘリウム原子との衝突断面積に正比例する事が知られている。そのため、質量は等しいが衝突断面積が異なる構造異性体の分離が可能となる。このようにしてセルを通過してきたイオンを再び加速してリフレクトロン型飛行時間(TOF)質量分析計に導入し、クラスターイオンの質量スペクトルを測定した。筆者らはセルへのイオン入射から TOF 質量分析計の加速部までの時間差を到着時間(Arrival time)と定義した。この到着時間からセルの通過に要する時間 t を算出することができる[4]。到着時間を掃引して TOF 質量スペクトルを繰り返し測定することにより、クラスターイオンの衝突断面積と質量を分離したスペクトルが、到着時間-TOF の二次元図として得られる。

本シリーズの第1回[5]で詳述されている通り、ドリフト速度 v_d はセル内の電場 E に比例し、その比例定数 K は移動度(mobility)と定義される。

$$v_d = KE, \quad (1)$$

移動度 K の大きさは理論的に古くから議論されており、イオン輸送の理論として確立されている[6,7]。それによると、電場 E が低い条件(低電場極限)におけるイオンの運動から、

$$K = \frac{3e}{16N} \left(\frac{2\pi}{k_B \mu T_{\text{eff}}} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega^{(1,1)}}, \quad (2)$$

と書くことができる。ここで、 e は電気素量、 N はヘリウムの数密度、 k_B は Boltzmann 定数、 μ はイオンとヘリウムの系の換算質量である。また、 T_{eff} は実効温度と呼ばれ、

$$T_{\text{eff}} = T_{\text{BG}} + \frac{m_B v_d^2}{3k_B}, \quad (3)$$

と表される。ここで T_{BG} 、 m_B はそれぞれ緩衝気体(ヘリウム)の温度および質量である。 $\Omega^{(1,1)}$ は運動量移行断面積を衝突エネルギー分布で平均化した物理量で、衝突積分と呼ばれる。ここでイオンと緩衝気体との衝突を剛体球同士の衝突と

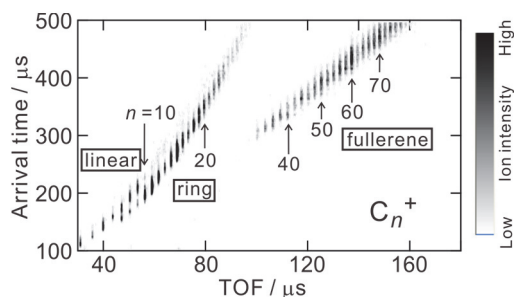


図 2: 炭素クラスター正イオン C_n^+ の到着時間 - 飛行時間二次元図。

見なしたときには、衝突は衝突エネルギー依存性のない幾何学的断面積で決まるため、式(2)の衝突積分は幾何学的断面積で置き換えることができる[8,9]。そこで以下では断りのない限り、衝突積分や幾何学的断面積を、衝突断面積 Ω と記述することにする。式(1)および(2)から、イオンがセルを通過するのに要する時間 t は移動度 K に反比例し、衝突断面積 Ω に正比例することがわかる。よって、時間 t を測定することにより、 Ω を求めることができる。

図 1 の装置で得られた、炭素クラスター正イオン C_n^+ の到着時間 - TOF 二次元図を図 2 に示す。炭素クラスターイオンは、古くから星間分子との関連で分光学的な研究が盛んに行われている。 C_n^+ および C_n^- のイオン移動度質量分析は、Bowersらによって磁場型と四重極型の質量分析計を組み合わせで行われたのが最初である[10,11]。図 2 を見ると、全体的にクラスターイオンのサイズ n が増加し質量が大きくなるにつれて、到着時間が遅くなっていることがわかる。 $n = 3-6$ で単調に到着時間が増加しているが、 $n = 7-9$ では到着時間の早い方にも分布が現れ、 $n = 10$ 以上ではほぼ完全に早い分布に移行している。この結果は、 C_n^+ が $n = 6$ 以下では直線構造、 $n = 10$ 以上では環状(単環)構造をとり、その間では二種類の構造異性体が共存していることを示している。また、 $n = 30$ 程度まで到着時間が単調に遅くなっているが、 $n = 32$ からは非常に早い領域に到着時間分布が現れ始める。この早い分布はコンパクトなフラーレン構造に対応している。この新たな分布は、偶数の n のみに現れており、加えて $n = 60, 70$ の強度が大きいというフラーレン構造の特徴を示している。

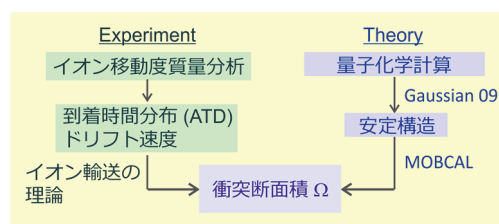


図 3: イオン移動度質量分析法を用いてクラスターイオンの構造を求める手順。衝突断面積の実測値と理論値の比較を行う。

イオン移動度質量分析法を用いてクラスターイオンの構造を求める場合には、図 3 にまとめた手順で行われることが多い。まず、イオン移動度質量分析実験の到着時間分布 (Arrival time distribution, ATD) またはドリフト速度から、クラスターイオンの衝突断面積の実測値をイオン輸送の理論式(式 1-3)を用いて得る。一方、量子化学計算 (*ab initio* 法、密度汎関数法など) によりクラスターイオンの安定構造を求め、その衝突断面積の理論値を算出する。この理論値の算出には Jarrold らが作成した MOBCAL プログラム[12] がよく用いられている。MOBCAL では三種類の計算方法を用いることができ、剛体球近似した衝突断面積や、衝突積分を計算することができる。これらの実測値と理論値とを比較することにより、クラスターイオンの構造を求める。

3. ケイ素クラスターイオン

炭素クラスターイオンとともに、イオン移動度質量分析法によるクラスターイオン構造研究の黎明期に行われた研究として、Jarrold らによるケイ素クラスターイオン Si_n^+ の研究をあげることができる[13]。

Jarrold らは、質量選別された Si_n^+ をドリフトセルに入射し到着時間を測定することで、各クラスターサイズ n における移動度を求めた。図 4 は、 n (= Atoms in Cluster) に対する移動度の変化である。ここでは、縦軸が相対移動度 (実測の移動度の値を、クラスターの構造が球状 (spherical) であると仮定して算出した移動度の理論値で規格化したもの) を用いてプロットされている。 n が 10 から増加するにつれて相対移動度が徐々に小さくなる傾向が見られている。この傾向はサイズ増加

に伴い、 Si_n^+ の構造が球状構造からずれていくためと考えられる。この相対移動度の減少傾向は $n \sim 27$ まで続いている。衝突断面積の値から、 Si_{27}^+ はアスペクト比が 3 程度の細長い偏長 (prolate) 構造をもつと結論された。さらに、 $n \sim 25$ からは偏長構造よりも相対移動度が大きい構造異性体が現れ、 $n = 60$ 付近まで観測された。この異性体は相対移動度が偏長構造の相対移動度よりも 1 に近いことから、偏長構造よりもコンパクトな球状に近い構造、または偏平 (oblate) 構造をもつと考えられる。大きいサイズのクラスターイオンが偏長構造をとらない理由は、球状または偏平構造の表面エネルギーが偏長構造のそれに比べ、小さくなるためであると結論されている。

この研究では、ドリフトセルへイオンを入射するエネルギーを高くすることで、偏長構造の Si_n^+ を、球状に近い構造を持つ Si_n^+ へ変化させる「アニーリング」に成功している[13]。例えば、 Si_{32}^+ の到着時間分布において、入射エネルギーを 50 eV にした場合は二つの分布が観測された。これらの分布は偏長および球状構造に帰属される。一方、入射エネルギーを 130 eV と高くした場合、到着時間の遅い偏長構造に対応する分布は消失し、到着時間の早い球状構造に対応する一成分の分布となる。この結果から、 Si_{32}^+ では球状構造の方が偏長構造よりも安定であることが明らかとなった。

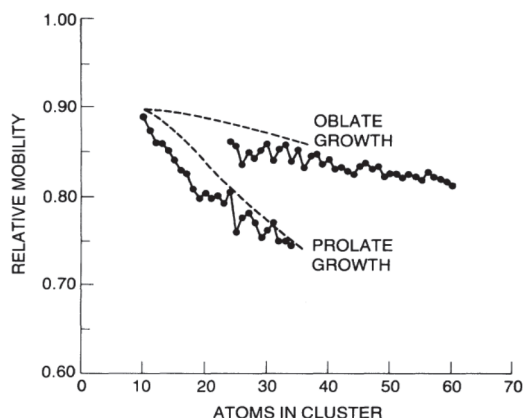


図 4: ケイ素クラスター正イオン Si_n^+ の移動度 [13]. 文献[13]より American Physical Society の許可を得て転載. Copyright 1991 American Physical Society.

4. 金属クラスター

前節で述べた、炭素やケイ素のクラスターイオンは、原子間の共有結合によりクラスターが形成されている。一成分の原子によりクラスターが形成されているため、クラスター内での電荷分布の偏りは小さいと言える。これは、金やアルミニウムといった金属原子からなるクラスター (金属クラスター) でも同じことが言える。金属クラスターイオンについても、 Au_n^+ [14,15], Al_n^+ [16], Sn_n^+ [17], Pb_n^+ [18]といった系で、イオン移動度質量分析法による研究が行われている。

Kappesらは 77-300 K の間で温度可変なドリフトセルを用い、金クラスター正イオン Au_n^+ ($n = 1-10$)のイオン移動度質量分析を行った[15]。その結果、セルが 160 K 以上の場合には一本のシャープなピークからなる到着時間分布が観測された。しかし 140 K 以下にセルを冷却した場合、 Au_9^+ のみ到着時間分布が二本のピークに分裂することが見出された (図 5)。この到着時間分布の傾向が現れる理由として、以下の三つの可能

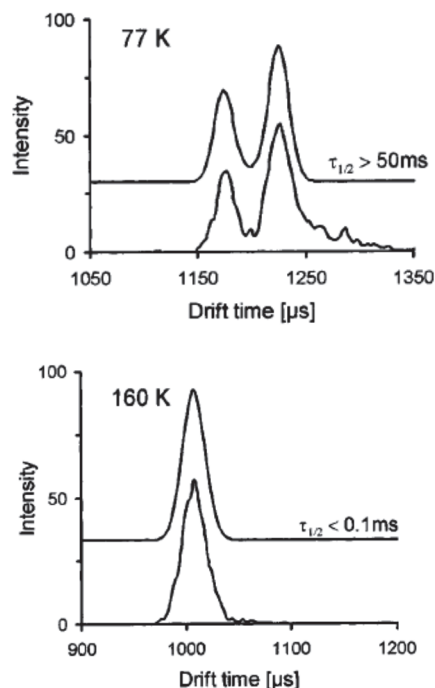


図 5: Au_9^+ の到着時間分布. (上図)ドリフトセルの温度が 77 K の場合、(下図)160 K の場合. 各図中で、上の線が異性化反応の速度を仮定して計算された到着時間分布. 下の線が実測の到着時間分布. 文献[15]より American Institute of Physics の許可を得て転載. Copyright 2002 American Institute of Physics.

性が考えられる。①観測した温度領域全体で二種類の異性体が、互いに異性化せずに独立に存在する可能性。この場合、異性体の衝突断面積の温度依存性が異なり、低温では断面積が異なるが高温では一致する。②140 K 以下では二種類の異性体が存在するが 160 K 以上では一種類の異性体に平衡が偏る可能性。③観測した全温度領域で二種類の異性体が存在するが、160 K 以上では移動度分析の観測時間スケール(約 1 ms)よりも速く異性化が起きる可能性。これらの可能性のうち、衝突断面積の温度依存性に不連続な変化が考えにくいこと、および 77-120 K では二つの分布の強度比が変化しないことから、①、②の可能性は排除された。彼らは、二種類の異性体間における異性化反応速度を仮定し、その場合の到着時間分布を理論的に求めた。その結果、160 K 以上では二種類の異性体間の異性化が 0.1 ms よりも速く起こることがわかり、③の可能性が支持された。この到着時間分布の分裂は、量子化学計算を併用した結果、図 6 に示す異性化反応を用いて解釈された。すなわち、低温では異性化反応が起きないため到着時間分布に異性体 A, B に対応する分布が現れる。しかし 160 K 以上では速く異性化が起きるために、到着時間分布にはピークが一本だけ観測されると結論されている。さらに、低温で異性体 A, B の強度比が 1:2 であることから、二つの異

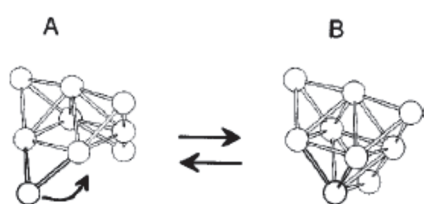


図 6: Au_9^+ の異性化反応. 低温では異性体 A, B 間での異性化が起きず、両方の異性体が存在するために到着時間分布が二本に分裂する(図 5). 一方、高温では異性化が速く起こるため、到着時間分布は一本となる. 異性体 A, B の構造は量子化学計算 (MP2, DFT) で得られた. 文献[15]より American Institute of Physics の許可を得て転載. Copyright 2002 American Insitute of Physics.

性体間の自由エネルギーの差が 0.5-1.0 kJ/mol と見積もられた. また、異性化反応速度の温度依存性から、異性化の活性化障壁が 10-20 kJ/mol と見積もられている.

5. イオン結合クラスター

金属酸化物 (M_xO_y) やハロゲン化アルカリ (MX) といった二成分の元素からなる物質は、バルクでイオン結晶になることが知られている. 例えば、ハロゲン化アルカリの一種である塩化ナトリウム (NaCl) では、ナトリウム原子に +1、塩素原子に -1 の電荷がそれぞれ局在し、 Na^+Cl^- というイオン結合により結晶が形成されている. このような正負のイオン同士が集まって形成されるイオン結合クラスターも、クラスター科学の分野で構造や反応性が盛んに研究されてきた. 筆者らは近年、酸化亜鉛 [$(ZnO)_n^+$]、酸化コバルト [$(CoO)_n^+$ 、 $Co_nO_{n+1}^+$]、酸化鉄 [$(FeO)_n^+$ 、 $Fe_nO_{n+1}^+$] など遷移金属酸化物クラスターイオンの構造について、2 節で紹介した装置を用いて、イオン移動度質量分析法により研究した[4,19,20]. 本節では、酸化鉄の研究結果[4]について述べる.

酸化鉄はバルクでは FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 で表される組成を持つことが知られている. 酸化鉄のナノ粒子は基礎科学的な興味とともに、触媒[21]や磁気記憶媒体[22]としての応用面でも盛んに研究されてきた. 近年、ナノ粒子の形成過程や物性を原子レベルで理解する目的で、気相の酸化鉄クラスターの実験および量子化学計算が行われている[23-27].

筆者らは、レーザー蒸発法と超音速分子線法を組み合わせる酸化鉄クラスター正イオンを生成し、まず質量スペクトルを測定した. 得られた質量スペクトルを図 7 に示す. 図 7(a) は緩衝気体 He が満たされていない空のドリフトセルを通過してきたクラスターイオンの質量スペクトルである. すなわち、この質量スペクトルには、イオン源で生成したクラスターイオンの質量分布が反映されている. 図 7(a) では、鉄と酸素原子が等量含まれている $(FeO)_n^+$ が $n = 10$ 程度まで観測された.

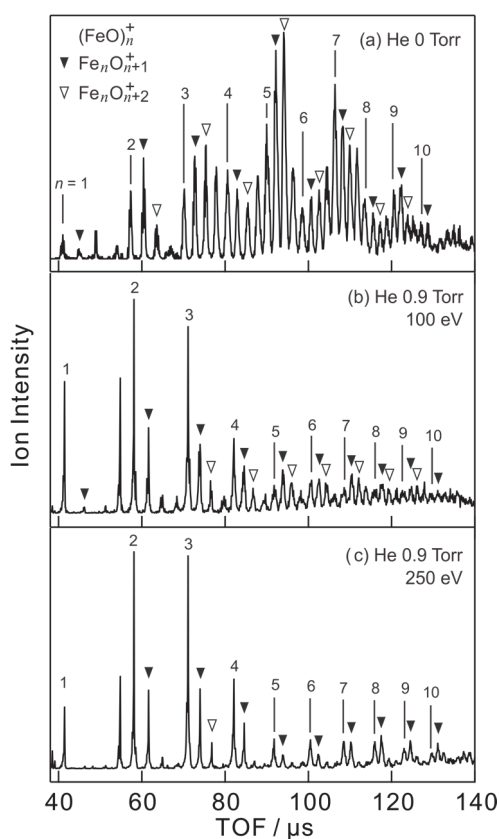


図 7: イオン移動度質量分析により測定された酸化鉄クラスター正イオンの質量スペクトル. (a) ドリフトセルに緩衝気体 He を導入しない場合, (b), (c) ドリフトセル内の He 圧力が 0.90 Torr の場合. (b) イオンの入射エネルギーは 100 eV. (c) 入射エネルギーは 250 eV. 文献[4]より American Chemical Society の許可を得て転載. Copyright 2014 American Chemical Society.

(FeO) $_n^+$ とともに、酸素過剰な Fe $_n$ O $_{n+m}^+$ も観測されており、様々な組成をもつクラスターイオンが生成していることがわかる。図 7(b), (c)には、緩衝気体 He が 0.90 Torr 満たされたドリフトセルを通過してきたクラスターイオンの質量スペクトルを示す。イオンの入射エネルギーが 100 eV の場合 (図 7(b)), (FeO) $_n^+$, Fe $_n$ O $_{n+1}^+$, Fe $_n$ O $_{n+2}^+$ の系列が観測された。さらに入射エネルギーを高くした場合 (250 eV, 図 7(c)), (FeO) $_n^+$ と Fe $_n$ O $_{n+1}^+$ の系列のみが観測された。過去に行われた酸化鉄クラスターイオンの衝突誘起解離[23]や光解離[24]の研究と比較した結果、ドリフトセル入射直後に Fe $_n$ O $_{n+m}^+$ ($m \geq 2$)の衝突誘起解離が起き、安定な組成である(FeO) $_n^+$ および Fe $_n$ O $_{n+1}^+$ が生成すると

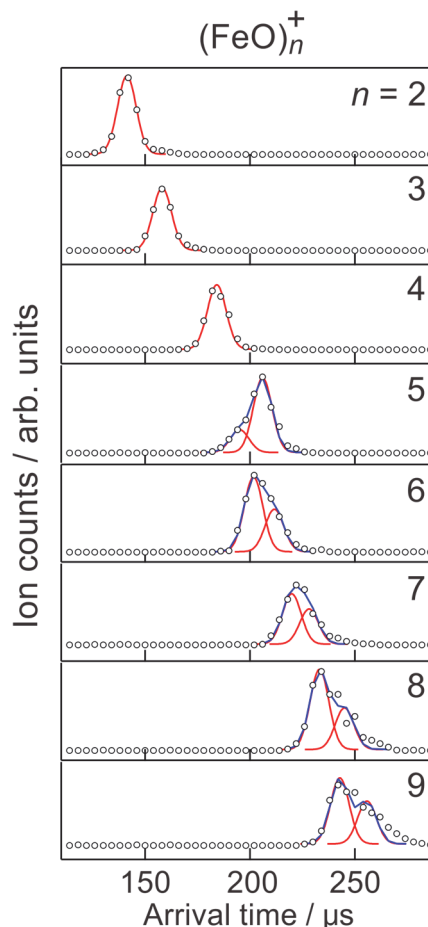


図 8: (FeO) $_n^+$ ($n = 2-9$)の到着時間分布. 黒丸は実測値, 赤線はフィッティングに用いたガウス関数, 青線はガウス関数を足した結果. 文献[4]より American Chemical Society の許可を得て転載. Copyright 2014 American Chemical Society.

結論した。この結果は、クラスターイオンをドリフトセルに入射することで、様々な組成のクラスターイオンのうち、安定な組成をもつクラスターイオンのみを抽出することができることを示している。実際、他の酸化金属クラスターイオン(酸化コバルト[20], 酸化バナジウムなど)でも、ドリフトセルを通過させることにより、安定な組成のクラスターイオンのみが残るといった結果が得られている。

図 8 に(FeO) $_n^+$ ($n = 2-9$)の到着時間分布(ATD)を示す。観測された ATD は、 $n = 2-4$ では一本のガウス関数で ATD が再現できるのに対し、 n が 5 以上の ATD はフィッティングに二本のガウス関数が必要であった。よって $n \geq 5$ のサイズ領域では、衝突断面積の異なる二種類の異性体が共

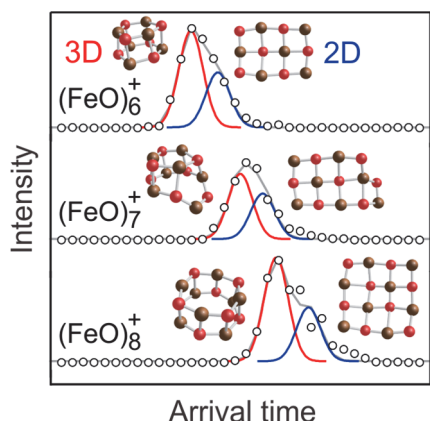


図 9: $(\text{FeO})_n^+$ ($n = 6-8$)の到着時間分布. 到着時間分布は赤と青のガウス関数でフィッティングできる. 赤の分布は三次元(3D)立体タワー型構造, 青の分布は二次元(2D)の平面シート型構造に帰属される. 文献[4]より American Chemical Society の許可を得て転載. Copyright 2014 American Chemical Society.

存していることが示唆される. また $n = 2-5$ では, n が大きくなるにつれて ATD が遅い時間へシフトしていることがわかる. しかし, $n = 6$ の ATD における強度が強い方のバンドは, $n = 5$ の強いバンドよりも早い時間に観測された. このことから, $(\text{FeO})_6^+$ には $(\text{FeO})_5^+$ よりも衝突断面積が小さいコンパクトな異性体が存在すると考えられる. 異性体の構造を明らかにするために, 筆者らは量子化学計算により $(\text{FeO})_n^+$ の安定構造を求めた. さらに, 安定構造における衝突断面積を, MOBCAL プログラム[12]を用いて算出し, ATD から求めた衝突断面積の実測値と比較した. 計算手法および結果の詳細は原著論文[4]を参考にしたい. 結果を大まかに述べると, $(\text{FeO})_n^+$ ($n = 3-8$)の ATD は, 二次元型の環状構造とシート型構造により帰属できることが見出された. さらに n が 6 以上では, コンパクトな三次元立体型構造に帰属される ATD も合わせて現れた. よって, 図 9 に示すように $(\text{FeO})_n^+$ ($n = 6-8$)では, 二次元シート型と三次元立体型構造が共存すると結論した.

6. 水クラスターイオン

共有結合及びイオン結合は 10^2-10^3 kJ/mol 程度の結合エネルギーをもつのに対し, 水素結合はそれらより弱い 10 kJ/mol 程度の結合エネルギー

一しかもたない. 水素結合クラスターイオンの代表例が水クラスターイオンであるが, この比較的弱い結合で形成された水クラスターイオンも, ごく最近, Russell らにより製作された実験装置により, イオン移動度質量分析法による研究が可能となった[28].

水の水素結合ネットワーク構造を研究する目的で, プロトンが付加した水クラスターイオン $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の研究は気相分光, 理論計算の両面から盛んに行われている. ごく最近, Russell らにより, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-120$)のイオン移動度質量分析を用いた研究[29]が行われた. 彼らは, エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) を用いて気相中に生成した $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ を, 80 K に冷却したドリフトセルに入射した. セルを通過したイオンを TOF 質量分析計で質量選別して検出することで, 各クラスターサイズ n のイオンの到着時間分布 (ATD) を測定した. 図 10 に $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-25$) の到着時間-質量数の二次元図を示す. この図を見ると, $n = 1-7$ では n が増加するにつれて ATD も遅い時間へ単調にシフトしている. しかし, $n = 8$ 以上では n が増加するごとの ATD の増加量が小さくなっている. この ATD の増加量が変化する傾向は, プロトンを取り囲む水分子の水素結合ネットワークが, n が 6-8 付近で鎖状から二次元的な構造へ変化するためと説明されている. これは以前に行われた赤外光解離分光[30], 量子化学計算[31]の結果とも一致する.

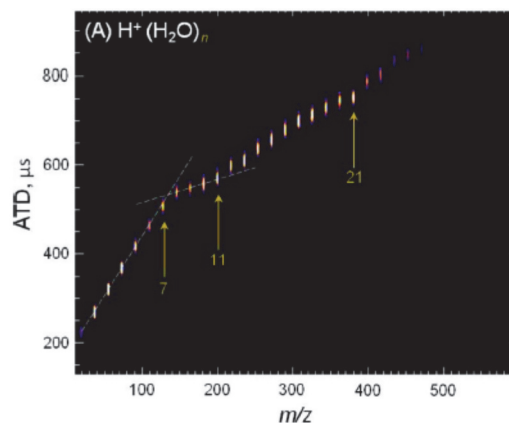


図 10: $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-25$)の到着時間-質量数の二次元図. 文献[29]より American Chemical Society の許可を得て転載. Copyright 2014 American Chemical Society.

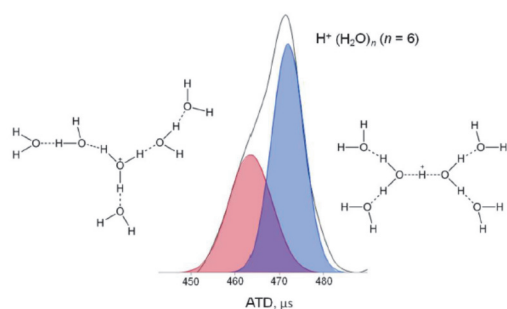


図 11: $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ の到着時間分布. 赤と青の分布でフィッティングされ, それぞれが Eigen 異性体(左の構造), Zundel 異性体(右の構造)に帰属される. 文献[29]より American Chemical Society の許可を得て転載. Copyright 2014 American Chemical Society.

さらに各サイズ n における ATD を細かく見ていくと, $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ では他のサイズのイオンと比べて幅広い分布を持ち, フィッティングするにはガウス関数が二本必要であることがわかった(図 11). Russell らは量子化学計算を用いて $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ の安定構造を求め, その衝突断面積を MOBCAL により算出した. 算出した衝突断面積の理論値を, 実測の ATD から得られた衝突断面積と比較した結果, H_3O^+ が中心にいる Eigen 異性体と, H_5O_2^+ が中心にいる Zundel 異性体の二種類の異性体が $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ では共存していることが見出された. 衝突断面積の理論値は Eigen 異性体が 46.46 \AA^2 , Zundel 異性体が 47.97 \AA^2 であった. よって, 図 11 の ATD の早い成分が Eigen 異性体, 遅い成分が Zundel 異性体に帰属できる. この二つの成分の強度は Zundel 異性体の方が大きい, これは Zundel 異性体の方が Eigen 異性体より約 1 kcal/mol 安定であるという過去の研究[31]とも矛盾しない.

7. おわりに

イオン移動度質量分析法を用いたクラスターイオンの構造研究を, 結合様式の異なる炭素・ケイ素クラスター, 金クラスター, 酸化鉄クラスター, 水クラスターを例に挙げて紹介した. 今回紹介したクラスター以外にも, イオン移動度質量分析法を用いた構造研究は幅広く行われている. 例えば, 分子クラスターイオンでは, アセチレンやベンゼン分子からなるクラスターイオン $(\text{C}_2\text{H}_2)_n^+$,

$(\text{C}_6\text{H}_6)_n^+$ の構造が研究され, クラスター内重合反応について議論されている[32,33]. また, 最近触媒分野で盛んに研究されている配位子保護金クラスター $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}]$ についてもイオン移動度質量分析法が用いられている[34].

イオン移動度質量分析法をクラスターイオンに適用する意義は, サイズ選別しかなされなかった従来の研究に, 構造異性体選別という新たな軸を加えることにある. 初めてクラスターイオンのイオン移動度質量分析が行われてから 20 年以上の時間が経過した. イオン移動度分析で得られる主要な物理量は衝突断面積であり, 各種レーザー分光で得られるスペクトルから得られる情報と比較すると構造情報に乏しい. そこで近年は, イオン移動度質量分析 (IMS) と光電子分光 (PES), 紫外光解離分光 (UVPD) などレーザー分光法を結合させた新たな実験装置の開発が進み, クラスターイオンや生体分子に適用されている[35-38]. これら IMS-PES, IMS-UVPD など実験手法を高次に組み合わせた装置の開発により, サイズ・異性体が分離されたイオンの構造がより詳細に解明されると期待できる.

なお, 東北大学の筆者らの研究室で行われたイオン移動度質量分析法による研究は, 小安喜一郎博士(現・東大院理・准教授)の尽力によるところが大きい. また, 本稿で紹介した酸化鉄クラスター正イオンの構造研究は, 大学院生の小向達也君, 森山遼一君の成果である. 筆者より, この場を借りて謝辞申し上げる.

参考文献

- [1] P. Schnabel, M. P. Irion, and K. G. Weil, *J. Phys. Chem.* **95**, 9688 (1991).
- [2] M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom.* **370**, 75 (2014).
- [3] K. Koyasu, T. Ohtaki, N. Hori, and F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.* **523**, 54 (2012).
- [4] K. Ohshimo, T. Komukai, R. Moriyama, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A* **118**, 3899 (2014).
- [5] 田沼肇, 原子衝突学会誌 **11**, 18 (2014).
- [6] E. A. Mason and E. W. McDaniel, 'Transport

- Properties of Ion in Gases' (John Wiley & Sons, New York, 1988).
- [7] H. E. Revercomb and E. A. Mason, *Anal. Chem.* **47**, 970 (1975).
- [8] G. von Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **97**, 8182 (1993).
- [9] C. L. Wilkins and S. Trimpin, 'Ion Mobility Spectrometry – Mass Spectrometry' (CRC Press, New York, 2011).
- [10] G. von Helden, P. R. Kemper, N. G. Gotts, and M. T. Bowers, *Science*, **259**, 1300 (1993).
- [11] G. von Helden, N. G. Gotts, M. T. Bowers, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 241 (1993).
- [12] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **100**, 16082 (1996).
- [13] M. F. Jarrold and V. A. Constant, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2994 (1991).
- [14] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **116**, 4094 (2002).
- [15] P. Weis, T. Bierweiler, E. Vollmer, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **117**, 9293 (2002).
- [16] R. R. Hudgins, M. Imai, M. F. Jarrold, and P. Dugourd, *J. Chem. Phys.* **111**, 7865 (1999).
- [17] A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2530 (2000).
- [18] A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 615 (2000).
- [19] K. Koyasu, K. Komatsu, F. Misaizu, *J. Chem. Phys.* **139**, 164308 (2013).
- [20] K. Ota, K. Koyasu, K. Ohshimo, F. Misaizu, *Chem. Phys. Lett.* **588**, 63 (2013).
- [21] Y. Wang, W. Yang, L. Yang, X. Wang, and Q. Zhang, *Catal. Today*, **117**, 156 (2006).
- [22] A. S. Teja and P.-Y. Koh, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **55**, 22 (2009).
- [23] M. Li, S.-R. Liu, and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **131**, 144310 (2009).
- [24] K. S. Molek, C. Anfuso-Cleary, and M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **112**, 9238 (2008).
- [25] N. O. Jones, B. V. Reddy, F. Rasouli, S. N. Khanna, *Phys. Rev. B* **72**, 165411 (2005).
- [26] S. Hirabayashi, M. Ichihashi, T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **114**, 13040 (2010).
- [27] N. M. Reilly, J. U. Reveles, G. E. Johnson, J. M. del Campo, S. N. Khanna, A. M. Köster, A. W. Castleman, Jr. *J. Phys. Chem. C* **111**, 19086 (2007).
- [28] J. A. Silveira, K. A. Servage, C. M. Gamage, D. H. Russell, *J. Phys. Chem. A* **117**, 953 (2013).
- [29] K. A. Servage, J. A. Silveira, K. L. Fort, and D. H. Russell, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1825 (2014).
- [30] M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, and N. Mikami, *Science*, **304**, 1134 (2004).
- [31] J.-C. Jiang, Y.-S. Wang, H.-C. Chang, S. H. Lin, Y. T. Lee, G. Niedner-Schatteburg, and H.-C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1398 (2000).
- [32] P. O. Momoh, S. A. Abrash, R. Mabrouki, M. S. El-Shall, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12408 (2006).
- [33] M. J. Rusyniak, Y. M. Ibrahim, D. L. Wright, S. N. Khanna, M. S. El-Shall, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 12001 (2003).
- [34] L. A. Angel, L. T. Majors, A.C. Dharmaratne, A. Dass, *ACS Nano* **4**, 4691 (2010).
- [35] S. Warnke, C. Baldauf, M. T. Bowers, K. Pagel, G. von Helden, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10308 (2014).
- [36] G. Papadopoulos, A. Svendsen, O. V. Boyarkin, T. R. Rizzo, *Faraday Discuss.* **150**, 243 (2011).
- [37] R. Moriyama, T. Ohtaki, J. Hosoya, K. Koyasu, F. Misaizu, *Eur. Phys. J. D* **67**, 13 (2013).
- [38] M. Vonderach, O. T. Ehrler, P. Weis, M. M. Kappes, *Anal. Chem.* **83**, 1108 (2011).

「原子衝突のキーワード」

原子軌道の相対論的収縮 (Relativistic contraction of atomic orbital)

速度 v で等速直線運動する系の長さは静止系と比べて $\sqrt{1-(v/c)^2}$ だけ短くなる (c は光速). これは特殊相対性理論に登場するローレンツ収縮である. 原子系でも実はローレンツ収縮が起こっている. つまり, 電子の運動によって電子波動関数 (原子軌道) が収縮する. 今回は, 原子軌道の相対論的収縮と呼ばれる上述の現象について解説する.

水素類似原子にビルアル定理を適用すると, 電子速度の二乗期待値の平方根 $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ と光速 c の比は原子番号 Z に比例する.

$$\beta \equiv \alpha Z = \frac{\langle v^2 \rangle^{1/2}}{c} \quad (1)$$

式(1)の後半の等号は非相対論の範囲で成立するので, 前半の等号を β の定義式とする. 比例定数 α は微細構造定数に一致する.

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (2)$$

式(1)の後半が成立する範囲であれば, $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ の値は Z から容易に推測できる.

$$\langle v^2 \rangle^{1/2} \approx \frac{Z}{137} c \quad (3)$$

式(3)は $Z = 70$ で $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ が光速の 50% に達することを示している. 相対論を考慮した Dirac 方程式を解けば, 相対論的収縮が考慮されて自動的に $\sqrt{1-\beta^2}$ が現れる. 実際, Schrödinger 方程式と Dirac 方程式を水素類似原子に適用し[1], $1s$ 波動関数 $\phi_{1s}(r)$ の形状を比較すると, 後者は $\sqrt{1-\beta^2}$ だけ収縮する. 電子の確率密度分布 $\rho(r) = 4\pi r^2 |\phi_{1s}(r)|^2$ も同等の比率で収縮する.

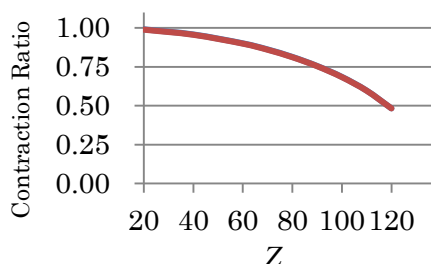


図 1: 水素類似原子の $1s$ 軌道の収縮率. Z は原子番号.

$\rho(r)$ が最大となる位置 r_{\max} の比として収縮率を定義し図 1 に示す. $Z = 120$ で収縮率は 50% に達する. 点電荷を仮定した Dirac 方程式では, $Z > 137$ になると $\sqrt{1-\beta^2}$ が虚数となり, 水素類似原子における Dirac 方程式の解は存在しない.

化学結合に関与する価電子軌道はどれほど収縮するであろうか. 図 2 にコペルニシウム ($Z = 112$) の $7s$ 軌道電子の ρ を示す. ρ の最大値を与える距離が約 $0.8 a_0$ (a_0 はボーア半径) 変化しており, 相対論的収縮が分子構造へ及ぼす影響は極めて大きい. 一方, 収縮率に着目すると, $Z = 112$ で $\sqrt{1-\beta^2} \approx 0.576$ であるが, 図 2 の ρ はそれほど収縮していない (約 0.75). 内殻電子による複雑な遮蔽効果が存在するために, 価電子軌道の収縮比率も複雑に変化する.

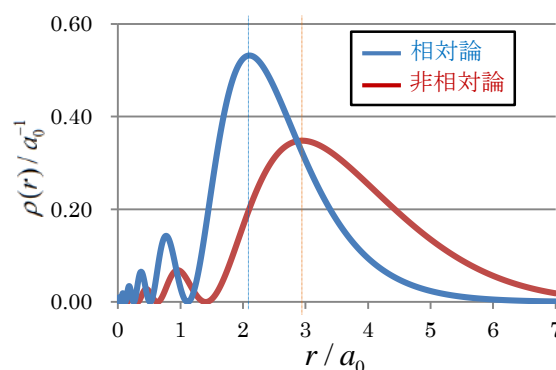


図 2: コペルニシウム (${}_{112}\text{Cn}$) の $7s$ 軌道の確率密度分布. 相対論と非相対論の比較. a_0 はボーア半径. (阿部穰里氏の計算による)

実際, Cs-Rn の範囲では, $6s$ 軌道の収縮率は Au で最大となる. 収縮率増加の順番は $\text{Hg} < \text{Pt} < \text{Au}$ であり, Z の順番ではなくイオン化傾向が小さくなる順番と一致する. 原子番号が更に大きい Tl, Pb, Bi になると収縮率はむしろ減少傾向となる[2].

図 2 のグラフのピーク位置の変化から推測されるように, 原子軌道の相対論的収縮は原子核近傍の波動関数の形状を著しく変化させる. 特に, 核-電子のフェルミ接触相互作用をもたらす原子核上の波動関数の値 $\phi_{ns}(0)$ は, 相対論補正を考慮しないとオーダーの推算すら困難となる[3].

(首都大学東京 波田雅彦)

参考文献

- [1] J. J. Sakurai, "Advanced Quantum Mechanics", Addison-Wesley Publishing Company (1967).
- [2] P. Pyykkö and J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 276 (1979).
- [3] J. Seino, W. Uesugi, and M. Hada, *J. Chem. Phys.*, **132**(17), 174105 (2010).

2014 年度 役員・委員会

会長

高橋正彦 (東北大学)

幹事

城丸春夫 (首都大学東京) [副会長]

加藤太治 (核融合科学研究所)

中井陽一 (理化学研究所)

渡邊 昇 (東北大学)

運営委員

東 俊行 (理化学研究所)

岡田邦宏 (上智大学)

小田切丈 (上智大学)

佐甲徳栄 (日本大学)

城丸春夫 (首都大学東京)

中村信行 (電気通信大学)

星野正光 (上智大学)

森下 亨 (電気通信大学)

市村 淳 (宇宙科学研究所)

鵜飼正敏 (東京農工大学)

加藤太治 (核融合科学研究所)

北島昌史 (東京工業大学)

田沼 肇 (首都大学東京)

長嶋泰之 (東京理科大学)

中井陽一 (理化学研究所)

渡邊 昇 (東北大学)

常置委員会

庶務委員会

委員長：渡邊 昇 (東北大学)

編集委員会

委員長：中井陽一 (理化学研究所)

行事委員会

委員長：加藤太治 (核融合科学研究所)

広報渉外委員会

委員長：城丸春夫 (首都大学東京)

顕彰委員会

委員長：鵜飼正敏 (東京農工大学)

編集委員 岸本直樹, 北島昌史, 富田成夫, 中井陽一,
彦坂泰正, 日高宏, 間嶋拓也, 森林健悟



しょうとつ 第11巻 第6号 (通巻61号)

Journal of Atomic Collision Research

©原子衝突学会 2014

<http://www.atomiccollision.jp/>

発行: 2014年11月17日

配信: 原子衝突学会事務局 <acr-post@bunken.co.jp>