

## 4A07

イオン移動度分析法による酸化鉄クラスターイオンの構造研究  
(東北大理<sup>1</sup>、東北大院理<sup>2</sup>) 小向 達也<sup>1</sup>、○大下 慶次郎<sup>2</sup>、美齊津 文典<sup>2</sup>

Structures of iron oxide cluster ions studied by ion mobility mass spectrometry

(Faculty<sup>1</sup> and Graduate School<sup>2</sup> of Science, Tohoku Univ.)

Tatsuya Komukai<sup>1</sup>, ○Keijiro Ohshimo<sup>2</sup>, Fuminori Misaizu<sup>2</sup>

【序】 遷移金属酸化物は半導体、触媒、磁性体などの応用分野において重要な化合物である。金属酸化物クラスターはこれらの機能性材料の局所構造とみなすことができるため、その構造について盛んに研究が行われている。特に、中性の酸化鉄クラスター  $\text{Fe}_m\text{O}_n$ 、及び正イオン  $\text{Fe}_m\text{O}_n^+$  の幾何構造に関する研究が近年、実験および量子化学計算によって行われている[1-5]。同じ個数の Fe 原子と O 原子からなる中性クラスター  $(\text{FeO})_n$  では、 $n \leq 5$  で単環構造、 $n \geq 6$  でタワー型構造が安定となる計算結果が報告されている[2]。正イオン  $(\text{FeO})_n^+$  については多光子吸収を用いた光解離実験により、質量分析を用いて解離イオン種が観測され、クラスターの安定性のサイズ依存性について議論されている[3]。しかし、質量分析の結果のみを用いてクラスターの幾何構造を議論することは、一般的に困難である。

イオン移動度分析法(IMS)は、イオンと緩衝気体との相互作用の大きさを利用して、イオンの構造に関する情報を得る手法である。本研究では、イオン移動度-質量分析法(IM-MS)を用いて酸化鉄クラスター正イオン  $(\text{FeO})_n^+$  ( $n=2-10$ ) の幾何構造を研究した。

【実験方法】 レーザー蒸発法により生成した鉄蒸気マイクロプラズマと  $\text{O}_2/\text{He}$  混合ガス ( $\text{O}_2$  濃度 0.5-2.5%) とを反応させ、超音速ジェットとして真空中に噴射することで酸化鉄クラスター正イオン  $\text{Fe}_m\text{O}_n^+$  を生成した。イオンは移動度分析のためのドリフトセルにパルス電場で 100-250 eV に加速して入射した。ドリフトセルには緩衝気体として 0.9 Torr の He を導入した。セル内にはイオンを進行方向に加速する静電場が印加されており、He 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、イオンは一定速度になってセルを通過する。セルを通過するのに要する時間  $T$  は、イオンの He 原子との衝突断面積  $\Omega$  に比例することが知られている。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、イオンの質量スペクトルを観測した。本研究で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達時間 (Arrival time  $\doteq T$ ) と定義した。到達時間を掃引して質量スペクトルを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を二次元プロットとして得た。

【結果と考察】 クラスターイオンのドリフトセルへの入射エネルギーを 100 eV にした場合、 $\text{Fe}_m\text{O}_n^+$  の質量スペクトル中には、Fe と O 原子が同数の  $(\text{FeO})_n^+$  とともに、Fe 原子よりも O 原子が過剰な  $\text{Fe}_n\text{O}_{n+m}^+$  で表されるクラスターイオンが多く観測された。一方、入射エネルギーを 250 eV に上げた場合、O 原子が過剰な  $\text{Fe}_n\text{O}_{n+m}^+$  の強度は減少し、 $(\text{FeO})_n^+$  の強度が増加した。これはドリフトセル内での  $\text{Fe}_n\text{O}_{n+m}^+$  と He 原子との衝突によって、 $(\text{FeO})_n^+$  が生成しているためと考えられる。以前行われた光解離実験[3]においても、 $\text{Fe}_n\text{O}_{n+m}^+$  からの酸素原子の脱離により

(FeO)<sub>n</sub><sup>+</sup>が解離イオンとして観測されており、本研究の結果と一致する。

図1に (FeO)<sub>n</sub><sup>+</sup> ( $n = 1-10$ ) の質量 (TOF) と到達時間からなる二次元プロットを示す。 $n \leq 5$  ではクラスターサイズ  $n$  の増加とともに (FeO)<sub>n</sub><sup>+</sup> の到達時間が単調に増加した。しかし  $n = 6$  の到達時間は  $n = 5$  の到達時間よりも短いことがわかった。

(FeO)<sub>n</sub><sup>+</sup>の構造をより詳細に明らかにする目的で、安定構造を量子化学計算(HF/3-21G)により求めた。その結果、 $n = 2$  で直線型、 $n = 3-5$  で単環、 $n = 6-10$  でタワー型の安定構造が得られた。さらに各安定構造における He 原子との衝突断面積を MOBCAL プログラム[6]により計算した。MOBCAL では各原子を剛体球と仮定した射影近似を用いている。その際、

原子の半径として Fe<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup>のイオン半径の文献値からスケーリングした値を用いた。図2に図1から得られた(FeO)<sub>n</sub><sup>+</sup>の衝突断面積の実測値と計算値を合わせて示す。各サイズにおける計算と実測の衝突断面積は良い一致を示した。図3に  $n = 5$  の安定構造である単環構造と、 $n = 6$  のタワー型構造を示す。 $n = 6$  のタワー型構造は  $n = 5$  の単環構造よりもコンパクトな構造であり衝突断面積が小さいため、図1で  $n = 6$  の到達時間が  $n = 5$  よりも短くなると考えられる。本研究のイオン移動度分析および量子化学計算の結果から、(FeO)<sub>n</sub><sup>+</sup>は  $n = 3-5$  で単環構造をとるのに対して、 $n \geq 6$  では単環よりもコンパクトなタワー型構造をとると結論した。

- [1] D.N. Shin et al., *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 4157.
- [2] N.O. Jones et al., *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 165411.
- [3] K.S. Molek et al., *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9238.
- [4] S. Yin et al., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *281*, 72.
- [5] A. Kirilyuk et al., *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 020405.
- [6] M.F. Mesleh et al., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16082.

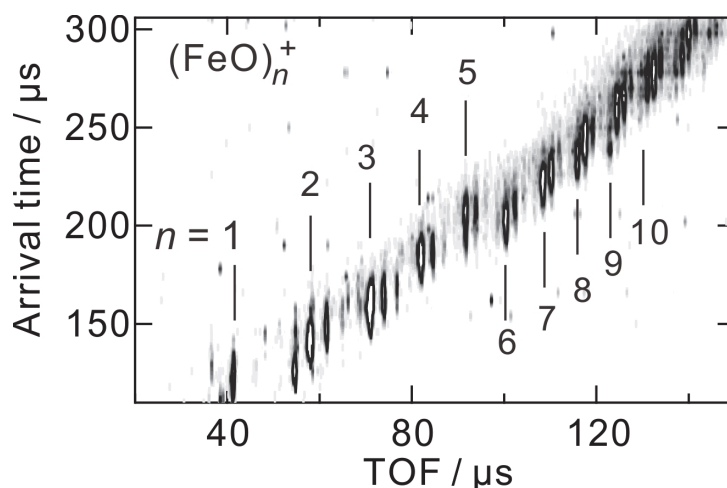


図1 (FeO)<sub>n</sub><sup>+</sup> ( $n = 1-10$ )の TOF と到達時間からなる二次元図

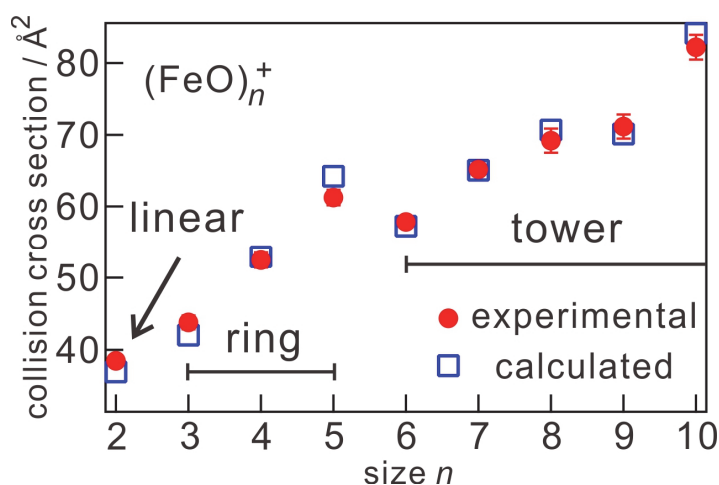


図2 (FeO)<sub>n</sub><sup>+</sup> ( $n = 2-10$ )と He 原子との衝突断面積 (●実測値、□計算値)

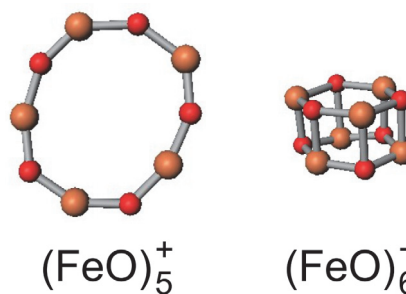


図3 (FeO)<sub>5</sub><sup>+</sup> と (FeO)<sub>6</sub><sup>+</sup> の安定構造