

イオン移動度分析法を用いた
酸化チタンクラスター正負イオンの幾何構造の研究

(東北大院理) ○則正 直哉, 森山 遼一, 大下 慶次郎, 美齊津 文典

**Structures of titanium oxide cluster ions studied by
ion mobility mass spectrometry**

(Tohoku Univ.) ○N. Norimasa, R. Moriyama, K. Ohshimo, and F. Misaizu

【序】 酸化チタンは、従来から光触媒や色素増感太陽電池といった機能性材料として注目されている。その結晶は、チタン原子に酸素原子が 6 個配位したルチル型やアナターゼ型と呼ばれる構造をとることが知られている。その一方で酸化チタンクラスターの構造は結晶構造と異なり、主にチタン原子に酸素原子が 4 配位した構造であることが量子化学計算によって示されている[1,2]。酸化チタンクラスターの反応に関する研究は、特に触媒反応の微視的モデルの観点から盛んに行われている[3]。しかしながら、このクラスターイオンの構造をサイズ毎に実験的に求めることは困難であるために、幾何構造に関する研究例は少ない。そこで本研究では、酸化チタンクラスター正負イオンのイオン移動度分析実験と量子化学計算による構造最適化を行い、衝突断面積の実測値と計算値を比較することによって幾何構造を決定した。さらに、イオン移動度分析に伴って起きる衝突誘起解離反応により得られたクラスターイオンの安定組成について考察した。

【実験】 酸化チタンクラスターイオンは、チタン固体試料をレーザー蒸発させ、 O_2 を 5 % 含む He キャリアガスを用いた超音速分子線法で生成した。生成したイオンはパルス状に印加された電場によって、0.80 Torr の緩衝気体(He)で満たされたドリフトセルへ導入された。このパルス電場の電圧値により、ドリフトセルにイオンが入射されるときの並進エネルギーを 50 – 350 eV の範囲で変化させた。入射されたイオンはドリフトセルに印加された静電場による加速と、緩衝気体 He との衝突による減速とのバランスによって、一定の速度(ドリフト速度)となりセルを通過した。セル内の温度は 180 – 190 K まで冷却した。ドリフト速度はイオンの衝突断面積に対応し、セルを通過する時間を求めることで各イオンの衝突断面積を算出することが可能である。ドリフトセルを抜けてきたイオンを反射型飛行時間質量分析計に導入し、質量選別して観測した。また、既報[1, 3]をもとに各クラスターイオンの幾何構造を密度汎関数法(B3LYP/6-31+G(d))によって構造最適化し、さらにイオン移動度計算プログラム MOBCAL を用いて各構造の衝突断面積の計算値を算出した。MOBCAL ではクラスターイオンと He との相互作用ポテンシャルを用いて各構造の衝突断面積を求めている。この衝突断面積の計算値と実測値を比較することにより、各サイズのクラスターの幾何構造を決定した。

【結果と考察】 本研究では、正イオン $Ti_nO_{2n}^+$ 、負イオン $Ti_nO_{2n+1}^-$ ($n = 2 - 7$) の衝突断面積を測定した。Fig. 1 に正負イオンの衝突断面積の実測値と量子化学計算により得られた計算値をプロットした。正イオン $Ti_nO_{2n}^+$ は $n = 2 - 7$ のうち $n = 2, 3, 4, 6$ に関しては既報[1]の構造の計算値と今回得られた実測値とが良好一致を示した。 $n = 5, 7$ に関しては計算値が実測値より小さい値を示したため、より衝突断面積の実測値に近い構造を計算により見出した。この構造

と既報[1]の最安定構造は全てTi原子に酸素原子が4個配位している点で共通しているが、酸素原子に配位しているTi原子の数が変わることにより構造が異なっている。また、この構造は既報[1]の最安定構造と比較して $n = 5$ では0.17 eV, $n = 7$ では0.68 eV安定であった。負イオン $\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}^-$ では実測値は既報[3]で得られた構造の衝突断面積の計算値と良い一致を示した。

さらに、入射エネルギー(E_i)を変化させることによってクラスターの衝突誘起解離を観測した。Fig. 2のように、 E_i を50 eVから350 eVに上げると、正イオンは $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}^+$ が強くなり、負イオンでは $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^-$ が安定な組成として観測された。既報[1]によると、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^+$ では不対電子が一つの末端酸素原子に局在化することによって、Ti-O結合が長くなり酸素原子が解離しやすくなるとされている。衝突断面積より求めた $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^+$ の構造はこの伸長したTi-O結合を持っており、そのためこの酸素原子が解

離した $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}^+$ イオンが安定に存在すると思われる。これに対して、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^-$ 負イオンにおいては余剰電子がチタン原子に局在化するため、正イオンのように伸長したTi-O結合を持たない。そのため、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^-$ からそれ以上酸素原子が解離することは難しく、この $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^-$ の組成が最終生成物として得られたと考えられる。

【文献】

- [1] Z. -W. Qu et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 8998 (2006).
 [2] W. Zhang et al., *Materials Chemistry and Physics* **130**, 196 (2011).
 [3] J. -B. Ma et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 2991 (2013).

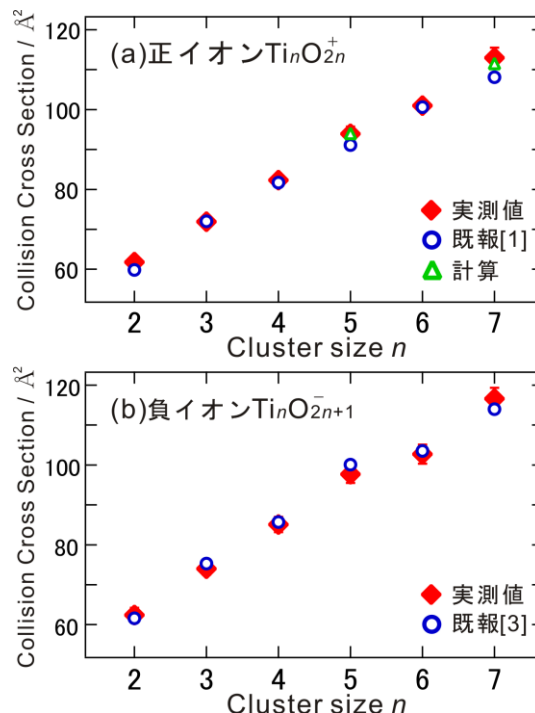


Fig. 1 衝突断面積の実測値と計算値
 (a) $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^+$, (b) $\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}^-$ ($n = 2 - 7$)

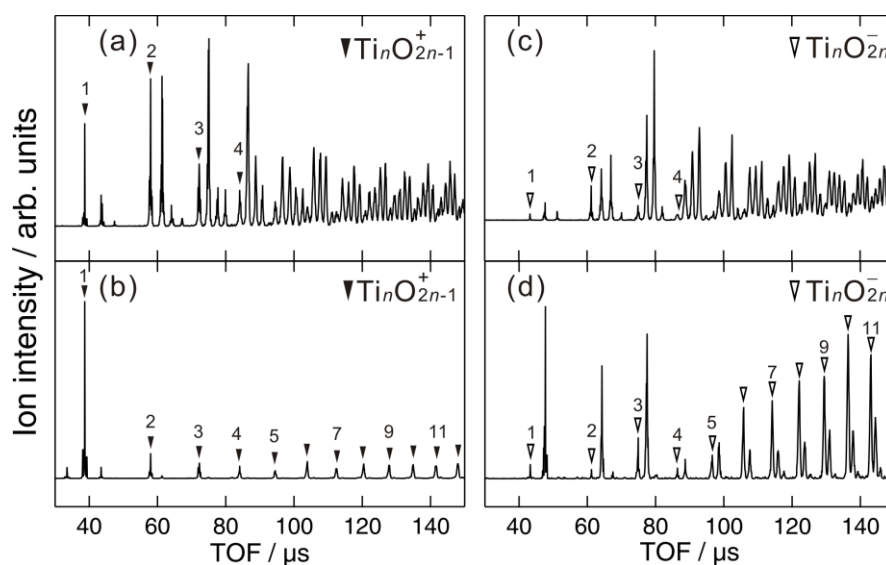


Fig. 2 酸化チタンクラスター正負イオンの質量スペクトル

- (a) 正イオン $E_i = 50$ eV, (b) 正イオン $E_i = 350$ eV
 (c) 負イオン $E_i = 50$ eV, (d) 負イオン $E_i = 350$ eV