

## イオン移動度分析法における衝突誘起解離反応を利用した 酸化バナジウムクラスターイオンの安定組成の研究

(東北大院理) ○森山 遼一, Jenna Wu, 田原 裕士, 大下 慶次郎, 美齊津 文典

### Stable compositions of vanadium oxide cluster ions obtained by collision-induced-dissociation reactions in an ion mobility spectrometry

(Tohoku Univ.) ○R. Moriyama, J. W. J. Wu, H. Tahara, K. Ohshimo, and F. Misaizu

【序】酸化バナジウム結晶は、バナジウム原子の酸化数が+IIとなるVOから、+Vとなる $V_2O_5$ まで、酸化数に依存して多様な組成が存在する。特に $V_2O_5$ は高い酸化作用を持つため、酸化触媒として工業的に広く用いられている。そこで、近年のナノ材料への関心の高まりから、微粒子系である酸化バナジウムクラスター( $V_mO_n$ )と有機分子との反応が、表面酸化反応のモデルとして研究されてきた[1]。しかし、VO結晶は歪んだ岩塩型構造、 $V_2O_5$ 結晶は斜方晶の層状構造であるのに対して、 $V_mO_n$ クラスターの安定な組成や構造は、バナジウムの原子数(サイズ)が小さなものを除いて未だ明らかにされていない。本研究では、イオン移動度分析に伴って起きる衝突誘起解離反応を利用して、酸化バナジウムクラスター正負イオン $V_mO_n^{+/-}$ の安定組成を $m=60$ まで決定した。さらに、イオン移動度分析法によって測定した衝突断面積と量子化学計算によって得られた構造の断面積を比較した。

【実験】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て構造を分析する手法である。この方法では、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、測定対象のイオンを入射する。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して一定速度(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)によって異なるために、ドリフト速度に差異が生じる。ドリフト速度を計測することによってイオンの衝突断面積を求めることができ、さらに構造異性体が複数存在すればそれらを分離することができる。

酸化バナジウムクラスターの正負イオンは、バナジウム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。生成したクラスターイオンは、パルス状に印加された静電場によってドリフトセルへ入射した。ドリフトセルを通過したイオンを反射型飛行時間質量分析計に導入して質量分析した。

【結果および考察】ドリフトセルへ入射する際のイオンの並進エネルギーを50-250 eVの間で変化させて、セル内のHeとの衝突エネルギーが異なる条件で観測を行った。入射エネルギー50 eVの条件では酸素原子が過剰なクラスターイオンが多く観測されたのに対して、250 eVの場合の質量スペクトル(Fig.1)では、より酸素原子の少ないクラスターが観測された。これは高い入射エネルギーでは、酸素原子過剰なクラスターがHeとの衝突によって衝突誘起解離を起こしてより安定なイオン種に変化したためと考えられる。

入射エネルギー250 eVで観測された強度の大きい安定な組成のクラスター正負イオンをTable.1に示した。これらの組成は $m=5-60$ のクラスターで観測された。

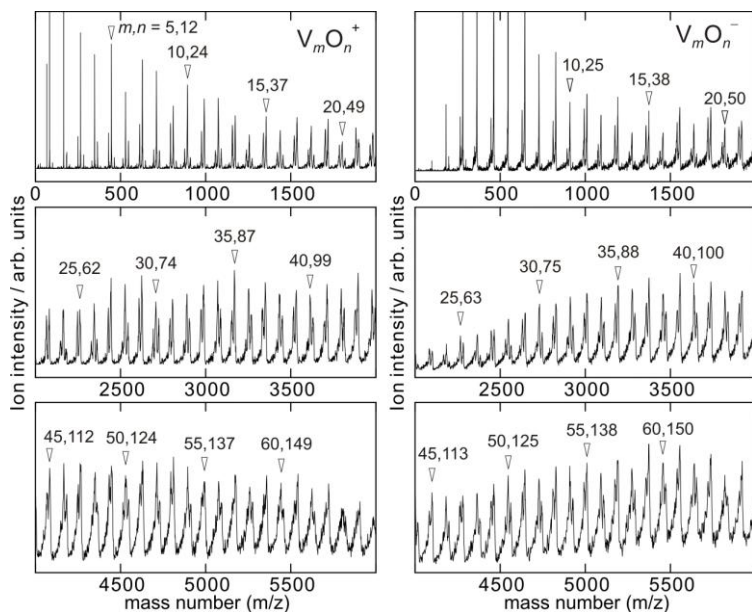


Fig.1 Mass spectra of  $V_m O_n^{+/-}$  up to  $m = 60$  with an injection energy of 250 eV.

長いと報告されている。さらに我々の量子化学計算において、 $(V_2O_5)_{m/2}^+$ のLUMOがこのVOの結合性軌道に対応したことから、 $(V_2O_5)_{m/2}$ のイオン化によって一つの末端O原子とV原子の結合次数が低下して解離しやすくなり、 $V_2O_4(V_2O_5)_{(m-1)/2}^+$ を生成していると考えられる。これに対して、 $(V_2O_5)_{m/2}^-$ では余剰電子がV原子の非結合性d軌道に局在している[4]ため、末端O原子との結合力に変化がなく、解離が起きにくいと考えられる。

また、奇数サイズのクラスターにおいて最も強く観測された  $VO_2(V_2O_5)_{(m-1)/2}^+$  および  $VO_3(V_2O_5)_{m/2}^-$  は、どちらもV原子が完全に酸化された+Vの酸化数をとる。酸化数+Vはバルクの  $V_2O_5$  結晶中のV原子と同じ酸化数であるため、この条件を満たす組成が他の組成に比べて安定に生成したといえる。

上記の計算[3,4]による酸化バナジウムクラスターイオンの構造および電子状態の予測は、 $m = 10$  以下に限られているが、本研究の実験結果から、 $m = 60$  という大きなサイズまでこれらの予測が適用できることを見出した。

また、実験によって得られた正イオンの各組成の衝突断面積と、HF/3-21Gによって最適化した中性の構造の断面積を比較したところ、V原子を骨格とした角柱構造( $m = 6-14$ )および多面体構造( $m = 16-60$ , Fig.2)が偶数サイズのクラスターにおいて誤差2%以内で一致した。

#### 【文献】

- [1] He et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **354-355**, 105(2013). [2] Sauer et al., *J. Phys. Chem. A.* **105**, 8588(2001).  
 [3] Castleman et al., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6289(2003). [4] Asmis et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 3122(2005).

Sauerらは量子化学計算によって、中性の偶数サイズの酸化バナジウムクラスターである  $(V_2O_5)_{m/2}$  の構造を  $m = 24$  まで予測している[2]。本研究において、 $(V_2O_5)_{m/2}^{+/-}$  は負イオンの最安定(もっとも強度の大きい)組成であり、正イオンでは二番目に強度が大きい組成である。正イオンにおける最安定組成が  $V_2O_4(V_2O_5)_{(m-1)/2}^+$  であることは、以下のように説明できる。すなわち、文献[3]の構造計算の研究では、 $(V_2O_5)_{m/2}^+$ において、ある一つの末端O原子とV原子との結合が他のVO結合に比べて特異的に

Table 1 The most and second stable stoichiometries of  $V_m O_n^{+/-}$  observed experimentally

Cation	Most stable	Second stable
$m; \text{even}$	$V_2O_4(V_2O_5)_{(m-2)/2}^+$	$(V_2O_5)_{m/2}^+$
$m; \text{odd}$	$VO_2(V_2O_5)_{(m-1)/2}^+$	$VO(V_2O_5)_{(m-1)/2}^+$
Anion	Most stable	Second stable
$m; \text{even}$	$(V_2O_5)_{m/2}^-$	$V_2O_4(V_2O_5)_{(m-2)/2}^-$
$m; \text{odd}$	$VO_3(V_2O_5)_{(m-1)/2}^-$	$VO_2(V_2O_5)_{(m-1)/2}^-$

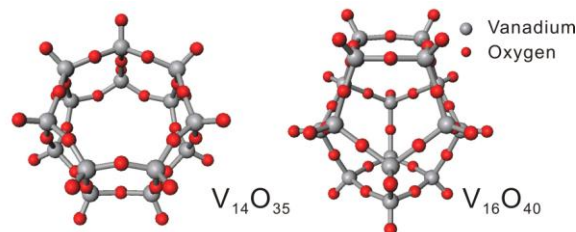


Fig.2 Structures of  $V_{14}O_{35}$  and  $V_{16}O_{40}$ .