

1P067

イオン移動度分析法による酸化鉄クラスターイオンへの CO 吸着反応の研究
(東北大院理) ○小向 達也、森山 遼一、中野 元善、大下 慶次郎、美齊津 文典

CO-adsorption reaction on iron oxide cluster ions investigated by ion mobility mass spectrometry
(Graduate School of Science, Tohoku Univ.)

○Tatsuya Komukai, Ryoichi Moriyama, Motoyoshi Nakano, Keijiro Ohshimo, Fuminori Misaizu

【序】 酸化鉄は磁気材料や酸化触媒として利用されている。酸化鉄クラスターは、これらの機能性材料の微視的モデルとして研究が行われている。例えば、量子化学計算によって中性の酸化鉄クラスター Fe_nO_m の幾何構造に関する研究が行われている[1]。しかし、実験的に構造を決定した報告は少ない上、報告されているクラスターのサイズも限られている[2]。例えば、赤外光解離分光によって Fe_4O_6^+ が籠型の構造をもつと報告されている[2]。また、一酸化炭素(CO)やメタン(CH_4)などの酸化触媒としての有用性を探るべく、酸化鉄クラスターイオンと小分子との反応実験も行われている[3,4]。こうした反応性の研究において、クラスターイオンの構造に関する情報は、より深く現象を理解するために必要不可欠である。

イオン移動度分析法は、イオンと緩衝気体との相互作用の大きさの違いを利用して、イオンの構造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を用いて酸化鉄クラスター正イオン $(\text{FeO})_n^+$ ($n \leq 9$) の幾何構造を研究した[5]。さらに、緩衝気体に CO を混合して酸化鉄クラスターイオンの反応性を調べた。

【実験方法】 レーザー蒸発法により生成した鉄蒸気プラズマと O_2/He 混合気体とを反応させ、酸化鉄クラスター正イオン Fe_nO_m^+ 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状に加速して入射した。ドリフトセルには緩衝気体として 0.90 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、電場による加速と He との衝突による減速とのバランスによって、イオンは一定のドリフト速度でセルを通過する。ドリフト速度は、イオンと He 原子との衝突断面積 Ω の逆数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得た。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

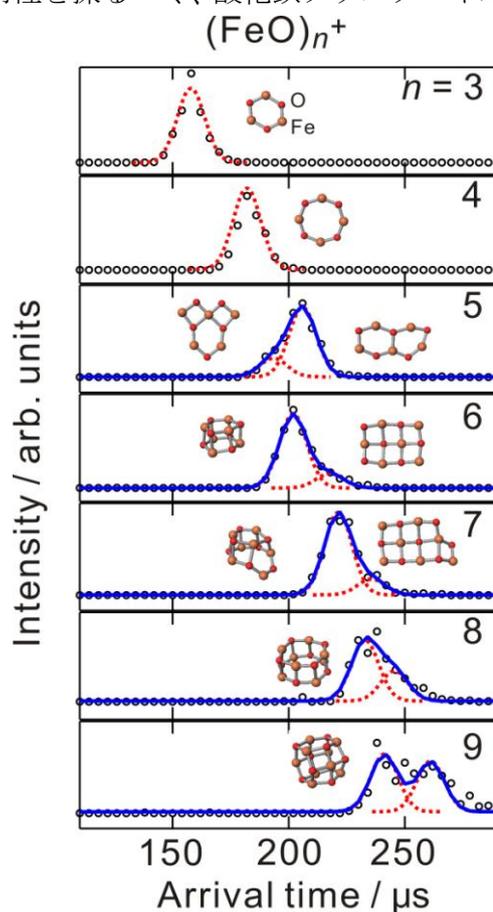


図 1 $(\text{FeO})_n^+$ ($n = 3-9$) の到達時間分布と各クラスターの構造。○: 実験値、点線: ガウス関数、実線: 二つのガウス関数の和。各クラスターの構造が各成分の隣に示してある。

部までの時間差を到達時間(Arrival time)と定義した。到達時間とセル長からドリフト速度を求めることができる。また、緩衝気体に反応気体 CO を一定量混合してセルに導入して、酸化鉄クラスターイオンと CO の反応性を調べた。

【結果と考察】 ドリフトセルに 150~250 eV で入射されたクラスターイオンは、セルの入口付近で He との衝突により、衝突誘起解離を起こす。この運動エネルギーで入射した場合、酸化鉄クラスター正イオンでは、酸素と鉄が等量の $(\text{FeO})_n^+$ が主に観測された。この組成を持つイオンについてイオン移動度分析および CO との反応実験を行った。

図 1 に各クラスターの到達時間分布を示す。 $n \leq 5$ ではクラスターサイズ n の増加とともに $(\text{FeO})_n^+$ の到達時間が単調に増加した。しかし $n = 6$ の到達時間は $n = 5$ の到達時間よりも早いことがわかった。また、 $n \geq 5$ では到達時間分布を再現するのに二つのガウス関数を必要としたことから、構造異性体が共存していると考えられる。このガウス関数のピークの到達時間から衝突断面積の実験値を求めた。その一方で、量子化学計算(B3LYP/6-31+G(d))によりイオンの安定構造を求めた。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。実験値と理論値の比較から、図 1 のように、 $n = 3-5$ では二次元的な環状構造、 $n = 6-9$ では三次元的なタワー型構造を取ると結論した。また、 $n = 5-8$ では、平面状の構造異性体が共存する [5]。

図 2(a)に緩衝気体として He を用いた場合の質量スペクトルを示す。主に $(\text{FeO})_n^+$ 、 $\text{Fe}_n\text{O}_{n+1}^+$ が観測された。緩衝気体に CO を 0.5%混合した場合の質量スペクトル[図 2(b)]では、 $(\text{FeO})_n^+(n = 3-6)$ への CO 吸着反応が観測された。CO を 2.5%まで増やした場合[図 2(c)]には、 $n = 4$ や 5 で複数の CO 分子の吸着反応が観測された。さらに、移動度分析により得られた $(\text{FeO})_n^+$ の構造情報を用いて $(\text{FeO})_n^+$ の CO 吸着反応の構造依存性を議論する。

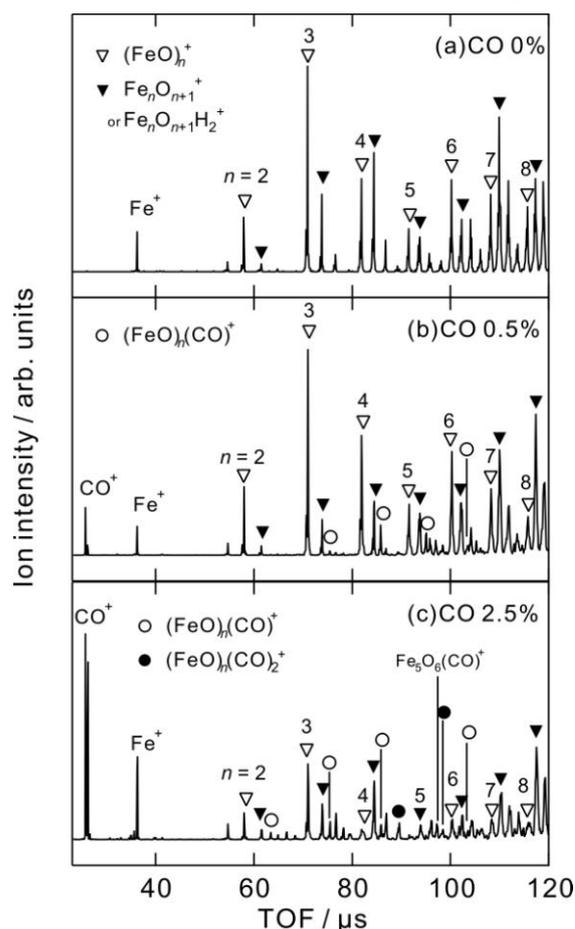


図 2 Fe_nO_m^+ を緩衝気体(He, CO 混合気体)で満たしたセルに導入して得られた質量スペクトル。CO 濃度はそれぞれ(a) 0%、(b) 0.5%、(c) 2.5%。

- [1] N. O. Jones et al., *Phys. Rev. B* **72**, 165411 (2005). [2] A. Kirilyuk et al., *Phys. Rev. B* **82**, 020405 (2010).
 [3] M. M. Kappes and R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1287 (1981).
 [4] D. Schröder and H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, 1433 (1990).
 [5] K. Ohshimo et al., *J. Phys. Chem. A* **118**, 3899 (2014).
 [6] M. F. Mesleh et al., *J. Phys. Chem.* **100**, 16082 (1996).