

イオン移動度質量分析法によるセリウム酸化物 クラスターカチオンの幾何構造の研究

¹東北大院理, ²東北大高教機構

○永田利明¹, Jenna W. J. Wu¹, 中野元善^{1,2}, 大下慶次郎¹, 美齊津文典¹

Structures of cerium oxide cluster cations studied by ion mobility mass spectrometry

○Toshiaki Nagata¹, Jenna W. J. Wu¹, Motoyoshi Nakano^{1,2}, Keiji Ohshimo¹,
Fuminori Misaizu¹

¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Geometrical structures of cerium oxide cluster cations, $Ce_nO_m^+$, were studied by ion mobility mass spectrometry. The clusters were generated by laser ablation of a CeO_2 rod in a helium gas pulse. Collision cross sections (CCSs) of the ions were obtained from ion mobility measurements using an ion drift cell filled with helium as a buffer gas. Most species showed monotonic growth in CCSs while several species such as $Ce_5O_6^+$, $Ce_5O_9^+$, $Ce_6O_8^+$, $Ce_6O_9^+$, and $Ce_7O_{11}^+$ showed characteristically compact CCSs among them. To assign geometries of the observed cluster ions, candidate structures were computed by density functional theory (DFT) calculations, and their theoretical CCSs were simulated to be compared with the experimentally obtained values. For $Ce_nO_{2n-1}^+$ series, the present results were generally consistent with previously reported structures determined by infrared vibrational predissociation spectroscopy. For $Ce_nO_{2n}^+$ series, the present results suggested more compact structures than previously proposed ones based on DFT calculations.

【序】 酸化セリウム(CeO_2)は酸素を吸収・放出する酸素保持能力を持つことから酸化還元触媒に用いられる。触媒反応のモデル系として気相クラスターの研究が行われており、セリウム酸化物クラスターについても化学反応が研究されてきた[1-3]。詳細な反応機構を議論するためには反応に関わるクラスターの幾何構造の情報が不可欠である。 $Ce_nO_m^+$ クラスターの構造は振動分光法による報告があるが、 $Ce_nO_{2n-1}^+$ ($n=2-5$), $Ce_2O_2^+$, $Ce_3O_4^+$ という組成に限られる[4]。 $Ce_nO_{2n}^+$ ($n=1-5$)など一部の組成は量子化学計算で構造が提案されているが[1]、実験による裏付けが望まれる。また、酸素保持能力に関する知見を得るためには、より幅広い酸化状態での構造情報が求められる。本研究ではイオン移動度質量分析法により $Ce_nO_m^+$ クラスターの幾何構造を検討した。

【方法 (実験・理論)】 真空チャンバー中で He (0.3 MPa)をパルス的に導入しつつ CeO_2 ロッドをレーザー蒸発することでセリウム酸化物クラスターカチオン($Ce_nO_m^+$)を生成した。これらのイオンをパルス電場でイオン移動度分析用のドリフトセルに導入した。長さ 100 mm のセルを 2.0 Torr, 155~180 K の He で満たし、 10 V cm^{-1} の静電場で加速されたイオンがセル内を通過するのに要した時間からイオン移動度を測定した。ドリフトセルを通過したクラスターイオンは飛行時間型質量分析計で観測した。各クラスターについて測定されたイオン移動度から衝突断面積(CCS)の実験値を得た。また、量子化学計算(B3LYP/SDD (Ce), D95+(d) (O))による構造最適化で各クラスターの構造の候補を求め、投影近似法で理論的な CCS を算出した。これを CCS の実験値と比較することでクラスターの構造を検討した。

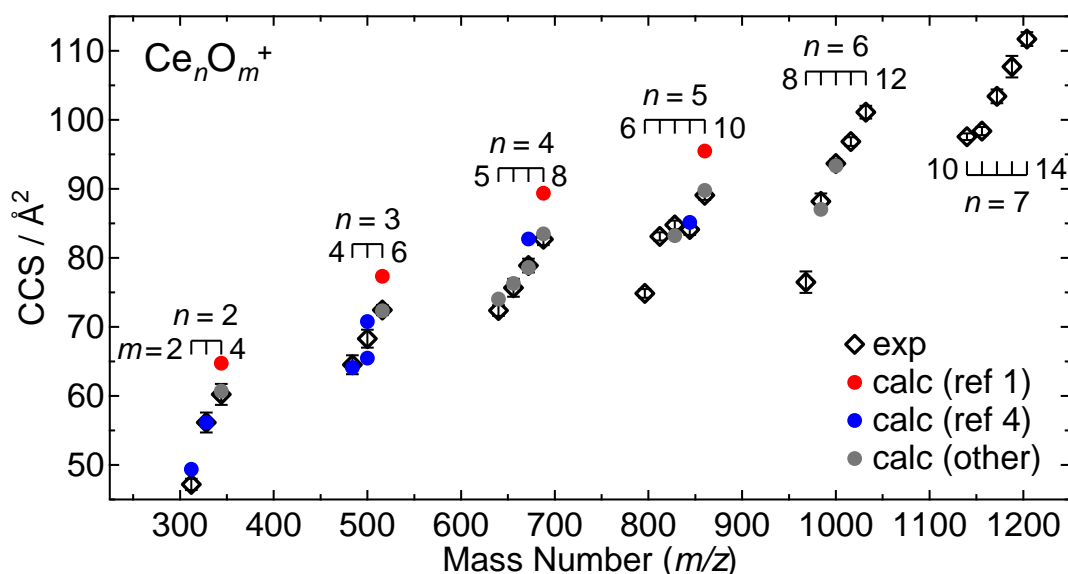


Fig. 1. Experimental and theoretical CCSs of cerium oxide cluster cations.

【結果・考察】 イオン移動度質量分析法で求めた Ce_nO_m^+ の CCS を Fig. 1 に示す。概ね原子数の増加に伴って CCS が増大していく単調な成長傾向を示したが、 Ce_5O_6^+ 、 Ce_5O_9^+ 、 Ce_6O_8^+ 、 Ce_6O_9^+ 、 $\text{Ce}_7\text{O}_{11}^+$ などは全体的な傾向より小さな CCS となっており、特に稠密な構造を取っていると考えられる。

$\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}^+$ ($n = 2-5$)、 Ce_2O_2^+ 、 Ce_3O_4^+ について赤外前期解離分光法(IRVPD)で報告された構造[4]の理論的な CCS を求めると、一部を除いて今回の結果と整合した(Fig. 1、青点)。 Ce_3O_5^+ は IRVPD で 2 つの構造異性体が見られ、今回測定された CCS はそれらの中間的な値となっていた。 Ce_4O_7^+ は IRVPD の構造より小さな構造が示唆され、クラスターの生成や観測条件の違いなどが考えられる。 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ ($n = 2-5$)について量子化学計算で提案されている構造[1]の理論的な CCS を求めると、今回観測された CCS はいずれもそれより小さな値を示し、より稠密な構造を取っていると考えられる(Fig. 1、赤点)。

既報の構造で説明できないクラスターや、構造が提案されていないクラスターについて構造計算を行い、最も測定結果に適合した構造の理論的な CCS を Fig. 1 に灰色点で示す。また、それらの構造を Fig. 2 に示す。特に $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ で表されるクラスターについて、反応の活性中心と考えられている末端位の酸素原子が従来の想定より少ないことが示唆され、この結果は反応性や反応機構の解釈において重要である。

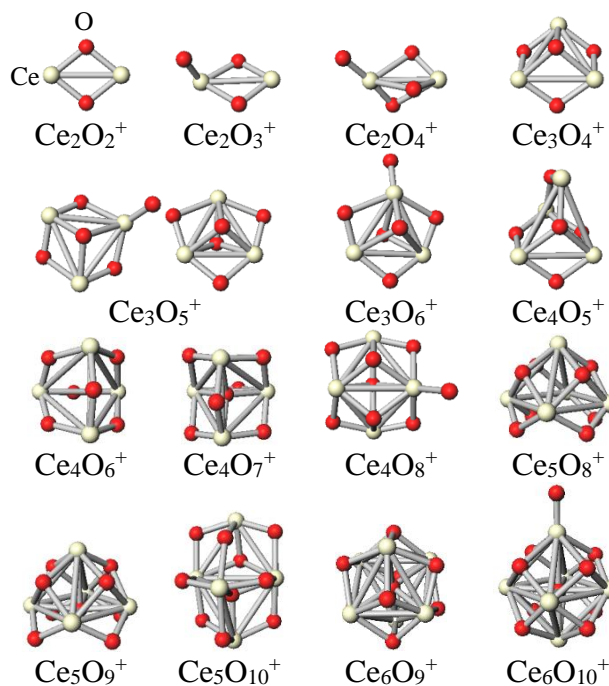


Fig. 2. Structures of Ce_nO_m^+ best fit for observed CCSs.

【参考文献】

- [1] X.-N. Wu *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3984 (2010).
- [2] S. Hirabayashi and M. Ichihashi, *J. Phys. Chem. A* **117**, 9005 (2013).
- [3] T. Nagata, K. Miyajima, and F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **119**, 10255 (2015).
- [4] A. M. Burow *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19393 (2011).