

Ir酸化物クラスター負イオンのイオン移動度測定： 酸化の進行に伴う構造モチーフの転換

¹東大院理, ²東北大院理, ³京大ESICB, ⁴東北大高教機構
○富原良平¹, 永田利明², Wu Jenna W. J.², 小安喜一郎^{1,3}, 中野元善^{2,4},
大下慶次郎², 美齊津文典², 佃達哉^{1,3}

Ion Mobility Measurement on Iridium Oxide Cluster Anions: Transition of Structural Motif along with Oxidation

○Ryohei Tomihara¹, Toshiaki Nagata², Jenna W. J. Wu², Kiichirou Koyasu^{1,3},
Motoyoshi Nakano^{2,4}, Keijiro Ohshimo², Fuminori Misaizu², Tatsuya Tsukuda^{1,3}
¹ Graduate School of Science, the University of Tokyo, Japan
² Graduate School of Science, Tohoku University, Japan
³ ESICB, Kyoto University, Japan
⁴ Institute for Excellence in Higher Education, Tohoku University, Japan

【Abstract】 In this study, we conducted ion mobility and mass spectrometry measurements combined with DFT calculation in order to gain insight into the structural evolution of iridium oxide clusters as a function of the numbers of Ir and O atom. Cluster anions Ir_nO_m^- ($n = 4-8$, $m = 0-15$) generated by laser vaporization were passed through a drift cell and detected by a mass spectrometer. Collision cross sections (CCSs) were determined from the arrival time in the cell. For $n = 4-7$, the CCS increased monotonically with m , except for Ir_7O_6^- which contained a more compact isomer. For $n = 8$, the CCS decreased abruptly between $m = 10$ and 12, suggesting the transition from planar structures to three-dimensional more-compact structures.

【序】 金属クラスターの触媒作用は、大気暴露によって生成する酸化物によって大きな影響を受けることから[1]、酸化の程度やその構造を理解することは触媒機能を理解し制御する上で重要である。酸化されやすい Co, Ni, Fe などの汎用金属クラスターの酸化物の構造は、質量分析・赤外分光法・イオン移動度測定・理論計算などの手法によって精力的に調べられてきた。例えば Co 酸化物クラスターでは、タワー様構造など立体的な形状をとるのに対して[2]、Ir 酸化物クラスターでは、酸化の進行とともに立体構造から平面構造へと遷移することが理論的に示唆されている[3]。本研究では、イオン移動度質量分析法を用いて Ir 酸化物クラスター負イオン Ir_nO_m^- ($n = 4-8$, $m = 0-15$) の衝突断面積を測定した。密度汎関数法(DFT)計算によって推定した構造の候補と比較することによって、クラスターの幾何構造について検討した。

【方法 (実験・理論)】 実験装置は、レーザー蒸発源・ドリフトセル・飛行時間型質量分析計で構成されている[4]。Ir ロッドに Nd:YAG パルスレーザーの第二高調波を集光し、酸素(0-5%)を混合した He(0.6 MPa)をキャリアガスとして用いて Ir 酸化物クラスター負イオン Ir_nO_m^- を生成した。生成したクラスターをパルス電場を用いて He (2.00 Torr, 150-180 K) で満たされたドリフトセル($L = 100$ mm)に導入し、 10 Vcm^{-1} の静電場下でイオンがセル内を飛行する時間(到達時間)を計測することでイオン移動度を測定した。ドリフトセルを通過したイオンは、リフレクトロン式飛行時間型質量分析計

で検出した。一方で、 Ir_nO_m^- の異性体の構造を DFT 計算で調べた。計算には Turbomole7.2 を用い、計算レベルを B3LYP/def-SV(P)として Ir_nO_m^- の構造最適化および NBO 電荷分布解析を行った。各クラスターのそれぞれの構造に対して投影近似法で衝突断面積(CCS)の理論値を計算し、実験により測定したイオン移動度から算出した CCS と比較することで、クラスターの構造について検討した。

【結果・考察】 Fig. 1 にイオン移動度測定の結果から算出した Ir_nO_m^- ($n = 4-8, m = 0-15$)の CCS 値を示す。 $n = 4-6$ では、 m もしくは n の増加に伴い CCS が単調に増大する傾向が確認された。この傾向は、主に原子数増大による構造の拡大によるものと考えられ、既報の計算結果 [3]とも矛盾しない。一方、 $n = 7$ では Ir_7O_6^- において到達時間分布に 2 つのピークが観測された (Fig. 2(a))。1 つは m の増加に伴い単調に増加する系列であり、他方はよりコンパクトな構造異性体に相当するものと考えられる。また、 $n = 8$ では、 $m = 0-10$ までは CCS が単調に増加し、 $m = 11$ で CCS の小さい異性体が共存し、 $m = 12$ からは CCS が顕著に小さい構造の系列のみが観測された。この傾向は、 $m = 10$ から $m = 12$ にかけて構造モチーフがよりコンパクトなものに転換していることを示している。DFT 計算によると、 $\text{Ir}_8\text{O}_{12}^-$ では立方体の各辺に酸素が挿入された対称性の高い立体型構造がエネルギー的に安定であることが示唆された。すなわちこの結果は、 $\text{Ir}_8\text{O}_{11}^-$ から $\text{Ir}_8\text{O}_{12}^-$ において平面構造から立体構造へと遷移することで説明できる。興味深いことに、同様の傾向は $n \geq 9$ の領域でも共通して観測されたため、Ir を 8 原子以上含むクラスターでは酸化の進行とともに 2 次元から 3 次元へと構造転換するものと考えられる。

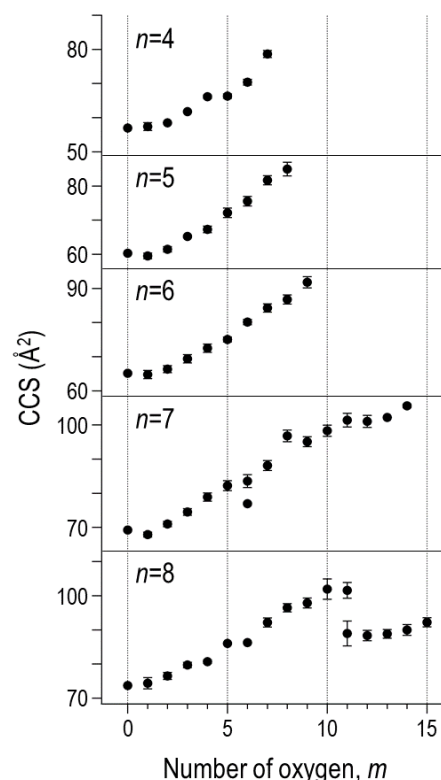


Fig. 1. Experimental CCS plot of Ir_nO_m^- ($n = 4-8, m = 0-15$).

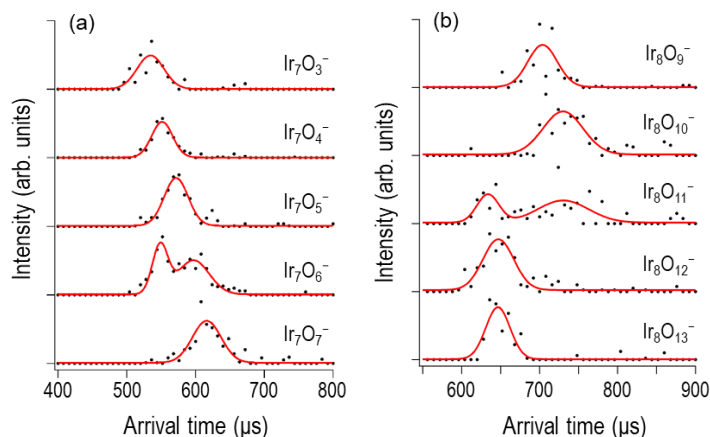


Fig. 2. Arrival time distribution plots of (a) Ir_7O_m^- and (b) Ir_8O_m^- .

【参考文献】

- [1] Sharif, M. J.; Maity, P.; Yamazoe, S.; Tsukuda, T. *Chem. Lett.* **2013**, 42, 1023.
- [2] (a) Yin, S.; Xue, W.; Ding, X.-L.; Wang, W.-G.; He, S.-G.; Ge, M.-F. *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, 281, 72. (b) Dijk, C. N. v.; Roy, D. R.; Fielicke, A.; Rasing, T.; Reber, A. C.; Khanna, S. N.; Kirilyuk, A. *Eur. Phys. J. D* **2014**, 68, 357. (c) Ota, K.; Koyasu, K.; Ohshimo, K.; Misaizu, F. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 588, 63.
- [3] Zhou, X.; Yang, J.; Li, C. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 9985.
- [4] (a) Misaizu, F.; Hori, N.; Tanaka, H.; Komatsu, K.; Furuya, A.; Ohno, K. *Eur. Phys. J. D* **2009**, 52, 59. (b) Misaizu, F.; Koyasu, K. *エアロゾル研究* **2013**, 28, 113.