

## チタン-エチレンクラスターの生成分布と負イオン光電子分光

(慶大理工)○北出雄平, 長岡修平, 中嶋敦

【序】水素は環境負荷の少ないクリーンなエネルギー源として大きく期待されており、その利用のために水素を大量かつ効率的に貯蔵する材料の開発、ならびに方法論の開拓が強く求められている。水素貯蔵材料の研究としては古くからアルカリ金属が着目されており[1]、水素の含有量が 9wt%まで高められたものの、水素の吸着過程の制御法に課題が残されている。水素を実用的なエネルギー源として利用するためには、物理吸着 ( $E_a < \sim 0.1$  eV) では室温領域にて安定に固定することができず、一方、化学吸着 ( $E_a > \sim 1$  eV) では吸着水素の反応性が乏しいといった制約から、両者の中間 ( $E_a = \sim 0.5$  eV) の吸着状態の実現が強く望まれている。近年、不飽和炭化水素化合物を配位した遷移金属錯体が、高い水素含有能 ( $\sim 9$  wt%) と上記の理想的な水素吸着エネルギーを示すことが理論的に示唆されている[2]。その研究では環状アルケン:  $C_mH_m$  ( $m = 4, 5, 8$ ) を配位したチタン (Ti) 原子が理想的な水素吸着エネルギー ( $E_a = 0.3 \sim 0.8$  eV) を示すとともに、18 電子則により最大水素吸着数が制限されることを明らかにしている[3]。しかし、遷移金属錯体による水素の吸着エネルギー及び水素吸着形態を実験的に検証した研究例は少なく、本研究では Ti 原子の吸着反応の中でエチレン分子を炭化水素として取り上げ、チタン-エチレンクラスターにおける水素吸着・脱離反応性の検証、ならびに負イオン光電子分光法による電子構造の解明を試みた。

【実験方法】真空槽内において、チタンの金属試料棒へ  $Nd^{3+}$ :YAG レーザーの第 2 高調波: 532 nm 集光し、生成した金属プラズマ蒸気をヘリウムキャリアガス押し圧 10~20 atm で冷却後に反応槽へ導入したのち、ヘリウム/エチレン混合ガス(エチレン 2%;  $\sim 2$  atm) と反応させることでチタン-エチレンクラスターを生成した。生成したクラスターのうち、負イオン種のみを加速し、飛行時間型質量分析器 (TOF-MS) を用いて質量スペクトルを観測した。さらに、355 nm 光を用いた負イオン光電子分光法を用いてチタン-エチレンクラスターの電子構造の評価を行った。

【結果・考察】レーザー蒸発法により生成したチタン蒸気のビームを反応槽においてエチレン気体と反応させて得られたチタン-エチレンクラスター負イオンの質量スペクトルを図 1 に示す。質量数が 100~300 の範囲において複数のブロードなピーク群が観測され、図 2 に示すようにそのピーク群は質量 12 の周期で分布するとともに、さらに各ピーク群は質量 1 の間隔で構成されていることが観測された。また、チタン-エチレンクラスター(以後  $Ti_n(\text{ethylene})_m = (n, m)$  と表記する)として、(1,3) (質量数 132) から (1,6) (質量数 216) に対応するピークが観測されたが、(1,7) に対応するピークは観測できなかった。

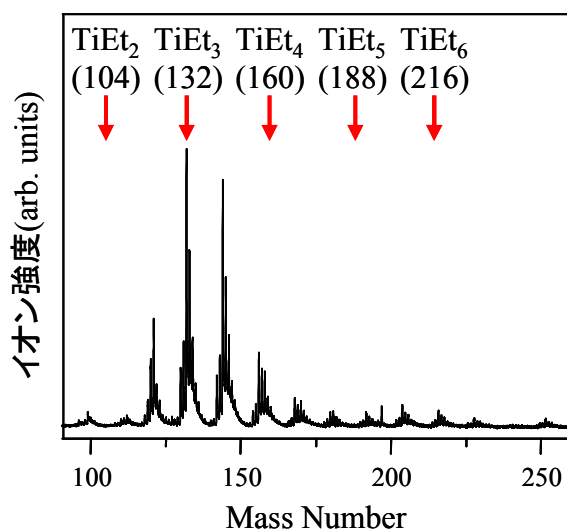


図 1 チタン-エチレンクラスター負イオンの質量スペクトル

Ti 原子が 4 電子、エチレン分子が 2 電子の価電子を与えると考えると、余剰電子を含めて、(1,3)は 11 電子、(1,6)は 17 電子を、一方、(1,7)は 19 電子を、総価電子数としてもつ。従って、チタン-エチレンクラスターの生成には、18 電子則による電子状態の安定性が働いていると考えられる。また、チタン-エチレンクラスター負イオンの中で最もイオン強度が強いのは (1,3)であり、チタン分子に対してエチレン分子が 3 配位することで電子的または幾何的に安定化することが、その要因として考えられる。ここで、エチレン分子と同じ 2 電子供与する一酸化炭素分子(CO)を配位させた  $\text{Ti}(\text{CO})_n^+$  の系において、Ti-CO の結合エネルギーを参照すると、CO 分子 4 個までは 1 eV 程度の結合エネルギーであるのに対して CO 分子 5 個以降では 0.7 eV 程度に低下することが報告されている[4]。CO 分子が配位する場合には、幾何的な安定性が大きくないと考えられるので、CO 分子 4 個までの高い結合エネルギーは、価電子数の総計が 11 電子までのクラスターでは、電子的安定性が高いことを示していると考えられる。したがって、本研究で観測された  $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)_3^-$  が生成しやすい理由は電子的要因によると判断できる。

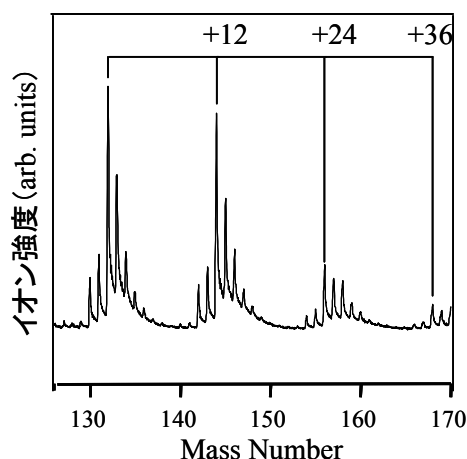


図 2 チタン-エチレンクラスター負イオンの質量スペクトル(図.1の拡大)

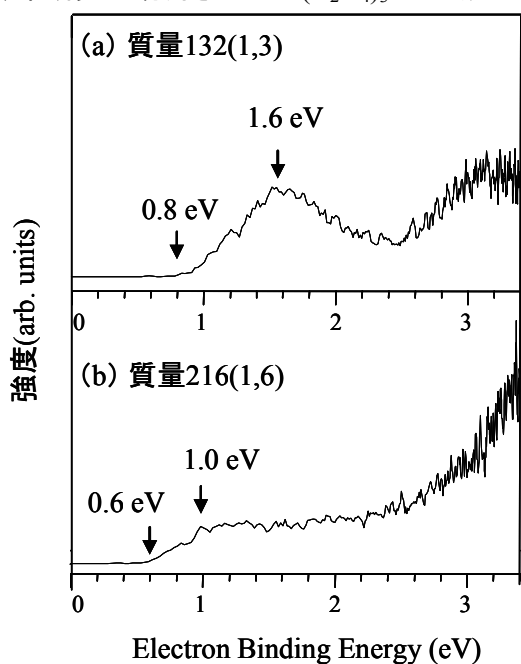


図 3 チタン-エチレンクラスター負イオン ((a) (1,3), (b) (1,6))の光電子スペクトル

図 3 には、(1,3)および(1,6)の組成のチタン-エチレンクラスター負イオンの光電子スペクトルを示した。得られた光電子スペクトルから(1,3)では電子束縛エネルギーが 1.6 eV であるのに対し、(1,6)においては 1.0 eV と低いことがわかる。しかしながら、図 1, 2 で示したように質量スペクトルに多数の副生成物が観測されることから、この光電子スペクトルが、分子状に吸着したエチレン分子とチタン原子とのクラスターによるものかどうかを見極める必要がある。現在、クラスターの生成条件ならびに負イオン化条件を変化させて、同一組成の異性体の有無について検証を進めている。

## References

- [1]P. Chen, X. Wu, J. Lin, and K. L. Tan, *Science* **285**, 91 (1999).
- [2]F. Weck and T. J. Kumar, *J. Chem. Phys.* **126**, 094703 (2007).
- [3]B. Kiran, A. K. Kandalam, and P. Jena, *J. Chem. Phys.* **124**, 224703 (2006).
- [4]F. Meyer and P. B. Armentrout, *Mol. Phys.* **88**, 187 (1996).