

## バナジウム族 2 成分クラスターのイオン化エネルギーと反応性の相関

(東大院・総合<sup>1</sup>, 東理大・理<sup>2</sup>) ○姫野 秀徳<sup>1</sup>, 福島 直弥<sup>1</sup>, 山田 昂<sup>2</sup>, 宮島 謙<sup>1</sup>, 真船 文隆<sup>1</sup>

【序】多元素クラスターの化学的, 物理的性質は組成によって変化する. したがってバルクと異なる反応性を示す多元素クラスターの研究が, 新たな触媒の開発につながると期待できる. 2 成分クラスターの研究は茅らの先駆的研究や Knickelbein, Castleman らの研究が知られているが, 2 成分クラスターを幅広い組成にわたって生成させることは未だに困難である. 我々は以前の研究において, バナジウム族元素である V, Nb, Ta から 2 成分を選択しレーザー蒸発法を用いて中性クラスターを生成させ, 中性クラスターの水素反応性の実験を行った(図 1 参照)[1]. 図から総原子数が 4, もしくは 5 であるとき高い水素反応性をもつことが分かる. これは以前 Rayner らが発表したバナジウム族 1 成分クラスターにおいても原子数が 4, 5 において高い水素反応性が測定されたことに合致している[2]. また, 2 成分クラスターについても 1 成分クラスターと同様に総原子数が 4 および 5 で反応特異性が保存されている点は興味深い. そこでこのバナジウム族 2 成分クラスターの水素反応性の組成依存性と各組成のクラスターの電子状態との相関を探る目的で, 2 成分クラスターのイオン化エネルギーを組成毎に測定した.

【実験方法】リクレクトロン型飛行時間型質量分析計を用いて実験を行った(図 2 参照). Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第 2 高調波(~10 mJ/pulse)をそれぞれ金属棒に集光し原子を蒸発させ, さらにパルスバルブよりヘリウムガスをキャリアガスとして噴出(背圧 9 気圧)し蒸気を冷却, 凝集させることでクラスターの生成を行った. このときカチオン, 中性, アニオンクラスターがそれぞれ生成するが, イオンレンズを用いて中性種のみを選別した. さらに波長可変の紫外レーザー(216~252 nm, 130 μJ/pulse, 6 mm φ)を照射することで光イオン化を行った. 質量分解能( $m/\Delta m$ )は 1100 であった.

【結果および考察】図 3 に光イオン化の実験結果の例として Ta<sub>n</sub>Nb<sub>m</sub>(n+m=5)の各波長におけるイオン化効率曲線を示す. イオン強度は光イオン化により得られた質量スペクトルのピーク面積から求めた. 図中の矢印で示したように波長に対してイオン強度が大きく変化する点をイオン化エネルギーとした. TaV, NbV においても同様にして, イオン化エネルギーを決定した(図 4 参照).

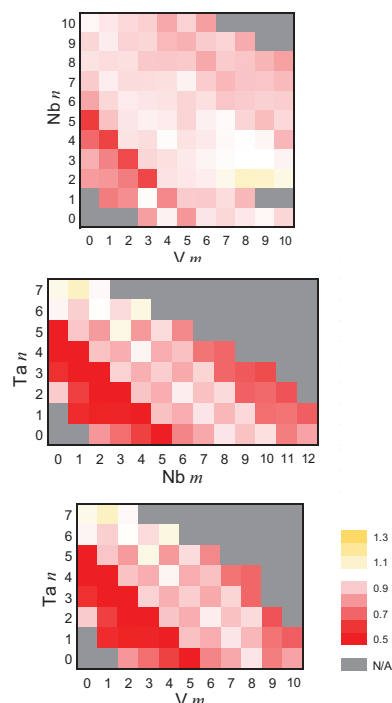


図 1 バナジウム族二成分中性クラスターの水素反応性の組成依存性  
赤色に近づくほど水素ガスとの反応前後のピーク面積比が大きい

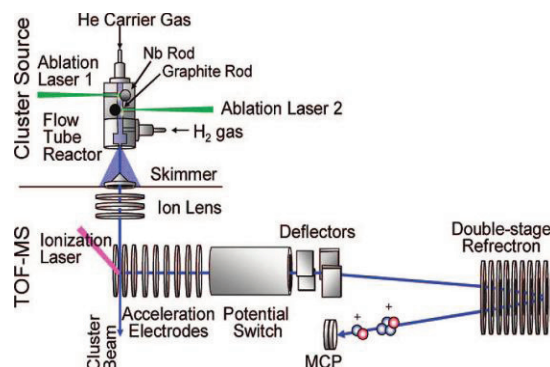


図 2 実験装置図

(i) イオン化エネルギーの組成に対する傾向

図 4(a)(b)(c)の各棒グラフにおいて手前側の組成ほど青色に近づいていることからイオン化エネルギーが低下している傾向がわかる。さらにどの場合にも総原子数が 8 から 9 になる際にイオン化エネルギーの段差が見られた。対角線方向(グラフの左右方向)すなわち総原子数  $n+m$  が一定であるクラスターについて注目すると、元素を置換してもイオン化エネルギーはゆるやかに変化することが分かった。

(ii) イオン化エネルギーと水素反応性の相関

一般に中性クラスターと水素分子の付着反応は、中性クラスターが水素分子の反結合性軌道へ電子供与することで起こるというモデルで説明されてきた。このとき中性クラスターからの電子供与はイオン化エネルギーが低いほど起こりやすいと考えられるので、2成分クラスターの組成の和が 4, 5 のとき、局所的に小さなイオン化エネルギーの値を示すことが期待される。しかしながら図 4 のいずれの組み合わせにおいても、 $n+m = 4, 5$  の組成でイオン化エネルギーの顕著な低下は見られなかったことから、水素付着反応ではクラスターから水素分子への電子移動が律速になっていないと考えられる。さらに、 $n+m=8$  と 9 で水素反応性に有意な差がない(図 1・4 参照)ことから、この系に対して上記モデルが適合していないことが分かった。

以上の結果から、バナジウム族の 2 成分クラスターについてはその水素反応性とイオン化エネルギーの間に相関が見られないことがわかった。

#### 【参考文献】

- [1] K. Miyajima, N. Fukushima, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A*. **2009**, 113, 4858-4861.
- [2] A. Berces, P. A. Hackett, L. Lian, S. A. Mitchell, D. M. Rayner, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 5476-5490.
- [3] M. A. Addicoat, M. A. Buntine, G. F. Metha, *Aust. J. Chem.* **2004**, 57, 1197-1203.

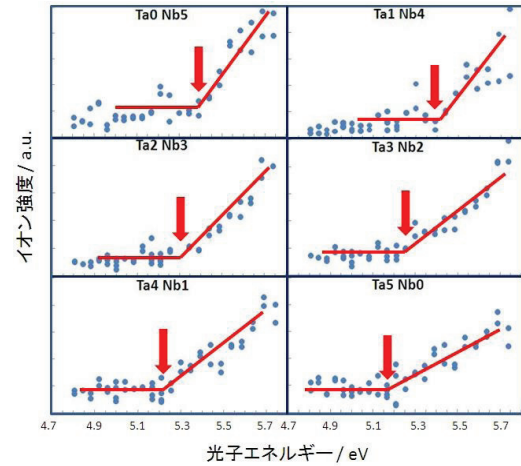


図 3  $Ta_n Nb_m$  クラスターのイオン化効率曲線

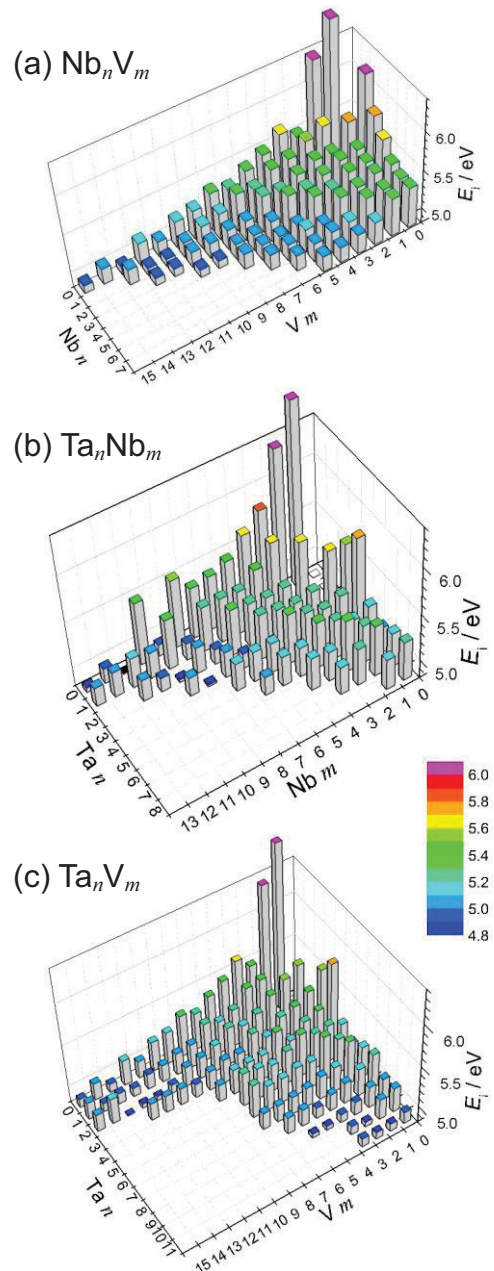


図 4 バナジウム族 2 成分クラスターのイオン化エネルギー