

Pt<sub>m</sub>O<sub>n</sub> クラスターの生成とその熱安定性(東大院・総合<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>)○山本 博隆<sup>1</sup>, 宮島 謙<sup>1</sup>, 安池 智一<sup>2</sup>, 真船 文隆<sup>1</sup>

【序】白金(Pt)はその触媒活性の高さから、自動車の排気ガス浄化触媒などに必要不可欠な物質である。現在コスト・埋蔵量の観点から、白金代替触媒に関する研究が盛んに行われている。そのアプローチ法の一つとして、多元素物質の設計が考えられる。多元素化を目指す上で、まず白金自体の性質を知る必要がある。これまでの白金クラスターに関する研究のほとんどは電荷を有するクラスターを取り扱っており、中性クラスターに関する研究例は少ない。そこで本研究ではまず、中性 Pt クラスターと亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)の反応について調べた。

また、Burch らによって Pt 固体表面の N<sub>2</sub>O 分解は、高温下では酸素分子の脱離を伴うことによって触媒的に進行することが報告されている[1]。そこで本研究では N<sub>2</sub>O 分子との反応により生成した Pt<sub>m</sub>O<sub>n</sub> クラスターの酸素分子の脱離反応についても検討した。

【実験方法】クラスターの生成は高真空チャンバー内で行った。真空チャンバー内の専用ホルダーにセットした2本の金属棒に Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm, ~20 mJ/pulse)をそれぞれ独立に集光して照射した。発生した金属蒸気をパルスバルブから噴出させたヘリウムガス(背圧 11 気圧)で冷却することで気相クラスターを生成した。続いて、下流のパルスバルブからヘリウムで希釈した N<sub>2</sub>O ガスを噴出させてクラスターと反応させた。さらに、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)により質量スペクトルを測定して、ピーク面積から各組成のクラスターの生成量を見積もった。中性クラスターのイオン化光源としては、F<sub>2</sub> レーザー(157 nm, 200 μJ/pulse)を用いた。

## 【結果および考察】

①中性 Pt クラスターの N<sub>2</sub>O との反応と濃度依存性

N<sub>2</sub>O ガスの濃度を変化させて中性 Pt<sub>m</sub> クラスターと N<sub>2</sub>O 分子の反応の濃度依存性を調べた。図 1 に、各濃度における N<sub>2</sub>O との反応後の質量スペクトル( $m = 6 - 12$ )を示す。ここでは Pt<sub>m</sub>O<sub>n</sub> を ( $m, n$ ) として表す。中性 Pt<sub>m</sub> クラスターに N<sub>2</sub>O 由来の O 原子が最大 3 個まで付着したことがわかる。この結果より、中性白金クラスターと N<sub>2</sub>O により、(1)–(3)式のような逐次反応が進行すると考えられる。そこで、図 2 に Pt<sub>m</sub>

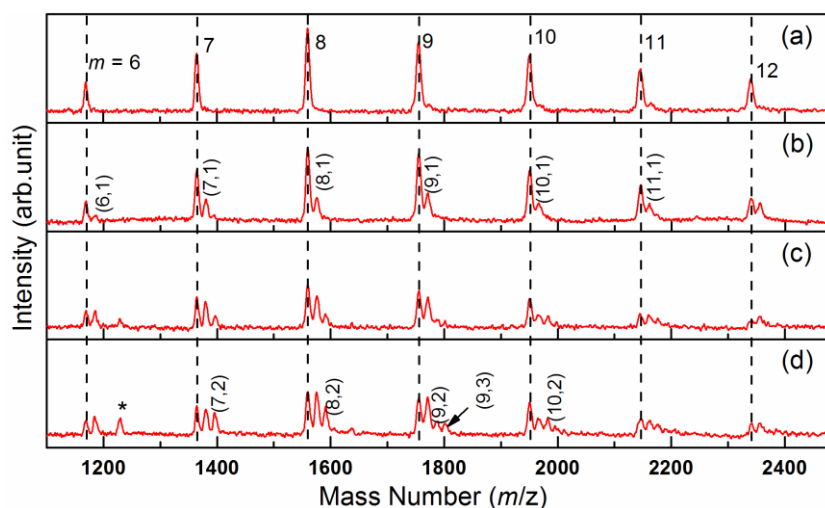
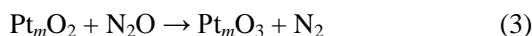
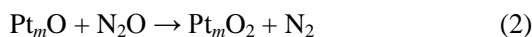
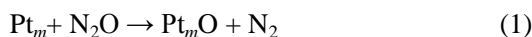


図 1 Pt<sub>m</sub>+N<sub>2</sub>O の反応後の質量スペクトル. N<sub>2</sub>O の数密度は (a)0, (b) $1.8 \times 10^{12}$ , (c) $9.1 \times 10^{12}$ , (d) $1.8 \times 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>. \*は酸化物クラスターに N<sub>2</sub>O が分子吸着したものと推定.

及びその酸素原子付着物の強度を、N<sub>2</sub>O の数密度に対してプロットした。



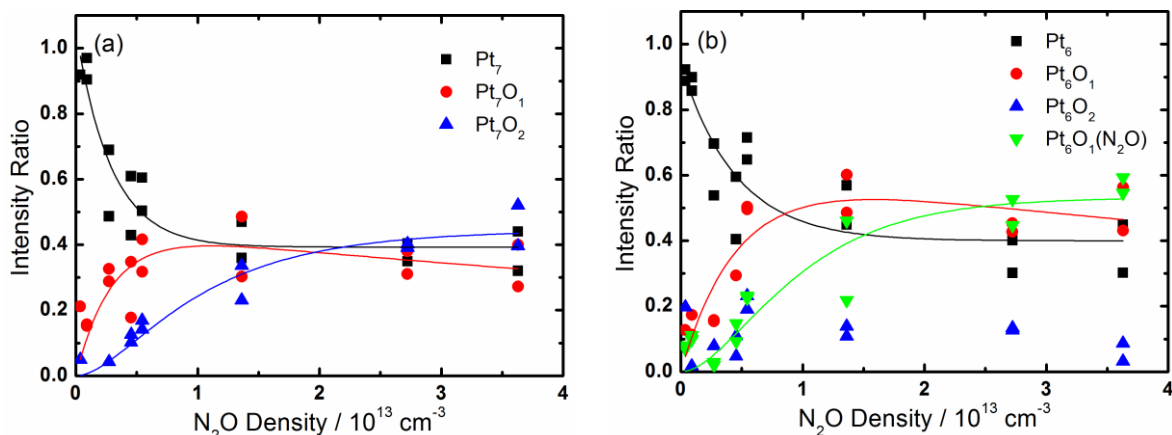


図2 Pt<sub>m</sub> クラスタ及びN<sub>2</sub>Oとの反応生成物の強度の数密度依存性 (a) Pt<sub>7</sub> (b) Pt<sub>6</sub>.

図2のプロットの縦軸は、各化学種の反応前後のピーク面積を反応前のPt<sub>m</sub>クラスタの強度で規格化したものである。図中の曲線は酸素付着が逐次的に進行すると考えた場合のモデル式で測定結果をフィッティングしたものである。Pt<sub>7</sub>の結果を示した(a)では、N<sub>2</sub>Oの数密度の増加に伴い、まずPt<sub>7</sub>O<sub>1</sub>が増加し、次いでPt<sub>7</sub>O<sub>2</sub>の強度が上昇した。このことから、N<sub>2</sub>Oが逐次的にPt<sub>7</sub>クラスタに酸素原子を付与する反応が進行していることがわかる。(a)のような傾向はm ≥ 8においても見られた。一方、Pt<sub>6</sub>の結果を示した(b)では、N<sub>2</sub>Oの数密度を高くしても、Pt<sub>6</sub>O<sub>2</sub>はほとんど生成せず、むしろPt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>(N<sub>2</sub>O)が生成した。この結果は、Pt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>にN<sub>2</sub>O分子が付着しても、引き続きN<sub>2</sub>Oの解離反応が進行しないことを示している。このことからPt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>は特異的に安定な構造を有することが予想される。量子化学計算によれば、O原子の吸着によってoctahedralなPt<sub>6</sub>は、図3のようにその骨格構造を大きく変える。N<sub>2</sub>OはOが吸着したPt原子にNの側から弱く付加するが、この付加体からN<sub>2</sub>OのOがα位のPt、O原子に近づくための活性化障壁は非常に高い。このためPt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>(N<sub>2</sub>O)は生成するものの、N<sub>2</sub>脱離は起こらずPt<sub>6</sub>O<sub>2</sub>は生成しないと考えられる。

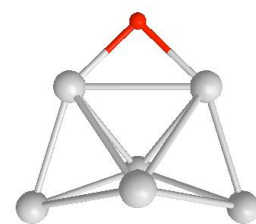


図3 Pt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>の幾何構造。Pt-PtにO原子がbridgeした構造となっている。

### ②Pt<sub>m</sub>O<sub>n</sub> クラスタの熱安定性

N<sub>2</sub>Oとの反応によりPt<sub>m</sub>O<sub>n</sub>クラスタを生成させたのち、室温から400℃まで加熱可能な反応管を通過させることにより熱安定性について測定した。図4では中性Pt<sub>m</sub>クラスタ(m = 6, 7)の各化学種の規格化した強度の温度変化の結果を示す。まずm = 7を見ると、n = 2では加熱するにしたがいPt<sub>7</sub>O<sub>2</sub>の強度が大きく減少した。また、加熱に伴い未反応のPt<sub>7</sub>の強度が増大した。一方、n = 1はほとんど変化なかった。これらのことから、Pt<sub>7</sub>O<sub>2</sub>クラスタから酸素分子として脱離したことを示している。一方、m = 6では温度の増加とともにPt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>の増加が見られた。このことは、より大きなクラスタからの解離でPt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>が生成し、さらにPt<sub>6</sub>O<sub>1</sub>は高温下でも安定に存在できることを表している。

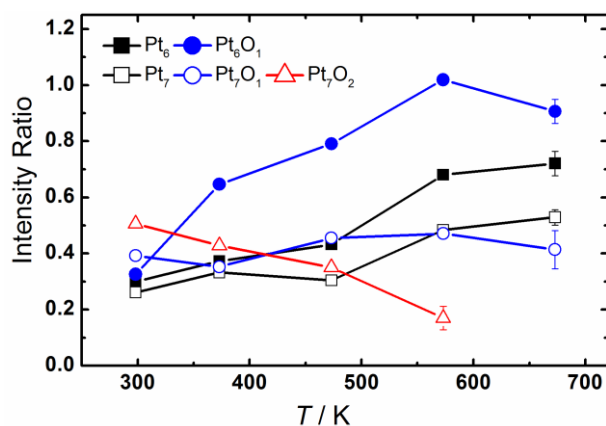


図4 Pt<sub>m</sub> 及び Pt<sub>m</sub>O<sub>1,2</sub> クラスタ強度の温度依存性。

### 【参考文献】

[1] R. Burch, S. T. Daniells, J. P. Breen, P. Hu, *J. Catal.* **2004**, *224*, 252- 260.

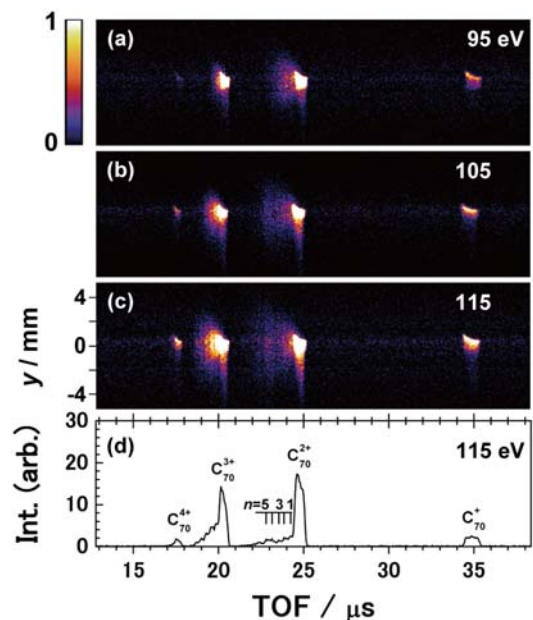
## 運動量画像観測と有限熱浴理論に基づく 炭素クラスターイオンの多段解離の速度論

(<sup>1</sup>分子研・<sup>2</sup>総研大)○見附孝一郎<sup>1,2</sup>・片柳英樹<sup>1,2</sup>

**【序】**我々はクラスターや高分子重合体の光解離機構と速度論の研究に供するための放射光励起解離断片画像観測装置を開発した[1]。本装置は、親分子の初期速度の影響を極力減らした上でフラグメント毎に散乱分布画像を分離できる機能を備えており、その3次元速度を直接観測することが可能である。さらに、放射光の波長を変えて光分解の初期内部エネルギーを制御しうる。今回は  $C_{70}$  から解離生成する2価クラスターイオン  $C_{70-2n}^{2+}$  ( $1 \leq n \leq 6$ ) の並進エネルギー放出(KER)を求め、逐次的  $C_2$  解離による振動温度の変化を有限熱浴 (finite-heat-bath) 理論とモデル非束縛法 (model free approach) に基づき考察した。ケージ構造で特徴付けられるフラーレン類は高い振動自由度を有し、ケージ全体に及ぶ共鳴構造に因って、どの原子も同等の C-C 結合エネルギーで束縛されている。従って、内部転換後に  $C_{70}$  ケージが急激に崩壊するような現象は通常起こらない。例えば  $C_{70} \rightarrow C_{58}^{2+} + 6C_2 + 2e^-$  の解離限界からさらに 35eV だけ余分の初期エネルギーを  $C_{70}$  に与えたとしても、ケージ全体が 5500 K まで振動励起された後 1 $\mu$ s 以上かけて  $C_2$  を6回放出して  $C_{58}^{2+}$  となって質量分析される[1b]。本発表では、画像観測法と統計理論を組み合わせた我々の手法により、クラスターイオンの多段解離を定量的に取扱うことができ、魔法数の発現原因まで追究しうることを提言したい。

**【実験】**UVSOR 施設のビームライン 2B で、光子エネルギー  $h\nu$  が 50 から 120eV の放射光を利用した。 $C_{70}$  試料粉末を円筒形の石英セルに充填し、真空中で 720 K に加熱して昇華させた(振動エネルギー 4.8eV)。発生した分子線は二つの小円孔により絞られて Eppink-Parker 型の撮像電極中で放射光と直角に交差する。光イオン化で生成するイオンは電場で加速されて、z 軸方向に 375 mm 離れた抵抗陽極電荷分配型の位置敏感型検出器 (PSD) に投影された。PSD の x, y 軸はそれぞれ分子線と放射光の進行方向に一致している。光電子イオン同時計測法を用いて、イオンが PSD に到着するまでの飛行時間 (TOF;  $t$ ) と到着位置 ( $x, y$ ) を実時間で記録した。

**【結果】**異なる放射光波長で得られたイオン信号強度の ( $x, y, t$ ) に関するリストデータを  $x$  について積分し、 $y-t$  分布として図 1a-c に示す。親イオン  $C_{70}^{z+}$  ( $z = 1 - 3$ ) が最も強い信号群を与えるが、その斑紋よりも低 TOF 側に、 $y$  軸に沿って伸びる  $C_{70-2n}^{z+}$  ( $n \geq 1$ ) の縦縞が多数観測された。図 1a-c の時間スライスから  $C_{70-2n}^{z+}$  の  $y$  分布を抽出し、速度の  $y$  成分  $v_y$  に変換したのち、モデル非束縛法から予想される Maxwell-Boltzmann 分布関数で最小自乗フィットを行った。さらに、逐次的  $C_2$  放出機



**Fig. 1.** (a-c)  $y-t$  maps of the photoions from  $C_{70}$ . The list-mode data are summed over the whole  $x$  range, while  $y$  is proportional to the  $y$  component of the ion velocity. (d) Photoions TOF spectrum obtained by integrating the counts of (c) over the whole  $y$  range.

構の下で、上記分布関数のデコンボリューション解析から  $v_y$  の自乗平均平方根(rms)の増加量を計算し、最終反応段  $C_{70-2n+2}^{2+} \rightarrow C_{70-2n}^{2+} + C_2$  の KER の平均値  $E_{COM}(n)$  を求めた。この値および単純等分配モデルからの予想値  $E_T(1)$ 、 $E_T(2)$  を図2に  $h\nu$  の関数としてプロットした。

**【理論】** 熱平衡と量子過程可逆性に基づいて  $E_{COM}(n)$  の評価を試みた。余剰エネルギー  $E_{ex}$  を持つ親イオン  $C_{70}^{2+}$  から  $C_2$  放出が始まる。 $p$  段目の  $C_{70-2p+2}^{2+} \rightarrow C_{70-2p}^{2+} + C_2$  の反応系と生成系のマイクロカノニカル温度をそれぞれ  $T_{MC}(p-1, E_{ex})$  と  $T_{MC}(p, E_{ex})$  とすれば、

$$k(p, E_{ex}) = A(p) \exp \left\{ \frac{-D_0(p)}{T_{em}(p, E_{ex}) k_B} \right\} \quad (1)$$

$$T_{em}(p, E_{ex}) \approx T_{MC}(p-1, E_{ex}) - \frac{D_0(p)}{2(C_{p-1} - 1)k_B} \quad (2)$$

$$E_T(p) = 1.5k_B T_{MC}(p, E_{ex}) \quad (3)$$

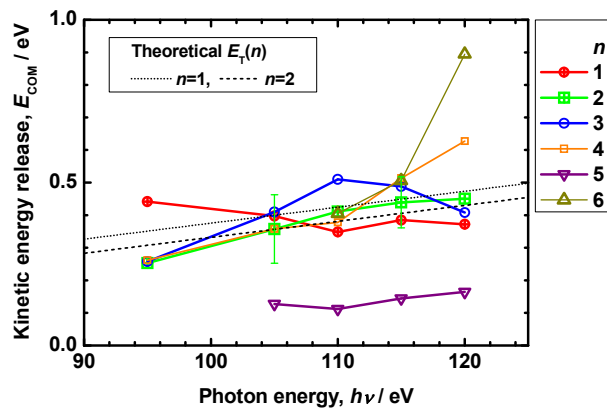
$$(C_{p-1} - 1)T_{MC}(p-1, E_{ex}) - (C_p - 1)T_{MC}(p, E_{ex}) = D_0(p) / k_B \quad (4)$$

$k(p, E_{ex})$ : 反応速度定数  
 $D_0(p)$ : 解離エネルギー  
 $T_{em}(p, E_{ex})$ :  $C_2$  放出温度  
 $C_{p-1}$  と  $C_p$ : 比熱  
 $k_B$ : Boltzmann 定数

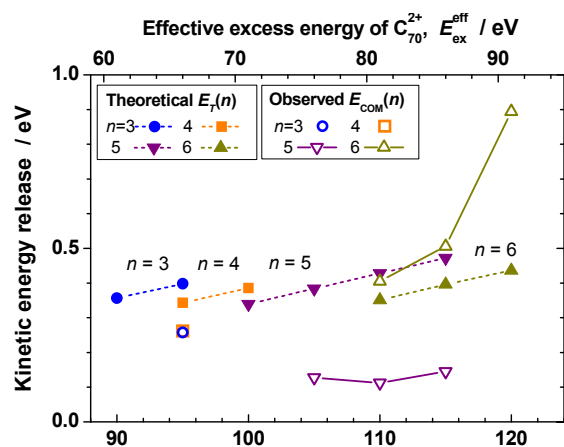
が成立する[2,3]。Haarhoff 近似で状態密度と分配関数を算定して  $C_{70-2p}^{2+}$  の比熱を導いた[4]。式(1,2,4)から  $T_{MC}(p, E_{ex})$ 、 $T_{em}(p, E_{ex})$ 、 $k(p, E_{ex})$  は解離段数とともに単調に減少する。質量スペクトルはイオンが撮像レンズを抜ける時刻、即ち光イオン化後  $5\mu s$  の時点で決まるので、 $k(p, E_{ex})$  ( $1 \leq p \leq 6$ ) を含む反応速度式を連立させ  $5\mu s$  後のイオン存在率を計算し、それが 1%以上の  $C_{70-2n}^{2+}$  を観測可能なイオンと判定した。各イオンの KER の平均値  $E_T(p)$  を(3)式から求めた(図3)。但し、イオン存在率が各  $h\nu$  での実験結果を合理的に説明するように、横軸を  $E_{ex} = h\nu - 29eV$  だけ平行移動させている(最大利用可能エネルギーは  $h\nu - 14eV$ )。

特に  $C_{60}^{2+}$  が図3の広い範囲で観測されているが、これは大きな  $D_0(6)$  が障壁となり比較的高い温度でも6段目の反応が進行しない為と解釈される。 $E_T(n) \approx 0.35 \pm 0.01 eV$  から各  $C_{70-2p}^{2+}$  が見え始め、 $E_{ex}$  の増加、つまり  $T_{MC}(0, E_{ex})$  の上昇と共に  $E_T(n)$  も増加する。 $n=5$  を除いて  $E_T(n)$  と実験値  $E_{COM}(n)$  の一致は良い。 $E_{COM}(5)$  が極めて小さくなる原因は複数考えられ、比較検討中である。

**【文献】** [1] (a) H. Katayanagi and K. Mitsuke, J. Chem. Phys. 133 (2010) 081101, (b) *ibid.* submitted. [2] C. Lifshitz, Int. J. Mass Spectrom. 198 (2000) 1. [3] C.E. Klots, J. Chem. Phys. 100 (1994) 1035. [4] K. Mitsuke et al., AIP CP437 (2006) 161.



**Fig. 2.** The  $h\nu$ -dependence of the total average KER at the  $n$ th step,  $C_{70-2n+2}^{2+} \rightarrow C_{70-2n}^{2+} + C_2$ , obtained by the deconvolution of the root mean square of  $v_y$  of  $C_{70-2n}^{2+}$ .



**Fig. 3.** Theoretical and experimental values of the total average KER at the  $n$ th step,  $C_{70-2n+2}^{2+} \rightarrow C_{70-2n}^{2+} + C_2$  ( $3 \leq n \leq 6$ ). The  $E_T(n)$  and  $E_{COM}(n)$  data only for the terminal steps are designated by the filled and open symbols, respectively.

フラーレンの部分構造 — スマネン・コロネン — の  
光分解機構の、画像観測法による解明(1分子研・<sup>2</sup>総研大) ○片柳英樹<sup>1,2</sup>・見附孝一郎<sup>1,2</sup>

【序】フラーレン類は極めて安定な分子であり、熱力学的に求められる解離エネルギーより、かなり ( $>30$  eV) 大きなエネルギーを与えられて初めて分解する[1]。また高い電荷状態まで分解することなく存在できることが知られている。この理由として、多数の原子が高い対称性をもって、球殻状に配置されているため、大きな振動自由度を持ち、かつ球殻全体に広がる共鳴構造のため局所的な弱い結合を持たず、また電荷を分散できることが挙げられる。

フラーレンの分子構造に見られる特徴のうち、上記の著しい安定性に寄与の大きい事項を明らかにするためには、類似した物質の光分解機構を調べてフラーレンの場合と比較することが有効である。そこで、フラーレンの一部を切り出した、湾曲構造を持つスマネン ( $C_{21}H_{12}$ ) [2]と、類似の形状ではあるがフラーレンの構造には合致しない、平面状分子であるコロネン ( $C_{24}H_{12}$ ) の極紫外域における光分解機構を、解離生成物散乱分布画像観測法を用いて明らかにすることを試みた。本研究では、まずスマネンとコロネンの光分解機構の比較を行った。

【実験】測定は分子研の放射光施設 (UVSOR) のビームライン 2B で行った。スマネンおよびコロネン試料粉末を円筒形の石英セルに充填し、真空中で 350-400 K に加熱して昇華させた。発生した試気は二つのオリフィスにより角度を制限され、分子線として Eppink-Parker 型[3]の撮像電極中に導入される。分子線の強度は、下流に設置された膜厚計で常時測定されている。分子線は撮像電極の中で放射光と直角に交わり、光イオン化により電場中にイオンおよび光電子が生成される。生成したイオンは電場で加速されて、約 375 mm 離れて設置された位置敏感型検出器 (PSD) に投影される。PSD の  $x$  軸は分子線の進行方向、 $y$  軸は放射光の進行方向に一致している。一方、放出された光電子は PSD と対向に設置されたマイクロチャンネルプレートにより検出される。光電子の検出をスタート信号として、イオンが PSD に到着するまでの飛行時間 (TOF,  $t$ ) と、到着位置 ( $x, y$ ) を実時間で記録した。この際の時間分解能は 50 ns である。これに加えて 1 ns の時間分解能を持ち、デッドタイムの短い TOF 記録装置にも信号を分岐して入力し、光電子光イオン光イオン同時計測 (PEPIPICO) も行った。PEPIPICO の結果からは、対になって生成したイオンの組を知ることができる[4]。

【結果と考察】実験で得られた ( $x, y, t$ ) のリストを、 $x$  について積分し、検出されたイオンの量を  $yt$  分布としてプロットしたものが図 1 である。一見して、スマネン(a)とコロネン(b)の結果は非常によく似ている。分布の中央部の強度の強い横線は疑似コインシデンス信号であり、反跳速度ゼロの位置の目安となる。この線から上下に離れた成分は解離によって速度を得て散乱されている。図中に矢印で示した親イオンのスポットの低質量側に、親イオンよりやや広がったフラグメントのスポット (低速成分) が見られる。これは、フラーレンの解離 [5]と同様の、段階的  $C_2H_x$  放出 ( $x = 0-2$  程度) に帰属できる。また図 1 a, b とともに、検出器の両端まで届く縦縞が観測された。これは、フラーレンの場合 [5]には見られない、反跳速度の大きい生成物 (高速成分) を与える解離経路が存在することを示唆する。そこで  $yt$  分布か

ら、この高速成分と、低速成分を分離して、それぞれの TOF スペクトルを抽出したものを図 2 示す。図 2 はスマネンの場合であるが、コロネンの TOF スペクトルも、高速、低速成分ともに、この図によく似ている。高速成分を 1 価と考えると、 $C_nH_x^+$  として帰属した結果を図中に示す。 $x = n/2$  の場合にピークの位置が最も良く再現された。これらの高速成分は検出器の外側まで広がっているため、その速度を  $y$  方向の広がりから求めることができなかった。そこで、飛行管内のイオンの運動について古典トラジェクトリー計算を行い、図 2 に見られる TOF のピーク幅を再現するように、解離の際の並進温度を決めることで求めた。その結果図 2 a の  $n = 11$  から 2 に向かって、並進温度は、ほぼ単調に上昇し、約 3000 K から 30000 K 程度の値になることがわかった。これはコロネンの場合も同様であった。また、PEPIPICO 測定の結果は、高速成分の質量の異なるピーク同士が、イオン対として生成していることを示しており、大きな運動エネルギーの放出には、多価イオンのイオン対への二体解離が関与している事を示唆している。

以上の結果として、スマネン・コロネンでは、フラレーンにみられる段階的解離の生成物に加え、高速成分が観測された。高速成分の、考えられる光分解機構としては、多価イオンのクーロン爆発により大きな運動エネルギーを得た後、 $C_nH_x$  を単位とした段階的な放出が起きていることが挙げられる。従って、部分構造の反応機構はフラレーン全体の場合とは異なることがわかった。

今後は、構造の類似したコランニュレンやトリフェニレン等を用いた測定も行い、これらの結果をフラレーンの場合と比較することで、フラレーン類に特有の、分解に対する安定性の起源の解明を目指す。

【参考文献】 [1] J. Kou et al. Phys. Chem. Chem. Phys. **7** (2005) 119. [2] H. Sakurai et al. Science **301** (2003) 1878. [3] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68** (1997) 3477. [4] K. Okada et al. J. Phys. Conf. Ser. **288** (2011) 012021. [5] H. Katayanagi and K. Mitsuke, J. Chem. Phys. **133** (2010) 081101.

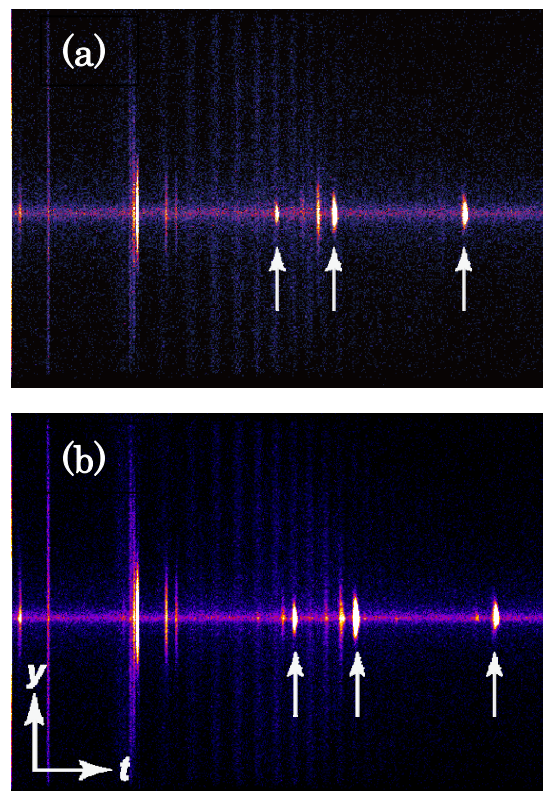


図 1 (a)スマネン、(b)コロネンから 100 eV の放射光で解離生成した親イオンおよびフラグメントイオンの到着時刻  $t$  と到着位置  $y$  の分布。図の横軸は、図 2 と同じであり、スポットおよび縦縞の位置が TOF の各ピークに対応している。矢印のついたスポットは親イオンに対応する。

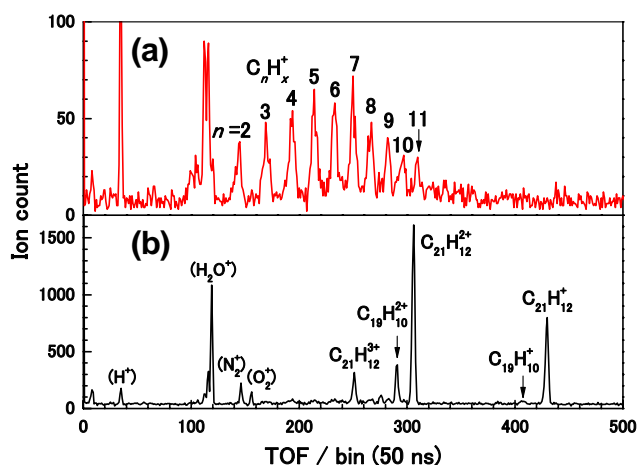


図 2 図 1 a からフラグメントの (a) 高速成分と (b) 低速成分を分けて集計したスマネンの親イオンおよび光分解生成物の TOF スペクトル。

## 炭素クラスター異性体イオンの酸化反応

(東北大院理)○小安 喜一郎, 大滝 智広, 美齊津 文典

## 【序】

気相クラスターでは、構成原子数の増加に伴って異性体の数が増加するため、得られるスペクトルには複数の異性体からの寄与が共存する。例えば炭素クラスター正イオンでは、7-10量体で直線および環状構造の異性体が共存する[1]。そのため、二分子反応実験[2]や解離反応実験[3]の結果を解析するためには、複数のフィッティングパラメータを組み合わせることで各異性体からの寄与を考慮する必要がある。このような課題に対して我々は、イオン移動度分析法を適用して異性体を分離した後、各異性体の反応性を検討してきた[4]。

イオン移動度分析法は、ドリフトセル内における緩衝気体との衝突断面積に応じて、異性体イオンを分離する手法である。ドリフトセルには電場を印加しており、クラスターイオンは加速される。一方でイオンは、セルに満たされた緩衝気体(He)と衝突を引き起こして減速されるが、その度合いは衝突頻度に依存する。すなわち、コンパクトな異性体はかさ高い異性体と比較して早くドリフトセルを通過するため、異性体の分離が可能となる。

本研究では、ドリフトセルを用いて異性体分離を行う際に、緩衝気体であるヘリウムに酸素を数%混合し、異性体分離と同時に異性体ごとの酸化反応性について検討した。その結果、直線構造は環状構造と比較して高い反応性をもつことを明らかにした。さらに、イオン強度の酸素濃度依存性から、直線異性体の酸化反応速度定数を直接決定した。

## 【実験方法】

炭素クラスターイオン  $C_n^+$  ( $n = 7-10$ ) はレーザー蒸発法を用いて生成し、ドリフトセル直前のイオンゲート電極にパルス電場を印加することによって、セルに導入した。ドリフトセルには電場 ( $E = 7.2 \text{ V cm}^{-1}$ ) を印加し、0.4-0.8 Torr のヘリウムを導入して異性体分離を行った。セルの温度は液体窒素を用いて 180 K まで冷却が可能であり、衝突頻度を増加させることが可能である。この異性体分離の後に、分離されたイオンをリフレクトロン型の飛行時間質量分析計に導入して、質量選別を行った。

また酸化反応の測定においては、ドリフトセル中で緩衝気体である He に 0.1-10 % の  $O_2$  を混合し、 $C_n^+$  の異性体を分離すると同時に  $O_2$  との反応によって減少・生成するイオンを検出して、異性体ごとの酸化反応の酸素濃度依存性について検討した。

## 【結果と考察】

図 1 に酸化反応後の飛行時間-到達時間のイオン強度プロットを示す。反応後に残った  $C_n^+$  の他に、酸化物クラスター ( $C_nO^+$  および  $C_nO_2^+$ ) が観測された。しかし、 $C_{10}O^+$  および  $C_{10}O_2^+$  はともにほとんど観測されなかった。 $C_{10}^+$  はほぼ環状構造であることが知られており、このことから環状構造の反応性が低いことが示唆される。

図 2 に  $C_7^+$  および  $C_9^+$  の各異性体強度の酸素濃度依存性を示す。到達時間が早いピーク (A) が環状構造、遅いピーク (B) が直線構造に対応している。 $C_7^+$  (図 2a-d) および  $C_9^+$  (図 2e-h) で、酸素濃度の増加に伴って、直線構造 (B) が減少する様子が観測された。また、2

つのサイズを比較した場合に酸素濃度によるピーク B の強度変化に大きな差がないことから、 $C_7^+$ および  $C_9^+$ の直線構造の反応性には大きな違いはないことが示唆される。酸化反応に対しては、複数成分のフィッティングによる解析によって、主に直線構造が寄与することが示唆されていた[2]。これに対して、イオン移動度実験によって異性体ごとの反応性を直接観測することにより、直線構造の高い反応性を検証することができた。この結果は、直線構造では末端に反応性の高いカルベン炭素が存在することに起因している。

さらに、酸素濃度の増加に伴う異性体イオン強度の変化から、酸化反応の第一段階  $C_n^+ + O_2 \rightarrow C_nO^+ + O$  に対する速度定数 ( $k$ ) を決定した。 $C_9^+$ については、0.60 Torr, 180 K での実験条件で得られたピーク強度変化に対してフィッティングを行い、 $k = 1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  を得た。今回の結果は、文献 2 で求められた結果 ( $k = 7.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) と比較して大きい値となっている。これは、本研究では反応性を示す直線構造を選択して解析したためであり、妥当な値と考えられる。

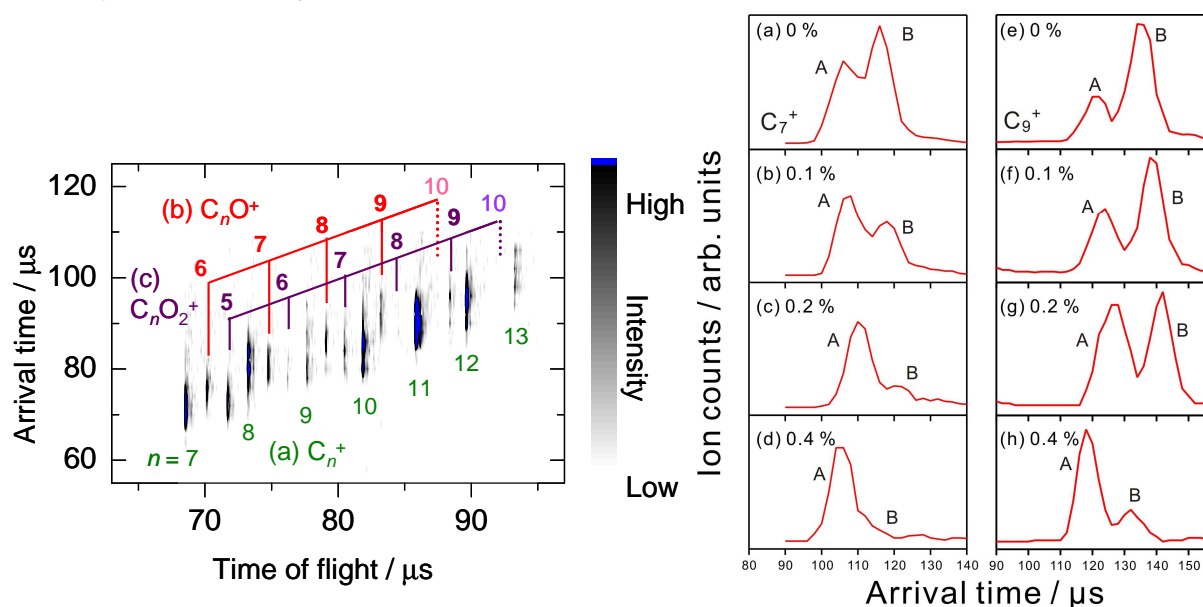


図1  $C_n^+$ と $O_2$ (0.4%)の反応後のプロット 横軸が飛行時間、縦軸が到達時間を示している。イオン強度は濃淡で示してある。反応後に残った  $C_n^+$ (a)の他に、反応生成物である  $C_nO^+$ (b)および  $C_nO_2^+$ (c)のそれぞれのサイズを数字で示した。

図2  $C_7^+$ および  $C_9^+$ の ATD プロットの酸素濃度依存性  $C_7^+$ が(a)–(d),  $C_9^+$ が(e)–(h)であり、順に酸素濃度が増加する。各プロットでピーク A が環状、ピーク B が直線に対応している。

## 【文献】

- [1] G. von Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 8182.
- [2] S. W. McElvany, B. I. Dunlap, and A. O’Keefe, *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86, 715.
- [3] M. B. Sowa-Resat, P. A. Hintz, S. L. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 10736.
- [4] F. Misaizu, N. Hori, H. Tanaka, K. Komatsu, A. Furuya, and K. Ohno, *Eur. Phys. J. D*, **2009**, 52, 59.



## 高温炭素分子イオンの分光と冷却過程

(首都大院理工<sup>1</sup>, イエテボリ大学<sup>2</sup>, 理研<sup>3</sup>) Klavs Hansen<sup>1,2</sup>, Erika Sunden<sup>2</sup>, 後藤基<sup>2</sup>, 座間優<sup>1</sup>, 松本淳<sup>1</sup>, 〇城丸春夫<sup>1</sup>, 阿知波洋次<sup>1</sup>, 伊藤源<sup>1</sup>, 田沼肇<sup>1</sup>, 東俊行<sup>1,3</sup>

【序】9量体までの炭素クラスターは直鎖構造が優先的であり、環状構造が出現する10量体以上でも直鎖クラスターは相当量存在すると考えられている。鎖状・環状の異性化障壁が高いため、最終的な構造を決定する因子は内部温度の履歴であり、従ってクラスター生成場の温度や密度だけでなく、その冷却過程も重要である。真空中で機能する冷却過程には蒸発（解離・脱離・イオン化）と輻射冷却があるが、クラスターの温度が比較的低ければ蒸発は起こらず、効率の悪い輻射冷却が支配的になる。今日では、輻射冷却のような遅い過程を孤立系で観測するために、イオントラップや静電型イオンビーム蓄積装置を用いたいくつかの手法が提案されている[1]。

一方、直鎖炭素クラスターの両端または片側が水素等で終端された直鎖炭素分子（ポリイン）も、長尺の化学種が確認されており、例えば  $\text{HC}_n\text{H}$  は  $n=26$  までマクロ量の生成が確認されている[2]。ポリイン類は星間分子としても良く知られており、最近では負イオン ( $\text{C}_n\text{H}^-$ ;  $n=4, 6, 8$ ) が発見されて大きなニュースになった[3]。星間空間で重要となる電子との2体衝突による負イオン生成においては、電子付着で生成する過剰エネルギーが、電子放出（または解離）でなく輻射冷却によって消費される必要があり、両者の速度定数の比が負イオン生成効率を支配すると考えられている。

本研究では、首都大の静電型イオン蓄積リング（TMU E-ring）に直鎖炭素分子類の負イオンを周回させ、輻射冷却および電子脱離過程の観測を行った。

【実験】 $\text{C}_5^-$ 、 $\text{C}_6^-$ はグラファイトのレーザーアブレーションにより、 $\text{C}_4^-$ およびポリイン負イオン  $\text{C}_n\text{H}^-$  ( $n=4, 6, 8$ )はセシウムスパッタイオン源で生成した。イオンを15-20keVに加速し、TMU E-ringに打ちこんで周回させた。目的物以外のイオン種を、周回に同期したパルス偏向電場により除去した後、リング直線部においてOPOレーザーを合流させ、電子脱離した中性粒子を検出して負イオンの寿命測定・分光を行った。中性粒子収率のレーザーフルエンス依存性を随時測定し、1光子吸収による反応であることを確認した。なお中性粒子は負イオンの電子脱離または解離により生成するが、今回はしきいエネルギーが低い電子脱離が主に寄与していると仮定して議論を進める。

【炭素クラスター負イオン】リングに蓄積した  $\text{C}_4^-$ の電子脱離励起スペクトルを図1に示す。 $\text{C}_4^-$ の電子親和力は3.88eV (~319nm)であり、イオンが冷えていれば1光子吸収による脱離は起こらない。つまりこの波長領域で得られた信号は、イオンが高温であるために出現したものである。700nm近傍を中心としたブロードなバンドは蓄積時間によらず観測されている。500nmより短波長側では、蓄積に伴い信号強度が減少しており、これは輻射冷却の効果と考えることができる。同様の結果は図2に示

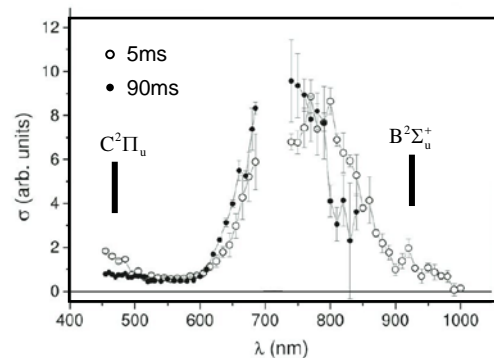


図1  $\text{C}_4^-$ のレーザー誘起電子脱離の励起スペクトル。使用したOPOレーザーの特性に起因する710nm周辺のデータの欠損のため、その両側の信号強度は任意にスケールしてある。

す  $C_6^-$  の励起スペクトルでも得られている。 $C_6^-$  の電子親和力は 4.18eV (~296nm) であり 1 光子過程による信号は高温イオンによるものである。 $C_4^-$  の場合と同様、蓄積に伴う短波長側における信号の減衰は輻射冷却によるものと考えられるが、600nm 近傍のバンドは長寿命である。 $C_4^-$ 、 $C_6^-$  について可視領域に観測されるバンドの位置は、図中に示した既知の吸収波長とは一致せず、高温クラスター固有の吸収であると思われる。これらのバンドは異性体（環状炭素クラスター）による可能性もあり、スペクトルの帰属は今後の重要な課題である。

イオン蓄積リングでは特定の寿命の遅延過程を選択的に測定することができるため、内部エネルギーが特定の領域（窓）にあるイオンを選択的に検出できる。1 光子吸収により内部エネルギーがその窓に入る収率を、励起光のエネルギーの関数として測定すれば、イオンの内部エネルギーの分布を知ることができる。様々な蓄積時間において得られた  $C_5^-$  の内部エネルギー分布を図 3 に示す。イオン入射 6ms 後から 48ms 後までで、輻射冷却により内部エネルギーが減少する様子をはっきりと見ることができる。この結果から、生成直後の内部エネルギーが、脱離しきい値 (2.84eV) と同程度またはそれ以下であったイオンが蓄積されていたことがわかる。

【ポリリン負イオン】  $C_nH^-$  の周回中に生成した中性粒子の蓄積時間依存性を図 4 に示す。短寿命成分は準安定励起状態の自動電子脱離、長寿命成分は残留ガスとの衝突による電子脱離による信号と考えられる。減衰曲線は 1 成分の指数関数ではないが、全体としては明らかに炭素鎖長の増大とともに準安定励起状態の寿命が短くなっている。また観測される準安定種の分率は鎖長とともに減少する。

電子脱離しきいエネルギー近傍については、以下の速度定数が理論計算により提案されている [4]。

自動電子脱離 :  $k_d(C_4H^-)=7.36 \times 10^3 s^{-1}$ ,  $k_d(C_6H^-)=2.97 \times 10^2 s^{-1}$

輻射冷却:  $k_r(C_4H^-)=7.46 \times 10^2 s^{-1}$ ,  $k_r(C_6H^-)=1.30 \times 10^3 s^{-1}$

輻射冷却の速度はサイズとともに大きくなるが変化は数倍程度であり、一方電子脱離の速度定数は  $C_4H^-$  と  $C_6H^-$  で 5 桁の違いがある。実験結果は部分的にこの予想と一致するが、 $C_6H^-$  の自動電子脱離がほとんど観測されないという予測とは異なっている。しきい値 (3.8eV) から離れたエネルギーを持つイオンの寄与が大きいと思われる。

[1]E. Sunden et al., PRL 103, 143001 (2009). [2] K. Inoue et al., Carbon 48, 4209 (2010). [3] M. Agúndez et al., A&A 478, L19–L22 (2008), N. Sakai et al., AJ 673, L71(2008), M. C. McCarthy et al., AJ 652, L141 (2006), Y. Kasai et al., AJ 661, L61 (2007), N. Sakai, AJ 667, L65 (2007), S. Brünken et al., AJ 664, L43 (2007). [4]E. Herbst, Y. Osamura, AJ 679, 1670 (2008).

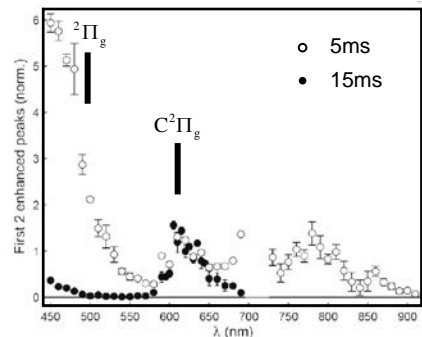


図 2  $C_6^-$  のレーザー誘起中性粒子生成反応の励起スペクトル

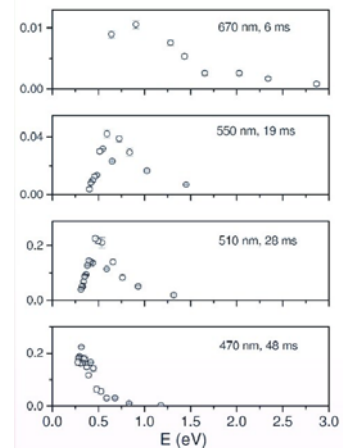


図 3  $C_5^-$  の内部エネルギー分布の蓄積時間依存性

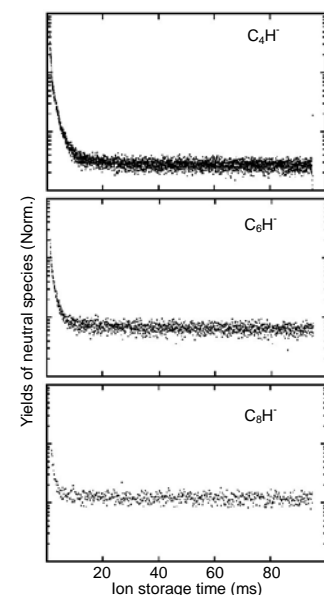
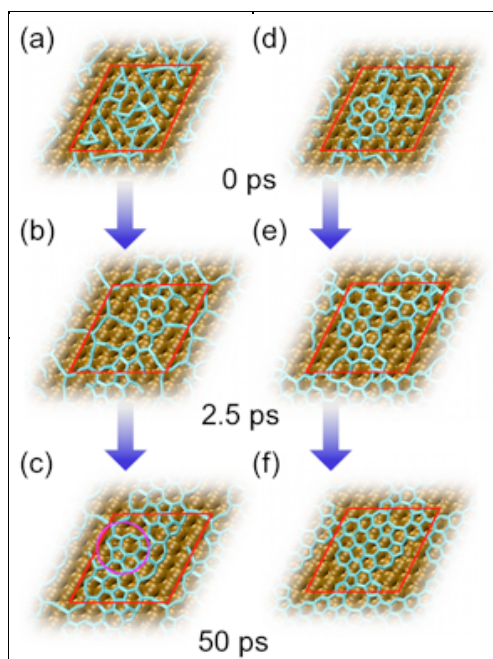


図 4  $C_4H^-$ 、 $C_6H^-$ 、 $C_8H^-$  の準安定状態の減衰曲線。

3A16

## Haeckelite and graphene formation on a metal surface: Evidence for a phase transition at the edge of criticality

(名大院・理<sup>1</sup>, 京大・福井センター<sup>2</sup>) ○Irle Stephan<sup>1</sup>, Wang Ying<sup>1</sup>, Page Alister<sup>2</sup>, 西本 佳<sup>1</sup>, Qian Hu-Jun<sup>1</sup>, 諸熊 奎治<sup>2</sup>

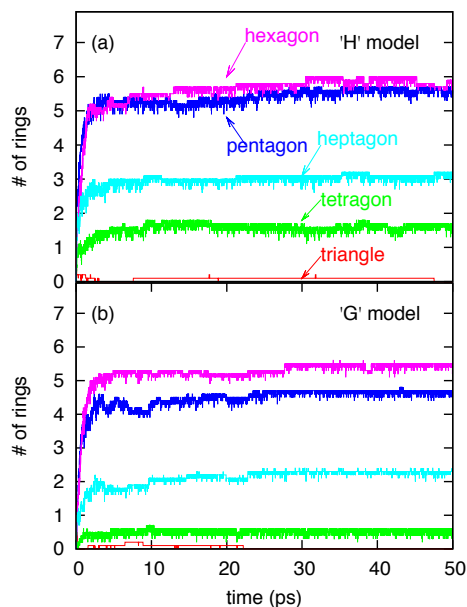


**Figure 1.** Snapshots of trajectories 6h (a-c, left) and 7g (d-f, right) at 0, 2.5, and 50 ps, respectively. The location of the periodic boundary is indicated by the red line. The circle in 1c) denotes an area of late ring collapse from a Y-junction.

Nosé-Hoover chain thermostat connected to the degrees of freedom of the system. The nuclear temperature was maintained at 1180 K throughout all simulations. The four-layer Ni(111) model surface used in both models consisted of 144 Ni atoms. Three-dimensional periodic boundary conditions (PBC) were enforced on this model system during all simulations. To study the nucleation of the first  $sp^2$  carbon ring systems from  $sp$  carbon on a terrace, we selected a constant and rather large 83.3 mole% of the carbon density of a perfect, continuous sheet of graphene. In the ‘H’ set of ten trajectories, we randomly placed horizontally aligned  $C_2$  units on a Ni(111) surface without initial polygonal order [Fig. 1(a)], much like in our study of fullerene formation [3]. In the ‘G’ set of ten different trajectories, we replaced 12  $C_2$  units by a domelike  $C_{24}$  carbon cluster with coronene skeleton. This served to investigate a possible template effect by its existing hexagon network. A total of 20 trajectories were computed, individually labeled as **1h-10h** and **1g-10g** for H and G cases, respectively.

Our simulations [4] clearly show that at high carbon concentration, graphene nucleation is driven by

The formation mechanism of graphene on metal surfaces is still topic of fierce debate. No reliable, real-time simulations have been reported in the literature for this phenomenon. We have therefore performed extensive quantum chemical molecular dynamics (QM/MD) simulations of graphene nucleation on a Ni(111) surface, using a modified DFTB+ program [1]. The SCC-DFTB wave function, energy and its gradient were computed ‘on-the-fly’ at each step of the dynamics. A fractional orbital occupation Fermi-Dirac distribution was employed with an electronic temperature ( $T_e$ ) [2] of 3000 K. The equations of motion of nuclei were integrated using the Velocity-Verlet algorithm, with the NVT ensemble being maintained via a self-implemented



**Figure 2.** Average populations of newly formed carbon rings observed during 50 ps simulations.

dynamics [Fig. 1(a)]. In the case of G series trajectories, the QM/MD simulations clearly demonstrate the presence of a ‘templating effect’ of the coronene-seed on graphene nucleation, by the promotion of hexagonal ring formation at the expense of pentagons and heptagons [see Fig. 1(b) and Fig. 2]. We predict therefore that it may be possible to synthesize intrinsically metallic haeckelite by ‘shock-freezing’ at an early nucleation stage, and to promote high quality graphene growth by using hexagonal seed clusters should enhance the quality of graphene layers grown in experiment.

Furthermore, we found similarities between graphene nucleation and other critical phase transition phenomena [6]. Our analysis confirms the existence of a critical  $n_{C-C}/N_C$  value close to 1.0 (‘H’ model) and 1.1 (‘G’ model), where  $n_{C-C}$  is the number of C-C bonds and  $N_C$  is the number of carbon atoms. As in random graph theory, above this critical value, the further conversion of linear carbon chains to  $sp^2$  carbon polygons leads to the emergence of a fully networked carbon structure. *Thus we find it justifiable to discuss the  $sp^2$  network formation from  $sp$  chains in the context of critical phase transition phenomena [6].*

## References:

- [1] Aradi, B.; Hourahine, B.; Frauenheim, T. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5678.
- [2] Weinert, M.; Davenport, J. W. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13709.
- [3] Irle, S.; Zheng, G.; Wang, Z.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 14531.
- [4] Wang, Y.; Page, A. J.; Nishimoto, Y.; Qian, H.-J.; Morokuma, K., submitted (2011).
- [5] Ohta, Y.; Okamoto, Y.; Page, A. J.; Irle, S.; Morokuma, K. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3413.
- [6] Bak, P.; Tang, C.; Wiesenfeld, K., *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *59*, 381.

the rapid formation of long polyyn chains, which undergo a swift phase transition resulting in a fully connected  $sp^2$  network, according to Ostwald’s ‘rule of stages’. In the case of H series trajectories, ring nucleation begins with the formation of pentagons as a result of the dynamics of carbon Y-junctions, similar as previously described by us for the nucleation of caps on iron nanoparticles [5]. The positive curvature of the pentagons is subsequently compensated for by the condensation of heptagons, which possess negative curvature. As a result, an  $sp^2$  network strongly resembling haeckelite (a hypothetical compound consisting only of pentagons and heptagons) emerged as a result of the