

## ATR FT-IR および EXAFS 分光法による MO<sub>4</sub><sup>-</sup>-MIDOA 錯体 (M=Tc, Re) の構造研究

(原子力機構<sup>1</sup>, HZDR<sup>2</sup>) ○佐伯盛久<sup>1</sup>, 佐々木祐二<sup>1</sup>, Dipanjan Banerjee<sup>2</sup>,  
Andreas C. Scheinost<sup>2</sup>, Harald Foerstendorf<sup>2</sup>

【序】近年、2,2'-(methylimino)bis(N,N-dioctyl-acetamide) (MIDOA; 図 1) と呼ばれる有機抽出剤が開発され、この抽出剤により酸化物負イオン MO<sub>4</sub><sup>-</sup> (M=Tc, Re) を効率的に水相から有機相へ抽出できることが明らかにされた[1]。MIDOA は有機相中において MO<sub>4</sub><sup>-</sup> と 1:1 錯体を形成することが確認されており、この事実に加え、i. 抽出過程において MO<sub>4</sub><sup>-</sup> の酸化状態は変化しない、ii. 電気的中性を保つために有機相では MIDOA はプロトン付加体 (図 1 参照) になり MO<sub>4</sub><sup>-</sup>⋯H<sup>+</sup>MIDOA という構造をもつ錯体が形成される、という 2 つの仮定を置くと、抽出平衡式は以下のように記述することができる。

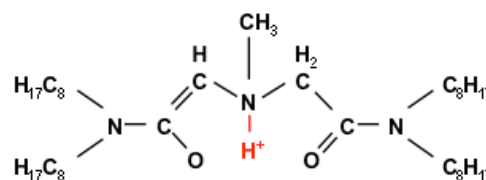
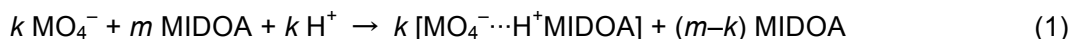


図 1 MIDOA およびそのプロトン付加体 H<sup>+</sup>MIDOA の構造式



本研究ではこの抽出平衡式の妥当性を実証するため、広域 X 線微細構造 (EXAFS) 分光法により抽出前後での MO<sub>4</sub><sup>-</sup> の酸化状態を調べ、フーリエ変換型赤外 (FT-IR) 分光法により MO<sub>4</sub><sup>-</sup>-MIDOA 錯体の赤外スペクトルを測定した。そして、密度汎関数 (DFT) 法により MO<sub>4</sub><sup>-</sup>⋯H<sup>+</sup>MIDOA の安定構造および振動スペクトルを計算し、測定結果と比較することにより錯体構造を決定したので報告する。なお Tc と Re では類似した結果が得られたので、ここでは Tc のデータのみを説明する。

【実験】200 mM HCl に KMO<sub>4</sub> を溶かした水溶液と 100mM MIDOA の有機溶液 (ドデカン n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> または四塩化炭素 CCl<sub>4</sub>) で 2 相系を形成し、2 時間震蕩することにより全ての MO<sub>4</sub><sup>-</sup> を水相から有機相に抽出した。その後、混合試料を 10 分間遠心分離して有機相と水相を完全に分離し、有機相だけを取り出すことにより、MO<sub>4</sub><sup>-</sup>-MIDOA 錯体の有機溶液試料を準備した。EXAFS は Rossendorf Beamline ROBL (フランス、グルノーブル) において測定した。Tc では 21.05 keV にある K 吸収端を、Re では 10.53 keV にある LIII 吸収端を利用して EXAFS 振動を測定し、同時に Mo の K 吸収端 (20.004 keV) を測定することによりエネルギーキャリブレーションを行った。赤外スペクトルは MCT 検出器を備えた FT-IR 分光器に溶液測定用の ATR 結晶デバイスを取り付けて、800–3800 cm<sup>-1</sup> の波数領域で測定した。なお、1800–2800 cm<sup>-1</sup> では ZnSe を、それ以外の領域ではダイヤモンド結晶を ATR デバイスとして使用した。

【結果と考察】抽出前の TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> イオン (水相中) および抽出後の TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>-MIDOA 錯体 (有機相中; n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> を使用) の EXAFS 振動を解析して得られた Tc 近傍に位置する O 原子の配位数、結合距離および Debye-Waller factor 因子を表 1 に示す。なお、EXAFS では Tc–O 結合に帰属できる成分のみが支配的に観測され、それよりも長距離の結合に関しては情報が得られなかった。表 1 より、

表 1 Tc 周りの O 原子の配位数 (CN)、結合距離 (R) および Debye-Waller factor 因子 (σ<sup>2</sup>)

	CN	R	σ <sup>2</sup> [Å <sup>2</sup> ]
TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> イオン	4.0	1.72	0.0014
TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -MIDOA錯体	3.8	1.73	0.0013

抽出前後において Tc-O 結合の配位数は 4 のまま誤差範囲内 ( $\pm 0.5$ ) で変化せず、水相の  $\text{TcO}_4^-$  がその酸化数を保った状態で有機相へ抽出されていること (仮定 i) が確認できた。

$\text{TcO}_4^-$ -MIDOA 錯体 (有機相中 ;  $\text{CCl}_4$  を使用) の赤外スペクトルを、錯形成前の MIDOA のスペクトルと共に、図 2 に示す。錯形成前の MIDOA では  $1650\text{ cm}^{-1}$  および  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$  付近に MIDOA の C-O 伸縮振動および C-H 伸縮振動が観測されており、さらに  $1500\text{ cm}^{-1}$  よりも低波数領域に H-C-O など変角振動が観測されている。これらの振動バンドに加え、 $\text{TcO}_4^-$ -MIDOA 錯体では  $900\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{TcO}_4^-$  の TcO 伸縮振動に由来するバンドが、また  $3300\text{ cm}^{-1}$  付近に幅広いバンドが新たに現れている。この  $3300\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドはその振動数から N-H<sup>+</sup> 振動バンドに帰属することができ、 $\text{TcO}_4^-$ -MIDOA 錯体が  $\text{TcO}_4^- \cdots \text{H}^+ \text{MIDOA}$  という構造を持つこと (仮定 ii) を支持する結果が得られた。

B3LYP/cc-pVDZ レベルの DFT 計算により得られた  $\text{TcO}_4^- \cdots \text{H}^+ \text{MIDOA}$  の安定構造のうち、1 番目および 2 番目に安定な異性体を図 3 に示す。いずれの異性体でも H<sup>+</sup> が MIDOA の中心 N 原子に付加することにより H<sup>+</sup>MIDOA が形成され、H<sup>+</sup>MIDOA と  $\text{TcO}_4^-$  は異性体 A では複数の C-H $\cdots$ O 水相結合により、異性体 B では N-H<sup>+</sup> $\cdots$ O 水相結合により相互作用している。異性体 A および B についてシミュレーションした振動スペクトルを測定結果と比較してみると (図 2)、N-H<sup>+</sup> 伸縮振動が異性体 A では  $3100\text{ cm}^{-1}$  付近に計算されるのに対し、異性体 B では  $2600\text{ cm}^{-1}$  付近に計算され、異性体 A の方が実験結果をよりよく再現していることがわかった。よって  $\text{TcO}_4^- \cdots \text{H}^+ \text{MIDOA}$  錯体は異性体 A のように、複数の C-H $\cdots$ O 水相結合により安定化されていると結論した。異性体 A における H<sup>+</sup> の役割については当日説明する。

【参考文献】 [1] Sasaki, Y. et al., Chemistry Letter Vol. 36, 2007, p1394-p1395.

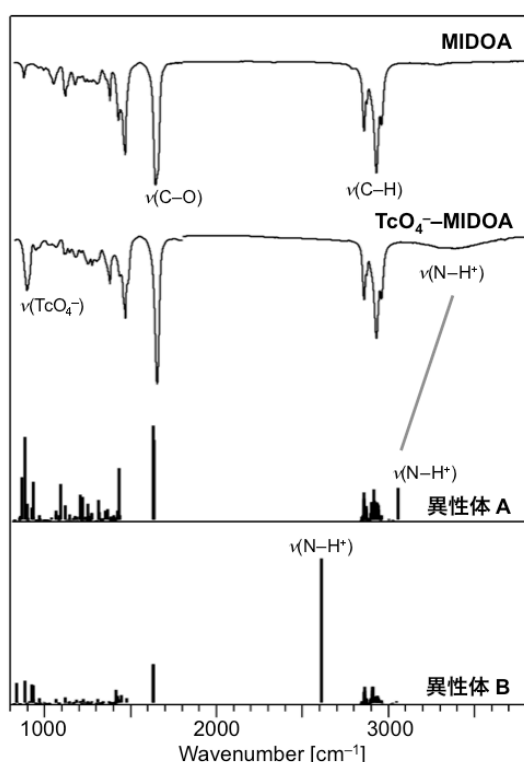


図 2  $\text{CCl}_4$  中での MIDOA,  $\text{TcO}_4^-$ -MIDOA 錯体の赤外スペクトルおよびシミュレーションした異性体 A, B の振動スペクトル

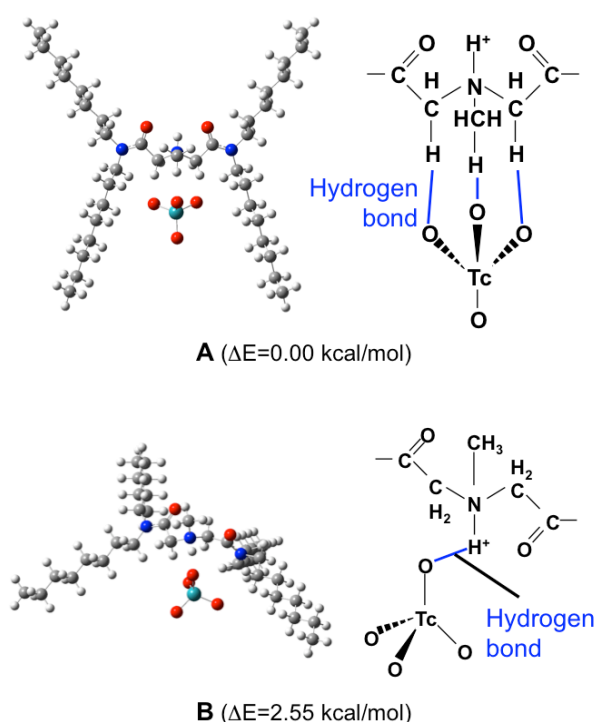


図 3 B3LYP/cc-pVDZ レベルで得られた  $\text{TcO}_4^- \cdots \text{H}^+ \text{MIDOA}$  錯体の安定構造。中心部を構造式で示す。

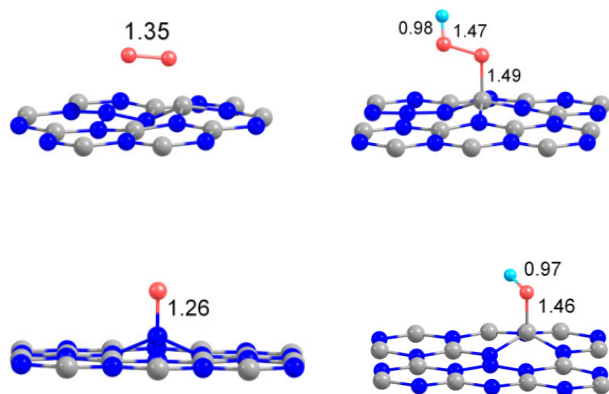
**3B03**

## Theoretical Investigation of the Oxygen Reduction Reaction on h-BN Monolayer

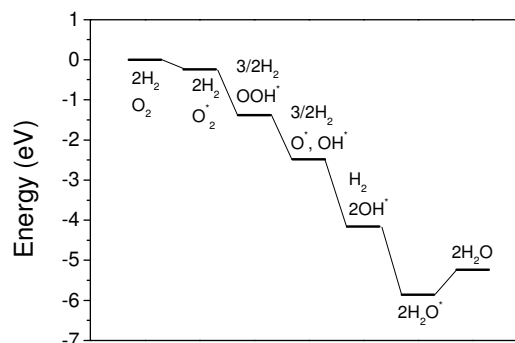
(Hokkaido University) ○Lyalin Andrey, Taketsugu Tetsuya

The oxygen reduction reaction (ORR) is a key reaction for the environment related catalysis and energy technology that allows polymer-electrolyte fuel cell (PEFC) to operate. Currently the most efficient catalysts for ORR are based on precious metals, such as platinum [1]. The high cost and limited resources of Pt prevent the wide use of PEFCs in practical applications. Therefore extensive efforts are currently devoted to search for non-precious Pt-free catalysts for ORR. Recently, it has been reported that carbon-based nanomaterials, such as graphene clusters, doped with nitrogen and boron (carbon alloy catalyst) demonstrate high ORR activity [2,3]. It was shown that B-N pair defect at the edge of graphene sheet serves as an active center for ORR [3]. Such materials can be considered as a good candidate for cathode catalyst of fuel cell. However, the concentration of N or N-B impurities in carbon alloy materials is relatively low. Therefore, the overall ORR rate can be limited.

In the present work we study theoretically whether or not nanomaterials mainly consisting of B and N atoms, such as, for example, hexagonal boron nitride (h-BN) can demonstrate activity for ORR. The binding preference and energetics of the ORR intermediates, such as  $O_2$ , O, OOH, OH,  $H_2O_2$  and  $H_2O$  adsorbed on the N impurity defect on free and Ni(111) supported h-BN monolayer are studied using methods of density functional theory (DFT) at the generalized gradient approximation level with the WC functional by Wu and Cohen [4]. Adsorption and catalytic activation of  $O_2$  on various adsorption sites located on the surface of h-BN monolayer, including B and N impurity and vacancy point defects as well as adsorption sites at the H-terminated edges of h-BN nanoribbons are studied. It is shown that among all considered adsorption sites only N impurity defect on the surface of h-BN monolayer can be a good candidate for an active center of ORR. Therefore, for the case of N impurity defect we have calculated the optimized geometries and adsorption energies of  $O_2$  and a list of intermediates of ORR on the reaction pathway (see Figs.1 and 2). The results of calculations demonstrate that adsorption energies of  $O_2$ , O, OOH, OH and  $H_2O$  on the N impurity defect in h-BN monolayer are similar to those known for Pt(111)



**Fig. 1** Optimized geometries of  $O_2$ , OOH, O and OH adsorbed on N doped h-BN monolayer.



**Fig. 2** Reaction energies calculated for the OOH association mechanism of ORR on N doped h-BN monolayer. Adsorbed configurations are marked by (\*) upper index.

surface. We have also investigated the influence of the water solvent on binding of ORR intermediates on the h-BN monolayer with N impurity. We have demonstrated that water considerably stabilizes adsorption of  $O_2$  and OH. It is well known that h-BN is an insulator with a large energy gap. Therefore, the problem of electron transport to the active center of ORR on the surface of h-BN monolayer is discussed. It is suggested, that electron transport can be promoted in the h-BN monolayer deposited on the surface of some transition metals. Modification of the electronic structure of the h-BN monolayer, that occurs after its deposition on Ni(111) surface, possible transition to metallicity and change in adsorption energies of ORR intermediates are analyzed.

## References

- [1] N.P. Brandon, S. Skinner, B.C.H. Steele, *Ann. Rev. Mater. Res.* **33**, 183 (2003).
- [2] S.-F. Huang, K. Terakura, T. Ozaki, T. Ikeda et al, *Phys. Rev. B* **80**, 235410 (2009).
- [3] T. Ikeda, M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, et al, *J. Phys. Chem. C* **114**, 8933 (2010).
- [4] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).

## 大型イオントラップ気相移動度測定装置の開発 (東邦大理) 澤西 慶彦、小坂 祥、篠崎 祐志、○菅井俊樹

### 【序】

イオンの気相移動度測定は気相中のイオンの静電場下の運動を測定する測定手法であり、構造に直結する情報が得られることが特徴である[1,2]。従来の手法ではイオンの気相中での拡散を制御することができず、分解能と感度が損なわれてきた。我々は、イオントラップを活用して、この気相中の拡散を押さえ、高分解能と長時間測定を実現した[3]。この手法では食塩水荷電微粒子の長時間測定で、粒子半径が大気中の水分を吸収することで生成直後から2時間経過することで1.4倍に増大することが明らかになった。この測定の問題点は、荷電微粒子の電荷を測定していないため絶対的な大きさを決定できないところである。今回電場による移動度測定に加え、荷電微粒子の重力による自由落下を同時に測定することにより、絶対的な大きさと電荷数を決定した。さらに、移動度測定と自由落下測定の精度と感度を向上させるため大型の装置も併せて開発した。

### 【実験】

今回移動度測定と自由落下測定を同時に行う測定装置は、図1に示すイオントラップ気相移動度測定システムである。このシステムは荷電微粒子発生システム、積層リング状電極型イオントラップ、および高周波(RF)および移動度測定電源(LF)によって構成されている。高周波(RF)として20 kHz, 600 Vppを、移動度測定用(LF)に10~20 V, 1~100 Hzを用いた。荷電微粒子発生システムはイオンスプレーのような金属ニードルパイプに高電圧を印加した上で飽和食塩水を導入し、エアブローアによって噴霧するものである[4]。電圧と粒子径に従って帯電量が変化する[4]。生成した帯電微粒子(半径数~数百 $\mu\text{m}$ )は、イオントラップに導入される。イオントラップに導入後これらの微粒子は、RF電場によって形成されるトラップポテンシャルにより、リング状電極中心付近にトラップされ、さらにLF電場による変調によりトラップ内部を上下に往復運動する。この運動は、トラップ内部を照射するレーザーで荷電微粒子を照射し、そこからの散乱光をデジタルカメラでモニターすることで、モニター可能であり、移動度が測定できる。このイオントラップ気相移動度測定に加え、今回はLF電圧を調整することで、トラップ上部に荷電微粒子を持ち上げ、そこからRFおよびLF出力を停止させることで、荷電微粒子の大気中の自由落下運動を測定した。落下速度は粒子半径の平方根に比例することから、粒子の半径が求められ、さらに気相移動度測定から粒子の電荷が測定できる。

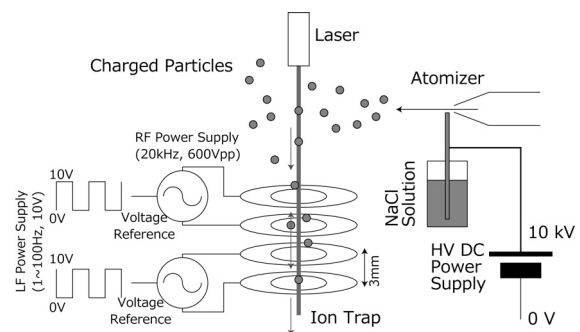


図1 測定システム

## 【結果と考察】

図 2 に求められた荷電微粒子の半径と電荷数を示す。基本的に半径が増大するほど電荷数が増大する傾向が得られた。しかし、同じ半径の粒子でも異なる電荷数を持つことから、荷電微粒子形成にはランダムな過程が存在していると考えられる。荷電微粒子の半径と電荷数から想定される帯電電圧は数十ボルトとなり、印加している 10 kV に比べ極めて小さく、生成時に電荷を分散させる効果があることが示唆される。さらに加電電圧に平衡である電荷の状態にはならない、荷電微粒子の生成過程が速度律速である可能性もある。

これらの移動度測定と自由落下測定を行う上で、図 1 のこれまで使ってきたシステムは移動距離が小さく、しかも繰り返し測定ができない欠点があるため、現在図 3 に示す、大型イオントラップ気相同度測定システムを製作している。移動距離が 500mm と従来の 200 倍以上になることと、多数の電極を用いた自由度の高い操作が行えるため、飛躍的な精度向上と感度向上が見込める。討論会ではシステムの詳細と結果について考察する。

## 【参考文献】

- [1] P. Dugard *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1122 (1997).
- [2] T. Sugai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6427 (2001).
- [3] 澤西慶彦、菅井俊樹、第四回分子科学討論会 4D14.
- [4] 和田雄一郎、「Paul Trapによる液滴のトラップ」平成九年度 東京工業大学 理学部物理学科 卒業論文

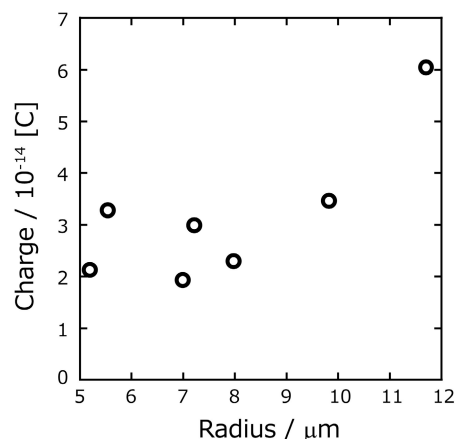


図 2 荷電微粒子の半径と電荷数の関係

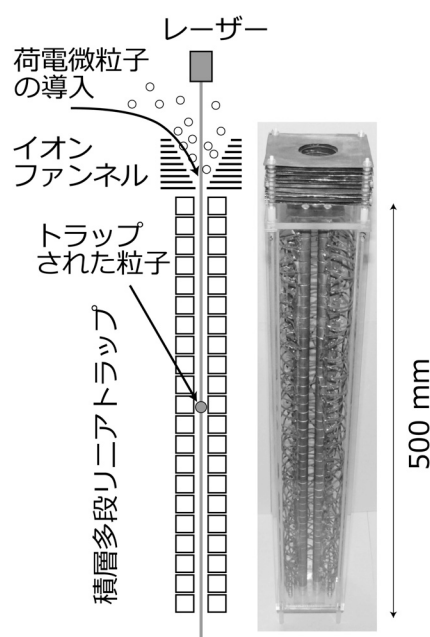


図 3 大型イオントラップ気相同度測定システム

## 3B07

アクリロニトリルクラスター負イオンの赤外光解離分光  
～ 重合反応生成物の構造決定(理研・鈴木化学反応<sup>1</sup>、京大院理<sup>2</sup>、広大院理<sup>3</sup>)○ 大下 慶次郎<sup>1</sup>、鈴木 俊法<sup>1,2</sup>、井口 佳哉<sup>3</sup>、江幡 孝之<sup>3</sup>

【序】 溶液中において、アクリロニトリル (AN; CH<sub>2</sub>=CHCN) に電子が付着するとアニオン重合反応が起きることが知られている。一方、気相孤立系では、AN クラスター負イオン (AN)<sub>n</sub><sup>-</sup>の質量スペクトルにおける magic number の観測結果から、(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup>ではクラスター内重合反応が起きると結論された[1]。衝突誘起解離、可視光解離、光電子分光の研究により、(AN)<sub>3</sub><sup>-</sup>では特異的に安定な環状3分子重合体(シクロヘキサン誘導体)が生成すると考えられている[2-4]。赤外分光により(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup>の構造を明らかとするために、CO<sub>2</sub> レーザーを用いて(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup>の赤外光解離分光が試みられたが、925-1090 cm<sup>-1</sup>の領域では赤外光解離は観測されなかった[5]。本研究では、1200-3200 cm<sup>-1</sup>の波数領域において赤外光解離分光法により(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=3-7) の赤外吸収スペクトルを測定し、量子化学計算の結果と比較することにより、AN クラスター負イオンにおける重合反応生成物の構造について議論する。

【実験・計算手法】 実験は広島大学の装置を用いて行った[6]。AN とアルゴンの混合ガスをパルスバルブから真空中へ噴射し、電子衝撃により(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup>クラスター負イオンを得た。生成したクラスター負イオンをリフレクトロン型質量分析計を用いて質量選別して検出した。赤外光解離分光の測定では、1 段目の TOF-MS で質量選別された親イオンに赤外 OPO レーザーを照射し、赤外光解離で生成した娘イオンを2段目の TOF-MS で質量選別して観測した。なお、(AN)<sub>3</sub><sup>-</sup>の赤外光解離スペクトルの測定には、Ar-tagging 法を用いた。さらに理研 RICC を用いて、Gaussian 09 による (AN)<sub>n</sub><sup>-</sup>の構造最適化、振動スペクトルの量子化学計算を行った(M062X/aug-cc-pVDZ)。

【結果と考察】 質量スペクトルには(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=2-8)とともに、(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup>から1個または2個の水素原子が脱離したクラスターイオン[(AN)<sub>n</sub>-H]<sup>-</sup>、[(AN)<sub>n</sub>-H<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の系列が観測された。さらにAN/Ar 混合ガスにおけるANの濃度を0.005%まで低くすると、(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup>にAr原子が付加したクラスターイオン(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup>Arも観測された。図1に質量スペクトルで観測された各クラスターのイオン強度のサイズ分布を示した。図1a-cの通り、(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup>、[(AN)<sub>n</sub>-H]<sup>-</sup>、[(AN)<sub>n</sub>-H<sub>2</sub>]<sup>-</sup>ではn=3のイオン強度が隣接するサイズのクラスターよりも強く、n=3がmagic numberであることがわかった。これは過去の研究[1]と一致する。一方、(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup>Arのイオン強度はサイズ増加とともに単調減少する分布を示した(図1d)。すなわち、(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup>Arにおいてn=3はmagic numberではないことがわかった。

図2aに(AN)<sub>3</sub><sup>-</sup>Arの赤外光解離スペクトルを示した。ここでは光解離によるArの脱離で生じた娘イオン(AN)<sub>3</sub><sup>-</sup>の収量をプロットした。2080 cm<sup>-1</sup>付近にCN伸縮振動に帰属される強い吸収、2900-3100 cm<sup>-1</sup>にCH伸縮振動による弱い吸収が観測された。図2b-dに計算で得られた(AN)<sub>3</sub><sup>-</sup>の赤外スペクトルを示した。この計算ではクラスター内重合反応で生成する可能性がある「直鎖3分子重合体」「環状3分子重合体」の2種類と、「未反応のクラスター」の安定構造及び赤外スペクトルを求めた。さらに、直鎖(AN)<sub>3</sub><sup>-</sup>及び環状

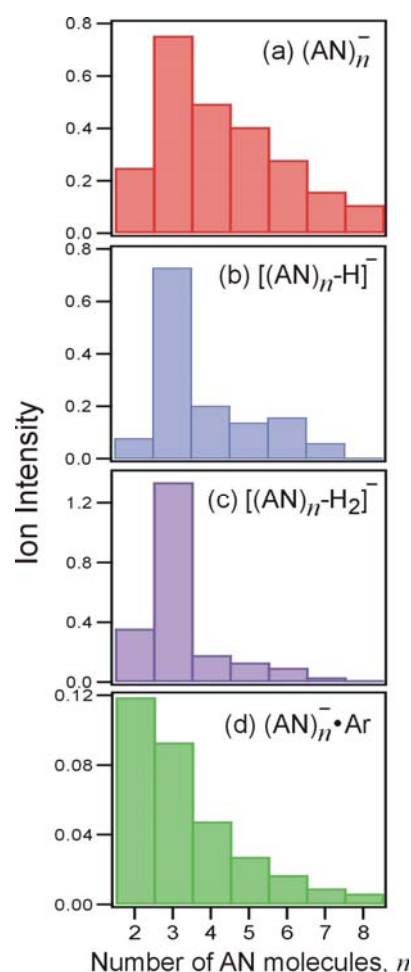


図1 質量スペクトルで観測されたクラスターイオン強度のサイズ分布

(AN)<sub>3</sub><sup>-</sup>と Ar との結合エネルギーを求めたところ、それぞれ 630 cm<sup>-1</sup> 及び 96 cm<sup>-1</sup> と計算された。よって本実験の波数領域では、どちらの異性体も 1 光子吸収による解離が起きると考えられる。実測と計算のスペクトルを比較すると、実測は直鎖 3 分子重合体の計算結果 (図 2b) と良く一致した。これより (AN)<sub>3</sub><sup>-</sup>Ar ではクラスター内重合反応が起き、直鎖 3 分子重合体が生成すると結論した。この結論は、(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup>Ar において magic number が観測されないこと、すなわち特異的に安定なクラスターサイズが存在しないことから支持される。

(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=4-7) の赤外光解離では親イオンからの AN 1 分子の脱離が観測された。AN 1 分子の脱離をモニターして得られた赤外光解離スペクトルを図 3 に示す。全体的な特徴は (AN)<sub>3</sub><sup>-</sup>Ar のスペクトル (図 2a) と類似しているが、(AN)<sub>4</sub><sup>-</sup> では 2500 cm<sup>-1</sup> 付近にブロードなバンドが観測された。また CH 領域のスペクトルは n=5-7 で構造が現れているのに対し、n=4 ではブロードであった。講演では量子化学計算との比較により、(AN)<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=4-7) の構造について議論する。

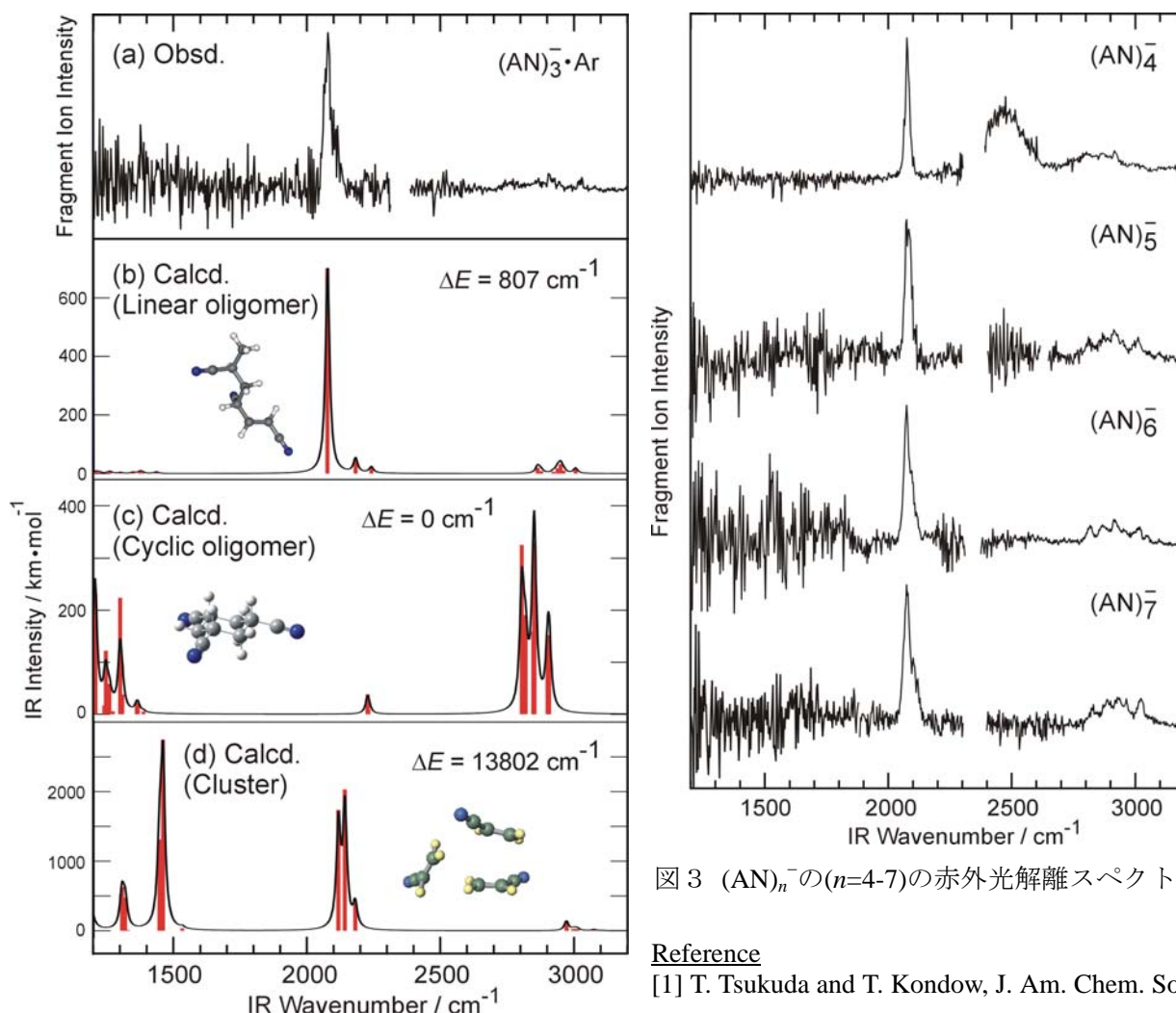


図 3 (AN)<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=4-7) の赤外光解離スペクトル

図 2 (a) (AN)<sub>3</sub><sup>-</sup>Ar の実測赤外光解離スペクトル (b-d) (AN)<sub>3</sub><sup>-</sup> の計算で得られた 3 種類の構造異性体の赤外スペクトル。振動数の scaling factor は 0.934 を用いた。ΔE は環状 3 分子重合体とのエネルギー差。

#### Reference

- [1] T. Tsukuda and T. Kondow, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9555 (1994).  
 [2] M. Ichihashi, T. Tsukuda, S. Nonose, and T. Kondow, *J. Phys. Chem.* **99**, 17354 (1995).  
 [3] Y. Fukuda, T. Tsukuda, A. Terasaki, and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 121 (1995), *Chem. Phys. Lett.* **260**, 423 (1996).  
 [4] Y. Fukuda, M. Ichihashi, A. Terasaki, T. Kondow, K. Osoda, and K. Narasaka, *J. Phys. Chem. A* **105**, 7180 (2001).  
 [5] M. Ichihashi, Y. Sadanaga, and T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8287 (1998).  
 [6] Y. Kobayashi, Y. Inokuchi, and T. Ebata, *J. Chem. Phys.* **128**, 164319 (2008).



### 3B08

## 水溶液中の超高速電子ダイナミクス: サブMHz TOF光電子分光

(京大, JST) ○鈴木俊法、堀尾琢哉、SHEN Huan、水野智也<sup>†</sup>、足立俊輔

<sup>†</sup>現 KEK

気相と液相の化学反応が異なる根源的な要因は溶媒効果である。溶媒(特に極性溶媒)は溶質の電子状態に大きな静電的影響を与え、曲面交差を含む断熱ポテンシャル形状を変化させる。また溶媒の動的な応答(例えば水和殻構造の変化)はポテンシャル揺動の時間スケールを変える。我々は、溶液化学の本質を理解するために、時間分解光電子分光が新しい突破口を与えると考え、その方法論を開発してきた。光電子分光によれば、化学反応に関与する電子状態を直接観測することができ、蛍光では観測できない三重項状態をも容易に追跡できる。また、イオン化エネルギーから溶媒和エネルギーの知見をも得ることができ、理論計算(RISM, MD等)と連携して溶液内の電子ダイナミクス研究を開拓できる。

気相では起こりえない溶液固有の動力学を研究するために、水溶液中の溶質から水への電荷移動反応(CTTS: charge transfer to solvent)に注目した。溶質を原子イオンに選ぶことで、溶質内部の自由度(回転や振動)から生じる複雑さを回避し、電子運動に対する溶媒応答だけを抽出する。この電子動力学では第一水和圏の水分子の運動(並進や回転)が、分子内振動と同じような重要な役割を果たすと期待される。図1に、0.14 MのNaI水溶液を直径25ミクロンの液体ビームとして真空中に噴出し、225 nmの紫外光を照射してI(aq)を光励起した後、260 nmの紫外光で電子を放出させた実験の結果を示す。液面から放出される電子の数を遅延時間の関数としてプロットしたものである。軽水と重水で明らかな差が見取れる。反応当初は重水の方が信号強度の減衰が速いが、後に軽水の方が減衰が速くなっている。速度論的なモデルを立て、光電子スペクトルの時間依存性(データは紙面の関係で省略)をグローバルフィットした結果、図2のような反応機構を結論した。

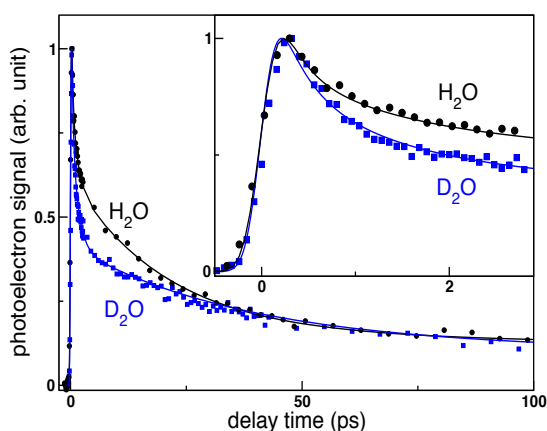


図1 0.14 MのNaI水溶液のpump-probe光電子分光によって得られた光電子強度の時間変化

光励起されたヨウ素の準安定状態や接触対(contact pair)からの失活速度定数は軽水と重水で同一であるが、D<sub>2</sub>Oの溶媒応答がH<sub>2</sub>Oよりも遅いためCTTS→CP→SSの各反応ステップが減速し、電子がヨウ素に捕獲される収率が高くなっている。反応の後半では逆にD<sub>2</sub>Oの方がH<sub>2</sub>Oよりも再結合の収率が低い。溶媒の重水素化効果を含めた動力学は、今回光電子分光で初めて明確に示された。反応過程の詳細と共に、どの段階でどの程度重水素化効果が現れるかが明らかになったことには大きな意義がある。

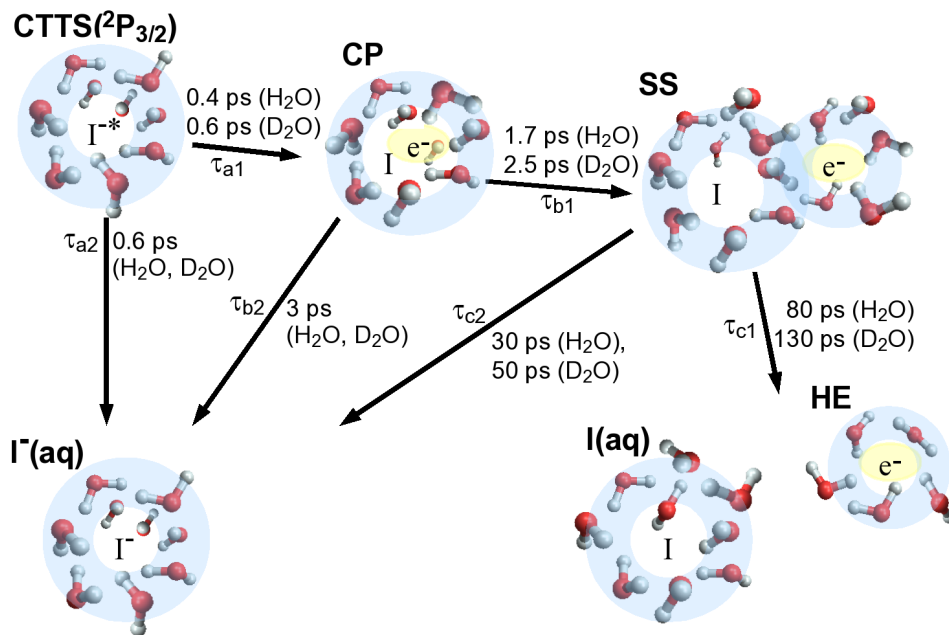


図2 CTTS反応の各ステップの速度定数と溶媒の重水素化効果

高い試料密度を有する液体の光電子分光では、数十nJ/pulseのレーザー光強度で十分である。逆に高すぎるパルスエネルギーは空間電荷を発生し分光には適さない。我々は、これまで用いてきた1kHzのTi:Sレーザーと直線型光パラメトリック増幅器の光源を、サブMHzのTi:Sレーザーと自作の非直線型増幅器に変更した。これにより、信号積算時間は単純計算で100分の1に短縮され、時間分解能は5倍高められた。さらに、我々は半球型電子エネルギー分析器に代わるTOF型分析器を新たに設計・製作した。このTOF型分析器は、用途に応じて直線型TOFおよび磁気ボトルTOFとして用いることができ、最高分解能は20 meVである。磁気ボトルTOFの場合、測定効率は概算で半球型の100倍に高められるため、新しいシステムは昨年報告した装置に比べて約4桁信号強度が改善されている。

#### 文献

1. Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 3653-3655 (2010).
2. Chem. Phys. Lett. 494, 111-116 (2010).
3. Chem. Lett. 39, 668-670 (2010).
4. Chemical Science 2, 1094-1102 (2011).

## カーバイドナノクラスタの気相合成と 液相レーザー蒸発による合成の試み

(東大院・総合) ○宮島 謙, 真船 文隆

### 【序】

カーバイドはその物性と触媒としての働きが貴金属と類似していることが知られている。一方、カーバイドのナノクラスタは Ti, Zr, Nb, Ta などの遷移金属をメタンガス存在下でレーザー蒸発して生成することができる。バルクとは異なる組成を持ったクラスタの生成が報告されているが、生成機構についての知見は少ない。そこで本研究は、カーバイドナノクラスタの合成とその反応性の基礎的知見を得ることを目的とした。気相の実験ではメタンからの水素の脱離に注目して、なぜ特定の組成のカーバイドナノクラスタが多く生成されるのか調べた。また大量合成や種々の触媒作用の測定を目指し、有機溶媒中での液相レーザー蒸発による合成を試みた。

### 【実験方法】

高真空チャンバー中で金属試料表面にパルスレーザー(Nd:YAG 532 nm, 10 mJ)を集光して蒸発させ、メタンを1%混合したヘリウムガスパルスと反応させてカーバイドナノクラスタを生成させた。正イオンクラスタはスキマーを通して差動排気されたチャンバーに入り、リフレクトロン型質量分析計で検出された。質量スペクトルのピーク面積から各組成のクラスタ生成量を見積もった。液相合成は Ar ガスでバブリングしたアセトン 10 mL 中でニオブ金属表面に 1064 nm, 80 mJ のパルスレーザーを1時間照射する条件で行った。そのサンプルを上記クラスタ測定装置にセットし、質量スペクトルの測定を行った。

### 【結果および考察】

#### (i) $Nb_nC_mH_k^+$ クラスタの生成量分布

図 1(a)に得られたニオブカーバイドクラスタの質量スペクトルを示した。ニオブ金属とメタンの反応による気相合成では、(b)のバブルプロットにまとめたように Nb:C の組成比が 1:1~1.5 のものが多く生成し、Duncan らの結果[1]を再現した。さらに、我々の装置の質量分解能では水素の付着数を詳細に調べることができる。図 2 に Nb が 7 個含まれる質量範囲の拡大

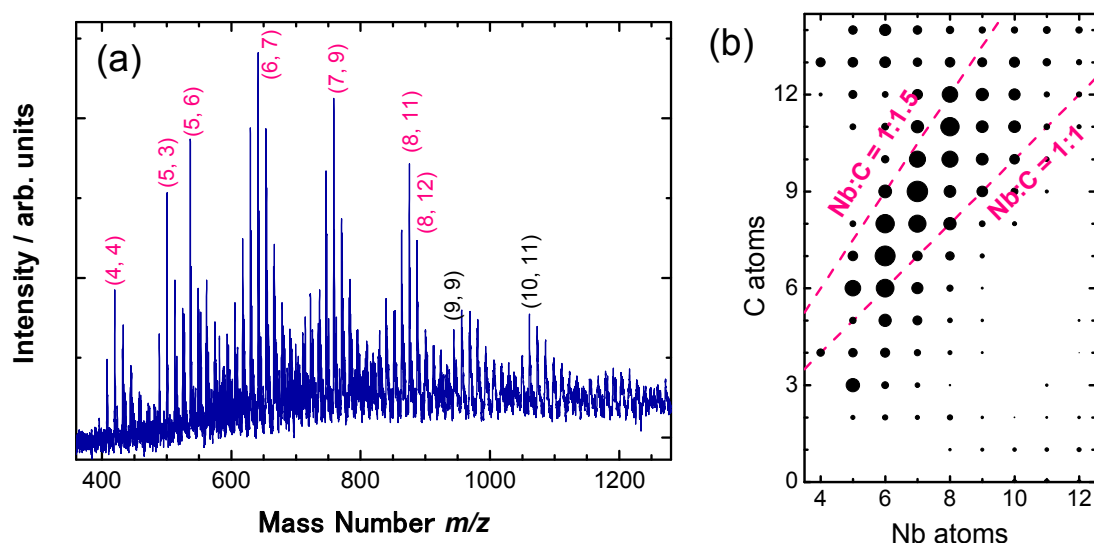


図 1 メタンガス雰囲気下で Nb をレーザー蒸発して得た(a) $Nb_nC_m^+$ クラスタの質量スペクトルおよび(b)水素付着なし  $Nb_nC_m^+$ クラスタ生成量のバブルプロット(面積 $\propto$ 強度)  
 $Nb_nC_m$  を  $(n, m)$  と略記した

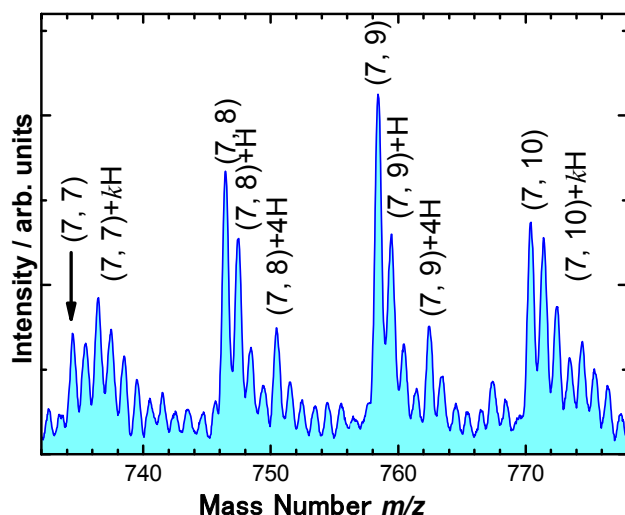


図2 質量スペクトルの拡大図  
 $Nb_nC_mH_k^+$ の束は  $(n, m)+kH$  と略記

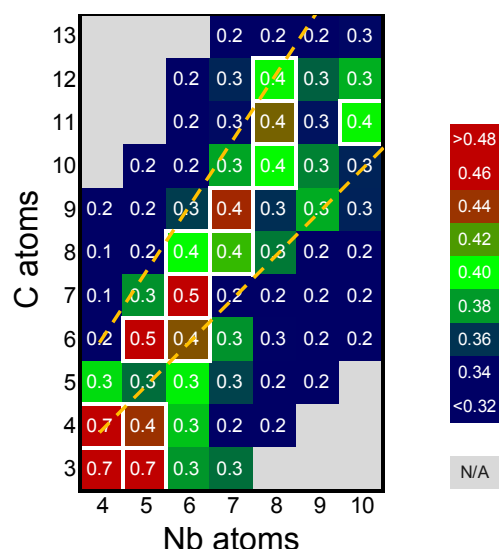


図3 水素付着物クラスターの割合の組成依存マップ  
 値は  $Nb_nC_mH_k^+$ の強度を  $I_k$ として、  
 $p = I_0 \div (I_0 + I_1 + I_2 + I_3)$  から求めた

スペクトルを示した。(7, 7)や(7, 10)では水素が付着したクラスターが高質量側に林立しているが、(7, 8), (7, 9)では裸のクラスターの半分程度の強度で水素が1個付加したクラスターが生成し、それ以降の水素付着クラスターの量も少ない。このことからメタンガスの脱水素反応の進行度合いが組成によって異なることが推定される。なお質量数が1つ大きなピークへの $^{13}C$ の寄与は10%程度であるため、ここでは無視できる。

図3に質量スペクトルの一部および0~3個の水素が付着したクラスターの生成量の和に対する水素付着数0個のクラスターの生成量の割合を組成別に示した。特に水素が付着していないクラスターの割合が0.35より大きい組成の楕目を白枠で囲んだ。

ニオブカーバイドクラスター $Nb_nC_m^+$ のうち $(n, m) = (6, 6\sim7), (7, 8\sim9), (8, 10\sim12)$ では、水素付着していないクラスターの割合が他の組成に比べて優位に高いことが分かった。同時にそれらのクラスターの生成量は多かった。先行研究でニオブ金属棒と炭素棒のダブルレーザー蒸発によって生成させたニオブカーバイドクラスターの水素反応性の結果と比べると、水素反応性が低かった組成がそれらと一致していることが分かった[2]。

これらのことから上記の組成範囲のカーバイドクラスターにおいてメタンの脱水素反応が効率よく進むと考えられる。講演では、水素が付着しにくいカーバイドクラスターとそれ以外のクラスターについて、酸素との反応性およびその温度依存性を比較し報告する。

## (ii) ニオブカーバイドの液相合成の試み

アセトン中でのニオブ金属のレーザー照射では、アセトン中に褐色の微粒子の分散がみられ、照射された表面に灰色物質の生成が認められた。これをレーザー蒸発し質量分析したところ、 $Nb_nC_{1-3}^+$  ( $n = 2\sim14$ )クラスターが観測されたことから、その灰色物質が炭素を含んでいることが確認された。

## 参考文献

- [1] J. S. Pilgrim, L. R. Brock, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 544.
- [2] K. Miyajima, N. Fukushima, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 5774.

### 3B10

## Rh クラスタ表面における N<sub>2</sub>O, CO ガスの反応性と脱離過程の探索

(東京大学大学院総合文化研究科)○山田 昂、佐久間 和子、宮島 謙、真船 文隆

【序】ロジウムは、自動車の排気ガス中に含まれる窒素酸化物を除去する触媒の素材として欠かせない白金族元素であるが、きわめて希少である。これに代わる触媒の探索は急務である。その方法として、サイズの微小化、異種金属を混ぜてロジウムの割合をさらに低くするなどが考えられる。本研究では、まず前者に注目し、ロジウムクラスターと N<sub>2</sub>O や CO の反応について、気相の実験により調べた。関連する研究報告は、吸着のサイズ依存性に関する報告が多く、触媒に求められる脱離過程を捉えた報告はない。本研究では、吸着と脱離の両方の過程を観察し、触媒サイクルを検証することを目指した。このため、本研究では Rh クラスタの N<sub>2</sub>O 還元反応、Rh<sub>n</sub>O<sub>m</sub> の CO 酸化反応および引き続き CO<sub>2</sub> 脱離までの反応を調べた。

【実験】実験装置は、クラスター生成部、反応部、加速導入部、TOF-MASS 部で構成される。生成部では、ロジウム試料棒をパルスレーザー(Nd<sup>3+</sup>:YAG, 第二高調波 532 nm, 10 Hz, 15~30 mJ/pulse)で蒸発させ、He キャリアガス (背圧 10 気圧)をパルスバルブから噴射して冷却し、クラスターを合成した。反応部では、パルスバルブから大過剰の He ガス (全圧 800 Torr)で希釈した N<sub>2</sub>O (0.5~10 Torr), CO (0.625~500 ppm) 反応ガスを導入した。反応セルを通過する間 (t<sub>0</sub>=220 μs)の間に、クラスターは反応分子と数百回程度衝突する。さらに、電荷をもたない中性のクラスターを選別し、F<sub>2</sub>レーザー (157 nm, 7.9 eV/photon)によってイオン化した後、TOF-MS により測定した。

#### 【結果と考察】

#### (I) 中性 Rh クラスタと N<sub>2</sub>O ガスの反応性

中性 Rh クラスタと N<sub>2</sub>O 一分子との反応では、N<sub>2</sub>O がクラスター表面で還元され、酸素原子が付着した Rh クラスタが生成した。



さらに N<sub>2</sub>O の濃度を濃くすると、酸素原子が最大で 6 個まで付着した。図 1 に示す N<sub>2</sub>O 濃度依存性の結果から、Rh クラスタと N<sub>2</sub>O では、次のように逐次的な酸素原子付着反応が進むと考えられる。



反応性を評価するために、擬一次反応を仮定し、各反応における反応速度定数  $k_1 \sim k_4$  を見積もった (図 2)。 $k_1$  では、Rh<sub>19</sub>, Rh<sub>22</sub>, Rh<sub>27</sub> がほかのサイズに比べ

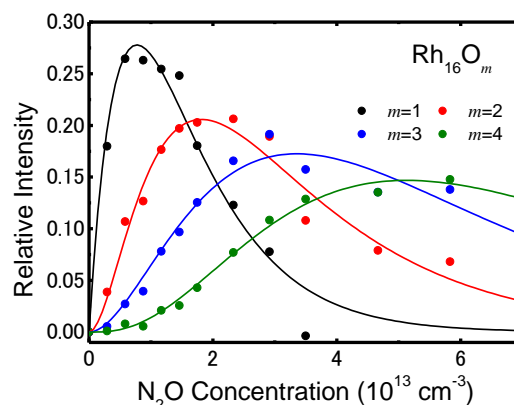


図 1 N<sub>2</sub>O 濃度変化における Rh<sub>17</sub>O<sub>m</sub> の生成量変化と擬一次反応モデルのフィッティング

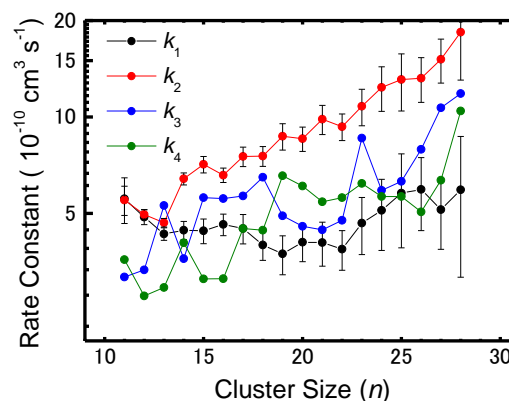
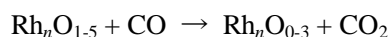


図 2 中性 Rh クラスタと N<sub>2</sub>O 逐次反応の反応速度定数  $k_1 \sim k_4$

て反応性が低い傾向があることがわかった。全体的に 13 量体以下では  $k_1 > k_{2,4}$  であり、14 量体以上では  $k_1 < k_{2,4}$  である。これは、クラスターサイズの増加に伴い、吸着サイトの数が増すためと考えられる。特に、 $k_2$  は  $k_3, k_4$  と比べても特異的に大きいことから、酸素原子 1 個の付着は続く逐次的反応を促進することが分かった。

## (2) 中性 $Rh_nO_{1.5}$ と CO ガスの反応

$N_2O$  との反応によって生じた  $Rh_nO_{1.5}$  を少量の CO ガス (0.63~12.5 ppm) を含む反応ガス中に通すと、酸素原子の付着数が全体で 3 個程度減少し、親クラスターが増加した (図 3(a), (b))。また、CO の付着が観察されないことから、クラスター表面で次の還元反応が進んだと考えることができる。



$Rh_nO_{4.5}$  について速度定数を見積もると、 $N_2O$  の反応速度と比べて 3 桁程度大きいことがわかった (図 3(d))。一方、 $Rh_nO_{1.3}$  では、CO との反応による酸素付着数の減少が小さく、 $N_2O$  の反応と同程度の反応速度であると考えられる。また、13 量体以下ではサイズが小さくなるほど、反応速度が大きくなることがわかった。

また、CO 濃度を 375 ppm とした時、 $Rh_nO_{1.2}$  に対して CO が付着し、 $Rh_nO_{1.2}(CO)$  が生成した (図 3(c))。

## (3) 中性 $Rh_nO_{1.5}$ の昇温脱離過程

$N_2O$  との反応によって生成した  $Rh_nO_{1.5}$  を高温のガスセル中に導入し、生成物強度の変化を調べた。その結果、100°C の温度増加により酸素原子の付着数が減少することがわかった (図 4)。中性 Rh クラスターは、温度上昇に伴い解離するが、100°C では無視できるほど小さい。このため、反応後の温度を常温から 100°C に上昇させることで、クラスター表面に一度吸着していた酸素分子が脱離していると考えられる。

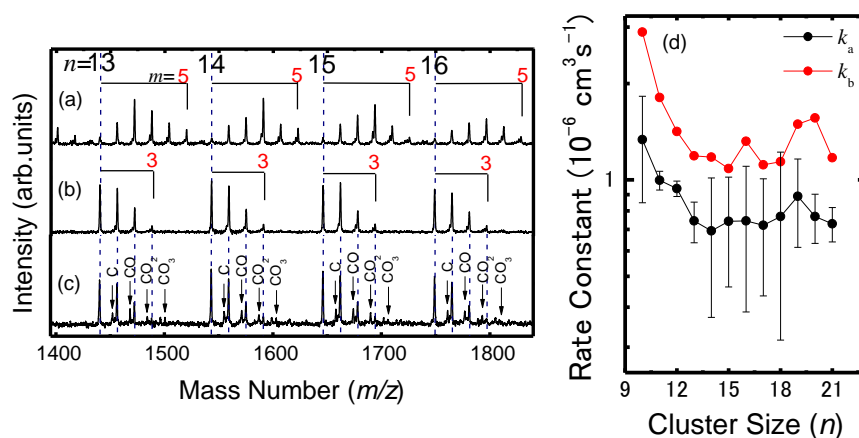


図 3 (a)-(c)  $N_2O$  に少量の CO ガスを混ぜた場合の Rh クラスターの質量スペクトル、(d)  $Rh_nO_5(k_a)$ 、 $Rh_nO_4(k_b)$  と CO との反応の速度定数 (a)  $N_2O$  6000 ppm, (b) CO 12.5 ppm, (c) CO 375 ppm 反応ガスは全体を He で 800 Torr に希釈して用いた。

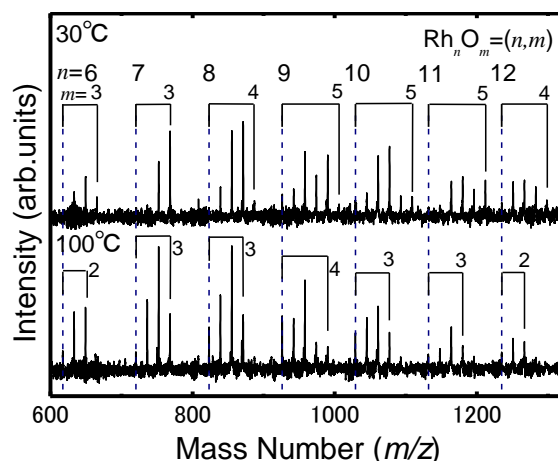


図 4 温度上昇に伴う Rh クラスター表面の酸素原子の減少