

## イオン液体中におけるジスルフィド化合物の光解離反応ダイナミクス

(京大院・理<sup>1</sup>, 法政大・生命科学<sup>2</sup>) ○大澤 浩二<sup>1</sup>, 寺嶋 正秀<sup>1</sup>, 木村 佳文<sup>2</sup>Photodissociation reaction dynamics of disulfide compounds  
in ionic liquids(Kyoto Univ<sup>1</sup>, Hosei Univ<sup>2</sup>) ○Koji Osawa<sup>1</sup>, Masahide Terazima<sup>1</sup>, Yoshifumi  
Kimura<sup>2</sup>

【はじめに】カチオンとアニオンで構成され、常温で液体であるイオン液体中では、電荷を持つ溶質と溶媒が強く相互作用し、溶媒和や反応に大きな溶媒効果をもたらすと考えられる。我々の研究グループではこれまでにイオン液体中でのトリヨウ化イオンの光解離反応ダイナミクスについて調べ、強いかご効果など特徴的な性質を明らかにしてきた[1,2]。一方、イオン液体中における、より大きな有機分子ラジカルの光解離反応ダイナミクスについての研究はまだ少ない。今回我々は、図1に示すような bis(p-dimethylaminophenyl) disulfide (BDMADS)の光解離ダイナミクスをイオン液体中において超高速過渡吸収分光法を用いて観測することにより、強いかご効果などのイオン液体特有の溶媒効果が、反応ダイナミクスにどのように影響するかを調べた。また、BDMADS 自体は双極子モーメントを持たないが、その光解離により生成する p-dimethylaminophenylthiyl (DMAPT) ラジカルは双極子モーメントを持つため、溶媒和がおこる。そのダイナミクスを過渡吸収スペクトルピークの時間変化から評価し、分子性液体中との違いについて考察した。

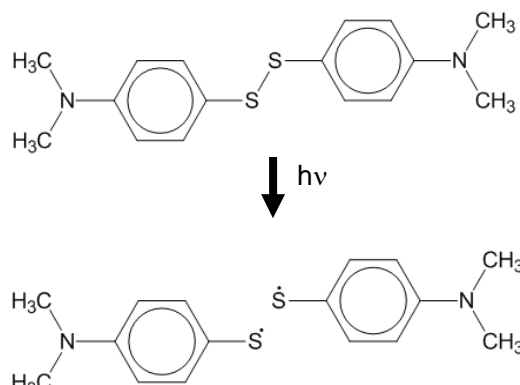
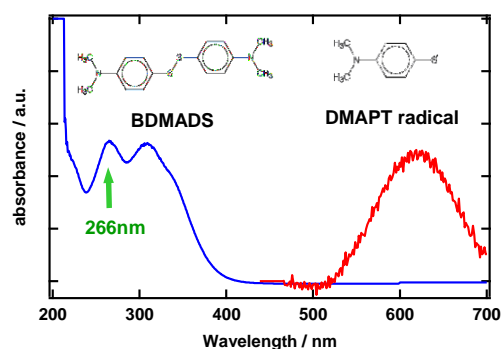


図1 BDMADS の光解離反応

図2 BDMADS と DMAPT ラジカルの  
メタノール中における吸収スペクトル

【実験】図2に BDMADS と DMAPT ラジカルの吸収スペクトルを示す。DMAPT ラジカルは 580nm 付近にピークを持ったスペクトルとして現れる。過渡吸収スペクトルの測定には、Ti:Sapphire レーザーの基本波(800nm, 120fs)から生成した3倍波(266nm)をポンプ光に、プローブ光には基本波をサファイア基板に集光することで生成した白色光パルス(400~700nm)を用いた。イオン液体は粘度の異なる [P<sub>1.3</sub>][TFSA] と [PP<sub>1.3</sub>][TFSI] を、また比較のための分子性液体として、メタノールとエチレングリコールを溶媒に用いて測定した。サンプルの濃度は吸光度 1~2 に調整し、測定を行った。

【結果】測定されたメタノールと  $[P_{1,3}][TFSA]$  中の DMAPT ラジカルの励起後 15ps までの過渡吸収スペクトルを図 3 に示す。いずれの溶媒においても、溶媒和によりラジカルの吸収スペクトルがシフトしているが、 $[P_{1,3}][TFSA]$  中ではそれに加えてスペクトルの強度が大きく減衰していく様子が観測された。これは、解離したラジカル同士が再結合するジェミニート再結合によって、生成したラジカルが減少していることを表しており、イオン液体の強いかご効果の影響によるものと考えられる。

過渡吸収スペクトルの一定の範囲を積分することによって求めた吸収強度の時間変化を図 4 に示す。イオン液体中で光解離したトリヨウ化イオンが短時間にほぼすべて再結合するのに対して[1]、BDMADS は 200ps 以降も光解離ラジカルが残存しているため、BDMADS に対するかご効果はトリヨウ化イオンの場合と比べて弱いと考えられる。次に、 $[P_{1,3}][TFSA]$  と  $[PP_{1,3}][TFSI]$  では粘度がほぼ 3 倍異なる(59cP と 150cP)にもかかわらず、最終的な光解離ラジカル濃度の差は小さい。この結果から、少なくとも 50cP 以上の領域では、再結合に対する粘度効果はある程度飽和しているものと考えられる。また、イオン液体と同様粘度の高い溶媒であるエチレングリコール中(16cP)での測定結果と比較すると、励起直後 50ps 以内の早い時間スケールで、イオン液体中のほうが速い減衰を見せている。これはイオン液体中において、解離直後の光解離ラジカルの再結合を促進させる溶媒効果が働いていると推測される。

本発表ではより詳細なデータとともに、溶媒和ダイナミクスについても議論する予定である。

- [1] Y. Nishiyama et al. *Chem. Phys. Lett.* **491**, 164 (2010).  
 [2] Y. Nishiyama et al. *J. Phys. Chem. B.* **116**, 1023 (2012).

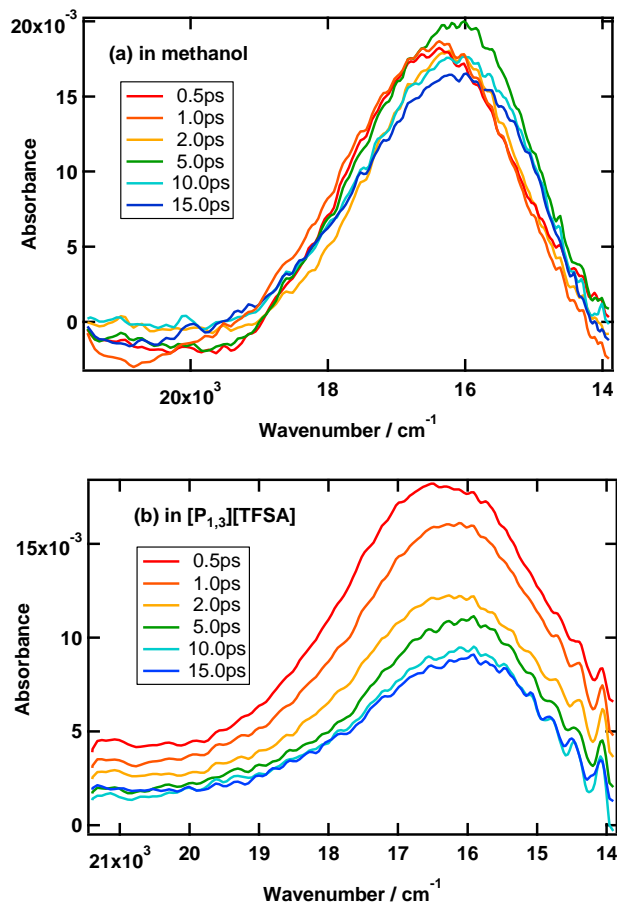


図 3 DMAPT ラジカルの過渡吸収スペクトル

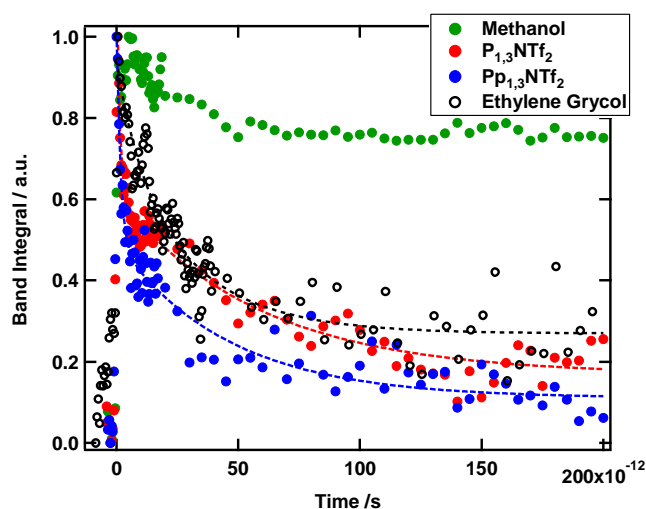


図 4 DMAPT ラジカルの吸収強度変化

## イオン液体中の光誘起分子内プロトン移動反応の励起波長依存性と不均一構造の関連

(京大院・理<sup>1</sup>, 京大院・工<sup>2</sup>, 法政大・生命科学<sup>3</sup>) 須田 佳代<sup>1</sup>, 佐藤 啓文<sup>2</sup>, 寺嶋 正秀<sup>1</sup>, 木村 佳文<sup>3</sup>

### Excitation wavelength dependence of photo-induced intramolecular proton transfer in ionic liquids

(Graduate School of Science, Kyoto Univ<sup>1</sup>, Graduate School of Molecular Engineering, Kyoto Univ<sup>2</sup>, Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei Univ<sup>3</sup>) Kayo Suda<sup>1</sup>, Hirofumi Sato<sup>2</sup>, Masahide Terazima<sup>1</sup>, Yoshifumi Kimura<sup>3</sup>

**【緒言】** 室温で液体の塩であるイオン液体は、カチオンとアニオンの電荷、さらにカチオンに存在する非極性部位が混在することにより特徴的な不均一構造を持つことが示唆されている。しかしこの不均一構造が、イオン液体中の反応ダイナミクスにどのような影響を与えているか未だ明らかにされていないのが現状である。本研究ではこの点を明らかにするために、*4*’-*N,N*-diethylamino-3-hydroxyflavone (DEAHF)の光誘起分子内プロトン移動反応(Fig. 1)の光励起波長依存性に着目した。我々は定常蛍光測定により、励起波長の長波長シフトとともに DEAHF の Normal\*体とプロトン移動後の Tautomer\*体の蛍光強度比すなわち励起状態における反応収率が大きく変化することを見出した[1](Fig. 1)。さらにその変化量はカチオンのアルキル鎖長が長くなるほど顕著であることを定量的に明らかにしてきた[2]。その理由としてイオン液体中の局所構造により溶質分子が不均一に分布している可能性が考えられる。そこで、イオン液体中における DEAHF の励起波長およびカチオンのアルキル鎖長依存性の詳細を明らかにすることで、イオン液体の不均一構造と励起状態の溶質分子の反応性との関係を定量的に明らかにすることが可能であると考えた。今回、種々のイオン液体中での時間分解蛍光測定により反応ダイナミクスの励起波長依存性の測定をおこない、光誘起プロトン移動過程の詳細を検討した結果を報告する。

**【実験】** 時間分解蛍光の測定には、励起光として Ti:Sapphire レーザーの2倍波(400nm, 100fs)と、430, 450nm (OPA を用いて変換)を用いた。フェムト秒から数百ピコ秒の時間領域において光カーゲート法(カー媒体: ベンゼン, 装置応答関数:400fs)を用いて測定した。分子性溶媒はアセトニトリル、トリアセチン、イオン液体はアルキル鎖長の異なるイミダゾリ

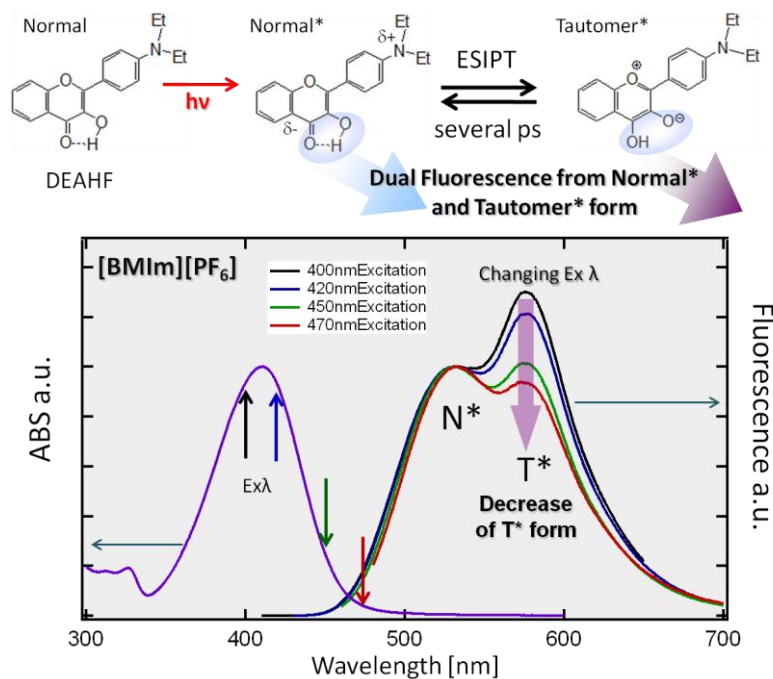


Fig. 1. Reaction scheme of DEAHF and Abs and Fluorescence spectra of DEAHF in [BMIm][PF<sub>6</sub>].

ウム系、ホスホニウム系イオン液体を用いた。

### 【結果と考察】

Fig. 2 に [BMIm][PF<sub>6</sub>] 中で測定した励起波長 430nm の DEAHF の時間分解蛍光スペクトルの一例を示す。光励起直後は、Normal\*体(19000~20000cm<sup>-1</sup>)からの蛍光が支配的であるが、数ピコ秒で Tautomer\*体(17000~18000cm<sup>-1</sup>)の立ち上がりが観測されており、プロトン移動反応は 400nm 励起の場合[1]と同様にサブピコ秒から生じることを示している。一方、200ps での蛍光スペクトルにおける Tautomer\*体と Normal\*体の蛍光強度比は、400nm 励起のものと比較すると定常蛍光測定の結果と同様に 430nm 励起の場合明らかに Tautomer\*体が小さい。実際に各時刻における蛍光スペクトルを二つの log-Normal 関数でフィットして、Normal\*体と Tautomer\*体の各々の成分強度を求め、その強度の時間変化を示したものが Fig. 3 である。励起波長の長波長シフトとともにすべての時刻において Tautomer\*体の蛍光強度は Normal\*体に対して減少している。このことからすべての励起波長において、ピコ秒のダイナミクスが反応の収率に支配的であることが明らかになった。さらに Tautomer\*体の平均立ち上がり時間は遅くなっていることもわかった(Fig. 3)。これらの結果は、反応初期過程における反応性の違いが蛍光収率の違いをもたらしていると考えられ、長波長シフトとともに反応障壁が大きくなっていることに起因するものと推察される。すなわち、光励起後溶媒和が緩和する前の段階で反応ポテンシャル曲面が励起波長により異なることを示唆しており、溶質分子のイオン液体中での不均一分布を反映したものと考えられる。

講演では、時間分解蛍光の結果に加えて理論的な考察をおこなった結果を合わせイオン液体の構造特異性とプロトン移動反応の関係性をより定量的に議論する。

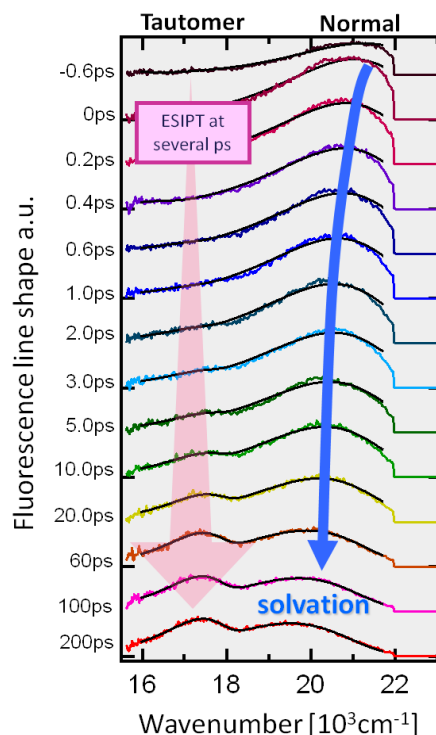


Fig. 2. Time-resolved fluorescence spectra of DEAHF in [BMIm][PF<sub>6</sub>] obtained at 430nm excitation.

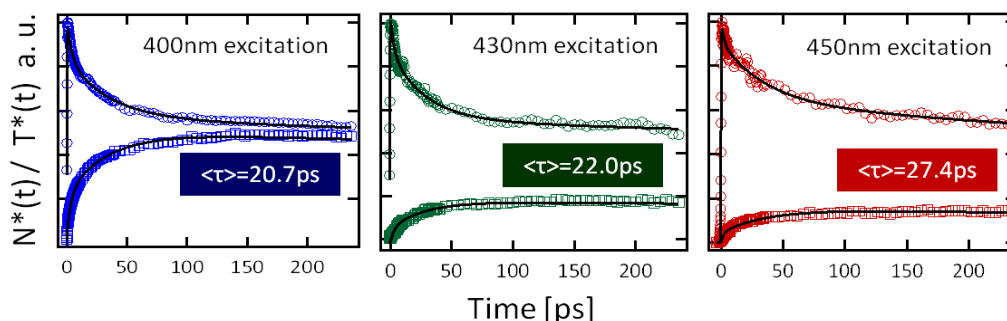


Fig. 3. Time profiles of the fluorescence intensity of Normal\* (circles) and Tautomer\* (squares) form obtained at different excitation wavelengths in [BMIm][PF<sub>6</sub>].

## 2D12

### イオン液体中のメチレンブルーカチオン励起状態のアニオンによる電荷移動消光過程

(東工大 理工) 菊池 仁美, 吉田 剛, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

#### Quenching of Excited State Methylene Blue Cation by Anions in Room Temperature Ionic Liquids

(Tokyo Tech.) Kikuchi Hitomi, Yoshida Tsuyoshi, Akai Nobuyuki, Kawai Akio, Shibuya Kazuhiko

**【序】**イオン液体は、アニオンとカチオンからなる溶媒であり、この2つの成分や、イオン対などが溶媒和に関わると考えられる。このような従来の分子性液体にはない特徴がイオン液体中の溶質にどのような効果をもたらすかは大変興味深い。これまでの多くの研究で、化学反応へのイオン液体の溶媒効果はイオン液体のマクロな物性値のみでは理解しにくいことがわかってきた。イオン液体中の分子の光励起状態に関しても、励起分子の性質に依存してアニオン成分やカチオン成分による消光を受ける可能性がある。イオン液体中のイオンによる消光については、電荷移動消光が考えられ、イオンの酸化還元電位などから消光速度定数のある程度予測できると思われる。しかし、構成分子すべてがイオンからなるイオン液体中で、このような希薄溶液の酸化還元電位が現象を説明できるか、明らかではない。また拡散速度についても、粘度と拡散理論について深い考察が必要である。本研究では、レーザーによる過渡吸収測定によって、メチレンブルーカチオン(MB<sup>+</sup>)の三重項励起状態がイオン液体のアニオン成分によって消光される過程を研究した。得られた速度定数や過渡吸収スペクトルの解釈から、イオン液体中における励起状態分子の電荷移動消光過程について議論する。また、拡散律速反応となる反応系に対しては、拡散速度についても考察する。

**【実験方法】** 溶媒にMB<sup>+</sup>を溶かしたもの、およびそれらに様々な濃度でアニオン (I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>)を含む塩を溶かしたものを試料とした。励起光源には、ナノ秒 Nd-YAG レーザー (Continuum, Surelight) 励起の OPO レーザーを用いた。励起波長は、MB<sup>+</sup>の吸収ピークに対応する 657 nm とした。三重項寿命は、三重項過渡吸収バンド中でもっとも強度が強い 420 nm における時間減衰を測定することで決定した。溶媒にはイオン液体として [Bmim][Tf<sub>2</sub>N], [Bmim][BF<sub>4</sub>], [Bmim][PF<sub>6</sub>], [BuMePyrr][Tf<sub>2</sub>N], [Bmim][I], [Bmim][SCN], [Bmim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], 2-hydroxyethylammonium formate を、分子性溶媒には H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>OH を用いた。試料の略称は図1に記した。実験はすべて室温にて行った。

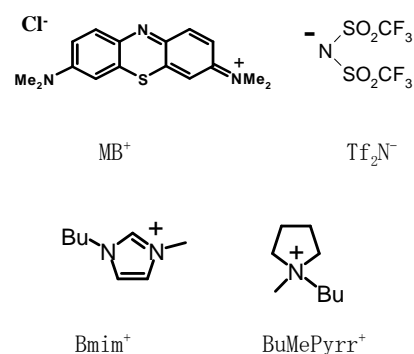


図1 試料の構造式と略称

**【結果と考察】 (1)イオン液体中の MB<sup>+</sup> 三重項寿命とアニオンによる消光機構** Ar 通気により脱酸素したイオン液体試料について、MB<sup>+</sup> 三重項の寿命を過渡吸収法により計測した。寿命はイオン液体の種類に依存し、値が 1 ns ~ 100 μs と大きくばらついた。MB<sup>+</sup> の三重項状態は ππ\* であり、溶媒中での寿命は溶存酸素との反応などがなければ数 10 μs 以上になる。[Bmim][SCN]、[Bmim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]のような電

電子ドナー性が高いアニオンをもつイオン液体では、寿命がナノ秒オーダーまで短くなった。一方、[Bmim][Tf<sub>2</sub>N], [Bmim][BF<sub>4</sub>], [Bmim][PF<sub>6</sub>]のようなアニオンの電子ドナー性が低いイオン液体中では、寿命は数 10 μs 以上と長かった。この原因としてアニオンによる電荷移動消光が寿命を支配する可能性が考えられる。従って、アニオンの水溶液中における酸化電位  $E(D/D^+)$  と寿命の逆数の関係を調べたところ、Fig.1 のような負の相関のプロットが得られた。これより、イオン液体中における MB<sup>+</sup> の三重項寿命はアニオンの酸化電位に依存することが示唆された。

三重項の寿命が短い系は、アニオンによる消光が起こる系と考えられるので、過渡吸収法によって反応過程を詳細に調べた。Fig.2 は[Bmim][I]中で得られた 420 nm における時間減衰および過渡吸収スペクトル時間変化である。[Bmim][I]中での三重項寿命は  $\Gamma$  による消光の影響で極めて短いことがわかるが、三重項消失後に、420 nm 付近に反応中間体と考えられるバンドが観測された。 $\Gamma$  の電子ドナー性は極めて高いため、このイオン液体中では電子移動反応が起き、MB ラジカルと I ラジカルが生成したと解釈した。同様の結果は、[Bmim][SCN]中においても観測され、電子移動反応が起きていると結論した。これら以外のイオン液体中では、三重項の減衰が単一指数関数的に起きており、電荷移動消光によって減衰すると考えられる。

**(2) MB<sup>+</sup> 三重項消光速度定数  $\Gamma$  など電子ドナー性の高いアニオンで消光が効率よく起こることが示唆されたので、これらアニオンの希薄溶液を用い、MB<sup>+</sup> 三重項の消光速度定数を Stern-Volmer 解析によって決定した。**イオン液体 [Bmim][Tf<sub>2</sub>N] 中では、Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> が消光に関して不活性であり、三重項の寿命が長い。従って、[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]を溶媒として用い、 $\Gamma$  などのアニオンを様々な濃度で溶解して実験を行った。MB 三重項は、いずれのアニオン濃度においても単一指数関数的に減衰し、各濃度で三重項寿命を決定できた。Fig.3 は Stern-Volmer Plot の一例で、直線関係が認められた。プロットの傾きから  $\Gamma$  による三重項消光速度定数  $k_q = 1.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  を決定した。同様に、様々なアニオンとイオン液体、分子性溶媒を用いて  $k_q$  を決定した。得られた結果によれば、 $k_q$  が大きくなるにつれて三重項寿命が短くなった。従って、三重項寿命には溶媒中のアニオンが支配的に関与することが示された。

討論会では、得られた  $k_q$  について、理論的に求めた  $k_{diff}$  を用いた Rehm-Weller の式から評価する。また、拡散については、Smoluchowski の式や、反応物の電荷によるクーロン力を考慮した Smoluchowski-Debye の式を用いた議論を行う予定である。

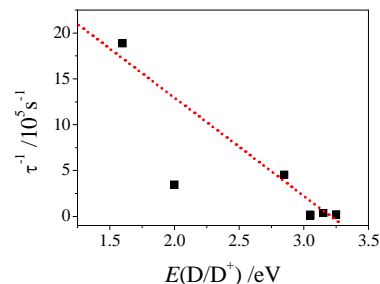


Fig. 1 <sup>3</sup>MB<sup>+</sup> 寿命の逆数とアニオンの酸化電位の関係

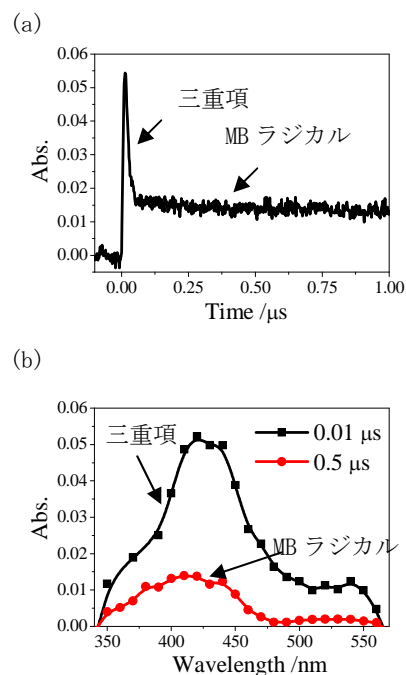


Fig. 2 [Bmim][I]中の<sup>3</sup>MB<sup>+</sup>の (a)吸光度、(b)過渡吸収、の時間変化

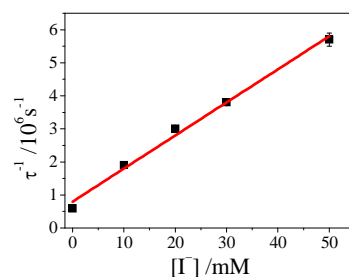


Fig. 3 [Bmim][Tf<sub>2</sub>N]中の  $\Gamma$  による<sup>3</sup>MB<sup>+</sup> 消光の Stern-Volmer Plot

Reaction of neutral platinum clusters with  $N_2O$  in the gas phase  
(the University of Tokyo) Hirotaka Yamamoto, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

【序】白金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が、資源枯渇・資源偏在のリスクがあるため白金代替触媒に関する研究が盛んに行われている。この白金の高い触媒活性を議論するために、中性白金クラスターの反応速度定数は基礎情報として重要である。とりわけ Pt-O 結合の形成にかかわる反応は酸化触媒の機構を議論する上で特に重要である。しかしこれまでの白金クラスターの反応性の研究はクラスターイオンを対象としており[1-4]、中性クラスターに関しては報告がない。本研究では白金クラスター  $Pt_n$  ( $n = 4\sim 12$ ) に  $N_2O$  を反応させ、質量スペクトル上での強度変化から反応速度定数  $k$  を求めた。

【実験方法】高真空中でステンレス製のクラスター生成ブロックにセットした白金棒を、 $Nd^{3+}$ :YAG レーザーからレーザーパルス(532 nm,  $\sim 10$  mJ/pulse)を集光して蒸発させ、これをパルスバルブからのヘリウムガス(背圧 11 気圧)で冷却することで  $Pt_n$  クラスターを生成した。続いて、生成部から 15 mm 下流においてヘリウムで希釈した  $N_2O$  ガスまたは参照用のヘリウムを別のパルスバルブから混ぜてクラスターと反応させた。クラスターは生成部から真空中へ放出されスキマーを通して差動排気された隣のチャンバーにクラスタービームとして入った。イオン種を電場で分離したのち、残った中性クラスターに対して  $F_2$  レーザー(157 nm, 200  $\mu$ J/pulse)を照射して光イオン化し、これをリフレクトロン型質量分析計で検出し質量スペクトルを得た。質量スペクトルのピーク面積強度の  $N_2O$  濃度に対する変化から各組成のクラスターの反応速度を見積もった。また、 $V^+$ 原子と He ガスで希釈した CO との反応速度を同様の方法で測定し、文献値を基準として用いて中性白金クラスターの速度定数を推定した[5]。

【結果および考察】 Fig. 1 に中性白金クラスターの光イオン化質量スペクトルを示した。  $Pt_n$  クラスターのイオン化エネルギーは  $n = 6, 7, 8$  の場合、7.08, 7.16, 7.45 eV であると計算されており、今回観測した Pt クラスターは  $F_2$  レーザー(7.9 eV)で1光子光イオン化が可能である。

$Pt_n$  クラスターにクラスターを  $N_2O$  と反応させると、  $Pt_n$  クラスターが減少し  $N_2O$  由来の O 原子が付着した  $Pt_nO_m$  が現れる。この酸素原子の付着は  $n = 6$  の場合 1 個まで、それ以外の  $Pt_n$  クラスター( $n = 7\sim 12$ )は 2-3 個まででほぼ飽和することが分かっている。今回は酸素原子が 1 個付着する程度の  $N_2O$  濃度で実験を行った。

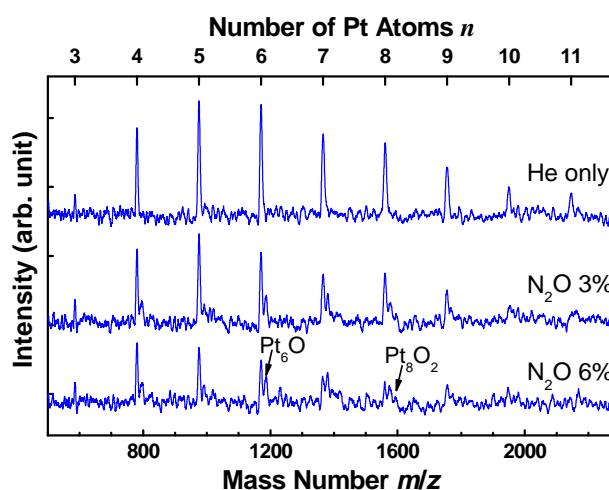
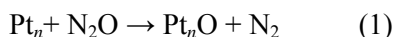


Fig. 1  $N_2O$  との反応による  $Pt_nO_m$  クラスターの光イオン化質量スペクトル  
3%  $N_2O$  は 25 torr の  $N_2O$  を He で全圧 780 torr まで希釈して調製

Fig. 2 に 4, 7, 11 量体の規格化強度の N<sub>2</sub>O ガス濃度依存性を示した. N<sub>2</sub>O ガスの濃度に対して



の擬一次反応を仮定して実験値にフィッティングすることによって反応速度定数を求めた. さらに相対値から絶対速度定数に換算する際, 同じ装置で



の反応性実験を行い, V<sup>+</sup>の減少度から求めた相対反応速度定数の値と, V<sup>+</sup>+CO の反応速度定数 (7±2)×10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> を基準として用いた.

Fig. 3 に得られた反応速度定数の値をイオンの文献値とともに示した. Pt<sub>6</sub>-Pt<sub>10</sub> にかけて反応速度定数はクラスターサイズに依存せず~10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> にありほぼ一定で±10%の幅に収まった. Pt<sub>5</sub>, Pt<sub>4</sub> についてはそれらに比べて 60%, 20%の低い値, Pt<sub>11</sub>, Pt<sub>12</sub> は 20%高めの値であった.

Rh<sub>n</sub> クラスターと N<sub>2</sub>O との反応では反応速度定数は~10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>であったことから, Pt<sub>n</sub> は Rh<sub>n</sub> に比べて N<sub>2</sub>O による酸素原子付着反応が 1 桁遅いことがわかった[6]. また Rh<sub>n</sub> クラスターでは 3 個以上の O 原子の逐次的な付着は 1, 2 個目に比べて促進される傾向があったが, Pt ではその傾向は見られなかった. さらに Rh<sub>n</sub>O<sub>3-6</sub> では CO との反応速度定数が~10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> と Rh<sub>n</sub>O<sub>0-2</sub> に比べて 2~3 桁高いことが分かっており, これは 2 個目までの O は Rh と強く結合しているために活性が低いためと考えられている. したがって今回の Pt<sub>n</sub>O<sub>1-2</sub> についても O は Pt に強く結合し, CO 酸化反応にはあまり活性がないことが予想される.

Pt<sub>n</sub><sup>±</sup>イオンの場合に比べて反応性の極端なサイズによる変動は見られなかったが, 全般的には正イオンの反応速度定数のサイズ依存性と似ていることが分かった. また反応速度定数のオーダーが約 4 ケタ小さいことから, 電荷の有無が N<sub>2</sub>O などの極性を有する気体分子との反応に大きな影響を及ぼすことが分かる.

## 【参考文献】

- [1] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 4999-5006.
- [2] I. Balteanu, O. P. Balaj, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 2910-2913.
- [3] O. P. Balaj, I. Balteanu, T. T. J. Roßteuscher, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *Angew. Chem.*, **2004**, *43*, 6519-6522.
- [4] Y. Shi, K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 1757-1760.
- [5] J. Herman, J. D. Foutch, G. E. Davico, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 2461-2468.
- [6] A. Yamada, K. Miyajima, F. Mafuné, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 4188-4195.

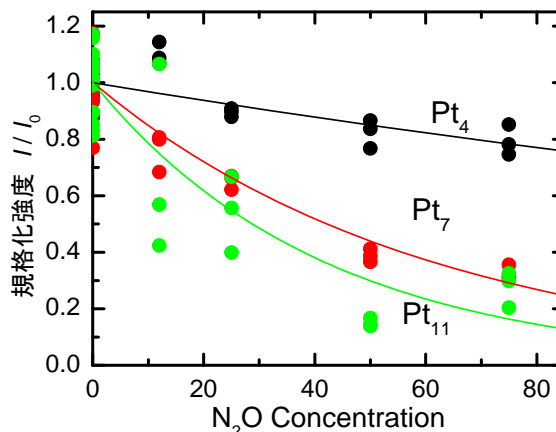


Fig. 2 Pt<sub>n</sub> クラスターの N<sub>2</sub>O との反応による減少度のサイズ依存性 N<sub>2</sub>O は x torr を He ガスで全圧 780 torr に希釈して用いた

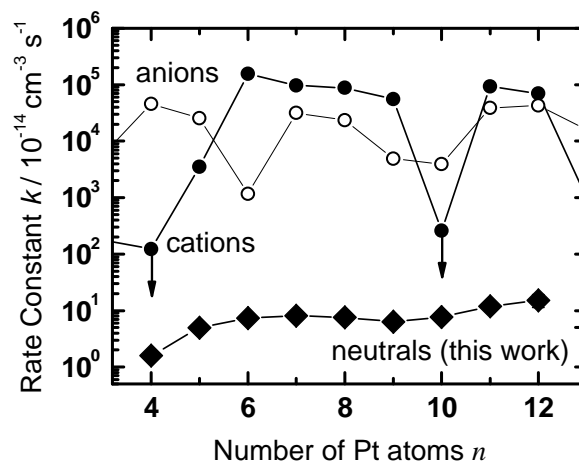


Fig. 3 Pt<sub>n</sub> クラスターの反応速度定数のサイズ依存性 比較のため Bondybey らの Pt<sub>n</sub><sup>±</sup> クラスター結果も示した[2]



## Reactivity of cationic niobium carbide clusters with N<sub>2</sub>O

(The University of Tokyo) Mushtaq Sobhan, Ken Miyajima, Fumitaka Mafune

### Introduction

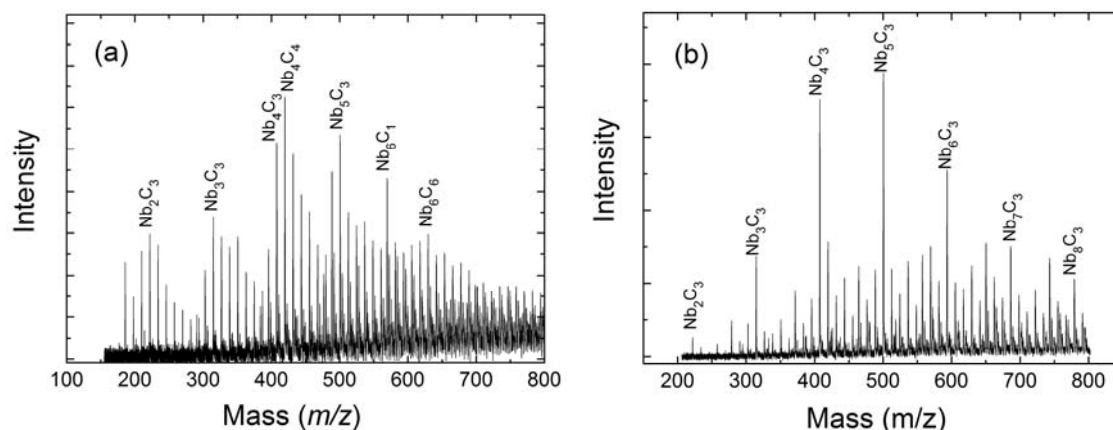
In the last two decades metal carbide clusters are extensively studied due to the fact that they can catalyse reactions in a manner similar to platinum group metals (Pt, Ru, Rh, Pd, Os and Ir), which is explained as being due to modification of the surface electronic properties by the addition of carbon. Niobium carbide clusters has been investigated by several groups using methane gas as a carbon source. It can also be prepared in the gas phase by the double laser vaporization. Using this procedure the reactivity of niobium carbide (NbC) clusters has been previously investigated with H<sub>2</sub> gas by Miyajima et al. [1]. In that study the authors found that Nb<sub>n</sub>C<sub>m</sub> clusters with composition ratio  $n:m=1:5$  were relatively inert to H<sub>2</sub> gas. To further investigate the composition dependent reactivity of Nb<sub>n</sub>C<sub>m</sub><sup>+</sup> clusters we measured the reactivity of Nb<sub>n</sub>C<sub>m</sub><sup>+</sup> clusters with N<sub>2</sub>O gas.

### Experiment

Niobium carbide clusters were formed in a supersonic double laser ablation source coupled to a reflectron-equipped time-of-flight mass spectrometer. The niobium and graphite rods were irradiated with the focused laser pulses (~10 mJ/pulse) at a wavelength of 532 nm from Quanta Ray GCR-170 and Continuum Surelite II Nd<sup>3+</sup>:YAG lasers for generating the plasma. The evaporated niobium atoms and carbon atoms were cooled in the gas phase by the He gas (>99.99995%), forming Nb<sub>n</sub>C<sub>m</sub><sup>+</sup> clusters. The clusters then entered into the collision cell filled with N<sub>2</sub>O gas. The stagnation pressure of He carrier gas used was 5 atm or 9 atm which affects strongly towards the cluster distribution.

### Results and discussion

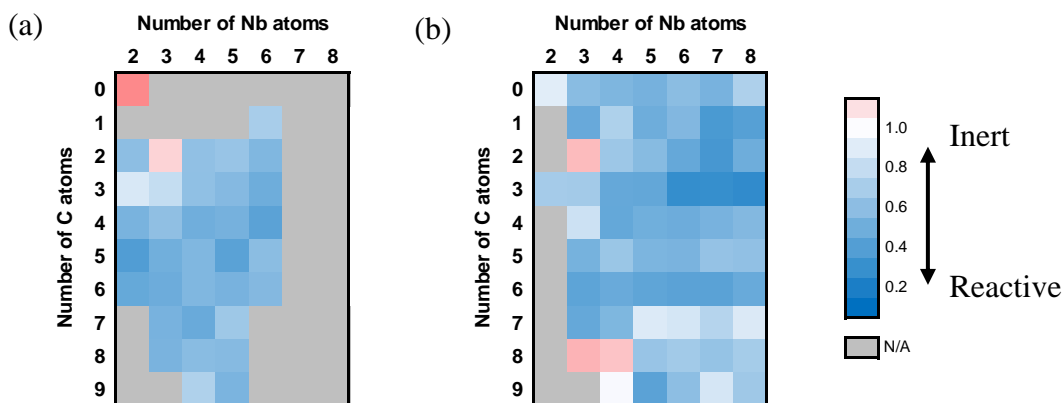
**Mass Spectra of Nb<sub>n</sub>C<sub>m</sub><sup>+</sup>:** In this study we produced two different mass distributions to observe the



**Figure 1:** Mass distribution of Nb<sub>n</sub>C<sub>m</sub><sup>+</sup> clusters (a) Nb<sub>4</sub>C<sub>4</sub> as the highest intensity condition (b) Nb<sub>n</sub>C<sub>3</sub> product rich condition.

reactivity with N<sub>2</sub>O gas. Figure 1 shows the two types of mass distribution produced in two different conditions. In one distribution (Figure 1a; He 5 atm) ions Nb<sub>2</sub>C<sub>3</sub><sup>+</sup>, Nb<sub>3</sub>C<sub>3</sub><sup>+</sup>, Nb<sub>4</sub>C<sub>4</sub><sup>+</sup>, Nb<sub>5</sub>C<sub>3</sub><sup>+</sup>, Nb<sub>6</sub>C<sub>1</sub><sup>+</sup>, Nb<sub>6</sub>C<sub>6</sub><sup>+</sup> show high abundance and in another type of distribution (Figure 1b, He 9 atm) Nb<sub>n</sub>C<sub>3</sub><sup>+</sup> (n=2-8) show high abundance.

**Reactivity with N<sub>2</sub>O:** The reactivity of Nb<sub>n</sub>C<sub>m</sub><sup>+</sup> clusters were examined for both mass distributions. We observed that the same cluster for both the mass distributions behaved differently to N<sub>2</sub>O gas at the same pressure. Figure 2 shows the color maps of intensity ratios of two types of mass distribution. Generally Nb<sub>n</sub>C<sub>m</sub> clusters decreased with N<sub>2</sub>O gas addition. However, some clusters, such as Nb<sub>2</sub>C<sub>3</sub> and Nb<sub>3</sub>C<sub>2</sub> are inert compared to the adjacent compositions. Additionally, in the Nb<sub>n</sub>C<sub>3</sub> product rich condition Nb<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, Nb<sub>3</sub>C<sub>4</sub>, Nb<sub>5</sub>C<sub>7</sub> and Nb<sub>6</sub>C<sub>7</sub>, Nb<sub>8</sub>C<sub>7</sub> were found relatively inert. Furthermore, Nb<sub>n</sub>C<sub>3</sub> clusters have reacted more compared to the other clusters. This trend is very different to the result of Nb<sub>4</sub>C<sub>4</sub> as the highest intensity condition. This observation implies that geometrically different isomers are formed due to the different cluster formation environment. In Nb<sub>n</sub>C<sub>3</sub> product rich condition, Nb clusters react to the neutral C<sub>3</sub> cluster in a growth region while in another condition Nb and C are well mixed during the cluster formation. In order to verify the production of different isomers photoionization experiment can be utilized to obtain their ionization potentials (IP) [2]. Previous IP measurement in our group was conducted under the Nb<sub>n</sub>C<sub>3</sub> rich condition, and the values of IPs were close to the calculated ones for 2x2x2 cubic structure in the case of Nb<sub>5</sub>C<sub>3</sub>. We are further investigating the IP measurement of Nb<sub>4</sub>C<sub>4</sub> as the highest intensity condition which will be presented in the conference.



**Figure 2:** Color maps for two different production conditions of Nb<sub>n</sub>C<sub>m</sub><sup>+</sup> clusters (a) Nb<sub>4</sub>C<sub>4</sub> as the highest intensity condition (b) Nb<sub>n</sub>C<sub>3</sub> product rich condition. Values are calculated from the ratio of cluster intensity: ratio =  $I_{\text{with N}_2\text{O}} / I_{\text{without N}_2\text{O}}$ .

#### References:

- [1] Ken Miyajima, Naoya Fukushima, Fumitaka Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *112*, 5774.
- [2] Naoya Fukushima, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2309.

## Ni および Co 酸化物クラスターの CO との反応性と温度依存性

(東大院・総合) 佐久間 和子, 宮島 謙, 真船 文隆

## CO reactivity and temperature dependence of Ni and Co oxide clusters

( The University of Tokyo ) Kazuko Sakuma , Ken Miyajima , Fumitaka Mafune

【序】遷移金属とその酸化物は、エレクトロニクス、触媒、磁性材料として有用であり、特にコバルト Co とニッケル Ni は、多く工業的・実験的に応用されてきている。本研究では、新規触媒設計の第一段階として、ニッケル酸化物 NiO と排ガス中の有毒ガスである一酸化炭素 CO の反応に着目し、分子レベルでの反応モデルとして気相クラスターの手法を用いてその反応性の解明を目指した。Ni<sub>n</sub>O<sub>l</sub><sup>+</sup>クラスターとCOの反応 [1]については、これまでに A. W. Castleman, Jr. らの衝突誘起解離の結果が報告されており、CO の吸着に伴い O<sub>2</sub> や NiO などが脱離することがわかっている。本研究では、クラスターを加熱することで、弱く結合した O<sub>2</sub> を脱離させて酸化物クラスターの安定な組成を明らかにすること、更に CO 反応後の加熱による影響を調べることを目的とした。また、Ni と同じ鉄族の元素であり、バルクで似た物理・化学的性質を有する Co について、Co<sub>n</sub>O<sub>l</sub><sup>+</sup>クラスターの生成と CO との反応性について比較した。

【実験】Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz, 10 mJ/pulse)を真空チャンバー内の Ni(Co)金属棒に照射することによって発生した金属蒸気に、O<sub>2</sub> を混合した 8 気圧の He キャリアガスを吹き付け冷却し、Ni<sub>n</sub>O<sub>l</sub><sup>+</sup>あるいは Co<sub>n</sub>O<sub>l</sub><sup>+</sup>クラスターを生成した。これらのクラスターを、ガスセル内で CO と反応させ、温度可変な延長管を通した後、高真空槽内へ放出し飛行時間型質量分析器によって質量分析した。CO 導入前後の質量スペクトルを比較することにより CO との反応によるクラスターの減少量および反応生成物の種類と生成量を調べ、その反応性を見積もった。

【結果・考察】(I) Ni<sub>n</sub>O<sub>l</sub><sup>+</sup>クラスターの生成と CO 反応

Ni はバルクで II 価をとるため、十分な酸素濃度下では Ni、O 原子が 1:1 の組成で混じった組成のクラスターが主に生成する。図 2 に Ni<sub>n</sub>O<sub>l</sub><sup>+</sup>クラスター(4 ≤ n ≤ 9)の質量スペクトルを示す。Ni<sub>n</sub>O<sub>l</sub><sup>+</sup>クラスターと CO ガスを常温で反応させると、CO が 1 分子付着したクラスターが得られた。

図 3(上)は、6 量体付近の反応前後の質量スペクトルを拡大したものである。一方、これらの生成物を加熱すると、全ての CO が解離して抜けることがわかった。このことから CO はクラスターに物理吸着していると考えられる。さらに、高濃度の CO ガスを混合したのち、延長管を 523 K まで加熱すると、組成による強度変化の違いを確認できた。特に n = 6, 8 において、x = 1 組成の強度が反応後減少するのに対し、x = 0 組成の強度は増加することがわかった。6 量体付近を拡大した CO 導入前後の質量スペクトルを図 3(下)に示す。(6, 7)の減少に対し、(6, 6)の増加が

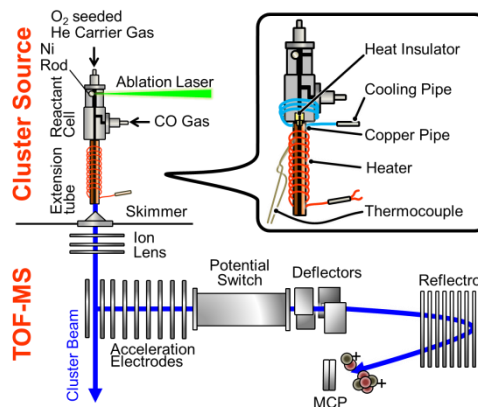
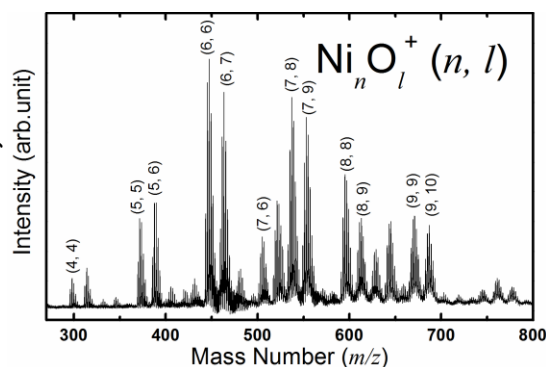
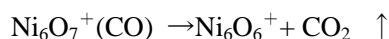


図 1 装置概略図

図 2 Ni<sub>n</sub>O<sub>n+x</sub><sup>+</sup>クラスターの質量スペクトル (O<sub>2</sub> 濃度 1%)

確認できる。これは、(6, 7)が CO により O 原子を1つ引き抜かれ、(6, 6)となることによって結果的に(6, 6)の強度が増加するためだと考えられる。さらに、(6, 5)の強度の増加は確認できなかったため、ことから次の式に示すような CO 酸化反応が(6, 6), (6, 7)間で起きていると推測できる。



この際の  $\text{Ni}_n\text{O}_l^+$  クラスターの反応前後の強度比から反応速度定数として、常温における CO 付着反応( $k_{ad}$ )、加熱管を通して観察できた CO 酸化反応( $k_{oxi}$ )について求めることができる。(6, 7)、(8, 9)クラスターについて得られた値を表1に示す。 $k_{ad}$ の値が  $k_{oxi}$ の約 10 倍であることから、吸着反応と酸化反応の2つの反応が並行して起こり、速度定数の大きい吸着反応が主に観測されることがわかった。このため今回、一旦 CO が吸着したクラスターを加熱することによって、物理吸着した CO 分子が脱離し、常温では観測することのできなかった O 原子の脱離(CO 酸化反応)が質量スペクトル上に現れたと考えられる。

## (II) $\text{Co}_n\text{O}_l^+$ クラスターの生成と CO 反応

図4に  $\text{Co}_n\text{O}_l^+$  クラスター( $4 \leq n \leq 14$ )の質量スペクトルを示す。先行研究では、Co と O の原子数が1:1のクラスターが主に生成するとの報告[2]があるが、今回、図1に示した  $\text{Ni}_n\text{O}_l^+$  クラスターが生成した条件と同じ酸素濃度下(1%)で  $\text{Co}_n\text{O}_{n+x}^+$  クラスターを生成させると、5 量体以降の1:1よりも酸素原子が多く混じった組成を中心に生成した。バルクの Co は II・III 価の混合原子価を持つことが出来るため、気相クラスターにおいても Ni の酸化物に比較して幅広い組成が生成すると考えられる。これらのクラスターを加熱すると、多くの組成では  $x = 1, 2$  組成が残る一方で、4, 9 量体では  $x = 0, 1$  組成が残ることがわかった。一方、CO との反応では、どのクラスターにも1分子吸着する反応を確認し、その反応の反応速度定数を見積もると、 $\text{Ni}_n\text{O}_l^+$  と同じ  $10^{-12}$  程度の値が得られた。今後は Ni の例と同様に、高温下での実験を進め、CO 分子の吸着の影響を考察する。

### 【参考文献】

- [1] A. W. Castleman, Jr. *Int. J. Mass. Spectrom.* **2009**, 280, 93.  
 [2] Michael A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 10, 1021.

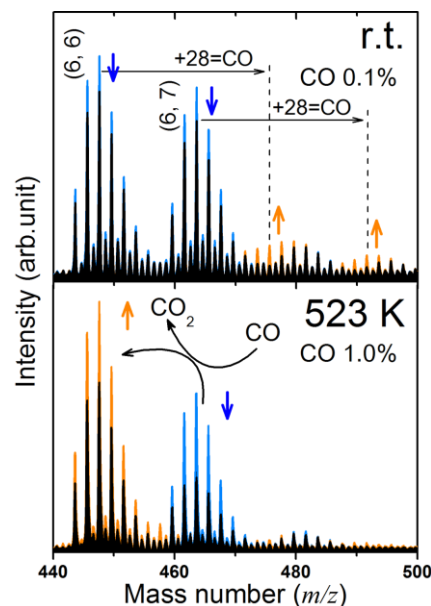


図3  $\text{Ni}_6\text{O}_{6-7}^+$  クラスターの CO 反応前後における質量スペクトルの変化(青: 反応前、橙: 反応後、黒: 重なった領域)

表1 (6, 7), (8, 9)の吸着反応および酸化反応における反応速度定数 ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

	$k_{ad}$	$k_{oxi}$
(6, 7)	$2.2 \times 10^{-12}$	$2.2 \times 10^{-13}$
(8, 9)	$1.8 \times 10^{-12}$	$1.2 \times 10^{-13}$

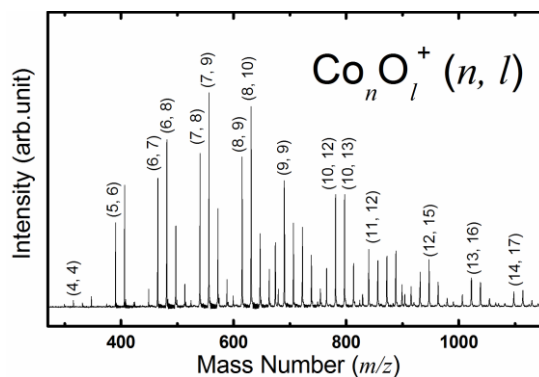


図4  $\text{Co}_n\text{O}_{n+x}^+$  クラスターの質量スペクトル ( $\text{O}_2$  濃度 1%)

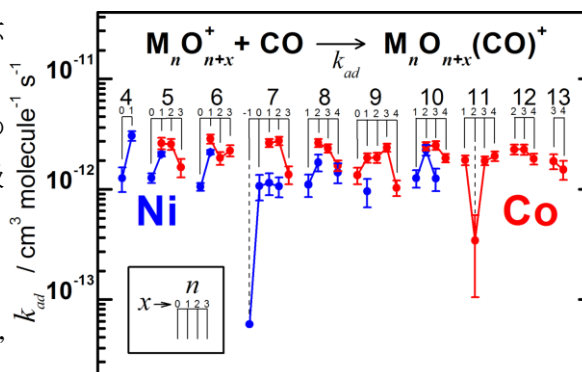


図5  $\text{M}_n\text{O}_{n+x}^+$  クラスター( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}$ )と CO との反応における反応速度定数  $k_{ad}$

## アルミニウムクラスターの反応性と安定性: エッチング反応による $Al_7^+$ の生成

(九州大学) 荒川雅, 小原佳, 伊藤智憲, 寺寄亨

Reactivity and stability of aluminum clusters: Production of  $Al_7^+$  by etching reaction

(Kyushu University) Masashi Arakawa, Kei Kohara, Tomonori Ito, Akira Terasaki

【序】 化石燃料に置き換わる新たなエネルギー源として、水素が注目されている。水素からは高効率でエネルギーが得られ[1]、実用化に向けた研究が盛んに行われている。しかしながら、効率的な水素生成法の確立が依然として課題となっている。近年、アルミニウムやアルミニウム化合物と水との反応による水素生成が効率の観点から注目され[2,3]、アルミニウム原子やアルミニウムクラスターと水との反応に関する研究が行われている。例えばアルミニウムクラスター負イオン ( $Al_N^-$ ) は  $N = 16, 17, 18$  に於いて水 2 分子と反応して  $Al_M(OH)_2^-$  とともに  $H_2$  を生成することが見出され、 $Al_N^-$  上の電子密度の低いサイトに水分子中の酸素原子が付加することが引き金となって反応が起こることが報告されている[4]。本研究では、アルミニウムクラスター正イオン ( $Al_N^+$ ) と水との反応に着目し、 $Al_N^-$  に比べて電子密度の低い  $Al_N^+$  において、さらに高い反応性を予測して実験を行った。

【実験】 マグネトロンスパッタ法を用いて真空槽中に  $Al_N^+$  ( $N = 3-19$ ) を生成し、四重極質量分析計でサイズ選別した後、反応セルに導いた。反応セルには  $H_2O$  を含む He ガス (それぞれの分圧  $P_{H_2O}, P_{He}$ ) を連続的に導入し、室温から 100 K の間で温度 ( $T_{cell}$ ) を調節した。 $Al_N^+$  は約 100  $\mu s$  で反応セルを通過する。水分子との反応で生成されたイオン種を第 2 の四重極質量分析計で同定し、サイズ毎に反応生成物とその収量を測定した。

【結果と考察】 着目すべき反応として、水素生成反応と  $Al_N^+$  のエッチング反応が観測された。それぞれの反応について報告する。

### ● $Al_N^+$ の生成に伴う水素生成反応

反応生成物の質量スペクトル ( $P_{He} = 2 \times 10^{-1}$  Pa,  $P_{H_2O} = 5 \times 10^{-3}$  Pa,  $T_{cell} = 300$  K:  $Al_N^+$  と  $H_2O$  が約 1 回衝突) を図 1 に示す。横軸は反応物  $Al_N^+$  からの質量数の変位量 ( $\Delta m$ ) を示している。主な生成物として、 $\Delta m = +18$  の  $Al_M(H_2O)^+$  と  $+16$  の  $Al_MO^+$  が観測された。 $Al_MO^+$  の生成は、式(1)の反応が進行して  $H_2$  が生成したことを示唆している。 $Al_N^-$  と比べて多くのサイズで  $H_2$  生成が観測され、高い反応性を示した。



サイズ依存性に注目すると、 $6 \leq N \leq 13$  では  $Al_M(H_2O)^+$  もしくは  $Al_MO^+$  が選択的に生成され、 $N = 7, 9, 13$  では  $Al_M(H_2O)^+$  が、 $N = 6, 8, 10, 11, 12$  では  $Al_MO^+$  が観測された。この実験結果を既報の理論計算[5]と比較したところ、 $Al_N^+$  の最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) のエネルギー差 (HOMO-LUMO gap:  $\Delta E_{HL}$ ) と反応性との間に相関が見出された。つまり、 $\Delta E_{HL}$  が大きな時には水分子の物理吸着が起こり、小さな時に

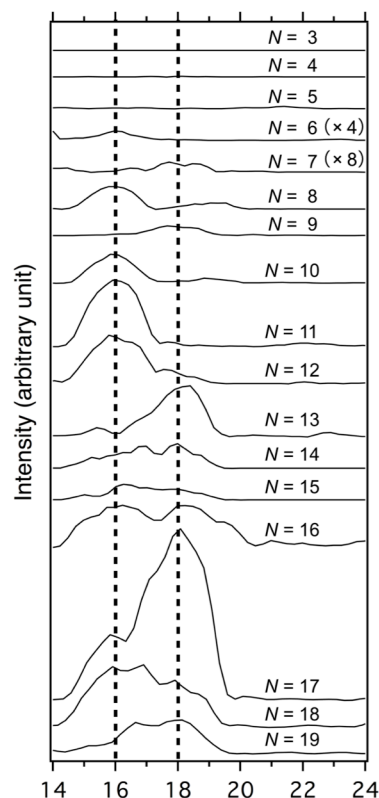


図 1.  $Al_N^+$  と水との反応による生成物の質量スペクトル.

は酸化反応が進行する傾向が見出された。

$\Delta E_{HL}$  が小さい時に酸化反応が進行する原因には、次のことが考えられる。つまり、 $\Delta E_{HL}$  が小さいほど分極率が大きくなるため、水分子の結合エネルギーが大きくなり、錯合体  $[Al_N(H_2O)]^+$  の内部エネルギーが十分に高くなって酸化反応が進行する。この考えを裏付けるため、 $N=11$  について、 $P_{He}$  を増加、 $P_{H_2O}$  を減少させた条件で反応生成物を観測した (図 2)。すると  $Al_{11}O^+$  のピークが減少し、 $Al_{11}(H_2O)^+$  が出現した。He ガスとの衝突頻度の増加により錯合体の内部エネルギーが低下し、酸化反応が抑制されたと考えられる。

逆に、 $\Delta E_{HL}$  が大きい時には錯合体の内部エネルギーが低く、反応が進行しにくい。 $N=13$  に於いて  $P_{H_2O}$  を増加して実験を行うと、 $Al_{13}(H_2O)^+$  に加えて  $Al_{13}O^+$  の生成が観測された (図 3)。つまり、 $Al_N^+$  が He ガスで十分に冷却される前に  $H_2O$  と衝突することで、酸化反応が進行したと考えられる。以上の結果から、反応性が錯合体  $[Al_N(H_2O)]^+$  の内部エネルギーの大きさに依存し、特にこれらのサイズでは、錯合体の内部エネルギーが  $Al_N^+$  の HOMO-LUMO gap の大きさにも依存することが明らかになった。

平面状の幾何構造を取る  $3 \leq N \leq 5$  では、 $Al_NO^+$  及び  $Al_N(H_2O)^+$  のどちらも生成しなかった。その一方で、 $N \geq 14$  では  $Al_NO^+$  と  $Al_N(H_2O)^+$  の両方が観測され、異なる生成物に至る複数の反応サイトがクラスター表面上に存在することが考えられる。

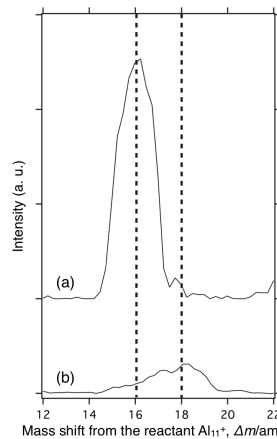


図 2.  $Al_{11}^+$  と水との反応生成物の質量スペクトル. (a)  $P_{He} = 2 \times 10^{-1}$  Pa,  $P_{H_2O} = 5 \times 10^{-3}$  Pa, (b)  $P_{He} = 4 \times 10^{-1}$  Pa,  $P_{H_2O} = 2 \times 10^{-3}$  Pa.

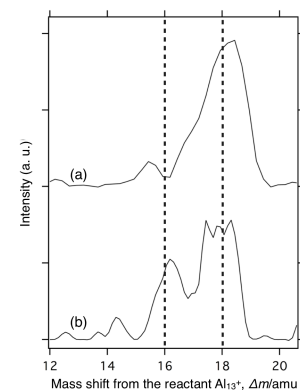


図 3.  $Al_{13}^+$  と水との反応生成物の質量スペクトル. (a)  $P_{He} = 2 \times 10^{-1}$  Pa,  $P_{H_2O} = 5 \times 10^{-3}$  Pa, (b)  $P_{He} = 2 \times 10^{-1}$  Pa,  $P_{H_2O} = 2 \times 10^{-2}$  Pa.

### ● $Al_N^+$ のエッチング反応

$P_{H_2O}$  が低い条件 ( $P_{H_2O} = 10^{-5}$ – $10^{-6}$  Pa,  $P_{He} = 10^{-1}$  Pa,  $T_{cell} = 300$  K) では、 $N \geq 8$  の  $Al_N^+$  がエッチングされ、 $Al_7^+$  が唯一の生成物として観測された。この条件では、 $Al_N^+$  のうちの  $1/10^3$  が  $H_2O$  と衝突する。 $N=12$  では、この反応は低温で顕著になり、 $P_{H_2O} = 10^{-7}$  Pa,  $T_{cell} = 110$  K では 80% 以上の  $Al_{12}^+$  が  $Al_7^+$  に変化した (図 4)。金属クラスター中で非局在化した価電子が電子殻を占有すると考えるジェリウムモデルによると、 $Al_7^+$  は 20 個の価電子を持ち、電子殻の閉殻構造を満たす。そのため、 $Al_7^+$  は非常に安定である。

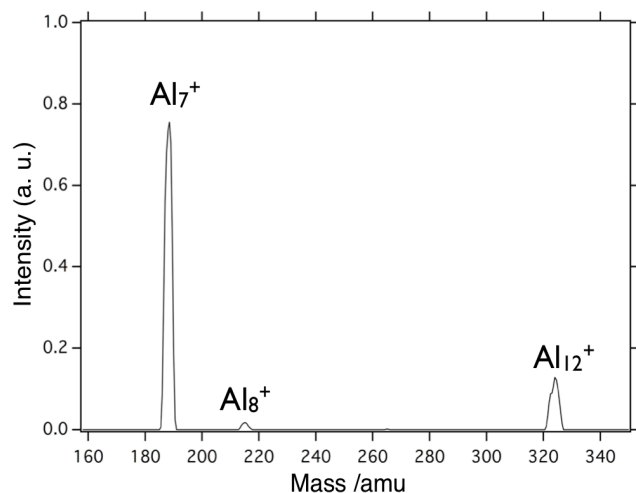


図 4.  $Al_{12}^+$  と水との反応生成物の質量スペクトル ( $P_{He} = 4 \times 10^{-1}$  Pa,  $P_{H_2O} = 6 \times 10^{-7}$  Pa,  $T_{cell} = 110$  K).

以上のように、 $Al_N^+$  の電子構造がその反応性と安定性を支配することを示す実験結果を水との反応に於いて見出した。

### References:

- [1] M. Ball and M. Wietschel, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 615 (2009).
- [2] L. Soler, A. M. Candela, J. Macanás, M. Muñoz, and J. Casado, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 8511 (2009).
- [3] H. Z. Wang, D. Y. C. Leung, M. K. H. Leung, and M. Ni, *Renew Sustain Energy Rev.* **13**, 845 (2009).
- [4] P. J. Roach, W. H. Woodward, A. W. Castleman, Jr., A. C. Reber, S. N. Khanna, *Science* **323**, 491 (2009).
- [5] B. K. Rao and P. Jena, *J. Chem. Phys.* **111**, 1890 (1999).

## 赤外-赤外2重共鳴分光法による *para*-H<sub>2</sub> 結晶中の CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> クラスタモデルの検証

(岡山大院・自然<sup>1</sup>, 東工大院・理工<sup>2</sup>) 宮本 祐樹<sup>1</sup>, 溝口 麻雄<sup>2</sup>, 金森 英人<sup>2</sup>

IR-IR double resonance experiment of CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> clusters in solid *para*-H<sub>2</sub>  
(Okayama Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Inst. Tech.<sup>2</sup>) Y. Miyamoto<sup>1</sup>, A. Mizoguchi<sup>2</sup>, H. Kanamori<sup>2</sup>

【序】極低温パラ水素( $J=0$ ;  $p$ -H<sub>2</sub>)結晶中は量子固体としての性質を持つ、非常に優れたマトリクス結晶として知られている。その結晶の中に電気双極子モーメント 2.3 Debye の CH<sub>3</sub>F 分子をドーピングすると、残留不純物として存在するオルソ水素( $J=1$ ;  $o$ -H<sub>2</sub>)は  $p$ -H<sub>2</sub> より強い分子間力を持つために優先的に CH<sub>3</sub>F 分子と結びつき、図1に示すような分子クラスター CH<sub>3</sub>F-( $o$ -H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> を形成するとされている。このことは FTIR 分光によって観測された CH<sub>3</sub>F 分子の全対称 C-F 伸縮振動  $\nu_3$  モードのスペクトル<sup>1)</sup> が示す、 $n=0$  から 12 までのクラスターに相当する 13 本のピークがほぼ等間隔に並ぶという特徴的なスペクトルパターン(図3左参照)に基づいている。

我々は赤外量子カスケード(QC)レーザー分光を用いた高分解能分光法によって、この特徴的なスペクトルの詳細を観測したところ、この分子クラスターに相当するスペクトルピークがフォトクロミズムを示すことを発見し、固体中のクラスター構造の動的な振る舞いを光で可逆に制御できることを実証した<sup>2)</sup>。さらに、この分子クラスターにおける  $\nu_3$  バンドのユニークな特性を説明するために、 $p$ -H<sub>2</sub> 結晶の特徴である量子固体としての性質を反映したクラスターモデルを模索しているが、 $\nu_3$  以外の振動バンドではこのような特徴的なスペクトル構造が観測されていない(図3右参照)ことが、このモデルの適用性を限定的なものとしていた。本研究では赤外-赤外の二重共鳴の手法を導入し、 $\nu_3$  モードにおけるフォトクロミズム効果をそれ以外の振動モードで同時モニター観測することによって、この系の特殊性の背景にある量子効果の解明を目指した。

【実験】実験配置図を図2に示す。CH<sub>3</sub>F/ $p$ -H<sub>2</sub> 結晶の作成装置は従来の CO 分子の実験<sup>3)</sup>で用いたものと同じである。BaF<sub>2</sub> 基板上に吹き付け法で [CH<sub>3</sub>F] = 0.4 ppm、[ $o$ -H<sub>2</sub>] = ~100 ppm を含むパラ水素の薄膜状(約 3mm 厚)の結晶を作成し、瞬間的に 7 K まで温度を上昇させるアニーリング処理によって hcp 構造に相転移させた後に、温度を 1.8 K に維持して分光測定を行った。赤外分光光源としては、3  $\mu$ m 帯の cw-OPO レーザー (EMS : Spectostar) および、9  $\mu$ m 帯の QC レーザー

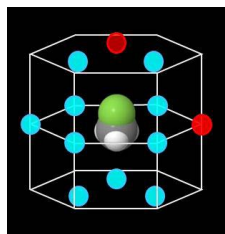


図1 hcp 構造の  $p$ -H<sub>2</sub> 結晶中の CH<sub>3</sub>F と最近接サイトに入った  $o$ -H<sub>2</sub> (赤玉)。この図は CH<sub>3</sub>F-( $o$ -H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> において、 $n=2$  のクラスターに対応する。

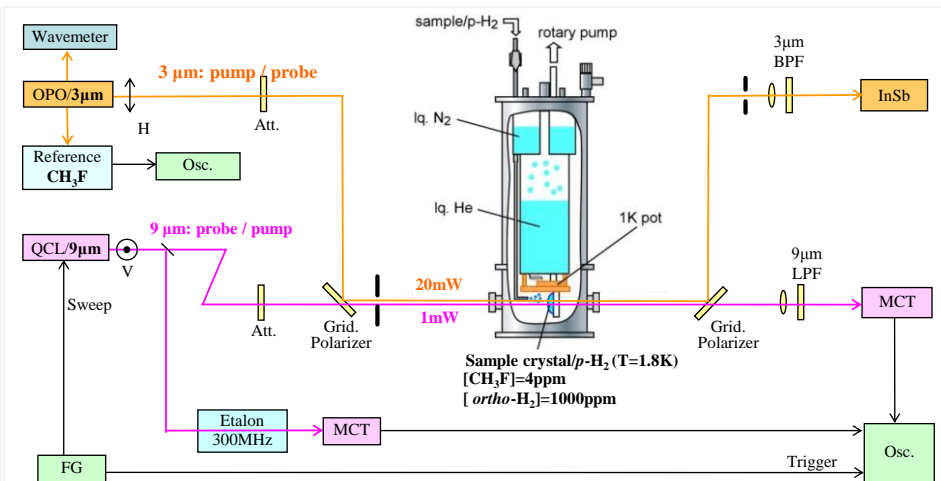


図2 赤外2重共鳴実験配置図: 3  $\mu$ m と 9  $\mu$ m レーザーの pump と probe の役割は交代可

(Hamamatsu:L10195)を用いた。いずれも周波数掃引が可能であり、Pump 光と Probe 光の役割を交代させることができる。偏光を直行させた2つの赤外レーザービームをグリッド偏光子を用いて同軸に重ね、結晶を通過後、再び偏光子で分離して、それぞれの検出器で検出した。ビームの直径は結晶上で約5mmとした。

【結果】図3に、本実験で調べた3つの振動モードのエネルギー項値と FTIR スペクトル<sup>4)</sup>を示す。

○ $v_3$ モード励起、 $v_1, 2v_5$ モードでモニターする実験

図4[上]は出力を1 $\mu$ Wまで減衰させた9 $\mu$ mレーザーで測定した $v_3$ バンドの初期状態のスペクトルで、赤で示されるように $n=0$ と1のクラスターピークがほぼ同じ強度の Lorentzian として観測されている。次に9 $\mu$ mレーザーの出力を1mWに上げ、 $n=1$ ピークの波長に固定したまま10秒間照射する。その直後に再び9 $\mu$ mレーザーの出力を1 $\mu$ Wに下げてモニターしたスペクトルでは、 $n=1$ のピークの95%が消失する bleaching 効果が観測される一方、 $n=0$ のピークは相補的に強くなっている様子が観測されている。これは $n=1$ クラスターが $n=0$ クラスターに移行したことを意味する。この変化を3 $\mu$ mの $2v_5$ モードで同時モニターしたものが下図である。前後でのスペクトルの変化は、 $v_3$ モードでの $n=1$ から $n=0$ への移行を反映するものであり、青で示す差スペクトルに現れた単一 Lorentzian ピークは $n=1$ のピークに相当すると解釈できる。この結果から $2v_5$ モードの初期スペクトルも2つのコンポーネントからなり、 $v_3$ モードのスペクトルと同じ重みの $n=1$ と $n=0$ のスペクトルの重ね合わせとなっていることが確認できた。ただし、各ピークのスペクトル線幅は $v_3$ モードと比較して5倍太く、また $n=1$ のポジションシフトの方向は逆である。同様の結果は $v_1$ モードの同時モニター観測でも再現された。

○ $v_1$ モード励起、 $v_3$ モードでモニターする実験

3 $\mu$ m側の $v_1$ 、および $2v_5$ モードにおいて、一つのクラスターピークに相当する場所をレーザー励起した場合には、出力を Lorentzian 幅の比以上の20mWとした場合においても、bleaching 効果は観測されなかった。一方、9 $\mu$ m側で同時モニターした $v_3$ スペクトルには、結晶全体を昇温したときに相当するような変化が現れた。

【考察】パラ水素結晶中の $\text{CH}_3\text{F}$ の $v_3$ モードのみで観測されていた特異的なスペクトルパターンはその他の振動モードにおいても存在し、 $\text{CH}_3\text{F}-(o\text{-H}_2)_n$ クラスター共通の性質であることを確認した。しかしながら、そのスペクトル幅やポジションシフトには強い振動モード依存性があり、パラ水素結晶中の分子クラスター構造のダイナミクスを解明するための重要な情報を提示している。

1) K. Yoshioka and D.T. Anderson, J. Chem. Phys. **119**, 4731 (2003)

2) A. McKellar, A. Mizoguchi, H. Kanamori, Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 11587 (2011), J. Chem. Phys., **135**, 124511 (2011)

3) N. Toda, A. Mizoguchi, H. Kanamori, J. Chem. Phys. **132**, 234504 (2010)

4) 宮本祐樹, 百瀬孝昌, 金森英人, 分子科学討論会 (2012) 2D18

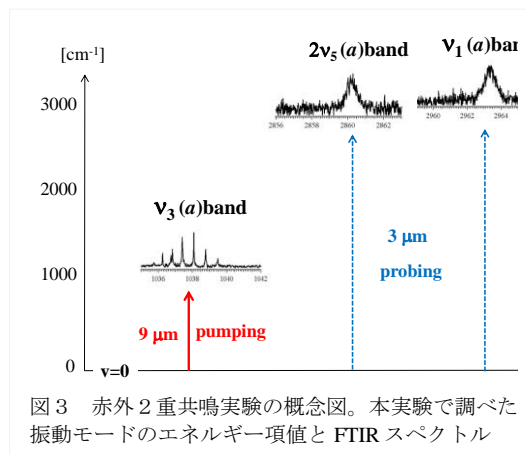


図3 赤外2重共鳴実験の概念図。本実験で調べた振動モードのエネルギー項値と FTIR スペクトル

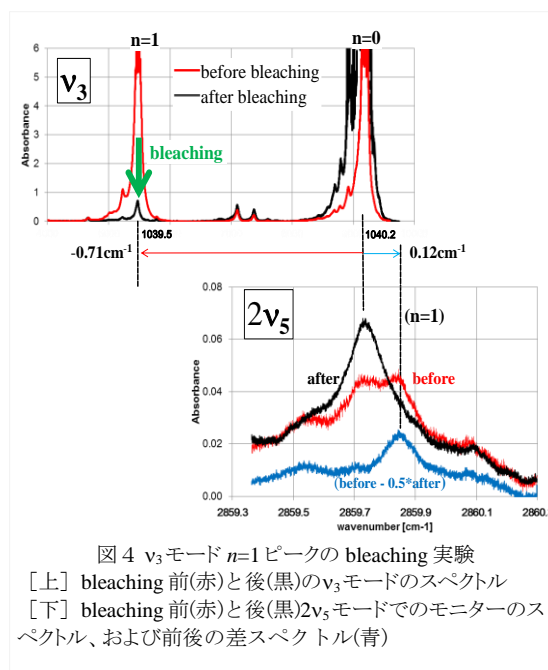


図4  $v_3$ モード $n=1$ ピークの bleaching 実験  
[上] bleaching 前(赤)と後(黒)の $v_3$ モードのスペクトル  
[下] bleaching 前(赤)と後(黒) $2v_5$ モードでのモニターのスペクトル、および前後の差スペクトル(青)



2D18

FTIR 吸収スペクトル線形解析による *para*-H<sub>2</sub> 結晶中の  
CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> クラスターモデルの検証

(岡山大院自然<sup>1</sup>, ブリティッシュコロンビア大化学<sup>2</sup>, 東工大院理工<sup>3</sup>)

宮本 祐樹<sup>1</sup>, 百瀬 孝昌<sup>2</sup>, 金森 英人<sup>3</sup>

Validation of a cluster model by lineshape analysis of FTIR absorption  
spectra of CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> clusters in solid *para*-H<sub>2</sub>.

(Okayama Univ.<sup>1</sup>, The Univ. of British Columbia<sup>2</sup>, Tokyo Tech.<sup>3</sup>)

Yuki Miyamoto<sup>1</sup>, Takamasa Momose<sup>2</sup>, Hideto Kanamori<sup>3</sup>

【序】マトリクス分光法は不安定な化学種などを不活性な低温固体中に捕捉し分光する手法である。しかし、従来の希ガスマトリクスでは、捕捉分子とマトリクスの相互作用が強く、高分解能分光によって分子間相互作用などの詳細な情報を得ることは難しかった。一方、固体パラ水素や超流動ヘリウム液滴といった量子マトリクスを用いることで高分解能分光が可能であることが知られており、近年、多くの研究がなされている。

CH<sub>3</sub>F-(*ortho*-H<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ( $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ ) は固体パラ水素中で多くの研究がなされているクラスターである<sup>1)-3)</sup>。CH<sub>3</sub>F は大きな電気双極子を持つため、固体パラ水素中で不純物として含まれるオルソ水素とクラスターを形成し、 $\nu_3$  バンド (C-F 伸縮) に特徴的な等間隔に並んだスペクトルを示すことが知られている。その強度比はサンプル中のオルソ濃度に依存し、それぞれのピークが  $n$  の異なるクラスターに対応する。一方で他のバンドにはこのような構造は観測されておらず、これらのクラスターの詳細については未だ良く理解されていない。本研究では、 $3000\text{cm}^{-1}$  の領域に観測される  $\nu_1$ 、 $2\nu_5$  および  $\nu_4$  バンドに着目し、その赤外吸収線形を解析することで、この系の理解を深めることを目的とした。

【実験】固体パラ水素サンプルはクライオスタット中で  $3.6\text{K}$  まで冷却された BaF<sub>2</sub> 基板に、およそ  $10\text{ppm}$  の CH<sub>3</sub>F を含むパラ水素ガスを吹きつけて作成した。オルソ水素濃度の異なる三種のサンプルを用意し ( $250, 3900, 5500\text{ppm}$ )、それぞれの赤外吸収スペクトルを FTIR 分光器 (Bruker IFS-120HR) により測定した (分解能  $0.1\text{cm}^{-1}$  または  $0.015\text{cm}^{-1}$ )。

【結果・考察】以下の図に観測されたスペクトルを示す。 $\nu_3$  バンドの構造がオルソ濃度により変化し、高濃度ほど重心が低波数側にシフトしている。これらの鋭いピーク (線幅はおよそ  $0.02\text{cm}^{-1}$ ) がそれぞれ一つの  $n$  に対応しており、 $n$  が大きくなるほど遷移周波数が小さくなっている。一方

で  $3000\text{cm}^{-1}$  領域に観測された3つのバンドは、これまでの報告同様に分裂した構造を持たず、非対称で線幅の広い吸収を示した。しかしオルソ濃度の増加に従い、その重心が高波数側にずれていくことがわかった。そこで、各濃度の結晶における  $\nu_3$  バンドで観測されたクラスターピークの強度が他のバンドでも共通であると仮定し、線幅と周波数シフト量をアジャスティングパラメータとして最小二乗法でフィッティングしたところ、3つのバンドの線形をうまく再現できることがわかった (図の赤線)。これはこれら3つのバンドも  $\nu_3$  バンドと同様に  $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$  のそれぞれの吸収からなることを示唆している。得られた線幅は  $\nu_3$  バンドに比べて一桁以上大きく、また周波数シフトは向きが逆で小さかった。さらに  $\nu_1$  と  $2\nu_5$  バンドの強度比から、これらのバンド間のフェルミ共鳴による混合の大きさを見積ったところ、およそ気相における値と同等であった。

以上の結果は、フォトクロミズム実験<sup>4)</sup>によっても確認されており、本研究によって提示されているクラスターモデルの妥当性を示している。本研究で得られた線幅や周波数シフトのモード依存性はこれらのクラスターの量子固体中での振る舞いについての重要な情報であると言える。

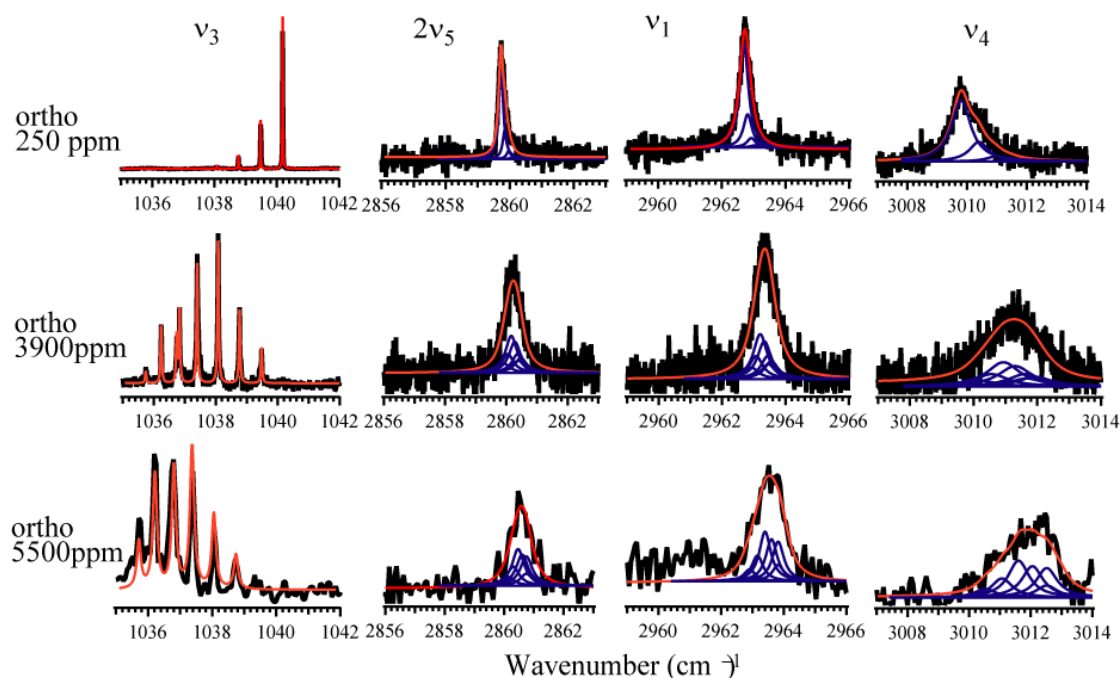


図 固体パラ水素中  $\text{CH}_3\text{F}(\text{ortho-H}_2)_n$  の赤外吸収スペクトル。黒線が観測されたスペクトル。赤線は最小二乗法によるフィッティング。青線はフィッティング結果をそれぞれのクラスター成分ごとに示したものの。

- 1) K. Yoshioka and D.T. Anderson, J. Chem. Phys. **119**, 4731 (2003)
- 2) Y.-P. Lee, Y.-J. Wu and J. T. Hougen, J. Chem. Phys. **129**, 104502 (2008)
- 3) A. McKellar, A. Mizoguchi, H. Kanamori, Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 11587 (2011), J. Chem. Phys., **135**, 124511 (2011)
- 4) 宮本祐樹, 溝口 麻雄, 金森英人, 分子科学討論会 (2012) 2D17

## 嵩高いキレート配位子を有する 4 本鎖白金 MX-tube 錯体の電子物性

(京大院理<sup>1</sup>、JST-CREST<sup>2</sup>、JASRI/SPring-8<sup>3</sup>)

大竹研一<sup>1</sup>・大坪主弥<sup>1,2</sup>・杉本邦久<sup>3</sup>・藤原明比古<sup>3</sup>・北川宏<sup>1,2</sup>

### Crystal Structure and Electronic State of a Novel 4-legged MX-tube Typed Platinum Complex with Bulky Chelate Ligands

(<sup>1</sup>Kyoto Univ.; <sup>2</sup>JST-CREST; <sup>3</sup>JASRI/SPring-8)

Ken-ichi OTAKE,<sup>1</sup> Kazuya OTSUBO,<sup>1,2</sup> Kunihisa SUGIMOTO,<sup>3</sup> Akihiko FUJIWARA,<sup>3</sup>

Hiroshi KITAGAWA<sup>1,2</sup>

#### 【緒言】

一次元ハロゲン金属錯体(MX-chain 錯体)は直線状に金属とハロゲンが並んだ骨格を持つ。MX-chain 錯体は、構成要素(金属、架橋ハロゲン、配位子、カウンターアニオン)の置換による電子状態の系統的な制御が可能という特徴を持ち、一次元電子系における物性の研究に最適な系として実験と理論の両面で長年研究されてきた。我々は、次元クロスオーバー領域における物性探索の観点から、MX-chain を拡張させた 2 本鎖 MX-ladder や 4 本鎖 MX-tube 錯体を新規に合成し、鎖構造に依存した新しい電子状態を見出している<sup>1,2</sup>。今回我々は、結晶構造中で隣接する tube 間の距離を制御することによる MX-tube 錯体の構造と電子状態の制御を目的として、嵩高いキレート配位子であるジアミノシクロヘキサンを骨格に有する 4 本鎖 MX-tube 型のハロゲン架橋白金錯体[Pt(dach)(bpy)Br]<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>・28H<sub>2</sub>O(dach = 1R,2R-diaminocyclohexane, bpy = 4,4'-bipyridine)を新規に合成し、その構造と電子状態、吸着特性について検討したので報告する。

#### 【合成】

新規 4 本鎖 MX-tube 錯体の合成は以下の反応により行った。

- (1)  $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dach})(\text{NO}_3)_2 + \text{bpy} \rightarrow [\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dach})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8$
- (2)  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dach})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8 + \text{Br}_2 \rightarrow [\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}_2]_4\text{Br}_8$
- (3)  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{dach})(\text{bpy})]_4(\text{NO}_3)_8 +$   
 $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}_2]_4\text{Br} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow$   
 $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}]_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$

#### 【結果と考察】

単結晶 X 線結晶構造解析により得られた 100 K における[Pt(dach)(bpy)Br]<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>・28H<sub>2</sub>O の構造を Fig. 1 に示す。4 本の MX 鎖が有機分子 bpy により架橋された 4 本鎖の tube 構造を形成していることが明らかになった (Orthorhombic *Immm*,  $a = 5.41730(14)$  Å,  $b = 30.0767(7)$  Å,  $c = 32.792(8)$  Å,  $V = 5343(2)$  Å<sup>3</sup>)。また、一次元細孔(5.9 × 5.9 Å<sup>2</sup>)を有していることから、吸着特性を示すことが期待される。元素分

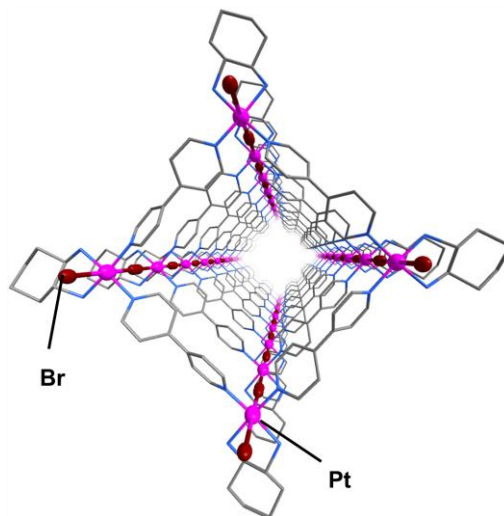


Fig. 1 新規の 4 本鎖 MX-tube 錯体の結晶構造 (100 K)

析及び熱重量分析(TGA)測定の結果、1つの tube ユニットあたり 28 分子の水が存在していることが示唆された。tube 内及び tube 間での最隣接白金間距離はそれぞれ、11.167 Å、11.424 Å であり (Fig. 2)、これまでに得られている 4 本鎖 MX-tube 錯体  $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (en = ethylenediamine) における tube 間での最隣接白金間距離 (8.726 Å) と比べて、tube 間距離が大きくなっていることから、嵩高い配位子の導入によって tube 間の相関が弱まっていることが期待される。

また、Fig. 3 に示すように、結晶構造中において MX 鎖内の臭素は白金-白金間において 2 サイトにディスオーダーしていることが明らかになった。拡散反射スペクトル測定においては Pt(II) サイトから Pt(IV) サイトへの電子遷移に由来する IVCT (原子価間電荷移動遷移) 吸収が観測され (Fig. 4(a))、また、単結晶試料を用いた室温における Raman スペクトル (Fig. 4(b)) においては強い  $\nu(\text{Pt}-\text{Br})$  モードが共鳴 Raman 効果により高次の倍音を伴って観測された。これらのことから tube を構成する 1 本の MX 鎖の電子状態は電荷密度波状態 (CDW:  $\dots \text{Pt}^{2+} \dots \text{Br}-\text{Pt}^{4+}-\text{Br} \dots$ ) であることが示唆された。当日は、構造と電子状態、及びゲスト分子吸着特性について詳細に議論する予定である。

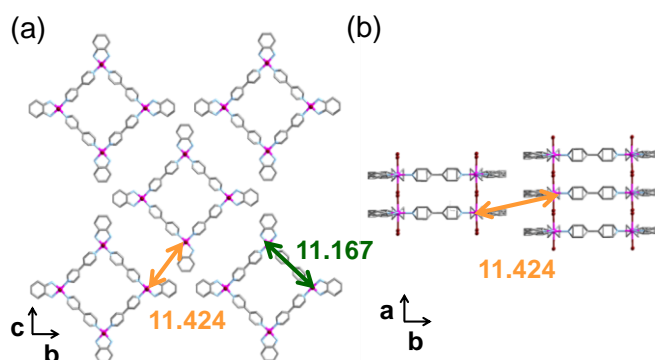


Fig. 2 新規の 4 本鎖 MX-tube 錯体の結晶構造 ((a) bc 面及び (b) ab 面)

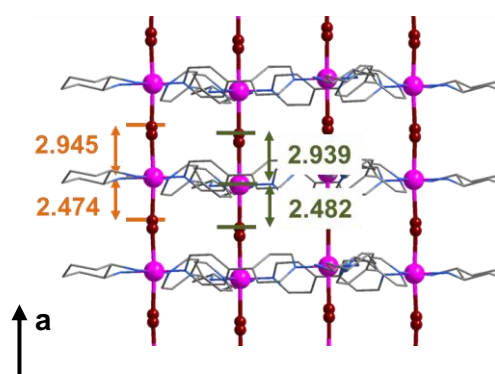


Fig. 3 架橋臭素のディスオーダー

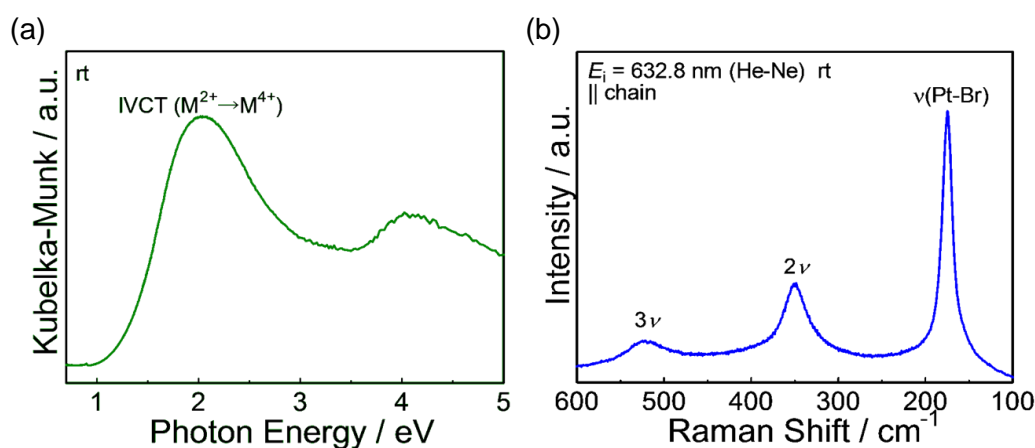


Fig. 4 拡散反射スペクトル(a)及び Raman スペクトル(b)