

## コバルトクラスターイオンと窒素分子の反応

(東大院理) ○小安 喜一郎, 柳町 章磨, 佃 達哉

## Reactions of cobalt cluster ions towards nitrogen molecules

(The Univ. of Tokyo) ○Kiichirou Koyasu, Akimaro Yanagimachi, and Tatsuya Tsukuda

【序】 窒素は、活性中心が鉄、モリブデンなどで構成されるニトロゲナーゼによって固定化される。この活性中心での窒素活性化過程についての知見を得るため、モリブデンやタングステンのクラスターと  $N_2$  の気相反応が検討され、タングステン負イオンクラスターからの電子移動による  $N_2$  の活性化が示されている[1]。

一方、コバルトのクラスターと  $N_2$  との気相反応性に対しては、サイズや電荷状態の効果が調べられてきた。例えば、 $Co_n^+$  と  $Co_n^-$  はともに  $n = 3-22$  の範囲で  $N_2$  を吸着するが、その反応性のサイズ依存性には興味深い違いが見いだされた。すなわち、 $Co_n^+$  は  $n = 6, 14, 20$  において吸着反応性に極小値が観測されたのに対して、 $Co_n^-$  では  $n = 6, 13, 19$  で極小値をとり、 $n = 7$  も低い反応性が示された[2]。 $Co_6^+$  と  $Co_6^-$  の反応性の低下は対称性が高い構造に起因するのに対して、 $Co_n^+$  ( $n = 14, 20$ ) と  $Co_n^-$  ( $n = 13, 19$ ) での反応性の低下は、 $Co_n^-$  の価電子数 1 つの違いによって反応性が低下するサイズが 1 シフトすることから、クラスターの電子構造に起因することを示唆している。これに対して、負イオンの  $Co_n^-$  については、 $n = 7, 8$  のみ吸着反応性を示すことが報告されているが[3]、詳細な研究はなされていない。 $Co_n^-$  からの電子移動による  $N_2$  活性化、および触媒活性点としての可能性を検討するためには、より広いサイズ領域に対して  $N_2$  の反応性を調べる必要がある。さらには反応中間体  $Co_nN_2^-$  を単離し、分光手法によってその構造を解明する必要がある。そこで本研究では、 $Co_n^-$  の  $N_2$  に対する吸着反応性のサイズ依存性を測定し、正イオンの結果と比較することによって反応性サイズ依存性の原因について検討した。

【実験方法】 本研究で用いた装置は、クラスターソース、反応セル、飛行時間型質量分析計、磁気ボトル型光電子分光計で構成されている[4]。対象となるコバルトクラスター負イオン( $Co_n^-$ )は、コバルト試料棒に対して Nd:YAG レーザーの第二高調波 (532 nm) によるレーザー蒸発法を適用して生成させた。次に、パルスバルブを通じて 0.2 MPa の  $N_2$  ガス (99.995 %) を、 $Co_n^-$  の生成と同期させて反応セルへと導入した。生成した  $Co_n^-$ 、および反応生成物である  $Co_nN_m^-$  の組成を飛行時間型質量分析法により決定した。 $Co_n^- + N_2$  の反応が一次反応であると仮定して、 $N_2$  導入前のイオン強度 [ $Co_n^-$ ] に対する、反応後の生成イオン強度 [ $Co_nN_2^-$ ] の変化から、以下の式(1)に従って、サイズごとの相対反応性 ( $k_n$ ) を求めた。

$$k_n \propto -\ln\left(1 - \frac{[Co_nN_2^-]}{[Co_n^-]_0}\right) \dots (1)$$

【結果と考察】 図1にN<sub>2</sub>導入後のCo<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 6–9)の質量スペクトルの一部を示す。図中の数字は反応後に残ったCo<sub>n</sub><sup>-</sup>のサイズを示す。反応によって1分子のN<sub>2</sub>が吸着したクラスターCo<sub>n</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup>の他に、主にCo<sub>n</sub>O<sup>-</sup>やCo<sub>n</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>が観測された。このように、我々の実験条件下においては、既報[3]よりも広範囲の6 ≤ n ≤ 15に対してCo<sub>n</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup>が主に観測された。今回の実験で用いた反応セルでは、比較的高圧の反応ガスとクラスターを反応させることが可能であり、Al<sub>14</sub>O<sup>-</sup>やAl<sub>15</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>などの単一衝突条件下では観測されなかったクラスターが生成することを報告した[4]。そのため、従来とは異なる反応性が観測されたと考えられる。

次に、式(1)に従って相対反応性をサイズごとにプロットした。n = 6以上で生成物が観測され始め、n = 10, 13で極小値をとるもののn = 8で極大値、n = 15までの吸着が観測されたことから(図2)、既報[3]よりも広範囲のN<sub>2</sub>活性化が示唆された。一方、正イオンについても同様の検討を行ったところ、n = 6, 8, 14での反応性の低下が観測された[2]。このサイズ依存性の違いは、クラスターの電荷状態に応じてCo<sub>n</sub>とN<sub>2</sub>間の電子移動の方向など、反応機構が異なることによるものと考えられる。

一方で、負イオンにおけるn ≥ 16での反応性の低下については、n = 15と16の間で起こる電子構造の変化[5]に対応すると考えられる。すなわち、n = 16の光電子スペクトルは、n = 15のものと比較してピーク形状がシャープであり、s軌道およびd軌道が縮重していることを示唆しており、電子殻の閉殻と反応性の減少の対応が示唆される。一方、n = 15と16の間の電子構造変化は正二十面体構造から立方八面体構造への構造に由来するとも考えられており、この構造モチーフの違いが反応性低下を引き起こしているとも考えられる。現在、Co<sub>n</sub><sup>-</sup>へのN<sub>2</sub>吸着反応のサイズ変化の要因、ならびにN<sub>2</sub>の活性化を光電子分光法およびDFT計算によって検討中である。

#### 【引用文献】

- [1] Kim, Y. D.; Stolcic, D.; Fischer, M.; Ganteför, G.; *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10307.
- [2] Brucat, P. J.; Pettiette, C. L.; Yang, S.; Zheng, L.-S.; Craycraft, M. J.; Smalley, R. E.; *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4747.
- [3] Kapiloff, E.; Ervin, K. M.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8460.
- [4] Watanabe, T.; Tsukuda, T.; *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6664.
- [5] Liu, S.-R.; Zhai, H.-J.; Wang, L.-S.; *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 153402.

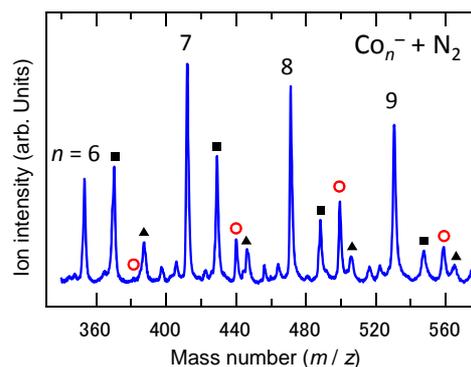


図1 Co<sub>n</sub><sup>-</sup>とN<sub>2</sub>反応後の質量スペクトル。Co<sub>n</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup>(○)の他に、主にCo<sub>n</sub>O<sup>-</sup>(■)、Co<sub>n</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>(▲)が観測された。

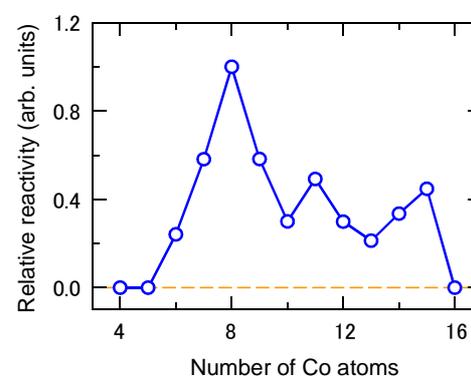


図2 Co<sub>n</sub><sup>-</sup>とN<sub>2</sub>の相対反応性プロット

## 4A12 ジルコニアクラスターと NO・CO 混合ガスとの反応

(東大院・総合) ○宮島 謙, 真船 文隆

### Gas-phase generation of zirconia clusters and their reaction with a NO and CO gas mixture

(the University of Tokyo) ○Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

**【序】** 触媒に用いられている物質の反応機構について基礎的知見を得るためには、気相中でクラスターサイズとした物質を各種ガスと反応させ、質量分析の結果から組成と反応性の相関を調べるアプローチが有用である。これまでに様々な種類のクラスターについて多くの研究がおこなわれてきた [1]。一方、自動車の排気ガス浄化触媒では貴金属の微粒子と酸化物の担体の組み合わせが協調的に働き、酸化性雰囲気と還元性雰囲気の両方で有害成分の分解が進むように設計されている。本研究では、担体として使用される物質の一つジルコニアをクラスターとして生成し、CO と NO の混合ガスを反応させ、組成と反応性の関係および反応に伴う組成の変化を調べた。

**【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  $ZrO_2$  棒を、Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーからレーザーパルス (532 nm, ~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キャリアガス (背圧 5 気圧) で冷却することで  $Zr_nO_m^+$  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 CO・NO 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室温または 400°C に温度制御した加熱延長管を通過したのち真空中へ放出されスキマーを通過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。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。

#### 【結果および考察】

##### (i) 酸素欠乏ジルコニアクラスターの生成と酸素との反応の組成依存性

Fig. 1a にジルコニア正イオンクラスターの質量スペクトルを示した。ヘリウムに酸素をドーブしない場合、酸素が化学量論組成から不足したクラスター  $Zr_nO_{2n+x}^+$ , ( $-4 \leq x \leq +2$ ) が主に生成され、 $3 < n < 9$  ではそのうちで  $Zr_nO_{2n-1}^+$  が最も強く観測された。これらのクラスターと酸素を反応させると、 $Zr_nO_{2n}^+$  と  $Zr_nO_{2n+1}^+$  が  $3 < n < 19$  で選択的に生成した。このことから酸素が不足したジルコニアクラスター

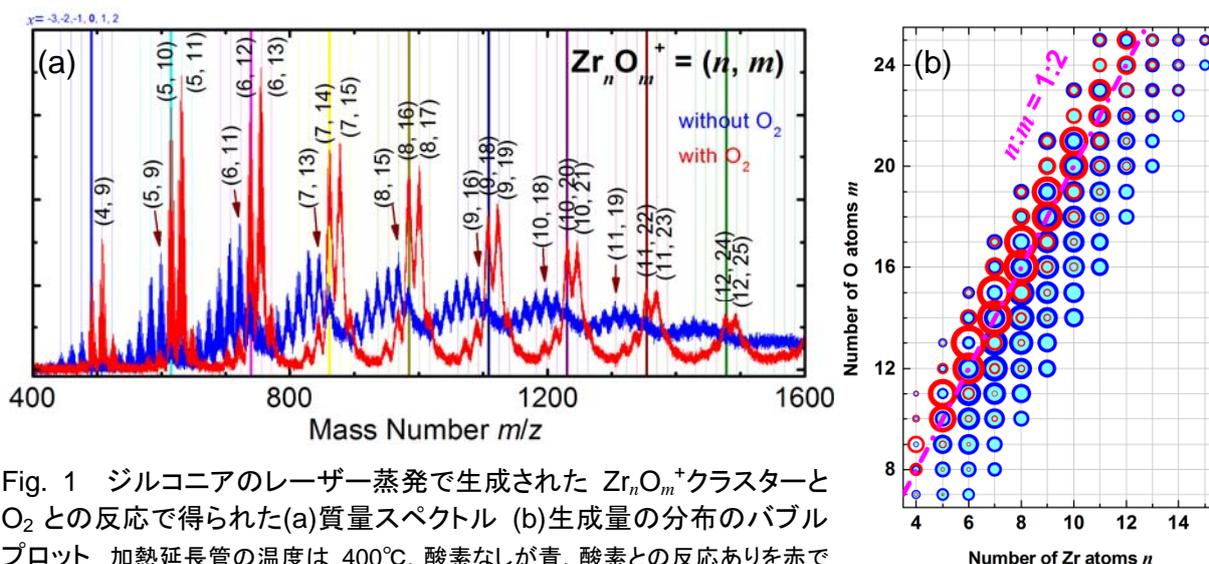


Fig. 1 ジルコニアのレーザー蒸発で生成された  $Zr_nO_m^+$  クラスターと  $O_2$  との反応で得られた (a) 質量スペクトル (b) 生成量の分布のバブルプロット 加熱延長管の温度は 400°C. 酸素なしが青, 酸素との反応ありを赤で示した. 太い縦線は  $m=2n$  の化学量論組成に対応している, バブルの面積はイオン強度に比例している.

( $-4 \leq x \leq -1$ )は、酸素と速やかに反応して化学量論組成付近まで酸化されることがわかった。Fig.1b に組成別生成量をカラーマップとして示した。酸素を反応 Zr/O 原子数比が 1:2 の線に強度分布が沿っており、これは Zr が+4 価、O が-2 価の酸化状態が安定であるためと説明できる。

## (ii) ジルコニアクラスターと NO・CO 混合ガスとの反応

O<sub>2</sub> の場合と同様にジルコニアクラスター  $Zr_nO_{2n+x}^+$  に CO ガスを反応させると、観測できた  $n=4-12$  の範囲について、極端に酸素が欠乏したクラスター ( $x \leq -5$ ) と化学量論比と等しいか酸素原子数が多いクラスター ( $0 \leq x$ ) がどちらも減少し、酸素が不足したクラスター ( $-4 \leq x \leq -1$ ) が増加した。この結果は極端に酸素が欠乏したクラスター ( $x \leq -5$ ) は CO から酸素を奪って酸化されること、および酸素原子数が多いクラスターは CO によって還元され、酸素原子数が  $x=-1$  まで減少し、それ以上は CO 酸化反応が進みにくいことを示している。Castleman らは、 $Zr_nO_{2n}^+$  ( $2 \leq n \leq 5$ ) の組成について  $Zr_nO_{2n}^+ + CO \rightarrow Zr_nO_{2n-1}^+ + CO_2$  の反応が進行することを報告しており[2]、今回の結果と合致している。

一方、ジルコニアクラスターに NO を反応させると、加熱延長管でクラスターを加熱しない場合、NO が吸着したクラスターのピークが酸化物のピークに重なってしまうため帰属が困難であった。加熱延長管を 400°C に加熱し、物理吸着された NO 分子を脱離させたところ、 $Zr_nO_{2n+x}^+$  ( $-1 \leq x \leq +2$ ) が多く観測された。このことから、NO は酸素欠乏ジルコニアクラスター ( $x \leq -2$ ) を酸化することがわかる。

以上を踏まえて NO と CO の混合比を変えて得た質量スペクトルを Fig. 2 に示した。赤で示した CO リッチ条件の場合と青で示した NO リッチ条件の場合の組成分布を比較すると、 $x = -1$  の量はほぼ変わらないものの酸素原子数の範囲が 2-3 個ずれていることがわかる。また Fig. 3 に酸素原子数の化学量論組成からの変位  $x$  に着目し、反応させて残る範囲を各反応ガスの種類別についてまとめた。Fig. 2 の質量スペクトルの変化は、ジルコニアクラスター  $Zr_nO_{2n+x}^+$  は  $-1 \leq x \leq +1$  の間の組成を境として、酸素過剰クラスターでは CO を CO<sub>2</sub> に、酸素欠乏クラスターでは NO を N<sub>2</sub> にする反応がそれぞれ進行し、その結果ジルコニアクラスターの酸素原子数がシフトしたと説明することができる。

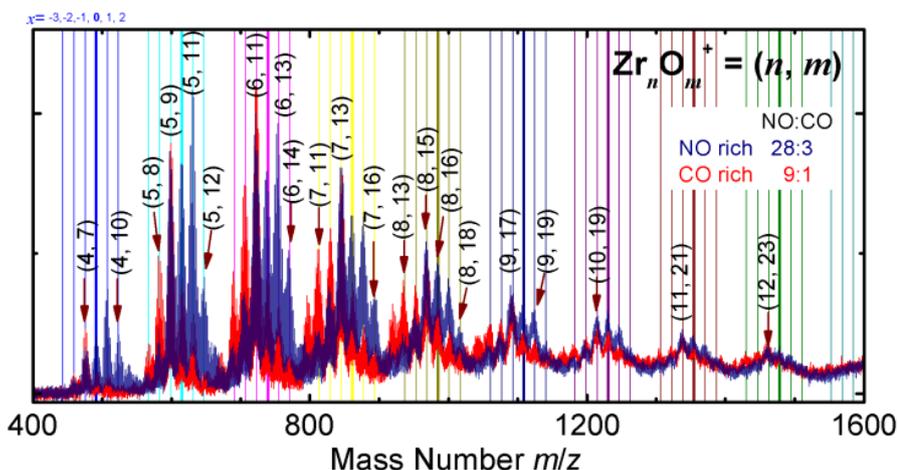


Fig. 2 ジルコニアのレーザー蒸発で生成された  $Zr_nO_m^+$  クラスターに 2 種類の比の NO・CO 混合ガスを反応させて得た質量スペクトル  
NO:CO =  $x$  torr:  $y$  torr を He ガスで全圧 800 torr に希釈して用いた。加熱延長管は 400°C に加熱した。

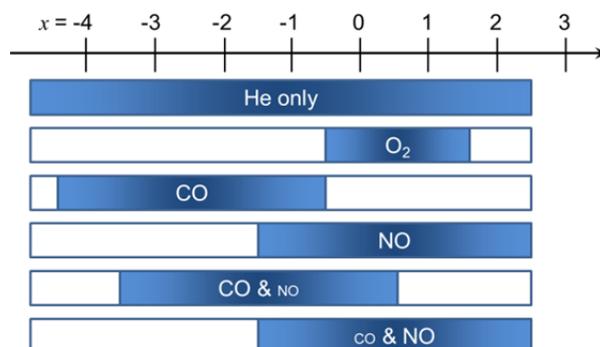


Fig. 3  $Zr_nO_{2n+x}^+$  クラスターのうち各反応ガスとの反応で残った組成範囲。

## 【参考文献】

- [1] A. W. Castleman, Jr., *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1243-1253.  
[2] G. E. Johnson et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13912-13920.

## セリアが付着したロジウムクラスターの気相合成およびそのCO反応性

(東京大学大学院 総合文化研究科) ○重田 大輔, 宮島 謙, 真船 文隆

## Gas phase synthesis of ceria-attached rhodium clusters

(The University of Tokyo, Graduate School of Arts and Sciences)

○Daisuke Shigeta, Ken Miyajima, and Fumitaka Mafuné

【序】ロジウム(Rh)は自動車の三元触媒の活性物質に用いられており, セリア(酸化セリウム;  $\text{CeO}_2$ )を担体として用いる場合は, これが助触媒として反応を促進させている. Rhは資源の量も限られているため代替触媒の開発が望まれており, その設計にあたっては反応性の基礎的な知見が必須である. 気相クラスターの反応性を調べることによって, 触媒の反応性を予想するのに有用な情報が得られると期待できる. 実際に Rh クラスタ[1]や  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}$  クラスタ[2]に関する報告があるため, Rh と Ceria を組み合わせた  $\text{Rh}_x\text{Ce}_y\text{O}_z^+$  クラスタを生成し, その反応性を調べた. 生成条件を変えることにより, Ceria に対して Rh が過剰な Rh-Rich クラスタ ( $x \gg y$ ) および, Rh に対して Ceria が過剰な Ceria-Rich クラスタ ( $y \gg x$ ) を生成し, 反応ガスに対する反応性に関する実験を行うとともに, 生成したクラスターの加熱による組成の変化について調べた.

【実験】真空チャンバー内のセリア棒および Rh 箔に,  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG レーザーの第 2 高調波(532 nm, 10 Hz, 10 mJ/pulse)を集光させることにより蒸発し, この蒸気に背圧 9 気圧の He キャリアガスをパルスバルブから吹き付けて冷却し,  $\text{Rh}_x\text{Ce}_y\text{O}_z^+$  クラスタを合成した. 引き続き, 生成部から 15 mm 下流に取り付けた別のバルブから He ガス 780 Torr またはそれにより希釈した反応ガスを混合し, クラスタの反応性を調べた. 温度可変の延長管(12 cm)を通過させた後, 真空チャンバー中に放出させた. スキマーを通してクラスタービームとした後, リフレクトロンを装備した飛行時間型質量分析計により質量分析した. これによって得られた質量スペクトルから, 反応ガスとの反応によるクラスターの強度変化および反応生成物の種類と生成量を調べた.

## 【結果と考察】

Rh-Rich クラスタ  $\text{Rh}_x\text{Ce}_y\text{O}_z^+$  ( $x = 5-20, y = 0, 1, 2$ ) の生成およびその反応性

キャリアガスに He を用い, Rh 側のレーザーパワーを強めることで, Rh クラスタに対して少量の Ceria が付着した Rh-Rich クラスタを生成した (Fig.1). Rh のみのクラスター ( $y = 0$ ) に関しては, 酸素が 0, 1 個付着した  $z = 0, 1$  のクラスターが得られ, Ce 原子を一個添加したクラスター ( $y = 1$ ) では  $z = 0, 1, 2$  のクラスターが得られた. これらのクラスターに対し  $\text{N}_2\text{O}$  ガスを導入すると,

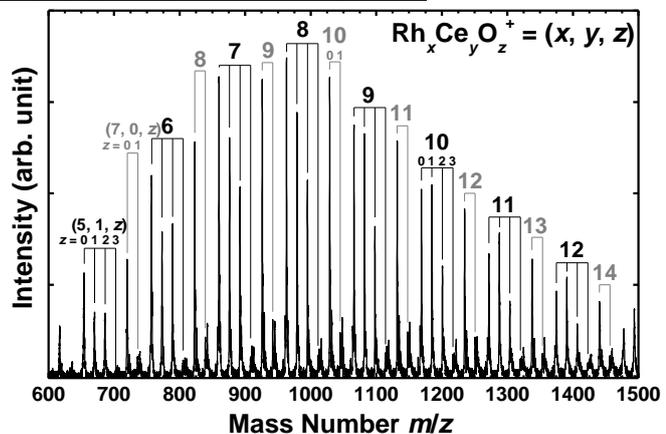
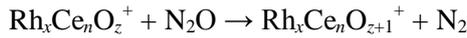
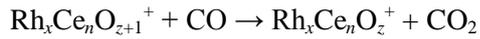


Fig.1 Rh-Rich クラスタの質量スペクトル



で表されるような  $\text{N}_2\text{O}$  の還元反応が起こり、酸素数の少ないクラスターの強度が減少し、より多く酸素を保持したクラスターのピークが現れた(**Fig.2(b)**). Rh のみの  $y=0$  のクラスターでは,  $(10, 0, 0)$ ,  $(10, 0, 1)$ ,  $(10, 0, 2)$  のクラスターが得られたが, Ceria を 1 個添加した  $y=1$  のクラスターでは,  $(9, 1, 0)$ ,  $(9, 1, 1)$ ,  $(9, 1, 2)$ , ...,  $(9, 1, 6)$  と, 含まれる酸素原子数の幅が広いクラスターが得られた. このことから, Ceria が付着した  $y=1$  の方が, ロジウムのみ  $y=0$  と比較して, 生成されるクラスターの最大酸素原子数が増えることがわかった. また, この  $\text{N}_2\text{O}$  導入後のクラスターに対し, 少量の CO ガスを導入すると,



で表されるような CO 酸化反応が起こり,

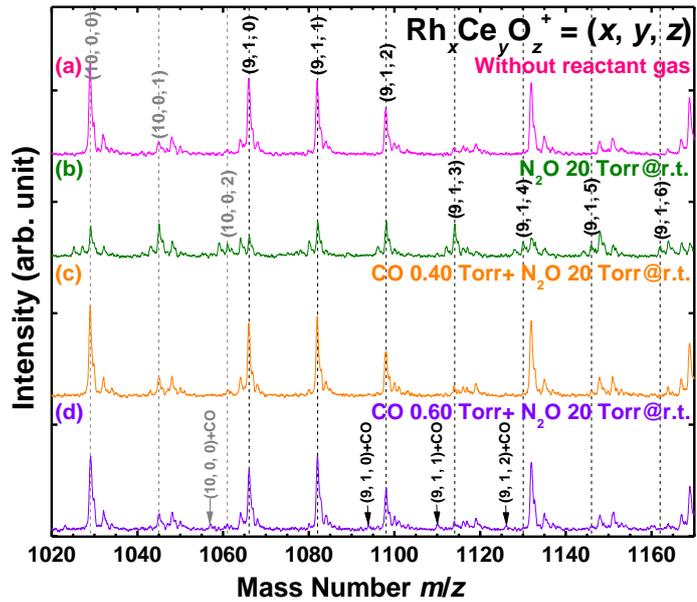
高度に酸化された側の  $(10, 0, 2)$ ,  $(9, 1, 3)$ ,  $(9, 1, 4)$ ,  $(9, 1, 5)$ ,  $(9, 1, 6)$  といったクラスターが減少し, かわって酸素数の少ない  $(10, 0, 1)$ ,  $(9, 1, 0)$ ,  $(9, 1, 1)$ ,  $(9, 1, 2)$  のようなクラスターの強度が増加した(**Fig.2(c)**). **Fig.2(a)** と **(c)** がよく似た強度パターンになっていることから,  $\text{N}_2\text{O}$  ガスに加えて CO ガスを反応させることで,  $\text{N}_2\text{O}$  ガス導入前の **Fig.2(a)** の状態に戻っているといえる.

すなわち, **Fig.3** に示したような触媒サイクルが起こっていることが推測される. 前述したとおり, Rh のみのクラスターと比較して, Ceria を添加したクラスターの方が出し入れすることができる酸素原子数が多いことから, Rh のみの場合と比べて Rh と Ceria を組み合わせた場合の方が酸化反応の効率が上がることが予想される. さらに導入する CO 濃度を濃くした場合, CO 酸化反応に加えて CO 吸着反応も観測された(**Fig.3(d)**). これらの結果より, CO 濃度が薄い場合は CO 酸化反応が優先して起こるが, 濃い場合は CO 吸着反応も起こることがわかる.

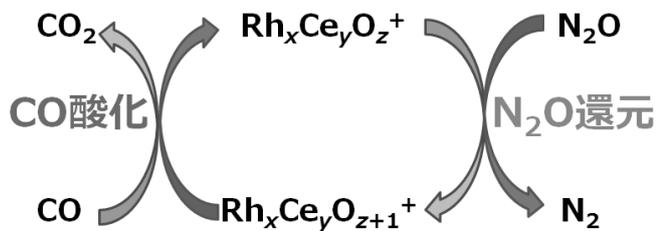
発表では, 以上の内容に加え, 反応後のクラスターを加熱した際の質量スペクトル変化から, それぞれのクラスターと酸素および CO の結合の強さを議論するとともに, Rh に対して Ceria が過剰な Ceria-Rich クラスターの結果を紹介する.

### 【参考文献】

- [1] A. Yamada, K. Miyajima, and F. Mafuné, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 4188-4195 (2012)  
 [2] X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, W. Xue, Z.-C. Wang, S.-G. He, and X.-L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 3984-3997 (2010)



**Fig.2** 反応ガス導入前後の質量スペクトル  
 (a): 反応ガスなし (b):  $\text{N}_2\text{O}$  2.5% 導入 (c):  $\text{N}_2\text{O}$  2.5% & CO 0.05% 導入 (d):  $\text{N}_2\text{O}$  2.5% & CO 0.08% 導入



**Fig.3** 予想される触媒サイクル

## 金が付着したセリアクラスターの安定性と反応性

(東大院・総合) ○永田 利明, 工藤 沙紀, 宮島 謙, 真船 文隆

### Stability and reactivity of Au attached ceria clusters in the gas phase

(The University of Tokyo) ○Toshiaki Nagata, Saki Kudo, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

【序】セリウム酸化物のセリア( $\text{CeO}_2$ )は酸素を保持・放出する性質から酸化還元触媒として用いられ、中でも自動車の排ガス浄化触媒(三元触媒)において重要な物質である。また、担持触媒の担体としても広く用いられ、金ナノ粒子を担持した触媒については盛んに研究開発が行われている。一方、触媒研究の有用なアプローチとして、気相クラスターにおける化学反応を触媒反応のモデルと考えることができる。気相中のセリアクラスターは実験・理論の両面から報告があり、いくつかの組成で構造や反応性などが調べられている[1,2]。本研究では、担持触媒のモデルとして、金が付着したセリアクラスターに着目し、その安定性と反応性を評価した。その結果、金-セリアクラスターでは、セリアクラスターとは異なる傾向が見られた。

【実験】レーザー蒸発法および飛行時間型質量分析計(TOF-MS)により実験・測定を行った(図 1)。真空中で  $\text{CeO}_2$  および Au のロッドをそれぞれ Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm,  $\sim 10$  mJ/pulse)で独立に蒸発させ、パルスバルブから 0.05~0.5%の  $\text{O}_2$  を含む 1.1 MPa の He ガス(キャリアガス)を導入して冷却し、金-セリアクラスターを生成させた。生成したクラスターは下流の反応セルにて  $\text{CO}$  ガス( $\sim 10^{16}$  分子/ $\text{cm}^3$ )と反応させ、温度制御した延長管(室温 $\sim 873$  K)を経た後に真空中に放出し、質量分析を行った。加熱による質量スペクトル変化からクラスターの安定性を評価し、 $\text{CO}$  分子との反応および反応後クラスターの加熱による変化から反応性を評価した。

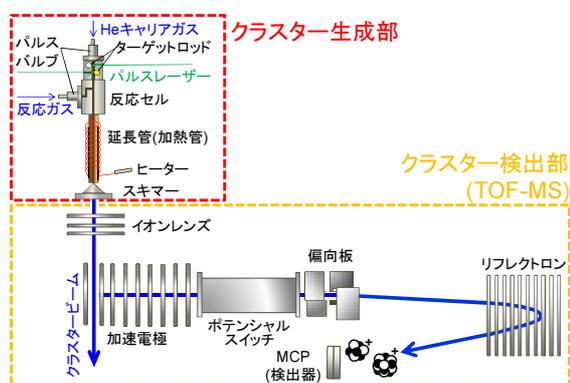


図 1. 実験装置概形.

【結果と考察】

#### 【結果と考察】

##### (a) 金-セリアクラスターの安定性

金-セリアクラスターの生成量分布を図 2a に示す。生成したクラスターは  $\text{Ce}:\text{O} = 1:2$  付近の組成が中心で、これは  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Au}^0$  という価数に対応していると考えられる。化学量論的組成からの O 原子数のずれを  $x$  とすると、 $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$  クラスターのうち  $-1 \leq x \leq 2$  のクラスターが見られた。生成後のクラスターを 823 K まで加熱すると、O 原子数の減少が見られ、比較的弱い結合が解離したと思われる(図 2b)。加熱により、Au を含まないクラスター( $m = 0$ )は  $x = -1, 0$  の組成へ、Au を含むクラスター( $m \geq 1$ )は  $x = 0, 1$  の組成へと収束した。このことから、Au の有無によって安定な組成が異なり、Au 原子の存在が化学量論より多い O 原子を含むクラスター( $x = 1$ )を安定化していると考えられる。

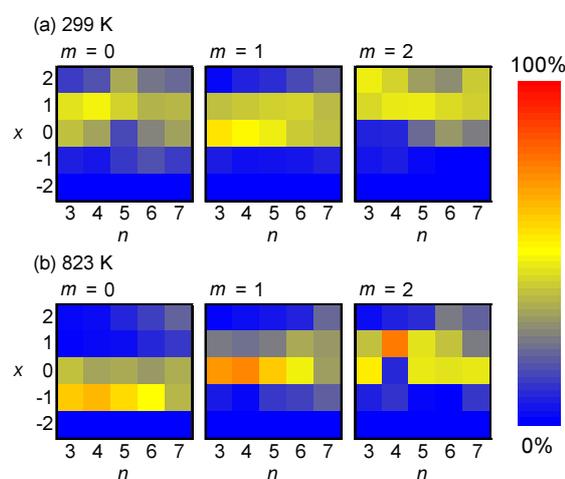


図 2.  $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$  の生成量分布。各縦列ごとに合計値で規格化した。

(a) 室温, (b) 延長管で 823 K に加熱後.

### (b) 金-セリアクラスターとCOとの反応性

$\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ とCOとの反応は、 $m = 0$ のクラスターではCO酸化反応(1)が、 $m \geq 1$ ではCO吸着反応(2)が支配的であると実験から示唆された。



反応させるCOの濃度に対する反応前後の質量スペクトルのシグナル強度変化から、擬一次反応を仮定して反応速度定数を評価した。図3に示したように、 $n = 2, 3$ ではAu原子を含むクラスター( $m \geq 1$ )は単純なセリアクラスター( $m = 0$ )より2桁程度高い速度定数を示し、AuによってCOとの反応性が向上していることが分かる。一方で、 $n = 4$ では $m = 0$ と $m = 1$ の間の差が小さく、 $m = 2$ で大きな速度定数の増加を示した。 $n = 5$ ではAu原子の付着による速度定数の増加は少なくとも $m \leq 2$ では見られなかった。このように、COとの反応性におけるAu付着の効果にはサイズ依存性があることが示された。サイズ依存性について更に明らかにするために、より大きなクラスターの速度定数を評価していく予定である。

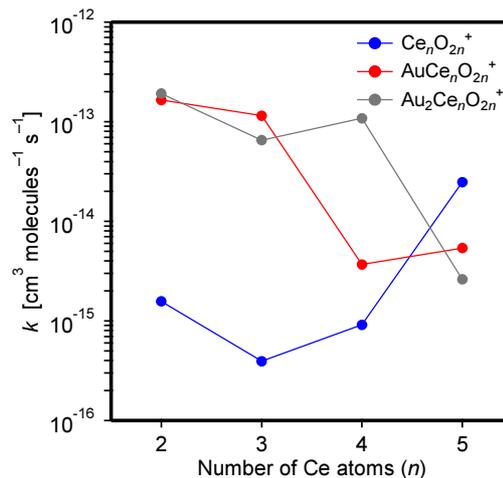


図3.  $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ とCOの反応速度定数.

### (c) Post heating 法による吸着分子の脱離過程

室温でCOと反応した後のクラスターを延長管内で873 Kまで徐々に加熱することで、吸着したCO分子の脱離過程を調べた(post heating 法)。図4には、 $\text{AuCe}_2\text{O}_4^+$ と $\text{AuCe}_3\text{O}_6^+$ についてCOが吸着した後の加熱によるシグナル強度の変化を示した。加熱によりCO吸着体が減少していく一方、CO吸着のないクラスターが増加しており、吸着したCOが脱離していると考えられる。



CO吸着を示した金-セリアクラスターの多くで同様の挙動が見られた。強度変化の温度依存性から、CO脱離の活性化エネルギーを見積もったところ、0.15~0.3 eV程度となった。このことから、吸着したCOは化学結合よりも弱い結合で束縛されており、物理吸着に近い結合様式をとっていると考えられる。今後は組成による温度依存性の違いをより詳細に検討する予定である。

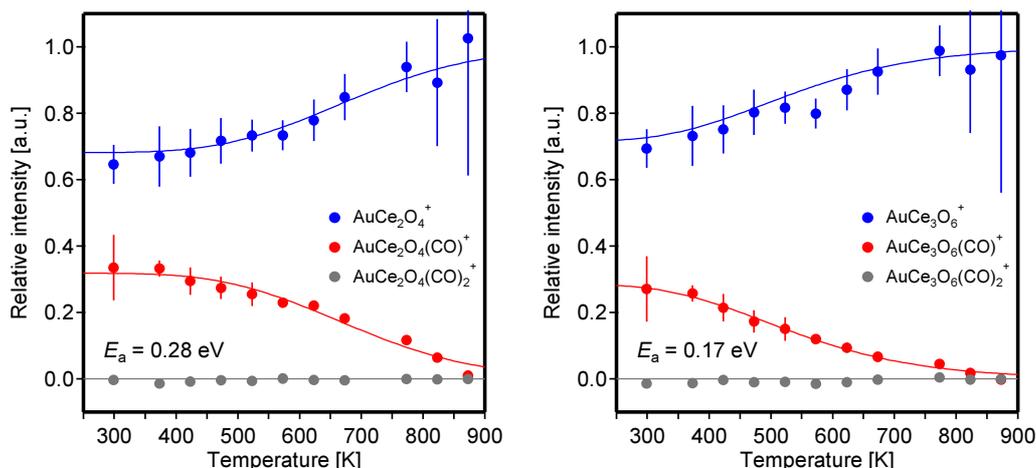


図4. 反応後の加熱(post heating)によるCO分子の脱離過程.

### 【参考文献】

- [1] X.-N. Wu, et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3984 (2010).
- [2] S. Hirabayashi, M. Ichihashi, *Chem. Phys. Lett.* **564**, 16 (2013).

4A16

## イオントラップに蓄積した酸化セリウムクラスターのX線吸収測定

(コンボン研究所<sup>1</sup>, 九大院理<sup>2</sup>, 豊田工大<sup>3</sup>)

○早川 鉄一郎<sup>1</sup>, 江頭 和宏<sup>1</sup>, 荒川 雅<sup>2</sup>, 伊藤 智慧<sup>2</sup>, 猿楽 峻<sup>2</sup>, 安東 航太<sup>2</sup>, 寺寄 亨<sup>2,3</sup>

### X-ray Absorption Measurement of Cerium Oxide Clusters in an Ion Trap

(Genesis Res. Inst., Inc.<sup>1</sup>, Kyushu Univ.<sup>2</sup>, Toyota Tech. Inst.<sup>3</sup>)

○T. Hayakawa<sup>1</sup>, K. Egashira<sup>1</sup>, M. Arakawa<sup>2</sup>, T. Ito<sup>2</sup>, S. Sarugaku<sup>2</sup>, K. Ando<sup>2</sup>, A. Terasaki<sup>2,3</sup>

酸化セリウムは酸素を吸蔵・放出する系として知られ、自動車用排ガス浄化触媒の担体などに利用されている。酸化セリウムの酸素貯蔵能や触媒担体としての性能最適化のためには、酸素吸蔵・放出と直接関係するセリウム価数を調べてパラメータとすることが有効と期待される。我々はサイズ選別酸化セリウムクラスターをモデル系としてセリウム価数と反応性などの関係を調べ、触媒開発につながる知見を得るべく研究を行っている。本研究ではサイズ選別酸化セリウムクラスターのX線吸収分光測定を行い、吸収端のエネルギーシフトからクラスターを構成する各元素の価数を調べる。今回我々はサイズ選別気相クラスターのX線吸収分光装置を製作し、測定を開始したので報告する。

試料密度が極めて希薄な気相クラスターに対して断面積の小さい内殻吸収を測定するため、信号強度は微弱である。そこで本実験では、

- ・ X線として高輝度のシンクロトロン放射光を用いる、
- ・ サイズ選別クラスターをイオントラップに蓄積し、長時間のX線照射を可能にする、
- ・ X線吸収の検出を解離イオン収量法により高感度に行う、

ことで測定を可能にした。装置の概略図を図1に示す。酸化セリウムクラスターイオンは、マグネトロンスパッタ・クラスターイオン源に少量の酸素を導入して生成した。四重極質量フィルタ

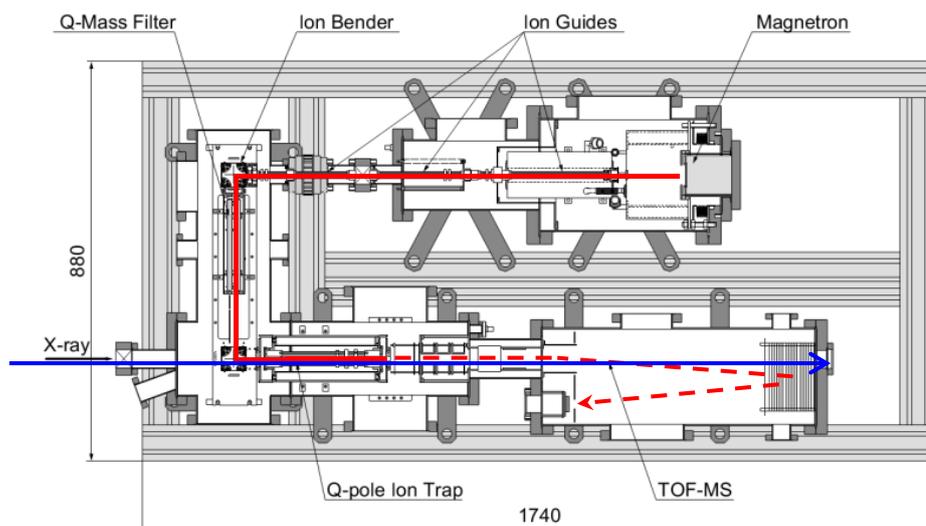


図1. X線吸収測定装置の概略図。赤はクラスターイオンの飛行経路、青はX線ビームを表す。

ーでサイズ選別した後、線形四重極RFイオントラップに蓄積し、X線を照射した。約1秒間の照射の後、トラップからイオンを引き出して、飛行時間型質量分析計でX線吸収による解離イオンを分析した。本実験ではこの装置をKEKにあるシンクロトロン放射光施設 Photon Factory に持ち込み、実験ステーション BL-7A に接続して測定を行った。

図2に酸化セリウムクラスター $Ce_mO_n^+$ の質量スペクトルを示す。 $(m, n) = (2, 3), (3, 4), (3, 6)$ などが安定であることがわかる。今回は $(m, n) = (3, 4), (3, 6)$  に対して、酸素 K 吸収端およびセリウム M 吸収端付近で測定したX線吸収分光の結果について報告する。

図3に $Ce_3O_6^+$ にX線を照射した際の解離生成物の飛行時間スペクトルを示す。X線エネルギーは、(a)では酸素K吸収端より低い523 eV、(b)では酸素K吸収端付近の533 eVである。図中に示すように解離イオンとして $Ce^+$ 、 $CeO^+$ など(20-30  $\mu s$ に見られるのは主にバックグラウンドガス由来のイオン)が見られる。533 eVにおける解離イオンのピーク強度は523 eVと比較して大きくなっており、酸素K吸収端のエネルギーでX線吸収断面積が増大していることを示している。

解離イオンの収量を積算し、そのX線エネルギー依存性を測定してX線吸収スペクトルを描いた。図4に $Ce_3O_6^+$ の酸素K吸収端領域でのスペクトルを示す。ピークのエネルギー値や形状が $Ce_3O_6^+$ 中の酸素の状態を反映しており、532 eV付近にピークがあることから、クラスター中に価数の小さい(中性に近い)酸素が存在すると考えられる。講演ではセリウムM吸収端領域でのスペクトルについても示し、 $Ce_3O_4^+$ と $Ce_3O_6^+$ の比較などを通じてクラスターの状態について考察する。

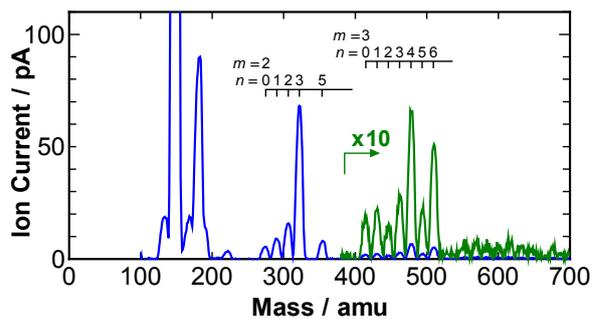


図2. 酸化セリウムクラスター $Ce_mO_n^+$ の質量スペクトル

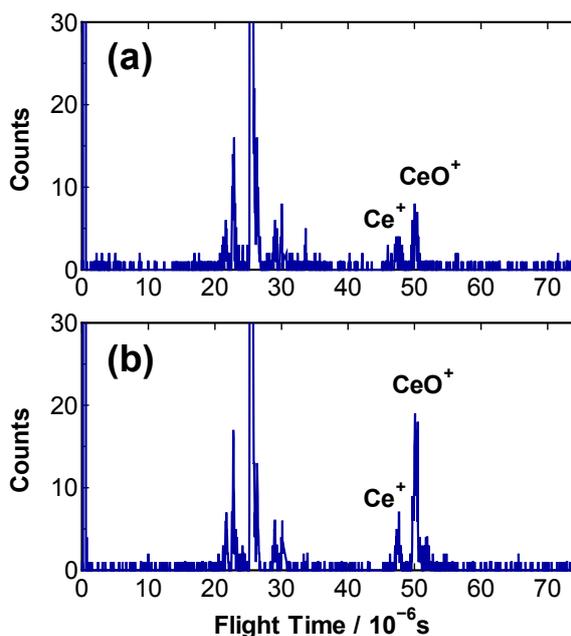


図3. X線吸収による $Ce_3O_6^+$ の解離生成物 X線エネルギーは(a)523 eV、(b)533 eV

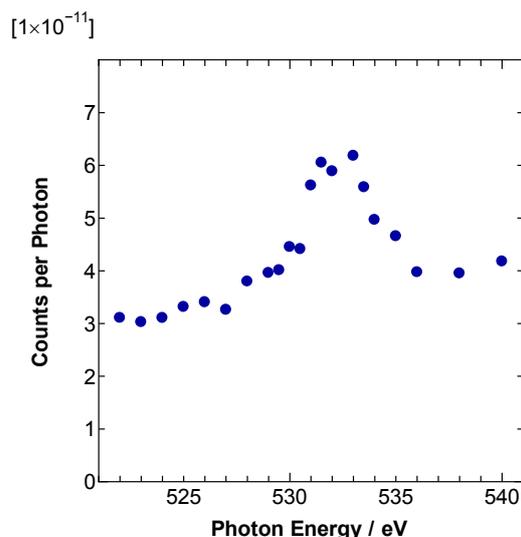


図4. 酸素K吸収端領域における $Ce_3O_6^+$ のX線吸収スペクトル

## 液中レーザーアブレーションによるフラーレンナノ粒子コロイドの生成と分光特性

(愛媛大院理工) ○朝日 剛、有西未耶、石橋千英

### Spectroscopic properties of fullerene nanoparticle colloids prepared by laser ablation in water

(Ehime Univ.) Tsuyoshi Asahi, Miya Arinishi, Yukihide Ishibashi

【はじめに】フラーレン (C<sub>60</sub>) は通常水に難溶であるが、ナノメートルサイズの微粒子として水中に安定に分散するという興味深い性質をもつ。そのため、水に可溶な炭素材料として、C<sub>60</sub> は光線力学的療法やドラッグデリバリーなどの生医学への応用あるいは環境負荷や毒性といった観点から注目を集めている。我々はこれまでに、水中レーザーアブレーション法により界面活性剤等の添加剤を用いることなく水中で安定に分散する C<sub>60</sub> ナノ粒子コロイドを作製できることを報告している。本発表では、作製したナノ粒子コロイドの吸収・蛍光スペクトルの特徴ならびに時間分解蛍光分光による励起状態緩和ダイナミクスについて、微結晶や溶液と比較検討した結果を報告する。

【実験】蒸留水に C<sub>60</sub> 粉末を懸濁させ (0.1 wt%)、マグネチックスターラーで攪拌しながら Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第二高調波 (波長 532 nm、パルス幅 8 ns、繰り返し 10 Hz、強度 100mJ/cm<sup>2</sup>) を 60 分間照射した。作製した C<sub>60</sub> ナノ粒子コロイドの吸収スペクトルは分光光度計で、蛍光スペクトルは励起波長を 460 nm とし窒素冷却の CCD 発光器を用いてそれぞれ測定した。また、蛍光の時間変化はフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの第二高調波 (波長 390nm、繰り返し 80MHz) を励起光源とし、時間相関単一光子計数法により測定した。

【結果と考察】図 1 に作製した C<sub>60</sub> ナノコロイドの光学写真、吸収スペクトル、およびナノ粒子の SEM 像を示す。SEM 像からナノ粒子の平均粒径は約 44 nm であると見積もられた。コロイドの吸収スペクトルは 400nm から 500nm にかけて固体状態特有のブロードな吸収バンドが観測され、スペクトル形状は蒸着膜のものとよく一致した。また、作製したコロイドは非常に安定で、1 か月以上たっても吸収スペクトルに変化は観測されなかった。

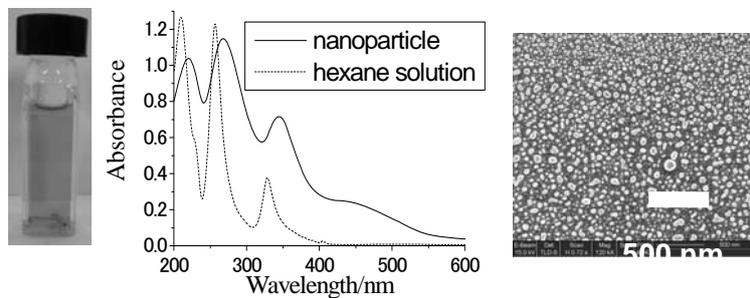


図 1 : C<sub>60</sub> ナノ粒子コロイドの写真 (左)、吸収スペクトル、ナノ粒子の SEM 像

図 2 にナノ粒子、微結晶、ヘキサン溶液の蛍光スペクトルを示す。ナノ粒子は微結晶 (サイズ 10 μm) と同様の波長 760nm にピークを持つブロードな蛍光スペク

トルを示し、ナノ粒子の蛍光状態の電子状態が微結晶中と類似していることがわかる。これに対して、蛍光減衰挙動はナノ粒子と微結晶で大きく異なった (図 3)。ナノ粒子の蛍光減衰曲線は 3 成分指数関数で近似的に再現することができ、ナノ粒子では微結晶では観測されない寿命 32 ps の速い減衰成分が全蛍光の約 60% を占めることが分かった。さらに興味深い結果として、この短寿命成分がコロイド溶液の pH に依存して変化した。図 4 に異なる pH 条件での蛍光減衰曲線を、表 1 に蛍光寿命の解析結果を示す。pH が高くなると、短寿命成分の寿命が短くなりその成分比が大きくなった。これらの結果から、ナノ粒子で観測された短寿命蛍光寿命成分は、粒子表面 (水界面) において高効率の蛍光消光が起こっているためであると考えられる。実際、ナノ粒子 (サイズ 50 nm) の比表面積 (73 m<sup>2</sup>/g) は微結晶 (サイズ 10 μm) の場合 (0.37 m<sup>2</sup>/g) に比べ約 200 大きく、この大きな比表面積のため、界面での蛍光消光が顕著に観測されたものと考えられる。一方、ナノ粒子の ζ-電位の測定から、ζ-電位が pH 依存して変化し、粒子表面に pH に依存して状態の変わる官能基 (例えば OH 基や OOH 基) が存在することが示唆された。界面での蛍光消光のメカニズムは現在のところよくわかっていないが、粒子表面の官能基が関与している可能性が高い。また、ナノ粒子における表面分子の割合を見積もると全体の約 10% であり、これに比べ蛍光の速い減衰成分の割合は約 60% と大きな値である。表面 (界面) がナノ粒子全体の蛍光特性に大きく影響することが示された。

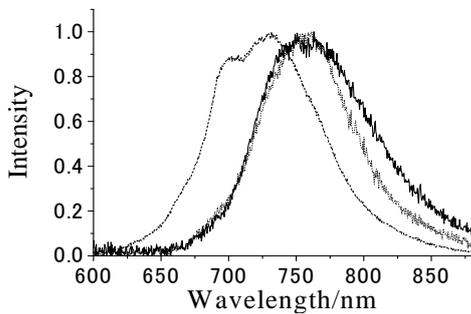


図 2 コロイドナノ粒子 (実線)、微結晶 (破線)、ヘキサン溶液の吸収スペクトル

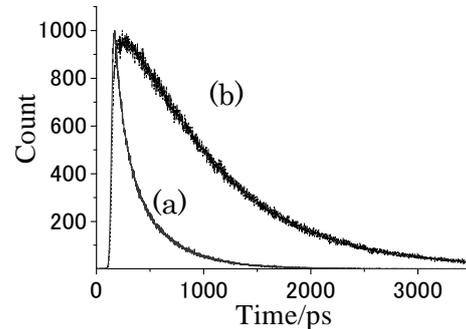


図 3 コロイドナノ粒子 (a) と微結晶 (b) の蛍光減衰曲線

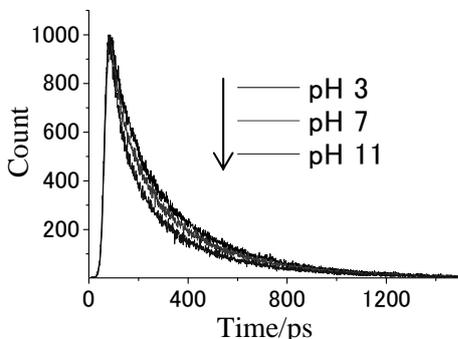


図 4 : 蛍光減衰曲線の pH 効果

表 1 : 蛍光寿命の pH 依存性

	$\tau_1$ /ns	$\tau_2$ /ns	$\tau_3$ /ns	$\langle\tau\rangle$ /ns
pH3	0.035 (50 %)	0.12 (42 %)	0.37 (8 %)	0.098
pH7	0.032 (57 %)	0.12 (36 %)	0.36 (7 %)	0.087
pH11	0.024 (62 %)	0.095 (33 %)	0.35 (4 %)	0.060

参考文献

[1] T. Sugiyama, et al., J. Photochem. Photobio. A: Chem., 207, 7, (2009)

## 高強度フェムト秒レーザーを用いた溶液内反応による 新奇炭素クラスターの生成 (3)

(首都大学東京) 兒玉健、藤野竜也、城丸春夫、阿知波洋次

### Synthesis of novel carbon clusters in liquid phase by irradiation of intense femtosecond laser pulses (III)

(Tokyo Metropolitan Univ.) Takeshi Kodama, Tatsuya Fujino,  
Haruo Shiromaru, Yohji Achiba

#### 【はじめに】

フラーレンは、アーク放電法・レーザー蒸発法・燃焼法といった気相中での反応によって一般に合成される。これらの方法において、得られたススから有機溶媒によって安定に抽出されるフラーレンは、五-六員環ネットワーク構造が閉じるために必要とされる 12 個の五員環全てが互いに隣り合うことがないという、いわゆる、孤立五員環則 (Isolated Pentagon Rule: IPR) を満たす構造を持つ。

これまでに我々のグループは、フェムト秒(fs)レーザーの高尖頭出力(高電場強度)を利用した溶液内反応として、 $C_{70}$  や  $C_{78}$  のフラーレンの溶液に高強度 fs レーザーを照射することで  $C_2$  解離を誘起し、新奇炭素クラスターを生成することを目的とした実験を行ってきた[1,2]。 $C_{70}$ トルエン溶液に fs レーザーを照射した場合、黒色沈殿が生成した。得られた沈殿の質量スペクトル測定の結果、 $C_{68}$  や  $C_{66}$  のピークが観測されたため、 $C_2$  解離が起こっていることは確認できた。 $C_{68}$  や  $C_{66}$  には IPR を満たす構造が幾何学的に存在し得ないため不安定であり、沈殿となってしまったと考えられた。一方、 $C_{78}$ トルエン溶液に fs レーザーを照射した場合も黒色沈殿が生じた。黒色沈殿に  $C_{76}$  が存在することは質量スペクトル測定により確認された。照射溶液のろ液について、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分析を行ったが、ろ液の方に  $C_{76}$  は確認できなかった。 $C_{76}$  には IPR 構造を持った有機溶媒中で安定に存在できる異性体があるが、 $C_{78}$  からの  $C_2$  解離によって生成した IPR 構造でない  $C_{76}$  から、安定な IPR 構造を持った  $C_{76}$  へは何段階かのネットワークの再編が必要と考えられ、不安定な構造の  $C_{76}$  にとどまってしまったため、沈殿になったものと考えられた。 $C_{78}$  には三つの異性体があり、分離して照射実験を行ったが、照射による異性体間の相互変換(ネットワークの組み替え)も認められなかった。

気相における  $C_{60}$  への fs レーザー照射の研究は、これまでに実験・理論とも精力的になされており、条件に依存して多価イオンの生成、あるいは、フラグメンテーションが起こることが報告されている[3,4]。 $I_h$  対称性を持ったサッカーボール型構造の  $C_{60}$  において Stone-Wales 転位が一回起こると五員環隣接構造を二つ持つ異性体が生じる。その五員環隣接部分の  $C_2$  が脱離すると三つの五員環隣接構造を持った  $C_{58}$  が生じるが、この異性体は比較的安定と予想されている[5]。

本研究では、 $C_{60}$  のトルエン溶液に高強度 fs レーザーを照射することで  $C_2$  解離を誘起し、安定な  $C_{58}$  が得られるかどうかを調べることを目的とした。

#### 【実験方法】

fs レーザーにはスペクトラ・フィジックス社 Tsunami (中心波長: 800 nm、パルス幅: 100 fs、繰り返し周波数: 1 kHz) を用いた。平均パワーは 900 mW であった。光路長 5 cm、幅 1 cm のガラスセルに  $C_{60}$  のトルエン溶液を入れ、焦点距離 4 cm のレンズで集光した。照射溶液の

トルエンには分光分析用を用いた。長さ 2-3 cm のフィラメント(fs レーザーの自己収束によって生成する光束)が発生した。照射生成物については、HPLC 分析(カラム: COSMOSIL Buckyprep 4.6 mm I.D. × 250 mm、溶離液: トルエン、流速: 1.0 ml/min、検出: UV 340 nm)、可視紫外吸収スペクトル測定、質量スペクトル測定を行った。

## 【結果】

図1に照射前、3分、10分、30分照射サンプルの写真を示す。薄紫色だった溶液の色が薄黄色に変わり、また、沈殿が生じていることが分かる。図2に HPLC クロマトグラムを示す。照射時間が長くなるにつれ、溶離時間 8 分のところの  $C_{60}$  由来のピーク強度が小さくなり、より早い時間のブロードなピークが大きくなってきている。これは付加体の生成を示唆している。図3に吸収スペクトルを示す。HPLC の結果と対応するように  $C_{60}$  の特徴的な吸収が減り、ブロードな特徴の無い吸収へと変わってきている。図4に沈殿の質量スペクトルを示す。 $C_{60}$  のピーク以外に、 $C_{58}$  のピークも見えるがピークの大きさは小さい。当日は、照射条件を変えた場合についても報告する予定である。

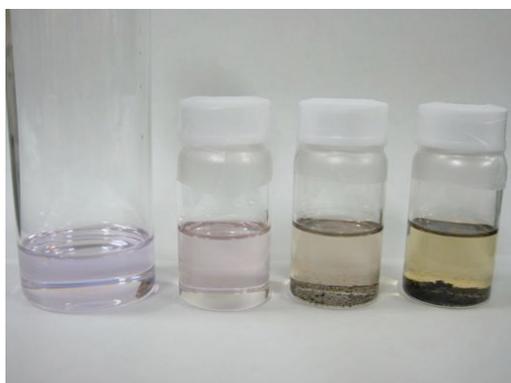


図 1. 照射サンプルの写真(左から順に照射前、3分、10分、30分照射)

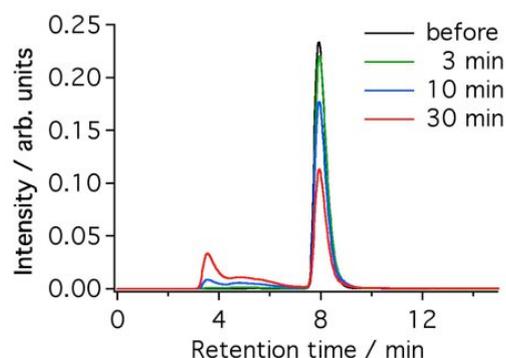


図 2. 照射サンプルの HPLC クロマトグラム

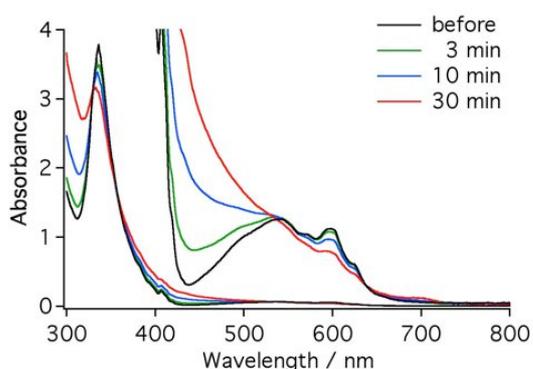


図3. 照射サンプルの可視紫外吸収スペクトル

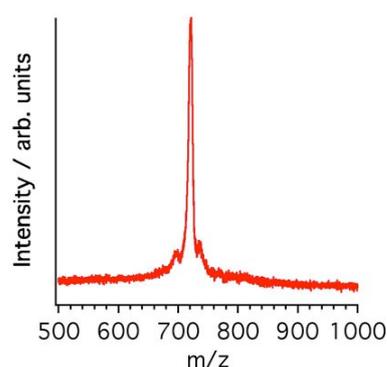


図4. 沈殿の質量スペクトル

## 【参考文献】

1. 兒玉健ら 第 4 回分子科学討論会 2010, 4D12(2010).
2. 兒玉健ら 第 6 回分子科学討論会 2012, 3D04(2012).
3. I.V. Hertel, et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 023003 (2009).
4. N. Niitsu, et al. *J. Chem. Phys.* **136** 164304 (2012).
5. P.W. Fowler and D.E. Manolopoulos, "An Atlas of Fullerenes" Clarendon Press, Oxford (1995).

炭素クラスター負イオン ( $n=4,5,6$ ) の遅延電子脱離(理研<sup>1</sup>, 首都大院<sup>2</sup>, イエテボリ大<sup>3</sup>, 台湾中央研究所<sup>4</sup>)後藤 基<sup>1</sup>, 伊藤 源<sup>2</sup>, 古川 武<sup>2</sup>, Erika Sunden<sup>3</sup>, 松本 淳<sup>2</sup>, 田沼 肇<sup>2</sup>,  
Klavs Hansen<sup>3</sup>, 東 俊行<sup>1</sup>, 〇城丸 春夫<sup>2</sup>, 高橋 開人<sup>4</sup>Delayed detachment of carbon cluster anions ( $n=4,5,6$ )(RIKEN<sup>1</sup>, Tokyo Metropolitan Univ<sup>2</sup>, Gothenburg Univ.<sup>3</sup>, Academia Sinica<sup>4</sup>)M. Goto<sup>1</sup>, G. Ito<sup>2</sup>, T. Furukawa<sup>2</sup>, E. Sunden<sup>3</sup>, J. Matsumoto<sup>2</sup>, H. Tanuma<sup>2</sup>,  
K. Hansen<sup>3</sup>, T. Azuma<sup>1</sup>, 〇H. Shiromaru<sup>2</sup>, K. Takahashi<sup>4</sup>

高温の  $C_4^-$ ,  $C_5^-$ ,  $C_6^-$  を静電型イオン蓄積リングに蓄積し, 1光子吸収による再加熱[1]で誘起された遅延電子脱離過程を観察した. 遅延電子脱離で生成した中性種の検出に関わる概略を図1に示す. 周回イオンビームにパルスレーザーを合流させて光励起を行い, 電子脱離により生成した中性種を半周または1周以降に直線部下流で検出した. 負イオンが相当な時間(数十マイクロ秒)生き残ったのちに発生した脱離イベントのみが観測可能であり, 特定の内部エネルギーのイオンを抽出したことになる[2]. 高温炭素クラスター負イオンの場合, このエネルギー領域(図1に detection window として示す)は内部エネルギー分布の幅に比べてはるかに狭い. 孤立イオンの冷却過程は①高温のイオンから先に電子脱離が起こり, 結果として集団が冷却される過程(depletion cooling: 以下, 逡減冷却)と②輻射冷却過程がある. 一般的に高温では逡減冷却が支配的であり, 脱離しきい値以下では輻射冷却が唯一の過程である. 本実験では, 光吸収前のイオンは蓄積中に輻射で冷却し, 光吸収後では逡減冷却と輻射冷却が競合すると考えられる.

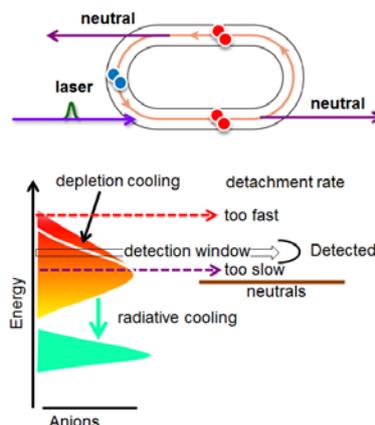
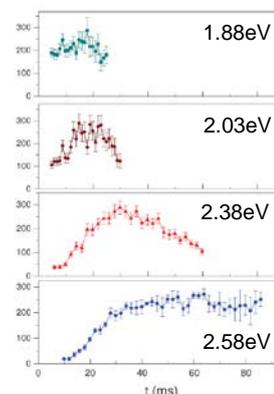


図1 イオン蓄積リングにおけるレーザー誘起遅延電子脱離観測実験の概略図.

本研究では  $C_5^-$  の遅延電子脱離収率の蓄積時間依存性を, 速度定数から計算した window に基づいて解析し, イオンの輻射冷却にともなうエネルギー分布の変化を得た[3]. また熱的に分布した電子励起状態が  $C_6^-$  の輻射冷却に果たす役割や, 高温の  $C_4^-$  の励起スペクトルが示唆する構造異性体の存在について検討した[4].

I. 赤外輻射冷却による  $C_5^-$  のエネルギー分布の変化

レーザー誘起中性種信号の減衰は, レーザー照射からの遅延時間に対して「べき乗則」が成立し, レーザー再加熱後の  $C_5^-$  の冷却が逡減冷却に支配されていることがわかった. また, 分子振動の文献値から  $C_5^-$  と  $C_5$  の状態密度を計算し, そこから電子脱離の速度定数をエネルギーの関数として求めた結果,  $C_5^-$  の遅延電子脱離の detection window は脱離しきい値(2.853eV)のすぐ上(2.95eV)であり, その幅(半値全幅)は 0.08eV と概算された. このエネルギーを  $E_0$ , 一光子エネルギーを  $h\nu$  とすると, 再加熱前に内部エネルギーが  $E_0 - h\nu$  の  $C_5^-$  を選択的に観測したことになる

図2 種々の励起エネルギーに対する  $C_5^-$  のレーザー誘起遅延電子脱離信号の蓄積時間依存性

る。初期エネルギー分布が  $E_0 - h\nu$  の高エネルギー側に寄っている場合、蓄積時間が長ければ輻射冷却で分布が低エネルギー側に移動するため、観測可能なイオンの量が増える。さらに蓄積時間が長くなれば、分布は  $E_0 - h\nu$  の低エネルギー側に移るので、中性種の収量を蓄積時間に対してプロットすると、特定の蓄積時間でピークを示すことになる。種々の  $h\nu$  で測定した結果を図 2 に示す。  $h\nu$  が大きければ初期エネルギーの低いイオンを測定するため、より長い蓄積でピークに至っていることがわかる。各プロットをスケールリングにより内挿することで得た内部エネルギーの分布の時間変化は、振動遷移による輻射冷却速度と矛盾がなかった。この結果は、 $C_5^-$  の冷却過程に準安定電子励起状態が関与しているという仮説[5]を否定するものである。

## II 電子遷移(Poincare ケイ光)による高温 $C_6^-$ の冷却

$C_6^-$  のレーザー誘起信号は異常に早い減衰を示し、リング 1 周 (3.4  $\mu$ s) 後に検出される遅延反応生成物は 0 周目と比べて二桁以上小さい。蓄積時間依存性も顕著ではなく、90ms 蓄積後の再加熱でも、減衰は非常に速い。これはレーザー照射後ミリ秒領域まで遅延信号が得られる  $C_5^-$  や  $C_6H^-$  とは対照的であり、光誘起信号の減衰が通減冷却ではなく輻射冷却に支配されていることを示唆している。一般に振動輻射冷却は通減冷却よりも遅い過程であり、冷却には電子遷移の寄与が必要である。

$C_6^-$  の場合、脱離しきい値近傍(4eV 程度)において、電子状態の差による状態密度の差は二桁程度である。電子遷移自体は非常に早いいため、輻射冷却速度は  $10^5 s^{-1}$  程度となり、実測とよく一致した。 $C_6^-$  の電子脱離しきい値が高く、また比較的エネルギーの低い電子励起状態が存在し、そこから基底状態への遷移が双極子許容であることが、特異的に速い輻射冷却の原因であると結論された。

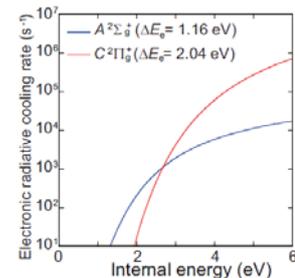


図3 統計的に分布した  $C_6^-$  電子励起状態からの遷移による冷却速度の内部エネルギー依存性

## III $C_4^-$ の励起スペクトルと異性体

観測された中性種の収率に対して、電子脱離効率のエネルギー依存性の補正を加えることで、吸収断面積を求めることができる。図 4 に高温  $C_4^-$  の吸収断面積の波長依存性 (吸収スペクトル) を示す。低温で  $C_4^-$  は直鎖構造を取ることが知られており、高温の

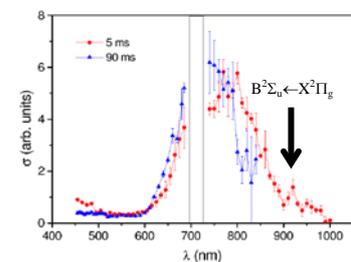


図4 蓄積時間 5ms, 90ms における高温  $C_4^-$  の吸収スペクトル

スペクトルでも 920nm 近傍に  $B \leftarrow X$  遷移に起因する小さいピークが確認された。直鎖  $C_4^-$  が強い吸収を与える  $C \leftarrow X$  遷移 (383nm) は領域外である。700nm 近傍に大きな吸収が観測されているが、このエネルギー領域に直鎖状  $C_4^-$  の吸収はない。標的イオンは質量選別されており、不純物の可能性がないことから、高温状態における異性体の寄与について検討を行った。電子脱離しきい値は 3.88eV であり、本実験条件では輻射冷却の効果を考えても 2eV 程度の内部エネルギーは保持していると考えられる。理論的にはひし形構造をはじめとするいくつかの準安定構造が 2eV 以下に存在すると予測されている。今回新たに行った計算では、安定性に関する先行研究が再現することを確認し、各構造で 1.7eV 近傍で双極子許容の励起状態を探索した。その結果、3 員環で終端された構造のみが良い一致を示した。この構造是最安定な直鎖構造への異性化障壁が非常に低いことが特徴で、高温状態においてのみ観測される可能性がある。

[1]炭素クラスターにおいて内部転換は非常に早く、本実験の時間スケールでは励起エネルギーは分子内自由度に統計的に分配されていると考えて良い。 [2]M. Goto *et al.*, *Phys. Rev. A*, **87** 033406 (2013). [3] M. Goto *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **139**, 054306 (2013). [4] G. Ito *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, submitted. [5] J. U. Andersen *et al.*, *Z. Phys. D* **40**, 365 (1997).