

2C01

イオン移動度質量分析法による フッ化ナトリウムクラスター負イオンの魔法数と幾何構造の研究

(東北大院理) ○高橋 亨, 大下慶次郎, 美齊津文典

Structures and magic numbers of sodium fluoride cluster anions
studied by ion mobility mass spectrometry

(Graduate School of Science, Tohoku University)

○Tohru Takahashi, Keijiro Ohshimo, and Fuminori Misaizu

【序】イオン結晶であるハロゲン化アルカリのクラスターは、過去数十年にわたって実験的・理論的研究が行われてきた[1]。その結果、岩塩型結晶構造の一部である立方体を形成することによって、安定な魔法数を生じることが質量分析から明らかとなった。例えば、NaFクラスターは Na^+ 正イオンとF⁻負イオンから構成され、一価クラスター負イオン $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ の場合、 $n = 14, 23, 38$ において各辺の原子数がそれぞれ $3 \times 3 \times 3, 3 \times 3 \times 5, 3 \times 5 \times 5$ からなる立方体構造をとり、他のクラスターサイズよりも安定に存在する。さらに、任意のサイズのクラスターの幾何構造を系統的に明らかに出来れば、イオン結晶の成長過程、溶解過程やその他の分子との反応過程を原子レベルで議論することが可能となる。本研究では、イオン移動度質量分析法を用いて $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ クラスターイオン ($n = 5-14$) の衝突断面積を求め、理論計算で求められた断面積と比較を行うことによって、サイズごとの構造を考察した。

【実験と解析】レーザー蒸発法によって生成したNaのプラズマと、パルスバルブから噴出した SF_6/He 混合ガスとの反応によって一価負イオン $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ を生成した。これを、パルス電場によってドリフトセルに導入した。このセルは180 Kまで冷却が可能である。このセルは差動排気されたチャンバー内に設置しており、内部には0.8 TorrのHeが導入されている。また、入口から出口にかけて静電場(約10 V/cm)を印加しており、イオンを下流へと導くように設定されている。セルに入射されたイオンは、静電場による加速と、緩衝気体のHeとの衝突による減速を繰り返し、一定の速度となってセルを抜け出していく。その後、イオンは飛行時間質量分析計の加速領域に到達する。この加速領域で第二のパルス電場を印加してイオンを加速させることで、反射型質量分析計に導入し質量選別して観測した。各イオンがセルを通過するのに要する時間は、イオンとHeとの衝突断面積が大きいほど長くなる。したがって、二つのパルス電場の時間差(到達時間)をある値に設定して質量スペクトルを観測すると、特定の断面積のイオンのみが観測されることになる。本実験では、到達時間を変化させながら飛行時間質量スペクトルを次々に測定することによって、到達時間(衝突断面積)-飛行時間(質量)二次元図を得た。さらに、二次元図から各クラスターイオンの衝突断面積を実験的に決定した。一方で、密度汎関数法(M06-2X/aug-cc-pVDZ)によって各クラスターイオンの構造最適化計算により幾何構造を求め、イオン移動度解析プログラムMOBCALを用いて理論断面積を算出した。MOBCALでは、クラスターイオンとHeとの相互作用ポテンシャルを用いて各構造の衝突断面積を計算した。得られた衝突断面積の実測値と理論値を比較することによって、クラスターサイズ増加に伴う構造変化を議論した。

【結果と考察】 図1に実験で得られた飛行時間質量スペクトルを示す。各到達時間で得られた質量スペクトルを全て足し合わせて全体の質量スペクトルを得た。隣接するサイ

ズに比べて強度が大きい魔法数 $n = 5$ ($1 \times 3 \times 3$), 14 ($3 \times 3 \times 3$), 23 ($3 \times 3 \times 5$), 32 ($3 \times 3 \times 7$), 38 ($3 \times 5 \times 5$), 53 ($3 \times 5 \times 7$), 63 ($5 \times 5 \times 5$), 88 ($5 \times 5 \times 7$) が観測され、この魔法数は過去の研究と一致した[2]。この質量スペクトルは強度異常が顕著であり、セル内での衝突解離によって安定サイズのイオンが生成されていることを示している。次に、得られた到達時間-飛行時間二次元図を図 2 に示す。この図では、クラスターサイズの増加とともに到達時間、すなわち衝突断面積が増加していることがわかる。各サイズの到達時間分布のピークから求めた $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ の衝突断面積を図 3 に示す。また、図 3 には量子化学計算および MOBCAL で得られた衝突断面積の理論値も示してある。この結果では、サイズ増加に対する断面積の変化の傾向は、実測値と理論値が増減の大小も含めてよく一致している。特に、 $n = 5-14$ におけるほぼ全てのクラスターで、Bulk 構造の衝突断面積の計算値が実測値を再現している。また、 $n = 9-10$, $13-14$ で衝突断面積の変化が小さく頭打ちになっていることが分かる。このうち後者については、 $n = 13$ のクラスターが $n = 14$ の立方体構造からイオン対を一つ抜きとった安定構造を持ち、両者が非常に似通った構造をとるために衝突断面積がほぼ等しくなると結論した。また、 $n = 10$ では岩塩型構造とは異なり、格子構造にフッ化物イオンが一つ内包されたコンパクトな Cage 構造における衝突断面積が実測値を再現することが分かった。なお、クラスター正イオンの結果[3]と比較すると、 $n = 5-14$ の領域で同様の構造が得られたが、全体の断面積が $2.3 \sim 5.7 \text{ \AA}^2$ ほど小さくなる傾向が見られた。

【文献】

- [1] R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **26**, 49 (1993).
 [2] R. D. Beck, P. S. John, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Science*, **253** 879 (1991).
 [3] K. Ohshimo, T. Takahashi, R. Moriyama, and F. Misaizu, submitted for publication.

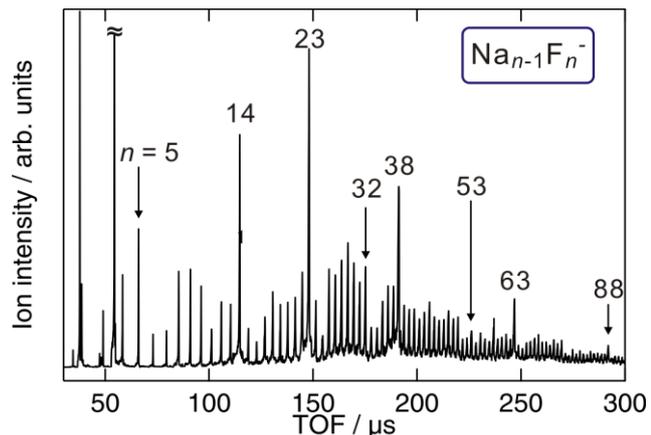


図 1. 飛行時間質量スペクトル (セル温度 293 K, He 圧力 0.8 Torr)

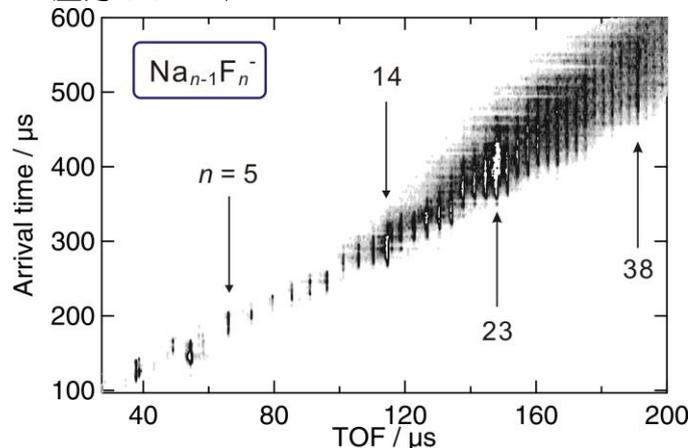


図 2. 到達時間 (衝突断面積) - 飛行時間 (質量) 二次元図 (セル温度 180 K, He 圧力 0.8 Torr)

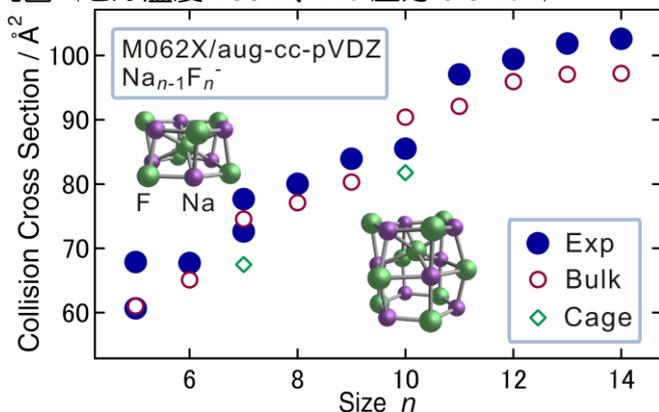


図 3. $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ ($n = 5-14$) の衝突断面積の実測値 (Exp) および理論値 (Bulk, Cage)

イオン移動度分析法を用いた
酸化チタンクラスター正負イオンの幾何構造の研究

(東北大院理) ○則正 直哉, 森山 遼一, 大下 慶次郎, 美齊津 文典

**Structures of titanium oxide cluster ions studied by
ion mobility mass spectrometry**

(Tohoku Univ.) ○N. Norimasa, R. Moriyama, K. Ohshimo, and F. Misaizu

【序】酸化チタンは、従来から光触媒や色素増感太陽電池といった機能性材料として注目されている。その結晶は、チタン原子に酸素原子が6個配位したルチル型やアナターゼ型と呼ばれる構造をとることが知られている。その一方で酸化チタンクラスターの構造は結晶構造と異なり、主にチタン原子に酸素原子が4配位した構造であることが量子化学計算によって示されている[1,2]。酸化チタンクラスターの反応に関する研究は、特に触媒反応の微視的モデルの観点から盛んに行われている[3]。しかしながら、このクラスターイオンの構造をサイズ毎に実験的に求めることは困難であるために、幾何構造に関する研究例は少ない。そこで本研究では、酸化チタンクラスター正負イオンのイオン移動度分析実験と量子化学計算による構造最適化を行い、衝突断面積の実測値と計算値を比較することによって幾何構造を決定した。さらに、イオン移動度分析に伴って起きる衝突誘起解離反応により得られたクラスターイオンの安定組成について考察した。

【実験】酸化チタンクラスターイオンは、チタン固体試料をレーザー蒸発させ、 O_2 を5%含むHeキャリアガスを用いた超音速分子線法で生成した。生成したイオンはパルス状に印加された電場によって、0.80 Torrの緩衝気体(He)で満たされたドリフトセルへ導入された。このパルス電場の電圧値により、ドリフトセルにイオンが入射される時の並進エネルギーを50–350 eVの範囲で変化させた。入射されたイオンはドリフトセルに印加された静電場による加速と、緩衝気体Heとの衝突による減速とのバランスによって、一定の速度(ドリフト速度)となりセルを通過した。セル内の温度は180–190 Kまで冷却した。ドリフト速度はイオンの衝突断面積に対応し、セルを通過する時間を求めることで各イオンの衝突断面積を算出することが可能である。ドリフトセルを抜けてきたイオンを反射型飛行時間質量分析計に導入し、質量選別して観測した。また、既報[1, 3]をもとに各クラスターイオンの幾何構造を密度汎関数法(B3LYP/6-31+G(d))によって構造最適化し、さらにイオン移動度計算プログラムMOBCALを用いて各構造の衝突断面積の計算値を算出した。MOBCALではクラスターイオンとHeとの相互作用ポテンシャルを用いて各構造の衝突断面積を求めている。この衝突断面積の計算値と実測値を比較することにより、各サイズのクラスターの幾何構造を決定した。

【結果と考察】本研究では、正イオン $Ti_nO_{2n}^+$ 、負イオン $Ti_nO_{2n+1}^-$ ($n=2-7$)の衝突断面積を測定した。Fig. 1に正負イオンの衝突断面積の実測値と量子化学計算により得られた計算値をプロットした。正イオン $Ti_nO_{2n}^+$ は $n=2-7$ のうち $n=2, 3, 4, 6$ に関しては既報[1]の構造の計算値と今回得られた実測値とが良好一致を示した。 $n=5, 7$ に関しては計算値が実測値より小さい値を示したため、より衝突断面積の実測値に近い構造を計算により見出した。この構造

と既報[1]の最安定構造は全て Ti 原子に酸素原子が 4 個配位している点で共通しているが、酸素原子に配位している Ti 原子の数が変わることにより構造が異なっている。また、この構造は既報[1]の最安定構造と比較して $n = 5$ では 0.17 eV, $n = 7$ では 0.68 eV 安定であった。負イオン $\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}^-$ では実測値は既報[3]で得られた構造の衝突断面積の計算値と良い一致を示した。

さらに、入射エネルギー(E_i)を変化させることによってクラスターの衝突誘起解離を観測した。Fig. 2 のように、 E_i を 50 eV から 350 eV に上げると、正イオンは $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}^+$ が強くなり、負イオンでは $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^-$ が安定な組成として観測された。既報[1]によると、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^+$ では不対電子が一つの末端酸素原子に局在化することによって、Ti-O 結合が長くなり酸素原子が解離しやすくなるとされている。衝突断面積より求めた $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^+$ の構造はこの伸長した Ti-O 結合を持っており、そのためこの酸素原子が解

離した $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}^+$ イオンが安定に存在すると考えられる。これに対して、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^-$ 負イオンにおいては余剰電子がチタン原子に局在化するため、正イオンのように伸長した Ti-O 結合を持たない。そのため、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^-$ からそれ以上酸素原子が解離することは難しく、この $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^-$ の組成が最終生成物として得られたと考えられる。

【文献】

- [1] Z. -W. Qu et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 8998 (2006).
 [2] W. Zhang et al., *Materials Chemistry and Physics* **130**, 196 (2011).
 [3] J. -B. Ma et al., *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 2991 (2013).

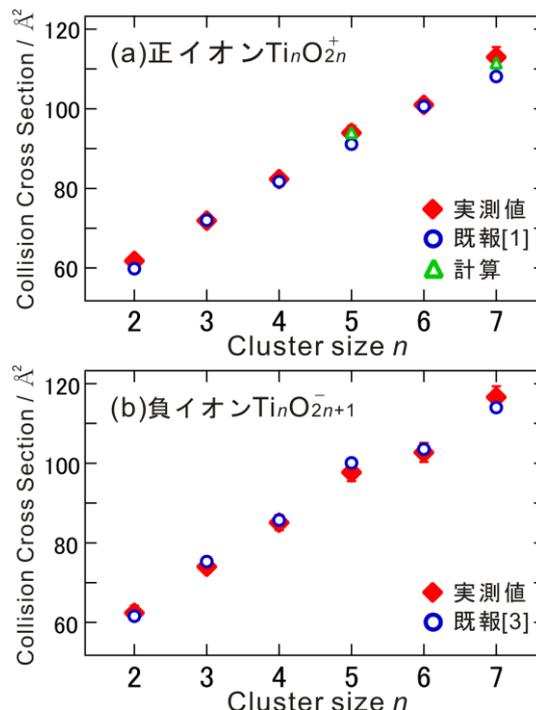


Fig. 1 衝突断面積の実測値と計算値
 (a) $\text{Ti}_n\text{O}_{2n}^+$, (b) $\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}^-$ ($n = 2 - 7$)

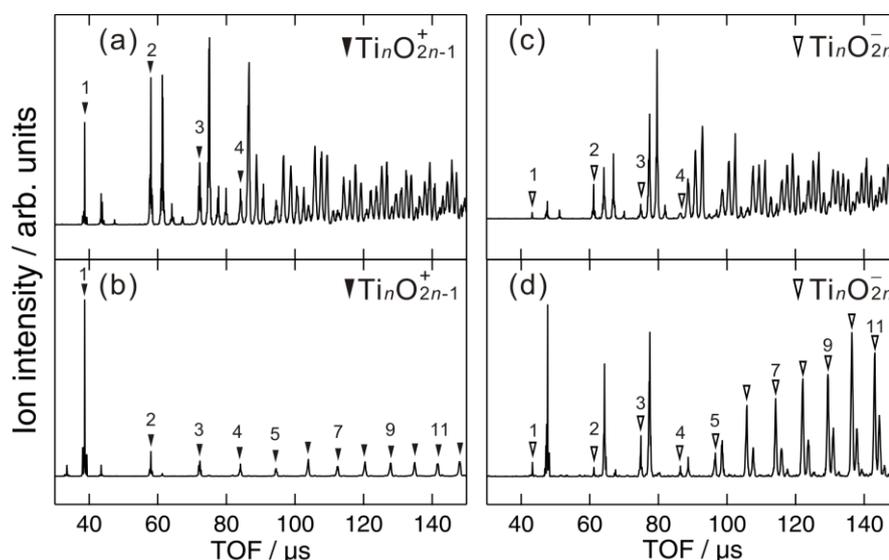


Fig. 2 酸化チタンクラスター正負イオンの質量スペクトル

- (a) 正イオン $E_i = 50$ eV, (b) 正イオン $E_i = 350$ eV
 (c) 負イオン $E_i = 50$ eV, (d) 負イオン $E_i = 350$ eV

イオン移動度分析法における衝突誘起解離反応を利用した 酸化バナジウムクラスターイオンの安定組成の研究

(東北大院理) ○森山 遼一, Jenna Wu, 田原 裕士, 大下 慶次郎, 美齊津 文典

Stable compositions of vanadium oxide cluster ions obtained by collision-induced-dissociation reactions in an ion mobility spectrometry

(Tohoku Univ.) ○R. Moriyama, J. W. J. Wu, H. Tahara, K. Ohshimo, and F. Misaizu

【序】酸化バナジウム結晶は、バナジウム原子の酸化数が+IIとなるVOから、+Vとなる V_2O_5 まで、酸化数に依存して多様な組成が存在する。特に V_2O_5 は高い酸化作用を持つため、酸化触媒として工業的に広く用いられている。そこで、近年のナノ材料への関心の高まりから、微粒子系である酸化バナジウムクラスター(V_mO_n)と有機分子との反応が、表面酸化反応のモデルとして研究されてきた[1]。しかし、VO結晶は歪んだ岩塩型構造、 V_2O_5 結晶は斜方晶の層状構造であるのに対して、 V_mO_n クラスターの安定な組成や構造は、バナジウムの原子数(サイズ)が小さなものを除いて未だ明らかにされていない。本研究では、イオン移動度分析に伴って起きる衝突誘起解離反応を利用して、酸化バナジウムクラスター正負イオン $V_mO_n^{+/-}$ の安定組成を $m=60$ まで決定した。さらに、イオン移動度分析法によって測定した衝突断面積と量子化学計算によって得られた構造の断面積を比較した。

【実験】イオン移動度分析法は、イオンと緩衝気体との相互作用を利用して構造を分析する手法である。この方法では、緩衝気体Heを満たし静電場を印加したドリフトセル中に、測定対象のイオンを入射する。イオンはセル中で電場による加速とHeとの衝突による減速を繰り返して一定速度(ドリフト速度)となる。Heとの衝突頻度はイオンの構造のかさ高さ(衝突断面積)によって異なるために、ドリフト速度に差異が生じる。ドリフト速度を計測することによってイオンの衝突断面積を求めることができ、さらに構造異性体が複数存在すればそれらを分離することができる。

酸化バナジウムクラスターの正負イオンは、バナジウム固体試料をレーザー蒸発させ、 O_2 を5%含むHeキャリアガスを用いた超音速分子線法で生成した。生成したクラスターイオンは、パルス状に印加された静電場によってドリフトセルへ入射した。ドリフトセルを通過したイオンを反射型飛行時間質量分析計に導入して質量分析した。

【結果および考察】ドリフトセルへ入射する際のイオンの並進エネルギーを50-250 eVの間で変化させて、セル内のHeとの衝突エネルギーが異なる条件で観測を行った。入射エネルギー50 eVの条件では酸素原子が過剰なクラスターイオンが多く観測されたのに対して、250 eVの場合の質量スペクトル(Fig.1)では、より酸素原子の少ないクラスターが観測された。これは高い入射エネルギーでは、酸素原子過剰なクラスターがHeとの衝突によって衝突誘起解離を起こしてより安定なイオン種に変化したためと考えられる。

入射エネルギー250 eVで観測された強度の大きい安定な組成のクラスター正負イオンをTable.1に示した。これらの組成は $m=5-60$ のクラスターで観測された。

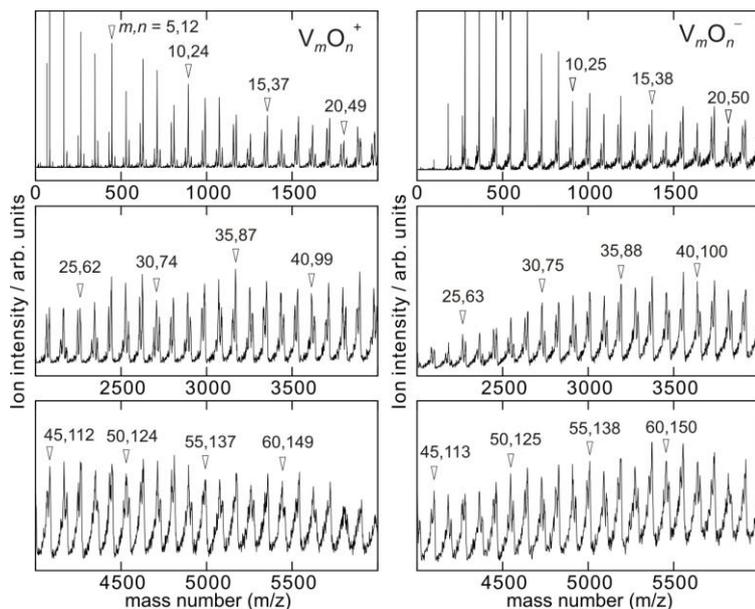


Fig.1 Mass spectra of $V_m O_n^{+/-}$ up to $m = 60$ with an injection energy of 250 eV.

長いと報告されている。さらに我々の量子化学計算において、 $(V_2O_5)_{m/2}^+$ のLUMOがこのVOの結合性軌道に対応したことから、 $(V_2O_5)_{m/2}$ のイオン化によって一つの末端O原子とV原子の結合次数が低下して解離しやすくなり、 $V_2O_4(V_2O_5)_{(m-1)/2}^+$ を生成していると考えられる。これに対して、 $(V_2O_5)_{m/2}^-$ では余剰電子がV原子の非結合性d軌道に局在している[4]ため、末端O原子との結合力に変化がなく、解離が起きにくいと考えられる。

また、奇数サイズのクラスターにおいて最も強く観測された $VO_2(V_2O_5)_{(m-1)/2}^+$ および $VO_3(V_2O_5)_{m/2}^-$ は、どちらもV原子が完全に酸化された+Vの酸化数をとる。酸化数+Vはバルクの V_2O_5 結晶中のV原子と同じ酸化数であるため、この条件を満たす組成が他の組成に比べて安定に生成したといえる。

上記の計算[3,4]による酸化バナジウムクラスターイオンの構造および電子状態の予測は、 $m = 10$ 以下に限られているが、本研究の実験結果から、 $m = 60$ という大きなサイズまでこれらの予測が適用できることを見出した。

また、実験によって得られた正イオンの各組成の衝突断面積と、HF/3-21Gによって最適化した中性の構造の断面積を比較したところ、V原子を骨格とした角柱構造($m = 6-14$)および多面体構造($m = 16-60$, Fig.2)が偶数サイズのクラスターにおいて誤差2%以内で一致した。

【文献】

- [1] He et al., *Int. J. Mass Spectrom.* **354-355**, 105(2013). [2] Sauer et al., *J. Phys. Chem. A.* **105**, 8588(2001).
 [3] Castleman et al., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6289(2003). [4] Asmis et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 3122(2005).

Sauerらは量子化学計算によって、中性の偶数サイズの酸化バナジウムクラスターである $(V_2O_5)_{m/2}$ の構造を $m = 24$ まで予測している[2]。本研究において、 $(V_2O_5)_{m/2}^{+/-}$ は負イオンの最安定(もっとも強度の大きい)組成であり、正イオンでは二番目に強度が大きい組成である。正イオンにおける最安定組成が $V_2O_4(V_2O_5)_{(m-1)/2}^+$ であることは、以下のように説明できる。すなわち、文献[3]の構造計算の研究では、 $(V_2O_5)_{m/2}^+$ において、ある一つの末端O原子とV原子との結合が他のVO結合に比べて特異的に

Table 1 The most and second stable stoichiometries of $V_m O_n^{+/-}$ observed experimentally

Cation	Most stable	Second stable
$m; \text{even}$	$V_2O_4(V_2O_5)_{(m-2)/2}^+$	$(V_2O_5)_{m/2}^+$
$m; \text{odd}$	$VO_2(V_2O_5)_{(m-1)/2}^+$	$VO(V_2O_5)_{(m-1)/2}^+$
Anion	Most stable	Second stable
$m; \text{even}$	$(V_2O_5)_{m/2}^-$	$V_2O_4(V_2O_5)_{(m-2)/2}^-$
$m; \text{odd}$	$VO_3(V_2O_5)_{(m-1)/2}^-$	$VO_2(V_2O_5)_{(m-1)/2}^-$

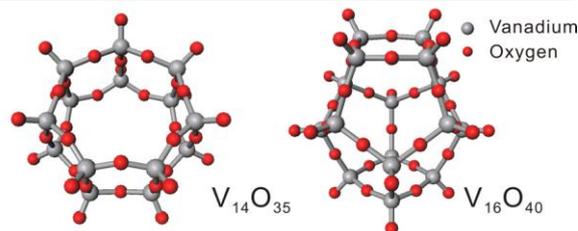


Fig.2 Structures of $V_{14}O_{35}$ and $V_{16}O_{40}$.

2C04

イオントラップ型気相移動度測定装置の開発と粒子サイズおよび電荷量の測定 (東邦大理) 廣芝 泰祐、松林 広延、三室 和暉、陣内 涼太、○菅井 俊樹

Development of ion trap mobility system and measurement of particle size and charge
(Department of Chemistry, Toho University) Y. Hiroshiba, M. Matsubayashi, K. Mimuro,
R. Jinnouchi, and ○T. Sugai

【序】

気相移動度測定は、バッファーガス中のイオンの静電場下の運動を測定することで、イオンとバッファーガス分子との衝突断面積に由来する構造に直結する情報が得られることが特徴である[1]。これまでに我々は、金属内包フラーレンなどの構造および構造変化[2]を測定してきたが、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。近年これらの問題を解決するために、イオントラップと繰り返し測定を行うことで、分解能と感度を向上させる試みが行われつつある[3,4]。われわれは、これらに加え、マイクロメートルサイズのより大きい微粒子の測定、長時間測定、および複数トラップを活用した多数粒子の長距離移動測定を行ってきた。これらの特徴は、環境粒子測定などに大きな可能性を持つ。我々はこれまで、粒子サイズの長時間変化や荷電量の保存性などを測定してきた。このシステムは長時間測定による単一粒子の構造変化に適しているが、サイズや荷電量の絶対値を求めることは簡単では無い。単一粒子の測定では電荷量が測定中保存しさえすれば問題は無かったが、気相移動度は粒子サイズと電荷量共に依存するため、多数粒子の統計的サイズ測定を行う際には、電荷分布を把握する必要がある。今回、サイズの均一なポリスチレン粒子のイオントラップ気相移動度測定を行い、レーザー脱離イオン化された粒子の電荷分布を測定し、電荷量のサイズ依存性を調べた。

【実験】

図1に示すように、レーザー脱離イオン化源をトラップ型気相移動度測定システムに組み込み、サイズが良く揃っている蛍光ポリスチレン球形粒子(Bay

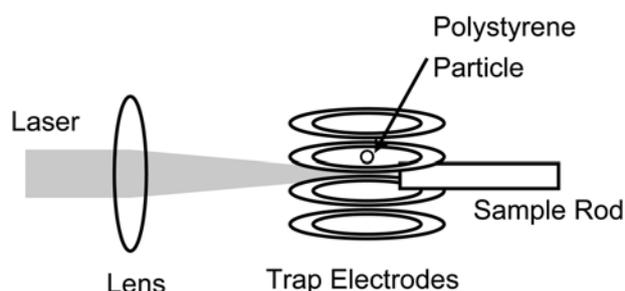


図1 測定システム

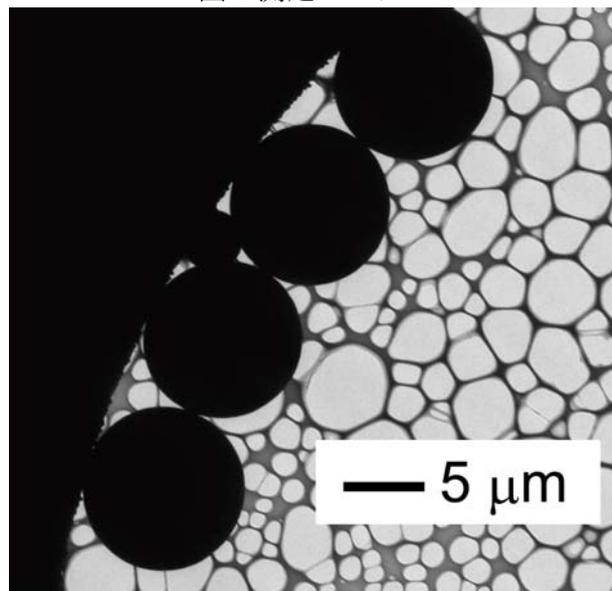


図2 半径 5.5 μm のポリスチレン粒子 (FP-10056-2) の TEM 像

bioscience: FP-6056-2, FP-10056-2, FP-20056-2, 半径 3.3, 5.5, 9.4 μm)を試料棒先端に塗布し、そこに 532nm のパルス YAG レーザーの 2 倍波をレンズ集光させることでイオン化した。トラップ用 RF 電圧は 1 kVpp 20 kHz であり、ここに移動度用バイアスとして 10 V, 2.5Hz を印加した。図 2 に今回用いた粒子の TEM 像を示す。球状度と構造均一性が高く直径分布は数%以内であった。イオン化した粒子はトラップ型気相移動度測定装置で大気中にトラップされ、数ヘルツ、数ミリの上下往復運動を行う。この運動をビデオ撮影し移動速度を測定し、移動速度と移動度用バイアス電圧、および大気中の球状粒子の運動がストークス式に従うことを活用して帯電量を求めた。

【結果と考察】

図 3 に今回得られたポリスチレンとこれまでに得られた高電圧イオン化した食塩水微粒子の電荷分布の粒子半径依存性を示す。サイズが均一で内食塩水粒子は気相移動度測定と共に自由落下運動測定も行い、サイズと電荷量を算出している。両者ともサイズが大きいくほど電荷量が増大していること、同じ粒子径での電荷分布は 2 倍程度であることがわかった。またイオン化

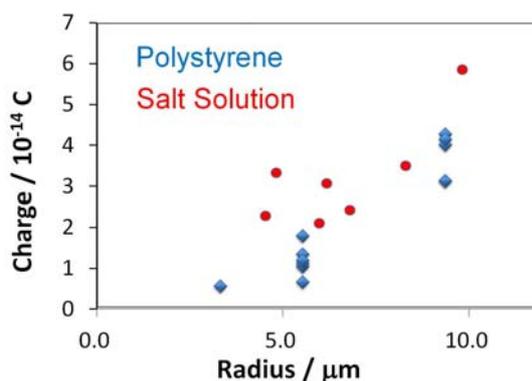


図 3 電荷分布

法や物質が大きく異なるが、帯電量に 2 倍程度の差しか無いことがわかった。この電荷均一性は測定システムにトラップされる段階で、ある程度電荷量に従った選別が行われている可能性があるが、多数粒子のサイズを統計的に調べる際には、移動度測定だけで粒子サイズの分布が得られるため、大きな利点でなる。

このように電荷量はイオン化法や物質によらず大きな変化は無く、ポリスチレン粒子と食塩水粒子では荷電量は同程度であった。しかしそのサイズ依存性は顕著に異なり、食塩水粒子の方が特に小さなサイズで相対的に多くの電荷を持っている。これらの原因を探るため、現在より多くの測定データから統計的情報を得ること、より広いサイズのポリスチレン粒子を測定し、荷電量のサイズ依存性をより詳細に調べること、そしてより効率が良いイオン化法の開発を行っている。

【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] D.E.Clemmer *et al.*, *Anal. Chem.* **81**, 1482 (2009)
- [4] F. Fernandez-Lima *et al.*, *J. Ion Mobil. Spec.* **14**, 93 (2011)

高速イオン衝突による微小液滴からの 二次イオン質量分析手法の開発

(京大院工¹・京大工²)

○間嶋拓也¹, 北島謙生¹, 大西佳樹¹, 上田紘己², 土田秀次¹, 伊藤秋男¹

Development of secondary ion mass spectrometry of microdroplets by fast ion collisions

(Kyoto University)

○T. Majima, K. Kitajima, Y. Oonishi, H. Ueda, H. Tsuchida, and A. Itoh

【序】 MeV エネルギーの高速イオンが液体中で誘起する衝突反応過程は、生体内における放射線相互作用の初期過程を理解するための基礎として極めて重要である。これまで、液体標的に対する実験研究は大気圧下での照射実験に限られていたため、測定手法も大気圧下で可能な分光測定や化学的分析などに限定されていた。本研究では、複雑な反応生成物の系統的な分析や反応ダイナミクス の 解明を目的に、真空内に導入した微小液滴への MeV イオンビームの照射が可能新たな実験システムの開発した。その最初の実験として、衝突によって放出される正負二次イオンの飛行時間 (TOF) 測定法による質量分析を行った。微小液滴を用いることにより高真空環境を保ったまま、液体標的を真空内で扱うことが可能となる[1]。放出される二次イオンの情報からは、衝突領域近傍で初期に生成される分子種の情報が捕らえられるものと期待できる。我々のグループでは、既に液体分子線からの二次イオン質量分析に成功しているが[2]、それと比較すると、測定領域の真空度が大幅に改善されるという技術的な利点と、より小さなサイズへの展開によって有限サイズ効果から新たな知見が得られる可能性があるという点に特徴があると考えている。本発表では、水およびエタノール液滴に対する最初の測定結果を報告する。

【実験方法】 実験は、京都大学工学研究科附属量子理工学教育研究センターの 2MV タンデム型ペレトロン加速器を用いて行った。大気圧中で生成した微小液滴を液滴分子線として真空槽内に導入し、加速器から引き出した 0.75 ~ 2 MeV の H⁺および C²⁺イオンビームと交差させた。衝突領域の真空度は、多段の差動排気により、10⁻⁴ - 10⁻³ Pa 程度に保たれている。

まず、衝突領域に導入されている微小液滴のサイズ分布を評価するため、衝突によって前方散乱したイオンを半導体検出器で測定

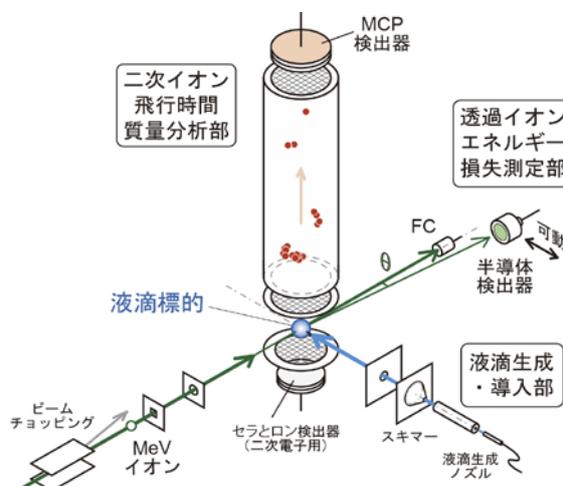


図 1. 実験セットアップ概略図

した。散乱角は約 20~50 mrad の範囲でスキャンした。散乱イオンのエネルギー分布から、液滴透過に伴うエネルギー損失分布が得られ、その解析からサイズ分布を求めることができる。

衝突によって生成された二次イオンは、静電場で鉛直方向に引き出し、TOF 測定法によって質量分析を行った。負イオン測定においては、入射イオンビームを静電ディフレクタでパルス化し、パルス化と同期した信号を TOF 測定のトリガー信号として用いた (チョッピングスタート法)。正イオンの測定においては、それに加え、衝突によって放出される二次電子を検出し、それをトリガー信号として用いる測定を行った (電子スタート法)。これらの比較から液滴からの放出二次イオンの分析を行った。

【結果と考察】 前方散乱イオンのエネルギー分布は、エネルギー損失の無視できる鋭いピークと、例えば 2MeV H^+ 入射においてエネルギー損失の量が数十~数百 keV 程度の幅をもつような、幅広のピークで構成されることが分かった。前者は、蒸発した気相分子との散乱によるものであり、後者が液滴透過によるエネルギー損失分布を示していると考えられる。この分布から液滴サイズ分布を導入するため、Geant4 コード[3]を用いたモンテカルロ計算を行った。その結果、直径 $\sim 1\mu m$ を中心としたサイズ分布を持つことが分かった。高速イオンは、元来、薄膜の分析を得意としており、微小液滴のサイズ測定にも効果的であるといえる。

次に、TOF 測定の例として、エタノール液滴標的に対する負の二次イオン質量スペクトルを図 2 に示す。エタノールの解離負イオンに加え、プロトン脱離したエタノール負イオンを核としたクラスターイオンが検出された。負イオンやクラスターイオンが蒸発した気相分子から生成されることは考えにくいから、これらは明らかに、液滴からの二次イオンが測定できていることを示している。また、正イオンの測定においては、気相分子からの信号が強く、液滴由来の成分が埋もれてしまう問題があることが分かった。ここで電子スタート法を用いると、気相分子と衝突した場合に比べ液滴衝突で放出される二次電子数が多いから、液滴衝突イベントの寄与を相対的に高めることができ、クラスターイオンなどの液滴からの寄与を強調して引き出すことができることが分かった。

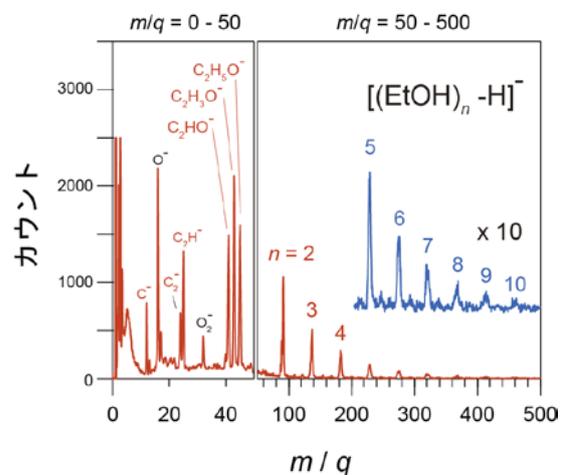


図 2. 2 MeV C^{2+} 入射におけるエタノール液滴からの負の二次イオン質量スペクトル

[謝辞] 液滴導入システムの開発にあたって、学習院大学の河野淳也准教授から多くのご指導をいただきました。ここに感謝申し上げます。

[1] J. Kohno et al., Chem. Phys. Lett., 420, 146 (2006).

[2] M. Kaneda et al. J. Chem. Phys., 132, 144502 (2010).

[3] GEANT4, <http://geant4.cern.ch/>

Al および Ti を添加した銅クラスター正イオンの安定性と NO に対する反応性

((株)コンポン研¹, 豊田工大²) ○平林慎一¹, 市橋正彦²

Stability of Al- and Ti-doped copper cluster cations and their reactivity toward NO

(Genesis Res. Inst., Inc.¹, Toyota Tech. Inst.²) ○Shinichi Hirabayashi¹, Masahiko Ichihashi²

【序】金属クラスターの反応性は、サイズや電荷状態だけでなく異原子の導入など組成によっても大きく変化する。これまでに我々は銅クラスター正負イオンと一酸化窒素 NO との反応を調べ、クラスター負イオンに酸素原子を導入することによって、NO の吸着および反応性が劇的に向上することを見出した[1]。本研究では、アルミニウム Al およびチタン Ti を1原子添加した銅クラスター正イオン Cu_nX^+ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Ti}$) を生成し、NO との衝突反応実験を行った。観測された添加クラスターの安定性や、反応断面積のサイズによる変化および異金属添加による効果を調べたので、その結果を報告する。

【実験】イオン銃から射出された4本のキセノンイオンビームを3つの Cu 板と1つの Al 板 (または Ti 板) に対して同時に照射することにより、Al および Ti 原子を添加した銅クラスターを生成した。ヘリウム原子で満たされた冷却室を通過させたのち、四重極質量分析器によりクラスターイオンの生成量を測定した。また、反応性を調べる際には、この四重極質量分析器を用いて特定の組成のクラスターイオンを選別し、反応室に導入した NO と衝突反応させ、生成したイオンを別の四重極質量分析器で質量分析した。一回衝突条件下で得られた質量スペクトルから、反応断面積を導出した。

【結果と考察】Cu/Al および Cu/Ti ターゲットを用いて得られた質量スペクトル中には、 Cu_n^+ に加えて Cu_nAl^+ および Cu_nTi^+ が観測された。 Cu_n^+ の場合、クラスターサイズの偶奇による強度交代や電子的閉殻である9量体の後での急激な減少が観測されており、得られたサイズ分布がクラスターの安定性を反映していることを示している。図1にみられるように、 Cu_nAl^+ および Cu_nTi^+ の相対存在量の急激な減少

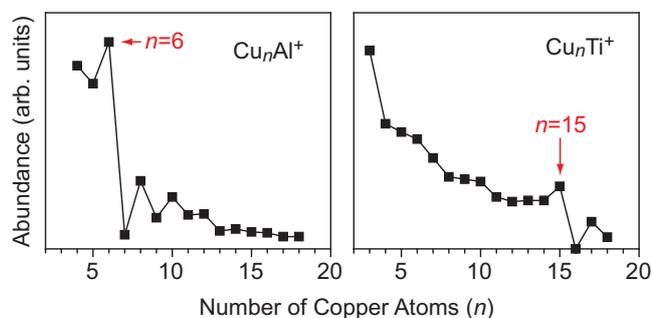


図1. イオンスパッタリング法によって生成した Cu_nAl^+ および Cu_nTi^+ の相対存在量。

は $n = 6$ および $n = 15$ の後でみられた。 Cu_6Al^+ および $\text{Cu}_{15}\text{Ti}^+$ の総価電子数は 8 および 18 であることから、これらのクラスターの高い安定性は電子的閉殻に起因すると考えられる[2]。また、 Cu_nAl^+ ($n \leq 15$) では明瞭な偶奇性がみられており、総価電子数が偶数のクラスターが電子対生成によって安定化されていることを示唆している。一方で、これ以外には価電子数を反映したと考えられるクラスターの安定性は確認されなかった。

Cu_nX^+ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Ti}$) と NO との一回衝突反応では、主に Cu の脱離を伴う NO 吸着が観測されており、NO の吸着エネルギーが Cu 脱離を起こすほど大きいことを示している。クラスターのサイズが大きくなると、Cu の脱離が抑えられ、単純な NO 吸着もみられた。これは、吸着エネルギーが多数の振動自由度に緩和されるためと考えられる。図 2 に衝突エネルギー 0.2 eV における全反応断面積のクラスターサイズに対する依存性を示す。全体的に、添加クラスターでは、得られた反応断面積が銅単体クラスターに比べて非常に大きい上に、NO 吸着の際に Cu の脱離を伴っていることから、Al または Ti の添加によって NO の吸着エネルギーが増大していると考えられる。Al を添加した場合には、クラスターサイズ $N \geq 9$ で偶奇性が顕著に現れ、総原子数が偶数のクラスターにおいて反応断面積が大きくなる。一方 Ti を添加すると、反応断面積はクラスターサイズとともに単調に増加するが、 $\text{Cu}_{11}\text{Ti}^+$ で最大値を示した後は急激に減少することがわかった。 Cu_6Al^+ および $\text{Cu}_{15}\text{Ti}^+$ の極めて低い反応性や $\text{Cu}_{N-1}\text{Al}^+$ ($N \geq 9$) での偶奇性は、電子的安定性による NO 吸着エネルギーの低下と Cu 脱離エネルギーの増大によって説明できる。また、 $\text{Cu}_{N-1}\text{Ti}^+$ ($N \leq 14$) が比較的大きな反応断面積を示すことは、Ti の d 電子が反応に関与しているためと推測される。

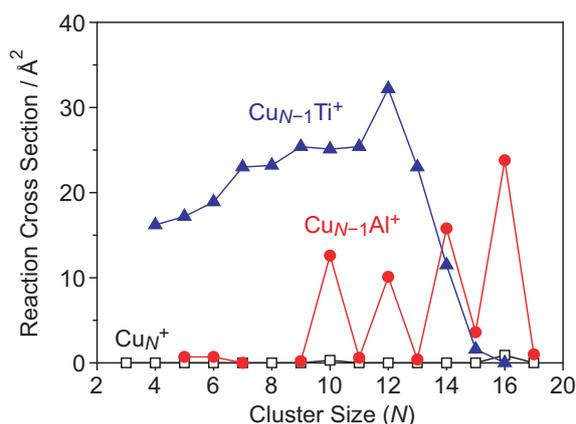


図 2. Cu_N^+ , $\text{Cu}_{N-1}\text{Al}^+$, $\text{Cu}_{N-1}\text{Ti}^+$ と NO との全反応断面積。衝突エネルギーは 0.2 eV。

効率良く NO を吸着するいくつかのクラスターについて、反応室に導入する NO 圧力を増加することにより多数回衝突条件下での反応を調べた。例えば、 Cu_9Al^+ と NO との反応では、一回衝突条件で観測された $\text{Cu}_{9-m}\text{AlNO}^+$ ($m = 0, 1, 2$) に加えて、 $\text{Cu}_6\text{AlO}_2^+$ が観測された。 $\text{Cu}_6\text{AlO}_2^+$ の生成量は NO の圧力に対して 2 次で増加していることから、次の NO 還元反応が起きていることを示している。



$\text{Cu}_{11}\text{Al}^+$ および $\text{Cu}_{N-1}\text{Ti}^+$ ($N = 8, 10, 12, 13$) でも、同様の生成イオンが観測されており、NO の還元反応が進行しているものと推定される。

[1] S. Hirabayashi and M. Ichihashi, *J. Phys. Chem. A* **118**, 1761 (2014).

[2] E. Janssens, S. Neukermans, and P. Lievens, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **8**, 185 (2004).

2C07

ユウロピウム(II)-シクロノナテトラエンサンドイッチナノクラスターの構造および発光特性

(慶大理工¹, JST-ERATO²) ○川崎健志郎¹, 杉山理恩¹, 辻 享志^{1,2}, 岩佐 豪^{1,2}, 角山寛規^{1,2}, 中嶋 敦^{1,2}

Structure characterization and photoluminescence property of europium (II) – cyclononatetraene sandwich nanoclusters

(Keio Univ.¹, JST-ERATO²) ○Kenshiro Kawasaki¹, Rion Sugiyama¹, Takashi Tsuji^{1,2}, Takeshi Iwasa^{1,2}, Hironori Tsunoyama^{1,2}, Atsushi Nakajima^{1,2}

【序】有機ランタノイド錯体は、ランタノイド金属の4f電子に由来する特異的な発光特性を有し、有機配位子との相互作用を介してその性質を制御できることから、機能性材料への応用が期待されている。当研究室では、ユウロピウム2価イオン(Eu²⁺)とシクロオクタテトラエニル(COT²⁻)が交互に一次元配列したEu-COT多層サンドイッチクラスターが気相中で生成することを発見し[1]、機能材料応用に向けた湿式大量合成の開発を進めている。これまでに、Eu-COTクラスターの最小単位である、[(DME)Li(COT)]₂Euおよび[(DME)Li(COT'')]₂Eu (COT'' = C₈H₆(SiMe₃)₂)の合成に成功している[2]。これらの化合物は赤から橙色の発光を示し、COTへ置換基(-SiMe₃)を導入することにより、発光波長(623 nm → 594 nm)はほとんど変化しないものの、蛍光量子収率は大きく向上する(2.4% → 21%)という特徴を示す。この化合物では、COT²⁻に加えて両端にLi⁺イオンを結合させてサンドイッチ構造を形成させている。

本研究では、有機ユウロピウムサンドイッチクラスターの配位環境による物性制御を目的として、Eu²⁺の両側を1価負イオンの有機配位子で終端したサンドイッチクラスターに着目し、COT²⁻と同じ10π電子系を有する9員環の平面型モノアニオンであるシクロノナテトラエニル(CNT⁻)を有機配位子として用いた(CNT)₂Euを合成し、その構造と発光特性を評価した。

【実験】反応は全てAr雰囲気下(酸素濃度1.0 ppm以下)で行い、溶媒は脱水・脱気したものを用いた。テトラヒドロフラン(THF)中、カリウムによって9-メトキシビシクロ[6.1.0]ノナトリエンを開環させることでKCNTを合成した[3]。さらにTHF中で、KCNTとヨウ化ユウロピウムの配位子交換反応により(CNT)₂Euの橙色粉末を得た。

【構造評価】誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)を用いた定量分析から、(CNT)₂Euサンプルには38.5 wt%のEuが含まれており、(C₉H₉)₂Euの理論値(41.3 wt%)と比較的良好一致を示した。SQUIDを用いた磁化率の温度変化から求めた(CNT)₂Euの磁気モーメント(7.80 μ_B)はEu(II)の理論値(7.94 μ_B)とほぼ一致しており、全てのEuが+2価であることを確認した。図1に(CNT)₂Euのラマンスペクトルおよび密度汎関数法(DFT法)を用いたシミュレーションを示す。観測されたすべてのピークは、(CNT)₂Euサンドイッチ錯体の計算結果と対応しており、合成した錯体は図1に示したサンドイッチ構造をとっていると結論した。

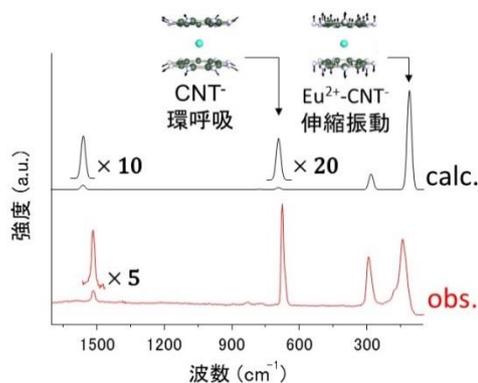


図1 (CNT)₂EuのRamanスペクトル

赤：実測値、
黒：DFT計算(B3LYP/def-SV(P))

【発光特性評価】図 2(a)に(CNT)₂Euおよび[(DME)Li(COT)]₂Eu(以下、Eu-COT)の、蛍光発光および励起スペクトルを示す。(CNT)₂Euは 516 nm の青緑色発光を示し、Eu-COT の発光に比べ 0.4 eV ブルーシフトしている。(CNT)₂Euの紫外可視吸収スペクトル(図 2(b))に現れる最も低いエネルギー側の吸収帯も、Eu-COT に比べて 0.4 eV シフトしていた。加えて、両者の吸収スペクトルは、時間依存 DFT 法による計算結果とよく対応している。理論計算から、いずれの場合においても、最も低いエネルギー側の吸収は 4f-5d_z 遷移に帰属でき、(4f)⁶(5d)¹状態が第一電子励起状態である。すなわち、図 2(a)の発光は、いずれも 4f-5d 許容遷移であり、4f および 5d 軌道のエネルギーが配位子場によって変化することでシフトしていると考えられる。両者での配位子場の違いを定性的に見積もるため、各最安定構造において配位子がつくる静電ポテンシャルを DFT 計算から求めた。図 3 は、z 軸方向ポテンシャル曲線であり、ポテンシャルが大きいほど電子の感じる静電反発が大きいことを示している。いずれの場合も中心付近のポテンシャルが高く、原点(Eu 原子位置)近傍に分布する軌道ほど不安定化が大きい。したがって、Eu の 4f および 5d_z 軌道は、定性的に図 4 のように変化する。すなわち、(CNT)₂Eu と Eu-COT のいずれの場合も Eu 原子の 4f、5d_z 軌道は配位子場によって不安定化するものの、4f 軌道の不安定化は Eu-COT で相対的に大きくなる。このように、価数を変えた有機配位子のつくる静電場と原子軌道の空間分布の違いによって、発光波長のブルーシフトが起きたと結論した。

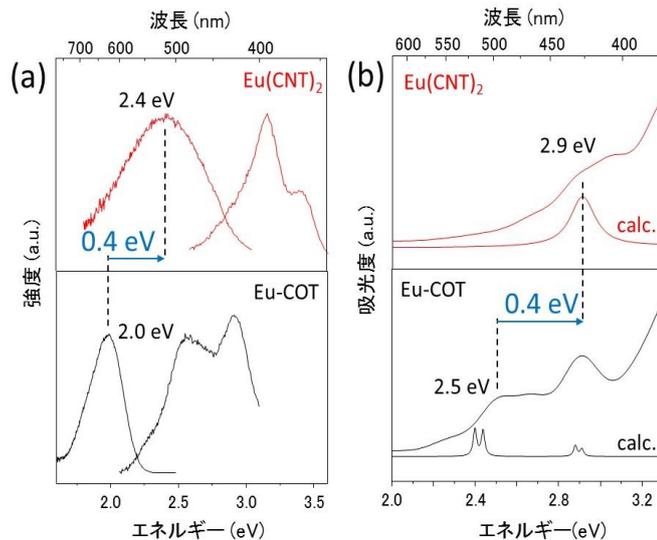


図 2 (CNT)₂Eu および Eu-COT の (a) 蛍光発光および励起スペクトル (b) 紫外可視吸収スペクトル

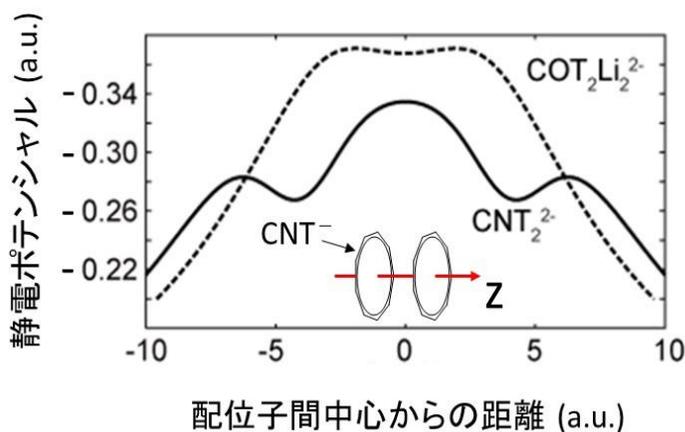


図 3 (CNT)₂Eu および Eu-COT の最安定構造において配位子がつくる静電ポテンシャル曲線

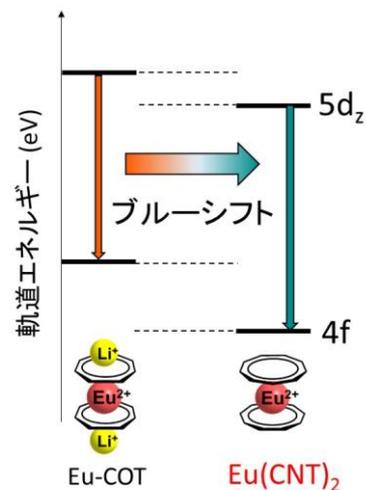


図 4 (CNT)₂Eu および Eu-COT の軌道エネルギー図

[1] N. Hosoya *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 9.

[2] T. Tsuji *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, 595-596, 144-150.

[3] T. J. Katz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5194.

2C08 ポリマー保護 AuPd 合金ナノクラスターの空気酸化触媒作用における相乗効果: 超精密マイクロリアクターの開発とサイズ選択合成
(¹JST-ERATO・²慶大理工)

○林直斗¹・酒井裕香¹・角山寛規^{1,2}・中嶋敦^{1,2}

Synergistic effect in aerobic oxidation catalysis of polymer-stabilized AuPd nanoclusters synthesized by ultrafine microfluidic reactor

(¹ JST-ERATO, ² Keio Univ.)

○Naoto Hayashi,¹ Yuka Sakai,¹ Hironori Tsunoyama,^{1,2} Atsushi Nakajima^{1,2}

【序論】 合金ナノクラスター触媒では、サイズの微細化による新規物性の発現に加えて、異種金属の複合化による相乗効果によってさらなる機能の向上が期待される。とりわけ AuPd 合金触媒は、アルコールの空気酸化や過酸化水素発生に高い触媒活性を示すことが知られているものの [1]、その報告例には、アルコール酸化に限っても、最大の活性を与える Au/Pd 比のばらつきが大きい [2-5]。これは、異なる Au/Pd 比において粒子サイズが異なるために、サイズ効果と組成の相乗効果を峻別することが難しく、固溶、コアシェルなどの構造の多様性が複合するためと考えられる。相乗効果の起源について様々な提案がなされている反面、その本質的な解明は困難を極めている。そこで本研究では、サイズおよび構造の均一な合金ナノクラスターの合成を目指して、新たに超微細流路を有するマイクロリアクターを開発した。本手法によって、粒径 1~2 nm 領域のさまざまな組成のポリマー保護 AuPd 合金ナノクラスターを合成し、アルコールの空気酸化反応における組成の相乗効果を明らかにした。

【AuPd ナノクラスター合成・触媒評価】 東芝機械株式会社と共同で多数の超微細流路を有するマイクロリアクターを新たに開発した。マイクロリアクターの模式図を図 1 に示す。保護ポリマー (ポリビニルピロリドン, PVP) を混合した Au および Pd の金属前駆体の水溶液と還元剤 (NaBH₄) 水溶液を対向方向から導入し、リアクター内部に設置した 2 組 46 本の 15 μm 幅のマイクロチャネルによって層流化し、上部の三角型スリットによって層流全体を圧縮し、二液を速やかに混合、反応させる。リアクターの出口近傍での層流の幅は 5 μm 程度と見積もられ、典型的な流速 (32 mL/min) では、二液が分子拡散によって 22 msec 程度で混合される。リアクターから溶出する溶液はナノクラスターの生成を示す茶色を呈しており、この時間内でクラスター生成が進んでいることを確認した。生成した PVP 保護 AuPd ナノクラスター (AuPd:PVP) は、脱塩処理した後、乾燥して保存した。以下、Au および Pd の組成と対応させて、Au_xPd_y:PVP と表記する。対照試料として、フラスコ中で二液を混合しナノクラスターを調製した (バッチ法)。

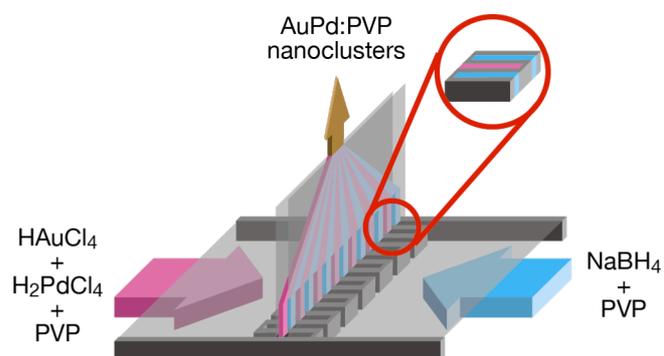


図 1. マイクロリアクターの模式図。

AuPd:PVP の触媒活性は、塩基性水溶液中、ベンジルアルコールの空気酸化に対して評価した。反応速度は、反応 15 分後の生成物を酢酸エチルによって抽出した後、ガスクロマトグラフィーを用いて外部標準法によって定量した。

【AuPd:PVP 触媒のサイズ・構造評価】 図 2 にマイクロリアクターおよびバッチ法によって作製した Au, Au₅Pd₅, Pd:PVP ナノクラスターの透過電子顕微鏡 (TEM) 像をそのサイズ分布とともに示す。マイクロリアクターを用いた場合にはいずれの Au/Pd 比においても粒径 2 nm 以下のナノクラスターが生成し

た。一方、バッチ法では、数 nm 程度の粗大粒子が目立ち、平均サイズが大きくなるとともに、サイズ分布が広がっている。すなわち、マイクロリアクターによって粒径 1 nm 程度の単分散ナノクラスターを合成できることが示された。粉末 X 線回折から、いずれの Au/Pd 比においても、固溶体合金構造を有していることを確認した。

【酸化触媒作用における相乗効果】 ベンジルアルコールの空気酸化反応に対する触媒活性を図 3a に示す。Pd100% 以外のすべての組成において、ベンジルアルコール (1) からベンズアルデヒド (2) および安息香酸 (3) への酸化が速やかに進行した。アルコールの転化率 (図 3a 赤丸) は、Au:PVP に比べて、Pd を複合化することで向上した。表面原子あたりの活性 (図 3a 青丸) においても、Pd を複合化することで向上が見られ、Pd 比 20~75at%最大の活性を示した。触媒活性が Pd:PVP では現れていないことから、AuPd ナノクラスターの表面 Au 原子が活性サイトとして作用していると考えられる。また、X 線電子分光から Au および Pd の電荷状態を調べたところ (図 3b, c)、活性な Au₆Pd₄:PVP では、Au 4f が低エネルギーシフトし、Pd が高エネルギーシフトしていた。以上の結果から、AuPd:PVP 合金の触媒活性における相乗効果は、Pd から Au への電子移動によって Au の負電荷が増大したためと結論した。この電荷移動によって、Au サイト上で酸素分子が活性化されやすくなり、活性が増大したと考えられる。

【謝辞】 マイクロリアクター開発において有益な助言を頂いた菱田教授 (慶大)、柿沼准教授 (慶大)、田中克敏博士 (東芝機械) に感謝申し上げます。

[1] review: G.J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2008**, 1148. [2] D. Wang *et al.* *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8617. [3] S. Nishimura *et al.* *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 351. [4] J. Feng *et al.* *Dalton Trans.* **2013**, 42, 14498. [5] S. Marx *et al.* *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6191.

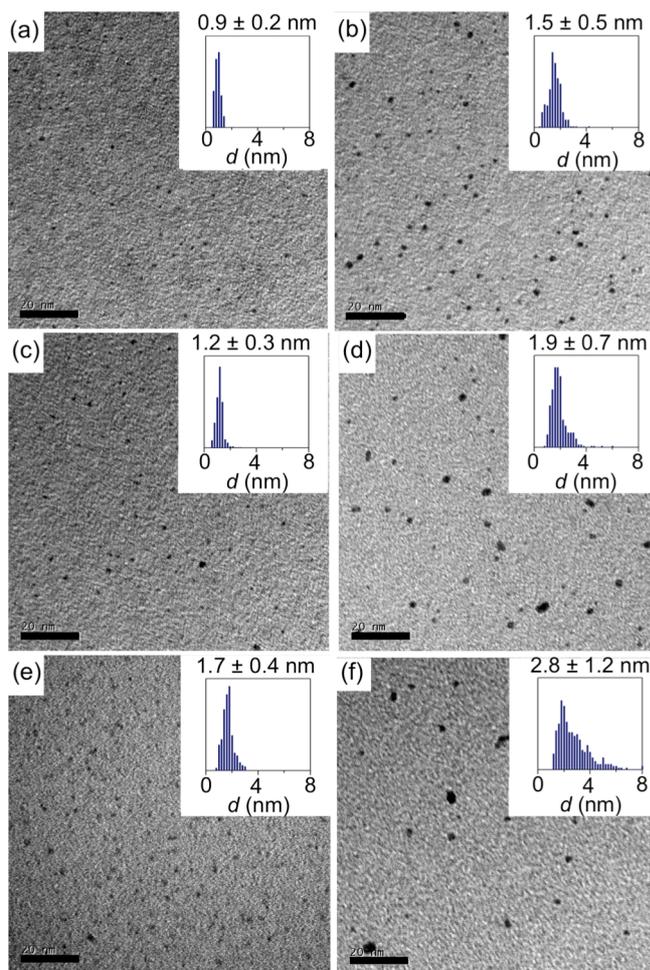


図 2. マイクロリアクター (a,c,e) およびバッチ法 (b,d,f) によって合成した AuPd:PVP ナノクラスターの電子顕微鏡写真. (a,b) Au:PVP, (c,d) Au₅Pd₅:PVP, (e,f) Pd:PVP. 図中スケールバーは 20 nm.

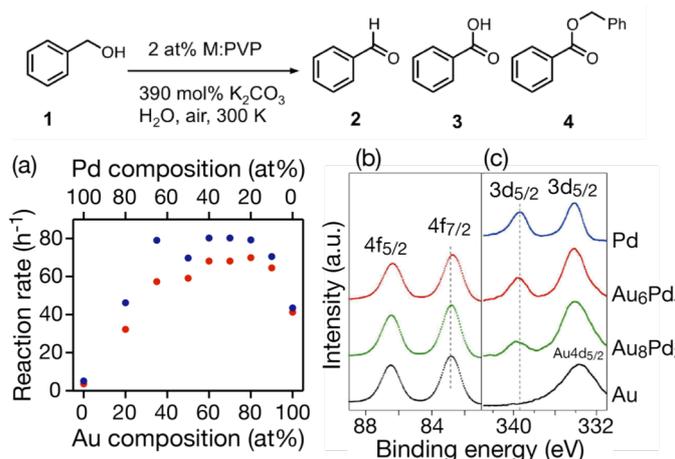


図 3. (a) AuPd:PVP ナノクラスターによるアルコールの空気酸化触媒活性。金属原子あたり (赤丸) および表面原子あたり (青丸) の反応速度。Au4f 領域 (b) および Pd 3d 領域の X 線光電子スペクトル。