

ヘリウム液滴とサイズ選別された
コバルトクラスターイオンとの低エネルギー衝突
(株)コンポン研¹、豊田工大² 尾高 英穂¹、市橋 正彦²

Low-energy collision between
helium droplets and size-selected cobalt cluster ions

(Genesis Res. Inst., Inc.¹, Toyota Tech. Inst.²) Hideho Odaka¹, Masahiko Ichihashi²

[序]

低エネルギーでのクラスター-クラスター衝突は多成分クラスターを生成する手法の一つである。多成分クラスターはサイズや混合様式に応じて興味深い物理的、化学的性質を示し、触媒などへの応用が期待されている。また、このクラスター複合体生成の手法を用いて、脱離エネルギーが小さい希ガスクラスターと複合させることで内部エネルギーを低下させ、高い分解能での分光測定が可能となることも期待される。一方、衝突、複合化、原子配列の組み替え、および原子の蒸発といった複雑な過程を経るクラスター複合体の生成メカニズムは理論的、実験的に研究されてきたものの、その詳細は明らかにはなっていない。我々はこのようなクラスター複合体の生成メカニズムを明らかにするとともに、高分解能分光測定を目指して、中性のクラスターと質量選別されたクラスターイオンとを低エネルギーで合流衝突させることが可能な装置を開発した。今回は極低温に冷却したパルスバルブからヘリウム液滴を生成し、コバルトクラスターイオンとの衝突によってヘリウム液滴に取り込まれたクラスター複合体の生成に成功したので、その結果を報告する。

[実験]

実験装置の概要を図 1 に示す。コバルトクラスターイオンはレーザー蒸発法により生成し、ヘリウム気体を満たした気体室を通して並進エネルギーの分布を狭めた後に、四重極質量選別器で特定の質量のクラスターイオンを選別した。質量選別した金属クラスターイオンのビームを、四重極イオンバンダーを用いて合流衝突を行うための八極子イオンガイド（衝突領域）へと導いた。一方、ヘリウム液滴は 22 K に冷却されたパルスバルブからヘリウム気

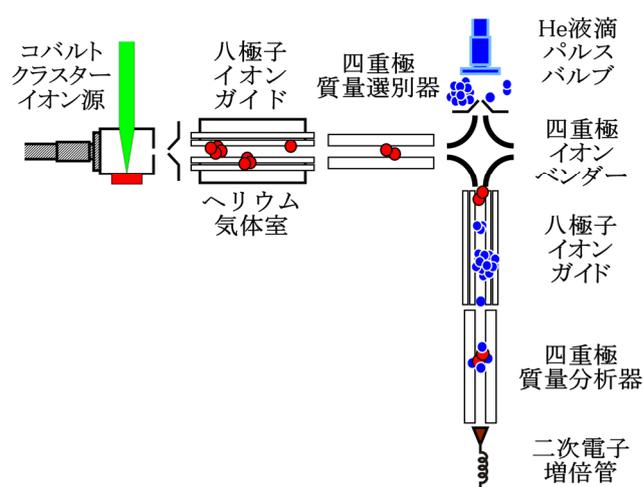


図 1 実験装置の概要図。

体（純度 > 99.99995 %）を押し圧 18 bar、パルス幅 140 μ s で噴出させることで生成した。ヘリウム液滴のビームはスキマーによって切り出された後に衝突領域へ導入され

た。2つのビームの相対速度は衝突領域に印加された直流電圧によって制御した。合流衝突により生成したクラスター複合体をもう一つの四重極質量分析器で質量分析し、二次電子増倍管で検出した。

[結果と考察]

Co_5^+ とヘリウム液滴を 0.87 km/s の相対速度 (v_{rel}) で衝突させて得られたクラスター複合体 Co_5^+He_n の質量スペクトルを図 2 に示す。ここでは Co_5^+He_n の強度は n の増加とともに減少するが、30 個程度までのヘリウム原子の付着が確認された。ノズル噴出の条件から、ヘリウム液滴の平均サイズは ~ 1580 と見積もられるが、衝突によって生じた内部エネルギーを緩和するために大部分のヘリウム原子が蒸発したと考えられる。

Co_m^+ ($m = 2 - 5$) とヘリウム液滴を衝突させ、得られたクラスター複合体の収率と相対速度との関係を図 3 に示す。いずれの場合も相対速度の増加とともにクラスター複合体の強度は単調に減少した。相対速度に対する収率の変化の様子から、複合体生成に至る過程は次のように考えられる。 $v_{\text{rel}} \leq 0.1 \text{ km/s}$ ではクラスターイオンとヘリウム液滴との電荷-誘起双極子相互作用が支配的であり、相対速度の増加とともに収率が急速に減少する。一方、 $v_{\text{rel}} \geq 0.1 \text{ km/s}$ は剛体球モデルが成り立つ領域であると考えられる。また、 $v_{\text{rel}} \geq 1.0 \text{ km/s}$ の領域では、衝突径数が大きい場合にコバルトクラスターイオンがヘリウム液滴に衝突しても、その内部で停止しないため、液滴に取り込まれる確率が相対速度とともに低下していくと推測される。一方、コバルトクラスターイオンのサイズによる相対速度依存性の違いは、その幾何構造、あるいは、電子構造の違いによるものと推測される。

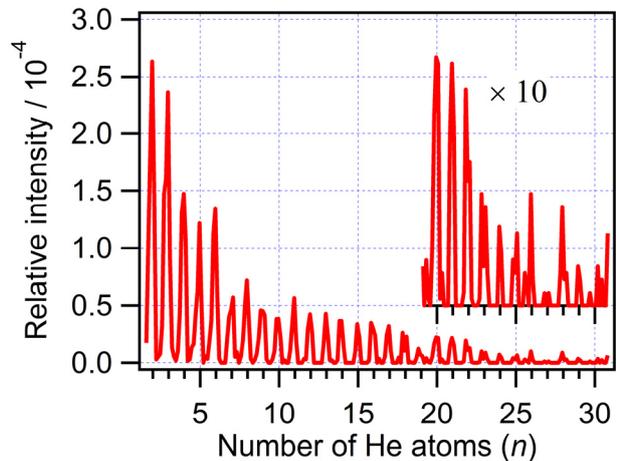


図 2 Co_5^+ とヘリウム液滴の衝突により生成したクラスター複合体 Co_5^+He_n の質量スペクトル。縦軸は未反応の Co_5^+ に対する強度を表す。衝突時の相対速度は 0.87 km/s 。

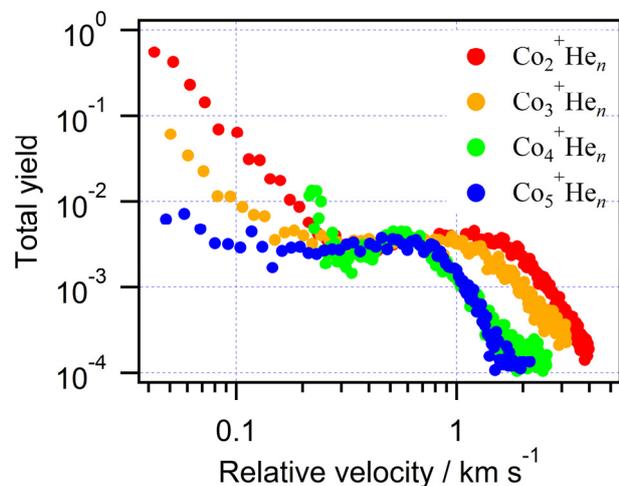


図 3 Co_m^+ ($m = 2 - 5$) とヘリウム液滴の衝突により得られたクラスター複合体 Co_m^+He_n ($n \geq 1$) の収率と、相対速度の関係。

熱平衡条件下でのコバルトクラスターと NO の反応

(東大院・総合文化) ○小山 航平, 工藤 聡, 宮島 謙, 真船 文隆

Reactivity of Cobalt Cluster Ions with NO under Thermal Condition

(The University of Tokyo) ○Kohei Koyama, Satoshi Kudoh, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

【序】自動車の排気ガス触媒としては Pt, Pd, Rh を用いた三元触媒が実用化されている。なかでも Rh は NO 還元性に富んでおり、反応メカニズム解明のための研究が数多くなされてきた。Rh⁺クラスターと NO の反応では NO が解離吸着し、2 分子吸着すると N₂ 分子が脱離する事を Mackenzie らが報告している[1]。同族元素である Co は Rh と似た NO 反応性が期待されるが、Co_n⁺クラスターと NO の衝突誘起解離実験では NO 吸着の際に、Co や CoN₂ が脱離する事が報告されている[2]。CID の実験条件下では NO の吸着エネルギーは Co_n⁺クラスターの内部エネルギーに散逸するクラスターは、非常に高温になると予測され、結果として Co⁺クラスターから Co₇CoN₂ の脱離が生じたと考えられる。本実験では Co_n⁺クラスターの内部エネルギーの影響を取り除くために、反応ガスセル内に十分な量の He と NO を満たし、Co_n⁺クラスターと He が衝突することで熱平衡条件を実現した。さらに Co_n⁺クラスターと NO の反応性について調べた。

【実験】Nd³⁺:YAG レーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz, 7 mJ/pulse)を真空チャンバー内の Co 金属ロッドに集光し、8 気圧の He キャリアガスを吹き付け冷却して、Co_n⁺クラスターを生成した。次に He で希釈した NO(0-25%)を反応ガスセル内で Co_n⁺クラスターと反応させ、加熱延長管を通した後、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。NO ガス反応前後の Co_n⁺クラスター及び加熱延長管の加熱前後の質量スペクトルの変化から、反応生成物の種類と生成量を調べ反応性を見積もった。

【結果および考察】

図 1 は Co₆⁺クラスターと 0, 1, 3, 20% の NO とそれぞれ反応させたときの質量スペクトルである。NO 濃度が 1% では、Co₆⁺クラスターに NO が付着したクラスターが見られた。3% では Co₆⁺O₂ クラスターが見られたため、NO 還元反応が起こったと考えられる。また、20% では Co₆⁺O₂(NO) クラスターが見られた。

図 2 は Co₆⁺の NO 濃度依存性を示したものである。NO 濃度が増加するにつれて、Co₆⁺の強度は減少し、それに伴い Co₆⁺(NO)が増加した。また濃度を増加させるとさらに NO が吸着することから NO が逐次的に吸着することがわかった。

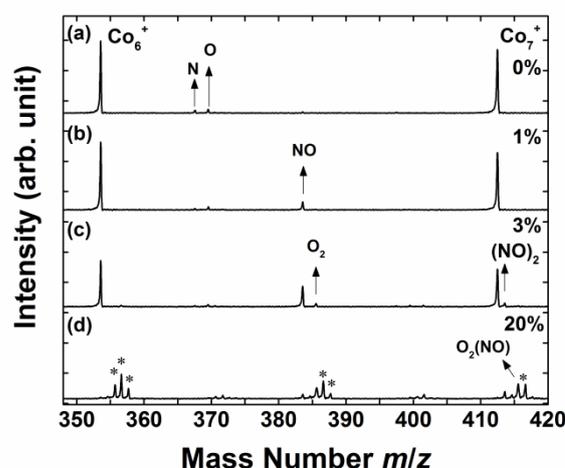
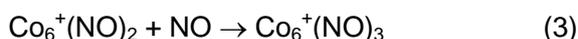
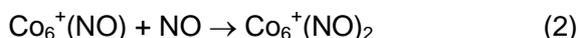
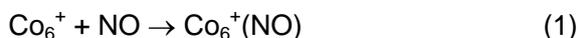
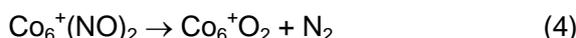
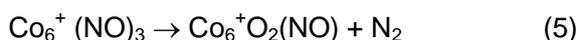


図 1 NO 反応前後の Co₆⁺クラスターの質量スペクトル

一方で、 Co_6^+O_2 は $\text{Co}_6^+(\text{NO})_2$ の生成とほぼ同じ濃度で増加することから、 Co_6^+O_2 は $\text{Co}_6^+(\text{NO})_2$ から生成したと考えられる。



さらに濃度を増加させると $\text{Co}_6^+\text{O}_2(\text{NO})$ が増加するが、 Co_6^+O_2 は減少せず NO 濃度が 10–25% の間で一定の値を保っているため、 Co_6^+O_2 は NO とほとんど吸着しないことがわかった。そのため、 $\text{Co}_6^+\text{O}_2(\text{NO})$ は $\text{Co}_6^+(\text{NO})_3$ から N_2 が脱離し生成したものと考えられる。



また NO 濃度をさらに増加させると同様の反応が見られ、最終生成物として $\text{Co}_6^+\text{O}_k(\text{NO})_m$ ($k=0, 2; m=0, 1, 2, \dots$) になることがわかった。

図 3 は He で希釈した 25% ^{15}NO と Co_6^+ の反応で生成するクラスターを加熱し、加熱後のクラスターの生成量の温度依存性を示したものである。300–500 K では $\text{Co}_6^+(\text{NO})_{4-7}$ が逐次的に減少し、600–700 K では $\text{Co}_6^+(\text{NO})_3$ が減少し、 $\text{Co}_6^+(\text{NO})_2$ が増加した。よって温度の増加に伴い $\text{Co}_6^+(\text{NO})_m$ から NO が逐次的に脱離することが分かった。また、 $\text{Co}_6^+\text{O}_2(\text{NO})_m$ でも同様に NO が逐次的に脱離し、773 K では $\text{Co}_6^+(\text{NO})_2$ と $\text{Co}_6^+\text{O}_2(\text{NO})$ といった N と O の合計が 4 となる組成が安定であることがわかった。

量子化学計算から Co_6^+ は正八面体構造をとり、 Co_6^+O_2 、 $\text{Co}_6^+(\text{NO})$ 、 $\text{Co}_6^+(\text{NO})_2$ の O_2 および NO は Co_6^+ の面上に解離吸着することがわかった。また (1)–(5) 式の吸着および解離エネルギーはそれぞれ -3.3, -4.6, -0.9, -0.1, -3.1 eV であったため、NO 還元反応が起こることが示唆された。また Co_6^+ に O_2 が吸着するエネルギーは -5.7 eV であり、 Co_6^+ と非常に強く結合していることがわかった。(1)–(5) 式の結果と合わせると、NO が 3 個以上吸着するものは Co_6^+ と弱く結合し、N と O の合計が 4 以下となる組成は Co_6^+ と強く結合していることが計算からも示唆された。

【参考文献】

- [1] Anderson, M. *et al*, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10992–11000.
 [2] Hanmura, T. *et al.*, *Int. J. Mass Spectrum* **2009**, *280*, 184–189.

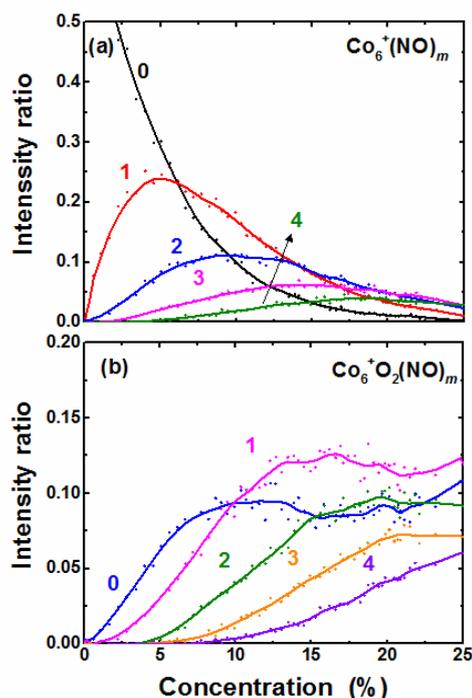


図 2 Co_6^+ の NO 濃度依存性
 (a) $\text{Co}_6^+(\text{NO})_m$ (b) $\text{Co}_6^+\text{O}_2(\text{NO})_m$

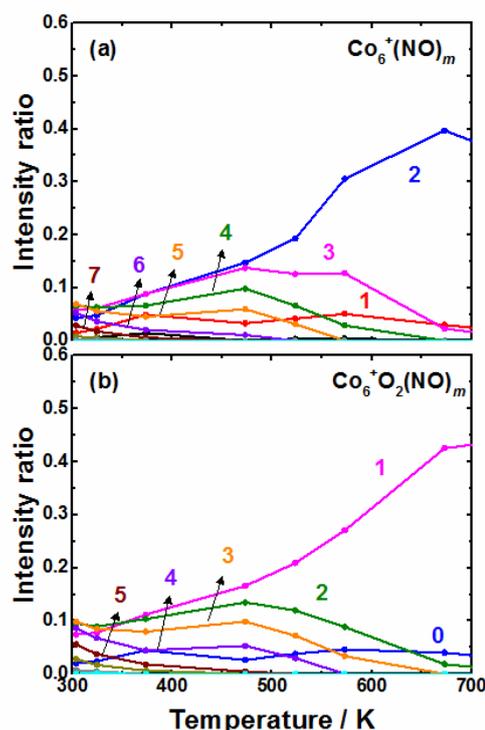


図 3 25% ^{15}NO での温度依存性
 (a) $\text{Co}_6^+(\text{NO})_m$ (b) $\text{Co}_6^+\text{O}_2(\text{NO})_m$

Reactivity of zirconium oxide clusters with NO and CO

(The University of Tokyo) OKen Miyajima, Fumitaka Mafuné

【序】金属酸化物の中にはセリアのように酸化性雰囲気と還元性雰囲気で酸素の出し入れが可能な物質がある。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有害成分の分解が進むように設計されている。これらの金属を気相中で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探ることで反応機構などを詳しく理解することは重要である。これまでに、+3 価が安定なセリウムでは、酸素が欠乏したセリアクラスターが Ce:O 比が 2:3 になるまで、酸素を含む一酸化炭素や一酸化窒素から酸素を奪うことが分かっている[1]。例えば NO の場合 $Ce_3O_5^+$, $Ce_5O_7^+$, $Ce_6O_9^+$ まで酸化が進行する。一方還元雰囲気で CO 酸化反応は $Ce_nO_{2n}^+$ で起こるが、一部の組成($Ce_5O_{10}^+$; $k \approx 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$)を除いて反応速度は遅い($k \approx 10^{-15}-10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$; $n = 3-10$) [2]。したがって CO と NO が共存した場合 Ce:O = 2:3 と 1:2 に挟まれた組成のクラスターは反応に関与しないものと考えられる。そこで本研究では、+3 価が安定ではないジルコニウム酸化物のクラスターに対して、 O_2 , CO, NO を反応させ、反応活性な組成範囲の違い、および反応ガス濃度依存性を求めた。

【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 ZrO_2 棒を、 Nd^{3+} :YAG レーザーからレーザーパルス(355 nm, ~30 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 7 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、マスフローコントローラーで濃度を制御した反応ガスとヘリウムの混合ガス(0.2 気圧)を、第二のパルスバルブから導入しクラスターと反応させた。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。酸素原子数の化学量論組成からの変位を x と定義する。ヘリウムに酸素をドープしない場合、酸素が化学量論組成から不足したクラスター $Zr_nO_{2n+x}^+$ ($5 \leq n \leq 10$, $-4 \leq x \leq +2$) が生成され、そのうち $Zr_nO_{2n}^+$ と $Zr_nO_{2n-1}^+$ が強く観測された。これらのクラスターと酸素を反応させると、Fig. 1b のように $Zr_nO_{2n-1}^+$ が減少し、 O_2 濃度 45% では $Zr_nO_{2n}^+$, $Zr_nO_{2n+1}^+$ と $Zr_nO_{2n+2}^+$ が選択的に残った。このことから酸素欠乏ジルコニアクラスターは、酸素と反応して化学量論組成(Zr:O 原子数比 1:2)付近まで酸化されることがわ

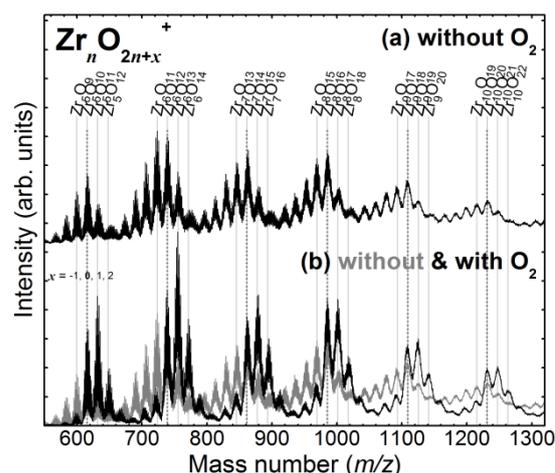


Fig. 1 ジルコニアのレーザー蒸発で生成された $Zr_nO_m^+$ クラスターと O_2 45% との反応前後の質量スペクトル 太い縦点線は $m=2n$ の組成。

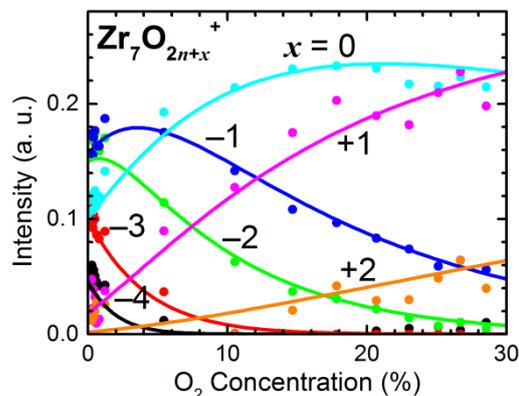


Fig. 2 $Zr_7O_m^+$ クラスター強度の O_2 濃度依存性 曲線は逐次的な擬一次反応としてフィット結果。

かる. Fig. 2 に $Zr_7O_{2n+x}^+$ クラスターの生成量の濃度依存性の解析結果を示した. これより酸素付着の反応速度定数を見積もったところ, $x = -2$ の酸素欠乏クラスターでは $(2\pm 1)\times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と比較的大きく, また酸素原子数が $x = 0$ に増加すると小さくなることが分かった.

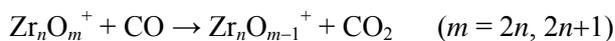
(ii) ジルコニアクラスターと NO・CO ガスとの反応

ジルコニアクラスター $Zr_nO_{2n+x}^+$ に NO や CO ガスを反応させると, $Zr_nO_{2n+x}^+$ の減少と NO および CO の付着物の増加が同時に起こることがわかった (Fig. 3). セリアとは異なり NO との反応が 2:3 組成までで留まることはなかった. 主に NO および CO の付着が進んでいることが分かった. 未反応のジルコニアの反応ガス濃度の増加に対するジルコニアクラスターの減少量から反応速度定数を見積もったところ, NO と CO でそれぞれ 10^{-9} , $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 程度で, 組成による変化は大きくなかった.

次に NO との反応において $Zr_5O_{10+x}^+$ について NO 付着の効果を考慮して酸素原子数の変化を調べた. Fig. 4 のように NO 濃度の増加に伴い $Zr_5O_{7-10}^+$ が減少し, $Zr_5O_{11-12}^+$ が増加した. これは NO が次のようにジルコニアクラスターを酸化したためと考えられる.



一方, CO との反応について, CO 付着の効果を考慮して解析を行ったところ, 酸素欠乏側の組成はほぼ変わらず, 化学量論比に近い組成において



の反応が見られた. 両式を合せると, $m \leq 2n$ のクラスターは NO で酸化され $2n+1 \leq m$ になり, 一方 $2n \leq m$ のクラスターは CO によって $2n-1$ へ還元されることから, Scheme に示したような触媒サイクルが可能になっていると考えられる. 実際 CO と NO の混合比を連続的に変化させると $Zr_nO_{2n+x}^+$ は $-1 \leq x \leq +1$ を中心として分布がシフトすることが観測できた. したがってジルコニアクラスターは NO と CO ガスを混ぜて与えた場合, 触媒的に N_2 と CO_2 を生成することができると考えられる. セリアクラスターにおいては, Scheme のように酸化と還元反応が進む範囲にギャップが存在し, また反応速度が比較的遅いことから, 同様の触媒サイクルは実現できないと考えられる.

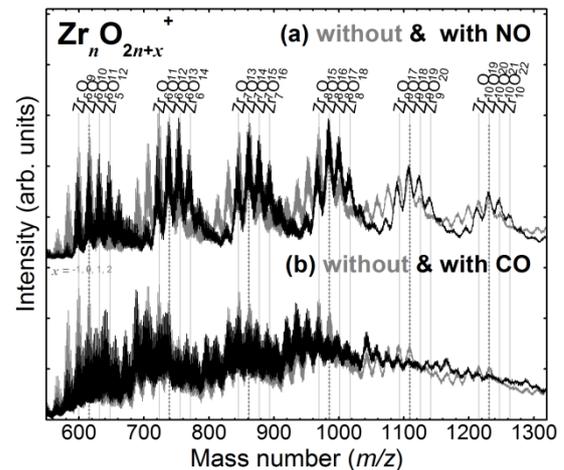


Fig. 3 $Zr_nO_m^+$ クラスターと NO, CO ガスを反応させて得た質量スペクトル

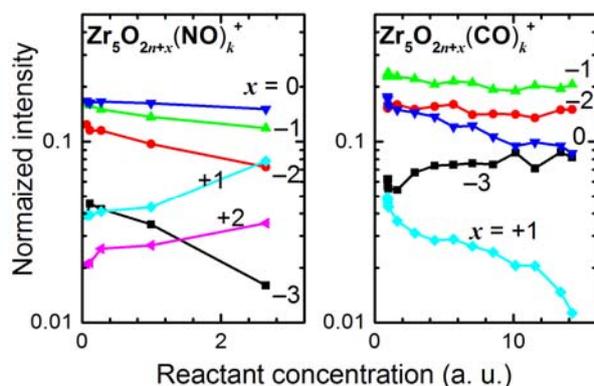
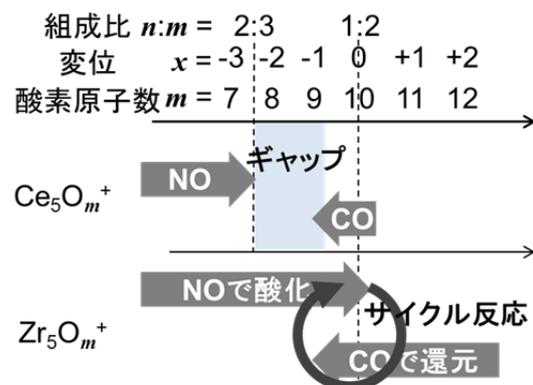


Fig. 4 NO, CO ガスとの反応による $Zr_nO_m^+$ クラスターの組成変化 縦軸は NO・CO 付着物を含む生成量.

【参考文献】

- [1] T. Nagata, et al., *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 5545–5552.
- [2] T. Nagata, et al., *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1813–1819.



Scheme セリアおよびジルコニアクラスターと NO, CO ガスとの反応が活性な組成範囲

2A15

イオン移動度質量分析法による金属酸化物クラスターイオンの 構造と CO 吸着反応の研究

(東北大・高教機構¹、東北大院・理²)

○大下 慶次郎^{1,2}、東 将平²、小向 達也²、森山 遼一²、中野 元善²、美齊津 文典²

Structures and CO-adsorption of metal oxide cluster ions studied by ion mobility mass spectrometry
(Tohoku Univ.) ○K. Ohshimo, S. Azuma, T. Komukai, R. Moriyama, M. Nakano, F. Misaizu

【序】 金属酸化物は触媒として広く用いられており、特に一酸化炭素 (CO) の酸化触媒活性は大気汚染防止の観点から注目されている。金属酸化物クラスターは触媒の局所構造とみなすことができるため、その反応性が近年質量分析を用いて盛んに研究されている。しかし質量分析からクラスターの構造を求めることは困難である。一方、クラスターイオンの構造 (形状) を求める有力な実験手法の一つとしてイオン移動度質量分析法 (IM-MS) をあげることができる。本研究では、クラスターの構造と反応性の相関を得ることを目的として、IM-MS を用いて金属酸化物クラスター正・負イオン $M_nO_m^{+/-}$ と CO との反応性を観測した。

【実験方法】 実験は既報[1]の装置を用いて行った。レーザー蒸発法により生成した金属イオンと 2.5-5 % O_2/He 混合気体とを反応させ、超音速ジェットとして真空中に噴射することで金属酸化物クラスターイオン $M_nO_m^{+/-}$ を生成した。イオンは移動度分析のためのドリフトセルにパルス電場で加速して入射した。ドリフトセルには緩衝気体として 0.60-0.90 Torr の He を導入した。セル内にはイオンを進行方向に加速する静電場が印加されており、静電場による加速と、He との衝突による減速とのバランスによって、イオンは一定速度になってセルを通過する。セルを通過するのに要する時間 t は、イオンの He 原子との衝突断面積に比例することが知られている。セルを通過してきたイオンを再び加速してリフレクトロン型飛行時間 (TOF) 質量分析計に導入し、イオンの質量スペクトルを観測した。本研究ではセルへのイオン入射から TOF 質量分析計の加速部までの時間差を到達時間 (Arrival time) と定義し、この到達時間から時間 t を計算した。到達時間を掃引して質量スペクトルを繰り返し測定することにより、クラスターイオンの衝突断面積と質量を分離したスペクトルを二次元図として得た。さらにセルに導入する He に微量 (< 1.0 %) の CO を加えることで、金属酸化物クラスターイオンと CO との反応を観測した。

【結果と考察】 本研究では主に遷移金属酸化物クラスター正・負イオン $M_nO_m^{+/-}$ ($M = Fe, Co, Ni$) と CO との反応を研究対象とした。以下では酸化ニッケルクラスター正イオン $Ni_nO_m^+$ と CO との反応を観測した結果[1]を述べる。

IM-MS で観測された酸化ニッケルクラスターイオン $Ni_4O_3^+$, $Ni_4O_4^+$ の到達時間分布を図 1 に示す。これらの到達時間分布から $Ni_4O_3^+$, $Ni_4O_4^+$ と He 原子との衝突断面積を求めた結果、それらはともに 49 \AA^2 であった。一方、量子化学計算 (B3LYP/6-31+G(d)) を用いた構造最適化

計算により求められた安定構造は、 Ni_4O_3^+ が直線構造、 Ni_4O_4^+ が環状構造であった(図1)。これらの構造をもつクラスターイオンとHe原子との衝突断面積を、Jarroldらが開発したMOBCALプログラム[2]を用いて計算した。求めた衝突断面積の計算値と実験値とを比較した結果、 Ni_4O_3^+ の構造を直線構造、 Ni_4O_4^+ を環状構造に帰属した。

さらに Ni_4O_3^+ 、 Ni_4O_4^+ へのCO分子の吸着反応速度定数 k を、擬一次反応を仮定して決定した結果、 Ni_4O_3^+ は $k = (8.4 \pm 0.7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と、 Ni_4O_4^+ ($k < 2.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)に比べて30倍以上も速度定数が大きいことがわかった。 Ni_4O_3^+ とCOからなる錯体 $\text{Ni}_4\text{O}_3(\text{CO})^+$ の安定構造を計算した結果、 Ni_4O_3^+ の末端のNi原子にCO分子が炭素原子側から結合する構造が求められた。その構造における Ni_4O_3^+ とCOとの結合エネルギーは1.78 eVと計算された。同様に $\text{Ni}_4\text{O}_4(\text{CO})^+$ の安定構造における Ni_4O_4^+ とCOとの結合エネルギーは1.03 eVと求められた。この結合エネルギーの差が、 Ni_4O_3^+ と Ni_4O_4^+ のCO吸着反応速度の差に関係していると考えられる。

図2に $\text{Ni}_n\text{O}_{n-1}^+$ ($n = 6-8$)の到達時間分布を示す。 Ni_6O_5^+ 、 Ni_8O_7^+ の到達時間分布に比べて、 Ni_7O_6^+ では幅の広い分布が観測された。この Ni_7O_6^+ の分布を再現するには、少なくとも二本のガウス関数が必要であった。よって、 Ni_7O_6^+ では衝突断面積が異なる二種類以上の構造異性体が共存していることが示唆される。上述の Ni_4O_3^+ の場合と同じ手法を用いて、 Ni_7O_6^+ の安定構造における衝突断面積の計算値を求め実験値と比較した結果、 Ni_7O_6^+ では図3に示す環状構造と三次元型構造をもつ構造異性体が共存することが見出された。現在、これらの異性体が選別された条件でCO吸着反応を観測する実験を進めている。

[1] K. Ohshimo, S. Azuma, T. Komukai, R. Moriyama, F. Misaizu, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 11014.

[2] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16082.

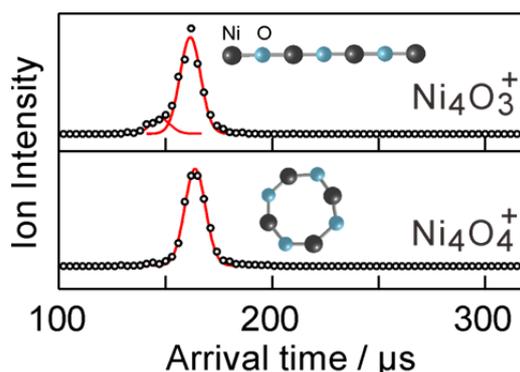


図1 Ni_4O_3^+ 、 Ni_4O_4^+ の到達時間分布。黒丸は実験値、赤線はガウス関数によるフィッティング。構造最適化計算により求められた Ni_4O_3^+ 、 Ni_4O_4^+ の安定構造も合わせて示す。

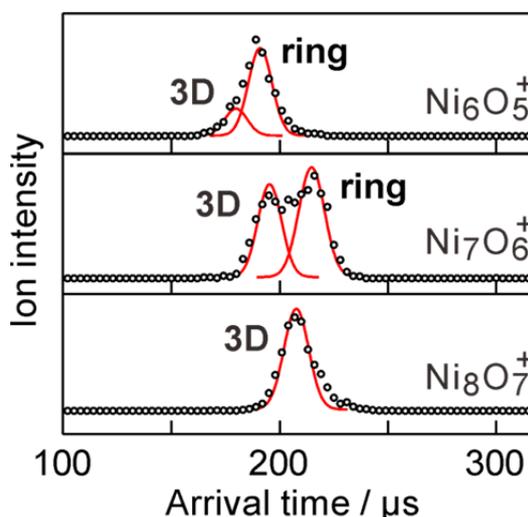


図2 $\text{Ni}_n\text{O}_{n-1}^+$ ($n = 6-8$)の到達時間分布。黒丸は実験値、赤線はガウス関数によるフィッティング。

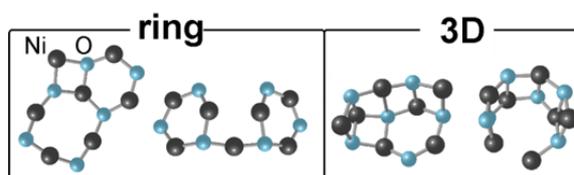


図3 イオン移動度質量分析および量子化学計算(B3LYP/6-31+G(d))により求められた Ni_7O_6^+ の分子構造の代表例。

酸化シリコンクラスター負イオンと CO との反応サイト： 鉱物表面反応の機構解明を目指して

(九大院理) ○荒川雅, 山根峻, 寺崎亨

Reaction sites of CO on size-selected silicon-oxide cluster anions as a model of mineral surfaces

(Kyushu University) ○Masashi Arakawa, Ryo Yamane, and Akira Terasaki

【序】惑星形成の初期段階である星間雲や原始惑星系円盤には、星間塵と呼ばれる氷、鉱物、有機物から成る微粒子が存在する。生命の材料ともなる有機分子の生成は、鉱物表面を反応場とする触媒反応が有力な説となっている。しかしながら、系の複雑さなどの理由から、原始惑星系円盤での化学反応過程の理解は進んでいない。そこで、鉱物表面のモデルとしてクラスターを取り上げ、気相反応実験により鉱物表面での反応の素過程を解明し、有機分子の生成機構に迫ることを目指している。我々はこれまでに、アルミニウムと水・酸素との反応により、水和アルミナ鉱物の組成を持つクラスターが生成することを見出し、その反応過程を明らかにしてきた[1,2]。

本研究では、星間塵の主要構成鉱物であるケイ酸塩に着目した。ケイ酸塩鉱物の基本構造を形成するシリコン酸化物を取り上げ、有機分子生成反応の第一段階である鉱物表面への気相分子吸着の反応サイトを明らかにすることを目的に、酸化シリコンクラスター負イオン (Si_nO_m^-) と一酸化炭素との反応を調べた。

【実験】マグネトロンスパッタ型クラスターイオン源において、シリコンターゲットのスパッタで生じたプラズマ雰囲気中に酸素ガスを導入し、 Si_nO_m^- ($n = 3-7$) を生成した。四重極質量フィルターでサイズ選別した後、CO ガスを連続的に導入した反応セルに導いた。反応セルを通過する約 200 μs の間に Si_nO_m^- と CO 分子との反応で生成したイオン種を第 2 の四重極質量分析計で同定し、サイズ毎に生成物とその収量を測定した。また、Gaussian09 プログラムを用いた量子化学計算により、 Si_nO_m^- および CO 付加物 ($\text{Si}_n\text{O}_m(\text{CO})^-$) の構造最適化を行った。汎関数には B3LYP、基底関数には aug-cc-pVDZ を採用した。各原子上の電荷分布は、natural bond orbital (NBO) 解析により求めた。

【結果と考察】イオン源で生成した Si_nO_m^- の組成は、 $n : m = 1 : 2$ を中心に $2n-1 \leq m \leq 2n+2$ の範囲であった。 $n = 3-7$ について実験を行ったうち、 Si_6O_m^- と CO との反応による生成物負イオンの質量スペクトルを図 1 に示す。 $\text{Si}_6\text{O}_{11}^-$, $\text{Si}_6\text{O}_{12}^-$ では生成物はほとんど観測されないが、 $n : m = 1 : 2$ よりも酸素過剰な $\text{Si}_6\text{O}_{13}^-$ では、CO 付加物である $\text{Si}_6\text{O}_{11}(\text{CO})^-$ が生成した。さらに酸素過剰な $\text{Si}_6\text{O}_{14}^-$ では、CO 付加物に加

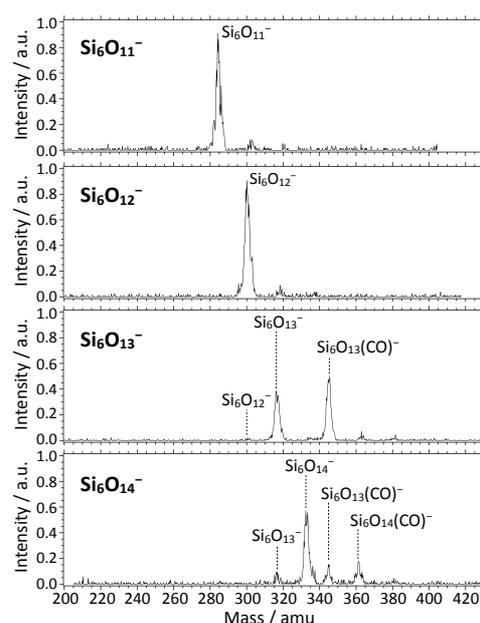


図 1. Si_6O_m^- と CO との反応による生成物負イオンの質量スペクトル。

え、O が脱離した $\text{Si}_6\text{O}_{13}^-$ および $\text{Si}_6\text{O}_{13}(\text{CO})^-$ が観測され、 CO_2 の生成が示唆された。本実験で得られた CO 付加反応の速度定数を図 2 に示す。 $n = 3-7$ のいずれのサイズでも、酸素過剰な $m \geq 2n+1$ の組成のクラスターに於いて反応速度が大きいことが分かった。

Si_nO_m^- への CO 吸着サイトを明らかにするため、量子化学計算により Si_nO_m^- および $\text{Si}_n\text{O}_m(\text{CO})^-$ ($n = 3-5, 2n-1 \leq m \leq 2n+1$) の構造最適化を行った。図 3 上段に Si_3O_m^- の最安定構造(a)-(c)を示す。 Si_3O_7^- については、2 番目に安定な異性体(d)も示した。これらの構造中の Si 原子は、平面 3 配位、三角錐型 3 配位、 SiO_4 四面体を形成する 4 配位の 3 種類に分類される。 Si_3O_7^- の最安定構造 (図 3(c)) では、3 つの Si 原子が平面 3 配位を 1 つ、 SiO_4 四面体を 2 つ形成している。 SiO_4 四面体は、互いに 2 つの O 原子を共有し、それぞれ dangling O 原子を 1 つ持つ。この dangling O 原子上の局在電荷は -0.94 であり、他の O 原子上の電荷 (-1.2 から -1.3 の範囲) と比較して例外的に高い。ここで、この dangling O 原子の組を Type 1 と呼ぶ。

図 3 下段には、それぞれの Si_3O_m^- に対する CO 付加物の最安定構造(a')-(d')を示す。 Si_3O_7^- に対する CO の結合エネルギーは、 Si_3O_5^- 、 Si_3O_6^- と比較して大きいことが分かった。このことは、 $m \geq 2n+1$ で高い CO 吸着速度定数を示した実験結果と符合する。また、 Si_3O_7^- への CO 吸着サイトは上記 Type 1 の dangling O 原子であることが分かった (図 3(c'))。2 つの dangling O 原子のうち、CO が結合していない O 原子の電荷が大きく負に変化している。したがって、片方の dangling O 原子に CO が付加し、負電荷がもう一方の dangling O 原子に移動することで CO との結合が形成されると考えられる。

図 3(d)の異性体では、Si 原子が平面 3 配位を 1 つ、 SiO_4 四面体を 2 つ形成しており、末端の SiO_4 四面体の O 原子のうち 2 つが dangling である。この dangling O 原子 (Type 2 とする) の局在電荷も -0.97 と高く、図 3(d') に示すように CO の吸着サイトとなり得ることが分かった。以上と同様の結果は、 Si_4O_m^- および Si_5O_m^- についての量子化学計算でも得られた。

宇宙空間に存在するカンラン石や輝石などの鉱物では、Type 2 と同様の、 SiO_4 四面体の 2 つの dangling O 原子が露出した表面が存在し得る。以上の結果から、このような 2 つの dangling O 原子の組を持つ表面で CO 吸着が起こり、有機分子生成の反応場となった可能性が示唆された。

[参考文献]

- [1] M. Arakawa, K. Kohara, T. Ito, and A. Terasaki, *Eur. Phys. J. D* **67**, 80 (2013).
 [2] M. Arakawa, K. Kohara, and A. Terasaki, *J. Phys. Chem. C* **119**, 10981 (2015).

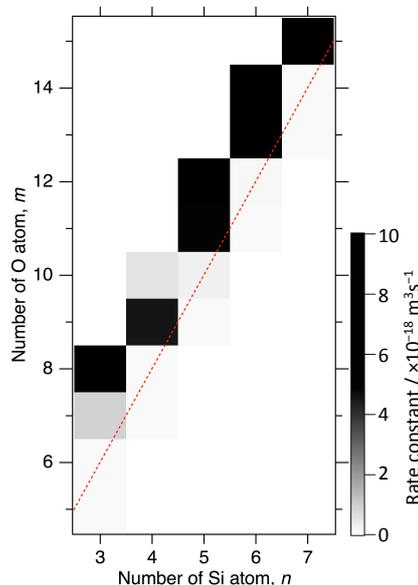


図2. Si_nO_m^- への CO 付加反応の速度定数。破線は $m = 2n$ を示す。CO 付加が観測されなかった反応物については最も淡いグレーで、実験をしていない反応物は白色で示した。

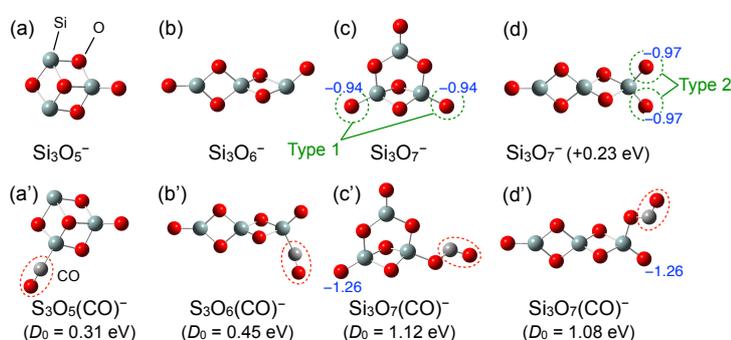


図3. Si_3O_m^- および $\text{Si}_3\text{O}_m(\text{CO})^-$ の最安定構造。 Si_3O_7^- については 2 番目に安定な異性体も示した。青字は電荷分布を示す。

昇温脱離法によるロジウム酸化物クラスターの酸素結合様式の解明

(東京大院・総合文化)○竹之内 政人, 宮島 謙, 真船 文隆

Elucidation of oxygen binding form of rhodium oxide clusters by thermal desorption spectroscopy

(Univ. Tokyo) ○Masato Takenouchi, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

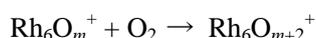
【序】ロジウムは NO や CO 等の有毒なガスを無害なガスへ変換する触媒として知られており、三元触媒として自動車等で使われている。NO の還元反応や CO 酸化反応を調べる上で、ロジウム上に酸素原子がどのように結合しているかを知ることは重要である。バルクではロジウム酸化物には RhO_2 および Rh_2O_3 という組成が知られている[1]。また、クラスターについては Harding らが、DFT を用いて Rh_6O_m^+ ($m=0-4$) クラスターの構造を調べている[2]。しかし、ロジウム酸化物クラスターの酸素の結合状態はまだよくわかっていない。本研究では、気相中でロジウム酸化物のカチオンクラスターを生成し、導入する酸素の濃度を変えることで酸素吸着過程を調べた。さらに昇温脱離法を用いて、ロジウム酸化物クラスターに対する酸素の結合エネルギーを算出した。

【実験方法】レーザー蒸発法およびリフレクトロン型飛行時間型質量分析計(Time of Flight Mass Spectrometer : TOF-MS)を用いた。Nd³⁺: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 Rh 金属棒に集光し、O₂をドーピングした 8 気圧の He キャリアガスを吹き付けて冷却し、 Rh_nO_m^+ クラスターを生成した。これらのクラスターを、温度可変な延長管を通した後、高真空槽内へ放出し質量分析した。延長管の温度を変化させ、加熱前と加熱後の質量スペクトルの変化を観測することで、 Rh_nO_m^+ クラスターからの酸素の昇温脱離過程を調べた。

【結果・考察】

ロジウム酸化物クラスターの酸素吸着過程

O₂を0%から1%含むキャリアガスを用いて、 Rh_nO_m^+ ($n=4-10$) クラスターを生成した。 Rh_6O_m^+ の酸素濃度に対するクラスター生成量を図1に示す。酸素濃度が増加すると、酸素分子が逐次的に吸着する



1%のO₂を導入したとき、 $m=11$ までの Rh_6O_m^+ クラスターが観測された。図1の結果より、各段階での酸素吸着反応について擬一次反応を仮定して反応速度 k_m を求めた(図2)。絶対値は Radi らが行った Nb_n^+ クラスターの酸素吸着反応の反応速度定数を基準に算出した[3]。図2より、 $k_{0.4}$ が高い値を取ることから、 $m=6$ までは非常に速く酸素が吸着することが分かる。これに対して、 k_5 以降は $k_{0.4}$ と比較して酸素吸着が遅い。これから、 $n:m=1:1$ を境に、酸素吸着

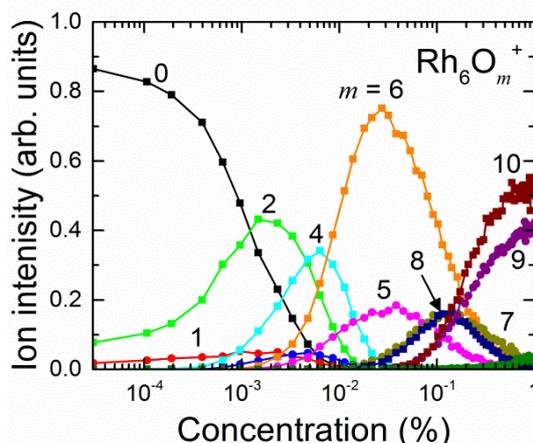


図1 Rh_6O_m^+ クラスターの強度変化
横軸は He キャリアガスにドーピングした O₂ の割合

形態に大きな変化があることが示唆される。

ロジウム酸化物クラスターの酸素吸着エネルギー

図3に、昇温脱離法によって得られた Rh_6O_m^+ の各組成に対する温度変化を示す。室温では $m=9-11$ のクラスターが生成し、加熱を行うことで酸素の逐次的な脱離が発生した。



600–700 K では $n:m=2:3$ 付近の $m=8, 9$ 、900–1000 K では $n:m=1:1$ 付近の $m=5-7$ が多く存在した。図3の曲線についてアレニウス式でフィッティングを行うことで酸素の脱離エネルギーを求めた(図4)。図4より、 $n:m=2:3$ より酸素吸着数が多い $m=10, 11$ では脱離エネルギーが 0.5eV 以下となり、非常に弱く結合していることが分かった。また $n:m=2:3$ 付近の酸素吸着数である $m=7-9$ のクラスターでは、脱離エネルギーが 1.0~1.5eV と比較的強く吸着した。 $n:m=2:3$ よりも酸素吸着数が少ない $m \leq 6$ のクラスターでは 1000 K までの加熱で酸素が脱離しなかった。一方、 Rh_8O_m^+ クラスターでは、 $n:m=1:1$ 付近である Rh_8O_8^+ クラスターからの酸素脱離が観測され、脱離エネルギーは約 2.5eV であり、非常に強く結合していることが解明された。

これらの結果より、ロジウム酸化物クラスターの酸素結合様式は、組成により三領域に分類できる。

- ① $n:m=1:1$ までの酸素吸着数が少ないクラスター：酸素吸着反応が迅速に進行し、酸素は非常に強く吸着している。
- ② $n:m=2:3$ 付近のクラスター：酸素吸着反応が遅く、酸素は比較的強く吸着する。
- ③ $n:m=2:3$ 以上の酸素吸着数のクラスター：酸素吸着反応が遅く、酸素は非常に弱く吸着する

【参考文献】

- [1] Muller O.; Roy R., *J. Less-Common Met.* **1968**, *16*, 129–146.
- [2] Harding, D. J.; Davies, R. D. L.; Mackenzie, S. R., *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 5438 124304.
- [3] Radi, P. P.; von Helden, G.; Hsu, M. T.; Kemper, P. R.; Bowers, M. T., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1991**, *109*, 49–73.

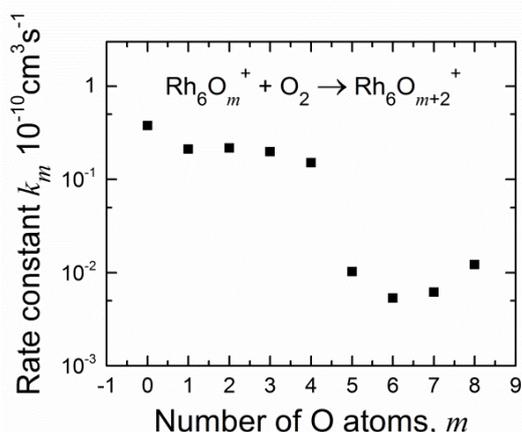


図2 Rh_6O_m^+ クラスターの酸素吸着反応の反応速度定数

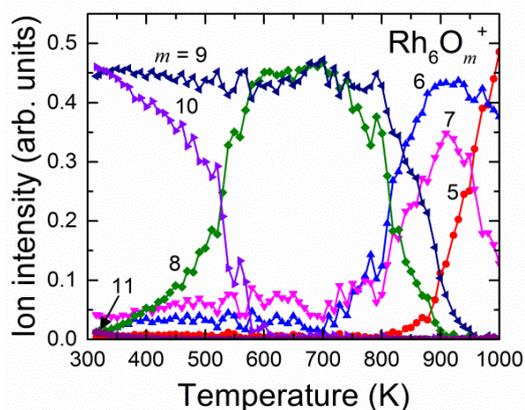


図3 Rh_6O_m^+ クラスターの組成別の温度による強度変化 O_2 を 1% ドープした

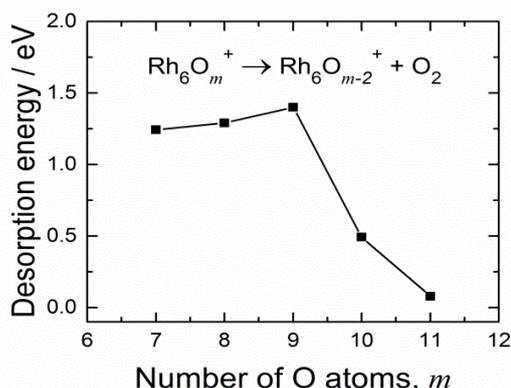


図4 Rh_6O_m^+ クラスターの酸素脱離エネルギー

気相昇温脱離法によるセリアクラスターと NO の反応過程の検討

(東大院・総合) ○永田 利明, 宮島 謙, 真船 文隆

Reaction processes between cerium oxide clusters and nitric oxide investigated with gas-phase temperature-programmed desorption

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

【序】二酸化セリウム(セリア、 CeO_2)は自動車の排ガス浄化触媒(三元触媒)など酸化還元触媒に広く用いられ、その触媒活性は酸素保持能力と関係している。不均一触媒の研究では、気相中のクラスターが反応のモデル系として注目されており、セリアクラスターについても実験・理論の両面から化学反応の研究がされてきた[1,2]。本研究では、セリアクラスターによる一酸化窒素(NO)の酸化反応に着目し、多数回衝突条件下で反応性を検討した。その結果、既報の1回衝突条件[1]とは異なる反応様式が見られた。

【実験】レーザー蒸発法および飛行時間型質量分析計(TOF-MS)によりクラスターの生成、反応、加熱、および検出を行った。真空中で、キャリアガスとして He (0.02–0.1%の O_2 をドープ、0.8 MPa)をパルスバルブより導入しつつ、 CeO_2 をレーザー蒸発(532 nm, $\sim 10 \text{ mJ pulse}^{-1}$)することで、セリアクラスター($\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$; $n = 2-9$, $x = -1-2$)を生成した。これを下流の反応セルで NO ガス ($\sim 10^{16} \text{ molecules cm}^{-3}$)と反応させた後、温度制御した延長管(室温 $\sim 900 \text{ K}$)での加熱を経て真空中に放出し、質量スペクトルを測定した。延長管を連続的に温度変化させながら各クラスターの強度を測定することで、気相における昇温脱離(TPD)プロットを得た。

【結果】生成したセリアクラスター $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ ($n = 2-9$, $x = -1-2$)のうち、 $x = 0-2$ について NO 付着反応が見られた。



NO 付着の擬一次反応速度定数は各サイズとも概ね $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ のオーダーで、サイズ依存性は小さかった(図1)。反応後のクラスターを900 Kまで加熱すると、NO 付着クラスターが消失し、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}^+$ という組成のクラスターが多く見られるようになった。延長管の温度を変化させて得た TPD プロットを図2に示す。酸素過剰なセリアクラスターに NO が付着した $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}(\text{NO})^+$ ($x \geq 1$)からは加熱により600 K以下でNOと余剰な O_2 が脱離している。一方で $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ に NO が付着した $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}(\text{NO})^+$ は加熱によって NO_2 を放出して $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}^+$ へと変化した。すなわち、全体としてNOは $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ との反応により NO_2 へと酸化され、この過程がそれぞれNO付着と NO_2 脱離として分離して観測されたといえる。

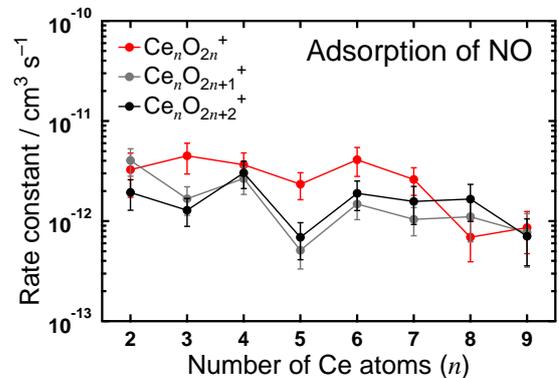


図1. $\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ への NO 付着の速度定数.

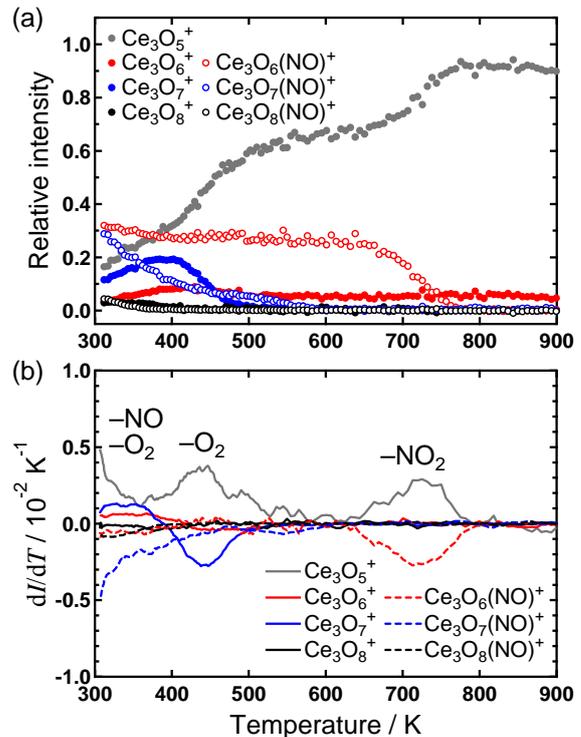
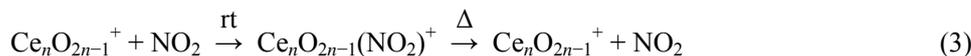


図2. NO 付着した $\text{Ce}_3\text{O}_{5-8}^+$ の TPD プロット. (a) 強度の温度依存性, (b) その温度微分.



この NO₂ 脱離は各クラスターサイズ ($n = 2-6$) について 600–800 K 程度の温度で見られた(図 3a 赤)。TPD プロットを Arrhenius の式に当てはめて NO₂ 脱離の活性化エネルギーを求めると、各サイズとも 1 eV 程度に見積もられた(図 3b)。

比較のため、セリアクラスター ($\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$) と NO₂ との反応を同様に調べたところ、室温では $x = -1, 0$ の組成のクラスターに NO₂ の付着が見られ、その速度定数は $10^{-12}-10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 程度だった。NO₂ 付着クラスターを加熱すると NO₂ の脱離が見られた。つまり、 $x = -1$ については次式のようにまとめられる。



この $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}(\text{NO}_2)^+$ から NO₂ が脱離する温度(図 3a 青)は、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ に NO が付着した $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}(\text{NO})^+$ からの NO₂ 脱離の温度(図 3a 赤)とよく一致していた。

【考察】 図 4 に $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ による NO 酸化反応について想定されるエネルギーダイアグラムを示す。室温で見られた $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ への NO 付着は図中の R → IM1 の過程に相当し、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}^+$ への NO₂ 付着は図 4 を逆に P → IM2 と辿るのに相当する。IM1 と IM2 の間では、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ から NO への O 原子移動に相当する遷移状態が考えられる。 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}(\text{NO})^+$ と $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}(\text{NO}_2)^+$ はどちらも加熱により NO₂ 脱離を示したが、その温度依存性はほぼ一致している。したがって、NO₂ 脱離より前に IM1 ⇌ IM2 の平衡が成立していると考えられる。また、NO 酸化過程において、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ から NO への O 原子移動(IM1 → IM2) より、その後の NO₂ 脱離(IM2 → P)の方が大きなエネルギー障壁になっていることを示唆している。

1 回衝突条件における $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ と NO の反応は、エネルギー障壁無しに NO 酸化反応が進行し、生成物 ($\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}^+ + \text{NO}_2$) を与えたと報告されている[1]。NO₂ の脱離に加熱を要した今回の結果はこれとは異なる。この差異は、今回の実験はクラスター周囲に多数の He ($\sim 10^{18} \text{ molecules cm}^{-3}$) が存在し(多数回衝突条件)、条件が異なることによると考えられる。すなわち、1 回衝突条件では、 $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ と NO の錯合体が形成される際に生じた結合エネルギーの熱緩和が遅く、そのエネルギーで反応が進行する一方、多数回衝突条件では、He との衝突で速やかに冷却されるため、続く NO₂ 脱離過程が妨げられると考えられる。気相 TPD で得られた活性化エネルギーは、IM1・IM2 の平衡混合物から P までのエネルギー障壁に相当すると考えられる。

【参考文献】

- [1] S. Hirabayashi, M. Ichihashi, *J. Phys. Chem. A* **117**, 9005–9010 (2013).
 [2] T. Nagata, K. Miyajima, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **119**, 1813–1819 (2015).

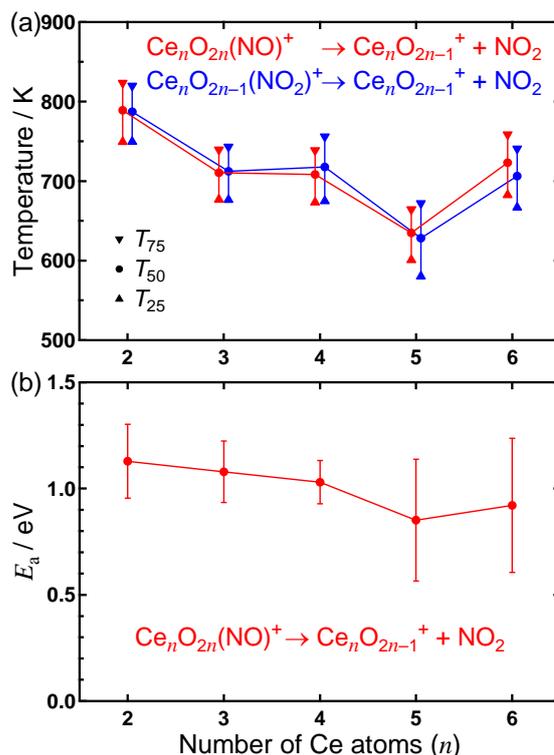


図 3. NO₂ 脱離の(a)温度, (b)活性化エネルギー。温度は進行度 25%, 50%, 75%の点を示す。

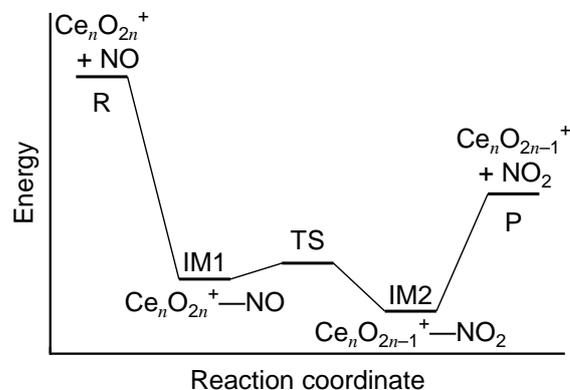


図 4. NO 酸化の反応ダイアグラム模式図。

遷移金属クラスター負イオンの吸着による窒素分子の活性化

(東大院理¹, 京大 ESICB²) ○小安 喜一郎^{1,2}, 柳町 章磨¹, 佃 達哉^{1,2}Activation of N₂ molecules by adsorption on transition metal cluster anions(The University of Tokyo¹, ESICB Kyoto University²)○Kiichirou Koyasu^{1,2}, Akimaro Yanagimachi¹, and Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】 遷移金属クラスターに対するN₂分子の気相吸着反応についてのこれまでの研究によって、例えばタングステンクラスター負イオンでは電子移動によってN₂が活性化されることが明らかにされている[1]。我々はすでに、6-15 量体の Co_n⁻に対して N₂が吸着し、反応性にサイズ依存性があることを報告した[2]。さらに、金属クラスターの電子構造と N₂の吸着反応性の関係を明らかにするために、d 電子数が異なる Ni クラスター負イオンと N₂の吸着反応を調べた。その結果、N₂が、Ni_n⁻よりも酸素原子をドープした Ni_nO⁻に対してより効率的に吸着することがわかった。この結果は Co_nO⁻への N₂の優先的な吸着は観測されなかったことと対照的である。本研究では、Ni_n⁻に対する酸素原子のドープ効果の起源と窒素分子の活性化機構について、実験と理論計算によって検討した。

【実験および計算方法】 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[3]。対象となるニッケルクラスターおよびその酸化物クラスターの負イオン(Ni_nO_m⁻)は、ニッケル試料棒(99.99 %)に対して Nd:YAG レーザーの第二高調波を集光してレーザー蒸発法によって生成させた。次に、0.2 MPa の N₂ ガス(99.9995 %)を、パルスバルブを通じて Ni_n⁻の生成と同期させながら反応セルへと導入した。反応物および生成物の強度および組成を飛行時間型質量分析法により決定した。以下の反応式(1)が擬一次的に進行し反応時間がサイズによらず一定だと仮定して、N₂ 導入前後のイオン強度[Ni_nO_m⁻]の減少量から反応速度定数 k_{n,m}を求めた。



また、密度汎関数法を用いて Ni_nO_m⁻および Ni_nO_mN₂⁻の構造最適化を行った。汎関数として B3LYP を用い、基底関数は Ni に対しては LANL2DZ、O および N に対しては 6-31+G(d) を用いた。各最適化構造について、振動数解析から安定構造であることを確認した。

【結果と考察】 図 1a に N₂ 導入前の質量スペクトルを示す。Ni_n⁻ (n = 3-10) に加え Ni_nO_m⁻ (n = 3-10) が観測された。ここで観測された Ni_nO⁻ は試料棒の酸化物被膜やガスライン中の水分子によって生成したものと考えられる。一方、N₂ 導入後の質量スペクトルを図 1b に示す。N₂ は Ni_n⁻ クラスターよりも Ni_nO⁻ に対して優先的に吸着され、生成物 Ni_nON₂⁻ (3 ≤ n ≤ 7) が観測された。さらに、反応によって Ni_n⁻ (n ≥ 4) のイオン強度が増加した。

次に、吸着反応のサイズ依存性を明らかにするために、 Ni_nO^- の速度定数は4量体、 Ni_n^- に対しては3量体の値に対する相対反応速度定数を求めた(図2)。 Ni_nO^- ($n=3-10$)の反応性は、4量体以上の領域でサイズとともに単調に減少した。一方、 Ni_n^- ($n=3-10$)については、4量体以上で N_2 導入後に増加したことを反映して負の値となった。

さらに Ni_n^- と Ni_nO^- の N_2 吸着性の違いについて、速度定数が大きい Ni_4O^- を対象として密度汎関数計算を用いて調べた。基底状態での Ni_4^- の構造はひし形であり、 Ni_4O^- の構造は、図3aに示すようにO原子付加によってひし形が歪んだ構造が得られた。安定なスピン多重度はどちらも6重項であった。ここに N_2 を吸着させたところ、 Ni_4O^- のOに N_2 が吸着した構造は得られず、図3bに示す吸着構造が最安定構造として得られた。この結合エネルギーは0.8 eVであり、 Ni_4^- への結合エネルギー(0.2 eV)と比べて劇的に増大した。自然電荷分布(図3a)から、 N_2 は隣接するOの電子求引によって自然電荷が正に最も大きいNi原子上に吸着することがわかった。また、 N_2 は Ni_4O^- に吸着することで0.16程度の電荷を受け取ることで、結合長が2%程度増加し、伸縮振動数が10%レッドシフトした。一方、 Co_n^- ではO原子の付加による N_2 吸着能の向上が見られなかったことは、電子構造への影響が少ない[4,5]ことと矛盾しない。

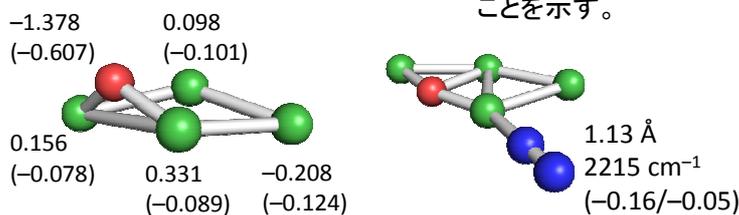


図3 Ni_4O^- (a)および Ni_4ON_2^- (b)の最適化構造。(a)の数値は、自然電荷であり、括弧内はMulliken電荷を示す。(b)では、 $\text{N}\equiv\text{N}$ の結合長、振動数を示し、括弧内には(NBO電荷/Mulliken電荷)を示した。

【参考文献】

- [1] Kim, Y. D.; Stolcic, D.; Fischer, M.; Ganteför, G. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10307.
- [2] 小安喜一郎, 柳町章磨, 佃達哉, 第7回分子科学討論会, 4A11 (2013).
- [3] Watanabe, T; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6664.
- [4] Pramann, A.; Koyasu, K.; Nakajima, A.; Kaya, K. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 4891.
- [5] Liu, L. *et al. J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 360.

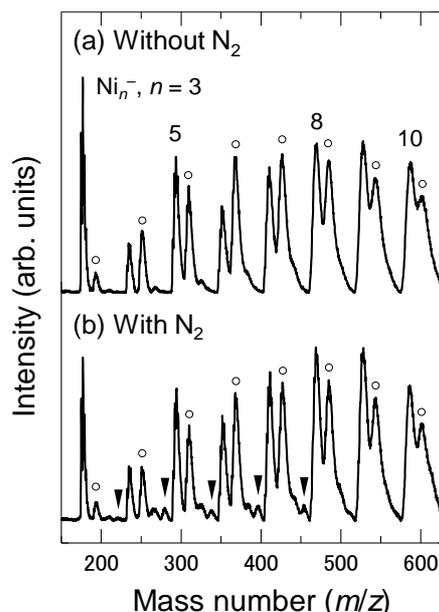


図1 Ni_nO_m^- と N_2 の反応前(a)および反応後(b)の質量スペクトル。図中の数字は Ni_n^- のサイズ n を表す。○および▼は、それぞれ Ni_nO^- および Ni_nON_2^- を表す。

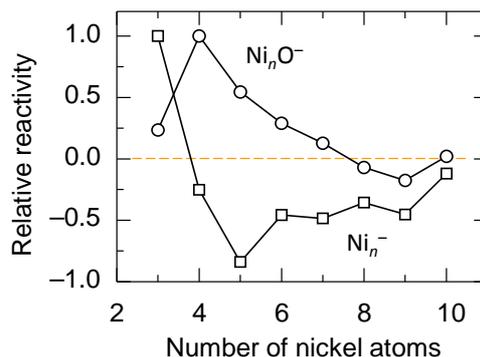


図2 N_2 との反応後の Ni_n^- のイオン強度変化のサイズ依存性。負の値は、反応後に対応するサイズのピーク強度が増加したことを示す。

2A20

水クラスター(H₂O)_n (n ≥ 8) 内の水素結合エネルギーと水素結合ネットワークの解析:GRRM 法による探索と LPMO PT による解析

赤瀬大(広島大院理)、相田美砂子(広島大院理)、大野公一(東北大院理、量子化学探索研)、

○岩田末廣(慶応大理工)

Analysis of hydrogen bond energies and hydrogen bonding networks in water clusters(H₂O)_n (n ≥ 8) : Isomer Search by GRRM and Analysis by LPMO PT

^{a)}Hiroshima Univ., ^{b)}Univ. Tohoku, ^{c)}Keio Univ.) Dai Akase^{a)}, Misako Aida^{a)}, Koichi Ohno^{b)}, ○Suehiro Iwata^{c)}

【序】局所射影分子軌道法を使った摂動法(LPMO PT)は多くの分子から構成されている分子クラスターの研究に適している。特に、分子対毎に電荷移動(CT)項・分散(Disp)項を容易に計算出来るので、複雑な多粒子から構成されている分子クラスターの安定性の議論に適用してきた。[1] 一方、GRRM 法は系統的に安定構造を強力な探索手段で、水クラスターを含む多分子クラスターに適用され、予想外な構造決定に成功してきた。[2]

【polyhedral clusters】規則的な構造をしている多面体構造クラスターは、水素結合ネットワークの中で水素結合の「向き」の役割を明瞭にするのに適している。16 個の cube(H₂O)₈ 内の水素結合の OO 距離、CT 項、Disp 項を、水素供与分子、

水素受容分子の「型」別に、表 1 は整理している。△は D²A¹、□は D¹A² 分子(D²はこの水は 2 個の OH を供与し、A¹は 1 個の H を受容している)を意味している。この表は、問題としている水素結合対の、水素供与分子(列欄)と供与分子(行欄)に隣接している水素結合の向きと相手先水分子の「型」に、OO 距離(OO 距離は、MP2/aug-cc-pvdz で決めている)や CT 項を尺度とした「水素結合」の強さが強く依存していることを示している。当然、表 2 に示されるように、異性体間のクラスターの相対エネルギーは、強い水素結合対を多く含むものより安定になる。ここで例示した

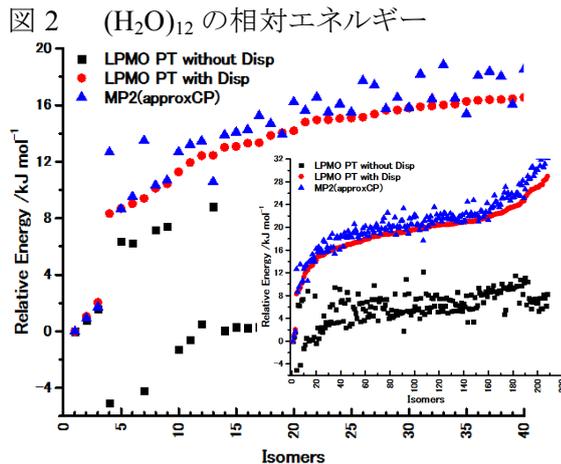
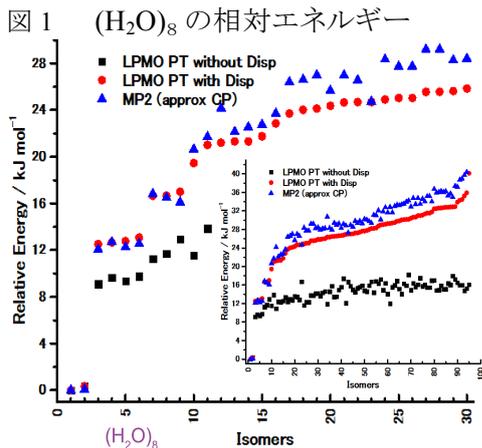
tetrakaidodeca- hedral (H₂O)₂₄ の 20 個の構造は、経験ポテンシャルを用いた大規模な MC 計算で得られた構造を初期構造として、

表 1 隣接水の型が水素結合対の強さ与える効果(cube H₂O)₈

H-Donor \ H-acceptor							
	△	△	□	□	△	□	□
	DD ² A ¹ A ² A ²	DD ² A ¹ A ¹ A ²	DD ² A ¹ A ² A ²	DD ² A ¹ A ² A ¹	DD ² A ¹ A ² A ¹	DA ² D ² A ¹	DA ² D ¹ A ¹
CT/kJmol ⁻¹				-11.45	--	-19.22	-21.18
Disp/kJmol ⁻¹				-10.79		-13.39	-13.99
R(O-O)				2.710		2.605	2.587
D ² A ¹ A ² △		-8.21	-7.93	-9.77	-13.93	-16.20	-19.84
D ² A ¹ D ² A ¹ △		-9.30	-8.93	-10.01	-11.56	-12.39	-13.58
D ² A ¹ D ² A ¹ A ² △		2.778	2.799	2.744	2.665	2.635	2.597
D ² A ¹ D ² A ¹ A ² A ² △	-5.65	-7.09	-6.90	-8.31	-12.54	-14.29	
D ² A ¹ A ² A ² △	-7.61	-8.74	-8.36	-9.28	-10.98	-11.68	
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² △	2.868	2.803	2.826	2.776	2.685	2.658	
D ² A ¹ A ² A ¹ △		-4.61	-4.76	-5.46	-8.31	-9.93	-11.99
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² △		-7.12	-6.95	-7.59	-8.99	-9.83	-10.79
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ² △		2.869	2.890	2.844	2.758	2.718	2.678
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² △	-3.14	-4.02	-4.16	-4.99	-7.59	-8.77	
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ² △	-5.67	-6.60	-6.55	-7.27	-8.64	-9.28	
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ △	2.985	2.910	2.921	2.868	2.778	2.745	
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ △	-3.16	-3.93	-4.10	-4.82	-6.87	-8.77	
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² △	-5.67	-6.57	-6.43	-7.12	-8.14	-8.75	
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ² △	2.977	2.908	2.923	2.871	2.796	2.762	
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ △	-2.63	-3.09	-3.55	--	-6.12		
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² △	-5.18	-5.81	-5.98		-7.60		
D ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ¹ A ² A ² △	3.028	2.965	2.965		2.826		

表2 tetrakaidodecahedral (H₂O)₂₄ の安定異性体内水素結合

H-acceptor		D ² A ¹ D ² A ¹ △	D ² A ¹ D ² A ¹ A ² △	D ² A ¹ A ² A ¹ △	D ² A ¹ A ² A ¹ A ² △
H-donor		DA ² D ² A ¹ A ² A ²	DA ² D ² A ¹	DA ² D ² A ¹ A ² A ²	DA ² D ² A ¹
CT / kJ mol ⁻¹		-18.21	-21.46	-15.28	-18.23
R(O-O) / Å		2.602	2.571	2.638	2.597
(H ₂ O) ₂₄	isomers	relative/kJ mol ⁻¹			
A	w01~w04	-0.50~0.40	0	3	6
B	w05~w10	0.85~1.23	1	2	5
C	w11~w13	1.37~1.84	2	1	4
C'	w14~w18	1.69~2.14	2	1	4
D	w19~w20	2.55~2.64	3	0	3



DFT/B3LYP で決められたものである。表 1 の中の最も強い二組の水素結合対をいくつ持っているかで、わずかなエネルギー差でありながら、クラスターの安定性が分類できている。

【Mulliken の電荷移動理論による解析】簡単な仮定を導入して、表 1 の傾向を説明する式を導き出すことが出来る。①水素供与分子は電子受容体、水素受容分子は電子供与体。②水素結合の結果、「有効」電荷が変化する。③その結果、イオン化エネルギーと電子親和力の変化が誘起される。共に、「有効」電荷の増加関数である。④新しい水素結合に対する電荷移動項に前項の効果を取り入れる。誘起 (induction)・分極 (polarization) 項では、表 1 を解析することは出来ない。

【GRRM による (H₂O)₈ と (H₂O)₁₂ の構造探索】上記の『隣接している水素結合の向きと相手先水分子の「型」』に依存した水素結合の特徴が、構造にあまり高い規則性のない水素結合系においても見いだされる、広い一般性のある性質であることを調べるために、(H₂O)₈ と (H₂O)₁₂ の多くの異性体を探索した。HF/6-31G により、それぞれ、883, 8541 個の異性体の構造を求め、ついで、95, 210 個の構造を MP2 /aug-cc-pvdz で決定した。図 1, 2 は、“LPMO PT with Dispersion” のエネルギーに従って並べ替えた相対エネルギーである。MP2 (approx. CP) では、HF 部分に含まれる BSSE を、LPMO 法で Counterpoise 法を近似補正している。“LPMO PT with Dispersion” では 分子内電子相関の変化を無視しているが、広いエネルギー範囲で、MP2 と 1 kcal/mol 以内で一致している。

(H₂O)₈ では、MP2 の結果は、9 番目まで、cube 型構造が占めている。10 番目は二つ「手」を使わない D¹A¹ が残ってくるが、他は cube を変形させた籠を持つ異性体が安定なクラスターには多い。(H₂O)₁₂ では、二つの cube が並んだ fused cube と呼べる異性体 (E001-002 が代表例。E001 は図の順、-002 は HF/6-31G の順を意味している) と 6 角柱と見なせる E004-000, E007-001 が、20 番目ぐらいまでを占めている。fused cube は、D²A² 分子を 4 個もち残りは D²A¹ と D¹A²、6 角柱異性体は、D²A¹ や D¹A² からだけで構成されている。8 量体では 90 番目、12 量体では 200 番目から相対エネルギーが増えている。6 量体 E080-100, E095-083 のように D¹A¹ が多いと相対的に不安定化する。参考文献 [1] S. Iwata, PCCP 16 (2014) 11310 [2] S. Maeda, K. Ohno, JPC A 112 (2008) 2962

図3 代表的な異性体の構造

