

## 1E03

ポテンシャルエネルギー曲面から見た分子集合体と構成分子の関係性  
(京大院・工\*, 京大 ESICB\*\*, ケンブリッジ大・化\*\*\*) ○吉田悠一郎\*, 佐藤啓文\*,\*\*, John W. R.

Morgan\*\*\*, David J. Wales\*\*\*

### On the relationship between assembled clusters and their building blocks: From the perspective of potential energy landscapes

(Graduate School of Engineering, Kyoto University\*, Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University\*\*, University Chemical Laboratories, University of Cambridge\*\*\*) ○ Yuichiro Yoshida\*, Hirofumi Sato\*,\*\*, John W. R.

Morgan\*\*\*, David J. Wales\*\*\*

【緒言】分子がビルディングブロックとなり、秩序立った構造体を形成する現象は自然界に広く見られる普遍的なものである。水のような身近な小分子により形成されるクラスターから、ウィルスカプシドのような核酸を保護するためのタンパク質複合体まで、分子の集合現象は非常に幅広い空間スケールにおいて見出される [1]。近年平岡らは、平面状の両親媒性分子が互いに組み合わさり、箱型六量体を形成する現象を見出している [2]。箱型六量体は分散相互作用により安定に存在していることが知られているが [3]、複数の分子からなる構造体がどのようにして組み上がるかは決して自明ではなく、特に、特定の秩序構造のみが一意に形成されていく仕組みは未だ明らかではない。分子の集合体の秩序構造は、構成分子の幾何的な制約のもとで形成される熱力学的に安定な状態であることから、分子集合体とビルディングブロックの間には直接的な関係があることは明らかである。本研究では、ポテンシャルエネルギー曲面 (PES) の観点から、分子集合体と構成分子の関係性について考察した。

【モデル】分子集合体と構成分子の関係性を明瞭にするためのモデル分子系を開発した (図 1)[4]。我々のモデル分子は、5つの相互作用点を持つピラミッド型のモデル分子であり、Wales らのウィルスカプシドモデルを模している [5][6]。分子 ( $i, j$ ) 間の相互作用ポテンシャルは次式により導入される。

$$V_{ij} = \varepsilon_R \left( \frac{\sigma}{r_{ax}} \right)^{12} + \varepsilon \sum_{u=1}^4 \sum_{v=1}^4 \left\{ e^{\rho(1-r_{uv}/r_e)} - 2 \right\} e^{\rho(1-r_{uv}/r_e)}.$$

第一項はピラミッドの頂点間の反発相互作用を、第二項は底面の正方形をなす4つのサイト ( $u, v$ ) 間の引力相互作用を表している。底面の一辺の長さを  $2r_b$ 、ピラミッドの高さを  $h$  とし、これら2つのパラメータの比を  $\phi = h/r_b$  と定義する。パラメータは次のように定義される:  $\sigma/r_b = 2\sqrt{1+\phi^2} + 1$ ,  $r_e = r_b$ ,  $\rho = 3.25$ ,  $\varepsilon_R = 0.5\varepsilon$ 。このモデル分子6つからなる系について、分子集合体の安定構造および PES を調べた。

【結果と考察】 Basin-hopping 法 [7] により2種類の安定な分子集合体を得られた (図 2)。一方は分子が2次元的に配列した平面構造、もう一方は底面が立方体をなす箱型構造である。パラメータ  $\phi$  の違いによって、最安定構造は平面構造にも箱型構造にも成り得ることを見出した。

PES 上には無数の安定構造が存在しており、このうちのエネルギーの低い 2000

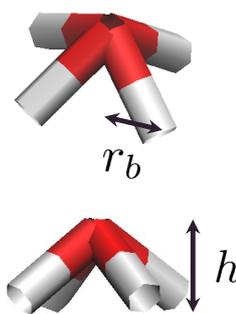


図 1 モデル分子と幾何のパラメータ

の構造に対して **disconnectivity graph**[8] を用い, PES 全体の特徴を調べた (図 3).  $\phi$  の値が小さい時には (図 3 左), 多数の準安定構造がエネルギー的に近接している比較的平坦な曲面となった. 最安定構造及びエネルギー的に近接している構造体として平面構造の存在が伺える.  $\phi$  の値が大きいつには (図 3 右), 最安定構造を中心とする漏斗型の単純なエネルギー曲面となることが分かった. 最安定構造である箱型構造が他の構造体と比べて大きく安定化している.  $\phi$  の値の小さな変化によって, PES のトポロジーが大きく変化するを見出した.

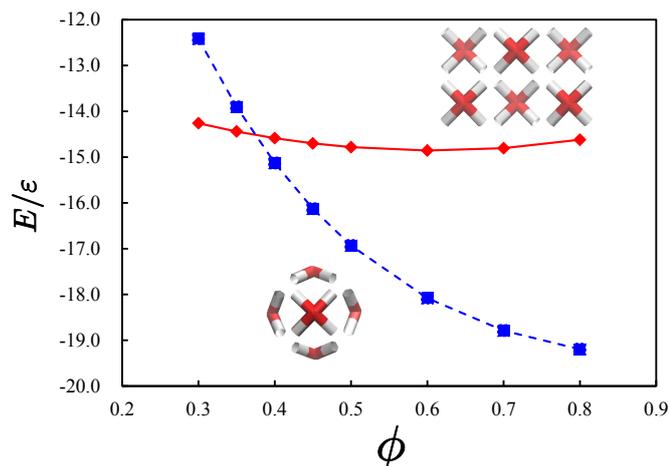


図 2 分子集合体のエネルギー変化. 赤線 (実線, 菱形): 平面構造, 青線 (点線, 四角): 箱型構造.

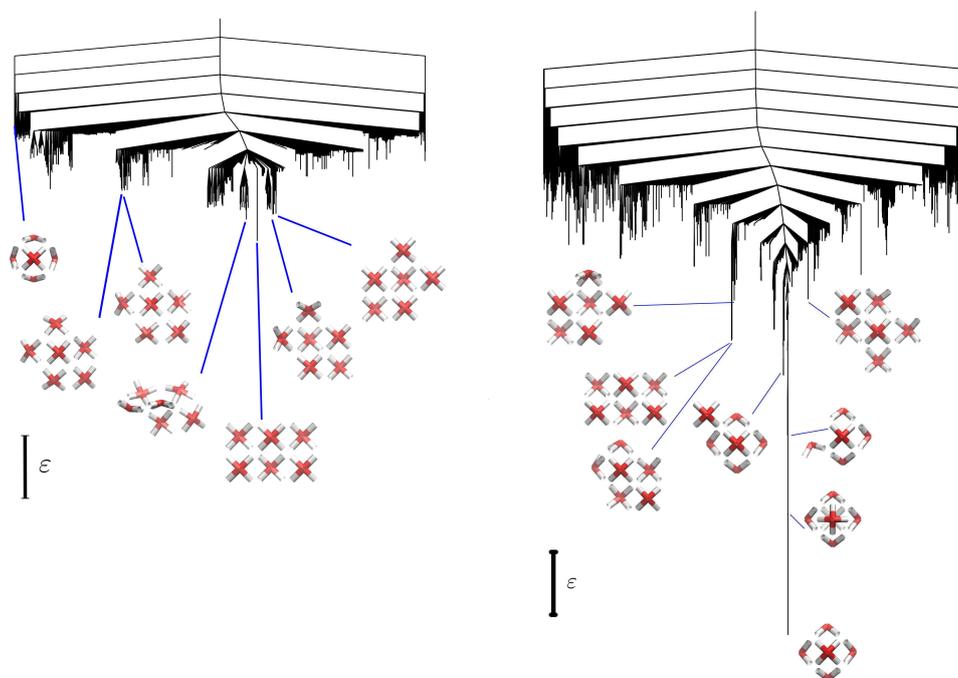


図 3 6つのピラミッド型モデル分子からなる disconnectivity graph. 左:  $\phi = 0.3$ , 右:  $\phi = 0.8$ .

## References:

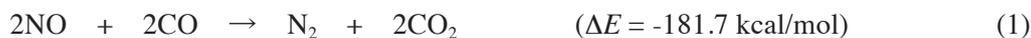
- [1] J. Soc, G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science*, **295** (2002) 2418-2422.
- [2] S. Hiraoka, K. Harano, M. Shiro and M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14368 (2008).
- [3] J. Koseki, Y. Kita, S. Hiraoka, U. Nagashima, M. Tachikawa, *Theor. Chem. Acc.*, **130** 1055 (2011).
- [4] Y. Yoshida, H. Sato, J. W. R. Morgan, D. J. Wales, *submitted*.
- [5] D. J. Wales, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **363** (2005) 357-377.
- [6] I. G. Johnston, A. A. Louis, J. P. K. Doye, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22** (2010) 104101.
- [7] D. J. Wales, J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997) 5111-5116.
- [8] O. M. Becker, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 1495-1517.

Cu<sub>38</sub> 微粒子による NO-CO 反応の理論研究(京大 触媒・電池元素戦略ユニット<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup>、京大 福井謙一記念研究センター<sup>3</sup>)○高木 望<sup>1</sup>、石村和也<sup>2</sup>、福田良一<sup>1</sup>、江原正博<sup>1,2</sup>、榊 茂好<sup>1,3</sup>Catalytic NO reduction and CO oxidation reactions on Cu<sub>38</sub> nanoscale particle.

A theoretical study

(ESICB Kyoto Univ.<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>, FIFC Kyoto Univ.<sup>3</sup>)○Nozomi TAKAGI,<sup>1</sup> Kazuya ISHIMURA,<sup>2</sup> Ryoichi FUKUDA,<sup>1</sup>Masahiro EHARA,<sup>1,2</sup> Shigeyoshi SAKAKI<sup>1,3</sup>

【緒言】貴金属の減量・代替を目指した元素戦略的触媒開発の研究が活発に行われているが、その成功のためには触媒の構成元素と電子状態、およびそれに起因する反応性の電子論的解明と理解が不可欠である。しかし、金属クラスターや微粒子のサイズと触媒作用の関連、異種金属との複合金属微粒子の組成、電子状態、触媒作用との相関などに関する理論的研究は乏しい。本研究では、Cu(100)および Cu(111)表面を有する八面体型 Cu<sub>38</sub> クラスターをモデルとし、Cu<sub>38</sub> への NO, CO 吸着、および NO-CO 反応(1 式)の理論的研究を行い、反応機構と電子的過程を検討した。

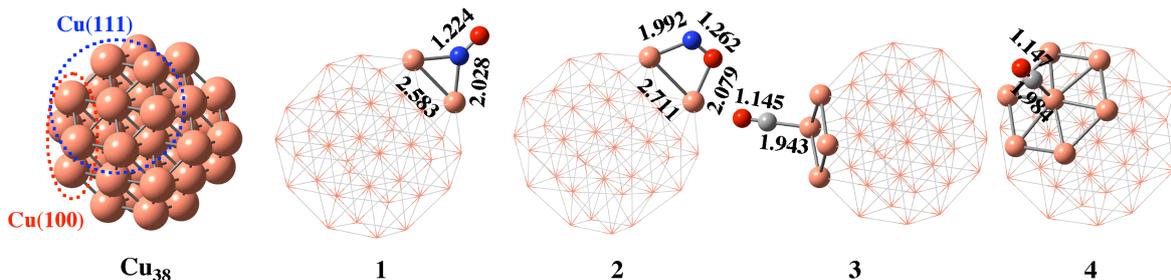


【計算方法】理論計算は、DFT(B3LYP)法を用い、金属原子には Hay-Wadt の LANL2DZ 基底を、それ以外の原子には Huzinaga-Dunning の(9s5p/3s2p)に *d* 分極関数を加えた基底を用いた。計算プログラムには、*Gaussian09* および *SMASH* を使用した。

**Table 1.** Adsorption energies of NO and CO ( $E_{\text{ad}}$  in kcal/mol), N-O and C-O distances ( $R$  in angstrom), and NBO charges of NO and CO ( $q$  in  $e$ ).

	NO		CO	
	1	2	3	4
$E_{\text{ad}}$	19.5	18.7	13.7	5.7
R(N-O or C-O)	1.224	1.262	1.145	1.147
$q(\text{NO or CO})$	-0.48	-0.53	+0.18	+0.18

【結果と考察】Cu<sub>38</sub> への NO 吸着は、2つの Cu(100)面の Cu 原子にη<sup>1</sup>-型で架橋した構造(1)が最も吸着エネルギーが大きく、同じ位置に NO で架橋した構造(2)はそれより僅かに小さい



**Figure 1.** Optimized structures of Cu<sub>38</sub>, 1, 2, 3, and 4.

吸着エネルギーをもつ (Table 1 and Figure 1)。これ以外の NO 吸着構造の吸着エネルギーは小さいことが示された。CO 吸着は、Cu(100)面のエッジへ on-top 型で吸着した構造(3)が最も吸着エネルギーが大きく、Cu(111)面の中心に on-top 型で吸着した構造(4)は、吸着エネルギーが小さくなる。NO 吸着は Cu<sub>38</sub> から NO の  $\pi^*$ 軌道への電荷移動、CO 吸着は CO の lone-pair 軌道から Cu<sub>38</sub> への電荷移動の寄与が大きく、各々の吸着位置は Cu<sub>38</sub> の SOMO, LUMO の寄与の大きい位置に一致する(Figure 2)。

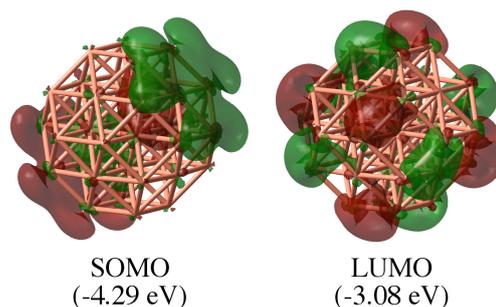


Figure 2. SOMO and LUMO figures of Cu<sub>38</sub>.

NO-CO 反応では、通常 N-O 結合(147.3 kcal/mol)の解離吸着を経て進行すると考えられている。2 では、Cu<sub>38</sub> から NO の  $\pi^*$ 軌道への電荷移動の寄与が大きく解離吸着が有利と考えられるが、2 からの NO の解離吸着は 80~90 kcal/mol 程度のエネルギー障壁があり、Cu<sub>38</sub> 上では NO の解離吸着は困難であることが示された。

そこで、2 分子の NO が吸着した後、二量化を経て、ONNO から N-O 結合が解裂する過程を検討した。2 分子目の NO も同程度の吸着エネルギーで吸着し(5)、N-N 結合生成(6)、異性化(7, 8)が発熱的に進行することが示された(Figure 3)。この結果は、気相中での NO 二量化による ONNO の生成は、ほぼ等エネルギーで平衡状態にあることと対照的である。

8 から 2 つの N-O 結合が協奏的に解裂し N<sub>2</sub> が生成する反応は遷移状態 TS1 を経て進行し、エネルギー障壁は 17.2 kcal/mol であった。一方、8 から段階的に N-O 結合が解裂する反応も可能であり、最初の N-O 解裂のエネルギー障壁は 8.6 kcal/mol (TS2)、N<sub>2</sub>O の脱離→CO 吸着→CO<sub>2</sub> 脱離→N<sub>2</sub>O 再吸着を経て、2 つめの N-O 解裂のエネルギー障壁が 10.9 kcal/mol (TS3) で進行することが示された。これは、生体内での NO から N<sub>2</sub> を生成する脱窒反応の機構と類似している。詳細なエネルギー変化、電子的過程、反応メカニズムについては当日に報告する。

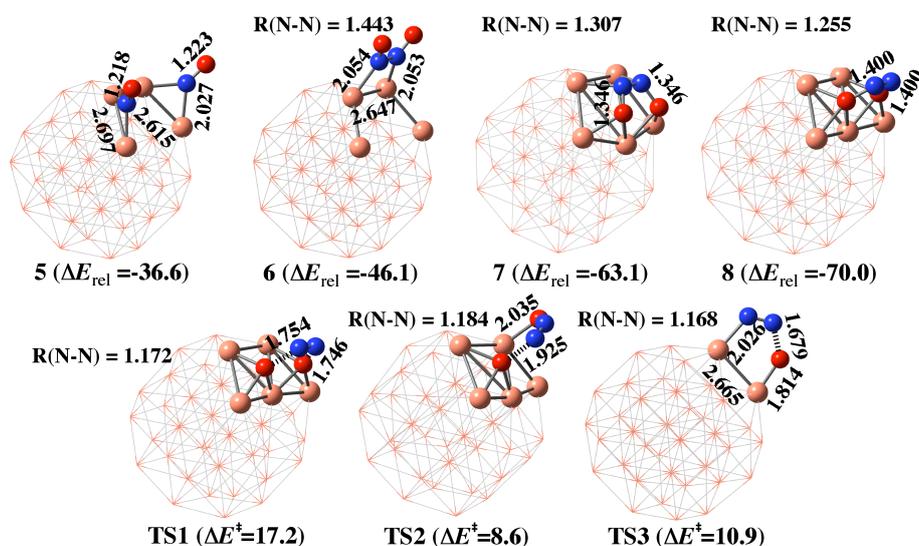


Figure 3. Optimized structures of intermediates (5, 6, 7, and 8) and transition states (TS1, TS2, and TS3). The relative energies ( $\Delta E_{rel}$  in kcal/mol) are calculated with respect to the isolated Cu<sub>38</sub> and two NO.

## 1E05

### Ln(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup>の負イオン光電子スペクトルに関する理論的研究

(慶大院・理工) ○中條恵理華, 増田友秀, 藪下聡

### Theoretical study on the anion photoelectron spectra of Ln(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup>

(Graduate School of Science and Technology, Keio Univ.)

○Erika Nakajo, Tomohide Masuda, Satoshi Yabushita

**【序】**ランタノイド系列 (Ln=La-Lu) は 4f 電子に起因する特殊な電子状態を形成しており、磁性体や光学材料、触媒等の様々な機能性素材に用いられてきた。化合物中において、Ln 核近傍に局在化する開殻 4f 軌道は、エネルギー的に近接した多数の低励起状態を作る。この詳細は、配位子場など外部環境による摂動が、4f 軌道の外側に広がる 5s, 5p 電子の効果的遮蔽効果により弱まった結果であり、更に電子相関効果とスピン軌道相互作用のため、その電子状態は高度に複雑化している。したがって、これらの効果が Ln 化合物の電子状態に対し、どのような影響を与えるかを系統的に理解することは大きな意義を持つ。近年、八員環炭化水素のシクロオクタテトラエン (COT) を配位子とするサンドイッチ型錯体 Ln(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup>の負イオン光電子分光実験の結果が中嶋らによって報告された<sup>[1]</sup>。本研究では電子相関とスピン軌道相互作用の効果を取り入れた *ab initio* 計算を行い、観測結果と比較することで、Ln(COT)<sub>2</sub> の電子状態を系統的に調べた。特に、中性錯体において開殻の配位子が 4f 電子に与える効果およびスピン軌道(SO)相互作用による 4f 状態の分裂様式に着目した。

**【計算方法】**配位子場分裂により生じる擬縮重状態を求めるため、状態平均の CASSCF 法および MCQDPT2 法の計算を行った。活性軌道として Ln の 4f 軌道と COT の価電子軌道  $\pi e_{2u}$ ,  $\pi e_{2g}$  の計 11 軌道を選択し、Ln には 5s, 5p, 4f を価電子とする Cundari らの有効内殻ポテンシャル(ECP)と基底関数(6s6p3d7f)/[4s4p2d2f] を<sup>[2]</sup>、COT には D95(d)基底関数 (C 原子に(9s5p1d)/[4s2p1d]、H 原子に(4s)/[2s]) を用いた。また SO 結合の効果を調べるため、SO-MCQDPT 計算を行った。本研究では負イオン光電子スペクトルの観測結果との比較を目的とするため、中性状態についても、負イオン状態の最適化構造を用いて同様の計算を行った。

**【結果】**MCQDPT2 法により求めた Sm(4f<sup>5</sup>)錯体、Ho(4f<sup>10</sup>)錯体のエネルギー準位を図 1 に示す。いずれの錯体も、負イオンでは(4f)<sup>n</sup>( $\pi e_{2g}$ )<sup>4</sup>( $\pi e_{2u}$ )<sup>4</sup>、中性では(4f)<sup>n</sup>( $\pi e_{2g}$ )<sup>4</sup>( $\pi e_{2u}$ )<sup>3</sup>の主配置を持つ。

#### 配位子場効果

*D<sub>8h</sub>* 対称の配位子場中において、Ln(COT)<sub>2</sub><sup>-</sup>の電子状態は Ln<sup>3+</sup>の基底 *LS* 項が  $|M_L|$  の値に応じて配位子場分裂したものと考えられる。したがって負イオン状態は、*L=5* の Sm 錯体では  $|M_L|=0\sim 5$  の 6 準位、*L=6* の Ho 錯体では  $|M_L|=0\sim 6$  の 7 準位に分裂する。この配位子場分裂は、いずれの Ln においても 0.1~0.2 eV 程度の大きさである。中性状態では、さらに、Ln<sup>3+</sup>の多重項と配位子の多重項の直積  $^{2S+1}\Gamma(\text{Ln}^{3+}) \times ^2E_{2u}$  で与えられる多数の準位に分裂する。したがって *L=3* の Ce, Tb 錯体、*L=5* の Pr, Sm, Dy, Tm 錯体、*L=6* の Nd, Pm, Ho, Er 錯体はそれぞれ類似した配位子場分裂パターンを示すが、後述するように、中性状態では原子番号や 4f 電子配置の違いに起因する特徴的な違いが見られる。

#### 4f 電子・配位子間相互作用

Sm 錯体の中性 5 重項状態では、負イオン状態の配位子場分裂に比べて準位の分裂幅が大きく、また 7 重項状態に比べて全体的に安定であることが分かる。5 重項状態では 4f・ $\pi$  電子間の特殊な相互作用<sup>[3]</sup>により、4f<sub>e<sub>2u</sub></sub> 軌道から  $\pi e_{2u}$  軌道へ 1 電子励起した Ln<sup>4+</sup>型の配置が Ln<sup>3+</sup>型の主配置に混合し、エネルギー

ギーが低下する。4f 殻が半閉殻以下の Ce(4f<sup>1</sup>)~Gd(4f<sup>7</sup>)錯体では 4f<sub>e2u</sub> 軌道に電子を収容する一部の低スピン状態においてのみこのような配置混合が起こり、対応する高スピン状態との間に、1.0~0.1eV 程度の大きなエネルギー差が生じる。一方、Ho 錯体では、低スピンの 4 重項状態が全体的に安定であるものの、6 重項状態とのエネルギー差は Sm の場合に比べて小さい。Ho のように、4f 殻が半閉殻よりも多く占有される Tb(4f<sup>8</sup>)以降の錯体では、低スピン状態だけでなく一部の高スピン状態においても Ln<sup>4+</sup>型配置の混合が起こるため、2つのスピン状態間のエネルギー分裂は小さくなる。負イオン光電子スペクトルでは負イオン基底状態と同じ 4f 電子状態を有する準位への垂直脱離が選択的に観測される。この選択則を満たす中性終状態のうち、低スピン状態のみで 4f・配位子間の配置混合が起こる中期の Ln (Sm~Ho) においては、中性状態のエネルギー分裂が 0.1~0.2 eV 程度の X ピーク分裂として観測される。この分裂幅は原子番号の増加とともに減少するが、これは後列 Ln になるにつれて 4f 軌道の拡がりは小さくなり、配位子との相互作用が減少する結果、配置混合による安定化も小さくなるためである。MCQDPT2 法により得られた X ピークの分裂値は実験値をよく再現した。

### スピン軌道相互作用

図 1 の MCQDPT2 法によるエネルギー準位図は SO 相互作用を含んでいない。特に後期の Ln では SO 相互作用が顕著になることが知られているが<sup>[4]</sup>、SO-MCQDPT 法の結果によると、Ce 錯体においても配位子場分裂と SO 相互作用による分裂は同程度の大きさであり、SO 結合によって準位の分裂様式は顕著に変化した。中期の Ln 錯体においてもエネルギー準位の分裂は高度に複雑化した。その一方で、X ピーク分裂の理論値は SO 相互作用を含まない場合と同程度の値であった。すなわち、X ピークの分裂は 4f 電子・配位子間の相互作用を主要原因とするものであり、この結果は SO 相互作用を考慮しないモデルでも光電子脱離過程を定性的に記述することが可能であることを示唆する。

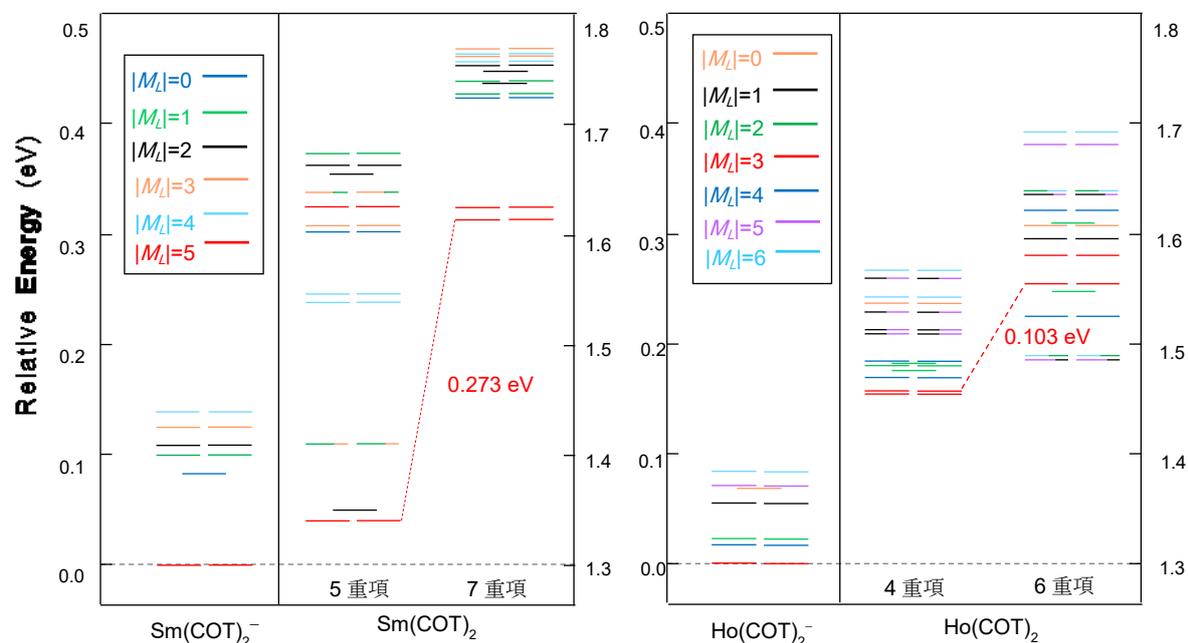


図 1. MCQDPT2 法による Sm(COT)<sub>2</sub> (4f<sup>5</sup>, L=5) と Ho(COT)<sub>2</sub> (4f<sup>10</sup>, L=6) の負イオン・中性状態のエネルギー準位。負イオン基底状態をエネルギーの原点としている。

- [1] N. Hosoya et al., *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 3051. [2] T.R. Cundari et. al., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5555. [3] M. Dolg et.al., *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 3011. [4] E. Sanoyama et.al., *J. Molec. Struct. (Theochem)* **1998**, 451, 189.

## 1E06

### イオン移動度質量分析法を用いた酸化ニッケルクラスター負イオンの構造と反応の研究

(東北大院理) ○東 将平、森山 遼一、中野 元善、大下 慶次郎、美齊津 文典

Structures and reactions of nickel oxide cluster anions investigated

by ion mobility mass spectrometry

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) ○Shohei Azuma, Ryoichi Moriyama,

Motoyoshi Nakano, Keijiro Ohshimo, and Fuminori Misaizu

【序】酸化ニッケルは酸化反応などの触媒や担持触媒として用いられている。酸化ニッケルクラスターは、酸化ニッケルの触媒作用を研究するための微視的モデルとして有用である。酸化ニッケルクラスターイオンについてCOとの反応実験が行われており、正イオンでは主にCOの吸着反応、負イオンではCOの酸化反応が観測されている[1-3]。これ以外にもこのクラスターイオンについての研究は多いが、幾何構造を実験で求めた例は少ない。クラスターイオンの反応性や反応機構を議論する上で幾何構造の知見は有用である。そこで、本研究ではイオン移動度質量分析法(IM-MS)を用いて酸化ニッケルクラスター負イオン( $Ni_nO_m^-$ )の幾何構造を求めた。IM-MSはイオンと緩衝気体との相互作用を利用して構造異性体を分離する手法である。また、IM-MSで得られる衝突断面積の実験値を、理論計算で得られる衝突断面積の理論値と比較することによって幾何構造を帰属することができる。さらに本研究では異性体及びクラスターサイズ選別された $Ni_nO_m^-$ のCOとの反応性を観測した。

【実験方法】金属Niをレーザー蒸発し、 $O_2/He$ 混合気体の超音速分子線と反応させて $Ni_nO_m^-$ を生成した。生成したイオンをパルス電場によりドリフトセルに導入した。セルには静電場が印加され、緩衝気体Heが満たされている。セル内における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り、イオンは一定の速度で移動する。クラスターイオンの衝突断面積が大きいほど、セルを抜けるのに必要な時間(到達時間)が長くなる。この到達時間の違いにより構造異性体を分離した。セルを抜けたイオンは飛行時間質量分析計により観測した。イオン輸送特性の理論[4]により、各クラスターイオンの到達時間から衝突断面積を求めた。また、緩衝気体としてCO/He混合ガスを用いることによって、ドリフトセル内で $Ni_nO_m^-$ とCOを反応させて得られる生成物を観測した。

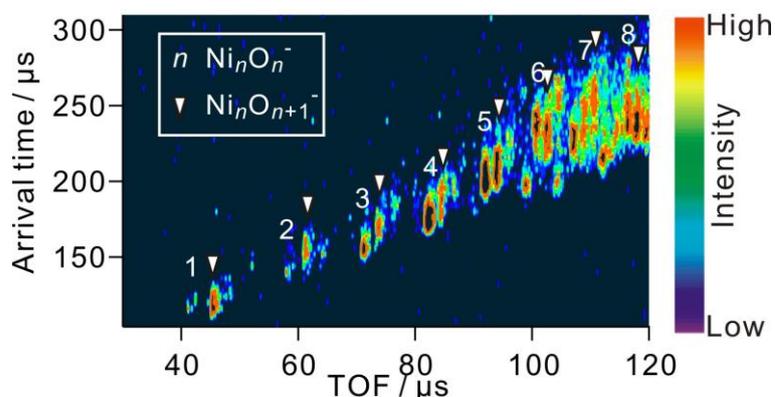


Figure 1 飛行時間-到達時間二次元プロット。横軸(飛行時間)は質量に対応し、縦軸(到達時間)は衝突断面積に対応する。

【結果と考察】 Figure 1に今回観測した $Ni_nO_m^-$ の飛行時間—到達時間二次元プロットを示した。図には $Ni_nO_n^-$ ,  $Ni_nO_{n+1}^-$ の組成が強く観測されている。クラスターサイズの増加にともない、到達時間は単調に増加した。しかし、 $n=6,7$ において、酸素原子数の増加につれて到達時間分布が特異的な変化を示した(Figure 2)。 $Ni_6O_8^-$ ,  $Ni_7O_9^-$ の到達時間分布には、到達時間の速い成分が観測された。衝突断面積の実験値と理論値の比較から、 $Ni_6O_8^-$ の速い成分をコンパクトな立体構造に帰属した。正イオン $Ni_nO_{n-1}^+$ ,  $Ni_nO_n^+$  ( $n=2-9$ )の構造は、ニッケル原子数の増加にともない、直線構造から平面構造、立体構造へと段階的に変化することを我々はすでに報告した[3]。一方、本研究の結果、 $Ni_nO_n^-$ の構造は $n \leq 8$ で立体構造ではなく、平面構造になる事がわかった。よって、 $Ni_6O_8^-$ は、 $Ni_nO_m^-$ の中でも少ない原子数でコンパクトな立体構造をとる特異なクラスターであると考えられる。

ドリフトセル内のCO濃度の増加にともなう質量スペクトルの変化をFigure 3に示した。CO濃度を0.25%にすると、0%の時に比べ、酸素過剰な $Ni_3O_4^-$ ,  $Ni_4O_5^-$ ,  $Ni_5O_6^-$ の強度の減少が観測された。先行研究では $Ni_4O_5^-$ ,  $Ni_5O_6^-$ ,  $Ni_7O_7^-$ によるCOの酸化反応が報告されている[2]。今回観測された強度の減少も、 $Ni_nO_m^-$ がCOに酸素原子を渡す以下の酸化反応が起きるためと考えられる。



さらにCO濃度を増加させると、COの酸化反応によって、より酸素原子数の少ない $Ni_8O_6^-$ ,  $Ni_9O_7^-$ が新たに観測された。CO濃度が5%の質量スペクトルでは、 $NiO_2^-$ ,  $Ni_2O_3^-$ ,  $Ni_4O_4^-$ ,  $Ni_5O_5^-$ ,  $Ni_6O_6^-$ ,  $Ni_7O_6^-$ ,  $Ni_8O_6^-$ ,  $Ni_9O_7^-$ が生成物として観測された。これらのクラスターは酸素を失いにくいクラスターと考えられる。これらの反応性の違いをクラスターの構造から議論する。

[1] C. J. Dibble et al., *J. Phys. Chem. A* **116**, 5398 (2012).

[2] K. Sakuma et al., *J. Phys. Chem. A* **117**, 3260 (2013).

[3] K. Ohshimo et al., *J. Phys. Chem. C* **119**, 11014 (2015).

[4] E. A. Mason and E. W. McDaniel, "Transport Properties of Ions in Gases", (John Wiley, New York,1998).

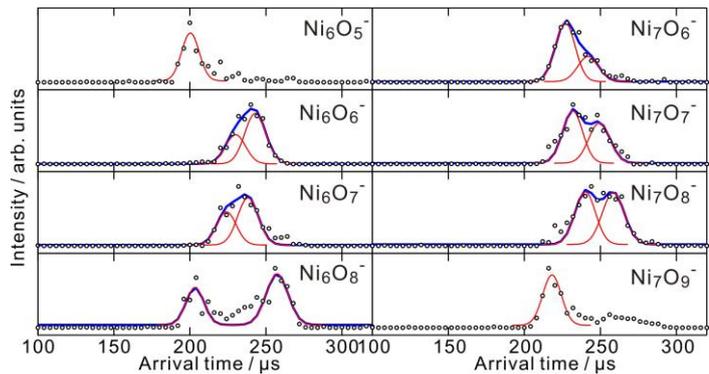


Figure 2  $Ni_nO_m^-$  ( $n=6,7$ )の到達時間分布。○: 実験値、赤線: ガウス関数、青線: ガウス関数の和

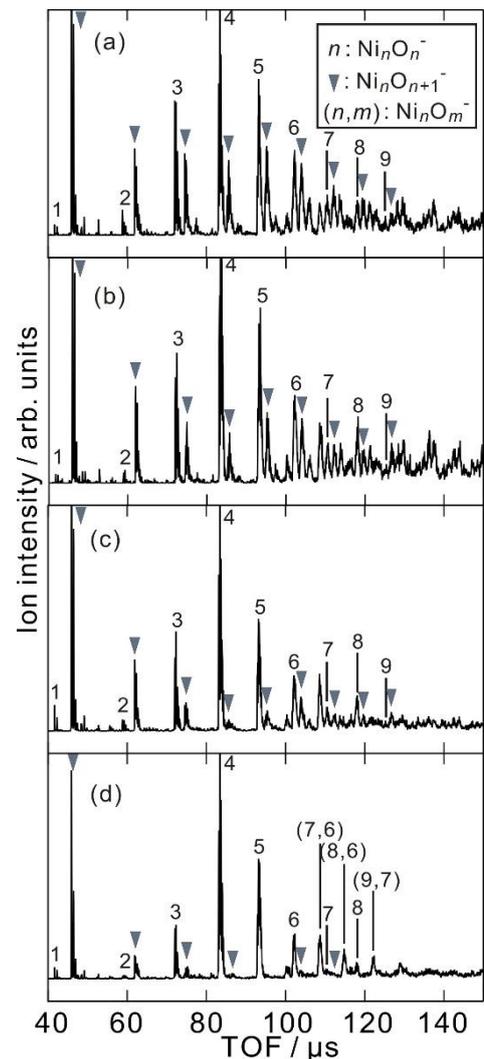


Figure 3 CO 濃度に対する質量スペクトルの変化。CO 濃度はそれぞれ(a) 0%、(b) 0.25%、(c) 1%、(d)5%。

1E07

## Comparative study on compositions and structures of niobium oxide and vanadium oxide cluster ions by ion mobility mass spectrometry

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

### INTRODUCTION

The group V metal oxides, both as bulk metal oxides and supported metal oxides, had great potential for catalytic purposes. Both of them exist as pentoxides ( $M_2O_5$ ,  $M = V, Nb$ ) in the bulk phase as catalyst with a formal oxidation state of +5. Studies on gas-phase clusters provided means to model catalytic sites and reaction mechanisms of these metal oxides. Experimental studies such as photodissociation and IR spectroscopy, along with theoretical calculations based on density functional theory, were utilized to find out the structural and electronic properties of these oxide cluster ions ( $M_mO_n^{0/+/-}$ ,  $M = V, Nb$ ).<sup>1,2</sup> The neutral  $Nb_4O_{10}$  cluster was reported to possess a  $T_d$  symmetry of tetrahedral structure, which is similar to the neutral  $V_4O_{10}$  cluster.<sup>1</sup> The corresponding cluster cations and anions should also obtain similar structures with slightly lower symmetry. It was also known from past studies of vanadium oxides cluster cations that an elongated terminal oxygen was observed in the tetrahedral structure of  $V_4O_{10}^+$ .<sup>3</sup> This elongation can act as a reactive center toward chemical reactions, which plays an important role in catalysts.

In the present study, ion mobility mass spectrometry (IM-MS) was utilized to study both vanadium oxide and niobium oxide cluster ions. The obtained structural information (collision cross sections, CCSs) is therefore compared with theoretical study to further confirm the structures of the two oxide cluster ions.

### METHODS

Both niobium and vanadium oxide cluster ions were generated by a combination of laser vaporization and supersonic expansion of mixture gas (5%  $O_2/He$  for  $V_mO_n^{+/-}$ , 10%  $O_2/He$  for  $Nb_mO_n^{+/-}$ ). The generated cluster ions were injected into an ion drift cell with an injection energy of 50 or 250 eV by a pulse electric field, and collision induced dissociation (CID) occurred around the cell entrance. Following the entrance of product ions into the ion drift cell, they experience acceleration with an applied electrostatic field and deceleration by collisions with He buffer gas filled inside the cell. The cluster ions therefore arrive the exit of ion drift cell with different arrival times. Arrival time is the time a cluster ion spent to pass through the cell, and is dependent on its interactions with the He buffer gas. Finally, the product ions were delivered through the reflectron type time-of-flight (TOF) mass spectrometer for mass analysis. The obtained data of arrival time and TOF can be used to analyze the CCSs of the cluster ions.

For theoretical study, structural candidates were first optimized with Gaussian 09, and the calculation levels were B3LYP/6-311+G(d) for vanadium oxides and B3LYP/DGDZVP for niobium oxides. Next, the theoretical CCSs of the proposed structures were calculated with projection approximation method in MOBCAL program.

### RESULTS AND DISCUSSION

First, relatively stable compositions with respect to CID were determined for vanadium and niobium oxide cluster ions ( $M_mO_n^{+/-}$ ,  $M = V, Nb$ ) with the mass spectra taken from high injection energy condition (250 eV), as shown in Table 1. The stable compositions of the

vanadium oxides were already discussed in our past study,<sup>3,4</sup> in which they had clear parity dependences as shown in the table. Both of the vanadium and niobium oxide cluster ions were formed with the building blocks MO<sub>2</sub>, MO<sub>3</sub>, and M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

Table 1. Stable compositions of vanadium and niobium oxide cluster ions.

$V_mO_n^{+/-}$	$m$ ; even	$m$ ; odd
Cations	$(V_2O_4)(V_2O_5)_{(m-2)/2}^+$	$(VO_2)(V_2O_5)_{(m-1)/2}^+$
Anions	$(V_2O_5)_{m/2}^-$	$(VO_3)(V_2O_5)_{(m-1)/2}^-$
$Nb_mO_n^{+/-}$	$m$ ; even	$m$ ; odd
Cations	$(Nb_2O_5)_{m/2}^+$	$(NbO_2)(Nb_2O_5)_{(m-1)/2}^+$
Anions	$(Nb_2O_6)(V_2O_5)_{(m-2)/2}^-$	$(NbO_3)(Nb_2O_5)_{(m-1)/2}^-$

as reported in past CID studies. The main difference of the stable species found is the number of oxygen for the cluster with even sized clusters, where the niobium oxides always has one more oxygen than that of vanadium oxide cluster ions.

Next, after determination of the stable compositions of the two oxides, the CCS of each cluster ion was calculated from the arrival time vs. time-of-flight 2D plot. CCSs of the two cluster cations are shown in Figure 1. The vanadium oxide cluster cations generally have smaller CCSs compared to niobium oxide cluster cations. The growing trends of the two oxide cluster cations are very similar up to  $m = 8$ , with an average difference of 7 Å<sup>2</sup>. However, the CCS difference decreases to less than 4 Å<sup>2</sup> for  $m = 9$  and 10, indicating a decrease in structural growth of niobium oxide cluster cations in comparison to those of vanadium oxide cluster cations.

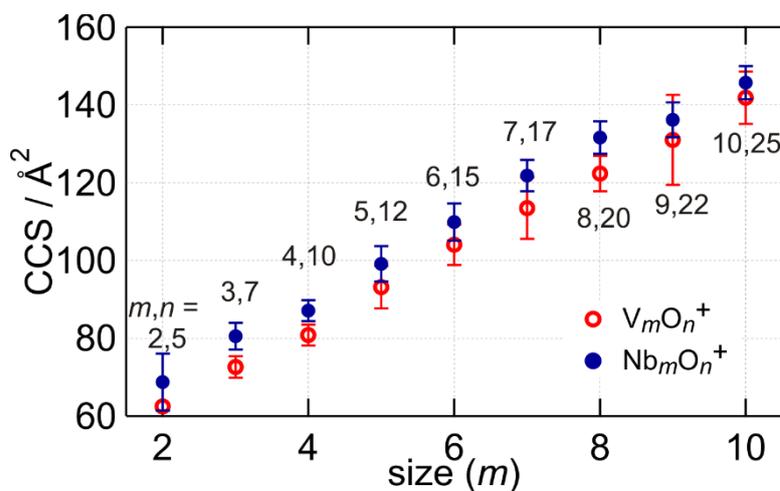


Figure 1. Collision cross sections of vanadium oxide cluster cations and niobium oxide cluster cations.

From the theoretical calculation of several proposed geometrical structures, the two oxides were proved to have similar structures as shown in Figure 2 by comparing the experimental and theoretical CCSs up to  $m = 8$ . The highly symmetric and stable tetrahedral cage structures of V<sub>4</sub>O<sub>10</sub><sup>+</sup> and Nb<sub>4</sub>O<sub>10</sub><sup>+</sup>, which were both reported in past studies,<sup>5,6</sup> are clearly proved here. The two odd numbered metal oxide ions were shown to have the same bridged and pyramid structures. As discussed above, a possible structural change should occur for Nb<sub>m</sub>O<sub>n</sub><sup>+</sup> around  $m = 9$  to 10, where the experimental CCS growth decreases relative to the vanadium oxides as shown in Figure 1.

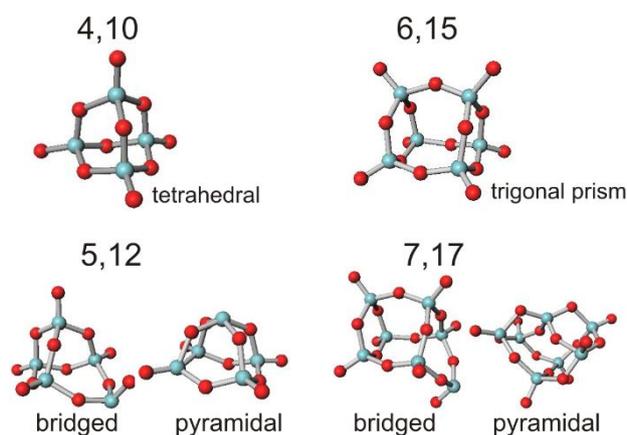


Figure 2. Stable geometrical structures of both vanadium and niobium oxide cluster cations for  $m = 4-7$ .

- [1] K. S. Molek et al., *J. Chem. Phys.*, **123**, 144313 (2005). [2] H.-J. Zhai et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 13270 (2007). [3] J. W. J. Wu et al., *J. Phys. Chem. A*, **120**, 3788 (2016). [4] R. Moriyama et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press (2016). [5] X. Zhang, and H. Schwarz, *Chem. Eur. J.*, **16**, 1163 (2010). [6] A. Fielicke et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3659 (2003).

## セリウム酸化物クラスターに担持された金原子の安定性や反応性への効果

(東大院・総合) ○永田 利明, 宮島 謙, 真船 文隆

Effect of gold atoms supported on cerium oxide clusters  
in their stability and reactivity

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

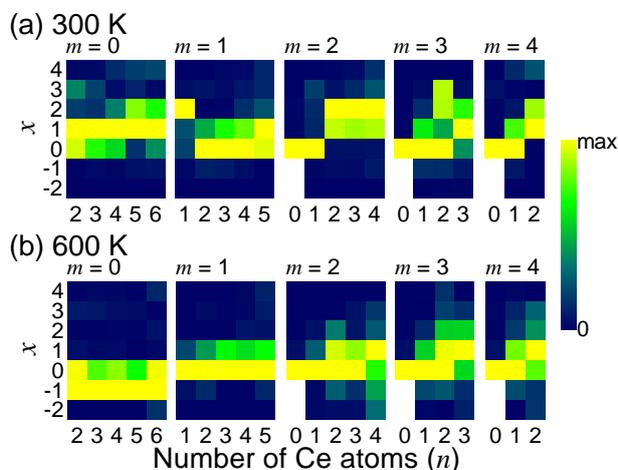
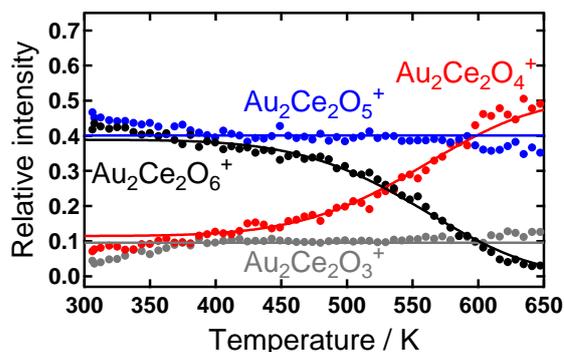
【序】酸化セリウム(セリア、 $\text{CeO}_2$ )は酸素を保持・放出する性質(酸素保持能力)を持つことから、酸化還元反応における酸素のバッファーとして働く。このような物質を助触媒として貴金属触媒の担体に用いることで、酸化還元反応を効率的に行うことができる。重要な応用例として自動車の排ガス浄化触媒が知られる。このような触媒反応を理解するためのモデル系として気相クラスターが注目されており、セリウム酸化物クラスターについても実験・理論の両面から化学反応の研究がなされてきた[1,2]。セリウム酸化物クラスターに貴金属として金を組み合わせたクラスターの安定性や反応性について以前報告したが[3]、本研究ではその担持された金原子の効果や役割について、気相実験と量子化学計算により検討した。

【実験・計算】真空チャンバー中で、キャリアガスとしてパルスバルブより  $\text{O}_2 / \text{He}$  (0–0.5%, 0.7–0.8 MPa)を導入しつつ、 $\text{CeO}_2$  と Au を同時にレーザー蒸発(532 nm および 355 nm,  $\sim 10 \text{ mJ pulse}^{-1}$ )することで金-セリウム酸化物クラスター( $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$ ;  $m \leq 4$ ,  $n \leq 7$ ,  $-1 \leq x \leq 3$ )を作製した。生成したクラスターは下流の反応管で CO (0–10%, 0.09 MPa の He で希釈, パルスバルブより導入)と反応させ、更に温度制御した延長管(室温 $\sim$ 650 K)で加熱した後、飛行時間型質量分析法(TOF-MS)で検出した。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。また、量子化学計算(B3P86)により、一部の金-セリウム酸化物クラスターについて構造最適化と自然結合軌道(NBO)解析を行った。

## 【結果・考察】

## 1. クラスターの安定組成と酸素脱離過程

室温で生成した  $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$  と、それを 600 K まで加熱した後のクラスター存在量分布を図 1 に示す。加熱により酸素原子数の減少が見られ、金を含まないセリウム酸化物クラスター( $m = 0$ )では加熱後に  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n-1}^+$ ,  $\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$  が観測されたのに対し、金を含むクラスター( $m \geq 1$ )では  $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n}^+$ ,  $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+1}^+$  が見られた。これら加熱後に残存しているクラスターが熱的に安定な組成と考えられる。セリウム原子数が等しいクラスター同士を比べると、金を 1 原子以上含むクラスターは金を含まない場合より酸素原子数が 1 つ多い組成が安定といえる。加熱実験における各クラスター強度の温

図 1. 加熱前後の  $\text{Au}_m\text{Ce}_n\text{O}_{2n+x}^+$  の存在量分布.図 2.  $\text{Au}_2\text{Ce}_2\text{O}_6^+$  からの  $\text{O}_2$  脱離(TPD プロット).

度依存性(TPD プロット、図 2)から、安定組成に対して余剰な酸素原子は  $O_2$  分子の形で脱離し、その際の活性化エネルギーは 0.2~0.6 eV 程度と見積もられた。

安定組成の  $AuCe_2O_{4.5}^+$ ,  $Au_2Ce_2O_4^+$  について量子化学計算の結果を図 3 に示す。 $AuCe_2O_5^+$  からの  $O_2$  脱離に必要なエネルギーは 1.61 eV と見積もられ、これは実験で 600 K までに  $O_2$  脱離が観測されたクラスターより大きい値であり、 $AuCe_2O_5^+$  が  $O_2$  脱離を起こさない安定組成であることに対応する。 $AuCe_2O_{4.5}^+$  では酸素原子と結合した金原子は正電荷を持つ。金-セリウム酸化物クラスターの安定組成 ( $Au_mCe_nO_{2m}^+$ ,  $Au_mCe_nO_{2m+1}^+$ ) が、金を含まないクラスター ( $Ce_nO_{2n-1}^+$ ,  $Ce_nO_{2n}^+$ ) より多くの酸素原子を持つのは金原子が +1 の酸化数をとることに由来すると考えられる。一方、金が酸化された状態にあるのであれば、金原子数 ( $m$ ) の増加に伴い安定組成の酸素原子数も増加することが考えられるが、実際は  $m = 2 \sim 4$  でも  $m = 1$  と同様の安定組成であった。 $Au_2Ce_2O_4^+$  の金原子の正電荷は 2 原子合計 (+0.70) で  $AuCe_2O_4^+$  の金 1 原子 (+0.73) と同程度の自然電荷であり、金原子数が増加してもクラスターの酸化状態に対する効果は金 1 原子の場合と大きく変化しないと考えられる。

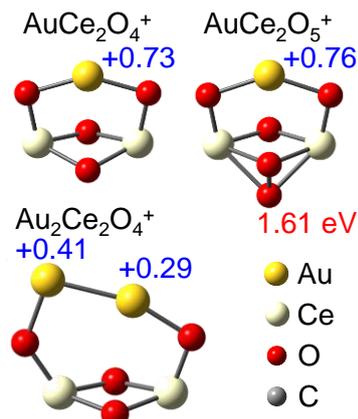


図 3.  $AuCe_2O_{4.5}^+$ ,  $Au_2Ce_2O_4^+$  の構造。赤字は  $O_2$  脱離に必要なエネルギー、青字は金原子の自然電荷。

## 2. 金 - セリウム酸化物クラスターの CO との反応性

金-セリウム酸化物クラスターに CO を反応させると、クラスターへの CO 付加反応が見られた。CO との反応による  $Au_mCe_nO_{2n+x}^+$  の増減と CO 付加体 ( $Au_mCe_nO_{2n+x}(CO)^+$ ) の生成量を図 4 に示す。セリウム酸化物クラスター ( $m = 0$ ) では CO 付加がほとんど見られないのに対し、金を含むクラスター ( $m \geq 1$ ) では広い組成で CO 付加体の生成が確認され、この際の実験速度定数は  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  程度であった。CO 付加クラスター ( $Au_mCe_nO_{2n+x}(CO)^+$ ) を 600 K まで加熱しても CO の脱離は見られず、クラスターと CO の結合の強さを示している。

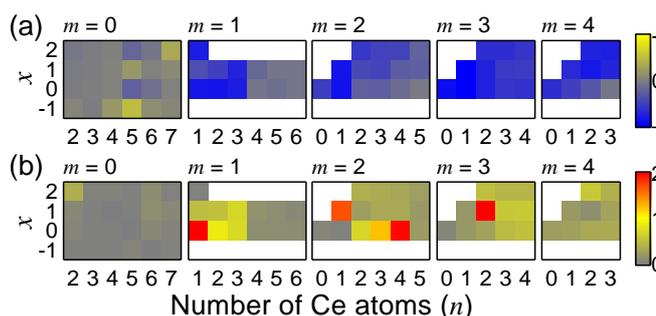


図 4. CO との反応による (a)  $Au_mCe_nO_{2n+x}^+$  の増減、(b)  $Au_mCe_nO_{2n+x}(CO)^+$  の生成量。

$Ce_2O_4^+$ ,  $AuCe_2O_4^+$  に CO が付加したクラスター ( $Ce_2O_4(CO)^+$ ,  $AuCe_2O_4(CO)^+$ ) の量子化学計算結果を図 5 に示す。CO の付加が観測されなかった  $Ce_2O_4^+$  は CO に対する結合が弱く、CO が付加しても元の構造をほぼ保持する。一方、顕著な CO 付加反応を示した  $AuCe_2O_4^+$  では、クラスターの構造変化とともに CO が金原子に強く結合した。金原子が CO に対する吸着サイトとして働くことで、金を含まないセリウム酸化物クラスターでは見られなかった CO 付加反応が観測されたのだと考えられる。

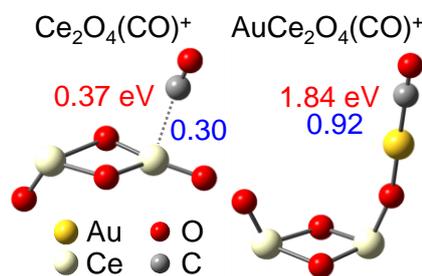


図 5.  $Au_{0.1}Ce_2O_4(CO)^+$  の構造。赤字はクラスターと CO の結合エネルギー、青字は結合次数。

【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**, 10255–10263 (2015).

[3] 永田利明, 工藤沙紀, 宮島謙, 真船文隆, 第 7 回分子科学討論会, 4A14, 京都, 2013 年 9 月。

## Platinum oxide cluster ions studied by thermal desorption spectrometry

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

**【序】** 白金は触媒の活性物質として重要な役割を果たしていることから、白金の気相クラスターの反応性についても多くの研究がなされてきた。一連の研究の中で中性の Pt クラスター(4~12 量体)と  $N_2O$  の反応について、酸素原子が 3 個以上は付着しにくいこと、酸素原子付着の反応速度定数が  $10^{-13} \sim 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  であることが分かっている[1,2]。一方、白金は酸素存在下で加熱すると  $PtO_2$  が蒸気圧を持つため拡散することが知られており、触媒の分散度低下の要因の一つになっている[3]。本研究では白金と酸素の結合について情報を得るため、気相生成した白金酸化物クラスターに昇温脱離法(TPD)を適用し、加熱によるクラスター組成の変化を調べた。また白金酸化物のクラスターに対して、NO を反応させ、生成する組成範囲の違いを調べ、さらに昇温脱離法によって吸着様式の推定を試みた。

**【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 Pt 金属棒に、 $Nd^{3+}$ :YAG レーザーからレーザーパルス(532 nm, ~8 mJ/pulse)を集光して蒸発させた。これにパルスバルブから酸素を添加したヘリウムキャリアガス(背圧 9 気圧)を噴射し  $Pt_nO_m^+$  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 NO 添加ヘリウムガス(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。さらにクラスターとヘリウムの混合物を室温から 1000 K まで制御できる加熱延長管に通し加熱することで、クラスター組成の変化を調べた。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】**

## 白金酸化物クラスター組成の加熱による変化

Fig. 1a に 0.5% $O_2$ /He キャリアガス中のレーザー蒸発法により生成された白金酸化物正イオンクラスター  $Pt_nO_m^+$  ( $n = 2-4$ ) の質量スペクトルを示した。以下、クラスター組成を (Pt, O) = ( $n, m$ ) と略記する。加熱延長管を加熱したところ、一部の酸素が多い組成のクラスターは相対的に強度の減少が見られた。組成別強度の温度による違いをみると、Fig. 1b に示したように室温では酸素原子数に幅があるが 1000 K 付近では ( $n, m$ ) = (2, 2), (3, 3), (4, 4), (5-6, 5), (7, 6), すなわち  $n:m = 1:1$  の組成に収斂することがわかる。例えば、室温で生成した  $Pt_4O_{4.7}^+$  は  $T_{\text{tube}} \geq 804 \text{ K}$  では  $Pt_4O_4^+$  だけ残った。室温で 1:1 組成より多く付着していた酸素原子はクラスターと比較的弱く結合していると考えられる。

次に Fig. 2 に組成変化の過程をより詳細に見るための昇温脱離プロファイルを示す。(c) で(4, 5)が 700 K 付近で加熱により減少する

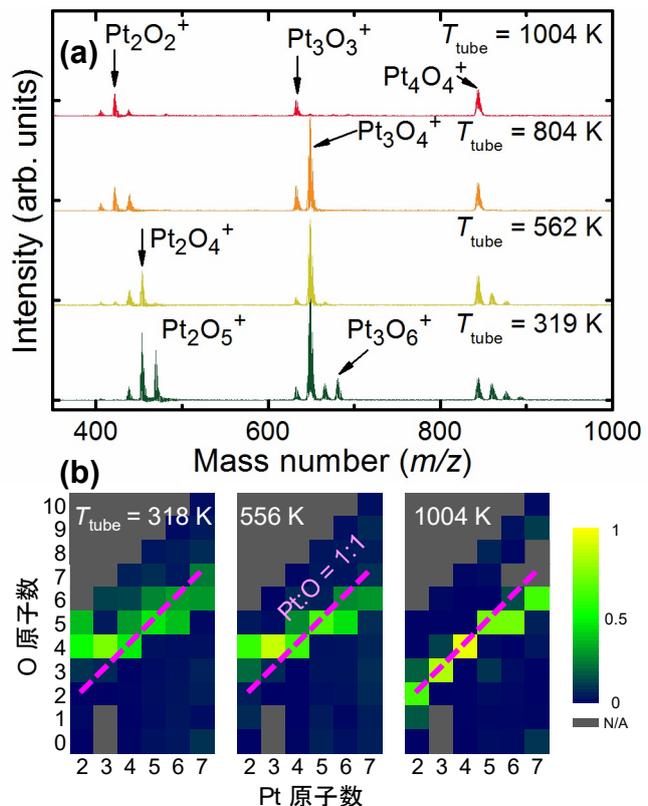
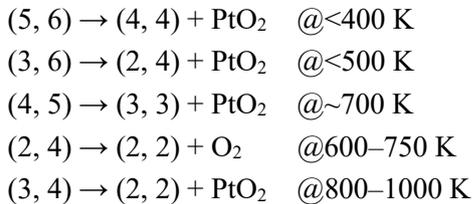


Fig. 1 (a) 白金酸化物クラスターの質量スペクトルの加熱に伴う組成変化 (b) クラスター組成分布 Pt 原子数ごとに正規化した強度を色で示した。斜めの破線は  $n:m = 1:1$  を示す。

が、 $O_2$  が脱離するのであれば生成する(4, 3)は出現せず、同じ温度領域で Pt 原子数が一個小さい(3, 3)の増加分に含まれていると考えられる。また、800 K で(3, 4)が急激に減少するのに呼応して(2, 2)が急上昇している。(2, 2)の一部は 600–750 K で(2, 4)から酸素放出により生じている。こうした各組成の増減の解析から各温度帯で次の反応が見いだされた。

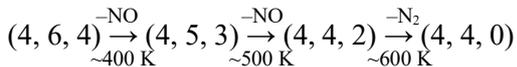


このように白金酸化物は  $O_2$  0.5% 添加ヘリウムキャリアガス中で加熱すると 1:1 組成は残り、それより酸素原子が 2 個以上多いクラスターは室温付近で消滅し、また酸素原子が 1 個多いクラスターはおおむね  $> 700 \text{ K}$  で  $PtO_2$  をを放出し、金属原子数が減った 1:1 組成のクラスターへ変化することがわかった。

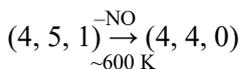
### 白金酸化物クラスターと NO ガスとの反応

白金酸化物クラスターと NO ガスの反応により  $Pt_nO_mN_p^+$  クラスター ( $n, m, p$ ) が生成された。白金が 4 原子の場合の結果を Fig. 3 に示した。分布は散らばっているが、酸素のみの組成に NO が逐次付着した組成よりも窒素が多い組成が多く観測されたことから、室温で NO が複数クラスターに反応すると、 $O_2$  が放出されることが示唆される。

次に NO との反応生成物を加熱したところ、主な組成においては NO の脱離ののち最終段階で  $N_2$  が脱離することが分かった。



また、次の副反応も共存している。



Pt 原子数が 4–6 個では 700 K 付近までに NO 付着生成物が脱離し、N 原子が 2 つ以上残ったものはなくなり、(5, 5, 1), (4, 4, 1) や (3, 3, 1) といった N 原子が 1 つ残ったものは 1000 K まで壊れず残った。以上より、白金酸化物クラスター上に付着した NO は 600 K 程度の加熱でようやく脱離する程度の比較的大きなエネルギーで付着していること、少なくとも 1 つと 2 つめの窒素原子は分子状ではなく解離吸着していると推測できる。さらに酸化物の昇温脱離の結果と合わせると白金酸化物は  $PtO_2$  の揮発が無視できる  $< 700 \text{ K}$  で NO ガスの  $N_2$  への分解の触媒として使用できることが示された。

### 【参考文献】

- [1] 山本 博隆, 宮島 謙, 真船 文隆, 分子科学討論会 2012, 2D13.
- [2] H. Yamamoto, K. Miyajima, T. Yasuie, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12175–12183.
- [3] L. Hannevold, O. Nilsen, A. Kjekshus, H. Fjellvag, *J. Cryst. Growth* **2005**, *279*, 206–212.

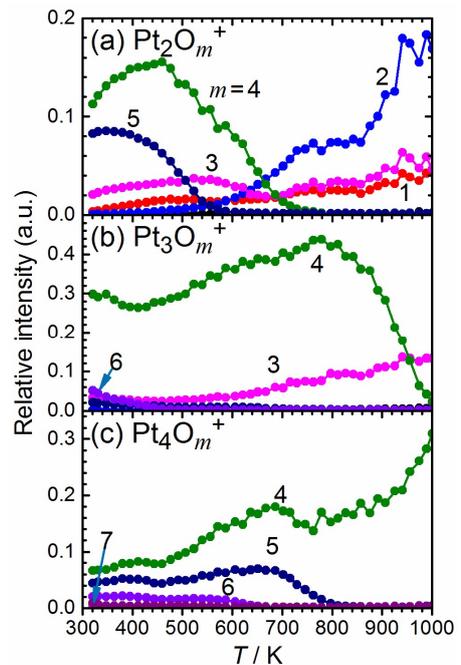


Fig. 2 Pt 原子数別の  $Pt_nO_m^+$  クラスターの昇温脱離プロファイル

強度は観測された全イオンの総和で正規化

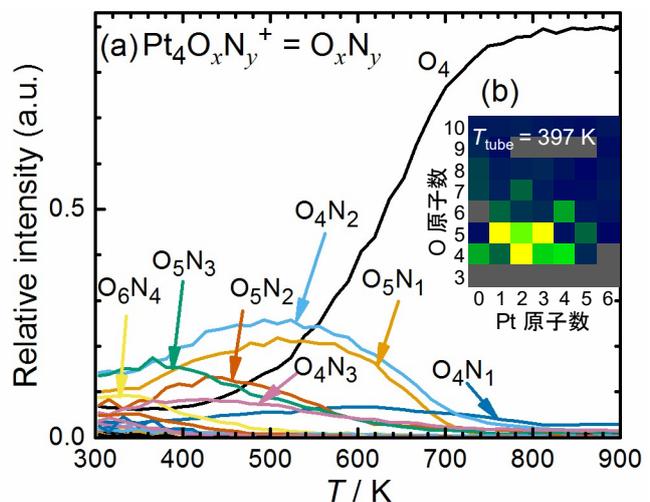


Fig. 3  $Pt_4O_m^+$  クラスターと NO ガスを反応させて得た  $Pt_4O_mN_p^+$  クラスターの (a) 昇温脱離スペクトル 挿絵 (b) は 397 K での強度分布

## 中赤外自由電子レーザーを用いた ロジウム酸化物クラスターの光解離過程

(東大院・総合文化\*, ラドバウド大学\*\*) ○小山 航平\*, 永田 利明\*, 工藤 聡\*, 宮島 謙\*,  
Douwe Huitema\*\*, Valeriy Chernyy\*\*, Joost Bakker\*\*, 真船 文隆\*

### Infrared photodissociation spectroscopy of rhodium oxide cluster cations by using infrared free electron laser

(The University of Tokyo\*, Radboud University\*\*) ○Kohei Koyama\*, Toshiaki Nagata\*, Satoshi  
Kudoh\*, Ken Miyajima\*, Douwe Huitema\*\*, Valeriy Chernyy\*\*, Joost Bakker\*\*, Fumitaka Mafuné\*

#### 【序】

自動車の排気ガス触媒として Pt, Pd, Rh を用いた三元触媒が実用化されており、Rh は NO を N<sub>2</sub> に還元する役割を担っている。しかし、Pt, Pd, Rh は希少で高価であり、安価な代替触媒の開発が望まれている。Rh 上の NO 還元反応の反応機構の詳細な解明は、新規触媒開発のために必須であり、今日までに数多く研究されてきた。Mackenzie らは Rh<sub>n</sub><sup>+</sup>クラスターと NO の衝突誘起解離(CID)実験を行い、NO 吸着反応(Rh<sub>n</sub><sup>+</sup> + NO → Rh<sub>n</sub>(NO)<sup>+</sup>)と NO 還元反応(Rh<sub>n</sub>(NO)<sup>+</sup> + NO → Rh<sub>n</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> + N<sub>2</sub>)が進行することを報告している[1]。さらに、NO 還元反応で生じた Rh<sub>n</sub><sup>+</sup>上に取り残された O 原子によって、さらなる NO 還元反応が妨害されることも報告されている[1]。例えば、Rh<sub>6</sub><sup>+</sup>クラスターは、O 原子が 4 つ Rh<sub>6</sub><sup>+</sup>クラスター上に取り残されると、NO が 2 分子吸着しても還元反応が起こらず、吸着反応のみが起こるようになる(Rh<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(NO)<sup>+</sup> + NO → Rh<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(NO)<sub>2</sub><sup>+</sup>)。量子化学計算によると、NO が Rh<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>上で解離吸着する経路は 3 つ考えられるが、エネルギー障壁が高いあるいは中間体のエネルギーが高いことから、NO が解離吸着できず還元反応が進行しないという結果が得られている[2]。量子化学計算から得られた反応経路を実証するために、Rh<sub>6</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>クラスターの構造を実験的に確かめる必要がある。本実験では中赤外自由電子レーザーを用いて赤外解離分光を行い、Rh<sub>6</sub>O<sub>4-6</sub><sup>+</sup>クラスターの構造を決定した。

#### 【実験方法・計算方法】

Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz, 25 mJ/pulse)を真空チャンバー内の Rh 金属ロッドに集光し、7 気圧の He と O<sub>2</sub> (0.016%)と Ar(0.6%)を混合したガスを吹き付け冷却して、Rh<sub>n</sub>O<sub>m</sub>Ar<sub>p</sub><sup>+</sup>クラスターを生成した。クラスターがスキマーを通った後に、300–1200 cm<sup>-1</sup>の IR レーザーパルス照射し、飛行時間型質量分析器によって質量分析した。IR レーザーパルスは 5 Hz で同期されており、IR レーザー off と on の質量スペクトルの変化から赤外多光子解離(IRMPD)スペクトルを得た。構造最適化及び振動数計算(B3LYP/Rh:SDD; O, Ar:aug-cc-pVDZ)から得た IR 振動スペクトルと比較することで、Rh<sub>6</sub>O<sub>4-6</sub><sup>+</sup>クラスターの構造を検討した。

#### 【結果及び考察】

図 1 はレーザー蒸発によって生成したロジウム酸化物クラスターに IR レーザーを照射しなかったとき(IR<sub>off</sub>)と、680 cm<sup>-1</sup>の IR レーザー(IR<sub>on</sub>)を照射したときの質量スペクトルである。IR<sub>off</sub>の時には、Rh<sub>6</sub>O<sub>3-8</sub><sup>+</sup>クラスターに Ar が付着した Rh<sub>6</sub>O<sub>3-7</sub>Ar<sub>1,2</sub><sup>+</sup>が観測された。これらのクラスターに 680 cm<sup>-1</sup>の IR レーザーを照射すると Rh<sub>6</sub>O<sub>4-6</sub>Ar<sub>1,2</sub><sup>+</sup>の強度が減少したことから、赤外光を吸収し Ar 脱

離が起こったと考えられる。図2は  $IR_{\text{off}} - IR_{\text{on}}/IR_{\text{off}}$  を波数に対して示したもので、(a)は Ar が脱離することから求めた IRMPD スペクトルである。実測スペクトル(a)では 690, 615, 490  $\text{cm}^{-1}$  に特徴的なピークがあらわれた。(b, c)は量子化学計算で構造最適化し求めた 2 つの安定構造に対する振動スペクトルである。(c)は Rh が tetragonal bipyramid 構造をとっており、三角形の hollow site に吸着した O 原子から由来するピークが 570  $\text{cm}^{-1}$  に現れている。一方(b)は capped square pyramid 構造をとっており、bridge site に吸着した O 原子の振動ピークが 690  $\text{cm}^{-1}$  に現れている。実験で得られた IRMPD と量子化学計算を比較すると、(b)が(a)の実験結果を非常によく再現していることから、 $\text{Rh}_6\text{O}_4^+$  は(b)の構造をとっていることが分かった。 $\text{Rh}_6\text{O}_5^+$ ,  $\text{Rh}_6\text{O}_6^+$  も 690, 615  $\text{cm}^{-1}$  に  $\text{Rh}_6\text{O}_4^+$  と共通なピークが得られたため、bridge site に吸着した O 原子が存在する可能性があることが分かった。 $\text{Rh}_6\text{O}_5^+$ ,  $\text{Rh}_6\text{O}_6^+$  については本発表で詳細に議論する。

$\text{Rh}_6\text{O}_{0.3}^+$  は NO 還元反応を起こすことが実験的に分かっており、DFT 計算によって Rh 原子同士が tetragonal bipyramid 構造をとるとされている[1, 2]。また、DFT 計算によると N 原子は Rh がなす三角形の hollow site に、O 原子は bridge site に吸着する傾向がある[3]。 $\text{Rh}_6\text{O}_{4.6}^+$  は prism 型をとっておらず、Rh がなす三角形の数が減少する。結果として、N 原子が hollow site に吸着できなくなるため、 $\text{Rh}_6^+$  に O 原子が 4 つ以上吸着すると NO の解離吸着が進行しないと考えられる。 $\text{Rh}_6\text{O}_4^+$  上で NO が解離する反応経路は、Harding らによって DFT 計算から考察がなされている[2]。(b)か(c)の構造に NO を分子吸着させ、そこから解離させるとき、3 つの発熱的な反応経路が考えられる。しかし、分子吸着させたときのエネルギーが、安定なものに比べて 1-2 eV 程高く不安定な構造から反応を進行させる必要があることと、解離吸着させるときに 0.5-1 eV 程の活性化障壁が原因で NO の解離反応が進行しないことが示唆されている。今回の実験結果から  $\text{Rh}_6\text{O}_4^+$  の構造を(b)と決定し、Harding らの計算結果を一部検証することができた。

#### 参考文献

- [1] Anderson, M., *et al. J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10992–11000.
- [2] Harding, D. J., *et al. J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 124304.
- [3] Torres, M., *et al. J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8350–8360.

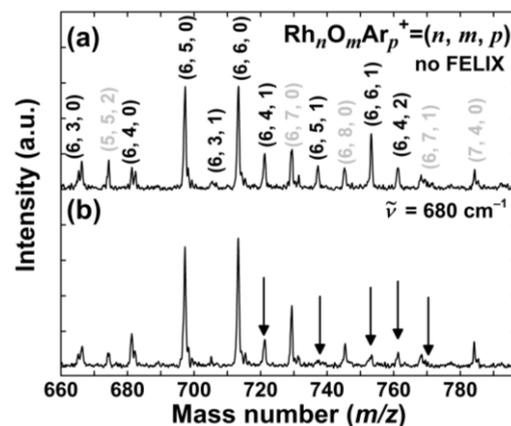


図1 Ar でタグ付けしたロジウム酸化物の質量スペクトル (a) IR 非照射, (b) 680  $\text{cm}^{-1}$  照射

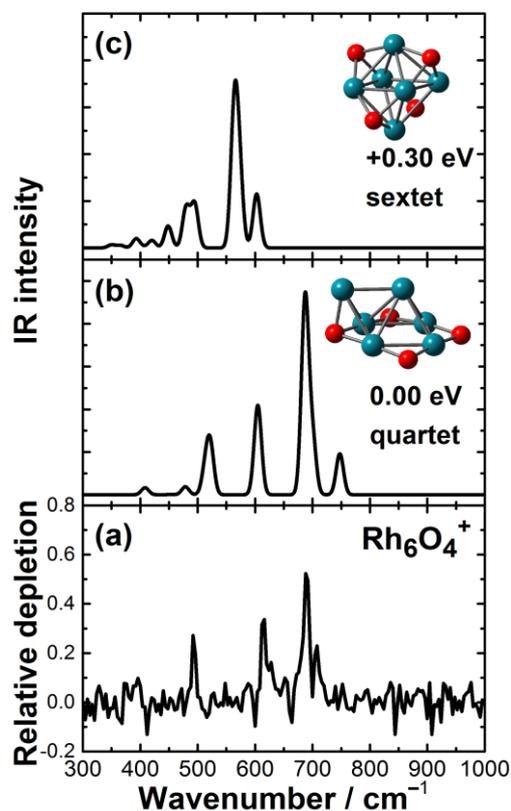


図2 (a) IRMPD スペクトル, (b), (c) DFT による振動スペクトル 数値は最安定構造からのエネルギー差