

# 1E11

## ネオンマトリックス中に捕捉されたビスマス二量体の PL マップにおけるサテライト構造

(近大院総合理工)○遠藤あすか, 畑中美穂, 森澤勇介, 若林知成

Satellite structures in the PL map of bismuth dimer trapped in neon matrices.

(Kindai Univ. Graduate of Science of Engineering)

○Asuka Endo, Miho Hatanaka, Yusuke Morisawa, Tomonari Wakabayashi

【はじめに】キセノン化合物の合成が報告がされて以来[1]、希ガスを含む化合物の結合性が議論されてきた。希ガスとの結合性を示す原子団には通常ハロゲンが含まれており、ネオンでは、フッ素が結合した化合物のみ報告されている[2]。本研究では、固体ネオン中にビスマス二量体  $\text{Bi}_2$  を捕捉し[3, 4]、可視光照射によって観測される発光スペクトルの解析を進めた結果、 $\text{Bi}_2$  の振電バンドに付随する系統的な信号を確認した。発光スペクトルにあらわれる微細構造は、 $\text{Bi}_2$  とネオンの相互作用に由来すると考えられる。

【実験】ビスマスを入れたルツボを  $10^{-5}$  Pa の真空槽内で約 1000 K まで昇温し、ビスマス蒸気を生成した。発生したビスマス蒸気に含まれる成分に由来する  $\text{Bi}^+$  と  $\text{Bi}_2^+$  の信号を四重極質量分析器を用いて確認し、3 K のサファイア基板上に過剰のネオンガスとともに凝縮させ、マトリックス試料とした。試料に 540.0 nm から 565.6 nm までの可視光を 0.1 nm ずつ波長を変えながら照射し、それぞれの発光スペクトルを分光器(分解能 0.1 nm)と CCD アレイを用いて検出した。

### 【発光スペクトル】

図1は励起波長を 562.1 nm から 560.0 nm まで変化させて測定した発光スペクトルである。 $\text{Bi}_2$  由来の振動プログレッションを観測し、文献[3, 4]を参考に振動量子数の帰属を行った。本実験での  $\text{Bi}_2$  の基底状態 X と励起状態 A の調和振動数  $\omega_e$  はそれぞれ  $174.2 \text{ cm}^{-1}$ 、 $137 \text{ cm}^{-1}$  であり、文献値とよい一致を示した[3, 4]。はっきりと目立つゼロフォノンライン(ZPL)による一連のピークに加えて、今回新たに、励起波長とともに発光波長もシフトする弱い共鳴が各振電バンドに付随してあらわれるのを観測した。

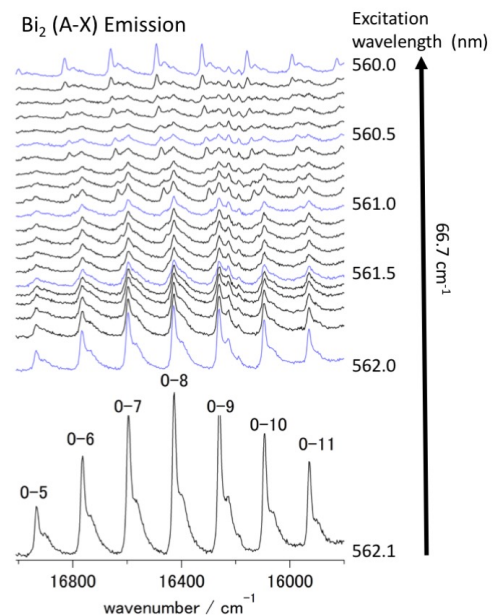


図1 ネオンマトリックス中における $\text{Bi}_2$  (A-X)の発光スペクトル。

## 【PL マップ】

振動バンドに付随するサテライトの規則性を確認するため、縦軸に励起エネルギー、横軸に発光エネルギーをとり、Photoluminescence (PL) マップを作成した(図2)。赤は発光強度が高く、青は発光強度が低い。Bi<sub>2</sub>由来のZPLは赤い点で示されており、振動数がほぼ等間隔であらわれる。一方、サテライトバンドは励起エネルギーの増加とともに発光エネルギーも増加していることがわかる(図3に拡大図)。サテライトピークは励起エネルギーと発光エネルギーともに約10 cm<sup>-1</sup>の間隔であらわれる。以上の観測結果は、図4のようなエネルギーダイアグラムで説明できる。Bi<sub>2</sub>とネオンとの相互作用によって新たな振動準位が生じることを、分子軌道計算によって検討したので報告する。

[1] N. Bartlett, Proc. Chem. Soc. 218 (1962).

[2] T. G. Finn et al. Appl. Phys. Lett. **33**, 148 (1978).

[3] G. Gerber et al. J. Chem. Phys. **64**, 3410 (1976).

[4] V. E. Bondybey et al. Chem. Phys. Lett. **76**, 30 (1980).

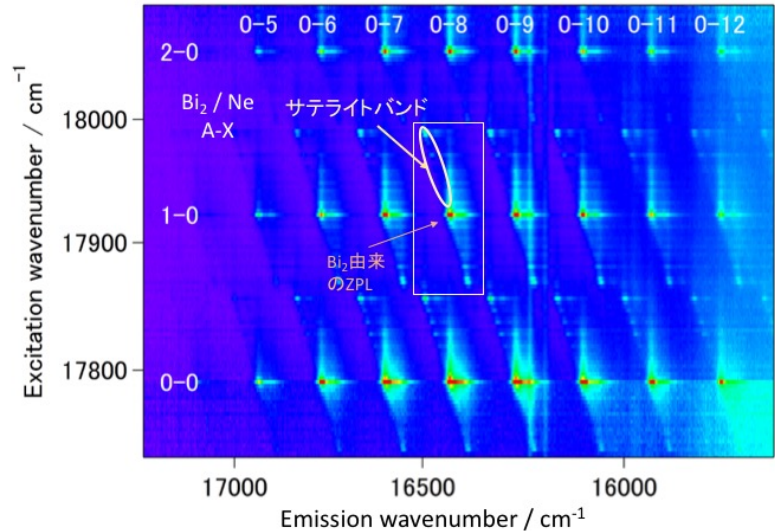


図2 Bi<sub>2</sub>(A-X)/Neの励起-発光強度プロット(PLマップ)。白枠を1つのユニットとすると、同様のパターンが各振電バンドに観測されていることがわかる。

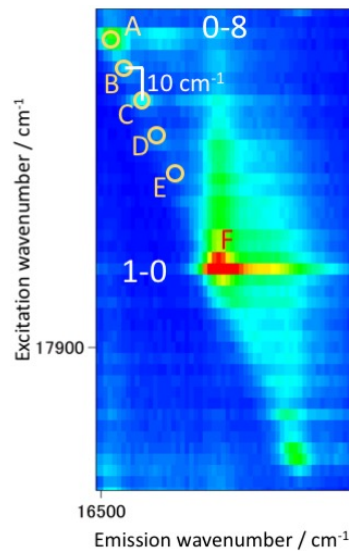


図3 PLマップの拡大図。図2の白枠を拡大すると、サテライトバンドはA~Eのように飛び飛びに共鳴している。FはBi<sub>2</sub>由来の遷移。

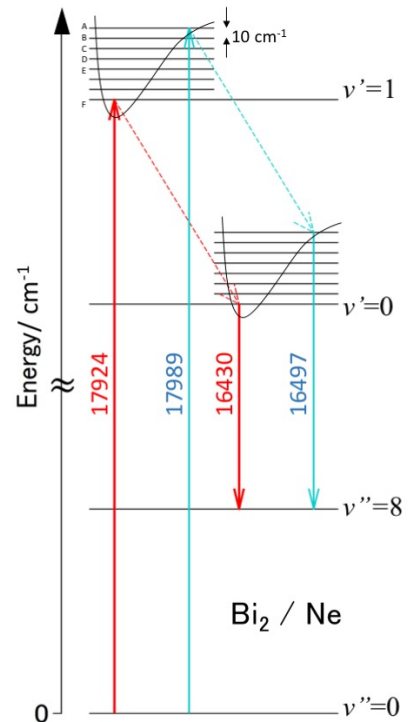


図4 Bi<sub>2</sub>(A-X)/Neのエネルギーダイアグラムの模式図。Bi<sub>2</sub>由来のZPL(図3のF)とサテライトバンドの遷移の1つ(図3のA)を例にした。

## 1E12

### 珪酸塩 (Mg, Fe-Si-O) クラスタと炭化水素等の生成に関わる分子との反応

(九大院理) ○荒川雅, 重田翼, 寺崎亨

#### Reaction of silicate (Mg, Fe-Si-O) clusters with molecules relevant to formation of hydrocarbons

(Kyushu University) ○Masashi Arakawa, Tsubasa Omoda, and Akira Terasaki

【序】 Fischer-Tropsch 反応は Fe や Co による触媒反応であり、CO と H<sub>2</sub> を原料とした長鎖炭化水素の生成法として知られる。この触媒反応は工業的に重要である一方で、宇宙での有機分子生成にも関与していると考えられている。惑星形成の初期段階である原始惑星系円盤には、炭化水素、アルコールやアルデヒドなど、様々な有機分子が存在する。Fe, Mg, Si, O は宇宙空間に存在する微粒子の主要構成元素であり、これらの元素から成る珪酸塩微粒子の触媒反応が有機分子生成の有力な説である。そこで、原始惑星系円盤での化学反応過程の解明を目指し、珪酸塩微粒子のモデルとしてクラスターを取り上げ、珪酸塩クラスター ((Mg,Fe)<sub>l</sub>Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup>) と炭化水素等の生成に関わる分子 (CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>) との反応実験を行った。

【実験】 これまでに報告してきた鉱物クラスターの生成[1]で得られた知見を基に、マグネトロンスパッタ型クラスターイオン源において、マグネシウム、鉄および珪素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、(Mg,Fe)<sub>l</sub>Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup>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, H<sub>2</sub>O もしくは H<sub>2</sub> ガスを連続的に導入した反応セルに導いた。(Mg,Fe)<sub>l</sub>Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup>がセルを通過する約 200 μs の間に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 を用いた量子化学計算により、反応物および生成物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) 解析で求めた。

【Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup>と CO, H<sub>2</sub>O との反応】 まず、珪酸塩の基本構造を形成する珪素酸化物に着目し、対イオンである Mg, Fe を含まない酸化珪素クラスター負イオン (Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup>, n = 3-8, 2n-1 ≤ m ≤ 2n+2) と CO, H<sub>2</sub>O との反応を観測した。CO との反応では主に CO 吸着が観測され、Si:O = 1:2 に対して酸素過剰な m ≥ 2n+1 の組成で反応速度が大きいことが分かった[2]。m ≥ 2n+1 のクラスター構造中に存在する例外的に局在電荷の高い dangling O 原子が吸着サイトとなり、CO からの電子の部分電荷が供与されることで結合を形成する。また、反応サイトの選択性は、Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup>の局在した半占軌道 (SOMO) の位置に支配されることが示された[2]。一方で、H<sub>2</sub>O との反応では、

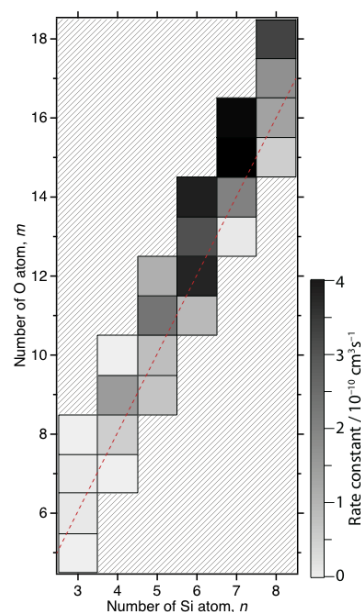


図1. Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup>へのH<sub>2</sub>O吸着反応の速度定数. 赤い破線は m = 2n を示す。

主に H<sub>2</sub>O の付加が観測された。H<sub>2</sub>O 付加反応の速度定数を図 1 に示す。n, m が大きいほど反応速度が大きい傾向にあるが、CO との反応のように、特定の組成で反応速度が大きくなるような明瞭な傾向は見出せなかった。

H<sub>2</sub>O の反応サイトを明らかにするために、量子化学計算により Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> とその水付加物 (n = 4, 5; 2n-1 ≤ m ≤ 2n+1) の構造最適化を行った。図 2 上段に Si<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, Si<sub>5</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> の最安定構造を示す。これらの構造中の Si 原子は、2 配位、平面 3 配位、三角錐型 3 配位、SiO<sub>4</sub> 四面体を形成する 4 配位の 4 種類に分類される。Si<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, Si<sub>5</sub>O<sub>9</sub><sup>-</sup>, Si<sub>5</sub>O<sub>10</sub><sup>-</sup> (図 2a, b, c) は、三角錐型 3 配位を 1 つ持つ。一方、Si<sub>5</sub>O<sub>11</sub><sup>-</sup> (図 2d) は、平面 3 配位の Si 一つと SiO<sub>4</sub> 四面体 3 つから成る。SiO<sub>4</sub> 四面体の内 2 つは互いに 1 つの O 原子を共有し、dangling O 原子を 1 つずつ持つ。これら 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 原子のペアを“DOP”と呼ぶ。図 2 中段には半占軌道 (SOMO) の等値面を示した。Si<sub>5</sub>O<sub>9</sub><sup>-</sup>, Si<sub>5</sub>O<sub>10</sub><sup>-</sup> (図 2a', b') では 3 配位の Si 近傍に、Si<sub>5</sub>O<sub>11</sub><sup>-</sup> (図 2c') では DOP 近傍に SOMO が局在している。

それぞれの Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> に対する H<sub>2</sub>O 付加物の最安定構造を図 2 下段に示す。Si<sub>5</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> に対する H<sub>2</sub>O の結合エネルギーは Si<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> と比較して大きく、実験結果と符合する。ここで、H<sub>2</sub>O は OH と H に解離して付加している。SOMO が三角錐型 3 配位の Si 近傍に局在したクラスター (図 2 a, b, c) では OH が Si 上に付加し、H が SiO<sub>4</sub> 四面体中の dangling O 原子に付加する。一方で、SOMO が DOP 近傍に局在したクラスター (図 2d) では、DOP の片方に OH が付加し、3 配位の Si に H が付加することが示された。いずれの場合も、SiO<sub>3</sub>(OH) 四面体を形成するように付加している。以上のように、H<sub>2</sub>O の吸着サイトは CO と同様、SOMO の位置に支配されることが示された。

**【Mg<sub>l</sub>Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> と CO, H<sub>2</sub>O との反応】** Mg<sub>l</sub>Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> (l = 1-3, n = 1, m = 3-6) と CO, H<sub>2</sub>O との反応を観測した。CO との反応では CO<sub>2</sub> の生成、H<sub>2</sub>O との反応では O<sub>2</sub> の生成を示す実験結果が得られた。また、CO, H<sub>2</sub>O との反応の両方について、反応速度定数は Mg を含まない Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> に比べて一桁程度大きく、Mg の存在で反応性が大きく変化することが分かった。Mg<sub>l</sub>Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> の構造最適化により、m が小さなクラスターでは Mg 上に、m が大きなクラスターでは dangling O 上に SOMO が局在することが示された。SOMO の位置と反応性に相関が見出され、Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> と CO, H<sub>2</sub>O との反応と同様、SOMO の位置が反応性を支配することが示唆された。

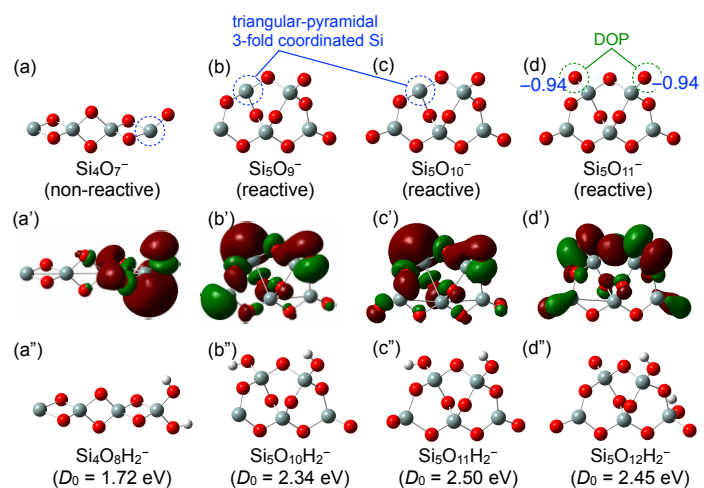


図 2. Si<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup>, Si<sub>5</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> の最安定構造とその SOMO の等値面および H<sub>2</sub>O 付加物の最安定構造。

[参考文献]

[1] M. Arakawa, K. Kohara, and A. Terasaki, *J. Phys. Chem. C* **119**, 10981 (2015).  
 [2] M. Arakawa, R. Yamane, and A. Terasaki, *J. Phys. Chem. A* **120**, 139 (2016).

## ランタノイドで活性化されたアセトンクラスターにおける 反応経路：質量分析と量子化学計算による研究

(電通大院情理工) ○岩崎秀紀・山北佳宏・下川原翔太・齋藤広大

### Reaction pathways of acetone clusters activated by lanthanides: mass analysis and quantum chemical calculations

(The University of Electro-Communications) ○IWASAKI, Hidenori; YAMAKITA,  
Yoshihiro; SHIMOKAWARA, Shota; KOUDAI, Saito

【序】金属とその配位子に対する研究は、材料科学の基礎研究として重要である [1,2]。Sm, Erのようなランタノイド金属は、発光材料やレーザーに使われる光学的性質[3]、高スピン状態による磁氣的性質[4]、水系溶媒における触媒的性質[5]で興味を持たれている。また、酸素や硫黄を含む官能基を引きつける性質がある。本研究では、アセトンおよびメチルエチルケトンが配位したランタノイド金属の質量スペクトルと量子化学計算から、カルボニル基の反応性を研究した。

【実験・計算】レーザー蒸発法と超音速分子線を用いて、Er、Sm、Laに対してアセトンまたはメチルエチルケトンが配位したクラスターイオンを生成し、反射型飛行時間質量解析計で質量スペクトルを測定した。配位子となるこれらの分子はアルゴンをシードガスとして約3800 Torrの押し圧でパルスバルブから噴出させた。また、Gaussian 03及び09を用いて平衡構造を求めた。汎関数はB3LYPまたはM06-2X、基底関数はC, H, Oに対しては6-31Gまたは6-31G(d,p)、ランタノイドにはMWB28を用いた。得られた平衡構造から、グローバル反応経路マップ探索プログラム(GRRM14) [6-8]による反応中間体解析(SCW法)[9]や固有反応経路追跡を行った。

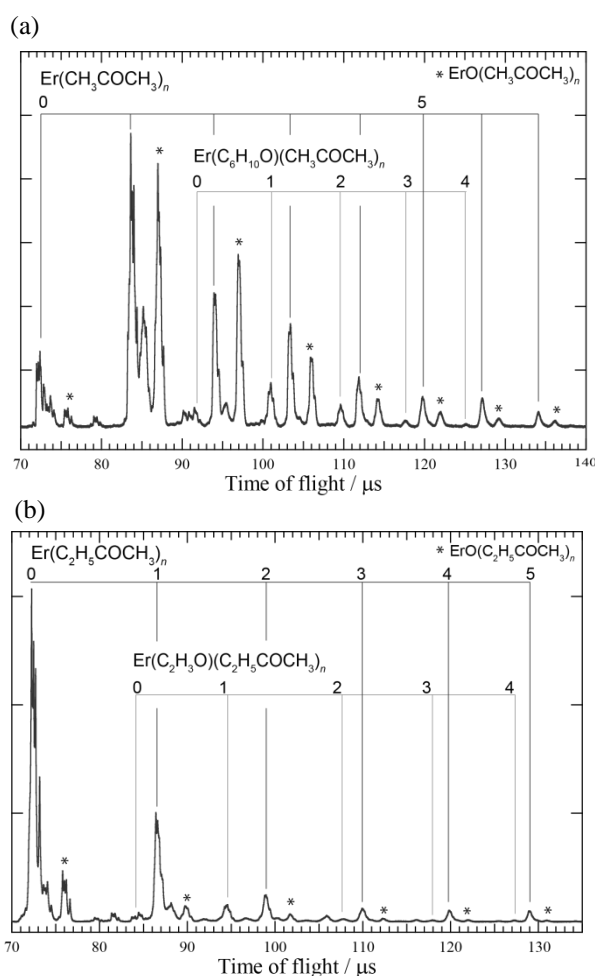


Fig. 1 Mass spectra of Er -ketone clusters. (a) Mass spectrum of Er - acetone clusters. (b) Mass spectrum of Er - methylethyl ketone clusters.

【結果・考察】Er とアセトンによる実験ではアセトンが複数配位した  $\text{Er}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n^+$  の他に、 $\text{Er}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_n^+$  が観測された [Fig. 1(a)]。実験は真空孤立条件下で行われ、 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  が混入する余地はない。したがって、 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  はメシチルオキシド  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{CH}_3)_2$  によるものと推定され、これはアセトン 2 分子が反応して生成したと考えられる。最も可能性がある反応は、式(1)で示されるようなアルドール付加反応により水が引き抜かれるものである。



式(1)の反応を、中性アセトン 2 分子のみの場合と、これに  $\text{La}^+$  が加わった場合で GRRM の SCW 法により反応経路を求めたところ、Fig.2(a), (b)のエネルギーダイアグラムがそれぞれ得られた。Fig.2(a), (b)の T-TS1/2 を比べると、(a)の 230.0 kJ/mol に対して(b)では 2.0 kJ/mol と反応障壁が低くなっていることがわかる。この結果は、(a)

ランタノイドイオンが気相中で触媒的に作用したことを示している。さらに、ランタノイドが加わると 15.6 kJ/mol の吸熱反応から 141 kJ/mol の発熱反応になると計算された。

一方、メチルエチルケトンを付加したクラスターでは、 $\text{Er}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3)_n^+$  のピークの外に、 $\text{Er}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3)_n^+$  のピークが観測された[Fig. 1(b)]。上述のような縮合反応によるピークは観測されず、脱水反応は確認されなかった。

Ti または Cu にアセトンが配位したクラスターイオンについても同様の実験を行ったが、メチルエチルケトンの実験結果と同じく脱水・縮合反応をしたと思われるピークは確認されなかった。

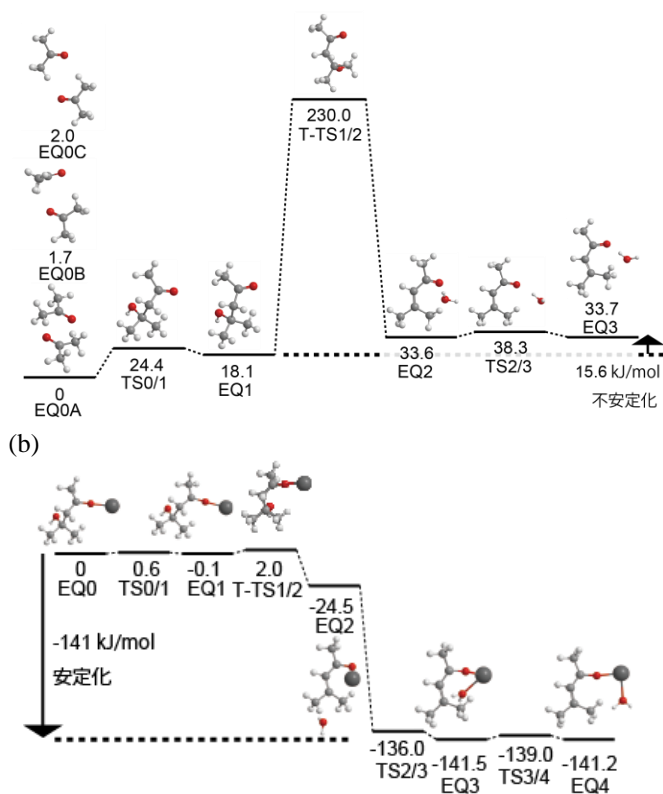


Fig. 2 Energy diagram of aldol reaction. (a) Energy diagram of  $(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2$ . (b) Energy diagram of  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_2^+$ .

[1] H. Haberland, ed, "Clusters of Atoms and Molecules", Springer Verlag (1994). [2] J. A. Blackman, ed, "Metallic nanoparticles", Elsevier Science (2008). [3] K. Kuriki, Y. Koike, and Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **102**, 2347 (2002). [4] S. Cotton, Lanthanide and Actinide Chemistry, 2nd Edition, Wiley (2006). [5] M. Hatanaka and K. Morokuma, *ACS Catal.* **5**, 3731 (2015). [6] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277-282 (2004). [7] S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5742-5753 (2005). [8] K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8933-8941 (2006). [9] S. Maeda, K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **124**, 174306/1-7 (2006).

トラップ型気相移動度測定システムの開発とナノ粒子の観測  
(東邦大理) 陣内 涼太、○菅井 俊樹

Development of Ion Trap Ion Mobility Measurement System and Observation of Nano Particles  
(Department of Chemistry, Toho University) 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での運動を測定することで、イオンとガス分子との衝突断面積という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ガス中拡散を抑制できず、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ている[3,4]。我々は、これらに加え、蛍光粒子を直接顕微鏡観察することで $\mu\text{m}$ サイズの微粒子の移動度と電荷分布測定、さらに従来不可能であった数時間に渡るサイズと電荷量変化の長時間追跡などを行ってきた。これらの粒子サイズは環境粒子とほぼ同一であり、環境調査の測定に大きな可能性を持つ。今回、観察感度を大きく向上させることで直径 50 nm のナノ粒子観測測定の観測に成功した。

[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、サイズ均一性が高い蛍光ポリスチレン球形粒子(Bay bioscience: 直径 50 nm ~ 3  $\mu\text{m}$ )を試料棒先端に塗布した。塗布した試料に 266 nm のパルス YAG レーザーの 4 倍波を集光させることで粒子をイオン化した。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 5 V, 2.5Hz を印加した。図 2,3 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

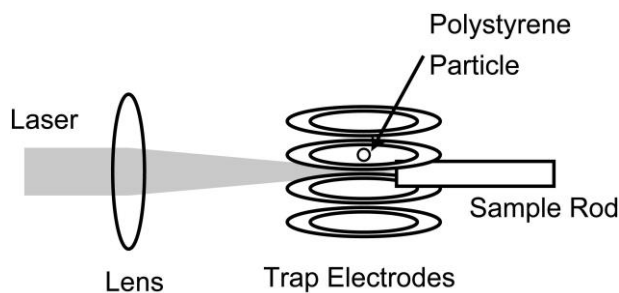


図 1 測定システム

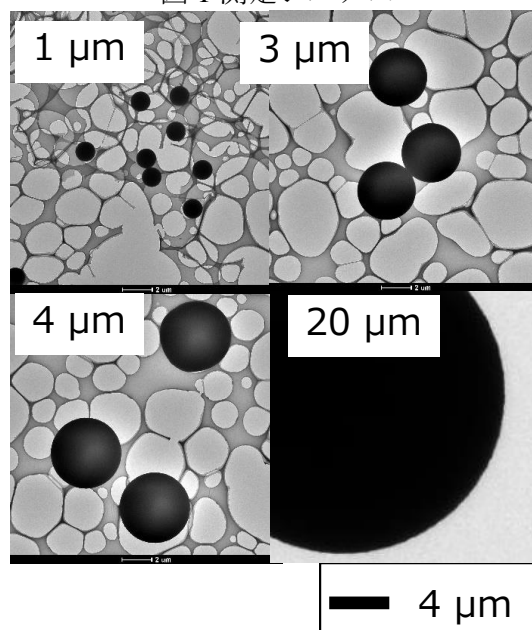


図 2 様々なサイズのポリスチレン粒子

測定装置で大気中にトラップされ、移動度用バイアス電圧変調に従った上下往復運動を行う。この運動をビデオ撮影し動画からドリフト速度を測定した。

### 【結果と考察】

図 4 に今回得られた粒子のドリフト速度のサイズ依存性を示す。ドリフト速度は半径 250 nm より大きなサイズではサイズ依存性がないが、それ以下の nm 粒子領域で急速にドリフト速度が増加した。以前の我々の研究から、このレーザーイオン化では、粒子サイズと電荷量は比例していることがわかっている。すなわち粒子半径と電荷をそれぞれ  $r$ ,  $q$  とした場合、 $\frac{q}{r}$  は一定である。この実験事実とともに、 $\mu\text{m}$  粒子の大気中のドリフト速度を決定するストークスの式  $v = \frac{qE}{6\pi\eta r} \propto \frac{q}{r} = \text{const}$  から、 $\mu\text{m}$  粒子のドリフト速度は観測結果のようにサイズ依存性を持たないことが説明できる。一方サイズが遙かに小さい nm 粒子のドリフト速度を決定する移動度の式  $v = \frac{3}{16} \frac{qE}{N} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{M}} \sqrt{\frac{2\pi}{kBT} \frac{1}{\pi r^2}} \propto \frac{q}{r} \cdot \frac{1}{r} \propto \frac{1}{r^2}$  から、nm 粒子のドリフト速度はサイズが小さくなると急速に増加することが説明できる。

これらの結果から、われわれは直径 50 nm の粒子を目視観測したことで、粒子半径と電荷量の比例関係が nm 領域でも成立していることがわかった。さらに今回、ドリフト速度の粒子サイズ依存性をストークスの式と移動度の式を用いて、2つの領域で分けて取り扱う必要性があった。これは、粒子サイズを大気圧下の分子の平均自由行程 70 nm に対し、より小さい領域から遙かに大きい領域に変化させたためである。

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、サイズ依存性をより詳細に調べることで、さらに実際のナノ物質を測定することを試みている。

### 【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)

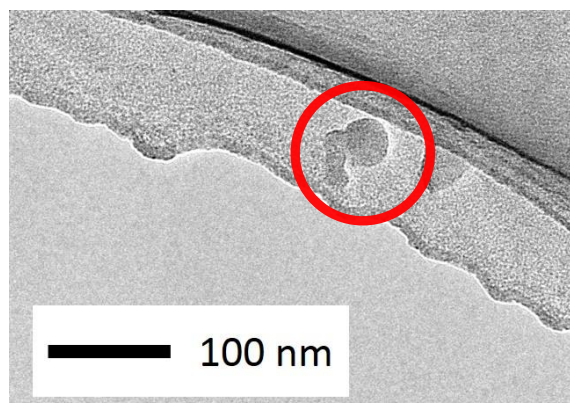


図 3 直径 50 nm の粒子の透過電顕像

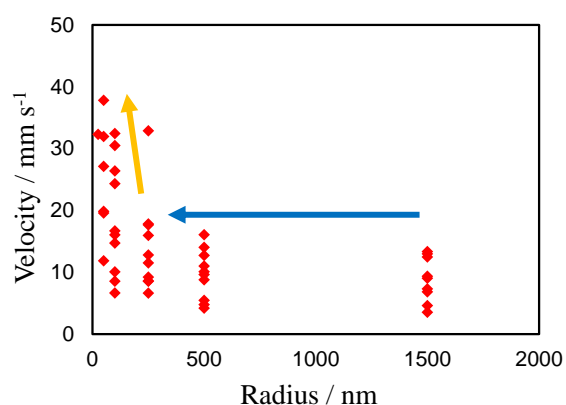


図 4 ドリフト速度の粒子サイズ依存性



## 1E15

### 液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いたミオグロビン水和クラスターイオンの光解離

(学習院大・理) ○浅見祐也, 河端里奈, 河野淳也

#### Photodissociation of hydrated myoglobin ion by IR laser-ablation of droplet beam (Gakushuin Univ. Faculty of Science)○Hiroya Asami, Rina Kawabata, Jun-ya Kohno

**[序]** タンパク質は生体中で多様な高次構造を形成し、特異な機能を発現している。この時、周囲の生体環境とタンパク質の構造は密接に結びついており、その溶媒効果には古くから興味を持たれている。近年、レーザー脱離法[1]やESI法[2]の発展に伴い、巨大な生体分子を非破壊的に気化し、赤外分光によってその微細構造を決定する手法が確立してきた。しかしながら、タンパク質レベルの巨大分子を標的にした分子計測手法は未だ十分とは言えず、新たな手法開発が急務である。本研究では、生体の筋肉中で酸素の貯蔵を担うミオグロビン(Mb)の水和クラスターを孤立気相中で観測した。従来 X 線回折より、Mb は結晶中に多量の水分子が分布していることが指摘されており、その活性中心と言える鉄原子を内包するポルフィリン骨格(Heme)の周囲においても多数の水分子の存在が確認されている。(図 1) 特に Mb は Soret 帯というポルフィリン骨格を持つタンパク質に特徴的な吸収帯を持つため、これに相当する紫外-可視光を照射することにより、この Heme 周囲から選択的に解離する水分子の観測が期待できる。本研究ではこの波長依存性を調べることで解離スペクトルを測定し、溶液中の吸収スペクトルとの比較から気相と溶液の構造の違いを明らかにした。

**[手法]** 10 mM の塩酸中に Mb を 200  $\mu$ M 溶解させた試料溶液(pH 2.1)を作成した。この溶液を市販の液滴ノズルから 10 Hz でパルス射出し、直径 70  $\mu$ m の液滴を生成した。この液滴をメカニカルブースターポンプ及びターボ分子ポンプで  $2.0 \times 10^{-6}$  Torr 程度に差動排気された真空槽へ導入した。この真空槽にはワイリーマクラレン型の 4 枚板加速電極が設置されている。2 つのスキマーを介しこの電極部へ誘導された液滴に、水分子の吸収帯である  $3590 \text{ cm}^{-1}$  に波数を合わせた赤外レーザー光を照射した。この時液滴中の Mb は、レーザー蒸発の際にプロトン付加体イオンを生じ、パルス電場により真空中に気相単離される。生成した様々なイオン分子は、赤外光照射から 2  $\mu$ s 後に電極で加速され、リフレクトロン型の TOF 質量分析計により観測される。[3] また、この加速のトリガーパルスより 100 ns 後に紫外-可視レーザー光を高出力 OPO レーザー(Continuum, Horizon OPO)から照射することで、効率的な光解離信号の観測を行った。

**[結果, 考察]** ミオグロビン水和クラスターの気相単離と光解離: 図 2 に Mb イオンの質量スペクトルを示した。1 価から 3 価までの Mb イオンが顕著に観測されるが、各ピークの幅は 500-1500  $m/z$  と大きな幅を持っているため、Mb 単量体だけでなくその水和クラスターが同時に観測されている

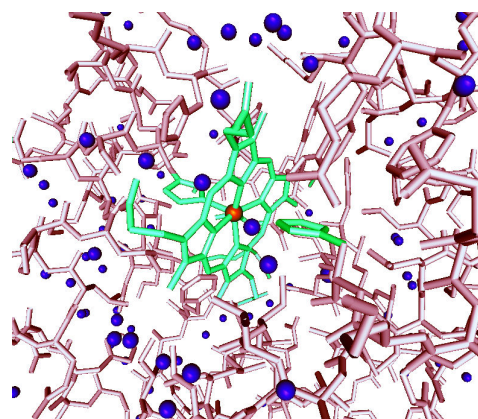


図 1. ミオグロビン Heme 周囲の水和構造 (PDB, 1A6N). Heme 構造を緑でハイライトし、その Heme 中の鉄原子を赤丸、結晶水の位置を青丸で示した。

と考えられる。また赤外光照射のフラグメントとして Heme(616  $m/z$ )の信号も同時に観測された。この信号は試料溶液の調製で行う塩酸添加でもわずかに増加する。一方、低質量側のスペクトルには単量体から 15 量体までのプロトン化水クラスターが感度良く観測された。この時、400 nm の高強度の可視光(6.5 mJ/pulse)を照射すると、単量体から 3 量体までの領域で顕著な水クラスターイオン信号の増加がみられた。さらにこれらの信号の増加と同時に Mb の 1 価及び 2 価のイオン信号が減少していることから、この水イオン信号の増加は Mb が可視光を吸収することで生じる光解離に起因する。また照射する可視光の強度を 0.7 mJ/pulse 程度に下げると、水単量体の解離信号強度が減少し、5 量体までの水クラスターが解離信号として得られる。このことは、照射する光強度によって Mb 水和クラスターが異なる解離様相を示すことを示唆している。

#### 気相と溶液の Mb 水和構造の違い: 図 3a

に Mb 水溶液の紫外-可視吸収スペクトルを示した。本研究の液滴生成で用いた試料溶液と同じ pH 2.1 で調製した溶液と、生体環境に近い pH 7.0 で調製した溶液での吸収スペクトルを比較したところ、吸光度の $\lambda_{\max}$ は pH の低下によって 50 nm 程度のブルーシフトを示した。また pH の低い方がピークの半値幅も 3 倍程度大きく、ブロードに観測された。従来 Mb は pH 7 付近で Soret ピーク(400 nm 付近)を持つが、pH の低下によって Heme の構造が変化し、その吸収が大きくブルーシフトすることが報告されており[4]、この結果を支持する。一方、気相単離された Mb 水和クラスターイオンの光解離によって生じる水単量体から 5 量体までのイオン信号強度の波長依存性を図 3b に示す。観測された各々のスペクトルの形状は若干異なっているものの、いずれも共通して 395 nm 付近に顕著なピークが観測された。この結果は、2 種の pH で測定した溶液中の $\lambda_{\max}$ やピーク幅と比較しても大きく異なっており、孤立気相状態の Mb 水和クラスター固有の吸収と帰属できる。特に、pH 2.1 の試料溶液から気相単離した Mb イオンの吸収が溶液中の中性に近い領域に観測される点は大変興味深い。本発表では Mb イオンの相対強度比の pH 依存性や解離信号のレーザー光強度依存性も踏まえて、より詳細にこの解離スペクトルを議論する。

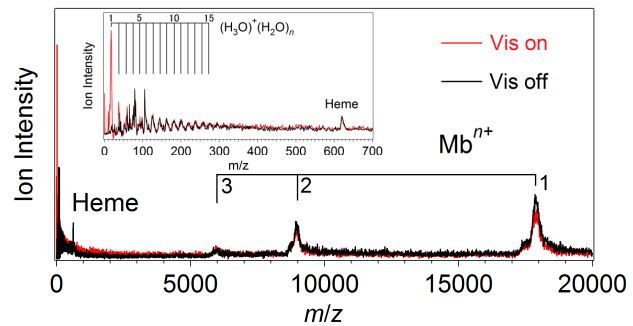


図 2. 可視光(400 nm)照射前後の Mb 正イオン質量スペクトルの比較。観測された 1-3 価の Mb イオンをマークして示した。また水和クラスターが観測される低質量側を拡大し、図中に示した。

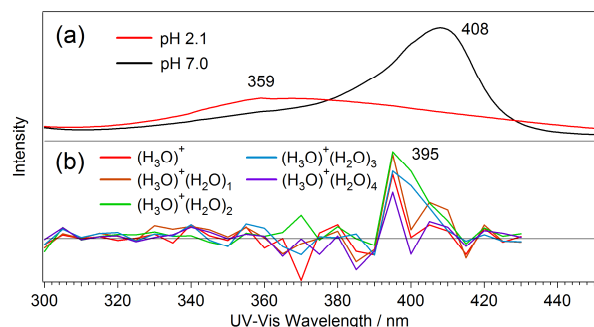


図 3. Mb 水溶液の吸収スペクトル(a)と Mb 水和クラスターイオンの光解離スペクトル(b)の比較。スペクトル(a)には液滴中と同じ pH に相当する pH 2.1 と生体環境である pH 7.0 の吸収スペクトルをそれぞれ示した。またスペクトル(b)には光解離で得られた水単量体から 5 量体までのイオン信号をモニターした解離スペクトルを示し比較した。イオン強度は照射したレーザー光強度に対して線形に規格化した。

[文献][1] H. Asami, M. Tsukamoto, Y. Hayakawa, H. Saigusa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, **12**, 13918-13921. [2] T. R. Rizzo, J. A. Stearns, O. V. Boyarkin, *Int. Rev. Phys. Chem.* 2009, **28**, 481-515. [3] J. Kohno, T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* 2008, **463**, 206-210. [4] D. Puett, *J. Biol. Chem.* 1973, **248**, 4623-4634.

## 1E16

クラスター衝撃法を用いた白金クラスターのシリコン表面への担持とその形状制御  
(コンポン研<sup>1</sup>、豊田工大<sup>2</sup>) ○福井信志<sup>1</sup>、安松久登<sup>2</sup>

Geometry control of uni-size platinum cluster on silicon substrate  
deposited by cluster impact

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

○Nobuyuki Fukui<sup>1</sup> and Hisato Yasumatsu<sup>2</sup>

**[序]** 固体表面に担持したクラスターは、担持の際の原子衝突ダイナミクスや電子的相互作用に依りて、気相クラスターおよびバルク物質とは異なる、特有の原子配置や特性を持つ。特に、サイズの小さい担持クラスターでは、原子配置のわずかな違いが、局所的な電子構造や分子吸着サイトに対して、著しく大きな影響を及ぼす。従って、触媒反応等の機能を付帯させる際には、その幾何構造の制御が重要となる。

本研究は、クラスター衝撃法による担持クラスターの幾何構造と機能の制御を目指している。クラスター衝撃法では、あらかじめ気相でサイズ選別されたクラスターイオンを、電場を用いて速度を精密に制御して固体表面に衝突させる[1]。この方法では、数が精密に定まった複数の原子を、数ピコ秒程度の短時間内に同時に固体表面の局所領域と反応させることができる。その結果、クラスターと基板間の結合の生成に伴う発熱による局所的な急熱と、数ピコ秒の急冷を経て固定される[2]。従って、原子の表面拡散、凝集を利用した蒸着法では実現が困難な、精密に制御された金属クラスター/表面界面がクラスター衝撃により形成できる。

クラスターサイズが20より小さい白金クラスターを白金原子あたり1 eVの衝突エネルギーに揃えて、シリコン表面にクラスター衝撃させると、白金原子間にシリコン原子が陥入した白金シリサイドとして担持される。一方、サイズが20-40の場合は、白金原子同士が金属結合で結ばれた単層のクラスターディスク構造が形成される[3,4]。これらは、急熱、急冷による準安定構造である。このクラスターディスクは、電荷の蓄積[5,6]、高温安定性[7]、触媒機能[8-10]を持つことを見出している。

本報告では、クラスターサイズと衝突エネルギーの変化に伴い、シリコン表面に担持された白金クラスターの形状がどのように変化するかを議論する。

**[実験]** 白金ターゲットに対して直流マグネトロンスパッタを行うことにより、白金クラスターイオン( $Pt_N^+$ ;  $N=1-80$ )を生成し、四重極質量フィルターによりクラスターサイズを選別し、室温のSi(111)-7×7表面に対して衝撃させた。白金クラスターイオンの衝突エネルギーは、電場により制御した。走査トンネル顕微鏡 (STM) に搬送し、室温にて担持クラスターの幾何構造を観察した。クラスターの担持、表面作成、搬送、STM観察は、超高真空下 ( $1.0-9.0 \times 10^{-8}$  Pa) にて行った。

**[結果と考察]** 図1に、 $Pt_{60}^+$ を白金原子あたり0.5、1、3 eVのエネルギーでクラスター

衝撃させて形成した担持クラスターの、シリコン表面からの高さ分布を示す。0.5 eVでは、主に0.18 - 0.2 nmに分布しているのに対し、1 eVでは、より高いクラスターも観察され、分布幅が広がった。一方、3 eVでは、0.2 nm以下のクラスターが主に観察された。

バルクのPt-Si および Pt-Pt の原子間距離は、それぞれ0.25 nm、0.24 ~ 0.28 nm である[3]。従って、0.5 eVでは、表面と結合した白金単層構造（クラスターディスク）、1 eVでは、白金多層構造や白金原子間にシリコン原子が陥入した白金シリサイド構造からなる、多数の構造異性体が形成されている。また、3 eVでは、0.5 eVの衝撃より低い分布であるため、担持クラスターが基板に打ち込まれたと考えている。

これらの幾何構造の違いは、白金シリサイド結合の安定性と局所的な急熱、急冷の過程の違いにより定性的に説明できる。本実験条件でのPt<sub>60</sub><sup>+</sup>の衝突の時間スケールは、数ピコ秒である。一方、余剰エネルギーの基板への熱散逸の時間スケールもピコ秒である[2]。そのため、本実験条件においては、衝突による局所的な急熱と、生じた高温状態からの急冷が同時に起こっている時間が存在する。衝突時間が長い、すなわち遅い衝突においては、担持されたクラスター界面が準平衡状態にある時間が長いため、より安定な白金シリサイドが形成される（クラスターディスク構造）。一方、衝突時間が半分になると、単位時間あたりの余剰エネルギーの発生量は2倍になるため、有効温度が高くなる。一方、その持続時間は短くなるためより急速に冷却される。従って、準安定構造の数が増え、分布幅が広がる。

衝突速度が大きいと、より深い領域のシリコンとも反応するようになる。そのため、3 eVの衝撃では、クラスターが基板へ打ち込まれる。

担持クラスターのサイズ依存性については、当日議論する。

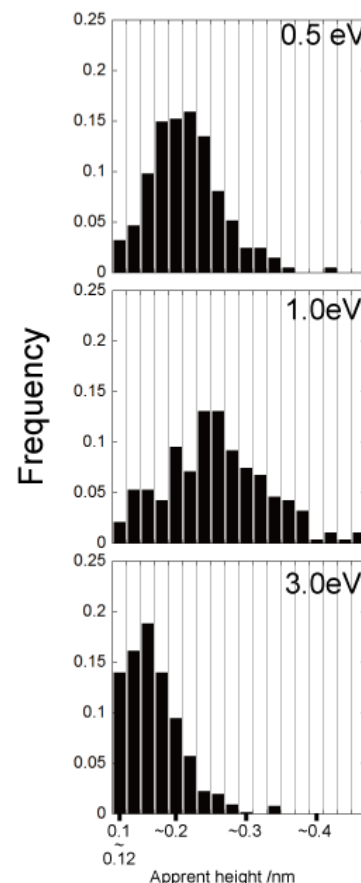


Fig.1: Height distribution of Pt<sub>60</sub>/Si(111) by cluster impact

- [1] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783 (2003).
- [2] H. Yasumatsu, Y. Yamaguchi and T. Kondow, *Mol. Phys.* **106**, 509-520 (2008)
- [3] H. Yasumatsu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005).
- [4] H. Yasumatsu *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124**, 014701 (2006).
- [5] H. Yasumatsu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010)
- [6] H. Yasumatsu *et al.*, *Phys. Stat. Solidi B*, **6**, 1193 (2012).
- [7] N. Fukui and H. Yasumatsu, *Eur. Phys. J. D.*, **63**, 81 (2013).
- [8] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Surf. Interface Anal.*, **46**, 1204 (2014).
- [9] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11217 (2015).
- [10] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Cat. Sci. Tech.*, in press (2016); DOI: 10.1039/C6CY00623J.

1E17

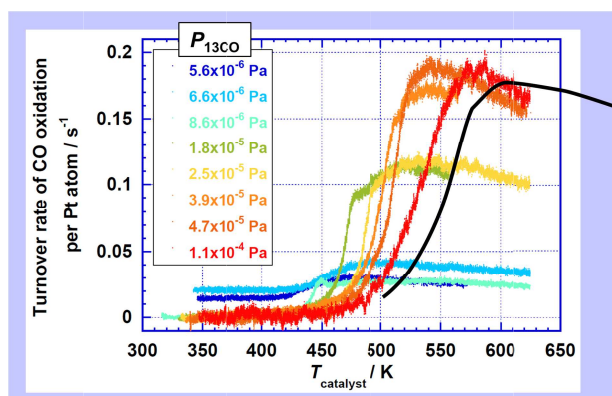
シリコン基板に担持された白金クラスターによるCO酸化触媒  
ターンオーバーレートの過渡計測と  
分子吸着状態の双安定性に関するクラスターサイズ効果  
(豊田工大<sup>1</sup>・コンポン研<sup>2</sup>) ○安松久登<sup>1</sup>、福井信志<sup>2</sup>

Transient Measurement of CO-Oxidation Turnover Rate Driven by  
Uni-Sized Pt Clusters Directly Bound to Si Surface and  
Size Dependence of Bistability of Adsorption States  
(Toyota Tech. Inst.<sup>1</sup> and Genesis Res. Inst., Inc.<sup>2</sup>)  
○Hisato Yasumatsu<sup>1</sup>, Nobuyuki Fukui<sup>2</sup>

**【序】** サイズ（構成原子数）が百個程度以下の金属クラスターは直径が 1 nm 以下であるため、その価電子が支配する化学特性に顕著な量子効果が表れる。従って、金属クラスターの豊富な電子とその量子効果を活用すれば特異的な機能が期待できる。シリコン基板に結合された白金クラスター、Pt<sub>N</sub>/Si、[1,2]では、Pt<sub>N</sub> と Si とのサブナノ界面に形成されたショットキー障壁内に電子が蓄積される [3,4]。そこに分子が吸着すると、蓄積電子で活性化されると期待できる。実際に、酸素の還元的活性化が重要な素過程となる CO 酸化触媒に本系を適用した結果、バルク Pt や金属酸化物基板に担持された Pt クラスターと比べて 50 K 以上も低温で CO 酸化が進行することを見出した[5-8]。さらに、Langmuir-Hinshelwood 機構に従い、負イオンの O<sub>2</sub> および原子状 O と CO とが触媒表面上で衝突して CO<sub>2</sub> が生成されることがわかった[5-8]。Pt<sub>N</sub> の辺縁部には原子状 O が吸着できないため、Pt<sub>60</sub>/Si は Pt<sub>30</sub>/Si よりも Pt 原子あたりの O 吸着能力が高い[8]。

本発表では、各反応素過程（Pt<sub>N</sub>への CO 吸脱着、O<sub>2</sub> 解離吸着、CO<sub>2</sub> 生成）の速度定数に基づく反応機構とサイズ依存性を議論する。CO と O<sub>2</sub> を同時供給し、定常状態[9]、ならびに、CO 分圧変化に伴う過渡状態で、白金原子あたりの CO 酸化ターンオーバーレートを計測し、反応素過程の速度定数、ならびに、Pt<sub>N</sub>に吸着した反応中間体濃度（被覆率）を求めた。CO 被毒（CO の触媒被覆に伴う酸素活性化能の失活）の観点から、触媒上での CO と O 吸着の双安定性と化学動力的挙動に立脚して議論する。

**【実験】** マグネトロンスパッタで Pt<sub>N</sub><sup>+</sup>を生成し、四重極質量フィルターでサイズ選別した[1,10-12] (N=1-82、サイズ選別後の強度は 80-1000 pA [12])。Pt 原子あたりの衝突エネルギーを 1 eV に設定して

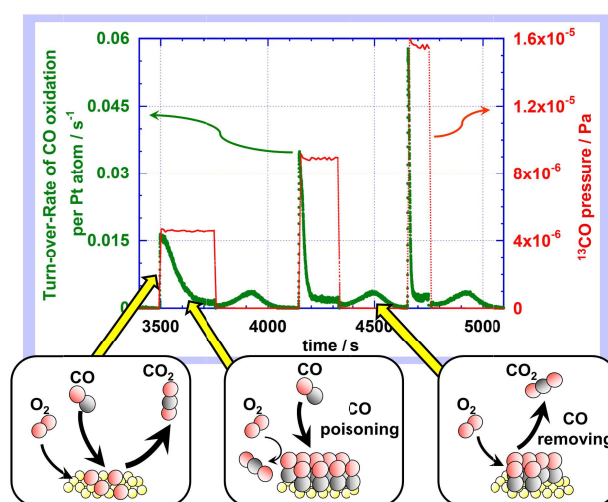


**Fig 1 :** CO-oxidation turnover rate per Pt atom driven by Pt<sub>45</sub>/Si in quasi steady-state. The temperature ramping-rate is 0.2 K s<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub> partial-pressure is 1.3 × 10<sup>-4</sup> Pa and CO one is color coded. The black curve indicates the rate of a Pt(110) single-crystal surface measured at the CO pressure of 1.3 × 10<sup>-4</sup> Pa [15].

Si(111)-7x7 表面に衝撃させることで[13]、単一サイズ  $\text{Pt}_N$  を同表面に結合させた[1-4,7]。クラスターの数密度は  $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  以下のため、基板上でのクラスターの重なりは無視できる[9]。高感度質量分析装置[12]により触媒反応生成物を定量した。CO の昇温脱離計測で検出効率の較正を行い、ターンオーバーレイトの絶対値を得た。Pt クラスターは 673 K でも安定である[14]。

**【結果と考察】** 図 1 に、 $\text{Pt}_{45}/\text{Si}$  を徐熱しながら測定した準定常状態での Pt 原子あたりの CO 酸化ターンオーバーレイトを示す。同一試料で本計測を数十回繰り返しても結果が再現されたことから、本試料は耐久性を持つ触媒である。Pt (110) 単結晶表面[15]よりも低温で CO 酸化反応が進行する。450–550 K での本触媒のレイトは Pt(110)表面の数倍である。さらに、CO 分圧が  $7 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  以下であれば、250 K 以下でも CO 被毒に打ち勝って CO 酸化が進行する。

図 2 に、同触媒の CO 分圧の変化に伴うレイトの過渡値を示す。CO 導入直後のレイトは高いが、CO 被毒により減少する。CO 導入停止後は、触媒に吸着している CO 毒が CO 酸化で除去される。一連の現象は、CO 吸脱着・ $\text{O}_2$  解離吸着・CO 酸化の各反応素過程の時定数（反応速度）の相違に由来する。講演では、反応速度式の数値積分で求めた各素過程の反応速度定数に基づいて、触媒表面状態の CO リッチ・酸素リッチの双安定性に着目した反応動力学と、クラスターサイズ依存性を議論する。



**Fig. 2:** Transient CO-oxidation turnover rate per Pt atom driven by  $\text{Pt}_{45}/\text{Si}$  with sudden change in the CO partial pressure in relation to bi-stability at CO-rich and O-rich regimes as illustrated in the insets. The temperature and  $\text{O}_2$  partial pressure are fixed at 420 K and  $5.5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ , respectively.

- [1] H. Yasumatsu, T. Hayakawa, S. Koizumi and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **123**, 124709 (2005).
- [2] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **124**, 014701 (2006).
- [3] H. Yasumatsu, T. Hayakawa and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010).
- [4] H. Yasumatsu, P. Murugan and Y. Kawazoe, *Phys. Stat. Solidi B*, **6**, 1193 (2012).
- [5] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 26493 (2014).
- [6] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Can. J. Chem. Eng.* **92**, 1531 (2014).
- [7] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Surf. Interface Anal.* **46**, 1204 (2014).
- [8] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11217 (2015).
- [9] H. Yasumatsu and N. Fukui, *Catal. Sci. Technol.* in press (2016), DOI:10.1039/C6CY00623J.
- [10] H. Yasumatsu, *Euro. Phys. J. D*, **63**, 195 (2011).
- [11] H. Yasumatsu *et al.* *J. Phys. Conf. Ser.* **185**, 012057 (2009).
- [12] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Conf. Ser.* **438**, 012004 (2013).
- [13] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783 (2003).
- [14] N. Fukui and H. Yasumatsu, *Euro. Phys. J. D*, **67**, 81 (2013).
- [15] F. Gao, S. M. McClure, Y. Cai, K. K. Gath, D. W. Goodman *et al.* *Surf. Sci.*, **603**, 65 (2009).

# 1E18 金属内包シリコン多面体超原子 $M@Si_{16}$ ( $M=Ti, Ta$ ) の大量合成と構造評価

(<sup>1</sup>慶大理工・<sup>2</sup>JST-ERATO・<sup>3</sup>KiPAS・<sup>4</sup>京大化研) ○角山寛規<sup>1,2</sup>・赤塚紘己<sup>1</sup>・  
渡田昌弘<sup>1,2,3</sup>・岩佐豪<sup>1,2</sup>・水畑吉行<sup>4</sup>・時任宣博<sup>4</sup>・中嶋敦<sup>1,2,3</sup>

## Large-scale synthesis and structure characterization of superatomic metal-encapsulating silicon-polyhedron $M@Si_{16}$ ( $M=Ti$ and $Ta$ )

(<sup>1</sup>Keio Univ.・<sup>2</sup>JST-ERATO・<sup>3</sup>KiPAS・<sup>4</sup>ICR, Kyoto Univ.) H. Tsunoyama<sup>1,2</sup>, H. Akatsuka<sup>1</sup>,  
M. Shibuta<sup>1,2,3</sup>, T. Iwasa<sup>1,2</sup>, Y. Mizuhata<sup>4</sup>, N. Tokitoh<sup>4</sup>, A. Nakajima<sup>1,2,3</sup>

**【背景】** 気相レーザー蒸発法によって、フラーレン [1] や Met-cars ( $M_8C_{12}$ ) [2]、金属内包シリコンケージ体 ( $M@Si_{16}$ ) [3,4] などの新奇ナノ構造体が発見され、気相高感度分析手法を用いて物性が明らかにされてきた。しかしながらフラーレンを除けば [5]、これらの大量合成の報告はなく、ナノクラスター (NC) 特有の機能を基盤とした物質科学は、未だ発展途上である。中でも  $M@Si_{16}$  ( $M=3-5$  族元素) は、金属シリサイドやケイ素クラスレート化合物 [6] ではみられない Si 骨格構造を有し、中心金属の置換によって、ハロゲン様、希ガス様、アルカリ金属様の超原子として振る舞うことから、機能性物質として有望な物質群である。本研究では、 $M@Si_{16}$  ( $M=チタン (Ti)$ , タンタル ( $Ta$ )) の大量合成法を開発し、構造評価を進めた。気相大量合成技術と液相分離精製技術を高度に組み合わせた新規合成法によって、 $M@Si_{16}$  のサブグラムスケールでの単離に成功し、<sup>29</sup>Si NMR を用いた構造同定を達成した。

**【合成手法】** ナノクラスター合成装置の概要を図 1 に示す。

### (1) 気相高強度ナノクラスター合成 $M@Si_{16}$

ナノクラスターは、独自に開発した高強度ナノクラスター源 “nanojima®” [7] により生成した。高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法 (HiPIMS) を用いて、金属シリコン複合ターゲットからそれぞれの原子およびイオンを生成し、低温のヘリウム気流下で成長させることによって  $M@Si_{16}$  を生成した。パルス波形、ピーク放電電力、動作ガス (アルゴン; Ar) 流量等のスパッタリング条件を最適化することによって、 $M@Si_{16}$  の選択性を高めた上で、数十 mg/h の合成量を実現した。 $Ti@Si_{16}$  の正および負イオンにおいて 7% および 4% の選択性を達成した。 $Ti@Si_{16}$  は、中性において総価電子数 68 個の閉殻電子構造をとり安定であるため、中性種の実験性はより高いと考えられる。正イオンで閉殻となる  $[Ta@Si_{16}]^+$  は、10% 以上の選択性を達成した。これらの選択性は、既存の直流マグネトロンスパッタリング法に比べて向上している。

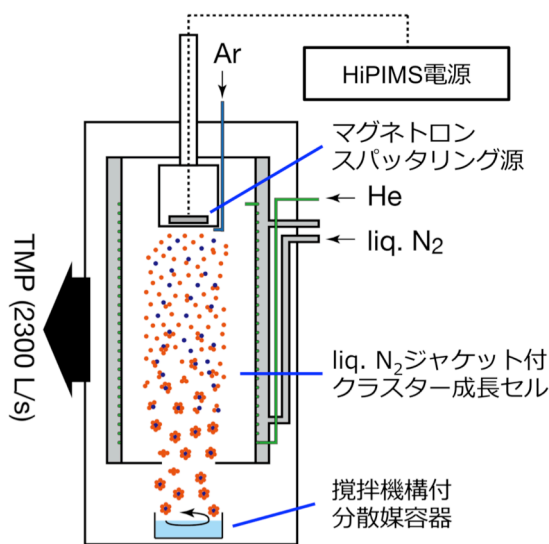


図 1. ナノクラスター合成装置概略図

**(2) 気相化学種の液相直接捕捉** 分子線中に生成した全てのサイズおよび電荷状態の NC を真空中で難揮発性溶媒中に直接捕捉した。NC 源の下流に、難揮発性分散媒 (蒸気圧 0.1 Pa 以下) の入った容器を配し、攪拌子によって激しく攪拌しながら分子ビームを入射し、NC を媒体中に分散させた。非極性のパラフィンオイルや高極性のイオン液体では、入射後に沈殿が生成するのに対して、ポリエチレングリコール (PEG) ジメチルエーテルやジメチルポリシロキサンでは、良好な分散液を得ることに成功した。分散液は、Ar 雰囲気下で気密容器に移して、グローブボックス中に保管することで、数ヶ月以上にわたって良好な分散性を維持できる。

**(3) 分画結晶化による単離** 作製した分散液には、分子線中に存在する  $Si_n^{(+0/-)}$  や  $M@Si_n^{(+0/-)}$  ( $n>16$ ) が含まれる。分画結晶化法を用いて、この混合物から  $M@Si_{16}$  を分離した。全ての操作は、 $O_2$  および  $H_2O$  濃度 1 ppm 以下のグローブボックス中で行った。(i) 分散液にヘキサン ( $n-C_6$ ): テトラヒドロフラン (THF) = 4.5:1 の混合溶液を加え、高極性成分 (#A) を沈殿として回収し、余剰

の分散媒および低極性の NC (#A') を除去した。(ii) #A に  $n\text{-C}_6\text{:THF} = 2:1$  の混合溶液を加え、サイズが大きく低極性の成分 (#B') を除去し、より高極性の成分 (#B) の沈殿を得た。(iii) #B を THF によって抽出し、可溶成分 #C を得た。

**【単離成分の評価】** 分画成分 #C のレーザー脱離イオン化 (LDI) 質量スペクトルには、 $\text{M@Si}_n^-$  ( $n=14, 15, 16$ ) が観測された (図 2)。これらのイオンは、LDI 過程で負イオン化された  $[\text{Ti@Si}_{16}]^-$  (69 電子) および  $[\text{Ta@Si}_{16}]^-$  (70 電子) において、高エネルギーの軌道に余剰電子が入り、総価電子数が 68 個以下になるように解離したものと考えられる。したがって #C に含まれる化学種は、Ti、Ta いずれの場合にも  $\text{M@Si}_{16}$  であると結論できる。X 線光電子分光 (XPS) 測定から、単離した成分は酸化されておらず、0 価のケイ素とほぼ 0 価の金属 (Ti, Ta) を含むことがわかった。Ti@Si<sub>16</sub> の Si 2p および Ti 2p ピークは、0 価のバルク成分とほぼ一致した。Ta@Si<sub>16</sub> の Si 2p および Ta 4f ピークは、超高真空下で C<sub>60</sub> 単層膜に固定化した Ta@Si<sub>16</sub> の XPS スペクトル[8] と定量的に一致しており、Ta の環境がケージ内で均一であり、 $[\text{Ta@Si}_{16}]^+$  の閉殻超原子が単離されたことを示している。また、#C は、4 K において反磁性を示し、2–300 K において常磁性成分が観測されないことから単離成分が閉殻電子構造であることが裏付けられた。以上の結果から、単離成分はそれぞれ Ti@Si<sub>16</sub> および Ta@Si<sub>16</sub><sup>+</sup> と結論した。

**【M@Si<sub>16</sub> の構造同定】** M@Si<sub>16</sub> の 100 mg スケールの合成に成功した結果、<sup>29</sup>Si NMR による構造同定が可能になった。図 3 に Ti@Si<sub>16</sub> の <sup>29</sup>Si NMR および DFT 計算による化学シフト (CS) 値を示す。2 つの異性体の DFT 計算による CS 値は、それぞれ 3 つもしくは 2 つの成分に分類できる一方で、実測の NMR には、ブロードなピークが 2 本観測されている。これは、中心金属の核四極子との結合に加えて、Si 骨格の熱的揺動および配位環境によるサイトの均一化によって引き起こされたと考えることが妥当である。+30 ppm のピークは、別の分画成分 #A' においても観測されたことから、-80 ppm の主ピークが Ti@Si<sub>16</sub> 由来であると結論した。この CS 値は、FK-C<sub>3v</sub> 構造の CS の平均値 (-102 ppm) とほぼ定量的に一致し、f-D<sub>4d</sub> 構造とは大きく離れていることから、Ti@Si<sub>16</sub> は FK-C<sub>3v</sub> 構造であると同定した。

**【謝辞】** ナノクラスター源の製作においては、塚本恵三氏 ((株)アヤボ)、長岡修平博士に協力頂いた。<sup>29</sup>Si-NMR の測定は、前野綾香氏、大嶺恭子氏 (京大化研) に、サンプル合成においては、朝田康子氏、小林清衣氏、伊藤真理氏に協力頂いた。この場を借りて感謝申し上げる。

#### 参考文献

- [1] H. W. Kroto *et al.*, *Nature* **318**, 162-163 (1985). [2] B. C. Guo *et al.*, *Science* **255**, 1411-1413 (1992). [3] M. Sanekata *et al.*, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **25**, 1003-1006 (2000). [4] K. Koyasu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4998-4999 (2005). [5] W. Kratschmer *et al.*, *Nature* **347**, 354-358 (1990). [6] S. Yamanaka, *Dalton Trans.* **39**, 1901-1915 (2010). [7] H. Tsunoyama *et al.*, *Chem. Lett.* **42**, 857-859 (2013). [8] T. Ohta *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **120**, 15265 (2016).

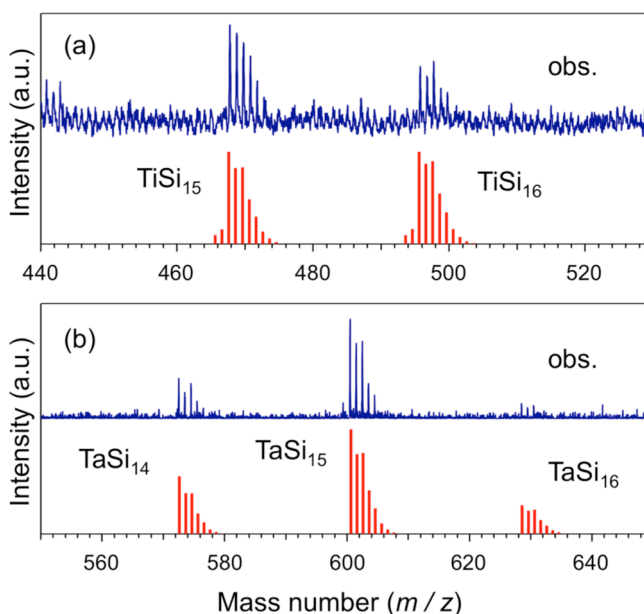


図 2. 分画成分 #C の負イオン LDI 質量スペクトル。(a) Ti@Si, (b) Ta@Si ナノクラスター. 赤線は同位体分布.

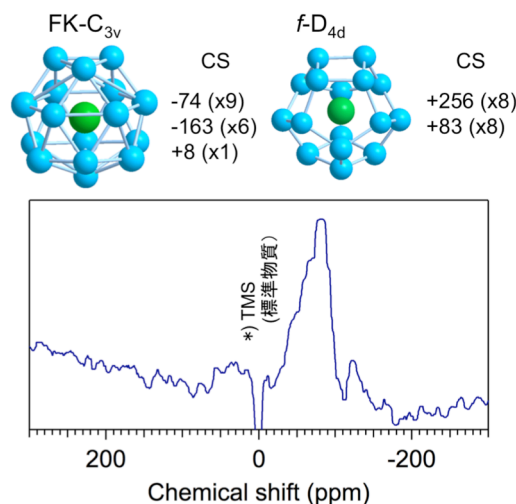


図 3. Ti@Si<sub>16</sub> の <sup>29</sup>Si-NMR スペクトルと DFT 計算 (B3LYP/def-SV(P))による化学シフト.

この CS 値は、FK-C<sub>3v</sub> 構造の CS の平均値 (-102 ppm) とほぼ定量的に一致し、f-D<sub>4d</sub> 構造とは大きく離れていることから、Ti@Si<sub>16</sub> は FK-C<sub>3v</sub> 構造であると同定した。



## SrTiO<sub>3</sub>(100) に担持した単一サイズパラジウムナノクラスター触媒による 鈴木宮浦カップリング触媒作用：サイズ特異性の起源の解明

(<sup>1</sup>慶大理工, <sup>2</sup>JST-ERATO, <sup>3</sup>KiPAS) ○伊東 春親<sup>1</sup>、小森 将史<sup>1</sup>、渋谷 昌弘<sup>3</sup>、江口 豊明<sup>1,2</sup>、  
角山 寛規<sup>1,2</sup>、中嶋 敦<sup>1,2,3</sup>

### Catalysis of Suzuki-Miyaura coupling reaction by size-selected palladium nanoclusters soft-landed on SrTiO<sub>3</sub> (100): Origin of size-specific activity

(<sup>1</sup>Keio Univ., <sup>2</sup>JST-ERATO, <sup>3</sup>KiPAS) ○Haruchika Ito<sup>1</sup>, Masafumi Komori<sup>1</sup>, Masahiro Shibuta<sup>3</sup>,  
Toyoaki Eguchi<sup>1,2</sup>, Hironori Tsunoyama<sup>1,2</sup>, Atsushi Nakajima<sup>1,2,3</sup>

【序】気相での金属ナノクラスター (NC) の反応性研究から、NC のサイズ (構成原子数) の違いによってその化学的性質が大きく変化することが明らかにされてきた。この特徴を活かして NC 触媒を創製し、その反応機構の解明や新規な触媒設計の基盤につなげるためには、原子レベルでサイズを峻別した金属 NC の触媒活性のサイズ依存性を解明することが重要である。そこで本研究では、SrTiO<sub>3</sub>(100) (STO) 基板上にサイズ選別したパラジウム (Pd) NC をソフトランディングさせることで、単一サイズの NC を固定化した触媒を作製し、溶液中で鈴木-宮浦反応における活性のサイズ依存性を定量的に評価した。さらに、原子間力顕微鏡 (AFM) および X 線光電子分光法 (XPS) を用いて構造および電子状態の評価を行い、Pd NC の持つ触媒活性のサイズ特異性の起源について考察した。

【実験】高強度 NC 源 (Nanojima®) [1] を用いて、マグネトロンスパッタリング法により Pd NC 負イオン (Pd<sub>n</sub><sup>-</sup>) を生成した。四重極質量分析器を用いて特定サイズの Pd<sub>n</sub><sup>-</sup> を選別した後、大きさ 1 cm<sup>2</sup> の STO (100) 表面上にソフトランディングさせ、触媒基板 (Pd<sub>n</sub>/STO) を作製した。衝突時の解離を抑えるために [2]、NC イオンの入射エネルギーを 1 eV/atom 以下とした。NC の固定化密度は、サイズによらず 2.8 pmol/cm<sup>2</sup> とした。本系において鈴木-宮浦反応が最も進みやすい H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN = 9/1 の混合溶媒中で、350 K にて 24 h 反応を行い、図 1 に示す生成物 **3** をガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC-MS) により定量し、時間およびナノクラスターあたりの触媒活性を評価した。XPS 測定 (Mg Kα (hν = 1253.6 eV)) では、固定化密度を 3.1 pmol/cm<sup>2</sup> とし、嫌気下で試料を測定装置に搬送した。

【触媒の評価】作製した Pd<sub>13</sub> (13 量体) /STO の AFM 観察 (図 2) から、NC が表面上で凝集していないことを確認した。NC イオンビームの中心からの距離によって、観測される数 (ドット) 密度は変化するものの、いずれ

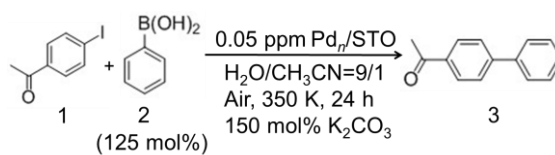


図 1. 反応スキーム

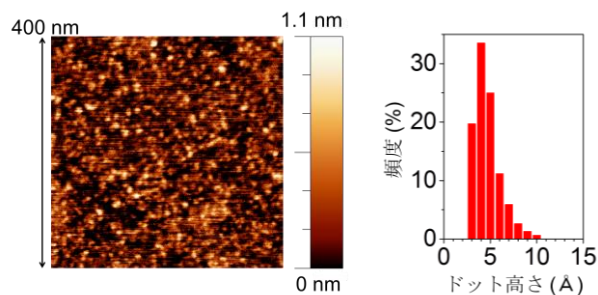


図 2. Pd<sub>13</sub>/STO 触媒の AFM 観察結果像 (左) と高さ分布 (右)

の箇所においても均一な分散状態を示していた。最も密度の高いビームの中心付近でも、ドットの平均高さは0.4~0.5 nmであり、この値はPd原子約2層分に相当することから、13量体が島状の構造をとり固定化されていると考えられる。また、55量体以下の他のサイズにおいても、凝集の兆候は観測されなかった。

【サイズ依存性の評価】溶媒の混合比や反応温度の最適化および、GC-MSによる高感度定量を可能にした結果、作製したPd<sub>n</sub>/STO触媒が鈴木—宮浦反応に対して高い活性を示すことを明らかにし、サイズ毎の活性の定量に成功した。図3に単位時間、単位NCあたりの触媒活性のサイズ依存性(赤棒)を示す。13量体は特に活性が高く、近傍の11、12、14、15量体を含めたそれ以外のサイズでは活性は大きく変化しないことが明らかになった。

しかし、24 h反応後のNCでは50%程度の触媒活性しか現れなかったため、図3に示した結果は、Pd NCの触媒活性のサイズ特異性を半定量的に反映したものである。反応後の失活はNCの凝集や脱離などによると考えられ、耐久性の向上が今後の課題である。

【サイズ特異性の起源】13量体を除く活性は、サイズに対してほぼ一定であり、NCの表面積(図3青点)や特定サイトの数と活性の相関がみられないことから、13量体が示す特異的な活性の増大は、幾何的な因子では説明できない。そこで、担持Pd NCの電子状態を明らかにするために、XPS測定を行った(図4)。13量体のPd 3d<sub>5/2</sub>ピークは、336.3 eVに観測され、ほぼ単一の化学状態を示した。このピーク値は、バルクのPd(335.1 eV)に比べて1.5 eVほど高結合エネルギー側にシフトしており、同程度のサイズのPd<sub>n</sub>/TiO<sub>2</sub>[3](335.5 eV)に比べても0.8 eVほど高結合エネルギー側にシフトしていることから、13量体は正電荷を帯びていると考えられる。

一方、活性の低い15量体のPdのXPSピークは、13量体に対して同程度の幅のまま0.1 eV低結合エネルギー側にシフトしており、より中性に近いことがわかった。さらに、紫外光電子分光測定により4d価電子準位の観測を行ったところ、13量体では、フェルミ準位近傍の4d価電子準位の状態密度が、15量体に比べて低下していることがわかった。

本研究では、基板担持した特定サイズのNCの触媒活性を評価する方法論を構築し、13量体の活性が高いことを反応生成物の定量解析から明らかにするとともに、その価電子構造の観測からNCサイズに依存した4d軌道の占有数の違いが触媒活性のサイズ特異性と相関することを明らかにした。

#### 【参考文献】

- 1) H. Tsunoyama, C. Zhang, H. Akatsuka, H. Sekiya, T. Nagase, A. Nakajima, *Chem. Lett.*, **42**, 857 (2013).
- 2) U. Heiz, F. Vanolli, L. Trento, W. D. Schneider, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 1986 (1997).
- 3) W. E. Kaden, T. Wu, W. A. Kunkel, S. L. Anderson, *Science*, **326**, 826-829 (2009).

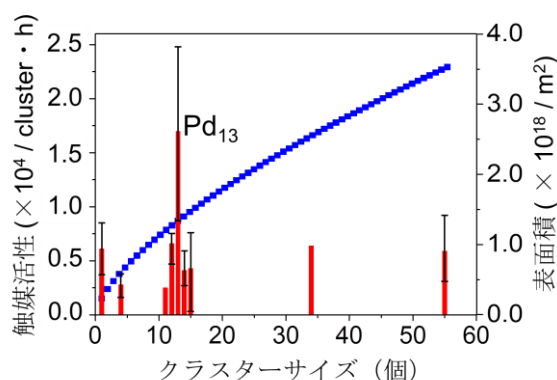


図3. 鈴木—宮浦反応に対する単位時間、単位NCあたりの触媒活性(赤)と半球モデルの表面積(青)

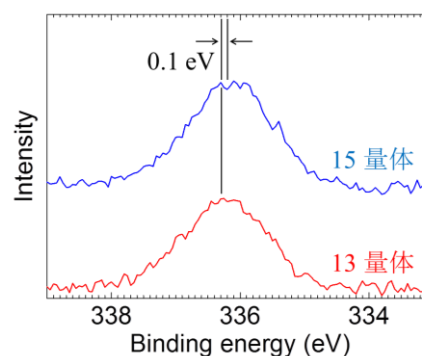


図4. Pd 13量体(赤)および15量体(青)のPd 3d<sub>5/2</sub> XPS