

## 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> クラスタは、O 原子が 4 つ Rh<sub>6</sub><sup>+</sup> クラスタ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> クラスタを生成した。クラスタ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.

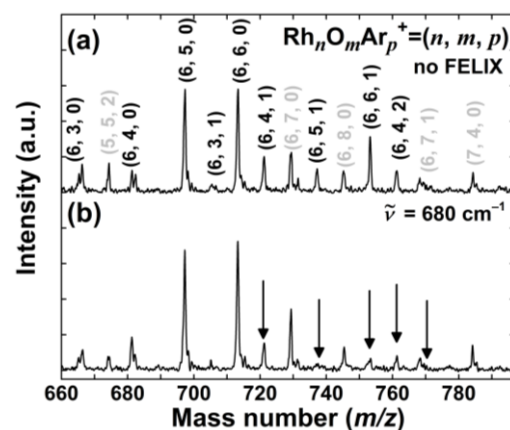


図1 Ar でタグ付けしたロジウム酸化物の質量スペクトル (a) IR 非照射, (b) 680  $\text{cm}^{-1}$  照射

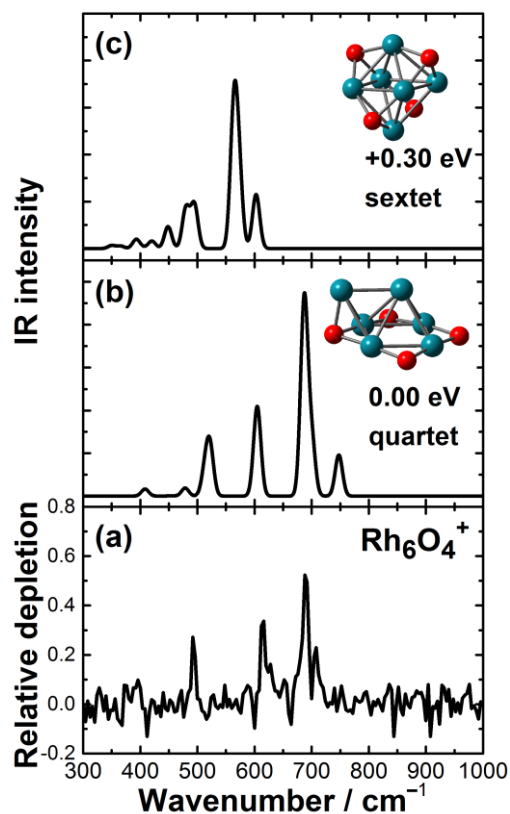


図2 (a) IRMPD スペクトル, (b), (c) DFT による振動スペクトル 数値は最安定構造からのエネルギー差