

## シアノスチルベン誘導体の凝集誘起発光についての理論的研究

千葉工大 ○山本典史

## Theoretical Study on the Aggregation Induced Emission of a Syanostilbene Derivative

○Norifumi Yamamoto

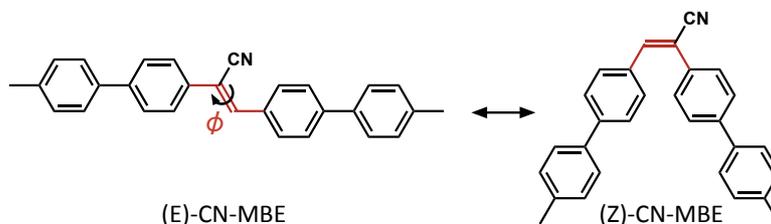
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,  
Chiba Institute of Technology, Japan

## Abstract

The aggregation induced emission (AIE) of a syanostilbene derivative, called CN-MBE, was studied theoretically. The *E*-form of CN-MBE has been known to exhibit the AIE, which is non-emissive in dilute solutions but becomes highly emissive in solid or aggregated states; however, its *Z*-isoform is non-emissive even in crystal. In this study, the conformation-dependent AIE mechanism of CN-MBE was investigated by using electronic structure calculations, together with molecular dynamics (MD) simulations. The results of electronic structure calculations showed that potential energies of CN-MBE for electronic ground ( $S_0$ ) and first excited ( $S_1$ ) states are degenerated at a conformation with the twist angle of  $90^\circ$  around its ethylenic C=C bond, which can lead the fluorescence quenching of this molecule in dilute solutions. The results of MD simulations revealed that the *E*-forms of CN-MBE tend to assemble in close contact, where the ethylenic C=C bond rotation is markedly restricted, preventing the fluorescence quenching via the  $S_0/S_1$  conical intersection; its *Z*-isoforms, however, aggregate sparsely, proceeding the barrierless non-radiative transition. These results gave a clear picture of the conformation-dependent AIE mechanism of CN-MBE.

## ■ 序論

シアノスチルベン誘導体の CN-MBE は凝集誘起発光 (Aggregation Induced Emission; AIE) を示す蛍光色素であり, 希薄溶液中に分散した状態での蛍光量子収率 ( $\Phi_f$ ) 値は 0.001 であるが, 凝集して微粒子や結晶になると  $\Phi_f$  値は 0.69 まで増大する [1,2]. CN-MBE には Fig. 1 に示すように *E* 体と *Z* 体の 2 種類の異性体があり, *E* 体に紫外光を照射すると C=C 結合を軸にビフェニル部位が回転し *Z* 体に転移する. この 2 つの異性体のうち AIE が観測されるのは *E* 体のみであり, *Z* 体は結晶構造でも発光が観測されない [3]. このように CN-MBE は凝集状態における光物性がそれぞれの異性体で大きく異なるが, その分子機構は明らかではない.

Figure 1. Chemical structures of *E*- and *Z*-forms of CN-MBE

本研究では CN-MBE が示す構造依存的な AIE の分子機構について, 電子状態計算及び分子動力学 (MD) 計算による理論的解析に取り組んだ.

## ■ 方法

CN-MBE の *E* 体及び *Z* 体の電子状態について時間依存密度汎関数 (TD-DFT) 法を用いて解析した. 汎関数は  $\omega$ B97-XD, 基底関数は 6-31+G(d,p) を用いた. プログラムには Gaussian09 を使用した. CN-MBE の凝集状態を MD 計算に基づいて解析した. CN-MBE の分子力場は OPLS-UA 力場をもとに MP2/6-31G(d) 計算で得られたデータにフィッティングすることで作成した. プログラムには Gromacs を使用した.

## ■ 結果・考察

CN-MBE の *E* 体及び *Z* 体の C=C 結合のねじれに伴う電子状態変化を解析した結果, Fig. 2 に示すように  $\phi = 90$  度に到達すると  $S_0$  と  $S_1$  のポテンシャルエネルギーが縮退することが明らかになった. したがって CN-MBE の分散状態では, 励起エネルギーがこの  $S_0/S_1$  交差点を経由して無輻射失活するために発光しないと考えられる.

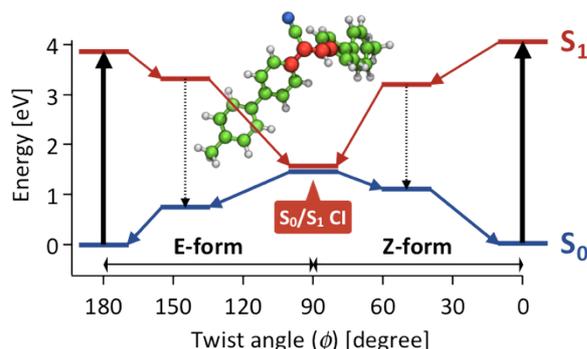


Figure 2. Potential energy diagram.

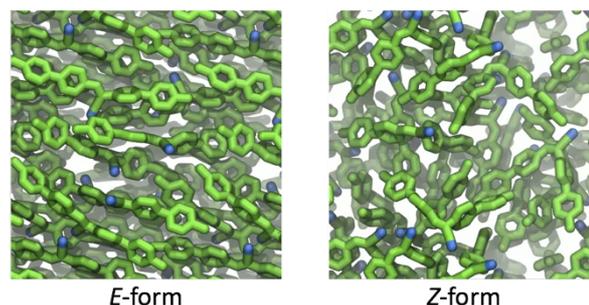


Figure 3. Aggregated structures.

Fig. 3 に示すように, *E* 体の凝集構造は分子が密に積層した構造となるが, *Z* 体では疎に緩く集合した状態となる. これらの凝集構造における  $S_0 \rightarrow S_1$  光励起後の構造変化を MD 計算で追跡すると, Fig. 4 に示すように, *E* 体の緩和過程は *Z* 体に対して遅く, C=C 結合軸周りの構造変化が著しく抑制されていることが明らかになった.

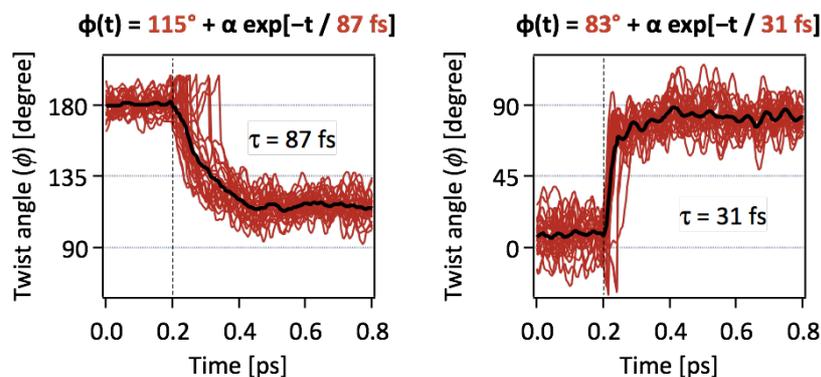


Figure 4. Changes in twist angle of the ethylenic C=C bond during MD simulations.

## ■ 結論

凝集状態の *E* 体は, 光励起後の緩和過程において,  $S_0/S_1$  交差点に至る構造変化はエネルギー障壁が大きいため起こらず, Franck-Condon 点近傍から発光する. 一方, *Z* 体の凝集状態では  $S_0/S_1$  円錐交差点に至る構造変化のエネルギー障壁は小さいため, 無輻射過程を経て発光せずに励起エネルギーを失活すると考えられる.

## ■ 参考文献

- [1] An, B. -K., et al, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **124**, p. 14410 (2002)
- [2] Fujimoto, Y., et al., *Chem. Lett.*, Vol. **45**, p. 637 (2016)
- [3] Chung, J. -W., et al., *J. Phys. Chem. C*, Vol. **117**, p. 11285 (2013)

## 遷移金属酸化物クラスター負イオンの耐酸化性

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>京大ESICB

○小安 喜一郎<sup>1,2</sup>, 澁谷 亮太<sup>1</sup>, 富原 良平<sup>1</sup>, 佃 達哉<sup>1,2</sup>

### Resistance to oxidation reaction of transition metal oxide cluster anions

○Kiichirou Koyasu<sup>1</sup>, Ryota Shibuya<sup>1</sup>, Ryohei Tomihara<sup>1</sup>, Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, The University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

#### 【Abstract】

Transition metal nanoparticles with co-existence of metal and oxide sites, can be utilized for catalytic applications. For example, polymer stabilized iridium cluster shows high chemoselectivity for hydrogenation of nitroaromatics having other groups (e.g. -CHO, -CN). Origin of the chemoselectivity has been proposed based on bifunctionality of partially oxidized sites on surface of Ir<sub>n</sub>. In this study, we generated cobalt (Co<sub>n</sub><sup>-</sup>) and Ir (Ir<sub>n</sub><sup>-</sup>) cluster anions in the gas phase, and investigated oxidation products (Co<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> and Ir<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup>) while changing the O<sub>2</sub> concentration. The number of adsorbed O atoms (*m*) of Ir<sub>n</sub><sup>-</sup> increased, and saturated at *m* = *n* and *n* + 1 with increasing the O<sub>2</sub> concentration. By contrast, oxidation of Co<sub>n</sub><sup>-</sup> showed relatively stable Co<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> with *n* = *m* as intermediates for further oxidation to generate Co<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> with nearly bulk composition (*n* : *m* = 3 : 4). Origin of the difference of resistance to oxidation is discussed from the analysis of photoelectron spectra and theoretical investigation of geometric and electronic structures.

#### 【序】

遷移金属のナノ粒子は、触媒をはじめとする機能性材料の基本単位としての応用が期待され、研究が進められている。さらに、金属の酸化数の異なる領域が共存すると機能を付加できることも知られている。例えば、3d 遷移金属のコバルトは Co/CoO コアシェル型ナノ粒子を形成し、グラフェン上に担持すると酸素還元反応を触媒することが報告されている [1]。また、我々は高分子で安定化されたイリジウムクラスターが部分的に酸化されていること、さらにこれを水素還元反応の触媒として用いると、ニトロ基を選択的に還元できることを見出した [2,3]。この選択的な還元能は、Ir(0) サイトでの H<sub>2</sub> の活性化と、IrO<sub>x</sub> サイトへのニトロ基の優先的な吸着の協同効果によるものと提唱している [2,3]。

本研究では、表面が部分酸化された遷移金属クラスターに注目し、部分酸化の起源を調べるため、真空中に孤立したコバルト、およびイリジウムクラスターの酸化の初期過程を実験・理論計算の両面から調べた。

#### 【実験・計算方法】

実験装置は、レーザー蒸発源・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 [4]。まず、レーザー蒸発法で Ir<sub>n</sub><sup>-</sup> を生成し、これを反応セル内で O<sub>2</sub> と反応させて酸化イリジウムクラスター (Ir<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup>) を生成した。反応セル内の O<sub>2</sub> 濃度は、パルスバルブの開口時間で制御した。このとき、キャリアガスであるヘリウム用配管を 100 °C 程度で焼き出し、反応前の酸化物の生成を抑制した。その後、飛行時間型質量分析計を用いてクラスターの生成分布を得た。さらに、特定の

質量の  $\text{Ir}_n\text{O}_m^-$  を選別し、Nd:YAG レーザーの第四高調波を照射して、磁気ボトル型光電子エネルギー分析計を用いて光電子スペクトルを測定した。

一方、クラスター表面の酸素の吸着状態を明らかにするため、G09 パッケージを用いて、計算レベルを B3LYP/Lanl2dz (Co, Ir), 6-31+G\* (O) としてクラスターの幾何構造を最適化し、電子構造を調べた。

### 【結果・考察】

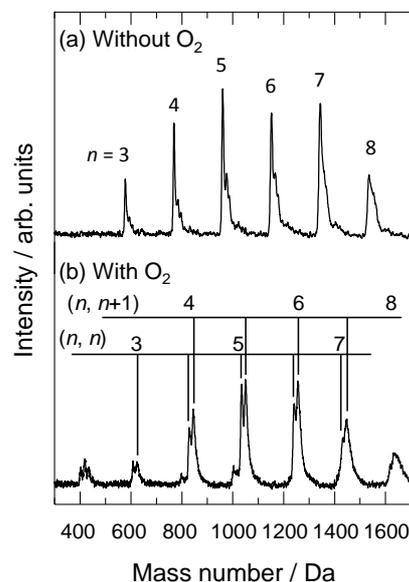
$\text{O}_2$  との反応前の質量スペクトル (Fig. 1a) には、 $\text{Ir}_n^-$  が主生成物として観測された。 $\text{Ir}_6^-$  のピーク強度が隣接サイズよりも弱い現象は、同族のコバルトクラスター負イオン ( $\text{Co}_n^-$ ) のサイズ分布でも観測された [4]。反応セル中の  $\text{O}_2$  濃度の増加とともに、生成する  $\text{Ir}_n\text{O}_m^-$  の酸素原子数  $m$  が徐々に増加し、 $n \geq 4$  に対しては  $m = n$  および  $n + 1$  で酸化反応が停止することがわかった (Fig. 1b)。 $\text{Co}_n^-$  と  $\text{O}_2$  との反応では、生成する  $\text{Co}_n\text{O}_m^-$  の組成が  $m \sim n$  の表面酸化状態を中間状態として経由し、バルクに近い  $n : m \sim 3 : 4$  まで酸化が進行することを報告した [4]。すなわち Fig. 1 の結果は、 $\text{Ir}_n^-$  が  $\text{Co}_n^-$  よりも酸化されにくいことを示している。

$\text{Ir}_n^-$  の光電子スペクトルを測定したところ、スペクトルの立ち上がりから求めた電子親和力 (AEA) は対応するサイズの  $\text{Co}_n$  よりも大きく、サイズとともに増大することがわかった (Fig. 2)。この傾向は、 $\text{Ir}_6^-$  と  $\text{Co}_6^-$  の理論計算でも再現された。 $\text{Ir}_n^-$  が  $\text{Co}_n^-$  よりも酸化されにくいのは、電子親和力が大きいため  $\text{O}_2$  への電子移動が抑制されるためであると考えられる。

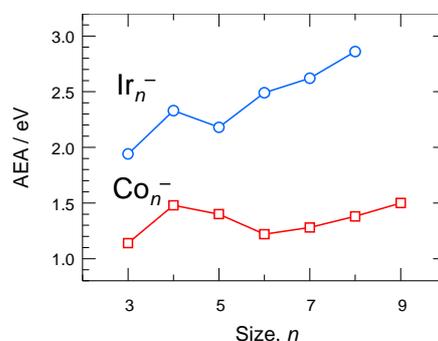
また理論計算から、 $\text{Ir}_6^-$  と  $\text{Co}_6^-$  の d バンドの分布を調べたところ、 $\text{Ir}_6^-$  では真空準位から d バンドの重心までのエネルギーが、 $\text{Co}_6^-$  よりも深いことがわかった。バルク金属表面の電気化学的酸素還元反応においては、フェルミ準位と d バンドの中心のエネルギー差が小さいと反応性が高く、触媒として機能しないため、適切なエネルギー差が必要であると説明されている [5]。このことから、 $\text{Ir}_n^-$  と  $\text{Co}_n^-$  の電子構造の違いが、酸化の進行の程度と関連していると考えられる。現在、さらに酸化生成物である  $\text{Ir}_n\text{O}_n^-$  および  $\text{Co}_n\text{O}_n^-$  の電子構造を解析し、酸化反応の進行に飽和が観測された起源について調べている。

### 【参考文献】

- [1] S. Guo, S. Zhang, L. Wu, and S. Sun, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 11770 (2012).
- [2] Md. J. Sharif, P. Maity, S. Yamazoe, and T. Tsukuda, *Chem. Lett.*, **42**, 1023 (2013).
- [3] T. Higaki, H. Kitazawa, S. Yamazoe, and T. Tsukuda, *Nanoscale*, **8**, 11371 (2016).
- [4] R. Tomihara, K. Koyasu, and T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 10957 (2017).
- [5] F. H. B. Lima, J. Zhang, M. H. Shao, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, E. A. Ticianelli, and R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. C* **111**, 404 (2007).



**Fig. 1.** Mass distributions of (a)  $\text{Ir}_n^-$  before reaction with  $\text{O}_2$ , and (b) reaction products with  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ir}_n\text{O}_m^- = (n, m)$ .



**Fig. 2.** Plots of AEAs of  $\text{Ir}_n^-$  (open circle) and  $\text{Co}_n^-$  (open square, from ref. 4) with  $n = 3-9$ .

## 負イオン光電子分光による配位子保護金属クラスターの 超原子軌道の直接観測

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>理研, <sup>3</sup>東北大院理, <sup>4</sup>東大院総合, <sup>5</sup>京大ESICB

○平田圭祐<sup>1</sup>, 山下恵史朗<sup>1</sup>, 村松悟<sup>1</sup>, 高野慎二郎<sup>1</sup>, 大下慶次郎<sup>2,3</sup>, 東俊行<sup>2</sup>,  
中西隆造<sup>4</sup>, 永田敬<sup>4</sup>, 山添誠司<sup>1,5</sup>, 小安喜一郎<sup>1,5</sup>, 佃達哉<sup>1,5</sup>

### Direct observation of superatomic orbitals of ligand-protected metal clusters by anion photoelectron spectroscopy

○Keisuke Hirata<sup>1</sup>, Keishiro Yamashita<sup>1</sup>, Satoru Muramatsu<sup>1</sup>,  
Shinjiro Takano<sup>1</sup>, Keijiro Ohshimo<sup>2,3</sup>, Toshiyuki Azuma<sup>2</sup>, Ryuzo Nakanishi<sup>4</sup>, Takashi Nagata<sup>4</sup>,  
Seiji Yamazoe<sup>1,5</sup>, Kiichirou Koyasu<sup>1,5</sup>, and Tatsuya Tsukuda<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> *Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Japan*

<sup>2</sup> *RIKEN, Japan*

<sup>3</sup> *Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Japan*

<sup>4</sup> *Department of Basic Science, Graduate School of Arts and Sciences,*

*The University of Tokyo, Japan*

<sup>5</sup> *Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan*

**【Abstract】** In this study, electron density of states of alkanethiolate-protected Au clusters  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  ( $\text{SCn} = \text{SC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 8, 10, \text{ and } 12$ ) were probed by photoelectron spectroscopy. The ions of  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  chemically synthesized were introduced into a time-of-flight mass spectrometer via an electrospray-ionization source, mass selected, and irradiated with the third harmonic of a Nd:YAG laser (355 nm, 3.50 eV). The kinetic energies of the electrons detached were measured using a magnetic-bottle type photoelectron spectrometer. The photoelectron spectra of  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  ( $n = 8, 10, 12$ ) exhibited two distinct peaks assigned to the superatomic 1P orbitals and the  $d$ -bands localized on the Au atoms.

**【序】** 配位子保護金クラスターの特異的な安定性や光学特性は、金クラスターコアに形成された超原子軌道への電子の収容や軌道間の電子遷移によって理解できる。代表的なチオラート (SR) 保護金クラスターの  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  は、正二十面体型の  $\text{Au}_{13}$  核の表面を 6 つの  $-(\text{SR})-[\text{Au}(\text{SR})_2]$ -オリゴマーが保護した構造をもつ[1]。  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  の特異的な安定性は、  $\text{Au}_{13}$  核が  $(1\text{S})^2(1\text{P})^6$  (1S, 1P は超原子軌道) と表される閉殻の電子配置をとることで説明されている[2]。  $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^-$  の電子構造は従来、溶媒に分散した状態で紫外可視吸収分光法や電気化学測定法等を用いて調べられてきたが、電子親和力やイオン化ポテンシャルといった真空準位を基準とした超原子軌道のエネルギー準位や状態密度に関する実験データは皆無である。そこで本研究では、湿式合成したアルカンチオラート保護金クラスター  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  ( $\text{SCn} = \text{SC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 8, 10, 12$ ) を真空中に孤立させ、光電子スペクトルを測定し、電子親和力を決定した。

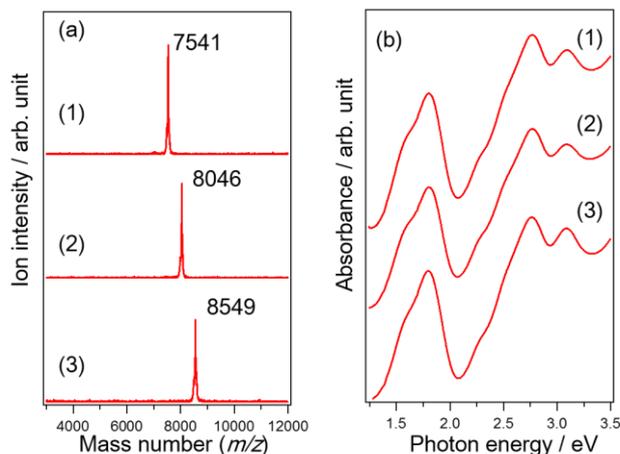
**【実験方法】** 本研究にあたって、飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) に新たに磁気ボトル型光電子エネルギー分析器 (MB-PEA) を組み合わせた。  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  ( $n = 8, 10, 12$ ) は、既報[3]に従って合成し、紫外可視吸収分光法と質量分析法を用いて同定した (Fig. 1)。エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法を用いて  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  を TOF-MS

に導入し、パルス電場によって 12.8 keV まで加速した. Nd:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm,  $<0.19 \text{ J/cm}^2$ ) を  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  に照射し、放出された光電子を MB-PEA で捕集し、マルチチャンネルスケーラを用いて 200,000 回積算した. 得られた  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  の光電子スペクトル (PES) のエネルギー軸は  $\Gamma$  の PES を用いて校正した.

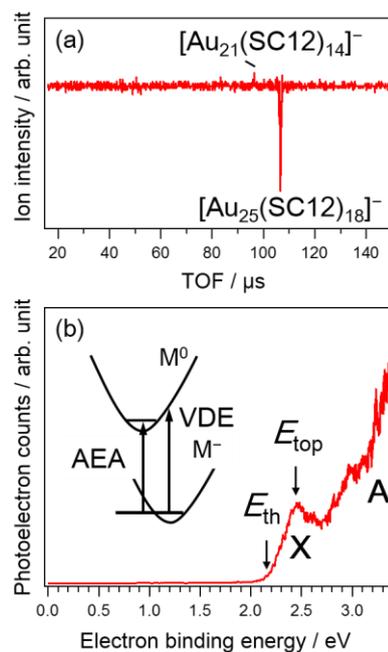
**【結果・考察】**  $[\text{Au}_{25}(\text{SCn})_{18}]^-$  の PES 測定にあたって、355 nm のレーザー光照射によって生成した解離負イオン種からの光電子が影響を及ぼす可能性がある. そこで ESI で導入した  $[\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}]^-$  に対して TOF-MS のパルス加速の直前に 355 nm のレーザーを照射し、質量スペクトルを測定した (Fig. 2a). 光解離物として  $[\text{Au}_{21}(\text{SC12})_{14}]^-$  が観測されたが、その強度は  $[\text{Au}_{21}(\text{SC12})_{14}]^-$  の減少量の 5% 以下程度であったことから、 $[\text{Au}_{21}(\text{SC12})_{14}]^-$  からの光電子の影響は無視できると結論した. 得られた  $[\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}]^-$  の PES (Fig. 2b) には、二本のバンド (X, A) が観測された. バンド X は超原子軌道 1P からの電子脱離, A は金原子に局在化した  $d$  バンドからの電子脱離に帰属した. バンド X の閾値エネルギー ( $E_{\text{th}}$ ) とピーク位置のエネルギー ( $E_{\text{top}}$ ) から、断熱電子親和力 (AEA) と垂直脱離エネルギー (VDE) をそれぞれ 2.2, 2.5 eV と決定した.  $[\text{Au}_{25}(\text{SC8})_{18}]^-$ ,  $[\text{Au}_{25}(\text{SC10})_{18}]^-$  の PES においても、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}]^-$  と同様に超原子軌道 1P と金原子に局在化した  $d$  バンドに由来する二つのバンドが観測された. バンド X の VDE はチオラートのアルキル鎖の違いによる影響がほとんどないことが分かった. これは紫外可視領域での吸収がアルキル鎖によって変化しない (Fig. 1b) ことと矛盾しない結果である.

### 【参考文献】

[1] M. W. Heaven *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754. [2] M. Walter *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 9157. [3] M. A. Tofanelli *et al.* *Chem. Sci.* **2015**, *7*, 1882. [4] K. Hirata *et al.* *Nanoscale* submitted.



**Fig. 1.** (a) ESI mass spectra and (b) UV-Vis spectra of (1)  $[\text{Au}_{25}(\text{SC8})_{18}]^-$ , (2)  $[\text{Au}_{25}(\text{SC10})_{18}]^-$ , and (3)  $[\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}]^-$ .



**Fig. 2.** (a) Difference mass spectrum of  $[\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}]^-$  with and without a 355-nm laser and (b) PES of  $[\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}]^-$  [4]. M indicates  $\text{Au}_{25}(\text{SC12})_{18}$ .  $E_{\text{th}}$  and  $E_{\text{top}}$  indicate threshold energy of the band X and the energy of the peak position, respectively.

## 複合酸化物クラスターにおける酸化数の有用性

<sup>1</sup>東大院総合

○増崎大悟<sup>1</sup>, 真船文隆<sup>1</sup>

### The Significance of Oxidation State of Atoms in Mixed Metal Oxide Clusters

○Daigo Masuzaki<sup>1</sup>, Fumitaka Mafuné<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate school of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

**【Abstract】** Thermal dissociation of the cationic niobium-vanadium oxide clusters,  $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_k^+$  ( $n + m = 2-8$ ), was investigated by gas phase thermal analysis. The oxygen-rich  $\text{Nb}_n\text{O}_k^+$  released O and  $\text{O}_2$  for odd and even values of  $n$ , respectively. For  $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_k^+$ , substitution of more than one Nb atom in  $\text{Nb}_n\text{O}_k^+$  by V drastically lowered the desorption temperature of  $\text{O}_2$  for even values of  $n+m$ , whereas the substitution of more than two Nb atoms opened a new desorption path involving the release of  $\text{O}_2$  for odd values of  $n+m$ . The substitution effects can be explained by the fact that Nb atoms display the +5 state, while V atoms can exist in either the +4 or +5 states. The geometrical structures of selected  $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_k^+$  clusters were optimized and the energetics of the release of O/  $\text{O}_2$  from the clusters was discussed based on the results of DFT calculations.

**【背景・目的】**遷移金属とその酸化物は、工業的な触媒として重要な役割を担う。触媒の多くは合金化することで選択性や反応効率が向上する。したがって、多くの組成の試料を一斉に調べることができる多元素クラスターは多元素系の触媒の探査に有効な手段である。しかし、多元素の複合酸化物クラスターについては未だ気相での研究例が多くない。今回、V と Nb の複合酸化物クラスターの熱的安定性を調べ、酸化数が安定組成の有効な指標であることを示した[1,2,3]。

**【実験方法】**レーザー蒸発法および飛行時間型質量分析法(TOF-MS)によりクラスターの生成・検出を行った。真空中で V、Nb ロッドを Nd:YAG レーザー（それぞれ 532nm, 355nm）で同時に蒸発させ、パルスバルブから 0.08% の  $\text{O}_2$  を含む 0.8 MPa の He ガス(キャリアガス)を導入し、酸化物クラスターを生成させた。生成したクラスターは、温度制御した延長管（室温～1000 K）を経た後、質量分析を行った。また、量子化学計算（B3lyp）により、一部の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】

ニオブ酸化物クラスターからの酸素原子脱離  
室温下で、 $\text{Nb}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 2-9, n:m \approx 2:5$ ) クラスターを生成した。 $\text{Nb}_4\text{O}_m^+$  の場合、1000 K まで加熱すると酸素分子脱離が見られた (Fig.1

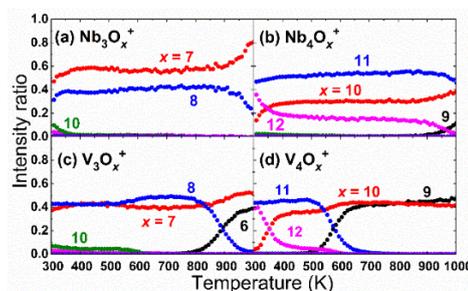


Fig.1 The O and  $\text{O}_2$  release from  $\text{M}_{3,4}\text{O}_x^+$  (M = V, Nb)

(a)、 $\text{Nb}_4\text{O}_{11}^+ \rightarrow \text{Nb}_4\text{O}_9^+ + \text{O}_2$  )。一方、 $\text{Nb}_3\text{O}_m^+$  の場合は、酸素原子脱離が観測された (Fig.1 (b)、 $\text{Nb}_3\text{O}_8^+ \rightarrow \text{Nb}_3\text{O}_7^+ + \text{O}$ )。またVの場合には、酸素原子脱離反応は起きず、 $\text{V}_4\text{O}_{11}^+$ からの酸素分子脱離は $\text{Nb}_4\text{O}_{11}^+$ からよりも低温で進行した (Fig.1 (c), (d))。酸素分子脱離後生成された $\text{Nb}_4\text{O}_9^+$  (または $\text{V}_4\text{O}_9^+$ ) を正電荷と酸化数の観点から考えると、

$$\text{Nb}_4\text{O}_9^+: (+5) \times 3 + (+4) \times 1 + (-2) \times 9 = +1 \quad (1)$$

と表され、Nb (+4)がV (+4)よりも不安定だったと考えられる。酸素原子脱離後に現れる $\text{Nb}_3\text{O}_7^+$ を正電荷も含め酸化数の観点から考えると、

$$\text{Nb}_3\text{O}_7^+: (+5) \times 3 + (-2) \times 7 = +1 \quad (2)$$

と表され、Nb (+5), O (-2)が安定であったので酸素原子脱離が起きたと考えられる。この実験結果はDFT計算からも支持された。

### ニオブ-バナジウム複合酸化物クラスターの酸素脱離反応

前節で述べたように、Nb (+5)は還元されにくい。このためVとNbの複合酸化物ではVが選択的に還元されると予測される。Fig.1(b), (d)に示した酸素分子脱離反応を評価する指標として、 $\text{Nb}_4\text{O}_{11}^+$  (または $\text{V}_4\text{O}_{11}^+$ ) の強度  $I(T)$  が半分になる温度 (Fig.2の縦軸、以降は脱離温度と表記) に着目する。Fig.2に示すように、 $m \geq 1$  で脱離温度が低下しVのみの場合 ( $m=4$ ) の脱離温度とほとんど変わらない。これは式(1)で示したように、(+4)に還元されるV原子が1個であることとよく一致している。一方、Fig.1(a), (c)で示したように、 $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_x^+$  ( $n+m=3$ ) では酸素分子脱離、酸素原子脱離の2反応の可能性がある。Fig.3は酸素分子脱離反応によって生成される $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_6^+$  ( $n+m=3$ ) の生成比を示す。Fig.3からは $m \geq 2$  で酸素分子脱離反応が起きることが分かる。この酸化状態を考えると、

$$\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_6^+ (n+m=3): (+5) \times 1 + (+4) \times 2 + (-2) \times 6 = +1 \quad (3)$$

であることから、式(3)とFig.3の結果は良く一致している。以上の結果から、V原子が還元サイトとして働くこと及び酸化数が有効な指標であることが分かった。そして、これらの結果についてもDFT計算を行った。

### 【参考文献】

- [1] H. Kurokawa, F. Mafuné, *Chem. Phys. Lett.* **651**, 24-27 (2016).
- [2] D. Masuzaki, T. Nagata, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **121**, 2079-2085 (2017).
- [3] D. Masuzaki, T. Nagata, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A* **121**, 3864-3870 (2017).

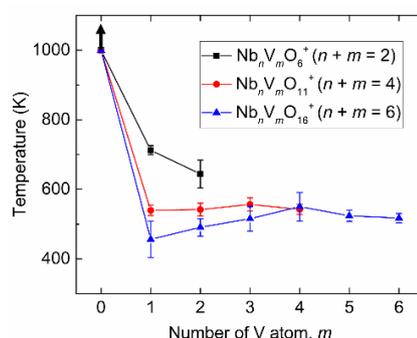


Fig.2 The  $\text{O}_2$  release temperature from  $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_x^+$  ( $n+m=2, 4, 6$ )

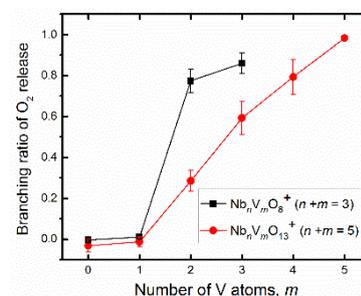


Fig.3 Branching ratio of  $\text{O}_2$  release from  $\text{Nb}_n\text{V}_m\text{O}_x^+$  ( $n+m=3, 5$ )

## 熱脱離分析による金酸化物クラスターの異性体の検証

東大院・総合

○山口雅人, 宮島謙, 真船文隆

### Isomers of gold oxide clusters probed by temperature desorption spectrometry

○Masato Yamaguchi, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

#### 【Abstract】

Anionic gold oxide clusters ( $\text{Au}_n\text{O}_m^-$ ) were produced by laser ablation of a gold rod in helium carrier gas in the presence of oxygen. Oxide clusters ( $\text{Au}_n\text{O}_2^-$ ) were obtained for even  $n$ , while no oxides were produced for odd  $n$ . The oxide clusters were found to release  $\text{O}_2$  when they are heated. Activation energy of  $\text{O}_2$  desorption from gold oxide clusters were estimated by the temperature dependence of clusters, and values were approximately 0.5 eV for  $\text{Au}_n\text{O}_2^-$  ( $n = 4, 6, \dots, 14$ ) and 1.0 eV for  $\text{Au}_2\text{O}_2$ . When  $\text{N}_2\text{O}$  was used as an oxidant, gold oxide clusters were generated both for  $n = \text{even}$  and odd.  $\text{O}_2$  desorption was observed for  $\text{Au}_5\text{O}_2^-$  and was not observed for other species. These differences suggest that geometrical isomers were produced by using  $\text{N}_2\text{O}$  as oxidant.

#### 【序】

ナノ粒子サイズの Au は  $\text{TiO}_2$  などの担体と組み合わせることで CO の低温酸化反応などの触媒活性を持つことが知られている[1]. この反応をより詳細に理解するためには気相クラスターを小分子と反応させ, その反応速度や付着した分子の脱離過程を計測することが重要である. 本研究では, CO の低温酸化反応の前段階として, 酸素が吸着した金クラスター負イオン(以下 Au-O<sup>-</sup>)の構造と反応性に着目した. 特に, 酸化剤を変えることで O の吸着形態が変化し, CO との反応性も変化することが予想される. 酸素が吸着したクラスターはその吸着形態によって加熱により酸素脱離が起こる場合がある. その脱離温度の変化を計測することで吸着形態を調べた.

#### 【実験方法】

真空チャンバー内で Au ロッドをレーザーアブレーションし, キャリアガス中で冷却することで Au-O<sup>-</sup>クラスターを生成した. キャリアガスは He と酸化剤の混合ガスであり, 酸化剤の濃度はマスフローコントローラで 0.1~1.0%の範囲に調整した.

生成したクラスターを加熱管に通した後, 飛行時間型質量分析計(TOF-MS)によって分析した. 加熱管はヒーターによって 300~1000K の温度に設定可能した. 熱平衡に達したクラスターの強度を計測することで温度依存性を解析した. これは表面科学における昇温脱離法(Temperature Programmed Desorption, TPD)に相当し, 実在の触媒に近い高温環境下での特性を知ることができる. 加熱管内で起こる反応に対してアレニウスの式

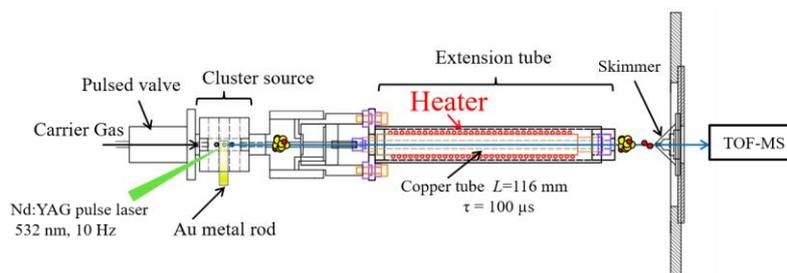


Fig.1 Experimental instruments

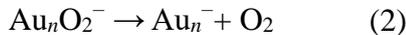
$$k(T) = A \exp(-E_a/k_B T) \quad (1)$$

( $k$ : 反応速度定数,  $A$ : 前指数因子,  $E_a$ : 活性化エネルギー,  $k_B$ : ボルツマン定数,  $T$ : 温度)を用いる事で活性化エネルギーを求めた. また, Gaussian 09 を使用し Au-O<sup>-</sup>クラスターの安定構造を量子化学計算によって求めた. ランダムと手動で生成した初期構造を B3LYP で最適化し, MP2 で再度最適化した.

## 【結果・考察】

### (1) Au-O<sup>-</sup>クラスターからの O<sub>2</sub> 脱離エネルギーの定量的評価

酸化剤として O<sub>2</sub> を用いて Au-O<sup>-</sup>クラスターの生成を行った. 生成クラスターは Au<sub>*n*</sub>O<sub>*m*</sub><sup>-</sup>: ( $1 \leq n \leq 14; m = 0, 2$ )であり, 金原子の数  $n$  が偶数個の時のみ O<sub>2</sub> が付着した. これは先行研究と一致しており, 分子吸着である. このクラスターを加熱したところ O<sub>2</sub> 脱離



が観測された. 前述した TPD を適用することで O<sub>2</sub> 脱離の活性化エネルギー  $E_a$  を求めた (Fig. 2). 実験により得られた O<sub>2</sub> 脱離の活性化エネルギーのサイズ依存性は理論計算の結果一致したが, 実験値は理論値と比較して 0.5 eV 程度低い値を示した.

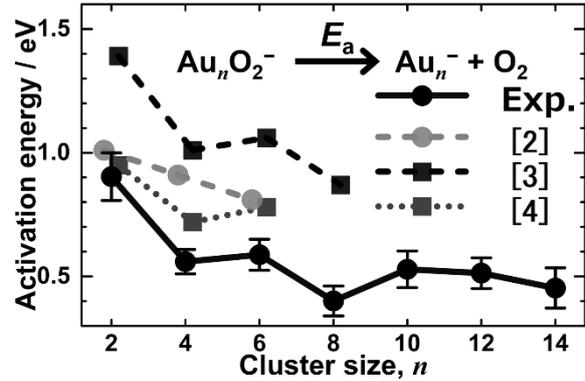
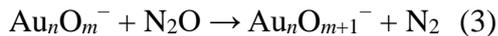


Fig. 2 Activation energies of O<sub>2</sub> desorption

### (2) Au-O<sup>-</sup>クラスターの異性体の生成及びその生成過程

酸素吸着形態の変化を調べるため, O<sub>2</sub> の代わりに酸化剤として N<sub>2</sub>O を用いた. 生成されたクラスターは Au<sub>*n*</sub>O<sub>*m*</sub>(N<sub>2</sub>O)<sub>*k*</sub><sup>-</sup>: ( $1 \leq n \leq 14; m = 0, 1, 2, 3, \dots; k = 0, 1$ )であり, Au の偶奇にかかわらず O が結合した. これは



で表される反応で, O 原子が逐次的に吸着ためである. TPD 測定の結果によると Au<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> の場合のみ O<sub>2</sub> 脱離し, その他の組成では N<sub>2</sub>O 脱離を除いて O の個数が変化しなかった. 同じ組成のクラスターでも異なる TPD が得られたことから異性体が生成されたと考えられる (Fig. 3). 量子化学計算によると, Au<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> の形状は O<sub>2</sub> を使用した際に Au が逆 Y 字形, O<sub>2</sub> が分子吸着するのに対し N<sub>2</sub>O を使用した場合は Au が菱形, O<sub>2</sub> が解離吸着することが示唆された.

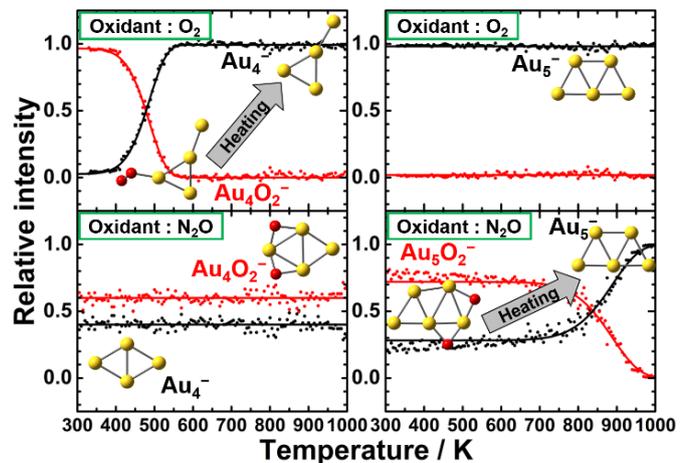


Fig. 3 Relative intensity of Au<sub>*n*</sub>O<sub>*m*</sub><sup>-</sup>: ( $n = 4, 5; m = 0, 2$ ) as a function of temperature

## 【参考文献】

- [1] M. Haruta, *Catal. Today* **36**, 153–166 (1997).
- [2] W. T. Wallace, A. J. Leavitt, R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **368**, 774–777 (2003).
- [3] B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4066–4071 (2003).
- [4] X. Ding, Z. Li, J. Yang, J. G. Hou, Q. Zhu, *J. Chem. Phys.* **120**, 9594–9600 (2004)

1B16

## ナノ物質科学に向けたナノクラスタの精密大量合成法の開発

慶大理工 ○角山 寛規

### Development of Large-Scale Fine Synthesis Methods for Nanoclusters toward Nano-Materials Science

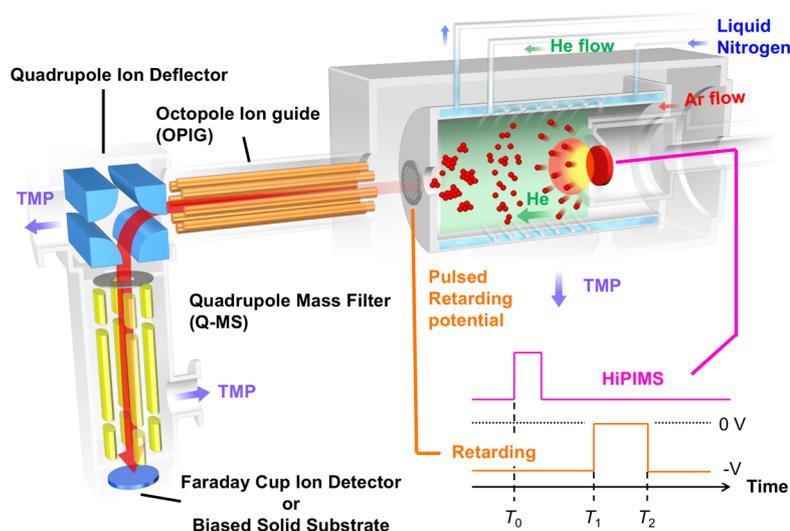
○Hironori Tsunoyama

Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan

**【Abstract】** Nanoclusters (NCs) exhibit high potential for functional materials based on their unique, size-specific properties. Toward the NC materials science, two types of nanocluster synthesis methods have been developed. The yield of NCs in the clean dry-physical process was improved by a high-power impulse magnetron sputtering. Ultra-fine microfluidic mixer was developed for an advance in size-selectivity by the uniform reaction field. Two methods were demonstrated for fine synthesis of metal NCs.

**【序】** 数千個以下の原子で構成されるナノクラスタ (NC) は、組成だけでなく構成原子数によって多様な性質を示し、機能物質科学の発展の上で重要な物質群である。NC のサイズ特異性を活かした物質創製には、サイズ選択的な合成が必要不可欠であり、一般に物理的 (乾式) および化学的 (湿式) 手法が用いられてきた。レーザー蒸発法に代表される乾式法では、清浄かつ局所的に高温の反応場を活かしてフラーレンを始めとする新規物質の探索がなされてきた。しかしながら、その合成量の少なさが物質合成の上で課題となっていた。化学還元法に代表される湿式法では、グラムスケールの合成量が達成できる反面、NC 形成機構が複雑であるために、反応制御に基づく高いサイズ選択性の実現が難しい。本研究では、原子の自己組織化反応の制御に立脚し、乾式および湿式法の課題を解決した NC 精密合成手法の開発を進めた。

**【乾式高強度ナノクラスタイオン源】** 乾式法の課題である合成スケールを克服するために、高出力インパルスマグネトロンスパッタリング (HiPIMS) に基づく NC 源を開発した (fig. 1) [1,2]。金属ターゲットを陰極とし、アルゴン (Ar) を用いた HiPIMS によって金属原子を生成する。変調パルス型の放電電源を用いることで、最大 20 kW 程度のピーク電力で放電が可能である。生成した金属原子の一部はプラズマ内でイオン化され、会合によって生じるエネルギーをヘリウム (He) ガスとの衝突によって取り除くことで NC イオンへと成長させる。NC イオンは、四重極イオン偏向器によって電荷を選別し、四重極質量分析器 (Q-MS) によってサイズを選別する。Q-MS の下流に電圧を印加した基板を配することで、特定サイズの NC イオンを



**Figure 1.** Schematic of intensive, size-selective nanocluster ion source based on HiPIMS. Reproduced from ref. [2] with permission from American chemical society 2013.

基板上にソフトランディングさせる。

**【超微細マイクロ流体混合器】** 化学還元法に基づく NC 合成においては、前駆体と還元剤溶液の混合における微視的な濃度分布による NC 成長の差異が、サイズ分布を生じる要因となる。そこで、サイズ選択性の向上を目指して、100  $\mu\text{m}$  以下の流路幅を複数配した超微細マイクロ混合器を開発した (fig. 2) [3]。流路幅 15  $\mu\text{m}$  の楕円混合部において 2 液を層流化し、台形スリット内で層流群を圧縮し、2 液を速やかに混合する (fig. 2b)。砥石による切削によって平滑なチャンネルを形成できたこと、0.4 mm 程度にチャンネルを深くしたことによって、圧力損失の低減し、総流量 32 mL/min 程度の高流量化を達成した。

#### 【気相ナノクラスター源の特徴】

HiPIMS 法によってプラズマ密度を高めたこと、イオン光学系の最適配置によって、従来の 10 倍程度の高強度化を実現した [1]。Fig. 3 に白金 (Pt) NC 負イオンの質量スペクトルを示す。最も強い Pt 7 量体のイオン電流は、20 nA ( $10^{11}$  NCs/sec) に到達した。スパッタリングをパルス化し、放電電力や周波数による中性原子密度およびイオン化率の制御性を高めたことによって、直流放電では難しかった、数十量体領域のサイズ制御を可能とした [1,2]。

#### 【マイクロ流体混合器の特徴】

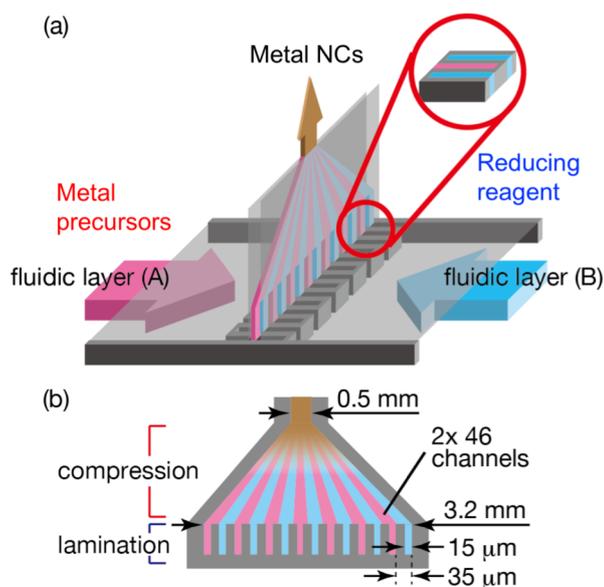
開発したマイクロ流体混合器によって、2 nm 以下の金 (Au) - パラジウム (Pd) 合金 NC を高いサイズ選択性で合成することができた [3]。還元速度が遅いために、バッチ式混合ではサイズ分布の制御が難しい Pd についても、反応温度を最適化することによって単分散 NC を得ることに成功した。この選択合成の結果、AuPd 合金触媒における元素相乗効果をサイズ効果と独立に明らかにすることができた [3]。

講演では、これらの手法を用いた最近の合成研究の成果について述べる。

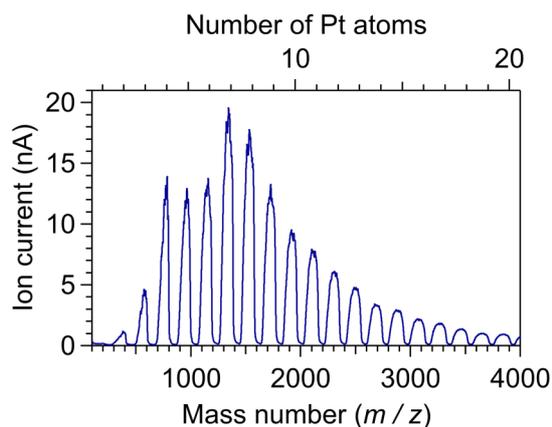
**【謝辞】** 本研究は、JST-ERATO 中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクトの支援を受けて実施しました。一連の成果は、多くの共同研究者のご協力によって実現できました。とくに中嶋敦教授 (慶大理工)、佃達哉教授 (東大院理)、根岸雄一雄一教授 (東理大理) には研究の契機と有意義な助言を頂きました。装置製作においては、寺寄亨教授 (九大院理)、安松久登教授 (豊田工大)、長岡修平助教、塚本恵三氏 (アヤボ)、戸名正秀博士 (アヤボ)、田中克敏博士 (東芝機械) にご協力頂きました。ともに研究を進めてくれた張初航博士研究員を始めとした中嶋研究室のメンバーにお世話になりました。この場を借りて心より感謝申し上げます。

#### 【参考文献】

[1] H. Tsunoyama *et al.*, Chem. Lett. **42**, 857 (2013). [2] C. Zhang *et al.*, J. Phys. Chem. A **117**, 10211 (2013). [3] N. Hayashi *et al.*, Langmuir **30**, 10539 (2014).



**Figure 2.** Schematic of the microfluidic mixer. (a) Overview of the flow diagram and (b) side view of the laminar-compression regions. Reproduced from ref. [3] with permission from American chemical society 2014.



**Figure 3.** Representative mass spectra of Pt NC negative ions generated by the HiPIMS NC ion source.

## アンモニアとの逐次反応によるタンタルクラスター正イオンの窒化

<sup>1</sup>九大院理, <sup>2</sup>Dept. Chem., IIT Bombay

○荒川雅<sup>1</sup>, 安東航太<sup>1</sup>, 藤本周平<sup>1</sup>, Mishra Saurabh<sup>2</sup>, G. Patwari Naresh<sup>2</sup>, 寺寄亭<sup>1</sup>

### Nitridation of Tantalum Cluster Cations by Successive Reaction with Ammonia Molecules

○Masashi Arakawa<sup>1</sup>, Kota Ando<sup>1</sup>, Shuhei Fujimoto<sup>1</sup>, Mishra Saurabh<sup>2</sup>,  
G. Patwari Naresh<sup>2</sup>, Akira Terasaki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Bombay, India

**【Abstract】** We present reactions of free tantalum cation,  $Ta^+$ , and tantalum cluster cations,  $Ta_n^+$  ( $n = 2-10$ ), with ammonia molecules. The monomer cation,  $Ta^+$ , formed  $TaN_2H_2^+$  along with two  $H_2$  molecules released in the reaction with two  $NH_3$  molecules. Two hydrogen atoms remained on the cation, i.e., complete dehydrogenation did not occur; the oxidation number of the tantalum atom reaches +5 upon formation of  $TaN_2H_2^+$ , and hence no more dehydrogenation. On the other hand, all the tantalum cluster cations reacted with two  $NH_3$  molecules to form  $Ta_nN_2^+$  along with three  $H_2$  molecules released. Further exposure of the cluster cations,  $Ta_n^+$ , to ammonia showed that  $Ta_nN_mH^+$  and  $Ta_nN_m^+$  are produced through successive reaction with  $NH_3$  molecules; a pure nitride and three  $H_2$  molecules are formed every second  $NH_3$  molecules. The nitridation occurs successively until the oxidation number of tantalum atoms reaches +5. These experimental results along with computational studies suggest that the progress of nitridation is governed by the amount of electrons that can be donated from tantalum to nitrogen atoms. The present study revealed that  $NH_3$  molecules reacting with tantalum cluster cations preferentially produce tantalum(V)-nitride cluster cations along with hydrogen molecules.

**【序】** 窒化タンタルは、マイクロエレクトロニクスデバイスにおける銅の拡散バリア層など、様々な応用が期待される物質である。良質な窒化薄膜の生成法である化学気相成長法 (CVD) や原子層堆積法 (ALD) では、タンタル源に  $TaCl_5$ 、窒素源には  $NH_3$  が用いられてきたが、 $900^\circ C$  程度の高温が必要とされることや、有害な  $HCl$  が副生成するなどの問題がある。これらを回避するために、塩化物に代えて有機金属錯体を前駆体とする方法が注目されているが、依然として窒化膜中への炭素の含有などの問題が残されている。適切な前駆体化学種の設計とプロセスの最適化のために、アンモニアによるタンタルの窒化メカニズムの解明が求められている。

この問題に対して、気相クラスターの研究手法で、反応に関与するタンタル原子数およびアンモニア分子数を制御し、反応を一段階ずつ追跡できることに着目した。本研究では、サイズ選別したタンタルクラスター正イオン ( $Ta_n^+$ ,  $n = 1-10$ ) とアンモニアとの反応を調べ、脱水素を伴うアンモニアによるタンタルの窒化を探究した。

**【方法】** マグネトロンスパッタ型クラスターイオン源を用いて  $Ta_n^+$  を生成し、四重極質量フィルターでサイズ選別した後、 $NH_3$  ガスを導入した反応セルに導いた。反応セルを通過する  $150-500 \mu s$  の間に  $Ta_n^+$  を分圧  $P_{NH_3}$  の  $NH_3$  分子と反応させ、第2の四重極質量分析計で、生成したイオン種の同定と収量測定を行った。ここで、 $P_{NH_3}$  を調節し、 $Ta_n^+$  と  $NH_3$  分子との衝突回数を制御した。また、Gaussian09 を用いた量子化

学計算で、反応物および生成物の構造最適化を行った。汎関数に TPSSh、基底関数には def2-TZVP を採用し、Ta 原子に対しては Stuttgart/Dresden ECP を使用した。

**【結果・考察】**  $Ta_n^+$  ( $n=1-10$ ) と比較的 low pressure の  $NH_3$  との反応による生成イオン種の質量スペクトルを図 1 に示す。 $Ta_n^+$  と  $NH_3$  との平均衝突回数は、 $n=1$  では約 20 回、それ以外は約 2 回である。横軸は反応物  $Ta_n^+$  との質量数の差 ( $\Delta M$ ) を示している。

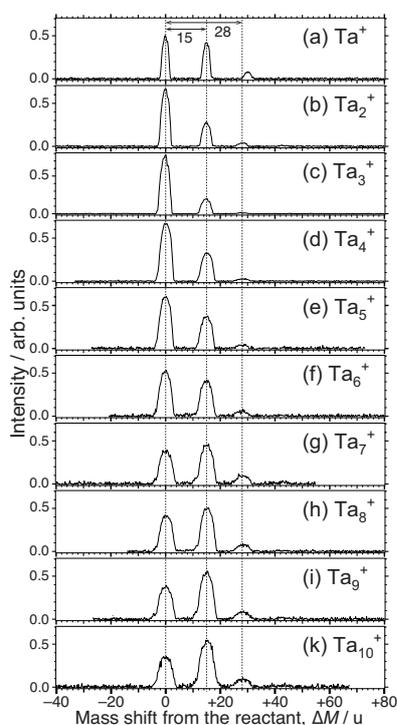
$n=1$  では  $\Delta M=+15$  および  $+30$  u にピークが観測された。これらは、それぞれ  $TaNH^+$ 、 $TaN_2H_2^+$  に帰属される。したがって、 $NH_3$  一分子との反応毎に一分子の  $H_2$  発生を伴い、 $NH_3$  二分子との反応で  $TaN_2H_2^+$  が生成することが分かった。ここで、N, H の酸化数をそれぞれ  $-3, +1$  とすると、 $TaN_2H_2^+$  中の Ta 原子の酸化数は  $+5$  であり、Ta 原子 ( $5d^3 6s^2$ ) が取り得る最大の酸化数に達している。したがって、更なる脱水素を伴う窒化反応が進行しなかったと推測した。

一方、 $n \geq 2$  では、 $\Delta M = +15$  および  $+28$  u にピークが観測され、それぞれ  $Ta_nNH^+$ 、 $Ta_nN_2^+$  に帰属された。 $n=1$  とは異なり、下記反応式の通り、 $NH_3$  二分子との反応で脱水素が完全に進行し、 $Ta_nN_2^+$  が生成することが分かった。



完全に脱水素が進行するのは Ta 原子の酸化数が  $+5$  に達していないためであり、 $n \geq 2$  では更に窒化が進行すると予測した。

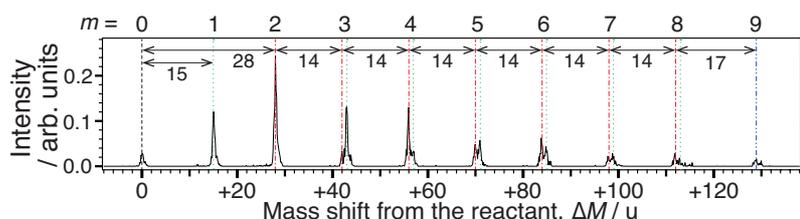
そこで、 $n=5$  について、 $NH_3$  の分圧を上げ、 $m$  個の  $NH_3$  分子との反応を観測した結果を図 2 に示す。 $Ta_5^+$  と  $NH_3$  との平均衝突回数は約 10 回である。 $m \leq 8$  では、生成物として  $Ta_5N_m^+$ 、 $Ta_5N_mH^+$  が観測され、 $m$  の増加に伴って生成物の質量数が 14 ずつ増えている。つまり、水素原子がクラスター上に残る場合があるものの、 $NH_3$  二分子との反応毎に  $H_2$  三分子の生成を伴って窒化が進行することが分かった。ここで、 $m=8$  の



**Fig. 1.** Mass spectra of ions produced in the reaction of  $Ta_n^+$  with  $NH_3$  molecules under lower  $P_{NH_3}$ .

$\Delta M = +112$  u のピークは  $Ta_5N_8^+$  に帰属され、Ta 原子の酸化数は  $+5$  である。一方、 $m=9$  では  $\Delta M = +129$  u にピークが観測され、 $m=8$  との質量数の差は 17 であった。このピークは  $Ta_5N_8(NH_3)^+$  に帰属され、脱水素を示さないことが分かった。したがって、Ta 原子の酸化数が  $+5$  を超えると、脱水素を伴う窒化反応が停止することが示された。この結果は、量子化学計算によっても支持された。

以上のように、タンタルは  $NH_3$  分子と逐次的に反応し、5 価の窒化タンタルに至るまで、水素分子の生成を伴う窒化が進行することが明らかとなった。



**Fig.2.** Mass spectrum of product ions upon reaction of  $Ta_n^+$  with  $NH_3$  molecules under higher  $P_{NH_3}$ , which was measured with a high mass resolution. The dashed black, dotted green, dash-dotted red, and dash-double-dotted blue lines indicate peaks assigned to  $Ta_5^+$ ,  $Ta_5N_m^+$ ,  $Ta_5N_mH^+$ , and  $Ta_5N_8H_2(NH_3)^+$ , respectively.

## ルテニウムカルボニルクラスターの気相昇温脱離

東大院総合○宮島 謙, 真船文隆

## Temperature desorption spectrometry of ruthenium carbonyl clusters

○Ken Miyajima, and Fumitaka Mafuné

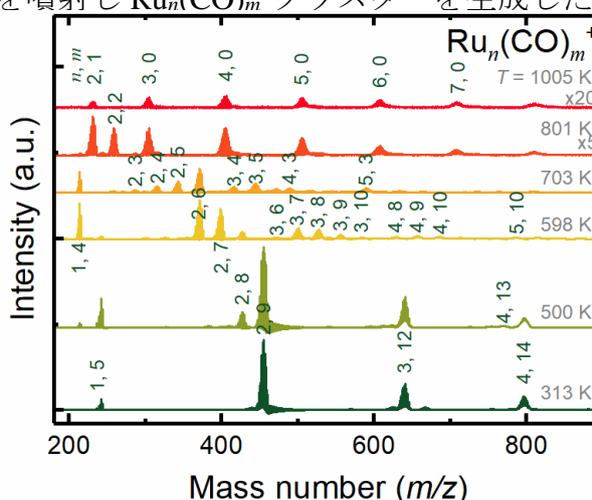
Department of Basic Science, School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

**【Abstract】** The ruthenium carbonyl clusters,  $\text{Ru}_n(\text{CO})_m^+$ , were synthesized by the laser ablation of a ruthenium metal rod in 0.5% CO/He carrier gas in the gas phase. Composition of abundantly formed clusters was  $(n, m) = (1, 5), (2, 9), (3, 12), (4, 14), (5, 16), (6, 18), (7, 19), (8, 21), (9, 21),$  and  $(10, 23)$  at the room temperature. Stepwise CO molecule release was observed upon heating ( $T = 300\text{--}1000$  K). Activation energies for each reaction step was estimated to be 0.3–1.1 eV for  $\text{Ru}_{2,3}(\text{CO})_m^+$  from the temperature desorption spectra. Activation energies for  $(2, 9)$  and  $(3, 12)$  were relatively higher than intermediate compositions. Relation between activation energy and CO binding energy was discussed.

**【序】** ドデカカルボニル三ルテニウム  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  は、触媒あるいは合成や CVD での前駆体として有用な化合物である。このルテニウムカルボニルからは、加熱・光反応・表面との相互作用等で CO 配位子を外すことができ、種々のルテニウム錯体や Ru 金属化合物を得ることができる。気相中では 3 量体以上のルテニウムカルボニルを合成することも可能であり、Wade 則を満たすまで CO が付着した  $(\text{Ru}, \text{CO}) = (4, 14), (5, 16), (6, 18)$  が選択的に得られている[1]。また、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  については量子化学計算により複数の CO が付くことによる段階的な安定化の研究が行われている[2,3]。本研究では、気相合成したルテニウムカルボニルクラスター  $\text{Ru}_n(\text{CO})_m^+$  に対して、気相昇温脱離法を適用して CO 脱離反応を観測し、各クラスターの相対強度の温度依存性から脱離の活性化エネルギーを見積もり、構造との相関について考察した。

**【実験方法】** 高真空中で Ru 金属棒に、 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  レーザーからレーザーパルス (355 nm,  $\sim 10$  mJ/pulse) を集光して蒸発させた。これにパルスバルブから一酸化炭素を 0.5% 添加したヘリウムキャリアガス(背圧 8 気圧)を噴射し  $\text{Ru}_n(\text{CO})_m^+$  クラスターを生成した。クラスターとヘリウムの混合物を室温から 1000 K まで温度制御できる加熱延長管に通し、多数回衝突条件下で加熱した。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。加熱管を通過中に進行する反応が可逆の擬一次反応として、また反応速度定数の温度依存性がアレニウス式で記述できるとしてクラスターの強度の温度変化を解析した。

**【結果および考察】** Fig. 1 に加熱による質量スペクトルの変化を示した。室温の 313 K では  $(\text{Ru}, \text{CO}) = (1, 5), (2, 9), (3, 12), (4, 14), (5, 16), (6, 18), (7, 19), (8, 21), (9, 21), (10, 23)$  の魔法組成が観測された。これら



**Fig. 1.** Mass spectra of  $\text{Ru}_n(\text{CO})_m^+$  clusters taken at different tube temperatures. Mass peaks are labeled with ' $n, m$ '.

は、各 Ru 原子数において CO の付着が飽和したクラスターであると考えられる。ここで (2, 9) に着目すると、加熱によって CO の脱離が進行して質量スペクトルのピークが (2, 9)  $\rightarrow$  (2, 8)  $\rightarrow$  (2, 7)  $\rightarrow$  (2, 6)  $\rightarrow$  (2, 5)  $\rightarrow$   $\dots$   $\rightarrow$  (2, 1) へ段階的に移行することがわかる。Fig. 2 に Ru 原子数が 2 と 3 の場合の加熱に伴う組成変化の実験結果およびモデルによるフィット曲線を示した。他の Ru 原子数のクラスターについても同様に温度変化を調べたところ、400–900 K の温度帯で、(3, 7–10), (4, 8–10) などの中間組成を経由して逐次的な CO 脱離が進行した。中間組成があらわれる温度範囲は、TiO<sub>2</sub>(110) 表面上での Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> の昇温脱離測定[4]で、加熱で残っている CO 配位子の個数が 500–640 K の範囲で 7  $\rightarrow$  3 まで急減することと符合している。さらに高温の 1000 K に至ると  $n < 3$  では (1, 1), (1, 2), (2, 1) が残り、 $n \geq 3$  では CO 配位子が完全脱離して金属 Ru クラスターまで至った。したがって、CVD の工程で基板を 800 K 以上にしておけば、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> が分解され Ru 金属を表面に析出させることが可能と考えられる。

Fig. 3 に CO 脱離反応の活性化エネルギー  $E_a$  を外れる前の CO の数に対してプロットしたものを示した。Ru 原子数が 2 の場合と 3 の場合とも、 $E_a$  の値が CO 魔法組成の (2, 9), (3, 12) で約 1.1 eV と中間組成に比べて高めであることから、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> が 300 K 付近で CO を放出して分解せずに存在できることが理解できる。また中間組成では 0.3–0.9 eV の低い値が見られ、そのため狭い温度範囲で CO が外れることがわかる。さらに比較のため Metha らによる中性の Ru<sub>3</sub>(CO) <sub>$m$</sub>  での CO 配位子の結合エネルギーも参考に灰色で示した。結合エネルギーは CO の個数が減少に伴って微増するが、特に  $m = 8 \rightarrow 7$  で一段上昇が見られることがわかる。一方、実験で得た  $E_a$  の値は、同じ  $m = 8 \rightarrow 7$  で減少から増加に転じていることから、Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>7<sup>+0</sup></sub> が Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>8<sup>+0</sup></sub> の組成に比べて加熱しても壊れにくいと考えられる。幾何構造について議論するためには、計算で得られた結合エネルギーと、CO の結合様式 ( $\mu^1$  or  $\mu^2$ ) の数と  $m$  の関係に単純な対応が見られないことと、電荷の差異の影響も考慮する必要があることから、さらなる検討が必要である。

### 【参考文献】

- [1] Lang, S. M.; Fo, S. U.; Bernhardt, T. M.; Krstic, M. *J. Phys. Chem. A* 2014, 118 (37), 8356–8359.
- [2] Schalk, O.; Josefsson, I.; Richter, R.; Prince, K. C.; Odellius, M.; Mucke, M. *J. Chem. Phys.* 2015, 143 (15), 154305.
- [3] White, R.; Bennett, T.; Golovko, V.; Andersson, G. G.; Metha, G. F. *ChemistrySelect* 2016, 1 (6), 1163–1167.
- [4] Zhao, X.; Hrbek, J.; Rodriguez, J. A. *Surf. Sci.* 2005, 575 (1–2), 115–124.

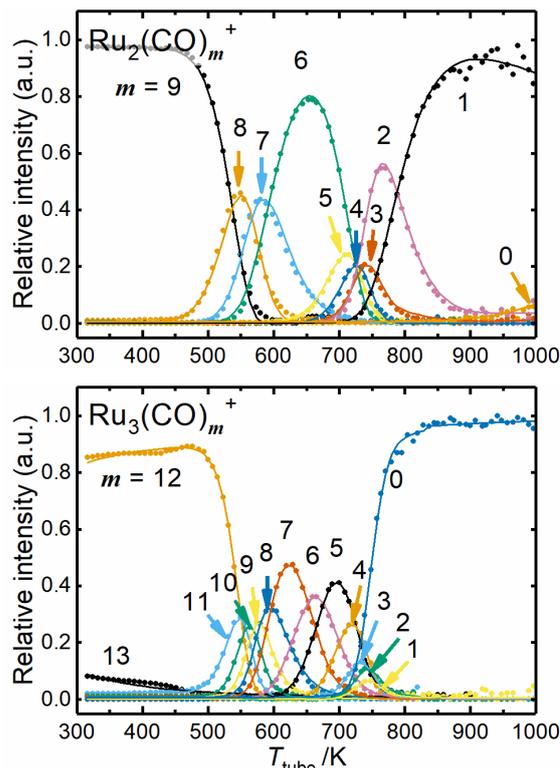


Fig. 2. Relative intensities of Ru<sub>3</sub>(CO) <sub>$m$</sub> <sup>+</sup> and Ru<sub>4</sub>(CO) <sub>$m$</sub> <sup>+</sup> clusters as a function of tube temperatures. Fitted lines are derived from the reversible reaction model.

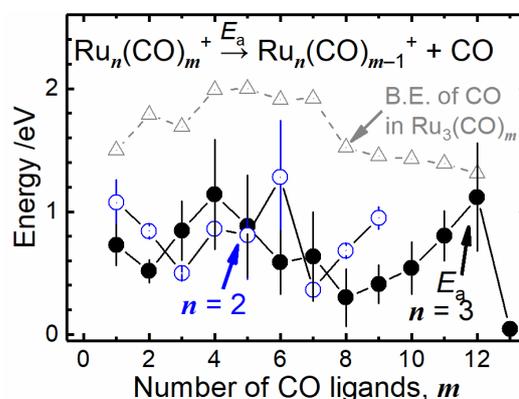


Fig. 3. Activation energies of CO release reaction of Ru<sub>2,3</sub>(CO) <sub>$m$</sub> <sup>+</sup> and calculated CO binding energies of Ru<sub>3</sub>(CO) <sub>$m$</sub>  clusters [3].

## タンタルおよびタングステン窒化物クラスター 正イオンによるメタンの活性化

<sup>1</sup>コンボン研, <sup>2</sup>豊田工大

○平林慎一<sup>1</sup>, 市橋正彦<sup>2</sup>

### Methane activation by tantalum and tungsten nitride cluster cations

○Shinichi Hirabayashi<sup>1</sup>, Masahiko Ichihashi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>East Tokyo Laboratory, Genesis Research Institute, Inc., Japan

<sup>2</sup>Cluster Research Laboratory, Toyota Technological Institute, Japan

**【Abstract】** Gas-phase reactions of tantalum and tungsten cluster cations and their nitrides,  $M_nN_m^+$  ( $M = \text{Ta}, \text{W}; n \leq 6, m \leq 5$ ), with methane were investigated at near-thermal energies. Specific  $M_nN_m^+$  clusters react with  $\text{CH}_4$  to form  $M_nN_m\text{CH}_2^+$  efficiently even under single collision conditions. The reactivity of the bare Ta and W clusters decreases rapidly with the cluster size, and  $\text{Ta}_n\text{N}_m^+$  are almost inert. However, most of  $\text{W}_n\text{N}_m^+$  ( $m \geq 1$ ) are active for the  $\text{CH}_4$  dehydrogenation. These results indicate that the presence of nitrogen atoms improves the reactivity of the bare  $\text{W}_n^+$  clusters. In addition, we examined the reactions of some highly reactive clusters such as  $\text{W}_3\text{N}_3^+$  and  $\text{W}_4\text{N}^+$  under multiple collision conditions and observed the production of  $\text{W}_n\text{N}_m\text{C}_2\text{H}_4^+$  and  $\text{W}_4\text{NC}_3\text{H}_6^+$  via the dehydrogenation of  $\text{CH}_4$  molecules.

**【序】** 気相金属イオンによるメタンの活性化は広く研究されており、特定の 5d 遷移金属イオン ( $\text{Ta}^+$ ,  $\text{W}^+$ ,  $\text{Os}^+$ ,  $\text{Ir}^+$ ,  $\text{Pt}^+$ ) によってメタンの脱水素反応が効率よく進行することが知られている[1]。また、近年の研究では  $\text{TaN}^+$  のような金属窒化物イオンによってもメタンを活性化できることがわかってきた[2]。一方で、金属クラスターやその窒化物によるメタン活性化の報告例は少なく、幅広いサイズ領域で高い反応性を示すクラスターとしては白金が報告されているのみである[3]。そこで本研究では、金属イオンで高活性なタンタルとタングステンのクラスター正イオンおよびその窒化物とメタンとの気相反応を調べ、クラスターサイズによる反応性変化や窒素添加の効果を明らかにした。

**【方法 (実験)】** 加速したキセノンイオンで 4 枚の金属 (Ta または W) ターゲットを同時にスパッタリングすることにより金属クラスターを生成し、冷却室内でヘリウムと多数回衝突させて室温程度に冷却した。金属窒化物クラスターを生成する場合は、ターゲット室または冷却室に窒素気体を導入した。このようにして生成したクラスター正イオンを四重極質量分析器でサイズ・組成を選別し、反応室中でメタン分子と衝突させた。別の四重極質量分析器により未反応のクラスターイオンと生成イオンの量を一回衝突条件において測定し、反応断面積を求めた。また、多数回衝突条件での生成イオンを調べた。

**【結果・考察】** まず、 $M_nN_m^+$  ( $M = \text{Ta}, \text{W}$ ) と  $\text{CH}_4$  との一回衝突反応を熱エネルギー領域に比較的近い条件 (衝突エネルギー 0.2 eV) で調べた。その結果、主に  $M_nN_m\text{CH}_2^+$  が生成イオンとして観測され、 $\text{Ta}_2\text{N}^+$  や  $\text{Ta}_3\text{N}_2^+$  などのクラスターでは  $M_nN_m\text{C}^+$  の生成もわずかにみられた。これらの生成イオンの観測は、以下のようなメタン脱水素反応が起きていることを示唆している。

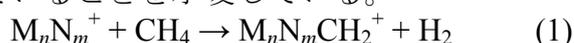
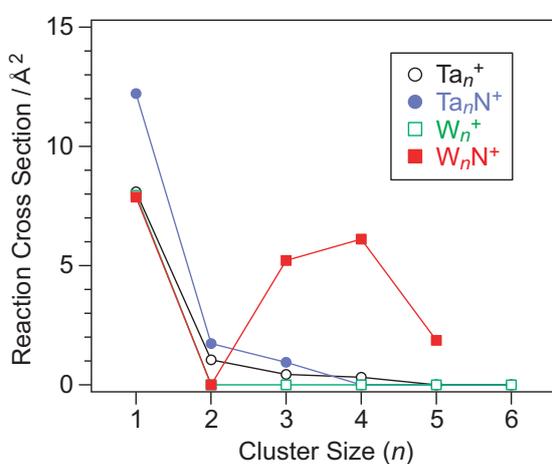


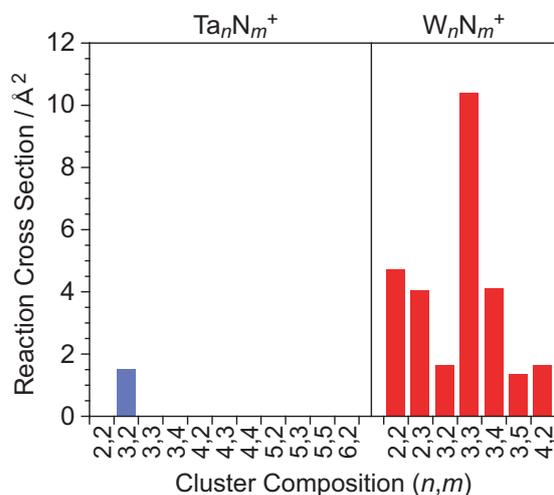


図1に  $\text{Ta}_n^+$ 、 $\text{Ta}_n\text{N}^+$ 、 $\text{W}_n^+$  および  $\text{W}_n\text{N}^+$  のメタン脱水素反応断面積のクラスターサイズ依存性を示す。 $\text{Ta}_n^+$  の場合は  $n \leq 4$  でメタンの脱水素反応が観測されたが、その反応性はクラスターサイズとともに単調に減少した。また、 $\text{Ta}_n\text{N}^+$  の反応断面積は  $n = 1-3$  のサイズ領域で  $\text{Ta}_n^+$  に比べて少し大きくなる一方で、 $\text{Ta}_n\text{N}_m^+$  ( $m \geq 2$ ) では  $\text{Ta}_3\text{N}_2^+$  を除いてメタンに対して不活性であった (図2)。 $\text{W}_n^+$  ( $n = 1-6$ ) と  $\text{CH}_4$  との反応では、 $\text{W}^+$  でのみ脱水素反応がみられ、クラスターになるとこの反応が抑制されることがわかった。一方、 $\text{W}_n\text{N}^+$  は  $n = 2$  を除いて比較的大きな反応断面積を示し、特に  $n = 3-5$  において窒素1原子付加により反応性は  $\text{W}_n^+$  に比べて劇的に向上した (図1)。メタン脱水素断面積の衝突エネルギー依存性を調べたところ、 $\text{W}_n\text{N}^+$  ( $n = 1, 3-5$ ) では衝突エネルギーの増加とともに反応断面積が減少することがわかった。これはこの反応が発熱的で、エネルギー障壁が無いことを示している。さらに、 $\text{W}_n\text{N}_m^+$  ( $m \geq 2$ ) でもメタンの脱水素は容易に進行しており (図2)、窒素の存在によって  $\text{W}-\text{C}$  や  $\text{W}-\text{H}$  の結合が強まることや安定な  $\text{N}-\text{H}$  結合の生成が推測される。これらの結果から、タングステンクラスターのほうがタンタルクラスターよりも窒化の効果は大きく、幅広い組成の窒化物クラスターによってメタンを活性化できることが判明した。

次に、特に大きなメタン脱水素断面積を示した4つのタングステン窒化物クラスター ( $\text{W}_2\text{N}_2^+$ 、 $\text{W}_3\text{N}^+$ 、 $\text{W}_3\text{N}_3^+$ 、 $\text{W}_4\text{N}^+$ ) について、反応室内の  $\text{CH}_4$  圧力を増加させることにより多数回衝突反応を調べた。すべてのクラスターで  $\text{W}_n\text{N}_m\text{C}_2\text{H}_4^+$  の生成が観測され、 $\text{W}_4\text{N}^+$  ではさらに  $\text{W}_4\text{NC}_3\text{H}_6^+$  が生成した。これらのイオンの生成量は  $\text{CH}_4$  の圧力の2乗および3乗に比例することから、それぞれ2分子および3分子のメタンが脱水素反応に関与しており、複数の反応活性サイトがあるものと推測される。この結果は、タングステン窒化物クラスターを触媒として複数のメタン分子から  $\text{C}_2$  以上の炭化水素への転換反応が進行する可能性を示唆している。今後、衝突誘起解離法などを用いて、吸着種の構造を明らかにする予定である。



**Fig. 1.**  $\text{CH}_4$  dehydrogenation cross section of  $\text{Ta}_n^+$ ,  $\text{Ta}_n\text{N}^+$ ,  $\text{W}_n^+$ , and  $\text{W}_n\text{N}^+$  at the collision energy of 0.2 eV.



**Fig. 2.**  $\text{CH}_4$  dehydrogenation cross section of  $\text{Ta}_n\text{N}_m^+$  and  $\text{W}_n\text{N}_m^+$  ( $m \geq 2$ ) at the collision energy of 0.2 eV.

## 【参考文献】

- [1] K. K. Irikura and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2769 (1991).
- [2] S. Zhou, J. Li, M. Schlagen, and H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 11678 (2016).
- [3] U. Achatz, C. Berg, S. Joos, B. S. Fox, M. K. Beyer, G. Niedner-Schatteburg, and V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **320**, 53 (2000).