

水が吸着した気相白金クラスターの赤外解離分光

東大院総合

○阿部真美, 工藤聡, 宮島謙, 真船文隆

Infrared photon dissociation spectroscopy of

$\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_m^+$ in the gas phase

○Manami Abe, Satoshi Kudoh, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné
Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】

In order to obtain information of geometrical structures, we studied $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_m^+$ clusters by combining infrared dissociation spectroscopy and theoretical calculation. In $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_4^+$ clusters, we observed intense absorption peaks corresponding to non-hydrogen bonded water ($3510 \text{ cm}^{-1} \sim 3780 \text{ cm}^{-1}$) and very small peaks of hydrogen bonded water ($3060 \text{ cm}^{-1} \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$). We were able to identify the possible structure of $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_4^+$ from these observations. A main isomer comprises four water molecules directly attaching to the Pt clusters. Other isomer with three water molecules directly attaching to Pt clusters and one water molecule forming a hydrogen bond co-exists, but the contribution is very small.

【序】

白金は高い触媒活性を示し、さらに形状およびサイズに依存した反応特性を有することから最も研究されている元素の1つである。昨今、燃料電池の触媒作用の詳細を解明する研究が行われており、電極付近の水が電池の酸化還元能に影響を与えていることが知られている。しかし、DFT 計算では白金表面やクラスターの幾何構造やその構造変化のエネルギーを正確に見積もることは難しく、白金の挙動を支配する要素はまだ明らかにされていない^{1,2}。これらの先行研究をふまえて、電極付近の水について幾何構造の面から新しい知見を与えたいと考え、本研究では水が吸着した白金クラスターの構造を実験的に調べた。

【方法 (実験・理論)】

白金クラスターと水の反応生成物の構造について情報を得るために赤外解離分光法と量子化学計算を組み合わせ研究を行った。実験では、室温で水蒸気を微量混合したヘリウムガスパルス中で、白金をレーザー蒸発することで $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_m^+$ を生成させた。赤外レーザー光 ($3060 \sim 3780 \text{ cm}^{-1}$) を生成されたクラスターに照射し、水が脱離する過程を TOF-MS による質量分析で IR 照射前後の質量スペクトルの変化として観測することで、赤外光解離 (Infrared photon dissociation; IRPD) スペクトルを取得した。この IRPD スペクトルと量子化学計算を比較することにより、水が吸着した白金クラスターの構造を調べた。

【結果・考察】

(a) $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_4^+$ クラスターの赤外解離スペクトルと計算結果の比較

Fig. 1 に、室温での $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ($n = 0-7$) クラスターの質量スペクトルを示した。IR レーザーを照射すると、 $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_4^+$ クラスターが減少すると共に $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$ クラスターが増加した。この質量スペクトルの変化から $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_4^+$ クラスターの IRPD スペクトルを得た。実験によって得られた IRPD スペクトルを Fig. 2 (a) に、計算で得られた IRPD スペクトルを Fig. 2 (b), (c) に示す。

Fig. 2 (a) の実験結果から、 $3590, 3690 \text{ cm}^{-1}$ 付近に水素結合をしていない水が存在することが分かる。一方で、 $3060\sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ 領域の水素結合をしている水の存在を表すピークは顕著に現れていない。したがって、得られたクラスターの構造は水分子が吸着している Fig. 2 (b) の構造が主で、(c) の構造のクラスターはほとんど存在しないことが分かった。計算結果から、 0.02 eV ほど Fig. 2 (b) よりも (c) の構造が安定であることが分かったが、この小さいエネルギー差だと逆転する可能性が大いにあることから、矛盾しない結果が得られたと考えられる。

(b) $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_2^+$ クラスターの赤外解離スペクトルと計算結果の比較

水の結合エネルギーが大きく、水分子の脱離が観測されないクラスターの IRPD を観測するために、 $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ 混合キャリアガスを導入し、冷却することで Ar を付着させて、 $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Ar}_m^+$ を生成した。Ar の脱離を観測することによって IRPD を得たところ、水素結合をしていない水の存在を表す、 $3580, 3680 \text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークが見られた。今後、水素結合をしている水の存在を表すピークの領域で実験を行い、計算結果と照らし合わせてこのクラスターの構造について詳しく議論する。

【参考文献】

[1] Christian Kerpel, Dan J. Harding, David M. Rayner, and André Fielicke, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8230–8237.

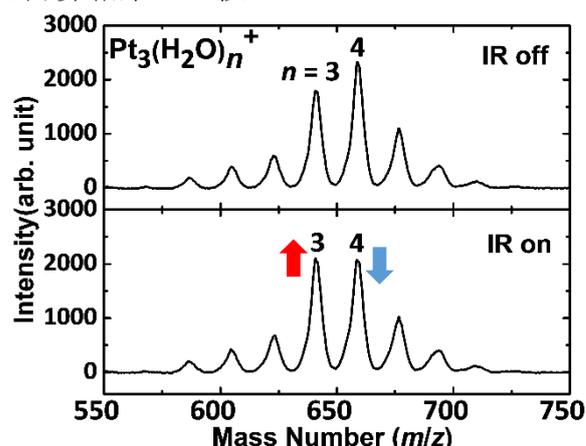


Fig. 1. Mass spectra with and without IR irradiation

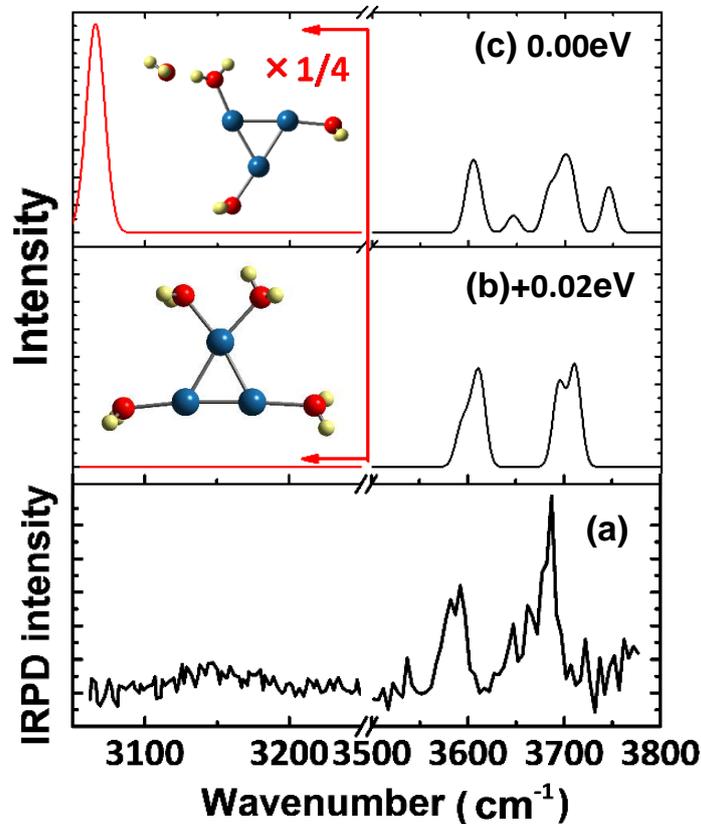


Fig. 2. IRPD spectra and calculated stable structures of $\text{Pt}_3(\text{H}_2\text{O})_4$

(a) IRPD spectrum

(b), (c) calculated vibrational spectra