

アカデミックプログラム [A講演] | 05. 物理化学—反応：口頭A講演

■ 2025年3月27日(木) 13:00 ~ 14:40 ■ [C]C401(第2学舎 2号館 [4階] C401)

[[C]C401-2pm] 05. 物理化学—反応

座長：小安 喜一郎、美齊津 文典

◆ 日本語

13:00 ~ 13:10

[[C]C401-2pm-01]

低温イオン移動度質量分析によるアルキルアンモニウム—ジベンゾクラウンエーテル錯体の構造研究

○岸 天翔¹、渡辺 喬介²、伊藤 亮佑²、大下 慶次郎²、美齊津 文典² (1. 東北大理、2. 東北大院理)

◆ 日本語

13:10 ~ 13:20

[[C]C401-2pm-02]

低温イオン移動度質量分析を用いたビューベリシン—金属イオンの2:1サンドイッチ型錯体の構造研究

○上岡 俊介¹、伊藤 亮佑¹、角田 健吾¹、大下 慶次郎¹、美齊津 文典¹ (1. 東北大学大学院理学研究科)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:30

[[C]C401-2pm-03]

気相化学種を活用した材料科学 - $\text{Li}^+\text{-H}_2\text{O}$ クラスターの単離と凝縮系での物性探索 -○金野 夏実¹、上野 裕¹、菅野 学¹、橋川 祥史²、岡田 洋史¹、青柳 忍³、村田 靖次郎²、美齊津 文典¹ (1. 東北大、2. 京大、3. 名市大)

◆ 日本語

13:30 ~ 13:40

[[C]C401-2pm-04]

分子線中のアルキルベンゼンの紫外光電子・ペニング電子分光

○小野塚 涼太¹、高橋 涼¹、清水 茂之¹、山北 佳宏¹ (1. 電気通信大院)

◆ 日本語

13:40 ~ 13:50

[[C]C401-2pm-05]

古典トラジェクトリ計算によるベンゼン分子線のペニングイオン化反応の研究

本吉 順¹、○山北 佳宏¹ (1. 電気通信大学)

13:50 ~ 14:00

休憩

◆ 日本語

14:00 ~ 14:10

[[C]C401-2pm-06]

有機基板上に担持した金属内包ゲルマニウムケージ超原子の化学的安定性

○長田 悠吾¹、佐々木 綾香¹、佐藤 遼一¹、時田 実和¹、西川 高史¹、増淵 継之助¹、畑中 美穂^{1,2}、中嶋 敦¹ (1. 慶應義塾大学、2. 分子科学研究所)

◆ 日本語

14:10 ~ 14:20

[[C]C401-2pm-07]

有機分子基板上に担持された単一サイズのルテニウムナノクラスターと窒素分子との反応性

○佐藤 遼一¹、西川 高史¹、増淵 継之助¹、中嶋 敦¹ (1. 慶應義塾大学)

◆ 英語

14:20 ~ 14:30

[[C]C401-2pm-08]

赤外多光子解離分光法と気相昇温脱離法を用いたロジウムクラスターの水素吸着特性の研究

○Xueshan Wu¹、Joost Bakker²、山口 雅人¹、奥津 賢一³、Piero Ferrari²、真船 文隆¹ (1. 東京大学、2. ラドバウド大学、3. 学習院大学)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:40

[[C]C401-2pm-09]

気相アルミニウム・ケイ素複合酸化物クラスターの水分子保持能力

○永田 利明¹、山口 雅人¹、宮島 謙¹、真船 文隆¹ (1. 東京大学)

低温イオン移動度質量分析によるアルキルアンモニウム–ジベンゾクラウンエーテル錯体の構造研究

(東北大理¹・東北大院理²) ○岸 天翔¹・渡辺 喬介²・伊藤 亮佑²・大下 慶次郎²・美齊津 文典²

Structural study on dibenzo-crown ether complexes with alkylammonium using cryogenic ion mobility-mass spectrometry

(¹Faculty of Science, Tohoku University, ²Graduate School of Science, Tohoku University)

○Tensho Kishi,¹ Kyosuke Watanabe,² Ryosuke Ito,² Keijiro Ohshimo,² Fuminori Misaizu²

Crown ethers have a cyclic polyether structure and are representative compounds that form host-guest complexes. We already studied the conformation of complexes of dibenzo-crown ethers with ions such as K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , $(CH_3)_xNH_{4-x}^+$ ($x = 1-4$) using cryogenic ion mobility-mass spectrometry and reported several conformational isomers coexist¹⁻³). In this study, we determined the structures of dibenzo-crown ether complexes with various alkylammonium molecules. The open, closed, and boat structures with different benzene-benzene distances were observed for the complexes with dimethylammonium, while only the boat structure was observed with dipropylammonium. These results suggest that the bulky alkyl chains restrict the conformation of the complexes.

Keywords : Host-guest complexes; Crown ethers; Ion mobility-mass spectrometry

クラウンエーテルは環状ポリエーテル構造を有し、ホスト–ゲスト錯体を形成する代表的な化合物である。これまで我々は、低温イオン移動度質量分析を用いてジベンゾクラウンエーテルと K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , $(CH_3)_xNH_{4-x}^+$ ($x = 1-4$)などのイオンとの錯体の立体配座を研究し、2つのベンゼン環の間の距離が長い open 構造、短い closed 構造、中間程度の boat 構造など複数の異性体が共存することを報告した¹⁻³)。本研究では、数種類のアルキルアンモニウムイオンとジベンゾクラウンエーテルとの錯体について、低温イオン移動度質量分析と量子化学計算を併用することによりその構造を同定した。ジメチルアンモニウムとの錯体では open 構造と closed 構造に加えて boat 構造などが観測されたのに対して、ジプロピルアンモニウムとの錯体では boat 構造のみが観測された (Fig. 1)。これによって、かさ高いアルキル鎖が錯体の立体配座を限定することが示唆された。

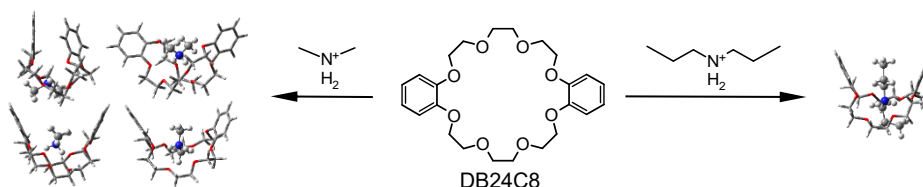


Fig. 1 The structures of dibenzo-24-crown-8 complexes with dimethylammonium and dipropylammonium.

- 1) K. Ohshimo *et al.*, *EPJ Techn. Instrum.* **10**, 11 (2023).
- 2) R. Ito *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **126**, 4359 (2022).
- 3) K. Watanabe *et al.*, The 104th CSJ Annual Meeting, A1455-2am-05 (2024).

低温イオン移動度質量分析を用いたビューベリシン-金属イオンの 2:1 サンドイッチ型錯体の構造研究

(東北大院理) ○上岡 俊介・伊藤 亮佑・角田 健吾・大下 慶次郎・美齊津 文典
 Sandwich-Type Structures of the 2:1 Complexes of Beauvericin and Metal Ions Studied by
 Cryogenic Ion Mobility-Mass Spectrometry (Graduate School of Science, Tohoku University)
 ○Shunsuke Kamioka, Ryosuke Ito, Kengo Tsunoda, Keijiro Ohshimo, Fuminori Misaizu

Beauvericin (BEA), a natural cyclic hexadepsipeptide, can selectively bind ions and transport them across biological membranes. One or two BEA molecules can coordinate with metal ions in solution, forming a 1:1 or 2:1 complex. In this study, isomer separations were performed for the gas phase sandwich-type BEA complexes which consist of two BEA molecules and one alkaline earth or alkali metal ion (2:1 complex) by cryogenic ion mobility-mass spectrometry at 86 K. Two types of isomers were identified: Stacking type with two aligned BEA rings and shifted type with offset rings. The abundance ratio of the two types of isomers depends on the metal ionic radii. The positional relationship analysis for the Ca^{2+} complex showed that the two BEA rings were perfectly aligned with C_3 symmetry and had the shortest inter-plane distance among the metal complexes examined. On the other hand, the two rings were coordinated with a large misalignment for the small-sized ions such as Li^+ and Mg^{2+} due to intermolecular side-chain steric hindrance.

Keywords : Beauvericin; Ionophore; Sandwich-Type Complex; Isomer Separation; Ion Mobility-Mass Spectrometry

ビューベリシン (BEA) (Fig. 1a) は、天然の環状ヘキサデプシペプチドイオノフォアのひとつで、選択的にイオンと結合して、生体膜を介してイオンを輸送する。溶液中で 1 または 2 分子の BEA が金属イオンに配位して 1:1 や 2:1 錯体を形成する。本研究では、BEA とアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオンからなるサンドイッチ型 2:1 錯体の異性体を低温イオン移動度質量分析 (IM-MS) により分離し、構造同定した。その結果、2 つの BEA 環が完全に重なった **stacking** 構造 (Fig. 1b) とずれた **shifted** 構造 (Fig. 1c) の 2 種類の異性体が観測され、それらの存在比は金属イオンの半径に依存した。2 つの BEA 環の相対的な位置関係 (面間距離, 重なり度合い) を評価したところ、 Ca^{2+} では C_3 対称性をもつ完全に重なった構造となり面間距離が最小であった。一方で、 Ca^{2+} よりも半径が小さなイオン (Li^+ , Mg^{2+}) では BEA 環が大きくずれて配位しており、これは嵩張った側鎖同士の立体反発によるものと結論した。

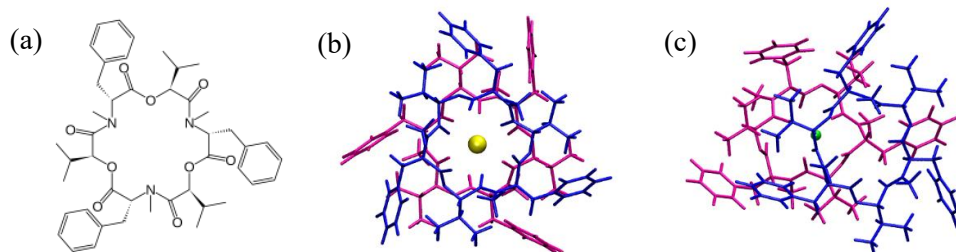


Fig. 1 (a) Skeletal formulas of beauvericin, and stable structures of (b) stacking and (c) shifted isomers of $\text{BEA-Ca}^{2+}\text{-BEA}$ and $\text{BEA-Mg}^{2+}\text{-BEA}$, respectively, calculated at the B3LYP/6-31G(d) level of theory.
 1) V. T. Ivanov, et al., *FEBS Lett.*, **1973**, 36, 65.

気相化学種を活用した材料科学 – $\text{Li}^+\text{-H}_2\text{O}$ クラスターの単離と凝縮系での物性探索 –

(東北大理¹・東北大院理²・東北大学際研³・京大化研⁴・名市大院理⁵)

○金野 夏実¹・上野 裕^{2,3}・菅野 学²・橋川 祥史⁴・岡田 洋史²・
青柳 忍⁵・村田 靖次郎⁴・美齊津 文典²

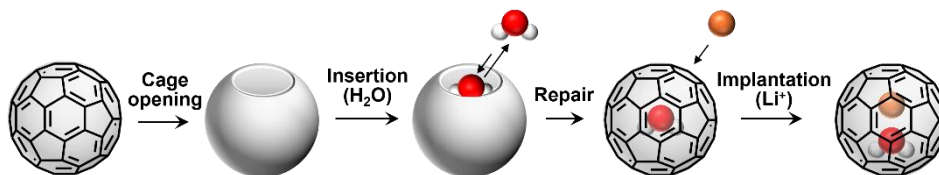
Materials science with gas-phase clusters: The first observation of a $\text{Li}^+\text{-H}_2\text{O}$ cluster in the condensed phase

(¹Faculty of Science, Tohoku University, ²Graduate School of Science, Tohoku University, ³Frontier Research Institute for Interdisciplinary Science (FRIS), Tohoku University, ⁴Institute for Chemical Research, Kyoto University, ⁵Department of Information and Basic Science, Nagoya City University) ○Natsumi Konno,¹ Hiroshi Ueno,^{2,3} Manabu Kanno,² Yoshifumi Hashikawa,⁴ Hiroshi Okada,² Shinobu Aoyagi,⁵ Yasujiro Murata,⁴ Fuminori Misaizu²

The inner space of fullerenes is known for its inert atmosphere, where even ultra-unstable species, such as a nitrogen atom, can be stabilized due to the perfect steric protection. In this study, we demonstrate the in-situ construction of the $\text{Li}^+\text{-H}_2\text{O}$ cluster inside C_{60} , achieved by sequentially inserting an H_2O molecule followed by Li^+ using both organic synthetic method¹⁾ and ion implantation process.²⁾ The encapsulated $\text{Li}^+\text{-H}_2\text{O}$ cluster exhibits remarkable stability, enabling structural analysis through solution NMR and X-ray crystallography. This approach offers potential applications for shifting gas-phase science towards material applications.

Keywords: Gas-phase cluster; Endofullerene; Pseudo gas-phase; Pseudo high pressure

フラーレンの内部空間は超不活性空間として知られており、内包した化学種の構造および物性の安定化を可能とする。この空間内における自在な化学種の構築が実現できれば、未踏物性探索へ向けた多角的なアプローチに繋がると期待される。例えば気相クラスターのような不安定化学種に対して、凝縮系物質科学の豊富な測定を適用することができる可能性を秘めている。本研究では、有機合成法¹⁾とプラズマイオン照射法²⁾を用いて C_{60} に段階的に原子・分子を挿入することで、 C_{60} 内部空間における $\text{Li}^+\text{-H}_2\text{O}$ クラスターのその場構築を試みた。 $\text{Li}^+\text{-H}_2\text{O}$ は、過去に気相実験において赤外スペクトルが測定されている系である³⁾。本手法によって得られた、 $\text{Li}^+\text{-H}_2\text{O}$ を内包した C_{60} ($\text{Li}^+\text{-H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$) の構造を、溶液 NMR および単結晶 X 線構造解析により決定した。また、単離精製プロセスおよび構造解析の時間スケール (~1 か月) において試料の分解や内包化学種の脱離等は確認されず、 $\text{Li}^+\text{-H}_2\text{O}$ は当該空間において安定な化学種として存在可能であることがわかった。



1) Y. Hashikawa and Y. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **96**, 943 (2023). 2) S. Aoyagi *et al.*, *Nature Chem.* **2**, 678 (2010). 3) T. D. Vaden *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3078 (2006).

分子線中のアルキルベンゼンの紫外光電子・ペニング電子分光

(電通大院情報理工) ○小野塚 涼太・高橋 涼・清水 茂之・山北 佳宏

Ultraviolet photoelectron and Penning ionization electron spectroscopy of alkylbenzenes in a molecular beam (*Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications*) ○ Ryota Onozuka, Ryo Takahashi, Shigeyuki Shimizu, Yoshihiro Yamakita

He I ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) and He*(2³S) Penning ionization electron spectroscopy (PIES) were performed to investigate the electronic interactions between the benzene ring and the alkyl chain in alkylbenzenes and the exterior electron density (EED) distributed outside the molecular surface. The PIES experiments reflect the collision energy dependence as collision energy $E_c \approx 100$ meV and 140 meV for effusive gas or He seeded molecular beam (stagnation pressure 550 Torr, orifice diameter 20 μ m), respectively. The calculations were performed at the OVGF/6-31++G(d,p) level using an abundance ratio of 85% vertical structure **V** and 15% planar structure **P** estimated from the free energy. The presence of isomers was not considered in the previous UPS study. Intensity differences and negative peak shifts of PIES bands were explained by EEDs and interaction potentials with He*.

Keywords : Penning Ionization; Photoionization; Electron Spectroscopy; Alkylbenzene; Supersonic Molecular Beam

アルキルベンゼンにおけるベンゼン環とアルキル鎖との間に働く電子的相互作用と分子表面外に分布する電子密度 (EED) を調べるため、He I 紫外光電子分光 (UPS) と He*(2³S) ペニング電子分光 (PIES) を行った。PIES の実験は、試料を漏出気体あるいは He シード分子線 (押し圧 550 Torr、オリフィス径直径 20 μ m) として導入したため、それぞれ衝突エネルギー $E_c \approx 100$ meV, 140 meV として衝突エネルギー依存性を反映する。計算は、自由エネルギーから見積もられる垂直構造 **V** 85%、平面構造 **P** 15% の存在比を使って OVGF/6-31++G(d,p) のレベルで行った。UPS の先行研究¹⁾では異性体の存在は考慮されていなかった。

Fig. 1 に UPS と分子線条件での PIES を示す。イオン化エネルギーは平均 0.22 eV、最大 0.38 eV の誤差で再現された。(c) の π 軌道 PIES バンド 1, 2 は (a) の UPS バンドに比べて強度比が逆転し、負方向にシフトしていた。これは、分子表面の EED と He* と標的分子との π 軌道領域引力的相互作用による影響である。バンド 14 の軌道でとくに **P** と **V** でのアルキル鎖と環の位相による差異が見られた。

1) L. Klasinc, B. Kovač, and H. Güsten, *Pure & Appl. Chem.*, **1983**, 55, 289.

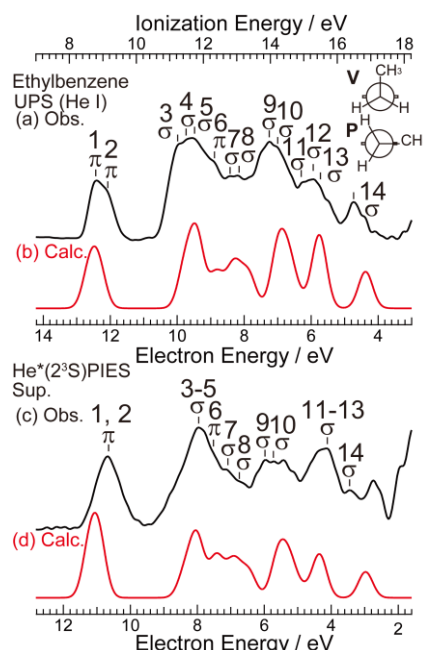


Fig. 1. (a) He I UPS, (b) calculated UPS, (c) He*(2³S) PIES under a supersonic beam condition, and (d) calculated PIES for ethylbenzene. The calculated spectra were synthesized from OVGF ionization energies and EEDs.

古典トラジェクトリ計算によるベンゼン分子線のペニングイオン化反応の研究

(電通大院情報理工) 本吉 順・○山北 佳宏

Classical trajectory calculations for Penning ionization reaction of benzene in a molecular beam
(Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications)
Jun Motoyoshi, ○Yoshihiro Yamakita

Collision energy dependences of Penning ionization cross-sections (CEDPICS) and molecular alignment effects were studied by classical trajectory calculations for the Penning ionization reaction $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{C}_6\text{H}_6$ of benzene by metastable excited atoms. The ionization probabilities were obtained by calculating 5000 trajectories at a rotational temperature of 0 K using the previously reported interaction potential between He^* and C_6H_6 . Table 1 shows the CEDPICS when C_6H_6 is introduced as an effusive gas or a seeded molecular beam of He. Here, the supersonic molecular line (Sup.) calculations assume that the molecular planes of C_6H_6 are aligned parallel to the molecular beam direction. The CEDPICS were calculated to be close to the experimental values. The reasons for the different values of CEDPICS between Eff. and Sup. were mainly explained by the degree of freedom in the orientation of C_6H_6 with respect to He^* and the attractive region of interaction that exists over the molecular plane.

Keywords : Penning Ionization, Trajectory Calculation, Reaction Dynamics, Alkylbenzene, Supersonic Molecular Beam

本研究では、準安定励起原子によるベンゼンのペニングイオン化反応 $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{C}_6\text{H}_6$ を対象に、古典トラジェクトリ計算で電子スペクトルのイオン化断面積の衝突エネルギー依存性とその分子整列の影響¹⁾を研究した。既報²⁾の He^* と C_6H_6 の相互作用ポテンシャルを使い、回転温度 0 K として 5000 本のトラジェクトリを計算することでイオン化確率を計算した。Table 1 は、 C_6H_6 を漏出気体あるいは He のシード分子線中として導入したときのペニングイオン化断面積の衝突エネルギー依存性 (CEDPICS) の傾きを示す。ここで、超音速分子線 (Sup.) の計算では、 C_6H_6 の分子面が分子線方向に平行に揃った整列をしていると仮定している。実測の分子線の CEDPICS に近い値が得られた。Eff. と Sup. で CEDPICS が異なる原因は、 He^* に対する C_6H_6 の向きの自由度と、分子面外に存在する引力的相互作用領域で説明された。

Table 1. Collision energy dependences of Penning ionization cross-sections (CEDPICS) for $\text{He}^*(2^3\text{S}) + \text{C}_6\text{H}_6$ under effusive beam and supersonic beam conditions.

| Band | Orbital | Character | Obs. ¹⁾ | | Calc. | |
|------|------------------|--|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | | Eff. ^a | Sup. ^b | Eff. ^a | Sup. ^b |
| 1,2 | 1e _{1g} | π_2, π_3 | -0.34 | -0.18 | -0.38 | -0.22 |
| 3,4 | 3e _{2g} | $\sigma_{\text{CC}}^{\parallel}, \sigma_{\text{CC}}^{\perp}$ | 0.03 | 0.29 | 0.10 | 0.32 |
| 5 | 1a _{2u} | π_1 | -0.32 | -0.20 | -0.39 | -0.21 |
| 6,7 | 3e _{1u} | $\sigma_{\text{CH}}^{\parallel}, \sigma_{\text{CH}}^{\perp}$ | -0.02 | 0.30 | 0.06 | 0.32 |

^a $E_c = 90 - 270$ meV. ^b $E_c = 140 - 350$ meV.

- 1) T. Horio, R. Maruyama, N. Kishimoto, and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 384, 73.
- 2) M. Yamazaki, S. Maeda, N. Kishimoto, and K. Ohno, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 044303.

有機基板上に担持した金属内包ゲルマニウムケージ超原子の化学的安定性

(慶大理工¹・分子研²) ○長田悠吾¹・佐々木綾香¹・佐藤遼一¹・時田実和¹・西川高史¹・増渕継之助¹・畑中美穂^{1,2}・中嶋敦¹

Chemical Stability of Metal Atom Encapsulating Ge Cage Superatoms on Organic Substrates (¹*Faculty of Science and Technology, Keio University*, ²*Institute for Molecular Science*) ○ Yugo Osada,¹ Ayaka Sasaki,¹ Ryoichi Sato,¹ Miwa Tokita,¹ Takashi Nishikawa,¹ Tsugunosuke Masubuchi,¹ Miho Hatanaka,^{1,2} and Atsushi Nakajima¹

The metal atom (M) encapsulating germanium cage superatom, M@Ge₁₆, demonstrates remarkable stability due to the interplay between its high geometric symmetry and closed-shell superatomic orbitals at a total of 68 valence electrons. In this study, M@Ge₁₆ (M = Y, Ta) superatoms are deposited on HOPG substrates which are decorated with HB-HBC molecules, and then evaluated their chemical states through photoelectron spectroscopy. The proportions of non-oxidized components of the central metal are compared between immediately after deposition and after exposure to oxygen gas. Under 10,000 L O₂ exposures, over 90% of the Y is oxidized, while Ta remains unoxidized. Since the atomic radius of Y (1.78 Å) is larger than that of Ta (1.43 Å), the result shows that Y is too large for the Ge₁₆ cage, reducing packing efficiency. Our presentation will also include comparisons with previously reported M@Si₁₆ superatoms and insights derived from quantum chemical calculations.

Keywords : Nanocluster; Superatom; Germanium; X-ray Photoelectron Spectroscopy; Metal-Atom Encapsulation

金属内包シリコンケージ超原子 M@Si₁₆ は、高い幾何的対称性と総価電子数 68 個での超原子軌道閉殻とが協奏し、特異的な安定性を示す。本研究では Si と同族のゲルマニウムによる超原子 M@Ge₁₆ (M = Y, Ta)について、コロネン誘導体の有機分子 HB-HBC で修飾した HOPG 基板上に蒸着し、酸素気体曝露の前後での化学的安定性を光電子分光法によって評価した。図に酸素曝露前後の中心金属原子の X 線光電子分光スペクトルのピークにおける非酸化成分の割合を示す。蒸着直後(0 L)では Ta 原子と Y 原子はともに酸化されていないが、10000 L の酸素曝露では Y 原子だけが 9 割以上が酸化された。Y の原子半径が 1.78 Å で Ta の 1.43 Å よりも大きいことから、Y 原子が Ge₁₆ ケージに内包されるには大きすぎ、幾何的充填性が低下して酸化されやすくなったものと考えられる。発表では、既報の Si ケージ超原子 M@Si₁₆ との比較、および、量子化学計算を踏まえた考察を加え、Ge₁₆ と Si₁₆ ケージの違いが化学的安定性に与える影響について、詳細に論じる。

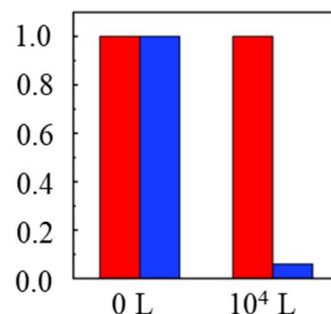


Fig. Ta@Ge₁₆(赤)及びY@Ge₁₆(青)の中心金属の非酸化成分の割合

有機分子基板上に担持された単一サイズのルテニウムナノクラスターと窒素分子との反応性

(慶大理工¹) ○佐藤 遼一¹・西川 高史¹・増渕 継之助¹・中嶋 敦¹

N₂ Reactivity of Single-Sized Ruthenium Nanoclusters Supported on Organic Substrates (¹*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Ryoichi Sato,¹ Takashi Nishikawa,¹ Tsugunosuke Masubuchi,¹ Atsushi Nakajima¹

Ruthenium (Ru) is a well-known catalyst for ammonia synthesis due to its ability to activate N₂ at relatively low temperatures and pressures, offering greater efficiency compared to iron-based catalysts. Nanoclusters (NCs), composed of a few to several tens of atoms, can achieve optimal electronic states by controlling their size and charge state, thereby enhancing their catalytic activity. For heterogeneous catalysts consisting of NCs, it is required to control their size and charge state on the substrate to maximize performance. In this study, Ru₇ NCs are deposited on two types of organic substrates: electron-accepting fullerene (C₆₀) and electron-donating hexa-*tert*-butyl hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HB-HBC). The charge states and reactivity with nitrogen molecules (N₂) at room temperature are investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that Ru₇ NCs on the C₆₀ substrate are positively charged, whereas those on HB-HBC are negatively charged. Upon exposures to 10⁴ L (1 L = 10⁻⁶ Torr × sec) of N₂, an increase in the intensity of the N 1s peak is observed. Deconvolutions of the N 1s peak into components corresponding to molecular and atomic adsorption states, followed by normalization to the Ru 3d_{5/2} peak area, is used to quantify reactivity. The analysis reveals that the proportion of atomically adsorbed nitrogen is similar for both substrates, indicating that the reactivity of Ru₇ NCs is independent of their charge state.

Keywords : Nanoclusters; Ruthenium; Nitrogen Molecules; X-Ray Photoelectron Spectroscopy

ルテニウム (Ru)はアンモニア合成触媒として知られ、鉄触媒に比べて低温・低圧で N₂ 活性化が可能である。数個から数十個の原子からなるナノクラスター (NCs)は、構成原子数、および電荷状態の制御によって電子状態を最適化でき、触媒活性の向上が期待される。また、NCsを単位とした高活性な不均一系触媒のためには、構成原子数および電荷状態を制御した、均一な不均一系触媒の作製が求められる。そこで本研究では、電子受容性のフラーレン (C₆₀)及び電子供与性の hexa-*tert*-butyl hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HB-HBC)分子で修飾した2種類の有機分子基板上に Ru₇ NCs を 0.6 層程度担持し、その電荷状態、および窒素分子との反応性をX線光電子分光 (XPS)により調べた。その結果、Ru₇ NCs は C₆₀ 基板上では正に、HB-HBC 基板上では負にそれぞれ帯電し、担持基板を変えることで NCs の電荷状態を制御できた。これらの試料に 10⁴ L (1 L=10⁻⁶ Torr×sec)の N₂ 分子を曝露したところ、N 1s 由来のピークが増強した。得られた N 1s ピークに対して、窒素の分子吸着状態と原子吸着状態の成分に分離してフィッティング解析を行い、Ru 3d_{5/2} ピーク面積で規格化することで反応性を評価した (Fig.1)。その結果、原子吸着した窒素の割合は両基板ともに同程度であり、Ru₇ NCs の反応性はその電荷状態に依存しないことがわかった。

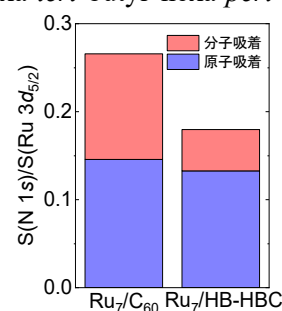


Fig. 1. The ratio of Ru 3d_{5/2} to N 1s peak area for each substrate.

Adsorption Feature of Hydrogen on Rhodium Cationic Clusters investigated by infrared multiple photon dissociation and gas-phase thermal desorption spectrometry

(¹Graduate School of Arts and Science, The University of Tokyo, ²Radboud University, ³Gakushuin University) ○ Xueshan Wu¹, Joost M. Bakker², Masato Yamaguchi¹, Kenichi Okutsu³, Piero Ferrari², Fumitaka Mafuné¹

Keywords: gas-phase cluster; rhodium; temperature programmed desorption; IRMPD

The study of the reactions between hydrogen and transition metal clusters reveals the fundamental insight of elementary steps in the field of catalysis and hydrogen storage. Rhodium serves as an effective catalyst in many chemical reactions,^{1,2} and previous study has proved the hydrogen-storage capability of Rh nanoparticles.³ In this study, we investigated the adsorption and desorption features of D₂ on Rh_n⁺ clusters using infrared multiple photon dissociation (IRMPD) and thermal desorption spectrometry (TDS).

Rh_nAr_k⁺ clusters were prepared by laser ablation of a rhodium rod in the Ar/He carrier gas, then reacted with the D₂/He reactant gas and generated Rh_nD_mAr_k⁺ (*k* = 0–2) clusters.

For the Rh₈D₂⁺ clusters, an intense broad band at 970 cm^{−1}, two weak bands at 620 and 730 cm^{−1} and possibly very weak bands at 400 and 480 cm^{−1} were observed (Figure 1). Based on the relative intensities and the wavenumbers of the adsorption bands, the most stable isomer (b), and meta-stable isomers (d) and (f) are regarded as possible structures. The band at 970 cm^{−1} corresponds to the stretching vibration of the bridge-site D atom. Bands around 620 and 730 cm^{−1} can be assigned to the stretching vibration of the bridge-site D atom, and out-of-plane wagging vibration of the other hollow-site D atom, respectively. Weak bands at 400 and 480 cm^{−1} corresponds to the stretching vibration of hollow-site D atom.

These results show that the first D₂ molecule tends to adsorb dissociatively on the Rh₈⁺ clusters on a bridge site and/or a hollow site. Hydrogen adsorption forms with more D₂ attachment and desorption process will be discussed in detail.

- [1] E. Bergene, et al., *J. Catal.*, **1996**, 160, 141–147.
 [2] M. Shelef, et al., *Catal. Rev.*, **1994**, 36, 433–457.
 [3] C. Song, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 15183.

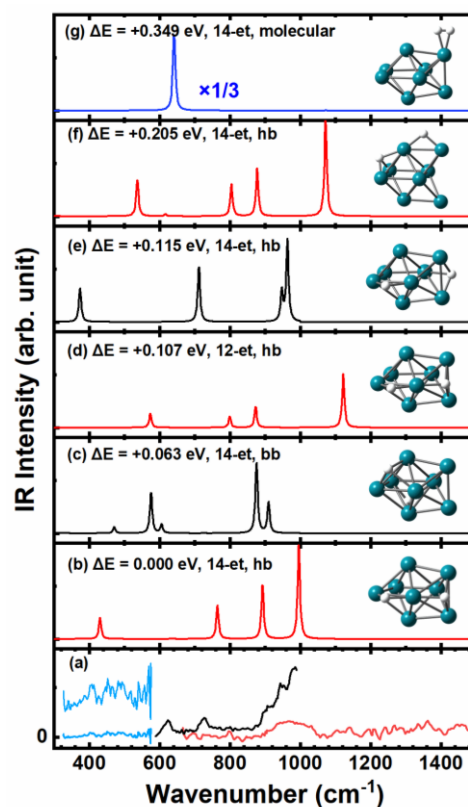


Figure 1. (a) IRMPD spectrum of Rh₈D₂⁺ and (b–g) vibration spectra of stable isomers of Rh₈D₂⁺ obtained by the DFT calculation. Blue, black and red curves indicate the experiments with different settings of the IR beam.

気相アルミニウム・ケイ素複合酸化物クラスターの水分子保持能力

(東大院総合) ○永田 利明・山口 雅人・宮島 謙・真船 文隆

Water Storage Capacity of Gas-Phase Alumina-Silica Composite Clusters (*School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Toshiaki Nagata, Masato Yamaguchi, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

Water generation and storage by Si oxides are considered important in the chemical evolution in the universe. Si often coexists with Al, Mg, etc. We have studied H₂O storage capacity of Si_nO_mH_k⁺ and Al_nO_mH_k⁺ clusters by gas-phase experiments.^{1,2)} In this study, we investigated the stable compositions and water storage capacity of Al_nSi_mO_iD_k⁺ clusters.

The closed-shell compositions are expressed as Al_nSi_mO_{3n/2+2m}(D₂O)_iD⁺ (*n*: even) and Al_nSi_mO_{(3n-1)/2+2m}(D₂O)_i⁺ (*n*: odd). After heating to 1000 K, (*n*, *m*, *i*) = (2, 1, 2), (1, 2, 2), (2, 2, 3), (1, 3, 3), etc. clusters were observed as the stable compositions. Similarly to Si_nO_mH_k⁺ and Al_nO_mH_k⁺ clusters, a part of H₂O (D₂O) molecules did not desorb. Fig. 1 shows DFT-calculated geometrical structures and dehydration energies. Desorption processes observed below 1000 K have Δ*E* < ~2 eV, and those requiring the formation of non-tetrahedral Si atoms were not observed.

Keywords: Gas-Phase Clusters, Silicon Oxide, Aluminum Oxide, Aluminosilicate

Si 酸化物は宇宙の化学進化において H₂O 分子の生成・貯蔵により重要な役割を担う。Si はしばしば Al, Mg 等の金属元素と共存する。これまでに我々は Si や Al の酸化物クラスターの水分子保持能力について気相実験で研究を進めてきた^{1,2)}。本研究では Al・Si 複合酸化物クラスターに D₂O 分子を反応させ加熱することで、Al_nSi_mO_iD_k⁺ の安定組成や(重)水分子保持能力について検討した。

Si や Al の酸化物クラスターと同様に、電子閉殻の組成は Al_nSi_mO_{3n/2+2m}(D₂O)_iD⁺ (*n* 偶数), Al_nSi_mO_{(3n-1)/2+2m}(D₂O)_i⁺ (*n* 奇数)と表される。1000 K までの加熱後には(*n*, *m*, *i*) = (2, 1, 2), (1, 2, 2), (2, 2, 3), (1, 3, 3)などが安定組成として観測され、Si 酸化物や Al 酸化物と同様に、混合系でも一部の D₂O は脱離せずに残った。量子化学計算の結果(Fig. 1)と比較すると、脱離エネルギーが約 2 eV 以下の脱離が 1000 K 以下で見られ、Si の四面体型構造を保つことのできない組成は観測されなかったことが分かった。

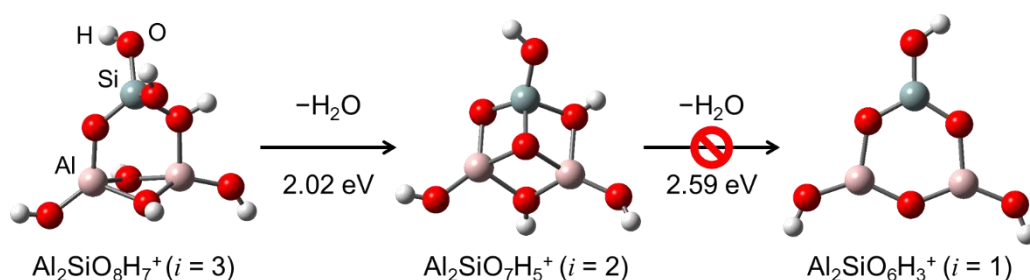


Fig. 1. Calculated geometrical structures and dehydration energies of Al₂SiO₅(H₂O)_iH⁺.

- 1) T. Nagata, K. Miyajima, F. Mafuné, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, 97, uoae020.
- 2) T. Nagata, G. Yang, K. Miyajima, F. Mafuné, 18th Annu. Meeting Jpn. Soc. Mol. Sci. (2024).