

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410011

研究課題名(和文) 放電支援型レーザーアブレーション法が開く含遷移金属活性種研究の新たな扉

研究課題名(英文) Spectroscopic study on the reactive transition-metal species developed by the discharge-assisted laser ablation method

研究代表者

岡林 利明 (Okabayashi, Toshiaki)

静岡大学・理学部・教授

研究者番号：70224045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：放電支援型レーザーアブレーション法により気相中に生成させた含遷移金属活性種を、極めて高いエネルギー分解能を誇るフーリエ変換マイクロ波分光法を用いて観測し、それらの詳しい物理化学的性質を明らかにした。研究対象としては(1)水酸化金および水硫化金、(2)チオレート保護貴金属クラスターのモデルとしての架橋型金属-硫黄活性種、を中心とした。それぞれの化学種について分子構造や結合性などに関する詳しい情報を得た。

研究成果の概要(英文)：Reactive transition-metal species, which were generated by the discharge-assisted laser ablation method, were observed by Fourier-transform microwave spectroscopy to reveal their physico-chemical properties. We mainly studied on the following species; (1) Gold hydroxide and gold hydrosulfide, (2) Transition metal-bridged sulfur species as the first model for the thiolate-protected transition metal-cluster. For these species, the physico-chemical properties, such as molecular structure and bond character, were explored in detail.

研究分野：化学

キーワード：含遷移金属活性種 高分解能分光 レーザーアブレーション 金属-硫黄間結合

## 1. 研究開始当初の背景

含遷移金属活性種とは、遷移金属を含む数個から数十個の原子からなるナノクラスターやラジカル種のうち、その反応活性が非常に高い化学種の総称である。これらナノスケールの世界では構成原子数がわずか1原子変化しただけでも、その物理化学的性質は劇的に変化し、バルク相とは全く異なる構造や機能が発現することから注目を浴びている。この分野に対しては、これまで膨大な人的・物的資源が投入されており、いまや巨大な研究分野を形成するまでとなっている。

## 2. 研究の目的

しかし、これらの研究分野は無限に広がる含遷移金属活性種の世界のごく一部に集中しているのも事実である。たとえば、化学的・熱力学的に高い安定性を示す化学種(例えば魔法数クラスター)については、機能性ナノ材料(電子/発光/磁気デバイスや機能性ナノ触媒など)として大きな潜在能力を持っていることから多数の研究者の目に留まっているが、逆に化学的・熱力学的に不安定な活性種については詳しいことはあまり知られていない。このような含遷移金属活性種はどのような性質を持つのであろうか? それらの中に、我々の常識を変える特異な性質をもった化学種は存在するだろうか? 本研究では、この興味に応えるべく、新奇含遷移金属活性種の検出とその物理化学的性質の解明を目指した。

## 3. 研究の方法

レーザーアブレーション法とは、レーザー光を集光の上で不揮発性の試料に照射し、その構成物質を気相へと導く方法である。この方法は融点数千度といった高融点の物質を室温において気化させることができるため、含金属活性種の生成法としても広く利用されている。しかし、気相中に生成した金属原子や

クラスターなどの反応性は、一般に考えられているよりもかなり小さく、そのままでは試料ガスとの反応が起きない場合も少なくない。

このような反応を起こさせるためには、反応をスタートさせるような何らかのトリガーが必要である。そのための方法はいくつか考えられるが、最も手軽でかつ高い効率を得られるものにパルス放電がある。本研究で用いた「放電支援型レーザーアブレーション法」はこの考え方に基づき開発されたもので、アブレーション装置の直後にパルス放電用の電極を設置した超音速ノズルを用いる。一見単純なこの方法ではあるが、通常のレーザーアブレーションのみでは進行しない様々な反応を進行させることができる。

## 4. 研究成果

### (1) 水酸化金および水硫化金

貨幣金属は化学的に安定であり古くから貨幣や装飾品などに広く用いられてきた。しかし、近年貨幣金属を原子数個~数百個程度まで微小化した“貨幣金属クラスター”が、高い触媒活性を示すことが発見され、新たな機能性触媒の候補として注目を浴びている。しかし、クラスターはそれ単体では容易に凝集して失活してしまうため、その表面をチオラート(SR)などで保護してやらなければならない。特に、Auクラスターはチオラートにより強く安定化されることが知られている。また、保護によるクラスターの安定化はセレノラート(RSe)ではより強く発現し、アルコキシド(RO)では発現しないことから、金-16族元素間の結合性とクラスター安定化との関係については物理化学的にも興味もたれている。

そこで、本研究では金-16族元素間結合の理解のために、それらの最も単純なモデルである水酸化金および水硫化金について、フーリエ変換マイクロ波(FTMW)分光法を用いた研究を行った。目的分子の生成は、Nd:YAGレーザーの第2高調波(532 nm)を金属試料表

面に集光して生じた金属蒸気と、アルゴンで希釈したH<sub>2</sub>Sをパルス放電プラズマ中で反応させることで行った。また、スパッタリング反応を用いたミリ波分光法による観測も行い、そのデータも併せて解析を行った。その結果、これらの活性種は共有性の強い結合を形成していること確認された。また、調和力場計算を行ったところ、このような系では、振動スペクトルのから得られる結果だけでは、結合の強さに関して間違った情報を与える可能性があることが示唆された

## (2) 架橋型金属-硫黄活性種

先に述べたように、Auクラスターはチオラートにより強く安定化される。一方、AgクラスターやCuクラスターではあまり強く安定化されず、その保護機構の違いに興味もたれている。チオラート保護の機構については理論計算による研究が主流であり、それらによるとクラスターの表面には単純な貨幣金属-硫黄間 (M-S) 結合とやや複雑なS-M-S架橋構造の2種類が形成されると考えられている。

このようなM-S間結合を実験的に詳しく研究する手法の一つとして、「クラスターの表面構造を抜き出したような構造」を持つ単純なモデル分子の分光学的研究が挙げられる。このようなモデル分子の例としては、硫化物M-Sや水硫化物M-SHなどがまず挙げられるが、クラスターの表面構造を考えるならば、架橋構造に対する単純なモデル分子も併せて考えることが重要である。S-M-S架橋構造をもつ最も単純なモデル分子は含貨幣金属錯体H<sub>2</sub>S-MSHであるが、このような分子種はこれまで知られていなかった。

そこで本研究では、FTMW法を用いてH<sub>2</sub>S-MSH (M = Cu, Ag, Au) を初めて検出し、その詳しい物理化学的性質に関する知見を得た。目的分子の生成は、上記の方法と同じ方法を用いた。得られた回転定数から、いくつかの仮定のもとにr<sub>0</sub>構造を決定したが、それ

らにはゼロ点振動の影響が強く認められた。

## (3) FTMW法による活性種研究

含遷移金属活性種観測のために、我々のFTMW分光器は恒常的に高感度化が図られており、そのことが関連分野の研究者との共同研究につながった。大気化学分野においては、大気中ヨウ素反応の関連分子種であるCH<sub>2</sub>BrI に関する詳しい知見を得た。また、もっとも単純な水素結合系の一つである van der Waals分子錯体 H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oの観測にも成功した。

## 5 . 主な発表論文等

( 研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線 )

[ 雑誌論文 ] ( 計 3 件 )

“Rotational Spectrum of the AgS Radical in the X <sup>2</sup>Π<sub>i</sub> State”, Toshiaki Okabayashi, Atsushi Oya, Takuya Yamamoto, Den-ichiro Mizuguchi, Mitsutoshi Tanimoto, *J. Mol. Spectrosc.*, **329**, 13-19 (2016), 査読有  
DOI:10.1016/j.jms.2016.09.007

“Fourier Transform Microwave and Millimeter-Wave Spectroscopy of Bromiodomethane, CH<sub>2</sub>BrI”, S. Bailleux, D. Dufлот, K. Taniguchi, S. Sakai, H. Ozeki, T. Okabayashi, W. C. Bailey, *J. Phys. Chem. A*, **118**(50), 11744-11750 (2014), 査読有  
DOI:10.1021/jp510119e

“Fourier-transform microwave spectroscopy of the H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O complex”, Kensuke Harada, Keiichi Tanaka, Hirofumi Kubota, Toshiaki Okabayashi, *Chem. Phys. Lett.*, **605-606**, 67-70 (2014), 査読有  
DOI:10.1016/j.cplett.2014.04.059

[学会発表](計10件)

AuOD のミリ波分光, 岡林利明・高橋竜樹・岡林恵美, 第10回分子科学討論会2015 3P018 神戸ファッションマート 兵庫県神戸市東灘区 2016年9月13-15日

一硫化金 AuS の高精度理論計算, 岡林恵美・岡林利明・平野恒夫, 第10回分子科学討論会 2015 3P018 神戸ファッションマート 兵庫県神戸市東灘区 2016年9月13-15日

AuOH のミリ波分光, 高橋竜樹・岡林恵美・岡林利明, 第9回分子科学討論会 2015 4P006 東京工業大学大岡山キャンパス 東京都目黒区 2015年9月16-19日

H<sub>2</sub>S-AgSH のフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光, 白崎隼平・岡林恵美・岡林利明, 第9回分子科学討論会 2015 1A11 東京工業大学大岡山キャンパス 東京都目黒区 2015年9月16-19日

“Microwave Spectroscopy of Gold-sulfur Compounds”, T. Okabayashi, H. Kubota, S. Mizuno, M. Tokumoto, S. Uchida, T. Takahashi, E. Y. Okabayashi, “Symposium on Advanced Molecular Spectroscopy”, P11, Komaba I Campus, University of Tokyo, Meguro-ku, Tokyo, July 18-19, 2015

AuOH の FTMW 分光, 岡林利明・橋本壽・岡林恵美, 第15回分子分光研究会 L11 九州大学箱崎キャンパス 福岡県福岡市東区 2015年5月22-23日

AuSD のマイクロ波分光, 高橋竜樹・橋本壽・久保田裕文・岡林恵美・岡林利明, 第8回分子科学討論会 2014 2P015 広島大学東広島キャンパス 広島県東広島市

2014年9月21-24日

“Fourier-Transform Microwave and Millimeterwave Spectroscopy of CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> in its Ground Vibrational State”, Kotomi Taniguchi, Shohei Sakai, Hiroyuki Ozeki, Toshiaki Okabayashi, William C. Bailey, Denis Duflo, Stephane Bailleux, “The 69th International Symposium on Molecular Spectroscopy”, TE02, Champaign-Urbana, Illinois, USA, June 16-20, 2014

H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 分子錯体のフーリエ変換マイクロ波分光, 原田賢介・田中桂一・久保田裕文・岡林利明, 第14回分子分光研究会 L29 東京大学駒場キャンパス 東京都目黒区 2014年5月16-17日

H<sub>2</sub>S-AuSH の FTMW 分光, 岡林利明・久保田裕文, 第14回分子分光研究会 L31 東京大学駒場キャンパス 東京都目黒区 2014年5月16-17日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

岡林 利明 (OKABAYASHI TOSHIAKI)

静岡大学・理学部・教授

研究者番号: 70224045