

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550010

研究課題名(和文) 含遷移金属活性種研究の新展開

～ナノクラスターの高分解能分光を目指して～

研究課題名(英文) Novel developments in the high-resolution spectroscopic study of reactive transition metal transient species

研究代表者

岡林 利明 (OKABAYASHI TOSHIAKI)

静岡大学・創造科学技術大学院・教授

研究者番号：70224045

研究成果の概要(和文)：ナノクラスターの高分解能分光を目指し、フーリエ変換マイクロ波分光器にレーザーアブレーション装置を作成して組み込んだ。また、マイクロ波信号処理系について大幅な見直しを行うとともに、アブレーションとパルス放電を同時に行うシステムを構築した。まだ多少の改善が必要ではあるが、制作した装置の性能は当初の期待にほぼ沿うものであり、これにより高分解能分光法のナノクラスター研究への拡張に対して一つの目途が立った。

研究成果の概要(英文)：Fourier transform microwave (FTMW) spectrometer was developed for the high-resolution study of the reactive transition metal transient species. A newly designed laser-ablation system with an electronic discharge was combined with the FTMW spectrometer. Some reactive species were observed with a good S/N ratio. A good prospect is now seen in our current development to extend the high-resolution spectroscopy to more reactive transition metal species like nanoclusters.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究代表者の専門分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：含遷移金属活性種、高分解能分光、ナノクラスター

1. 研究開始当初の背景

遷移金属クラスターの性質の解明は、遷移金属の持つ触媒反応などの特異な反応性を理解するためにも極めて重要な研究事項である。これまで遷移金属クラスターの性質、特にその電子構造や反応性などについては、高感度な質量分析計を利用した研究により、数多くの重要な知見が得られてきた。ところが、最も基本的な情報である幾何構造や振動ポ

テンシャルなどについては、詳しい情報は未だほとんど知られていない。例えば、その幾何構造については、ほとんどの場合理論化学計算による推定構造が示されているのみであり、僅かな実験例もその解釈を理論化学計算に強く依存している。しかしながら、文献によって最安定構造の形が大きく異なるなどの問題も多く、実験的な検証が急務となっていた。

2. 研究の目的

分子種の幾何構造や振動ポテンシャルに関する知見を得るための最も有力な方法の一つとして、分光学的手法がある。特に回転スペクトルのような高分解能スペクトルは、幾何構造や振動ポテンシャルに対する直接的な情報を与える。しかし、一般に遷移金属ナノクラスターの濃度は 10^{-6} 個/cm³ かそれ以下と極めて低いため、高分解能スペクトルの観測はほとんど不可能と考えられてきた。しかし、高度にチューニングされたフーリエ変換マイクロ波 (FTMW) 分光器を用いると、 10^{-6} 個/cm³ の感度を十分実現可能である。このタイプの分光器は市販されていないため、一部の分光学者を除いてあまり知られていないが、フリーラジカルのファンデルワールス錯体などに対しては驚異的な感度を有し、大気化学関連の研究分野などで注目を浴びている分光法である。本研究は、この FTMW 分光法を遷移金属ナノクラスターおよびその誘導体の研究に適用し、含遷移金属活性種研究の新たな展開を目指した。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、我々は FTMW 法を用いて遷移金属ナノクラスターやその誘導体を観測する手法の確立を目指した。

まず、Nd:YAG レーザーを使ったレーザーアブレーションノズルを製作し、それをフーリエ変換マイクロ波分光器に組み込む改造を行った。今回使用する FTMW 分光器は、もともと星間分子研究のために開発された物であり、外部からレーザー光を導入できるように設計されていない。そこで真空チャンバーを改造して、レーザーアブレーションを行えるようにした。完成した装置を使い、単純な含遷移金属活性種である CuCl や AgCl などを使って、装置の動作確認と改良を繰り返した。また、装置の既存部分にも大幅な見直しを行い、FTMW 分光器の高感度化を図った。この高感度化は、含遷移金属活性種以外の化学種の観測にも大きな恩恵をもたらすこととなった。

また、今回制作した装置ではないが、研究室既存のスパッタリング法を用いたミリ波分光器を用いて、多方面から含遷移金属活性種の更なる研究を推し進めた。

4. 研究成果

まず、レーザーアブレーション装置のプロトタイプを作成して分光器に組み込んでテストを行ったところ、含遷移金属活性種のひとつである CuCl の回転スペクトルの観測に成功した。しかし、ステップモーターの発熱により、長時間の測定ができないという機械的なトラブルが発生したため、放熱機構を考慮したシステムに改良したところ、長時間の測定に対しても安定動作することが認められた。さらに、CuCl のスペクトル強度自体もプロトタイプより 3 倍程度増加して観測することができた。さらに、アブレーション装置を Windows PC から制御するシステムを製作し、安定動作することを確認した。

また、マイクロ波信号処理系について大幅な見直しを行い、分光器の高感度化を図った。まず、マイクロ波アンテナ周りの形状等を細かく検討した結果、これまでに比べて 3 倍程度 S/N の改善が見られた。また、よりサイズの大きなクラスターの観測のために、分光器の下限周波数である 12 GHz 帯以下の範囲が測定できるように、新しいマイクロ波増幅器を導入した。その結果、分光器の周波数下限を 8 GHz まで下げることができた。

また、本分光器は古い PC-9801 コンピュータにより制御されているために経年劣化によるトラブルが頻発したことから、Windows PC による制御を目指してシステムの大幅な改造にも着手した。アブレーション装置の制御については、上で述べたが、分光器心臓部についても、今後も継続して改良してゆく予定である。

これらの改良の結果、FTMW 分光器を用いて観測したテスト分子 CuCl のスペクトル強度を、最終的に当初より 2 桁程度改善することに成功した。これは、測定時間を当初の 1/10000 程度に短縮できることを意味する。また、レーザーアブレーションとパルス放電を同時に行えるシステムを構築した。現在、上記の CuCl およびより複雑な活性種を使って最終的な調整を進めており、ノズルや放電電極の材質や形状、および最適実験条件等に関する基礎データの蓄積を行っている。

本研究期間内の開発により、FTMW 分光器を中心としたシステムがほぼ完成した。まだ多少の改善が必要な点があるものの、現在までに得られた性能はほぼ当初の期待に沿うものであり、これに

より高分解能分光法のナノクラスター研究への拡張に対して一つの目途が立った。

また、本研究における FTMW 分光器の高感度化は、関連分野における分光学研究に波及効果をもたらした。まず、大気化学分野において、大気中ヨウ素反応の鍵分子種のひとつである CH_2I ラジカルの回転スペクトルを初めて検出したほか、その親化学種のひとつ CH_2ICl の詳しい知見も得ることができた。さらに、星間空間における鎖状アルコールという新しい分野を開拓することが期待されている HC_4OH の観測にも成功した。この結果に基づき、現在電波望遠鏡による星間空間での探索が続けられている。

一方、FTMW 分光器と対をなすミリ波分光器を用いた研究では、NiCO, PdCO, PtCO, PtCN, AgCN, AuCN, PBr, PdCN, PdF, PdCl, AgS, AgCN, PtF といった活性種の回転スペクトルを観測し、それらの詳しい物理化学的性質を明らかにした。これらの多くが、分光学的に初めてとらえられた活性種である。今後、ミリ波分光器と本研究により完成した FTMW 分光器を用いて、我々は含遷移金属活性種研究の新しい展開を切り開いてゆく所存である。

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 5 件)

- ① Low-energy vibrations of the group 10 metal monocarbonyl MCO (M = Ni, Pd, and Pt): Rotational spectroscopy and force field analysis, Toshiaki Okabayashi, Takuya Yamamoto, Emi Y. Okabayashi, Mitsutoshi Tanimoto, *J. Phys. Chem. A*, **115**(10), 1869-1877 (2011), 査読有
- ② Millimeter- and submillimeter-wave spectroscopy of platinum monocyanide, PtCN, Emi Y. Okabayashi, Toshiaki Okabayashi, Takashi Furuya, and Mitsutoshi Tanimoto, *Chem. Phys. Lett.*, **492**(1-3), 25-29 (2010), 査読有
- ③ Hyperfine resolved Fourier transform microwave and millimeter-wave spectroscopy of the iodomethyl radical, CH_2I (2B_1), Stephane Bailleux, Patrik Kania, Jan Skrinsky, Toshiaki Okabayashi, Mitsutoshi Tanimoto, Satoshi Matsumoto, and Hiroyuki Ozeki, *J. Phys. Chem. A*, **114**(14), 4776-4784 (2010), 査読有
- ④ Detection of free monomeric silver(I) and gold(I) cyanides, AgCN and AuCN: microwave spectra and molecular structure, Toshiaki Okabayashi, Emi Y. Okabayashi, Fumi Koto, Toshimasa Ishida, and Mitsutoshi Tanimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **131**(33), 11712-11718 (2009), 査読有
- ⑤ Microwave spectroscopy of the PBr radical in the $X^3\Sigma^-$ state, Toshiaki Okabayashi, Hideaki Kawajiri, Michiaki Umeyama, Chihiro Ide, Sumio Oe, and Mitsutoshi Tanimoto, *J. Chem. Phys.* **129**(12), 124301-1-8 (2008), 査読有

[学会発表] (計 13 件)

- ① A search for interstellar carbon-chain alcohol HC_4OH in the star forming region L1527, Mitsutoshi Araki, Shuro Takano, Hiromichi Yamabe, Naohiro, Koshikawa, Koichi Tsukiyama, Aya Nakane, Toshiaki Okabayashi, Arisa Kunitatsu, and Nobuhiko Kuze, "The 66th International Symposium on Molecular Spectroscopy", WF06, Columbus, Ohio, June 20-24, 2011
- ② 直線炭素鎖アルコール HC_4OH : 星形成領域 L1527 と暗黒星雲 TMC-1 での探査, 荒木光典・高野秀路・工藤沙紀・茅根彩花・梅木博也・山辺裕路・築山光一・中根綾・岡林利明・國松垂利沙・久世信彦 第 11 回分子分光研究会 広島市立大学 広島市 2011 年 5 月 20-21 日
- ③ 直線炭素鎖アルコール HC_4OH のマイクロ波分光, 國松垂利沙・田辺沙織・小川智史・久世信彦・中根綾・岡林利明・荒木光典, 第 11 回分子分光研究会 広島市立大学 広島市 2011 年 5 月 20-21 日
- ④ 一塩化パラジウム PdCl のマイクロ波分光, 岡林利明・喜瀬勇太, 第 11 回分子分光研究会 広島市立大学 広島市 2011 年 5 月 20-21 日

- ⑤ マイクロ波分光を用いた Pd を含む短寿命分子種の研究, 喜瀬勇太・岡林恵美・岡林利明、第 4 回分子科学討論会 2010 3P014 大阪大学豊中キャンパス 大阪府豊中市 2010 年 9 月 14-17 日
- ⑥ CH_2I のフーリエ変換マイクロ波スペクトル, 酒井翔平, 尾関博之, Stephane Bailleux, 岡林利明, 第 4 回分子科学討論会 2010 2P013 大阪大学豊中キャンパス 大阪府豊中市 2010 年 9 月 14-17 日
- ⑦ 一フッ化パラジウム PdF のマイクロ波分光, 喜瀬勇太・岡林恵美・岡林利明, 第 10 回分子分光研究会 東京工業大学大岡山キャンパス 東京都目黒区 2010 年 5 月 14-15 日
- ⑧ Fourier transform microwave and millimeter wave spectroscopy of the iodomethyl radical, CH_2I (X^2B_1), S. Bailleux, H. Ozeki, T. Okabayashi, M. Tanimoto and P. Kania, “The 30th International Symposium on Free Radicals”, Savonlinna, Finland, July 25-30, 2009
- ⑨ 一フッ化白金 PtF のマイクロ波分光, 岡林利明・蔵原卓・岡林恵美・谷本光敏, 第 9 回分子分光研究会 富山大学五福キャンパス 富山市 2009 年 5 月 15-16 日
- ⑩ シアン化パラジウム PdCN のマイクロ波分光, 喜瀬勇太・岡林恵美・岡林利明 第 9 回分子分光研究会 富山大学五福キャンパス 富山市 2009 年 5 月 15-16 日
- ⑪ AgSH のマイクロ波分光, 岡林利明・山本拓也・水口伝一朗・岡林恵美・谷本光敏, 第 2 回分子科学討論会 2008 1D14 福岡サンパレス 福岡市 2008 年 9 月 24-27 日
- ⑫ Detection in the Gas-phase of the Iodomethyl Radical, CH_2I , by Fourier Transform Microwave Spectroscopy Combined with Submillimeter-wave Spectroscopy, Hiroyuki Ozeki, Toshiaki Okabayashi, Mitsutoshi Tanimoto, Jan Skrinsky, Patrik Kania, and Stephane Bailleux, “The 20th International

Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy”, Prague, Czech Republic, September 2-6, 2008

- ⑬ AgS のマイクロ波分光, 岡林利明・大矢篤志・山本拓也・水口伝一朗・岡林恵美・谷本光敏, 第 8 回分子分光研究会 神戸大学六甲キャンパス 神戸市 2008 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・創造科学技術大学院・教授

研究者番号：70224045