

赤外光解離分光による メタノール吸着コバルトクラスターイオンの構造解明

((株)コンポン研¹, 中央大院理工², 豊田工大³)

○平林慎一¹, 大川隆司², 市橋正彦³, 近藤保³

【序】遷移金属クラスターと分子との反応では、クラスターサイズによって反応性が劇的に変化し、反応自体もサイズ特異性を示すことが知られている。コバルトクラスターイオン Co_n^+ とメタノール CH_3OH との反応[1]においては、4量体と5量体でのみ、吸着した CH_3OH からの脱水素が顕著に進行することが報告されている。また、2量体上では、3分子の吸着 CH_3OH からのみ1分子の脱水素反応が起こる。本研究では、これらの反応機構を明らかにするために、赤外光解離分光を用いてメタノール吸着コバルトクラスターイオン $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ の構造解明を行った。

【実験・計算】イオンスパッタリング法により生成した Co_n^+ に CH_3OH を反応室中で吸着させ、 $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ を生成した。これをタンデム型質量分析器と赤外レーザーを組み合わせた赤外光解離分光装置[2]に導き、OH伸縮振動およびCH伸縮振動領域での赤外光解離スペクトルを測定した。また、密度汎関数法 (BPW91/6-311+G(d,p)) に基づく量子化学計算を行い、最適化構造を求め、振動数と赤外吸収強度を得た。

【結果と考察】まず、 $\text{Co}_2^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ ($m = 1-3$) の赤外光解離スペクトルの測定を行い、その吸着構造と脱水素反応との関係を考察した。図1に $2800-3900\text{ cm}^{-1}$ 領域で測定した $\text{Co}_2^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ ($m = 2, 3$) の赤外光解離スペクトルを示す。得られたスペクトルでは、 3600 cm^{-1} 付近のOH伸縮振動による強いピークと、 3000 cm^{-1} 付近のCH伸縮振動による比較的弱いピークが観測された。一方、 CH_3OH 分子間の水素結合に基づくピークは検出されなかった。これは、 CH_3OH 分子間には水素結合が形成されておらず、すべての分子が Co_2^+ に直接吸着していることを示している。そこで、密度汎関数法を用いて吸着構造を求めたところ、図1のような構造が得られた。

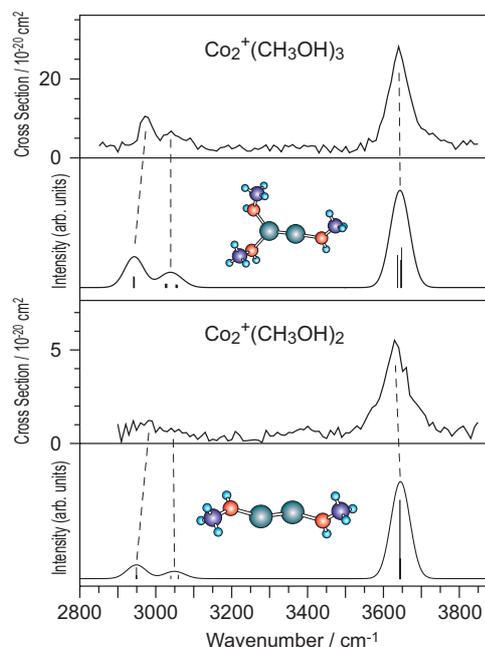


図1. $\text{Co}_2^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$ ($m = 2, 3$) の赤外光解離スペクトルと計算による赤外スペクトル (線幅は 50 cm^{-1} とした). 最適化構造を図中に示す.

これらの吸着種の計算スペクトルのピーク位置と強度比は実験結果をよく再現しており、 CH_3OH 分子は Co_2^+ に個別に分子状吸着していることを裏付けている。 $\text{Co}_2^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$ からの脱水素反応は、同じ Co 原子に吸着した CH_3OH 分子間の相互作用により進行する可能性が示唆される。

次に、吸収強度の大きい OH 伸縮振動領域において、 $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$ ($n=3-6$) の赤外光解離スペクトルの測定を行った。図 2 に $3400-3800\text{ cm}^{-1}$ 領域で得た赤外光解離スペクトルおよび密度汎関数法によって求めた最適化構造と振動数を示す。すべての赤外光解離スペクトルにおいて 3600 cm^{-1} 付近に OH 伸縮振動励起による解離極大を検出した。計算によって求めた振動数と比較したところ、実験で観測されたピークの広がりの中に分子状吸着種 $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$ とともに解離吸着種である $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3)(\text{OH})$ の OH 伸縮振動の振動数も含まれることがわかった。また、エネルギー的には解離吸着種の方が分子吸着種よりも安定であることから、分子状吸着種のみならず、解離吸着種も存在していると考えられる。吸着した CH_3OH からの脱水素はメチル基の 2 つの水素原子の脱離反応であることが報告されており、この反応は $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3)(\text{OH})$ を経由して進行するものと推測される。脱水素反応のサイズ特異性との関連を調べるために、 $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$ および $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3)(\text{OH})$ の構造とその電荷分布を考察した。その結果、4 量体と 5 量体の解離吸着種では、3 量体と 6 量体の解離吸着種に比べてコバルトクラスター上に多くの正電荷が存在し、メチル基上に多くの負電荷が存在することが分かった。この電荷分布の偏りによって脱水素反応への活性化障壁が低くなっているものと推測される。

[1] Å. M. L. Øiestad and E. Uggerud, *Chem. Phys.* **262**, 169 (2000).

[2] S. Hirabayashi, R. Okawa, M. Ichihashi, T. Kondow, and Y. Kawazoe, *J. Phys. Chem. A* (in press).

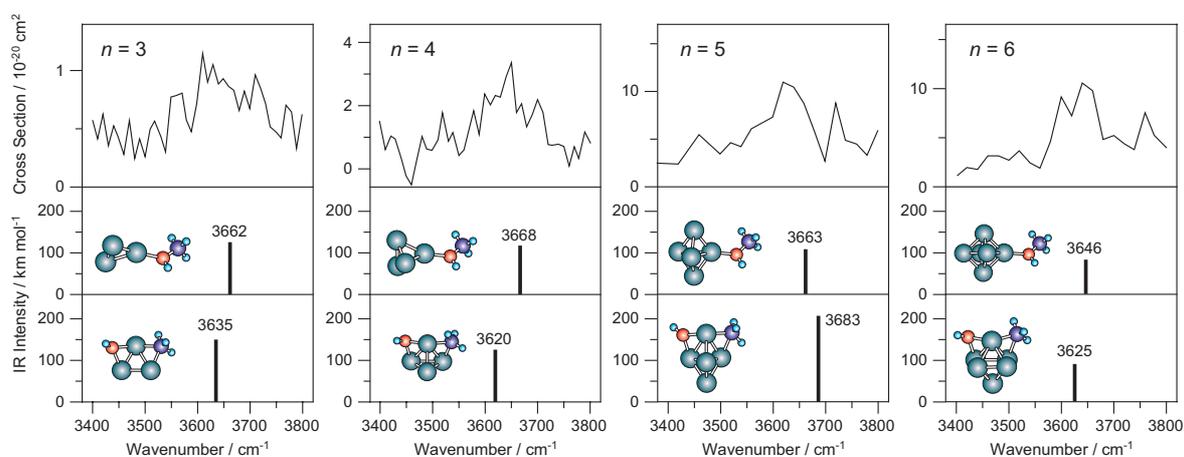


図 2. OH 伸縮振動領域での $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$ の赤外光解離スペクトル (上) と、密度汎関数法による計算で得られた $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$ (中) と $\text{Co}_n^+(\text{CH}_3)(\text{OH})$ (下) の最適化構造と振動数。