

貴金属酸化物クラスター負イオンの時間分解光電子スペクトル

(コンスタンツ大・物理)○小安 喜一郎, NIEMIETZ Marco, GÖTZ Matthias, GANTEFÖR Gerd

【序】

金(Au)は、バルクの状態では O_2 などの気体分子の吸着に対して不活性である。しかし、微粒子やクラスターといった非常にサイズが小さい状態では、CO の低温酸化反応などに対する高い触媒活性を示すことが発見された[1]。また、同族である銀(Ag)の微粒子が Au 微粒子と類似した触媒活性を示すことも見出されている[2]。これら微粒子が触媒として作用する過程においては、吸着した酸素が、さらなる酸化反応に関与できるように活性化される必要がある。この時、酸素が解離して吸着しているか、もしくは分子状に吸着して過酸化物型となり活性化されているか、といった吸着状態に関する研究は興味深く、貴金属微粒子やクラスターに対する酸素などの気体分子の反応について、多くの実験および理論研究が行われてきた[3]。本研究では、貴金属酸化物クラスター負イオンの電子励起、および解離ダイナミクスについて、時間分解光電子スペクトルを用いて検討した。酸素分子が吸着した場合には、クラスターを構成する金属原子数が偶数($Au_2O_2^-$ および $Ag_2O_2^-$)の場合に短寿命の励起状態が観測され、その消失につれて、金属のみのクラスター(Au_2^- および Ag_2^-)が解離によって生成した。これに対して、奇数($Au_1O_2^-$)の場合には長寿命の励起状態が観測されたのみであった。これは、偶数の場合には酸素が解離せずに吸着しているため酸素分子として脱離可能であり励起状態が短寿命であったが、奇数の場合には解離吸着しているため酸素が脱離せず、励起状態が長寿命となったと解釈できる。一方、酸素原子が吸着した Au_2O^- では、金属-酸素間の結合ではなく、金属-金属間結合が解裂して、 AuO もしくは Au^- が生成することがわかった。

【実験方法】

本研究で対象とした貴金属酸化物クラスターは、気相中でパルスアーク放電クラスター源(PACIS)を用いて生成させた。試料棒(Au, Ag)を陰極とし、陽極に銅を用いて電極間にパルス状にアーク放電を起こすことにより、試料のプラズマを発生させ、パルスバルブから噴射したヘリウムを用いて試料蒸気を冷却させた。さらに別のパルスバルブから酸素を供給することで目的とする酸化物クラスターを生成させた。生成したクラスターのうち、リフレクトロン型の飛行時間型質量分析器を用いて、対象となるクラスターを質量選別した。チタンサファイアレーザーからのフェムト秒パルス(800 nm)の二倍波(400 nm = 3.1 eV)を励起(ポンプ)パルス、三倍波(266 nm = 4.6 eV)を光電子脱離(プローブ)パルスとして用いた。ポンプおよびプローブパルス間の時間差(遅延時間)ごとに負イオン光電子スペクトルを測定し、時間分解光電子スペクトル(TR-PES)を得た。

【結果と考察】

図 1 に O_2 が吸着した貴金属酸化物クラスター((a) $Au_2O_2^-$, (b) $Ag_2O_2^-$, (c) $Au_1O_2^-$)の TR-PES を示す。それぞれ、遅延時間に依存しない成分を全てのスペクトルから差し引いてある。図 1a の $Au_2O_2^-$ では、結合エネルギーがおよそ 1.8 eV に励起状態のピーク(A)が観

測された。この励起状態は、数100フェムト秒程度という短寿命であることがわかった。遅延時間を増加させると、励起状態のピークが減少すると共に、1ピコ秒前後から、およそ2 eVの領域にピーク(B)が出現することがわかった。遅延時間の増加と共に出現したBのピーク位置は、 Au_2^- のピークのものと同じであった。

同様に、 Ag_2O_2^- のTR-PES(図1b)においてもおよそ0.4 eVの領域に励起状態のピーク(C)が観測され、これが短寿命(数100フェムト秒)の励起状態であることがわかった。そして、励起状態が減衰するにつれて、1.0 eV周辺にピーク(D)が出現した。このピークDは Ag_2^- のものに対応していた。これと同様の結果は、1.5 eVをプローブ光として用いても観測されている[4]。

これらの結果に対して、 Au_1O_2^- のTR-PES(図1c)では、1.3 eV周辺に励起状態のピーク(E)が観測され、この励起状態が、 Au_2O_2^- のものと比較して長寿命(数10ピコ秒)であることがわかった。さらに、 Au_2O_2^- とは対照的に、遅延時間が増加しても、解離生成物によるピークは観測されなかった。

以上のような、偶数原子および奇数原子からなるクラスターに酸素分子が吸着した系での、励起状態の寿命の長さ、および解離生成物の有無という違いは、クラスター上の酸素の吸着状態に依存すると考えられる。理論計算[5]から、 Au_2O_2^- および Au_1O_2^- の構造が推定されており、それぞれ分子吸着、および解離吸着である。したがって、酸素が分子状に吸着している Au_2O_2^- では O_2 分子が脱離しやすい(Au_2^- が生成しやすい)ため励起状態の寿命が短く、 Au_1O_2^- では O_2 分子が脱離しにくいいため励起状態の寿命が長くなったと解釈できる。

さらに、酸素原子が吸着した Au_2O^- のTR-PESからは、クラスターの励起状態の緩和に伴って、金属-酸素間結合ではなく、金属-金属間結合の解裂($\text{Au}_2\text{O}^- \rightarrow \text{AuO}^{(-)} + \text{Au}^{(-)}$)が観測された。

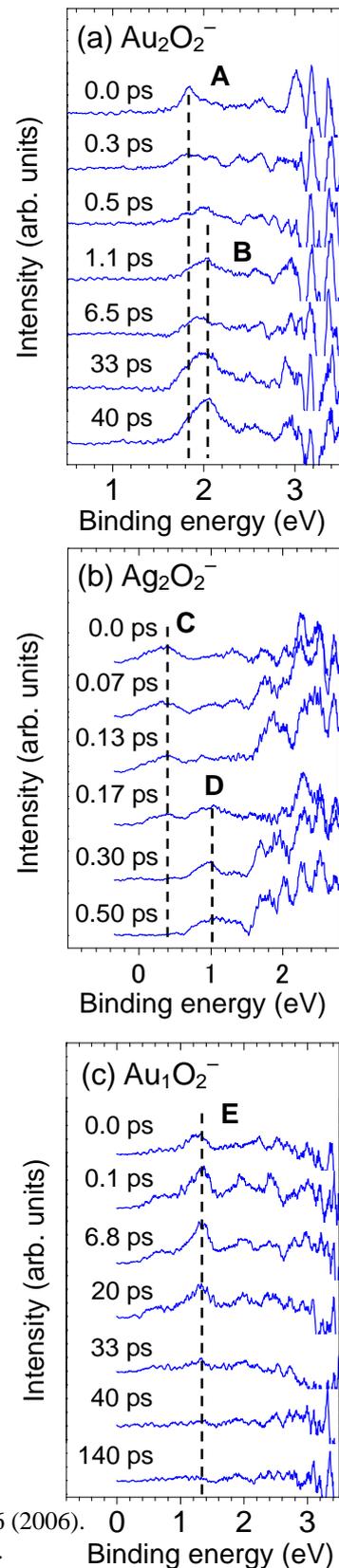


図1 (a) Au_2O_2^- , (b) Ag_2O_2^- , および (c) Au_1O_2^- のTR-PES

[1] A. S. K. Hashmi and G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7896 (2006).

[2] A. L. de Oliveira, A. Wolf, and F. Schüth, *Catal. Lett.*, **73**, 157 (2001).

[3] Y. D. Kim, *Int. J. Mass Spectrom.*, **238**, 17 (2004).

[4] M. Niemietz, K. Koyasu, G. Ganteför and Y. D. Kim, *Chem. Phys. Lett.*, **438**, 263 (2007).

[5] Q. Sun, P. Jena, Y. D. Kim, M. Fischer, and G. Ganteför, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6510 (2004).