

サブナノサイズタングステンクラスターによる小分子吸着と反応

(産総研 ナノシステム研究部門¹⁾、生産計測技術センター²⁾、サステナブルマテリアル研究部門³⁾)

○村上純一¹⁾、下位 幸弘¹⁾、菅原孝一²⁾、山口 渡³⁾

(序) 金属酵素の活性中心に見出されるような原子数数個からなるサブナノサイズの小さな金属クラスター (ナノクラスター) はバルク表面には見られない特異な反応、難しい反応を触媒することが知られている。この触媒活性はナノクラスターのどのような性質に由来するのであろうか。我々はこれまでに非常に安定な分子である N_2 を原子数数個からなるタングステンナノクラスターに吸着させるとバルク表面では見られない常温以下での N_2O 生成反応 [1]、常温での NH_3 生成反応 [2] が起こることを報告してきた。今回の報告ではこの特異な反応が誘起される原因について、タングステンナノクラスターへのヒドラジン (N_2H_4) 吸着の実験結果、窒素解離についての密度汎関数法(DFT)計算の結果をもとに議論する。

(実験および理論計算) 産総研つくばセンターのクラスター作製・担持・分析装置「MADACSS」を用いて実験を行った。タングステンクラスターへの N_2H_4 吸着の実験では Xe^+ ビーム ($\sim 23kV$, $\sim 12mA$) で W ターゲットをスパッタして得られたタングステン 5 量体 (W_5) をサイズ選別・冷却し、あらかじめ Ar^+ ビーム衝撃で欠陥を作っておいたグラファイト (HOPG) 基板に室温で 0.1ML 程度ソフトランディングさせた。クラスターを担持した基板に室温でヒドラジン-水和物 ($N_2H_4 \cdot H_2O$) の気体を吹きつけ、吸着状態を X 線光電子分光法 (XPS) によって超高真空下で連続観察した。窒素吸着タングステンクラスター (N_2/W_5) についての DFT 計算は、Gaussian 09 を用いて行い、汎関数として B3LYP、基底として W に対して LANL2DZ を、N には 6-311+G(d) を適用した。

(結果と考察) 以前報告したように、タングステンクラスター上に吸着した N_2 はブリッジ吸着構造を持つ解離の前駆体であり [3]、活性化された状態にある。解離の前駆体状態に吸着されるのが N_2 に特有の現象なのかどうかを調べるために、 N_2H_4 を室温で W_5 に吸着させ XPS スペクトルの時間変化を測定した

(図 1)。窒素分子は非常に安定な分子であり、一方、 N_2H_4 は不安定な分子の代表格である。図に示したように、 N_2H_4 の一部は室温で分子状 (N_2H_x , $x=2\sim 4$) 吸着し、それが時間とともにゆっくり解離して NH などを生じることが分かった (図の t は N_2H_4 を吸着させてからの経過時間)。 N_2 も N_2H_4 もバルクタングステン表面には室温で解離吸着するが、どちらの分子も W_5

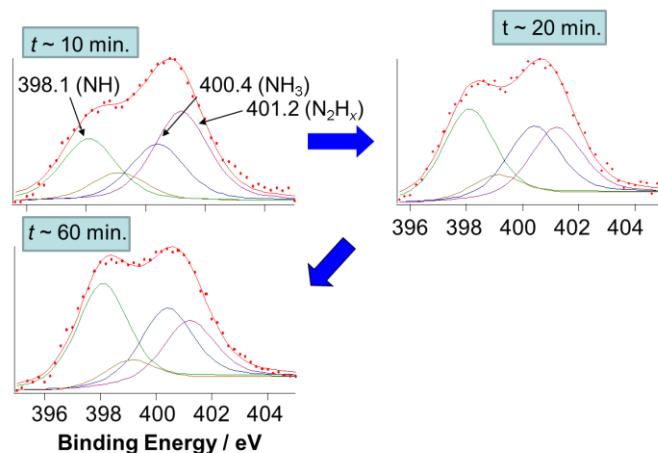


図1 室温で W_5 に吸着した N_2H_x のゆっくりとした解離

には室温で解離の前駆体として吸着されることが分かった。

同様な小分子の吸着状態は他のナノクラスターについても報告されている。例えば、偶数個の原子からなる負イオン金ナノクラスターは O_2 を結合の伸びたスーパーオキシ (O_2^-) 的な状態に吸着し[4、5]、これが金ナノクラスターの CO 酸化に対する高い活性の原因であるということが指摘されている。以上のことから、ナノクラスターが小分子を解離の前駆体（非解離活性化状態）に吸着するというのはナノクラスターに特有の現象であることが示唆される。活性化された分子は容易に他の原子・分子と反応できると考えられ、従って、そのような活性化状態に小分子を吸着（トラップ）できるということがナノクラスターが特異な反応を誘起できる大きな要因であると考えられる。

それではなぜ、ナノクラスターは小分子を解離の前駆体状態にトラップできるのであろうか。解離する一歩手前の状態にとどまっているということは解離障壁が高くそのために解離できないでいることを意味する。この解離障壁の大きさを知るために、 W_5 へ吸着した N_2 の解離について DFT 計算を行った。計算では N-N 間の距離 (d) を徐々に伸ばしていき、固定された d に対して系全体のエネルギーが最小値になるように構造を最適化した。その結果、 N_2 解離のポテンシャル曲線は図2のようになり、安定吸着構造のエネルギー位置から測った解離障壁の高さは約 2 eV と非常に大きいことが分かった。このように解離障壁が大きいからこそ N_2 は室温でも解離せずに高活性化された状態にとどまられると考えられる。言い換えれば、 W_5 が N_2 を非解離の高活性化状態にトラップできるのはこの大きな解離障壁があるからである。この解離障壁の存在がバルク表面では見られない特異な反応が起こる源であると考えられる。

上述の金ナノクラスターに吸着した O_2 の場合でも解離障壁の大きいことが理論的に示されており、従って、小分子解離に関する大きな解離障壁の存在というのはサブナノサイズのクラスターに特有なものではないかということが考えられる。討論会ではこの点についても議論する。

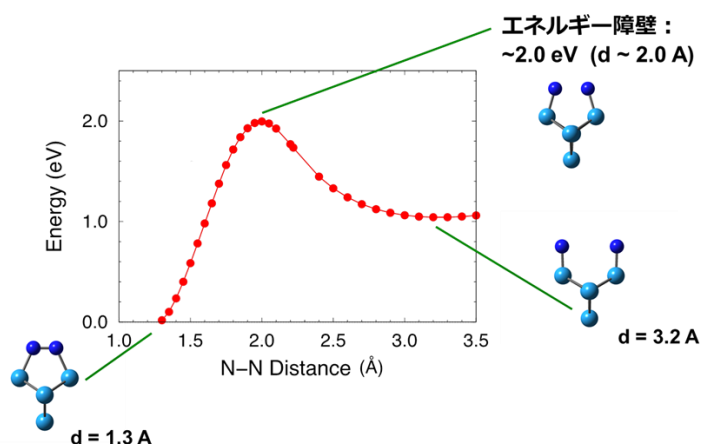


図2 N_2/W_5 のポテンシャルエネルギー曲線

参考文献

- [1] W. Yamaguchi and J. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 6102-6103(2007).
- [2] 村上純一、山口渡 ナノ学会第8回大会（岡崎）予稿集、S1-7 71頁.
- [3] W. Yamaguchi and J. Murakami, *Chem. Phys. Lett.* **378**, 521-525(2003).
- [4] D. Stolcic et. Al., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2848-2849(2003).
- [5] B. Yoon, H. Häkkinen and U. Landman, *J. Phys. Chem.* **107**, 4066-4071(2003).