

4P073

水分子付加による金 2 量体イオンの結合エネルギーの変化

((株)コンボン研¹, 東理大², 豊田工大³, 九大⁴)

○伊藤智憲^{1,2}, Ganpathi Naresh Patwari¹, 江頭和宏¹, 築山光一^{1,2}, 寺寄亨^{3,4}

【序】一酸化炭素の酸化反応を始めとして、金微粒子が触媒として働くことが明らかにされてきている。これらの研究の中で、その触媒活性が水分子の共存によって変化する例が報告されている。このことに着目し、水分子が金微粒子へ及ぼす影響を解明するために、注目する水分子と数個の金原子が会合したクラスターを気相に取り出して、分子反応実験を行なった。触媒サイクルのような多段階過程を気相で観測するために、反応分子が多数回衝突する条件で実験を行った。今回は、イオントラップ中に捕捉した水和金クラスター正イオンと一酸化炭素分子との気相反応実験について報告する。

【実験】実験装置の概略を図 1 に示す。マグネトロンスパッタにより金クラスターイオンを生成し、下流に位置する衝突セルで水和させた。イオンは四重極質量フィルターにより質量選別した後、反応場であるイオントラップに導いた。このイオントラップには、イオン減速用のバッファ He ガスと反応ガス CO とが予め定常的に導入されている。このとき CO の数密度がイオン密度よりも著しく大きいため、反応は CO の分圧を一定として扱う擬一次反応と見なすことができる。ここで一定の反応時間 t だけ反応物イオンを捕捉して反応時間を制御した。トラップから引き出された反応物と生成物とは、第二の四重極質量分析器により同定した。反応時間 t を変えながらこれらの操作を繰り返し、反応の時間変化を追跡した。

【結果と考察】

(i) 水分子付加による Au_2^+ の反応性変化

CO との反応で反応物イオン $\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})_M^+$ ($M=0-2$) が減少する様子を図 2 に示す。反応性の大小によって CO の導入量を調節したため、図の横軸は CO の分圧 p_{CO} と反応時間 t との積とし、実験条件の違いを補正した。グラフの傾きから求めた反応速度定数から、水分子の付加によって金 2 量体イオンと CO との反応性が著しく変化することが明らかになった。すなわち、水分子が 1 分子付加すると反応性が約 200 倍増大し、さらに 2 分子付加したものは約 500 倍になった。

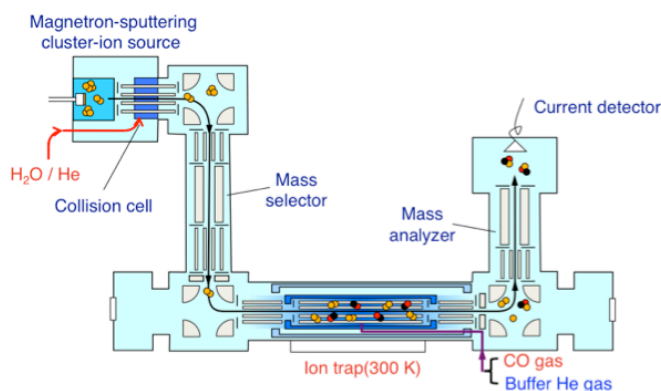


図 1: 実験装置の概略図

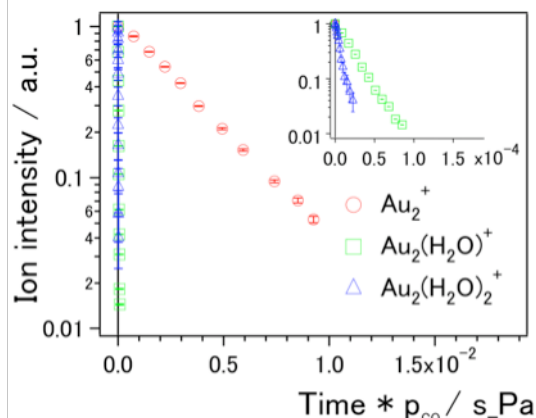
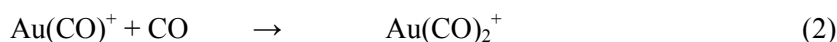


図 2: 水分子付加による反応性の増大

(ii)(a) Au_2^+ と CO との反応

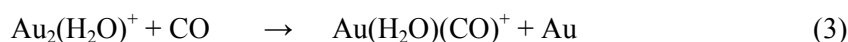
$\text{Au}_2^+ + \text{CO}$ 反応の時間変化を図 3 に示す。生成物として Au-Au 結合が切断された $\text{Au}(\text{CO})^+$ と $\text{Au}(\text{CO})_2^+$ とが検出された。生成物の時間変化から次の反応機構が考えられる。



式(1)は反応物の Au-Au 結合が切断され、 Au 原子が放出される過程であり、その反応断面積 σ_1 は 0.20 \AA^2 であった。これは、イオン-分子間の衝突断面積を与えるランジュヴァン断面積の僅か 0.4% であり、反応性が低いことを意味している。

(b) $\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})^+$ と CO との反応

水が 1 分子付加した $\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})^+$ の場合の結果を図 4 に示す。反応物と生成物の時間変化から、次の反応機構を推定した。



式(3)の反応は、式(1)と同じく、 CO の吸着により反応物から Au 原子が放出される過程である。一方、式(4)の生成物は付加している水分子と CO とが交換されたもので、更に式(5)の反応が進む。式(3), (4)の反応断面積 σ_3, σ_4 は、それぞれ $22(3) \text{ \AA}^2, 18(4) \text{ \AA}^2$ と求められた。これらが同様な値であることは、反応物 $\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})^+$ 中の Au-Au 結合と $\text{Au-H}_2\text{O}$ 結合のエネルギーがほぼ等しいことを示している。

さらに、 Au 原子を放出する反応過程だけに着目すると、反応断面積 σ_3 が、 Au_2^+ の σ_1 より約 100 倍大きい。これは、水分子の付加により金 2 量体イオンの Au-Au 結合の結合エネルギーが小さくなったためと結論できる。

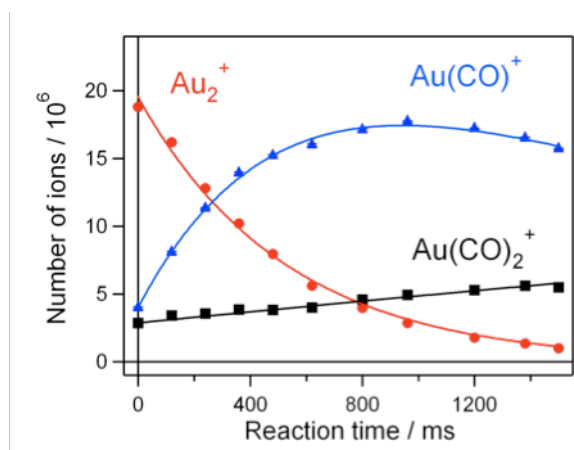


図 3 : $\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})^+$ と CO との反応の時間推移

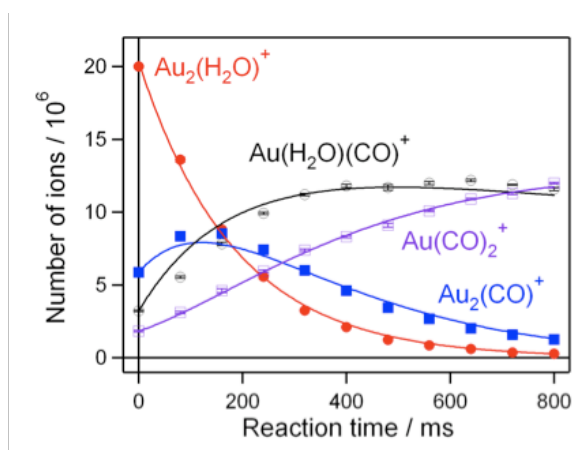


図 4 : $\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})^+$ と CO との反応の時間推移