

共吸着効果による金クラスター正イオンへの酸素分子吸着の誘発

(九大院・理) 伊藤智憲, 伊藤圭樹, 安東航太, 荒川雅, 寺寄亨

Oxygen adsorption on free gold cluster cations caused by preadsorbed molecules

(Kyushu Univ.) Tomonori Ito, Yoshiki Itoh, Kota Ando, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

【序】金属酸化物に担持された金微粒子が、一酸化炭素の酸化反応などにおいて、高い触媒活性を示すことが発見されて以来、金微粒子の反応性が活発に研究されている。近年では、性能のさらなる向上への期待などから、構成原子数を精密に制御した金クラスターにも研究が及んでいる。反応機構の解明が重要な課題の一つであるが、孤立クラスターの実験は、反応に関与する原子数や分子数を制御して系統的な探索が可能であり、触媒作用の本質に迫る有効な研究手段である。本研究で着目する酸化反応においては、金クラスターと酸素分子との結合と解離を自在に操ることが、反応性の制御につながると考えられる。例えば、 Au_N^+ に O_2 は吸着しないと報告されているが[1]、共吸着分子を利用して O_2 吸着を誘発し、さらにその吸着反応速度を制御できるかもしれないと考えた。このアイデアで H_2O や CO 分子が予め吸着した Au_NX^+ ($X = H_2O$ or CO) への O_2 吸着過程に着目し、今回は $N = 2, 3$ の実験を行った。

【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法により金クラスター正イオンを生成し、下流に位置する衝突セルで共吸着分子(H_2O もしくは CO)を吸着させた。生成したイオンを四重極型質量選別器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 O_2 とが予め定常的に導入されている。ここで一定の捕捉時間 t の間、反応物イオンを捕捉して反応を進めた後、トラップ内のイオンを引き出して、第二の四重極質量分析器で生成物を同定した。捕捉時間 t を変えながらこれらの操作を繰り返し、時間を追って吸着過程を測定した。また、液体窒素でイオントラップを約 100 K まで冷却し、吸着速度の温度依存性を調べた。

【計算】一方で、密度汎関数理論に基づいた量子化学計算を行い、分子吸着に伴う金クラスターの安定構造と電荷分布の変化を見積もった。計算は Gaussian 09 プログラムで行い、汎関数には B3PW91 を、基底関数には LANL2DZ(Au 原子)および aug-cc-pVTZ(その他の原子)をそれぞれ用いた。

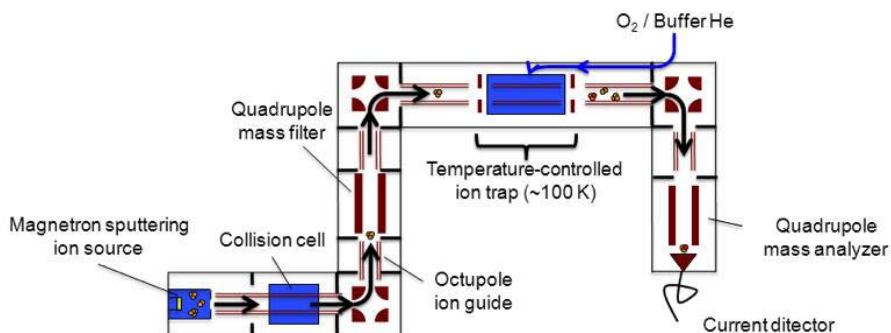


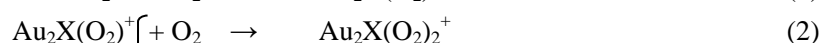
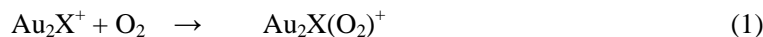
図 1: 実験装置の概略図

【結果と考察】

(i) 共吸着分子による O₂ 吸着の誘発

まず、吸着分子を予め付加していない Au₂⁺と O₂との反応を試みたが、既報の結果[1]と同様に、100 K まで反応系を冷却した条件でも O₂の吸着はみられなかった。

一方で、予め分子 X (X = H₂O)を付加した Au₂X⁺をイオントラップに捕捉して O₂と反応させたところ、いくつかの O₂吸着物が生成し、これらの生成量は図 2 のように時間変化した。これらの時間変化から次の反応経路が明らかになった。



反応物 Au₂X⁺への O₂吸着で生成した Au₂X(O₂)⁺は、(2)式のようにさらにトラップ内の O₂を吸着し、2分子吸着物 Au₂X(O₂)₂⁺に至った。本実験で吸着分子 X として選択した H₂O は、Au₂⁺と強く結合するため O₂吸着過程で解離することがなく、共吸着の効果を一連の過程で保持できた。なお、反応(3)が観測されたのは、微量に混入していた N₂分子が吸着したためである。図 2 の実線は測定データを Lindemann 機構に基づいた反応速度式で関数フィットした結果であり、これらから各吸着ステップの反応速度定数が求まった。第一の O₂が吸着する過程(1)の反応速度は、3.2 × 10⁻²⁸ cm⁶ s⁻¹であり、これは負イオン Au₂⁻の O₂吸着速度(3 ± 2) 10⁻²⁸ cm⁶ s⁻¹ [2]と同様であることが明らかになった。さらに、同様の実験と解析を X = CO でも行ったところ、ほぼ同じ結果が得られた。

(ii) 量子化学計算による分子吸着効果の評価

観測した Au₂X⁺への O₂吸着の誘発の起源を理解するために、Au₂X⁺について密度汎関数理論に基づいた理論計算を行った。得られた安定構造を図 3 に示す。Au 2 原子上のマリケン電荷の総和は、X = H₂O, CO についてそれぞれ 0.77, 1.29 a.u.と計算され、Au₂⁺に対して H₂O 分子は電子供与基、CO は電子求引基として働いていることがわかった。これらは異なる効果のように思われたが、一方で、末端の Au 原子上の電荷に着目すると、X = H₂O, CO についてそれぞれ 0.268, 0.303 a.u.と求められ、いずれの場合も分子吸着前の Au₂⁺の 0.5 a.u.よりややアニオン性であることが示された。したがって、吸着分子との間の電荷移動で末端 Au 原子上の電荷状態が変化するために O₂吸着が誘発されるものと推論した。

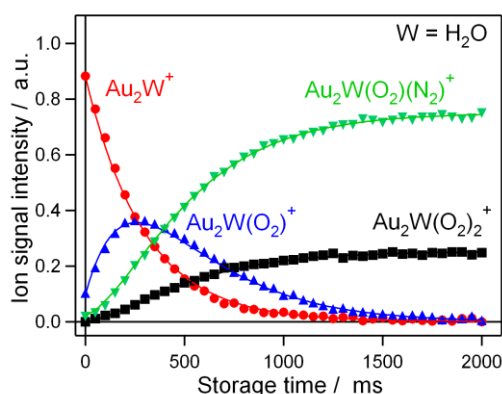


図 2: Au₂(H₂O)⁺と O₂との反応の時間推移

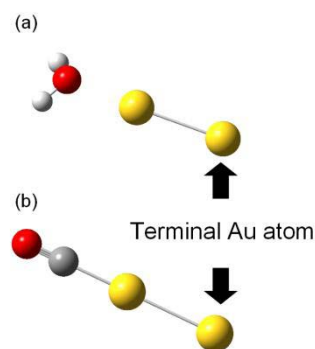


図 3: (a) X = H₂O, (b) X = CO のときの Au₂X⁺の安定構造

References

- [1] D.M. Cox, R. Brickman, K. Creegan, and A. Kaldor, *Z. Phys. D*, **19**, 353-355 (1991).
- [2] L.D. Socasiu, J. Hagen, T.M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, and U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10437-10445 (2003).