

コバルトクラスターイオンと窒素分子の反応

(東大院理) ○小安 喜一郎, 柳町 章磨, 佃 達哉

Reactions of cobalt cluster ions towards nitrogen molecules

(The Univ. of Tokyo) ○Kiichirou Koyasu, Akimaro Yanagimachi, and Tatsuya Tsukuda

【序】 窒素は、活性中心が鉄、モリブデンなどで構成されるニトロゲナーゼによって固定化される。この活性中心での窒素活性化過程についての知見を得るため、モリブデンやタングステンのクラスターと N_2 の気相反応が検討され、タングステン負イオンクラスターからの電子移動による N_2 の活性化が示されている[1]。

一方、コバルトのクラスターと N_2 との気相反応性に対しては、サイズや電荷状態の効果が調べられてきた。例えば、 Co_n^+ と Co_n はともに $n = 3-22$ の範囲で N_2 を吸着するが、その反応性のサイズ依存性には興味深い違いが見いだされた。すなわち、 Co_n^+ は $n = 6, 14, 20$ において吸着反応性に極小値が観測されたのに対して、 Co_n では $n = 6, 13, 19$ で極小値をとり、 $n = 7$ も低い反応性が示された[2]。 Co_6^+ と Co_6 の反応性の低下は対称性が高い構造に起因するのに対して、 Co_n^+ ($n = 14, 20$) と Co_n ($n = 13, 19$) での反応性の低下は、 Co_n の価電子数 1 つの違いによって反応性が低下するサイズが 1 シフトすることから、クラスターの電子構造に起因することを示唆している。これに対して、負イオンの Co_n^- については、 $n = 7, 8$ のみ吸着反応性を示すことが報告されているが[3]、詳細な研究はなされていない。 Co_n^- からの電子移動による N_2 活性化、および触媒活性点としての可能性を検討するためには、より広いサイズ領域に対して N_2 の反応性を調べる必要がある。さらには反応中間体 $Co_nN_2^-$ を単離し、分光手法によってその構造を解明する必要がある。そこで本研究では、 Co_n^- の N_2 に対する吸着反応性のサイズ依存性を測定し、正イオンの結果と比較することによって反応性サイズ依存性の原因について検討した。

【実験方法】 本研究で用いた装置は、クラスターソース、反応セル、飛行時間型質量分析計、磁気ボトル型光電子分光計で構成されている[4]。対象となるコバルトクラスター負イオン (Co_n^-) は、コバルト試料棒に対して Nd:YAG レーザーの第二高調波 (532 nm) によるレーザー蒸発法を適用して生成させた。次に、パルスバルブを通じて 0.2 MPa の N_2 ガス (99.995 %) を、 Co_n^- の生成と同期させて反応セルへと導入した。生成した Co_n^- 、および反応生成物である $Co_nN_m^-$ の組成を飛行時間型質量分析法により決定した。 $Co_n^- + N_2$ の反応が一次反応であると仮定して、 N_2 導入前のイオン強度 [Co_n^-] に対する、反応後の生成イオン強度 [$Co_nN_2^-$] の変化から、以下の式(1)に従って、サイズごとの相対反応性 (k_n) を求めた。

$$k_n \propto -\ln\left(1 - \frac{[Co_nN_2^-]}{[Co_n^-]_0}\right) \dots (1)$$

【結果と考察】 図1にN₂導入後のCo_n⁻ (n = 6–9)の質量スペクトルの一部を示す。図中の数字は反応後に残ったCo_n⁻のサイズを示す。反応によって1分子のN₂が吸着したクラスターCo_nN₂⁻の他に、主にCo_nO⁻やCo_nO₂⁻が観測された。このように、我々の実験条件下においては、既報[3]よりも広範囲の6 ≤ n ≤ 15に対してCo_nN₂⁻が主に観測された。今回の実験で用いた反応セルでは、比較的高圧の反応ガスとクラスターを反応させることが可能であり、Al₁₄O⁻やAl₁₅O₂⁻などの単一衝突条件下では観測されなかったクラスターが生成することを報告した[4]。そのため、従来とは異なる反応性が観測されたと考えられる。

次に、式(1)に従って相対反応性をサイズごとにプロットした。n = 6以上で生成物が観測され始め、n = 10, 13で極小値をとるもののn = 8で極大値、n = 15までの吸着が観測されたことから(図2)、既報[3]よりも広範囲のN₂活性化が示唆された。一方、正イオンについても同様の検討を行ったところ、n = 6, 8, 14での反応性の低下が観測された[2]。このサイズ依存性の違いは、クラスターの電荷状態に応じてCo_nとN₂間の電子移動の方向など、反応機構が異なることによるものと考えられる。

一方で、負イオンにおけるn ≥ 16での反応性の低下については、n = 15と16の間で起こる電子構造の変化[5]に対応すると考えられる。すなわち、n = 16の光電子スペクトルは、n = 15のものと比較してピーク形状がシャープであり、s軌道およびd軌道が縮重していることを示唆しており、電子殻の閉殻と反応性の減少の対応が示唆される。一方、n = 15と16の間の電子構造変化は正二十面体構造から立方八面体構造への構造に由来するとも考えられており、この構造モチーフの違いが反応性低下を引き起こしているとも考えられる。現在、Co_n⁻へのN₂吸着反応のサイズ変化の要因、ならびにN₂の活性化を光電子分光法およびDFT計算によって検討中である。

【引用文献】

- [1] Kim, Y. D.; Stolcic, D.; Fischer, M.; Ganteför, G.; *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10307.
- [2] Brucat, P. J.; Pettiette, C. L.; Yang, S.; Zheng, L.-S.; Craycraft, M. J.; Smalley, R. E.; *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4747.
- [3] Kapiloff, E.; Ervin, K. M.; *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8460.
- [4] Watanabe, T.; Tsukuda, T.; *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6664.
- [5] Liu, S.-R.; Zhai, H.-J.; Wang, L.-S.; *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 153402.

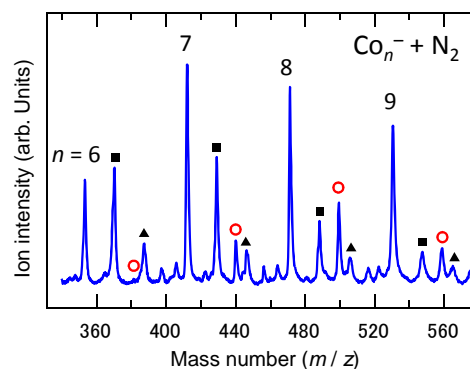


図1 Co_n⁻とN₂反応後の質量スペクトル。Co_nN₂⁻(○)の他に、主にCo_nO⁻(■)、Co_nO₂⁻(▲)が観測された。

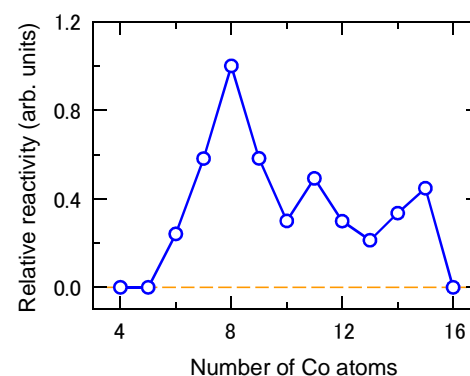


図2 Co_n⁻とN₂の相対反応性プロット