

## 遷移金属クラスター負イオンの吸着による窒素分子の活性化

(東大院理<sup>1</sup>, 京大 ESICB<sup>2</sup>) ○小安 喜一郎<sup>1,2</sup>, 柳町 章磨<sup>1</sup>, 佃 達哉<sup>1,2</sup>Activation of N<sub>2</sub> molecules by adsorption on transition metal cluster anions(The University of Tokyo<sup>1</sup>, ESICB Kyoto University<sup>2</sup>)○Kiichirou Koyasu<sup>1,2</sup>, Akimaro Yanagimachi<sup>1</sup>, and Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

【序】 遷移金属クラスターに対するN<sub>2</sub>分子の気相吸着反応についてのこれまでの研究によって、例えばタングステンクラスター負イオンでは電子移動によってN<sub>2</sub>が活性化されることが明らかにされている[1]。我々はすでに、6-15 量体の Co<sub>n</sub><sup>-</sup>に対して N<sub>2</sub>が吸着し、反応性にサイズ依存性があることを報告した[2]。さらに、金属クラスターの電子構造と N<sub>2</sub>の吸着反応性の関係を明らかにするために、d 電子数が異なる Ni クラスター負イオンと N<sub>2</sub>の吸着反応を調べた。その結果、N<sub>2</sub>が、Ni<sub>n</sub><sup>-</sup>よりも酸素原子をドープした Ni<sub>n</sub>O<sup>-</sup>に対してより効率的に吸着することがわかった。この結果は Co<sub>n</sub>O<sup>-</sup>への N<sub>2</sub>の優先的な吸着は観測されなかったことと対照的である。本研究では、Ni<sub>n</sub><sup>-</sup>に対する酸素原子のドープ効果の起源と窒素分子の活性化機構について、実験と理論計算によって検討した。

【実験および計算方法】 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[3]。対象となるニッケルクラスターおよびその酸化物クラスターの負イオン(Ni<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup>)は、ニッケル試料棒(99.99 %)に対して Nd:YAG レーザーの第二高調波を集光してレーザー蒸発法によって生成させた。次に、0.2 MPa の N<sub>2</sub> ガス(99.9995 %)を、パルスバルブを通じて Ni<sub>n</sub><sup>-</sup>の生成と同期させながら反応セルへと導入した。反応物および生成物の強度および組成を飛行時間型質量分析法により決定した。以下の反応式(1)が擬一次的に進行し反応時間がサイズによらず一定だと仮定して、N<sub>2</sub> 導入前後のイオン強度[Ni<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup>]の減少量から反応速度定数 k<sub>n,m</sub>を求めた。



また、密度汎関数法を用いて Ni<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup>および Ni<sub>n</sub>O<sub>m</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup>の構造最適化を行った。汎関数として B3LYP を用い、基底関数は Ni に対しては LANL2DZ, O および N に対しては 6-31+G(d) を用いた。各最適化構造について、振動数解析から安定構造であることを確認した。

【結果と考察】 図 1a に N<sub>2</sub> 導入前の質量スペクトルを示す。Ni<sub>n</sub><sup>-</sup> (n = 3-10) に加え Ni<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>-</sup> (n = 3-10) が観測された。ここで観測された Ni<sub>n</sub>O<sup>-</sup> は試料棒の酸化物被膜やガスライン中の水分子によって生成したものと考えられる。一方、N<sub>2</sub> 導入後の質量スペクトルを図 1b に示す。N<sub>2</sub> は Ni<sub>n</sub><sup>-</sup> クラスターよりも Ni<sub>n</sub>O<sup>-</sup> に対して優先的に吸着され、生成物 Ni<sub>n</sub>ON<sub>2</sub><sup>-</sup> (3 ≤ n ≤ 7) が観測された。さらに、反応によって Ni<sub>n</sub><sup>-</sup> (n ≥ 4) のイオン強度が増加した。

次に、吸着反応のサイズ依存性を明らかにするために、 $\text{Ni}_n\text{O}^-$ の速度定数は4量体、 $\text{Ni}_n^-$ に対しては3量体の値に対する相対反応速度定数を求めた(図2)。 $\text{Ni}_n\text{O}^-$  ( $n=3-10$ )の反応性は、4量体以上の領域でサイズとともに単調に減少した。一方、 $\text{Ni}_n^-$  ( $n=3-10$ )については、4量体以上で $\text{N}_2$ 導入後に増加したことを反映して負の値となった。

さらに $\text{Ni}_n^-$ と $\text{Ni}_n\text{O}^-$ の $\text{N}_2$ 吸着性の違いについて、速度定数が大きい $\text{Ni}_4\text{O}^-$ を対象として密度汎関数計算を用いて調べた。基底状態での $\text{Ni}_4^-$ の構造はひし形であり、 $\text{Ni}_4\text{O}^-$ の構造は、図3aに示すようにO原子付加によってひし形が歪んだ構造が得られた。安定なスピン多重度はどちらも6重項であった。ここに $\text{N}_2$ を吸着させたところ、 $\text{Ni}_4\text{O}^-$ のOに $\text{N}_2$ が吸着した構造は得られず、図3bに示す吸着構造が最安定構造として得られた。この結合エネルギーは0.8 eVであり、 $\text{Ni}_4^-$ への結合エネルギー(0.2 eV)と比べて劇的に増大した。自然電荷分布(図3a)から、 $\text{N}_2$ は隣接するOの電子求引によって自然電荷が正に最も大きいNi原子上に吸着することがわかった。また、 $\text{N}_2$ は $\text{Ni}_4\text{O}^-$ に吸着することで0.16程度の電荷を受け取ることで、結合長が2%程度増加し、伸縮振動数が10%レッドシフトした。一方、 $\text{Co}_n^-$ ではO原子の付加による $\text{N}_2$ 吸着能の向上が見られなかったことは、電子構造への影響が少ない[4,5]ことと矛盾しない。

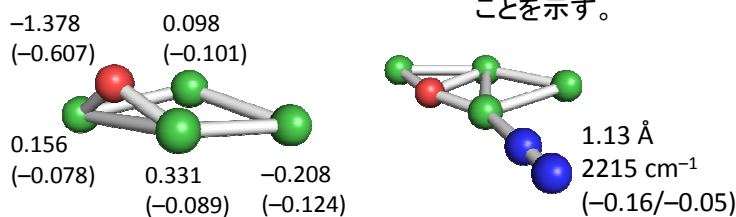


図3  $\text{Ni}_4\text{O}^-$ (a)および $\text{Ni}_4\text{ON}_2^-$ (b)の最適化構造。(a)の数値は、自然電荷であり、括弧内はMulliken電荷を示す。(b)では、 $\text{N}\equiv\text{N}$ の結合長、振動数を示し、括弧内には(NBO電荷/Mulliken電荷)を示した。

#### 【参考文献】

- [1] Kim, Y. D.; Stolcic, D.; Fischer, M.; Ganteför, G. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10307.
- [2] 小安喜一郎, 柳町章磨, 佃達哉, 第7回分子科学討論会, 4A11 (2013).
- [3] Watanabe, T; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6664.
- [4] Pramann, A.; Koyasu, K.; Nakajima, A.; Kaya, K. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 4891.
- [5] Liu, L. *et al. J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 360.

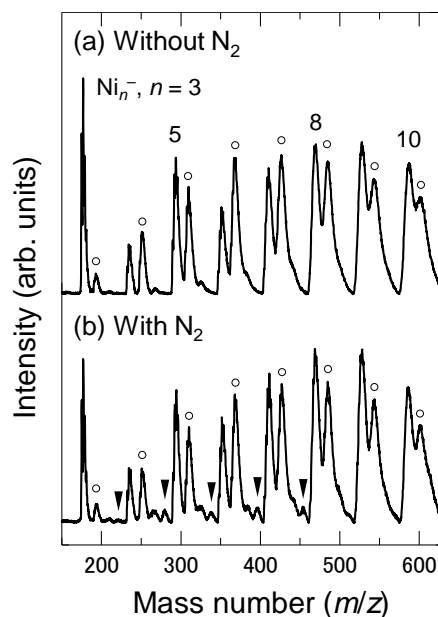


図1  $\text{Ni}_n\text{O}_m^-$ と $\text{N}_2$ の反応前(a)および反応後(b)の質量スペクトル。図中の数字は $\text{Ni}_n^-$ のサイズ $n$ を表す。○および▼は、それぞれ $\text{Ni}_n\text{O}^-$ および $\text{Ni}_n\text{ON}_2^-$ を表す。

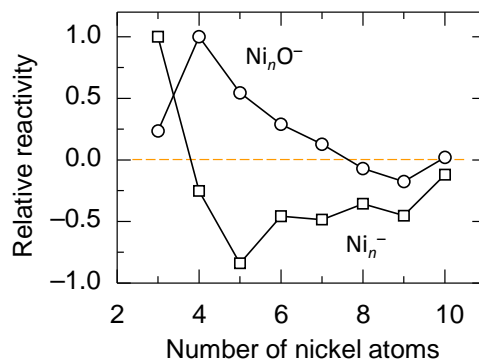


図2  $\text{N}_2$ との反応後の $\text{Ni}_n^-$ のイオン強度変化のサイズ依存性。負の値は、反応後に対応するサイズのピーク強度が増加したことを示す。