

金属クラスターのサイズ特異的化学反应の解明

——銅クラスターイオン上でのメタノール分解反応

(豊田工大・UIUC・(株)コンボン研)

○市橋 正彦, C. A. Corbett, 半村 哲, J. M. Lisy, 近藤 保

【序】

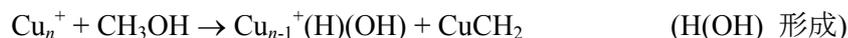
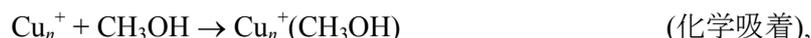
金属クラスターと分子との反応は、触媒との関連からも研究が行なわれており、クラスターサイズによって反応性、選択性が大きく変化することが報告されている。こうした反応のサイズ依存性の起源に関しては、水素分子吸着性に関して、金属クラスターの電子構造（イオン化ポテンシャル、HOMO-LUMO ギャップ）との関連が指摘されてきた。我々は、銅クラスターイオン上でのメタノールの分解反応を研究し、その解離生成物がクラスターサイズに大きく依存していることを見出した。この反応のサイズ特異性を解明するために電子密度汎関数法を用いた計算を行なったので、それに関して報告する。

【実験】

実験は、タンデム型質量分析計を用いて行なった。15 keV に加速した Xe^+ を真空中で銅板に照射し、銅クラスターイオンを生成する。生成したイオンを He 気体との衝突により冷却した後、四重極質量選別器によりサイズ選別し、ある特定のサイズの銅クラスターイオンのみをメタノール気体の入った反応室に導入する。この反応室中でクラスターイオンはメタノール分子と 1 回衝突の条件で反応する。このようにして生成したイオンを四重極分析器にて質量分析し、同定した。

【結果】

銅クラスターイオンとメタノール分子との反応では主に以下の反応が進行することが分かった。



これらの生成断面積はクラスターサイズに依存している。図 1 に示すように、化学吸着断面積はクラスターサイズとともに増加し、8 量体以上では 15 \AA^2 以上の大きな値に到達する。一方、脱メタン反応は 6-8 量体で効率的に進行し、H(OH)形成は 4, 5 量体でのみ進行する。

【考察】

このようなサイズ依存性を説明するために、電子密度汎関数法を用いて反応中間体の構造を求めた。図 2 に $\text{Cu}_4^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ の反応ポテンシャル曲線を示す。4 量体は平面菱形構造をしており、 CH_3OH はクラスターの構成原子上(on-top site)に吸着する。この吸着した CH_3OH は $-\text{OCH}_3$ と $-\text{H}$ 、または、 $-\text{OH}$ と $-\text{CH}_3$ に解離する。エネルギー的には $-\text{OH}$ と $-\text{CH}_3$ に解離したほうが安定であり、こちらを経由して反応が進行すると考えられる。このメチル基はさらに $-\text{H}$ と $-\text{CH}_2$ に分解し、4 量体の菱形骨格が壊れ、最終的に $\text{Cu}_3^+(\text{H})(\text{OH})$ が生成する。この H(OH) 形成が発熱的に進行することは、反応断面積の衝突エネルギー依存性からも確かめられた。6

量体では、分子状吸着の後、同様にエネルギー的に安定な解離吸着状態 $\text{Cu}_5^+(\text{OH})(\text{CH}_3)$ を経て、反応が進行する。しかし、6 量体の場合には、 $\text{H}(\text{OH})$ 形成は吸熱的であり、脱メタン反応は発熱的であり、実験で用いた衝突エネルギー領域では脱メタン反応の進行のみが観測された。 $\text{H}(\text{OH})$ 形成では、クラスター骨格が平面形から直線形へ変形して、 $-\text{OH}$ と $-\text{H}$ を安定に結合することが重要であり、4 量体

と 6 量体での変形容易性の違いが生成物の違いとして観測されている。9 量体においても、脱メタン反応は発熱的に進行しうることが計算では示されたが、実験では脱メタン反応由来の生成物 (Cu_8O^+) は観測されなかった。これは、化学吸着から脱メタン反応に到る過程に高いエネルギー障壁があることによると考えられる。脱メタン反応によって生成する Cu_nO^+ 中の銅原子間距離は Cu_n^+ に比べて局所的に 1.4 倍程度に長くなる。6 量体は平面構造が安定であり、9 量体は 3 次元構造が安定であり、構造的な制約による銅原子結合距離の伸長阻害がエネルギー障壁の要因であると考えられる。

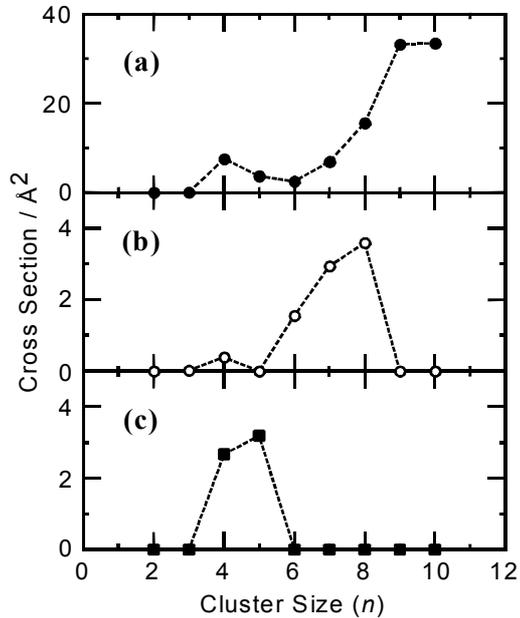


図 1: Cu_n^+ と CH_3OH との反応によって生成するイオンの生成断面積。(a) $\text{Cu}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})$ 、(b) Cu_nO^+ 、(c) $\text{Cu}_{n-1}^+(\text{H})(\text{OH})$ 。衝突エネルギーは 0.2 eV。

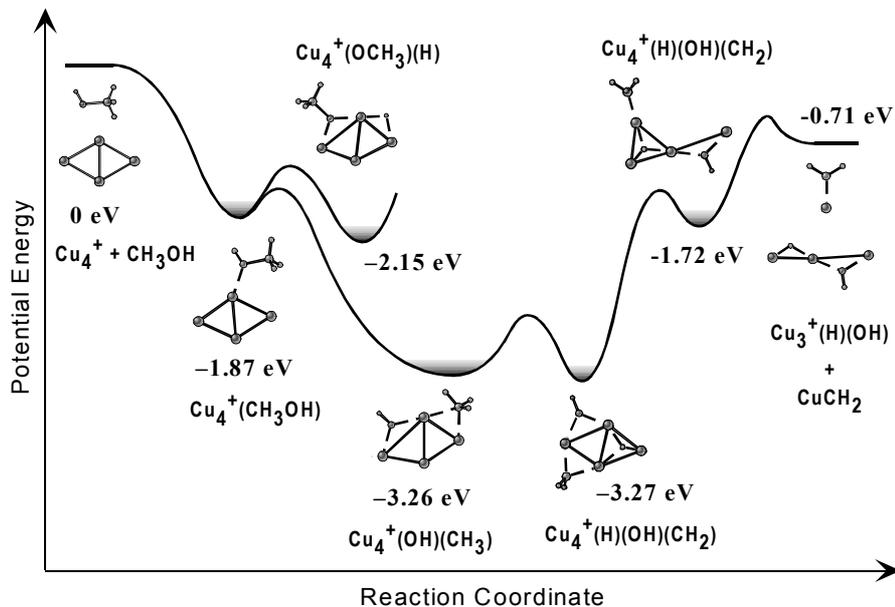


図 2: Cu_4^+ とメタノール分子との反応ポテンシャルの概念図。各安定構造およびエネルギーは密度汎関数法により求めた。