

1P037 固体アルゴン中における第11族金属原子及び小クラスターとCOとの反応

(産総研¹・神大院自然²) 江 凌^{1,2}, 徐 強^{1,2}

【序】遷移金属クラスターは、その特異な構造や結合及び触媒反応における重要な役割から、基礎化学分野だけでなく、応用化学の分野においても興味を持たれている。例えば、水性ガスシフト反応における銅担持触媒、エチレンのエポキ化反応における銀触媒やCO低温酸化反応における金ナノ粒子担持触媒について、金属微粒子の視点から多くの研究がなされている。このような金属クラスターや微粒子を調べるため、CO, H₂, H₂Oなどの小分子はプローブとしてよく用いられている。

近年、希ガスマトリックス中において一連の遷移金属や主族元素とCOとの反応について多くの研究がなされ、中性、陽イオン性及び陰イオン性のカルボニル化合物が形成されることが報告されている。これらのカルボニル化合物のほとんどが単核であり、クラスターについての報告例は稀である。本研究では、レーザーアブレーションによって生成されるCu, Ag, Au原子とCOとの反応について低温希ガスマトリックス単離赤外分光法を用いて研究を行い、M_x(CO)_y (M = Cu, Ag, Au; x = 2-6, y = 1, 2)等の11族金属小クラスターカルボニル化合物が形成されることを明らかにした¹⁾。

【実験】 レーザーアブレーションマトリックス単離赤外分光法を用いた。回転金属ターゲットにNd:YAGレーザー(1064 nm, 10 Hz, 10 ns/pulse; Minilite II, Continuum)を照射することにより蒸発した金属原子を(過剰)アルゴン中のCOとともに7.0 KのCsI基盤に沈積させた。生成物同定のために、各種CO同位体(CO(99.95%, Japan Fine Products), ¹³C¹⁶O (99 atom%, ¹⁸O < 1%, ICON)、¹²C¹⁸O (99 atom%, ICON))を用いた。沈積後の試料、各温度までアニールした試料及び高圧水銀ランプ(Ushio, 100 W, λ > 250 nm)による照射後の試料の赤外分光スペクトル(BIO-RAD FTS-6000e, HgCdTe (MCT), 分解能 0.5 cm⁻¹)を測定した。

【理論】 密度汎関数法(B3LYP)を用いて各種可能な生成物の構造最適化を行い、安定な構造を決定し、振動解析を行った(Gaussian 03)。基底関数としては、C及びOには6-311+G(d)を、Cu, Ag及びAuにはLANL2DZを用いた。

【結果及び考察】 レーザーアブレーションによって蒸発したCu, Ag, Au原子は、固体アルゴン中においてCOと反応して、一連の11族金属カルボニル化合物を形成する。すでに報告されているCuCO, AuCO, M(CO)_n (M = Cu, Ag; n = 2-3)やAu(CO)₂の他に、アニールにより一連の金属小クラスターカルボニル化合物M_x(CO)_y (M = Cu, Ag, Au; x = 2-6, y = 1, 2)が形成される。これらの新しい化学種は、同位体置換、逐次アニールや理論計

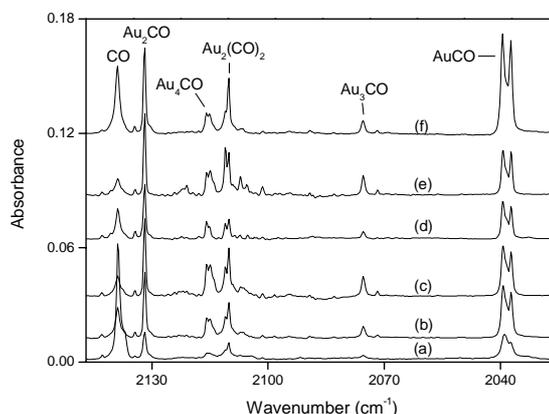


FIG. 1. Infrared spectra in the 2160-2020 cm⁻¹ region from co-deposition of laser-ablated Au atoms with 0.01% CO in Ar. (a) 1h of sample deposition at 7 K, (b) after annealing to 30 K, (c) after annealing to 34 K, (d) after 15 min of broad-band irradiation, (e) after annealing to 38 K, and (f) 0.01% CO + 0.002% CCl₄, after annealing to 34 K.

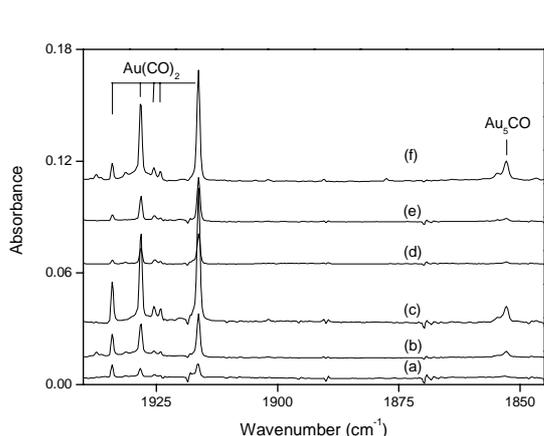


FIG. 2 Infrared spectra in the 1940-1840 cm^{-1} region from co-deposition of laser-ablated Au atoms with 0.01% CO in Ar. (a) 1h of sample deposition at 7 K, (b) after annealing to 30 K, (c) after annealing to 34 K, (d) after 15 min of broad-band irradiation, (e) after annealing to 38 K, and (f) 0.01% CO + 0.002% CCl_4 , after annealing to 34 K.

算結果との比較によって同定された。特に興味深いことに、高いCO濃度と低いレーザーパワーは単核の $\text{M}(\text{CO})_n$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; n = 1-3$)の形成に有利であるのに対して、低いCO濃度と高いレーザーパワーは著しく小クラスターカルボニル化合物 $\text{M}_x(\text{CO})_y$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; x = 2-6, y = 1, 2$)の形成に有利であることが明らかになった。

金カルボニル化合物 Au_nCO ($n = 1-5$)及び金の小クラスターカルボニル化合物 $\text{Au}_n(\text{CO})_2$ ($n = 1, 2$)の代表的な赤外吸収スペクトルを図1と図2に示す。また、これらの金カルボニルまたは金クラスターカルボニル化合物及びCO配位子を持たない金の小クラスターについて密度汎関数法(DFT)による理論計算を行った。図3に構造最適化、振動解析及び相対エネルギーの計算結果を示す。伸縮振動、赤外吸収強度や同位体シフトの理論計算の結果は実験結果と一致し、これらの化学種の帰属を支持した。

また、Cu, AgやAuとCOとの一連の可能な反応の反応エネルギーについての理論計算の結果から、これらの化学種の形成経路について考察した。

講演ではこれらの結果を詳しく説明する予定である。

1) L. Jiang, Q. Xu, *J. Phys. Chem. A*, submitted.

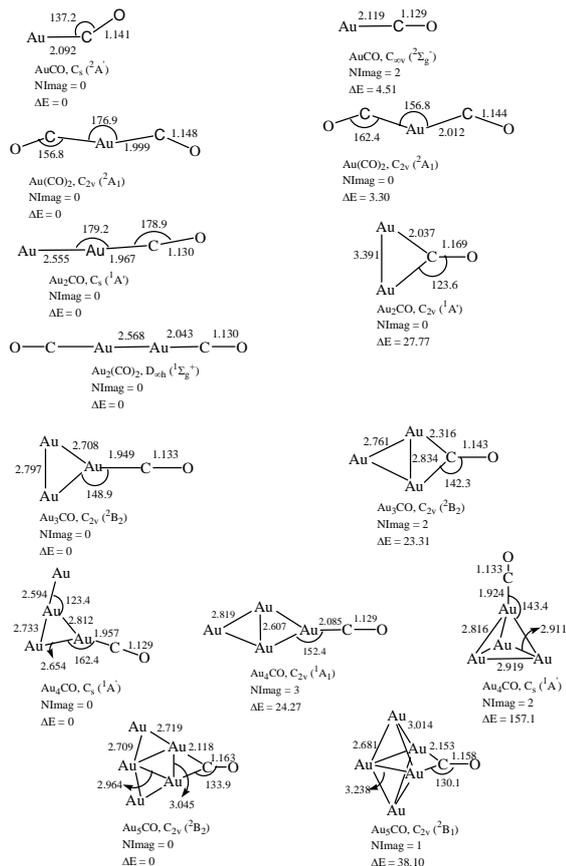


FIG. 3 Optimized structures (bond lengths in angstrom, bond angles in degree), number of imaginary frequencies (NImag), and the relative energies (ΔE , kcal/mol) of the possible reaction products calculated at the B3LYP/6-311+G(d)-LANL2DZ level.