

金属クラスターのサイズ特異的化学反应

(豊田工大¹・(株)コンポン研²) 市橋 正彦¹、半村 哲²、近藤 保¹

【序】金属クラスターの反応性はサイズによって著しく変化することを見出し、その本質的な原因を究明してきた。例えば、ニッケルクラスターイオンとメタノールとの反応では、4量体のとき脱メタン、6量体では化学吸着、7, 8量体では炭化物生成が進行する。これは主に HOMO-LUMO ギャップおよび 3d 電子数の違いによって説明される。このように衝突から吸着・反応へ到る過程は、イオン・分子反応および表面反応の特徴を示すことになる。一連の研究を踏まえ、チタンクラスターイオン Ti_n^+ とエチレン C_2H_4 との反応について報告する。

【実験】実験装置は、クラスター生成部、クラスター選別部、反応部、生成物分析部からなる。レーザー蒸発法にて Ti_n^+ を真空中に生成し、四重極質量選別器によりサイズ選別する。このようにしてサイズのそろったクラスターイオンをエチレン気体の入った反応室に導入し、衝突エネルギー 1 eV 以下の低エネルギーで反応させる。衝突反応によるイオンビームの発散を防ぐために、この反応室は八極子イオンガイドを備えており、エチレン気体の圧力を制御することによって Ti_n^+ と C_2H_4 との衝突回数を制御することができる。未反応イオンおよび生成イオンを 6 keV に加速し、二重収束型質量分析器に導入し、高分解能 ($m/\Delta m \geq 1000$) で質量分析した。

【結果と考察】 Ti_n^+ ($n = 3-25$) と C_2H_4 との反応(衝突エネルギー 0.4 eV)では、 Ti_n^+ に C_2H_4 が吸着した後、 H_2 が 2 分子脱離し、 $Ti_nC_2^+$ が生成することが観測された(図 1)。



未反応の Ti_n^+ および生成イオン $Ti_nC_2^+$ の質量分布がともに、Ti 元素の自然同位体比をほぼ再現しており、質量スペクトル中の $Ti_nC_2^+$ のピークに含まれる $Ti_nC_2H_x^+$ ($x \neq 0$) の割合はほとんど無視できる。また多数回衝突条件では、例えば Ti_6^+ では、 C_2H_4 の吸着および脱水素が順次進行し、 $Ti_6C_6^+$ の生成までが観測された。吸着分子数によらず、 C_2H_4 から常に 2 分子の水素が脱離することから、クラスター表面での炭化物の生成は、脱水素反応にあまり影響を与えないことを示している。1 回衝突条件下で測定を行ない、反応断面積のサイズ依存性を求めると図 2 のようになる。サイズとともに反応断面積は増加する傾向にあることがわかった。

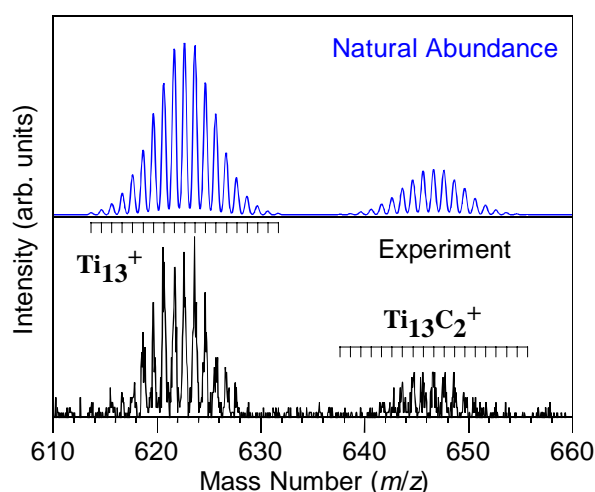


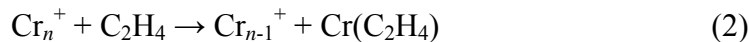
図 1: Ti_{13}^+ と C_2H_4 との反応によって生成するイオンの質量スペクトル(下)。自然同位体比による分布(上)。

反応断面積の解釈

反応断面積のサイズ依存性を説明するために、クラスターが球形であると仮定して、金属チタンの密度をもとに、 Ti_n^+ の幾何学的な断面積を求めた(図2の点線)。この幾何学断面積は、反応断面積の増加傾向を定性的によく再現していることがわかる。このようにして求めた幾何学断面積は、反応断面積に比べて 10 \AA^2 程度大きく、8-10 量体および 17-21 量体において、違いが大きくなっていることが見て取れる。電子密度汎関数法を用いて、 Ti_n^+ の構造を求めると、図3のようになる。この構造から幾何学断面積を求めると、この断面積は反応断面積と比較的よく一致する。実際の衝突過程においては、 Ti_n^+ と C_2H_4 との間の静電引力により、衝突断面積はこの幾何学断面積よりも大きくなると考えられる。ここで幾何学断面積と反応断面積がよく一致しているのは、静電引力によって起こるかすり衝突が、この反応の進行にはあまり寄与していないと解釈することができる。

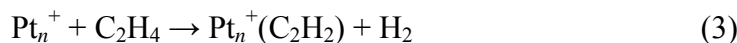
Cr_n^+ , Pt_n^+ の反応性との比較

Cr_n^+ ($n = 2-4$) と C_2H_4 との衝突反応においては、 C_2H_4 によって Cr_n^+ から Cr 原子が引き抜かれる反応のみが進行することが観測された。



この反応断面積は 1 \AA^2 程度であり、同じサイズ領域における Ti_n^+ の反応断面積の約 $1/3$ である。 Cr_3^+ の結合解離エネルギー(2.01 eV)は Ti_3^+ の結合解離エネルギー(2.31 eV)と同程度であり、生成イオンおよび反応断面積の違いは、主に吸着構造の違いによるものと推測される。表面反応からの類推により、 Ti_n^+ では di- σ 結合中間体を經由して炭化物生成が進行し、一方、 Cr_n^+ では1つの Cr 原子と C_2H_4 が強く結合した中間体を經由するものと考えられる。

Pt_n^+ ($n = 1-4$) と C_2H_4 との反応においては、吸着後の脱水素による $Pt_n^+(C_2H_2)$ の生成のみが観測された。



この反応断面積は 30 \AA^2 程度と非常に大きく、 Ti_n^+ の反応断面積の約 10 倍程度である。 Pt_n^+ との反応において、 C_2H_4 は ethylidyne 中間体を容易に形成・經由して、 H_2 脱離が進行するものと考えられる。

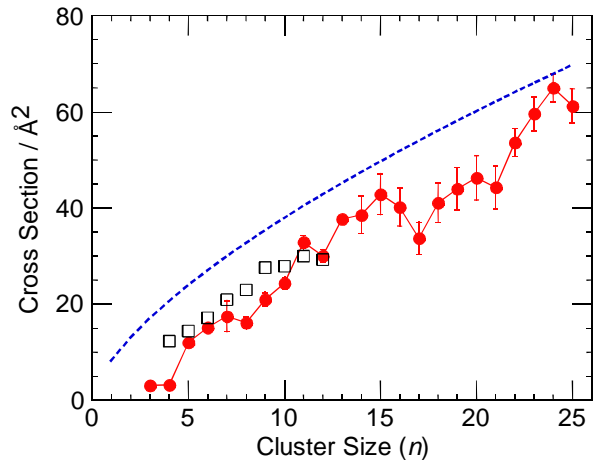


図2: Ti_n^+ と C_2H_4 との反応断面積(丸)。点線および四角はそれぞれ金属チタンの密度および電子密度汎関数法から見積もった Ti_n^+ の幾何学断面積。

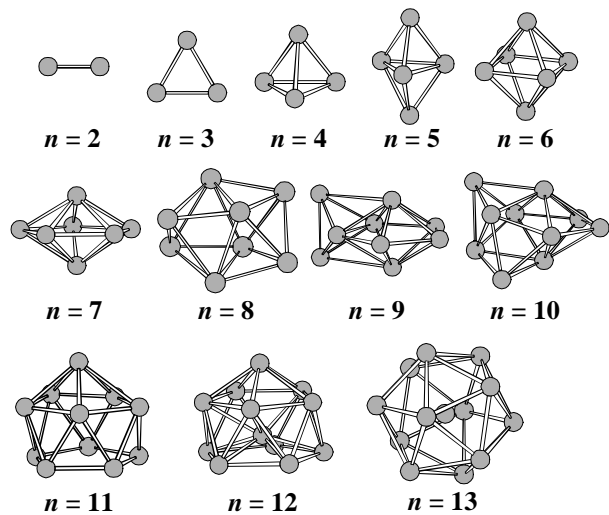


図3: 電子密度汎関数法によって求めた Ti_n^+ の幾何構造。