金属クラスターの化学反応

—その変幻自在な幾何・電子構造の現れ—

Chemical Reactions on Metal Clusters

—Appearance of Protean Geometrical and Electronic Structures—

市橋 正彦

Masahiko Ichihashi

Chemical reactions and pathways involving a metal cluster change dramatically with the cluster size and composition. These dependences originate essentially from the electron correlation of the cluster, and hence are closely related to the geometrical and electronic structures of the cluster. Along with our recent studies, the following subjects are reviewed: (i) reactivity, (ii) geometrical and electronic structures in relation to the reactivity, (iii) reaction dynamics, and (iv) catalytic properties.

Keywords: metal cluster, reactivity, cluster size, composition, structure

1. はじめに

クラスターは数個から数千個の原子（あるいは分子）からなる超微粒子であり、気相中、液相中あるいは固体表面上などでの原子の凝集によって生成する。クラスターの基礎的な性質は、構成原子数（クラスターサイズ、または単にサイズ）の増加とともに、ときとして劇的な変化を伴いながら、最終的には凝縮相の性質へと漸近していく。このようなサイズ依存性という性質を持つために、孤立相と凝縮相をつなぐ物質相と見なすこともできる。また、集合体というクラスター概念自体は非常に一般的なものであるために、クラスター科学は物理化学や無機化学のみならず、固体物理や原子核物理を含む広い研究分野から興味を持たれてきた。多くのモデルや概念がこのような分野から取り入れられ、一見異なった現象が同様の切り口で取り扱われることもしばしば見られる。このような新たな概念を統一的に表す描像も必要であり、それによって科学の新たな分野が形作られることにもなっている。

サイズに依存した性質の中でも、クラスターの関与する化学反応は従来の化学反応とは著しく異なっているために大きな関心を集めてきた。ここではクラスターの関与する化学反応を紹介し、それらがどのように進むかを説明したいと考えている。クラスターの化学反応が効率よく進むのは、構成原子が協同的に反応に寄与するためと考えられる。そして、このような反応は個々の原子、分子の反応の単純な足し算とはならない。加えて、反応の基本的な特徴はサイズとともに、ミクロスコピックなものからメソスコピッ

ク、マクロスコピックなものへと著しく変化することになる。

クラスターと分子との衝突を考えてみよう。クラスターと分子との相互作用が、クラスターを構成する粒子間の相互作用と同程度であれば、分子はクラスター内に入り込み、反応が進行することになる。これは分子クラスターの典型例である。一方、金属クラスターが分子と衝突するときには、クラスターは表面に分子を吸着する吸着剤として振舞うことになる。構成原子数によって吸着剤であるクラスターの幾何構造や電子構造が変化するので、吸着や反応のしやすさ、吸着分子の反応経路はクラスターサイズによって顕著に変化することになる。この場合、吸着剤として振舞う金属クラスターは比較的硬いので、反応性の基本的な特徴は反応前のクラスターの性質によって主に決定される。しかし、その一方で、衝突によってクラスターの変形と関連した低エネルギー振動が誘起され、振電相互作用を通じてクラスターの電子構造が変化するため、動的な性質も反応過程のところで顔を出すことになる。ここでは遷移金属クラスターおよび貨幣金属クラスターの化学反応性の基本的な特徴を紹介し、サイズ依存性あるいは組成依存性に関する話題を提供する。最後に簡単にクラスター触媒への応用に向けた研究成果について触れることにする。

まずは、第2,3節で金属クラスターの幾何構造と電子構造に関して大まかな特徴を述べることにする。ここではd殻が開殻の遷移金属と閉殻である貨幣金属との違いに着目する。第4節ではこのような違いが反応性に与える影響を

見ていく。初めに、酸素に対する遷移金属クラスターと貨幣金属クラスターとの反応性の違いを鉄クラスターと銅クラスターを例に比較するとともに、銅クラスターにおいて酸素の吸着による一酸化炭素の吸着効率の向上についても紹介する。また、貨幣金属クラスターへの酸素吸着過程がどのように進行するかを理論的に解明した研究成果を示し、反応ダイナミクスに関して触れることにする。次に遷移金属クラスターの反応性と電子構造との関連を検証していく。ここでは遷移金属クラスターの s 殻と d 殻のエネルギー準位構造がエチレン分子との反応で非常に重要な役割をはたしていることを述べる。また、遷移金属クラスターにおいても酸素の吸着が反応性に大きな影響を与える例を示すために、アンモニアとの反応の結果を紹介する。ここではある特定の組成でアンモニア分解反応の断面積が大きくなるのがわかる。第 5 節では 2 成分金属クラスターの反応性を吟味する。金属元素の組み合わせとして、貨幣金属どうしのクラスター、遷移金属どうしのクラスター、貨幣金属と遷移金属を組み合わせたクラスターと分類することができるが、それぞれの反応性の特徴を見ていくことにする。最後に第 6 節ではこのような金属クラスターの触媒としての利用に向けた最近の取り組みについて簡単に紹介する。

2. 金属クラスターの幾何構造

まずは d 殻が開殻の遷移金属（周期表で第 3 族から第 10 族）のクラスターを見ていこう。例えば、バナジウムクラスターイオン V_n^+ ($n \leq 15$) の幾何構造は赤外光解離分光法を用いて調べられている¹。ここではレーザー蒸発法を用いて V_n^+ を生成し、これにアルゴン原子を付着させて V_n^+Ar とする。この V_n^+Ar に自由電子レーザーを光源として波数 $140\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ の遠赤外光を照射し、振動励起する。その結果、弱く結合しているアルゴン原子がクラスターから脱離して V_n^+ が生成するので、この割合を遠赤外光の波数に対してプロットすると V_n^+ の振動スペクトルを得ることができる。このようにして測定された振動スペクトルを再現するよう求められたのが Figure 1 のような V_n^+ の幾何構造である。イオンを測定対象としているのは質量分析法を用いて Ar 原子の脱離を観測するためである。Figure 1 からわかるように、このような遷移金属クラスターでは金属原子間になるべく多くの結合を生じようと 3 次元的に密集した構造を取り、 V_{13}^+ では正 20 面体構造をとっている。この構造は 5 回対称性を持ち、バルクでは一般的には見られない構造である。

一方、ヘリウム気体中でのクラスターイオンの移動度を測定することによって、幾何学的な断面積を求め、幾何構造を決定する手法も用いられている。この手法によって金クラスターイオン Au_n^+ などの幾何構造が得られている²。Figure 2 に見られるように、7 量体以下では Au_n^+ は平面的に広がった構造を取っていることがわかる。このような金、

Figure 1. Geometrical structures of vanadium cluster ions, V_n^+ .

Figure 2. Geometrical structures of gold cluster ions, Au_n^+ .

銀、銅などの貨幣金属クラスターでは、d 殻が開殻の遷移金属クラスターの幾何構造とは異なったサイズ発展をしているのである。これはクラスターを構成する原子どうしの電子雲の反発を避けるためであると解釈されている。アルカリ金属クラスターでも貨幣金属クラスターの幾何構造と同様のサイズ発展が見られる。

また一般的に、金属クラスターにはエネルギーが比較的近い構造異性体が多く存在する。そのため、温度が高い場合にはクラスターは、ポテンシャルエネルギー曲面上でこれらの構造どうしを隔てるエネルギー障壁を越えて様々な構造を転々と取ることになる³。

3. 金属クラスターの電子構造

3.1 貨幣金属クラスターの電子構造

アルカリ金属や貨幣金属のクラスターでは、最外殻にある 1 つの s 電子が原子間の結合に寄与している。例えば、 Au_n^+ では n 個の Au^+ からなる集合体に n 個の s 電子が非局

在的に分布して、最終的に Au_n を形成し、安定化していると考えることができる。これらの s 電子はクラスター内を自由に運動する自由電子と見なすことができ、このような描像を自由電子模型という^{4,5}。この電子構造は離散的な電子準位から構成され、この電子準位に下から価電子を詰めていったときに、最後の電子が入った準位への電子の詰まり方によって、クラスターの電子的性質が決定されることになる。準位（電子殻）が充满されるごとに閉殻の電子構造が現れ、このときクラスターは特に安定となる。単純な3次元の井戸型ポテンシャルで電子準位を考えると、この自由電子の数が 2, 8, 20, ... のときに閉殻となる。このような性質は、原子の準位に電子を詰めていったときに、原子の性質が周期的に変化し、希ガス原子が閉殻で安定となることに非常によく似ている。このような閉殻のクラスターにさらに電子が加わる場合には、上の準位に入らなければならない、クラスターの安定性が低下する。このため、それぞれ閉殻構造の1つ上のサイズでは存在比が大きく減少して観測される。

3.2 貨幣金属クラスターの結合解離エネルギー

このような電子構造の安定性はクラスターの結合解離エネルギーの大小に現れてくる。 Cu_n^+ から1個の銅原子を脱離させるのに必要なエネルギーはアルゴン原子との衝突を用いる衝突誘起解離法によって Figure 3 のように測定されており⁶、そのサイズ依存性にはいくつかの特徴が見られる。全般的に奇数サイズのクラスターではその隣の偶数サイズのクラスターの結合解離エネルギーより大きくなっている。これは Cu_n^+ の持つ自由電子の数は $n-1$ であるため、奇数サイズは偶数の電子を持ち、すべての電子が対を作って安定化するからである。一方、偶数サイズは不対電子を持つことになり、安定化に寄与しない。また、 $n=3, 9, 15, 21$ では解離エネルギーが特異的に大きくなっている。このうち $n=15$ 以外は上で考えた電子殻の閉殻に一致している。 $n=15$ に関しては、4.1 項で触れることにする。これらの特定のサイズ以降での結合解離エネルギーの急激な減少を別にすれば、サイズの増加とともに結合解離エネルギーが増加する

Figure 3. Bond dissociation energies of copper cluster ions, Cu_n^+ .

傾向にあることが見て取れる。銅のバルクでの結合エネルギーは 3.48 eV であり、15 量体以上のほぼすべてのクラスターがこの値にすでに到達している。さらに、サイズの増加とともに偶奇性が目立たなくなっていることもわかる。

3.3 遷移金属クラスターの電子構造

d 殻が開殻な第3族から第10族の遷移金属からなるクラスターでは、アルカリ金属や貨幣金属からなるクラスターの比較的単純な電子構造とは違って、d 電子が関与した複雑な電子構造が現れてくる。Figure 4 は Ni_n^- の光電子スペクトルであり、横軸には電子束縛エネルギーを取っている⁷。ここでは飛行時間分析法によって質量選別した Ni_n^- に光子エネルギー 3.49 eV のレーザー光を照射し、脱離電子の運動エネルギーを測定する。レーザー光の光子エネルギーと脱離電子の運動エネルギーとの差から電子束縛エネルギーを求めることができる。小さいサイズから見ていくと Ni_n^- ($n \leq 6$) では、細かいピークの密集した幅広のピークと、それより低エネルギーの鋭いピークが観測されるが、 Ni_6^- より大きいクラスターでは鋭いピークは次第に密集したピークに取り込まれていく。さらに Ni_{10}^- からは、この鋭いピークは密集した高エネルギーのピーク群と一体化しており、もはや区別することはできない。変化の起こるサイズは異なるが、同様のサイズ依存性が Fe_n^- や Co_n^- においても観測される^{7,8}。 Fe_n^- や Co_n^- の光電子スペクトルでも小さなサイズでは鋭いピークが現れ、これはそれぞれ Fe_{23}^- と Co_{19}^- まで居座っている。これらのサイズを超えると、低エネルギーでの鋭いピークは区別できなくなるが、そのサイズは Ni_n^- の場合に比べると大きなサイズになっている。 Ni_n^- で

Figure 4. Photoelectron spectra of nickel cluster ions, Ni_n^- .

は、6 量体以下で 3d 電子は完全に局在しており、7 量体以上で s-d 混成が起こり始め、10 量体以上では s と d が十分に混成していると考えることができる。同様に Co_n^- では 20 量体以上で、 Fe_n^- では 24 量体以上で十分な混成が起きている。

3d が閉殻の銅原子では、3d 電子は完全に各原子に局在し、化学結合にはほとんど関与しない。そのため 4s 電子のみが化学結合の形成に関与することになる。鉄、コバルト、ニッケルなどの 3d が開殻の遷移金属原子でも原子核の電荷が比較的大きいので、3d 軌道はより原子核付近に局在しており、小さなサイズのクラスターでは、結合における 4s 電子の寄与が大きいと考えられる。そのため、結合に関与する s 電子の振舞いは、銅クラスターの場合に似ており、実際にこれらの光電子スペクトルでは、結合性の 4s 電子に由来する鋭いピークが現れており、 Cu_n^- の光電子スペクトル⁹と共通点が見出せる。特に 2–6 量体では Ni_n^- と Cu_n^- とで s 電子の振舞いに関してはかなりの類似性が残っている。サイズが大きくなると、開殻である 3d 電子が原子間の結合に関与するようになり、このため d 殻が閉殻である Cu_n^- に比べて、 Ni_n^- では複雑な光電子スペクトルを与えることになる。

3.4 遷移金属クラスターの結合解離エネルギー

それでは、このような遷移金属クラスターの結合解離エネルギーはサイズとともにどのように変化するであろうか。Figure 5 は Fe_n^+ の結合解離エネルギーである¹⁰。 Cu_n^+ の場合と同様に全体としてサイズとともに結合解離エネルギーが大きくなる傾向にある。しかしながら、 Cu_n^+ の場合とは解離エネルギーの極大を与えるサイズに関して大きな違いが見られる。 Cu_n^+ ではサイズによって電子構造の安定性が大きく異なるため、結合解離エネルギーの大小も電子構造の安定性に大きく左右される。一方、 Fe_n^+ ではサイズによる電子構造の安定性の違いは顕著には現れないために、幾何構造的な要因が大きく寄与する。 Fe_n^+ では結合解離エネルギーの極大がこのサイズ領域には大まかに 3 つあり、これらは 7 量体近傍、13 量体近傍、19 量体近傍である。これ

Figure 5. Bond dissociation energies of iron cluster ions, Fe_n^+ .

Figure 6. Geometrical structures of Fe_{19}^+ .

は Co_n^+ や Ni_n^+ など、他の 3d が開殻の遷移金属クラスターイオンにも見られる特徴である^{11–15}。まず 7 量体近傍では、Figure 1 にあるように、 $n = 6$ で正 8 面体（4 角両錐）構造、 $n = 7$ で 5 角両錐構造という対称性のよい構造をとることが可能である。また 13 量体近傍では $n = 13$ で正 20 面体（双 5 角錐反柱）構造、 $n = 15$ で双 6 角錐反柱構造をとることができ、結合の歪みを少なくすることができる。さらに 19 量体近傍では正 20 面体が重なった構造（Figure 6 参照）をとることができ、安定化に寄与すると考えられる。

4. 金属クラスターの反応

4.1 鉄クラスター、銅クラスターと酸素との反応

金属クラスターは清浄な金属表面と同様に O_2 との反応性が高く、容易に酸化される。例えば、サイズ選別したクラスターイオンを希薄な酸素気体中を通過させ、通過してくるイオンを質量分析することで生成イオンを同定することができる。ここで酸素との相互作用領域にイオンガイドを用いることで衝突によるイオンの発散を抑えるとともに、イオンガイドのバイアス電圧を調整することによって衝突エネルギーを制御できる。鉄クラスターイオン Fe_n^+ は O_2 との反応では衝突エネルギー 0.5 eV で $60 \text{ \AA}^2$ 程度の反応断面積¹⁶を持っており¹⁹、これは Fe_n^+ と O_2 とが出会えば必ず酸化反応が進行することを表している。また、 O_2 は原子状に解離して吸着するため多くの吸着熱が発生し、クラスターから鉄原子の脱離を伴うことになる。

銅クラスターイオン Cu_n^+ と O_2 との反応でも同様に酸化反応が進行するが、Figure 7 に示すように反応断面積は比較的小さい。また 17 量体以上では銅原子の脱離は伴わないため²⁰、 O_2 は比較的小さい吸着エネルギーで、非解離的に

Figure 7. Reaction cross sections of Cu_n^+ with an oxygen molecule. Collision energy is 0.2 eV.

吸着していると推測される。計算によると、 Cu_n の幾何構造は $n \leq 6$ では平面構造、 $7 \leq n \leq 16$ では2層構造、 $n \geq 17$ では正20面体構造を骨格として持つ構造へと変化することが報告されている^{21,22}。 Cu_n^+ も同様の幾何構造を持ち、幾何構造の変化により電子構造も大きく変化すると考えると、正20面体由来の構造に O_2 が吸着する場合には非解離的に吸着すると解釈される。第3節でみた Cu_{15}^+ と Cu_{16}^+ との結合解離エネルギーの大きな違いは、このような幾何構造の大きな変化に対応しているのかも知れない。

4.2 銅クラスターへの酸素と一酸化炭素の共吸着

銅クラスター正イオン Cu_n^+ にCOを反応させた場合には、Figure 8に示すように、全体的な傾向としてサイズとともに緩やかに吸着断面積が大きくなる²⁰。一方、予め酸素の吸着した Cu_nO_2^+ にCOを反応させると、 $n \geq 9$ で吸着断面積が飛躍的に大きくなる。これは吸着酸素がその電子求引性によって Cu_n^+ へのCOの吸着確率を著しく高め、協同的な吸着が起こっていることを示している。また Cu_n^+ の幾何構造は $n \leq 7$ では平面構造であり、ここでは協同的な吸着は進行していない。 $n \geq 9$ では2層構造および正20面体由来の構造へと構造発展することから、 Cu_n^+ の幾何構造が O_2 とCOの協同的な吸着に寄与していることがうかがえる。また、銅クラスター負イオン Cu_n^- の場合も、予め O_2 を吸着しておくことによってCOの吸着確率が向上し、 $n \leq 7$ においても協同的な吸着が起こる。銅クラスターの荷電状態も反応性に大きな影響を与えることがわかる。 Cu_n^- では、酸素吸着によって幾何構造が平面から立体へと変化することが計算から示唆されている。

Figure 8. Reaction cross sections of Cu_n^+ and Cu_nO_2^+ with a carbon monoxide molecule. Collision energy is 0.2 eV.

4.3 金クラスター、銀クラスターと酸素との反応

金、銀、銅は周期表で同じ族（第11族）に属しているが、反応性は大きく異なっている。例えば、バルクでは不活性な金も粒径数nmの微粒子になると酸化反応触媒などとして働くことが見出されている²³。一方、銀はエポキシ化などの重要な工業プロセスにおいて触媒として広く使われている。そのため、酸素分子 O_2 に対する反応性を例として金

クラスター負イオンと銀クラスター負イオンとを対比させて考えてみよう。

まず、金クラスター負イオンと銀クラスター負イオンの電子構造のサイズ依存性を見てみると、これが O_2 の吸着エネルギーのサイズ依存性と大きく関係していることがわかる^{24,25}。 O_2 は分子状吸着しており、比較的小さな金クラスター負イオンと銀クラスター負イオンへの O_2 の吸着エネルギーははっきりとした偶奇性を示す。奇数の価電子を持つクラスターは不対電子を持つことになり、 O_2 はこの電子を受容することによって強く結合することになる。一方、偶数の価電子を持つクラスターでは電子脱離エネルギーが大きいので、 O_2 がクラスターから電子を引き抜くのに大きなエネルギーを必要とすることになる。また O_2 が電子を受容しても、クラスターに不対電子が生じることになり、エネルギー的に非常に不利である。それゆえに吸着エネルギーと電子脱離エネルギーとの間に逆相関が生じることになる。

金クラスター負イオンや銀クラスター負イオン上での、酸素による一酸化炭素の酸化も研究されている^{26,27}。その結果、クラスターそれ自体は酸素-酸素結合を切断しないが、吸着分子間の協調的な効果によってCOの酸化反応が進むことが見出されている。しかし、金クラスター負イオンでは Au_2O_2^- と Au_6O_2^- がCOを酸化するのに対して、銀クラスター負イオンでは Ag_2O_2^- も Ag_6O_2^- もCOの酸化を引き起こさない。いずれの場合でもこれらの金クラスターと銀クラスターの構造やエネルギー的な性質は互いによく似ており、それゆえに、触媒活性の違いに反応ダイナミクスが寄与しているものと考えられている。これを明らかにするために密度汎関数法と分子動力学法を組み合わせた手法を用いて、 Au_6^- および Ag_6^- と O_2 との衝突の際の反応ダイナミクスが調べられた²⁸。

ここではその場その場で各原子に働く力を密度汎関数法によって計算し、分子動力学法によって各原子の動きをシミュレートしている。 Au_6^- および Ag_6^- の構造はFigure 2の Au_6^+ と同様の3角形の平面構造をしている。このクラスターに衝突エネルギー0.25 eVで O_2 を入射すると、 O_2 はおおよそ100 fs後にクラスターに衝突し、あるものは吸着し、あるものは散乱される。 O_2 はクラスターの3角形構造の頂点あるいは縁に吸着し、ここがエネルギー的に安定な吸着サイトとなっている。

一方、 Au_6^- と Ag_6^- の違いに関しては次の2つのことが挙げられる。まず Ag_6^- のほうが衝突によってより振動励起され、大きな構造変化を起こす。 Ag_6^- は平面から大きく歪み、面外振動が大きく励起されることになる。対照的に Au_6^- では O_2 との衝突によって主に面内振動が励起され、これは金クラスターがより異方的な結合によって平面構造が保たれることを反映している。 Ag_6^- は平面からの変形に対して非常に柔らかいのに対して、 Au_6^- は硬いのである。

さらに、 O_2 の吸着エネルギーは Au_6^- に対しても Ag_6^- に

対してもさほど変わらないが、吸着確率はこのシミュレーションでは Au_6^- に対しては 48.7%, Ag_6^- に対しては 78.4% であり, Ag_6^- により効率よく O_2 は吸着する。吸着サイトにも傾向の違いが生じており, Au_6^- では O_2 は 3 角形構造の頂点にのみ吸着するが Ag_6^- では頂点だけではなく縁にも吸着する。そしてこれらの違いは金原子と銀原子の質量によるものでないことが確認されている。

クラスター内での振動エネルギーの再分配 (IVR) の効率と特性を詳しく見ていこう。 Ag_6^- では O_2 の吸着によって生じたエネルギーは初めの 750 fs で効率よくクラスター内に散逸していく。このためクラスターの温度は増加し, 構造が平面から大きく歪むことになる。その結果, O_2 は容易に Ag_6^- に吸着することができるのである。対照的に Au_6^- では IVR によるエネルギー移動の効率が悪いので, Au_6^- に衝突した O_2 は跳ね返りやすく, 吸着確率が低くなる。また, O_2 が吸着しても Au_6^- は平面構造を保つことになる。

吸着効率の違いに加えて, O_2 が吸着した $\text{Au}_6^-(\text{O}_2)$ と $\text{Ag}_6^-(\text{O}_2)$ とで IVR の性質の違いも見られる。 $\text{Ag}_6^-(\text{O}_2)$ では効率のよい散逸的な IVR によって衝突から 1.4 ps 後には Ag_6^- 内に振動エネルギーが集中することになる。そのため O-O 結合はほとんど振動励起されない。一方, $\text{Au}_6^-(\text{O}_2)$ では共鳴的な IVR のため, 振動エネルギーが Au_6^- と O_2 との間を周期的に往復することになる。このようにして振動エネルギーは O_2 に一時的にせよ局在し, O-O が振動励起されることになる。 $\text{Au}_6^-(\text{O}_2)$ 内での電子移動による O-O 結合の活性化に加えて, Au_6^- 上では O-O は振動励起されるのである。これが Au_6^- 上で酸素による CO 酸化反応が効率よく進む要因となっており, Ag_6^- 上に比べて Au_6^- 上で O_2 による CO 酸化が進みやすいという実験結果²⁶と一致している。

4.4 Fe_n^+ , Co_n^+ , Ni_n^+ とエチレン分子 C_2H_4 との反応

次に, d 殻が開殻の遷移金属クラスターの反応を見てみよう。エチレン分子 C_2H_4 を鉄クラスターイオン Fe_n^+ と 0.4 eV の衝突エネルギーで衝突させても, 10 量体程度の比較的小さいサイズでは吸着も何もまったく起こらない。これは清浄な鉄表面へエチレンが容易に吸着し, 脱水素が進行するのは対照的である。鉄クラスターイオンのサイズを大きくしていくと, あるサイズからエチレンの吸着と脱水素が進行し, 以下の反応が観測されるようになる²⁹。

この反応は 18 量体以上で進行し, 反応断面積はサイズとともに急激に大きくなり, 26 量体で $60 \text{ \AA}^2$ に達する (Figure 9 参照)。これは Fe_n^+ と C_2H_4 との間ではたらく静電引力から予測される衝突断面積と同程度であり, 衝突が起これば必ず (1) の反応が起こることを意味している。一方, ニッケルクラスターイオン Ni_n^+ と C_2H_4 との反応では, 10 量体付近から急激に反応断面積が大きくなる。このときに観測さ

Figure 9. Reaction cross sections of Fe_n^+ , Co_n^+ and Ni_n^+ with an ethylene molecule. Collision energy is 0.4 eV.

れる反応は, 鉄クラスターイオンの場合と同様の脱水素である。このように, 鉄クラスターイオンとニッケルクラスターイオンでは, 小さいサイズでは反応は進行せず, 閾サイズが観測されるのである。この閾サイズより大きなサイズでは反応断面積は急激に増加する。コバルトクラスターイオン Co_n^+ と C_2H_4 との反応でも閾サイズが観測され, Figure 9 に見られるように, 10 量体付近および 23 量体付近の 2 箇所で反応断面積が急激に増加する。

この反応性を電子構造の観点から考えてみよう。Figure 4 で見た遷移金属クラスターの光電子スペクトルと比較してみるとどのようなようになるであろうか。 Ni_n^- ではサイズが小さい領域では 4s 電子に帰属されるピークは 3d 電子に帰属されるピークからよく分離しているが, サイズとともにピークの間隔が徐々に小さくなり, 10 量体以上では両者のピークが重なるようになっていく。また, Co_n^- では 13 量体以上で 4s のピークが 3d のピークと重なり合い, 16 量体から 19 量体で両者のピークが分離した後, 20 量体以上で再び重なり合うようになっていく。 Fe_n^- では 24 量体以上で両者のピークが重なるようになる。こうした傾向はエチレン分子との反応性と驚くべき相関を示している。クラスターの最高被占軌道が 3d 由来の軌道になるとエチレンに対する反応性が現れるのである。これは 3d 電子が分子状吸着したエチレンの炭素-水素結合の開裂と金属-水素結合の形成に寄与しているからであろう。空間的に等方的に分布した 4s 電子はエチレンと化学結合を形成するには不向きであり, 電子雲の反発による斥力の要因となりやすいが, 異方的な軌道にある 3d 電子は化学結合を形成するのに適しているからである。

鉄クラスターイオンを例にすると, エチレンの脱水素は次のように進行すると考えられる。

反応(3)と(4)が競争的に進行し、(4)の進行が遅ければ吸着した C_2H_4 は再び脱離することになる。反応(4)では C-H 結合の開裂と Fe-H 結合の形成が同時に進行する。これが Fe_n^+ の 3d 電子によって引き起こされる。

4.5 酸化鉄クラスターおよび酸化コバルトクラスターとアンモニアとの反応

鉄などの遷移金属はアンモニア合成触媒として実用的に用いられており (Haber-Bosch 法)、このような実用触媒の活性部位は、数量体程度のクラスターであると推測される。3 量体から 10 量体の範囲で鉄クラスターイオン Fe_n^+ およびコバルトクラスターイオン Co_n^+ とアンモニア分子 NH_3 との反応断面積を測定してみると、反応性がサイズに大きく依存していることが判明した。さらに、クラスターに酸素原子を導入することによって反応性が著しく向上することも観測された³⁰。

まず、 M_n^+ ($M=Fe, Co$) と NH_3 との反応においては以下のイオンの生成が観測される。

反応は化学吸着過程を経て、次のように進行すると考えられる。

NH_3 はまずクラスターに化学吸着し、 $M_n^+(NH_3)$ が形成される。実験では、反応開始から 100 μs 後の生成イオンを検出しており、その間に $M_n^+(NH_3)$ のある割合が反応する。すなわち、 $M_n^+(NH_3)$ は NH_3 の吸着エネルギーを余剰エネルギーとして持っており、 NH_3 の放出、金属原子の脱離、または水素分子の脱離によって余剰エネルギーを消費し、安定化する。反応断面積のサイズ依存性は Figure 10 のようになる。 Fe_n^+ および Co_n^+ とともにサイズの増加とともに化学吸着断面積が増加する傾向にあることがわかる。これは、サイズの増加とともに(8)で示される NH_3 の脱離の進行速度が鈍り、かつ、金属原子脱離や脱水素の反応も進行しにくくなり、過渡的な反応中間体である $M_n^+(NH_3)$ が観測にかかりやすくなることを示している。また、 NH_3 の吸着エネルギーが大きいほうが $M_n^+(NH_3)$ の寿命が長くなり、その結果断面積が大きくなる傾向にある。 Fe_n^+ と Co_n^+ との比較では、 Co_n^+ のほうが断面積が大きいことから、 Co_n^+ のほうが NH_3 の吸着エネルギーが大きいと推測される。また 3 量体では金属原子脱離が進行することから、 M_2^+-M の結合解離エネルギーは比較的小さいことがうかがえる。実際に Figure 5 からわかるように Fe_3^+ の結合解離エネルギーは極小となっている。一方、4 量体近傍では脱水素反応が特異的に進行し、特に Fe_4^+ では断面積が比較的大きくなっている。

Figure 10. Reaction cross sections of Fe_n^+ and Co_n^+ with an ammonia molecule; Chemisorption (blue) and dehydrogenation (red). Collision energy is 0.2 eV.

Figure 11. Reaction cross sections of $Co_n O_m^+$ with an ammonia molecule; Chemisorption (blue), dehydrogenation (red) and cobalt atom release (green). Collision energy is 0.2 eV.

次に、金属クラスターイオンに予め酸素原子を導入した場合、 NH_3 との反応性がどのような影響を受けるかを述べよう。 $Co_n O_m^+$ と NH_3 との反応断面積は (n, m) によって Figure 11 のように変化する。3 量体 $Co_3 O_m^+$ では酸素原子数 m による断面積の変化は比較的小さいが、 $m=1$ において、全反応断面積および吸着断面積が極大となり、また、 $m=1, 2$ において脱水素反応が進行しやすくなっている。一方、4 量体以上 ($n \geq 4$) では、酸素原子が 1 つ入っただけで、全反応断面積が 10 倍程度に大きくなり、 NH_3 の化学吸着および脱水素反応が劇的に進行するようになる。これは反応(8)で示した NH_3 の脱着が進みにくくなっていることを示している。また、酸素原子数 m によって脱水素反応の断面積が大きく異なっている。4 量体では $m=1$ において、5 量体で

は $m=2$ において脱水素反応が特異的に進行しやすくなっている。

同様に Fe_n^+ に予め酸素原子を導入した場合、特に 4, 5 量体 ($n=4, 5$) において、酸素導入による効果が顕著に観測された。4 量体では $m \geq 2$ において全反応断面積が増加する。 $m=2$ では、反応(6)が進行し、 NH_3 吸着後に金属原子が脱離するが、 $m=3$ では NH_3 が吸着したままの状態が生き残りやすいことがわかる。5 量体では、 $m=1, 2$ において脱水素が進行し、 $m=3$ においては NH_3 の吸着が持続する。

5. 合金クラスター

5.1 貨幣金属合金クラスター $\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m^+$ の反応

ここまでは 1 種類の金属元素からなるクラスターを見てきたが、ここに他の金属元素を導入することによって、クラスターの性質や反応性を変化させることが可能である。実際に触媒の世界では助触媒として他の金属元素を加える例が多く見られる。まず、貨幣金属同士の合金クラスターである $\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m^+$ ($n=5, 6$) と一酸化炭素との反応性を見てみよう³¹。ここでは Fourier 変換型のイオンサイクロトロン共鳴質量分析器を用いて $\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m^+$ を空間的に閉じ込め、そこに一酸化炭素気体を 2×10^{-5} Pa 程度導入して反応させている。このとき生成イオンとして $\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m\text{CO}^+$ が質量分析法により検出されるが、この生成量を時間の関数として 90 s くらいまで測定し、反応速度定数を求める。このようにして得られた速度定数は Figure 12 のようになり、銀原子数が増加するとともに反応速度定数は徐々に小さくなる。 $\text{Au}_{5,6}^+$ の構造は Figure 2 にあるような平面構造であり、構成原子を銀原子に置換しても同様な構造が保たれる。また、計算によると $\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m^+$ の金原子上の on-top サイトが CO にとってエネルギー的に安定な吸着サイトであり、CO の吸着エネルギーを求めると Figure 13 のようになる。全体的な傾向として銀原子数とともに吸着エネルギーが減少していることがわかる。すなわち、金原子を銀原子に置換することによって、CO の吸着エネルギーを任意に制御し、クラスター上でこの CO を別の分子と反応させる場合に CO の反応性を最適化できる可能性を与えることになる。

Figure 12. Reaction rate constants of $\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m^+$ with carbon monoxide.

Figure 13. Adsorption energies of a carbon monoxide molecule onto $\text{Au}_{n-m}\text{Ag}_m^+$.

銀原子への置換によって CO の吸着エネルギーが変化する理由は次のような電子密度に関する考察から説明されている。金は銀と比べて電気陰性度が大きいので、銀原子から電子を求引し、金原子上での電子密度が高くなる。そのため、クラスターの最低空軌道のエネルギー準位が高くなり、結果的に CO からクラスターへの σ 電子の供与による結合が弱くなると考えられている。

5.2 遷移金属合金クラスター $\text{Co}_{n-m}\text{V}_m$ の反応

コバルトクラスター Co_n への H_2 の吸着反応では、コバルト原子をバナジウム原子で順次置換すると単純には合金クラスター $\text{Co}_{n-m}\text{V}_m$ の反応性は向上すると考えられる。なぜならば、コバルト金属表面に比べてバナジウム金属表面は H_2 に対して高い反応性を持っているからである。実際に実験を行なうと、 $\text{Co}_{n-m}\text{V}_m$ の反応性は Figure 14 のようになる³²。 Co_{10} でコバルト原子をバナジウム原子に順次置換していくと、確かに $\text{Co}_{10-m}\text{V}_m$ の反応性は徐々に増加していく。他のサイズにおいても概ね同様の傾向が観測される。ところがある特定のサイズ、すなわち Co_{13} では、コバルト原子を 1 つバナジウム原子で置換すると反応性が著しく低下する。しかし、バナジウム原子への置換をさらに増やしていくと、徐々に反応性が向上していく。バナジウムはコバルトより高い反応性を持っており、これを念頭に考えると、

Figure 14. Reactivity of $\text{Co}_{n-m}\text{V}_m$ toward a hydrogen molecule.

Co_{12}V で反応性が著しく低下するのは驚くべきことである。これは幾何構造の観点から説明することができる。 Co_{12}V の構造は、活性の高いバナジウム原子が中心にある正 20 面体構造を取っていると考えられる。そのため、このバナジウム原子はクラスターの表面にある 12 個のコバルト原子によって H_2 から遮蔽されており、水素原子と直接には相互作用しにくい状態にある。正イオン $\text{Co}_{13-m}\text{V}_m^+$ および負イオン $\text{Co}_{13-m}\text{V}_m^-$ も水素吸着に対して $\text{Co}_{13-m}\text{V}_m$ と同様の m 依存性を示し、これは電子構造に比べて幾何構造の効果が現れていることを裏付けている。

密度汎関数法を用いて $\text{Co}_{13-m}\text{V}_m$ の構造を計算すると、正 20 面体構造が安定であり、1 個目の V 原子はその中心にあり、2 個目からクラスター表面に位置を占めるようになる³³。 $\text{Co}_{13-m}\text{V}_m$ に H_2 を吸着させると、 H_2 は解離吸着し、水素原子はそれぞれ正 20 面体上の hollow サイトに吸着する。特にバナジウム原子が頂点となっている面の hollow サイトに吸着するのがエネルギー的に安定である。例えば、 $\text{Co}_9\text{V}_4\text{H}_2$ では水素原子は、3 個のバナジウム原子から構成される面と、1 個のコバルト原子と 2 個のバナジウム原子から構成される面にそれぞれ吸着する。また、 $\text{Co}_{11}\text{V}_2\text{H}_2$ では、水素原子は 1 個のバナジウム原子と 2 個のコバルト原子から構成される面に吸着する。hollow サイトでは水素原子は 3 個の金属原子と結合を作れるので on-top サイトや bridge サイトに比べてエネルギー的に安定化されることになる。また水素-バナジウム結合のほうが水素-コバルト結合よりエネルギーが大きいので、なるべく多くのバナジウム原子と結合する傾向にある。

Co_{13} と Co_{12}V の反応性の相違は、電子の空間分布の相違から説明されている。 Co_{13} と Co_{12}V とで比較すると、 Co_{12}V の表面にあるコバルト原子のほうが電子密度が低く、これは d 電子の減少によるものである。そのためコバルト原子と水素原子の間で 3d-1s 軌道間の相互作用が弱くなり、反応性が落ちることになる。 Co_{11}V_2 、 Co_{10}V_3 、 Co_9V_4 に対しても同様に電子の空間分布を比較すると、表面のバナジウム原子上の電子密度がバナジウム原子数とともに増える傾向にあることがわかる。クラスターの中心にあるバナジ

Figure 15. Adsorption energies of a hydrogen molecule onto $\text{Co}_{13-m}\text{V}_m$.

ウム原子から表面のバナジウム原子へと電子の移動が起こるためである。この表面のバナジウム原子の電子密度の増加によってバナジウム-水素結合が徐々に強くなるのである。一方この場合、表面にあるコバルト原子上の電子密度はバナジウム原子数にはほとんどよらない。 $\text{Co}_{12-m}\text{V}_m$ においてバナジウム原子数に対して水素の吸着エネルギーをプロットすると Figure 15 のようになる。 Co_{12}V において吸着エネルギーは極小となり、実験において観測された Co_{12}V での反応性の低下を裏づけている。

5.3 貨幣金属-遷移金属合金クラスターの反応

5.3.1 銀-コバルトクラスター $\text{Ag}_m\text{Co}_{n-m}^+$ の反応

銀とコバルトはバルクでは混ざらず、分離する傾向にあるが、このような混和しない金属元素どうしからなる合金クラスターを生成することも可能である。銀が主成分である Ag_mCo^+ ($m = 3-30$) の質量スペクトルは Figure 16 のようになる³⁴。これはレーザー蒸発法で生成した $\text{Ag}_m\text{Co}_{n-m}$ を光イオン化して質量分析した結果である。サイズによるイオン強度の違いは見られるが、単体の貨幣金属クラスターの強度変化に比べると滑らかなものになっている。強度分布では Ag_6Co^+ 、 $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$ 、 $\text{Ag}_{26}\text{Co}^+$ が極大となっており、対応するイオン化前の中性クラスターの強度あるいはイオン化効率を反映しているとも考えられる。特に目立つのは $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$ でイオン強度が極大となり、 $\text{Ag}_{11}\text{Co}^+$ で急激に落ち込んでいるところである。凝集によるクラスター生成過程では特異的なサイズ分布は現れにくいと考えられることから、イオン化の際に起こるクラスターの解離によって、安定な $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$ が生成している可能性が高い。

Ag_mCo^+ の安定性を調べるために、レーザー光を照射してクラスターに 6.4 eV のエネルギーを与え、クラスターの解離による質量スペクトルの変化を観測した (Figure 17)。光解離によって得られた Ag_mCo^+ の強度分布は単調な分布ではなく、はっきりとした偶奇性を示すようになり、 m が偶数の場合に大きくなっている。この振舞いはコバルトと銀の非局在した価電子によるものである。このサイズ分布で

Figure 16. Size distribution of Ag_mCo^+ .

Figure 17. Size distribution of Ag_nCo^+ after photodissociation.

も $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$ が極大となっており、著しい安定性を誇示している。密度汎関数計算によるとこのクラスターはコバルト原子を中心に 10 個の銀原子が周りを取り巻いた構造をとっている。中心のコバルト原子 ($3d^7 4s^2$) の 9 個の価電子は非局在電子と見なされ、 Ag_{10}^+ の 9 個の価電子と合わせると 18 個である。 $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$ の 9 個の最高被占軌道は電子殻模型の 1s, 1p, 1d に似ており、18 個の非局在電子によって閉殻の電子殻を作ることになる。これがクラスターの安定化に寄与している。

一方、コバルト原子の割合の多い $\text{Ag}_m\text{Co}_{n-m}^+$ を生成することも可能であり、質量スペクトルは Figure 18 のようになる³⁵。ここでは、銀原子が 3 個まで導入されたコバルトクラスターが観測されている。銀原子の導入による反応性変化を調べるために、 Co_n^+ および AgCo_{n-1}^+ ($n \leq 13$) と N_2O との反応を行なった。ここでは N_2O によってクラスターの酸化が進行し、 Co_nO^+ 、 $\text{AgCo}_{n-1}\text{O}^+$ が生成する。

Figure 19 に示すように、この反応断面積はサイズとともに増加する傾向にある。また、 AgCo_{n-1}^+ の反応断面積は Co_n^+ の反応断面積の半分程度であり、これは銀原子への置換によって Co_n^+ が著しく酸化されにくくなっていることを示している。クラスターの反応断面積が組成の変化以上に大きく減少していることから、銀原子の影響がクラスター全体に及んでおり、クラスターの電子構造が大きく変化していることを示唆している。 AgCo_{n-1}^+ の構造としては、単純には Co_n^+ の 1 つのコバルト原子を銀原子に置き換えた構造 (置換体) と Co_{n-1}^+ に銀原子を 1 個付加させた構造 (付加体) が安定構造として考えられるが、いずれのサイズにおいても付加体のほうがエネルギー的に安定である。また、この構造では、銀原子が付加しても Co_{n-1}^+ の部分の幾何構造はほとんど変化していない。また、 Co_n^+ と AgCo_{n-1}^+ の電荷分布を比較すると、Ag 原子を付加することによって、銀原子近傍のコバルト原子上の電子密度が減少し、それ以外

Figure 18. Mass spectrum of $\text{Ag}_m\text{Co}_{n-m}^+$.

Figure 19. Reaction cross sections of Co_n^+ and AgCo_{n-1}^+ with a nitrous oxide molecule, N_2O .

Figure 20. Geometrical structures of AgCo_6O^+ .

のコバルト原子上の電子密度が増加する傾向にある。これが AgCo_{n-1}^+ の各サイトの反応性変化に寄与していると考えられる。各サイトに酸素原子を吸着させて、最終生成物である AgCo_6O^+ の安定性を比較した (Figure 20)。その結果、サイト A が最も吸着エネルギーが大きく、 Co_6^+ 上のサイトと同程度であることがわかった。一方、サイト B, C, D は Co_6^+ 上のサイトと比較して吸着エネルギーが小さい。銀原子の付加によってクラスターの電荷分布が変化し、いくつかのサイトが選択的に酸素原子に対する活性が低下するのである。

5.3.2 白金-金合金クラスター Pt_mAu_n^+ による CN 結合の形成

白金触媒による CN 結合の形成はニトリルなどの生成過程において広く用いられている。ここでは白金-金合金クラ

スター-Pt_mAu_n⁺ 上での CH₂ の生成と、CH₂ と NH₃ との反応による CN 結合形成に焦点を当ててみよう。また逆反応としてメチルアミン CH₃NH₂ と Pt_mAu_n⁺ との反応に関しても考察する。正逆反応の研究は様々な反応経路のポテンシャルエネルギー面探索において、それぞれ補足的な情報を与えてくれることになる。

Pt_mAu_nCH₂⁺ と NH₃ との反応 (正反応)

Pt_mAu_nCH₂⁺ と NH₃ との反応による生成物は Figure 21 のようになる³⁶。金属原子数の少ないクラスターから順次見ていくと、PtCH₂⁺ と NH₃ との反応では CH₂ と NH₃ との間の結合形成が高効率で進行する³⁷。対照的にそれより大きな Pt_mCH₂⁺ (*m* ≥ 2) では NH₃ との反応で炭化物を生成する。

炭化物生成には金属クラスターの d 殻が関与しており、脱水素後にこの空孔が炭素原子と相互作用して炭化物を安定化しているのである。

さらに PtAuCH₂⁺ でも同様の脱水素が進行する。

衝突誘起解離を行なうと PtAuCH₃N⁺ からは H₂ が脱離する。これらの結果は PtAu⁺ では Pt₂⁺ の場合と異なって CN 結合が形成していることを強く示唆している。さらに PtAuCH₃N⁺ を NH₃ と逐次的に反応させると、NH₃ が活性化され、脱水素などが進行する。

Figure 21. Reaction rate constants of Pt_mAu_nCH₂⁺ with an ammonia molecule; CH₂NH₂⁺ production (gray), dehydrogenation (blue) and gold-atom release (green).

Au₂CH₂⁺ と NH₃ との反応では Au₂CH₂(NH₃)⁺ がわずかに生成するのみである。金属-CH₂ 結合のエネルギーが小さければ CN 結合の形成が起こりやすいと考えられるのでこの結果は意外である。逆に、Au₂CH₂⁺ では CH₂ の活性化が不十分であるため CN 結合の形成が進まないと考えられる。また、反応(13)の Pt₂CH₂⁺ の場合に見られるような炭化物は Au₂CH₂⁺ ではまったく生成しない。この反応には炭素原子と金属との間に強い結合が生じることが必要なのである。

3 量体 Pt_{3-n}Au_n⁺ の場合を見てみよう。まず、Pt₃CH₂⁺ では、Pt₂CH₂⁺ に非常に似た振舞いをする。同様に白金原子の多い Pt₂AuCH₂⁺ も NH₃ と反応して効率よく H₂ を放出する。ここでは反応(12)のような CN 結合の形成と反応(13)のような炭化物生成の可能性があるが、Pt₂AuCH₃N⁺ の衝突誘起解離を行なうと NH₃ の脱離が容易に進行することから、ここでは Pt₂AuC⁺(NH₃) という炭化物になっていると考えられる。この衝突誘起解離では、単純な NH₃ の脱離 (反応(17)) のほかに、金原子の脱離も起こる (反応(18))。

また、NH₃ の吸着による金属原子の脱離は Pt_m⁺ では起こらないが、Au_n⁺ および Pt_mAu_n⁺ では起こる。これは金原子がクラスター内では弱く結合していることを示している。

Au が多い 3 量体 PtAu₂⁺ の場合は、H₂ の脱離あるいは金原子の脱離が起こる。この脱水素では CN 結合が生成しているのだろうか。PtAu₂CD₂⁺ では NH₃ との反応によって D₂ が脱離する。これは PtAu₂CH₃N⁺ が炭化物構造をとっていることを強く示唆している。したがって、PtAu₂CH₂⁺ は Pt₂AuCH₂⁺ や Pt₃CH₂⁺ と同じであり、PtAuCH₂⁺ とは異なることがわかる。また、PtAu₂CH₂⁺ では脱水素に比べると金原子の脱離が主反応であり、これは炭化物生成が進みにくなっていることを反映している。金原子が多い Pt_mAu_n⁺ では炭素との相互作用が弱くなるのである。PtAu₂CH₂⁺ では、CH₂ は PtAu₂⁺ と弱く結合しているにもかかわらず、NH₃ との結合形成には有効ではない。これは Au₂CH₂⁺ で見られる傾向とよく似ている。

4 量体 Pt_{4-n}Au_n⁺ の反応はここまで見てきた 3 量体の反応性と同様である。Pt₄CH₂⁺ や Pt₃AuCH₂⁺、Pt₂Au₂CH₂⁺ は NH₃ との反応で効率よく脱水素する。重水素で標識した実験では炭化物が生成していることを示している。これらのイオンに比べると反応性はかなり落ちるが、PtAu₃CH₂⁺ の反応でも同様の結果が観測される。PtAu₃CH₂⁺ では d 殻が閉殻である金原子が多く、炭素原子との結合が弱いので、脱水素は熱力学的に不利となることを反映しているであろう。また、PtAu₂CH₂⁺ とは対照的に、金原子の脱離は PtAu₃CH₂⁺ では起こらない。これはクラスターによって安定性が非常に異なることを表している。ここまでの結果をまとめると、PtAuCH₂⁺ のみが NH₃ との反応で CN 結合を形

成するのである。PtAuCH₂⁺は他の Pt_mAu_nCH₂⁺とは異なる電子構造を持っていると考えられる。

Pt_mAu_n⁺とCH₃NH₂との反応(逆反応)

ここまではPt_mAu_n⁺上でのCH₂とNH₃との反応によるCN結合の形成を探索してきた。次に逆反応を調べることによってこの反応を見ていってみよう。このため、CN結合を持つ分子の例としてメチルアミンCH₃NH₂を取り上げ、この分子とPt_mAu_n⁺との反応を見てみることにする(Figure 22参照)。

金属原子数の少ないほうから見ていくと、Pt⁺とCH₃NH₂との反応では以下の3つの反応が起こる。

主反応は水素化物PtHの生成であり、この反応ではCH₂NH₂が正電荷を持つことになる(反応(19))。白金原子はイオン化エネルギーが大きいので(9.0 eV)、CH₂NH₂が電荷を持ちやすいのである。この反応ではPtCH₂⁺とNH₃の反応と同様の生成物も得られ、反応(20)、(21)で示されるような1分子および2分子の脱水素も起こる。対照的に、Au⁺とCH₃NH₂との反応では反応(21)で示されるような水素化物の生成のみがもっぱら進行する。これは金原子のイ

オン化エネルギー(9.23 eV)が白金原子のそれよりもさらに大きいからである。

Au₂⁺も水素化物生成に対して高い反応性を示す。また、Pt₂⁺ < PtAu⁺ < Au₂⁺の順で反応(21)の分岐比が増加するが、Pt⁺やAu⁺と比べると、2量体では水素化物生成の割合が全体的に小さい。これは2量体ではイオン化エネルギーが小さくなるためである。Pt₂CH₂⁺とPtAuCH₂⁺は、NH₃との反応では1分子の脱水素が起こるだけであるが、CH₃NH₂との反応では2分子の脱水素が主反応となる。CH₃NH₂はNH₃に比べて塩基性が強く、吸着エネルギーが大きいので、クラスターへの吸着でより多くのエネルギーが解放される。このためエネルギー的に2分子の脱水素が可能となる。

PtAu⁺とCD₃NH₂との反応ではCD₂NH₂⁺およびPtAuCHN⁺が生成する。

反応(23)は中間体としてPtAuCDNH₂⁺を経由していると考えられ、ここから素早くHDが脱離する。PtAuCDNH₂⁺は、PtAuCD₂⁺ + NH₃とPtAu⁺ + CD₃NH₂の両方の反応で現れるCN結合を持つイオン種である。さらにPtAu⁺ + CH₃NH₂の逐次反応は次のように進行する。この反応では、まず1分子脱水素したPtAuCH₃N⁺と2分子脱水素したPtAuCHN⁺が生成するが、これらはさらにCH₃NH₂と反応して次のようにAuHを生成する。

AuHとH₂とではフロンティア軌道の形が似ているので、このような過程は通常脱水素反応と同列に理解できる。また同様の逐次反応がPtAuCH₃N⁺とNH₃の間でも起こる(反応(16))。このような類似性から、PtAuCH₂⁺ + NH₃とPtAu⁺ + CH₃NH₂とで同じPtAuCH₃N⁺が生成するという推測が裏付けられる。

Pt₂⁺やPtAu⁺とは対照的に、Au₂⁺はCH₃NH₂を脱水素しない。代わりに、CH₃NH₂によって金原子が脱離し、CH₃NH₂がAu⁺に配位したAuCH₃NH₂⁺が生成する。

この反応はNH₃の吸着によって金原子の脱離が起こると同様であり、CH₃NH₂とNH₃の類似性を示している。この類似性は大きなクラスターにも認められる。Au₃⁺は反応(28)にあるような金原子の脱離を引き起こさないが、Au₄⁺ではこの反応が主反応である。Au_n⁺とNH₃との反応において見られる偶奇性はCH₃NH₂との反応においても現れる。

また、白金原子を含む3量体以上のPt_mAu_n⁺はCH₃NH₂との反応で脱水素のみが高効率で進行する。PtAu₂⁺では1分子の脱水素が起こるが、他のクラスターではH₂が2分子

Figure 22. Reaction rate constants of Pt_mAu_n⁺ with a methylamine molecule, CH₃NH₂; CH₂NH₂⁺ production (gray), single dehydrogenation (blue), double dehydrogenation (light blue) and gold-atom release (green).

脱離する（反応(21)）。金原子が多いクラスターでも CH_3NH_2 から脱水素することができる。これは CH_4 に比べると、 CH_3NH_2 ではアミノ基の働きによってメチル基が活性化されているためである。さらに、クラスター正イオンと極性のある CH_3NH_2 との間では、 CH_4 に比べての相互作用が大きいので脱水素が容易になると考えられる。 Pt_mAu_n^+ の組成による生成物の相違は一目瞭然であり、特に 3 量体では大きく異なっている。金がクラスターの主要な構成成分になると 1 分子の脱水素のみが起こるようになる。この結果は d 殻の閉殻による反応性の低下と解釈することができる。

これらの正逆反応の研究からわかることは、この反応で重要な点は金属- CH_2 相互作用エネルギーが、 Pt_mAu_n^+ による CH_4 と NH_3 との結合形成を支配する因子になっているということである。一方では CH_4 を活性化し、もう一方では NH_3 と CH_2 とを反応させるという互いに反対のエネルギー的な要請の結果として PtAu^+ が CN 結合を可能にする唯一の白金-金合金クラスターとなっている。この例は、 CH_4 の活性化において、白金-金合金クラスターの可能な使い道を示しており、最適な反応性を実現するためには構成成分比を適切に調整することが重要であることを示している。

6. さらに

金属クラスターの反応性が原子数、組成、荷電状態によって顕著に変化する例を見てきた。これらの反応性の変化は、金属クラスターの電子構造の変化に対して吸着分子の状態（解離吸着あるいは分子状吸着、振動状態、電子状態）が変化することによるものである。このような吸着分子の性質を解明する取り組みは、赤外分光法³⁸⁻⁴²や光電子分光法^{43,44}などを用いて行なわれている。

また、ここでは孤立した金属クラスターの反応性を紹介してきたが、固体表面に担持した金属クラスター^{45,46}や液相中での金属クラスター⁴⁷の反応性の研究も盛んに行なわれている。これらは金属クラスターの触媒としての利用を見据えたものである。特に最近では、サイズを揃えて大量合成した金クラスター Au_n ($n = 10, 18, 25, 39, 85$) の触媒活性（ターンオーバー数）が測定されている⁴⁸。ここでは Au_n をヒドロキシアパタイト上に固定し、空気酸化によるシクロヘキサンのシクロヘキサノールやシクロヘキサノンへの変換を観測している。これらのサイズでは $n = 10$ から大きくなるにしたがって、金 1 原子当たりのターンオーバー数が $1.19 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ から徐々に大きくなり、 $n = 39$ で最大値 $1.85 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ に達し、 $n = 85$ では $0.68 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ に減少する。 Au_{39} の高い触媒活性はその電子構造に起因すると考えられているが、詳細はまだわかっていない。周囲の環境が金属クラスターの反応性に及ぼす影響の解明など、孤立クラスターの研究と互いに協力しながら進めことで、金属クラスターの反応性への理解がより深まっていくものと考えられる。

謝辞

ここで紹介した研究のうち、筆者らの行なった研究は(株)コンボン研究所のクラスター科学の基礎研究への助成の下で行なわれました。謹んで感謝いたします。

引用文献

- (1) Ratsch, C.; Fielicke, A.; Kirilyuk, A.; Behler, J.; von Helden, G.; Meijer, G.; Scheffler, M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 124302.
- (2) Gilb, S.; Weis, P.; Furche, F.; Ahlrichs, R.; Kappes, M. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4094–4101.
- (3) Berry, R. S.; Smirnov, B. M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 14220–14226.
- (4) Knight, W. D.; Clemenger, K.; de Heer, W. A.; Saunders, W. A.; Chou, M. Y.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 2141–2143.
- (5) de Heer, W. A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 611–676.
- (6) Krückeberg, S.; Schweikhard, L.; Ziegler, J.; Dietrich, G.; Lützenkirchen, K.; Walther, C. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 2955–2962.
- (7) Liu, S.-R.; Zhai, H.-J.; Wang, L.-S. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 113401.
- (8) Wang, L.-S.; Li, X.; Zhang, H.-F. *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 53–63.
- (9) Cha, C.-Y.; Ganteför, G.; Eberhardt, W. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6308–6312.
- (10) Lian, L.; Su, C.-X.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4072–4083.
- (11) Lian, L.; Su, C.-X.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4084–4093.
- (12) Su, C.-X.; Hales, D. A.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6613–6623.
- (13) Su, C.-X.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6506–6516.
- (14) Hales, D. A.; Su, C.-X.; Lian, L.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 1049–1057.
- (15) Lian, L.; Su, C.-X.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 7542–7554.
- (16) 第2節で見たように、クラスターと原子（あるいは分子）との衝突では、衝突するか否かはクラスターの幾何学的断面積の大きさによって決定される。断面積が大きければ衝突が起こりやすく、小さければ起こりにくい。逆に衝突の起こりやすさを面積として評価することによって、断面積という量を求めることができる。これと同様に衝突のうちで反応の起こりやすさを面積として評価したものが反応断面積であり、反応断面積が大きければ反応が起こりやすく、小さければ起こりにくい。反応断面積に関しては文献 17, 18 に詳しい解説が載っている。
- (17) Levine, R. D., Bernstein, R. B. 著、井上鋒朋 訳、*Molecular Reaction Dynamics*, 分子衝突と化学反応；学会出版センター：東京, 1976.
- (18) Levine, R. D. 著、鈴木俊法、染田清彦 訳、*Molecular Reaction Dynamics*, 分子反応動力学；シュプリンガー・ジャパン：東京, 2009.
- (19) Griffin, J. B.; Armentrout, P. B. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4448–4462.

- (20) Hirabayashi, S.; Ichihashi, M.; Kawazoe, Y.; Kondow, T., in preparation.
- (21) Itoh, M.; Kumar, V.; Kawazoe, Y. *Int. J. Mod. Phys. B* **2005**, *19*, 2421–2426.
- (22) Yang, M.; Jackson, K. A.; Koehler, C.; Frauenheim, T.; Jellinek, J. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 024308.
- (23) Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301–309.
- (24) Lee, T. H.; Ervin, K. M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10023–10031.
- (25) Salisbury, B. E.; Wallance, W. T.; Whetten, R. L. *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 131–141.
- (26) Wallance, W. T.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7499–7505.
- (27) Socaciu, L. D.; Hagen, J.; Le Roux, J.; Popolan, D.; Bernhardt, T. M.; Wöste, L.; Vajda, Š. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2078–2081.
- (28) Mitrić, R.; Bürgel, C.; Bonačić-Koutecký, V. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 10314–10317.
- (29) Ichihashi, M.; Hanmura, T.; Kondow, T. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 133404.
- (30) Hirabayashi, S.; Ichihashi, M.; Kondow, T. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13040–13044.
- (31) Neumaier, M.; Weigend, F.; Hampe, O.; Kappes, M. M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 104308.
- (32) Nonose, S.; Sone, Y.; Onodera, K.; Sudo, S.; Kaya, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2744–2746.
- (33) Datta, S.; Kabir, M.; Saha-Dasgupta, T.; Mookerjee, A. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 085418.
- (34) Janssens, E.; Van Hoof, T.; Veldeman, N.; Neukermans, S.; Hou, M.; Lievens, P. *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *252*, 38–46.
- (35) Ichihashi, M.; Hanmura, T.; Kondow, T., in preparation.
- (36) Koszinowski, K.; Schröder, D.; Schwarz, H. *Organometallics*, **2004**, *23*, 1132–1139.
- (37) Diefenbach, M.; Brönstrup, M.; Aschi, M.; Schröder, D.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10614–10625.
- (38) Fielicke, A.; von Helden, G.; Meijer, G.; Pedersen, D. B.; Simard, B.; Rayner, D. M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 194305.
- (39) Lyon, J. T.; Gruene, P.; Fielicke, A.; Meijer, G.; Rayner, D. M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 184706.
- (40) Hirabayashi, S.; Okawa, R.; Ichihashi, M.; Kondow, T.; Kawazoe, Y. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 7664–7669.
- (41) Hirabayashi, S.; Okawa, R.; Ichihashi, M.; Kawazoe, Y.; Kondow, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164304.
- (42) Hirabayashi, S.; Ichihashi, M.; Kawazoe, Y.; Kondow, T. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *490*, 19–23.
- (43) von Gynz-Rekowski, F.; Bertram, N.; Ganteför, G.; Kim, Y. D. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18916–18918.
- (44) von Gynz-Rekowski, F.; Bertram, N.; Ganteför, G.; Kim, Y. D. *Eur. Phys. J. D* **2005**, *36*, 187–191.
- (45) Kunz, S.; Schweinberger, F. F.; Habibpour, V.; Röttgen, M.; Harding, C.; Arenz, M.; Heiz, U. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1651–1654.
- (46) 安松久登, 早川鉄一郎, 第4回分子科学討論会, 豊中, 2010年9月14–17日, 3D08.
- (47) Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Tsukuda, T. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 528–532.
- (48) Liu, Y.; Tsunoyama, H.; Akita, T.; Xie, S.; Tsukuda, T. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 2–6.

(受理日 2011年3月9日)

市橋 正彦 (いちはし まさひこ)

所属：豊田工業大学クラスター研究室

専門分野：クラスター反応学

連絡先：〒272-0001 千葉県市川市二俣 717-86

電子メール：ichihashi@clusterlab.jp

URL：http://www.clusterlab.jp/index_j.php