

# Exploring Sequential Reactions and Optical Absorption Processes of Metal Clusters by Employing an Ion Trap

伊藤, 智憲

<https://doi.org/10.15017/1500493>

---

出版情報 : 九州大学, 2014, 博士 (理学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 : 全文ファイル公表済

氏 名 : 伊 藤 智 憲

論 文 名 : Exploring Sequential Reactions and Optical Absorption Processes of Metal Clusters by Employing an Ion Trap

(イオントラップを利用した金属クラスターの逐次反応および光吸収過程の探究)

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

数個から数百個の金属原子で構成される金属クラスターは、サイズに依存した特徴的な化学反応性と電子物性を示すため、新しい物質系として注目されている。このため、今日では原子数を制御して目的の物性を引き出し、触媒、レアメタルの代替、光学材料など材料科学分野への応用が期待されている。これまでの金属クラスターの化学反応および分光研究では、クラスターイオンビームを用いた測定が実施され、反応断面積、熱力学量、光吸収スペクトルなどのデータが蓄積されている。これらの実験では、対象の金属クラスターを外部からの相互作用がない孤立系とする実験条件で、金属クラスターと反応分子が一回衝突して起きる反応素過程について詳細に議論が可能であった。しかしながら、逐次反応や三分子反応が含まれる多数回衝突条件下については、反応や触媒サイクルなどの全貌を明らかにできない。さらに、分光測定の重要なパラメータの一つである温度を制御または評価することができないという問題を抱えていた。

近年、上述の課題の解決策として、不活性なヘリウムガスで満たされたイオントラップを用いて、気相化学反応および分光測定が報告されている。この実験法では、クラスターイオンと分子との衝突回数、測定温度が制御可能である。本研究では、この実験手法を用いて金属クラスターの物性について、材料として用いられる環境に近い、すなわち周囲との相互作用がある条件下で以下の研究を実施した。

1. 多岐反応を利用した本実験方法の評価 (第三章)
2. 金属クラスターへの不活性分子の逐次吸着過程 (第四章)
3. 共吸着効果による金属クラスターの反応性制御 (第五章)
4. 金属クラスターイオンの光吸収分光 (第六章)

### クロムクラスターイオンの酸化過程 (第三章)

遷移金属元素は幅広い酸化数で存在でき、孤立したクラスターにおいてもその酸化物は多様な組成をとることができる。酸化クロムクラスター  $\text{Cr}_n\text{O}_m^+$  は、生成する組成が反応条件に依存することが報告されており、複雑な酸化反応を示すことが予測される。こうした背景から、クロムクラスター正イオン  $\text{Cr}_n^+$  と酸素との反応を取り上げ、上記手法を用いて生成過程の詳細な解明を目指した。 $\text{Cr}_2^+$  および  $\text{Cr}_3^+$  の酸化反応について、最終生成物はどちらも  $\text{Cr}^+$  および  $\text{CrO}^+$  をおよそ 3:1 で生成するが、その生成過程は異なることが示された。すなわち、 $\text{Cr}_2^+$  は  $\text{CrO}^+$  を直接生成する一方、 $\text{Cr}_3^+$  から生成する  $\text{CrO}^+$  のうち約 80% は中間体  $\text{Cr}_2\text{O}^+$  を経由していることがわかった。また、 $\text{Cr}_3^+$  の反応中に見られた反応中間体  $\text{Cr}_2\text{O}^+$  とイオン源で生成した  $\text{Cr}_2\text{O}^+$  の反応断面積が等しいことから、すべての反

応ステップで、周囲のバッファ He ガスと熱平衡に至った後に反応が進行していたことが確認できた。したがって、バッファ He ガスの温度を制御することで、イオン-分子反応の温度依存性が測定でき、反応障壁など熱力学的情報を得ることもできる強力な手法であることが論証できた。

#### 銀クラスター正イオンへの窒素分子逐次吸着（第四章）

金属クラスターのサイズに依存した特徴的な反応性には、特定の反応サイトに由来するものがある。反応サイトに関する情報を実験的に得るために、解離反応などが起こらない不活性な反応物の組み合わせを選択し、銀クラスター正イオン  $\text{Ag}_n^+$  ( $n = 1-10$ ) への窒素分子の逐次吸着反応を観測した。第三章で有効性を示した手法と理論計算結果を組み合わせ、銀クラスター内のどの原子に窒素分子が吸着しているかを突き止めた。化学反応の第一段階は吸着過程であるため、これらの測定および結果が反応サイトの特定に有効であると結論づけられた。

#### 共吸着効果による金二量体と酸素および一酸化炭素との反応性の変化（第五章）

本研究では溶媒和を始めとした周囲の摂動により、クラスターイオンが持つ反応性が如何に変化するかに着目した実験を行った。これまでの研究で、固体基板に担持した金ナノ粒子が持つ触媒活性が、反応ガス中の微量水分子の存在により大きく変化することが報告されている。これを踏まえ、金と水分子の相互作用と、それに付随する現象を観測することを目的として、水分子が付加した金二量体正イオン  $\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})^+$  と水分子のない  $\text{Au}_2^+$  について CO および  $\text{O}_2$  との反応実験を行ない、水分子付加の効果調べた。加えて、水分子吸着効果の詳細を確かめるべく、ほかに  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、CO の吸着効果についても調べた。結果、これらの分子吸着によって、CO および  $\text{O}_2$  との反応速度が 100 倍以上速くなることが示された。これは、主に共吸着分子が金二量体へ電子を供与する結果であると結論づけられた。

#### 銀クラスターイオンの光解離分光：サイズ増加によるスペクトル変化（第六章）

金属クラスターの光吸収過程が、原子および分子の特徴である異なる準位間の一電子遷移に由来する先鋭な吸収が観測されるか、または金属ナノ粒子に類似した電子の集団励起に因る幅広で強い吸収に支配されるのか、実験的に明確には示されていない。本論文で採用しているイオントラップを用いた実験は、化学反応実験だけでなく光吸収分光測定においても利点がある。温度可変性により光吸収前の内部エネルギー（温度）を制御し、さらにトラップに捕捉されたイオン数を測ることで吸収強度の絶対値を算出できる。銀クラスター正イオン  $\text{Ag}_n^+$  ( $n = 8-14$ ) の光解離スペクトルを紫外領域 ( $\lambda = 285-334 \text{ nm}$ ) で測定し、これらのサイズでは電子の集団励起は発現せず、光吸収は異なる量子準位間の一電子遷移であることが示された。

以上のように、従来、主に完全に孤立した系で測定されていた金属クラスターの物性について、He ガスで充満したイオントラップ内で測定することで、反応分子との衝突回数、反応温度を制御した条件下での反応性を明らかにすることができた。これらの結果は、金属クラスターの実用化に向けて触媒材料をはじめとした材料科学に展開する上で、考慮すべき、外部分子や周囲環境からの相互作用を取り入れた研究を行なうための実験手法としての重要性を示したものである。