

【序】 金属クラスターの反応性はその電子構造と密接に関連していると考えられ、そのためクラスターの電子構造を変化させると、反応性にも変化が現れると予想される。実際、これまでに我々はコバルトクラスターイオン  $\text{Co}_n^+$  ( $n=2-5$ ) およびその水素化物  $\text{Co}_n\text{H}^+$  ( $n=2-5$ ) と一酸化窒素 NO との反応断面積を測定し、特定のサイズにおいてのみ水素原子導入によって反応断面積が増大することを見出した。この現象は、水素原子導入によって反応中間体や最終生成物がエネルギー的に安定化されるために起こると説明でき、その要因として、水素原子が導入されたクラスター上では反応によって -OH 基や -NH 基が生成することが挙げられる(文献[1])。

このような異原子導入によるクラスターの反応性変化とその起源をさらに追求する目的で、本研究においては  $\text{Co}_n^+$  と  $\text{Co}_n\text{H}^+$  に加え、酸素原子 O および水酸基 OH を導入したクラスターイオン  $\text{Co}_n\text{O}^+$ ,  $\text{Co}_n\text{OH}^+$  ( $n=2-5$ ) と一酸化窒素 NO との反応を取り上げ、反応断面積のサイズによる変化や、クラスターイオンへの O, OH 導入による影響を調べた。

【実験】 真空中で、約 15 keV に加速した  $\text{Xe}^+$  または  $\text{Ar}^+$  ビームを金属コバルト試料に照射して  $\text{Co}_n^+$  を生成させ (イオンスパッタリング法)、冷却室内で He 原子と多数回衝突させることにより冷却した。また  $\text{Co}_n\text{H}^+$ ,  $\text{Co}_n\text{O}^+$ ,  $\text{Co}_n\text{OH}^+$  は、 $\text{Co}_n^+$  とクラスター源あるいは冷却室内に残留した不純物との反応により生成すると考えられる。四重極質量選別器で特定の組成とサイズを持つイオンのみを選別したのち、これを親イオンとして反応室に導入した。反応室には NO 気体が満たされており、一回衝突条件の下での反応による生成物イオンを、四重極質量選別器で質量選別し同定した。

【結果】 これらの親クラスターに対して観測された主反応は、Co 原子の脱離を伴う NO 吸着反応 (式 1,2) であった。

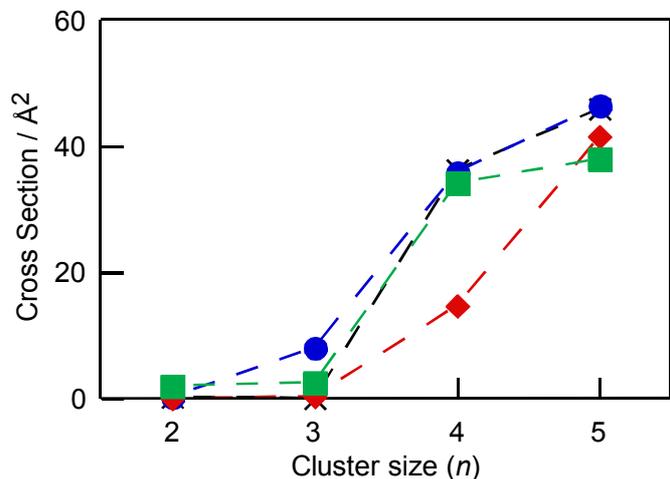


図 1: 親クラスターイオン  $\text{Co}_n^+$  (×),  $\text{Co}_n\text{H}^+$  (●),  $\text{Co}_n\text{O}^+$  (◆),  $\text{Co}_n\text{OH}^+$  (■) に対する NO 吸着断面積のサイズ依存性。衝突エネルギーは 0.2 eV。

それぞれのクラスターに対して測定された反応断面積を図 1 に示す。NO 吸着断面積のサイズ依存性に着目すると、いずれの親クラスターに対しても 4 量体から断面積が急激に大きくなっている。しかし異なる親クラスター同士を比較すると、4 量体における NO 吸着断面積は  $\text{Co}_4^+$  への酸素原子導入によって顕著に減少し、さらに水素が付加された  $\text{Co}_4\text{OH}^+$  においては  $\text{Co}_4^+$ ,  $\text{Co}_4\text{H}^+$  と同程度まで回復することがわかった。

【考察】 NO 吸着反応は、以下のようにいくつかの反応中間体を経由して進行すると考えられる。まず親クラスターイオン  $\text{Co}_n\text{X}^+$  上に NO が分子状吸着した  $\text{Co}_n\text{X}(\text{NO})^+$  が生成し、続いて NO 分子が解離吸着した  $\text{Co}_n\text{X}(\text{N})(\text{O})^+$  となり、最後にそこから Co 原子が脱離することで最終生成物  $\text{Co}_{n-1}\text{XNO}^+$  が生成する。上記の反応過程に基づき 4 量体の場合について具体的に考えると、 $\text{Co}_4^+$  への NO 吸着反応の模式的なポテンシャル曲線は図 2 の実線のように描ける。 $\text{Co}_4^+$  に対しての NO 吸着断面積は Langevin 断面積で近似される衝突断面積の上限値に近いので、 $\text{Co}_4^+$  上における NO 吸着反応は発熱的であり  $\text{Co}_4^+$  と NO が衝突すると容易に反応が進行すると、実験結果から結論できる。

図 2 に示したポテンシャル曲線の妥当性を検証するために、ADF(Amsterdam Density Functional package)を用いた密度汎関数法により、反応中間体  $\text{Co}_4(\text{NO})^+$ ,  $\text{Co}_4(\text{N})(\text{O})^+$  および最終生成物  $\text{Co}_3(\text{N})(\text{O})^+$  の構造最適化計算を行い、それらのエネルギーを求めた。ADF を用いた計算では、Co 原子の脱離を含む過程において Co 原子の結合解離エネルギーを過大評価することがわかったので、既知の反応



における結合解離エネルギーの実験値(文献[2])を再現するように計算値を補正した。その結果、各化学種のエネルギーとして図 2 中に示した値が得られ、 $\text{Co}_4^+$  上において NO 吸着反応が発熱的に進行することが理論計算からも支持された。

最終生成物の始状態に対する相対エネルギーは、 $\text{Co}_4\text{O}^+$  と  $\text{Co}_4^+$  の反応において同程度となることから得られているため、O 原子導入によって  $\text{Co}_4\text{O}^+$  の反応断面積が小さくなることは、分子状吸着から解離吸着に移行するための遷移状態のエネルギーが高くなり、図 2 の点線のように反応過程に大きなエネルギー障壁が存在するようになるためと推測される。

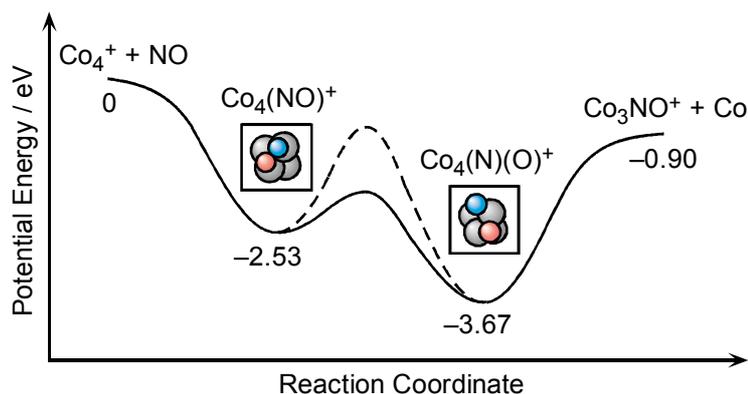


図 2:  $\text{Co}_4^+$  への NO 吸着反応過程を表すポテンシャル曲線。図中の数字は始状態を基準(0 eV)として計算によって求められた各化学種のエネルギー。 $\text{Co}_4\text{O}^+$  の反応においては、点線に示すように遷移状態のエネルギーが高くなっていると考えられる (本文参照)。

[1] T. Hanmura, M. Ichihashi, Y. Watanabe, N. Isomura, and T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **111**, 422 (2007).

[2] F. Liu, F.-X. Li, and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **123**, 064304 (2005).