

酸素分子による銅クラスターイオンの酸化反応：
反応のサイズ偶奇性の発現と消失

((株)コンポン研¹, 豊田工大²) ○平林慎一¹, 市橋正彦², 近藤 保²

【序】銅などの貴金属のクラスターでは、イオン化ポテンシャルや結合解離エネルギーなどと同様に、反応性においても魔法数や偶奇性が見出されており、電子殻模型によって説明されてきた。本研究では、銅クラスター正イオン Cu_n^+ ($n = 3-25$) と酸素分子との衝突反応実験を行い、その反応性と電子殻構造との関連を調べた。また、この反応機構を解明するために、反応生成物である Cu_nO_2^+ の衝突誘起解離実験を行い、 Cu_n^+ 上における酸素分子の吸着構造について考察した。

【実験】実験はタンデム型質量分析装置を用いて行った。イオンスパッタリング法により Cu_n^+ を生成し、室温(300 K)または液体窒素冷却した(~ 100 K)冷却室内で He 原子との多数回衝突によりクラスターの内部温度を設定した。四重極質量分析器により特定の質量数のイオンだけを選別し、反応室中で酸素分子と 1 回衝突条件下で反応させた。衝突エネルギーは 0.2–2.0 eV の範囲で制御した。反応により生成したイオンをもう一つの四重極質量分析器を用いて質量分析し、帰属した。得られた質量スペクトル中の未反応の親イオンと生成物イオンの強度から、絶対反応断面積を求めた。

【結果と考察】 Cu_n^+ と酸素分子との反応では、主に次のような 3 つの酸化反応が観測された。

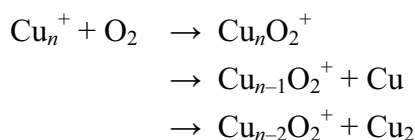


図 1 に衝突エネルギー 0.2 eV における各反応断面積のクラスターサイズ依存性を示す。電子的閉殻である 9 量体と 21 量体では全反応断面積が小さく、その隣の 10 量体と 22 量体では急激な反応断面積の増大が見られた。16 量体以下のサイズでは、酸化反応に際して Cu または Cu_2 の脱離を伴っており、反応断面積にはサイズによる偶奇性が観測された。このサイズ依存性は、反応中間体である Cu_nO_2^+ の結合解離エネルギーの偶奇性を反映していると考えられる。一方、17 量体以上では、 Cu_nO_2^+

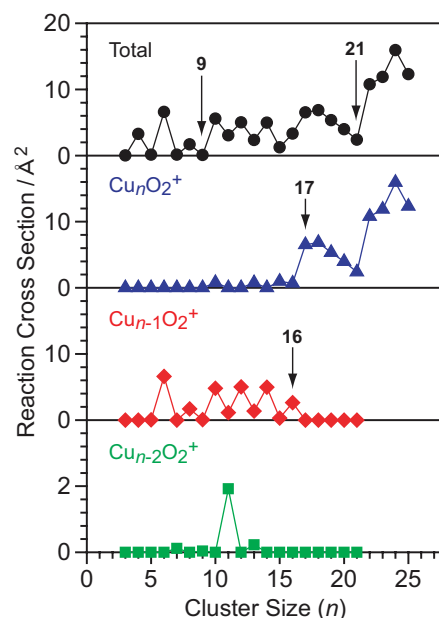


図 1. Cu_n^+ と O_2 との衝突反応による全反応断面積と Cu_nO_2^+ 、 $\text{Cu}_{n-1}\text{O}_2^+$ 、 $\text{Cu}_{n-2}\text{O}_2^+$ の生成断面積。 Cu_n^+ の内部温度は 300 K。

のみが観測され、Cu または Cu_2 の脱離は見られなかった。 Cu_nO_2^+ の生成断面積のサイズ依存性において、偶奇性は観測されなかった。

これらの反応機構を調べるために、各サイズで反応断面積の衝突エネルギー依存性を調べた。図 2 に見られるように、

16 量体では低エネルギーで生成イオンが $\text{Cu}_{16}\text{O}_2^+$ から $\text{Cu}_{15}\text{O}_2^+$ に切り換わるが、17 量体では比較的高いエネルギーで $\text{Cu}_{17}\text{O}_2^+$ から $\text{Cu}_{16}\text{O}_2^+$ への解離が進行することがわかった。このような相違は 16 量体以下と 17 量体以上とで明瞭に観測された。また、 Cu_nO_2^+ の生成に関しても、16 量体以下では衝突エネルギーとともに単調に減少する傾向を示すが、17 量体以上では活性化障壁の存在を示唆している。

Cu_n^+ 上に吸着した酸素分子の吸着構造を解明するために、 Cu_nO_2^+ の衝突誘起解離実験を行った。冷却室内に He とともに酸素を導入することにより Cu_nO_2^+ を生成した。これを質量選別し、反応室で Xe と衝突させて解離生成物イオンを検出した。図 3 に 0.2–5.0 eV の衝突エネルギーで測定した $\text{Cu}_{13}\text{O}_2^+$ の解離断面積を示す。100 K で生成した $\text{Cu}_{13}\text{O}_2^+$ では、主解離生成物イオンとして Cu_{13}^+ が検出され、その断面積は 0.2 eV 以下の低いエネルギー領域で立ち上がりを示すことがわかった。一方、Cu または Cu_2 の脱離による $\text{Cu}_{12}\text{O}_2^+$ と $\text{Cu}_{11}\text{O}_2^+$ の生成断面積は比較的高いしきいエネルギーが存在するように見える。このような Cu_n^+ および $\text{Cu}_{n-1}\text{O}_2^+$ の生成の傾向は他のサイズでも同様であった。酸素分子の脱離は準安定な分子状吸着種に由来し、Cu または Cu_2 の脱離は解離吸着種によるものとも考えることもできる。

以上の結果から、 Cu_n^+ と酸素分子との反応では、分子状吸着種を介して解離吸着種が生成し、酸化反応が進行すると推測される。

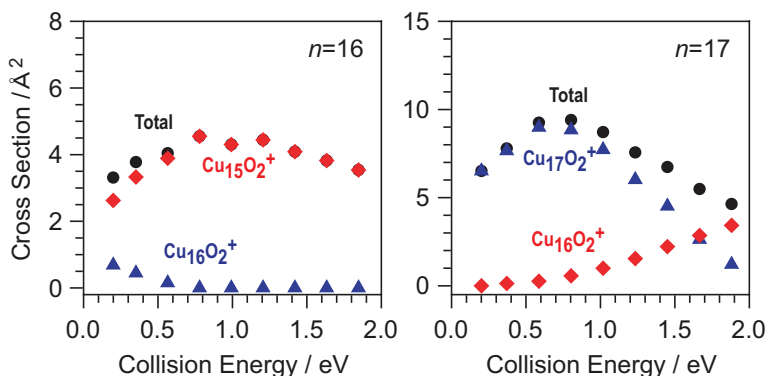


図 2. Cu_n^+ ($n = 16, 17$) と O_2 との衝突による酸化反応の断面積の衝突エネルギー依存性。

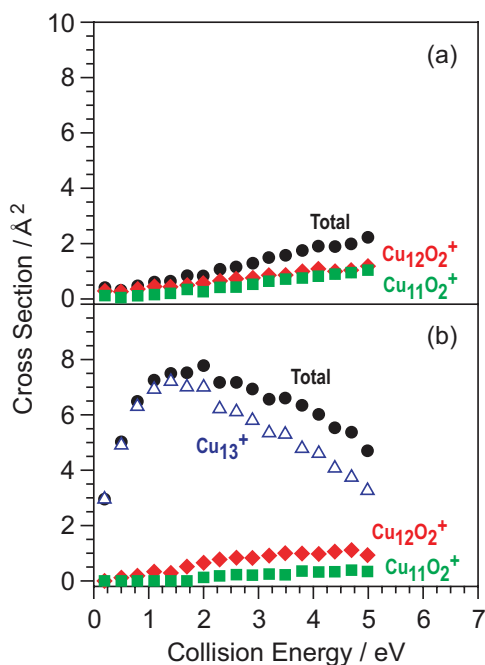


図 3. $\text{Cu}_{13}\text{O}_2^+$ と Xe との衝突による反応断面積の衝突エネルギー依存性。 $\text{Cu}_{13}\text{O}_2^+$ の生成温度は(a)300 K および(b)100 K。