

1P072

クロムクラスターイオンの気相酸化反応過程

(コンボン研¹, 東理大², 豊田工大³)

○伊藤智憲^{1,2}, 江頭和宏¹, 築山光一^{1,2}, 寺寄亨³

【序】クロムは 3d、4s 軌道が半閉殻であるため原子は大きなスピン磁気モーメントを持つ。そのため、組成や結合状態により磁性が変化に富む。例えば、固体のクロムは反強磁性体であるが、酸化物固体 CrO_2 は強磁性を示すことが知られている。また、気相に孤立したクラスターの場合には Cr_2^- の Cr 原子スピンは反強磁性結合であるが、 Cr_2O^- では強磁性結合を示すことが明らかにされてきた[1]。これらの例のように、クロムは酸素との結合によりスピンの結合様式が大きく変化する。このような背景からクロムの酸化反応過程に着目し、クロムクラスターイオン Cr_N^+ ($N=1-4$) と O_2 との反応について、イオントラップを用いて反応時間を制御した実験を行った。気相に孤立したクラスターイオンの実験で原子数を正確に選び、任意組成の Cr_NO_M^+ を個別に扱って、 Cr_N^+ と O_2 とが逐次反応する過程を解明することを狙いとした。

【実験】実験装置の概略を図 1 に示す。マグネトロンスパッタ法により生成したクロムクラスターイオンを四重極質量選別器によりサイズ選別し、線形イオントラップに導いた。イオントラップにバッファー He ガスと反応ガス O_2 とを一定流量で導入した。トラップ内部の酸素分圧は、直接測定することが難しいため、隣接する真空槽で測定した酸素分圧から 2×10^{-5} Pa と推定した。ここでクラスターイオンを反応時間 t にわたって捕捉し反応させた後、生成物イオン及び反応物イオンをトラップから引き出し、第二の四重極質量分析器により同定した。反応時間 t を変えながらこれを繰り返して、反応物と生成物のイオン強度の時間変化を測定した。

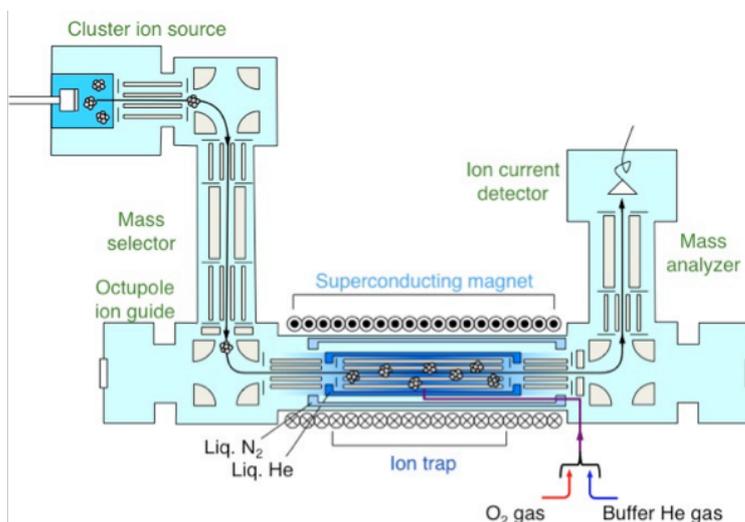


図 1：実験装置の概略図

【結果と考察】

(1) Cr^+ と O_2 との反応

重心系衝突エネルギー 2.6 eV の反応条件では Cr^+ と O_2 との反応生成物は検出されなかった。

(2) Cr_2^+ と O_2 との反応

Cr_2^+ の反応では Cr^+ と CrO^+ が生成物として検出された。図2に示すように、反応物 Cr_2^+ は反応時間とともに指数関数的に減少し、代わって Cr^+ と CrO^+ の検出量が増加した。さらに、中間生成物として Cr_2O^+ が検出された(図3)。なお、反応時間0 msにおいて微量の反応生成物が検出されているのは、 Cr_2^+ を蓄積する間にも僅かながら反応が進んでいるためである。

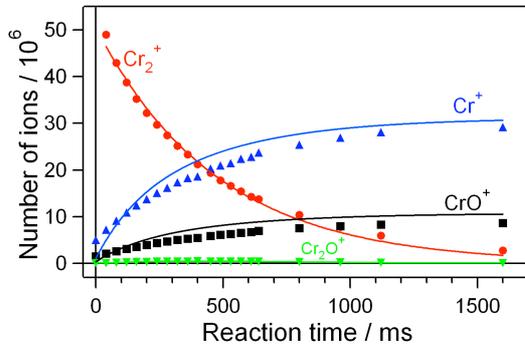


図2: Cr_2^+ の O_2 との反応におけるイオン量の時間変化
(データ点: 実験結果; 実線: 解析結果)

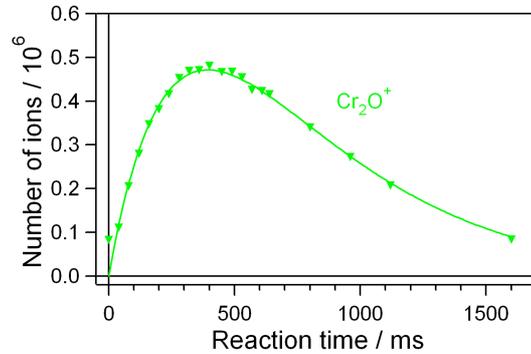


図3: 中間生成物 Cr_2O^+ のイオン量の時間変化
(図2の拡大図)

これらの結果から図4のような反応経路を考え、酸素分圧を一定とした擬一次反応を仮定して、中間生成物 Cr_2O^+ の時間変化から反応速度定数を導出したところ $k_1 = (1.8 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_2 = (6.0 \pm 0.9) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_3 = (6.4 \pm 1.0) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_4 + k_5 = 2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ が得られた。図2及び図3の実線が、これらの反応速度定数をもとに各イオン量の時間変化を計算した解析結果であり実験結果をかなり良く再現している。

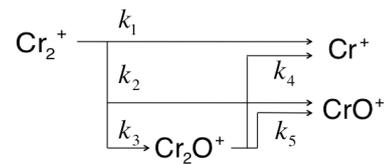


図4: 反応経路

さらに、トラップ内のイオンの平均速度が $\sim 1000 \text{ m/s}$ と見積もられたため、各反応速度定数 k_i に対応する反応断面積 σ_i はそれぞれ $\sigma_1 = 35 \text{ \AA}^2$ 、 $\sigma_2 = 10 \text{ \AA}^2$ 、 $\sigma_3 = 1.3 \text{ \AA}^2$ と算出された。全反応断面積($\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$)はランジュヴァン断面積 60 \AA^2 の約75%に達するため、 Cr_2^+ は O_2 に対して高い反応性があると結論した。但し、中間生成物 Cr_2O^+ を経由して最終生成物 Cr^+ と CrO^+ に至る経路は僅かであることがわかった。

(3) Cr_3^+ および Cr_4^+ と O_2 との反応

$N = 3, 4$ の結果についても、反応開始直後には中間生成物 Cr_2O^+ が同様に見られたが、トラップ中での多数回衝突の結果、いずれの場合にも最終的に生成物は Cr^+ と CrO^+ に収斂することが分かった。

References

- [1] K. Tono, A. Terasaki, T. Ohta, and T. Kondow, Phys. Rev. Lett. **90**, 133402 (2003); J. Chem. Phys. **119**, 11221 (2003).