

希ガスクラスタと金属クラスタイオンとの合流型衝突

ー 極低温クラスタ分光装置の開発に向けて

(コンボン研*、豊田工大**) ○尾高 英穂*、市橋 正彦**

[序] 金属クラスタと分子との複合体における化学反応は、クラスタサイズによって特異的に生成物や反応断面積が変化するため、興味深く研究されている。反応機構を解明するためには、クラスタの電子構造や複合体の幾何構造の理解が非常に重要である。これらの構造を明らかにするため、我々は赤外光を用いた分子吸着金属クラスタイオンの光解離スペクトルを測定してきた。通常、赤外光1光子では分子の脱離エネルギーに満たないためスペクトルは観測されないはずである。しかし内部エネルギーの高い分子吸着クラスタならば脱離が進行するため、ピーク幅が比較的広い赤外解離スペクトルが得られた。現在、分子吸着クラスタの構造を詳細に検討するため、合流型衝突を用いたヘリウム液滴による金属クラスタイオン捕獲装置の開発を行っている。この装置では、ヘリウム液滴を熱浴とする内部エネルギーの低下、およびヘリウム原子をプローブとする光脱離効率の改善が期待される。予備実験として、コバルトクラスタイオンとアルゴンクラスタとの合流型衝突実験を行った結果を報告する。

[実験] コバルトクラスタイオンは YAG レーザーの 2 倍波(532 nm, ~10 ns, 10 Hz)を用いたレーザー蒸発法により生成し、四重極質量選別器により特定のサイズのコバルトクラスタイオンを選択した。このイオンを四重極ディフレクターにより進行方向を 90° 曲げて衝突領域に導入した。また、アルゴンクラスタはパルスバルブを用いてイオンビームと同軸上に衝突領域に導入した。衝突領域においてイオンは相対速度の低いアルゴンクラスタと衝突する。衝突領域はイオンガイド内にあり、衝突によるイオンの発散を抑えてある。このようにして生成したイオンを質量分析器により分析した。

[結果と考察] コバルト 2 量体 Co_2^+ とアルゴンクラスタ Ar_N の衝突実験の結果を図 1 に示す。以下のような反応により Co_2^+Ar_n ($n \leq 16$) の生成が観測された。



質量スペクトルでは $n = 6$ と 7 の間で強度の急激な低下が見られる。この強度変化は、 Co_2^+Ar_6 が Co_2^+ を中心とした安定

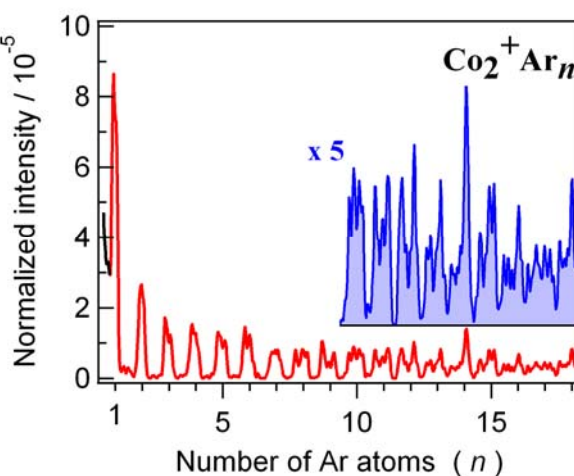


図 1. Co_2^+ と Ar_N の衝突により生成したイオンの質量スペクトル (赤)。親イオン(Co_2^+)の強度を 1 として生成物の強度を規格化した。青は強度を 5 倍に拡大したスペクトル。

な8面体構造をとっているためと考えられる。 Co^+Ar_6 でも同様の構造が報告されている¹。

衝突領域のイオンガイドのバイアス電位を変化させ、 Co_2^+ と Ar_N の相対速度に対する生成物イオン強度の依存性を測定した。質量スペクトルから求めた Co_2^+Ar_n ($n=1-8$)の強度と、相対速度との関係を図2に示す。生成物の強度はいずれのサイズであっても相対速度に対して同様の傾向を示している。全体的に、相対速度の低下とともに生成物強度が増加することがわかる。これは、相対速度の低下によって、 Co_2^+ と Ar との静電引力により衝突確率が高くなることに由来すると考えられる。一方、コバルト単量体 Co^+ とアルゴンクラスターの衝突に関して同様に測定したところ、 $0.8 - 2.2 \text{ km s}^{-1}$ の範囲で生成物強度はほぼ一定であった。

また、 Co^+ と Ar_N の合流型衝突において、アルゴンクラスターのパルス幅に対する生成物強度の変化を測定した(図3)。 Co^+Ar の強度はパルス幅とともに徐々増加している。一方、 Co^+Ar_n ($n=2-8$)の強度は $300 \mu\text{s}$ 以下で急激に減少し、 $300 \mu\text{s}$ 以上ではほぼ一定となっている。これはパルス幅の増加に伴うアルゴンとの多数回衝突により、 Ar 原子の脱離が起これり Co^+Ar へと解離するためと考えられる。

今後アルゴンクラスターの代わりにヘリウム液滴を用いて金属クラスターイオンとの合流型衝突実験を行う予定である。

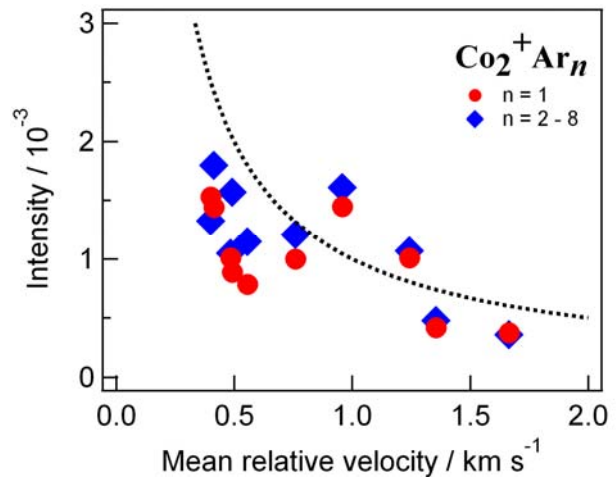


図2. Co_2^+Ar_n の強度と相対速度の関係。 $n=2-8$ は対応するサイズの強度の和をとったもの。点線は双曲線を示す。

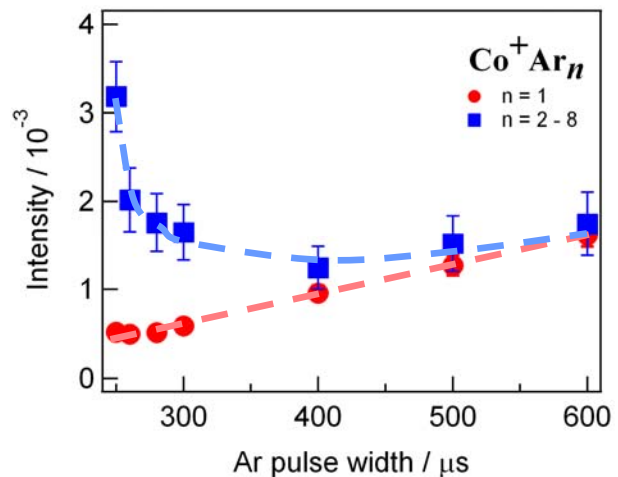


図3. Co^+Ar_n の強度とアルゴンクラスターのパルス幅との関係。 $n=2-8$ は対応するサイズの強度の和をとったもの。

¹ D. Lessen and P. J. Brucat, Chem. Phys. Lett. **149**, 10-13 (1988).