

## Al および Ti を添加した銅クラスター正イオンの安定性と NO に対する反応性

((株)コンポン研<sup>1</sup>, 豊田工大<sup>2</sup>) ○平林慎一<sup>1</sup>, 市橋正彦<sup>2</sup>

### Stability of Al- and Ti-doped copper cluster cations and their reactivity toward NO

(Genesis Res. Inst., Inc.<sup>1</sup>, Toyota Tech. Inst.<sup>2</sup>) ○Shinichi Hirabayashi<sup>1</sup>, Masahiko Ichihashi<sup>2</sup>

【序】金属クラスターの反応性は、サイズや電荷状態だけでなく異原子の導入など組成によっても大きく変化する。これまでに我々は銅クラスター正負イオンと一酸化窒素 NO との反応を調べ、クラスター負イオンに酸素原子を導入することによって、NO の吸着および反応性が劇的に向上することを見出した[1]。本研究では、アルミニウム Al およびチタン Ti を1原子添加した銅クラスター正イオン  $\text{Cu}_n\text{X}^+$  ( $\text{X} = \text{Al}, \text{Ti}$ ) を生成し、NO との衝突反応実験を行った。観測された添加クラスターの安定性や、反応断面積のサイズによる変化および異金属添加による効果を調べたので、その結果を報告する。

【実験】イオン銃から射出された4本のキセノンイオンビームを3つの Cu 板と1つの Al 板 (または Ti 板) に対して同時に照射することにより、Al および Ti 原子を添加した銅クラスターを生成した。ヘリウム原子で満たされた冷却室を通過させたのち、四重極質量分析器によりクラスターイオンの生成量を測定した。また、反応性を調べる際には、この四重極質量分析器を用いて特定の組成のクラスターイオンを選別し、反応室に導入した NO と衝突反応させ、生成したイオンを別の四重極質量分析器で質量分析した。一回衝突条件下で得られた質量スペクトルから、反応断面積を導出した。

【結果と考察】Cu/Al および Cu/Ti ターゲットを用いて得られた質量スペクトル中には、 $\text{Cu}_n^+$ に加えて  $\text{Cu}_n\text{Al}^+$  および  $\text{Cu}_n\text{Ti}^+$  が観測された。 $\text{Cu}_n^+$  の場合、クラスターサイズの偶奇による強度交代や電子的閉殻である9量体の後での急激な減少が観測されており、得られたサイズ分布がクラスターの安定性を反映していることを示している。図1にみられるように、 $\text{Cu}_n\text{Al}^+$  および  $\text{Cu}_n\text{Ti}^+$  の相対存在量の急激な減少

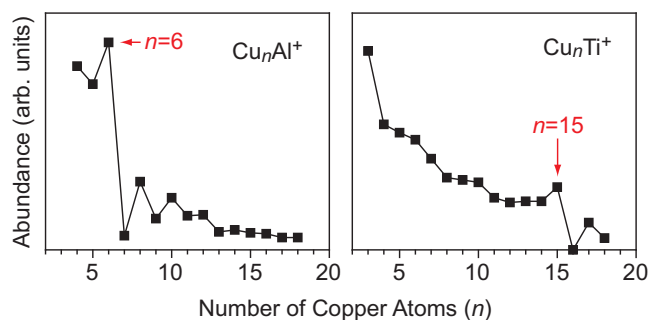


図1. イオンスパッタリング法によって生成した  $\text{Cu}_n\text{Al}^+$  および  $\text{Cu}_n\text{Ti}^+$  の相対存在量。

は  $n = 6$  および  $n = 15$  の後でみられた。 $\text{Cu}_6\text{Al}^+$  および  $\text{Cu}_{15}\text{Ti}^+$  の総価電子数は 8 および 18 であることから、これらのクラスターの高い安定性は電子的閉殻に起因すると考えられる[2]。また、 $\text{Cu}_n\text{Al}^+$  ( $n \leq 15$ ) では明瞭な偶奇性がみられており、総価電子数が偶数のクラスターが電子対生成によって安定化されていることを示唆している。一方で、これ以外には価電子数を反映したと考えられるクラスターの安定性は確認されなかった。

$\text{Cu}_n\text{X}^+$  ( $\text{X} = \text{Al}, \text{Ti}$ ) と NO との一回衝突反応では、主に Cu の脱離を伴う NO 吸着が観測されており、NO の吸着エネルギーが Cu 脱離を起こすほど大きいことを示している。クラスターのサイズが大きくなると、Cu の脱離が抑えられ、単純な NO 吸着もみられた。これは、吸着エネルギーが多数の振動自由度に緩和されるためと考えられる。図 2 に衝突エネルギー 0.2 eV における全反応断面積のクラスターサイズに対する依存性を示す。全体的に、添加クラスターでは、得られた反応断面積が銅単体クラスターに比べて非常に大きい上に、NO 吸着の際に Cu の脱離を伴っていることから、Al または Ti の添加によって NO の吸着エネルギーが増大していると考えられる。Al を添加した場合には、クラスターサイズ  $N \geq 9$  で偶奇性が顕著に現れ、総原子数が偶数のクラスターにおいて反応断面積が大きくなる。一方 Ti を添加すると、反応断面積はクラスターサイズとともに単調に増加するが、 $\text{Cu}_{11}\text{Ti}^+$  で最大値を示した後は急激に減少することがわかった。 $\text{Cu}_6\text{Al}^+$  および  $\text{Cu}_{15}\text{Ti}^+$  の極めて低い反応性や  $\text{Cu}_{N-1}\text{Al}^+$  ( $N \geq 9$ ) での偶奇性は、電子的安定性による NO 吸着エネルギーの低下と Cu 脱離エネルギーの増大によって説明できる。また、 $\text{Cu}_{N-1}\text{Ti}^+$  ( $N \leq 14$ ) が比較的大きな反応断面積を示すことは、Ti の d 電子が反応に関与しているためと推測される。

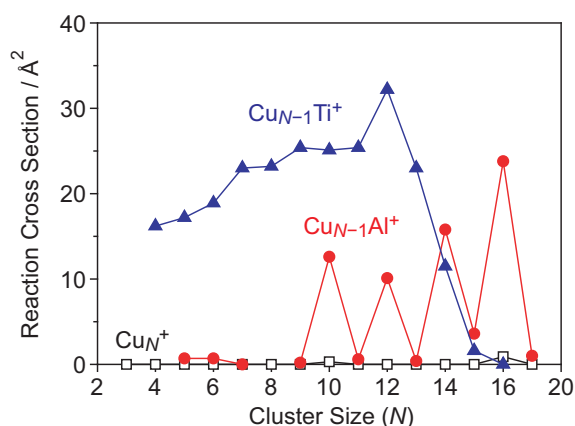


図 2.  $\text{Cu}_N^+$ ,  $\text{Cu}_{N-1}\text{Al}^+$ ,  $\text{Cu}_{N-1}\text{Ti}^+$  と NO との全反応断面積。衝突エネルギーは 0.2 eV。

効率良く NO を吸着するいくつかのクラスターについて、反応室に導入する NO 圧力を増加することにより多数回衝突条件下での反応を調べた。例えば、 $\text{Cu}_9\text{Al}^+$  と NO との反応では、一回衝突条件で観測された  $\text{Cu}_{9-m}\text{AlNO}^+$  ( $m = 0, 1, 2$ ) に加えて、 $\text{Cu}_6\text{AlO}_2^+$  が観測された。 $\text{Cu}_6\text{AlO}_2^+$  の生成量は NO の圧力に対して 2 次で増加していることから、次の NO 還元反応が起きていることを示している。



$\text{Cu}_{11}\text{Al}^+$  および  $\text{Cu}_{N-1}\text{Ti}^+$  ( $N = 8, 10, 12, 13$ ) でも、同様の生成イオンが観測されており、NO の還元反応が進行しているものと推定される。

[1] S. Hirabayashi and M. Ichihashi, *J. Phys. Chem. A* **118**, 1761 (2014).

[2] E. Janssens, S. Neukermans, and P. Lievens, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **8**, 185 (2004).