

## 分子吸着コバルトクラスターイオンのヘリウムクラスターへの挿入 — クラスター触媒の分光測定へ向けて

<sup>1</sup>コンボン研, <sup>2</sup>豊田工大

○尾高英穂<sup>1</sup>, 市橋正彦<sup>2</sup>

### Insertion of Co cluster ions with adsorbate molecules into He clusters - for the spectroscopic measurements of cluster catalysts

○Hideho Odaka<sup>1</sup>, Masahiko Ichihashi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> East Tokyo Laboratory, Genesis Research Institute, Inc., Japan

<sup>2</sup> Cluster Research Laboratory, Toyota Technological Institute, Japan

**【Abstract】** Spectroscopic measurements of cryogenically cooled metal clusters with adsorbate molecules are very powerful to understand the electronic and geometric structures of the clusters with attached molecules. We are developing a technique using  $\text{He}_N$  to cool down the clusters, and this time we have a plan to apply this method for  $\text{Co}_m^+(\text{NO})_x$ . To this purpose, cobalt cluster ions ( $\text{Co}_m^+$ ,  $m = 3 - 5$ ) were allowed to react with NO. As the results of the multiple collisions, sequential adsorption of NO ( $\text{Co}_m^+(\text{NO})_x$ ,  $x = 1 - 3$ ), and NO adsorption with Co atom release ( $\text{Co}_{m-1}^+\text{NO}$ ) were observed. Mass-selected product ion  $\text{Co}_3^+\text{NO}$  was allowed to collide with helium cluster  $\text{He}_N$  and cluster complex ( $\text{Co}_3^+\text{NOHe}_n$ ) was detected.

**【序】** 金属クラスター上で起こる化学反応機構を明らかにするためには、分光測定が非常に有力な手法である。特に気相中では、極低温に冷却した分子吸着クラスターを用いることで、分子吸着クラスターの電子構造や幾何構造に関する詳細な知見を得ることができる。この一つとして、分子吸着クラスターをヘリウムクラスターへ取り込ませる手法が考えられる。我々は最近、一酸化窒素を吸着させたコバルトクラスターイオン  $\text{Co}_m^+(\text{NO})_x$  を生成し、それをヘリウムクラスター  $\text{He}_N$  に取り込ませることに成功した。ここではこの結果に関して報告する。

**【実験】** 実験装置の概要を Fig. 1 に示す。コバルトクラスターイオンはレーザー蒸発法により生成し、ヘリウム気体を満たした気体室を通して並進エネルギーの分布を狭めた。続く四重極質量選別器(QMS)でコバルトクラスターイオンのサイズを選別した後、一酸化窒素気体を満たした気体室を通した。反応生成物を 2 つめの QMS で選別した後に、四重極イオンペンダー(QDEF)を用いて八極子イオンガイド(OPIG、衝突領域)に導いた。一方、ヘリウムクラスターは 16 K に冷却した極低温パルスバルブからヘリウム

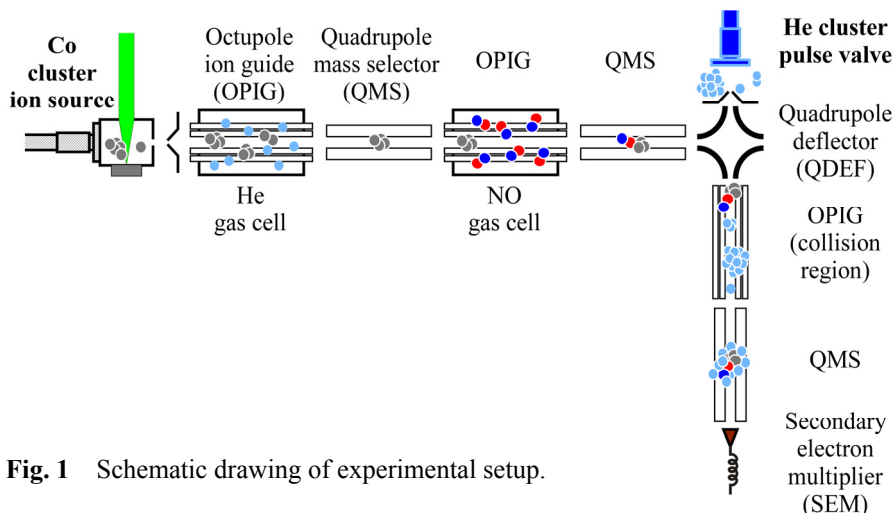
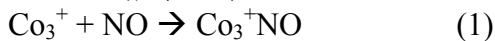


Fig. 1 Schematic drawing of experimental setup.

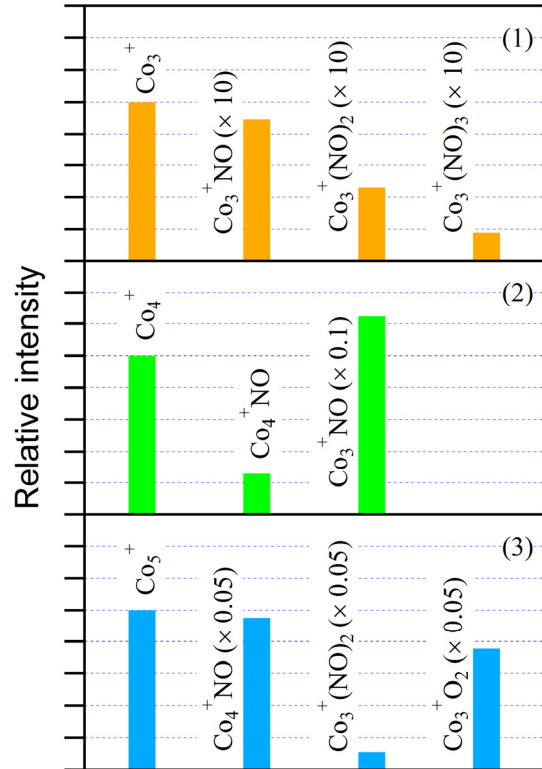
ム気体(純度 99.99995%以上)を押し圧 4 bar、パルス幅 35  $\mu\text{s}$  で噴出させることで生成した。このヘリウムクラスタのビームをスキマーにより切り出した後、衝突領域へ導入した。2つのビームの相対速度は衝突領域の OPIG 直流バイアス電位により制御した。合流衝突により生成したクラスター複合体を3つめの QMS を用いて質量分析し、二次電子増倍管(SEM)を用いて検出した。

**【結果・考察】** コバルトクラスターイオン、 $\text{Co}_m^+$  ( $m=3-5$ )、を約  $10^{-3}$  Torr の一酸化窒素を満たした気体室を通して得られた主な反応生成物の相対強度を Fig. 2 に示す。 $\text{Co}_3^+$ からは主に、NO が逐次吸着した  $\text{Co}_3^+(\text{NO})_x$  ( $x=1-3$ ) が生成した。 $\text{Co}_4^+$ からは NO の吸着に伴ってコバルト原子を放出した  $\text{Co}_3^+\text{NO}$ 、および NO が単純吸着した  $\text{Co}_4^+\text{NO}$  が主に生成した。 $\text{Co}_5^+$  の場合では NO の逐次吸着と共にコバルト原子の解離を伴った  $\text{Co}_4^+\text{NO}$ 、 $\text{Co}_3^+(\text{NO})_2$ 、 $\text{Co}_3^+\text{O}_2$  が主生成物だった。 $\text{Co}_3^+$ 、 $\text{Co}_4^+$ 、 $\text{Co}_5^+$  から得られた反応生成物が全イオン強度に占める割合は、それぞれ 0.20、0.93、0.97 であった。これは 1 回衝突の条件で得られた反応断面積の傾向をよく再現している。多数回衝突の結果、特に  $\text{Co}_3^+$ 、 $\text{Co}_4^+$  において、1 回衝突条件ではみられなかった NO が逐次吸着した生成物が得られている。これは NO 吸着に伴って増加した内部エネルギーを、分子との複数回衝突によって緩和したことにより生成物の寿命が増大したためと考えられる。これらの結果の中で

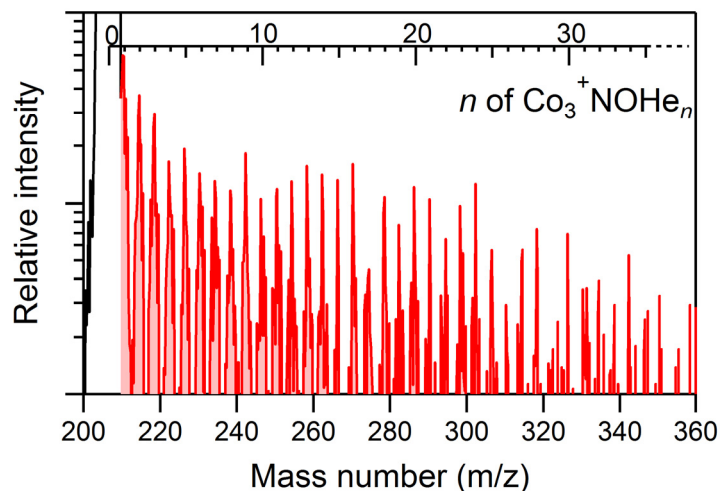


の反応式で表されるように、異なった経路で同じ生成物が得られている。生成経路の違いによる分子の吸着状態の差異が光解離スペクトルに現れる可能性があるため、これらは分光測定における比較対象として興味深い。

今回は信号強度が最も高い  $\text{Co}_4^+$  から生成した  $\text{Co}_3^+\text{NO}$  をヘリウムクラスタ  $\text{He}_n$  と衝突させた。結果として得られたクラスター複合体  $\text{Co}_3^+\text{NOHe}_n$  の質量スペクトルを Fig. 3 に示す。少なくとも 30 個程度のヘリウム原子付加が確認された。今後、得られたクラスター複合体を用いて赤外光解離測定を試みると共に、他の反応生成物のクラスター複合体を得られるようにする。



**Fig. 2** Relative intensity of dominant products of (1)  $\text{Co}_3^+ + \text{NO}$ , (2)  $\text{Co}_4^+ + \text{NO}$ , (3)  $\text{Co}_5^+ + \text{NO}$ .



**Fig. 3** Mass spectrum of  $\text{Co}_3^+\text{NOHe}_n$ .