

【序】気相中に孤立した金属クラスターと分子との反応は、担体の効果を切り離れた触媒反応という視点から重要であるばかりでなく、反応性の起源解明が期待される。我々は、クラスターサイズや異種原子導入による反応性変化に着目し、研究を行ってきた。金属元素は、多種類の同位体からなることが多く、また、反応の多くには水素原子が関与するため、生成物を質量分析するには、高分解能が必要となる。このため、電場・磁場二重収束型質量分析器を用いた高分解能反応分析装置を製作し、チタンクラスターイオン(およびその酸化物) Ti_n^+ , Ti_nO^+ ($n = 4-16$)と窒素 N_2 との反応生成物を解析した。

【実験】実験装置は、クラスター生成部、クラスター選別部、反応部、生成物分析部からなる(図1参照)。レーザー蒸発法にて生成した Ti_n^+ , Ti_nO^+ を四重極質量選別器によりサイズ選別する。このようにしてサイズのそろったクラスターイオンを窒素気体の入った反応室に導入する。この反応室中でクラスターイオンは窒素分子と1回衝突の条件で反応する。生成したイオンを二重収束型質量分析器にて質量分析し、同定した。

【結果】 Ti_n^+ , Ti_nO^+ と N_2 との反応 (衝突エネルギー 0.4 eV) では以下のような窒素吸着-Ti 脱離反応が観測された。



これらの反応断面積をサイズ n の関数として測定したところ、図2のようなプロットが得られた。 Ti_n^+ および Ti_nO^+ の反応断面積ともに、 $n = 13$ 付近で大きな変化が観測された。また、 $n \leq 11$ では Ti_nO^+ のほうが Ti_n^+ より大きな反応断面積を持ち、一方、 $n \geq 12$ では逆転して、 Ti_n^+ のほうがより大きな反応断面積を持つことがわかった。

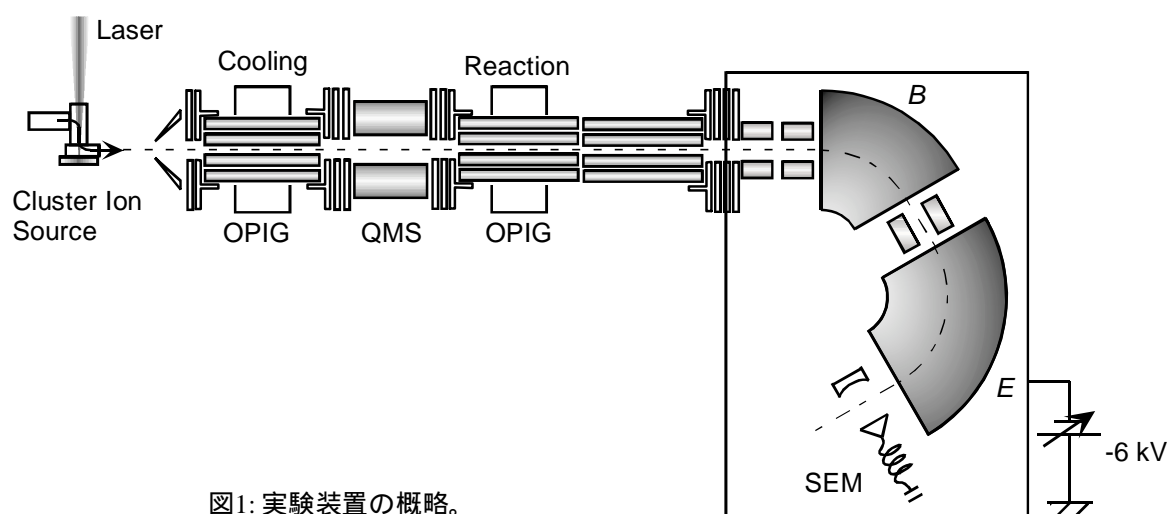


図1: 実験装置の概略。

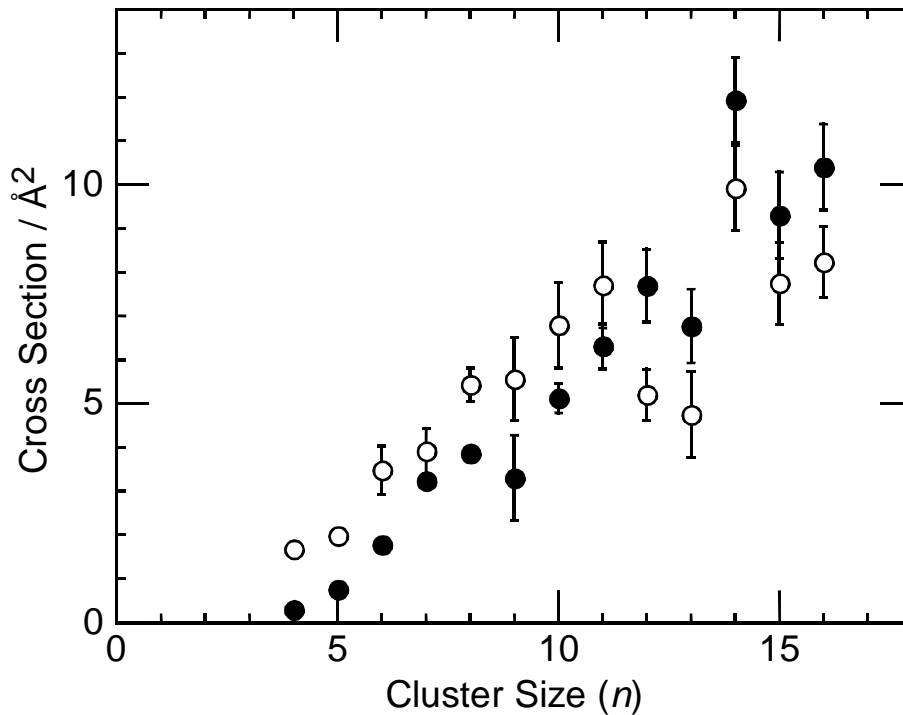
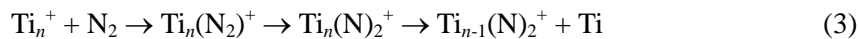


図2: 窒素との反応断面積。Ti_n⁺ (○)、Ti_nO⁺ (●)。

【考察】Ti_n⁺ の反応は、以下のような経路で進行しているものと考えられる。



窒素はまず分子状吸着した後、クラスター上で解離し、吸着エネルギーを使ってクラスターからTi原子を脱離する。Ti_nO⁺ の場合も同様と考えられる。

単純なエネルギー的観点では、Ti_n⁺ への吸着エネルギーが大きく、Ti_n(N)₂⁺ からのTi原子の脱離エネルギーが小さい場合に、反応断面積が大きくなる傾向にあると考えられる。Ti_n(N)₂⁺ の代わりに、近似的に、Ti_n⁺ からのTi原子の脱離エネルギーを考えると、n = 13では、n = 12, 14に比較して、大きな値を持つことが報告されている[1]。n = 13における反応断面積の減少は、この大きな脱離エネルギーによると推測される。他のサイズでは、Ti_n⁺ からの脱離エネルギーとの間に明確な逆相関が見られないので、吸着エネルギーの違いによる効果と考えられる。

また、n = 12を境にして、Ti_n⁺ と Ti_nO⁺ とで反応断面積の大小が逆転している要因は、クラスター内での酸素原子の位置によるものと考えられる。n ≤ 11ではクラスター表面に酸素原子が露出しており、この酸素原子に窒素原子が結合する。一方、n ≥ 12 ではクラスター内部にある酸素原子が表面のTi原子を不活性化し、吸着エネルギーの低下を引き起こすものと推定される。

[1] L. Lian, C.-X. Su, and P. B. Armentrout, J. Chem. Phys. **97**, 4084 (1992).