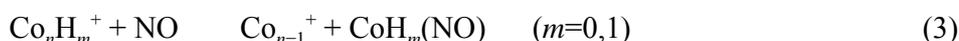


【序】金属クラスターの反応性はその電子構造と密接に関連していることが知られている。そのため、クラスターの電子構造を変化させると、反応性にも変化が現れることが予想される。近年、金属クラスターへの水素付加によりクラスターの磁気モーメントが変化することが報告されており(文献[1])、異原子導入がクラスターの電子構造の変化を引き起こすことが示唆されている。一方、水素原子のようにクラスター表面を動きやすい原子を導入すると、水素原子が移動して安定中間体を形成することによる反応促進効果も期待される。クラスターへの異原子導入が反応性に及ぼす影響を調べるために、本研究ではコバルトクラスターイオン Co_n^+ ($n=2-5$) およびその水素化物 Co_nH^+ ($n=2-5$) と、一酸化窒素 NO との反応断面積を測定し、サイズおよび水素原子導入による反応性変化を調べた。また、密度汎関数法による反応中間体の構造最適化計算を行い、その反応機構を考察した。

【実験】真空中で、約 15 keV に加速した Xe^+ または Ar^+ ビームを金属コバルト試料に照射して Co_n^+ 、 Co_nH^+ を生成させ、冷却室内で He 原子と多数回衝突させることにより冷却した。四重極質量選別器で特定のイオンのみを選別したのち、これを親イオンとして反応室に導入した。反応室には NO 気体が満たされており、一回衝突条件のもとで反応により生成したイオンを、四重極質量選別器で質量選別し同定した。

【結果】いずれの親クラスターイオンに対しても、NO 吸着(式 1)・NO 分解(式 2)・クラスター解離(式 3)の 3 種類の反応が観測された。



測定されたこれらの反応断面積を図 1 に示す。親クラスターイオン Co_n^+ に対しては、NO

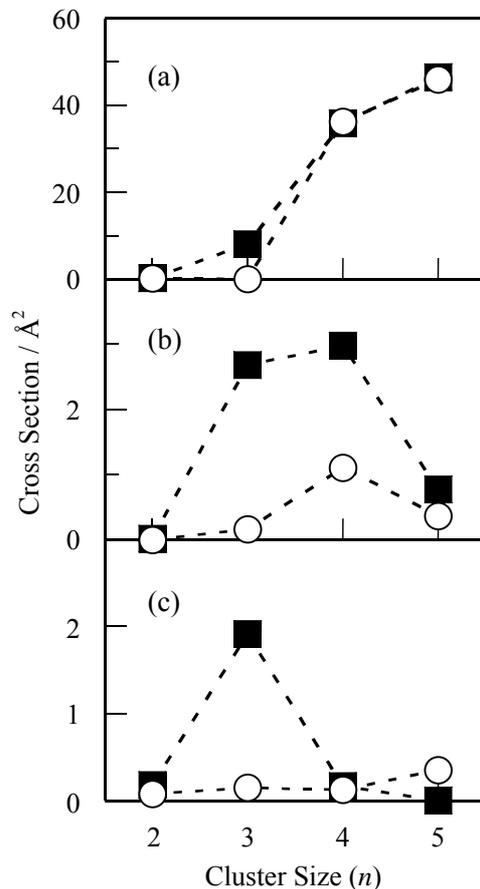


図 1: 親イオン Co_n^+ (○) および Co_nH^+ (■) の反応断面積。(a)NO 吸着、(b)NO 分解、(c)クラスター解離。衝突エネルギーは 0.2 eV。

吸着の断面積はサイズとともに増大し、NO 分解・クラスター解離の断面積には顕著なサイズ依存性が見られなかった。一方、親クラスターイオンに水素原子を導入することによって、特定のサイズでのみ反応が促進されることが明らかになった。図 1 に見られる通り、 $n=3$ においては 3 種類全ての反応断面積が、 $n=4$ においては NO 分解の反応断面積が顕著に増大している。

【考察】これらの反応は何種類かの反応中間体を経由して進行すると考えられる。例えば NO 分解については、まず親クラスターイオン Co_nH_m^+ 上に NO が分子状吸着した $\text{Co}_n\text{H}_m(\text{NO})^+$ が生成し、続いて NO 分子が解離吸着した $\text{Co}_n\text{H}_m(\text{N})(\text{O})^+$ となり、そこから中性種として CoOH_m が脱離することで、最終生成物 $\text{Co}_{n-1}\text{N}^+$ が観測されると考えられる。水素原子導入によって反応が促進される理由を解明するために、ADF(Amsterdam Density Functional package)を用いた密度汎関数法により、反応中間体および最終生成物の構造最適化計算を行った。

図 2 に Co_3^+ と Co_3H^+ に対する NO 分解反応の模式的なポテンシャルエネルギー曲線を示す。 Co_3H^+ 上では、分子状吸着中間体 $\text{Co}_3\text{H}(\text{NO})^+$ は、1 eV エネルギー的により安定な解離吸着中間体 $\text{Co}_3\text{H}(\text{N})(\text{O})^+$ に移行しやすく、全体の反応も発熱的であるため、容易に NO 分解が進行すると考えられる。一方 Co_3^+ 上では、解離吸着中間体 $\text{Co}_3(\text{N})(\text{O})^+$ および CoO が、 $\text{Co}_3\text{H}(\text{N})(\text{O})^+$ や CoOH ほどには安定化されない。そのため全体の反

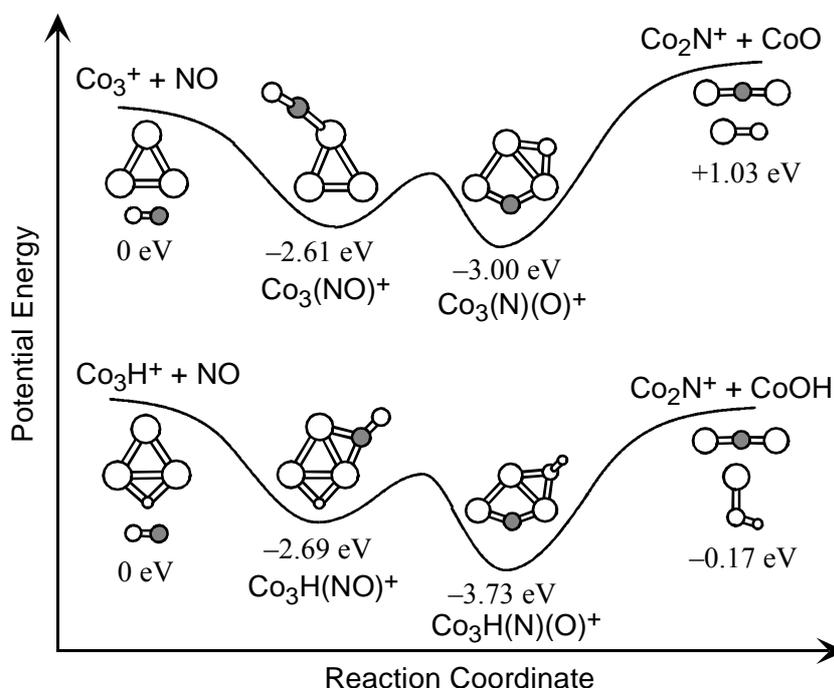


図 2: Co_3^+ 、 Co_3H^+ 上における NO 分解反応の模式的なポテンシャルエネルギー曲線。図中に示した最適化構造およびエネルギーは、ADF を用いた密度汎関数計算により求めた。

応が吸熱的であり、実験した衝突エネルギー領域(0.1–1.0 eV)では反応断面積が小さい値を示すと考えられる。観測された反応断面積の衝突エネルギー依存性は、NO 分解が、 Co_3H^+ 上では発熱的、 Co_3^+ 上では吸熱的に進行することを支持している。 Co_3H^+ 上においては、 $-\text{OH}$ 基を形成することにより、解離吸着中間体と CoOH がエネルギー的により大きく安定化されると考えられる。

[1] M. B. Knickelbein, *Chem. Phys. Lett.* **353**, 221 (2002); *J. Chem. Phys.* **116**, 9703 (2002).