

2B10 中性酸化金属クラスターの同定およびその反応性

(コロラド州立大学・化学) ○松田 欣之, Elliot R. Bernstein

【序】バルクの酸化金属表面上の触媒反応は、通常中性の酸化金属表面で起こる。そのため、中性の酸化金属クラスターは、触媒反応のメカニズムについて、分子レベルで研究ができるよいモデルの一つである。しかしながら、中性の酸化金属クラスターの質量分析的研究において、クラスターのイオン化過程での解離が、常に問題となってきた。

本研究では、酸化金属クラスターのイオン化過程に、真空紫外一光子イオン化を適用し、クラスターを解離させることなくイオン化することで、質量分析による中性の酸化金属クラスターの同定を可能とした。また、反応セルを用いて、中性の酸化金属クラスターとCO、NO、SO₂などの反応気体の衝突による反応生成物の観測を行った。

【実験】酸化金属クラスターは、金属、酸化金属のレーザー蒸発およびO₂/Heガスとの混合により生成した。酸化金属クラスターの質量スペクトルは、イオン化光として、主に118 nm、193 nm レーザーを用いて、TOF型の質量分析計で観測した。真空紫外光(118 nm)は、Nd:YAGレーザーの第三高調波(355 nm)を、希ガスセル(Xe:Ar=1:10)に入射し、三倍波発生することにより、発生した。クラスターの反応セルの実験には、クラスターを反応気体で満たした衝突セルを通過させ、クラスターと反応気体の衝突による生成物を質量分析計で観測した。

【結果】図1に、(a)118 nm一光子、(b)193 nm多光子イオン化により観測された酸化ジルコニウム(Zr_mO_n)クラスターのZr₂O_n領域の質量スペクトルを示す。2つのスペクトルは、イオン化レーザーの波長以外、同じ条件で測定された。118 nm光イオン化で観測されるZr₂O₄⁺とZr₂O₅⁺のマスピークの構造は、Zr原子の同位体による。一方、193 nm光イオン化で観測されるZr₂O₃⁺については、それぞれの同位体のマスピークのブロードニングのため、同位体の構造は分離して観測されない。この結果は、Zr₂O₃⁺が、193 nm多光子イオン化過程での解離によるフラグメントであることを示す。一方、

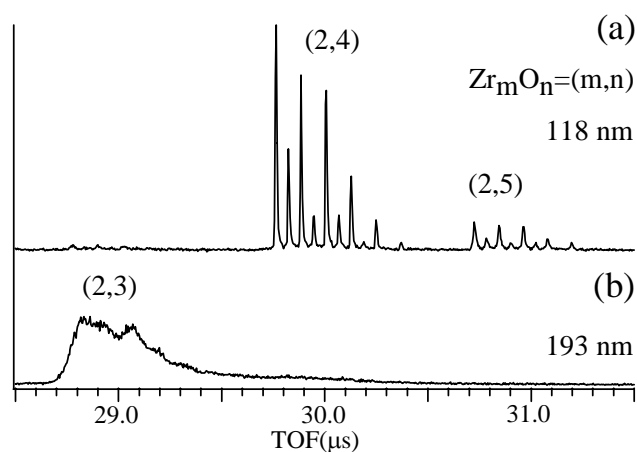


図1 (a)118 nm、(b)193 nm光イオン化で観測された酸化ジルコニウムの質量スペクトル

118 nm 光イオン化で観測されるマスピークのFWHMは、10 ns以下である。この幅は、118 nm レーザー発生に使用した355 nm レーザーの時間幅と同等であり、解離によるブロードニングの成分を含んでいない。118 nm一光子イオン化における余剰エネルギーとDFT計算で見積もられるクラスターの解離エネルギーの関係からも、118 nm光イオン化においてクラスターの解離が起こらないことが導かれる。このように、118 nm光イオン化により、中性

の酸化金属クラスターを解離させることなく、イオン化できる。また、一光子イオン化過程のイオン化効率、クラスターのサイズによって、大きく異なると考えられる。よって、118 nm 光イオン化により観測されたマススペクトルは、中性のクラスターの分布を反映するものであると考えられる。真空紫外一光子イオン化を、酸化金属クラスターの質量スペクトルの測定に適用することにより、生成される中性の安定クラスター種およびクラスターの分布の同定を可能とした。

次に、酸化バナジウムクラスターについて行った反応セルの実験結果を示す。図 2 に、CO を反応セルに導入して、193 nm 光イオン化により測定した酸化バナジウムクラスターの質量スペクトルを示す。図 2(a) は、反応セルをポンプして測定した質量スペクトル、(b) から (d) は、それぞれ、図中に示す圧力まで、反応セルに CO を導入して測定した質量スペクトルである。キャリアーガスに 100% He を使用したため、図 2(a) に示されるように、実験システムの残余酸素により、oxygen-poor な酸化金属クラスターが生成される。CO をセルに導入することにより、新たに、 V_8CO_3 、 V_8CO_4 、 V_8CO_5 などの炭素を含んだクラスターが現れる。CO の圧力の増加とともに、それらの炭素を含んだクラスターの強度比は、酸化金属のピークと比べ、増加する。この結果は、反応セル内で酸化バナジウムクラスターと CO が衝突し、吸着もしくは、反応が起きていることを示す。

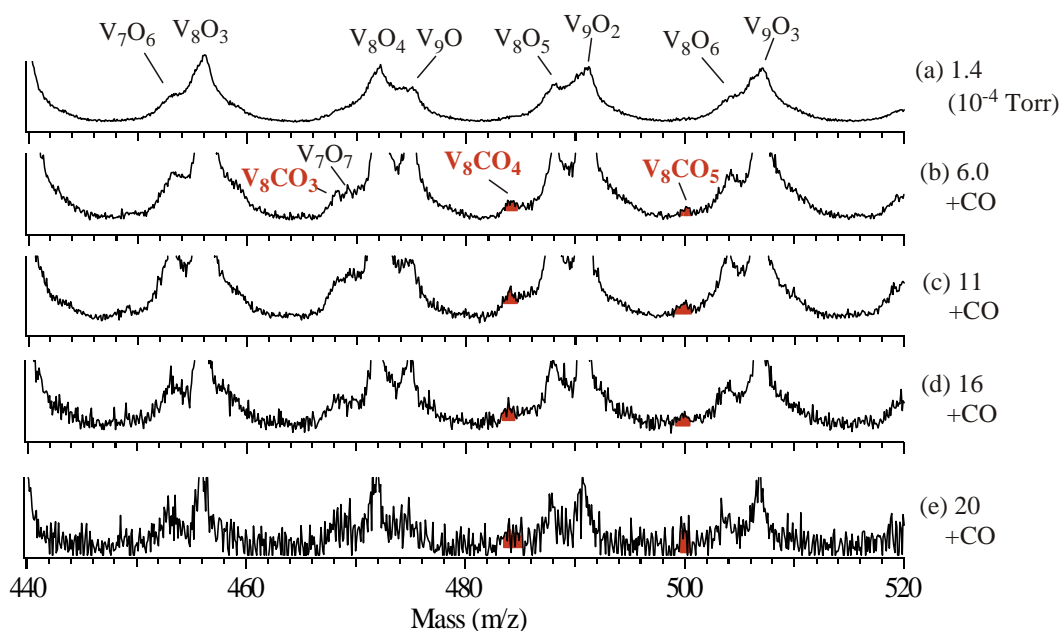


図2 COを反応セルに導入して測定した酸化バナジウムクラスターの質量スペクトルは、193 nm光イオン化と~100%Heキャリアーガスを用いて測定された。スペクトルの右に示される数字は、反応セルの圧力で、単位は、 10^{-4} Torrである。

講演では、他の酸化金属クラスターや反応気体についての反応セルの実験の結果についても、併せて報告する予定である。