

## コバルトクラスターイオンへの一酸化窒素の2分子吸着と 吸着分子の反応

((株)コンボン研<sup>1</sup>、豊田工大<sup>2</sup>、中央大院・理工<sup>3</sup>)  
半村 哲<sup>1</sup>、市橋 正彦<sup>2</sup>、大川 隆司<sup>3</sup>、近藤 保<sup>2</sup>

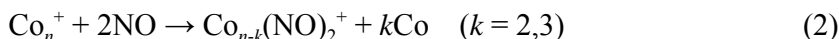
【序】我々はこれまでに、コバルトクラスターイオン  $\text{Co}_n^+$  ( $n=2-10$ )と一酸化窒素 NO との衝突反応を調べ、1回衝突条件では



のように化学吸着反応が進行し  $\text{Co}_{n-1}(\text{NO})^+$  が主生成物として観測されること、4量体以上における吸着断面積は  $\text{Co}_n^+$  と NO との静電相互作用から見積もられる衝突断面積の上限値 (Langevin 断面積) とほぼ等しいことを見出した。金属触媒においては、表面に吸着して活性化された分子が、入射してくる他の分子と反応するものと考えられる。従って、クラスター上に吸着した複数の分子の反応が、金属上における触媒反応と直接的に比較できると考えられる。このような観点から、本研究では2回衝突条件における  $\text{Co}_n^+$  ( $n=2-10$ ) と NO との反応を調べた。また、2回衝突条件で観測された反応についてより詳細な機構を調べるために、親イオンとして  $\text{Co}_m(\text{NO})^+$  ( $m=3-9$ ) を生成し、NO との1回衝突実験を行った。

【実験】真空中で、約 15 keV に加速した  $\text{Xe}^+$  ビームを金属コバルト試料に照射して  $\text{Co}_n^+$  を生成し (イオンスパッタリング法) 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サイズの親クラスターを選別したのち、衝突室内で NO と反応させた。このとき衝突室内の NO 圧力を  $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$  Torr の間で変化させることにより、衝突回数を制御できる。生成したイオンを四重極質量選別器で質量選別し検出した。

【結果と考察】衝突室内の NO 圧力  $3 \times 10^{-4}$  Torr における  $\text{Co}_n^+$  と NO との反応では、1回衝突条件でも観測された1分子の NO 化学吸着 (式 (1)) のほかに、NO の2分子吸着 (式 (2))、2分子の NO の反応による NO 分解 (式 (3)) が新たに観測された。



NO 圧力を変化させて生成物強度比の圧力依存性を測定したところ、NO の2分子吸着および NO 分解による生成物の強度はいずれも NO 圧力の2乗に比例して増大することがわかった。このため、これらの生成物はクラスターへの NO の2回衝突によって生成していると推測される。図1に全イオンに対するこれらの反応生成物の強度比を示す。NO

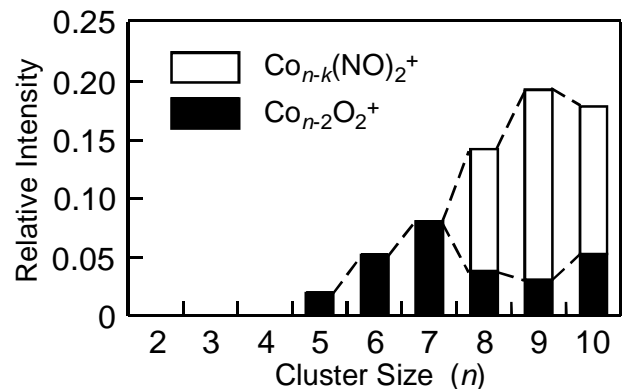
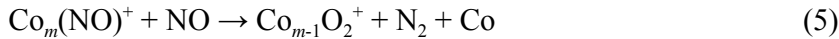
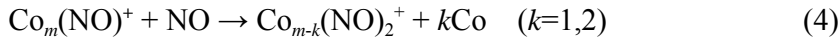


図1:  $\text{Co}_n^+$  と NO との2回衝突反応による各生成物の、全イオンに対する強度比 ( $k=2,3$ )。衝突室内の NO 圧力は  $3 \times 10^{-4}$  Torr。  $\text{Co}_n^+$  の衝突室への入射エネルギーは 0.2 eV (重心系)。

分解は5量体以上のサイズの親イオンで観測され、7量体で特に顕著に進行する。一方、NOの2分子吸着は8量体以上で進行する。

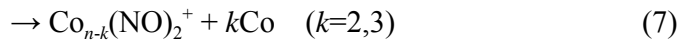
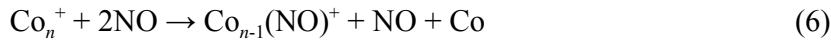
NOの2回衝突による反応機構をさらに詳細に調べるため、 $\text{Co}_m(\text{NO})^+$ とNOとの衝突実験を行った。冷却室内にHeとNOを約1000:1の割合で導入し、冷却室内でクラスターにNOを吸着させ $\text{Co}_m(\text{NO})^+$ を生成した。これを親イオンとして質量選別し、衝突室内でNOと1回衝突条件で反応させ、生成したイオンを検出した。

$\text{Co}_m(\text{NO})^+$ とNOとの反応により、親イオンへのNO吸着(式(4))と、NO分子同士の反応によるNO分解(式(5))が観測された。



これらの反応断面積を図2に示す。NO吸着は $m \geq 7$ で、NO分解は $m \geq 4$ で進行する。

$\text{Co}_n^+$ へのNOの逐次的な吸着を考えると、まず1分子目のNOが吸着して $\text{Co}_{n-1}(\text{NO})^+$ が生成する(式(6))。2分子目のNOの衝突によって $n \geq 5$ ではCoが脱離しNOの2分子吸着が起こる(式(7))。そのうちのある割合で吸着NO分子同士の反応が進行し、 $\text{Co}_{n-2}\text{O}_2^+$ が生成する(式(8))。特に、 $n=5-7$ では吸着NO分子同士の反応は確率1で進行する。



このような反応過程を考えると、 $\text{Co}_n^+$ へのNOの2回衝突においてNOの2分子吸着(式(2))、NO分解(式(3))がそれぞれ $n \geq 8$ ,  $n \geq 5$ で観測されることは、 $\text{Co}_m(\text{NO})^+$ とNOとの反応においてNO吸着(式(4))、NO分解(式(5))のそれぞれの反応断面積が $m \geq 7$ ,  $m \geq 4$ で大きな値をとることによって説明される。

$\text{Co}_n^+$ とNOとの2回衝突では、NO分解の進行が $n=7$ で極大となっている(図1)。1分子目のNO吸着の反応断面積はあまりサイズ依存性を持たないことから、2分子目のNOの吸着・分解過程の反応断面積の違いがサイズ依存性に大きく寄与する。 $n=7$ においては、まず1分子目のNO吸着によって $\text{Co}_6(\text{NO})^+$ が生成する。この $\text{Co}_6(\text{NO})^+$ にさらに2分子目のNOが吸着し、NO分解反応が進行する。しかし $\text{Co}_6(\text{NO})^+$ を親イオンとしてNOと反応させたときのNO分解の反応断面積は極大となっておらず(図2)、2回衝突で得られた結果を説明できない。これは2回衝突における中間体である $\text{Co}_{n-1}(\text{NO})^+$ と、反応断面積の測定に用いた親イオン $\text{Co}_m(\text{NO})^+$ とで、内部エネルギーが異なっていることに起因すると考えられる。2回衝突における中間体 $\text{Co}_{n-1}(\text{NO})^+$ は比較的高い内部エネルギーを持つため、ここに2分子目のNO吸着による吸着エネルギーが導入されると、効率よくCoが脱離して式(7)の反応が起こりNO分解が進行する可能性が高い。 $\text{Co}_6(\text{NO})^+$ においては内部エネルギーの増加に伴う反応断面積の増加が他のサイズと比べて特に顕著であると考え、2回衝突において $n=7$ でNO分解が効率よく進行することが説明できる。

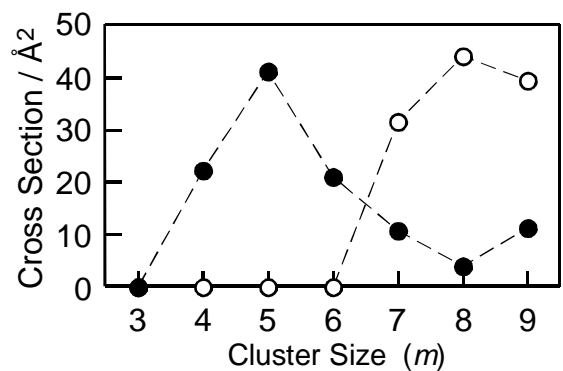


図2: 親イオン $\text{Co}_m(\text{NO})^+$ とNOとの衝突による $\text{Co}_{m-k}(\text{NO})_2^+$ (○),  $\text{Co}_{m-1}\text{O}_2^+$ (●)生成の反応断面積。衝突エネルギーは0.2 eV。