

コバルトクラスターイオン上の NO の反応

((株)コンポン研¹、豊田工大²、中央大院理工³)半村 哲¹、市橋 正彦²、大川 隆司³、近藤 保²

【序】我々はこれまでに、コバルトクラスターイオン Co_n^+ ($n=3-10$) と一酸化窒素 NO との反応によって、一回衝突条件では NO 吸着による $\text{Co}_{n-1}(\text{NO})^+$ の生成が主反応になること、また、多数回衝突条件では NO 分解による $\text{Co}_{n-2}\text{O}_2^+$ の生成、および NO の 2 分子吸着による $\text{Co}_{n-k}(\text{NO})_2^+$ ($k=2,3$) の生成が進行することを見出してきた。多数回衝突による生成物強度の NO 圧力依存性を測定することで、いずれの反応も NO の 2 回衝突により進行していることが明らかになった。2 回衝突反応においては、まず 1 分子目の NO がクラスターに吸着して $\text{Co}_{n-1}(\text{NO})^+$ が生成し、そこに 2 分子目の NO が吸着することでさらに反応が進行して最終生成物に到るといふ、段階的な過程が起こると考えられる。このような段階的な反応過程を詳細に理解する目的で、本研究ではコバルトクラスターに 1 分子の NO をあらかじめ吸着させた $\text{Co}_n(\text{NO})^+$ を親イオンとして生成し、一回衝突条件における NO との反応性を調べた。また、密度汎関数計算の結果と比較して反応機構を考察した。

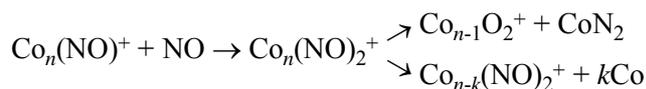
【実験】真空中で、15 keV 程度に加速した Xe^+ ビームを金属コバルト試料に照射してコバルトクラスターイオンを生成した (イオンスパッタリング法)。冷却室内で He に微量の NO を混合した気体中を通過させることでクラスターに NO を吸着させ、室温程度に冷却された親イオン $\text{Co}_n(\text{NO})^+$ ($n=3-10$) を得た。四重極質量選別器で特定のサイズの親イオンのみを選別したのち、反応室内で一回衝突条件のもとで NO と反応させ、生成したイオンを四重極質量選別器で質量選別し検出した。

【結果と考察】 $\text{Co}_n(\text{NO})^+$ と NO との衝突により、クラスター上で NO 分子同士が反応したことを示す NO 分解 (式 (1)) と、Co の脱離を伴う親イオンへの NO の 2 分子吸着 (式 (2)) の二種類の反応が観測された。



これらの反応断面積を図 1 に示す。 $4 \leq n \leq 6$ では NO 分解のみが観測され、その反応断面積は 5 量体で極大を示した。一方、 $n \geq 7$ では NO の 2 分子吸着が主反応となっており、サイズによって主反応が特徴的に切り替わることがわかった。

このようなサイズ依存性を解釈するために、反応が以下のような過程によって進行していると仮定した。



衝突した NO はまず親イオン上に吸着し、2 分子の NO が吸着した中間体 $\text{Co}_n(\text{NO})_2^+$ が、二種類の反応に共通の中間体として形成される。この中間体は、2 分子目の NO の吸着エネルギーに起因

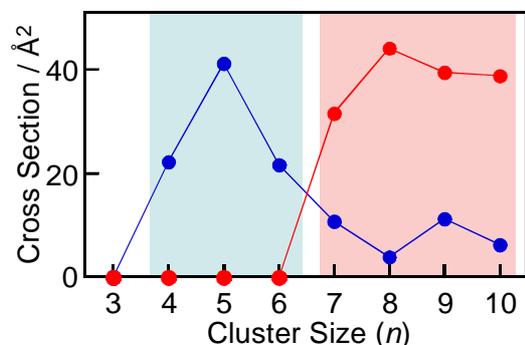


図 1: $\text{Co}_n(\text{NO})^+$ と NO との反応による、NO 分解 (●) および Co 脱離を伴う NO の 2 分子吸着 (●) の反応断面積のサイズ依存性。衝突エネルギーは 0.2 eV。

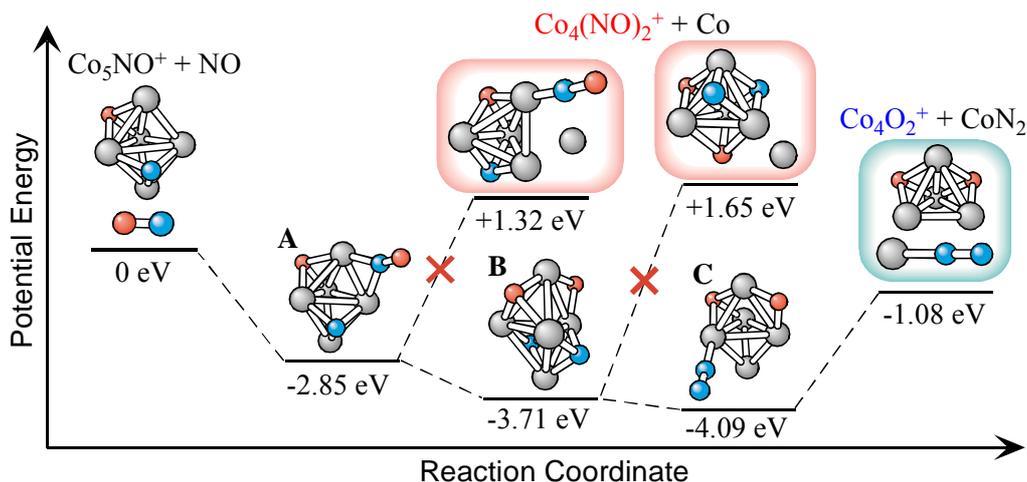


図 2: $\text{Co}_5(\text{NO})^+$ と NO との反応による、 NO 分解および NO の 2 分子吸着に対応するポテンシャルの模式図。図中の最適化構造およびエネルギーは、ADF を用いた密度汎関数計算により求めた。灰色は Co 、青は N 、赤は O を示す。

する大きな内部エネルギーを持つため、何らかの化学種を放出して安定化する。一方の NO 分解は、中間体上で 2 個の N 原子が結合して N_2 が形成されたのち CoN_2 が脱離することで進行する。もう一方の NO の 2 分子吸着は、中間体から 1 個ないし 2 個の Co 原子が脱離することで進行する。 NO の 2 分子吸着が $n \leq 6$ で観測されないのは、何らかの要因によって $\text{Co}_n(\text{NO})_2^+$ からの Co 原子の脱離が抑制されていることによると考えられる。

このように仮定した反応機構の妥当性を検証するために、ADF (Amsterdam Density Functional package) を用いた密度汎関数法により、親イオン、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 $\text{Co}_5(\text{NO})^+$ と NO との反応におけるポテンシャルの模式図を示す。親イオン上に吸着している 1 分子目の NO は、 N 原子と O 原子に解離吸着している。2 分子目の NO はまず親イオンに分子状に吸着し (A)、解離吸着中間体 (B)、 N_2 が形成された中間体 (C) を経て Co_4O_2^+ の生成に到る (NO 分解)。図に見られるとおり、 NO 分解は発熱的に進行する。一方、 $\text{Co}_4(\text{NO})_2^+$ が生成する過程はいずれも吸熱的であるため、 NO の 2 分子吸着は進行し得ない。これは中間体 A, B からの Co 原子の解離エネルギーが非常に大きいことに起因する。例えば、中間体 B からの Co 原子の解離エネルギーは 5.36 eV であり、 Co_5^+ からの Co 原子の解離エネルギー 2.84 eV [1] に比べて 2.5 eV 程度大きい。 $n \leq 6$ における中間体 A, B では、 N または O がどの Co 原子とも結合を形成しているため、 Co 原子の脱離にはより多くの結合を切断する必要がある。これが解離エネルギーを大きくしている要因である。一方 $n \geq 7$ における中間体 $\text{Co}_n(\text{NO})_2^+$ では、 N 、 O との結合に関与していない Co 原子が存在する (図 3 参照)。例えば、 $\text{Co}_7(\text{NO})_2^+$ からこのような Co 原子を解離して $\text{Co}_6(\text{NO})_2^+$ を生成させるための解離エネルギーは、密度汎関数計算によって 3.55 eV と求められる。これは $\text{Co}_5(\text{NO})_2^+$ からの Co 原子の解離エネルギーよりも 2 eV 近く小さい値である。そのため $n \geq 7$ においては、 Co 脱離を伴う 2 分子吸着の過程が発熱的となり容易に進行すると考えられる。

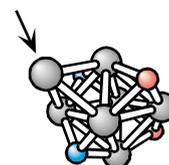


図 3: 中間体 $\text{Co}_7(\text{NO})_2^+$ の最適化構造。矢印はいずれの N 、 O とも結合していない Co 原子を示す。

[1] D. A. Hales, C.-X. Su, L. Lian, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **100**, 1049 (1994).