

## 金属クラスターイオン上に吸着したメタノールの赤外光解離分光

(コンボン研<sup>1</sup>, 中央大院理工<sup>2</sup>, 豊田工大<sup>3</sup>)

平林慎一<sup>1</sup>, 大川隆司<sup>2</sup>, 市橋正彦<sup>3</sup>, 近藤 保<sup>3</sup>

【序】これまで、我々はニッケルクラスターイオン  $\text{Ni}_n^+$  ( $n = 3-11$ ) とメタノール  $\text{CH}_3\text{OH}$  との反応を研究し、反応断面積と反応過程がクラスターサイズとともに劇的に変化することを見出した[1]。本研究では、金属クラスター上に吸着した分子の構造を決定するために、タンデム型質量分析器と赤外レーザーを組み合わせた赤外光解離分光装置を開発した。この装置を用いて測定したメタノール吸着・金属クラスターイオン  $\text{M}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ) の赤外光解離スペクトルについて報告する。

【実験】図1に実験装置の概略を示す。イオンスパッタリングにより生成した金属クラスターイオンを冷却室中で 300 K の He および  $\text{CH}_3\text{OH}$  と衝突させ、 $\text{M}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ) を生成させた。第一の四重極質量分析計により選別した親イオン  $\text{M}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$  に OPO/OPA レーザーからの赤外光を照射した。赤外光吸収による解離物  $\text{M}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_{m-1}$  の生成を第二の四重極質量分析計を用いて検出した。親イオンの光解離率とレーザー強度から光解離断面積を求め、レーザー波数 ( $3000-4000 \text{ cm}^{-1}$ ) に対してプロットすることによって、赤外光解離スペクトルを得た。

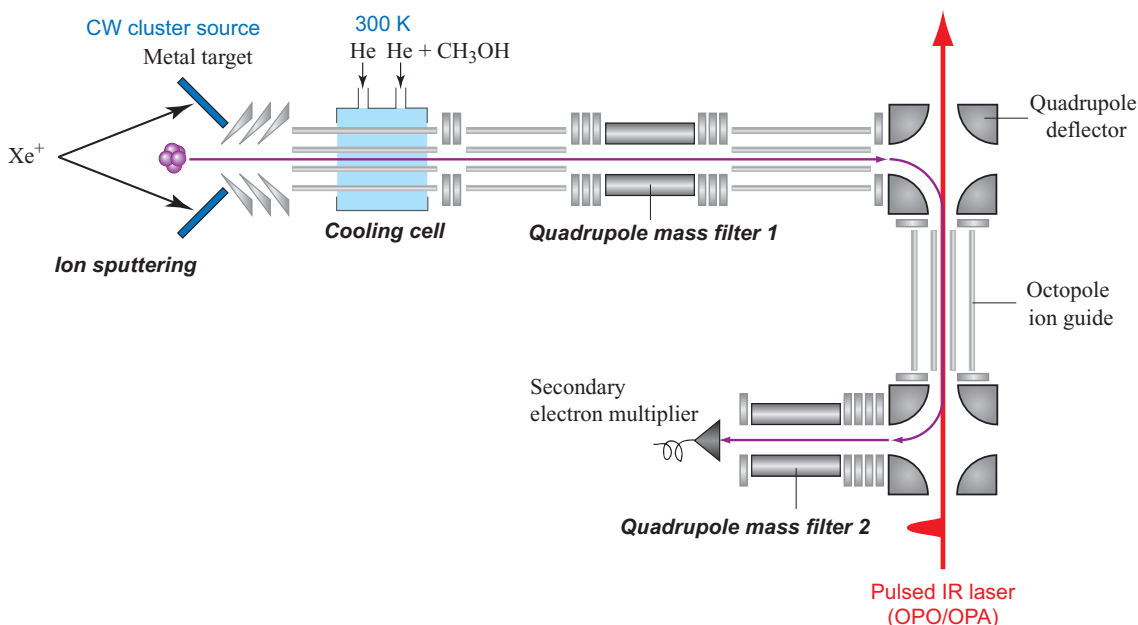


図1. タンデム型質量分析器と赤外レーザーを組み合わせた赤外光解離分光装置。

【結果と考察】図 2 に 3000–4000  $\text{cm}^{-1}$  領域で測定した  $\text{Ni}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$  ( $m = 1-3$ ) の赤外光解離スペクトルを示す。すべてのスペクトルにおいて 1 本のピークが観測され、この振動数は気相  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子の振動数 ( $3681 \text{ cm}^{-1}$ ) より低波数側の約  $3640 \text{ cm}^{-1}$  であった。これらのピークを Ni クラスタ上に吸着した  $\text{CH}_3\text{OH}$  の OH 伸縮振動モードに帰属した。振動数シフトが比較的小さいことはクラスタへの吸着によって  $\text{CH}_3\text{OH}$  の OH 結合がほとんど影響を受けていないことを示しており、 $\text{CH}_3\text{OH}$  は水素原子を介してではなく、酸素原子を介して  $\text{Ni}_3^+$  と結合していると考えられる。密度汎関数法によって求めた  $\text{Ni}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_1$  の構造 (図 2 参照) の OH 伸縮振動の振動数は実験値をほぼ再現している。この結果は、 $\text{Ni}_3^+$  上では分子状吸着している  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子も存在することを示しており、バルク Ni 表面上への吸着において 300 K では分子状吸着が観測されないこと[2,3]と対照的である。

また、 $\text{Ni}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_2$  と  $\text{Ni}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$  のスペクトルでは、 $\text{CH}_3\text{OH}$  の数にかかわらず  $\text{Ni}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_1$  とほぼ同じピーク波数 ( $\sim 3640 \text{ cm}^{-1}$ ) に OH 伸縮振動に由来するピークが観測された。一方、 $\text{CH}_3\text{OH}$  クラスタの水素結合 OH 伸縮振動モードに相当する領域[4]には解離が観測されなかった。同様の結果が  $\text{Ni}_4^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$  ( $m = 2-4$ ) の赤外光解離スペクトルでも得られており、 $\text{CH}_3\text{OH}$  分子が個別に  $\text{Ni}_n^+$  ( $n = 3, 4$ ) に吸着していると考えられる。また、光解離スペクトル上のピーク面積が  $\text{CH}_3\text{OH}$  の数に比例して増加しておらず、特に  $\text{Ni}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_1$  についてはかなり小さいことから、OH 基をもたない解離吸着した異性体が共存しているのではないかと考えている。

$\text{Co}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$  ( $n = 2-4$ ) についても同様の実験を行った結果、 $\text{Ni}_n^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$  で得られた赤外光解離スペクトルとほぼ同じ波数領域にピークが観測された。また、 $\text{Co}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$  ( $m = 1-3$ ) の光解離断面積のピーク値は  $\text{Ni}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$  ( $m = 1-3$ ) と同程度であった。このことから、 $\text{Co}_n^+$  上の  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子は  $\text{Ni}_n^+$  上と同様の構造で吸着していることが予想される。

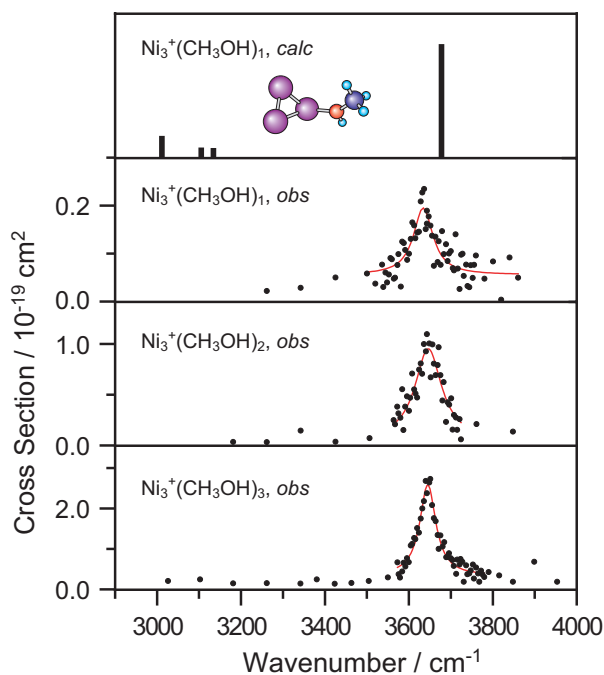


図 2.  $\text{Ni}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_m$  ( $m = 1-3$ ) の OH 伸縮振動領域での赤外光解離スペクトルと理論計算によって求めた  $\text{Ni}_3^+(\text{CH}_3\text{OH})_1$  の振動数と赤外吸収強度。曲線はローレンツ関数による当てはめの結果を示す。

- [1] M. Ichihashi, T. Hanmura, R. T. Yadav, and T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **104**, 11885 (2000).
- [2] J. E. Demuth and H. Ibach, *Chem. Phys. Lett.* **60**, 395 (1979).
- [3] S. R. Bare, J. A. Stroschio, and W. Ho, *Surf. Sci.* **150**, 399 (1985).
- [4] U. Buck and F. Huisken, *Chem. Rev.* **100**, 3863 (2000).