

多成分金属クラスター反応装置の開発

(豊田工大¹, (株)コンポン研²) 市橋 正彦¹, 半村 哲², 近藤 保¹

これまで我々は、金属クラスターの反応性を調べるための実験装置を独自に開発し、これを用いて、チタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、白金などのクラスターとエチレン、メタノール、窒素、一酸化窒素などの反応分子とを真空中で衝突させ、反応の絶対断面積を測定した。その結果、次のような特異的なクラスター反応性を見出した。すなわち、(1) サイズによる反応過程の変化、(2) 閾サイズ以上での反応活性化、(3) 異種原子導入による反応性変化、などである。例えば、コバルトクラスターと一酸化窒素との反応においては、水素原子を予めコバルトクラスターに吸着させておくことによって、反応中間体および生成物が安定化し、吸着・分解反応の断面積が増加することを見出した。また、 Co_{12}V のように、反応性が特異的に抑制される現象もこれまでに報告されている[1]。我々は、多成分化による金属クラスターの反応性変化の解明への端緒とするために、多成分金属クラスター生成装置を開発したのでそれについて報告する。

実験装置は、クラスター生成部、クラスター選別部、反応部、生成物分析部からなる。今回は、複数の金属試料を用いて個別にレーザーを照射できる、多成分金属クラスター生成装置を新たに設計・製作した。図1に装置の概要を示す。この装置では、金属試料円板を 120° 毎に配置することにより、3種類までの試料を用いることが可能である。円板の対面にレーザー光導入口を設け、ここにレーザー集光用レンズを取り付けた。レーザー照射によって生成する金属蒸気を冷却し、凝縮させるために、レーザーに同期して、ヘリウム気体をパルス的に導入する。これにより生成した金属クラスターイオンをクラスター生成部から噴出させ真空槽に導入する。この噴出口は液体窒素を用いて冷却することが可能である。このクラスターイオンを、四重極質量選

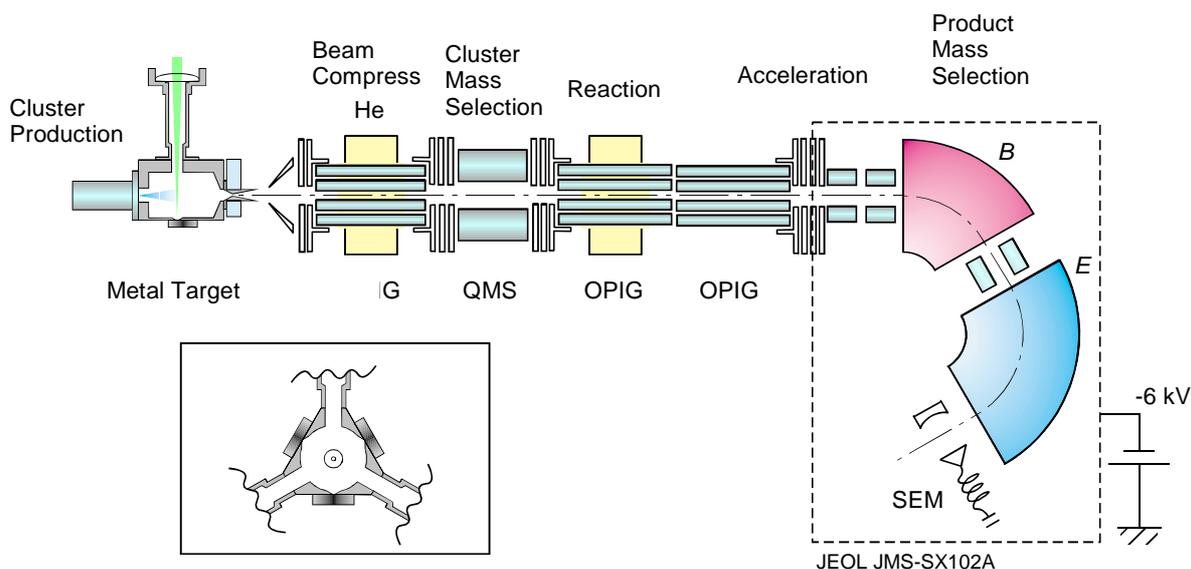


図1: 実験装置の概要。実線内はクラスター生成部の正面図(断面)。

別器により質量選別する。このようにして原子数および組成比のそろったクラスターイオンを反応気体の入った反応室に導入し、反応させる。反応気体との衝突によるイオンビームの発散を防ぐために、この反応室は八極子イオンガイドを備えている。反応気体の圧力を制御することによってクラスターイオンと反応気体分子との衝突回数を制御することができる。未反応イオンおよび生成イオンを 6 keV に加速し、二重収束型質量分析器に導入し、高分解能 ($m / \Delta m \geq 1000$) で質量分析する。

この多成分金属クラスター生成装置によって生成した金属クラスターイオンの質量スペクトルを図 2 に示す。試料はコバルト円板と銀円板を用い、それぞれに Nd:YAG レーザーの 2 倍波を照射した (≈ 40 mJ/pulse, 10 Hz)。まず、コバルト円板にのみレーザーを照射した場合には、図のようにコバルトクラスターイオンが生成する。不純物に由来する酸化物クラスターもわずかながら生成する。この条件でさらに銀円板にレーザーを照射すると、コバルト・銀 2 成分クラスターが生成する。ここでは、銀原子が 3 個まで導入されたコバルトクラスターが観測された。銀には質量数 107 と 109 の同位体が同程度存在するためにピークの分裂が観測される。また、 Co_nAg_3^+ の同位体の 1 つは $\text{Co}_{n+5}\text{O}_2^+$ と質量スペクトル上で重なっている。レーザー強度による組成比の変化を図 3 に示す。銀円板に照射するレーザーの強度を上げることによって、クラスターを構成する銀原子の割合が増加する様子が見て取れる。今後は、このような多成分クラスターの反応性を明らかにし、反応を支配する要因の解明を目指す。

[1] S. Nonose, Y. Sone, K. Onodera, S. Sudo, and K. Kaya, *J. Phys. Chem.* **94**, 2744 (1990).

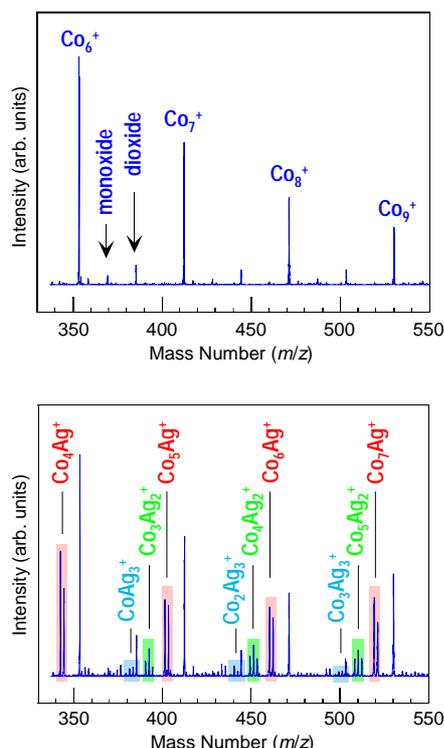


図 2: 生成したクラスターの質量スペクトル。コバルトのみにレーザー照射(上)、および、コバルトと銀の両方にレーザー照射(下)。

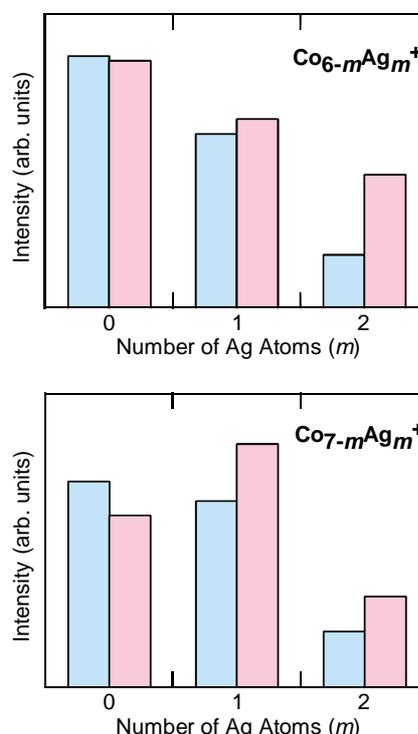


図 3: コバルト・銀 2 成分クラスターの強度比較。銀に照射するレーザー強度のみを変化させた。強度はそれぞれ 39 mJ/pulse(青)と 42 mJ/pulse(赤)。