

ナトリウムクラスターイオンと含酸素分子との反応性衝突

(東大大理) 田中 秀樹・野々瀬 真司・水野 智之・石崎 文彦・近藤 保

I. 序

分子の集合体であるクラスターでは、集団運動に起因する特異な反応が起こると期待される[1-6]。また比較的容易にサイズを特定したクラスターを得ることができるため、これを用いて、幾何構造や電子構造を特定・制御した反応を行うことが出来る。ここでは、典型的な金属クラスターであるナトリウムクラスターイオン, Na_n^+ , の衝突反応を典型例として取り上げ、金属クラスター特有の反応性を解明する研究を行った[1-5, 7-9]。 Na_n^+ の電子構造は、価電子がクラスター全体に非局在化されたシェル構造によって表される。例えば、 Na_9^+ は閉殻の電子構造を持つ球状構造をとるのに対し、 Na_n^+ ($n = 4 \sim 8$) は開殻の電子構造を持つ回転楕円体構造をとる。こうした特徴に着目し、 Na_n^+ と N_2O などの含酸素分子との衝突反応を系統的に調べた。

II. 実験

図1に実験装置の概略を示す。真空槽中で、金属 Na をアルミナ製の試料容器の中に入れヒーター線を用いて約 600 K に加熱した。発生した金属蒸気を、液体窒素で冷却した 10 ~ 20 Torr の Ar 気体中を通過させ、ナトリウムクラスターを生成した。このクラスターを電子衝撃によりイオン化し、 Na_n^+ ($n = 3 \sim 9$) とした。四重極質量分析器を用いてサイズ選別した後、八極子

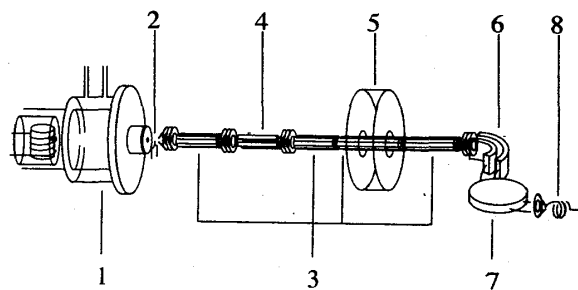


図1. 実験装置の概略図。(1)クラスター発生装置 (2)フィラメント (3)八極子イオンガイド (4)四重極質量選別器 (5)衝突室 (6)電場型エネルギー分析器 (7)磁場型質量分析器 (8)検出器。

イオンガイドで囲まれた衝突室に導入した。衝突室には $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr の N_2O などの標的気体を充填させ、サイズ選別された Na_n^+ と衝突させた。尚この圧力領域では Na_n^+ は標的分子と 1 回以下の確率で衝突する。衝突により生成したイオンを、電場-磁場二重収束型質量分析器で質量分析し、検出した。衝突室入射前後の親クラスターイオンの強度, I_n^0 および I_n から、反応断面積, σ_r , を、

$$\sigma_r = \frac{k_B T}{P \ell} \ln \frac{I_n^0}{I_n}, \quad (1)$$

により求めた。また、生成イオンの分岐比から、各生成イオンに対する反応断面積, σ_p , を

$$\sigma_p = \sigma_r \frac{I_p}{\sum I_p}, \quad (2)$$

により求めた。

III. 結果

図2に、 Na_9^+ と N_2O との衝突により得られる典型的な質量スペクトルを示す。酸化物イオン, Na_kO^+ , および Na_n^+ から Na が解離した Na_p^+ ($p < n$) が観測されている。 Na_n^+ と N_2O とが 0.5 eV の衝突エネルギー (重心座標系) で衝突したとき、反応が起こる全反応断面積を測定し、そのクラスターサイズ依存性を求めた (図3 参照)。図中の点線および実線は、それぞれ幾何学的断面積および鉛打ち型の反応断面積を示す (後述)。すべてのクラスターサイズについて、観測された反応断面積は幾何学的断面積より大きな値を示している。図4には Na_9^+ と N_2O との衝突による Na_kO^+ 生成反応 (酸化反応) および Na_p^+ 生成反応 (解離反応) に対する反応断面積の衝突エネルギー依存性を示す。衝突エネルギーの増加とともに、酸化反応の反応断面積は減少するのに対し、解離反応の反応断面積は増大する傾向を示す。図5に、 Na_9^+ と N_2O との衝突による Na_5O^+ 生成, Na_4O^+ 生成 および Na_3O^+ 生成に対する反応断面積の衝突エネルギー依存性を示す。 Na_5O^+ や Na_4O^+ を生成する反応断面積は、衝突エネルギーの増加とともに急激に減少するのに対し、 Na_3O^+ を生成する反応断面積は、衝突エネルギーの増加とともに緩やかに減少する傾向を示す。さらに図6には、 Na_9^+ と N_2O との衝突による Na_2 解離および Na 解離に対する反応断面積の衝突エネルギー依存性を示す。両反応断面積は 0.3 eV 付近で立ち上がった後、 Na_2 解離については 2 eV 付近で、また Na 解離については 1 eV 付近で極大値をとった後、徐々に減少する傾向を示している。

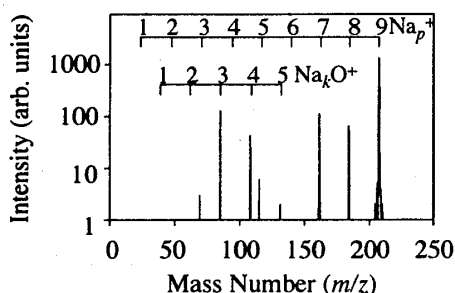


図2. Na_9^+ と N_2O との衝突により得られる質量スペクトル。

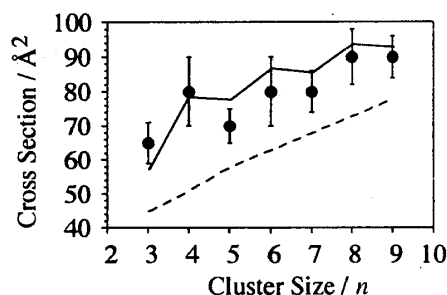


図3. Na_n^+ と N_2O との衝突による全反応断面積のクラスターサイズ依存性。実線および点線はそれぞれ鉛打ち型衝突および剛体球衝突を仮定した場合に得られる計算値。

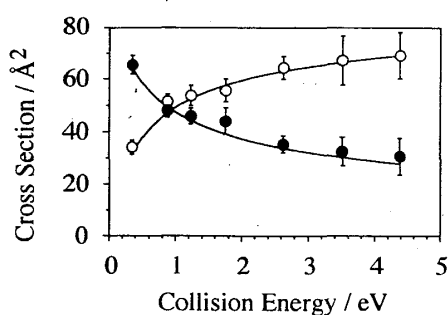


図4. Na_9^+ と N_2O との衝突による酸化反応(●)および解離反応(○)に対する反応断面積の衝突エネルギー依存性。実線は計算値(本文参照)。

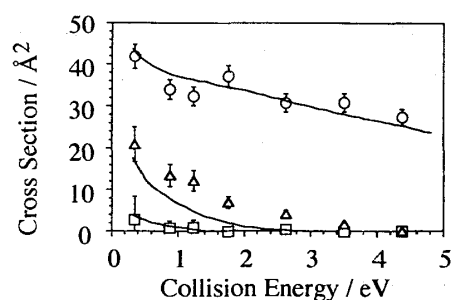


図5. Na_9^+ と N_2O との衝突による Na_5O^+ 生成(□)、 Na_4O^+ 生成(△)および Na_3O^+ 生成(○)に対する反応断面積の衝突エネルギー依存性。実線は計算値(本文参照)。

IV. 考察

A. 反応機構

Na_n^+ と N_2O の全反応断面積は、構成粒子を剛体球と仮定した場合に得られる幾何学的断面積,

$$\sigma_g = \pi R_g^2 = \pi \left(n^{1/3} r_s + r_{\text{N}_2\text{O}} \right)^2, \quad (3)$$

より大きいことから、銚打ち機構による反応が引き起こされていると考えられる[7-11]。図7に、 Na_n^+ が N_2O と衝突したときに電子移動(銚打ち)が起こるか起こらないかを表すポテンシャル曲線を示す。2つのポテンシャル曲線が R_c で交差するとすると、ここで、 R_c は、

$$\frac{2e^2}{R_c} = \text{IP}(\text{Na}_n^+) - \text{EA}(\text{N}_2\text{O}), \quad (4)$$

により得られる。 R_c において、反応系が断熱遷移により非電荷交換状態, $\text{Na}_n^+ + \text{N}_2\text{O}$, から電荷

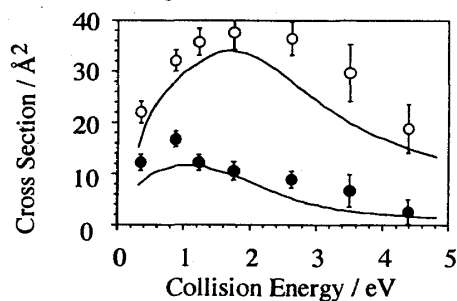


図6. Na_9^+ と N_2O との衝突によるNa解離(●)および Na_2 解離(○)に対する反応断面積の衝突エネルギー依存性。実線は計算値(本文参照)。

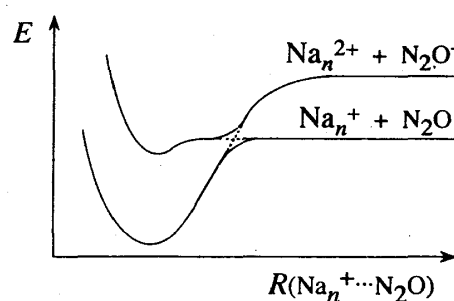


図7. 電子状態のポテンシャルエネルギー曲線。

交換状態, $\text{Na}_n^{2+} + \text{N}_2\text{O}^-$, 移動した場合、酸化反応がイオン対内, $\text{Na}_n^{2+} \cdots \text{N}_2\text{O}^-$, で起こり、酸化物イオン, Na_kO^+ , と $(n-k)\text{Na}$ が生成すると考えられる。一方、 R_c において断熱遷移が起こらなかった場合、 Na_n^+ が直接衝突により解離すると考えられる。

このような非断熱遷移を起こす確率を, P_h , とすると、酸化反応の反応断面積は、

$$\sigma_{\text{ox}} = \left(1 - \frac{P_h}{2 - P_h}\right) \pi R_c^2, \quad (5)$$

と表され、解離反応の反応断面積は、

$$\sigma_{\text{dis}} = \frac{P_h}{2 - P_h} \pi R_g^2, \quad (6)$$

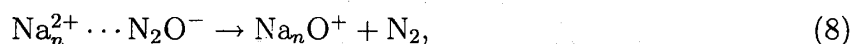
と表される。非断熱遷移を起こす確率, P_h , を Landau-Zener の方法により見積もると、

$$P_h = \exp\left(-\pi^2 \frac{\tau \Delta E}{h}\right), \quad (7)$$

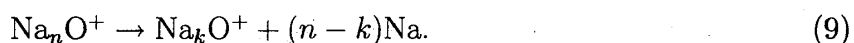
のように、交差領域の通過時間, τ , および 2 つのポテンシャル曲線間のエネルギーギャップ, ΔE , を用いて求めることができる。 $\Delta E \simeq 0.04 \text{ eV}$ を仮定して酸化反応および解離反応に対する反応断面積を計算すると、図 2, 3 中に示されるようによく実験を再現する結果を与える。

B. Na_n^+ の N_2O による酸化反応過程

断熱遷移によりイオン対, $\text{Na}_n^{2+} \cdots \text{N}_2\text{O}^-$, を形成した後、イオン対内で酸化反応、



が起こり、酸化反応に対する反応熱 (約 6.4 eV) により Na_nO^+ はさらに Na を解離して、酸化物イオン, Na_kO^+ , を生成する。すなわち、



この解離断面積は、 $\text{Na}_i\text{O}^+ \rightarrow \text{Na}_{i-1}\text{O}^+ + \text{Na}$ の速度定数, k_i , を RRK 法によって計算することにより求められる。ここで k_i は、

$$k_i = A \left(\frac{E_i - V_i}{E_i} \right)^{3(i+1)-7}, \quad (10)$$

と見積もることが出来る。上式中、 V_i は $\text{Na}_{i-1}\text{O}^+ - \text{Na}$ の結合エネルギー、 E_i は Na_iO^+ の持つ内部エネルギー、 A は反応座標上での解離反応に関与するの並進の振動数をそれぞれ表す。 $i \leq 3$ に対する V_i 値には実験値を用い、 $i \geq 4$ の V_i 値には Na_i^+ の実験値を代用した。こうして計算した反応断面積は実験値をよく再現している (図 5 参照)。

C. Na_n^+ の N_2O による解離反応過程

非断熱遷移を経由し直接衝突をした場合、標的分子の非弾性散乱によりクラスターイオンは振動励起される。その際に受け取った余剰エネルギーは、



のいずれかの解離反応により緩和される。奇数サイズのクラスターイオンの場合、(12) 式は自発的過程であるのに対し、(11) 式は衝突によるクラスター変形により抑制される過程である [4]。この変形の効果を Nilsson-Clemenger 模型 [6] を応用して定量化すると、実験値を良く再現する結果が得られる (図 6 参照)。一方、偶数サイズのクラスターイオンの場合、(11) 式は自発的過程であるのに対し、(12) 式は衝突によるクラスター変形により抑制される過程であり、その反応選択性は奇数サイズの場合に用いたのと同様の模型に基づいて解釈される [5]。

V. 結論

Na_n^+ と電子親和力の高い N_2O などの分子との反応は、銚打ち機構により進行する。その際、断熱遷移によりイオン対, $\text{Na}_n^{2+} \cdots \text{N}_2\text{O}^-$, を形成した場合、酸化反応により Na_kO^+ を生成する。また、非断熱遷移により直接衝突した場合、解離反応により Na_p^+ を生成する。さらに、その他のクラスターサイズについても同様の機構により反応が進行している。

References

- [1] H. Tanaka, T. Mizuno, J. Hirokawa, S. Nonose and T. Kondow, *Surf. Rev. Lett.* **3**, 679 (1996).
- [2] H. Tanaka, T. Mizuno, J. Hirokawa, S. Nonose and T. Kondow, in "Structures and Dynamics of Clusters" eds. T. Kondow et al. (Universal Academy Press, Inc., Tokyo, 1996) p.491.
- [3] S. Nonose, H. Tanaka, T. Mizuno, F. Ishizaki and T. Kondow, in "Structures and Dynamics of Clusters" eds. T. Kondow et al. (Universal Academy Press, Inc., Tokyo, 1996) p.87.
- [4] S. Nonose, H. Tanaka, T. Mizuno, J. Hirokawa and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **104**, 5869 (1996).
- [5] S. Nonose, H. Tanaka, T. Mizuno, N. J. Kim, K. Someda and T. Kondow, *J. Chem. Phys.* in press.

- [6] K. Clemenger, Phys. Rev. B **32**, 1359 (1985).
- [7] H. Tanaka, T. Mizuno, S. Nonose and T. Kondow, Chem. Phys. Lett. **253**, 171 (1996).
- [8] H. Tanaka, T. Mizuno, F. Ishizaki, S. Nonose and T. Kondow, J. Chem. Phys. submitted.
- [9] S. Nonose, H. Tanaka, T. Mizuno, F. Ishizaki and T. Kondow, Z. Phys. D in press.
- [10] V. V. Kresin and A. Scheidemann, J. Chem. Phys. **98**, 6982 (1993).
- [11] A. Goerke, G. Leipelt, H. Palm, C. P. Schulz, and I. V. Hertel, Z. Phys. D **32**, 311 (1995).