

噴射され超音速膨張する He ガスによって冷却することで、Cu クラスタを成長させ、ICR セル内に導入する。

このようにして生成、観測した Cu クラスタの質量分布の例を Fig. 1 (a) に示す。Figure 1 (a) において、下横軸はクラスタの質量電荷比、上横軸はクラスタを構成する原子の数を示し、縦軸はシグナル強度を示す。シグナル強度の比は ICR セル内での存在量の比である。質量スペクトルが山の連なりのように見えているのは、Cu の同位体分布によるものである。Cu の同位体存在比に従い計算した理想的な質量スペクトルを Fig. 1 (b) に示す。両者を見比べると、各ピークの強度比が一致していると分かる。本研究では、Fig. 1 (b) のような理想的な質量スペクトルを基に実際の観測された質量スペクトルを分析した。

3. Cu クラスタとエタノールの反応

3.1 低圧エタノール反応 生成した Cu クラスタに対し、一定の低圧条件(3.5E-08 Torr)でエタノールを反応させた。反応時間 0 ms から 3000 ms の範囲で観測した質量スペクトルを Fig. 2 (a) に示す。実際には、広範なクラスタサイズに対して観察ができていないが、ここでは 14, 15 量体近傍の範囲を示している。反応時間 0 ms では、純粋な Cu クラスタと、酸素原子 (原子量 16) や一酸化炭素 (分子量 28), 酸素分子 (分子量 32) を含むクラスタを示すと思われる +16, +28, +32 の質量スペクトルが確認できる。反応時間 1000 ms の時点で、エタノール (分子量 46) 分子の吸着と思われる質量スペクトルの存在が確認できる。同時に、酸素等を含んでいた Cu クラスタの質量スペクトルが消えている。2000 ms 以降では、純粋な Cu クラスタやエタノール吸着のスペクトルの存在比変化はほとんど見られない。また、酸素等を含む Cu クラスタに対してのエタノール吸着の質量スペクトルは観察されなかった。そこで、質量選別を行い、あらかじめ酸素等を含む Cu クラスタを反応前に取り除いた。そのときの反応による質量スペクトル変化を Fig. 2 (b) に示す。Figure 2 (b) ではエタノール吸着質量スペクトルはほとんど見られない。以上のことから、Cu クラスタに対してエタノールは酸素等と置換的に吸着しやすいと推察することができる。

反応圧力を 1.5E-7 Torr に高め、反応時間を 2000 ms としたときの反応後質量スペクトルを Fig. 3 (a) に示す。また反応圧力は 3.5E-8 Torr のままで反応時間を 20000 ms に増やしたときの反応後質量スペクトルを Fig. 3 (b) に示す。反応前のセル内は純粋な Cu クラスタのみを選別した。Figure 3 (a) (b) どちらも、エタノール吸着した Cu クラスタと思われる +46 の質量スペクトルが確認できる。これらの結果より、反応圧力を高めた際や、反応時間を大幅に増やした際は純粋な Cu クラスタに対してもエタノール吸着は起こることが分かった。

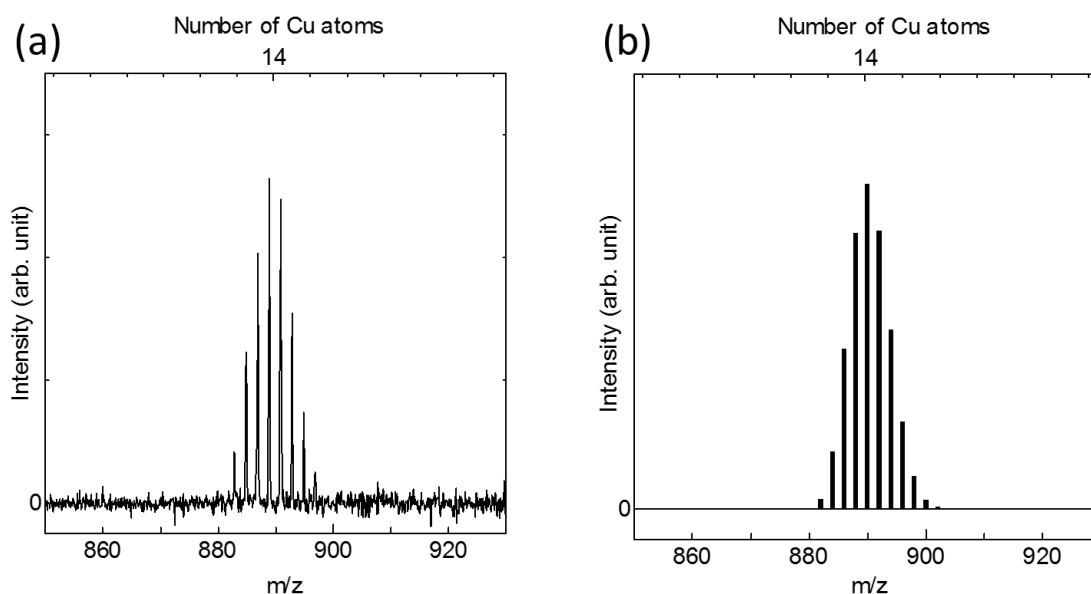


Fig. 1 Mass spectrum of Cu clusters (a) measured by FT-ICR mass spectroscopy and (b) calculated according to isotopic distribution.

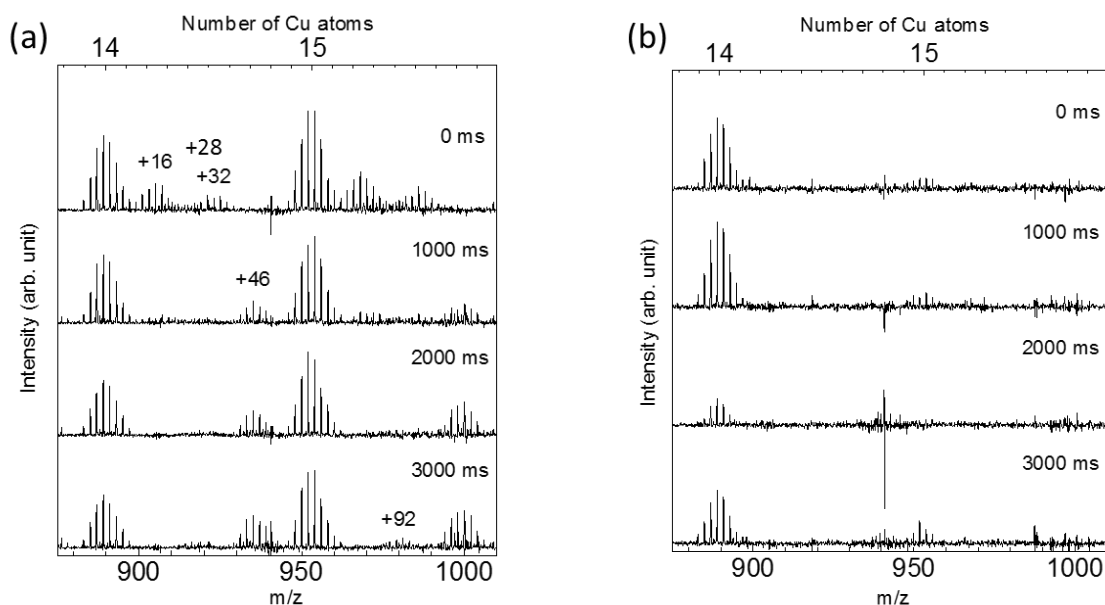


Fig. 2 Mass spectra of reaction results in different reaction time between ethanol and (a) Cu clusters containing oxygen or carbon monoxide and (b) pure Cu clusters.

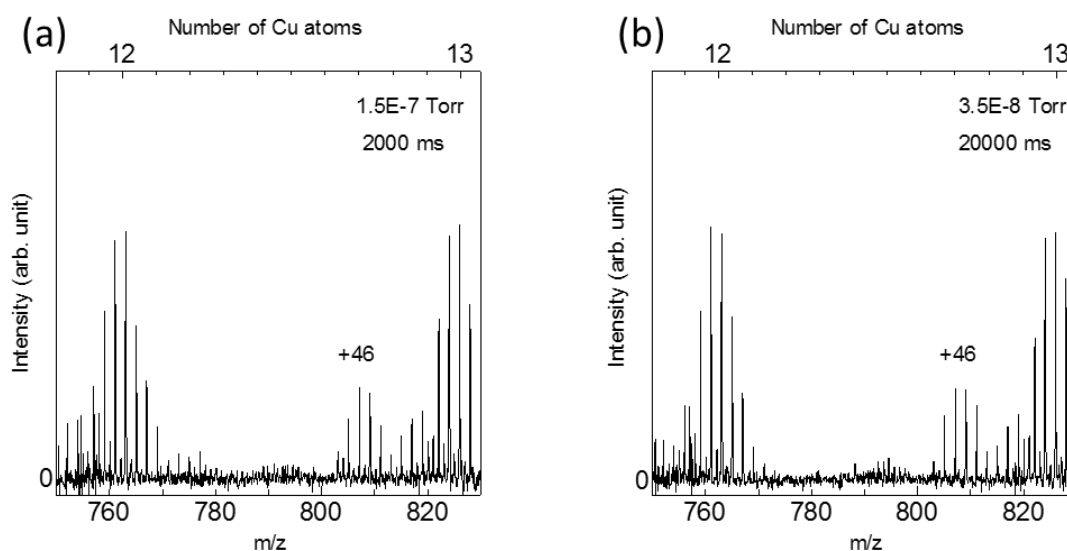


Fig. 3 Reaction between ethanol and pure Cu clusters (a) at higher reaction pressure and (b) for longer reaction time.

3.2 Co クラスターのエタノール反応との比較 Cu クラスターとエタノールの反応について、Co クラスターのエタノール反応と比較する。Co クラスターのエタノール反応の質量スペクトルを Fig. 4 (a) に示す。単純吸着を示す+46 のピークのほかに、水素 4 原子脱離が起こったと推察される+42 の強いピークも確認できる。これは、先行研究でも報告されており^[4]、Co クラスターに対するエタノールの反応性はクラスターサイズに依存し、単純吸着の他にサイズによっては水素 4 原子脱離、2 原子脱離が起こる。一方、エタノール反応後の Cu15 量体近傍を拡大した質量スペクトルを Fig. 4 (b) に示す。単純吸着を示す+46 のスペクトルのほかに、水素 1 原子脱離と推察される+45 のスペクトルが確認できた。広範なクラスターサイズに関して確認したところ、サイズによって割合は異なるものの、一様に単純吸着と水素 1 原子脱離が見られた。水素の 1 原子状態は非常に不安定であるため、クラスターが含んでいた酸素等が水素脱離に関与していると考えられる。

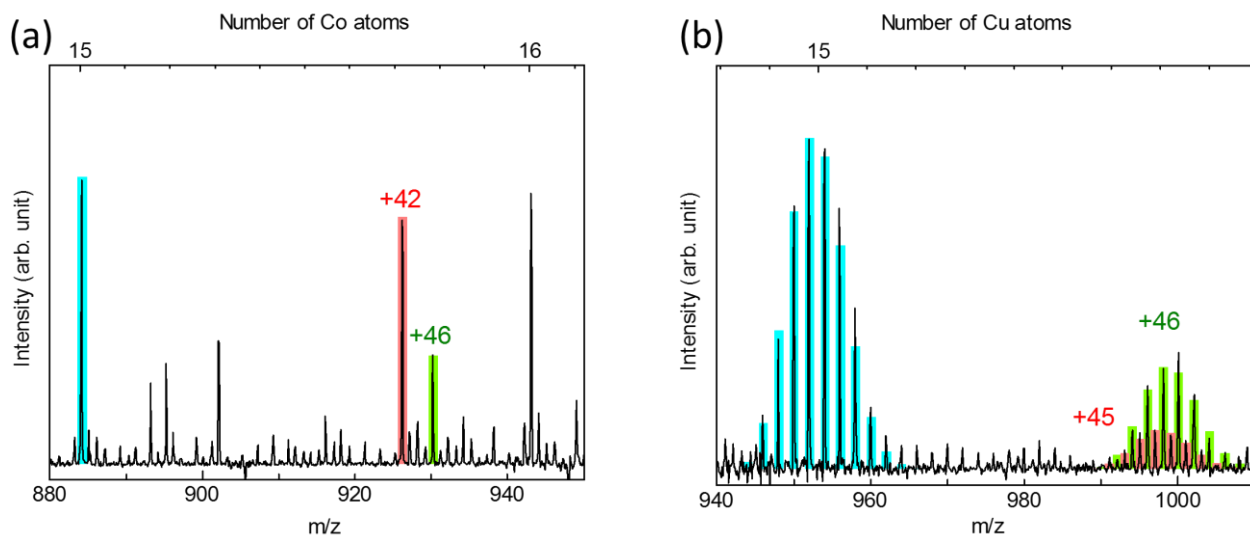


Fig. 4 Chemisorption of ethanol molecules on (a) Co and (b) Cu clusters.

4. まとめ

Cu クラスタとエタノールとの化学反応において、低い反応圧力かつ短い反応時間の場合、エタノール分子は酸素原子、分子や一酸化炭素等を含んでいるクラスタに対してそれら含有物と置換的に吸着反応を示した。また、酸素等を含むクラスタに対して更にエタノールが吸着した質量スペクトルは確認されていない。反応圧力を高めた場合や、反応時間を大幅に増やした場合は、純粋な Cu クラスタに対してもエタノール吸着は起こった。

Co クラスタと比較すると、Co クラスタの場合、エタノールは単純吸着の他に 2 原子あるいは 4 原子の水素脱離が起こるのに対し、Cu クラスタの場合は、単純吸着の他に水素 1 原子脱離反応が起こることが分かった。

参考文献

- (1) Y. Li et al., Adv. Mater., 22-13(2009) 1508.
- (2) D. E. Powers et al., J. Phys. Chem., 86-14(1982) 2556.
- (3) S. Maruyama et al., Rev. Sci. Instrum., 61-12(1990) 3686.
- (4) 井上, 丸山, 機論(B), 71-707(2005) 1909.