

サイズの揃った金属超微粒子の表面価電子状態の研究

Surface electronic structures and properties of size-selected small metal clusters

代表研究者 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所
極端紫外光科学研究系反応動力学研究部門助教授 見 附 孝一郎
Assoc. Prof., Dept. of Vacuum UV Photoscience,
Institute for Molecular Science
Koichiro MITSUKE

Metal clusters are produced by means of the supersonic expansion of a seeded atomic beam or laser vaporization technique. Their geometrical structures and electronic states have been studied by the following experimental methods: (1) Metal clusters with a particular size and a spin state are selected and focused with two hexapole magnets. Then the adiabatic ionization potentials are measured by ultraviolet photoelectron spectroscopy. Also, the distribution of the unpaired electrons and the equilibrium geometry are determined from analysis of the hyperfine structures resulting from electron spin magnetic resonance. (2) Metal clusters are ionized by collision with helium metastable atoms in the triplet state. The energy analysis of the emitted electrons (MAES) provide information on the spatial extent of the valence orbitals concentrated on the cluster surface. (3) Cluster anions are produced by using electron impact method and are size-selected by a time-of-flight mass spectrometer. We are planning to measure their laser photodetachment spectra to obtain the dependence of the electron affinity on the cluster size and knowledge of vibrational structures in the neutral electronically excited states.

研究目的

金属超微粒子（マイクロクラスター）を気相中の金属原子ビーム中に生成し、次の三つの実験手段を用いてその幾何構造や電子状態を研究する。

(1) 不均一磁場質量選別器によって金属クラスターのサイズと電子スピン状態を選択する。そのうち紫外光電子分光 (UPS) 法で断熱イオン化ポテンシャルを測定し仕事関数のサイズ依存性を求める。また電子スピン共鳴 (ESR) 法でクラスターの不対電子分布や幾何構造などに関する知見を得る。

(2) 3重項状態のヘリウム $\text{He}(2^3\text{S})$ をクラスターと反応させてイオン化する。この準安定励起原子脱励起電子分光 (MAES) によってクラスターの最外殻表面近傍の波動関数の対称性と空間分布を観測する。

(3) クラスタービームを高速の電子で衝撃し負

イオンを生成する。飛行時間型質量分析器によってサイズを選択したのちパルスレーザを照射して光脱離光電子分光 (PDES) を行う。クラスターの電子親和力のサイズ依存性や中性励起状態の振動スペクトルを測定する。

研究経過

(1) 不均一磁場質量選別器によるクラスターのサイズ選択

不対電子を持つ原子が奇数個集って構成されるクラスターは原子数（サイズ）とスピン状態が一定の関係を持つ場合に不均一磁場によって収束・選別することができる。植田らはこの性質を利用してリチウムクラスターを選別し、 Li_3 と Li_5 の電子スピン共鳴スペクトルを測定した。スペクトルは超微細構造とクラスターの回転構造が重なり合った複雑なパターンを示す。我々は植田らと協力して、通常の加熱蒸発法では生成させることが

不可能な重金属のクラスター（例えば銅など）をレーザー蒸発法によって生成し、6極磁場でサイズ選別をしてそのUPSあるいはESRスペクトルの測定を試みた。レーザー蒸発による金属クラスター源はSmalleyらによって開発されたものとはほぼ同じ形状をしている。すなわち、回転しながら前後に移動する金属棒にYAGレーザーの2倍波を集光してプラズマ状態を作りそれを高圧のヘリウムガスで冷却、膨張させることで高濃度の金属クラスターを生成するものである。クラスタービームを小孔（スキマー）で切り出し、差動排気された真空槽に導き、そこでサイズ選別とUPS、ESRの測定を行う。なお、レーザー蒸発源の作動条件のチェックを行う目的で、炭素と窒素の混合クラスターを生成しその質量スペクトルを測定した。

2) ヘリウム3重項状態を用いたクラスターの準安定原子脱励起電子分光

この実験には強いHe(2^3S)ビームが不可欠である。我々はこれまでに、電子衝撃法や熱陰極放電法などでHe(2^3S)を生成していたが、十分な強度が得られないこと、励起原子源の寿命が短いこと、1重項のHe(2^1S)がかなりの割合で混入してしまうことなどの問題点があり実用性に欠けていた。そこで、新たに冷陰極放電型の励起原子源を開発し諸条件の検討を行った結果、平成2年度に $1.31 \times 10^{15} \text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$ の極めて強いビーム強度を達成した。この励起原子源を用いて基本的な気相分子のMAESスペクトルを測定し、イオン化の部分断面積の衝突エネルギー依存性および角度依存性を解析し波動関数の漸近特性やその異方性に関して多くの情報を得た。金属クラスターのMAESの場合にはクラスターのサイズを区別するために放出電子とイオンとの同時計測を行う必要がある。このための装置を開発中である。

3) クラスターの光脱離光電子分光

金属クラスターあるいはファンデルワールスクラスターのレーザー光脱離電子分光装置を設計・製作した。装置の設計と初期段階の組立て（イオン源と質量分析部）を東京大学教養学部化学教室内でを行い、検出部と測定系の組み込みや装置の最

終調整を引き続いて分子科学研究所において着手している。日産学術研究助成金によって電子エネルギー分析器を備品として購入したことを付記する。

研究成果

1) 不均一磁場質量選別器によるクラスターのサイズ選択

磁気モーメント $m_j g_j \mu_0$ (m_j : 磁気量子数, g_j : Landeの g 値, μ_0 : ボア磁子) を持つクラスターは半径 r 方向に角周波数 $\omega = \sqrt{2m_j g_j \mu_0 H_0 / m r^3}$ で単振動を行う(r_0 : 6極磁石の内接円の半径, H_0 : $r = r_0$ における磁場, m : クラスターの質量)。ビーム軸(z 軸)方向の速さを v とすると $z=0, r=0$ から出発したクラスターが $z=a \sim a+l$ に置かれた6極磁石で偏向され $z=a+l+b, r=0$ の検出器に到達する条件は

$$\tan^{-1}(v/a\omega) + \tan^{-1}(v/b\omega) = l\omega/v$$

であり、クラスターの初期の入射方向によらない。このことは6極磁場が収束作用を持つことを意味しており、したがって選別後のビームの強度を高くする上で極めて有利であることがわかる。選別されるクラスターのサイズの大きさは H_0 に比例し、 r_0^3 と v^3 に反比例する。実際に、クラスタービームの速度を固定し磁場を掃引して低質量数側から順々にクラスターを検出することが可能であった。また、 v を下げるためにクラスターを質量数の大きな希ガスにシードしてできるだけ低温のノズル源から噴出させる必要がある。クラスターの検出には感度の高い表面電離検出器(タングステンフィラメント製)と四極子型マスフィルターを組み合わせ用いた。前者を電子衝撃型に交換すればイオン化の際のクラスターの解離確率を見積ることができる。

2) ヘリウム3重項状態を用いた準安定原子脱励起電子分光

我々は衝突エネルギー E に関する部分イオン化断面積 $\sigma(E)$ の変化を測定することによって、粒子間の相互作用ポテンシャルやイオン化確率の異方性などを直接的に観測した。装置は差動排気された4段の真空槽から成る。He(2^3S)は冷陰極放電型励起原子源で生成し飛行時間法を用いて速

度を選別する。衝突室で試料気体と反応させイオン化で飛び出した電子をエネルギー分析する。どのイオン化状態(バンド)についても $\log \sigma$ - $\log E$ プロットはほぼ直線上に並ぶがその傾きは終状態によって大きく異なる。 N_2 の場合、三つの原子価軌道 $3\sigma_g, 1\pi_u, 2\sigma_u$ からのイオン化が可能である。 Π 終状態より Σ 終状態の勾配の方が小さいことから分子軸に垂直な方向に比べて分子軸方向のポテンシャルが硬いことが予想される。すなわち、分子軸方向 (σ 性の分子軌道が張り出している方向) から $He(2^3S)$ が接近した場合、ポテンシャルの近距離斥力部分の立ち上がり方が急なので E が増加しても He は N_2 にあまり接近することができず、したがって $\sigma(E)$ はさほど顕著に増加しない。一方、垂直方向 (π 性の分子軌道が張り出している方向) の衝突では粒子間距離の減少に基づくポテンシャルエネルギーの上昇は小さく、イオン化が起こる場所は E の増加とともに近距離に移行しそれゆえ $\sigma(E)$ は急激に増加すると考えられる。

3) クラスターの光脱離光電子分光

製作中の装置の概要について述べる。クラスターイオン生成部は電子衝撃法負イオン源と、飛行時間型質量分析器から成る。レーザー蒸発法または超音速分子線法でクラスタービームを生成し、電子銃から発射された電子ビームと交差させる。(非)解離性電子付着過程によって生成した高濃度の負イオンは断熱膨張領域で衝突を繰り返し負イオンクラスターへと成長する。差動排気された真空槽にイオンビームを導き、平行平板モジュレータ電極にパルス電場をかけてビームの微小領域を抜き取る。パルスは振幅 50 V 立ち上がり 10 ns とした。続いて、ドリフト管内の飛行時間差を利用してイオンの質量数を選別する。トランジェントディジタイザー (時間分解能 20 ns) を用いて質量スペクトルを測定し、生成イオンの同定を行う。モジュレータ電極から約 900 mm 離れた電子脱離領域に Nd-YAG レーザの 4 倍波 (266 nm) をパルス照射する。負イオンからの脱離電子の運動エネルギーを飛行時間分解型電子エネルギー分析器によって測定する。モジュレータ電極

に与えたパルス電場とレーザー照射とのタイミングを変えることにより、任意の負イオンの光脱離スペクトルを得ることができる。エネルギー分析器は 2 重の μ 金属磁気遮蔽、大口径マイクロチャンネルプレート、X、Y-偏向電極等を装備しており 40 meV 以上のエネルギー分解能を有す。

今後の課題と発展

上記の三つの主題のいずれに関しても、これまでは装置の設計・製作と調整に大部分の時間を費やしてきたが、ほぼ定常的な実験が行える段階に近づきつつある。6 極磁場によるクラスターサイズの選別法は従来の質量選別法と異なりイオン化の過程を含まないので中性クラスターの研究に最も適している。例えば、現在遂行中の電子スピン共鳴実験で得られる超微細構造のパターンからクラスターの幾何構造や電子構造に関する直接的な情報を得ることができる。また、準安定原子の脱励起電子分光を金属クラスターに適用するためにはイオン・電子の同時計測に伴う様々な困難を解決する必要があると予想される。しかし、金属クラスター表面やそこでの吸着状態を研究するためだけでなく、スピン偏極したヘリウム 3 重項状態を使って金属微粒子の表面磁性の発現機構の研究を実現しうる可能性がある。最後に、金属クラスターのレーザー光脱離によって電子親和力や軌道エネルギーなどの基本的な物理量を得ることは金属超微粒子の特徴的な性質を理解するために不可欠なデータとなるであろう。以上をまとめると本研究題目の最終的な目標はサイズを完全に識別した孤立クラスターの幾何構造・電子状態・光学的性質・反応性などを測定するための汎用的手法の確立であり、これによって基礎研究ならびに応用研究の広い分野に対して大きく貢献すると期待される。

発表論文

- 1) Mitsuke, K., Ohno, K. and Kato, S.: Observation of low-lying electronic states of $(CO_2)_2^+$ by using photoelectron-photoion coincidence measurements, *J. Phys. Chem.*, 94, 2313~2316 (1990).
- 2) Mitsuke, K., Suzuki, S., Imamura, T. and Koyano, I.: Negative-ion mass spectrometric

- study of ion-pair formation in the vacuum ultraviolet. I. $\text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}^- + \text{N}_2^+$, *J. Chem. Phys.*, **92**, 6556~6560 (1990).
- 3) Mitsuke, K., Suzuki, S., Imamura, T. and Koyano, I.: Negative-ion mass spectrometric study of ion-pair formation in the vacuum ultraviolet. II. $\text{OCS} \longrightarrow \text{S}^- + \text{CO}^+$, $\text{O}^- + \text{CS}^+$, and $\text{CO}_2 \longrightarrow \text{O}^- + \text{CO}^+$, *J. Chem. Phys.*, **93**, 1710~1719 (1990).
 - 4) Yamamoto, S., Mitsuke, K., Misaizu, F., Kondow, T. and Kuchitsu, K.: Negative ion formation from N_2O clusters by impact of highly-excited Rydberg krypton atoms and electrons, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8250~8254 (1990).
 - 5) Mitsuke, K., Suzuki, S., Imamura, T. and Koyano, I.: Negative-ion mass spectrometric study of ion-pair formation in the vacuum ultraviolet. III. $\text{SF}_6 \longrightarrow \text{F}^- + \text{SF}_5^+$, *J. Chem. Phys.*, **93**, 8717~8724 (1990).
 - 6) Misaizu, F., Mitsuke, K., Kondow, T. and Kuchitsu, K.: Formation of negative cluster ions from $(\text{CO}_2)_m$ in collision with high-Rydberg atoms, *J. Chem. Phys.*, **94**, 243~249 (1991).
 - 7) Ohno, K., Takami, T., Mitsuke, K. and Ishida, T.: State-resolved collision energy dependence of Penning ionization cross sections for N_2 and CO_2 by $\text{He}^*(2^3\text{S})$, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2675~2687 (1991).
 - 8) Mitsuke, K., Suzuki, S., Imamura, T. and Koyano, I.: Negative-ion mass spectrometric study of ion-pair formation in the vacuum ultraviolet. IV. $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}^- + \text{CH}_3^+$ and $\text{CD}_4 \longrightarrow \text{D}^- + \text{CD}_3^+$, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6003~6006 (1991).
 - 9) Takami, T., Mitsuke, K. and Ohno, K.: Penning ionization cross section of $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ and $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ by collision with $\text{He}^*(2^3\text{S})$ metastable atoms, *J. Chem. Phys.*, **95**, 918~929 (1991).
 - 10) Mitsuke, K., Suzuki, S., Imamura, T. and Koyano, I.: Negative-ion mass spectrometric study of ion-pair formation in the vacuum ultraviolet. V. $\text{CF}_4 \longrightarrow \text{F}^- + \text{CF}_3^+$, *J. Chem. Phys.*, **95**, 2398~2406 (1991).