九州大学学術情報リポジトリ Kyushu University Institutional Repository

原子分子クラスターの生成・捕捉・冷却と分光計 測・反応実験

寺寄, 亨 九州大学大学院理学研究院化学部門

https://doi.org/10.15017/24692

出版情報:九州大学低温センターだより. 6, pp.9-14, 2012-03. 九州大学低温センター バージョン: 権利関係:

原子分子クラスターの生成・捕捉・冷却と分光計測・反応実験

寺嵜 亨

九州大学 大学院理学研究院 化学部門

1. はじめに

我々の研究室では、数個から数十個の少数の原子が集合して形成されるクラスターを研究対象とし て、その物性・反応性探索を主題に研究を展開している。とりわけ、クラスターの特性が原子1個の 増減で劇的に変化する顕著なサイズ効果を示すことが物性科学の一つの本質であるとの立場から、ク ラスターを気相中に孤立した状態で生成し、質量分析法で原子数(サイズ)を1個単位で選別して、 各々のサイズの特性を実験で解き明かそうと研究を進めている[1]。このような実験研究の中で、そも そも相互作用の弱い原子同士を凝集させるために低温環境が必要であり、さらに生成したクラスター の温度(内部エネルギー)を制御するために、液体窒素や液体へリウムによる冷却プロセスを利用し ている。気相孤立系を扱う実験は固体をターゲットとする多くの実験とは様相が異なり、このほかに も様々な特殊な実験技術を開発しながら研究を進めている。本稿でその現場の様子を紹介したい。

2. 実験装置 [2]

ここ数年の間に我々が開発してきた実験装置について、外観写真を図1に、概略図を図2に、それ ぞれ示す。これは、金属元素からなるクラスター(金属クラスター)のレーザー分光や気相反応実験 を目的とする実験装置である。実験は真空槽内で行われ、クラスター生成部、質量選別部、イオント ラップ部、質量分析部と、イオン種を損失無く搬送するためのイオンガイド(八極子型)で構成され ている。

2.1 クラスターの生成と質量選別

金属クラスターを生成するために、まず、金属原子を真空中に取り出す。これには、金属ターゲットに強いパルスレーザーを照射するレーザー蒸発法、高速のイオンを衝突させるイオンスパッタ法など、幾つかの方法があるが、この装置では放電で生成したアルゴンイオンを磁場で導いて効率よく金属ターゲットに照射するマグネトロン型スパッタイオン源を用いている(図2)。このスパッタ装置は、 一般的には成膜用途に用いられるものであり、叩きだされた金属はそのままでは原子状である。そこ

で、スパッタ室を数 Pa 程度の He ガスで満たし、 しかもスパッタ室全体を液体窒素で冷却するこ とにより、クラスターの成長を促すことができ る。種々のクラスター生成法の中で、これが最 も輝度の高いクラスター源として知られている。 生成されたクラスターには、中性種、正イオン 種、負イオン種が含まれるが、質量分析してサ イズを選別する我々の実験ではイオン種を扱う。 着目する荷電状態のイオン種だけを四重極偏向 器(OD1)で下流の分析部に導き、四重極質量



図1.実験装置の外観写真.

フィルター(QM1)でサイズを選ぶ。このようにして、原子1個の精度でサイズが定まったクラスターを取り出す。

生成されたクラスターの質量スペクトルの一例を図3に示す。これは銀クラスター正イオン(Ag_N⁺) の例であり、原子数147個以上のクラスターの生成が確認されている。因みにAg₁₄₇⁺の直径は約1.7 nm であり、単独の原子からいわゆるナノ粒子まで、原子1個の精度で目的のクラスターを生成すること ができる点で、これからのナノ科学技術において重要な実験技術に位置づけられる。なお、この例で は質量分布の極大が N = 30付近だが、He ガスや Ar イオンの流量によってサイズ分布をある程度制御 することができる。また、スパッタ室を冷却しない場合には、生成種の大半は単量体の原子もしくは イオンであり、クラスターはほとんど成長しない。



図2. サイズ選別金属クラスター分光・反応実験装置の概略図. IG:イオンガイド; QD:四重極偏向器; QM:四重極質量フィルター; GC:ガスセル; ID:イオン電流検出板.





2.2 クラスターの捕捉と温度制御:イオントラップ

このようにしてサイズを選んだクラスターについて、分光実験や反応実験で特性分析を行うのがこ の実験装置の主眼である。固体や液体の実験に比べて難しい点は、気相中のクラスターは非常に希薄 であって、多くの場合に従来の測定手段では感度が不十分なことである。クラスターの濃度を高める 手段として、イオントラップがある。我々のイオントラップは、図2のように線形で、長さ40 cm、 直径 1.1 cmの大きさである。通常の Paul トラップや Penning トラップでは捕捉領域が点状の狭い空間 であるが、このような線形の構造でレーザー光との相互作用長を長くとり、信号強度を上げる効果が ある。

ここで、図4を参照しながらイオントラップの動作原理を紹介する。上流から飛行してきたイオン ビームは、入口電極を通過してイオントラップに入射するが、出口電極の電位を入射運動エネルギー よりも高く設定しておくと、イオンは出口電極で跳ね返され、再び入口電極に接近する。この時、イ オントラップ内の He ガスとの衝突でイオンは並進運動エネルギーを失うため、もはや入口電極を通 過できず、再び跳ね返される。このようにして、イオンは He ガスとの衝突で並進運動エネルギーを 失いながらイオントラップ内に蓄積される。この時、He ガスとの衝突が十分に起きた後には、イオン と He ガスとは熱平衡に達するため、He ガスが冷却されていれば、イオンも冷却されることになる。

したがって、He ガスを導入するセルを液体窒素や液体 ヘリウムで冷却すると、捕捉されたイオン種もその温 度に到達する。このようなバッファガス冷却機構によ り、クラスターイオンを液体ヘリウム温度近くまでの 低温に冷却することができる。例えば、室温では振動 励起されている分子やクラスターを、振動基底状態に することができる。また、準安定な種々の構造異性体 を取り除いて最安定構造を優先的に生成できることか ら、分子種、クラスター種の研究に重要な実験手段と なる。さらに、この装置は捕捉したイオン種に磁場を 印加できるように設計されており、磁性研究も展開さ れている。



3. いくつかの研究成果

希薄なイオン種を大量に蓄積し、さらに温度制御が可能な特長をもつ我々の実験装置ではじめて実 現した研究の成果をいくつか紹介しよう。

3.1 捕捉したイオン種の光吸収分光、磁気光学分光 [2-5]

まず、通常は希薄なイオン種をイオントラップで捕捉・蓄積することで、光吸収スペクトルの測定 が可能となった。光吸収スペクトルと言えば、分光光度計に試料セルを置いてすぐにでも測れそうに 思われるかもしれないが、希薄なイオン種ではそのようなわけにはいかない。吸収による透過光の減 衰は極微小で、イオントラップに蓄積したとしても、その検出は極めて困難である。簡単な見積もり をしてみよう。トラップ内のイオン密度は、最終的にはイオン間のクーロン反発で制限され、およそ $10^7 \sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$ である。トラップの長さが 40 cm のこの装置では、イオン柱密度としては約 10^9 cm^{-2} と なる。ここで、比較的強い電子遷移を持つ分子やクラスターを想定すると、その光吸収断面積は約 10^{-16} cm^2 であり、吸光度として 10^{-7} 、つまり 0.1 ppm 程度の微弱な吸収信号を捉えなければならないことに なる。それを可能にしたのが図2のように光共振器を利用する方法である。共振器に蓄えられた光の 閉じ込め寿命を測定する光閉じ込め分光法を開発して、この微弱な信号の検出に成功した。この光計 測法の詳細は、原著論文[2]および他の解説記事に譲りたい[4]。

最初に行った測定例としてマンガン原子イオン(Mn^+)の実験結果を図 5 に示す。図 5(a)は、 Mn^+ の基底状態 $^{7}S_3$ から励起状態 $^{7}P_4$ へのスピン許容遷移による吸収スペクトルである。スペクトルに現れた構造は Mn核スピンによる超微細構造である。ここで、3 T の磁場を印加して測定を行い、図 5(b)

のようにゼーマン分裂を起こした吸収線を観測するこ とができた。さらに、図2のように光検出系を工夫し て光吸収ばかりでなく偏光回転も計測し、ゼーマン効 果に付随して起きるファラデー効果を図5(c)のように 観測することができた。磁場下のスペクトルはどちら も複雑な構造をしているが、量子力学に基づく取り扱 いで、各準位のシフトの大きさと各遷移の遷移確率を 計算した結果、細かな構造まで再現でき、磁気光学効 果を捉えてイオン種の磁性を解明しようとする本手法 の有効性を確かめることができた。

ここで、吸収量が 100 ppm 以上に達し上の見積もり を大きく上回っているが、これは単原子のイオン種で 振動や回転の内部自由度が無いため、吸収断面積が 10⁻¹³ cm²程度と上の仮定よりも千倍ほど大きいためで ある。なお、内部自由度が無いので当然のことだが、 室温から 10 K に冷却してもスペクトルには変化は見 られなかった。



トル.

3.2 クラスターイオンの光解離分光、光吸収分光 [6,7]

冷却の効果がスペクトルに現れる例を、銀クラスターイオン(Ag_N^+)について紹介しよう。図 6 は Ag_2^+ の光解離スペクトルを示す[6]。これは、図 2 の装置で光共振器を置かずに、捕捉した Ag_2^+ にレー ザー光を照射し、生成した解離生成物 Ag^+ の収量を第 2 の質量分析計で計測して得られたスペクトル

である。光を吸収すると必ず解離するとの仮定の下に、これは光吸収スペクトルと同等とみなすことができ、光閉じ込め法以前には、 クラスターの吸収分光は専らこの手法に依っていた。トラップのHeガスセルの温度を300Kから10Kに冷却すると、面積強度を保ちながらスペクトル幅が狭くなる様子を明瞭に捉えることができた。Ag2⁺の電子基底状態の振動数がおよそ130 cm⁻¹であることから振動基底状態の占有率を計算すると、300Kでは約50%であるのに対し10Kではほぼ100%である。つまり、いわゆるホットバンドを除去で



図 6. Ag₂⁺の光解離スペクトルの温度依存性. T_{cell} はバッファ He ガスセルの設定温度を示す.

きたと考えてよい。この時、10 K のスペクトルに電子励起状態の振動構造が現れることを期待したが 明瞭な構造は見られず、解離寿命の影響で線幅自身が広がっているものと考えている。解離を起こさ ない吸収遷移を光閉じ込め分光法で探索したが、そのような遷移は現れず、吸収後にすべて解離に至 っていると結論した。これらの実験結果と理論家の計算結果とから、 Ag_2^+ は基底状態 Σ_g^+ から Σ_u^+ 状 態への励起に伴って、結合長が 2.69 Å から 3.25 Å 程度にまで伸長されるものと解釈した。但し、励起 状態は束縛性よりもむしろ解離性の可能性もあり、理論家を交えた議論をさらに進めている。

一方、Ag,⁺についても光閉じ込め法で光吸収 スペクトルの測定を行い、300 K から 10 K への 温度変化で見られるスペクトル変化を観測した [7]。測定結果を図7に示す。光閉じ込め法では、 共振器に用いるミラーの反射率に 99.95%以上 が必要であり、一組のミラーで測定可能な波長 域が限定されるためスペクトルのすべてはカバ ーできていないが、低温になるにしたがって吸 収の極小が高エネルギー側にシフトし、4.2 eV 付近に存在すると考えられる吸収ピークが鋭く なる傾向が見て取れる。今後、さらに実験を進 めて吸収スペクトルの全貌を見てゆく計画であ る。



図7. 光閉じ込め法で測定した Ag₀⁺の光吸収スペク トル. 温度はバッファ He ガスセルの設定温度 を示す.

3.3 クラスターイオンの X 線磁気円二色性分光 [8]

一昨年より、ドイツ・ベルリンの放射光施設 BESSY II と共同で、孤立金属クラスターの磁性を X 線磁気円二色性(XMCD)で捉える実験を進めている。XMCD は固相や表面の磁性体研究の標準的な 実験手段になっているが、希薄なクラスター試料への適用は難しい課題だった。我々は、図2と同様 のイオントラップを備えた実験装置をベルリンに建設し、日本から持ち込んだ我々の超伝導磁石を組 み込んで実験を敢行した。まず、鉄クラスターイオン(Fe_{n}^{+})を試料とし、捕捉した Fe_{n}^{+} に Fe の L 吸収端を励起する 700 eV 近傍の円偏光軟 X 線を照射した。光子エネルギーを変えながら X 線吸収後 の解離生成イオンFe⁺の収量を測定し、X線吸収量を計測した。5Tの磁場下でイオントラップを8K 程度に保って実験を行った結果、左右円偏光の吸収量の差である XMCD 信号を明瞭に捉えることが できた。測定した N=3-20の XMCD スペクトルについて総和則による解析を行い、各サイズの磁気 モーメントの軌道成分とスピン成分とを分離して決定した。主な特徴として、いずれのサイズでもバ ルクの鉄に比べて原子あたりのスピンが増大していること、その一方で、軌道成分はスピン成分の10% 程度以下であり、この小さなサイズ領域で既に軌道成分がほとんど消失していること、また、13量体 において中心原子のスピンが表面原子に対して反平行に結合していること、などが突き止められた。 詳しくは、最新の論文[8]をご参照頂きたい。この測定手段は Fe_N+に限らず種々の系に適用が可能であ り、MnやCrなど固体で反強磁性の物質が強磁性を示す可能性の検証や、非磁性金属中に磁性原子を ドープした希薄合金系などへも実験を進めている。

3.4 クラスターイオンの反応追跡 [9]

ここまでレーザーや X 線による分光実験を述べてきたが、一方で、気相分子との反応についても、

イオントラップを利用して反応の時間推移を調べるなど、多彩な実験が可能である。例えば、Au や Ag のクラスターへの N₂分子の吸着は室温では起こらないが、液体窒素温度付近まで冷却すると吸着 が起きるようになる。このように一般に不活性なクラスターと分子種との間の吸着現象を利用して、 分子が最大何個吸着するかを測定して、クラスターの幾何学的な構造を議論することができる。一例 として、Au_N⁺ (N=3-7) に特徴的な平面型構造を捉えることができた[9]。現在、反応時間を制御で きるイオントラップの特長を生かして、反応速度の測定や、反応中間体の同定など、一連の反応を追 跡する実験を展開している。新天地の九州大学では、まずこれら反応研究を推進し、触媒活性をはじ めとする種々の反応過程のダイナミクスを明らかにしたいと研究に取り組んでいる。

4. おわりに

冷却環境で原子を凝集させるクラスター生成装置と、イオントラップを利用したクラスターの蓄積、 さらに温度制御について紹介した。サイズ選別されたクラスターイオンという非常に希薄な試料に対 して、如何にして分光や反応など実験のメスを入れるかをお伝えしようと試みたが、本稿の不足部分 を補うために、さらに詳しくは他の解説記事[4,5]もご参照いただければ幸いである。

謝辞

筆者は2010年10月に九州大学に着任した。ここで紹介した研究は主に前任地である豊田工業大学 クラスター研究室で、株式会社コンポン研究所の支援の下に行われた。実験にあたっては多くのメン バーの協力があったが、中でも研究員の間嶋拓也氏(現京都大学助教)、江頭和宏氏に感謝する。 BESSY II での放射光実験は Tobias Lau 博士(Helmholtz-Zentrum Berlin)が中心になって進めており、 同氏に謝意を表したい。九州大学では、昨年から着任した荒川雅助教、東京理科大学から加わってく れている修士課程の伊藤智憲君、それに3人の卒研生が、移設した実験装置の立ち上げと反応実験の 推進に注力しており、彼らの活躍にも感謝したい。

参考文献

- [1] A. Terasaki, J. Phys. Chem. A (Feature article) 111, 7671 (2007), and references therein.
- [2] A. Terasaki, T. Majima, and T. Kondow, J. Chem. Phys. (Communication) 127, 231101 (2007).
- [3] T. Majima, A. Terasaki, and T. Kondow, Phys. Rev. A 77, 033417 (2008).
- [4] 寺寄 亨、間嶋拓也、江頭和宏、近藤 保:日本物理学会誌 63,702 (2008).
- [5] 寺嵜 亨、間嶋拓也、近藤 保:原子衝突研究協会誌 5,3 (2008).
- [6] K. Egashira, C. Bartels, T. Kondow, and A. Terasaki, Eur. Phys. J. D 63, 183 (2011).
- [7] A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai, and T. Kondow, Eur. Phys. J. D 52, 43 (2009).
- [8] M. Niemeyer, K. Hirsch, V. Zamudio-Bayer, A. Langenberg, M. Vogel, M. Kossick, C. Ebrecht, K. Egashira,
- A. Terasaki, T. Möller, B. von Issendorff, and J. T. Lau, Phys. Rev. Lett. 108, 057201 (2012).
- [9] G. Naresh Patwari, T. Ito, K. Egashira, and A. Terasaki, Chemistry An Asian Journal 6, 1834 (2011).