

金属クラスターの光分裂

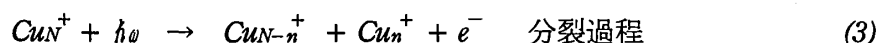
岩田康嗣、齋藤直昭、小山和義、谷本充司

〒305 つくば市梅園1-1-4 電子技術総合研究所

§ 1. はじめに

微視的観点に立った光作用の研究は、基礎物理としての興味を持たれるだけでなく、光学特性に優れた薄膜の開発や特徴的な光活性を示す化学反応過程の解明などに繋がり、例えば太陽光エネルギーの有効利用と言った応用技術開発の面からも重要視されている。金属クラスターは高々数ナノメートルの領域に自由電子が閉じ込められた系であり、その光との相互作用は微視的光作用の研究に最適な対象である。IB族金属クラスターの一つ銅クラスター Cu_N の特徴は、Cu原子が $[Ar]4s^1$ の電子的構造を取るため1原子当たり1個の自由電子系であり、且つ同様の電子的構造を持つIA族アルカリ金属クラスターと比較して、大きな原子間結合エネルギーを持つ事である。従って基本的な光相互作用の一つ光解離過程を考えると、クラスターの原子集団的解離即ちクラスター分裂がより顕著に現れる系と言える。

エキシマーレーザー光など短波長の光を吸収して内部エネルギーが上昇した Cu_N クラスターは、電子を放出してイオン化すると共に、クラスターの表面からCu原子が放出される蒸発やクラスターの分裂などの解離過程を介してその内部エネルギーを緩和する。



その際、蒸発過程と分裂過程は互いに競合し、どちらの過程が先行するかが基本的問題になり、これまでに数多くのクラスターイオンについてその解離過程が調べられている。 Si_n^+ , C_n^+ 等の半導体クラスターイオンでは分裂過程が先行し^[1, 2]、炭素の3量体放出が観測されている。一方 Fe_n^+ , $(CO)_n^+$, Kn^+ クラスターイオンでは蒸発過程が先行して起こることが認められている^[3, 4, 5]。 Na_n^+ クラスターイオンでは、 N が偶数の場合のクラスターからは Na 原子のみが放出され、 N が奇数の場合には Na 原子と2原子クラスター Na_2 の両方の放出が観測されている^[6]。しかし解離過程におけるクラスターの荷電状態は、クラスターの凝集エネルギーだけでなくクラスター分裂障壁の高さをも決定づけるため、電気的中性の金属クラスタービームを

利用して光解離を調べることは重要な意義を持つ。本研究では中性の Cu_N クラスターに注目し、蒸発過程と分裂過程とが競合する光解離について実験的研究を進めた。

§ 2. 実験

Cu_N クラスター等の金属クラスターはレーザー蒸発法を利用して生成し、得られたクラスターの質量や速度などのビーム特性及び生成過程について、他で詳述している^[7, 8]。

クラスター源はパルスガスバルブとその出口に直結した円筒状ガスセルで構成され、生成されたクラスターはその円筒軸に沿って水平に噴出する。ガスセルの上方から直径 4mm

の棒状の Cu 試料をセル内に挿入し、これを上下、回転させながら円筒軸に垂直な方向から $Nd:YAG$ レーザーの2倍高調波パルスを入射し、 40mJ/pulse の強度で Cu 試料を照射する。照射した試料表面から蒸発した Cu 原子はパルスバルブよりガスセル内に充填されたヘリウムガス中において過飽和状態を形成して凝集し、 Cu_N クラスターに成長する。生成された Cu_N クラスターはヘリウムガスと共にガスセル先端のノズルから真空中に噴出する。このクラスタービーム中のイオン成分はスキマーを経由した後静電ディフレクターで除去し、中性の Cu_N クラスタービームを得る。

Cu_N クラスタービームは2軸スリットでビーム形状を $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ に整形された後、クラスター源より 1.37m 離れた飛行時間型質量分析器の加速ステージへ導かれる。加速ステージでは、パルス幅 3ns の ArF エキシマーレーザー光 (6.41eV) をクラスタービームに対して垂直に入射し、クラスターをイオン化する。加速ステージは3枚の平行平板型加速電極による2段加速構造を持ち、クラスターイオンをクラスタービームの入射方向及びエキシマーレーザー入射方向とは垂直に加速する。イオン化領域の空間的拡がり及びクラスタービームの初期速度拡がりを3枚の加速電極及び飛程途中のアイツェルレンズによって補正することによって、クラスターイオンは加速ステージから 1.4m 下流のマイクロチャネルプレート (MCP) 上にて焦点を結ぶ。フォトダイオードで検出したエキシマーレーザー光信号と MCP 信号とをデジタルオシロスコープに入力して、両信号の時間差から Cu_N クラスターの質量を測定する。

ArF エキシマーレーザー光は円筒レンズにほぼ平行に入射し、焦点距離 380mm の位置に集光される。円筒レンズ上での光の $fluence$ はカロリメーター ($Gentec\ ED-200$) の測定から $3 \pm 0.6\text{mJ/cm}^2$ である。円筒レンズを光軸に沿って移動してクラスタービームと集光線との相対位置 d を変えることで光の $fluence$ を調整する (図1)。相対位置 $d=110\text{mm}$ から $d=0\text{mm}$ への変化に対応して、クラスタービーム上での光の $fluence$ は $3 \pm 0.6\text{mJ/cm}^2$ の3倍から26倍ま

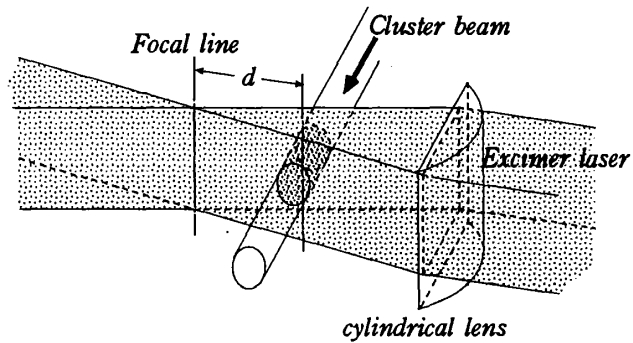


図1. クラスタービーム上のエキシマーレーザー $fluence$ (J/cm^2) は $focal\ line$ との相対位置の逆数 d^{-1} に比例する。

で変化する。光の *fluence* がこの相対位置の逆数 d^{-1} に比例するのに対し、光イオン化によって生成されるクラスターイオンの収量はイオン化率が1以下では d の変化とは独立に一定に保存される。従って光の *fluence* に対する金属クラスターの解離を調べる場合、*fluence* の大きな変化に対しても同じ統計性で測定できる。

§ 3. 結果と考察

ArF エキシマレーザー光の *fluence* を変化させて CuN クラスターが解離する過程を調べるため、*fluence* に対する CuN クラスターの質量分布を測定した。結果を図2に示す。*ArF* エキシマレーザー光の *fluence* の増加と共に大径サイズの CuN クラスターが減少し、質量分布は小径サイズ側に移行する。と同時に、 Cu^+ イオン及び2原子クラスターイオン Cu_2^+ の強度が増加する事から、(2) 式の蒸発過程もしくは会合性蒸発過程 ($Cu + Cu \rightarrow Cu_2$) を経由してクラスターの解離が進行することが判る。光の *fluence* が更に強くなる $d \leq 50mm$ では、 $N=4-21$ のサイズを持つ1個のクラスターイオンが増加し、(3) 式の分裂過程の進行が考えられる。光の *fluence* が最も強くなる $d \leq 20mm$ に至っては、 $N=2-21$ のクラスターイオンも解離し、最後 $d=0mm$ では、ほとんど Cu^+ イオンのみが存在することになる。

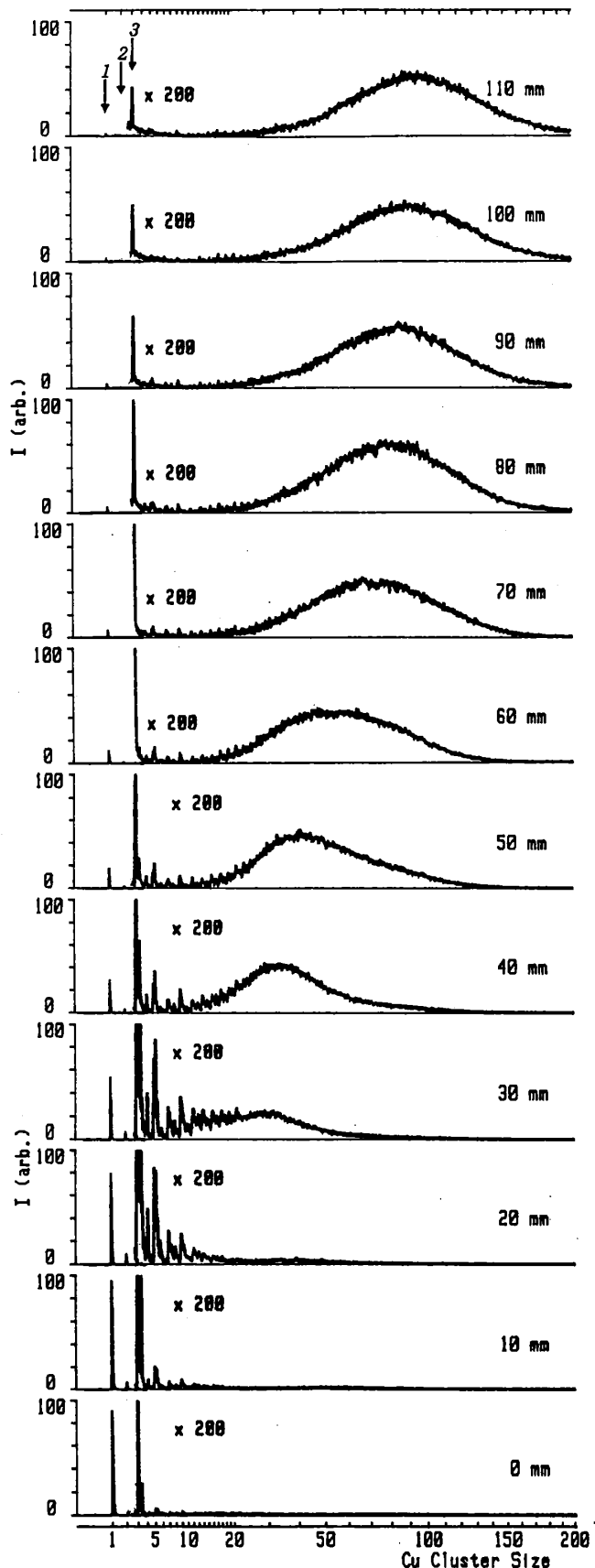


図2. *ArF* エキシマレーザー光による CuN クラスターの光解離。光の *fluence* は集光位置からの相対距離の逆数に比例する。

$N=2-21$ のクラスターイオンの強度が光の *fluence* に対してピークを形成して変化するのに対し、 Cu^+ イオンの強度は光の *fluence* に対して単調に増加する。従って、全クラスター強度で規格化した Cu^+ イオンの強度変化から、光の *fluence* が最も強くなる $d=0\text{mm}$ の焦点位置を正確に決めることができ、§ 2 で述べたレンズ面より 380mm の値を得た。

以上の光解離過程における $N=1-10$ のクラスターイオンの強度を $N \geq 11$ の全クラスター強度で規格化してまとめたものが図3である。 $N=1-3$ のクラスターイオンは *fluence* = 3 (unit = $3 \pm 0.6\text{mJ}/\text{cm}^2$) から *fluence* と共に急激に増加する。一方、 $N=4-10$ の全てのクラスターイオンは、*fluence* = 9 付近に閾値を持ち *fluence* = 18 において最大値を取る。

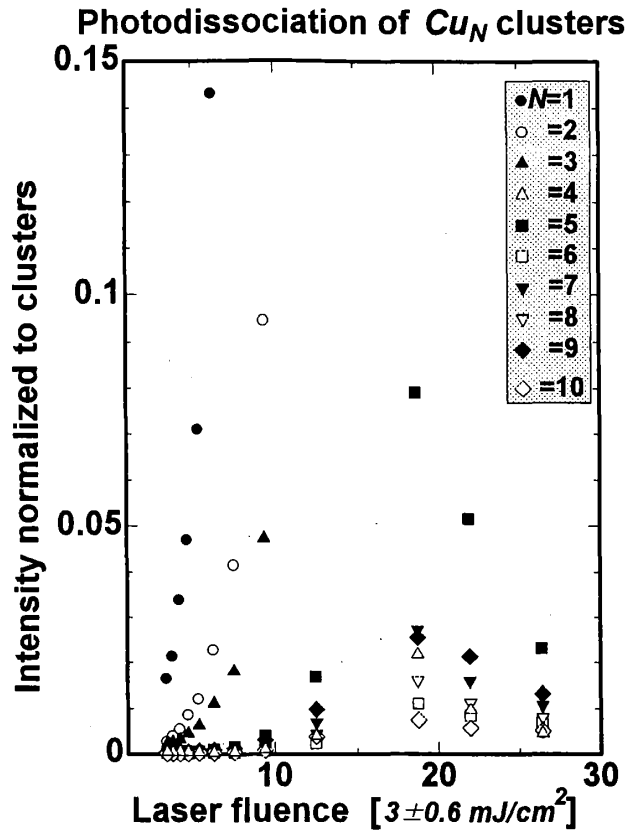


図3. 光解離で放出された $\text{Cu}_N(N=1-10)$ クラスターの強度変化。

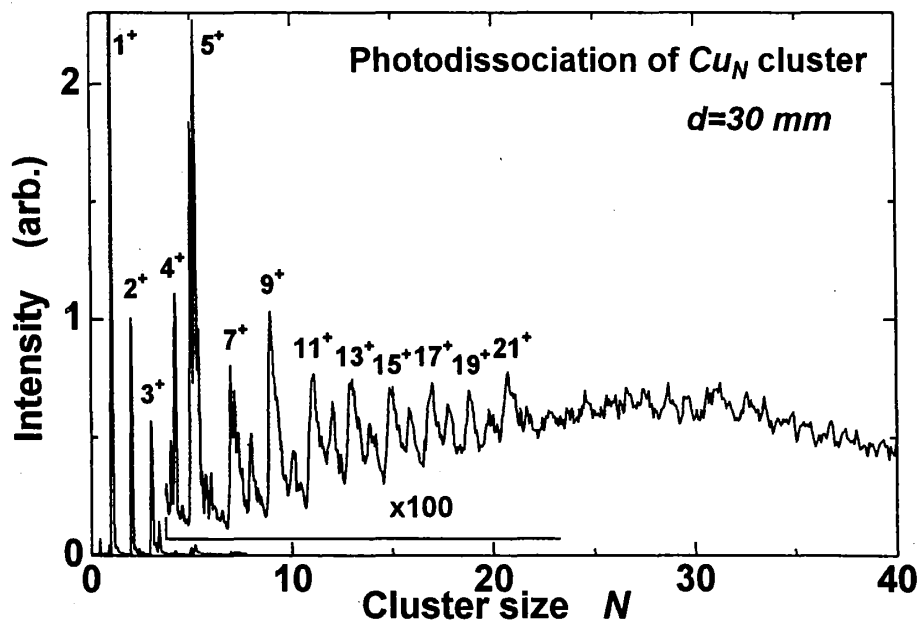


図4. $d=30\text{mm}$ における Cu_N クラスターの光解離スペクトル。 $N=1-21$ の範囲で $N=2$ 及び全ての奇数クラスターイオンが強く現れ、殻構造を反映して $N=9, N=21$ を境にクラスターイオン強度が大きく減少する。

この2つの閾値は、 $N=1-3$ と $N=4-10$ のクラスターイオンとでは解離メカニズムが異なることを意味し、従って、蒸発過程によって出現する $N=1-3$ のクラスターとは別に、 $N=4-10$ の全てのクラスターイオンが同じ分裂過程を経て出現した事を示唆している。

$N=4-10$ のクラスターが強く現れる $d=30\text{nm}$ の質量スペクトルをより詳細に観てみると(図4)、 $N=1-21$ の範囲で $N=2$ 及び全ての奇数クラスターの1価正イオンが強く現れる事が分かる。この奇数クラスターイオンは N が大きくなるに従い弱くなる傾向にあり、 $N=9$ と $N=21$ を境にして、それ以降で強度が大きく減少する。これは Cu^+ と Cu_2^+ クラスターイオンがそれぞれ自由電子数8個と20個の安定した殻構造を取るためである。従来クラスターの殻構造は生成過程において観測されているが^[9, 10]、大径サイズの Cu_N クラスターからの解離過程においても観られる点は注目に値する。このことは Cu_N クラスターがその生成過程及び解離過程において、電子的構造を反映した同一経路を経ることを示唆している。

§ 4. 結論

中性の Cu_N クラスターに注目して蒸発過程と分裂過程とが競合する光解離について実験的研究を進め、 ArF エキシマーレーザー光の fluence に対する Cu_N クラスターの質量分布変化を測定した。その結果、光の fluence の増加と共に大きなサイズの Cu_N クラスターから光解離が進行し、 $N=1-21$ の Cu_N^+ イオンの出現を認めた。 Cu_N^+ イオンが出現する光の fluence の閾値は $N=1-3$ と $N=4-10$ とでは違う値を示し、それぞれ蒸発過程と分裂過程の2つの異なる解離過程に対応する事を示唆する。また、 $N=200$ に至る大きなサイズの Cu_N クラスターの光解離に伴って出現した $N=1-21$ の Cu_N^+ イオンは、 Cu_N クラスターの生成過程に認められる場合と同じく、自由電子数が8個と20個で安定する殻構造をとり、 Cu_N クラスターがその生成・解離の両過程で、電子的構造を反映した同一経路を経ることを示唆する。

参考文献

- [1] L.A. Bloomfield, R.R. Freeman and W.L. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **54** 2246 (1985).
- [2] M.E. Geusic, M.F. Jarrold, T.J. McClrath, R.R. Freeman and W.L. Brown, *J. Chem. Phys.*, **86** 3862 (1987).
- [3] P.J. Brucat, L.-S. Zheng, C.L. Pettiette, S. Yang and R.E. Smally, *J. Chem. Phys.*, **84** 3078 (1986).
- [4] Michael L. Alexander, M.A. Johnson, Nancy E. Levinger and W.C. Lineberger, *Phys. Rev. Lett.*, **57** 976 (1986).
- [5] C. Brechignac, Ph. Cahuzac and J.-Ph. Roux, *J. Chem. Phys.*, **88** 3022 (1988).
- [6] C. Brechignac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier and J. Weiner, *J. Chem. Phys.*, **90** 1492 (1989).
- [7] N. Saito, Y. Iwata, K. Koyama and M. Tanimoto, *Proc. 7th Int. Symp. Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC7), Kobe 1994.*

- [8]K.Koyama, N.Saito, Y.Iwata and M.Tanimoto, *Proc. 12th Int. Conf. Laser Interaction and Related Plasma Phenomena (LIRPP95), Osaka 1995.*
- [9]Mark B.Knickelbein, *Chem. Phys. Lett.*, **192** 129 (1992).
- [10]D.E.Powers, S.G.Hansen, M.E.Geusic, D.L.Michalopoulos and R.E.Smalley, *J. Chem. phys.*, **78** 2866 (1983).