

水銀クラスターの多様性

阪大理 宇宙・地球科学科

交久瀬五雄

はじめに

水銀原子は5d軌道に10個の電子と6s軌道に2個の電子を持ち、閉殻に近い電子配置を持っている。そのために水銀クラスターはサイズ、価数等によって金属クラスターの様な振る舞いや、希ガスクラスターの様な振る舞いをする。また、2成分クラスターの場合、相手の元素、数によっても違った性質を示す。ここでは、水銀クラスターのサイズ、価数、相手元素の種類、数によってどのような性質を表すかを述べる。

実験

クラスターイオンはスパッター法で生成した。水銀のみのクラスター $(\text{Hg})_n$ は銀板の上に水銀を乗せた状態で、約10keVのキセノンイオンで照射して生成した。2成分クラスター $(\text{Hg})_n\text{M}_m$ ($\text{M}=\text{Cs}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) は水銀と元素Mのアマルガムにキセノンイオンを照射して生成した。生成されたクラスターは逆配置2重収束質量分析計⁽¹⁾で分析し、スペクトルは磁場スキャンで得た。分析されたクラスターは15KeVまで後段加速し、16段2次電子増倍管によって電気信号にかえ、パソコンによって記録した。

結果

$(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$

サイズnが小さい場合($n < 40$)と大きい場合でスペクトルの様子が違って見えるように見えた。図1はサイズが小さいところのスペクトルを対数表示したもの⁽²⁾である。マジック数は希ガスのマジック数とほとんどの場合等しい。Csイオンが核となってその周りを水銀原子がファンデルワールス力で結合して取り囲んでいるとして

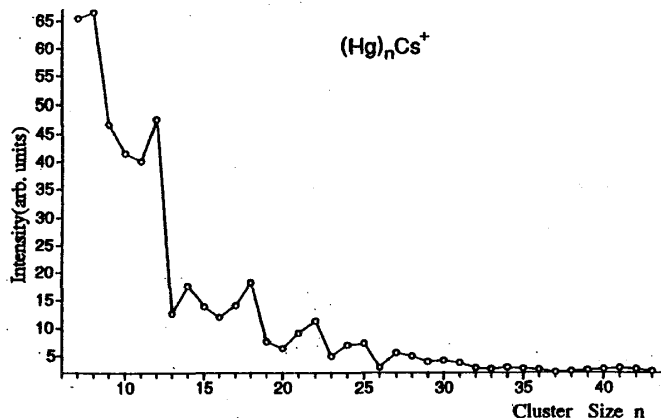


図1 $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ のサイズの小さいところのスペクトル。

説明される。例えば $(\text{Hg})_{12}\text{Cs}^+$ では中心に Cs^+ があり、その周りを12個の水銀原子が取り囲んだ正20面体構造である。その他のマジック数のクラスターは1部の原子を共有した複数の正20面体構造⁽³⁾ (DIC構造) として説明される。CsがNa、K、Rbにかえてもスペクトルはほとんど同じ形をしている。このことはアルカリ原子が1個含んだ水銀クラスターはサイズが小さい場合正20面体を基本構造とした幾何学的構造で安定性が決まる事を意味している。

サイズが大きい場合は n に対する変化はなだらかになり、大きな山と谷が交互に現れる。一般的にマジック数はスペクトル中で強度の大きいサイズを云うが、ここでは山の頂点ではなく谷の底のサイズに意味がある。図2に $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ のサイズの大きいところのスペクトル²⁾を示す。分解能は個々のクラスターサイズに分解するほど良くないので、サイズに対する変化は個々のサイズに対して議論できない。図2の右上のスペクトルは何回もスペクトルを取って計算機で積算したものである。

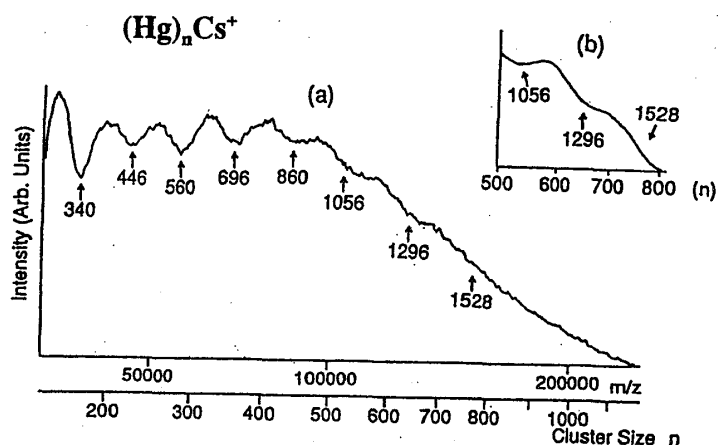


図2 $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ のサイズの大きいところのスペクトル。

谷のサイズの2倍は、井戸型ポテンシャル中に束縛された電子が閉殻を作るとしたときに理論的に予想される電子数⁴⁾に大体一致する。このことは次のように説明される。観測しているクラスターは $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ であるが、イオン源では中性の $(\text{Hg})_n^0$ も大量に生成しているはずである。この過程で $(\text{Hg})_n^0$ が安定であれば、 $(\text{Hg})_n^0$ がより多く生成し、合金クラスターである $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ の生成量は減少する。私たちはスペクトルを通じて直接 $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ の安定性を見ているのではなく、間接的に中性クラスター $(\text{Hg})_n^0$ の安定性を見ている事になる。この考えをサポートする他のクラスターのスペクトルとして $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ のスペクトル⁵⁾がある。このスペクトルでは中性クラスター $(\text{CsI})_n^0$ が安定なサイズでは $(\text{CsI})_n\text{Cs}^+$ のイオン強度が小さい。中性水銀クラスターではサイズが大きいところでは1個の水銀原子は2個の自由電子を出し、金属的であると云える。

水銀クラスターはサイズが大きいとき金属的である事が分かったので、スーパーシェル構造が存在するかどうか見てみよう。スーパーシェルの検証によく使われるようにシェル番号と閉殻電子数の3乗根の関係を見してみる。図3はシェル番号を x としたとき、ある直線 $y=0.61x+0.87$ から実際観測された閉殻の時の電子数の3乗根がどれだけずれているかを示した図である。シェル番号15あたりから直線とのずれが大きくなりだし16、17でずれが一定

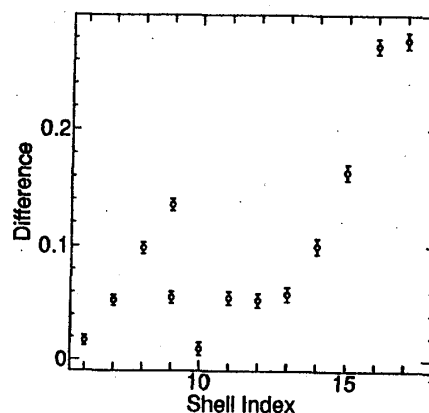


図3 シェル番号 x と閉殻電子数の3乗根 y の関係。
図では直線 $y=0.61x+0.87$ からのズレを示している。

になっている。シェル番号15は電子数にして約1000に相当する。理論からも1つの直線から他の直線に約1000個の電子の時、移る事が予想されている⁴⁾。電子数が1000個以上の測定値が2つしかないのでシェル番号16以上で直線関係となるかどうかは云えないが、水銀がスーパーシェル構造を取っている間接的な証拠がある。それはクラスターサイズに対する

イオン量の変化である。一般に、スパッターで作ったクラスターのイオン量はサイズが大きくなるにしたがって指数関数的に減少する。この減少の上に、サイズによる安定性によってイオン量が増加する。図3から分かるようにサイズ500（電子数1000）あたりまで比較的一定でそれを越えると急激にイオン量が減少している。理論から予想されるように、電子数1000あたりまではシェルエネルギーはサイズが大きくなるにしたがって減少し、1000以上では再びエネルギーが増加する。 $(\text{Hg})_n\text{Cs}^+$ クラスターのイオン量は $(\text{Hg})_n^0$ の安定性を反映しているとする、1000回りまではスパッター特有のイオン量の減少とシェルエネルギーの減少によるイオン量の増加とが相殺されて、一定である。電子数1000を越えると、両方の効果がイオン量の減少効果として働くので、サイズが増加するにしたがって急激に減少するとしてうまく説明される。

表1はNaクラスターで予想または観測されているマジック数と水銀クラスターで観測されたマジック数との比較である。水銀のマジック数とNaのマジック数は $n=1000$ 回りを除いてよい一致をしている。 $n=1000$ 回りでは、Naクラスターでは2つのマジック数に対して水銀クラスターでは1つのマジック数しか観測されなかった。これは、弱いシェル効果に相当するマジック数を我々が数え落としているのか、水銀では元々存在しないのか分からない。 $n=1000$ 回りはシェル効果が小さく、少しポテンシャルの形が違っているとシェル効果が現れたり現れなかったりする領域である。

Mercury			Sodium		
Shell no.	n	$2 \times n$	N_{calc}	N_{exp1}	N_{exp2}
6	47	94	92	92	
7	70	140	138	138	
8	100	200	198	198	
9	132, 137	264, 274	254, 268	264	
10	170	340	338	344	335
11	223	446	440	442	440
12	280	560	562	554	555
13	348	696	694	680	685
14	430	860	832	800	790
15	528	1056	1012, 1100	970, 1120	910, 1120
16	648	1296	1216, 1314	1310	1370
17	764	1528	1516	1500	1590

表1 Naクラスターのマジック数と水銀クラスターのマジック数の比較。

N_{calc} , N_{exp1} , N_{exp2} はそれぞれ文献4,6,7から引用。

$(\text{Hg})_n\text{K}_j^+$ ($j=2,3$)

アルカリ金属が2個ないし3個含んだ水銀クラスターもアルカリ金属が1個付いたクラスターの強度の1/10程度であるが観測された。ここでは代表的なカリウム付加クラスターに付いて述べる。このクラスターはサイズが小さい領域では、2ないし3個のアルカリ金属が一塊となってあたかも1個の原子の様に振る舞い、その周りを水銀原子が正20面体を形成するように取り囲んでいるとするとうまく説明がつく。水銀原子が12個のクラスターや18個

のクラスターのイオン強度が大きいスペクトルが得られた。サイズが大きいクラスターは $(\text{Hg})_n\text{K}^+$ のピークに邪魔されて求まらなかった。

$(\text{Hg})_n\text{K}^+$

図4に $(\text{Hg})_n\text{K}^+$ のスペクトルを示す。図中にイオン強度の大きいクラスターサイズまたは強度が急に落ちている1つ手前のサイズとその時の電子数 $(=2n+4)$ が示されている。電子数20, 34, 40, 58, 92はシェルモデルで予想される閉殻の電子数である。42, 58, 66, 80, 88, 118は今のところシェルモデルでは説明できないが、20, 34, 40, 58, 92がマジック数として観測された事はこのクラスターの電子は金属的振る舞いをしていることを強く暗示している。

$(\text{Hg})_n^{2+}$

水銀の2価クラスターはこれまで5以上のサイズでしか見つかっていなかった。我々のグループではスパッターで作ったクラスターを高分解能で質量スペクトルを取る事によって全てのサイズで2価クラスターが存在している事を明らかにした。図5は質量数200付近のスペクトルである。1価の水銀原子のピークの間に $(\text{Hg})_2^{2+}$ のピークが存在している事が見て取れる。例えば、半整数質量199.5のピークは $^{199}\text{Hg}^{200}\text{Hg}^{2+}$ と $^{198}\text{Hg}^{201}\text{Hg}^{2+}$ とからなっている。クラスターのイオン強度を文献値の同位体比から予想される値と比べる事によって、これら半整数ピークは $(\text{Hg})_2^{2+}$ である事が確認出来た。

図6は $(\text{Hg})_3^{2+}$ が現れている付近のスペクトルである。 $m/z=300$ 付近には1価の妨害ピークがないために0.5u毎にきれいに水銀2価クラスターが見られる。基板の銀と水銀の複合クラスターのピーク群とキセノンとの複合ピーク群が見られる。 $m/z=320$ 付近のピークは $(\text{Hg})\text{K}_4^+$ のピークに未知物質の小さいピークが重なったものと思われる。と云うのは、ピークが $(\text{Hg})\text{K}_4^+$ だけのピークとす

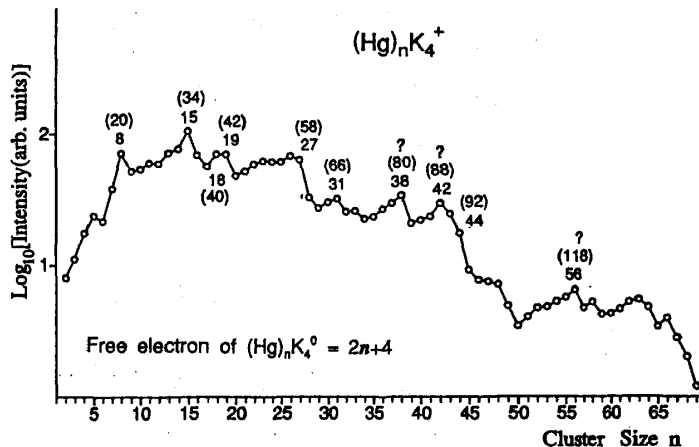


図4 $(\text{Hg})_n\text{K}^+$ のスペクトル。

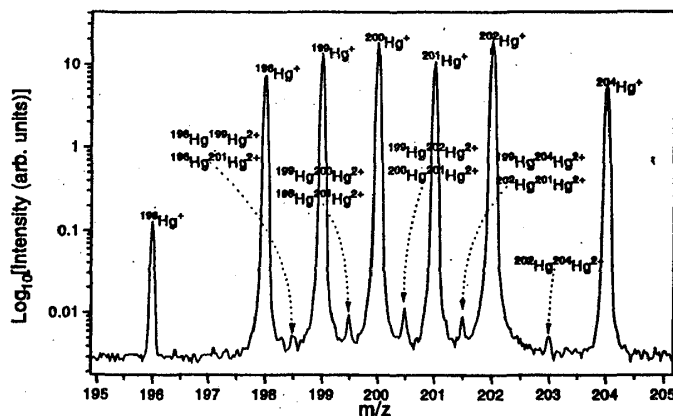


図5 $m/z=200$ 付近の水銀の質量スペクトル。半整数の位置に2価ダイマー $(\text{Hg})_2^{2+}$ のピークが見られる。

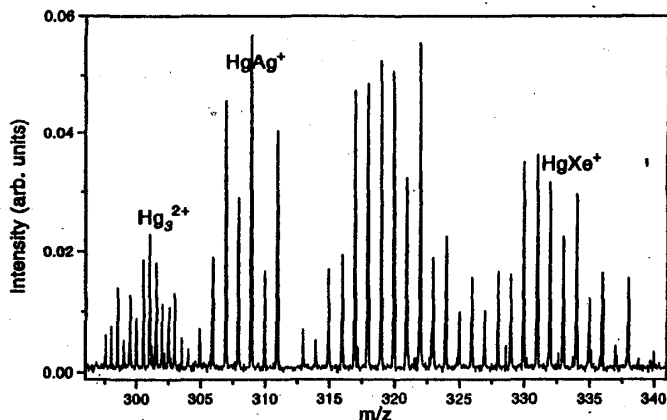


図6 $(\text{Hg})_3^{2+}$ のスペクトル。

ると文献値から予想される値と大体一致するが正確には合わないからである。

図7は2価クラスターの n に対する強度変化である。一般にスパッターで作ったクラスターのイオン強度の n に対する変化はクラスターサイズが大きくなるにしたがって指数関数的に減少する。 $n=3$ 以上で再びイオン強度があがっていることから、1番不安定なクラスターは $n=3$ のクラスターであろう。

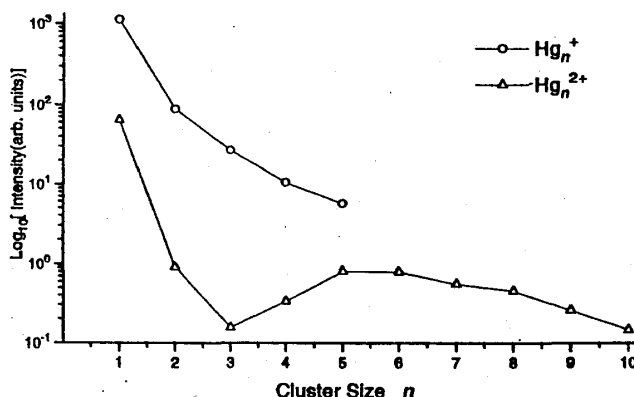


図7 水銀2価クラスターのイオン強度のサイズ依存性。

結合エネルギーは2つの点電荷が水銀の中性ダイマーの原子間距離 (0.34nm) 離れているとすると4.1eVとなり、これ以上の結合エネルギーがなければ2価の水銀ダイマーは存在できない。水銀ダイマーでは価数が大きくなるにしたがって0.07eV (中性)、1.4eV (1価)、4.1eV以上 (2価) と結合エネルギーは大きくなる。

2価クラスターが安定に存在できる事の説明としては次の2つの説明が可能であろう。その1つは2価ではファンデルワールス結合ではなく、もっと強い結合 (例えば、共有結合) になっている。電荷分布の対称性から考えるとこれが一番可能性が強い。次にもう1つの可能性として、電荷が1つの水銀原子に局在していてもう1つの水銀原子はファンデルワールス結合をしている。現在のところ水銀2価ダイマーの結合エネルギー、結合手の種類についての説明は出来ていない。

終わりに

水銀クラスターは価数、サイズ、によって色々な性質を示す面白いクラスターである。また、複合クラスターを作る場合、相手の元素、数によっても金属的になったり、ファンデルワールス的になったりする。

参考文献

- 1) H. Matsuda, T. Matsuo, Y. Fujita, T. Sakurai and I. Katakuse, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **91**, 1(1991)
- 2) H. Ito, T. Sakurai, T. Matsuo, T. Ichihara and I. Katakuse, *Phys. Rev. B*, **48**, 4741 (1993).
- 3) J. Farges, M.F. deFeraudy, B. Raoult and G. Torchet, "Physics and Chemistry of Small Clusters" Ser. B, Physics, Vol. 158, NATO ASI(1987), p.15.
- 4) H. Nishioka, K. Hansen and B.R. Mottelson, *Phys. Rev. B*, **42**, 9377 (1990).
- 5) I. Katakuse, T. Ichihara, H. Ito, T. Matsuo, T. Sakurai and H. Matsuda, *Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, **2**, 191 (1988).
- 6) J. Pedersen, S. Bjørnholm, J. Borggreen, K. Hansen, T.P. Martin and H.D. Rasmussen, *Nature* **353**, 733 (1991).
- 7) T.P. Martin, S. Bjørnholm, J. Borggreen, C. Bréchnignac, P. Cahuzac, K. Hansen and J. Pedersen, *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 53 (1991)