

シリコン・遷移金属・炭素クラスターの生成と性質 Studies on Silicon, Metals, and Carbon Clusters

丸山茂夫 (東大・工)
Shigeo Maruyama

1. はじめに

原子あるいは分子が2個から数百個集まってできるクラスターは、原子・分子単体の場合とも固体の場合とも異なる特異な性質を示す。原子・分子クラスターは相変化の素過程として重要な役割を持つとともに、 C_{60} のようにクラスターの状態で大気中に安定に存在して異例の大型分子として注目を浴びる例もある。しかしながら、クラスターの実験的研究は始まったばかりであり、一定の大きさのクラスターを作る方法とその性質を調べる方法が模索されている。本報告においては、レーザー蒸発法によるクラスター生成装置としては世界最小の超小型ソースによるクラスターイオンビームをフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴装置 (FT-ICR) の超伝導磁場内に直接照射する方法と、FT-ICRでの質量分析と化学反応、レーザー分裂実験について概説する。

2. クラスターの生成

クラスターを生成するために、固体材料のディスクをレーザーによって蒸発させ、ほぼ同時にヘリウムガスの超音速膨張を用いて冷却を行う。図1に超小型でクラスタービームの高い安定性と高真空度を実現したクラスター源を示す⁽¹⁾。装置全体は、6インチの6方向クロスに納められ、ヘリウムガスのパルス弁、レーザー光取り入れ窓、ターボポンプ、ディスク位置コントロール機構部、観察窓、スキマーとゲートバルブが取り付けられている。装置全体が小型であることと短いパルス (およそ $30\mu s$) のキャリアガスを用いることによって $170\ell/s$ のターボポンプ1台で十分な真空性能が得られる。さらに、ディスクの回転と並進運動を2つのステップモーター

タによりコンピューター制御して、信頼性の高いかつ取扱いの容易なシステムとなっている。

3. FT-ICR

装置の概要を図2に示す⁽¹⁾。FT-ICRの中心部は、6テスラの超伝導磁石であり、磁場の中心軸上に計測用のICRセルがある。装置全体は、2台のターボポンプと1台のクライオポンプで 10^{-9} Torr 程度の真空に保つ。また、図2では省略したが、金属クラスターの実験においては、セル内の H_2O をさらに除去するために液体窒素の2重管でセルを包む構造とする。

ヘリウムガスによって加速されたクラスターイオンは、直接FT-ICRの強磁場内に導かれ、半径方向の運動エネルギー

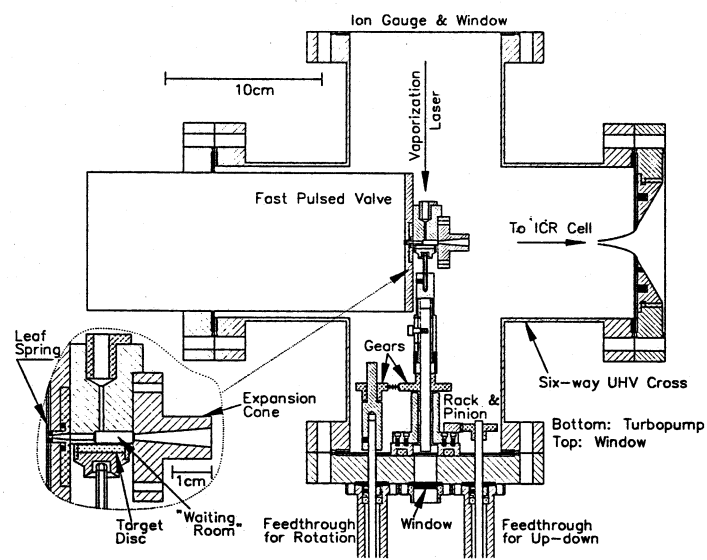


図1 クラスターミニソース

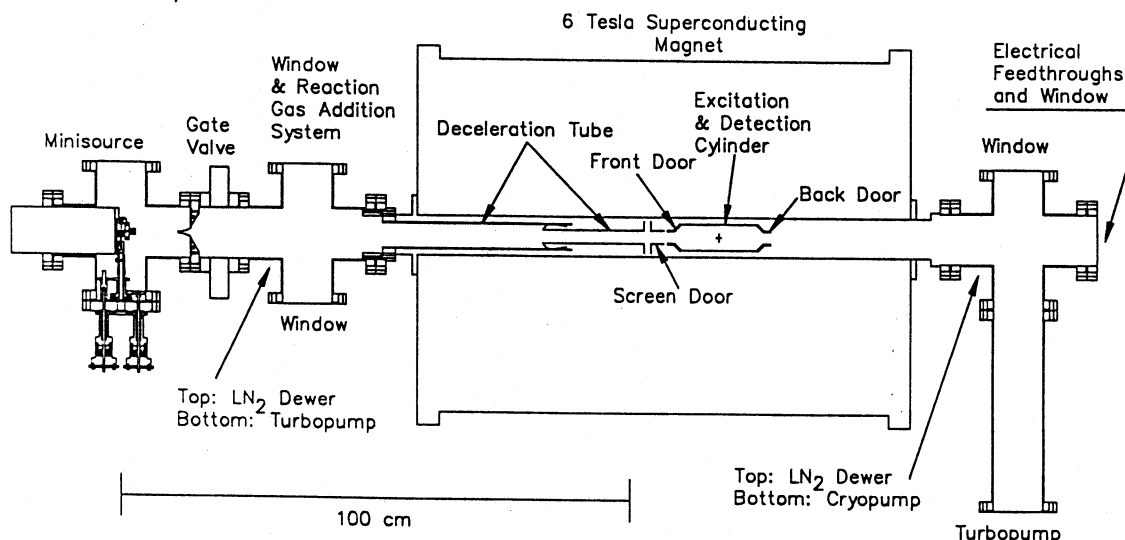


図2 FT-ICR とクラスター直接導入の概要図

がサイクロトロン運動に変換される。高真空性能のクラスター生成部を磁場中心と至近距離に配置することによって、従来外部イオンの照射を困難としていた強磁場によるイオンの反射現象を防いでいる。イオンはおよそヘリウムの超音速度 (1900 m/s) で磁場内に導入されるため、その並進エネルギーはイオンの質量に比例する。パルス電圧で一定の並進エネルギーを奪い、残った並進エネルギーが一定値以上のイオンのみが ICR セルに到達するようにし、さらにセルの後方の電極を一定電圧 (通常 10 V) に設定してこれを通過できないイオンがセルにトラップされるようにして、大まかな質量選択ができる。

磁場内に閉じこめられたイオンのサイクロトロン運動を励起してその周波数 f ($f = qB/m$, ここで q :イオンの電荷, B :磁場, m :イオンの質量) を求めることによってクラスターイオンの質量が計算できる。ICR セルは 2 枚の励起電極と 2 枚の計測電極によりなり、ミニコンピュータで計算した励起電圧波形を励起電極に与えてセル内のイオンを励起し、その直後でイオンによって計測電極に誘起される電流変化を読みとり周波数成分を計算する。

このような質量分析の例をゲルマニウムクラスターの陽イオンについて図 3 に示す。この場合、およそ 3000 amu 程度の質量のイオンがトラップできるように、パルス電圧を調整した。図中の数字が原子数であり、 Ge_{45}^+ について横軸を拡大した挿し絵から明らかなようにそれぞれの原子数について 1 amu 間隔の無数のピークが測定される。これらは、天然のゲルマニウムがもつ 5 種類の同位体原子から 45 個を選ぶ組み合わせによるものである。このように非常に高分解能の質量分析が広い質量範囲に渡ってできるのが FT-ICR の特徴である。

特定の周波数範囲を励起するような励起波形を逆フーリエ変換によって計算し、これを励起電極に加えることによって、

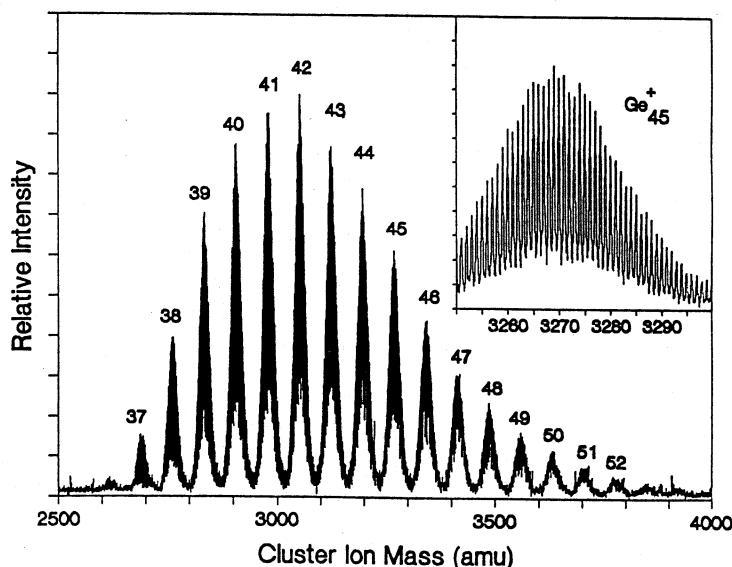


図 3 FT-ICR によるゲルマニウムクラスターの質量分析

一定質量範囲のクラスターを過励起して測定セルから飛び出させる SWIFT (Stored waveform inverse Fourier transform) という手法で、1 amu 精度での質量選択ができる⁽²⁾。さらに、選別したクラスターを真空中で数分間にわたって保持できるので、後述のように化学反応やレーザーによる励起などの実験が容易にできる。

4. シリコンクラスター

化学反応実験の典型例をシリコンクラスターに対するエチレンの吸着について図 4 に示す。最初に適当な大きさのクラスターをセルに取り込みそのまま励起すると図 4(a) のような質量分布が得られる⁽³⁾。ゲルマニウムの時と同様にシリコンの 3 通りの同位体の為それぞれ原子数に対応するピークは、若干の幅をもっている。また、ピークの間には僅かに Si_2O^+ の信号がみられる。ここで、SWIFT によって 3 つおきのサイズのクラスターを残してそのほかを除外したのが図 4(b) である。この後で 10^{-5} Torr のエチレンを 20 s 間反応させたものが図 4(c) である。この場合エチレンの質量がシリコン原子と同じ 28 amu であり若干わかりにくい、それぞれのサイズのクラスターが 1 から 2 個のエチレン分子を吸着している。図 4(b) でそれぞれのサイズ毎に同位体分布の幅を変えて SWIFT しているのは、エチレンが 3 つ吸着したもの Si_2E_3^+ とシリコン原子が 3 つ多いもの Si_{x+3}^+ とを区別するためである。この結果で特徴的なのは、 Si_{39}^+ , Si_{45}^+ , Si_{48}^+ の反応性

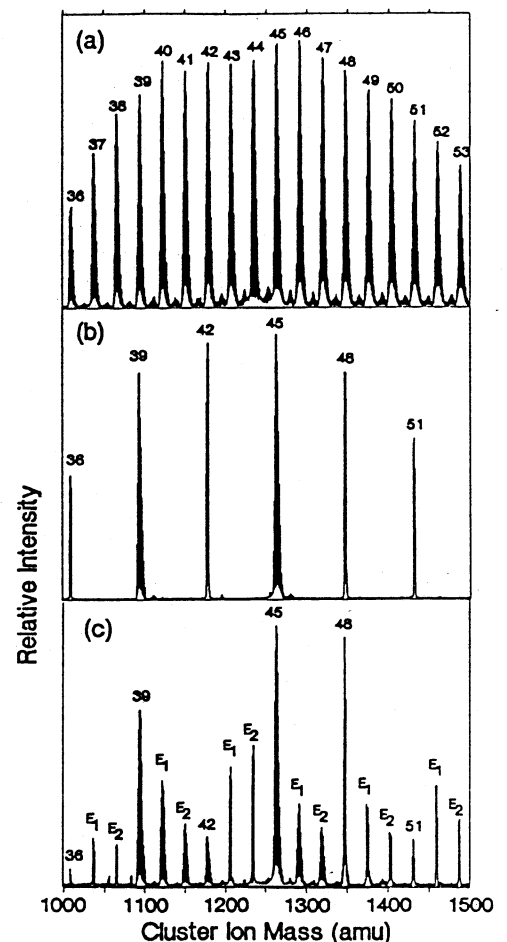


図 4 シリコンクラスターとエチレンの反応

が、 Si_{36}^+ , Si_{42}^+ , Si_{51}^+ に比べて低いことである。シリコンとアンモニアとの同様の吸着実験によって、原子数が20個程度以上になると、ほとんどのサイズのクラスターがアンモニアと直ちに反応してしまうが、 Si_{39}^+ , Si_{45}^+ だけは別で2桁以上反応速度が小さいことより39, 45はマジックナンバーと呼ばれている⁽²⁾。図4の結果はこれを裏付け、反応ガスによらずにマジックナンバーが有効であることを示しているが、反応速度は他のサイズのものと同様と2桁も違わない。一方、高速反応装置を用いた実験の結果これらのマジックナンバーがまったく存在しないと報告もある⁽⁴⁾。そこで、反応生成物をSWIFTして再び反応実験をしてみると、同じサイズのクラスターでも反応速度の違う異性体が存在することが明らかとなった⁽⁵⁾。

クラスターのアニーリングを試みた結果を図5に示す⁽³⁾。図5の上部は、図4の場合と同様にエチレンを反応させた結果であるが、簡単のために Si_{39}^+ と Si_{42}^+ のみを選んで行ったものである。アニーリングは選別したクラスターイオンをICRのセル中に保持して、XeClのエキシマレーザーで僅かに加熱し(1 mJ/cm², 10 Hz, 3 s)その後アルゴンガス(2×10⁻⁵ Torr, 3 s)で冷却した。アニール後の反応の結果が図5下部であり、 Si_{39}^+ はまったく反応しなくなり、 Si_{42}^+ の反応はほとんど変わらない。同様の結果は、アンモニアの吸着実験⁽³⁾、TMAの吸着実験⁽⁶⁾でも得られ、 Si_{39} の場合、クラスター源でできた一部の反応しやすい異性体がこのようなアニーリング法で反応しにくいマイクロクリスタルへと幾何学形状を変えたと考えられる。

5. 金属クラスター

金属クラスターイオンに対する水素あるいは窒素ガスの吸着反応実験によって⁽⁷⁾、周期律表の左側のNb, Ta, Vの場合原子一個の増減によって化学反応性が著しく異なること

と、Nb₁₉, Ta₁₀の場合まったく異なる化学反応性を示す異性体の存在が明らかとなった。図6には、この実験を踏まえて提案されたTa₁₀の2つの異性体のモデル⁽⁸⁾を示す。実験の一例として、図7にTa₁₀⁺とH₂の反応の様子を示す⁽⁹⁾。図7(a)は、Ta₁₀⁺のみをSWIFTで選択した直後、(b)から(d)は2×10⁻⁶ TorrのH₂をそれぞれ1, 3, 6 s反応させた後の様子である。(c)で3 s反応した後は、これ以上反応が進まないから、およそ30%のTa₁₀⁺は非常に反応しにくい異性体であり、残りの70%は速やかに9個のH₂分子を吸着する異性体であることが分かる。シリコンの場合と同様に、反応の前にアニーリングを試みた場合を(b)から(d)に対応させて(e)から(g)に示す。これを見る限りアニーリングの効果はまったく現れていない。そこで、一旦反応させた後で(図7(c)の状態)それぞれの異性体を選択してアニーリングを試みた結果を図8に示す。図8(a)は化学不活性な異性体を選択した直後、(b)はこれに再び反応を試み、本当に反応しないことを確かめたもの、(c)はこれをアニールしたもの、(d)はアニールした後で再び反応させたものである。これらに対応して、(e)は化学活性な方の異性体を選んだ場合、(f)は再び反応させてこれ以上反応が進まないことを確かめたもの、(g)はアニールと同時に吸着したH₂を分離したもの、(h)はアニールしたものに再び化学反応をさせたものである。Ta₁₀⁺の場合はアニールによって常に30%は化学不活性、70%は化学活性となることが分かる。つまり、アニーリング過程での安定エネルギーレベルがどちらの異性体も同じ程度であると考えられる。Nb₁₉⁺に

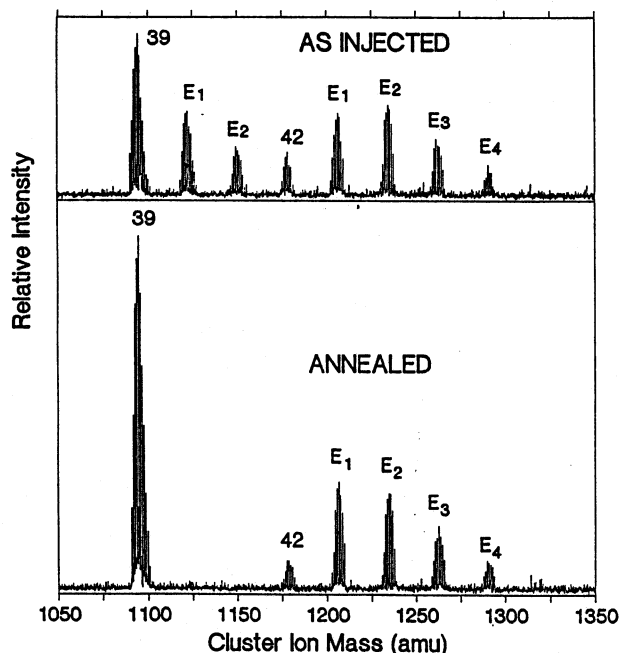
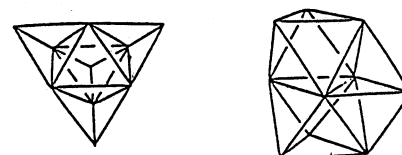


図5 シリコンクラスターのアニーリング



Unreactive Ta₁₀⁺ Reactive Ta₁₀⁺

図6 Ta₁₀の異性体のモデル

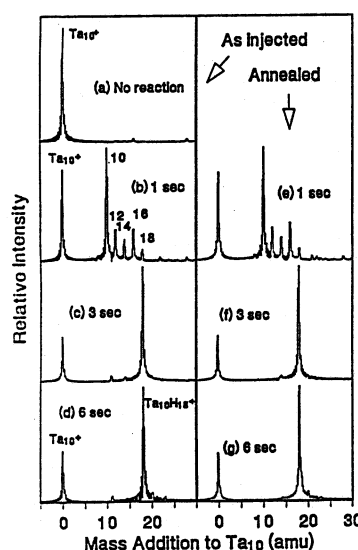


図7 Ta₁₀⁺とH₂の化学反応

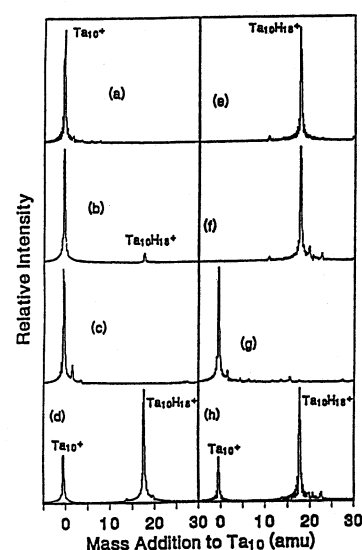


図8 Ta₁₀⁺のアニーリング

ついても同様に2つの異性体が同程度の安定性を示し、 Ta_{12}^+ はアニーリングによって化学不活性な異性体となる⁽⁹⁾。

6. 炭素クラスター

炭素クラスターに関しては、クラスター源から生成されるサイズの分布を観察することで、原子が60個集まった C_{60} が特別に安定であり、これがサッカーボール状の構造(図9: 正20面体の頂点を切り落としたもの)を持つことが分かっていた⁽¹⁰⁾、1990年にこれを大気中で大量に分離する方法^(11,12)が発見されると同時にマイクロ潤滑や電池などへの応用が模索され、最近では $C_{60}K_3$ の薄膜が超伝導性を示す⁽¹³⁾ことがわかり特に注目されている。分離ができたが故に C_{60} に関しては他のクラスターとは比べものにならないほどの研究が進んでいる⁽¹⁴⁾。炭素クラスターの場合、 C_{30} 以上の大きさでは、 C_{100} 程度までは、すべて中空の風船状の形となることが分かっているが、これ以上大きなものについては、測定の困難さから知られていなかった。図10(a)には、原子数300程度の炭素クラスターを選択(SWIFT)した質量分布を示す⁽¹⁵⁾。明らかに炭素原子数が偶数個のクラスターしか観察されず、この程度まで大きくても、閉じた形であることが分かる。これが、1重の風船状であるか、中空の部分に小さな風船を含む2重構造であるか、あるいは、小さい風船がいくつか合体した構造であるかを検討するために、強力なエキシマ

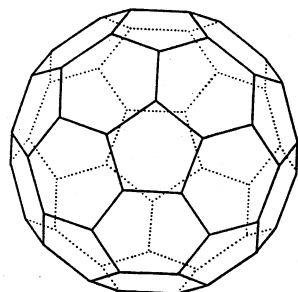


図9 C_{60} の構造 (Truncated Icosahedron)

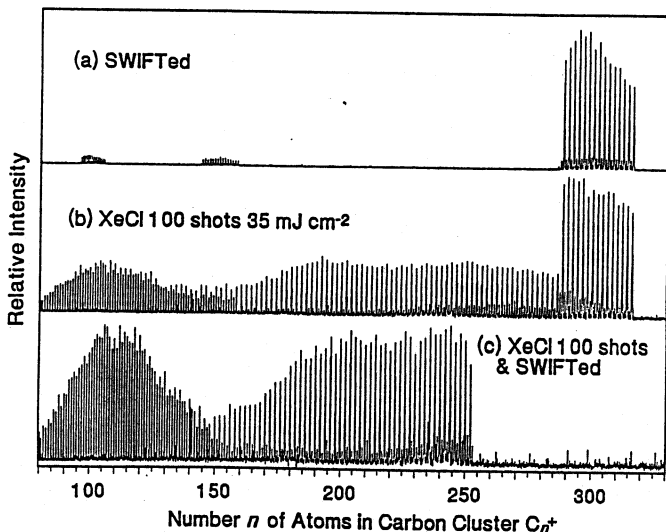


図10 C_{300} の分裂と熱電子放出

レーザー (35 mJ/cm², 100 shots) で分裂実験を試みた結果が図10(b)である。分裂は C_2 の単位で起こり、奇数サイズの炭素クラスターは観察できないことが分かる。ここで、炭素原子サイズ80から150の部分で、奇数サイズのクラスターができていたのように見えるが、この部分の横軸を拡大すると、 C^{13} による同位体分布(図3参照)の間隔が1/2 amuに相当することになり⁽¹⁵⁾、これらは奇数サイズのクラスターではなくて、2倍のサイズのクラスターの2価イオンであるか(注: $f = qB/m$)あるいは2倍のサイズのクラスターの高調波成分[例として図10(a)の原子サイズ150程度のところに検出されている]である。後者に関しては、図10(c)のように検出の前に2倍のサイズのクラスターをSWIFTしてしまえば現れないので、これらのほとんどは2価イオンである。レーザーによる照射の条件等を考えると、これらは安定性の高い炭素クラスターが熱電子放出を起こしたものと結論できる⁽¹⁵⁾。

参考文献

- 1) Maruyama, S., Anderson, L. R., and Smalley, R. E. (1990), *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3686.
- 2) Alford, J. M., Laaksonen, R. T., and Smalley, R. E. (1991), *J. Chem. Phys.* **94**, 2618.
- 3) Maruyama, S., Anderson, L. R., and Smalley, R. E. (1990), *J. Chem. Phys.* **93**, 5349.
- 4) Ray, U. and Jerrald, M. F. (1990), *J. Chem. Phys.* **93**, 5709.
- 5) Anderson, L. R., Maruyama, S., and Smalley, R. E. (1991), *Chem. Phys. Lett.* **176**, 348.
- 6) Maruyama, S., Anderson, L. R., and Smalley, R. E. (1991), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206**, 63.
- 7) Laaksonen, R. T., Elkind, J. L., Weiss, F. D., Alford, J. M., and Smalley, R. E. (1991), *J. Chem. Phys.*, submitted.
- 8) Kharas, K. C. C. (1989), *Chem. Phys. Lett.* **161**, 339.
- 9) Maruyama, S., Guo, T., Chen, C., Laaksonen, R. T., and Smalley, R. E. (1991), *Chem. Phys. Lett.*, submitted.
- 10) Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., and Smalley, R. E. (1985), *Nature* **318**, 162.
- 11) Kratschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., and Huffman, D. R. (1990), *Nature* **347**, 354.
- 12) Haufier, R. E., Chai, Y., Chibante, L. P. F., Conceicao, J., Jin, C., Wang, L.-S., Maruyama, S., and Smalley, R. E. (1991), *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **206**, 63.
- 13) Hebard, A. F., Rosseinsky, M. J., Haddon, R. C., Murphy, D. W., Glarum, S. H., Palstra, T. T. M., Ramirez, A. P., and Kortan, A. R. (1991), *Nature* **350**, 600.
- 14) 丸山 (1992), *NEW DIAMOND* **24**, 掲載予定.
- 15) Maruyama, S., Lee, M. Y., Haufier, R. E., Chai, Y., and Smalley, R. E. (1991), *Z. Phys. D* **19**, 409.