

Magnetism studies on size-selected free metal clusters by XMCD experiment

×線磁気円二色性分光による気相サイズ選別クラスターの磁気特性研究

(Toyota Technological Institute^{1,*}, Genesis Research Institute, Inc.², Helmholtz-Zentrum Berlin³,
Technische Universität Berlin⁴, Universität Freiburg⁵)

○Akira Terasaki^{1,*}, Kazuhiro Egashira², Markus Niemeyer^{3,4}, Konstantin Hirsch^{3,4},
Andreas Langenberg^{3,4}, Vicente Zamudio-Bayer^{3,4}, Marlene Vogel³, Martin Kossick^{3,4},
Christof Ebrecht^{3,4}, Thomas Möller⁴, Bernd von Issendorff⁵, and J. Tobias Lau³

【序】 金属クラスターの電子構造研究で、種々の特異な磁性クラスターがこれまでに報告されてきている。中でも、通常、固相で反強磁性体の Mn や Cr が、小さなクラスターにおいて強磁性スピン結合を示すことが、未だ実験からの直接的な確証はないものの、実験と理論のいくつかの傍証から示唆されていることは特筆に値する[1]。バルク物質では、近年、磁気特性を検証する手段として、放射光を用いた×線磁気円二色性分光 (XMCD) が常套手段となっている[2]。しかしながら、孤立クラスターのように希薄な試料では、感度が不十分で適用が困難とされてきた。ところが最近になって、イオントラップでクラスターイオンの濃度を高める手段を利用して、光解離で検知する×線吸収測定[3]や、可視-紫外吸収を光解離に依らずに直接検出する超高感度な測定[4]が可能となってきた。加えて、捕捉したクラスターを液体ヘリウムで冷却し、磁場を印加する技術も開発され、孤立クラスターの磁性研究の機運が高まってきた[5]。このような進展状況の中、イオントラップ技術を持つ我々と×線分光技術を持つ BESSY II チーム (ベルリン放射光施設) とが協力して共同研究を開始し、孤立クラスターの XMCD 実験を敢行した。初めてのビームタイムで得た Fe_N^+ 、 Cr_N^+ 等の結果を例に、クラスターの磁性研究への新しいアプローチを報告する。

【実験】 実験手順は次の通りである。まず、マグネトロンスパッターイオン源で金属クラスターを発生し、質量選別した後、サイズの揃ったクラスターイオンを長さ25 cmの四極子イオントラップに捕捉した。イオントラップは、ソレノイド型超伝導磁石のボアの中央部に設置され、最大5 Tまでの可変磁場を印加することができる。また、イオントラップのバッファガスセルは液体ヘリウムで冷却され、捕捉されたクラスターイオンは、バッファHeガスとの衝突で、最低6 Kまでの冷却が可能である。こうして捕捉したクラスターイオンに、蓄積リングから発生した軟×線円偏光放射光を照射した。およそ150 Hzの頻度でトラップ中のイオン種を引き出し、飛行時間法 (TOF) で質量分析して各イオンの強度を測定した。 Fe_N^+ の場合、鉄の $2p \rightarrow 3d$ 遷移 (707 eV近傍) を励起し、生成した解離イオンは主に Fe^+ であった。光子エネルギーを掃引しながら解離生成イオンの収率を測定し、吸収スペクトルを描いた。円偏光の向きを反転させて同様の測定を行い、これらの差からXMCDスペクトルを得た。

【結果と考察】 鉄クラスター14量体イオン (Fe_{14}^+) の実験結果を図1に示す。赤と緑の実線が、右回りおよび左回り円偏光の吸収スペクトルである。両者の差をとったXMCDスペクトルは、青線で示されている。706 eV近傍に L_3 吸収が、720 eV付近に L_2 吸収が、それぞれ現れており、XMCD信号の符号は互いに逆である。このエネルギー領域全体のXMCDスペクトルの積分値が軌道磁気モーメントに比例するが、 L_3 部分と L_2 部分の積分値がほぼ打ち消し合うため、軌道磁気モーメントは固体金属と同様にほぼ消失していることが見て取れる。一方、スピン磁気モーメントは、これら積分値の絶対値の和で表される形であり、大きなスピン磁気モーメントを持つことがわかる。磁気モーメントの大きさ μ は、図2のように、実効的な磁気モーメント μ_{eff} の磁場依存性を測定し、 $N\mu B/kT$ を変数とするLangevin関数を当てはめて、温度 T とともに最適値を求めた。同様の測定と解析をサイズ $N=5-20$ について行った結果から、スピンおよび軌道磁気モーメントのサイズ依存性が明らかになった。特筆すべき特徴の一つは、軌道磁気モーメントが5量体でほぼ消失していることであり、さらに小さなクラスターの測定も行って、考察を進めている。

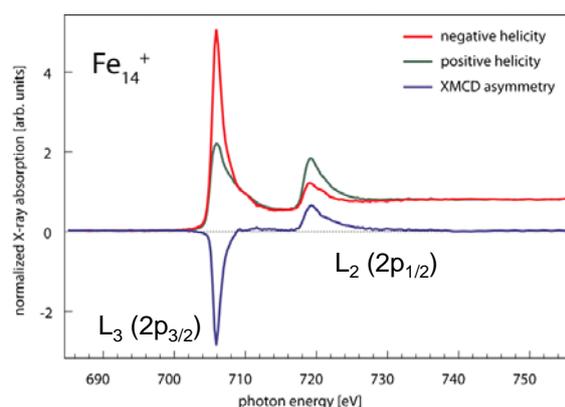


図1. Fe_{14}^+ クラスターの円偏光X線吸収スペクトル (赤、緑). XMCDスペクトル (青).

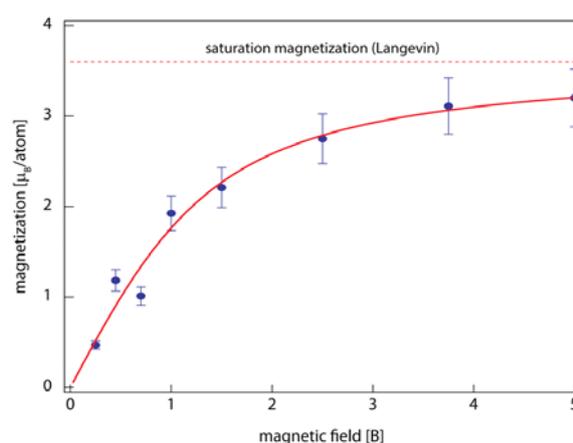


図2. Fe_{14}^+ クラスターの磁化曲線.

References:

- [1] A. Terasaki, J. Phys. Chem. A **111**, 7671 (2007).
- [2] T. Koide et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 257201 (2001); J. T. Lau et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 057201 (2002).
- [3] J. T. Lau et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 153401 (2008).
- [4] A. Terasaki et al., Eur. Phys. J. D **52**, 43 (2009).
- [5] A. Terasaki et al., J. Chem. Phys. **127**, 231101 (2007).

* 現所属：九州大学 大学院理学研究院 化学部門

金属クラスター上における 二酸化炭素の水素化によるメタノール生成

((株)コンポン研¹, 豊田工大²) ○平林慎一¹, 市橋正彦²

【序】近年、二酸化炭素の排出量を削減する方法として、二酸化炭素を水素と反応させてメタノールに変換し、再利用することが期待されている[1]。この触媒反応に関する研究は銅を中心として広く行われているが、反応機構や活性サイトなどについての統一的理解はまだ得られていない。本研究では、サイズ選別した銅およびコバルトクラスター正イオン M_n^+ ($M = \text{Cu}, \text{Co}; n = 3-7$) と二酸化炭素と重水素の混合気体 CO_2/D_2 との衝突反応実験を行い、 CO_2 と D_2 の共吸着およびメタノールの生成について調べたので、その結果を報告する。

【実験】イオンスパッタリング法により金属クラスターを生成し、冷却室内で室温のヘリウム原子と多数回衝突させることによりクラスターの内部温度を熱平衡に達させた。四重極質量分析器を用いて特定のサイズのクラスターイオンだけを選別し、反応室中で CO_2/D_2 と多数回衝突条件下において 0.2 eV 以下の衝突エネルギーで反応させた。混合気体の全圧は 6 mTorr に固定し、分圧比を $\text{CO}_2:\text{D}_2 = 1:20\sim 20:1$ の間で設定した。反応により生成したイオンをもう一つの四重極質量分析器を用いて質量分析し、帰属した。

【結果と考察】

Cu_n^+ と CO_2/D_2 との反応

この反応では、 $\text{Cu}_n^+(\text{CO}_2)$ と $\text{Cu}_n^+(\text{D}_2)$ の生成に加えて、 $\text{Cu}_n^+(\text{CO}_2)(\text{D}_2)$ の生成も観測された。図 1 に分圧比 $\text{CO}_2:\text{D}_2 = 5:1$ における反応生成物の相対強度のサイズ依存性を示す。 $\text{Cu}_n^+(\text{CO}_2)(\text{D}_2)$ の生成は 5 量体でのみ観測され、 $\text{Cu}_n^+(\text{D}_2)$ の生成もこのクラスタ

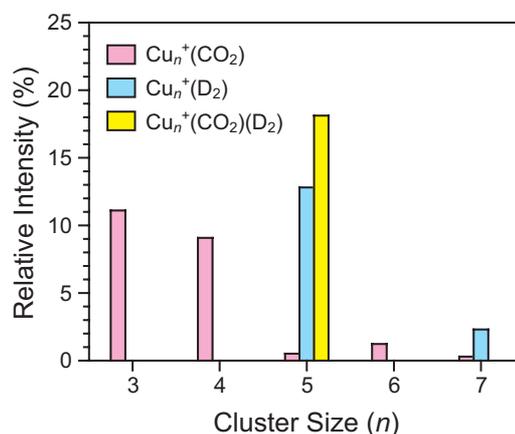


図 1. Cu_n^+ と CO_2/D_2 との衝突反応での全イオンに対する生成物の相対強度。 CO_2 の圧力は 5 mTorr、 D_2 の圧力は 1 mTorr。

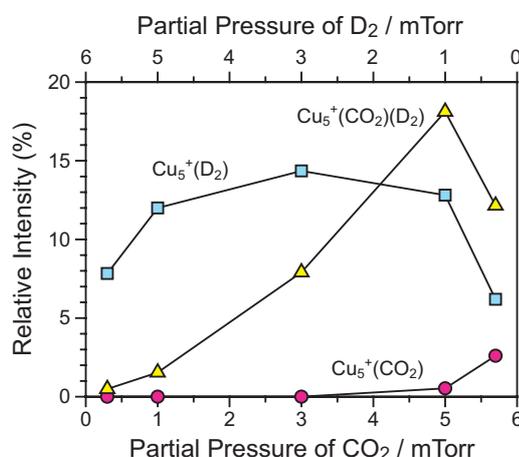
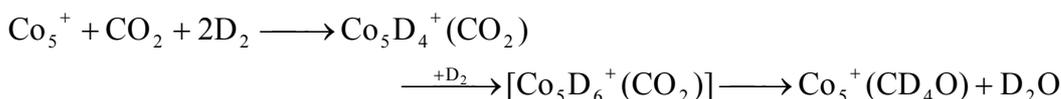


図 2. Cu_5^+ と CO_2/D_2 との衝突反応による生成物の相対強度の分圧依存性。

一で顕著に起こることがわかった。また、図 2 に見られるように、 $\text{Cu}_5^+(\text{CO}_2)(\text{D}_2)$ の相対強度は CO_2 の分圧が高くなるとともに増加し、5 mTorr で極大となっている。 $\text{Cu}_5^+(\text{D}_2)$ は D_2 の分圧が低い場合でも生成しており、過剰の CO_2 が存在することによって共吸着種 $\text{Cu}_5^+(\text{CO}_2)(\text{D}_2)$ が生成しやすくなっていることがわかる。また、この測定においては CO_2 からのメタノール生成に必要な 2 分子以上の D_2 の吸着は観測されなかった。

Co_n^+ と CO_2/D_2 との反応

4 量体と 5 量体でのみ、 CO_2 と D_2 とが共吸着したクラスターが反応生成物として検出された。特に 5 量体では、 $\text{Co}_5\text{D}_2^+(\text{CO}_2)$ に加えて、 $\text{Co}_5\text{D}_4^+(\text{CO}_2)$ および $\text{Co}_5^+(\text{CD}_4\text{O})$ の生成が顕著に観測された。図 3 に様々な $\text{CO}_2:\text{D}_2$ 分圧比 (1:20~20:1) において得られた Co_5^+ と CO_2/D_2 との衝突反応による生成物の質量スペクトルを示す。 Cu_5^+ の場合と同様に、共吸着種および $\text{Co}_5^+(\text{CD}_4\text{O})$ の強度は CO_2 の分圧比が高くなるとともに増加することがわかった。このほかに Co_5D_2^+ 、 Co_5D_4^+ や $\text{Co}_5^+(\text{CO}_2)$ などが観測されたが、 $\text{Co}_5^+(\text{CO})$ や $\text{Co}_5^+(\text{CD}_2\text{O})$ に相当するピークは見られなかった。このことから、 $\text{Co}_5^+(\text{CD}_4\text{O})$ は $\text{Co}_5^+(\text{CO})$ へ D_2 が付加して生成したものではなく、次のように $\text{Co}_5\text{D}_4^+(\text{CO}_2)$ を経由し、反応中間体 $\text{Co}_5\text{D}_6^+(\text{CO}_2)$ から D_2O が脱離することによって生成したものと推測される。



また、 $\text{Co}_5^+(\text{CD}_4\text{O})$ の生成は CD_4O が安定な組成として存在していることを示唆しており、これはメタノール分子の組成と一致している。今後、 CD_4O の構造や生成経路を衝突誘起解離法などを用いて解明していく予定である。

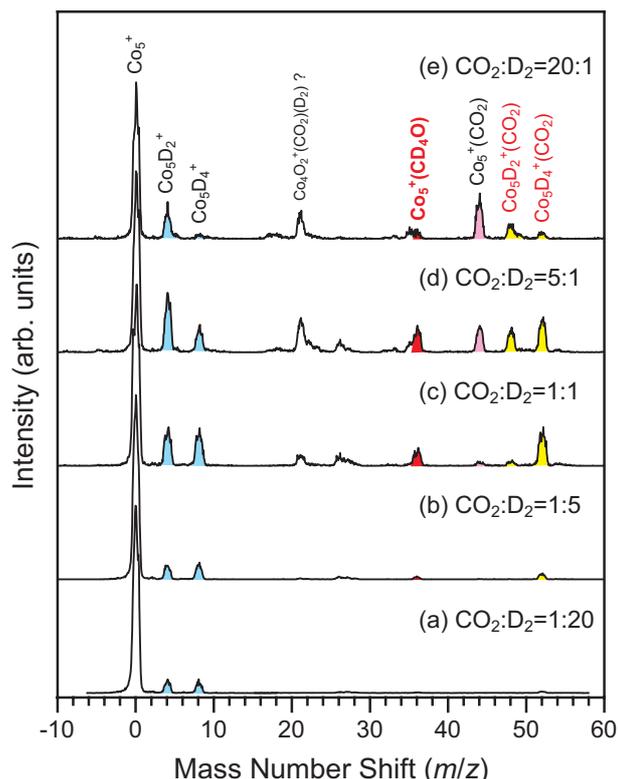


図 3. Co_5^+ と CO_2/D_2 との衝突反応の質量スペクトルの $\text{CO}_2:\text{D}_2$ 分圧比依存性。

[1] X.-M. Liu, G. Q. Lu, Z.-F. Yan, and J. Beltramini, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 6518 (2003).

サブナノサイズタングステンクラスターによる小分子吸着と反応

(産総研 ナノシステム研究部門¹⁾、生産計測技術センター²⁾、サステナブルマテリアル研究部門³⁾)

○村上純一¹⁾、下位 幸弘¹⁾、菅原孝一²⁾、山口 渡³⁾

(序) 金属酵素の活性中心に見出されるような原子数数個からなるサブナノサイズの小さな金属クラスター (ナノクラスター) はバルク表面には見られない特異な反応、難しい反応を触媒することが知られている。この触媒活性はナノクラスターのどのような性質に由来するのだろうか。我々はこれまでに非常に安定な分子である N_2 を原子数数個からなるタングステンナノクラスターに吸着させるとバルク表面では見られない常温以下での N_2O 生成反応 [1]、常温での NH_3 生成反応 [2] が起こることを報告してきた。今回の報告ではこの特異な反応が誘起される原因について、タングステンナノクラスターへのヒドラジン (N_2H_4) 吸着の実験結果、窒素解離についての密度汎関数法(DFT)計算の結果をもとに議論する。

(実験および理論計算) 産総研つくばセンターのクラスター作製・担持・分析装置「MADACSS」を用いて実験を行った。タングステンクラスターへの N_2H_4 吸着の実験では Xe^+ ビーム ($\sim 23kV$, $\sim 12mA$) で W ターゲットをスパッタして得られたタングステン 5 量体 (W_5) をサイズ選別・冷却し、あらかじめ Ar^+ ビーム衝撃で欠陥を作っておいたグラファイト (HOPG) 基板に室温で 0.1ML 程度ソフトランディングさせた。クラスターを担持した基板に室温でヒドラジン-水和物 ($N_2H_4 \cdot H_2O$) の気体を吹きつけ、吸着状態を X 線光電子分光法 (XPS) によって超高真空下で連続観察した。窒素吸着タングステンクラスター (N_2/W_5) についての DFT 計算は、Gaussian 09 を用いて行い、汎関数として B3LYP、基底として W に対して LANL2DZ を、N には 6-311+G(d) を適用した。

(結果と考察) 以前報告したように、タングステンクラスター上に吸着した N_2 はブリッジ吸着構造を持つ解離の前駆体であり [3]、活性化された状態にある。解離の前駆体状態に吸着されるのが N_2 に特有の現象なのかどうかを調べるために、 N_2H_4 を室温で W_5 に吸着させ XPS スペクトルの時間変化を測定した

(図 1)。窒素分子は非常に安定な分子であり、一方、 N_2H_4 は不安定な分子の代表格である。図に示したように、 N_2H_4 の一部は室温で分子状 (N_2H_x , $x=2\sim 4$) 吸着し、それが時間とともにゆっくり解離して NH などを生じることが分かった (図の t は N_2H_4 を吸着させてからの経過時間)。 N_2 も N_2H_4 もバルクタングステン表面には室温で解離吸着するが、どちらの分子も W_5

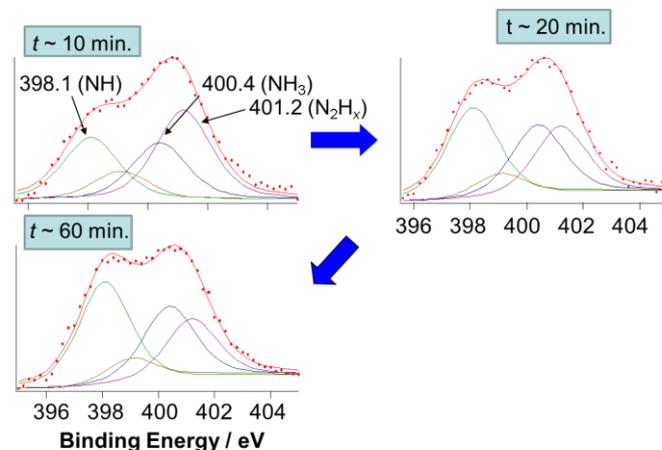


図1 室温で W_5 に吸着した N_2H_x のゆっくりとした解離

には室温で解離の前駆体として吸着されることが分かった。

同様な小分子の吸着状態は他のナノクラスターについても報告されている。例えば、偶数個の原子からなる負イオン金ナノクラスターは O_2 を結合の伸びたスーパーオキシ (O_2^-) 的な状態に吸着し[4、5]、これが金ナノクラスターの CO 酸化に対する高い活性の原因であるということが指摘されている。以上のことから、ナノクラスターが小分子を解離の前駆体（非解離活性化状態）に吸着するというのはナノクラスターに特有の現象であることが示唆される。活性化された分子は容易に他の原子・分子と反応できると考えられ、従って、そのような活性化状態に小分子を吸着（トラップ）できるということがナノクラスターが特異な反応を誘起できる大きな要因であると考えられる。

それではなぜ、ナノクラスターは小分子を解離の前駆体状態にトラップできるのであろうか。解離する一歩手前の状態にとどまっているということは解離障壁が高くそのために解離できないでいることを意味する。この解離障壁の大きさを知るために、 W_5 へ吸着した N_2 の解離について DFT 計算を行った。計算では N-N 間の距離 (d) を徐々に伸ばしていき、固定された d に対して系全体のエネルギーが最小値になるように構造を最適化した。その結果、 N_2 解離のポテンシャル曲線は図 2 のようになり、安定吸着構造のエネルギー位置から測った解離障壁の高さは約 2 eV と非常に大きいことが分かった。このように解離障壁が大きいからこそ N_2 は室温でも解離せずに高活性化された状態にとどまられると考えられる。言い換えれば、 W_5 が N_2 を非解離の高活性化状態にトラップできるのはこの大きな解離障壁があるからである。この解離障壁の存在がバルク表面では見られない特異な反応が起こる源であると考えられる。

上述の金ナノクラスターに吸着した O_2 の場合でも解離障壁の大きいことが理論的に示されており、従って、小分子解離に関する大きな解離障壁の存在というのはサブナノサイズのクラスターに特有なものなのではないかということが考えられる。討論会ではこの点についても議論する。

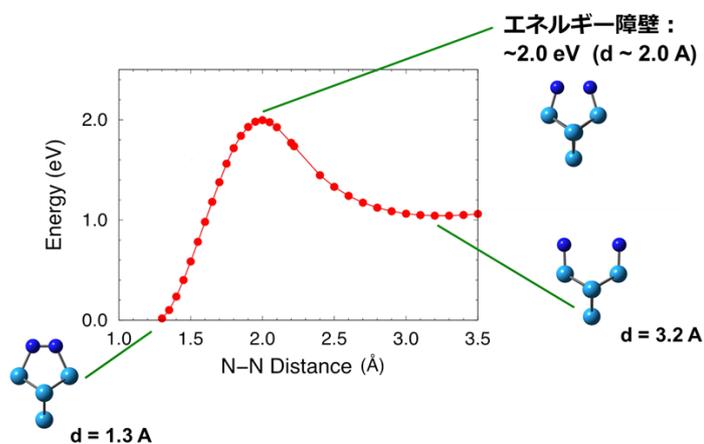


図2 N_2/W_5 のポテンシャルエネルギー曲線

参考文献

- [1] W. Yamaguchi and J. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 6102-6103(2007).
- [2] 村上純一、山口渡 ナノ学会第 8 回大会 (岡崎) 予稿集、S1-7 71 頁.
- [3] W. Yamaguchi and J. Murakami, *Chem. Phys. Lett.* **378**, 521-525(2003).
- [4] D. Stolcic et. Al., *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2848-2849(2003).
- [5] B. Yoon, H. Häkkinen and U. Landman, *J. Phys. Chem.* **107**, 4066-4071(2003).

スパッタ条件が低蒸気圧液体中への金ナノ粒子調製に与える影響

(千葉大院・融合)

○畠山 義清, 大西 慧, 加藤 淳一, 西川 恵子

【序】イオン液体へのスパッタによる金ナノ粒子調製^[1]が報告されて以来、様々な低蒸気圧液体へのスパッタによる金ナノ粒子調製^[2-4]が行われてきている。我々はこれまで、本手法においてイオン液体のカチオン鎖長^[5]やアニオン種の影響、液体温度が調製される粒子に与える影響^[4, 6]を明らかにしてきた。これらから、スパッタ粒子捕獲媒体側の条件により、調製される粒子の大きさ、形状を制御できることが示されている。今回これとは逆に、スパッタの条件を変化させて実験を行った。その結果から、ターゲットとサンプルの距離、ターゲット冷却の有無、電流・電圧が調製される粒子に与える影響について報告を行う。

【実験】これまでの研究を参考に、用いる低蒸気圧液体をイオン液体、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートとした。試料は十分に乾燥させた後、実験に供した。まず、ターゲット-サンプル間距離の影響を明らかにするために、電圧値、電流値を 1000 V、20 mA に固定し、ターゲット-サンプル間距離を 25、50、75 mm と変化させてスパッタを行った。イオン液体の温度は 20 °C に固定した。次に、ターゲットの温度を変化させるために、冷却機構を取り付け、冷却の有無に分けてスパッタを行った。冷却時のターゲットの温度は 20 °C とした。さらに、電圧値を 700、1000 V とした上で、電流値を 20、30、40 mA と変化させてスパッタを行った。これら二種の実験は、イオン液体の温度を 50 °C、電極間距離を 25 mm に固定して行った。得られた粒子の粒径分布解析は、すべて小角 X 線散乱(SAXS)法により、調製直後に行った。

【結果・考察】Fig. 1 にターゲット-サンプル間距離を変化させて得られた SAXS パターンを示した。距離が離れるにつれて、パターンは大きく変化しないが、散乱強度が減少していることがわかる。散乱強度の比率は 25、50、75 mm で比較した場合、1: 0.47: 0.26 であった。これより、イオン液体中の粒子の濃度のみが変化していることが予測される。これらの散乱パターンに対し、理論散乱曲線を用いて fitting(実線)を行い、得られた粒径分布を Fig. 2 に示した。各分布の面積は散

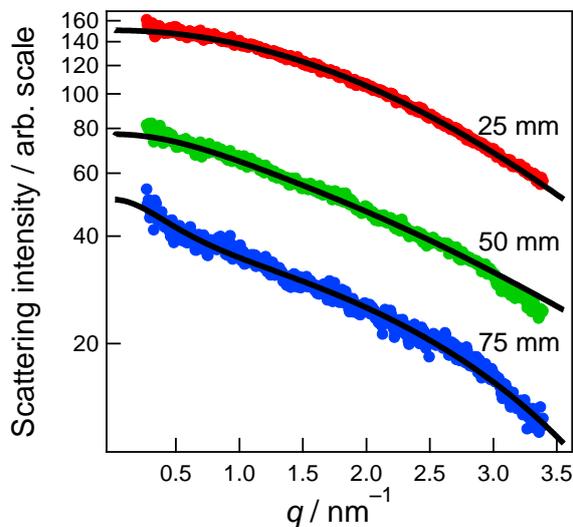


Fig. 1 散乱強度の距離依存

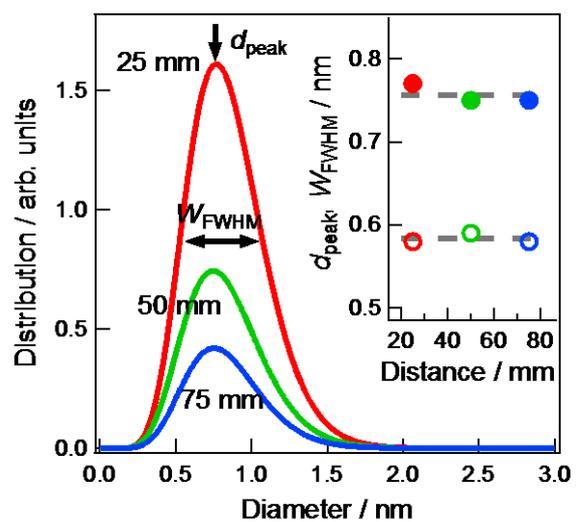


Fig. 2 粒径分布の距離依存

乱強度と同じ比率になっている。挿入図に粒径分布のピーク位置 d_{peak} と半値全幅 W_{FWHM} を示した。これらの値はほぼ変化せず、調製されている粒子の分布傾向はほぼ完全に一致していることがわかる。つまりターゲット-サンプル間距離は生成する粒子の濃度にも影響を与えていることになる。これは液体中に入り込むスパッタ粒子の数が、距離が離れると減ることを示していると同時に、単位時間あたりに液体中に入り込むスパッタ粒子の数が異なっても、生成する粒子の傾向は変わらないということを示している。粒子の形成過程モデルとして表面において成長がはじまるとの予測があるが、本結果より、粒子の形成は主に液体中で起こっていると考えられる。

つぎにターゲット冷却の効果による粒径分布の変化を Fig. 3 に示した。比較のため、冷却機構を取り付ける前のデータも示している。これより、冷却を行った場合には、行わない場合と比べて、0.5 nm 程度小さな粒子が得られていることがわかる。また、冷却機構取り付け前後でも変化しているが、これはターゲット部の熱容量が大きくなり、昇温の程度が小さくなったためであると考えられる。我々は現在、これら冷却による効果は、スパッタ粒子の運動エネルギーの増加、スパッタ粒子のクラスタリングの程度が変化して起きているのではないかと考えている。

Fig. 4 に電圧 700、1000 V において電流値を変化させてスパッタを行い、得られた粒子の粒径分布を示した。この結果より、電流値による影響は分布幅に限定されており、電圧値により粒径を制御できることがわかった。今回行った三つの金ナノ粒子調製実験の結果を総合し、粒子の調製条件の影響や形成過程について講演を行う。

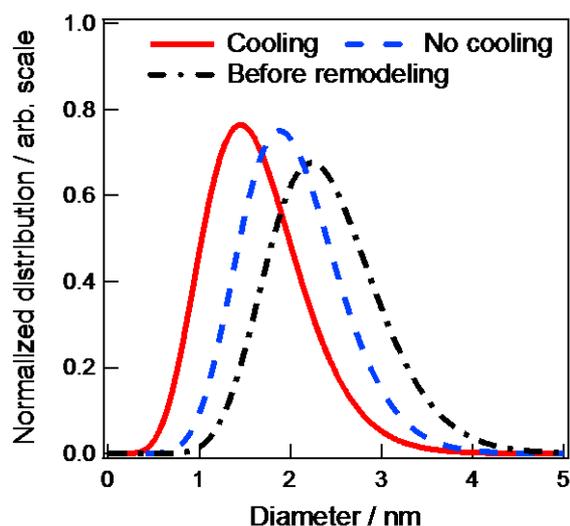


Fig. 3 ターゲット冷却による粒径分布変化

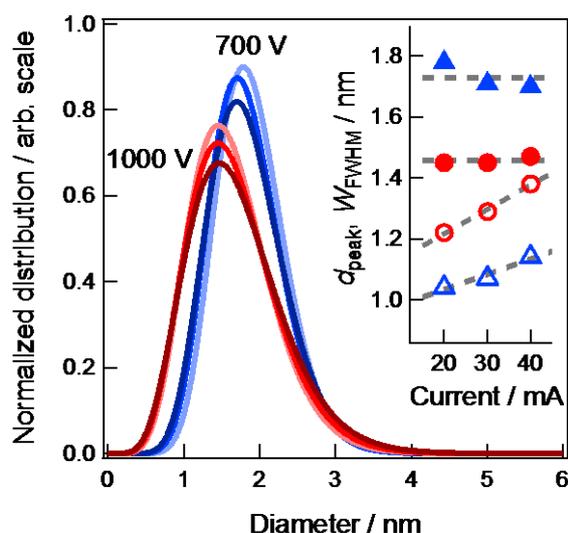


Fig. 4 粒径分布の電圧、電流依存

【参考文献】

- [1] T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 243117.
- [2] H. Wender, L. F. Oliveira, A. F. Feil, E. Lissner, P. Migowski, M. R. Meneghetti, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 7019.
- [3] Y. Shishino, T. Yonezawa, S. Udagawa, K. Hase, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 703.
- [4] Y. Hatakeyama, T. Morita, S. Takahashi, K. Onishi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 3279.
- [5] Y. Hatakeyama, M. Okamoto, T. Torimoto, S. Kuwabata, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 3917.
- [6] Y. Hatakeyama, S. Takahashi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 11098.