

移動度分析法を用いた 5 族遷移金属イオンの 電子状態分離

(東北大院・理) ○田原 裕士, 小松 邦彦, 小安 喜一郎, 美齊津 文典

【序】遷移金属原子やそのイオンには、エネルギーの低い電子状態が数多く存在し、触媒の活性中心などに代表される反応性は、電子状態によって大きく異なると考えられる。このような遷移金属原子のイオンの電子状態は、イオン移動度分析によって分離できることが報告されている[1,2]。この手法では、静電場が印加され、緩衝気体で満たされたドリフトセルにイオンを導入して、緩衝気体との相互作用の大きさの違いを利用して分析を行う。相互作用の小さなイオンはセル内での緩衝気体との衝突回数が少ないため、相互作用の大きなイオンよりも、セルを抜け出す時間が早くなる。この時間差を利用して分離が可能となる。遷移金属イオンの電子状態分離は、状態の電子配置によってイオンと緩衝気体の相互作用が異なることにより可能となる。一般に、イオンと緩衝気体の相互作用には主に遠距離での電荷-誘起双極子相互作用による引力が寄与する。遷移金属イオンの電子状態分離では、s 電子をもつ $(m+1)s^1md^{n-1}$ 型の状態と s 電子をもたない md^n 型の状態において、前者の s 電子の広がりには緩衝気体との大きな斥力を生み、後者と比較して引力が軽減される。そのために状態間で相互作用の大きさに差が生じて、分離が観測されると解釈されている[1,2]。結果として、引力の小さい $(m+1)s^1md^{n-1}$ 型はセル内での衝突断面積が小さくなり、 md^n 型よりも早くドリフトセルを抜け出すことになる。さらに、これらの状態間の遷移が互いに光学禁制であり、励起状態の寿命が長いことが、この観測を可能にしている。この研究を進展させて、分離した状態ごとの化学反応性の研究も行われている[3,4]。

我々は、この分析法を用いて分離した状態の詳細な同定と、反応性を調べることを目的としている。分離した状態を詳細に同定する方法として、分離した状態に励起光を当て、共鳴多光子イオン化 (REMPI) による分光を行うことを考えている。すなわち、励起光の波長を掃引して、二価イオンを検出することにより、分離した状態を同定する予定である。REMPI 分光を行う上での問題点は、移動度分析後のイオンビーム密度が低いことである。これは、ドリフトセル内での緩衝気体との衝突によって、イオンが散乱されるためである。本研究では、分離した各状態についての詳細な同定と、反応性を調べる前段階として、5 族遷移金属元素に注目し、 V^+ , Nb^+ , Ta^+ の電子状態分離を観測した。また、移動度分析後のイオンビーム密度の向上を目的として、円錐形八重極イオンガイドの設計・製作を行った。

【実験】レーザー蒸発法で生成した 5 族遷移金属イオンを、パルス電場によって、イオン移動度分析用ドリフトセルに導入した。ドリフトセル (長さ 10 cm) 内には緩衝気体として He を 0.2–1.2 Torr 満たし、 $E = 5.5 - 7.5 \text{ V/cm}$ の静電場を印加して移動度分析を行った。そして、セルを通過した金属原子イオンを加速してその飛行時間を観

測した。このとき、セルへのイオン導入パルス発生時刻と、セル通過後に TOF 用の加速パルス印加時刻との時間差を到達時間 (Arrival time) として掃引し、イオン強度を観測した。また、ドリフトセルを液体窒素で 180 K まで冷却することによって、低圧で衝突頻度を保ちつつ、He の速度分布の広がりやイオンの拡散を抑制し、わずかな移動度の違いを観測できるようにした。

【結果と考察】 Fig. 1 に得られた到達時間分布を示す。V⁺では、基底状態を含む 3d⁴ 型状態と、準安定状態の 4s¹3d³ 型状態の分離に加えて、より到達時間の早い第三の分布が観測された。この第三の分布は、El-Shall らによると、よりエネルギーの高い電子状態と解釈されている[2]。Nb⁺については、基底状態を含む電子をもたない 4d⁴ 型状態 (I) と、準安定状態の 5s¹4d³ 型状態 (II) の分離が観測された。一方、Ta⁺では分離が観測されなかった。Ta⁺の電子基底状態は 6s¹5d³ 型であり、第二イオン化エネルギー以下の準安定状態は 6s¹5d³ 型、もしくは 6s²5d² 型である。このことから、全ての Ta⁺の電子状態に s 電子が存在するので、状態間の衝突断面積の差は小さいことが予想される。今回の結果はこのことに起因すると考えられる。

イオンビーム密度の向上のための八重極イオンガイドは、内側に円錐を作るように並んだ八本のロッドから構成され、八本のロッドには一本おきに交流電圧と直流電圧が印加される、収束型のもの[5]である。現在、イオンガイドの設計、及び可変周波数域の大きな交流電源の製作を行っている。

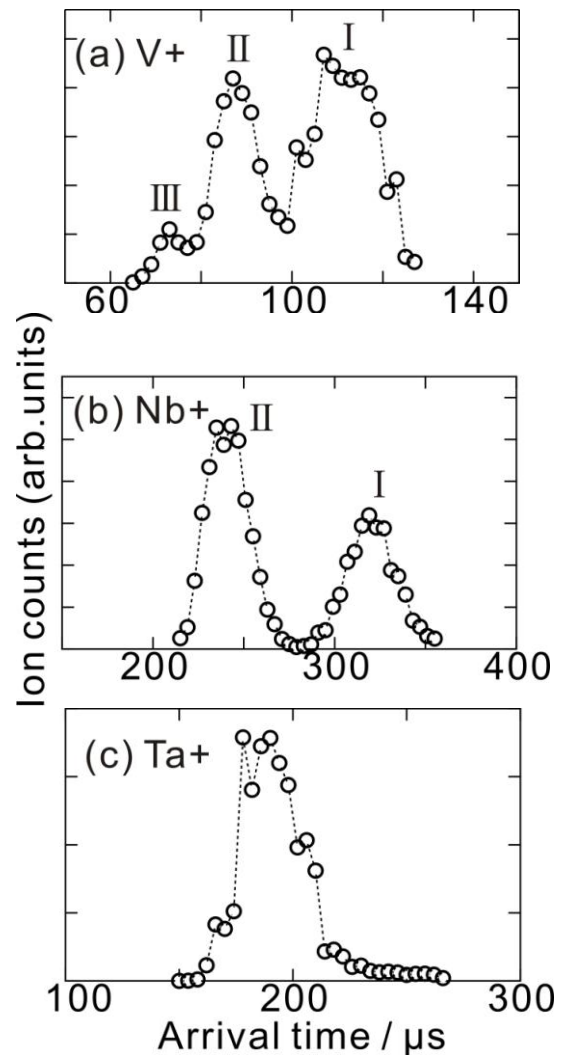


Fig. 1. V⁺, Nb⁺, Ta⁺の到達時間分布。

- (a) V⁺; I : 3d⁴型状態, II : 4s¹3d³型状態,
 (b) Nb⁺; I : 4d⁴型状態, II : 5s¹4d³型状態,
 (c) Ta⁺.

[1] P. R. Kemper and M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5134.

[2] Y. Ibrahim, E. Alsharaeh, R. Mabrouki, P. Momoh, E. Xie, and M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 1112.

[3] P.A.M.van Koopen, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1083.

[4] W. S. Taylor, J. C. May, and A. S. Lasater, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2209.

[5] M. A. Röttgen, K. Judai, J.-M. Antonietti, U. Heiz, S. Rauschenbach and K. Kern, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, 77, 013302.