

3P019

クラスターを対象とした高感度ペニング電子分光装置の開発

(電通大院 情理工¹,電通大理工²)○宮内直弥¹, 中嶋佑太郎², 太田昌宏², 田中泰樹²,
財前統¹, 山北佳宏¹

Development of a Penning electron spectrometer for clusters

(University of Electro-Communications)○Naoya Miyaochi, Yutaro Nakajima, Masahiro Ota,
Taiki Tanaka, Moto Zaizen, and Yoshihiro Yamakita

【序】物質に光や励起原子などでエネルギーを与えたとき、物質から固有の光やエネルギーを持った電子が放出される。電子分光法とは、この外部に放出される電子の運動エネルギー分布を測定することで、物質固有の情報である電子が占有する分子軌道のエネルギーを知る手法である。特に化学反応過程では表面の電子分布が大きく関係するため、物質表面の電子状態を実験的に明らかにし原子分子の軌道を分析することは重要である。ペニングイオン化は、励起原子 He^* と分子 M との衝突イオン化 $\text{He}^*(2^3\text{S}) + M \rightarrow \text{He}(1^1\text{S}) + M^+ + e^-$ によって起こる[1]。そのため、透過能の高い光や電子にくらべて、表面電子を研究することに適している。そのため量子化学計算と共に $(\text{CO}_2)_n$ クラスターの研究 [2], 大環状化合物である[2,2]-パラシクロファン π 電子軌道[3]など多種の研究が盛んに行われている。しかし、気相のファンデルワールスクラスターや機能分子などの超微量の系に対しては、感度の点で困難であり実験を実施することが難しくその測定例は多くはない[3]。そこで本研究では、強磁場と弱磁場を組み合わせた磁気ボトル効果を用い、 4π 立体角すべての電子を捕集する装置を製作した。この装置を用いると従来の約 1000 倍の捕集効率が得られることが期待できる。

【装置】Fig.1 に実験装置概略図を示す。ソース真空槽 A は、8 インチの拡散ポンプとメカニカルブースターポンプによって排気され、到達真空度で 6×10^{-4} Pa 程度に保たれている。その中に設置された放電ノズルとスキマーとの間の直流放電によって、準安定励起原子ビーム $\text{He}^*(2^1\text{S}, 2^3\text{S})$, それぞれ 20.62, 19.82 eV が生成される。 He^* ビームは連続流であり、主真空槽 C の背圧を下げるため差動排気が必要となる。そのために中間真空槽 B を設置し、6 インチの拡散ポンプにより差動排気した。 He^* ビームが放電されたとき、ソース真空槽 A と中間真空槽 B の真空度はそれぞれ 3.4×10^{-2} Pa, 2.4×10^{-3} Pa に保たれている。放電ノズルには、絶縁性と熱膨張率を考慮し窒化ホウ素 BN(直径 12 mm)を採用した。先端部に穴径 1 mm の噴出オリフィスをあけ、Ta 電極を中に入れた直径 12 mm のパイレックス管にシリコン接着剤を使って接着した。放電ノズルとスキマー(穴径 2 mm)の間の距離は 10 mm とした。その結果 He^* ビームの生成条件は、放電電圧-510 V, 電流 40 mA となり、自己衝突と放電効率の点から押し圧 40 Torr が最適となった。ペニング電子分光では、 He^* ビームを減衰することなく用いることが技術的な要点である。そのために最終的に He^* ビームが下流のイオン化点に到達するように、放電ノズルからイオン化点までの距離を 667.9 mm とした。

また差動排気のために用意した中間真空槽 B には、不要な $\text{He}^*(2^1\text{S})$ をなくすために、水冷式のクエンチランプを設置した。その効果により主真空槽 C には $\text{He}^*(2^3\text{S})$ のみが供給される。

主真空槽 C の中央部に Nd-Fe-B 系焼結磁石(残留磁束密度 1.27~1.34 T)を配置し、上部に Cu 線ソレノイド(477 Turns / m)を巻いた電子飛行管を垂直に設置し、磁気ボトル効果が起こる条件を整えた。 He^* と後述する対象分子線は垂直に交差するよう設計され、磁石上端中心から 12 mm の位置(磁石からの磁束密度 80 mT)に衝突中心がある。捕集された電子は、磁気ボトル効果により飛行管に侵入するまでに磁力線と進行方向軸との角度が減少していき、放出時の運動量を保存したまま飛行管終端のマイクロチャンネルプレート(MCP 直径 20 mm)によって検出される。電子の運動エネルギー分析を行うために飛行管の途中に阻止電極を設置した。Fig. 1 に示すように、阻止電極は 11 枚の平行な電極から成り、全ての電極表面には黒鉛微粒子が塗布されている。中心電極及び両端の電極に電気鍍造 Cu メッシュ(90.1 wires / inch, 透過率 88%)を貼り、電場が外部に漏れ出さない構造とした。中心電極に負の電圧を印加したとき、電場は接地された端の電極に向け抵抗分割によって各電極間で一定の傾きとなる。この負の電圧を掃引することで運動エネルギー

一ごとに電子を検出することが可能となる。電子の拡大率 M は弱磁場 B_f と強磁場 B_i で $M = (B_i/B_f)^{1/2}$ と表され、 $B_f = 0.59 \text{ mT}$ (ソレノイド: 1.0 A 通電時) の時、拡大率は $M = 11.6$ となる。MCP の直径が 20 mm であることから検出可能なイオン化領域の大きさは衝突中心に対して直径 1.72 mm である。主真空槽 C はターボ分子ポンプ (560 L/s) によって排気され、到達真空度 $1.4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ である。

また分子線源には、背圧 3 気圧程度のパルスまたは連続流を導入し、直径 $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ のスキマーを通すことで、超音速分子線を実現できるようにした。この分子線源も連続流となるため大排気量の差動排気を必要とし 6 インチ拡散ポンプとメカニカルブースターポンプを使用する。また同分子線源にはファンデルワールスクラスタを生成する液体窒素冷却に対応したノズルを現在作成中である。

MCP によって計測される電子信号は、阻止電極にかけられた電圧によって積分型の運動エネルギー分布となる。そのため計測装置には、National Instruments 社製データ収集ボード PCIe-6353 を用い、阻止電極への電圧コントロールを可能とし、連動して電子信号を収集するマルチチャンネルスケーラーを LabVIEW で制作した (Fig.1)。このマルチチャンネルスケーラーは、シングルチャンネル毎に 1 M Samples/s までの信号処理機能を持ち、 $10 \sim 14 \text{ bit}$ までの任意の分解能で実験が行えるよう作成した。阻止電圧としては、このチャンネル分解能と連動し $1.2 \sim 19.5 \text{ mV}$ 刻みの電圧幅でランプ波を出力し、段階的に出力する機能を持たせて電子の運動エネルギーを決める阻止電圧を信号積算時のチャンネルに連動させた。またこれらの機能は、内部クロックのみではなく、外部クロックでのコントロールが可能で、外部クロックによるチャンネルアドバンス t_1 およびシングルチャンネルの計測時間 t_2 (dwell time) などに対応し幅広い実験に対応できるようにした。積算された電子信号はデータとして記録され、その後微分計算が行われ微分型のデータを電圧掃引毎に記録するように工夫した。

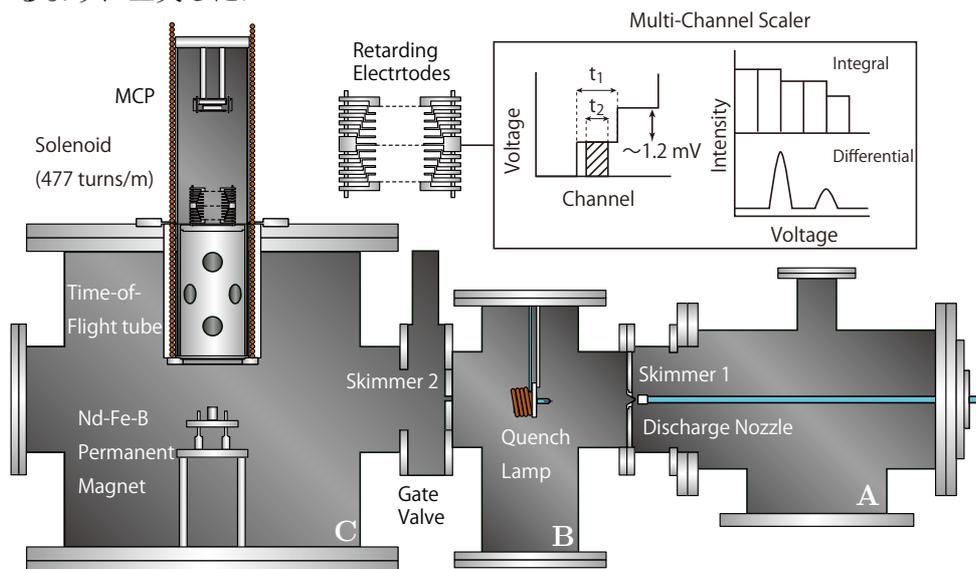


Fig.1 Schematic for a Penning ionization electron spectrometer of the magnetic bottle type.

【結論】 この装置により高感度測定が実現可能となり、気相中で極めて濃度の低い分子種の電子構造解析が可能となる。特に本研究では弱く結合したファンデルワールスクラスタの立体構造や、多環芳香族炭化水素 (PAH)、ナノカーボンなどの機能性ナノ構造や生体関連分子、溶液として溶けない物質をレーザー蒸発法を用いて気化させることにより注目し実験を行っていく。これらより表面電子の存在状態に関する基礎的な実験技術の道が拓けると期待できる。

【参考文献】

- [1] F. M. Penning, *Naturwissenschaften* **15**, 818 (1927).
- [2] R. Maruyama, H. Tanaka, Y. Yamakita, F. Misaizu, and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 104 (2000).
- [3] Y. Yamakita, M. Ymauchi, and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 189 (2000).