

**【序】**

開殻 3d 軌道を持つ遷移金属の中でも, Cr 原子は 3d, 4s 殻の半分が満たされており, 最も高いスピン状態 ( $S = 3$ ) を持つ. Cr が 2 量体を形成するときは, 高スピン同士が反強磁性的に結合して一重項状態を形成する. またその結合長が 1.68 Å と, 結晶 (bcc) での最近接距離 2.50 Å に比べて非常に短い結合をつくることが知られている. したがって 3 量体以上の構造として, この 2 量体を単位として成長する特徴的なクラスター構造が考えられる.

本研究では, このような特徴を持つ Cr のクラスター正イオンについて, その幾何構造と電子構造に関する知見を得るため, 可視光領域の 1 光子吸収に伴う光解離断面積の測定を行った. 解離光のエネルギーがクラスターの解離エネルギーよりも十分に高い領域においては, この解離断面積が光吸収断面積に対応するものとなる. 今回の測定では, 光解離過程の解離光エネルギー依存性を求め, その機構を考察した.

**【実験方法と結果】**

レーザー蒸発法によって Cr クラスター正イオンを作り, 飛行時間 (TOF) 法によってそのサイズを選別し, レーザー光を照射した. リフレクトロン型の TOF 質量分析計を用いて, 光解離によって生成したイオンと未反応の親イオンを検出し, それらの強度比から相対光解離収率を求めた. またその値から光解離断面積を導出した. 図 1 に,  $\text{Cr}_3^+$  から生成する  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Cr}_2^+$  の光解離収率の解離光エネルギー依存性をそれぞれ示す. 1.9 - 2.1 eV の光エネルギー領域では,  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Cr}_2^+$  が同程度の分岐比で生成されているが, 2.2 eV を超えると  $\text{Cr}_2^+$  の生成が優勢になるという結果を得た.

**【考察】**

$\text{Cr}_3^+$  の解離過程は, 主として以下の 3 つが考えられる. すなわち,

- ①  $\text{Cr}_3^+ \rightarrow \text{Cr}^+ + \text{Cr}_2$ ,
- ②  $\text{Cr}_3^+ \rightarrow \text{Cr} + \text{Cr}_2^+$ ,
- ③  $\text{Cr}_3^+ \rightarrow \text{Cr}^+ + 2 \text{Cr}$

解離過程③には 3.3 eV が必要なので<sup>[2]</sup>, この光エネルギー領域では過程③は進行しない. したがって, 光解離は単原子と 2 量体への 2 体分裂であり, そのどちらが電荷を持つかで解離過程①か②かが決まる. 一方, 励起状態種 Cr ( $^3\text{S}$ ) あるいは  $\text{Cr}^+$  ( $^6\text{D}$ ) を生成するためには, 余剰エネルギーとしてそれぞれ 0.94 eV, 1.48 eV が必要となる. 過程①, ②の解離しきいエネルギー 1.88 eV, 2.01 eV<sup>[2]</sup>の値と合わせて考えると, このエネルギー領域では, 基底状態にある Cr ( $^7\text{S}$ ),  $\text{Cr}^+$  ( $^6\text{S}$ ) の生成のみが許される.

一方, 2 量体成長モデルを採用して  $\text{Cr}_3^+$  の構造を推定できる (図 2 参照). すなわち, 強く結合した反強磁性的な  $\text{Cr}_2$  (2 つのサイト B に Cr が配置) に高スピン状態の Cr (サイト A に配置) が付着した構造である (全スピン  $S = 5/2$ ). このような構造を持つ  $\text{Cr}_3^+$  が解離すると仮定すると, 以下に示すような 2 つの解離過程が考えられる.

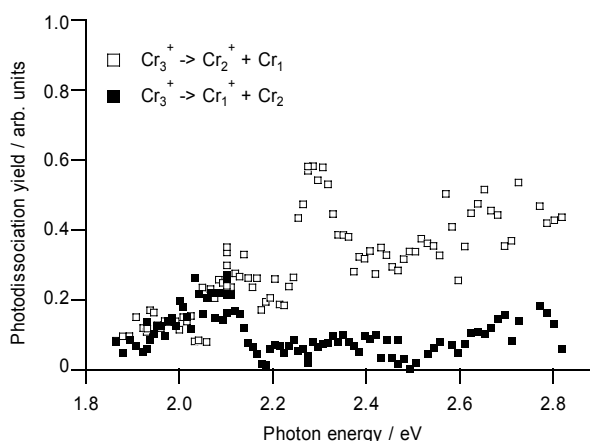


図 1. 光解離収率の解離光エネルギー依存性.

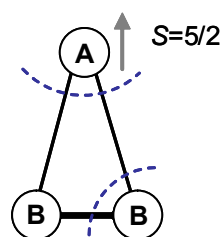


図 2.  $\text{Cr}_3^+$  の構造モデル.

(i) (A + BB)形解離： 光励起によって、 $\text{Cr}_3^+$ が高スピン状態にある Cr (サイト A) と、反強磁性状態にある  $\text{Cr}_2$  (サイト BB) とに解離する。このとき、過程①、②に対応する解離エネルギーは、 $\text{Cr}_3^+$ の原子化エネルギーから、それぞれ中性 2 量体  $\text{Cr}_2$  ( $S = 0$ ) および 2 量体イオン  $\text{Cr}_2^+$  ( $S = 1/2$ ) の結合エネルギーを差し引いた値になる。ここで、 $\text{Cr}_2$  ( $S = 0$ ) と  $\text{Cr}_2^+$  ( $S = 1/2$ ) の結合エネルギーの差は 0.2 eV とされており<sup>[1]</sup>、過程①、②のエネルギー差は小さいと考えられる。したがって、エネルギー的には両方の過程が起こりうる。

(ii) (B + AB)形解離： 長い結合長を持つ  $\text{Cr}_2$  は一般に言って強磁性状態が安定であると考えられる。実際に強磁性的なものでは中性、イオン共に、2.7 Å以上の長い結合長で安定であると報告されている<sup>[1]</sup>。そこで、生成される 2 量体は強磁性状態であるとして全スピンの保存を考えると、生成可能な 2 量体は  $\text{Cr}_2^+$  ( $S = 11/2$ ) もしくは  $\text{Cr}_2$  ( $S = 5$ ) となる。両者を比較すると、イオンの方が約 1 eV 安定であるので<sup>[1]</sup>、過程②が優勢になるものと予想される。

A- B 間の結合長は B-B 間の結合長に比べて非常に長いことから、結合エネルギーが小さく、より低い光エネルギーによっても切断されると考えられる。この点を考慮すると、1.9-2.1 eV の領域では(A + BB)形解離が主となる一方、約 2.2 eV を超えると(B + AB)形解離が優勢になる。

この機構に基づけば、生成される  $\text{Cr}_2^+$  のスピン状態が励起エネルギーに依存して異なることになる。すなわちこれは、異なるスピン状態の  $\text{Cr}_2^+$  を選択的に得ることができる可能性を示唆している。

[1] N. Desmarais, F. A. Reuse and S. N. Khanna, J. Chem. Phys. **112** (2000) 5576.

[2] C. -X. Su and P. B. Armentrout, J. Chem. Phys. **99** (1993) 6506.

\*本研究は(株)コンポン研究所の研究プロジェクトの一環として行われた。