

2B21

クラスター衝撃反応による固体表面からのクラスター放出過程*

(豊田工大¹・阪大院工²) 安松久登¹, 山口康隆², 近藤 保¹

【序】クラスターを固体表面に衝突させると、クラスターを構成する原子・分子間に衝撃力が働いたり固体表面が集団励起されるなど、特徴的な多体現象が 0.1 – 1 ps 程度の時間内に起こる。このような現象を誘起する反応は、総じてクラスター衝撃反応と呼ばれる (H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783-1832 (2003)参照)。クラスター衝撃により誘起される現象は、衝突エネルギーに依存して特徴的に変化する。特に、クラスターの解離に要する時間 (~1 ps) よりも短い時間領域 (衝突速度~1 nm/0.1 ps=10 kms⁻¹) での衝撃では、固体表面のうち、クラスターの断面積程度の大領域が同時に著しく変形する。その結果、固体表面からの大サイズクラスターの放出やクレーター形成など特徴的な過程が進行する。しかし、このような過程における衝撃クラスターのサイズや衝突エネルギー依存性に関する実験研究はほとんど報告されていない。本研究では、化学的に不活性な二酸化炭素のクラスター正イオン(CO₂)_N⁺を、サイズや衝突エネルギーを精密に制御しながら、層状物質であるグラファイト HOPG(0001)表面に衝突させ、表面から放出されたクラスター負イオンを質量分析した。さらに、同過程に関する分子動力学計算を行った。これらの結果を総合して、クラスター衝撃によるエネルギー移動や表面からのクラスター放出過程を、(CO₂)_N⁺や HOPG 表面の特性と関連付けて議論する。

【実験】タンデム飛行時間型質量分析装置を用いた。二酸化炭素分子線に対する電子衝撃により(CO₂)_N⁺を生成し、第一質量分析装置によりサイズ N ($=1-25$) を揃えた。電場により二酸化炭素一分子あたりの衝突エネルギー E_{col} を 0.2 – 2.8 keV (衝突速度 30 – 110 kms⁻¹) に調整して、 7×10^{-8} Pa の圧力で HOPG(0001)表面にほぼ垂直に衝突させた。表面より散乱された負イオンを第二質量分析別装置により分析した。HOPG 表面は、大気中でへき開し、 4×10^{-8} Pa の圧力で 20 A の通電加熱により清浄化した。クラスター衝撃実験は、清浄化後 30 分以内に行った。

【計算】古典分子動力学法を用いて、HOPG(0001)表面に対する(CO₂)_N ($N=1, 5, 7, 15, 20$)衝撃のシミュレーションを行った。計算に用いた炭素・酸素原子間相互作用は、結合解離などの化学反応を記述できる精度である (Y. Yamaguchi and J. Gspann, *Phys. Rev. B.* **66**, 155408 (2002)参照)。HOPG の層間 van der Waals 相互作用には、カットオフ距離 (1.011 nm) を設定した。

【結果】散乱されてきた負イオンは HOPG より放出された炭素クラスター負イオン C_m^- に帰属された。図 1 に、炭素原子放出収量 h の E_{col} に対する依存性を示す。ここで h は、 C_m^- として放出された炭素原子数を二酸化炭素一分子あたりに

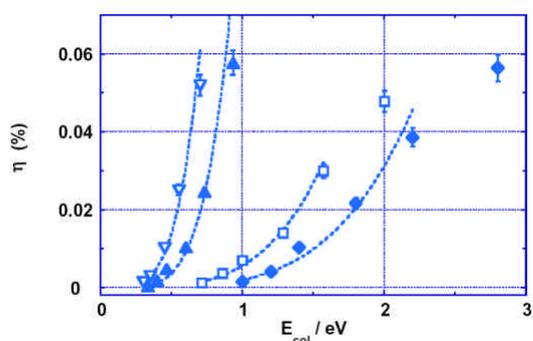


図1: HOPG(0001)表面に対する(CO₂)_N⁺衝撃実験における、炭素原子放出収量 h の二酸化炭素一分子あたりの衝突エネルギー E_{col} に対する依存性。 $N=5$ (●) 7 (□) 15 (△) 20 (▲) 破線はべき関数による回帰。 h の定義は本文参照。

* この研究は、(株)コンボン研究所の研究プロジェクトの一環として行われた。

規格化した量である。 E_{col} とともに h はべき関数的に増大し、さらに、その次数は N とともに増大する。図2に、 E_{col} 一定、すなわち衝突速度を揃えたときに、 h および放出された C_m^- の平均サイズ $\langle m \rangle$ が、 N に対してどのように依存するかを示す。 h は N とともに指数関数的に増加する。一方、 $\langle m \rangle$ は $N^{1/3}$ 、すなわち $(\text{CO}_2)_N^+$ の直径に対して1次で増加するが、 E_{col} にはほとんど依存しない。図3に、 $(\text{CO}_2)_{20}$ をHOPG(0001)表面に $E_{\text{col}}=0.25$ keVで衝突させた分子動力学計算のスナップショットを示す。 $(\text{CO}_2)_{20}$ がHOPGの深層に潜る軌道に沿ってクレーター状欠陥が生じ、その内面にある高エネルギー領域より C_m^- が放出されることがわかる。さらに、 h の N および E_{col} 依存性の実験結果もほぼ再現された。

【考察】 C_m^- 放出に対して各二酸化炭素分子が独立に寄与するとすれば、 h E_{col} 依存性は N によらない。しかし、実験・計算結果はこれに反する。従って、 $(\text{CO}_2)_N^+$ のHOPG衝撃によるクレーター状欠陥の生成ならびに C_m^- の放出過程では、著しく大きな多体効果が発揮されていると結論できる。

多体効果によるエネルギーの局在と表面の大変形過程(図3参照)では、衝突速度が大きいことと、HOPG表面が $(\text{CO}_2)_N^+$ と同程度に柔らかいことが要因であると考えられる。すなわち、 $(\text{CO}_2)_N^+$ のような結合の弱いvan der Waals クラスタでも、その解離よりも充分短い時間で衝撃されると、あたかも剛体衝撃のように衝突エネルギーがHOPGの極微小領域に局在する。また、HOPGの各層はvan der Waals力により結合しているため、その c 軸方向の局所的大変形が $(\text{CO}_2)_N^+$ の全体変形と同程度の時間や振幅で起こる。

$\langle m \rangle$ は $(\text{CO}_2)_N^+$ の直径に1次で増加することが実験よりわかった。さらに、 C_m^- はクレーター状欠陥内面の高エネルギー領域より放出されることが計算よりわかった。 $\langle m \rangle$ は C_m^- 放出領域の炭素原子密度に比例すると考えられることから、クレーター内面の高エネルギー領域の炭素原子密度は、 $(\text{CO}_2)_N^+$ の直径に1次で増加すると考えられる。

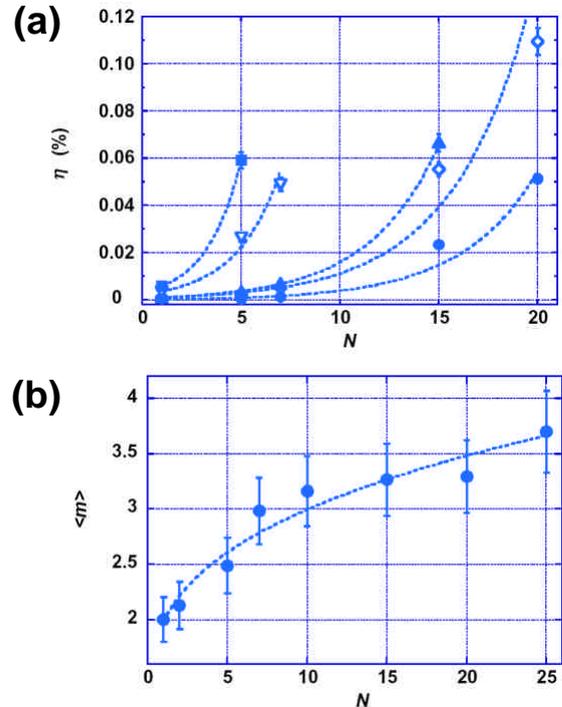


図2: HOPG(0001)表面に対する $(\text{CO}_2)_N^+$ 衝撃実験における、(a)炭素原子放出収量 h の N に対する依存性。二酸化炭素一分子あたりの衝突エネルギー $E_{\text{col}} = 0.7$ keV ()、 0.9 keV ()、 1.0 keV ()、 2.0 keV ()、 2.8 keV ()、破線は指数関数による回帰。 h の定義は本文を参照のこと。(b) $E_{\text{col}} = 0.7$ keVの衝撃により放出された炭素クラスター負イオンの平均サイズ $\langle m \rangle$ の N に対する依存性。破線は $N^{1/3}$ による回帰。

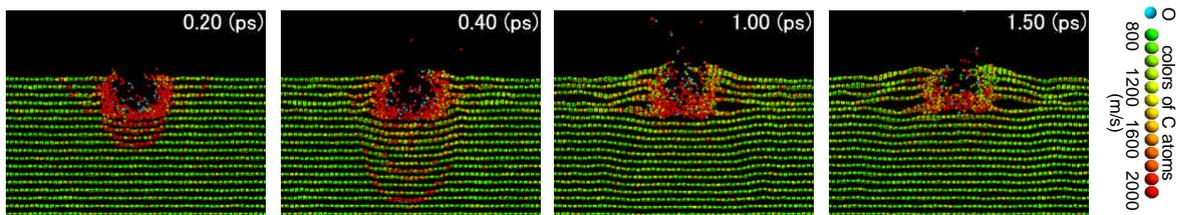


図3: 二酸化炭素一分子あたりの衝突エネルギー 0.25 keVで $(\text{CO}_2)_{20}$ をHOPG(0001)表面に衝突させたときのスナップショット(厚さ 1.5 nmの断面図)。分子動力学計算により得た。