

3P037

クラスター衝撃による固体表面への瞬間的なエネルギー局在と クラスター放出*

(豊田工大¹・阪大院・工²) 安松久登¹、新屋智弘²、山口康隆²、近藤 保¹

【序】原子・分子クラスターを固体表面に衝撃させると、有限多体系と無限準 2 次元系との多重衝突に起因した特徴的な過程が誘起される[1]。例えば、クラスター構成分子の特定の化学結合に 100 fs 程度の短時間内に衝撃力が働いたり、固体表面の 10 nm³ 程度の局所領域が集団励起される。このような現象は総じてクラスター衝撃反応と呼ばれる。

衝突速度が 10 km s⁻¹ 以上の場合には、表面の特性振動周期よりも短い時間で固体表面が集団的に励起されるため、表面の局所領域にエネルギーが局在する。この現象を利用して、高い表面スパッタリング収量や欠陥の少ない表面を得る加工技術として応用されている[2]。しかし、衝撃クラスターのサイズや閾値付近の衝突エネルギー依存性に関する定量的な研究はほとんど無いため、現象の本質はわかっていない。

昨年の討論会では、二酸化炭素クラスター正イオン(CO₂)_N⁺をグラファイト HOPG(0001)表面に衝撃させて、炭素クラスター負イオン C_m⁻が放出される過程に関して、実験および分子動力学シミュレーション結果を報告した[3]。すなわち、HOPG より放出される炭素原子数は、入射クラスターサイズ N ならびに衝突エネルギーに対して、べき関数的に増加することが実験よりわかった。シミュレーションからは、HOPG 表面の集団的大変形により円柱クレーター状欠陥が生成されることがわかった。このクレーターの内表面にエネルギーが局在して約 14000 K の超高温となり、そこから多数の炭素原子が放出される。今年は、エネルギー局在や表面の集団的大変形やクラスター放出における N や衝突エネルギーの効果に関して、超高温熱脱離モデルを用いた定量的考察を報告する[4]。

【実験と計算】タンデム飛行時間型質量分析装置を用いた。CO₂ 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そのサイズ N (=1 - 25) を揃えた。静電場により CO₂ 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 km s⁻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。表面より放出された負イオンを第二質量分析装置により分析した。さらに、同系に対して分子動力学シミュレーションを行った。結合解離を記述できる相互作用ポテンシャルを採用した[4]。グラフェン層間の van der Waals 相互作用には、1.011 nm のカットオフ距離を設定した。

【結果】図 1 に、実験で測定した炭素原子放出収量 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入射クラスター中の CO₂ 一分子あたりに規格化した量である。h を N および E_{col} のべき関数で回帰したときの最

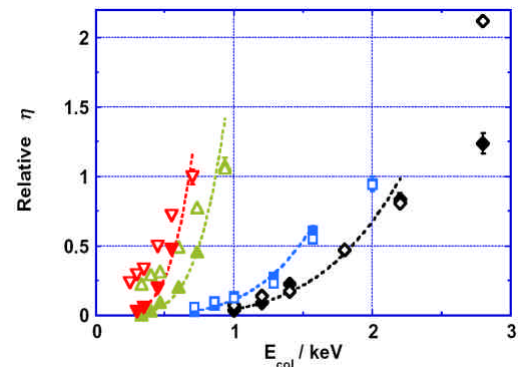


図1: HOPG(0001)表面に対する(CO₂)_N⁺衝撃における炭素原子放出収量 h の CO₂ 一分子あたりの衝突エネルギー E_{col} に対する依存性。N=20、E_{col}=0.7 keV の h に対する相対値を示す。実験値 (ソリッド) および熱脱離モデルによる計算値 (白抜き)。N=5 ()、7 ()、15 ()、20 ()。破線はべき関数による実験結果の最適回帰曲線。h の定義は本文参照。

* 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。

適パラメータより次の実験式を得た。

$$h \propto N^{3.6} E_{\text{col}}^4. \quad (1)$$

図 2 に、 $E_{\text{col}}=0.7$ keV で放出された C_m^- の平均サイズ $\langle m \rangle$ の N に対する依存性を示す。 $\langle m \rangle$ は $N^{0.17}$ 、すなわち $(\text{CO}_2)_N^+$ の直径に対してほぼ 1 次で増加するが、 E_{col} には依存しない。

【考察】円柱クレーターの超高温内表面から炭素原子が熱脱離し、それらの衝突平衡により C_m^- が生成されるというモデルを採用した。 h は次の熱脱離速度により与えられる。

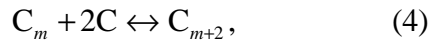
$$h \propto \frac{S}{N} \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right). \quad (2)$$

ここで、 S 、 E_d 、 k 、 T は、それぞれ、クレーターの内表面積、炭素原子の脱離エネルギー、ボルツマン定数、クレーターの内表面温度である。 S は分子動力学計算から得た (S は N にほぼ比例して増加する)。 E_d は C-C 結合の典型的な値 (3 eV) とした。 kT は次式から求めた。

$$kT = g \frac{NE_{\text{col}}}{3rSd}. \quad (3)$$

g 、 r 、 d は、それぞれ衝突エネルギーから熱への変換効率、超高温領域の炭素原子数密度、厚さである。図 1 に h の計算値を示す。 gr (最適値は 0.0075 nm^3) および d をパラメータとした。 h および kT の計算値ならびにパラメータの最適値は、実験ならびにシミュレーション結果をよく再現する ($N=5, 7, 15, 20$ に対する d の最適値は $2.0, 1.8, 1.1, 1.0 \text{ nm}$)。

一方、 $\langle m \rangle$ は式(4)の平衡により決定される。すなわち、 $b=[C_{m+2}]/[C_m]$ を用いて、



$$b \propto \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)[C]^2. \quad (5)$$

ここで、 ΔG および $[C]$ は、式(4)の自由エネルギー変化、放出された炭素原子数密度である。 ΔG を式(4)の結合エネルギー差で近似し、さらに、 $[C]$ を Nh/V により置換すると、

$$b \propto V \left(\frac{S}{V}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta E + 2E_d}{kT}\right). \quad (6)$$

ここで、クレーターの内容積である V は分子動力学計算により求めた。図 2 に、式(6)から求めた $\langle m \rangle$ の計算値を示す。計算値は実験結果の傾向を再現する。

【結論】 $(\text{CO}_2)_N^+$ の HOPG 衝撃過程では、3.6 次という著しく大きな多体効果が発揮される。さらに、高い原子放出収率は、より浅く (d 参照) 広い面積 (S 参照) へのエネルギー局在効率が高いことに由来する。この条件は大きなサイズの高速度クラスタ衝撃により実現される。そこでは、衝突速度が表面変形速度に比べて著しく大きいために、 $(\text{CO}_2)_N^+$ のような結合の弱い van der Waals クラスタでも剛体のように振舞う。

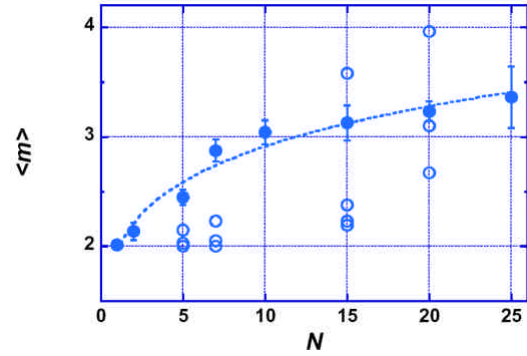


図2: HOPG(0001)表面に対する $(\text{CO}_2)_N^+$ 衝撃により放出された C_m^- の平均サイズ $\langle m \rangle$ の N に対する依存性。は CO_2 一分子あたりの衝突エネルギーが 0.7 keV のときの実験結果。破線は N のべき関数による回帰曲線 ($N^{0.17}$)。は熱平衡モデルによる計算値。同一 N における複数の は複数の衝突エネルギーでの計算値。

[1] H. Yasumatsu and T. Kondow, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 1783-1832 (2003).

[2] 例えば、I. Yamada, *Nuc. Instrum. Methods Phys. Res. B* **257**, 632-638 (2007).

[3] 安松久登、山口康隆、近藤保、第一回分子科学討論会、2B21、仙台、2008.

[4] H. Yasumatsu, Y. Yamaguchi and T. Kondow, *Mol. Phys.* **106**, 509-520 (2008).

[5] Y. Yamaguchi and J. Gspann, *Phys. Rev. B.* **66**, 155408 (2002).