

論文の内容の要旨

論文題目 Reactions of Cluster Anions Induced by Impact onto Solid Surfaces
 (クラスター負イオンと固体表面との衝突による反応過程)

氏名 小泉 真一

1. 序

クラスターを固体表面に衝突させると、クラスター表面原子間およびクラスター構成粒子間で多体衝突が起こり、衝突部分は瞬間的に超高圧・高温となる。このような状況では、通常の熱平衡状態では起こらないような反応が起こると考えられる。実際に、クラスターが粉々に砕けるような反応(粉碎反応、或いはシャタリング)が理論・実験の両面から実証され、クラスター中に埋め込まれた反応分子間で四中心反応が進行することが理論的に予測されている。これらは、「クラスターインパクト反応」といわれ、新しい種類の反応系として注目されている。

クラスターインパクト反応の特異性は、衝突に伴うエネルギー移動の特徴に起因している。入射クラスターの衝突エネルギー(並進エネルギー)は、衝突後瞬時にクラスターおよび近傍の表面原子(衝突系)の内部自由度に効率よく変換される。クラスターや表面の構造によって、衝突エネルギーが特定の内部自由度に集中し、その後緩和して他の自由度に再配分される。比較的小さなクラスターが、結合エネルギーと同程度のエネルギーで固体表面に衝突する場合に、このようなエネルギー移動やそれに伴う反応の特徴が顕著に現れる。以上の観点から、本研究では、固体表面との衝突によって誘起されるクラスターインパクト化学反応の本質の一端を解明することを目的として、主に実験により研究を行なった。

2. $\text{Br}_2^-(\text{CO}_2)_n$ の固体表面衝突により誘起される Br_2^- 解離過程-溶媒和構造依存性

真空中に CO_2 ガスで希釈した Br_2 蒸気を導入し、電子衝撃によりクラスター負イオン $\text{Br}_2^-(\text{CO}_2)_n$

($n=0-15$)を生成した。サイズ選別し、薄い酸化膜で覆われた Si(100)表面に衝突させた。衝突エネルギーは Br_2^- あたり 30-50 eV とした。主な生成負イオンは Br^- および Br_2^- であった。 Br_2^- の解離分岐比のクラスターサイズ依存性を求めたところ、50 eV では、(1) $n=0-4$ において急激に増加すること、(2) $n=12$ 付近において急激に減少し始めることを見出した。 Br_2^- の解離分岐比のクラスターサイズ依存性を以前行われた $\text{I}_2(\text{CO}_2)_n$ 衝突実験における I_2^- のそれと比較すると、値が増加するサイズ領域はほぼ同じであるが、減少が始まる領域が $\text{I}_2(\text{CO}_2)_n$ 衝突では $n=16$ であり異なっている。 I_2^- と Br_2^- の結合エネルギーがほぼ同じであることを考慮に入れると、(1)および(2)は、それぞれくさび効果 (CO_2 分子が Br_2^- 間に割り込むことにより $\text{Br}-\text{Br}$ 結合を切断する) およびかご効果 (解離した $\text{Br}-\text{Br}$ 対が溶媒和殻により包み込まれ再結合する) によると考えられ、またそのような動的溶媒効果は、クラスターの溶媒和構造に依存すると結論できる。すなわち、くさび効果がみられるサイズ領域は $\text{Br}-\text{Br}$ 分子軸の周囲に CO_2 分子が配位する領域であり、かご効果がみられるのは第1溶媒和殻が完成するクラスターサイズ付近である。くさび効果について、分子動力学計算により再現されることを確認した。

3. $\text{ICl}(\text{CO}_2)_n$ の固体表面衝突により誘起される ICl^- 解離過程—衝突配向依存性

サイズ選別したクラスター負イオン $\text{ICl}(\text{CO}_2)_n$ ($n=1-20$)を、薄い酸化膜で覆われた Si(100)表面に衝突させた。 ICl^- あたりの衝突エネルギー30-70 eV とした。主な生成負イオンは、中心イオン ICl^- および、その解離生成物 I^- 、 Cl^- であった。 $\text{ICl}(\text{CO}_2)_n$ 衝突における中心イオンの解離分岐比増加 Δf_{dis} ($n=0$ に対する増加) がサイズ n によってどのように変化するかを図1に示す。ここで、中心イオンあたり衝突エネルギー50 eV に設定してある。また、比較のため $\text{I}_2(\text{CO}_2)_n$ および $\text{Br}_2(\text{CO}_2)_n$ についても図1に示した。 $\text{ICl}(\text{CO}_2)_n$ 衝突では $\text{X}_2(\text{CO}_2)_n$ 衝突と異なり、 Δf_{dis} のサイズ依存性はみられなかった。このような現象は、 $\text{ICl}(\text{CO}_2)_n$ の中心イオン ICl^- の分子軸が表面法線に対して垂直に衝突する確率が非常に小さいために起こると推定される。その原因は中心イオンの I と Cl の質量(運動量)差によると考えられる。以上の推定を確かめるため、分子動力学計算を用いて、 $\text{ICl}(\text{CO}_2)_3$ の最安定構造を求めた。その結果、 $\text{X}_2(\text{CO}_2)_n$ とほぼ同様に、 CO_2 が中心イオンの分子軸周囲に配位していた。 $\text{ICl}(\text{CO}_2)_3$ および $\text{Br}_2(\text{CO}_2)_3$ をそれぞれ衝突エネルギー50 eV で Si 表面に衝突させる計算を行い、中心イオン分子軸配向の時間変化を求めた。配向角(表面法線と X_2^- 分子軸とのなす角)は、衝突後、 $\text{Br}_2(\text{CO}_2)_3$ 衝突ではほぼ 90° となるのに対し、 $\text{ICl}(\text{CO}_2)_3$ 衝突では 55° となり、 I 原子がより表面に近づく配向を取った。 $\text{ICl}(\text{CO}_2)_n$ の溶媒和構造は $\text{X}_2(\text{CO}_2)_n$ と同様であり、構造的には分子軸周囲の CO_2 は $\text{I}-\text{Cl}$ 間に割り込み得る。しかし実際は、衝突時に ICl が表面に対して傾いているため、 CO_2 がうまく $\text{I}-\text{Cl}$ 間に割り込めず、 ICl^- の解離を促進しないと結論した。

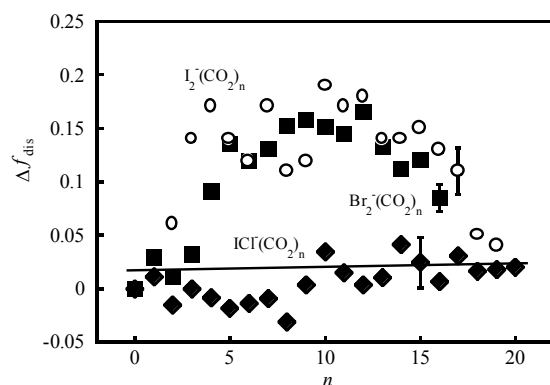


図1: 中心イオンあたり衝突エネルギー50 eVにおける $\text{ICl}(\text{CO}_2)_n$ 、 $\text{I}_2(\text{CO}_2)_n$ および $\text{Br}_2(\text{CO}_2)_n$ の解離分岐比と $n=0$ のそれとの差のクラスターサイズ依存性。

また、生成負イオンのもつ並進エネルギーを測定した結果、いずれの生成物の速度分布についても 1 次元 Maxwell-Boltzmann 分布によく一致した。しかし、並進温度が生成物の質量に依存しない $I_2^-(CO_2)_n$ 衝突の結果とは異なり、Cl⁻の並進温度が I⁻および ICl⁻の値より高かった。中心イオンの表面衝突時のエネルギー分配過程について、(1)まず表面にエネルギーを与え、(2)その後周囲の CO₂ 分子と連続して衝突しエネルギーを与えるといったモデルに基づき、並進温度の実験値を用いて、各生成負イオンの表面衝突後残留するエネルギーおよび CO₂ 1 分子あたりの衝突回数を見積もった。その結果、いずれも Cl⁻についての値が大きくなった。これについても、Cl 原子の表面陥入が浅いことから説明できた。

4. 固体表面衝突による $X(H_2O)_n$ ($X=Cl, I$) の解離およびエネルギー分配過程の衝突エネルギー依存性

クラスター負イオン $X(H_2O)_n$ ($X=Cl, I, n=13-31$) を $(La_{0.7}Ce_{0.3})B_6(100)$ 表面に H₂O あたりの衝突エネルギー 1-5 eV で衝突させ、クラスターの解離によって $X(H_2O)_m$ ($m=0-4$) が生成することを観測した。また、生成負イオンの速度分布は 1 次元 Maxwell-Boltzmann 分布を示し、その並進温度は生成物の質量によらず一定であることがわかった。入射クラスターの持つ衝突エネルギーが、系全体の並進エネルギー、解離に費やされるエネルギー、生成分子の並進・回転・振動エネルギー、および表面に与えられるエネルギーに分配されるとするモデルに基づき、実験から得られる並進温度を用いてそれぞれの分岐比を求めた。Cl⁻(H₂O)_n の 5 eV 衝突においては、衝突系のすべての自由度に統計的にエネルギーが分配されることがわかった。同様の結果は、以前行われた CO₂ あたり 8.7 eV の衝突エネルギーにおける $I_2^-(CO_2)_n$ 衝突においても観測されている。また、サイズが大きくなると表面に与えられるエネルギーの割合も増加する。これは、クラスター（またはその生成物）の表面滞在時間がサイズが大きくなるにつれて長くなることから説明できる。図 2 に Cl⁻(H₂O)₃₁ を衝突させた際の、エネルギー分岐比の衝突エネルギー依存性を示す。3 eV、1 eV と衝突エネルギーが減少するにつれて、表面、分子の振動・回転自由度には順次エネルギーが分配されにくくなる。これも、衝突エネルギーが減少するとクラスターの表面滞在時間が各自由度の緩和時間より減少するためと説明できる。生成物がクラスター構成粒子間の解離と再結合の平衡反応により得られるという準平衡モデルに基づき、実験で得られた並進温度を用いて生成物の解離分岐比を算出した。イオン強度から求めた解離分岐比と比較したところ、Cl⁻(H₂O)_n 衝突においては一致しないが I⁻(H₂O)_n 衝突においてはよく一致することがわかった。中心イオンの質量が大きいほどその表面滞在時間が長

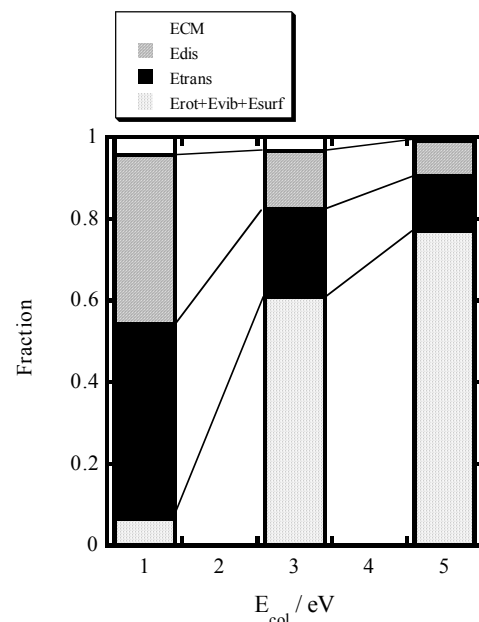


図 2 : エネルギー分配の衝突エネルギー依存性。色分けは上から系重心の並進エネルギー、解離エネルギー、生成物の並進エネルギー、および生成物の回転・振動エネルギーと表面に与えられるエネルギーの和。

く、生成物はより多くの自由度にエネルギー分配が行われた状態を反映した並進温度を示すことになる。

5. 固体表面衝突により誘起される $(CS_2)_n^-$ および $(OCS)_n^-$ のクラスター内反応

$(CS_2)_5^-$ を1分子あたり衝突エネルギー80 eV でシリコン表面に衝突させたときに生成する負イオンは S^- 、 S_2^- 、 S_3^- であった。 $n=1$ において S_2^- は生成しなかった。また、 S_3^- は $n \geq 5$ においてのみ生成した。図3に、衝突エネルギーを1分子あたり100 eV として得られる各生成物の生成分岐比のクラスターサイズ依存性を示す。この依存性を用いて、 S^- と CS_2 が1回の衝突で反応して S_2^- を生成する確率を求めた。その値は、気相反応における値とほぼ一致した。これは、

S_2^- がクラスター内硫黄原子引き抜き反応 $S^- + CS_2 \rightarrow S_2^- + CS$ によって生成することを示している。また S_3^- も S_2^- 同様、クラスター内反応 $S_2^- + CS_2 \rightarrow S_3^- + CS$ 、により生成すると考えられる。 S_3^- は、 $(CS_2)_n^-$ の光励起によるクラスター内反応からは生成しないため、 S_3^- の生成には、多重衝突などの固体表面衝突に特有な反応環境が必要であると考えられる。

$(OCS)_n^-$ 衝突反応においてみられる S_2^- 生成も、上記と同様のクラスター内反応によるものと考えら

れる。これらのクラスター内反応を、2つの異なる表面で行かせたところ、 S_2^- 生成反応効率は変わらなかった。この反応に関して、固体表面は剛体壁として働いていると考えられる。次に、 $(CS_2)_n^-$ を1分子あたり50 eV で $(La_{0.7}Ce_{0.3})B_6(100)$ 表面に衝突させると、 $n=2$ のみにおいて、(1) $C_2S_2^-$ が生成する、(2) S_2^- の生成分岐比が大きな値となることがわかった。 $(CS_2)_n^-$ の2種類の異性体のうち、 $n=2$ においてのみ中心イオンが $C_2S_4^-$ であるものが多く存在することから、 $C_2S_4^-$ が解離により $C_2S_2^-$ を生成すると説明できる ((1)参照)。また、衝突エネルギー50 eV 程度の低エネルギー衝突においては、 $C_2S_4^-$ は、異性体 $CS_2^-(CS_2)$ と比較して、 S^- より S_2^- を生成しやすいと説明できる ((2)参照)。

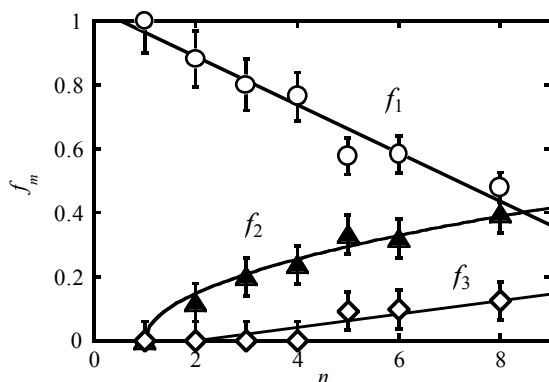


図3: 1分子あたり100 eV で $(CS_2)_n^-$ をSi(100)表面に衝突させて得られる各生成物 S_n^- の生成分岐比 f_n のクラスターサイズ依存性。

6. まとめ

クラスター負イオンが固体表面に衝突したとき、そのクラスターがどのように反応するかについて、実験と計算の両面から研究した。クラスター負イオン中の溶媒和分子が中心分子イオンの原子間に衝突することによりその解離を促進する反応において(くさび効果)、クラスターの溶媒和構造および衝突時の中心イオンの表面に対する配向が重要であることを明らかにした。また、入射クラスターのもつ衝突エネルギーが分配される自由度の数は、クラスターの表面滞在時間が長いほど大きくなることを明らかにした。さらに、表面衝突により誘起される、結合の組換えを伴う逐次原子引き抜きクラスター内反応を観測した。