

クラスターイオンビームと固体表面の相互作用

Interaction between cluster ion beams and solid surfaces

京都大学大学院 工学研究科 附属光電子理工学教育研究センター 龍頭啓充

背景と目的

数個から数万個の原子や分子が結合した塊状集団であるクラスターは、取りうる構成原子数（クラスターサイズ）が幅広くその物理的・化学的性質はクラスターサイズに依存し、バルクとは異なる性質を示す [1]。ファンデルワールスクラスター、水素結合クラスター、金属クラスターなどの分子間力の異なる様々なクラスターに対してこれまで構造解析が行われてきており、ノズルビーム法により生成された van der Waals 結合性の Ar クラスターや [2]、水素結合性の H₂O クラスターの構造解析が報告されている [3]。特に H₂O クラスターは分子サイズ 21 の正十二面体のかご状構造が安定であると考えられており [4]、かご状構造内部に様々なゲスト分子を取り込んだハイドレートクラスターを形成すると言われている。ハイドレートクラスターは、新エネルギー分野において知られるメタンハイドレートの構成単位であり、新規物性の発現の見られる金属内包フラーレンと同様に、様々な応用が期待できる。このため、我々は電子線回折を備えたノズルビーム型クラスター装置を作製し、実験的な構造の評価を目指している。本報告では、予備実験として得られた CO₂ クラスターの電子線回折像を、シミュレーションにより求めた回折パターンと比較し評価した。

検討内容

CO₂ は自由噴流において比較的凝集しやすい気体として、分子ビームやクラスタービームの研究においてよく使用されている。CO₂ クラスターの構造を電子線回折像から同定するため、Materials Studio 7.0 の Reflex を用いて回折パターンを計算し、実験結果と比較した。電子線のエネルギーを 10 keV、波長 0.1220474 Å とし、回折範囲を 0.0100° 刻みで 0.000° ≤ 2θ ≤ 6.997° (0 Å⁻¹ ≤ 1/d_{hkl} ≤ 1.000 Å⁻¹ に相当) とした。なお、計算した回折パターンのブロードニングは、ローレンシアン分布を仮定してパラメータを調整することにより行った。

CO₂ クラスターの形成は、ガラスラバーノズルを用いたノズルビーム法により行った。ノズル喉径は 0.4 mm とし、生成直後のクラスタービームは穴径 0.5 mm のスキマーにより切り出し、差動排気チャンバーを経て解析チャンバーへと導入した。電離真空計により計測したクラスタービーム強度は、1-4×10²¹ cm⁻²・s であった。

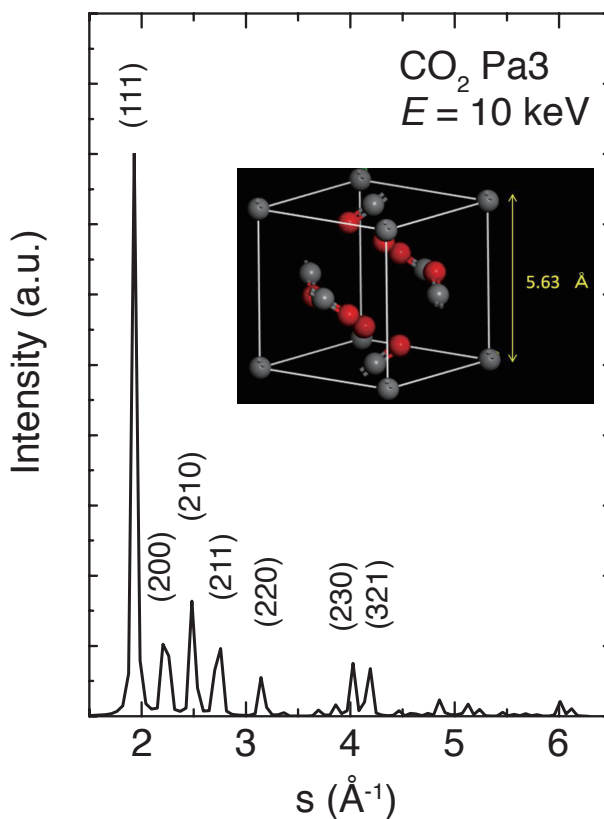


図 1 Pa3 構造 CO₂ の電子線回折シミュレーション。

結果と考察

図 1 に固体 CO_2 (Pa3 構造) の電子線回折シミュレーションを示す。 CO_2 は低温では昇華性の固体であるドライアイスとして知られ, 立方晶系の Pa3 構造をとり, 電子線 10 keV では s 値約 $1.9\text{\AA}^{-1}$ において (111) から最も強い回折線を示すことがわかる。

図 2 に観測した CO_2 クラスターの電子線回折像を示す。 同心円状に回折線が複数現れていることがわかる。 各導入圧力条件にて生成した CO_2 クラスターの電子線回折パターンを図 3 に示す。 回折像から円環平均をとりバックグラウンド補正を行い回折パターンに変換した。 いずれの圧力においても $2.2\text{\AA}^{-1}$ 付近に最強線が見られる事がわかる。 シミュレーション結果と比較すると, 各ピーク s 値の比 $s_{\text{exp}}/s_{\text{sim}}$ はおよそ 1.13 で一定であった。 今回の実験ではカメラ長の校正は行っていないため, s の差異はカメラ長の誤差および, クラスターの格子定数変化によるものの両者を含んでいる。 一方で, $s_{\text{exp}}/s_{\text{sim}}$ は一定であることから, 今回生成した CO_2 クラスターはバルク CO_2 の Pa3 構造であると考えられる。 また, 電子線回折ピーク半値幅よりクラスターサイズを概算したところ, 導入ガス圧 5 atm, ノズル径 0.4 mm, スキマー径 0.5 mm において, およそ 2×10^4 であった。 このことから, 得られた CO_2 クラスターがバルクと同様の構造をとっていたことが裏付けられる。

参考文献

- [1] J. Jortner, Z. Phys. D: Atom. Mol. Cl. 24 (1992) 247.
- [2] J. Farges, B. Raoult, G. Torchet, J. Chem. Phys. 59 (1973) 3454.
- [3] S. Lin, Rev. Sci. Instrum. 44 (1973) 516.
- [4] S. Wei, Z. Shi and A. W. Castleman Jr., J. Chem. Phys. 94 (1991) 3268.

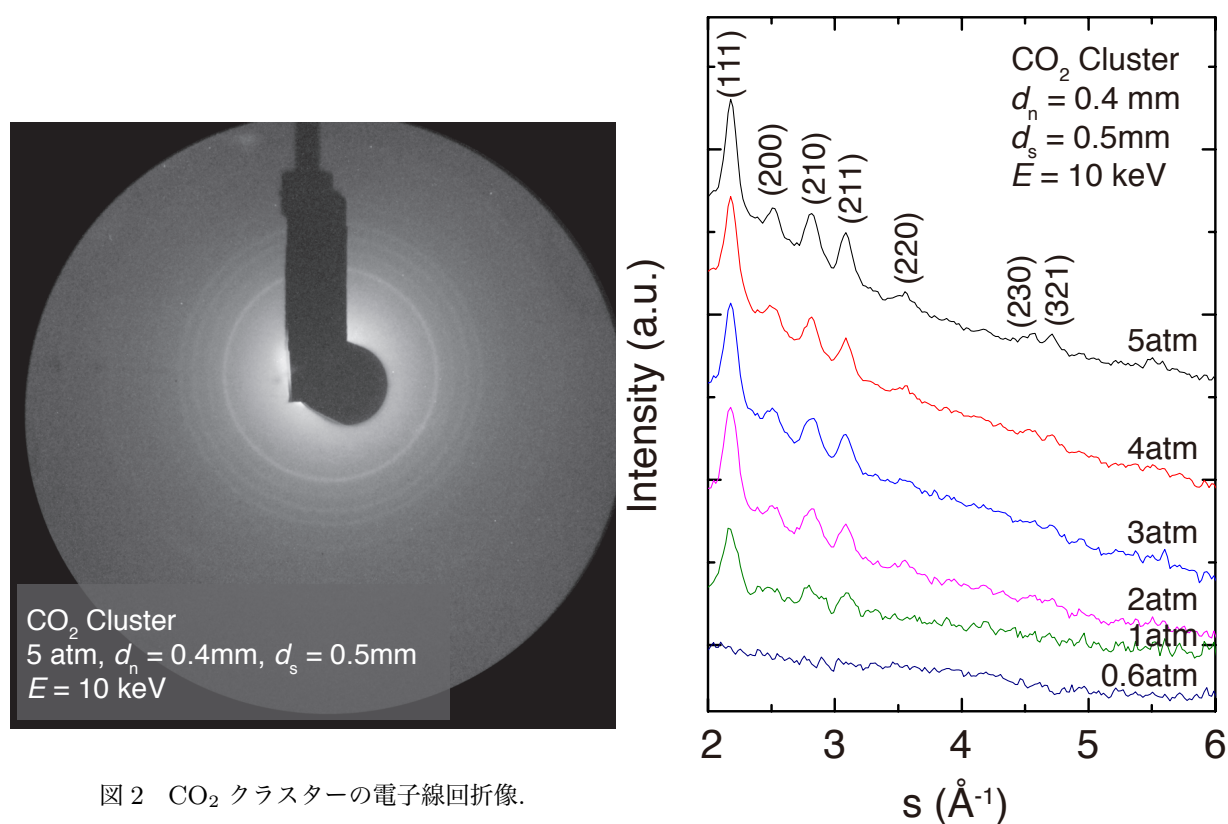


図 2 CO_2 クラスターの電子線回折像。

図 3 測定した CO_2 クラスターの電子線回折パターン。