

イオン源プラズマ中でのフラレンの内部エネルギー分布

筑波大・物理

富田成夫、内田一也、三浦崇、溝田武志、李相茂

Abstract

今回、我々はプラズマタイプイオン源から得られるフラレンイオンビームの崩壊確率の飛行時間依存性に関する研究を行なった。二つのエネルギー分析器を利用することにより、 C_{44}^+ から C_{70}^+ までのフラレンイオンについて各々の崩壊確率の測定を行なった。崩壊確率の飛行時間依存性はフラレンビームに広い内部エネルギー分布が存在することを示し、この内部エネルギー分布に evaporative ensemble の考え方を導入することにより、すべてのフラレンイオンビームの崩壊確率の実験データを一つのパラメーターで再現することに成功した。

1 Introduction

フラレンの崩壊する過程としては中性 C_2 分子放出が主なものであり、特に C_{60}, C_{70} はその高い対称性からその他のフラレンに対して安定であることが知られている。この高い安定性から、近年 C_{60}^+, C_{70}^+ を用いたガスおよび物質表面への散乱実験が多くなされてきている。フラレンイオンのビームを用いた実験では、そのビーム粒子の持つ内部エネルギーは実験結果を定量的に考察する際に重要な役割を果たす。しかし、フラレンイオンの内部エネルギーはその生成法によって大きくことが知られており、プラズマタイプイオン源を用いた場合については未だ十分な知識は得られていない。今回、我々はプラズマタイプイオン源を用いて得られるフラレンイオンビームの内部エネルギー分布についてその崩壊レートを測定することにより研究を行なった。

2 Experiments

C_{60} イオンを生成するために我々は以下のような手法を用いた。約 6mm 隔てて設置されたフィラメントと陽極の間に 70V の電位差をかけ、その領域に Xe ガスを導入することにより、アーク放電を起こす。この軸上に約 30mg の C_{70} 粉末を入れた可動な容器を挿入すると、 C_{70} 粉末はタングステンのフィラメントによって 500 °C 以上に加熱され昇華する。フィラメントから放出された放電電子は陽極へ加速され、ガス状の C_{70} を電子衝撃によってイオン化する。このとき、放電電子の持つエネルギーは大まかにフィラメントと陽極間の電位差に対応し、我々の場合 70eV 程度となる。この値は C_2 放出を起こすのに十分であり、イオン源内でフラレンイオンは放電電子

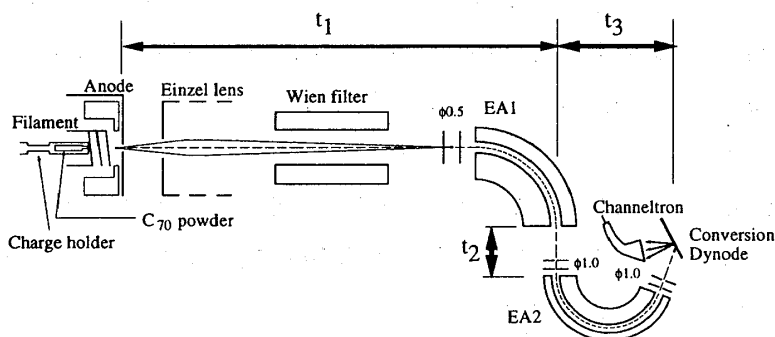


図 1: A schematic view of experimental set up.

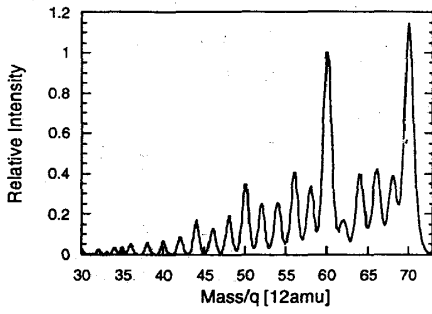
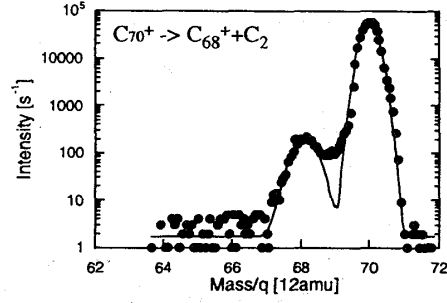


図 2: Typical mass spectrum of fullerenes.

図 3: Energy spectrum of C_{70}^+ . Solid line represents a fitted Gaussian curve.

との散乱により順次、崩壊していく。イオン源内で生成されたイオンは1～10 kVで引き出され、集束レンズを経てウィーンフィルターに入り、速度選別される。さらに下流に2台のエネルギー分析器を設置し、崩壊レートの測定を行なった。まず、1台目のエネルギー分析器(EA1)を用いてイオン源を出てからEA1に入射するまでに崩壊してしまったイオンを除去し、EA1を出た時点で一つのフラレンサイズを選択する。EA1を出てから2台目のエネルギー分析器(EA2)に入るまでの間に崩壊したイオンはEA2によって分析される。イオンの検出はconversion dynodeから放出される2次電子をチャンネルトロンで受け、パルスカウンティングモードで観測することによって行なった。このセットアップにおいて、フラレンイオンがイオン源を出てからEA1の出口まで到達する時間は加速電圧を V_a とすると $t_1 = 2.64 \times 10^{-4} \sqrt{n/V_a}$ (s)となり、EA1の出口からEA2の入口までは $t_2 = 1.23 \times 10^{-5} \sqrt{n/V_a}$ (s)、EA2の入口から検出器に入るまでの時間は $t_3 = 3.81 \times 10^{-5} \sqrt{n/V_a}$ (s)となり、加速電圧を変化させることによってフラレンイオンの飛行時間を変化させることができる。

3 Results and Discussion

図2にイオン源から得られた質量分布を示す。フラレンイオンのピークは C_{70}^+ から C_{32}^+ まで C_2 間隔に広く分布し、イオン源内の崩壊過程としては C_2 放出が主過程であることを暗示している。次に図3にEA2による典型的なエネルギースペクトルを示す。図から明らかにフラレンイオンは C_2 放出過程を経て崩壊している事がわかる。各々のピークはガウス分布でフィットすることができ、それらを積分することにより、各々のピークの強度とした。このようにして得られた強度からEA1-EA2間での崩壊確率を出し、各フラレンに対してプロットしたものを図4に、 C_{66}^+ 、 C_{62}^+ 、 C_{60}^+ の崩壊確率の加速電圧依存性を図5に示す。

フラレンイオンの崩壊確率の飛行時間依存性を論じる場合、その冷却過程としては内部エネルギーに分布を考慮することによって生ずる evaporating cooling と光子の放出による radiative cooling が良く知られている。我々の場合、飛行時間が短いので(典型的には30 μ s) evaporating cooling の効果が radiative cooling よりも大きいことが予想される。よって、崩壊確率の飛行時間依存性から内部エネルギー分布について議論することが可能である。

プラズマ領域ではフラレンイオンは放電電子との散乱によって連続的に加熱されていることが予想される。このような状況はKlotsが提唱している evaporative ensemble[1] を形成する為の初期状態と良く似ている。彼は evaporative ensemble の内部エネルギー分布をその形成時間 t_0 を用いて、次のように与えている。

$$p_n(E) \sim \left\{ \exp(-k_n(E)t_0) - \exp\left(-k_{n+2}(E^*)t_0\right) \right\} \quad (1)$$

ここで $k_{n+2}(E^*)$ と $k_n(E)$ はそれぞれ $C_{n+2}^+(E^*)$ と $C_n^+(E)$ の崩壊定数である。 E^* は C_{n+2}^+ の持つ内部エネルギーであり、この C_{n+2}^+ が崩壊してできた C_n^+ は内部エネルギー E を持っている。我々の場合は放電は連続的であり、形成時間 t_0 を与えることができない。そこで形成時間 t_0 の代わりにプラズマ領域での平均滞在時間に相当する閉じ込め時間 τ_n を用いて C_n^+ に対する内部エネルギー分布を

$$p_n(E) \sim \left\{ \exp(-k_n(E)\tau_n) - \exp(-k_{n+2}(E^*)\tau_{n+2}) \right\} \quad (2)$$

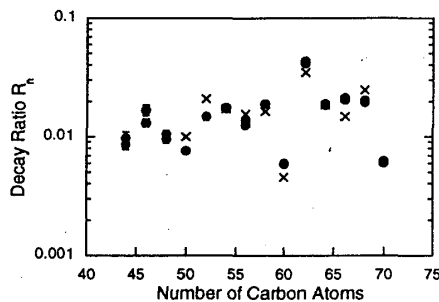


図 4: Decay ratio for each fullerene ions. Cross symbols are calculated results and circles are experimental data. These calculations are performed with $\tau_{60} = 1 \times 10^{-5} s$.

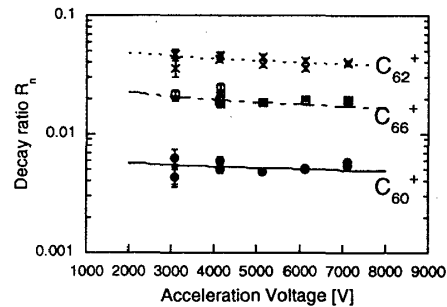


図 5: Decay ratio vs acceleration voltage for C_{60}^+ (solid line and circle), C_{66}^+ (dashed line and squares) and C_{62}^+ (dotted line and cross). These calculations are performed with same parameter $\tau_{60} = 0.7 \times 10^{-5} s$.

のように仮定する。閉じ込め時間 τ_n は次の式で与えられる [2]。

$$\tau_n = \frac{V}{S} \left(\frac{m_i}{kT_e} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{1}{2} \right). \quad (3)$$

ここで、 S はイオン源内の表面積、 V はその体積、 T_e はプラズマの電子温度である。この式から、 τ とクラスターサイズ n の間には $\tau_n \propto \sqrt{n}$ の関係があり、すべての C_n^+ に対する τ_n は C_{60}^+ の閉じ込め時間 τ_{60} から上記の関係式を用いて計算することが可能である。我々の実験装置の場合 τ_{60} のオーダーは約 10^{-5} 秒程度であることが予想される。一方、崩壊定数 k は Finite Heat Bath (FHB) 模型 [3] を用いて isokinetic temperature T_b を用いて

$$k(T_b) = A \exp \left(-\frac{E_a}{k_B T_b} \right). \quad (4)$$

のように与えられる。ここで E_a は C_2 放出過程に対する活性化エネルギーであり、 C_n ($n=48$ to 80) に対しては Klots がその相対値を実験値から引き出しており、さらに C_{60} に対して $E_a = 5.2 eV$ を提唱している [3]。 A は半経験的に

$$A = 3 \times 10^{13} n^{2/3} \exp \left(6/n^{1/3} \right) \quad (5)$$

で与えられる [4]。 Isokinetic temperature T_b と遷移状態の温度 $T^\ddagger$ 、内部エネルギー E の関係は次式で与えられる [3][5]。

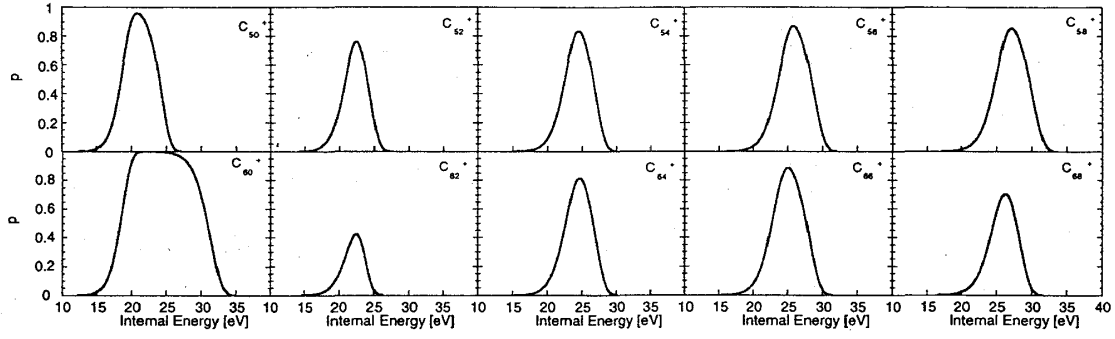
$$E = \bar{E}(T) - k_B T \quad (6)$$

$$T = T_b \frac{\Delta E_a / C k_B T_b}{1 - \exp(\Delta E_a / C k_B T_b)} \quad (7)$$

$$T^\ddagger = T_b \frac{\Delta E_a / C k_B T_b}{\exp(\Delta E_a / C k_B T_b) - 1} \quad (8)$$

$\bar{E}(T_b)$ は isokinetic temperature T_b でのカノニカルエネルギー、 C は熱容量から 1 を引いたものである。 C_{60} のカノニカルエネルギーと熱容量は実験による基本振動の振動数のセット [6] を用いて計算できる。 C_{60} 以外のものに対しては C_{60} の値をスケーリングすることによって計算を行なった。FHB 模型を用いれば、親イオンの遷移状態の温度が娘イオンのそれと等しい ($T_d = T^\ddagger$) とおくことによって娘イオンの崩壊定数も計算することができる。これらの式を用いて、親イオンの強度は

$$I_n = \eta \int_0^\infty dE p_n(E) \exp(-k_n(E)(t_1 + t_2 + t_3)) / \tau_n \quad (9)$$

図 6: Resultant internal energy distribution for C_{50}^+ to C_{68}^+ .

で与えられる。ここで η は幾何学的条件から来る定数である。この親イオンから EA1-EA 2 間で崩壊して得られる娘イオンの強度は

$$I_d = \frac{\eta}{\tau_n} \int_0^\infty dE p_n(E) \exp(-k_n(E)t_1) \times \frac{k_n}{k_n - k_{n-2}} [\exp(-k_{n-2}(E_d)t_2) - \exp(-k_n(E)t_2)] \times \exp(-k_n(E)t_3). \quad (10)$$

となる。よって、観測される娘イオンの親イオンに対する比は $R_n = I_d / I_n$ となる。

以上の式から一つのパラメーター τ_{60} を用いることによってすべての実験結果を計算することができる。図 4 は ($n=50$ to 68) に対する計算結果である。すべての実験データは一つのパラメーター $\tau_{60} \simeq 1 \times 10^{-5}(s)$ でよく再現できている。この時の内部エネルギー分布を C_{44}^+ から C_{68}^+ までについてグラフにしてみると図 6 のようになる。これらの内部エネルギー分布は安定であるものほど広い分布を持つことになっており、明らかに熱平衡の時のものとは違っている。

4 Conclusion

我々はプラズマタイプイオン源から得られるフラレーンイオンの質量分布およびその崩壊過程について注目した。質量分布は C_{70}^+ から C_{32}^+ まで C_2 おきに広く分布し、これはイオン源内で C_2 放出過程が主過程であることを示している。FHB 模型を evaporating ensemble の考え方とともに考えることにより、各々のフラレーンに対する崩壊確率とその加速電圧をよく再現することができた。この計算において我々は一つのパラメーター τ_{60} をもちい、その値は $\tau_{60} \simeq 1 \times 10^{-5}(s)$ となり、実験装置の幾何学的条件と一致した。これらのことから、プラズマタイプイオン源のアーカ放電の物理的状態は evaporating ensemble の初期状態と酷似していることがわかった。

参考文献

- [1] C.E. Klotz, Z. Phys. D5 (1987) 83.
- [2] G.J. Schulz et al., Phys. Rev. 98 (1955) 1942.
- [3] C.E. Klotz, Z. Phys. D21 (1991) 335.
- [4] C.E. Klotz, Z. Phys. D20 (1991) 105.
- [5] P. Sandler et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96 (1992) 1195.
- [6] V. Schettine et al., J. Chem. Phys. 101 (1994) 11079