

FT-ICR 質量分析装置による Si クラスタと NO および C₂H₄ の化学反応

(1.東大工・2.東大院工) 河野正道¹・井上修平²・丸山茂夫^{1,2}

Chemical reaction of Silicon clusters with NO or C₂H₄ by FT-ICR mass spectrometer.

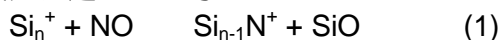
(The Univ. of Tokyo) M. Kohno, S. Inoue and S. Maruyama

【はじめに】Si クラスタの幾何構造に関する研究は、理論、実験両面からの多くのアプローチが進められているが、比較的サイズが大きな Si クラスタではクラスタの生成自体が容易でないうえ、分光学的手法の適用は困難であり、化学反応性の測定が有用な手法となる。また Si クラスタの化学反応性に関する研究においては、過去にエチレンとの反応実験がイオンドリフトチューブ⁽¹⁾および FT-ICR 質量分析装置⁽²⁾を用いて行われたが、両者の結果の間に違いが生じていたため、再検討の必要があった。今回は FT-ICR 質量分析を用いて Si クラスタと NO および C₂H₄ の化学反応実験やレーザーアニーリング実験・光解離実験等を行い、Si クラスタの構造や反応ガスの種類による反応機構の違い等を検討したので報告する。

【実験】FT-ICR 質量分析は強磁場中でのイオンのサイクロトロン運動に着目した質量分析である。Si クラスタイオンは、レーザー蒸発超音速膨張クラスタ源によって生成され、6Tesla の超伝導磁石内の ICR セルに直接導入される。この際にヘリウムとともに超音速で飛行するクラスタイオン群を減速し、電場を用いることによって ICR セル内にトラップする。セルにトラップされたクラスタに対し SWIFT (Stored Waveform Inversed Fourier Transform) という手法を用い、目的とするサイズ以外のクラスタをセルから追い出した後にクラスタの内部温度を下げるため Ar ガス(1×10⁻⁵Torr 室温)を導入した。その後、反応実験を行う場合は反応ガスを導入し、また光解離実験を行う場合は 355nm のレーザー光を照射した。

【結果と考察】Si クラスタとエチレンの反応では既に報告⁽³⁾したように、生成物のできたにはいわゆるマジックナンバー的なものがあることが分かり、水素原子が吸着することにより反応性の高いサイトが埋められてしまうと反応がそれ以上進まないことが確認された。また本研究で反応実験を行った範囲(11~30 量体)において、その反応定数の傾向が過去に行われたイオンドリフト実験⁽¹⁾と定性的にほぼ一致した結果が得られた。エチレンガスと Si クラスタの反応は概ねエチレン分子が単純に化学吸着していくものであったため、Si クラスタとエチレンガスの反応では、エチレン分子が自らのダブルボンドを切ってクラスタに存在する反応活性なサイト(ダングリングボンドをもつ Si 原子)と結びつくことにより安定な状態に落ち着くという反応機構が考えられる。

Fig.1 にサイズ選択後に 10⁻⁵ Torr の NO と 10s 反応させた場合の結果を示す。Si₂₁⁺と 24 量体以上では Si 原子が一つとれて N 原子に置き換わっているが、20,22,23 量体の場合は、より小さなサイズに壊れた。Si₂₁ と 24 量体以上の場合には、式(1)のような Si 原子の引き抜き反応が起きると考えられる。



さらに 20,22,23 量体についても、生成物は常に N 原子を持つことから初期的には式(1)の引き抜き反応が起きていると考えられる。その後、サイズの大きなクラスタは反応による発熱エネルギーを自分の振動モードで吸収することで構造を保つことができるが、サイズの小さなクラスタでは、反応熱を自分の振動で吸収しきれないため、そのエネルギーを逃がすために解離に至ってしまうとも考えられる。しかし、20,22,23 量体の場合と 21 量体及び 24 量体以上のサイズで反応の様相が極めて顕著に変わることや、Jarrold らが Si クラスタのイオンドリフト実験⁽⁴⁾において 25 量体前後で構造が変化すると報告していることを考慮すると、もともとの幾何学構造が異なっているということも十分考えられる。

Fig.2 に紫外レーザーによる解離実験の結果を示す。反応実験と同じく、SWIFT によりあ

るサイズを残し、解離レーザー(Nd:YAG, 3rd harmonic)を照射した .parent は壊れなかった親イオンであり、それより小さなサイズのクラスターが解離により生成されている。この結果は過去に行われたレーザーによる解離実験⁽⁵⁾や、希ガス分子との衝突による解離実験⁽⁶⁾の結果とほぼ完全に一致しており、この結果から 21 量体や 24 量体以上でも同程度の割合で解離すること、また、22, 23 量体ではほぼ同程度の量の二種類に壊れることが分かる。さらに、レーザー解離と希ガスとの衝突解析の結果が一致することから、Fig.2 のプロセスは単純な熱的プロセスと考えられる。反応による解離パターンからはこのように二種類の解離パターンを示すものは見られないこと、レーザー解離においては、24 量体以上のサイズでも特別に解離しにくいこともないことから一見、反応による解離プロセスは熱的なプロセスでは説明できないかに見える。一方、例えば Si_{22}^+ が式(1)の反応で Si_{21}N^+ となり、付加した N 原子がクラスターの解離過程には影響していないと考えると、Fig.2 の Si_{21}^+ $\text{Si}_{11}^+ + \text{Si}_{10}$ と良く対応していて Si_{11}N^+ が残ると考えられる。同様に $\text{Si}_{23}^+ + \text{NO}$ の場合のフラグメント Si_{12}N^+ も一応説明できる。このように考えると、すべてのサイズのクラスターが最初に式(1)の反応を経て、この反応熱を吸収できるか否かが解離するか否かを決定していると考えられる。さらに、20~24 量体程度のサイズがこの解離のしきい値近くにあり、極めて敏感に解離するか否かが決まり、例えばレーザー解離では Si_{22}^+ の子イオンとして Si_{12}^+ と Si_{15}^+ の両者が選択されるが、反応後の解離においては、より活性化エネルギーの小さい Si_{12}N^+ のみを選択されると考えられる。

【参考文献】

(1) M.F. Jarrold and J.E. Bower, *J.Chem.Phys.*, **96**, 9180 (1992). (2) S. Maruyama, L.R. Anderson and R.E. Smalley, *J.Chem.Phys.*, **93**, 5394 (1990). (3) S. Maruyama, M. Kohno and S. Inoue, *Therm.Sci.Eng.*, **7-6**, 69 (1999). (4) R.R. Hudgins, M.Imai, M.F. Jarrold, Philippe Dugourd, *J.Chem.Phys.*, **111**, 7865 (1999). (5) Q.L. Zhang, Y.Liu, R.F. Curl, F.K. Tittel, and R.E. Smalley, *J.Chem.Phys.*, **88**, 1670 (1988). (6) A.A. Shvartsburg, M.F. Jarrold, B.Liu, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, and K.-M. Ho, *Phys.Rev.Lett.*, **81**, 4616 (1988).

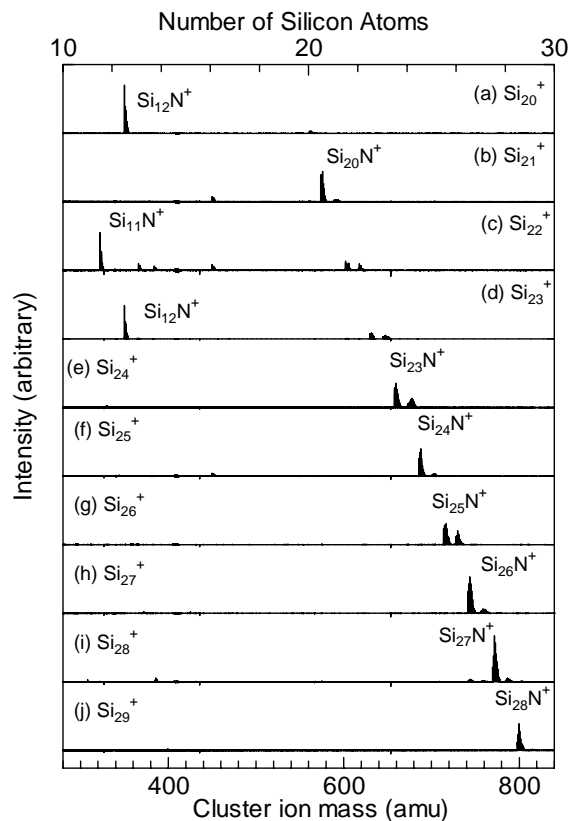


Fig.1 Chemical reaction of Si clusters with NO.

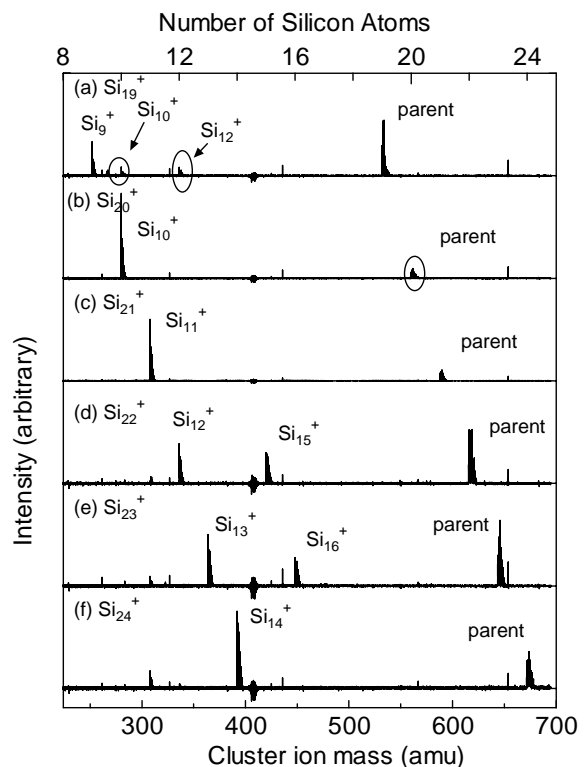


Fig. 2 Laser dissociation of Si clusters.