

シリコンクラスターのレーザー解離

Photo-Dissociation of Silicon Cluster

伝正 丸山 茂夫(東大工)
機学 坂本 雄志(東大工学)

機学 *木村 大(東大工院)
伝正 井上 満(東大工)

Shigeo MARUYAMA, Dai KIMURA, Yu-shi SAKAMOTO and Mitsuru INOUE
Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The photo-fragmentation characteristics of small silicon clusters were studied with the reflectron type time-of-flight (TOF) mass spectrometer. Positive silicon clusters of 1 to 11 atoms were generated by the laser-vaporization supersonic-expansion cluster source. After the mass selection, the focused 3rd harmonics of Nd: YAG laser was irradiated to the cluster beam in the field free region before the reflectron. The reflectron voltages were adjusted so that fragments that had lower kinetic energy could be distinguished by the arrival time to the MCP ion detector. The measured fragmentation patterns from Si_x ($6 \leq x \leq 11$) were compared with a simple estimation based on *ab initio* binding energy of Si_x^+ ($2 \leq x \leq 10$) clusters.

Key Words: Time of Flight, Cluster, Laser, Fragmentation, Reflectron, Silicon

1. はじめに 原子・分子クラスターとレーザー光との干渉に関しては多くの応用の可能性が示唆されているにも関わらず、その物理機構には未知の部分が多い。理論的には、量子分子動力学法を用いた取り扱いが進められているが、実験的に一定のサイズのクラスターが一定の波長のレーザー光によってどの様に干渉を受けるかといった基礎的な知見が要望されている。著者らは前報¹⁾において原子数 2~6 のシリコンクラスターイオンに 355nm のレーザー光を照射し、解離の傾向を検討したが、本報においては、より大きいシリコンクラスター(原子数 6-11)に着目し、マスゲートによる質量選別などの実験装置の改良の上で、同様の実験を行った。

2. 実験装置 レーザー蒸発・超音速膨張法により生成されたクラスターは、Fig. 1 に示すように、イオン加速部において、イオン化用レーザーによってイオン化されると同時に予め電極間に加えられた電場によって二段加速された後、イオン偏向板により飛行方向を補正される。解離実験を行う際は、マスゲートに加速電圧以上の高電圧を加えておき、適切な時間にパルス的に電圧を下げることで特定の質量のクラスターのみを通過させた後、解離用レーザーを直交方向から照射してクラスターを解離させる。レフレクターにより跳ね返されるのにかかる時間はイオンの質量により異なるため、最終的にマイクロチャンネルイオン検出器(MCP)に到着する時間は解離する前のイオン及び解離してできた各質量のフラグメントイオンではそれぞれ異なり、既知の装置寸法、加速電圧を用いて計算

することができる。マスゲート、解離用レーザーを用いない場合は通常の質量分析となる。

3. 実験結果 Fig. 2 にシリコンクラスターの質量スペクトルの例を示す。横軸はシリコンの原子数である。また、このスペクトルは 100 回のデータを平均したものである。このスペクトルにおいては原子数が 11 より大きいクラスターのピークは認められない。イオン化には ArF エキシマレーザー(193nm, 15mJ/cm²)を用いており、大きいサイズのクラスターはイオン化と同時に解離してしまっていると考えられる。実際に、イオン化用レーザーのフルエンスを 0.5mJ/cm² 程度まで小さくすることにより大きなクラスターの質量スペクトルが検出された。

解離実験では 0.3 秒毎に解離用レーザーの ON/OFF を繰り返し行い、それぞれについて 200 回のデータを平均したスペクトルを得た。Fig. 3 に例として Si_8^+ の解離実験で得られたスペクトルを示す。

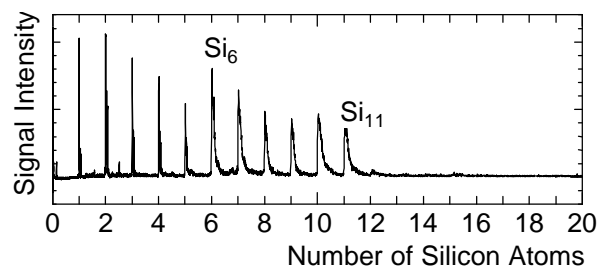


Fig. 2 Mass Spectrum of Silicon Clusters

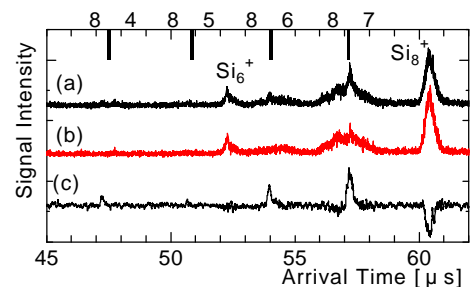


Fig. 3 Spectra of Fragment Ions from Si_8^+

(a) With Zap Laser ; (b) Without Zap Laser ; (c) (a - b) × 3

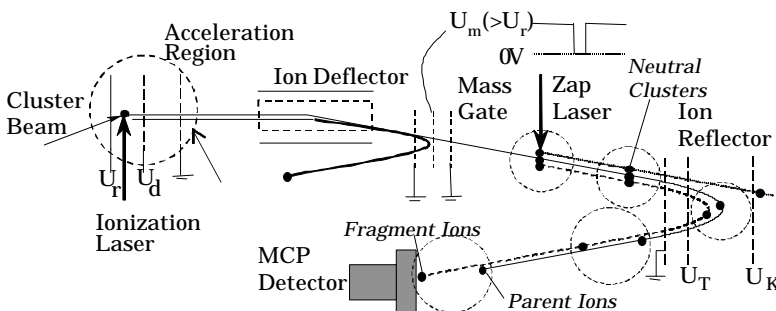


Fig. 1 Schematics of Fragmentation Experiment

横軸はイオン化用レーザー照射からの経過時間である。解離用レーザーには Nd:YAG レーザー (3 倍波, 355nm, 20mJ/cm²) を用いた。(a)が解離用レーザーを照射した場合、(b)が照射しない場合、(c)はそれらの差を取ったものであり解離用レーザー照射の効果のみを見ることができる。また、各電圧、装置寸法より計算されたそれぞれの大きさのフラグメントイオンの到着時刻を併せて示しており、これに対応した時刻にピークが認められる。親イオンの減少量がほぼフラグメントイオンの総量と等しいことから、ほとんどすべてのフラグメントイオンを検出していることが分かる。解離用レーザーを照射しない場合のスペクトルにおいても小さいピークが認められる場合があるが、これは、イオン化用レーザー照射により励起されたクラスターが加速領域を通過後に解離して生じたものが、解離用レーザー照射により生じたフラグメントと同じ時刻に MCP に到着したためと考えられる。

同様に $Si_6^+ \sim Si_{11}^+$ について解離実験を行った結果得られた差のスペクトルを Fig. 4 に示す。横軸は到着時刻をシリコンの原子数に換算したものである。尚、 $Si_2^+ \sim Si_5^+$ の解離実験においては、ほとんどが中性のシリコン原子を一つ失ったフラグメントイオンのみが検出された⁽¹⁾。 Si_8^+ 以下では中性のシリコン原子を一つ失ったフラグメントイオンのピークが最も大きくなっているのに対して、より大きいシリコンクラスターについては Si_9^+ 、 Si_6^+ 、 Si_{10}^+ 、 Si_6^+ 、 Si_{11}^+ 、 Si_7^+ 、 Si_6^+ のピークが特徴的に大きくなっている。

4. 考察 シリコンクラスターイオンはレーザーの光子のエネルギーによって最終的に振動励起され、いくつかのイオン及び中性のクラスターに解離すると考えられる。その際、質量の大きいクラスターの方が一般にイオン化ポテンシャルが小さく (Fig. 6)、陽イオンになりやすいと考えられる。また、仮に中性の原子が一つずつ解離していくと考えると、 Si_{11}^+ 、 Si_7^+ 、 Si_6^+ に対して、 Si_{10}^+ 、 Si_6^+ などの特徴が説明できない。これらのことから、 Si_n^+ の解離過程として $Si_n^+ \rightarrow Si_x^+ + Si_{n-x}$ (x = n - x) の一段反応が支配的であると考えると、解離後の結合エネルギーの和を $E_{nx} = E_n + E_{n-x}$ として、親クラスター Si_n からのフラグメント Si_{nx} の割合を $P_{nx} = \frac{\exp(E_{nx}/kT)}{\sum \exp(E_{mi}/kT)}$ のように仮定し、 $kT = 0.5$ eV の場合について解離パターンを予測したものを Fig. 5 に示す。ここで、結合エネルギーとして HF(MP4) による理論計算の結果⁽²⁾ を用い (Fig. 6)、イオンと中性クラスターのエネルギーの違いについては無視した。また、実験結果は得られたスペクトルのピークの時間積分値をフラグメント全体に対する比で示してある。若干の差はあるものの、結合エネルギーのみを考慮したこのようなシンプルな考え方で大まかな傾向が記述できていることが分かる。しかし、 $Si_9^+ \sim Si_{11}^+$ については比較的大きなずれがあり、イオンと中性クラスターの結合エネルギーの差異や、動的な解離過程の影響などが考えられるが、理論計算のエネルギー値にもかなりの不確かさが見込まれることから、解離パターンの差がどの程度の結合エネルギーの差異と対応するかを知るために、実験結果から逆にシリコンクラスターの結合エネルギーを推定してみた。前述の式に代入して実験結果と近いフラグメントパターンが得られるように結合エネルギー分布に最適化を施した。出発点として Fig. 6 に示した理論計算の結果⁽²⁾ を用い、ランダムに選んだサイズのクラスターの結合エネルギーを微小変化させ、実験結果との差が小さくなる方向を選択する。これを収束するまで繰り返す。この結果、Fig. 5 に見られるように実験結果とほぼ一致するフラグメントパターンを予測でき

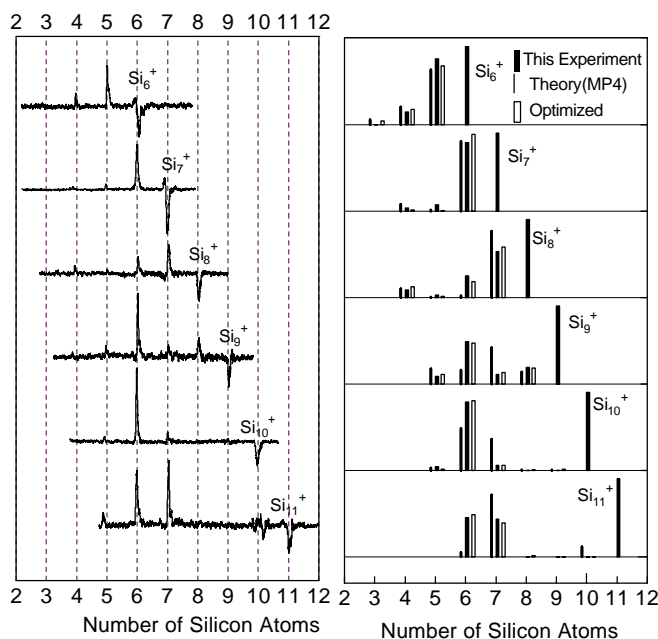


Fig. 4 Spectra of Fragment Ions from $Si_6^+ \sim Si_{11}^+$

Fig. 5 Predicted Fragment Patterns

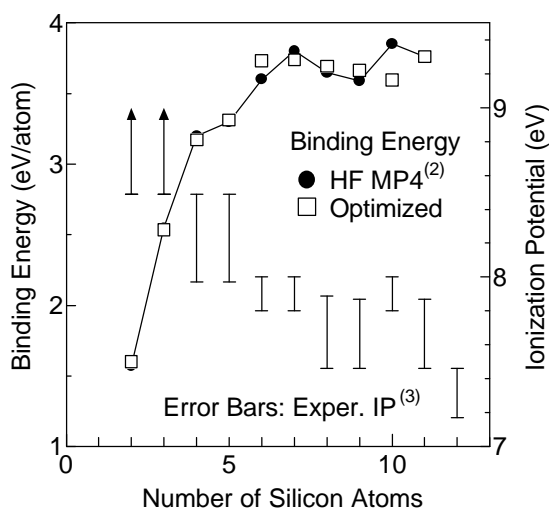


Fig. 6 Optimized Binding Energy and Ionization Potential

る結合エネルギー分布 (Fig. 6) が得られた。元の理論値と比較して大まかな傾向は一致しており、結合エネルギーが解離パターンに与える影響が大きいことが分かる。

5. 結論 $Si_2^+ \sim Si_{11}^+$ のサイズのシリコンクラスターイオンと 355nm のレーザー光との干渉について以下の知見を得た。 Si_8^+ 以下では中性のシリコン原子を一つ失う解離過程が最も起こりやすい。これより大きい場合は、 Si_9^+ 、 Si_6^+ 、 Si_{10}^+ 、 Si_6^+ 、 Si_{11}^+ 、 Si_7^+ 、 Si_6^+ の特徴的な解離過程が存在する。また、理論値との比較から解離過程を支配する条件として結合エネルギーの占める割合はかなり大きいと考えられる。

本研究は文部省科学研究費 (基盤研究 B) による補助を受けた。

参考文献

- (1) 丸山・他 3 名, 第 34 回伝熱シンポ (1997), 687.
- (2) M. V. Ramakrishna and A. Bahel, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996), 9833.
- (3) K. Fuke・他 3 名, *J. Chem. Phys.*, 99 (1993), 7807.