

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2005 ～ 2008  
 課題番号：17360023  
 研究課題名 (和文) レーザープラズマ真空紫外光源を励起源とする水クラスターの複合電子励起過程の研究  
 研究課題名 (英文) The study of the complex electronic excitation process in water clusters by laser plasma ultra-violet light source  
 研究代表者  
 荒川 一郎 (ARAKAWA ICHIRO)  
 学習院大学・理学部・教授  
 研究者番号：30125976

研究成果の概要：レーザープラズマ真空紫外光源を整備，改造し，同時に二つの異なる波長で試料を励起できる実験装置を完成した．低温面に凝縮した希ガス固体表面の上に作成した水クラスター，および水とメタン，二酸化炭素等の複合クラスターを標的として，真空紫外線励起により起こる脱離現象を観測し，脱離種とその励起エネルギー依存性を系統的に調べた．その結果，水クラスターについてはプロトンの付加したクラスター（分子数 20 程度まで）の脱離が優勢であること，それらがバルク氷の破碎生成物ではなく，希ガス固体表面で孤立したクラスターがほぼそのまま脱離すること，希ガスの励起を吸収してイオン化と脱離を起こすこと，などを明らかにした．水とメタンとの複合クラスターでは，クラスターのイオン化の際に，水とメタンのどちらの分子がイオン化されるかによって，脱離種の分子構成に違いが現れることを示唆する結果を得た．また真空紫外線によって起きたと思われる光化学反応により，メチルアルコール，エタンと思われる分子種を脱離イオンの中から見いだした．この生成過程の詳細は今後の研究課題である．

交付額

(金額単位：円)

|         | 直接経費       | 間接経費    | 合計         |
|---------|------------|---------|------------|
| 2005 年度 | 3,800,000  | 0       | 3,800,000  |
| 2006 年度 | 9,300,000  | 0       | 9,300,000  |
| 2007 年度 | 900,000    | 270,000 | 1,170,000  |
| 2008 年度 | 900,000    | 270,000 | 1,170,000  |
| 年度      |            |         |            |
| 総計      | 14,900,000 | 540,000 | 15,440,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：表面・界面物性，原子・分子物理，放射線・X線・粒子線，分子性固体，光物性

## 1. 研究開始当初の背景

水を対象とする広範な研究の中でも、化学反応の舞台として水・氷の表面の役割の研究は注目されてきた分野である。特に水クラスターは、身近なところでは、大気中での種々の反応（大気汚染、オゾン層の破壊、等）、遠くは宇宙の星間塵上での反応（ $H+H\rightarrow H_2$ 、有機物の生成、等）等に関連して研究が進められてきた。実験では固体の氷表面を対象としたものが多い、クラスターを対象とする実験では、その生成源として分子線クラスターの手法がとられている。希ガス固体などの表面上の水に着目した研究は、他に左右田等の仕事が報告されているものの、数は少ない。本研究は、水クラスターの実験的な研究に新しい手法を提案するものと位置づけることができる。

## 2. 研究の目的

- (1) レーザープラズマ真空紫外光源から出射されるエネルギーの異なる二つの光子束により、クラスター系に同時に複合した電子励起状態を生成してその反応過程を探る新しい分光法を開発する。
- (2) 上記の手法を用いて、まだ不明の部分の多い水/希ガス固体吸着系からの水クラスターイオンの電子遷移誘起脱離の機構を解明する。
- (3) 水クラスターに異種の分子が取り込まれた分子集団（ヘテロクラスター）で起こる種々の反応を実験的に研究するための新しい手法を開発する。

## 3. 研究の方法

本研究に用いた実験方法には二つの特徴がある。第一は、我々が独自に開発したレーザープラズマ真空紫外光源（LPLS）を励起光源として、吸着クラスター系に同時に複合した電子励起状態を形成する方法である。LPLSは、波長分解能 $\lambda/\Delta\lambda=100$ で、10ns程度のパルス幅に $10^6\sim 10^8$ の光子が得られ、パルス光源としてはシンクロトロンを遥かにしのぐ強度を持つ。第二は、希ガス固体表面上に物理吸着した島状の水クラスターを標的として取り上げたことである。水/希ガス固体吸着系の様に、吸着分子間の相互作用が、下地-吸着分子間の

それに比べて圧倒的に大きい物理吸着系では、吸着分子が層状成長をせず、島状構造すなわちクラスターを形成する。分子線クラスターの手法を代表とする気相での実験と比較したとき、標的の密度が高いという、実験上本質的に有利な長所を持っている。

この方法により、希ガス固体表面上で水クラスターと他の分子種との複合クラスターを準備し、真空紫外光で励起することで反応を誘起することができる。しかも二つの異なるエネルギーの光子を同時に照射することで、例えば、脱離を誘起する励起を与えながらクラスター内に別の反応を誘起する励起を、あるいは中性で脱離する粒子を脱離後にイオン化するなどの複合的・選択的な操作が可能である。また脱離するクラスターを飛行時間法で分離することにより、サイズの異なるクラスターを同時に観測し、サイズの違いによるクラスターの反応性の違いを明瞭に比較することができる。

## 4. 研究成果

- (1) レーザーで生成されたプラズマから放出される光を、それぞれ分光器を備えた二つのビームラインを経由して、波長36~108nmおよび4~108nmの範囲の任意の二つの波長の真空紫外光を試料に同時照射できる光源を完成した。本光源からのパルス光の時間幅は10ns、1パルスあたりの光子数は百万~一億に達し、吸着系から光励起脱離してくるイオン種の飛行時間法による質量分析において十分な分解能と信号強度が得られた。
- (2) 低温ヘリウムガスフロー型のクライオスタットに取り付けた銅下地表面に希ガス固体膜を準備しその表面上の水とメタンの共吸着系からの光励起脱離イオンを観測した。

Xe固体表面に吸着量を変えて水だけをつけたときに脱離する水クラスターイオンの飛行時間スペクトルをFig. 1に示す。飛行時間の短い方から、プロトンの付着したモノマー、ダイマー、トライマー、・・・に対応している。水の吸着量が増えると収率が減少するという結果は、大きな水クラスター、さらに連続膜やバルク氷からはクラスターイオンの脱離は起こらないことを示している。別の実験

結果と合わせて、希ガス固体表面に孤立して存在するクラスターがほぼそのままの形で脱離するというモデルが妥当であることが明らかになった。

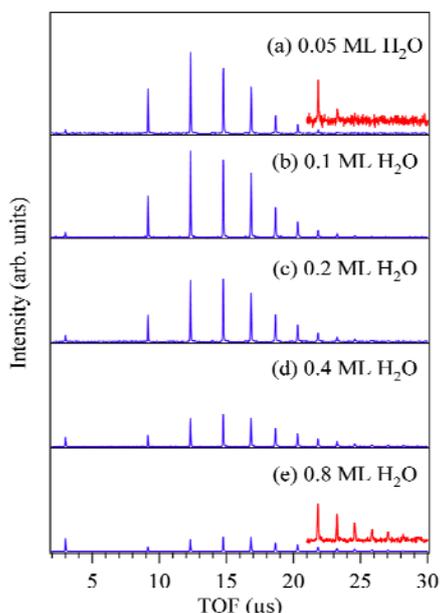


Fig. 1 脱離する水クラスターイオンの飛行時間スペクトル

Ne固体表面上に水とメタンを共吸着した系からの脱離イオンの質量スペクトルをFig.2に示す。種々の構成をとる水-メタン複合クラスターイオンが観測された。また質量数26-27に現れるイオンはエタンのフラグメント以外には考えられず、光励起による合成が起きていることを示しているが、その機構については今後の研究課題である。

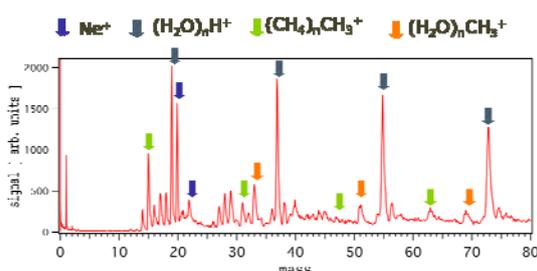


Fig. 2 水とメタンの複合クラスターイオンの脱離質量スペクトル

これらの脱離にもっとも寄与する励起は、それぞれの分子の光直接イオン化ではなく、希ガス原子の直接二重電離を経由した下地-吸着分子間の電荷移動によるイオン化過程であることが、収率の励起エネルギー依存性の測定から明らかになった。

(3) 共通の母クラスター（例えば水とメタンそれぞれ一分子からなるクラスター）からの脱離でも、どちらの分子が下地を経由してイオン化されるかによって、脱離するクラスターイオンの構成が変化することが明らかになった。二波長励起の実験手法（脱離過程と特定分子のイオン化を独立して制御する）により、この機構を解明しようと試みているものの、上記の(2)に述べた下地の強い影響に隠されて、まだ明らかになっていない。下地の励起を経ず、二波長ともクラスターの直接励起にチューニングして行う実験手法の開拓が課題となっており、現在進行中である。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 15 件）

(1) T. Tachibana, Y. Yamauchi, T. Miura, T. Hirayama, M. Sakurai and I. Arakawa, Photodesorption of ionized water clusters from water physisorbed on rare gas solids, *Surf. Sci.* **593** (2005) 264-268. July 2005 査読有.

(2) A. Tosaka and I. Arakawa, The comparative study of two dimensional condensation of Xe and Kr physisorbed on Ag(111) and Ag(100), *Surf. Sci.* **600** (2006) 1071-1076. January 2006 査読有.

(3) T. Hirayama and I. Arakawa, Exciton induced photodesorption in rare gas solids, *J. Phys. Cond. Matter* **18** (2006) S1563-S1580. July 2006 査読有.

(4) 荒川一郎, 平山孝人, 希ガス固体表面における電子遷移誘起脱離, *真空* **49** (2006) 593-599. October 2006 査読有.

(5) T. Tachibana, T. Miura, and I. Arakawa, Desorption of water cluster ion from the surface of solid rare gases, *Low Temp. Phys.* **32** (2006) 1092-1096. November 2006 査読有.

この他に 10 件発表。いずれも査読有り。

[学会発表] (計 49 件)

(1) T. Tachibana, T. Miura, and I. Arakawa, Desorption of water cluster ion from the surface of solid rare gases, European Conference on Surface Science, 4-8 September 2006, Paris, France.

(2) H. Kawashima, T. Kawarabuki, T. Tazawa and I. Arakawa, Electron stimulated desorption study of physisorbed hydrogen, 11th International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions, 11-15 March 2007, Berlin, Germany.

(3) T. Tachibana, T. Miura, and I. Arakawa, Desorption induced by electronic transitions at the surface of rare gas solids with physisorbed H<sub>2</sub>O, 11th International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions, 11-15 March 2007, Berlin, Germany.

(4) I. Arakawa, T. Tachibana, M. Morita, and T. Miura, Application of a laser plasma light source for photo-stimulated desorption and photochemistry of H<sub>2</sub>O clusters, 11th International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions, 11-15 March 2007, Berlin, Germany.

(5) I. Arakawa, Water subnanoclusters on the surface of rare gas solid: photodesorption and photochemistry, Faraday Discussion 141: Water - from interfaces to the bulk, 27 August 2008, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK.

(6) T. Ide, T. Shimizu, T. Miura, and I. Arakawa, Photon-stimulated desorption of water-methane complex clusters on the rare gas solid surface, 4th Vacuum and Surface Sciences Conferences of Asia and Australia, 29 October 2008, Kunibiki Messe, Matsue, Japan.

(7) D. Matsumoto, T. Ide, N. Ono, T. Miura, and I. Arakawa, Photon-stimulated desorption of water-methane complex clusters on the surface of rare gas solids, 12th International Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions, 22

April 2009, Callaway Gardens, Georgia, USA.

この他に国際会議で 4 件, 国内学会で 38 件発表.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

荒川 一郎 (ARAKAWA ICHIRO)  
学習院大学・理学部・教授  
研究者番号: 30125976

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

三浦 崇 (MIURA TAKASHI)  
学習院大学・理学部・助教  
研究者番号: 80337906

立花 隆行 (TACHIBANA TAKAYUKI)  
学習院大学・理学部・客員研究員  
研究者番号: 90449306