純古典的 2 体剛体衝突モデルに基づく 固体表面での分子線非弾性散乱の解析†

近藤剛弘*・森 大輔**・岡田隆太**・佐々木正洋**

加藤浩之*・山田太郎*・山本恵彦***・川合眞紀*, ****

*独立行政法人理化学研究所 川合表面化学研究室 ☎ 351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

**筑波大学大学院 数理物質科学研究科 物理工学系 ☎ 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

***独立行政法人産業技術総合研究所 中央第 2 エレクトロニクス研究部門

☎ 305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

****東京大学新領域創成科学研究科 ☎ 277-8561 千葉県柏市柏の葉 5-1-5-402

(2006 年 2 月 16 日受付; 2006 年 3 月 29 日掲載決定)

Analysis of the Molecular Beam Inelastic Scattering at Solid Surfaces Based on the Theoretical Model of Pure and Classical Binary Collision

Takahiro KONDO*, Daisuke MORI**, Ryuta OKADA**, Masahiro SASAKI**

Hiroyuki. S. KATO*, Taro YAMADA*, Shigehiko YAMAMOTO*** and Maki KAWAI*, ****

*Surface Chemistry Laboratory, RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research), 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198

**Institute of Applied Physics, The University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573

***National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Tsukuba Central 2, 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

****Department of Advanced Materials, University of Tokyo, Interdisciplinary Science Building 402, Kashiwa, Chiba 277-8561

(Received February 16, 2006 ; Accepted March 29, 2006)

The influence on the gas-surface inelastic collision processes at the well defined surfaces of molecular structural anisotropy, corrugation of the interaction potential and the center-of-mass position of the impinging molecules has been investigated utilizing a supersonic molecular beam technique in conjunction with the recently developed model calculation based on the simple and pure classical binary-collision. The model calculations are found to reproduce the obtained experimental results in details.

1. 研究背景

固体表面で起こる化学反応の最初のステップは気相中の分子と表面との衝突である。表面に衝突する分子の持つエネルギーは表面の格子振動や電子-正孔対励起、分子の内部エネルギー励起、あるいは分子の解離などへ散逸する。これら非弾性衝突過程は衝突分子と表面それぞれの化学的特性、衝突分子の配向やエネルギー状態、表面の温度や面方位など気体-表面間の衝突条件と密接に

関わっていることが知られている¹⁻⁶⁾。したがってそれぞれの要素が具体的にどのように非弾性衝突過程に影響を及ぼしているかを理解することが、化学反応を理解するうえで極めて重要となる。我々はこれまで、表面への衝突条件を選択的に制御できる超音速分子線を用い、様々な衝突条件が分子線非弾性散乱に及ぼす影響を単純な古典モデルに基づく解析によって明らかにしてきた⁷⁻²⁸⁾。この結果、それぞれの要素が及ぼす影響のみならず、分子の内部エネルギー励起を含む様々な非弾性衝突散乱過程が明らかとなってきた。

気体-表面間衝突における化学反応やエネルギー散逸を理論的に取り扱う場合、多フォノン生成などの表面へのエネルギー移動が(特に分子量の大きい分子の衝突に

† 第 25 回表面科学講演大会 (2005 年 11 月 17 日~11 月 19 日) で発表

E-mail: takahiro@riken.jp

E-mail: maki@riken.jp

においては顕著なために) 極めて重要となる²⁹⁾。従来, 分子量の小さい分子の反応や単フォノン過程は量子論で記述されてきたが, 分子量の大きい分子の反応や多フォノン過程の扱いには量子論のみの記述が困難であるため, 古典論が導入されている。Luntz らの提唱する遷移金属表面上での CH₄ の解離吸着モデル (Thermally-assisted-tunneling model) では古典論で扱われる表面の格子振動が, 量子論で記述される水素のトンネルによる CH₄ 解離吸着モデルにうまく組み込まれ, 実験的に得られた表面温度の及ぼす影響を再現している^{30, 31)}。また, 最近の Manson グループによる分子線散乱の理論^{32~34)}では, 気体-表面衝突時のエネルギー散逸を量子遷移頻度が少ない振動については量子論で, 逆に量子頻度が大きいフォノンや回転については古典論で扱っており, 我々が過去に計測した CH₄ 分子線散乱の実験結果を再現している^{35~37)}。これらの理論とは異なり, 多数の相互作用ポテンシャルを仮定し, 軌道計算で統計的に散乱を解析する方法も行われてきている^{29, 38~48)}。我々が用いる純古典モデルは解析解の得られる伝統的な古典論を新たに一部拡張したものであり, 様々な衝突条件が及ぼす非弾性衝突への影響を単純な計算から検証できる点で量子論との融合理論や統計的な解析とは異なり有用なモデルである。

本論文では, 分子構造異方性, 表面ポテンシャル凹凸, および衝突分子重心位置のそれぞれの衝突条件が及ぼす非弾性衝突散乱への影響について, 超音速分子線散乱法による計測と純古典的 2 体剛体衝突モデルに基づく解析の結果から総括して述べる。

2. 実験

本研究で用いた実験装置の詳細^{7, 18, 28)}は省略し, ここでは実験方法と用いた試料についてのみを述べる。超音速分子線はノズル先端の孔から真空中に自由ジェット膨張させたガス分子流の中心軸成分をスキマーで濾しとることで生成させた。入射分子線の並進運動エネルギーはノズル温度の制御と He ガスの混合 (シード法) により制御し, 飛行時間計測法により詳細なエネルギー分布プロファイルを確認した ($\Delta E/E < 20\%$)²⁸⁾。超高真空チェンバー内の試料表面で散乱した分子線は 2 段の差動排気チェンバーを兼ね備えた四重極質量分析器で検出した。試料表面を 0.1° の精度で回転させることにより分子線散乱強度角度分布を計測した (入射角度と散乱角度の和は 90 度に保たれている)。また, 試料表面で散乱した分子線を擬ランダムに整列した 255 個のスリットを持つ相互相関チョッパーで 196.1 Hz に変調し (時間分解能 20 μ s となる), 質量分析器のイオン化室までの飛行時間を

計測することで散乱分子線速度分布計測を行った。

Pt(111) 上の単原子層グラファイト (MG/Pt (111)) は, 表面温度 800 K の清浄 Pt(111) 表面に並進エネルギー 500 meV で CH₄ 分子線を入射角度 0 度から長時間照射することにより生成させた。この方法で作成したグラファイトは, エチレン曝露により形成する単原子層グラファイトなどとは異なり広範囲のドメインを配向性良く形成することが STM/LBH および LEED 計測により確認されている^{24, 26, 49, 50)}。

LiF(001) 表面は LiF ブロックを大気中で劈開し超高真空中で 650 K に長時間加熱することで清浄化した。清浄性の確認と入射方位角度の同定は He 原子線回折散乱計測によって行った²⁸⁾。

3. Ellipsoid Washboard Model

1966 年に提唱された hard-cube model (HCM)⁵¹⁾を基に様々な特徴を取り入れた古典的 2 体剛体衝突モデルが現在に至るまで提唱されている^{52~67)}。その多くは実験結果を再現できる特徴を兼ね備える一方でパラメータが増えて複雑化している点が難点であるが, 1990 年に Tully が発表した washboard model (WM)⁶⁵⁾は HCM の長所や単純さを損なうことなく表面凹凸の効果をうまく取り入れている。我々は WM に分子構造異方性や分子重心位置の影響を取り扱った ellipsoid model (EM)^{60~62)}を組み合わせた ellipsoid-washboard model (EWM) を新たに構築した²⁵⁾。EWM の概念図を Fig. 1 に示す。以下で EWM の仮定と計算式およびパラメータをそれぞれ記述する。

3.1 仮定

EWM の仮定は以下の 8 項目である。

- (1) 入射粒子は楕円率 e ($=b/a$), 質量 m , 並進エネルギー E_i , および回転温度 T_r を持つ楕円型剛体とする (Fig. 1 (a) 参照)。
- (2) 入射粒子の重心位置は非対称性パラメータ ε で表す (Fig. 1 (b) 参照, C₂H₆ のように重心位置が分子中心と一致する場合は $\varepsilon=0$ となる)。
- (3) 表面は実効的質量 M を持つ平板とし, その速度分布は表面温度 T_s に対応する Maxwell-Boltzmann 分布で広がっている。
- (4) 衝突時における表面接線方向 (局所的な接線方向) のモメンタムは保存する。
- (5) 表面平板は凹凸強度 α_m に対応した正弦的な凹凸を持つ (Fig. 1 (a) 参照, したがって衝突前後でグローバルな表面接線方向のモメンタムは保存しない)。
- (6) 吸引ポテンシャル W は入射/散乱粒子を加速/減速させる (Fig. 1 に示すようにグローバルな表面

Fig. 1. Schematic of ellipsoid-washboard model. (a) gas and surface treated in model. (b) gas collision with surface. The points C and Q in (b) represent the positions of the ellipsoid center and center-of-mass, respectively. The details of the model descriptions can be found in our original manuscript (reference 25).

垂直方向成分の速度を W に対応する速度だけ加速/減速させる)。

- (7) シャドーイング, 多重衝突, 面外散乱成分は計算結果に取り入れない。
- (8) 衝突分子の振動モードを無視する。

3.2 計算式

EWM 計算により散乱分子線強度の角度分布, 並進エネルギー分布, 回転エネルギー分布, トラッピング確率などを計算できるが, ここでは散乱強度角度分布 $I(\theta')$ のみを以下に示す。

$$I(\theta') = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_{-\pi}^\pi S(\eta, \frac{\omega}{V_r}) P_1(v_s) P_2(y) P_3(u) P_4(\omega) J(\alpha, v_s) d\eta dy d\omega du \quad (1)$$

ここで $S(\eta, \omega/V_r)$ は角速度 ω および表面との相対並進速度 V_r を持った分子が分子配向角度 η で表面に衝突する確率, $P_1(v_s)$ は散乱角度 θ' への散乱を満たすことができる表面速度 v_s の分布, $P_2(x)$ は凹凸表面の各点 x への衝突確率の分布 (x は計算便宜上 y に変数変換される), $P_3(u)$ は入射分子線の並進速度 u の分布, $P_4(\omega)$ は入射分子線の角速度 ω の分布である。 J は衝突条件

と 3.1 の仮定から導かれる。詳細は文献 25) を参考にされたい。

3.3 パラメータ

EWM 計算では $M, W, \alpha_m, e, \varepsilon$ の 5 つが Fitting 解析における可変パラメータとなる。楕円率 e が 1 の場合, (1) 式は WM の計算式と等しくなる。また凹凸パラメータ α_m が 0 の場合, (1) 式は EM と同じ結果を示し, $e=1$ 且つ $\alpha_m=0$ の場合は HCM と同じ結果を示す。したがって対象となる系に応じた Fitting 解析により, 可変パラメータの役割を 1 つ 1 つ吟味することができる。

本論文で記載した EWM 計算では, 超音速分子線の特性を基に, 入射分子線の並進速度分布を単色とし (これにより $P_3(u)=1$ となる), 回転温度 $T_r=0$ K とした (これにより $P_4(\omega)=1$ および $S(\eta, \omega/V_r)=1$ となる)。

また C_2H_6 散乱の計算では重心位置 I は $\frac{m_a \times m_b}{m_a + m_b} r_d^2$ に $m_a=15$ amu, $m_b=15$ amu および文献⁽⁶⁸⁾ 値 $r_d=0.154$ nm を用いて計算し, 楕円長軸の長さ b は 0.15 nm とした。我々の実験条件 $\theta + \theta' = 90^\circ$ も計算に取り入れた。

4. 結果と考察

分子構造異方性, 表面ポテンシャル凹凸, および分子重心位置の衝突条件が及ぼす非弾性衝突散乱への影響について, 以下でそれぞれ述べる。

4.1 分子構造異方性の影響

MG/Pt(111) からの CH_4 および C_2H_6 分子線の散乱強度角度分布のピーク位置と半値幅を Fig. 2 に示す。どちらの場合もピーク位置は点線で示した鏡面反射条件よりも高散乱角度側に検出され, 入射エネルギーの増加と共に, より高散乱角度側にシフトしている。これは衝突により引き起こされる表面フォノン生成や回転エネルギー励起によって, 衝突分子が表面垂直方向の運動エネルギーを失ったことを示すものであり, 入射エネルギーが高いほどエネルギーロスが多くなることを示唆している。図中の実線は分子構造異方性や表面凹凸を考えない最も簡単な古典モデルである HCM による予測結果である。計算に用いた MG/Pt(111) の実効的質量 72 (炭素 6 個分) は希ガスの散乱実験結果に対する HCM 解析⁽²⁶⁾ から見積もった値である。

球対称な分子構造を有する CH_4 では HCM 予測が実験結果と良く一致していることが Fig. 2 (a) および 2 (c) からわかる。HCM の予測に比べ半値幅がわずかに広がっているが, これは HCM で取り入れていない CH_4 の回転モード励起を含む散乱過程が起こっていることを示唆している。我々の飛行時間計測によれば⁽²⁶⁾, 同程度の

Fig. 2. Peak position angle and full width at half maximum (FWHM) of the angular intensity distribution from MG/Pt(111) of CH₄ (a) and (c), and of C₂H₆ (b) and (d). Experimental results are represented by the solid triangles. The hard-cube model (HCM) and the ellipsoid-washboard model (EWM) predictions are represented by solid and dotted curves, respectively. The important parameters for EWM of the ellipticity e and the corrugation strength α_m are selected as 1.2 and 0°, respectively.

質量を有する Ne の場合に比べ、CH₄ の場合は入射分子の並進エネルギーに対するエネルギーロスの割合が約 6% も多くなることがわかっており、回転モード励起を含む散乱過程の存在を裏付けている。

一方、分子構造異方性が大きな C₂H₆ の場合、衝突による車軸回転モード（角運動量ベクトル J が表面水平方向を向いたモード）励起が著しく起こるために HCM 予測よりもピーク位置が高散乱角度側に検出される。分子構造異方性を HCM に取り入れた EWM によりピーク位置が良く再現されていることが Fig. 2 (b) よりわかる (EWM 解析により得られたパラメータは $e=1.2$, $\alpha_m=0^\circ$, $W=0$ meV である)。これはモデルで取り入れているヘリコプター回転モード (J が表面垂直方向を向いたモード) を考慮する必要がないことおよび単原子層グラファイトのポテンシャル凹凸が平坦であることを示唆

Fig. 3. Schematic diagram of the chattering collision process. (a) The kinetic energy of C₂H₆ is dissipated at first by cartwheel rotation mode excitation and phonon creation. (b) Due to a large energy loss, C₂H₆ slides and/or bounces on the surface. (c) C₂H₆ moves away from the surface with a translational energy gained through chattering collision.

している。Stinnett らの軌道計算によれば^{41~44)}, C₂H₆ のヘリコプター回転モードの励起はポテンシャル凹凸の大きな表面での散乱でのみ顕著となることが示されており、MG/Pt(111) のポテンシャルが平坦であり、同時に車軸回転モード励起を含む散乱過程のみが支配的であるとする我々の見解と一致する。C₂H₆ の結果における半値幅は Fig. 2 (d) に示す通り、HCM でも EWM でも再現できず特に低エネルギーで広がっておりモデル予測との逸脱が激しい。これはモデルで取り扱っていないチャタリング衝突散乱過程^{16, 41, 69)}や捕獲脱離過程^{1, 2, 4)}を考慮することで解釈することができる。チャタリング衝突散乱過程は、C₂H₆ が衝突によって車軸回転モードを過度に励起し (Fig. 3 (a)), 表面上を多重衝突あるいはスライドした後 (Fig. 3 (b)) に回転から並進へのエネルギー緩和を経て散乱 (Fig. 3 (c)) する多重衝突散乱過程である。軌道計算によれば過度な回転励起を起しやすい高入射エネルギー条件においてチャタリング衝突は顕著となる⁴¹⁾。一方、捕獲脱離過程は、衝突による表面への十分なエネルギー散逸の結果、気相へ散乱するための並進エネルギーを失い、引力ポテンシャルで表面にトラップ (捕獲) された後、表面原子との再衝突によって脱離散乱する成分であり、低入射エネルギー条件で起こりやすいことが知られている^{1, 2, 4)}。このような多重衝突散乱過程が現れるため半値幅がモデル予測よりも広くなると考えられる。

分子構造異方性の結果現れるチャタリング衝突散乱過程は、散乱分子線速度分布にも顕著にその特長を現す。以下にその例を述べる。入射エネルギー 700 meV の C₂H₆ 分子線および、300 K の LiF(001) 表面の [110] 方位から散乱角度 50 度へ散乱する C₂H₆ 分子線の飛行時間分布計測結果をそれぞれ Fig. 4 (a) と 4 (b) に示す。散乱分子線飛行時間分布は入射分子線に比べて飛行

Fig. 4. Time-of-flight (TOF) spectra of C₂H₆. (a) TOF of incident C₂H₆ with $E_i=700$ meV. (b) TOF of scattered C₂H₆ from LiF(001) [110] azimuthal direction at $T_s=300$ K. Analytically fitted result with equation (2) is shown as the solid curve. The SMB and MB components are shown by the dashed and the dotted curves, respectively.

時間の遅い方にシフトしており、表面との衝突によって並進エネルギーを損失していることがわかる。図中の実線は Shifted Maxwell-Boltzmann (SMB) と Maxwell-Boltzmann (MB) を組み合わせた分布関数 $h(t)$:

$$h(t) dt = \left\{ at^{-4} \exp \left[-\frac{m(l/t-u)^2}{2k_B T_g} \right] + bt^{-4} \exp \left[-\frac{m(l/t)^2}{2k_B T_c} \right] \right\} dt \quad (2)$$

で Fitting 解析を行った結果であり、SMB 成分を破線で MB 成分を点線でそれぞれ示してある。 t は飛行時間、 l : 飛行距離 454 mm, m : C₂H₆ の質量, k_B : ボルツマン定数, a , b , u , T_g および T_c が Fitting パラメータである。通常、散乱分子線の飛行時間分布は直接的な非弾性散乱成分が SMB 分布で現れ、捕獲脱離過程を経た成分が表面温度と同じ T_c を持って MB 分布として現れることが知られている^{1, 2, 4, 20}。しかしながら、Fitting 解析の結果 Fig. 4 (b) の分布は T_c が表面温度よりも高い 593 K を示すことがわかった。また、このような高入射エネルギーの衝突条件においては室温の LiF(001) への C₂H₆ のトラッピングは無視できる程度であることが散乱分子線角度分布計測から明らかとなっている¹⁵。したがって図中の MB 成分は主にチャタリング衝突散乱過程を経た成分により構成されている分布と考えることができる。実験的に見出したこの MB 分布および SMB 分布の更なる詳細は文献 16) を、古典モデルとの比較を含めたこの系の非弾性散乱の総括は文献 27) を参考にされた。

Fig. 5. Incident translational energy dependences of the Ar angular intensity distributions. The results along the [110] and the [100] incident azimuthal directions of LiF(001) at room temperature are shown in (a) and (b), respectively. The washboard model (WM) predictions are represented by the solid curves.

4.2 表面ポテンシャル凹凸の影響

LiF(001) 表面の [110] および [100] 入射方位に沿った Ar 原子線散乱強度角度分布の入射エネルギー依存性をそれぞれ Fig. 5 (a) および 5 (b) に示す。入射方位角度の違いにより全く異なる分布が得られることがわかる。[110] 方位では低エネルギー条件を除きほぼ 1 つのピークであるのに対して [100] 方位ではどのエネルギー条件でもはっきりとした 2 つのピークが現れている。LiF はイオン結合に起因する電荷密度の局在により気体-表面間ポテンシャルの凹凸が金属表面に比べて大

きいことが知られており, He 原子線散乱の回折強度解析によって He との相互作用ポテンシャル凹凸は[100]方位の方が[110]方位に比べて大きいことが知られている^{70, 71)}。したがって Fig. 5 (a) と 5 (b) の間で見られる散乱強度分布形状の違いはポテンシャル凹凸の大きさの違いによるものと考えることができる。

最も単純な古典モデル HCM に凹凸のみを取り入れた WM で計算をすると, 凹凸パラメータ α_m を調整することで Fig. 5 に実線で示したように実験結果と同様の分布を再現することができる。解析で得られる α_m から見積もられる peak-to-peak 凹凸振幅 $2A$ を Fig. 6 に示す。どのエネルギー条件の場合も[100]方位の方が[110]方位よりも大きくなることがわかる。したがって Ar との相互作用ポテンシャル凹凸は He の場合と同様に[100]方位の方が[110]よりも大きいと考えられる(直感的には凹凸斜面の片側と反対側とのそれぞれからの散乱分布に分離されて2つのピークが現れるため, 凹凸振幅が大きいほどピーク分離が顕著になる)。このように表面凹凸によって散乱分布が分離する現象は, 虹の生成過程との類似からレインボー散乱過程と呼ばれており通常複雑な散乱過程が入らない原子線の散乱でのみ観測されることが知られている⁷²⁾。Fig. 5 および Fig. 6 に示すような高精度のレインボー散乱の凹凸振幅解析は我々が知る限り本研究が初めてである。

どちらの入射方位においても入射エネルギーの増加と共にピークが近づいていることが Fig. 5 からわかる。こ

Fig. 6. Peak-to-peak amplitude, $2A$, of the LiF(001) corrugation seen by Ar. The results were calculated by using $A = \frac{\alpha}{2\pi} \tan(\alpha_m)$, where α_m 's are selected as the derived values from the WM analysis (Fig. 5) and the lattice spacing a 's are selected as 4.02 Å and 2.84 Å for the [100] and the [110] incident azimuthal directions, respectively.

れは入射エネルギーの増加に伴って Ar と表面との相互作用ポテンシャルの凹凸振幅が減少していることを示唆している。実際 WM 解析から見積もられる $2A$ も Fig. 6 に示すように入射エネルギーの増加に伴って小さくなっている。この直感に反する凹凸振幅の入射エネルギー依存性は NaCl 型構造を形成している LiF の Li^+ イオンと F^- イオンのそれぞれに対する分子の反発ポテンシャルの違いを考慮することで解釈することができる。衝突分子に対する反発ポテンシャルは波動関数の重なり合いで生じるパウリ反発に由来するため, 表面における等電荷密度の空間分布と対応するものと考えられる。 Li^+ に比べてイオン半径が大きく電子軌道の広がりが大きい F^- 近傍の場合⁷³⁾, 表面から真空側への電荷密度分布の減衰は比較的緩やかであると考えられる。これに対し軌道の広がりが小さい Li^+ 近傍では表面から真空側への電荷密度分布の減衰が急勾配となる^{73, 74)}。したがって, 低エネルギーの分子が表面に衝突する場合には電子軌道の広がりに対応して相互作用ポテンシャルの凹凸が大きく, 高エネルギーの分子が衝突する場合においては電荷密度の減衰の違いを反映して相互作用ポテンシャルの凹凸が小さくなると考えられる。

4.3 衝突分子重心位置の影響

LiF(001) 表面の [100] 入射方位からの N_2 および CO 分子線散乱強度角度分布の入射エネルギー依存性を Fig. 7 (a) および 7 (b) にそれぞれ示す。ほぼ同じ質量, 直線的分子形状, 入射エネルギーおよび表面温度条件にもかかわらず全く異なる散乱強度分布が得られていることがわかる。 N_2 の場合ピークが1つの分布であるのに対し, CO ではブロードな2つのピークで分布が構成されているとみることができる。4.2 で示したレインボー散乱の概念によれば, この違いは CO の方が N_2 の場合に比べて表面との相互作用ポテンシャルの凹凸振幅が大きいことを示していることになる。実験結果に現れているもう1つの大きな違いが散乱強度である。積分解析を施した結果, CO の in-plane 散乱強度は N_2 のほぼ半分となることがわかった²⁵⁾。これらの極端な非弾性散乱過程の違いを解釈するため, EWM 計算を行った。

EWM で計算した凹凸表面での散乱分布における楕円率 e 依存性を Fig. 8 (a) に示す。図の右側には e が 1.0, 1.2, および 1.4 の場合の分布を衝突時の分子配向角度 η に応じた分布に分けて示してある。楕円率 e が増加し分子構造異方性が増加すると 4.1 で述べたように衝突に伴う車軸回転モード励起を含む散乱過程が起こるようになる。これは衝突時に分子の慣性モーメントに対応するトルクがかかるためである。したがって Fig. 8 (a) 右側に示してあるように斜めに衝突する場合(例えば配向

Fig. 7. Incident translational energy dependences of angular intensity distributions. The results of N₂ and CO are shown in (a) and (b), respectively. The experimental conditions are listed in the figure.

角度 $\eta = 45^\circ$) には車軸回転モード励起を含む散乱過程が著しくなるために表面垂直方向成分のエネルギーロスが増え、散乱角度分布が高散乱角度側にシフトするようになる。このような衝突時の分子配向角度 η に対する分布のシフトの度合いは慣性モーメントの大きさ (即ち楕円率の大きさ e) に対応するため、Fig. 8 (a) 右側に示すように楕円率 e の増加と共にシフトの度合いが大きくなる。実験で計測される強度分布はこれら様々な衝突時分子配向角度 η に応じた分布の足し合わせであるため、Fig. 8 (a) 左側のような e 依存性となる。Fig. 7 (a) で見られた N₂ 散乱におけるシングルピークの分布は、Fig. 8 (a) の $e=1.2$ の場合に見られるように楕円率の増加によってレインボー散乱過程で生じていた2つのピークが見かけ上打ち消されたことによるものと考えられる。

一方、N₂ とは異なり CO の場合には分子重心位置が分子中心よりも O 原子側にシフトしているため、表面との衝突時の分子配向角度 η に応じて慣性モーメントの違いが生じ、衝突時にかかる回転トルクの度合いが異

なってくる。CO の散乱に対応して EWM で計算した凹凸表面での楕円体散乱分布における分子重心位置依存性を Fig. 8 (b) に示す。Fig. 8 (b) 右側には ϵ が 0.1 および 0.2 の場合の分布を衝突時分子配向角度 η に応じた分布に分けて示してある。CO が軽い原子側即ち C 原子側で表面に衝突した場合 ($0^\circ < \eta < 180^\circ$)、慣性モーメントが大きいため車軸回転モード励起の度合いが大きくなり、散乱分布の衝突時分子配向角度 η 依存性が Fig. 8 (b) 右側のグラフのように大きくなる。一方、重い原子側即ち O 原子側で表面に衝突した場合 ($-180^\circ < \eta < 0^\circ$)、慣性モーメントが小さいためにトルクがかからず車軸回転モードの励起が無視できる程度になる。そのため分子配向角度によらず Fig. 8 (b) 右側に示すとおり、ほぼ剛体球の散乱と同程度の散乱分布のみが得られるようになる。実験で計測される分布はこれら様々な衝突時分子配向角度 η に応じた分布の足し合わせであるため、Fig. 8 (b) 左側のような ϵ 依存性となる。したがって、Fig. 7 (b) で見られた CO 散乱における2つのブロードなピークは、Fig. 8 (b) で ϵ が 0 より大きくなることで再現されるように主に O 原子側で衝突して散乱したレインボー散乱成分によって構成されているものと考えられる。C 原子側での衝突では過度の車軸回転モードの励起が起こるため、4.1 で述べたチャタリング衝突散乱過程やトラッピングを経る散乱過程になる割合が増え、in-plane 散乱への寄与が極めて少なくなると考えられる。このため CO の in-plane 散乱強度の積分量が N₂ の約半分程度になったものと考えられる。

5. ま と め

表面化学反応の最初のステップである気体-表面間非弾性衝突過程に関して、超音速分子線散乱法による計測と純古典的2体剛体衝突モデルに基づく解析から詳細に検討を行った。分子構造異方性、表面ポテンシャル凹凸、および衝突分子重心位置のそれぞれの衝突条件が及ぼす非弾性衝突散乱への影響に関して古典モデルの概念で解釈できることが明らかとなり、様々な散乱過程を見出すことに成功した。

文 献

- 1) J.A. Barker and D.J. Auerbach: Surf. Sci. Rep. **4**, 1 (1985).
- 2) C.T. Rettner and M.N.R. Ashfold: "Dynamics of Gas-Surface Interactions" (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991).
- 3) R.J. Madix: "Surface Reactions" (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1994).
- 4) C.T. Rettner, D.J. Auerbach, J.C. Tully and A.W. Kley:

Fig. 8. The predictions based on the ellipsoid-washboard model. (a) Anisotropy (ellipticity e) dependence of the angular intensity distribution from a corrugated surface. In the right-hand side, the distributions for $e=1.0$, 1.2 and 1.4 are shown divided by the initial orientation angle η . (b) Center-of-mass position (asymmetric parameter ε) dependence of the angular intensity distribution from a corrugated surface. In the right-hand side, the distributions for $\varepsilon=0.1$ and 0.2 are shown divided by the initial orientation angle η . At $0^\circ < \eta < 180^\circ$, the ellipsoid collides with the surface with small-mass-end, while at $-180^\circ < \eta < 0^\circ$, the ellipsoid collides with the surface with large-mass-end.

- J. Phys. Chem. **100**, 13021 (1996).
- 15) M. Bonn, A.W. Kleyn and G.J. Kroes: Surf. Sci. **500**, 475 (2002).
- 16) A.W. Kleyn: Chem. Soc. Rev. **32**, 87 (2003).
- 17) F. Murakami, S. Yagyu, E.S. Gillman, M. Mizunuma, Y. Takeishi, Y. Kino, H. Kita and S. Yamamoto: J. Surf. Analysis **3**, 481 (1997).
- 18) S. Yagyu, F. Murakami, Y. Kino and S. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 2642 (1998).
- 19) S. Yagyu, H. Kita, Y. Kino, K. Ozeki, M. Sasaki and S. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 5772 (1998).
- 20) S. Yagyu, Y. Kino, T. Ikeuchi, T. Hiraoka, T. Kondo and S. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 6910 (1999).
- 21) S. Yagyu, Y. Kino, K. Ozeki and S. Yamamoto: Surf. Sci. **433-435**, 779 (1999).
- 22) S. Yagyu, T. Hiraoka, Y. Kino and S. Yamamoto: Appl. Surf. Sci. **165**, 217 (2000).
- 23) T. Hiraoka, S. Yagyu, T. Kondo, T. Ikeuchi and S. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 612 (2000).
- 24) T. Tomii, T. Kondo, T. Hiraoka, T. Ikeuchi, S. Yagyu and S. Yamamoto: J. Chem. Phys. **112**, 9052 (2000).
- 25) T. Kondo, T. Tomii, T. Hiraoka, T. Ikeuchi, S. Yagyu and S. Yamamoto: J. Chem. Phys. **112**, 9940 (2000).
- 26) T. Tomii, T. Kondo, S. Yagyu and S. Yamamoto: J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 675 (2001).
- 27) T. Kondo, T. Tomii, S. Yagyu and S. Yamamoto: J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 2468 (2001).
- 28) 山本恵彦: 真空 **44**, 1005 (2001).
- 29) S. Yagyu, Y. Kino, T. Hiraoka, M. Sasaki and S. Yamamoto: Appl. Surf. Sci. **169/170**, 122 (2001).
- 30) T. Kondo, T. Sasaki and S. Yamamoto: J. Chem. Phys. **116**, 7673 (2002).
- 31) T. Kondo, T. Sasaki and S. Yamamoto: J. Chem. Phys. **118**, 760 (2003).
- 32) T. Kondo, D. Mori, R. Okada and S. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 1104 (2004).
- 33) T. Kondo, R. Okada, D. Mori and S. Yamamoto: Surf. Sci. **566-568**, 1153 (2004).
- 34) 森 大輔, 岡田隆太, 山本恵彦: 真空 **47**, 633 (2004).
- 35) T. Kondo, H.S. Kato, T. Yamada, S. Yamamoto and M. Kawai: J. Chem. Phys. **122**, 244713 (2005).
- 36) T. Kondo, D. Mori, R. Okada, M. Sasaki and S.

- Yamamoto: J. Chem. Phys. **123**, 114712 (2005).
- 27) T. Kondo, T. Tomii and S. Yamamoto: Chem. Phys. **320**, 140 (2006).
- 28) T. Kondo, H.S. Kato, T. Yamada, S. Yamamoto and M. Kawai: Eur. Phys. J. D **38**, 129 (2006).
- 29) J.C. Tully: Annu. Rev. Phys. Chem. **51**, 153 (2000).
- 30) A.C. Luntz and J. Harris: Surf. Sci. **258**, 397 (1991).
- 31) J. Harris, J. Simon, A.C. Luntz, C.B. Mullins and C.T. Rettner: Phys. Rev. Lett. **67**, 652 (1991).
- 32) I. Iftimia and J.R. Manson: Phys. Rev. Lett. **87**, 093201 (2001).
- 33) I. Iftimia and J.R. Manson: Phys. Rev. B. **65**, 125401 (2002).
- 34) I. Iftimia and J.R. Manson: Phys. Rev. B. **65**, 125412 (2002).
- 35) I. Moroz and J.R. Manson: Phys. Rev. B **69**, 205406 (2004).
- 36) I. Moroz, H. Ambaya and J.R. Manson: J. Phys. Cond. Matt. **16**, S 2953 (2004).
- 37) I. Moroz and J.R. Manson: Phys. Rev. B **71**, 113405 (2005).
- 38) J.C. Polanyi and R.J. Wolf: J. Chem. Phys. **82**, 1555 (1985).
- 39) D.C. Jacobs and R.N. Zare: J. Chem. Phys. **91**, 3196 (1989).
- 40) J.A. Barker and C.T. Rettner: J. Chem. Phys. **97**, 5844 (1992); J. Chem. Phys. **101**, 9202 (1994).
- 41) J.A. Stinnett, R.J. Madix and J.C. Tully: J. Chem. Phys. **104**, 3134 (1996).
- 42) J.A. Stinnett and R.J. Madix: J. Chem. Phys. **105**, 1609 (1996).
- 43) J.A. Stinnett, M.C. McMaster, S.L.M. Schroeder and R. J. Madix: Surf. Sci. **365**, 683 (1996).
- 44) J.A. Stinnett, J.F. Weaver and R.J. Madix: Surf. Sci. **395**, 148 (1998).
- 45) M.B. Nagard, P.U. Andersson, N. Markovic and J.B.C. Pettersson: J. Chem. Phys. **109**, 10339 (1998).
- 46) C.T. Reeves, B.A. Ferguson, C.B. Mullins, G.O. Sitz, B. A. Helmer and D.B. Graves: J. Chem. Phys. **111**, 7567 (1999).
- 47) D.A. McCormack, R.A. Olsen and E.J. Baerends: J. Chem. Phys. **122**, 194708 (2005).
- 48) H.F. Busnengo, M.A.D. Cesare, W. Dong and A. Salin: Phys. Rev. B **72**, 125411 (2005).
- 49) H. Ueta, M. Saida, C. Nakai, Y. Yamada, M. Sasaki and S. Yamamoto: Surf. Sci. **560**, 183 (2004).
- 50) 植田寛和, 才田守彦, 中井 力, 山田洋一, 佐々木正洋, 山本恵彦: 真空 **47**, 544 (2004).
- 51) R.M. Logan and R.E. Stickney: J. Chem. Phys. **44**, 195 (1966).
- 52) R.M. Logan and R.E. Stickney: J. Chem. Phys. **49**, 860 (1968).
- 53) F.O. Goodman: J. Phys. Chem. Solid. **26**, 85 (1965).
- 54) J.D. Doll: J. Chem. Phys. **59**, 1038 (1975).
- 55) L. Trilling and A. Hurkmans: Surf. Sci. **59**, 361 (1976).
- 56) J.R. Klein and M.W. Cole: Surf. Sci. **79**, 269 (1979).
- 57) J.A. Barker and D.J. Auerbach: Chem. Phys. Lett. **67**, 393 (1979).
- 58) Ch. Steinbruchel: Chem. Phys. Lett. **76**, 58 (1980).
- 59) Ch. Steinbruchel: Surf. Sci. **115**, 247 (1982).
- 60) W.L. Nichols and J.H. Weare: J. Chem. Phys. **62**, 3754 (1975).
- 61) W.L. Nichols and J.H. Weare: J. Chem. Phys. **63**, 379 (1975).
- 62) W.L. Nichols and J.H. Weare: J. Chem. Phys. **66**, 1075 (1977).
- 63) J.E. Hurst, Jr., G.D. Kubial and R.N. Zare: Chem. Phys. **93**, 235 (1982).
- 64) G.D. Sitz, A.C. Kummel, R.N. Zare and J.C. Tully: J. Chem. Phys. **89**, 12572 (1988).
- 65) J.C. Tully: J. Chem. Phys. **92**, 680 (1990).
- 66) Y.R. Wang, L.A. DeLouise and T.E. Orłowski: J. Chem. Phys. **99**, 5508 (1993).
- 67) T. Yan, W.L. Hase and J.C. Tully: J. Chem. Phys. **120**, 1031 (2004).
- 68) Database from National Institute of Standards and technology (<http://www.nist.gov/>)
- 69) R.J. Lahaye, S. Stolte, S. Holloway and A.W. Kleyn: J. Chem. Phys. **104**, 8301 (1996).
- 70) N. Garcia: J. Chem. Phys. **67**, 897 (1977).
- 71) H. Legge, J.R. Manson and J.P. Toennies: J. Chem. Phys. **110**, 8767 (1999).
- 72) A.W. Kleyn and T.C.M. Horn: Phys. Rep. **199**, 191 (1991).
- 73) H.J.F. Jansen and A.J. Freeman: Phys. Rev. B **33**, 8629 (1986).
- 74) J.R. Klein and M.W. Cole: Surf. Sci. **81**, L 319 (1979).