超音速分子線散乱技術を用いた表面化学反応の研究

山 本 恵 彦*

(受理2001年6月5日, 掲載決定2001年7月7日)

Surface Chemical Reactions Studied by Supersonic Molecular Beams

Shigehiko YAMAMOTO*

Institute of Applied Physics and Center for Advanced Research Alliance
The University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

(Received June 5, 2001, Accepted July 7, 2001)

1. はじめに

表面における化学反応では, 反応ガス分子が表面に一旦滞在し, 熱平衡に到達した後反応が進展するいわゆる LH (Langmuir-Hinshelwood) 機構がほとんどの場合に適用される. この際, 表面に到達する反応ガス分子の特定の入射角における流量や速度は統計分布に従い分散している. また, 分子の平均運動エネルギーは高々 100 meV である.

一方, 反応ガス分子の方向と速度を揃え (単色化) 加速すると, 反応ガス分子が衝突した場所で反応が進行する ER (Eley-Rideal) 機構の反応と呼ばれる, 従来とは異なる反応経路が実現できる. この反応経路を積極的に活用すると化学反応制御や新物質相創成に新たな展望が拓かれてくる.

気相の分子が固体表面に衝突する時, 運動エネルギーがある閾値 (解離に必要なポテンシャル障壁) を越えた分子は, この衝突によって解離する (衝突解離). このようにして解離した分子の成分元素の一部は気相に戻り, 一部は固体表面の解離場所に堆積する. ポテンシャル障壁の大きさは衝突する分子の種類及び表面材料の元素種, 表面の結晶構造や解離する結晶の原子位置 (吸着サイトもしくは解離サイトと呼ぶ) に依存することが分かっている. この原理を利用すると, 特定の元素を固体

表面の特定のサイトに堆積させることが可能になる. このようにして修飾された固体表面では表面第 1 層の原子構造を反映して特異な表面物性の発現が期待される¹⁾.

単色性が良く加速された分子線を表面に照射すると, 分子が持参する運動エネルギーは以下のチャンネルにて散逸される. (1)分子の内部エネルギーに変換 (内部エネルギー励起) (2)固体表面にフォノンを励起 (直接的非弾性衝突) (3)分子の立体構造変形及び解離反応. 従って, ここで注目している(3)の化学反応を正確に制御するには (1)や(2)のチャンネルに関する深い理解が必要となる.

新しい化学反応経路の制御に不可欠なガス分子の方向制御, 単色化, 加速・減速は超音速分子線技術によって実現される. このようにして得られる分子線 (熱エネルギー分子線もしくは超熱エネルギー分子線) は(1)中性であるため対象となる材料を選ばない. (2)低エネルギーであるため相互作用は無擾乱・非破壊である. (3)表面原子とは近距離反発相互作用をするため固体内部に侵入しない. (4)化学反応に参画したり, 自らの反応の動的過程を解析出来る, 等の特徴を持っている.

我々はこの超音速分子線の特徴を巧みに利用して, 自然界に存在しない非熱平衡な構造を持つ表面新物質相を形成したり, その構造を無擾乱・非破壊にて計測する可能性を追求している. 本報告では, 固体表面におけるアルカン分子 (CH_4 , C_2H_6) の化学反応に関する最近の結果を採り上げる.

* 筑波大学理工学系・先端学際領域研究センター (〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1)

2. 研究方法

本研究では計測手段として主として分子線を用いるが、その計測対象は次の3種類に分類される。(補助手段として LEED や AES 等の従来技術を用いる。)

① 散乱分子線強度の角度分布

散乱分子線強度の角度分布は、分子線のエネルギー散逸過程における直接非弾性散乱に関する間接的な情報を与える。また、モニター分子線として He 原子線を用いれば回折散乱により表面の単原子層構造や表面フォノン構造を決定することも可能となる。

② He の等角散乱強度

He の等角散乱強度は表面の原子レベル凹凸に極めて敏感であり、反応生成物が作り出す表面凹凸により強度が大幅な変動を受ける。強度の時間変化 (t -plot) から反応の進展速度 (吸着確率) や反応生成物間の相互作用の強さ等が推定される。また、等角散乱強度の表面温度による変化 (Debye-Waller-Plot, DW-plot) から生成物の脱離エネルギーやデバイ温度を推定することも出来る。

③ 散乱分子線の飛行時間分布

散乱分子線の飛行時間分布からは、直接非弾性過程や内部エネルギー励起チャンネル等反応ダイナミクスに関する情報を直接的に得ることが可能になる。

本研究に用いる実験装置 (図 1) を製作にあたり最も留意した点は、(1)化学反応制御に必要にして十分な分子線の質と量の確保(2)空間的及び時間的に十分な分解能の確保(3)表面を長時間維持するための環境の確保、等である²⁾。

(1) 分子線の質や量に関しては、高純度高圧ガス源を用いて十分な流量を確保すると同時に、分子線のエネルギー分散も $\Delta E/E=6\%$ を可能にした。分子線の運動エネルギーについては He ガスによる希釈及びノズル加熱によって可変にした。

(2) 空間的な分解能については $\Delta\theta \sim 0.5^\circ$ とした。このような小さいエネルギー分散と $\Delta\theta$ から、干渉性の高い分子線源が確保された。また、擬ランダムチョッパーを用いた相互相関変調器を作製し、強度の小さい散乱分子線に対し $20\ \mu\text{s}$ の時間分解能にて飛行時間分布を比較的短時間で測定することを可能にした。

(3) 装置を独立した6部屋に分離し、差動排気を行うことにより、分子線強度を確保しつつ散乱実験室での真空度を 10^{-11} Torr オーダに保てるようにした。この結果、長時間の実験での試料表面汚染を少なくすることが出来た。表面の清浄度は LEED やオージェ分光装置と共に、極めて高感度の He 原子線等角反射強度にて評価を行った。

Fig. 1 Schematics of the supersonic molecular beam experimental apparatus.

(4) 測定の自動化及びデータ解析のために計算機の有効利用を計った。

3. 研究成果

3.1 アルカン分子線の非弾性散乱過程の研究

アルカン分子線は固体表面に衝突する時、運動エネルギーの多くの部分が非弾性散乱によって固体中に散逸する。このような非弾性散乱は直接非弾性散乱と呼ばれるものであり、従来古典論で議論されている^{3,4)}。

CH_4 を絶縁物材料である $\text{LiF}(100)$ に照射すると、入射方位によって全く異なる散乱強度の角度分布が得られる。原子列が粗な方位に入射させると、レインボー散乱が得られる (図 2)。この時、散乱分子強度及び平均エネルギーの散乱角度分布は表面凹凸や相互作用の吸引ポテンシャルを取り入れた古典的な散乱モデル Washboard Model にて解釈できることが明らかになった^{4,5)}。

アルカン分子である CH_4 や C_2H_6 の $\text{Pt}(111)$ 表面での衝突解離反応は、触媒反応研究の基礎としても重要である。 CH_4 や C_2H_6 を $\text{Pt}(111)$ 表面に照射すると、条件 (分子線の運動エネルギーや表面温度) によっては、直接非弾性散乱や内部エネルギー励起と同時に解離反応も進行する。この詳細な過程は散乱分子強度の角度分布や

Fig. 2 Angular intensity distribution of CH_4 molecular beam reflected from a $\text{LiF}(001)$ surface.

The upper figure shows the incident energy dependence, while the lower figure shows the surface temperature dependence for $[100]$ incidence (right) and for $[110]$ incidence (left), respectively.

He 原子の等角散乱強度の時間変化 (t -plot) に基づいて解析することが可能である。また、反応生成物の同定に関しては He 原子の等角散乱強度の表面温度変化 (DW-plot) から解析が可能となる⁶⁾。

低い運動エネルギー (500 meV 以下) の分子線の Pt (111) 表面での直接非弾性過程に関しては、古典的な 2 体衝突モデル³⁾がこの過程を定性的に説明することが分かった。一方、高エネルギーの分子線照射や高温表面 (400 K 以上) の条件下では、分子の解離反応により表面が修飾され、得られた結果がモデルの予測から乖離することも明らかになった。図 3(A) 及び (B) は散乱分子線角度分布 (ピーク位置や半値幅) の入射エネルギーや表面温度依存性をモデル予測と共に示している。この場合、反応生成物の存在による表面凹凸の増大や実効的な表面原子の質量の減少を考慮することによりモデル予測からの乖離を説明することが出来る。

He 原子線の等角散乱強度の表面温度変化 (DW-plot) から、アルカン分子が Pt(111) 単結晶表面でメチル基 (あるいはエチルダイン基等の中間体) や炭素及び水素に解離する様子が明らかになった^{6,12)}。図 4 は分子線照射のエネルギーが高いほど解離反応の進展が早いことを示している。LEED 観察から炭素は高温表面ではグラファイト構造になることが確認された。また、He 原子の等角散乱強度の時間変化 (t -plot) に基づく解析により

(図 5(A)(B), 図 6), CH_4 と C_2H_6 の中間体であるエチルダイン基に至る反応速度の差は、両者の活性化エネルギーの差によって (図 7) 説明されることが分かった⁷⁾。即ち非弾性散乱によって解離に貢献せず無駄に散逸する C_2H_6 の運動エネルギーは CH_4 の場合よりも大きいため、400 K の表面での解離反応では活性化エネルギーの差が有利に働かないが (図 6 上図), 800 K では非弾性散乱の効果が少なくなり、活性化エネルギーの差が C_2H_6 の解離を有利にする (図 6 下図)。

3.2 飛行時間計測によるアルカン分子線の反応ダイナミクスの研究

反応ダイナミクスを理解するためには、アルカン分子線の飛行時間計測が必要である。散乱分子線は表面を照射する入射分子線に比べて強度が 3 桁以上も小さくなる。一方、高分解能の飛行時間分布が必要な場合には MCS の 1 チャンネル当たりの信号強度も充分に必要となる。このような強度が小さい散乱 CH_4 分子の速度分布を、S/N 良く正確に計測するために分子線の相互相関変調器を作製し、Pt(111) 表面から散乱する CH_4 分子の速度分布の散乱角度依存性を計測した^{8,9)}。

古典的な衝突モデル³⁾に基づく計算によれば、等角反射角においては、分布関数の形状を表現するパラメータ (ドリフト速度及びビーム温度) が表面温度にほとんど依存しないことが分かっている。また、等角反射角にお

Fig. 3 Angular intensity distribution of CH_4 (left) and C_2H_6 (right). Temperature dependence of (A) peak position and (B) FWHM. (Solid lines are the predictions based on the HCM).

いて散乱強度も大きいので、分布関数計測を主として等角反射角において実施した (図 8)。ここで T_{gr} や v_{dr} を得るためにフィッティングに用いた分布関数式は以下のように示される。

$$F(v) \propto v^3 \exp \left[- (m/2kT_{gr}) (v - v_{dr})^2 \right]$$

CH_4 及び C_2H_6 は、ドリフト速度及びビーム温度の入射エネルギー依存性においてモデルの予測と定性的に一致するが (図 9 及び図 10)、予測からのずれは C_2H_6 の方が大きく、両者ともに、入射エネルギーの増大と共にずれの幅が拡大することが分かった¹⁰⁾。モデルでは、表面温度依存性 (実線と点線) がほとんどないことが示されている。

アルカン分子線が Pt(111) 表面に衝突すると、運動エネルギーは (1) 表面垂直方向のエネルギー (2) 表面のフォノ

Fig. 4 Surface temperature dependence of the He atomic beam intensity specularly reflected from a Pt (111) surface, (DW-plot). (a) Clean surface, (b) Surface after 10,000 L irradiation of 188 meV CH_4 molecules at 400 K. (c) Surface after 10,000 L irradiation of 347 meV CH_4 molecules at 400 K, (d) Surface after 10,000 L irradiation of 497 meV CH_4 molecules at 400 K.

Fig. 5 Time variation of the He intensity specularly reflected from a Pt(111) surface (t-plot) kept at 400 K (A) and 800 K (B) under the irradiation of CH_4 (left) and C_2H_6 (right), respectively.

Fig. 6 Incident energy dependence of the decay of He beam intensity specularly reflected from the Pt(111) surface at 400 K (top) and 800 K (bottom) under irradiation of CH_4 (dark circle) and C_2H_6 (dark triangle), respectively.

Fig. 7 Potential energy diagram for CH_4 and C_2H_6 dissociations at a Pt(111) surface.

ン励起(3)表面接線方向のエネルギー(4)回転エネルギー(5)解離エネルギー，等に転換される。(振動励起の確率は非常に低いと言われている。)¹¹⁾

古典的なモデルの Hard Cube Model³⁾では(1)と(2)が，Washboard Model⁴⁾ではさらに(3)も考慮されている。従って，モデルからの乖離は(4)と(5)が主たる要因であることが推察される。

Fig. 8 TOF distribution of C_2H_6 molecular beam specularly reflected from a Pt(111) surface kept at 400 K (left) and 800 K (right). (Also included are those of the incident beam and the reflected beam after equilibrated at the surface).

Fig. 9 Drift speed and beam temperature derived from the TOF distribution of CH_4 molecules specularly reflected from a Pt(111) surface at 400 K (open circle) and 800 K (filled circle). (Both solid and dotted lines are the predictions based on the HCM).

CH_4 と C_2H_6 は(1)質量, (2)内部エネルギー, (3)それぞれの分子が感じる表面凹凸, (4)解離エネルギー, 等に差異がある。質量の差異は古典モデルで既に考慮されている。内部エネルギーの内, 振動エネルギー励起の確率は極めて低いことが分かっており, 回転エネルギー励起のみが問題になる。 CH_4 の回転モードは表面凹凸がある時のヘリコプター回転に限られるが, C_2H_6 では車輪回

転も可能になる。解離エネルギーは C_2H_6 の方がエチルダイン基に至る活性化エネルギーが約0.1 eV 低い。解離は分子の運動エネルギーや表面温度の増加と共に増大する。一方, 表面凹凸には両者に差があると考えられるが詳細は不明である。

CH_4 と C_2H_6 の感じる (見る) 表面凹凸は表面接線方向のエネルギーへのエネルギー移動を容易にする。接線

Fig. 10 Drift speed and beam temperature derived from the TOF distribution of C_2H_6 molecules specularly reflected from a Pt(111) surface at 400 K (open circle) and 800 K (filled circle). (Both solid and dotted lines are the predictions based on the HCM).

方向のエネルギーを持った分子は表面に捕獲されることがなければ（本実験の条件化では捕獲の可能性は少ない）、数回の表面原子との衝突によって、完全もしくは不完全に熱平衡に達した後、真空中に再び放出される。衝突時間は高々数百フェムト秒であるから¹¹⁾、この成分を飛行時間分布から分離することは現実的に不可能であり、飛行時間分布幅は大きく（ビーム温度が高くなる）、ドリフト速度が低下する結果となる。

C_2H_6 における古典モデル³⁾からの大きな定量的ずれは、主に回転（車輪）エネルギー励起によるものと思われる。回転エネルギー励起により運動エネルギーを失った散乱分子の成分が重畳することにより実効的な速度分布関数が広がる（ビーム温度が高くなる）と共に、ピーク位置が長飛行時間側にシフトする（ドリフト速度が低下する）。

運動エネルギーの大きい領域ではモデル予測からの更なるずれと表面温度依存性（低運動エネルギー領域では温度依存が極めて少なく、モデル予測と一致する）が現れる。これは分子の解離反応による反応生成物の表面析出に起因するものである。表面温度400 Kではエチルダイニ基が800 Kではグラファイトがそれぞれ表面を被覆することが分かっている¹²⁾。これらの被覆層により、表面凹凸が変化すると共に、表面原子の実効質量が大幅に変化するのが更なるずれの原因であると思われる。また、表面原子の質量の実効的減少は衝突過程において表面原子との多重衝突を余儀なくさせ、古典モデルの適用

範囲を逸脱させることになる。

飛行時間分布の散乱角度依存性についてはここでその詳細には触れないが、それは以下の理由による。化学反応には入射分子の運動エネルギーの内、特に表面垂直成分が重要な役割をしている。本実験装置では、入射角と散乱角の和が常に90度に固定されており、散乱角度依存性計測時の分子の運動エネルギー表面垂直成分が散乱角度に連動して変化するため反応のダイナミクス及びその解釈に大きな影響を与える。飛行時間分布の散乱角度依存性は定性的には古典モデルと一致するが、幾多の特異的な振る舞いもあり、その解釈に苦慮している最中である。

4. ま と め

アルカン分子 (CH_4 と C_2H_6) の Pt(111) 表面での衝突によるエネルギー散逸過程 [(1)分子の内部エネルギーに変換（内部エネルギー励起）(2)固体表面にフォノンを励起（直接的非弾性衝突）(3)分子の立体構造変形及び分解反応] を①散乱分子線強度の角度分布② He の等角散乱強度 ③散乱分子線の飛行時間分布、等を軸とする分子線散乱解析技術を用いて明らかにした。

(1) 直接的非弾性衝突が支配的な低運動エネルギー (190 meV~350 meV) では CH_4 及び C_2H_6 の Pt(111) 表面での散乱は古典モデルの予測に定性的に一致する。即ち、分子構造に無関係に質量のみが両分子の散乱過程の差異を支配する。予測からのずれは内部エネルギー励

起, 特に回転励起の程度と共に増加する.

(2) 中エネルギー領域から高エネルギー領域 (500 meV~700 meV) にかけては, 解離反応が進行し, 反応生成物としてエチルダイン基 (低い表面温度) やグラファイト (高い表面温度) が表面に析出する. C_2H_6 は CH_4 に比べてエチルダイン基への解離のための活性化エネルギーが約0.1 eV 低いため解離が容易である.

(3) 反応生成物により Pt(111) 表面は修飾を受け, 表面凹凸の増減や, 表面原子の実効的な質量の低下, 表面のデバイ温度の増加等が生じる. この結果, 反応のダイナミクスも大幅な変化 (エネルギー散逸機構, 反応の確率, 散乱分子の速度分布等の変化) を示すようになる.

(4) 本報告では詳細を示さなかったが, 上記の反応は ER 機構に独特で分子線の照射位置のみに限定されている. また, 単原子層以上の反応生成物の析出はないことが³, LEED 観察, AES 測定, 及び仕事関数計測により明らかになった¹³⁾.

〔文 献〕

- 1) S. Yamamoto: Proc. 7th Intern. Symp. of Catalytic Research Center, Hokkaido University, (1996) 7.
- 2) F. Murakami, S. Yagyu, E. S. Gillman, M. Mizunuma, Y. Takeishi, Y. Kino, H. Kita and S. Yamamoto: J. Surf. Analysis, **3** (1997) 481.
- 3) R. M. Logan and R. E. Stickney: J. Chem. Phys., **44** (1966) 195.
- 4) J. C. Tully: J. Chem. Phys., **92** (1990) 680.
- 5) S. Yagyu, F. Murakami, Y. Kino and S. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 2642.
- 6) S. Yagyu, Y. Kino, T. Ikeuchi, T. Hiraoka, T. Kondo and S. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 6910.
- 7) S. Yagyu, Y. Kino, K. Ozeki and S. Yamamoto: Surf. Sci., **433-435** (1999) 779.
- 8) S. Yagyu, H. Kita, Y. Kino, K. Ozeki, M. Sasaki and S. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 5772.
- 9) S. Yagyu, T. Hiraoka, Y. Kino and S. Yamamoto: Appl. Surf. Sci. **165** (2000) 217.
- 10) T. Hiraoka, S. Yagyu, T. Kondo, T. Ikeuchi and S. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 612.
- 11) J. A. Stinnett, R. J. Madix and J. C. Tully: J. Chem. Phys., **104** (1996) 3134.
- 12) D. J. Oakes et al.: J. Vac. Sci. Technol., **A14** (1996) 1439.
- 13) 近藤剛弘, 柳生進二郎, 平岡知己, 池内俊之, 山本恵彦: 真空, **43** (2000) 745.