研究

超高真空対応型配向分子線ビームラインの開発

盛谷 浩右^{*1,*2}・岡田美智雄^{*1,*3}・後藤征土朗^{*1}・笠井 俊夫^{*1,*3}

(受理2003年5月19日, 掲載決定2003年8月2日)

New Design and Development of an Oriented-Molecular-Beam Machine Compatible with Ultra-High-Vacuum

Kousuke MORITANI, Michio OKADA,
Seishiro GOTO and Toshio KASAI

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University,
Toyonaka, Osaka, 560-0043, Japan

(Received May 19, 2003, Accepted August 2, 2003)

Steric control of chemical reactions on surface is one of the goals for surface scientists. An oriented-molecular beam which we produce utilizing the Stark effect of molecules is a technique to complete such a mission. This technique allows us to select specific rotational quantum states and orientations of the reagent molecules. Thus, we have designed, built and tuned up the UHV-compatible oriented-molecular-beam machine for the elucidation of the reaction dynamics on well defined surfaces. The newly developed machine consists of four differentially pumped chambers. The base pressure was 5×10^{-8} and 1×10^{-8} Pa for the hexapole chamber selecting the quantum state of molecules and the collision chamber for the surface-reaction analysis, respectively. We measured the focusing curve of CH_3Cl beam to check the performance of the machine. We could clearly resolve the peaks corresponding to each rotational quantum state. According to the trajectory simulation including the second-order Stark effect, we assign each peak in the focusing curve to the specific rotational state and also estimate the orientational distribution. We achieved a good resolution for the selection of the states with $|JKM\rangle = |111\rangle$ and $|212\rangle$ state.

1. はじめに

分子線は高真空中に生成される指向性の高い分子の集まった束である。超音速分子線技術を用いれば並進エネルギーや振動・回転分布や幾何学的パラメータ等がよく制御された分子を固体表面に入射することができる。その結果固体表面における分子のふるまい, すなわち動的反応過程を実験的に探ることができる。分子線技術の中でも配向分子線法は入射分子の空間的な配向を実験的に

制御できる点で究極の分子制御法である。配向分子線法には主として2種類の方法がある。Brute Force法¹⁾と六極電場法²⁾である。ここでは後者の六極電場法を取り上げ以下配向分子線法と称する。この六極不均一電場を用いる配向分子線法では永久双極子を持つ分子が六極電場がつくる不均一電場中で受けるシュタルク(Stark)効果³⁾を利用して, 特定の回転量子状態の分子を選択的に取り出し反応点に集束させる。六極電場で量子状態が選別された分子の回転運動は電場を量子化軸とする歳差運動をしている。そのため反応点付近で均一電場を印加すれば分子は電場に対して配向する。この配向分子線法により分子の空間的配向を制御すれば分子配向が表面化学反応の動的過程に与える影響, すなわち分子配向効果を実験的に明らかにできる。

^{*1} 大阪大学大学院理学研究科化学専攻 (〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1)

^{*2} 現所属: 日本原子力研究所 関西研究所 放射光科学研究センター (〒679-5148 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1)

^{*3} 連絡先著者

Brooks ら⁴⁾と Bernstein ら⁵⁾は配向分子線法を用いて、アルカリ金属とハロゲン化メチルの気相化学反応における分子配向効果を実験的に明らかにした。それ以来、この手法は主として気相における化学反応の動的過程の実験的研究に用いられてきた⁶⁾。近年になっていくつかのグループが配向分子線法を表面動的過程の研究に応用し、配向を制御された分子が表面で散乱される様子を調べている⁷⁻⁹⁾。その結果散乱の角度分布や初期吸着確率は入射分子の配向に依存して変わることがわかった。さらに、Heintzmann ら¹⁰⁾は Cs で覆われた Pt{111} 表面で N₂O がイオン化する過程において、Kleyn ら¹¹⁾は Al{111} 表面で NO が解離吸着する過程において、それぞれ分子配向効果を見いだしている。これらの研究により分子と表面の相互作用ポテンシャルには分子配向による異方性があり、そのため分子配向が表面動的過程で重要な役割を果たしていることが実験的にわかってきた。しかし、多種多様な表面化学反応における分子配向効果はまだほとんど解明されていない状況である。特に工業的に重要な表面における薄膜形成やエッチングプロセスにおける動的反応過程を実験的に解明した例はない。我々は表面化学反応の動的過程における分子配向効果を系統的に研究するために超高真空対応型配向分子線ビームラインの設計、建設および調整を行った。

2. 原 理

永久双極子を持つ分子に電場をかけるとシュタルク効果により縮退したエネルギーレベルが分裂する。対称コマ分子の場合、対称軸周りに縮退した回転状態が存在し、シュタルク効果によりエネルギー分裂する。その際のシュタルクエネルギーは分子の全角運動量 J 及びその分子軸方向の成分 K や電場方向の成分 M に依存する。2 次の摂動項まで考慮するとシュタルク分裂のエネルギーは

$$W_{\text{Stark}} = -\rho\mu E + \frac{\mu^2 E^2}{2Bhc} f(J, K, M), \quad (1)$$

$$\rho = \langle \cos \theta \rangle = KM/J(J+1)$$

$$f(J, K, M) = \left\{ \frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{J^3(2J-1)(2J+1)} - \frac{((J+1)^2 - K^2)((J+1)^2 - M^2)}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right\}$$

で表される³⁾。ここで J, K, M は対称コマ分子の回転量子数で J は分子の全角運動量、 K は J の分子軸成分、 M は J の電場ベクトル方向の成分を表し、 μ は分子の電気双極子モーメント、 E は電場の強さ、 B は回転定数である。 θ は電気双極子 μ と電場 E がなす角度である。

回転量子状態選別器には六極電極がつくる六極不均一

Fig. 1 Typical trajectories of a symmetric-top molecule with a dipole moment μ in the hexapole electric field. The trajectory depends on the sign of ρ . If $\rho < 0$, the trajectory can be focused.

電場を用いる。この電場の強さは、

$$E = 3V_0 \frac{r^2}{R^3} \quad (2)$$

で表される¹²⁾。ここで V_0 は電極への印加電圧の大きさを、隣接電極の極性は正負交互に加えられている。Fig. 1 に示すように r は電場中での分子の位置で六極電場の中心軸からの距離、 R は六極電極がつくる内接円の半径である。(1)式で W_{Stark} の2次の項は1次の項に比べ小さいので、1次の影響のみ考えると、(1)、(2)より電場内での対称コマ分子の半径 r 方向の運動方程式は

$$F_r = -\frac{dW_{\text{Stark}}}{dr} = -k \cdot r \quad (3)$$

ただし

$$k = \frac{-6\mu V_0}{R^3} \cdot \rho$$

となる。 x 方向には等速運動する。(3)式より $\rho > 0$ のとき分子は電場の外方向に逸れ、 $\rho < 0$ のとき、電場中心に関して単振動する。振動の周期は分子の回転量子数 $|JKM\rangle$ に依存するので (式(1))、 V_0 を調節し焦点距離を正しく設定すれば特定の回転状態の分子を電場の中心軸上に集束させることができる。集束した分子の回転状態分布は分子の軌道シミュレーションにより見積もることができる。正確な回転状態分布を求めるには(1)式において2次シュタルク項も考慮した軌道シミュレーションが必要となる¹³⁾。

六極不均一電場を通過した回転量子状態選別された分子は断熱的に均一電場中に導くことでその分子配向を制御することができる。均一電場中での分子の配向分布 $P_{JKM}(\cos \theta)$ は回転量子数 $|JKM\rangle$ によって次のように Legendre 多項式により表される¹⁴⁾。

$$P_{JKM}(\cos \theta) = \frac{2J+1}{2} \sum_{n=0}^{2J} C_n(JKM) P_n(\cos \theta) \quad (4)$$

ここで係数 C_n は 3-j シンボルを用いて以下の式で表示される¹⁵⁾。

$$C_n(JKM) = (2n+1)(-1)^{M-K} \begin{pmatrix} J & J & n \\ M & -K & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} J & J & n \\ M & -M & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

実際に六極電場で集束された分子線中の分子の配向分布関数 $W_V(\cos \theta)$ は回転状態分布 $W_V(JKM)$ を使って以下のように表すことができる¹⁴⁾。

$$\begin{aligned} W_V(\cos \theta) &= \sum_{JKM} P_{JKM}(\cos \theta) W_V(JKM) \\ &= \sum_{JKM} \left(\frac{2J+1}{2} \sum_n C_n(JKM) P_n(\cos \theta) \right) \\ &\quad \times W_V(JKM) \\ &= \sum_n \frac{2n+1}{2} \left(\sum_{JKM} C_n(JKM) W_V(JKM) \right) \\ &\quad \times P_n(\cos \theta) \\ &= \sum_n \left(\frac{2n+1}{2} C_n(V_0) \right) P_n(\cos \theta) \quad (6) \end{aligned}$$

ここで $C_n(V_0)$ は Legendre モーメントである。このよう

にして分子線中の回転量子状態の分布からそれに伴う配向分布を見積もることができる。

3. 超高真空型配向分子線ビームラインの建設

3.1 真空系

配向分子線法を表面反応実験に応用するために超高真空対応型配向分子線ビームラインを新たに設計し建設した (Fig. 2)。このビームラインはそれぞれ差動排気された4つのチャンバーから成っている。ノズル室とバッファ室はそれぞれ排気速度1380 l/sと400 l/sのターボ分子ポンプ (TMP) により排気されている。六極電極室は3つの TMP により排気されている。排気速度はそれぞれ520, 210, 60 l/sである。表面反応室はタンデムに取り付けた2台の TMP (排気速度400 l/sと50 l/sのもの) とチタンサブリメーションポンプにより排気されている。ノズル室、バッファ室、六極電極室、表面反応室の到達真空度はそれぞれ 1×10^{-6} , 2×10^{-6} , 5×10^{-8} , 1

Fig. 2 (a) Photograph of the newly constructed oriented-molecular-beam machine compatible with UHV. (b) Schematic top view of the oriented molecular beam line and surface reaction chamber: PV; pulsed valve, SK; skimmer, C; beam collimator, BS; beam stop, HP; hexapole electrode, GE; guiding electrode, OE; orienting electrode, SH; sample holder. (c) The A-A' cross-section of (b): A; hexapole rods, B; spacers ($\phi 80 \text{ mm} \times 46 \text{ mm}$, made of Macor glass), C; supporting rods ($\phi 15 \text{ mm} \times 1 \text{ m}$), D; supporting holder, E; adjustable screw. (d) Cross-section view of equipotential surface in the hexapole electric field.

$\times 10^{-8}$ Pa である。表面反応室には排気速度 60 l/s のイオンポンプにより差動排気された四重極質量分析計が取り付けられている。

分子線は $\phi 0.8$ mm のオリフィスをもつパルスノズル (General Valve 社製) から真空中に分子を断熱膨張させ超音速のパルスビームとして生成する。分子線のパルス幅と繰り返し周波数は Parker Hannifin 社製のパルスジェネレータによりコントロールできる。押し圧 (stagnation pressure) を 1.33×10^5 Pa, パルス幅を 300 μ s, 繰り返し周波数を 10 Hz として分子ビームを表面反応室に導入した。このようなビーム照射条件下で到達真空度は六極電極室が 1×10^{-7} Pa, 表面反応室が 2×10^{-8} Pa であり, それぞれ超高真空を保持できる。

3.2 六極電極部の設計

六極電極部には通常 ± 10 kV 程度の高電圧を印加し理想的な不均一電場を実現する必要がある。本研究では Fig. 2(c) のように設計された六極電極を用いた。電極 (A) はマコールガラスの絶縁部品 (B) にネジ止めて固定されている。隣接する電極同士はそれぞれ絶縁されている。この六極電極は 3 方からネジで位置を調節できる保持台 (C-E) に取り付けられており六極電極の中心軸の位置が調整できる。電極の直径と六極電極の内接円直径はそれぞれ 8 mm と 14 mm である。この六極電極にはそれぞれに ± 12 kV 程度の電圧を印加することができ, Fig. 2(d) のような等電位面を実現できる。

回転状態の選別をより分解能良く行うためにはビームストップが必要である。ビームストップは電場勾配のない六極電極の中心軸上 ($E=0$) を通過する分子やシュタルク効果を受けない回転状態 ($K=0$) にある分子をビーム成分から取り除くためである。我々は Fig. 2(b) に示すように六極電極部をそれぞれ 50 cm の長さの 2 つのパートに分割し, その間に $\phi 7$ mm のビームストップを挿入できるようにした。

3.3 誘導電場及び配向電場の設計

六極電極部は特定の回転状態の分子のみを通過させるフィルターの役割をしている。表面での分子の配向を制御するためには六極電極部から表面までの間に誘導電場と配向電場が必要である。六極不均一電場中では分子は量子化された歳差運動をしているが, 六極電極部を出てしまうと電場による量子化軸がなくなる。これにより Majorana 遷移と呼ばれる M 状態間の非断熱な遷移が起きる¹⁶⁾。これを防ぐためには通過する分子が感じる電場の時間的変化が電場中の 2 つの M 単位間の遷移周波数に比べ小さくしなければならない。誘導電場は六極電極内外の電場強度の変化を小さくするために用いられる。誘導電場部は Fig. 2(b) に示すように 2 つのパートに分か

れ, 六極電極部から徐々に電場を弱くできるように設計されている。配向電場は表面付近で均一電場を与え回転状態選別された分子の表面に対する配向を決定する。本研究では表面反応室の真空度を 10^{-8} Pa 台に保つため Fig. 2(b) に示すように誘導電場部と配向電場部の電極が一体型となるように電極部を作製し, 配向電場の電極が分子線のコリメーターを兼ねた設計にした。試料を接地し配向電場に正負の電圧を印加することにより均一な電場をつくり入射分子の配向を制御することができる。

4. 装置の性能

今回設計, 建設したビームラインを用いて分子の集束を確認した。確認に用いた分子は有極性の対称コマ分子である CH_3Cl ($\mu = 6.24 \times 10^{-30}$ C $\cdot$ m) である。我々は表面反応室に取り付けた四重極質量分析計を用い CH_3Cl のパルス分子線の飛行時間 (TOF) スペクトルを測定した。Fig. 3(a) は六極電極部にビームストップを取り付けずに測定した TOF スペクトルである。六極電極に 8 kV の電圧を印加すると (実線) 電圧を印加しない場合 (点線) に比べ TOF スペクトルの強度に明らかな増加が見られた。これは六極不均一電場により CH_3Cl 分子の軌道が曲げられ, 電場中心の軸上に集束しているためである。次に六極電極部にビームストップを挿入して同様の測定を行った。Fig. 3(b) に示すようにシュタルク効果を受けない直接入射の成分はビームストップにより完全に取り除くことができた。これよりこのビームラインを用いて状態選別された分子のみを表面反応室に選択的に入射できることがわかった。また, ビームストップを使用し $V_0 = 8$ kV に設定した時の分子線強度を TOF スペクトルの強度から見積もったところ試料表面想定位置で約 5×10^{11} 分子/cm $^2 \cdot$ s であった。

Fig. 3 TOF spectra of 2% CH_3Cl beam seeded in Ar. Panels (a) and (b) show the spectra without and with beam stop, respectively. The dashed and full lines correspond to $V_0 = 0$ and 8 kV, respectively.

Fig. 4 Focusing curves for 2% CH_3Cl beam seeded in Ar. The open circles indicate the focusing curve measured with beam stop at stagnation pressure of 1.33×10^5 Pa. Solid line corresponds to the simulated focusing curve. The $|111\rangle$ and $|212\rangle$ states are well resolved.

次に CH_3Cl 分子の TOF スペクトル強度の六極電極印加電圧依存性（集束曲線）を測定した。測定は六極電極部にビームストップを挿入した条件で行った。 CH_3Cl 分子線は 98% の Ar でシードして生成した。分子ビームの生成条件は押し圧を 1.33×10^5 Pa に設定し、分子線のパルス幅は $300 \mu\text{s}$ で、繰り返し周波数は 10 Hz とした。ノズル温度は室温である。このとき **Fig. 4** に示すように六極印加電圧に依って分子の回転状態に対応する 3 つのピークが存在する集束曲線が得られた。

2 節で述べた原理によりこの集束曲線を解析し、配向分布を求めるために分子の軌道シミュレーションを行い回転状態分布を見積もった。**Fig. 1** に示すようにビームラインに平行方向の座標を $x(t)$ 、垂直方向の座標を $r(t)$ とする。 $x(0)$ の位置（ノズル）から分子は流速 v で六極電極に入射しシュタルク効果により式 (3) で表される力 F_r を受ける。その間の分子の軌道は

$$r(t+\Delta t) = r(t) + \frac{a_r(t)}{2} \Delta t^2 + v_r(t) \Delta t \quad (7)$$

$$v_r(t+\Delta t) = v_r(t) + a_r(t) \Delta t \quad (8)$$

で表される。ここで、

$$a_r(t) = \frac{F_r}{m}, \quad v_r(0) = \frac{r(0)v}{x(0)}, \quad t = \frac{x(t) - x(0)}{v}$$

である¹³⁾。このようにしてビームライン中での分子の軌道を計算し、分子が四重極質量分析計のイオン化室の前にある $\phi 1 \text{ mm}$ のコリメータを通過すれば信号として計数した。計算は分子の六極電場部への入射角度分布が一

Fig. 5 Polar plots of estimated orientational distribution $W(\cos \theta)$ of the state selected CH_3Cl at the hexapole voltages of $V_0 = 2.7$ (solid line) and 4.0 kV (dashed line).

様であるとし、回転状態の分布がボルツマン分布に従うと仮定して行った。また並進速度の分布は測定された CH_3Cl 分子の TOF 波形から超音速分子線に典型的な速度分布である Shifted-Maxwell 分布と仮定した。その結果 **Fig. 4** の実線に示すように、軌道シミュレーションにより実験結果をよく再現することができた。フィットに用いたパラメータである回転温度は 10 K となった。また今回はパルスノズルからのパルス分子線をそのまま用いて TOF 測定をしているので分子線のパルス幅が大きい。そのため流速の正確な値は決められないので流速もパラメータとして入れた結果 600 m/s となり TOF スペクトルから予想される推測値と一致した。それぞれのピークは六極電極により分離された分子の回転量子状態に対応しており、 $V_0 = 2.7 \text{ kV}$ のピークは $|111\rangle$ 状態に相当し、 $V_0 = 4.0 \text{ kV}$ のピークは $|212\rangle$ 状態に相当することがわかった。 $V_0 = 2.7 \text{ kV}$ のピークでは $|111\rangle$ 成分が 86%、 $V_0 = 4.0 \text{ kV}$ のピークでは $|212\rangle$ 成分が 84% を占めている。

この軌道シミュレーションにより求めた回転状態分布をもとに式 (6) から六極電極電圧を 2.7 kV と 4.0 kV としたときの配向分布を 2 節の原理に従い求めた。**Fig. 5** は配向分布の極座標プロットを示す。六極電極電圧を 2.7 kV に設定すると、非常によく配向を制御した分子線を生成できることを示している。

5. ま と め

表面化学反応研究に応用するため新たに超高真空対応型配向分子線ビームラインを設計、建設した。表面反応室の真空度は分子線入射時に 2×10^{-8} Pa 程度に保つこ

とができ表面反応研究に用いることができる。この配向分子線ビームラインで CH_3Cl 分子の集束曲線を測定した結果、 CH_3Cl 分子の回転状態をよく分離することができ、六極印加電圧を $|JKM\rangle = |111\rangle$ ピークに設定することにより CH_3Cl 分子の配向をよく制御できることが分かった。

謝辞

本研究は、日本原子力研究所黎明研究課題・日産科学振興財団日産学術研究助成・新世代研究所研究助成により行われています。本研究はまた、科学技術振興事業団戦略的創造研究推進事業 CREST プログラム「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」により支援されています。

〔文 献〕

- 1) H. J. Loesch and A. Remscheid: J. Chem. Phys., **93** (1990) 4779.
- 2) P. R. Brooks: Science, **193** (1976) 11.
- 3) C. H. Townes and A. L. Schawlow: *Microwave Spectroscopy* (Dover, 1975).
- 4) P. R. Brooks and E. M. Jones: J. Chem. Phys., **45** (1966) 3449.
- 5) R. J. Beuhler, R. B. Bernstein and K. H. Krammer: J. Am. Chem. Soc., **88** (1966) 5331.
- 6) K. Kuwata and T. Kasai: *Advanced Series in Physical Chemistry*, (K. Liu, A. Wagner), (Word Scientific, 1993) vol. 6, Chap. 19, p842.
- 7) E. W. Küppers, M. G. Tenner, A. W. Kleyn and S. Stolte: Nature, **334** (1988) 420.
- 8) G. H. Fecher, M. Volkmmer, B. Pawlitzky, N. Böwering and U. Heintzmann: J. Chem. Soc., Faraday Trans 2, **85** (1989) 1364.
- 9) R. S. Mackay, T. J. Curtiss and R. B. Bernstein: J. Chem. Phys., **92** (1989) 801.
- 10) M. Brandt, T. Greber, N. Böwering and U. Heintzmann: Phys. Rev. Lett., **81** (1998) 2376.
- 11) A. J. Komrowski, H. Ternow, B. Razaznejad, B. Berenbak, J. Z. Sexton, I. Zoric, B. Kasemo, B. I. Lundqvist, S. Stolte, A. W. Kleyn and A. C. Kummel: J. Chem. Phys., **117** (2002) 8185.
- 12) J. J. Everdij, A. Huijser and N. F. Verster: Rev. Sci. Instrum., **44** (1973) 721.
- 13) H. Ohyama, T. Ogawa and T. Kasai: J. Phys. Chem., **99** 13606 (1995).
- 14) S. E. Choi and R. B. Bernstein: J. Chem. Phys., **85** (1986) 150.
- 15) R. N. Zare: *Angular Momentum* (Wiley Interscience Publication, 1988).
- 16) P. R. Brooks, E. M. Jones and K. Smith: J. Chem. Phys., **51** (1969) 3037.