研 究

単原子層グラファイトで修飾された Pt(111) 表面における C₂H₆ 分子の非弾性散乱ダイナミクス

森 大輔^{*1}・岡田 隆太^{*1}・山本 恵彦^{*1}

(受理2003年10月28日, 掲載決定2004年7月3日)

Inelastic Collision Dynamics of a C₂H₆ Supersonic Molecular Beam on a Pt(111) Surface Covered with a Graphite Monolayer

Daisuke MORI, Ryuta OKADA and Shigehiko YAMAMOTO

Institute of Applied Physics, The University of Tsukuba
1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, JAPAN

(Received October 28, 2003, Accepted July 3, 2004)

Inelastic collision processes on a chemically inert mono-layer graphite (MG) grown on a Pt(111) surface have been studied using a supersonic C₂H₆ molecular beam. In contrast to rare gases with similar masses, such as Ne or Ar, it is found that the internal modes of C₂H₆ molecules play an important role in the energy transfer upon collision with the MG surface.

1. 緒 言

解離反応の閾値を越える運動エネルギーを持った分子を固体表面に照射し、照射位置にて直接解離反応を実現する反応系において、反応解析や制御を著しく困難にしているのが固体表面における非弾性散乱によるエネルギー散逸である。

多原子分子の場合、表面との衝突による固体表面でのフォノン励起のみならず、分子の回転や振動励起によって運動エネルギーが散逸される。特に超音速分子線を用いる場合には、断熱膨張時に一旦凍結された回転モードや一部の振動モードが固体表面との衝突により再び励起されるために内部エネルギーの影響は無視できない。

我々は過去に分子線散乱法を用いて Pt(111) 表面における CH₄ と C₂H₆ の直接解離吸着に関する反応速度の表面温度依存性をフォノン励起の観点から議論した¹⁾。一方、内部エネルギーについてはフォノン励起との明確な分離ができないため詳細な検討を行うことができなかった。

また、この系においては反応の進行と共に、Pt(111) 表面に炭化水素ラジカルやグラファイトが形成され清浄表面が維持できないため、フォノン励起に関しても厳密な解析が不可能であった。

C₂H₆ は CH₄ に比較して、多くの内部エネルギー自由度を持っている。本研究では、単原子層グラファイトで修飾された Pt(111) 表面を用い、解離反応が進行しない条件下での C₂H₆ 分子の非弾性散乱によるエネルギー散逸過程、即ち非弾性散乱ダイナミクスの解明を研究目的とした。

なお、本研究では C₂H₆ (分子量30) に比べて分子量がやや小さい Ne (分子量20) とやや大きい Ar (分子量40)、即ち内部エネルギー構造を持たない同程度の分子量を有する分子についても同様な実験を行い、C₂H₆ 分子固有の非弾性散乱過程、即ち並進エネルギーから回転などの内部エネルギーへのエネルギー変換過程を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

本研究で用いた分子線散乱装置の概略図を Fig. 1 に

^{*}1 筑波大学理工学系 (〒305-8573 つくば市天王台 1-1-1)

Fig. 1 Schematics of the molecular beam scattering apparatus.

示す。各室はそれぞれ独立に排気されており、base pressure は、 3×10^{-8} Pa 以下の超高真空中に保たれている。線源室内のノズルから断熱膨張にて形成された分子線は、スキマによって中心部分の流れのみを漉しとることにより空間的指向性を高められ、散乱室内の試料に照射される。試料から散乱された分子は検出室内に設置された四重極質量分析計で検出される。入射角度と散乱角度の和は 90° に固定されている。試料表面における分子線のビームスポット径は約 3 mm である²⁾。

分子線のノズル温度は300～900 K まで変化させた。入射ガスとして100%の Ne, Ar 及び C_2H_6 とそれらを He 希釈した混合ガス (Ne : He = 1 : 9, C_2H_6 : He = 5 : 5, Ar : He = 4 : 6) を分子線源として用いた。ノズル背圧は 3 atm 一定とした。Ne, Ar 及び C_2H_6 分子線の並進エネルギーはそれぞれ166から327 meV の間で変化した。なお、これらの分子線の並進エネルギーは単一スリットチョッパーを用いた飛行時間計測によって実験的に計測されたものである。

Pt(111)単結晶表面(純度99.99%, 面方位精度 0.4°)を、Ar イオンスパッタリングと750 K のアニーリングを繰り返すことにより清浄化した。

単原子層グラファイト(MG)表面を作成するために、清浄な Pt(111)表面に CH_4 分子線を表面垂直方向より照射した。照射条件は表面温度850 K, 入射エネルギー750 meV, 照射時間は約5時間とした。なおこの条件において CH_4 を Pt(111)表面に照射すると Pt(111)表面に単原子層グラファイトが一面に形成されることが STM 観察によりすでに確認されている³⁾。照射後、LEED 測定にて Pt(111)表面上に MG 表面が作成されていること

Fig. 2 LEED images of Pt(111) after irradiation of methane with $E_\perp = 750$ meV at 850 K.

を確認した。

単原子層グラファイト表面で修飾された Pt(111)表面(以下 MG 表面と略す)からの Ne, Ar 及び C_2H_6 分子の散乱強度角度分布計測を行った。散乱強度角度分布計測はサンプルを回転精度 $\pm 0.1^\circ$ で回転させて行った。この際 CH_4 分子線照射部、即ち MG 形成部以外からの散乱の寄与は小さく無視できるものとした。CO の吸着が無視できる表面温度500 K で一連の実験を行った。一つの角度分布計測時間は約30分程度である。

3. 実験結果

入射エネルギー750 meV, 表面温度850 K にて CH_4 を5時間照射した後の表面の LEED 像を Fig. 2 に示す。Pt(111)の周期性を示す六角形の回折スポット (1×1)の外側にリング状の回折スポットがあることがわかる。このリングの半径から表面にグラファイトが析出していることがわかる。

MG 表面からの Ne, Ar 及び C_2H_6 分子の散乱強度角度分布を Fig. 3 に示す。入射分子が一旦表面に捕獲されたことを示すコサイン分布が観測されていないことから、得られた分布がすべて直接非弾性散乱によるものであることがわかる(この条件下での捕獲の可能性は少ない)。得られた分布において半値幅とピーク位置についてまとめた結果を Fig. 4 に示す。それぞれ、丸が Ar, 三角が Ne, 四角が C_2H_6 のピーク位置及び半値幅を示している。Ne に比べ Ar のピーク位置及び半値幅の値が大きい。このことは表面原子と入射分子の古典的な2体の剛体衝突モデルを考えることで定性的に理解できる⁴⁾。 C_2H_6 のピーク位置は Ar と同じ領域にあり、半値幅は Ne 及び Ar よりも大きい。 C_2H_6 分子量が Ne と Ar の間の値を持つことから、 C_2H_6 のピーク位置及び半値幅とも Ar と Ne の間の領域にあると予想される。しか

Fig. 3 Angular intensity distribution of neon (a), argon (b), and ethane (c) molecules scattered from MG/Pt(111).

Fig. 4 Peak positions (a) and FWHMs (b) of the angular intensity distribution of neon (triangles), argon (circles), and ethane (open squares) molecules scattered from a MG/Pt(111) surface as a function of the incident energy.

し、 C_2H_6 は予想される領域から逸脱しており、特に半値幅でその度合いが大きいことが Fig. 4 よりわかる。これは C_2H_6 の分子構造及び内部自由度に起因するものと考えられる。

4. 考 察

C_2H_6 分子は直線分子構造を持つダンベル型の分子である。 C_2H_6 分子が MG 表面と衝突する際に、分子自身の内部モードの励起が起これと考えられる。Fig. 4 において、 C_2H_6 のピーク位置が希ガスの測定結果より予想される領域よりも高散乱角側にあるのは、 C_2H_6 表面衝突時における C_2H_6 分子の回転モード励起により並進エネルギーが回転エネルギーへ散逸し、表面垂直方向のモメンタムが減少したためである。

MG 表面は C_2H_6 分子にとって平坦であり、衝突の前で表面接線方向のモメンタムがほぼ保存されていると仮定すれば、並進エネルギーが回転エネルギーへと変換されることで、 C_2H_6 のピーク位置が予測に比べ高散乱

角側にあることが理解される。

C_2H_6 の測定結果（半値幅）が希ガスの測定結果よりも大きい値を示すのは回転励起によりさまざまな散乱分子の成分が重畳するためである。

C_2H_6 分子の回転モードには散乱分子の真空中における回転モード励起と表面での回転運動励起が考えられる。表面での回転運動励起としては Cartwheel 回転と Helicopter 回転に分類される。Cartwheel 回転モードは平坦な表面でも励起されやすいが、Helicopter 回転モードは平坦な表面では励起されにくい⁵⁾。MG 表面は C_2H_6 分子にとって平坦であると考えられ、本実験では主に Cartwheel 回転が励起されていると考えられる。

C_2H_6 の並進エネルギーが一旦、Cartwheel 回転エネルギーへと蓄えられ、数回の表面原子と衝突後、再び並進エネルギーと変換され、表面より散乱していく散乱過程(チャタリング衝突過程)が起きていると考えられる。この結果、さまざまな散乱分子の成分が重畳し半値幅が広がることが考えられる。

Fig. 5 Peak positions and FWHMs of the angular distribution of neon, argon, and ethane molecules from a surface compared with the prediction of the Hard Cube model for monoenergetic incident beam and the surface masses 72. Experimental data are indicated by markers, while the HCM calculations are indicated by solid lines.

また表面との衝突により高エネルギーの振動モードが励起されれば、表面垂直方向のモメンタムが減少することになるが、この条件における振動モードの励起確率は非常に低いと報告されている⁵⁾。

Hard Cube Model との比較

得られた結果を定性的に解釈するため古典的な2体衝突モデルであるHard Cube Model⁴⁾ (以下HCMと略す)との比較を行った。このモデルは、重い表面元素における軽い入射分子の非弾性散乱を定性的に説明するものである。また、Grimmelmann⁶⁾らは、HCMで考える表面の質量は、表面原子の質量よりは重いと報告している。そこで表面の質量を72 amu. (C6個の質量に対応)とした時のHCMで予測されるNe, Ar及びC₂H₆のピーク位置及び半値幅を測定結果と比較した。その結果をFig. 5に示す。Ne及びArにおいては、測定結果と計算値がよく一致していることがわかる。一方、C₂H₆においてはピーク位置については、測定結果が計算値よりも高散乱角側にあり、半値幅については計算値を大きく逸脱していることがわかる。HCMにおいては質点系の衝突を仮定しており、分子の内部自由度は考慮されてい

ない。このためC₂H₆の測定結果は計算値を逸脱すると考えられ、その傾向は半値幅について顕著であることがわかる。

5. 結 言

本研究では単原子層グラファイトで修飾されたPt (111)表面におけるC₂H₆分子の非弾性散乱ダイナミクスを解析するために、分子量の近いNe (分子量20) 及びAr (分子量40) 分子と比較してC₂H₆分子 (分子量30) の散乱強度角度分布計測を様々な入射エネルギーにおいて行った。その結果、次のことが明らかになった。

(1) Ne, Ar, C₂H₆の全てに対して、入射エネルギーの増加と共に得られた角度分布のピーク角度は増加し、半値幅は減少する。

(2) Hard Cube ModelによりNe及びArの角度分布スペクトルは説明できるが、C₂H₆の場合は説明できない。表面と衝突する際、その並進エネルギーを内部エネルギー (主に回転エネルギー) へ変換する事によりHard Cube Modelでは説明できない特徴的な散乱現象がC₂H₆分子では起こっているものと判断される。

〔文 献〕

- 1) S. Yagyu, T. Hiraoka, Y. Kino and S. Yamamoto: Appl. Surf. Sci., **165** (2000) 217.
- 2) F. Murakami, S. Yagyu, E. S. Gillman, M. Mizunura, Y. Takeishi, Y. Kino, H. Kita and S. Yamamoto: J. Surf. Anal., **3** (1997) 481.
- 3) 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, (投稿中)
- 4) R. M. Logan and R. E. Stickney: J. Chem. Phys., **44** (1966) 195.
- 5) J. A. Stinnett, R. J. Madix and J. C. Tully: J. Chem. Phys., **104** (1996) 3134.
- 6) E. K. Grimmlmann, J. C. Tully and M. J. Cardillo: J. Chem. Phys., **72** (1980) 1039.