

超音速分子線技術を用いた
表面化学反応の制御に関する研究

工学研究科
筑波大学

2003年3月

近藤 剛弘

要旨

本研究は、高輝度で単色性が良く入射エネルギー可変な超音速分子線を用い、固体表面での化学反応を制御することにより、既存の方法では実現が困難な特異な物性を持った新物質相表面を創製することを目標に行ったものである。化学反応制御を実現する第一歩として気体と表面との相互作用に及ぼす表面の電子状態、及び原子レベルの表面凹凸の影響を分子線散乱法を主とした実験計測から詳細に解析した。

気体-表面間相互作用に及ぼす表面の電子状態の影響を明らかにするため、Cs原子及びO原子の吸着によって電子状態を改質したPt(111)表面を作成して評価し、それぞれの表面とCH₄との相互作用を調べた。この結果、Cs吸着はCH₄の解離吸着反応を抑制することが明らかとなった。反応抑制の主な要因は、Cs吸着によって引き起こされる仕事関数の減少であることがCH₄の非弾性衝突過程に関する詳細な解析から明らかとなった。表面の仕事関数が減少することで、CH₄と表面との反発相互作用がより真空側で起こるようになり、CH₄の解離吸着のための活性化障壁が増加するようになる。一方、Csとは対称的に電気陰性度が大きい酸素が吸着したPt(111)-(2×2)-O表面ではCH₄の反応性が向上することが明らかとなった。Pt(111)-(2×2)-O表面に衝突するCH₄は吸着酸素によって酸化され、気相中にCOとH₂となって放出される。この酸化反応は入射CH₄分子線の並進エネルギーの増加によって促進される活性化プロセスである。Cs吸着及び酸素吸着のいずれの電子状態改質表面においても、CH₄と相互作用するポテンシャルエネルギー表面の凹凸振幅は小さく、非弾性衝突過程には凹凸の影響が現れないことが明らかとなった。

化学反応過程と非弾性衝突過程のそれぞれに及ぼす表面凹凸の影響を分離して詳細に明らかにするため、化学的に不活性なLiF(001)表面でのアルカン分子(CH₄分子及びC₂H₆分子)の非弾性散乱メカニズムを解析した。この結果、LiF(001)表面におけるアルカン分子の非弾性衝突過程は、分子構造の異方性や入射エネルギーの変化に対応したポテンシャルエネルギー表面の凹凸の変化を考慮することで、凹凸を取りいれた古典的な2体の剛体衝突モデルの概念で定性的に解釈できることが明らかとなった。

論文の目次

第1章 序論

1-1	研究背景	1
	A. 固体表面で起こる化学反応	1
	B. 超音速分子線を用いた化学反応制御による 新物質相表面の創製	4
1-2	研究経緯	6
1-3	本研究の目的	8

第2章 超音速分子線技術

2-1	発生技術と特性	9
	A. 超音速分子線の形成過程	10
	B. 超音速分子線の特性	14
2-2	計測原理と計測手法	20
	A. 超音速分子線を用いた表面構造計測	20
	B. 化学反応ダイナミクス解析	55
2-3	実験装置	70
2-4	入射分子線の特性評価	89
	A. 計測方法と解析方法	89
	B. 超音速 He 原子線の特性	92
	C. 超音速 CH ₄ 分子線の特性	96
	D. 超音速 C ₂ H ₆ 分子線の特性	103
	E. 付録（散乱分子線飛行時間分布の解析方法）	108

第3章 気体 - 表面間相互作用に及ぼす表面電子状態の影響

3-1	Pt(111)表面の清浄化	110
	A. 清浄化処理	110
	B. 清浄表面の評価	112
3-2	Cs 単原子吸着層の作成と評価	114
	A. 緒言	114
	B. 実験方法	114
	C. 実験結果	115
	D. 考察	120
	E. 結言	123

3-3	Cs/Pt(111)表面と CH ₄ 分子の相互作用	124
	A. 緒言	124
	B. 実験方法	125
	C. 実験結果	125
	D. 考察	133
	E. 結言	139
	F. 付録 (CH ₄ の吸着過程)	139
3-4	O 単原子吸着層の作成と評価	141
	A. 緒言	141
	B. 実験方法	142
	C. 実験結果	142
	D. 考察	144
	E. 結言	146
3-5	Pt(111)-(2x2)-O 表面と CH ₄ 分子の相互作用	147
	A. 緒言	147
	B. 実験方法	147
	C. 実験結果	148
	D. 考察	154
	E. 結言	158

第4章 気体 - 表面間相互作用に及ぼす表面凹凸の影響

4-1	LiF(001)表面	159
4-2	凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム	163
	A. 緒言	163
	B. 実験方法	163
	C. 実験結果	164
	D. 考察	177
	E. 結言	188

第5章 全体のまとめ及び今後の課題と展望

A.	総括	189
B.	残された課題と今後の展望	190

付録	付-1 仕事関数	191
	付-2 CH ₄ 照射後の Pt(111)の仕事関数と構造	196
参考文献		202
研究業績		220
謝辞		225

第 1 章

序論

研究背景とこれまでの研究の経緯を述べた後，本研究の目的を述べる

1-1 研究背景

近年，原子・分子スケールのオーダーで物質を意のままに微細加工し，新しい物性を得る試みが注目されている．ナノメートル（ 10^{-9} m）サイズで分子の集合体構造を制御するためには，原子・分子の運動素過程を詳細に理解し，制御することが必要不可欠である．著者が所属する研究室では固体表面における化学反応を超音速分子線技術によって詳細に理解し，この理解に基づいた化学反応制御によって表面構造をナノスケールのオーダーで一様に制御し，他の方法では得られない特異な物性を持った新物質相表面を創製することを目標としている．

以下で，表面で起こる化学反応について述べた後，本研究が目指す超音速分子線を用いた化学反応の制御による新物質相表面の創製について具体的に述べる．

A．固体表面で起こる化学反応

固体表面は原子が配位不飽和であるという特異な境界条件を持つため，固体内部（バルク）に比べて高いエネルギー状態にある¹．従って固体表面は，原子層間距離の変化（緩和）や配列の変化（再構成）を起こして安定化し，バルクとは異なる幾何構造や電子構造，及びフォノン構造を持つようになる¹．また多くの場合，固体表面は気体分子と容易に化学結合することができるため，気相中での化学反応を効果的に促進する触媒材料としての役割を果たすようになる¹．

固体表面での化学反応は，図 1.1 で概略的に示したような様々な気体-表面間相互作用の結果として生じている．気相中から固体表面に飛来する気体分子は，気体-表面間相互作用に影響を及ぼす様々な条件（1-2 節参照）に応じて，表面との衝突後に気相中

1-1 研究背景

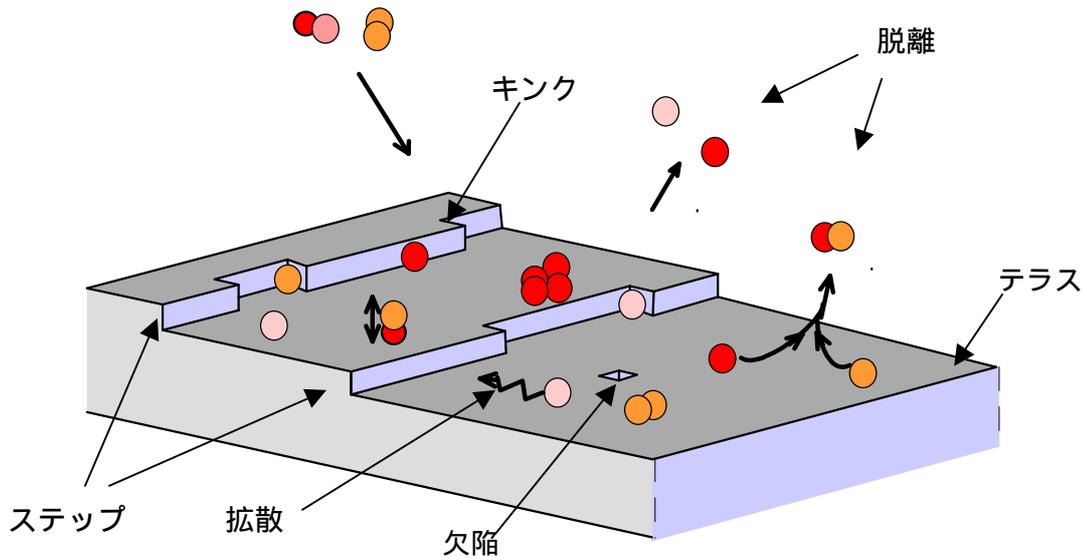


図 1.1 様々な気体-表面間相互作用

に散乱されたり、表面に吸着したりする。表面に吸着（あるいは解離吸着）した分子は、そのまま固体表面原子と新たな結合を形成したり、表面の他の分子との斥力や引力相互作用などにより表面上を拡散したり、固体内部へ吸収されたりする。ここでは、表面上で他の原子や固体表面原子と新たな結合を形成し、性質の異なる状態に変化することを化学反応と呼ぶ。

このように定義される化学反応のうち、反応生成物が気相中に脱離するプロセス（つまり固体表面が触媒として機能する場合）に関しては、その反応に到る素過程の違いから、反応メカニズムが主に次の 2 つに分類されることが知られている；Langmuir-Hinshelwood (LH) mechanism²、Eley-Rideal (ER) mechanism³。図 1.2 に概略的に示したように、LH メカニズムでは表面と熱平衡状態にあるいくつかの吸着分子同士

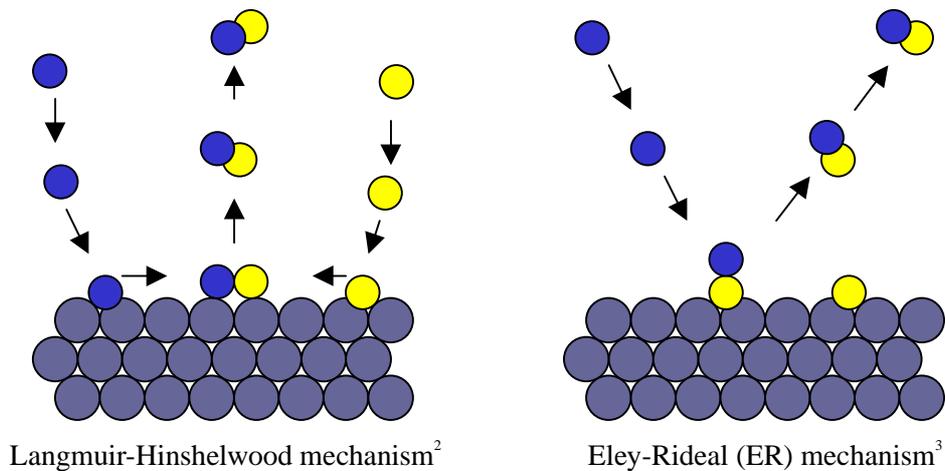


図 1.2 反応メカニズムの概念図
左：LH メカニズム，右：ER メカニズム

1-1 研究背景

が反応を起こすのに対して、ER メカニズムでは気相中から飛来してくる分子が表面とは非熱平衡的に直接吸着分子と反応する。表面で起こる化学反応の多くは LH メカニズムで解釈されており、現在までに報告されているはっきりとした ER メカニズムの反応はわずかである⁴。一方、最近の報告では、上述のどちらにも当てはまらない Hot-Atom (HA) メカニズム⁵という反応過程も提唱されている。HA メカニズムでは、気相中から飛来してきた分子が表面に一時的に滞在するものの、熱平衡に達する前に吸着分子と反応して気相中に脱離する。

表面での化学反応は反応系によっては両方のメカニズムで起こる場合があり、反応を起こすために必要なエネルギーはそれぞれのメカニズムで異なる⁶。このようなエネルギーの違いは、吸着や拡散などの固体表面での反応素過程である気体-表面間相互作用を引き起こすのに必要なエネルギー障壁の違いに起因するものである。従って表面での化学反応を明らかにするためには、どのような反応過程を経るか(例えば上述のどちらのメカニズムで起きているか)に加え、それぞれの気体-表面間の相互作用について詳細に理解することが必要不可欠である。

一般的に気体-表面間の相互作用は、分子の各自由度を座標とした多次元のポテンシャルエネルギー表面 (PES) と呼ばれる等エネルギー曲面によって記述される⁷。表面に飛来する気体分子は、表面に対する分子の向きや並進エネルギー、及び振動状態や回転状態に応じた PES 曲面に沿って空間的な位置を変化させる。従って PES を追跡することで化学反応過程の全てを見ることが可能になる。一例として、図 1.3 に Cu 表面と H₂ の間の 2 次元の PES を示す⁸。縦軸が Cu-H₂ 間の距離で、横軸が H-H 間の距離となっている。表面に飛来する H₂ 分子(図中)のうち、ある閾値(解離に必要なエネルギー障壁、図中の Seam)を乗り越えた H₂ は、H-H 間結合が伸び(並進エネルギーが伸縮振動のエネルギーに移動し)、やがて結合が切れて表面の安定吸着サイトに吸着する(図中)。一方、障壁を乗り越えることができない分子は、表面との反発相互作用によって気相中に散乱される(図中 を折り返す)。このようなエネルギー障壁(活性化障壁)のある反応過程を活性化プロセスと呼ぶ。

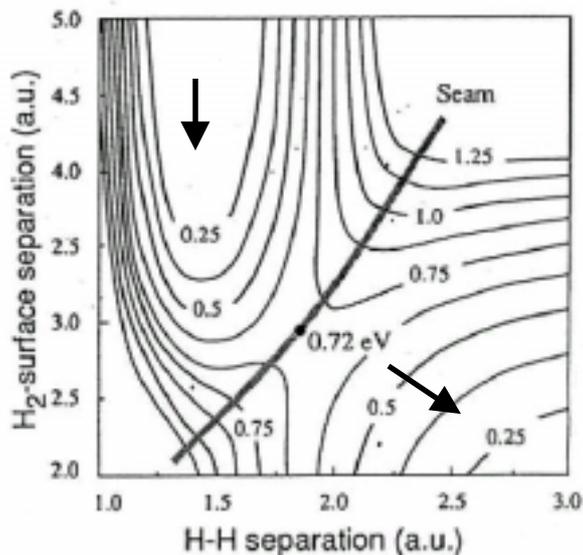


図 1.3 Cu 表面 H₂ 分子間の 2 次元の PES 縦軸は H₂-Cu 間距離であり、横軸は H-H 間距離である (1 a.u.=0.529 Å)。表面垂直方向の並進エネルギーの障壁高さは伸縮振動モード $\nu=0$ では 0.6eV、 $\nu=1$ では 0.35eV であると報告されている⁸。

B. 超音速分子線を用いた化学反応制御による新物質相表面の創製

超音速分子線とは入射エネルギーが可変でそのエネルギー分布幅が狭く、高輝度な（強度の高い）分子線のことである（詳細は2章を参照）。超音速分子線のエネルギー分布を、通常化学反応に用いられる熱平衡分子線の分布と共に図 1.4 に概念的に示す。このような特徴を持つ超音速分子線を用いると、固体表面での化学反応を詳細に理解し、その理解に基づいた化学反応制御によって新物質相表面の創製が可能になる。以下でこの詳細を具体的に述べる。

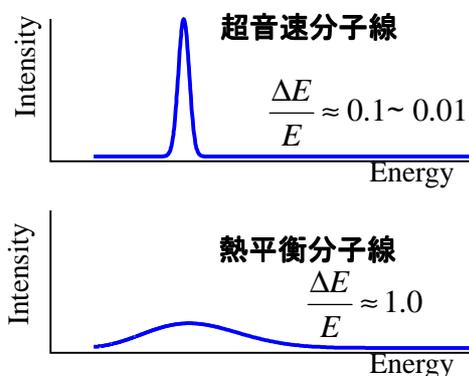


図 1.4 超音速分子線と熱平衡分子線のエネルギー分布の概念図

本研究で用いた CH_4 分子と Pt(111) 表面の相互作用を記述するポテンシャルエネルギー表面 (PES) を、ここでは簡単のため 1 次元で簡略的に図 1.5 に示す。1 次元 PES は気体-表面間の斥力相互作用と引力相互作用のポテンシャルの和によって形成されており⁹、横軸が CH_4 と Pt(111) の距離で縦軸がエネルギーとなる。図には CH_4 の解離状態 (CH_3+H) と表面との相互作用を記述する PES、及び分子状態の CH_4 と表面との相互作用を記述する PES を共に記載した。2 つの PES の交点の高さが活性化障壁に対応する。 CH_4 は閉殻構造であるため、常温においてはアルカン分子の中で最も化学反応性が低く、図 1.5(左) で示したように熱平衡分子線として CH_4 を Pt(111) に照射した場合、表面に衝

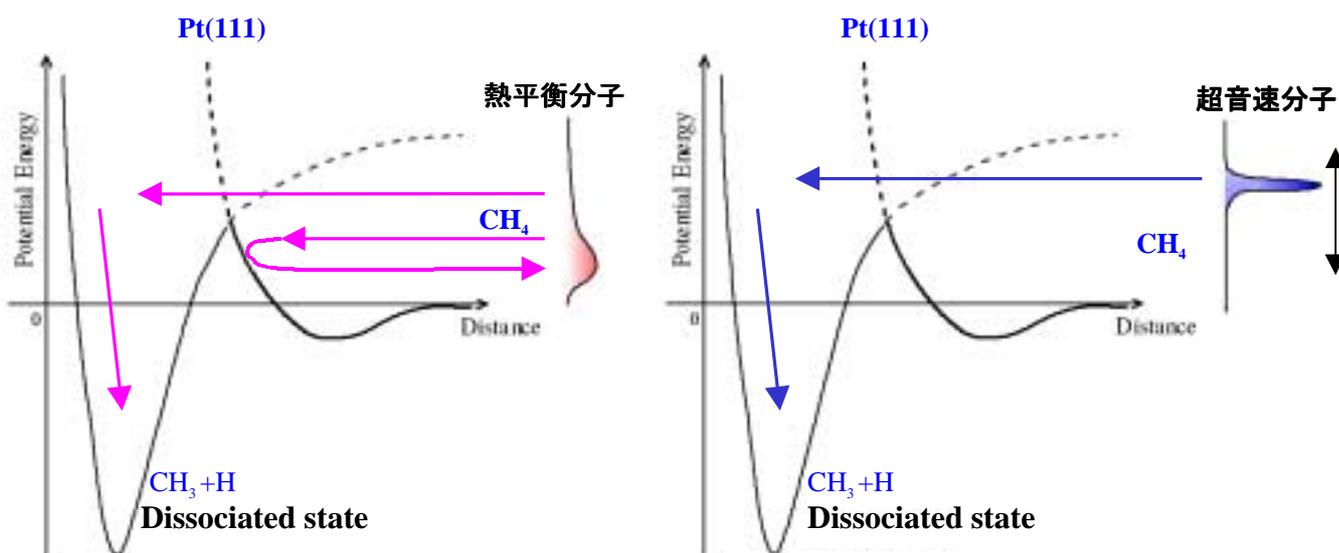


図 1.5 Pt(111) 表面と CH_4 分子の相互作用を記述するポテンシャルエネルギー表面 (PES) 1 次元 PES を示す (左) 超音速分子線照射の場合, (右) 熱平衡分子線照射の場合

1-1 研究背景

突する大部分の CH_4 は活性化障壁を乗り越えることなく表面との斥力相互作用によって気相中に散乱されていく。一方、熱平衡分子線の中にごくわずにだけある表面垂直方向の並進エネルギーが高い CH_4 のみが活性化障壁を乗り越え、Pt(111)上に解離吸着する（直接解離吸着反応と呼ぶ¹²⁾。これに対して、図 1.5(右)のように超音速分子線として CH_4 を Pt(111)に照射した場合、表面垂直方向の並進エネルギーを増加させることにより表面に衝突する大部分の CH_4 を解離吸着させることが可能になる。またエネルギーを減少させることも可能であるため、その狭いエネルギー分布幅により、表面での解離吸着反応を起こさず、散乱のみを実現させることも可能である。このように、超音速分子線を用いることにより活性化プロセスを詳細に理解することが可能となり、また特定の気体-表面間相互作用のみを実現することが可能となる。

分子が表面に解離吸着するための活性化障壁の高さは、表面構成元素種や結晶方位、さらには表面原子位置によっても異なることが知られている⁷⁾。従ってそれぞれの活性化障壁を超音速分子線と補助的な表面計測技術により実験的に明らかにすれば、この結果をもとに意図する特定の表面サイト（特定の元素種や特定の原子位置）のみで解離吸着反応を実現させ、表面第一層を解離生成物によって修飾することが可能になる。このような特定サイトのみへの一様な表面修飾は、既存の熱平衡分子線や微細加工技術では実現が困難であり、走査型プローブ顕微鏡（SPM）を用いた方法では膨大な時間が必要となる。電子放出特性や化学反応活性度などの様々な表面特有の物性は表面第一層の幾何構造や電子状態に強く依存しているため¹⁾、この方法によって表面の物性を変化させることで、これまでにはない高機能触媒表面や高性能電子放出源などの新物質相表面を創製することが可能になる。

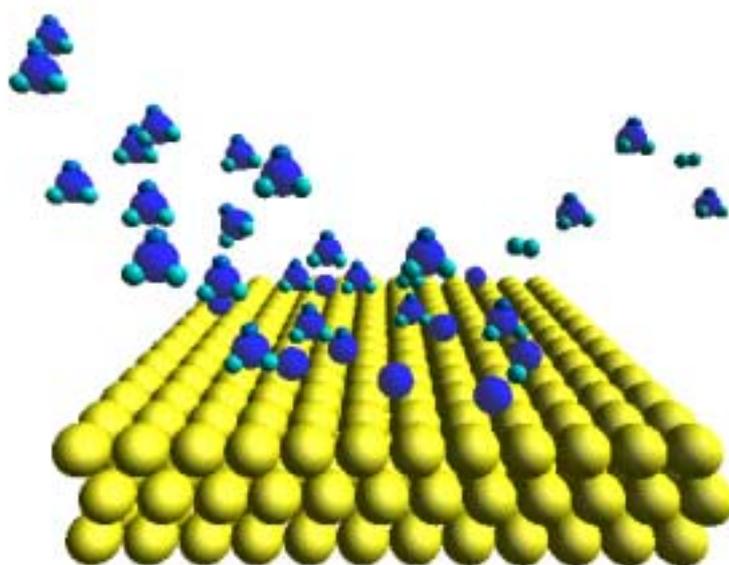


図 1.6 超音速分子線による新物質相表面作成の概念図

1-2 研究経緯

固体表面に衝突する分子の運動エネルギーは図 1.7 に概念的に示したように、直接解離反応以外にも表面の格子振動（フォノン）の生成や、分子の内部エネルギー（回転、振動）状態の励起などの非弾性衝突過程にも消費される。また、直接解離吸着反応に到る過程においても、前節（図 1.3）で述べたような振動エネルギーの励起を経て起こる場合や回転励起を経て起こる（あるいは同時に起こる）ことが考えられるため、表面での化学反応を理解し制御するためには、固体表面に衝突する気体分子のエネルギーの散逸過程に関する詳細な理解が必要不可欠である。

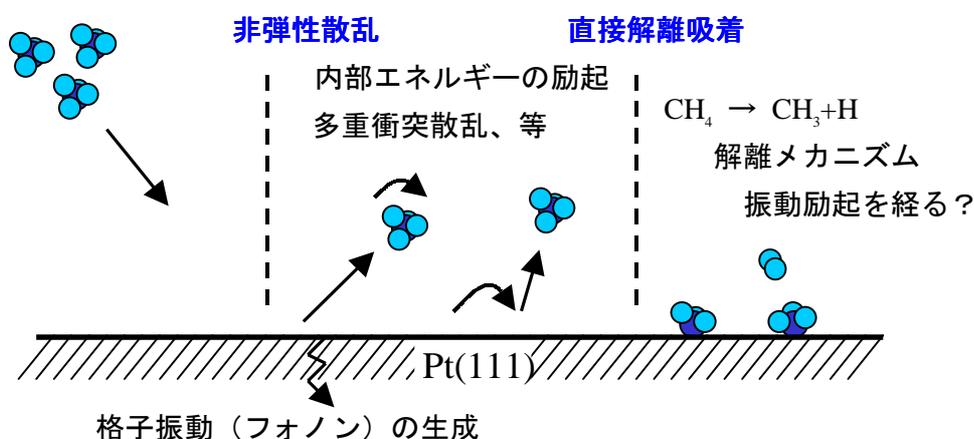


図 1.7 表面に衝突する分子の入射エネルギー散逸過程の概念図

このようなことから、我々はこれまで超音速分子線技術と補助的な表面計測技術を用いて Pt(111)表面でのアルカン分子 (CH_4 及び C_2H_6) の散乱ダイナミクスの解明を試みてきた^{13,14}。この結果、以下の 4 項目が明らかとなった。

- (1) 直接非弾性衝突が支配的な低並進エネルギー（190~350meV）では、Pt(111)表面における両分子の散乱ダイナミクス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) 高並進エネルギー領域（500~750meV）においてはアルカン分子の解離吸着反応が進行し、反応生成物としてエチリダイン（低表面温度）やグラファイト（高表面温度）が表面に析出する。 C_2H_6 は CH_4 に比べてエチリダイン基への解離のための活性化障壁が約 0.1eV 低いために解離が容易である（図 1.8 参照）。

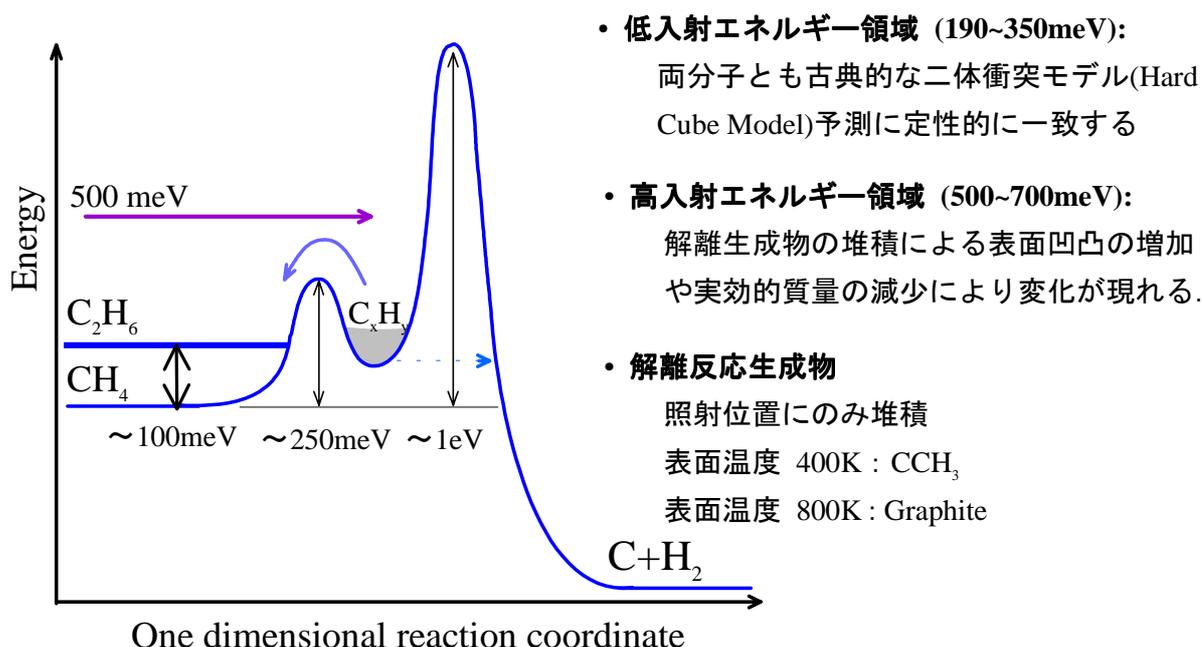


図 1.8 Pt(111)表面でのアルカン分子 (CH₄及びC₂H₆) の散乱ダイナミクス

- (3) 解離反応生成物が Pt(111)表面に堆積すると,表面凹凸の増加や表面原子の実効的質量の減少が起こり,反応ダイナミクスにも大幅な変化が現れる.
- (4) Pt(111)表面におけるアルカン分子の解離吸着反応は分子線照射位置のみで実現され,単原子層以上の解離反応生成物の堆積は起こらない(付録の章参照).

このうち,(3)項目にある解離生成物の堆積がもたらす様々な要因に関しては,表面形態が生成物の堆積によって時々刻々と変化していく為,それぞれの要因が化学反応過程や非弾性衝突過程へ具体的にどのような影響を与えるかを統一的に理解することが困難であった.

このように,気体-表面間の相互作用は入射分子や表面の状態によって異なり,図 1.9 に示したような相互作用に影響を及ぼす様々な要因が挙げられる.超音速分子線を用いることにより,入射分子の状態の多くは制御ができ,実験的な検証を行えるようになってきている^{7,15}.一方,表面に関する要因では,構成元素種や質量,結合状態やフォノン構造,表面温度などは,その影響を単純なモデル計算によって予測することが可能であるが,気体-表面間相互作用に深く関わっていると考えられる表面の電子状態や表面凹凸に関しては,その影響が具体的にどのようなものであるかを単純なモデル計算のみでは予測するのは困難である.

—入射分子の条件—

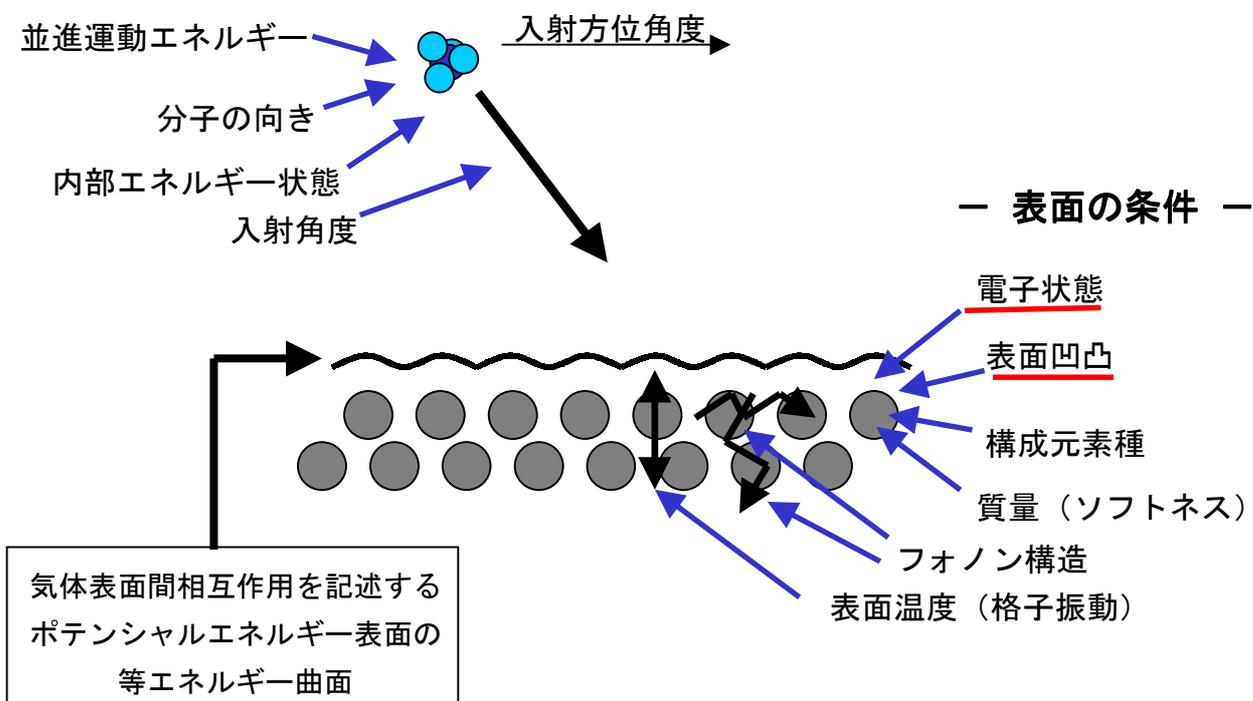


図 1.9 気体-表面間相互作用に影響を及ぼす様々な要因

1-3 本研究の目的

本研究では、表面の電子状態、及び原子レベルの表面凹凸をそれぞれ制御し、それぞれが表面における分子の化学反応性や非弾性衝突過程にもたらす影響を実験的に詳細に明らかにすることを目的とした。電子状態の違いや原子レベルの凹凸の違いを持った表面をそれぞれ作成して評価を行い、アルカン分子と各表面との相互作用を分子線散乱法を主とした実験計測から解析した。

第 2 章

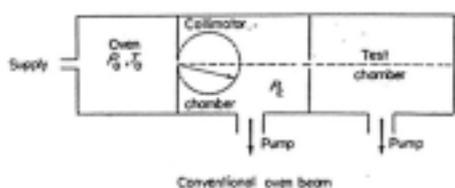
超音速分子線技術

本研究で用いた超音速分子線技術に関して、発生技術と特性、計測原理と計測手法、及び実験装置の 3 項目に分けて述べる。本研究で用いた入射分子線の特性については、本章の最後で述べる。

2-1 発生技術と特性

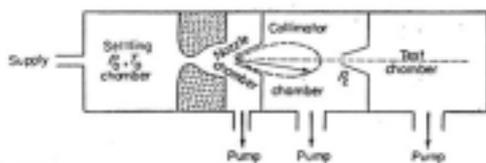
分子線とは、真空中を直進する細かい線上の中性分子の流れのことである。中性粒子が原子であっても一般的に分子線と呼ぶ。分子線は気体容器（分子線の発生元）中の分子の平均自由行程とオリフィス（分子線の出口）の口径との大小関係から、図 2.1 に示すように熱平衡分子線（漏れ出し分子線）と超音速分子線の 2 種類に分類される。

熱平衡分子線



：数百 mTorr 程度のオリフィスから真空中にガスを噴出する。Knudsen 数¹⁷が 1 より大きくなるようにし、分子流として¹⁷炉内から分子線を噴出する。左図のように余弦則に従う空間分布をするため、スリットにより幾つかの真空槽を通過させ（差動排気をし）、超高真空中に分子流を導入する。分子の持つ並進、振動、及び回転状態は温度 T_0 で決まり Boltzmann 分布をしている¹¹。

超音速分子線



：高圧（平均自由行程が短い）気体を細い孔のあいたノズルを通して真空中に噴出させ、流れの中心部分を円錐型のスキマーによって取りだすことで作成する。噴出時の断熱膨張の度合いに応じて、速度分布が狭く回転温度の低い超音速自由噴流となる。詳細を本節で述べる。

図 2.1 熱平衡分子線と超音速分子線¹⁶

超音速分子線は、熱平衡分子線よりも高輝度で単色性が高く、エネルギーが可変な分子線として Kantrovitz と Grey によって理論的に示された後¹⁸, Kistiakowsky と Slichter により開発された¹⁹。作成される分子線の基礎的な特性は高速空気力学²⁰によって詳細に記述される^{21,22}。以下で超音速分子線の形成過程を詳細に述べた後、その特性を具体的に熱平衡分子線と比較して述べる。

A. 超音速分子線の形成過程

先端に小さい孔（～数十μm）のあいたノズルに高い圧力（ $P_0=1\sim$ 数百 atm）でガスを導入して超高真空中に噴出させた場合、図 2.2 に示したようないくつかのショック構造を伴う領域によって構成される自由ジェット膨張が形成される。

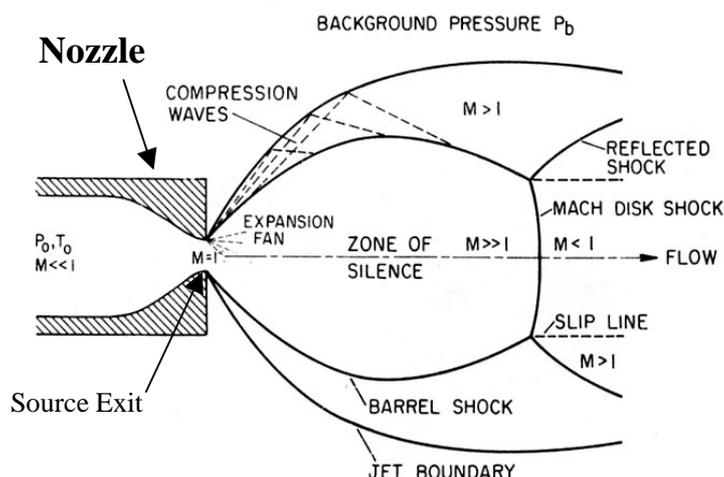


図 2.2 自由ジェット膨張²¹

ノズル内における気体分子の並進、回転、及び振動エネルギーの状態はノズル温度 T_0 で決まる Boltzmann 分布をしている¹¹。図 2.2 に示したような圧力差 ($P_b - P_0$) が現れると、ノズル内の分子には Source Exit (ノズル出口) への流れが生じる。 P_0 が高いためにここでの流れは粘性流 (連続流)¹⁷ と呼ばれる流れの特性を示す。ノズル出口付近では分子同士の衝突が激しくなり、分子が持つ熱エネルギーはノズル出口方向への並進エネルギーに移動する (分子の温度が冷える)²³。このため、ノズル出口では分子の速度が音速に達するようになる²⁴ (つまりマッハ数 M (速度 / 音速) が 1 に達するようになる)。なお、ノズル出口でマッハ数が 1 になるためには、ノズル内と真空槽内の圧力の

$$\text{比 } P_0/P_b \text{ が } G \equiv \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad \left(\text{ここで } \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{(5+r)\frac{R}{2}}{(3+r)\frac{R}{2}} = \frac{5+r}{3+r}\right)$$

r : Rotational degrees of freedom
 $r=0$ for an atom
 $r=2$ for a linear molecule
 $r=3$ for more complex molecules

²⁵ , これにより G は 2.1 より小さい値となる) を越える必要があることが知られてい

る²¹。Gを越えた場合、ノズル噴出後の分子はマッハ数を増加させながら下流へと進行し、自由分子流と呼ばれる互いに衝突の起こらない(粘性や熱伝導が無視できる)分子の流れとなる。マッハ数の増加は図 2.2 で示した Mach Disk (マッハディスク)と呼ばれる領域まで続く(詳細は下で述べる)。マッハディスクとは超音速流に特有の性質から生じる Shock Wave (密度、圧力、温度、及び速度の勾配が大きく、幅の狭い非等エントロピー領域)の結果として形成されるものである²⁰⁻²²。ノズル先端からマッハディスクまでの位置 x_M は圧力比 P_0/P_b によって決まり、ノズル径 d を基準として

$$\frac{x_M}{d} = 0.67 \left(\frac{P_0}{P_b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{式 2.1}) \text{ と表されることが知られている }^{21,22} .$$

超音速分子線は上述のような複雑なショック構造に囲まれた自由分子流領域(Zone of Silence)に、スキマー¹⁴³というアパーチャーを図 2.3 のように入れて中心部分の流れ(自由分子流)のみを濾し取り出すことで形成される。マッハ数が 1 よりも大きいため超音速分子線と呼ばれる。

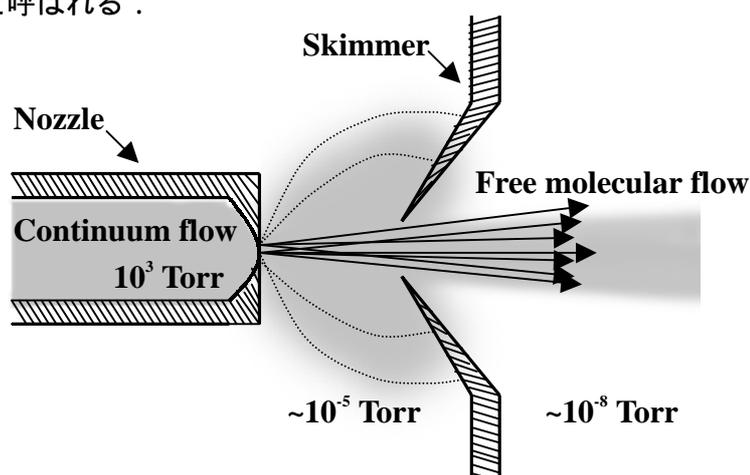


図 2.3 ノズルとスキマーにより作成される超音速分子線

超音速分子線のエネルギー制御

上述のように超音速分子線を作成すると、ノズル内と分子線作成後との間のエネルギー保存により、 $C_p T_n = \frac{1}{2} m v^2 + C_p T$ の関係が成り立つ ($T_n > T$)。ここで C_p は定圧比熱(ここでは定数と仮定した²⁵)、 T_n はノズル温度、 m は分子の質量、 v は分子の速度、 T はビーム温度である。この式からも分かるように、ノズル温度を増加(あるいは減少)させれば超音速分子線の並進エネルギーを増加(あるいは減少)させることが可能である。なお Ref.23 に記したように、超音速分子線の振動エネルギー状態はノズル温度 T_0 で決まるため、ノズル温度制御を行った場合には振動エネルギー状態も変化している。

超音速分子線の並進エネルギーは、質量の異なる気体分子を混ぜることによっても制御が可能である。図 2.4 に概念的に示したように、着目している分子の並進エネルギーを増加させたい場合は質量の重い分子を混ぜ、減少させたい場合は軽い分子を混ぜる。

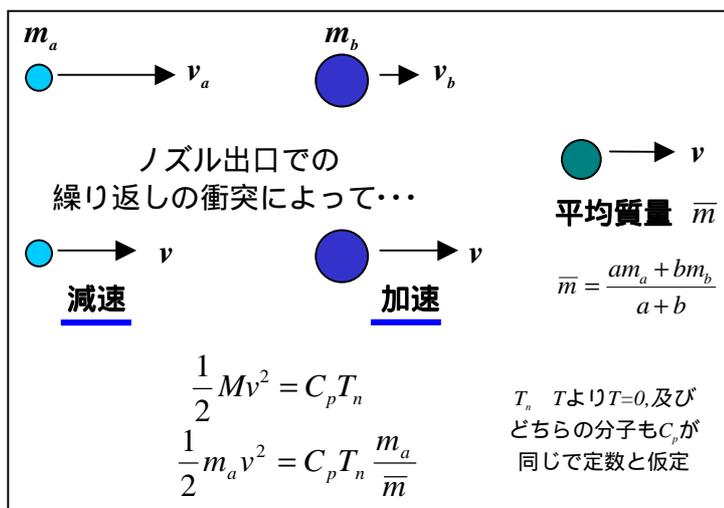


図 2.4 混合気体分子線のエネルギー

このようにすると、ノズル出口における繰り返しの衝突により重い分子は加速され軽い分子は減速される。この結果、どちらも同じ速度 v を持った平均質量 \bar{m} の分子としてふるまうようになる。従って平均質量に対する実際の質量の分、分子線の並進エネルギーを増加（もしくは）減少させることが可能になる。なお、一般的に C_p は分子によって異なり、また Ref.23 で述べたように、温度によっても異なる値を示す。

以上の議論をまとめると、超音速分子線（混合分子の中で着目をする分子 a ）の並進エネルギーは次の式で表されることになる。

$$E_a = \frac{1}{2} m_a v^2 = \left(\frac{m_a \sum_i X_i}{\sum_i m_i X_i} \right) \int_T^{T_n} (\sum_i X_i C_{pi}) dT \quad (\text{式 2.2})$$

ここで X が分子の混合比になる。なおノズル加熱の場合とは異なり、質量の異なる気体分子を混合しても分子の振動エネルギー状態は変化しないため、ノズル加熱と混合比を調整することによって“並進エネルギーが同じで振動状態が異なる分子線”を作成することが可能になる。逆にノズル温度を固定して気体の混合比のみを変化させれば“振動状態が同じで並進エネルギーのみが異なる分子線”を作成することも可能になる。

超音速分子線の熱力学変数

今、理想気体を考えた場合、 $C_p - C_v = R$ が成り立つため $C_p = \{\gamma / (\gamma - 1)\} R$ となり、1種類の気体ならば式 2.2 は次のように書き表される。

$$\frac{1}{2} W v^2 = \int_T^{T_n} \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} R \right) dT \quad (\text{式 2.3})$$

ここで W は分子量（1モル当たりの質量）、 R は気体定数、 γ は C_p / C_v （10頁下参照）である。さらに C_p が定数である²⁵と仮定した場合、式 2.3 は次のように書き表される。

$$v^2 = \sqrt{\frac{2R}{W} \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right)} (T_0 - T) \quad (\text{式 2.4})$$

Ref.23 で示したように音速は $a = \sqrt{\frac{\gamma RT}{W}}$ で表されるため、速度 v を持つ分子線のマッハ

数は $M \equiv \frac{v}{a} = v \sqrt{\frac{W}{\gamma RT}}$ となる。この関係と式 2.4 を用いることにより、以下の関係が導

かれる。

$$\frac{T}{T_0} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-1} \quad (\text{式 2.5})$$

$$v = M \sqrt{\frac{\gamma RT_0}{W}} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{式 2.6})$$

さらに、理想気体で準静的な断熱変化（等エントロピー変化）の上では $TV^{\gamma-1} = (\text{一定})$ という関係が成り立つため

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{-\gamma}{\gamma-1}} \quad (\text{式 2.7})$$

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{n}{n_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{\frac{-1}{\gamma-1}} \quad (\text{式 2.8})$$

の関係が成り立つ。このように、一連の気体分子の流れが等エントロピーの流れの変化であると仮定し、理想気体の振舞いをすると仮定し、尚且つ C_p や γ が一定で、連続流であるとした仮定した場合には、全ての熱力学変数が上で示したようなマッハ数 M と比熱比 γ の 2 つのパラメータで記述される²¹。なお、実際の超音速分子線の生成過程は非等エントロピー変化であり、連続流の流れが自由分子流に変わるため、上述の式は完全には成り立たない。

単色性の良い分子線の作成条件

単色性の具体的な話は本節 B で述べるため、ここでは単色性向上に必要な装置の条件を述べる。ノズル先端から真空中へ気体が噴出をするとマッハ数 M が増加し、気体が下流に進むにつれて分子同士の衝突頻度は急激に減少する。この際、速度は急激に増加して収束する²¹。一方 (T/T_0) は、分子線下流への距離に対する減衰の度合いが衝突頻度や速度の変化の度合いに比べて緩やかである²¹。温度 T は超音速分子線の並進エネルギー広がりに対応しており、温度が高いほど分子線の三次元方向への自由度や回転の自由度へのエネルギーの分散によって並進エネルギー分布に広がりが生じる（温度に関する詳細は本節 B(1)及び Ref.23 に記載した）。このような理由により、単色性のよい超音速分子線にはマッハ数 M を増加させる（ T を減少させる）ことが必要となる（式 2.5～式 2.8 から明らかである）。

マッハ数 M はノズル径 d に対する分子線下流への距離 x 、即ち (X/d) の関数として次式で表されることが知られている²²。

$$M = A \left(\frac{X}{d}\right)^{\gamma-1} - \frac{1}{2} \frac{\left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1}\right)}{A \left(\frac{X}{d}\right)^{\gamma-1}} \cong A \left(\frac{X}{d}\right)^{\gamma-1} \quad (\text{式 2.9})$$

ここで A は によって決まる定数であり，単原子気体 ($\gamma=5/3$) では 3.26，二原子気体 ($\gamma=7/5$) では 3.65 とされている．式 2.9 の通りであればマッハ数はノズルからの距離が増加するにつれて増加することになる．しかしながら，実際は分子線が分子同士の衝突をおこさない自由分子流になるため²³，マッハ数は収束値 M_T に収束する． M_T は経験的に (実測から) 次式で与えられることが知られている²²．

$$M_T = 2.05 \left(\frac{K_{n0}}{\varepsilon} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \approx 133(P_0 d)^{0.4} \quad \text{for Ar} \quad (\text{式 2.10})$$

K_{n0} はノズル内圧力 P_0 における気体の平均自由行程 λ_0 とノズル径 d の比 λ_0/d で表されるノズルの Knudsen 数¹⁷ で， ε は衝突効率係数と呼ばれる係数である． ε は Ar の場合 0.25，He の場合 0.1~0.5 であるとされている²¹．

以上を整理する．超音速分子線の単色性を良くするためにはビームの温度 T を冷やす必要がある．マッハ数の定義や式 2.5 から分かるように，ビームの温度はマッハ数の増加によって減少する．従ってマッハ数を増加すれば単色性が向上する．マッハ数はノズル内圧力とノズル径の積によって決まり (式 2.10) ノズルからの距離が遠くなるほど増加するが (式 2.9)，マッハディスク (図 2.2) に到ると減少する²⁷．従ってマッハディスクの手前にスキマーを設置し，分子線をマッハ数の高い状態で濾し取る必要がある．スキマー設置が容易に行えるようにするためには，マッハディスクが遠くにあることが望ましく，このためにはノズル内圧力 P_0 と真空槽内圧力 P_b の圧力比 P_0/P_b を大きくすることが望ましい (式 2.1)． P_b はノズルから噴出する分子線流量 ($P_0 d^2$ 本節 B(2) で詳細を述べる) が大きすぎると高くなるため，単色性の良い分子線を作るにはノズル径 d を小さくし，高いノズル内圧力 P_0 にすることが望ましい³³．

B. 超音速分子線の特性

ここでは超音速分子線と熱平衡分子線の速度分布を比較し，最確速度と単色性を評価する．その後，空間的な広がり起因する両分子線の流量の比較を述べる．

(1) 最確速度と単色性の評価

熱平衡分子線の速度分布

温度 T で熱平衡状態にある質量 m の気体分子の運動を考える．自由分子流の熱平衡分子線の速度分布は Maxwell-Boltzmann 分布に従う¹¹．従って，この気体分子の速度が (v_x, v_y, v_z) から $(v_x+dv_x, v_y+dv_y, v_z+dv_z)$ の領域に存在する確率は次式で表される¹¹．

$$\begin{aligned} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z &= f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} \right) dv_x dv_y dv_z \quad (\text{式 2.11}) \end{aligned}$$

2-1 発生技術と特性

ここで k_B はボルツマン定数である．分子の速さが方向には関係なく v と $v+dv$ の間にある確率 $f(v)dv$ は，半径 v の球殻を形成しているどこかの体積素片 $dv_x dv_y dv_z$ の中に速度が入る確率の和で表される．式 2.11 の右辺の体積素片の和はこの球殻の体積 $4\pi v^2 dv$ である．従って式 2.11 は次のようになる．

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad (\text{式 2.12})$$

この速度分布が実現された場合，気体分子の最確速度 v_m ，及び平均速度 \bar{v} はそれぞれ次のようになる．

$$v_m = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{式 2.13})$$

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{式 2.14})$$

また，速度分布の幅を Δv とすると次式が成り立つ．

$$\frac{\Delta v}{v_m} \approx 1 \quad (\text{式 2.15})$$

超音速分子線の速度分布

超音速分子線の速度分布は次のような Shifted-Maxwell-Boltzmann 分布で表されることが知られている²⁸．

$$f(v)dv \propto v^2 \exp\left(-\frac{m(v-u)^2}{2k_B T}\right) dv \quad (\text{式 2.16})$$

ここで u 及び T はそれぞれ，超音速分子線の分子全体の並進速度（流れの速さ）及び温度を表す．なお，式 2.16 は密度分布を表しており，流束分布に変換すると次式が得られる．

$$f(v)dv \propto v^3 \exp\left(-\frac{m(v-u)^2}{2k_B T}\right) dv \quad (\text{式 2.17})$$

ここで次のような無次元変数 x と速度比 S_{II} を導入する^{21,22,29}．

$$x = v \sqrt{\frac{m}{2k_B T_0}} \quad (\text{式 2.18})$$

$$S_{II} = u \sqrt{\frac{m}{2k_B T_{II}}} \quad (\text{式 2.19})$$

x は超音速分子線の速度 v とノズル内の分子の熱運動速度 v_0 との比である．ノズル内の

2-1 発生技術と特性

分子は熱運動速度が Maxwell-Boltzmann 分布をしているため, $v_0 = \sqrt{\frac{2k_B T_0}{m}}$ である (式

2.13 参照). 一方, S_{II} は超音速分子線の分子全体の速度 (流れの速さ) u と分子の流れに沿った方向への熱運動速度 v_{II} (平均的速度の周りの無秩序な運動に対応する速度) との比である. 熱運動速度 v_{II} が Maxwell-Boltzmann 分布をしているとすると, $v_g = \sqrt{\frac{2k_B T_{II}}{m}}$ となる (ここで T_{II} は分子線の流れに沿った方向への温度である). なお,

速度比 S はマッハ数 $M \equiv u \sqrt{\frac{m}{\gamma k_B T_{II}}}$ とは次式のような関係にある.

$$S = \sqrt{\frac{\gamma}{2}} M \quad (\text{式 2.20})$$

従って本節(1)のマッハ数 M に関する議論はそのまま速度比 S に関する議論で置き換えることができる.

x と S を用いて式 2.17 を書きかえると分布関数は次のようになる.

$$g(x) \propto x^3 \exp \left\{ - \left[x \left(\frac{T_0}{T_{II}} \right)^{\frac{1}{2}} - S_{II} \right]^2 \right\} \quad (\text{式 2.21})$$

この分布関数をもとに, 超音速分子線の最確速度と速度分布の半値幅について, 単原子分子の理想気体 を例にとりて考えてみる. 式 2.2 において, C_p が一定であると仮定し²⁵, 超音速分子線の熱運動エネルギーを分類して記述すると次式のようなになる^{29,30}.

$$\frac{5}{2} k_B T_0 = \frac{1}{2} m u^2 + \frac{3}{2} k_B T_{II} + k_B T_{\perp} \quad (\text{式 2.22})$$

ここで T_{II} と T_{\perp} はそれぞれ, 気体の流れの方向, 及び流れに垂直な方向の熱運動に対応する温度である. 流れ方向への仕事 “flow work” $k T_{II}$ を含むため, T_{II} の係数の方が T_{\perp} の係数よりも大きい²¹. Ref.23 に記したように, T_{\perp} は T_{II} に比べて小さいので, 式 2.22 を右辺の最後の項を無視して式 2.21 に代入すると, 次式が得られる.

$$g(x) \propto x^3 \exp \left[- \left\{ x \left(\frac{3}{5} + \frac{2}{5} S_{II}^2 \right)^{\frac{1}{2}} - S_{II} \right\}^2 \right] \quad (\text{式 2.23})$$

この式から得られる最確速度は S_{II} に依存するが, S_{II} が大体 10 よりも大きければ (流れの速さが熱運動速度よりも 10 倍以上大きければ), 最確速度を次のように近似できる³¹.

$$v_m = \left(\frac{5k_B T_0}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{式 2.24})$$

これはエネルギー保存則 (式 2.2) において単純に $C_p T$ の項を無視した場合に得られる速度と等しい。速度の分布幅を Δv とすると分布関数 (式 2.21) より次式が得られる。

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta v}{v_m} \cong \frac{1.7}{S_{II}} \quad (\text{式 2.25})$$

最確速度と単色性の比較

最確速度：式 2.13 と式 2.24 の比較から明らかなように、単原子分子の場合、超音速分子線の最確速度は熱平衡分子線に比べて高々 $\sqrt{5/2}$ 倍大きいだけである (大きな違いはない)。これは超音速分子線の単色性が良い主な要因が、速度の増加ではなく温度の減少であることを示しているものである。

単色性：本節(1)で既に議論したように、超音速分子線は温度が低いために単色性が熱平衡分子線に比べて高い (式 2.15 と式 2.25 から明らかである、 S_{II} を 10 とすると、約 10 倍も v/v_m が高いことになる (E/E では約 20 倍))。

(2) 流量の評価

熱平衡分子線の流量

まず、気体分子運動論により、任意の等方的な速度分布の場合に単位時間に単位面積を通過する分子の数 j を求める。始めに、 z 軸方向に垂直な単位面積を通過する分子の個数を考える。単位面積を速さ v で通過する分子の個数は、 v の z 軸方向成分を v_z とすると、図 2.5 に示したような斜めの直方体の体積、即ち(単位面積) \times (高さ v_z)、に分子密度 (単位体積あたりの分子の個数) n を掛けた nv_x となる。従って、 v の分布関数が $f(v)$ であるとすると、 j は次式で表される。

$$j = \iiint nv_z f(v) d^3v \quad (\text{式 2.26})$$

ここでは片方向へ通過する分子のみを考える (N 個とする。図 2.5 でいうと z 軸の上向きの流れのみを考える)。従って N では式 2.26 の積分範囲を片方向の速さでのみ行う。 v 空間での体積積分を極座標表示で書きなおすと、 $d^3v = v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi$ なので、 N は次式のようになる。

$$N = n \int_0^\infty v^2 v_z f(v) dv \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \quad (\text{式 2.27})$$

ここで θ の積分範囲は上述のように片方の v 方向成分のみを考えているため、 $0 \sim \pi/2$

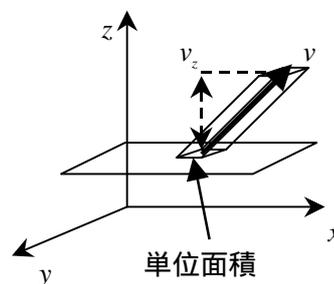


図 2.5 個数の概念図

2-1 発生技術と特性

にしている． について積分し， $v_z = v \cos \theta$ を代入すると式 2.27 は次式に変換される．

$$\begin{aligned} N &= 2\pi n \int_0^\infty v^3 f(v) dv \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \\ &= n\pi \int_0^\infty v^3 f(v) dv \end{aligned} \quad (\text{式 2.28})$$

一方， v の平均値 \bar{v} が $\bar{v} = \iiint v f(v) d^3v = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} v f(v) \cdot v^2 \sin \theta d\phi d\theta dv = 4\pi \int_0^\infty v f(v) v^2 dv$

であることにより， $\int_0^\infty v^3 f(v) dv = \frac{\bar{v}}{4\pi}$ であるので，式 2.28 は次のように変形できる．

$$N = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad [\text{molecules}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (\text{式 2.29})$$

熱平衡分子線の場合 $f(v)$ は式 2.12 で表される Maxwell-Boltzmann 分布関数であり，平均速度 \bar{v} は式 2.14 で表される．従って，分子線源の分子の密度（単位体積あたりの個数）を n_0 とし，分子線源の温度を T_0 とすると，式 2.14 を式 2.29 に代入することで単位時間に単位面積を通過する熱平衡分子線の流量が次式のように求まる．

$$N = \frac{n_0}{4} \sqrt{\frac{8k_B T_0}{\pi m}} \quad [\text{molecules}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (\text{式 2.30})$$

従って，分子線源のオリフィスの面積が A だとすれば流量は

$$N = \frac{A n_0}{4} \sqrt{\frac{8k_B T_0}{\pi m}} \quad [\text{molecules}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (\text{式 2.31})$$

となる．

超音速分子線の流量

分子の流れを等エントロピー変化であると仮定すると，連続の式（質量保存の式）より，質量流量（mass flow）は次式で表される²⁰．

$$\dot{m} = \rho v A = \text{constant} \quad (\text{式 2.32})$$

ここで ρ は流体の密度， v は 1 次元の流れの速さ， A は断面積である．理想気体を考え， C_p が一定であると仮定したもとの v は式 2.6 で示されるため，理想気体の状態方程式

$P_0 = \frac{\rho_0 R T_0}{W}$ ，式 2.6，式 2.8，及び式 2.32 から次式を得ることができる．

$$\dot{m} = P_0 A M \left[\frac{\gamma W}{R T_0} \left(\left(\frac{2}{\gamma + 1} \right) M^2 \right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{式 2.33})$$

本節(1)で述べたようにノズル内と真空槽内の圧力の比 P_0/P_b が $G \equiv \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$ を越えて

2-1 発生技術と特性

いれば、ノズル出口においてマッハ数 $M=1$ となる。従って、式 2.33 はノズルの孔の面積が $\frac{\pi d^2}{4}$ であるとする、次のように書き表される。

$$\dot{m} = P_0 \frac{\pi d^2}{4} \left[\frac{\gamma W}{RT_0} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{式 2.34})$$

式 2.34 を理想気体の状態方程式を用いて熱平衡分子線の流量 (式 2.31) と比較しやすい形に書きなおすと以下のようなになる。

$$N = \frac{\dot{m}}{W} N_A = n_0 A \left[\frac{\gamma k_B T_0}{m} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [\text{molecules}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (\text{式 2.35})$$

ここで A はノズルの面積, N_A はアボガドロ数, n_0 は分子線源での分子の密度である (個数ではない!)。これが超音速分子線のノズルから噴出される流量である。ノズルの温度やノズル内の分子の密度を増加させれば流量が増えることが分かる (定圧力下では式 2.34 で明らかなように T_0 の平方根に反比例する)。なお、本節(1)で述べたように、実際は非等エントロピー変化であり C_p も一定ではないため、式 2.35 も完全な式ではない^{21,31}。また、本節(1)でも議論したように、等エントロピー過程における熱力学変数が P_b に依存していないことが分かる。

最後に、流量の見積もりを簡単にするため、式 2.35 の を関数として整理すると次式のようなになる。

$$N = F(\gamma) n_0 A \sqrt{\frac{2k_B T_0}{m}} \quad [\text{molecules}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})] \quad (\text{式 2.36})$$

ここで $F(\gamma) = \left(\frac{\gamma}{\gamma+1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$ である。上述のように、

表 2.1 に対する $F(\gamma)$

γ	$F(\gamma)$
5/3	0.513
7/5	0.484
9/7	0.474

C_p を一定と仮定していると、 $F(\gamma)$ は一定値を取り $F(\gamma)$ も表.2.1 に示したような定数となる。

流量の比較

超音速分子線の流量 N_s と熱平衡分子線の流量 N_t の比は、式 2.31 と式 2.35 より次のようになる。

$$\frac{N_s}{N_t} = n_0 A \left[\frac{\gamma k_B T_0}{m} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \right]^{\frac{1}{2}} \div \frac{A n_0}{4} \sqrt{\frac{8k_B T_0}{\pi m}} = \sqrt{2\pi\gamma} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (\text{式 2.37})$$

$=5/3$ では $N_s/N_t = 1.74$ である。このことは、分子線放出時の流量には大きな違いがな

いことを示している。

実際の分子線はどちらの場合も図 2.1 で示したようなスリットを通過させ、差動排気をして超高真空中に導入する。従って超高真空中へ導入した際の流量を比較することが分子線流量を評価する上では重要となる。超音速分子線は図 2.1 で示したように、熱平衡分子線に比べて流れの方向への指向性が良い分子線である。Parker 達が行った計算によると¹⁶、図 2.1 の第 2 スリット入り口での分子線流量比は $M > 3$ においては次式で与えられる。

$$\left(\frac{N_s}{N_t}\right)_{\text{SecondSlit}} = \sqrt{\left(\frac{\pi\gamma}{2}\right)} \frac{M(3+\gamma M^2)}{\sqrt{1+\frac{\gamma-1}{2}M^2}} \quad (\text{式 2.38})$$

$=5/3$ で $M=5$ のとき、 $(N_s/N_t)_{\text{SecondSlit}}=115$ である!

このように超音速分子線は指向性が良い分子線であるため、熱平衡分子線に比べて高輝度な分子線になる。

2-2 計測原理と計測手法

超音速分子線は 2-1 節で述べたように高輝度で単色性が良く入射エネルギーが可変であるという特徴を持っているため、1 章で述べたような化学反応過程の詳細な理解と制御が実現可能となる。一方、分子種として希ガス原子のように化学反応に不活性な分子を用いると、表面の幾何構造やフォノン構造を計測することも可能になる。

本節では超音速分子線を用いた表面構造計測と化学反応ダイナミクス解析についてそれぞれ述べる。

A. 超音速分子線を用いた表面構造計測

表面の組成、幾何構造、フォノン構造、電子状態、及び結合状態などは、表面に外部から刺激を与え、その応答信号を見ることで計測される^{1,34}。一般的に表面計測で用いられるプローブと応答信号を図 2.6 に示す。このうち電子、イオン、光子、及び中性子をプローブ粒子として用いる場合、得られる情報の多くは表面数原子層の情報であり、計測によっては表面へ及ぼす擾乱が大きくなるために表面状態を変化させてしまうという問題がある。

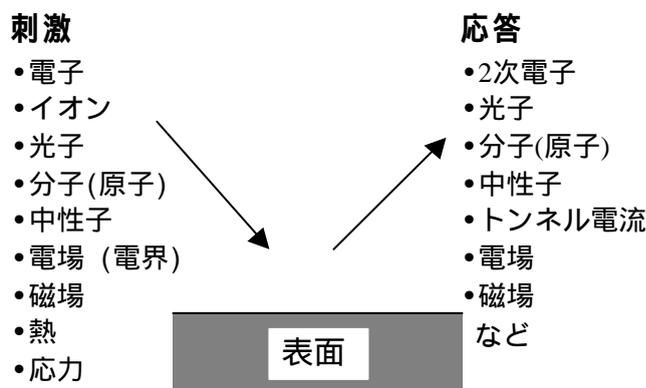


図 2.6 表面計測における主なプローブと応答信号

これに対し、熱エネルギー程度（0.01～0.1eV）の分子や原子を用いた場合には、表面第1層のみの情報（主に幾何構造とフォノン構造）を非破壊且つ無擾乱に高感度で計測することが可能となる。

以下で超音速分子線を用いた表面構造計測の特徴について具体的に述べた後、回折散乱計測と鏡面反射強度計測について述べ、最後に分子線の可干渉長について述べる。

（1）超音速分子線を用いた表面構造計測の特徴

本研究で表面計測に用いる超音速分子線の入射エネルギーは0.01～0.1eVのオーダーである。このエネルギー領域の分子線を用いた計測の特徴を電子線やX線を用いた計測と比較すると以下の4点が挙げられる（分子種をHeとした場合の特徴は28頁参照）。

- 電氣的に中性： 絶縁物であっても試料表面を帯電させずに計測が可能。
- 低エネルギー： 原子同士の結合に対して十分に小さいエネルギーであるので試料を傷つけたり擾乱を与えたりすることなく計測が可能。
(10～100meV)
- 最表面計測： 最表面の電子雲との斥力相互作用によって散乱をするため、内部への進入がない
- 大きな散乱断面積： 原子の持つ吸引ポテンシャルのため、低密度の表面吸着元素とも敏感に相互作用をする。

電子線とHe原子線の相互作用領域の違いを図2.7に概念的に示す³⁵。多重衝突などを起こす電子線の場合とは異なり、分子線の衝突は基本的に1回のみであり、吸引ポテンシャルの影響により加速した入射分子は、最表面の電子雲との斥力相互作用によって真空中に散乱される。斥力相互作用は主にパウリ反発に起因するものであるため^{9,11}、分子線が散乱する位置（ターニングポイント）は分子線のエネルギーと表面の電荷密度分布によって決まる。一般的に10～100meVのHe原子線が金属表面で散乱する場合、ターニングポイントは表面第一層のイオン芯より2～3 真空側であり、電荷密度が $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$ a.u.の位置であることが知られている^{36,47(1)}。従ってこの位置に関する表面の情報が得られることになる。

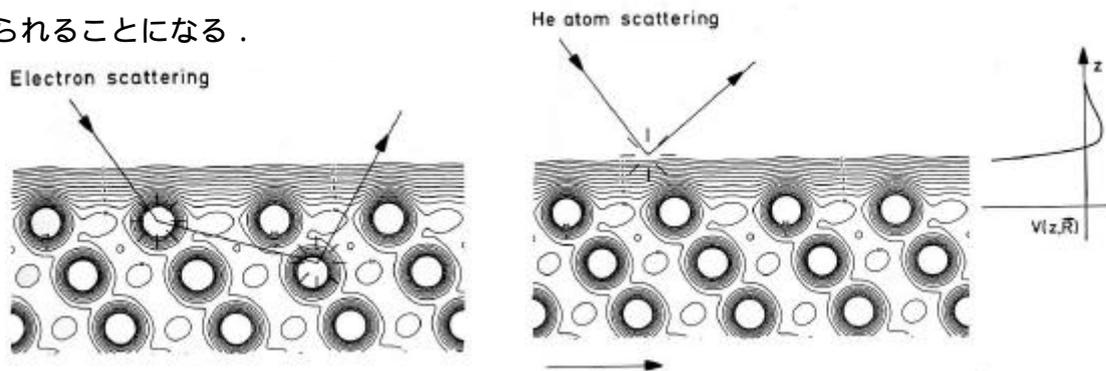


図2.7 電子線と分子線の相互作用領域の違い³⁵

(左)電子線，(中央)He原子線，(右)Heと表面の相互作用を記述するポテンシャル

(2) 回折散乱計測

1923年にde Broglieが物質波の概念を提唱して以来³⁷，様々な粒子によってその波動性を証明する実験が試みられた．1927年にはDavissonとGermerによって電子線の波動性が³⁸，1929年にはSternによってHe原子線の波動性が³⁹実験的に証明された．de Broglieによると運動量 p で運動する粒子のもつ波長は $\lambda = \frac{h}{p}$ で表される．なお，速度 v で運動する

質量 m の粒子の運動量は $p=mv$ である（正確には， $p = \frac{mv}{\sqrt{1-(v/c)^2}}$ である．ここで c は光速である）．

図2.8に様々な粒子の波長を運動エネルギーを横軸として示す．

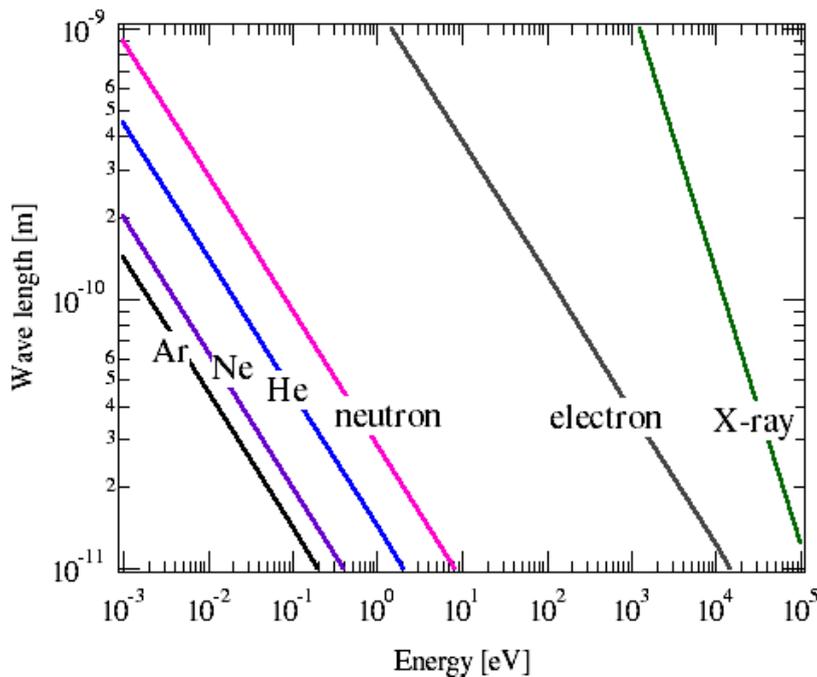


図 2.8 様々な粒子の波長とエネルギーの関係

粒子の波動性を利用し，固体表面の原子オーダーの幾何構造を計測する場合，粒子の波長は表面原子間隔のオーダーに近い（原子間隔よりも小さい）ことが望ましい．この条件を満たしていれば以下で述べる回折散乱という現象を計測に利用することができるからである．従って，例えば電子線で回折散乱計測を行いたい場合は，図2.8で明らかのように数十 eV 以上のエネルギーの電子線を用いるのが望ましく，He の場合は数 meV 以上のものが望ましいことになる．

回折散乱の原理と回折条件

一般的に結晶構造計測で入射粒子として用いるエネルギー E の粒子は、強いポテンシャルの影響がない状態で表面に入射するため、自由粒子であると仮定することができる³⁴。従って時間に依存しない(定常状態の)シュレディンガー方程式は、ポテンシャルの項が $V=0$ であるために $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u}{dx^2} = Eu$ となり、 $u = A \exp\left(i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) = A \exp(ikx)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u}{dx^2} = Eu \text{ となり, } u = A \exp\left(i \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} x\right) = A \exp(ikx)$$

と解ける。これは x 軸の正方向に運動している粒子を示しており、その運動量 p は $p = \hbar k$ である。これが平面波の式であり、波動関数は $\phi(x,t) = N \exp\{i(kx - \omega t)\}$ となる。ここで、 N は規格化定数であり、 $E = \hbar\omega$ である。

ここでは、回折散乱の議論をするために次のような仮定をすることにする。

- (1) 入射波は上述のような平面波とする。
- (2) 結晶の原子で散乱された平面波は球面波になる。
- (3) 弾性散乱(散乱前後でエネルギーを失わない)とする。
- (4) 多重衝突を考えない。

なお、(3)項目に反する場合、即ち非弾性散乱する場合に関しては、このことを積極的に計測に利用することができるがこれについては後述する。

図2.9に示したように波数ベクトル \vec{k}_i を持つ平面波が結晶にやってきて1つの格子点において散乱する場合を考える。入射平面波 $F(\vec{r}, t)$ は $F(\vec{r}, t) = F_0 \exp\{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)\}$ の形で表される。従って任意の結晶中の格子点に原点をとり、別のある格子点の座標を $\vec{\rho}$ とすると、点 $\vec{\rho}$ に達した平面波は次のようになる。

$$F_{\vec{\rho}}(\vec{\rho}, t) = F_0 \exp\{i(\vec{k}_i \cdot \vec{\rho} - \omega t)\} \quad (\text{式 2.39})$$

ここで時間の項はどの点においても共通であると仮定して $t=0$ とすると次式が得られる。

$$F_{\vec{\rho}}(\vec{\rho}) = F_0 \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{\rho}) \quad (\text{式 2.40})$$

一方、格子点 $\vec{\rho}$ で散乱された球面波は、波数を \vec{k}_f とすると、 $\vec{\rho}$ から r 離れた点において次式で表される。

$$F_r(\vec{r}) = f(\theta) \frac{\exp\{i(\vec{k}_f \cdot \vec{r} - \omega t)\}}{r} \quad (\text{式 2.41})$$

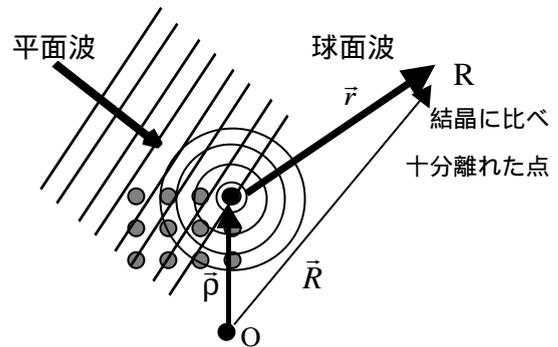


図2.9 結晶への散乱波と反射波

ここで，入射波と同様に時間依存の項を省略し，簡単のため散乱因子 $f(\theta)=1$ と仮定する．今， \vec{r} が \vec{k}_f と同じ方向と考えているため，散乱波は次式のように表される．

$$F_r(\vec{r}) = \frac{\exp(i\vec{k}_f \cdot \vec{r})}{r} = \frac{\exp(ikr)}{r} \quad (\text{式 2.42})$$

ここで $k = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$ である（弾性散乱であるため入射波と散乱波の波数の大きさに違いは無い）．式 2.40 及び式 2.42 から，結晶の大きさに比べて十分離れた点 R ($\vec{R} = \vec{r} + \vec{\rho}$) における波は次式のように表される．

$$F_\rho(\vec{\rho})F_r(\vec{r}) = \frac{F_0}{r} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{\rho} + ikr) \quad (\text{式 2.43})$$

図 2.9 における余弦定理により， $|\vec{R}|=R$ ， $|\vec{\rho}|=\rho$ ，及び $|\vec{r}|=r$ と表記すると，

$$r^2 = (\vec{R} - \vec{\rho})^2 = R^2 + \rho^2 - 2R\rho \cos(R, \rho)$$

$$r = R \left(1 + \frac{\rho^2}{R^2} - \frac{2\rho}{R} \cos(R, \rho) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{式 2.44})$$

であり， R が結晶から十分離れた点である ($R \gg \rho$) ことにより，

$$r \approx R \left(1 - \frac{2\rho}{R} \cos(R, \rho) \right)^{\frac{1}{2}} \approx R - \rho \cos(R, \rho) \quad (\text{式 2.45})$$

となる．この式 2.45 を式 2.43 に代入すると点 R における波として次式が得られる．

$$F_\rho(\vec{\rho})F_r(\vec{r}) = \frac{F_0}{R} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{\rho} + ikR - ik\rho \cos(R, \rho)) \quad (\text{式 2.46})$$

このうち $k\rho \cos(R, \rho)$ は大きさ k で \vec{R} 方向の向きのベクトル，即ち散乱波の波数ベクトルの内積 $\vec{k}_f \cdot \vec{\rho}$ を表している．また $r = R - \rho \cos(R, \rho)$ ，及び $\Delta\vec{k} \equiv \vec{k}_f - \vec{k}_i$ より，式 2.46 は次式のようなになる．

$$F_\rho(\vec{\rho})F_r(\vec{r}) = \frac{F_0}{R} \exp(ikR - i\vec{\rho} \cdot \Delta\vec{k}) \quad (\text{式 2.47})$$

平面波で入射した波が球面波として結晶点でのみ散乱されるとすると，散乱波を点 R の位置で観測する場合には結晶中の点だけではなく全ての格子点で散乱してきた波を足し合わせる必要がある．各軸について結晶中に M 個の格子点が存在するとする

と、結晶全体には M^3 個の格子点が存在する。格子点の座標は $\rho = l\bar{a}_1 + m\bar{a}_2 + n\bar{a}_3$ で表されるため（ここで $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ は結晶の基本並進ベクトル、 l, m, n は整数である）全てに格子点から散乱されてくる波の足し合わせは式 2.47 より次のようになる。

$$F = A \sum_{\rho} \exp(-i\bar{\rho} \cdot \Delta\bar{k}) = A \sum_{l,m,n} \exp\{-i(l\bar{a}_1 + m\bar{a}_2 + n\bar{a}_3) \cdot \Delta\bar{k}\}$$

$$= A \left[\sum_l \exp\{-il(\bar{a}_1 \cdot \Delta\bar{k})\} \right] \left[\sum_m \exp\{-im(\bar{a}_2 \cdot \Delta\bar{k})\} \right] \left[\sum_n \exp\{-in(\bar{a}_3 \cdot \Delta\bar{k})\} \right] \quad (\text{式 2.48})$$

ここで A は定数をまとめたものである。観測される波の散乱強度 I は次のようになる。

$$I \propto |\phi|^2 = |F|^2 = A^2 \left| \sum_l \exp\{-il(\bar{a}_1 \cdot \Delta\bar{k})\} \right|^2 \left| \sum_m \exp\{-im(\bar{a}_2 \cdot \Delta\bar{k})\} \right|^2 \left| \sum_n \exp\{-in(\bar{a}_3 \cdot \Delta\bar{k})\} \right|^2 \quad (\text{式 2.49})$$

このうち 1 成分について計算すると次のようになる。

$$\left| \sum_l^{M-1} \exp\{-il(\bar{a}_1 \cdot \Delta\bar{k})\} \right|^2 = \left| \frac{1 - \exp\{-iM(\bar{a}_1 \cdot \Delta\bar{k})\}}{1 - \exp\{-i(\bar{a}_1 \cdot \Delta\bar{k})\}} \right|^2 = \frac{\sin^2 \frac{1}{2} M(\bar{a}_1 \cdot \Delta\bar{k})}{\sin^2 \frac{1}{2} (\bar{a}_1 \cdot \Delta\bar{k})} \quad (\text{式 2.50})$$

図 2.10 にこの関数の計算結果を示す。式 2.49 の他の成分も同様に式 2.50 の形に導かれ、

$\bar{a}_1 \cdot \Delta\bar{k} = 2\pi p_1$ (p_1 は整数), $\bar{a}_2 \cdot \Delta\bar{k} = 2\pi p_2$ (p_2 は整数), 及び $\bar{a}_3 \cdot \Delta\bar{k} = 2\pi p_3$ (p_3 は整数)

のときに極大を取ることが分かる。実格子ベクトルと逆格子ベクトル G の関係から、これらは次式のようにまとめられる。

$$\Delta\bar{k} = \bar{G} \quad (\text{式 2.51})$$

これが回折条件であり、この条件を満たすとき、波の強め合いの結果として強い散乱粒子の強度が観察されることになる。従って単色でエネルギーの既知な粒子を結晶に照射し、散乱波の強め合う条件を観測すれば結晶の格子間隔を導くことが可能となる。また、

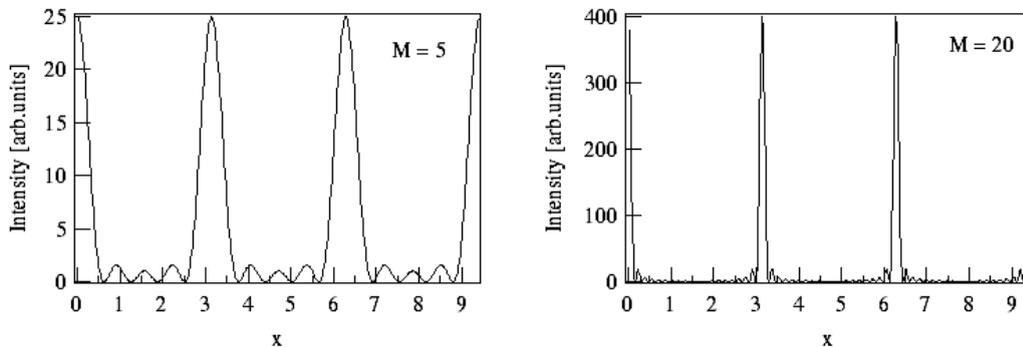


図 2.10 式 2.49 の計算結果 (左: $M=5$, 右: $M=20$)

ここで $x = \frac{1}{2}(\bar{a}_1 \cdot \Delta\bar{k})$ とおいた。 $x = q$ (q は整数) で極大を取っている)

図 2.10 に示したように式 2.50 の関数の特性として、 M が大きいほど半値幅が狭くなっている。つまり、散乱点の数が多いほど回折ピークの不確定性が小さくなる。従って、回折ピーク強度の半値幅から結晶の完全性や、回折条件に対応する周期的な間隔で位置する格子の広さ（大きさ）を評価することができる。

エバルトの作図 (Ewald construction)

回折条件 (式 2.51) を満たす散乱波の方向は、エバルトの作図という方法により書き表すことができる。エバルトの作図では、まず逆格子空間の任意の逆格子点に入射波の波数ベクトル \vec{k}_i の終点を合わせ、始点を中心に波数ベクトルの大きさを半径とする球（エバルト球）を書く。このとき図 2.11 のように、エバルト球と交わった逆格子点とエバルト球の中心を結ぶベクトルを取り、これを散乱の波数ベクトル及び \vec{k}_f とする。このようにして

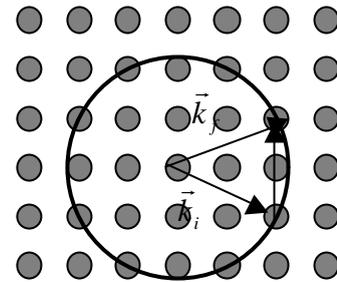


図 2.11 エバルトの作図
球の中心位置の断面を表示しているが、実際は 3 次元の逆格子空間で表示される。

描かれる \vec{k}_f は図 2.11 で幾何学的に明らかなように逆格子点を結ぶベクトルが $\Delta\vec{k}$ となるため回折条件を満たすことになる。このように、エバルト球を書くことにより回折条件を満たす散乱波（波数 \vec{k}_f の波）が現れる方向が分かるようになる。

表面での回折散乱

表面の場合、表面法線方向の周期性が無いためにこの方向には逆格子点の周期が ∞ となり、逆格子点が棒状（逆格子ロッド）になる。表面接線方向にはバルクと同じ周期性を持つため、表面の逆格子は逆格子ロッドが配列した形になる。従って回折条件を満たす散乱波の方向は図 2.12 に示したように、逆格子ロッドとエバルト球が交わる方向となる。また、表面第 1 層の面内からの回折散乱では回折条件が表面接線方向の運動量保存の形に書きなおされ、入射波及び散乱波の波数の表面接線方向成分をそれぞれ \vec{K} 及び \vec{K}_G とすると (図 2.12 参照)

$\Delta\vec{K} = \vec{K}_G - \vec{K} = \vec{G}$ となる。ここで、表面の逆

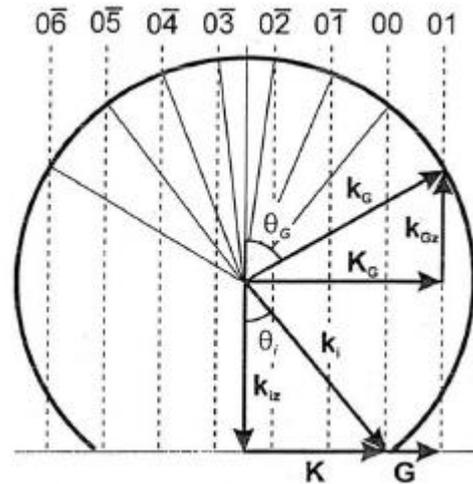


図 2.12 表面でのエバルトの作図⁴⁰

エバルト球の中心位置の断面を表示してある。点線で示した連続点が逆格子ロッドである。逆格子ベクトルは $\vec{G}(j, l)$ の表記で示した (本文参照)。

格子ベクトル $\vec{G}(j,l)$ は基本並進ベクトルを \vec{b}_1 及び \vec{b}_2 とすると, $\vec{G} = j\vec{b}_1 + l\vec{b}_2$ である. な

お, $\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{n}}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{n})}$ 及び $\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{n}}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{n})}$ であり, \vec{a}_1 と \vec{a}_2 は実格子の基本並進ベ

クトル, \vec{n} は表面法線方向の単位ベクトルである.

回折散乱現象を利用して表面構造を計測する場合, 入射粒子として何を選ぶかによって上で議論した散乱点が異なってくる. このため入射粒子によって計測から得られる表面の情報も異なる.

低速電子線回折 (LEED)

電子線を表面に照射する際, 電子の波長が表面格子間隔に近くなる 100eV オーダーの入射エネルギー (図 2.8 参照) にすると, 表面のイオン芯で弾性散乱する波が回折条件 (式 2.51) を満たす方向に強い強度で現れるようになる. このような低エネルギーの (低速の) 電子線を表面に垂直入射させ, 散乱電子線強度を蛍光板などによって 2 次元的に捉える計測法を低速電子線回折 (LEED) 観察と呼ぶ. 電子線は表面第 1 層のみならず第 2 層や第 3 層にも到達するため, 回折散乱像には表面数原子層の情報が含まれるようになる. この特徴を利用することにより, LEED 観察では表面第 1 層の面内構造のみならず, 表面数層の深さ方向の情報も詳細に得ることができるようになる. ただし, このような詳細な構造情報を得るには, 入射電子線のエネルギー変化に対応する回折ピーク強度変化を計測し, 動力学的理論による計算結果と比較しながら解析を行う必要がある^{1,41}. 本研究においても表面計測として LEED 観察を用いているが, 本研究では表面第 1 層の面内における原子の間隔や, 周期構造が及んでいる領域の大きさ (計測領域における Order な構造を占めている領域の割合) の定性的な評価にのみ使用した.

分子線の回折散乱

熱エネルギー (10 ~ 100meV) 程度の分子線を表面に照射した場合, 分子線は最表面電子雲との斥力相互作用によって散乱される (本節 A(1) 参照). 従って分子線による回折散乱では, 表面第 1 層の単位胞 (unit cell) 内の次元 (ポテンシャルエネルギー表面 PES の凹凸の周期) に関する情報に加え, 単位胞内での散乱中心の 3 次元空間分布 (PES の凹凸の振幅など) に関する情報が得られる. PES は表面の吸引ポテンシャルや電荷密度分布を反映したものであるため (1-2 節参照), 気体分子の吸着や反応を理解する上で極めて重要な情報となる. また, LEED 観察によって得られる詳細な構造情報との相補性が強い計測ともなる. さらに本節 A(1) で詳細を述べたように, 電子線照射では計測が困難な試料も非破壊且つ無擾乱に高感度で計測できるという特徴がある.

なお, 0 次の回折ピークである鏡面反射強度の計測を利用すると表面のデバイ温度, 吸引ポテンシャル, 表面構造の不規則性, 吸着物層の形態変化 (吸着, 拡散, 脱離など) を高感度に計測することができるが, これについては本節 A(3) で詳細を述べる.

多くの場合，分子線散乱を用いた表面計測には希ガス原子が用いられる．また，希ガス原子の中でも特にHe原子が入射粒子として用いられる．以下にその理由を挙げる．

化学的，電子的，磁氣的に不活性であるため．

金属や半導体などの計測では分子線照射によって分子が表面と化学反応をし，表面形態が変化してしまう恐れがある．しかしながら，Heのような希ガス原子は反応に不活性であるために化学反応を起こすことは無い．また，希ガス原子は極性の大きな分子の場合とは異なり，電場や磁場を与えている系においても擾乱を受せず計測が可能となる．従って化学反応過程やスパッタ過程などの表面過程を実時間で無擾乱で計測することができる．

質量が小さいため．

このため熱エネルギーでの波長が表面の格子間距離に近くなる．また，表面との衝突の際にエネルギー損失（フォノン生成など）をすることなく弾性散乱する割合が非常に高く，回折ピーク強度が大きくなる．なお，Heに比べてより質量が軽いHやDでは，開殻構造であるために粒子の大きさが大きくなり（一般的に大きさの小さい粒子の方が表面凹凸を評価するには有利²⁹），反応活性であるために純粋な構造計測には不向きである．H₂の場合も同様に反応活性であるため不向きである．また，Heの場合は単一フォノン過程（ある特定の表面フォノンモードを励起して散乱する過程）を経る回折散乱が実現可能であるため，電子線や中性子線では困難な低エネルギーの表面フォノン構造の詳細な解析を高分解能で行うことも可能になる^{21,35}．一方，質量の大きいNO，CO，N₂，O₂では，散乱において多重フォノン形成過程（バルクフォノンモードを含む様々なフォノンモードを励起して非弾性散乱する過程や，フォノン励起などによるエネルギー損失によって表面にトラップされた後に散乱する過程）を経たり，内部エネルギー励起を起こすようになるために弾性散乱が起こらず，また散乱波の波長が異なるようになる．

単色性を最も高くできる元素であるため．

⁴Heの場合⁶⁶は量子効果により断熱膨張時の温度の減少が大きく^{21,33}，極めて幅の狭い速度分布を持つ分子線となる．H₂やNeは速度幅 $\Delta v/v$ を約4%で形成できるのに対し，Heでは0.3%にまで狭くできることが知られている²¹．なお，Hは超音速ノズルだけでは分布幅を狭くはできず，機械的な速度選択器や磁気六重極を用いた更なる収束が必要となる．Hでこれまでに得られている最高の分布幅は14%である²¹．

分子内自由度がないため

回転や振動の自由度がないために弾性散乱過程が支配的となり，回折散乱計測が行える．

Ne 原子を計測に用いた場合は, He よりも分極率が大きい為に表面の凹凸をより敏感に感じるようになる^{40,43} (多くの場合 He の場合の 2 倍程度の凹凸振幅としてポテンシャルエネルギー表面が計測される). このため He を用いた計測との相補性が高く, 最表面電子状態や吸引ポテンシャルに関する情報も含めた詳細な表面構造の計測を行えるようになる. ただし, Ne は He よりも質量が大きく, で述べた多重フォノン生成過程を経て散乱するようになるため, 回折散乱ピークを観察するのは容易ではない^{40,29,43}.

で述べたように He 原子を用いた場合には単一フォノン過程が実現可能となる. このためフォノン生成による非弾性散乱をした散乱波同士が回折条件を満たす方向に強い強度で現れるようになる. \vec{Q} を表面接線方向の波数ベクトル (または表面フォノンの波数ベクトル) とすると回折条件は $\vec{K}_G = \vec{K} + \vec{G} + \vec{Q}$ となる. エネルギー保存則より

$$\frac{\hbar^2}{2m} (|\vec{k}_f|^2 + |\vec{k}_i|^2) = \hbar\omega \quad (\text{式 2.52})$$

が成り立つ (波数のベクトル成分は図 2.12 を参照). ここで ω はフォノンの角周波数である. 従ってこのような条件を満たす回折散乱ピークにおいて飛行時間計測法 (本節(3)参照) などにより散乱分子線のフォノンの生成・消滅エネルギーを計測することで, フォノンの分散関係を詳細に得ることが可能になる^{35, 86, 147}.

分子線の回折散乱強度の計測方法

散乱分子線の回折パターンは電子線の場合とは異なり瞬時に画像化するのは困難である. 初期の実験で Johnson が行ったように H を入射粒子とすれば, 散乱波を MnO_3 フィルムで検出することにより, フィルムの色の变化から回折パターンの観察を行うことができる²¹. しかしながら, 上述のように原子状の水素 (H) は単色可が困難であり, 非測定系も反応に不活性な表面であることが必要となるため, 一般的な計測には不向きである. このため分子線回折の観察は, 散乱分子線強度の角度分布を四重極質量分析器などで計測することにより行われている.

角度分布の計測方法は装置の設計上次の 3 つに分類される. 入射角度を固定して検出器を回転させる, 散乱角度を固定して分子線源を回転させる, 入射角度と散乱角度は一定のまま試料表面を回転させる. とでは回転部分が大きいために超高真空を保ちながらの回転を実現させるための大掛かりな装置となる²¹. は試料を回転するだけなので回転機構も や に比べると容易に行うことができる. 本研究で用いた装置は に対応するものである. の機構では, 用いる試料の逆格子ベクトルに対応した入射角度 q_i と散乱角度 q_f の和 q_d を選ぶことにより, 高次の回折ピークまで観測を行うことが可能になる²¹. 例えば入射波の波数が 6 \AA^{-1} の He を $\text{LiF}(001)$ 表面の $[100]$ 方位に入射して回折散乱を計測する場合は, q_d を 50° から 100° の間に選ぶことが望ましい²¹. 本装置では q_d を 90° としている (2-3 節参照).

分子線の回折散乱分布の解析 (PES 凹凸の周期の見積もり)

分子線の回折散乱計測をもとにポテンシャルエネルギー表面の凹凸周期を見積もるには, 入射分子の波数, 入射角度, 及び回折ピークの現れる角度を回折条件の式 2.51 に当てはめて逆格子ベクトルを導けばよい. 以下に詳細を示す.

今, 1 次元の周期的凹凸を持つポテンシャルエネルギー表面⁴¹ に入射角度 q_i で波数 \vec{k}_i (波長 l_i) の平面波の He がやってきて, 波数 \vec{k}_f の球面波として弾性散乱する場合を考える. 回折条件を満たす散乱波の現れる角度を q_j とすると, \vec{k}_i 及び \vec{k}_f の表面接線方向のベクトルはそれぞれ $\vec{k}_i \sin \theta_i$ 及び $\vec{k}_f \sin \theta_j$ で表される. なお, 1 次元の周期的凹凸を考えているため, 実格子の基本並進ベクトルを \vec{a} とすれば, 逆格子ベクトル \vec{G} の基本並進ベクトル \vec{b} は $\vec{b} = 2\pi \frac{\vec{n}_1 \times \vec{n}_2}{\vec{a} \cdot (\vec{n}_1 \times \vec{n}_2)}$ で表される (ここで \vec{n}_1 及び \vec{n}_2 は \vec{a} に垂直な 2 方向成分の単位ベクトルである). このことから分かるように, 1 次元の場合には逆格子ベクトルと並進ベクトルは同じ方向のベクトルとなるため (同じ方向に逆格子平面が並ぶ形になる), $G = \frac{2\pi}{a} j$ ($j=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) となる. また, $|\vec{k}_i|^2 = |\vec{k}_f|^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda_i}\right)^2$ であることより, 式 2.51 の関係が次式となる.

$$\sin \theta_j = \sin \theta_i + j \frac{\lambda_i}{a} \quad (\text{式 2.53})$$

なお, この関係式は 2 次元の周期的凹凸を考えた場合にも, 実格子の基本並進ベクトルの方向が垂直である場合には成り立つ. 本実験

装置では $\theta_i + \theta_j = \frac{\pi}{2}$ であるため, 式 2.53 は次

のように書きかえられる.

$$\sqrt{2} \sin\left(\theta_j - \frac{\pi}{4}\right) = j \frac{\lambda_i}{a} \quad (\text{式 2.54})$$

次に一般的な, 2 次元の周期的凹凸を持つポテンシャルエネルギー表面を考える⁴¹. 実格子の基本並進ベクトルを \vec{a}_1 及び \vec{a}_2 とし, 逆格

子ベクトル \vec{G} は $\vec{G} = j\vec{b}_1 + l\vec{b}_2$ で与えられると

すると, 回折条件を満たす散乱波の現れる方向は次のように表される⁴¹.

$$\sin \phi_{jl} = \left[-\frac{j}{a_1} (\sin \gamma + \cos \gamma \cot \beta) + \frac{l}{a_2} \frac{\cos \gamma}{\sin \beta} \right] \lambda_i \quad (\text{式 2.55})$$

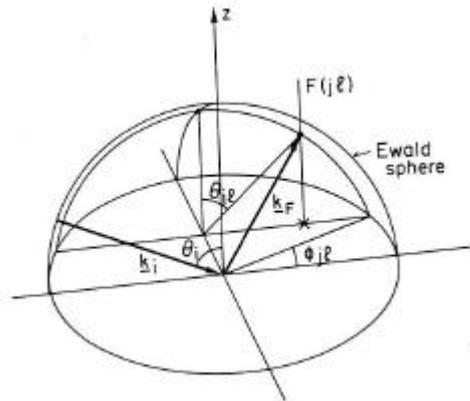


図 2.13 エバルト球⁴¹

$$\sin \theta_{j_l} = \frac{1}{\cos \phi_{j_l}} \left[\sin \theta_i + \lambda_i \frac{j}{a_1} (\cos \gamma - \sin \gamma \cot \beta) + \lambda_i \frac{l}{a_2} \frac{\sin \gamma}{\sin \beta} \right] \quad (\text{式 2.56})$$

ここで ϕ_{j_l} と θ_{j_l} はそれぞれ回折条件を満

たす散乱方位角度と散乱角度である (図 2.13 参照). また θ_i は入射波の波数の表面接線方向成分 $k_i \sin \theta_i$ と \bar{a}_1 との間の角度で, ϕ_{j_l} は \bar{a}_1 と \bar{a}_2 との間の角度である.

式 2.55 と 2.56 で示される回折ピーク位置は in-plane の回折散乱だけではなく, out-of-plane (入射波の波数ベクトルの面内以外) の回折散乱の表示も満たしている. 実験においては, 検出器の駆動機構を工夫することにより両 plane の回折ピークを検出することが可能である⁴¹.

なお, Toennies のグループでは, 様々な入射方位での回折散乱ピークを計測し, これらを集めることにより, He 原子線回折散乱像を計測している. 図 2.14 は彼らが計測した Pt(111) 表面に吸着した D₂O アイランド構造である⁴⁴.

分子線の回折散乱分布の解析 (凹凸形状の解析)

回折条件を満たした方向に現れる散乱波 (散乱分子線) の強度から表面の凹凸に関する情報を得ることができる. 厳密にはモデル構造に基づく量子論的理論計算との照合によって議論されるが, 大まかな凹凸振幅を見積もるにはレインボー散乱と呼ばれる概念に基づく単純計算との照合が簡単である. 以下でレインボー散乱についての詳細を述べた後, レインボー散乱の概念を用いた凹凸解析及び量子論的解析についてそれぞれ述べる. なお, 凹凸の山と谷との散乱波の干渉として解析をおこない, 山と谷の高さを概算する方法もあるが, こちらの詳細は本節(3)で述べる.

レインボー散乱

レインボー散乱とは, 虹の生成過程に似た散乱過程のことであり, 気相中の気体衝突散乱過程や原子核衝突の分野においても観察されている散乱現象である⁴⁶. 気体-表面間の散乱過程において初めて観測されたのは 1968 年であり⁴⁷, これをレインボー散乱として理論的計算に基づいて議論をしたのは McClure が最初である⁴⁸. その後, 実験的には LiF(001) 表面からの Ar, Ne, 及び Xe 原子の散乱で Smithらによりレインボー散乱

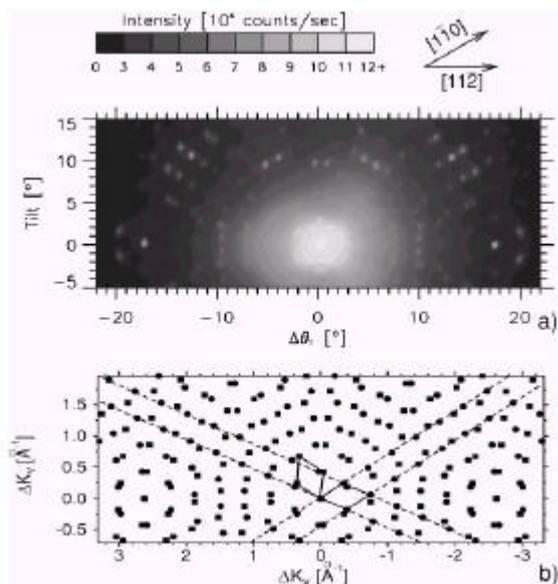
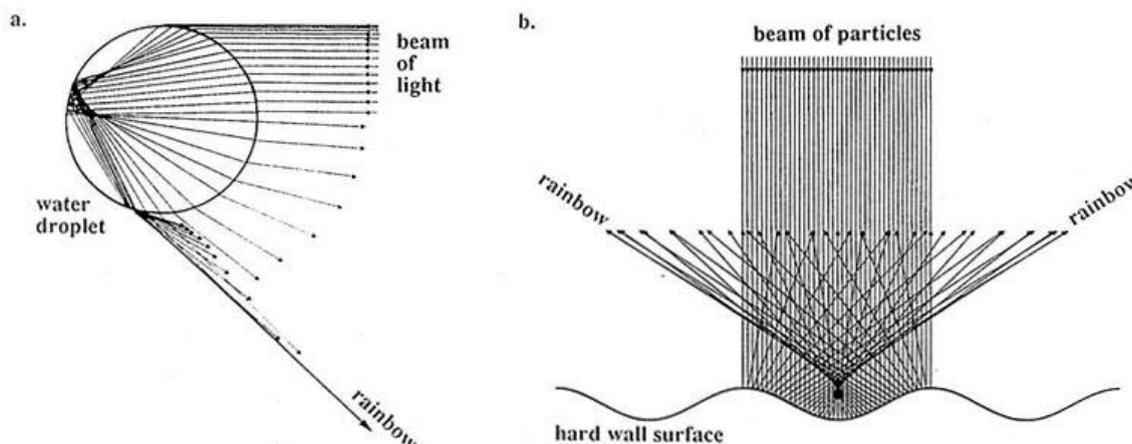


図 2.14 Pt(111)表面上の D₂O アイランド⁴⁴

- a) He 回折パターン ($E_{He}=22.2\text{meV}$). 表面温度 130K の Pt(111) に 80% の被覆率で D₂O アイランドが形成している.
- b) 図 2.14 a) で示される 2 つのドメインの単位胞は $(\sqrt{37} \times \sqrt{37})R25.3^\circ$ である.

図 2.15 レインボー散乱の概念図⁴⁶

- (a) 空中で水滴に光が屈折入射し、散乱した後に、再び屈折をして虹が生成される過程
 (b) 固い凹凸表面から粒子が散乱されて虹が生成される過程

が観測された⁴⁹。最近では回転レインボー散乱と呼ばれる散乱⁴⁶や、著者の研究グループによる多原子分子のレインボー散乱が報告されている（第4章参照）。それぞれのレインボー散乱について示した後、表面凹凸形状の解析について述べる。

虹の生成過程

虹の生成過程の概念図を図 2.15 に示す。空中で雨粒に白色光が入射すると、光の波長に応じて屈折する。屈折した光は図 2.15(a) のように雨粒内で散乱した後、再び屈折して雨粒外に放出される。同じ波長の光でも散乱位置は異なるが、雨粒が球形であるために特定の方向に散乱されるようになる。即ち、雨粒の中心位置に対する光の impact parameter b を散乱角度 θ を横軸としてプロットすると $\frac{d\theta}{db} = 0$ となる位置が存在する。

散乱強度（散乱光子の数）は $\left(\frac{d\theta}{db}\right)^{-1}$ に比例するため、 $\frac{d\theta}{db} = 0$ となる位置（レインボー

角度）で強度が強く発散することになる（特異点となる）。このようにしてそれぞれの波長に応じて屈折入射した光が空間的に分離され虹が形成される。

原子-原子衝突におけるレインボー散乱

の場合と同じで、原子間衝突における散乱角度 θ を入射位置 b に対してプロットすると、 $\frac{d\theta}{db} = 0$ となる位置が存在する。これは気体-気体間に働く異なる 2 種類の力に起因している。 b が小さく、衝突が近くで起こる場合には斥力が強く働き、 b が大きい

場合には引力が強く働く。レインボー散乱はこれらの力の支配が遷移する領域で起こる。この散乱角度を注意深く解析することによって原子-原子間の相互作用ポテンシャルが得られている。

表面レインボー効果

表面と気体分子との衝突散乱においても や で示したレインボー散乱が現れる。衝突位置を b とし、散乱角度を θ とした場合、散乱前後で表面接線方向のモメンタムが保存しているとすれば図 2.15b で示したように $\frac{d\theta}{db} = 0$ となる位置が2つ現れるようになる。ただし、このような効果は図 2.15b で示したような適度な凹凸表面においてのみ成り立つことであり、相互作用面が完全に平坦な場合や、振幅が大きい凹凸面の場合には事情が異なる。数 keV の分子の衝突など、相互作用面における凹凸が極端に激しい場合には、衝突分子が多重散乱を起こすようになる。なお、このような場合にも衝突前後における粒子のモメンタム保存が成り立つ限りにおいては、図 2.15a で示した場合と同様に多重衝突によるレインボー散乱が観察されることになる。

回転レインボー

非球対称な構造の分子 (NO や H_2 や HCl や NH_3) が平坦な表面に入射した場合に、入射分子の持つ回転状態に応じて回転励起を起こす割合が分離される⁴⁶。これは分子の衝突向きが回転励起と密接に関わっているためであり、向きに応じて $\frac{d\theta}{db} = 0$ に対応する回転励起の特異点が存在するからである。

レインボー散乱を用いた表面凹凸形状の解析

本研究では熱エネルギー程度の分子が見る表面凹凸を議論するため、凹凸振幅は大きすぎない程度 (で示した適度な凹凸表面) とし、衝突は1回のみ起こると考える。そこで、まず固体表面の凹凸を次のような単純な1次元の周期関数であるとする。

$$f(x) = A \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \quad (\text{式 2.57})$$

ここで、 A 及び a はそれぞれ表面凹凸の振幅及び周期である。

この表面に分子線が図 2.16 に概念的に示したように一様な密度で入射し (表面の全ての場所に当たる)、各々のローカルな表面に対して等角散乱されるものとする (接線方向のモメンタムが保存しているとする)。考えている凹凸の1周期には、表面の傾きの変化が最も小さい部分、すなわち $f''(x) = 0$ となる部分が次式に示す2ヶ所あるため、散乱強度角度分布に2つのピークが現れることが予想される。

$$x = \pm \frac{a}{4} \quad (\text{式 2.58})$$

分子線の入射角度を θ として、散乱角度を θ' とする。入射分子と散乱分子の数は変化しないため、入射分子線強度及び散乱分子線強度をそれぞれ I 及び I' とすると、次式が成り立つ。

$$\frac{dI}{dx} = \frac{dI'}{d\theta'} \frac{d\theta'}{dx} \quad (\text{式 2.59})$$

ここで、分子は表面に一樣に入射するという条件から、次式が成立する。

$$\frac{dI}{dx} = \text{const.} \quad (\text{式 2.60})$$

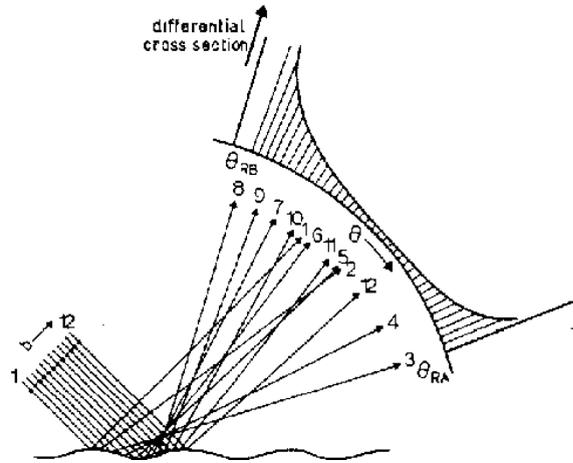


図 2.16 古典レインボー散乱⁵¹

分子はローカルな表面に対して等角散乱されるという条件から、表面法線方向とローカルな表面の法線方向との間の角度を α とすると、 $\theta - \alpha = \theta' + \alpha$ より、 $\theta' = \theta - 2\alpha$ が成り立ち、ここで α が十分に小さいと仮定すると次式が導かれる。

$$\alpha = \frac{\theta' - \theta}{2} \cong \tan \alpha = f'(x) \quad (\text{式 2.61})$$

式 2.61 の両辺を x について微分すると、入射角度は一定なので、次式が得られる。

$$\frac{d\theta'}{dx} = -2f''(x) \quad (\text{式 2.62})$$

この式において、左辺が 0 になるところに散乱分子が集中するため、 $f''(x) = 0$ となる $x = \pm \frac{a}{4}$ の位置から散乱された分子によって 2 つのピークが生成していることが確認された。

従って式 2.61 から、

$$f'\left(\pm \frac{a}{4}\right) = \pm \frac{2\pi A}{a} = \tan\left(\frac{\theta' - \theta}{2}\right) \quad (\text{式 2.63})$$

となり、2 つのピークが現れる散乱角度は次のようになる。

$$\theta' = \theta \pm 2 \tan^{-1}\left(\frac{2\pi A}{a}\right) \quad (\text{式 2.64})$$

さらに、式 2.63 より、凹凸の最大 peak to peak 振幅 $\xi_{\max} = 2A$ が次のように求まる。

$$\xi_{\max} = \frac{a}{\pi} \tan\left(\frac{\theta' - \theta}{2}\right) \quad (\text{式 2.65})$$

以上が式 2.57 で示した 1 次元の凹凸に関する議論であるが、この議論は凹凸の関数を次のような 2 次元の関数で表した場合にも成り立つ。

$$\xi(X,Y) = \frac{1}{2}\xi_0 \left(\cos \frac{2\pi X}{a} + \cos \frac{2\pi Y}{a} \right) \quad (\text{式 2.66})$$

この場合は $2 \xi_0$ が凹凸の最大 peak to peak 振幅になり，各方位角において式 2.65 が得られるようになる。

計測において，例えば図 2.17 のようにいくつもの回折ピークが現れた場合，回折ピークの作る“強度の筒” (intensity envelop) が，レインボー角度に対応した位置となる。従って右図の点線で示した領域に古典レインボー散乱の結果が合うように Fitting 解析をすることで，式 2.57 に示した凹凸の関数を導くことができる。このようにして導かれる凹凸の振幅は，下で述べる量子論に基づく解析結果と近い値となることが知られており²¹，凹凸振幅を大まかに見積もるには古典レインボー散乱を用いた解析が有効となる。

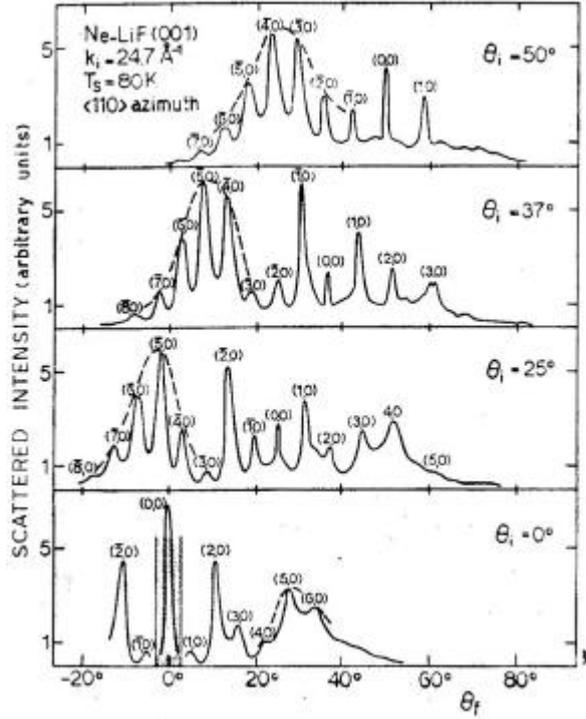


図 2.17 古典レインボー散乱による凹凸解析²¹

凹凸振幅の量子論的解析

本研究では回折ピークに基づく凹凸振幅の定量的解析等を行っていないため，ここでは現在一般に行われている解析方法（モデル構造に基づく理論計算との照合）について簡単に述べる。

完全結晶からの分子線の回折散乱強度は，入射波の条件とポテンシャル凹凸を表す関数 $\zeta(\vec{R})$ を V に含む次のような時間に依存しないシュレディンガー方程式を解くことにより計算される。

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{式 2.67})$$

この方程式を厳密に求めるには莫大な時間がかかるため⁴⁰，一般的には 示すような近似の基で， のような計算を行ったり のような近似を設けた計算を行い実験結果と比較をしてポテンシャル凹凸の関数 $\zeta(\vec{R})$ を導く。

Hard Corrugated Wall 近似：相互作用ポテンシャル $V(\vec{r})$ を吸引部分を無視した無限大の高さの反発ポテンシャル (Hard Corrugated Wall, HCW) と仮定し，次のように表す。

$$V(\vec{r}, z) = \begin{cases} 0 & \text{for } z > \zeta(\vec{R}) \\ \infty & \text{for } z \leq \zeta(\vec{R}) \end{cases} \quad (\text{式 2.68})$$

ここで z は表面法線方向の座標としている．この仮定は吸引ポテンシャルが入射エネルギーよりも小さい範囲においては妥当な仮定であることが示されている⁴⁰．例えば室温の He 原子線（入射エネルギー $E_i = 63 \text{ meV}$ ）の場合， D は $5 \sim 10 \text{ meV}$ であることが知られているためにこの条件を満たす．一方， E_i が吸引ポテンシャル D に近い場合には共鳴散乱（もしくは選択吸着）という現象が起こるため（詳細は“共鳴散乱”の項で述べる），実験結果の散乱強度との逸脱が大きくなる．この問題は D の効果を簡単な形で取りこむことにより解決をした（詳細は次項の“吸引ポテンシャル”で述べる）．

GR 法⁴⁵：まず入射波と散乱波がどちらも平面波であると仮定する（つまり散乱波は格子点からの球面波ではない）．これにより全粒子の波動関数は次式で表される．

$$\psi(\vec{R}, z) = \exp\{i(\vec{K} \cdot \vec{R} + k_{iz}z)\} + \sum_G A_G \exp\{i((\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{R} + k_{Gz}z)\} \quad (\text{式 2.69})$$

ベクトルの表記は図 2.12 に対応している．第 1 項目は波数ベクトル $\vec{k}_i = (\vec{K}, k_{iz})$ の入射波を示しており，他の項は波数ベクトル $\vec{k}_G = (\vec{K}_G, k_{Gz})$ 及び散乱振幅 A_G で 2 次元の各逆格子ベクトルに対応して回折散乱する波を示している⁴⁶．ここで式 2.69 に境界条件 $\psi[\vec{R}, z = \zeta(\vec{R})] = 0$ を与えてやると次式が得られる．

$$\sum_G A_G \exp\{i(\vec{G} \cdot \vec{R} + k_{Gz}\zeta(\vec{R}))\} = -\exp\{ik_{iz}\zeta(\vec{R})\} \quad (\text{式 2.70})$$

この式の両辺に $\exp\{-ik_{iz}\zeta(\vec{R})\}$ をかけてやることで，次の式を得る．

$$\sum_G A_G \exp\{i(\vec{G} \cdot \vec{R} + (k_{Gz} - k_{iz})\zeta(\vec{R}))\} = -1 \quad (\text{式 2.71})$$

これは単位胞（unit cell）内のすべての位置 \vec{R} でなりたつ．García, による GR 法⁴⁵では，ここで単位胞内の任意の n 個の点（通常 $400 \sim 600$ 個の点）⁴⁰ を選んでやり n 個の連立方程式を解くことによって A_G を求めてやる．散乱強度 P_G は次のようになる．

$$P_G = \frac{|k_{Gz}|}{|k_{iz}|} A_G A_G^* \quad (\text{式 2.72})$$

HCW で弾性散乱することを考えているので散乱強度は次の式で表される散乱前後の粒子保存則を満たす．

$$\sum_G P_G = 1 \quad (\text{式 2.73})$$

特に凹凸振幅が大きくない場合に，厳密解（厳密に式 2.67 を解く場合）に匹敵する結果が得られることが知られている⁴⁰。

eikonal近似

この近似では，散乱波のうち前方散乱にのみ着目し，散乱波による2次回折を無視する．具体的には，GR法で示した連立方程式において，Gから他のGにたどり着いた波の項を無視して解く（式 2.70 を変形して解く）．この近似は式 2.72 で示される粒子保存則は成り立たないが，散乱強度がBessel関数で表されるために計算上簡単であるという利点がある．仮定において無視した成分が少なくなる垂直入射の場合ほど，また凹凸振幅が小さいほど実測値に近い値となることが知られている⁴⁰。

や の計算の際に凹凸関数として用いられる $\zeta(\vec{R})$ は次の式で表される．

$$\zeta(\vec{R}) = \frac{1}{4} \sum_G \zeta_G \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}) \quad (\text{式 2.74})$$

実際の計算ではこの式の凹凸振幅 ζ_G を変化させることで実験結果との照合を行い，最も良く一致する $\zeta(\vec{R})$ を求める．多くの場合， から得られた $\zeta(\vec{R})$ の信頼性（R-factor）は，LEED の構造解析の場合¹と同様に計算で得られる散乱強度 P_G^{calc} と実際の測定強度 P_G^{exp} を用いて次式で表される．

$$R = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_G (P_G^{exp} - P_G^{calc})^2} \quad (\text{式 2.75})$$

吸引ポテンシャル

回折散乱計測において用いられる分子線の入射エネルギーは熱エネルギー程度（10～100meV程度）であり，表面の吸引ポテンシャルは5～10meV程度である⁴¹．このため吸引ポテンシャルの影響は非常に大きく，計測結果の解析においても容易に無視すべきではない．特に入射エネルギーが吸引ポテンシャルに近い場合には次項で述べる共鳴散乱（もしくは選択吸着）が起こるようになる．

ここでは，回折条件を満たした散乱波の方向に関しては吸引ポテンシャルの影響が少ないことを示す．

入射エネルギー E_i で分子が表面にやってくると，表面近傍において分子は吸引ポテンシャル D の影響により加速される．従って分子の表面法線方向へのエネルギーは次式で表される関係を満たす E'_i に増加する．

$$\frac{2m}{\hbar^2} E'_{iz} \equiv k'^2_{iz} = k^2_{iz} + \frac{2m}{\hbar^2} D = (E_{iz} + D) \frac{2m}{\hbar^2} \quad (\text{式 2.76})$$

この結果，分子はあたかも屈折をしたかのようになり，表面への入射角度 θ_i は次式の関係を満たす θ'_i に変化する．

$$\sin \theta'_i = \frac{k_i}{k'_i} \sin \theta_i \quad (\text{式 2.77})$$

従って，実効的な分子の全エネルギーは次のように表される．

$$E'_i \equiv \frac{\hbar^2}{2m} k'^2_i = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}'_z + \vec{k})^2 + D \equiv E_i + D \quad (\text{式 2.78})$$

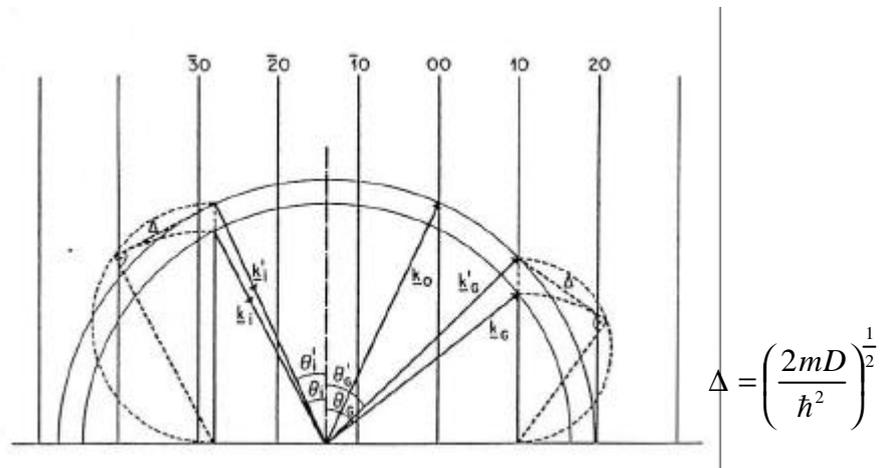


図 2.18 吸引ポテンシャルを考慮した場合のエバルトの作図

この場合，エバルトの作図は図 2.18 のようになる．吸引ポテンシャルによる加速のために，入射波の波数が k_i から k'_i となり，エバルト球の半径が大きくなる．従って散乱波の z 方向（表面法線方向）の波数 k'_{Gz} には次のような関係が成り立つ．

$$k'^2_{Gz} = k_i - (\vec{K} + \vec{G})^2 + \frac{2mD}{\hbar^2} \quad (\text{式 2.79})$$

回折散乱した粒子は表面から遠ざかる際に吸引ポテンシャルの影響でエネルギーを失い，あたかも屈折をしたかのように散乱されていく．このため，結局は多くの場合，吸引ポテンシャル D を考慮せずに見積もられる散乱角度と同じ角度に散乱されるようになる．

共鳴散乱（選択吸着）

初期の He 回折散乱実験において試料に対する分子線の入射角度³⁹⁽⁵⁾や入射方位角度⁵²を変化させながら回折散乱ピークを計測しているところある条件においてピークがなくなるという現象が観察された．その後 Lennard-Jones と Devonshire によって⁵³この現象が

2-2 計測原理と計測手法

量子化された束縛ポテンシャルのエネルギーとの共鳴を示したものと解釈され、“選択吸着”と呼ばれるようになった。ここでは簡単にこの現象について述べる。

回折条件を図 2.12 の表記で記すと $\vec{K} + \vec{G} = \vec{K}_G$ となり、分子のエネルギー保存則

は $k_i^2 = k_G^2 = (\vec{K} + \vec{G})^2 + \vec{K}_{Gz}^2$ となる。従って、分子の表面法線方向成分のエネルギーは次式のように表される。

$$\vec{E}_{Gz} \equiv \frac{\hbar^2 \vec{k}_{Gz}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \{k_i^2 - (\vec{K} + \vec{G})^2\} \equiv E_i - E(\vec{K}_G) \quad (\text{式 2.80})$$

この式は常に 0 を満たしており、このため回折散乱波が回折条件を満たした方向に強め合って現れる。吸引ポテンシャルは前項で述べたように入射粒子を加速させるため、図 2.18 のようにエバルト球の半径は大きくなる。

ここで、もし $\epsilon_v < 0$ の条件を満たした状態で、分子に対するエネルギーレベルの束縛状態が表面に存在するならば、分子の運動エネルギーは $\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} + |\epsilon_v|$ となる。この場合、分子はエバルト球とは交わらない外側の \vec{G} を介して \vec{K}_G の方向（表面バルクの方向）へ移動することになる。従って、式 2.80 で示される \vec{E}_{Gz} は次式のようにになる。

$$\vec{E}_{Gz} = \epsilon_v < 0 \quad (\text{式 2.81})$$

これにより分子は散乱されずに表面に束縛されるようになる。このような束縛状態を及ぼす吸引ポテンシャル ϵ_v はエバルト球の外側の逆格子ベクトル位置に対応しているため、離散的なエネルギー状態となる。なおこの場合、式 2.80 は次式のように表される。

$$(\vec{k}_i + \vec{G})^2 = (E_i + |\epsilon_v|) \frac{2m}{\hbar^2} \quad (\text{式 2.82})$$

このように束縛されている分子は、 $E(\vec{K}_G) = \frac{\hbar^2 \vec{k}_G^2}{2m}$ のエネルギーで表面接線方向に 2 次元的に自由に運動ができる状態になる。

式 2.80 で表される離散的な束縛エネルギーは、入射分子線の波長を変化させながら鏡面反射強度を計測したり散乱強度角度分布や散乱強度方位角度分布を計測することで見積もることが可能になる。

(3) He 原子線鏡面反射強度計測

表面からの He 原子線の鏡面反射強度を様々な条件で測定することにより，表面のデバイ温度，吸引ポテンシャル，表面構造の不規則性，及び吸着物の形態変化（吸着，拡散，脱離など）を高感度に計測することができる．このような計測を熱エネルギー He 原子線散乱法（Thermal Energy He Atom Scattering, TEAS）⁵⁹ と呼ぶ．以下でそれぞれの詳細について述べる．

Debye-Waller 効果

本節(2)の後半で議論をした He 原子線の回折散乱強度に対する解析は，表面原子が静止していると仮定した場合の議論である．実際はゼロ点振動や表面温度に応じた格子振動が起きているため，表面原子の位置は変化している．このため表面に衝突する分子は格子振動の度合いに応じた非弾性散乱をすることになる．格子振動の増加に伴って回折散乱ピークが形を変えずに減衰していく現象は，中性子散乱や X 線散乱で良く知られており Debye-Waller 効果と呼ばれている．この場合，回折散乱強度 $I(T)$ は格子が静止しているときの強度 I_0 との間に次式のような関係があることが知られている．

$$I(T) = I_0 \exp\{-2W(T)\} \quad (\text{式 2.83})$$

ここで $\exp\{-2W(T)\}$ は Debye-Waller ファクターと呼ばれるもので，次式で表される．

$$W(T) = \frac{1}{2} \left\langle \left(\Delta \vec{k}_i \cdot \vec{u} \right)^2 \right\rangle_T \quad (\text{式 2.84})$$

u は原子の格子静止位置からの変動であり， $\Delta \vec{k}_i$ は散乱時におけるモメンタム移動である．ブラケット表示は温度による熱的な振動振幅の二乗平均であることを示したものである．これらの表記における前提条件は散乱における相互作用時間が短いということであり，X 線や中性子線の回折においては妥当な過程であることが知られている^{21,40}．

熱エネルギー程度の分子が表面で散乱する過程は X 線や中性子線の場合とは全く異なっており，衝突時間がフォノンの振動周期に匹敵する程長い．また衝突分子は多くの表面原子と同時に相互作用をする（Armand 効果⁵⁴と呼ばれている）．このような事情により，気体-表面間の衝突における Debye-Waller 効果は理論計算を中心に注意深く慎重に扱われてきた⁴⁰．これまでの所，唯一表面接線方向のモメンタムが保存される鏡面反射強度に関しては式 2.84 の表記が妥当であることが明らかとなっている⁵⁵．従って気体-表面間衝突の場合には式 2.84 が次のように書き改められる．

$$W(T) = \frac{1}{2} \left\langle u_z^2 \right\rangle (\Delta k_z)^2 \quad (\text{式 2.85})$$

$\left\langle u_z^2 \right\rangle$ は結晶原子の表面法線方向の変位の振幅の二乗平均であり， k_z は(0,0)反射（鏡面反射）における波数変化である．固体の Debye モデルにおいては $\left\langle u_z^2 \right\rangle$ は次式であら

わされる^{21,40} .

$$\langle u_z^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{Mk_B\Theta_s} f\left(\frac{\Theta_s}{T_s}\right) \quad \text{ここで,} \quad \left[f\left(\frac{\Theta_s}{T_s}\right) \approx \begin{cases} 1/4 & T_s \ll \Theta_s \\ T_s/\Theta_s & T_s \gg \Theta_s \end{cases} \right] \quad (\text{式 2.86})$$

Θ_s は表面のデバイ温度である . 表面近傍の吸引ポテンシャルの効果は $\Delta k_z = 2k_z$ を $\Delta k_z^* = 2(k_z^2 + \frac{2mD}{\hbar^2})^{1/2}$ に置きかえることで考慮される m は粒子の質量で D がポテンシャル井戸の深さである⁴⁰ . よって , 表面原子の質量を M とし , k_B をボルツマン定数とすると $W(T)$ は次式で表される .

$$W(T) = \frac{1}{2} \langle u_z^2 \rangle (\Delta k_z)^2 = \frac{1}{2} \frac{3\hbar^2 T_s}{Mk_B\Theta_s^2} \left\{ 2\left(k_z^2 + \frac{2mD}{\hbar^2}\right)^{1/2} \right\}^2 = \frac{3(\hbar^2 \Delta k_z^2 + 8mD)T_s}{2Mk_B\Theta_s^2} \quad (\text{式 2.87})$$

この表現は , Manson による非弾性散乱に関する量子力学的計算の極限である半古典論計算によっても導かれている⁴² . 鏡面反射強度の場合 , 式 2.86 は簡単に入射エネルギー E_i と θ_i を用いた次の表現に書きなおされる .

$$W(T) = \frac{12m(E_i \cos^2 \theta_i + D)T_s}{Mk_B\Theta_s^2} \quad (\text{式 2.88})$$

この式より鏡面反射強度は斜入射 , 低エネルギー , 及び低表面温度であるほど高くなる事が分かる . なお , 実際は式 2.88 で与えられる $W(T)$ はモメンタム依存と表面温度依存が余り一致せず , 鏡面反射強度の減衰は多重フォノン過程の詳細な解析を考慮してのみ完全に記述されることが指摘されている⁴⁰ .

計測条件に関する経験則

分子線回折散乱においては , 上述の非弾性散乱の寄与がピークの幅を広げる効果をもたらすようになる (理論的には δ 関数のピークとなる) . これは入射分子線の開き角が有限であることに起因する²¹ . Debye-Waller 計測を行う際には上で述べたように多重フォノン過程が少ない条件で回折散乱ピークの変化を計測することが望ましく . 鮮明な回折ピークを得ることが必要となる . 鮮明な回折散乱ピークが得られる条件としては l/l_0 が少なくとも 0.05 となる必要があることが経験則として知られている²¹ . これは式 2.83 と式 2.88 から次のように書きかえられる .

$$\frac{mE_i \cos^2 \theta_i T_s}{Mk_B\Theta_s^2} < 0.1 \quad (\text{式 2.89})$$

この結果より , 分子線で鮮明な回折散乱ピークを得るには , 入射エネルギーで決まる波長が表面の格子間距離に匹敵するという条件に加え , 入射分子の質量 m は表面原子の質量 M より小さいことが望ましいことが分かる . また , 表面温度 T_s はデバイ温度 Θ_s よ

りも低い(式 2.87)ことが望ましいも分かる．なお，ここでの議論は十分な可干渉長が確保されていることを前提条件としてしている．装置の角度分解能やエネルギー分解能によって決まる可干渉長や観測可能な最大回折次数については本節 A(4)で詳細に述べる．

一方，29頁で述べたように，HeやH₂などの質量の軽いガスを用いた場合には単フォノン過程の散乱が実現可能となるためにフォノン構造の計測を行うことができる．この場合には，次の条件が満たされることが必要となる^{21,56}．

$$\frac{mE_i \cos^2 \theta_i T_s}{Mk_B \Theta_s^2} < 0.01 \quad (\text{式 2.90})$$

この場合も小さい質量の分子を用いて低表面温度において行うことが望ましいことが分かる．また，当然のことながら分子線のエネルギー分解能が高いことが必要であるため，28頁で述べたようにHe原子を用いることが望ましい．

Disorder 表面からの He 原子線鏡面反射

一般に金属の最密表面は適度なエネルギー分解能及び空間分解能を持つHe原子線から見ると，光に対する鏡のように見える．これはHe原子線と金属表面が相互作用する PES (図 2.7, 2.19 参照) が，伝導電子による電荷密度の非局在化¹¹によって平坦化しているためである⁵⁷．従って，このような表面からのHe散乱は理想的には完全に鏡面反射的である．しかし，吸着物や欠陥などによって試料表面の周期性が乱される (Disorder) と，それらによる散漫散乱の為にHe原子線の鏡面反射強度は減少する．そこでまず吸着種 (あるいは欠陥) 1つによって乱される表面上の面積を考え (図 2.19 参照)，これを散乱断面積として次のように定義する．

$$1 - \frac{I}{I_0} = n \Sigma = \theta n_s \Sigma \quad (\text{式 2.91})$$

ここで I 及び I_0 はそれぞれ disorder な表面と清浄表面からの He 原子線鏡面反射強度であり n 及び n_s は単位面積あたりの吸着種及び表面原子の数である． θ は吸着種の被覆率 (単位面積あたりの下地の個数に対する吸着種の個数)， Σ は吸着物 1つが He 原子線を散漫散乱させる散乱断面積を示している．

散乱断面積

式 2.91 において導入した散乱断面積は，気相中の気体-気体間の散乱における概念をそのまま気体-表面間

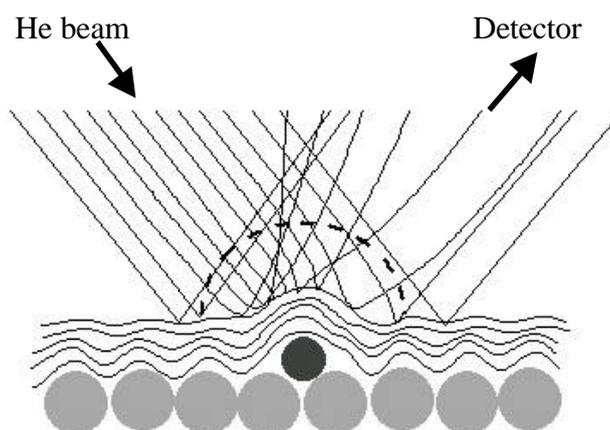


図 2.19 He原子線散乱の概念図

点線で示した面積の射影が吸着物に対するHe原子線の散漫散乱の散乱断面積である¹⁷¹．吸着物が及ぼす表面全体の吸引ポテンシャルの空間分布への摂動がHeの入射軌道を変化させて散漫散乱させる．

における散乱に当てはめたものである。気体-気体間の散乱では，図 2.20 に示したように入射分子が黒丸で示した気体分子に直接衝突をしない場合でも，互いの引力相互作用（電荷分布の揺らぎに起因する分散力によって生じる長距離に及ぶ吸引ポテンシャル¹¹）によって軌道が曲げられ，図中の点線で示した面で単純に衝突したと考えた場合と同じ強度が検出されることになる。このような球の断面積が散漫散乱の散乱断面積であり，気体-表面間の相互作用では図 2.20 の黒丸で示した気体の場所にたまたま鏡が置かれたのと同じ状況として考えられる。なお，表面の場合はもともと表面原子位置に対応した空間分布を持つ吸引ポテンシャル^{40,41}があるため，吸着種が存在する場合と同等に欠陥が存在する場合にも He 原子線の軌道は図 2.19 のように変化することになる。従って以下で述べる吸着物に対する議論はそのまま欠陥に対する議論にも応用することができる。

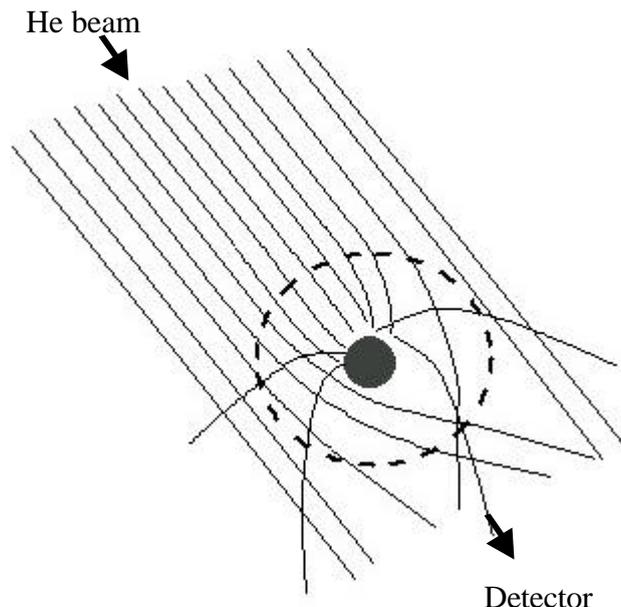


図 2.20 気体-気体間散乱の概念図

Detector では He が点線領域で散乱されたと見える。

図 2.19 や図 2.20 の概念図に示したように，散漫散乱の散乱断面積は自分自身の大きさ（電子雲の広がり）よりも広領域となる。散乱断面積の大きさは表面との相互作用時間，つまり入射分子線のエネルギーによって異なり，低エネルギーの分子線ほど吸引ポテンシャルの影響が強くなり散乱断面積が大きくなる。熱エネルギー分子線の計測において現在報告されている散乱断面積の多くは 100 \AA^2 程度である^{40,60}。従って，わずかな量の表面吸着物（又は欠陥）であっても散乱断面積が大きい為に高感度にその存在を同定することが可能になる。熱エネルギー He 原子線散乱法はこのような大きな散乱断面積のおかげで表面計測の中でも最も高感度に吸着物を同定できる計測法の 1 つとして知られており，0.001ML の吸着物表面を 1 原子層で覆うのに必要な個数 1ML の 1000 分の 1 の数の吸着物を検知できる計測手法となっている^{40,59}。

散乱断面積の重なり合い（オーバーラップ）

上で述べたように一般的に散乱断面積は吸着種自体の大きさよりも大きいため，吸着種が表面にたくさんある場合には散乱断面積同士が重なりあうようになる。この際，散乱断面積の重なり合いを単純に幾何学的に取り扱い，重なり合った分だけ実効的に散乱断面積が減少すると考える。このようにすると，散乱断面積の重なり具合の変化を通じて表面形態の変化を高感度に詳細に計測することが可能となる（“overlap approach” と呼ばれている^{40,59}）。これまでに様々な系においてこの概念が適用され，妥当な概念で

あることが示されている⁵⁹。以下でこの概念に基づいた計測と解析について述べる。

なお、上述のように“重なり合い”を考慮すると散乱断面積は被覆率に応じて実効的な大きさが変わるため、一般的な散乱断面積の定義は次のような形になる。

$$\Sigma = - \left. \frac{I}{n_s} \frac{d(I/I_0)}{d\theta} \right|_{\theta=0} \quad (\text{式 2.92})$$

散乱断面積の重なり合いの度合いは、吸着種や欠陥が表面上での分布をしているかによって大きく異なり、大まかには次の4つに分類される。

吸着種間同士の間で反発力が働き、散乱断面積の重なり合いがない場合 (maximum repulsion)

この場合は式 2.91 がそのまま適用され、 I/I_0 は次式で与えられる。

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \theta n_s \Sigma \quad (\text{式 2.93})$$

ただし、反発力が働いていても吸着種の被覆率が多い場合には物理的に散乱断面積が重なり合うようになるため、式 2.93が適用できるのは低被覆率の場合に限ることになる。

吸着サイトが完全にランダムな場合 (gas phase)

この場合は気相中での分子の透過率、あるいは媒体を通過する光の透過率と同様に考えることができ、 I/I_0 は次式で与えられる。

$$\left. \frac{I}{I_0} \right|_{g.p.} = \exp(-\theta n_s \Sigma) \quad (\text{式 2.94})$$

吸着種が表面の格子位置にランダムに存在する場合 (lattice gas)

吸着種が単位格子にのみ存在し、散乱断面積は単位格子の大きさに比べて十分に大きい場合を考える。この場合には単位格子の1つがHe原子線を鏡面反射できる最小面積であるといった考え方が可能になる。ある単位格子で散乱されるHe原子線が鏡面反射されるためには、その周囲の n_s 個の格子点(散乱断面積×単位面積辺りの格子点の数であり、散乱断面積内にある格子点の数)が吸着種によって占拠されていない必要がある。被覆率 θ のときにある1つの格子点が吸着物に占拠されていない確率は $1-\theta$ であるので、この場合には次式が成り立つ。

$$\left. \frac{I}{I_0} \right|_{l.p.} = (1-\theta)^{n_s \Sigma} \quad (\text{式 2.95})$$

次に、格子位置にのみ吸着物が存在する場合のうち、ある吸着種の隣には吸着すること

ができないような場合を考える．このような場合，たとえば飽和吸着量 θ_{\max} が $1/m$ であったとすると，“1つの格子点が吸着物に占拠されていない確率”は上述の場合よりも減少し， $1 - m\theta$ となる．ある単位格子面から He が鏡面反射するのに必要な条件もゆるくなり，単位格子面の周りの n_s/m 個の格子点が占拠されていなければ満たされる．従ってこの場合は次式が成り立つ．

$$\left. \frac{I}{I_0} \right|_{g.p.} = (1 - m\theta)^{n_s \Sigma/m} \quad (\text{式 2.96})$$

吸着種間に引力が働き，アイランドを形成する場合 (maximum attraction)

吸着種同士が引力相互作用により集まりアイランドを形成すると，散乱断面積の重なりが大きくなる．1つのアイランドの密度が $1/U$ (U がアイランドの単位胞のサイズ) であったとすると次式が成り立つ．

$$\left. \frac{I}{I_0} \right|_{g.p.} = 1 - n_s U \theta \quad (\text{式 2.97})$$

この式は θ が小さく，アイランド同士の間隔が可干渉長 (本節 A(4)参照) よりも大きい場合に適用される． θ が増加しアイランド同士の間隔が可干渉長よりも小さくなると，He の波としての性質 (本節 A(2)参照) が現れ，散乱 He が干渉を起こす場合がある．このような場合式 2.97 は次式で与えられる (次項参照)⁵⁹．

$$\left. \frac{I}{I_0} \right|_{g.p.} = (1 - n_s U \theta)^2 \quad (\text{式 2.98})$$

以上の4つの分類(式 23, 24, 25, 27)を計算した結果を図 2.21 に示す．ここでは $n_s^{-1} = 6.67^{-2}$ ， $\Sigma = 100^{-2}$ ， $U = 20$ として計算を行った．図中の計算結果に囲まれた A 及び B の領域がそれぞれ吸着物間に斥力及び引力が働いている場合の結果である．熱エネルギー He 原子線散乱法はこのような振舞いを利用することにより，異種吸着種間の相互作用⁵⁹や吸着種がステップに移動する様子⁵⁹などを

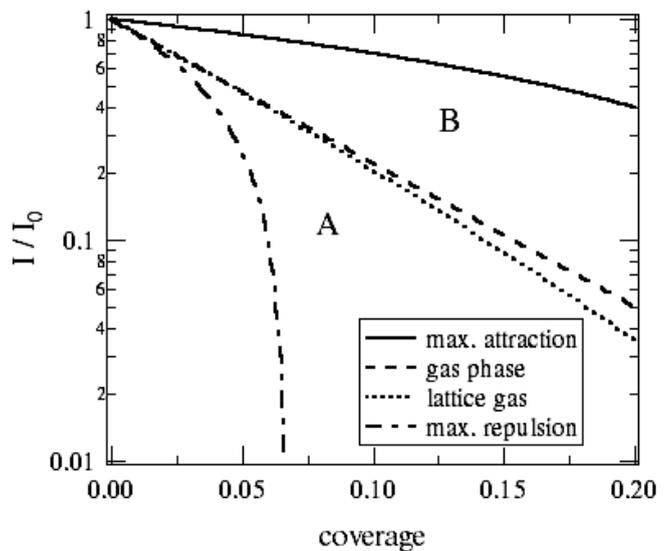


図 2.21 I/I_0 の被覆率依存性 (計算結果)

実時間で高感度に非破壊且つ無擾乱に捉えることができる。

ステップ密度の決定

上述の議論の最後(式 2.98)で述べたような散乱 He 原子線の干渉を利用すると、アイランドの密度や高さ、及びステップの密度や高さを求めることが可能となる⁴⁰。また本節 A(2)で述べた表面のポテンシャル凹凸振幅を見積もることも可能になる。この方法について以下で簡単に述べる。

一般的に実験で用いる表面は、注意深く用意した清浄表面であっても多かれ少なかれ図 1.1 に示したようなステップが存在する表面である。従って He の鏡面反射強度は基本的に異なるテラスから散乱される波の干渉によって支配されているといってもよい。鏡面反射条件における He の散乱波の位相シフトは次のように表される。

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi d}{\lambda} \cos\theta_i = 2\pi n \quad (\text{式 2.99})$$

ここで λ は He の波長、 d はレイヤー間の距離である。なお d はステップの場合にはその高さに対応しており、平坦なアイランドの場合にはアイランド面と下地面との高さに対応している。また、平坦なテラスの場合ではポテンシャル凹凸の最大 peak to peak 振幅に対応することになる。式 2.99 の n が整数の場合には波の山と山が重なるために鏡面反射強度は最大となり (in-phase condition と呼ぶ)、 n が整数の 1/2 倍の値となる場合には散乱する波の山と谷が重なるために最小となる (anti-phase condition と呼ぶ)。

入射分子線の波長を連続的に変化させるなどの方法により式 2.99 の条件を連続的に in-phase condition から anti-phase condition に変化させると、鏡面反射強度がその変化に応じて振動するようになる (これを rocking curve と呼ぶ)。振動の振幅はステップ密度によってその大きさを変える。また、干渉は分子自身の波束の強め合いや弱め合いによるものであるため、可干渉長により rocking curve の振幅は制限されるようになる。本節 A(4)で詳細を述べるように可干渉長は装置の特性から見積もることができるため、得られる rocking curve と可干渉長を基におおまかなテラス幅 (アイランド幅) やステップ密度を見積もることが可能になる^{40,59}。なお、正確にテラス幅やステップ密度を見積もるには anti-phase condition における鏡面反射ピーク形状に対する詳細な解析が必要となる^{40,59}。

上記の方法により一旦ステップの密度が求めれば、これを基にステップが He 原子線を散漫散乱させる散乱断面積を見積もることが可能になる。今ステップエッジの原子が幅 D だけエッジに沿って剥がれている状況を考える。この場合、単位面積あたりのステップエッジの長さを S とすれば次式が成り立つ⁶¹。

$$\frac{I}{I_0} = (1 - DS)^2 \quad (\text{式 2.100})$$

この場合 I_0 は $S \sim 0$ での鏡面反射強度になる。Verheij 達は Pt(111) 表面のスパッタ前後の鏡面反射強度の比較から $D = 12 \pm 2$ と報告している⁶¹。他の金属や絶縁物などの計測で

も見積もられているがどの場合も D は 10 のオーダーである。

以上で述べた方法によりステップ密度が評価できるため、超高真空状態に試料表面を維持したまま (in-situ で) ステップ密度を 0.001 ~ 0.15 の範囲でコントロールした表面を用意してきちんと評価することが可能となる。

(4) 分子線の可干渉性

光や電子と同じように分子は粒子としての性質と共に波としての性質を持ち、単結晶表面からの回折散乱現象を捉えることができる (本節 A(1)参照)。光の場合 (レーザー光の場合) は、異なる光子同士の間で干渉が可能であるために長い可干渉長を持つが、電子線や分子線では自分自身以外の波束とは干渉しないため、レーザー光に比べて可干渉長が短く、計測の際にはこのことを留意しておく必要がある。ここでは現在よく受け入れられている Comsa による可干渉の考え方について述べる⁶²。

本節 A(1)で詳細に述べたように、分子が回折散乱される確率の空間分布は、分子のエネルギーと固体表面への入射角度が決まれば、その固体表面の周期性によって一意的に決まる。ただし、実際に計測に用いる分子の入射エネルギーや入射角度には広がりがあるため、計測される分子線の回折ピークにも広がりが生じるようになる (図 2.22(a)参照、理想的には δ 関数となる)。

つまり、たとえ無限の大きさを持ち、周期性の完全な固体表面からの回折散乱を計測する場合でも、実験装置の持つ有限性 (入射分子線のエネルギー、入射角度、及び散乱角度の広がり) の有限性によって、散乱角度 θ_f に現れる回折ピークには、 θ_f だけの広がりが生じることになる。また、逆に広がりがない完全な実験装置と完全に単色な入射分子線を用いたとしても、固体表面が有限な大きさを持つ周期性の完全な表面であった場合には、散乱角度 θ_f に現れる回折ピークにはやはり θ_f だけの広がりが生じる。

実際の実験装置は有限の広がりがあるため、表面が w 以上の大きさを持っていたとしても、それを回折ピークの広がりからは検出することができない。また、表面の持つ周期性が w より

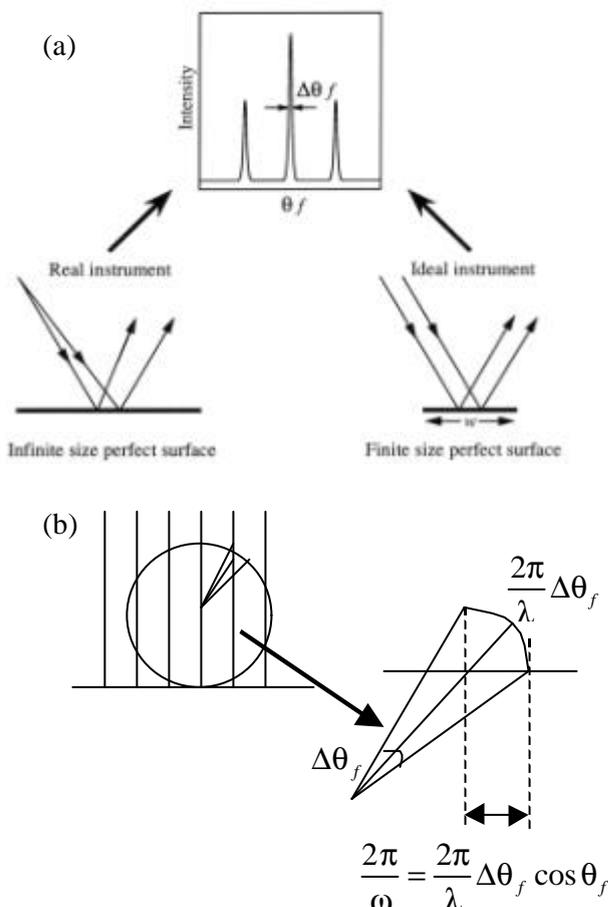


図 2.22 分子線の可干渉長の概念図

も小さくなければ，回折散乱した波同士の干渉が起きないために回折ピークが現れないことになる．つまり，この大きさ w は，分子線の回折によって計測できる最大の周期であるといえる．この大きさを分子線の可干渉長として定義する⁶²．この定義は Park 等⁶³によって導入された "transfer width" と呼ばれる大きさと同義である⁶²．

波長 λ の入射波の回折散乱ピークが現れる方向は，本節(1)で述べたようにエバルト球が逆格子ロッドと交わる位置である．今，可干渉長を w とすると，図 2.22(b)に示したように逆格子ロッドの間隔（単位逆格子ベクトル）が $\frac{2\pi}{w} = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta\theta_f \cos\theta_f$ となるところが個々の回折散乱ピークを観測できる限界の位置である．従って，可干渉長 w と角度広がりには次式が成り立つ．

$$w = \frac{\lambda}{\Delta\theta_f \cos\theta_f} \quad (\text{式 2.101})$$

可干渉長 w は，計測装置の持つ空間的な有限性に起因する空間的可干渉長 w_q と，分子線の持つエネルギーの広がりによって起因するエネルギー分解可干渉長 w_E とに分けて考えることができる．この二つは互いに独立であるので，全体の可干渉長 w は次式で与えられる．

$$\frac{1}{w} = \sqrt{\frac{1}{w_q^2} + \frac{1}{w_E^2}} \quad (\text{式 2.102})$$

各可干渉長の大きさは，それぞれの有限性による散乱角度の広がりを，2.101 式を用いて，実空間における固体表面上での長さに変換することによって得られる．

空間的な可干渉長 w_q

上述のように空間的な可干渉長は装置の散乱角度の広がりによって決まる．ここではまず散乱角度の広がりを導くために図 2.23 に示すような分子線回折散乱の計測系を考える．

ノズルから噴出した分子線は，まず直径 d_s のスキマーを通過し，つづいて直径 d_a のアーチャーでコリメートされる．固体表面には入射角 θ_i で入射し，散乱角 θ_f の方向に散乱され，直径 d_d のアーチャーを通過して検出されるとする．この時，検出器から見た散乱粒子の散乱角の広がり $D_q\theta_f$ は次式で表される⁶²．

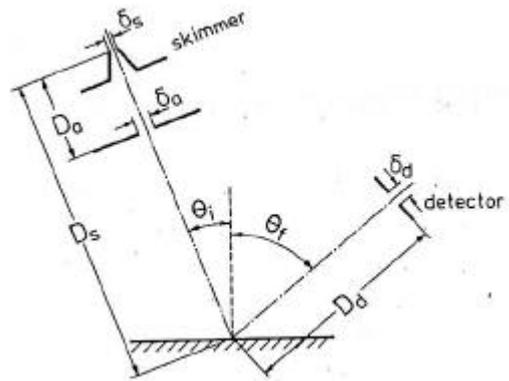


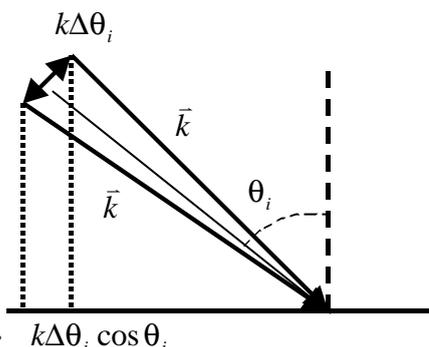
図 2.23 分子線散乱装置の概略図⁶²

$$(\Delta\theta_f)^2 \cong \left(\frac{\cos\theta_i}{\cos\theta_f} \frac{\delta_s}{D_s} \right)^2 + \left(\frac{\cos\theta_i}{\cos\theta_f} \frac{\delta_a}{D_a} \right)^2 + \left(\frac{\cos\theta_f}{\cos\theta_i} \frac{D_s}{D_d} \frac{\delta_a}{D_a} \right)^2 + \left(\frac{\delta_d}{D_d} \right)^2 \quad (\text{式 2.103})$$

この式においてそれぞれの項は順に、分子線源の広がり、アパーチャーの広がり、固体表面上のスポットの大きさ、及び検出室前のアパーチャーの広がり起因するものである。右辺と左辺が等号で結ばれていないのは、それぞれの広がりを単純に足し合わせることに對する曖昧さ（ガウス分布ではないため、二乗和の平方根をとってもずれが生じていると考えられる）による。以下でそれぞれの項の導出について述べる。

第1項と第2項（分子線源とアパーチャーの広がり影響）

図2.24に示すように入射角度 θ_i に $\Delta\theta_i$ の広がりがあると、入射波の波数ベクトルにずれが生じる。入射波の波数の大きさを k とするとこのずれの大きさは $k\Delta\theta_i$ と表される。表面からの回折条件（式 2.53 ~ 56）に及ぶ角度の開きの影響は表面接線方向の波数のずれ $k\Delta\theta_i \cos\theta_i$ である。今、このずれによって生じる散乱角度のずれ $\Delta\theta_f$ を考える。



散乱角度を θ_f とすると表面での回折条件（式 2.53 ~ 56）により $k\{\sin(\theta_i \pm \Delta\theta_i) - \sin(\theta_f \pm \Delta\theta_f)\} = G$ となる。 $\Delta\theta_i \ll \theta_i$ から $\sin\Delta\theta_i = \Delta\theta_i$ 及び $\cos\Delta\theta_i = 1$ と近似し、 $\Delta\theta_f \ll \theta_f$ から $\sin\Delta\theta_f = \Delta\theta_f$ 及び $\cos\Delta\theta_f = 1$ と近似すると、 $k(\sin\theta_i - \sin\theta_f) = G$ を用いて、 $k\Delta\theta_i \cos\theta_i = k\Delta\theta_f \cos\theta_f$ の関係が得られる。従って次式が得られる。

図 2.24 入射角度の広がりによる波数ベクトルのずれ（逆空間）

$$\Delta\theta_f = \Delta\theta_i \frac{\cos\theta_i}{\cos\theta_f} \tag{式 2.104}$$

このうち $\Delta\theta_i$ は幾何学的に決定される。図 2.23から分かるように分子線源の広がりを考えた場合には $\Delta\theta_i \approx 2 \tan \frac{\Delta\theta_i}{2} = 2 \cdot \frac{\delta_s}{2D_s} = \frac{\delta_s}{D_s}$ となり、アパーチャーの広がりを考える場

合には同様に $\Delta\theta_i \approx \frac{\delta_a}{D_a}$ となる。これらをそれぞれ式 2.104に代入したものが式 2.103の第1項と第2項になる。

第3項（入射角度の広がり影響）

試料表面上に照射される分子線のスポット直径は図 2.25 に示したように幾何学的に $\Delta\theta_i \cdot D_s \frac{1}{\cos\theta_i}$ で表される。この広がりを持った

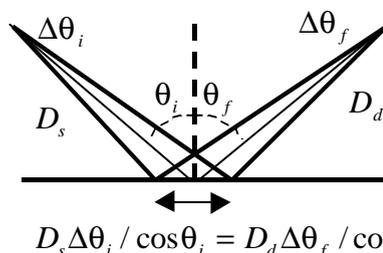


図 2.25 入射角度の広がりによる散乱角度の広がり（実空間）

場所から散乱角度 θ_f で表面から散乱されてくる分子を距離 D_d の位置にある検出器で検出する場合、散乱角度の広がりには次式で表される (図 2.23 参照) .

$$\Delta\theta_i \cdot \frac{D_s \cos\theta_f}{D_d \cos\theta_i} \quad (式 2.105)$$

この場合入射分子はスキマーの中心からコリメートアパーチャの広がりを持って試料表面に入射すると考えればよい . 従って $\Delta\theta_i \approx 2 \tan \frac{\Delta\theta_i}{2} = 2 \cdot \frac{\delta_a}{2D_a} = \frac{\delta_a}{D_a}$ を用いることで

第 3 項が得られる .

第 4 項 (検出器のアパーチャ広がり の影響)

試料表面上の一点から散乱された分子が広がりのある検出器で検出されるため散乱角度の広がり は $\frac{\delta_d}{D_d}$ となり、これが第 4 項となる .

式 2.103 から求まる を本装置の場合 (2-3 節参照 , $\delta_s = 0.2 \text{ mm}$, $D_s = 75 \text{ mm}$, $\delta_a = 1.17 \text{ mm}$, $D_a = 193 \text{ mm}$, $\delta_d = 639 \times 1.5 / (101 + 84 + 87) = 3.52 \text{ mm}$, $D_d = 639 \text{ mm}$) に適用して計算した結果を各項の平方根と共に図 2.26 に示す . なお , 比較のために以前の装置の仕様における結果 ($\delta_d = 2.1 \text{ mm}$, $D_d = 101 \text{ mm}$, 後は同じ) を共に示した . なお , 本装置の条件 $\theta_i + \theta_r = 90^\circ$ も取り入れてある .

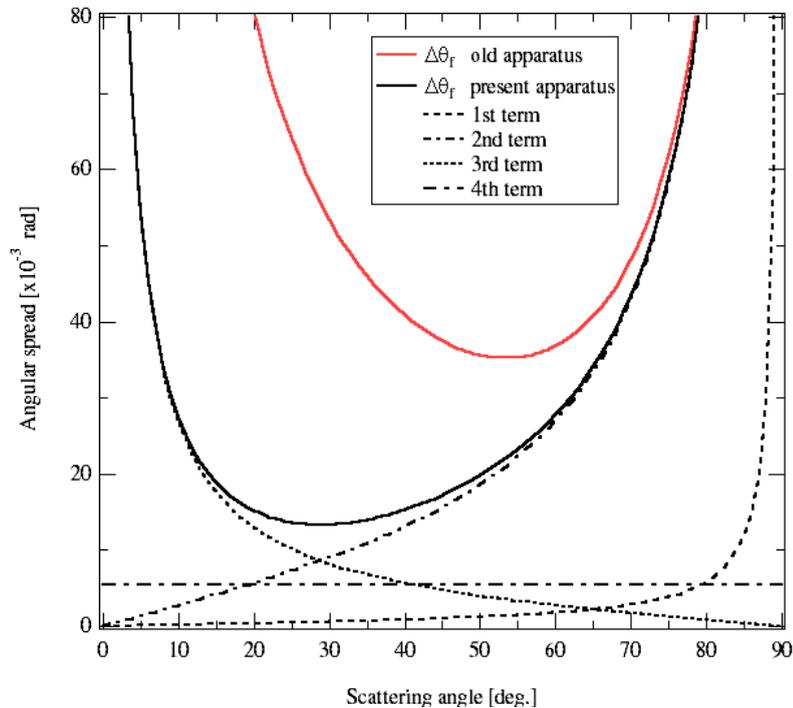


図 2.26 本研究で用いた分子線散乱装置における装置の空間的広がりが及ぼす回折ピーク広がり の散乱角度依存性 (式 2.103 の平方根)

以上のようにして求まる式 2.103 から, 空間的可干渉長 w_q は次式で表される.

$$\omega_\theta = \frac{\lambda}{(\Delta_\theta \theta_f \cos \theta_f)} \quad (\text{式 2.106})$$

式 2.106 を用いて本装置の空間的な可干渉長を計算した結果を図 2.27 に示す. 計算に用いた値は図 2.26 の場合と同じである. 入射 He の波長は 0.057nm の場合を計算した.

図 2.65 及び 2.27 より, 装置の角度広がりの向上に対応して可干渉長が大きくなっていることが分かる.

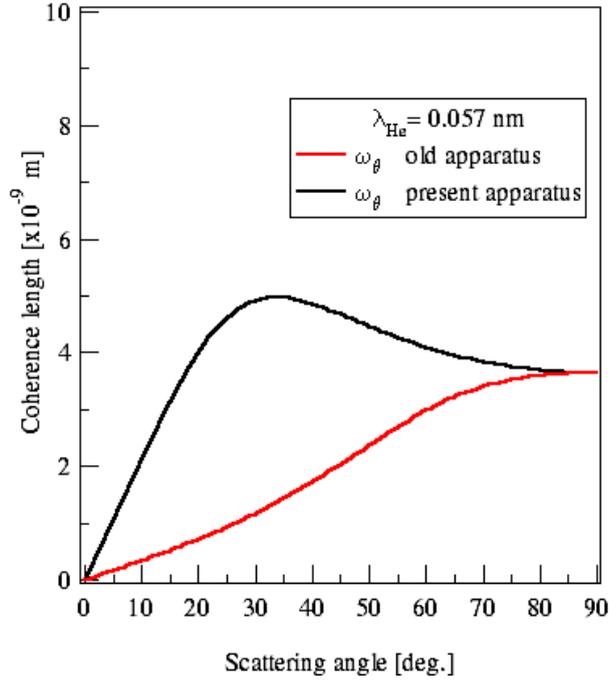


図 2.27 本実験装置の空間的可干渉長

エネルギー分解干渉長 E

実際の計測においては入射波の波数の広がり有限であるため, 回折条件式 2.53 は次式のようになる.

$$(k + \Delta k) \{ \sin \theta_i - \sin(\theta_f + \Delta \theta_f) \} = G \quad (\text{式 2.107})$$

$\Delta \theta_f \ll 1$ 及び $\Delta k \ll k$ より $\Delta \theta_f \Delta k \approx 1$ と近似すると $\sin \Delta \theta_f = \Delta \theta_f$ 及び $\cos \Delta \theta_f = 1$ となる.

また, $k(\sin \theta_i - \sin \theta_f) = G$ を用いて式 2.107 を変換すると次式が得られる.

$$\Delta \theta_f = \frac{\Delta k}{k} \frac{\sin \theta_i - \sin \theta_f}{\cos \theta_f} \quad (\text{式 2.108})$$

波数の広がり Δk は k を中心に正負均等に存在するので散乱角度のずれの二乗平均を求めると次式のようになる.

$$\sqrt{(\Delta \theta_f)^2} = \sqrt{\frac{(\Delta k)^2}{k^2} \frac{|\sin \theta_i - \sin \theta_f|}{\cos \theta_f}} \quad (\text{式 2.109})$$

これは回折ピークが θ_f を中心に片側にこの程度の広がりを持つという意味であるため, 回折ピークの全幅は次式のようになる

$$\Delta_E \theta_f = 2\sqrt{(\Delta \theta_f)^2} = 2\sqrt{\frac{(\Delta k)^2}{k^2} \frac{|\sin \theta_i - \sin \theta_f|}{\cos \theta_f}} \quad (\text{式 2.110})$$

エネルギーと波数との関係 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ により

$$\sqrt{\frac{(\Delta E_0)^2}{E_0^2}} = 2\sqrt{\frac{(\Delta k)^2}{k^2}} \quad (\text{式 2.111})$$

であるため、次式が得られる。

$$\Delta_E \theta_f = \sqrt{\frac{(\Delta E_0)^2}{E_0^2}} \frac{|\sin \theta_i - \sin \theta_f|}{\cos \theta_f} \quad (\text{式 2.112})$$

従って、エネルギー分解可干渉長 w_E は次式のように表される

$$\omega_E \cong \frac{\lambda}{|\sin \theta_i - \sin \theta_f| \sqrt{(\Delta E_0)^2 / E_0^2}} \quad (\text{式 2.113})$$

式 2.113 を計算した結果を図 2.28 に示す。ここでは本研究の標準仕様(ノズル径 50 μm , ノズル内圧力 2atm , 及びノズル温度 RT での He 原子線の $\Delta E/E=0.2$) の場合を、本装置のこれまでにおける最高条件¹³ ($\Delta E/E=0.054$) と比較して示した。

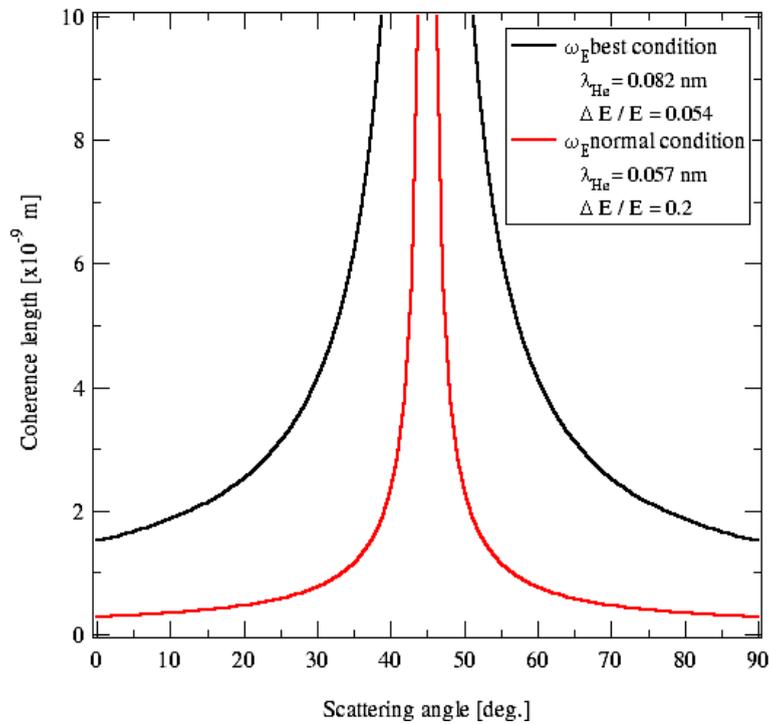


図 2.28 本実験装置のエネルギー分解可干渉長

全体の可干渉長

式 102, 103, 106, 113より, 分子線散乱における全体の可干渉長は, 次式で表される.

$$\omega = \frac{\lambda}{\sqrt{(\Delta_\theta \theta_f \cos \theta_f)^2 + (\sin \theta_i - \sin \theta_f)^2 (\overline{\Delta E_0})^2 / E_0^2}} \quad (\text{式 2.114})$$

図 2.28 で示した標準仕様 ($\Delta E / E = 0.2$) の場合と, これまでの最高条件¹³ ($\Delta E / E = 0.054$) の場合で式 2.114 を計算した結果ををそれぞれ図 2.29(a) 及び 2.29(b) に示す. 図には空間的可干渉長 w_q とエネルギー分解可干渉長 w_E も共に示した.

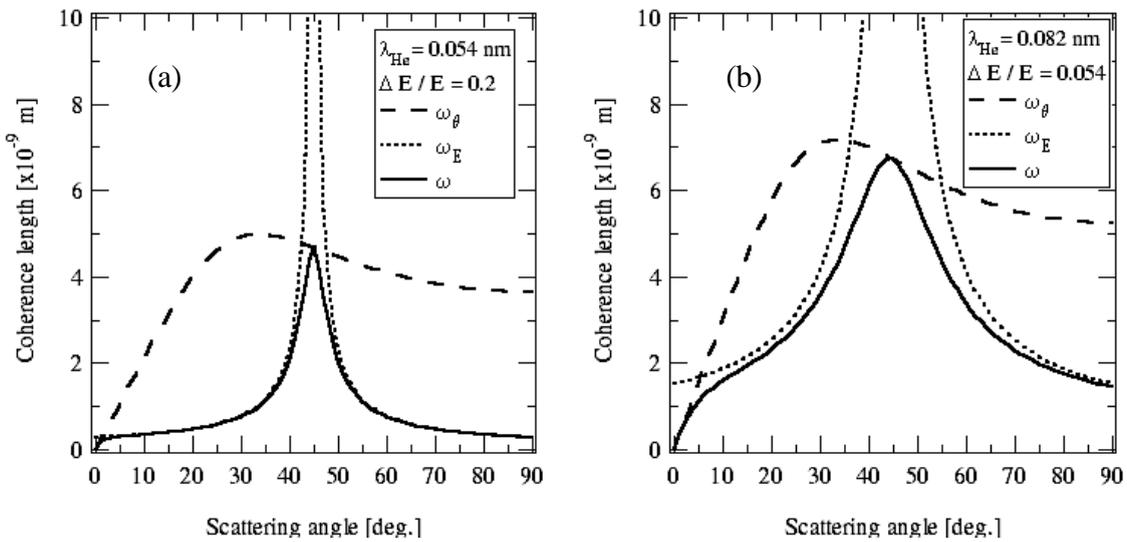


図 2.29 本実験装置の可干渉長 (a) 標準仕様, (b) これまでの最高条件

全可干渉長 を用い, 式 2.101 をもとに回折ピークの角度広がりを計算した結果を図 2.30 に示す. 式からも明らかなように角度広がりには入射分子線の波長にはよらず, 装置の角度広がりと $\Delta E / E$ によって決定される. 入射角度と散乱角度が等しくなる 45° における角度広がりには, 約 1° であり図 2.26 に示した場合と余り違いがないが, 他の角度では $\Delta E / E$ の影響が現れるために違いが生じていることが分かる.

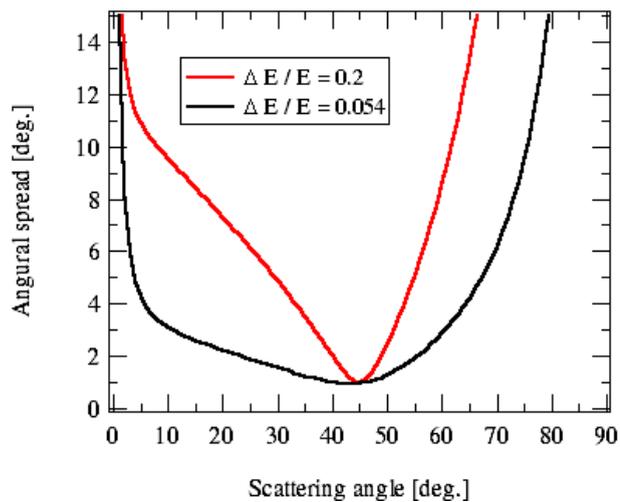


図 2.30 角度広がり の散乱角度依存性

以上の議論で明らかなように、大きな可干渉長を得るためには角度広がりを小さくして表面でのビームスポット径を小さくすること、及びコリメータの孔を小さく表面検出器間距離を長くすることが重要になる。しかしながら、これらを切り詰めれば切り詰めるほど散乱分子線の流量は減少してしまうため、目的にあった装置の配置を選択する必要がある。

観測可能最高回折次数

可干渉長より観測可能な最大の高次の回折次数ピークを見積もることができる。Braggの回折条件を式 2.114に組み入れると次式が得られる。

$$\omega_E \cong \frac{d}{|n| \sqrt{(\Delta E_0)^2 / E_0^2}} \quad (\text{式 2.115})$$

d は固体表面の周期を表し、 n は回折の次数を表している。ここで、 d のときのみに回折ピークが分解できることを考えると、分子線散乱で得られる最大の回折次数が次式のようになる。

$$|n| \leq \frac{1}{\sqrt{(\Delta E_0)^2 / E_0^2}} \quad (\text{式 2.116})$$

物質波の波動性が示された初期の実験³⁶をはじめ、熱平衡分子線を使った実験では $(\Delta E_0)^2 / E_0^2 \approx 0.5$ であり、式 2.116 により得られる最大回折次数は 0 または 1 である。その後、真空技術の発達や装置の改良と共に超音速分子線が表面研究に用いられるようになると、単色性の向上に伴って観測できる最大回折次数は増加した。1977 年には Lapujoulade 達⁶⁵が $(\Delta E_0)^2 / E_0^2 \approx 3 \times 10^{-3}$ (速度比 1.5% ビームに対応) の分子線を用いて 11 ~ 12 次までの回折散乱ピークを観測している。本装置の場合、標準仕様 ($\Delta E / E = 0.2$) では 5 次までの回折ピークの観察が可能である。

Memo

He の波長

$$: \lambda_{He} = \frac{h}{\sqrt{2mE_i}} = \frac{4.53}{\sqrt{E_i [meV]}} [A]$$

ノズル内の熱エネルギー

$$: \frac{5}{2} k_B T_0 = 0.215 T_0 [meV] \cdots \cdots$$

式で計算した場合の、ノズル温度に対する He 原子線のエネルギー、波長、速度

$T_0 [K]$: 30 ~ 300

$E_i [meV]$: 6.5 ~ 65

[] : 1.78 ~ 0.56

$v [m/s]$: 692 ~ 1764

B. 化学反応ダイナミクス解析

第 1 章で述べたように固体表面における化学反応は様々な気体-表面間相互作用の結果として生じている。気体-表面間相互作用は時間的，空間的，及びエネルギー的に気体分子と固体表面の状態が変動していくことによって成り立っている。このような動的な変化の過程の詳細をきちんと理解し，気体-表面間相互作用を根本的に明らかにすることを化学反応ダイナミクス解析と呼ぶ。

化学反応ダイナミクスの解析は様々な方法によって行われている⁷。近年ではレーザー技術の発達や理論計算の発達により，ナノメートルスケールの空間分解能且つフェムト秒以下の時間分解能において，エネルギー状態を制御した分子が反応をする動的変化の過程を議論している⁷⁽¹⁾。気体-表面間相互作用においては，特に気体分子が表面に衝突した際のフォノン生成と電子正孔対生成(この場合には気体分子の動きに伴う電子系の励起を無視するという断熱近似が破綻する)のどちらがその後の相互作用過程に大きな影響を与えているか等が議論されている。

本研究では化学反応ダイナミクスの計測方法として分子線散乱法を用いている。この方法では，様々な条件において表面から散乱した分子線の散乱強度角度分布や並進エネルギー分布を計測し，表面との相互作用によるエネルギーの授受や相互作用を記述するポテンシャルエネルギー表面の形状などを明らかにする⁷。ここでは散乱強度角度分布計測についてまず述べた後，並進エネルギー分布を計測するための飛行時間計測について述べる。最後に本研究で用いた古典的 2 体の剛体衝突モデルについて述べる。

(1) 散乱強度角度分布計測

散乱強度角度分布を計測することにより，気体-表面間衝突時におけるエネルギー移動，気体-表面間相互作用を記述するポテンシャルエネルギー表面の形状，及び吸引ポテンシャルに関する情報が得られる。また，表面からの会合脱離種の角度分布を計測すれば分子の解離吸着過程に関する詳細な情報を得ることも可能である。さらに，表面で化学反応して脱離する分子の強度の角度分布を計測すれば反応過程に関する詳細な情報を得ることも可能になる¹⁴⁵。これらはいずれも本節 B(2)で述べる飛行時間計測法による分子線のエネルギー分布計測と相補的な役割をしており，散乱強度角度分布計測は化学反応ダイナミクスの解析に対する強力な解析方法の 1 つである。以下で計測から得られる分布の解釈について簡単に述べ，最後に計測手法について述べる。

エネルギー散逸過程の解析

散乱過程において表面接線方向のモメンタムの変化が少なく，表面法線方向のモメンタムのみが主に変化するような場合，散乱強度角度分布はエネルギー散逸過程に関する直接的な情報を与えてくれることになる。例えば衝突時に表面からエネルギーを得る散乱が支配的であれば表面法線方向に散乱される分子が多くなり，逆にエネルギーを失

う場合には接線方向に散乱される分子が多くなる。散乱前後で表面接線方向のモメンタムが保存していれば、散乱角度とエネルギーは一対一対応するため⁶⁸、エネルギー散逸過程に関する情報を角度分布から得ることができるようになる。

金属表面における希ガス原子の散乱においては、このような表面接線方向のモメンタム保存を仮定した単純な古典的 2 体の剛体衝突モデル(本節 B(3)参照)で定性的に解釈できることが Yamamoto 達の計測から明らかとなっている⁶⁷。本研究においても同様の解析を LiF(001)表面におけるアルカン分子の散乱過程において行っている(第 4 章参照)。このような散乱過程を経る分子の散乱強度角度分布は葉状分布と呼ばれる指向性のある分布となる。

ポテンシャルエネルギー表面の形状解析

本研究(第 4 章)で取り扱った場合のように、表面に原子オーダーの周期的凹凸がある場合、散乱強度角度分布はその凹凸を強く反映した分布となる。2-2A(1)節で述べたように分子が相互作用する位置はポテンシャルエネルギー表面の等エネルギー曲面であるため、様々な条件において計測した散乱強度角度分布を詳細に解析することで、ポテンシャル凹凸形状に関する情報を得ることができるようになる(第 4 章参照)。同様に、表面の吸引ポテンシャルについても解析が可能である(第 4 章参照)。

化学反応ダイナミクスの解析

散乱強度角度分布には、上述のエネルギー散逸をして非弾性散乱する分子の成分以外にも、一時的に表面の吸引ポテンシャルにトラップされて散乱をする成分や表面に完全にトラップされて熱平衡に達した後に脱離する成分が混在することもある。また、多原子分子の場合には一旦解離吸着した後に会合脱離して散乱してくる分子も含まれることになる。このうち、表面からの“脱離種”の角度分布を積極的に計測すると、表面における分子の解離吸着過程などを詳細に明らかにすることが可能になる。以下でこの原理について簡単に述べる。

脱離は吸着の逆過程であり、脱離種強度の角度依存性には吸着過程に関する情報を含んでいることが多い。表面からの脱離種は主に次の 3 種類に分類される。余弦則脱離、指向性脱離、及び 反応性脱離(又は分解脱離)である。以下でそれぞれを述べる。

余弦則脱離

表面と衝突する分子の吸着確率が分子のエネルギーや入射角度に依存しない場合(吸着に活性化障壁がない場合)、吸着速度は衝突数、被覆率、及び表面温度で決まる¹。このような吸着系の逆過程である脱離では、脱離分子のエネルギー状態が表面温度で決まる場合が多い。この時の分子の状態分布は次の 3 式で表現される⁶⁹。

- ・脱離分子線強度の角度分布： $f(\theta) = A \cos \theta$ (余弦法則，図 2.31 参照)
- ・脱離分子の並進速度分布： $f(v) = BV^3 \exp(-mV^2 / (2kT_s))$ (Maxwell 分布，式 2.17 参照)
- ・脱離分子の内部エネルギー状態： $f(e) = C \exp(-e / (kT_s))$ (Boltzmann 分布)

ここで θ は表面法線方向から測った脱離角度, V は脱離分子の並進速度, e は内部エネルギー, m は質量であり, $A, B,$ 及び C は定数である. 図 2.31 に余弦則に従う典型的な脱離強度角度分布 (白金表面からの CO の脱離) を示す. Pt(111)表面上への CO の吸着確率は入射角度やエネルギーに依存せず (活性化障壁が存在せず), 1 に近いことが知られている⁷⁰. 詳細釣り合いの原理⁷¹ が成り立つと仮定すると吸着の逆過程である脱離は脱離角度の余弦に比例することが予測される. 図 2.31 のように CO の脱離角度は実際に余弦に比例し, 速度分布も Maxwell 分布であることが明らかとなっている (詳細釣り合いの原理が成り立つ).

表面上に分子が物理吸着する場合も活性化障壁が存在しないので, 脱離分子の脱離強度分布は余弦法則に従い, 速度分布は Maxwell 分布に従う⁷³.

指向性脱離

余弦則脱離とは異なり吸着過程に活性化障壁が存在する場合においては, 詳細釣り合いの原理⁷¹ より脱離分布は吸着時の状態を反映した得意な分布になる. 多くの場合, 解離吸着のための活性化障壁は表面法線方向の並進エネルギーの増加によって乗り越えるため, 脱離分布は \cos の n 乗に比例したシャープな形となる⁷⁴.

解離吸着が活性化プロセスである場合, 会合脱離が起こる表面温度で入射角度を変化させながら分子線を照射し, 会合脱離種の角度分布を計測すると⁷⁷, 詳細釣り合いの原理より活性化障壁や解離吸着確率が直接的に脱離種の角度分布から求まるようになる^{72, 7(2)}. また, この計測を様々な入射エネルギーで計測すると, 表面法線方向の並進エネルギーのみが活性化障壁を乗り越える為に必要なかどうかを明らかにすることができる⁷⁷. 得られた結果の横軸を表面法線方向のエネルギー ($\frac{m}{2} V^2 \cos^2 \theta_i = E_i \cos^2 \theta_i$),

縦軸を解離吸着確率としたときに全ての結果が同じ線上に乗る場合を Normal Energy Scaling と呼ぶ. 実際には \cos の n 乗に比例するような場合がある. これは表面に原子オーダーの凹凸がある場合であり, 局所的な表面法線方向のスケールとしては成り立っていることが多い. 従って, \cos の n 乗に比例する場合には n の値から PES の凹凸の度合い (及びその影響) を評価することもできる. 一方, $n=0$ 即ち入射角度によらない解離吸着過程も存在し, Total Energy Scaling と呼ばれている. W(110)表面における N_2 の解離吸着⁷⁶ などが Total Energy Scaling として知られている.

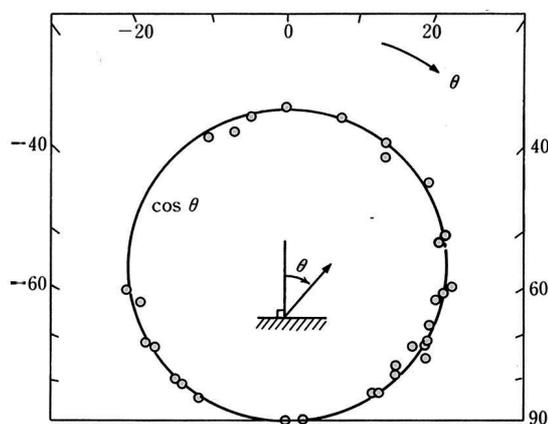


図 2.31 Pt(111)からの CO 強度の角度分布¹

反応性脱離

表面で反応した後に脱離する分子が示す特異な指向性脱離である^{7(3), 70, 75}. 図 2.32 は Au(111) 表面上の Cl 原子と H 原子が ER メカニズム (1-1 節参照) で反応して HCl として脱離したときの角度分布である⁷⁽³⁾. 表面法線方向からピークがずれ, 入射 H 原子のエネルギーを受け継いで HCl が脱離する様子が見られる. (LH メカニズムの場合には余弦則脱離となる¹⁴⁵).

同様に表面との衝突によって分解した分子種の脱離にもこのような特異な指向性が現れる.

計測方法

散乱強度角度分布の計測方法は本節 A で述べた回折散乱を計測する場合と同様である. 本装置の場合は回転精度 0.1° で試料表面を回転させることにより散乱強度角度分布を計測する. 分子線源と検出器の位置は固定をしているので, 常に $\theta_i + \theta_r = 90^\circ$ の条件を満たしている. このため散乱強度角度分布計測では散乱角度のスキャンに伴って入射角度もこの条件に沿って変化している.

質量の大きい分子を用いる場合 (多重フォノン過程を経る散乱が予想される場合), 装置としては必ずしも非常に高い角度分解能と速度分解能である必要はないが, 散乱分子線を高感度に検出できるだけの差動排気機構は必要となる. また一般的に試料-検出器間距離が小さい方が高感度に散乱分子線を捕らえるのには有効である. 本研究で用いている装置の仕様 (2-3 節参照) は用途を十分に満たしている.

(2) 飛行時間計測

分子線の速度分布を計測する方法には飛行時間計測法, 機械的速度分離器を用いた計測法, ドップラー光学計測法などがある²¹. 本研究では飛行時間計測法により速度分布を計測している. 得られる速度分布から入射分子線の特性評価, 非弾性散乱過程での表面とのエネルギーの授受 (単一フォノン過程の場合には表面のフォノン構造; 29 頁参照), 及び表面での分子の滞在時間などを直接計測することができる. 以下で飛行時間計測法の原理, 計測方法, 及びデータの補正について述べる.

飛行時間計測法の原理

飛行時間計測とは, 分子が固定距離 L を飛行する時間 t を計測することにより, その速度 $v = \frac{L}{t}$ を測るという非常に単純な計測方法である. この方法を繰り返し行うことで分子線の飛行時間分布 $z(t)$ が計測され, これにより速度分布 $f(v)$ やエネルギー分布 $f(E)$ を計算により得ることが可能になる.

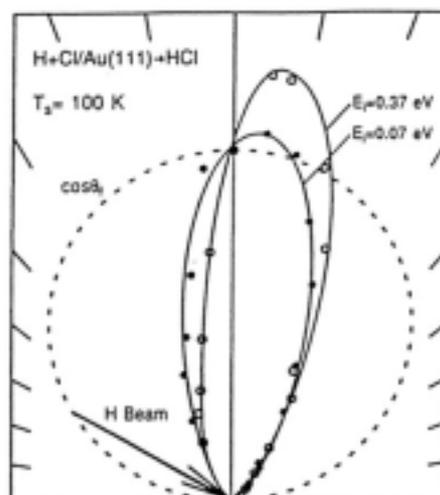


図 2.32 H 原子照射に伴う Cl/Au(111) からの HCl 脱離強度角度分布⁴⁽³⁾.

最も基本的な飛行時間計測法の原理の概念図を図 2.33 に示す。縦軸は時間経過、横軸は飛行距離である。分子線はまずチョッパーと呼ばれる高速回転をしている孔のあいた円盤によってパルス化される(ここで、孔を通過する分子線の空間的広がりやチョッパーの孔の広さにより決定され、変調開始時間の広がりやチョッパーの孔の広さとチョッパーの回転速度によって決定される)。速度の大きい分子は検出器に速く辿り着き、速度の小さい分子は遅く辿り着く。従って検出される分子線強度の時間変化を計測することで分子線の飛行時間分布が計測される。

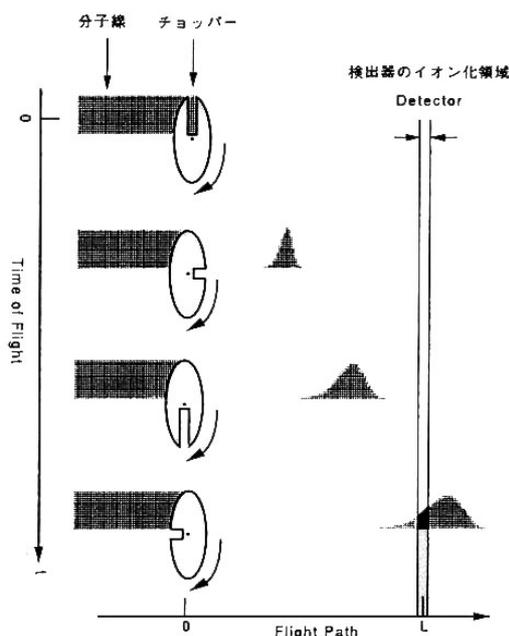


図 2.33 飛行時間計測法の原理概略

本研究では検出器として四重極質量分析器(2-3節参照)を用いているため、有限のイオン化領域(図中の黒で示した所)でイオン化された分子が四重極で構成される電場内を12Vの加速電圧で通過し、2次電子増倍管や増幅器を経てマルチチャンネルスケーラー(MCS)で単位時間あたりのパルスをカウントされる(2-3節参照)。飛行時間計測で計測される時間は変調位置からパルスカウントされるまでの時間であるため、チョッパーのゲート関数、イオン化後にカウントされるまでの時間の全てに留意した補正を施す必要がある。データの補正については後述する。

飛行時間計測によって得られる強度の信号は検出器が流束敏感なのか密度敏感なのか、もしくはエネルギー密度敏感なのかによって異なる。得られる分布と速度分布の関係は次のように表される。

流束敏感な検出器の場合

飛行時間分布 $z(t)$ は、 $v = \frac{L}{t}$ より $dv = -\frac{L}{t^2} dt$ となるため、次式で表される。

$$z(t)dt = f\left(\frac{L}{t}\right)dv(t) = -\frac{L}{t^2}f\left(\frac{L}{t}\right)dt \quad (\text{式 2.117})$$

流束は単位面積を単位時間に通過する個数である。従って流束分布で計測される速度分布 $z_{flux}(t)$ の一般形は、式 2.117 と同じ形であり、規格化定数やマイナスを無視すると、次のようになる。

$$z_{flux}(t) \propto \frac{1}{t^2}f\left(\frac{L}{t}\right) \quad (\text{式 2.118})$$

密度敏感な検出器の場合

本研究で用いている四重極質量分析器の場合がこれにあたる。密度敏感な検出器では分子の速度に応じて検出効率が減少するため、得られる速度分布 $z_{den}(t)$ の表現としては次式のように、式 2.117 を速度 $v = t/L$ で割った形になる必要がある。

$$z_{flux}(t) \propto \frac{1}{t} f\left(\frac{L}{t}\right) \quad (\text{式 2.119})$$

エネルギー敏感な検出器の場合

ポロメーターのようなエネルギー敏感な検出器の場合は次式であらわされる。

$$z_E(t) \propto \frac{1}{t^4} f\left(\frac{L}{t}\right) \quad (\text{式 2.120})$$

チョッパー設置位置

チョッパーを設置する位置は飛行時間計測の開始位置となるため、どこに設置するかを慎重に選択する必要がある。図 2.34 に分子線変調位置に関する概念図を示す。分子線変調方法としてチョッパーを用いる場合には図中の と のどちらかを選ぶことができる。 を選んだ場合には試料表面における分子の滞在時間が飛行時間分布に含まれることになり、 を選んだ場合には表面から散乱（又は脱離）した分子線のエネルギーのみを計測することになる。

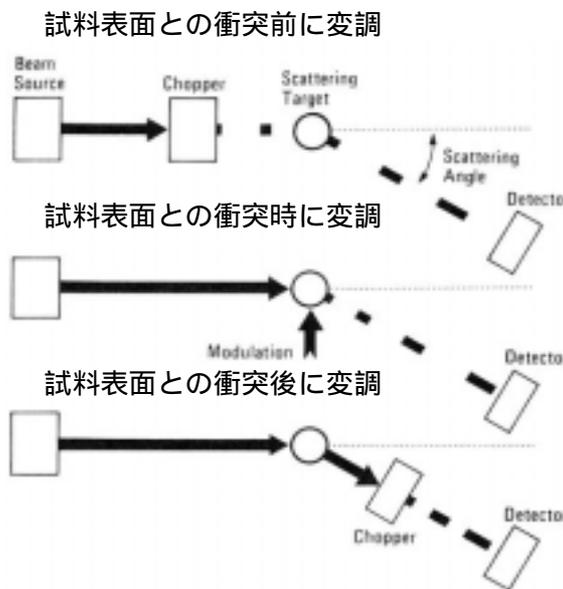


図 2.34 チョッパー設置位置の概念図

飛行時間計測は飛行距離が長いほど分解能が向上するため、散乱分子線のエネルギーのみを計測するのであれば における変調位置をできる限り に示した変調位置に近づけることが望ましい。ただし、チョッパーを用いた変調の場合には試料位置での変調は物理的に不可能である。また、チョッパー回転に伴うガス放出が及ぼす表面汚染の影響を避けるため、本実験装置のように変調を行う真空槽と試料のある真空槽を別に設けるなどの対策も必要になる。このように試料-チョッパー間距離を短くすることは困難である。一方、変調開始位置が試料表面から遠くても、検出位置をより遠くすることで分解能は向上されるわけだが、この場合には検出器に到達する分子線流量が減少するようになる。従って、流量や分解能のバランスを留意して適切なチョッパー位置、及び検出位置を選ぶことが必要になる。

回転ディスクチョッパー

本研究で飛行時間計測に用いている回転ディスクチョッパーは単一スリットチョ

2-2 計測原理と計測手法

ッパーと相互相関チョッパーの2種類である(2-3節参照)。以下でそれぞれを用いた場合の計測について述べる。

単一スリットチョッパーを用いた計測

ディスクの円周に単一のスリットがあるチョッパーを単一スリットチョッパーと呼ぶ。本研究で用いているチョッパーには45度おきに4箇所スリットを設けている(詳細は2-3節参照)。このようなチョッパーを用いた場合に得られる信号 $I(t)$ は、チョッパーのゲート関数 $S(t)$ と飛行時間分布 $z(t)$ とのコンボリユーションで次式のように表される。

$$I(t) = \int_0^{\infty} S(t-\lambda)z(\lambda)d\lambda \quad (\text{式 2.121})$$

なお、 $S(t)$ はチョッパーの回転数及びスリット幅によって変化する(2-4節参照)。 $S(t)$ をデルタ関数とすると、次式で示すように、計測される信号が飛行時間分布となる。

$$I(t) = \int_0^t \delta(t-\lambda)z(\lambda)d\lambda = z(t) \quad (\text{式 2.122})$$

ただし、実際にはゲート関数は有限であり、得られる信号は飛行時間分布そのものとはならない。

計測においてスリットの開いている時間を t とし、回転周期を T とすると duty factor は次式 f で表される。

$$f = \frac{\Delta t}{T} \quad (\text{式 2.123})$$

始めに変調した分子線の遅い分子が次に変調した分子線の測定分布に重なるのを防ぐためには、 T を長くする必要がある。また、ゲート関数を小さくするために t を小さくする必要がある。このようにすると f は非常に小さくなるため、S/N 比の十分な飛行時間分布を計測するための積算には膨大な時間がかかるようになる。従って、時間がかかっても分解能と S/N 比が良い計測を望むか、短時間でそこそこの S/N 比での計測を望むかにより計測条件を選ぶ必要がある。

相互相関チョッパーを用いた計測

ディスクの円周上に幅の狭いスリットが擬ランダムに(本装置では M 系列を用いている⁷⁸⁾配列しているチョッパーを相互相関チョッパーと呼ぶ。分子線透過強度が増加するため、単一チョッパーでは計測に時間を要するような信号強度の小さい飛行時間分布計測に適している。

相互相関チョッパーを用いた計測で得られる信号 $N(t)$ は次式で表される。

$$N(t) = \int_0^{\infty} L(t+\kappa)I(\kappa)d\kappa \quad (\text{式 2.124})$$

ここで、 $I(t)$ は配列しているスリットの単位スリットからの飛行時間分布であり、 $L(t)$ はスリットの配列関数である。 $L(t)$ は擬ランダム関数 $R(t)$ を用いて次式で与えられる。

$$L(t) = \frac{R(t)+1}{2} \quad (\text{式 2.125})$$

$R(t)$ が1と-1が擬ランダムに配列した関数であるので $L(t)$ は1と0が擬ランダムに配列した関数である。

各スリットからの飛行時間分布 $I(t)$ は、計測で得られる信号 $N(t)$ と擬ランダム関数 $R(t)$ の相互相関 $C(t)$ を取るにより次のように導くことができる。

$$\begin{aligned} C(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} N(t+\tau)R(\tau)d\tau \\ C(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} L(t+\tau-\kappa)I(\kappa)d\kappa R(\tau)d\tau \\ C(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_0^{\infty} \frac{R(t+\tau-\kappa)}{2} R(\tau)d\tau + \int_0^{\infty} \frac{1}{2} R(\tau)d\tau \right\} I(\kappa)d\kappa \quad (\text{式 2.126}) \end{aligned}$$

ここで、 $\int_0^{\infty} \frac{1}{2} R(\tau)d\tau = 0$ となるため、式 2.126 は次式のようにになる。

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_0^{\infty} \frac{R(t+\tau-\kappa)}{2} R(\tau)d\tau \right\} I(\kappa)d\kappa \quad (\text{式 2.127})$$

擬ランダム関数の自己相関関数が近似的にデルタ関数となることを用いると、次のようになる。

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t-\kappa)I(\kappa)d\kappa = I(t) \quad (\text{式 2.128})$$

$I(t)$ は上述の単一スリットチョッパーの場合と同じで、単位スリットからの飛行時間分布であるから、求めたい飛行時間分布 $z(t)$ と単位スリットのゲート関数 $S(t)$ との間には式 2.121 の関係、 $I(t) = \int_0^{\infty} S(t-\lambda)z(\lambda)d\lambda$ が成り立っている。今 $S(t)$ がデルタ関数で合ったとすると(単位スリット幅が非常に小さいとすると)、式 2.128 は $z(t)$ と等しくなるが、実際はゲート関数が有限であるため等しくはならない。

計測データの補正

検出器によって出力される検出信号は実際の飛行時間分布に完全には対応しておらず、装置の有限の大きさや信号回路の有限の応答速度によって生じる時間のずれを補正する必要がある。

計測のずれが生じる要因として、主に以下の4つが挙げられる。

フォトトランジスタとフォトダイオードの軸、チョッパー軸、及びビームライン軸に物理的なずれがあること。

チョッパーの幅が有限であるためにゲート関数 $S(t)$ が関数ではないこと。

検出器のイオン化室(飛行距離のゴール地点)から MCS に辿り着くまでにかかる時間によって飛行時間が多くなること。

フォトダイオード，フォトトランジスタの応答速度（有限の立ち上がり）によるトリガー信号入力時間の遅れがあること．

このうち に関しては，チョッパーを正回転及び逆回転させた場合の飛行時間分布を比較し，これらの時間軸が同じになるように時間軸の差の半分を移動させることで補正される． に関してはチョッパーのゲート関数を用いて信号を逆重畳（deconvolution）させることで解決される．ただし，細かいピーク群により構成されている分布の場合にはピークが再現されないため，計測系に応じて duty factor を選択することが必要となる（61 頁参照）． 及び に関しては個々のずれを見積もり飛行時間軸に補正を加えることで解決される．本研究で行っている飛行時間分布の具体的な補正に関しては，2-4 節で詳細に述べた．

（3）古典的 2 体の剛体衝突モデル

He 原子のような質量の軽い分子を除き，多くの分子の場合，表面との衝突は多重フォノン過程を経る非弾性散乱である．このような散乱過程の理論的な取り扱い当初（1930 年代）フォノンの授受という形を用いた量子力学的手法であった．しかしながら多重フォノン過程は極めて複雑であり現実的な散乱過程の記述には到らなかった．その後 1960 年代に入り Goodman¹¹⁸⁽²⁾による古典的な 3 次元の格子摂動論で扱われるようになった．しかしながら彼の理論は 0K の表面への分子線垂直入射でのみ適用可能であったため，様々な条件における散乱過程の記述には不向きであった．Logan 達による Hard Cube Model¹¹⁸⁽¹⁾や Soft Cube Model¹¹⁸⁽³⁾はこのような問題を解決し，幅広い条件における非弾性散乱を定性的に記述することに成功した．ここでは Hard Cube Model と Soft Cube Model について述べた後，その後 Tully によって考えられた凹凸表面における古典的 2 体剛体衝突モデル Washboard Model¹¹⁸⁽⁷⁾について述べる．

Hard Cube Model (HCM)

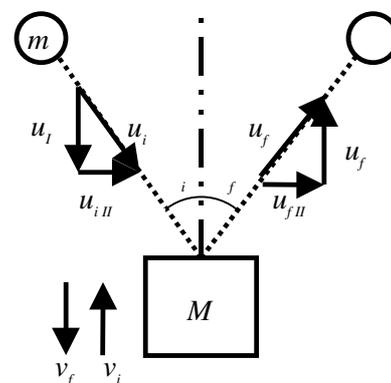
このモデルは以下の仮定に基づいている．

入射分子を質量 m の質点とし，表面原子を質量 M の平坦な剛体と考え，2 対の剛体衝突とする．

衝突は 1 回のみとし，多重衝突やトラッピングは考えない ($m < M$)．

入射分子の表面接線方向のモメンタムは衝突の前後で保存される．

表面原子の運動は表面法線方向に 1 次元であるとし，速度分布が Maxwell 分布で表される（熱平衡分布）．



HCM で用いる変数を示した概略図を図 2.35 に示す．ここで i が入射角度， f が散乱角度、入射速度 u_i ，

2-2 計測原理と計測手法

散乱速度 u_f , 表面 1 次元の速度を v_f とする .

以下でこのような過程における散乱強度角度分布式の導出を行う . エネルギー保存則と運動量保存則より次式が成り立つ (ここで添字の i 及び II はそれぞれ表面法線方向及び表面接線方向の成分を表す) .

$$\frac{1}{2}mu_i^2 + \frac{1}{2}Mv_i^2 = \frac{1}{2}mu_f^2 + \frac{1}{2}Mv_f^2 \quad (\text{式 2.129})$$

$$mu_{i\perp} - Mv_i = -mu_{f\perp} + Mv_f \quad (\text{式 2.130})$$

仮定条件 より次式が成り立つ .

$$mu_{i\parallel} = mu_i \sin \theta_i = mu_f \sin \theta_f = mu_{f\parallel} \quad (\text{式 2.131})$$

これらの条件から質量比 $\mu = m/M$ を用いて散乱後の分子の表面法線方向成分の速度を求めると次式が得られる .

$$u_{f\perp} = \frac{1-\mu}{1+\mu}u_{i\perp} + \frac{2}{1+\mu}v_i \quad (\text{式 2.132})$$

式 2.131 と式 2.132 より次式が得られる .

$$v_i = \left(\frac{1+\mu}{2} \sin \theta_i \cot \theta_f - \frac{1-\mu}{2} \cos \theta_i \right) u_i \equiv B_1 u_i \quad (\text{式 2.133})$$

$$\left| \frac{\partial v_i}{\partial \theta_f} \right| = \left(\frac{1+\mu}{2} \sin \theta_i \csc^2 \theta_f \right) u_i \equiv B_2 u_i \quad (\text{式 2.134})$$

速度が $(u_i, u_i + du_i)$ の間にある粒子が , 速度が $(v_i, v_i + dv_i)$ の間にある表面原子に衝突する単位時間あたりの衝突確率は次式で表される .

$$d^2 R = V_R F_i(u_i) G_i(v_i) du_i dv_i \quad (\text{式 2.135})$$

ここで V_R は表面から見た分子の相対速度 , $F(u_i)$, $G(v_i)$ はそれぞれ入射分子と表面原子の速度分布を表す .

従って , 単位散乱角度あたり単位時間に散乱される分子数は次のように表される .

$$\frac{1}{u_{i\perp}} \frac{dR}{d\theta_f} = \frac{1}{u_{i\perp}} \int_0^\infty (\cos \theta_i + B_1) B_2 u_i^2 F_i(u_i) G_i(B_1 u_i) du_i \quad (\text{式 2.136})$$

仮定 より $G(v_i)$ は次式で表される .

$$G(v_i) dv_i = \left(\frac{M}{2\pi k_B T_S} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{M}{2k_B T_S} v_i^2 \right) dv_i \quad (\text{式 2.137})$$

ここで入射分子の速度分布が単色と仮定すると $F(u_i) = \delta(u_i - u_i)$ となり , 式 2.136 は次式のようになる .

$$\frac{1}{u_{i\perp}} \frac{dR}{d\theta_f} = \frac{B_2}{\sqrt{\pi}} \frac{M}{2kT_s} u_i (1 + B_1 \sec \theta_i) \exp \left[-\frac{M}{2kT_s} B_1^2 u_i^2 \right] \quad (\text{式 2.138})$$

従って散乱強度の角度分布を表面温度，入射分子線速度，入射分子質量，及び表面原子質量を基に解析的に予測することが可能となる．なお式 2.138 は流量（単位時間あたりに単位面積を通過する個数）表示であるため，密度敏感な検出器ではこのことに留意する必要がある．

Soft Cube Model (SCM)

このモデルでは Hard Cube Model に次の 2 点の特徴を取り入れている．

剛体衝突の緩和（表面原子が衝突後に振動をする）

吸引ポテンシャルの導入（吸引ポテンシャルにより衝突時の実効的な入射角度と入射エネルギーが変化する）

の効果は表面のデバイ温度によって表され，これにより衝突時間も決定される．吸引ポテンシャルやデバイ温度はフィッティングパラメータとして利用されるが，モデル予測として用いる場合には変動の自由度が増える．多原子分子の非弾性散乱ではエネルギー散逸の可能性が多重フォノン過程による散逸だけではないため，これらの非弾性散乱に着目するのであればデバイ温度や吸引ポテンシャルを既知の妥当な値に固定することが望ましいと考えられる．Hard Cube Model との比較により各パラメータの役割が研著に現れるため，非弾性散乱過程の解釈に有用である．

Washboard Model (WM)

このモデルは Hard Cube Model に凹凸の効果と吸引ポテンシャルの効果を取り入れたものである．凹凸の効果はモデルに取り入れられたため，凹凸表面において破綻していた HCM の仮定条件が補正されている．WM の仮定条件は以下の通りである．WM で用いる変数を示した概略図を図 2.36 に示す．

HCM の全ての仮定条件（ただし接線方向のモメンタム保存に関しては，表面の局所的な位置では成り立つが全体的に見ると保存しない）

表面のポテンシャルは，1 次元の周期的な余弦関数によって位置が示される反発ポテンシャルと位置 x によらない吸引ポテンシャル W からなるとする（1次元なので out of plane 方向も考えない）．

凹凸による shadowing がないとする（入射ビームが表面のどの位置にも衝突すると考える）

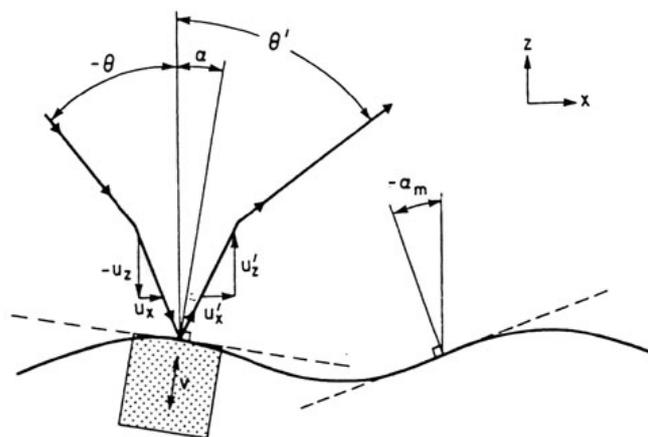


図 2.36 Washboard Model の概略図 ¹¹⁸⁽⁷⁾

2-2 計測原理と計測手法

表面の斥力ポテンシャル位置は仮定条件 より ,

$$z(x) = A \cos \frac{2\pi x}{a} \quad (\text{式 2.139})$$

とする . 表面の吸引ポテンシャル位置は x によらず $z_0 (> A)$ である . ゆえに入射分子は斥力ポテンシャル位置に到達する前に吸引ポテンシャルによってその軌道を図 2.36 のように変化させる . 表面全体の法線方向と局所的な法線方向のなす角度 α はレインボ - 散乱の場合 (34 頁) と同様に次式で表される .

$$\tan \alpha = -\frac{dz}{dx} = \frac{2\pi A}{a} \sin \frac{2\pi x}{a} \quad (\text{式 2.140})$$

ここで の最大角度 (corrugation strength) α_m は $\sin \frac{2\pi x}{a} = 1$ のときであり

$$\alpha_m = \tan^{-1} \frac{2\pi A}{a} \quad (\text{式 2.141})$$

である . 表面の格子間距離 a が既知の値であれば凹凸の振幅 A は α_m によって決定されることが分かる . 4 章で扱っている A は Peak to Peak 振幅なのでここでの値の 2 倍になっている .

なお , 仮定条件 を満たすには次の条件を満たす必要がある .

$$\alpha_m = \tan^{-1} \left[\tan \theta / \sqrt{1 + \frac{W}{E}} \right] < \frac{\pi}{2} \quad (\text{式 2.142})$$

入射分子が吸引ポテンシャルによって屈折入射した際の分子速度の x 方向及び z 方向成分は次式で表される .

$$u_x = -\sqrt{\frac{2E}{m}} \sin \theta \quad (\text{式 2.143})$$

$$u_z = -\sqrt{2 \frac{E \cos^2 \theta + W}{m}} \quad (\text{式 2.144})$$

これらを局所的な表面 (surface cube) に平行な成分と垂直な成分で書き表すと次のようになる .

$$u_{//} = u_x \cos \alpha - u_z \sin \alpha \quad (\text{式 2.145})$$

$$u_{\perp} = u_x \sin \alpha + u_z \cos \alpha \quad (\text{式 2.146})$$

これらの速度成分は の仮定に示したように局所的な表面接線方向のモメンタムが保存しているため HCM の式 2.132 と同様に次式が導かれる .

$$u'_{//} = u_{//} \quad (\text{式 2.147})$$

$$u'_{\perp} = \frac{1-\mu}{1+\mu} u_{\perp} + \frac{2}{1+\mu} v \quad (\text{式 2.148})$$

式 2.145 及び 2.146 を u_x 及び u_z について解いて散乱分子の速度成分に置きかえると次

式が得られる。

$$u'_x = u'_{//} \cos \alpha + u'_{\perp} \sin \alpha \quad (\text{式 2.149})$$

$$u'_z = -u'_{//} \sin \alpha + u'_{\perp} \cos \alpha \quad (\text{式 2.150})$$

また吸引ポテンシャルに打ち勝って散乱された分子のエネルギーと角度分布はそれぞれ次のように与えられる。

$$E' = \frac{1}{2} m(u'^2_x + u'^2_z) - W \quad (\text{式 2.151})$$

$$\tan \theta' = \frac{u'_x}{\sqrt{u'^2_z - 2W/m}} \quad (\text{式 2.152})$$

以上の式より、分子の入射条件を与えれば散乱分子のエネルギーと散乱角度を求めることができる。しかしながら散乱強度角度分布を求めるためには表面原子の速度分布関数と凹凸に起因する衝突位置分布関数を掛け合わせて積分しなければならない。

表面原子の速度分布、及び表面原子と入射分子の相対速度の積を取ったものを確率分布関数 $P_1(v)$ とする。

$$\begin{aligned} P_1(v)dv &= \sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T_S}} \left(1 - \frac{v}{u_{\perp}}\right) \exp\left(-\frac{Mv^2}{2k_B T_S}\right) dv \\ &= \sqrt{\frac{M}{2\pi k_B T_S}} \left(\frac{u_x \sin \alpha + u_z \cos \alpha - v}{u_x \sin \alpha + u_z \cos \alpha}\right) \exp\left(-\frac{Mv^2}{2k_B T_S}\right) dv \quad (\text{式 2.153}) \end{aligned}$$

続いて、衝突位置分布関数を考える。凹凸表面では局所的な表面が入射分子線の方角に向いているとき、衝突確率が高くなる。一方その逆側の凹凸斜面（入射分子線と逆方向に向いているとき）では、衝突確率が低くなる。密度が一樣な分子線が衝突すると仮定すると、WM で考えている余弦関数で表現される凹凸表面により衝突確率の位置依存性は次の分布関数 $P_2(z)$ で表現される。

$$P_2(x)dx = \frac{2}{a} \left[1 + \tan \alpha \frac{u_x}{u_z}\right] dx \quad (\text{式 2.154})$$

この衝突確率は の関数とすると次のようになる

$$|\alpha| < \alpha_m : P_2(x)dx = \frac{2}{a} \left[1 + \tan \alpha \frac{u_x}{u_z}\right] dx \quad (\text{式 2.155})$$

$$|\alpha| > \alpha_m : P_2(x)dx = 0 \quad (\text{式 2.156})$$

散乱角度 θ' での散乱強度 $I(\theta')$ は $P_1(v)$ と $P_2(v)$ を積分した積となる次式で表される。

2-2 計測原理と計測手法

$$I(\theta') = \int_{-\alpha_m}^{\alpha_m} d\alpha P_2(\alpha) \int_{-\infty}^{\infty} dv P_1(v) \delta[\theta'_s(\alpha, v) - \theta'] \quad (\text{式 2.157})$$

ここで $\theta'_s(\alpha, v)$ は、初期条件 および v から得られる散乱角度である。式中の $\delta[\theta'_s(\alpha, v) - \theta']$ より任意の散乱角度 θ' での強度を知ることができる。 θ'_s は式 2.145 ~ 式 2.150 を用いて式 2.152 より次式のようになる。

$$\theta'_s = \tan^{-1} \frac{A_x}{\sqrt{A_z^2 - A_0}} \quad (\text{式 2.158})$$

ここで、

$$A_x = (1 + \mu - 2 \sin^2 \alpha) u_x - 2 \sin \alpha \cos \alpha u_z + 2 \sin \alpha v \quad (\text{式 2.159})$$

$$A_z = (1 + \mu - 2 \cos^2 \alpha) u_x - 2 \sin \alpha \cos \alpha u_x + 2 \cos \alpha v \quad (\text{式 2.160})$$

$$A_0 = 2(1 + \mu^2) \frac{W}{m} \quad (\text{式 2.161})$$

式 2.158 は v についての 2 次式となり、これを解くことによってあらかじめ決定された θ' において、散乱角度 θ'_s に散乱するための散乱速度 $v=v_s$ の値を得ることができる。すなわち、

$$v_s = \frac{-C + \sqrt{C^2 - 4BD}}{2B} \quad (\text{式 2.162})$$

ここで B, C, D は次のようになる。

$$B = 4 \cos^2 \alpha \tan^2 \theta'_s - 4 \sin^2 \alpha \quad (\text{式 2.163})$$

$$\begin{aligned} C = & 4u_z(1 + \mu - 2 \cos^2 \alpha) \cos \alpha \tan^2 \theta'_s - 8u_z \sin \alpha \cos^2 \alpha \tan^2 \theta'_s \\ & + 8u_z \sin^2 \alpha \cos \alpha - 4u_z(1 + \mu - 2 \sin^2 \alpha) \sin \alpha \end{aligned} \quad (\text{式 2.164})$$

$$\begin{aligned} D = & u_z^2(1 + \mu - 2 \cos^2 \alpha)^2 \tan^2 \theta'_s + 4u_x^2 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \tan^2 \theta'_s \\ & - 4u_x u_z(1 + \mu - 2 \cos^2 \alpha) \sin \alpha \cos \alpha \tan^2 \theta'_s - \frac{2(1 + \mu)^2 W}{m} \tan^2 \theta'_s \\ & - u_x^2(1 + \mu - 2 \sin^2 \alpha)^2 - 4u_z^2 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \\ & + 4u_x u_z(1 + \mu - 2 \sin^2 \alpha) \sin \alpha \cos \alpha \end{aligned} \quad (\text{式 2.165})$$

続いて式 2.157 の 関数の変数を から v に変換する。この変数変換によりヤコビ

2-2 計測原理と計測手法

アン J が導入される .

$$I(\theta') = \int_{-\alpha_m}^{\alpha_m} d\alpha P_2(\alpha) \int_{-\infty}^{\infty} dv P_1(v) J(\alpha, v) \delta(v_s - v) \quad (\text{式 2.166})$$

ここで $J(\alpha, v)$ は次のように表される .

$$J(\alpha, v) \equiv \left(\frac{d\theta'_s}{dv} \right)^{-1} = \left[\frac{2 \sin \alpha \cos^2 \theta'_s}{\sqrt{A_z^2 - A_0}} - \frac{2 \sin \theta'_s \cos \theta'_s \cos \alpha A_z}{A_z^2 - A_0} \right]^{-1} \quad (\text{式 2.167})$$

となり , これを v について積分をすると次式を得る .

$$I(\theta') = \int_{-\alpha_m}^{\alpha_m} d\alpha P_1(v_s) P_2(\alpha) J(\alpha, v_s) \quad (\text{式 2.168})$$

これが散乱強度になる .

このように WM では , ある入射角度で粒子を照射したときの , ある散乱角度に現れる強度を見積もることができるため , 我々が使用している装置による入射角度と散乱角度の制限 , すなわち $\theta_i + \theta_r = 90^\circ$ の条件を容易に組み込むことができる .

ただし , 式 2.168 は $P_2(\alpha)$ において特異点 $\alpha = \pm \alpha_m$ が存在するため , 次のような変数 y を用いて変数変換をすると計算が楽である .

$$y = \sin^{-1} \left(\frac{\tan \alpha}{\tan \alpha_m} \right) \quad (\text{式 2.169})$$

これより $P_2(\alpha) d\alpha$ は次のように変形される .

$$P_2(\alpha) dy = P_2(\alpha) \left(\frac{d\alpha}{dy} \right) dy = \frac{1}{\pi} \left(1 + \tan \alpha \frac{u_x}{u_z} \right) dy \quad |y| < \frac{\pi}{2} \quad (\text{式 2.170})$$

従って , ある散乱角度での散乱強度は最終的に次式で求められる .

$$I(\theta') = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} dy P_1(v_s) P_2(y) J(\alpha, v_s) \quad (\text{式 2.171})$$

なお , (式 2.171) の被積分関数は次の 3 つの条件を満たさないと 0 になる .

$$u'_\perp > 0$$

これは , 局所的な表面から散乱された分子が気相に戻るための条件であり , 式 2.146 及び式 2.148 から , v_s の値を次のように制限する .

$$v_s > \left(\frac{1-\mu}{2} \right) (u_x \sin \alpha + u_z \cos \alpha) \quad (\text{式 2.172})$$

$$u'_z > 0$$

これもまた , 散乱された分子が気相に戻るための条件である . これは式 2.152 及び式 2.160 から A_z に次の条件を課す .

$$A_z > 0 \quad (\text{式 2.173})$$

散乱分子が吸引ポテンシャルを抜け出すための条件

これは、同じく式 2.151, 式 2.152, 及び式 2.160 から, 次の条件を課す.

$$A_z^2 - A_0 > 0 \quad (\text{式 2.174})$$

2-3 実験装置

この節では本研究で用いた装置について述べる. 始めに概要を述べた後, 各チェンバー内について具体的に述べる.

(1) 実験装置の概要

本研究で使用した超音速分子線散乱装置は, 線源室, 前段変調室, 散乱室, 後段変調室, 及び検出室の 5 つのチェンバーから構成されており, それぞれ独立に排気され超高真空に保たれている (この他に試料準備の為の超高真空チェンバーを取り付けることも可能となっている¹³). 分子線装置の外観概念図, 構成概念図, アパーチャーと距離の詳細図をそれぞれ図 2.37, 図 2.38, 及び図 2.39 に示す.

超音速ノズルから噴出したガスの中心部分をスキマーで濾し取って作成される超音速分子線 (詳細は 2-1 節参照) は, 差動排気により分子線強度を確保したまま試料表面のある散乱実験室 (真空圧力 10^{-11} Torr オーダー) へ導入することができる. ノズル孔は直径 $50 \mu\text{m}$ であり, ノズル温度は $100\sim 900\text{K}$ に $\pm 0.1\text{K}$ で制御可能である. 試料表面での分子線スポット直径は約 3mm であり, 試料で散乱された分子線は検出室にある四重極質量分析器で検出される. 試料表面から見た検出器の開き角は 0.5° である. 作成される分子線のエネルギー分散 $\Delta E/E$ は約 6% 程度まで小さくできることが分かっている¹³. 試料表面に対する分子線の入射角度は 0.1° の精度で制御可能である. 散乱分子線飛行時間計測に用いる相互相関チョッパーにより, 時間分解能 $20\mu\text{s}$ 以下で散乱分子線の飛行時間計測を行うことができる. 試料温度は $200\sim 1200\text{K}$ まで $\pm 0.1\text{K}$ の精度で制御が可能である. また, 試料表面のあ

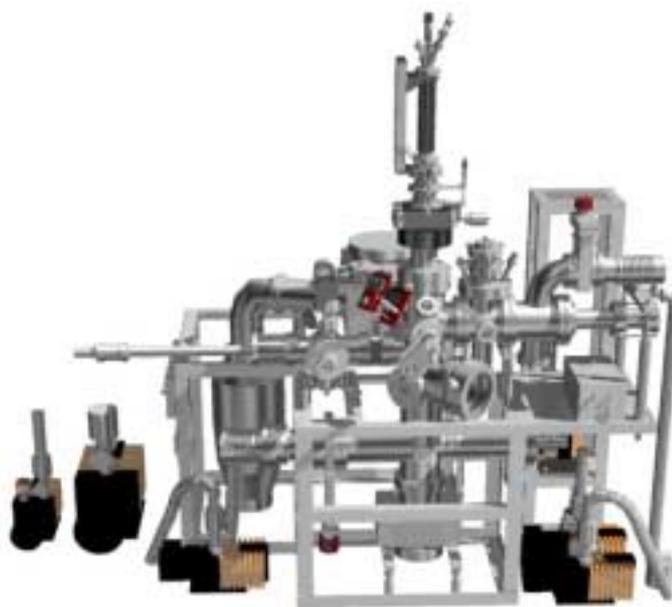


図 2.37 超音速分子線外観概略図

(2) 線源室 (Source Chamber)

線源室の概観写真を図 2.40 に示す。線源室には超音速分子線を作成するためのノズルとスキマーが設置されている。チャンバーの排気は排気速度 2000 l/s の油拡散ポンプ (Edwards High Vacuum International, Diffstak250/2000P) と 1180 l/min のロータリーポンプ (Alcatel CIT, T2063A, 前段変調室と共用) を用いて行っており, 到達真空度は 10^9 Torr である。3 軸の直線モーションフィードスルー (写真右下部分) によりノズル位置が調整できるようになっている。

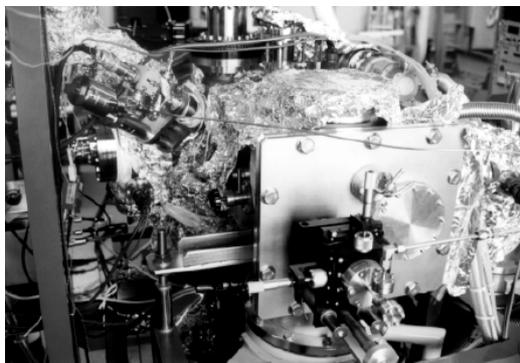


図 2.40 線源室外観写真

以下で線源室内のノズルとスキマーについて述べる。

ノズル (Nozzle)

ノズル先端の詳細図と概観写真を図 2.41 に示す。作成する分子線のエネルギーを制御するため, 100 K から 900 K までの加熱冷却が可能となっている。ノズルの孔には, 電子顕微鏡の白金アパーチャー (日新 EM 株式会社, 2mm, 厚さ 0.53mm, 孔径 $50 \mu\text{m}$,) を用いた。アパーチャー取付部分はナイフエッジとなっており, これをアパーチャーの外周部分に食い込ませることによって, 孔以外の部分からのガスの漏出を防いでいる。白金ア

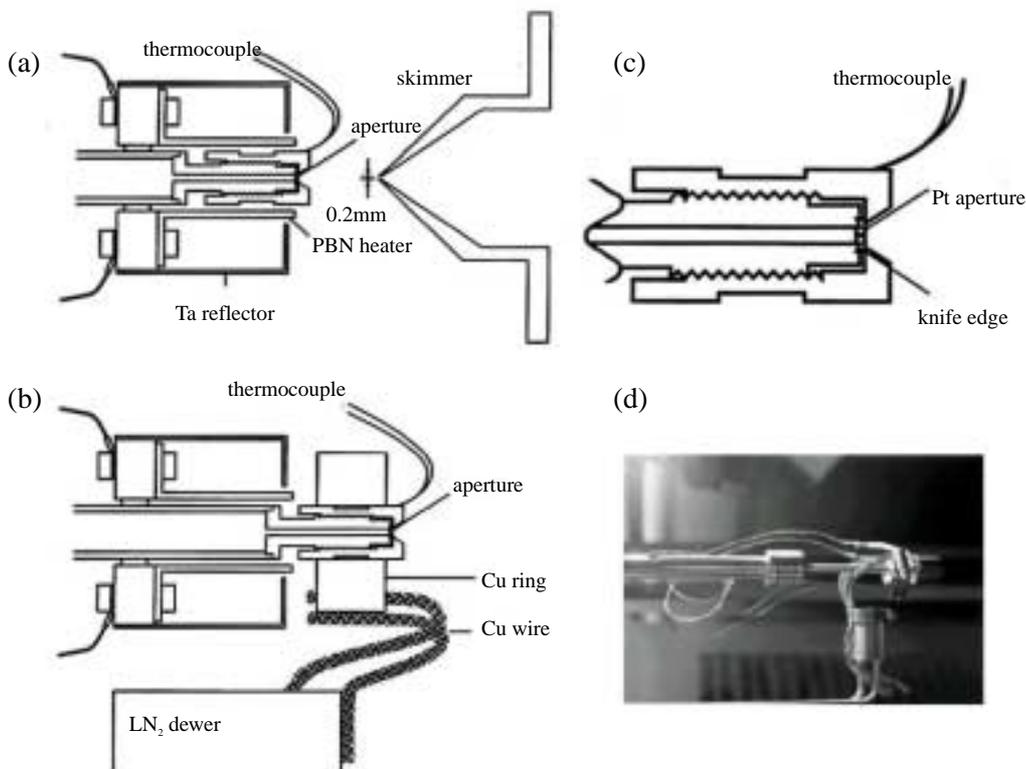


図 2.41 ノズル先端図(a)加熱ノズル, (b)冷却ノズル, (c)ノズル先端, (d)外観写真

2-3 実験装置

アパーチャーは、先端のナイフエッジの上に乗せ、上からアパーチャーディスク押さえフクロナットで締め込む．このように白金をエッジにくい込ませることで真空シールを行っている．通常は、孔径の異なるアパーチャーを取り付けたノズル先端部を複数用意し、実験目的に合わせて交換することで、ノズル孔径の変更を行っている．ノズルの材質は、加熱用には高温でも丈夫な SUS310S を用い、それ以外は SUS304 を用いた．ノズルの加熱は、ノズル先端部に取りつけた PBN ヒーター（日本セラテック社製、特注品）によって行った．このヒーターには、熱が外へ漏れないようにするための Ta の熱シールドカバーが付けてある．予備のヒーターとして、高温での仕様が可能な碍子（シェイパル M ソフト）に溝を掘り W フィラメントを巻いたヒーターを作成した．この詳細を図 2.42 に示す．上図

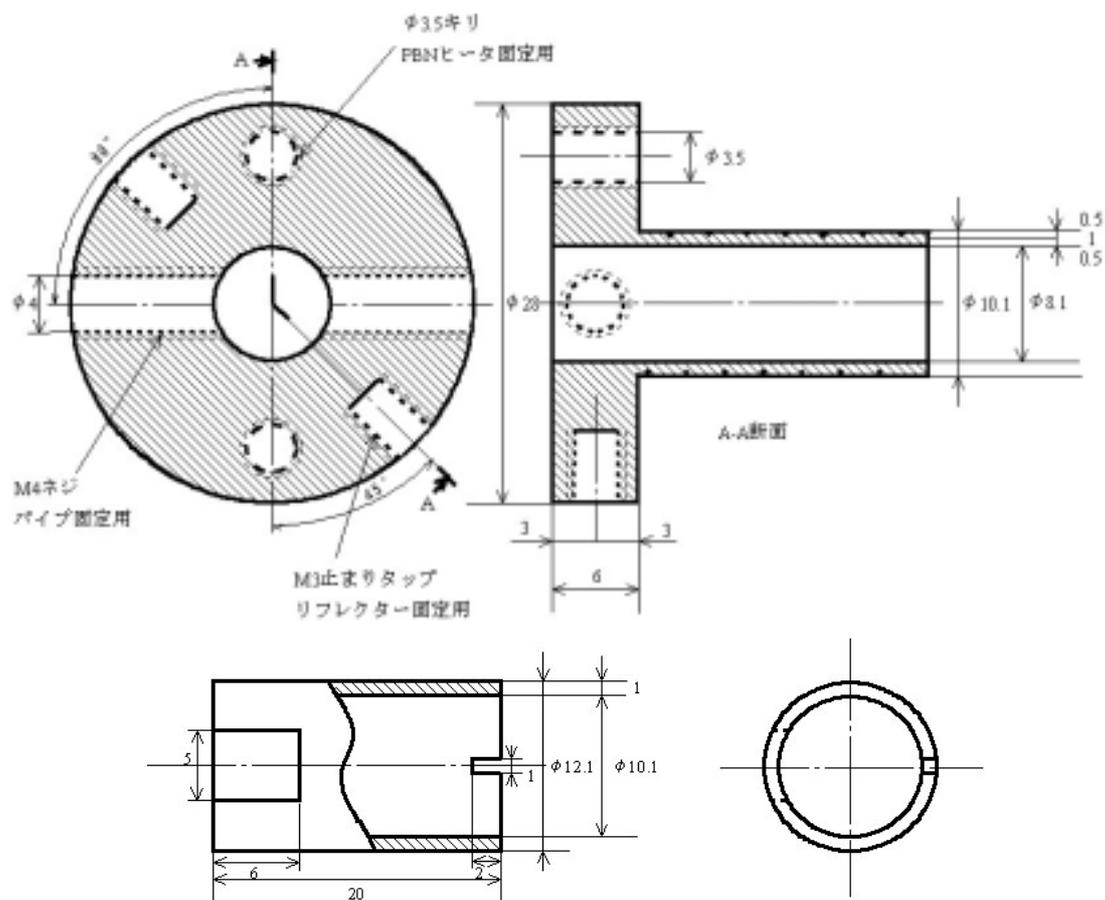


図 2.42 製作したノズル加熱ヒーター

がヒーター本体で下図は耐熱カバーである．フィラメントを巻くための溝のピッチ間隔は 2mm である．ノズル冷却は、サンプル冷却と同様に、液体窒素のデューワーとノズル先端とを銅メッシュで熱接触させることで行える．ノズル先端には K-type(クロメル - アルメル) 熱電対を点溶接させ、温度調節器（横河 M&C 株式会社製，UT150）を用いてノズル温度を $\pm 1\text{K}$ 以内で制御できるようにした．

スキマー (Skimmer)

スキマーはステンレス製 (SUS304) の部品で、変調室との間の壁に取り付けられている。スキマーの詳細図と外観写真を図 2.43 に示す。高さ 25mm の中空円錐であり、この円錐の内角及び外角はそれぞれ 35° と 45° である。先端には $\phi 0.2\text{mm}$ の孔が開いている。超音速噴流の中心部分を濾し取る (2-1 節参照) ため、スキマーの円錐状の頂点が小さい方が望ましい¹⁴³。一方、コンダクタンスを大きく保つため、スキマーの内側の角度は大きくしている。

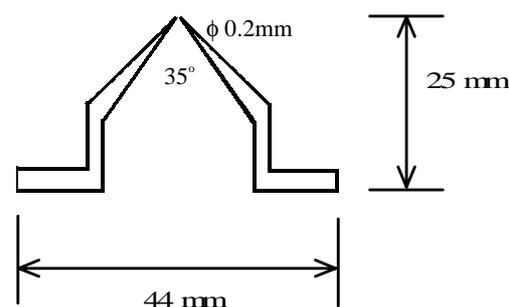


図 2.43 スキマーの詳細図

(3) 前段変調室 (Pre-chopper Chamber)

前段変調室はスキマーを通過した分子線を変調するためのチョッパーと、それを駆動するためのモーターで構成されている。チョッパーとモーターは 1 枚のフランジで取り付けられており、メンテナンスが容易なようになっている。また、変調室も排気速度 600 l/s の油拡散ポンプ (Edwards High Vacuum International, Cryocooled diffstak 160/700P) と 1180 l/min のロータリーポンプ (Alcatel CIT, T2063A) (線源室と共用) とで独自に排気をしており、さらに出口には無酸素銅の $\phi 1.17\text{mm}$ のアパーチャーが取り付けられており余分なガスの散乱室への排出の削減とビームのコリメートを行っている。以下でチョッパーディスクと回転検出器、及び回転用モーターとモーター冷却機構について述べる。

チョッパーディスクと回転検出器

チョッパーディスクの外観図を図 2.44 に示す。チョッパーは直径 $\phi 186\text{mm}$ 、厚さ 2mm のジュラルミン製円盤であり、 0.72° 、 45° のスリットがそれぞれ 4 つある。 0.72° のスリット (幅 2.337mm) は分子線の飛行時間分布計測 (58 頁参照) に用いられる。 45° のスリットを用いた場合は、バックグラウンドガスとの区別が困難な微小信号のガス (反応に伴う生成物など) を S/N 比良くバックグラウンドと区別して検出することができる。スリットの選択は、ビームラインへチョッパーを挿入する度合いの調整で行う。

チョッパーは飛行時間分布計測やバックグラウンド信号との区別化のみならず、流量調整にも用いられる。実際には分子線をパルス化させるだけだが、ある決まった時間内での分子線照射流量を超音速分子線の特性を変化させずに制御することができるため、例えば反応速度が速い場合に反応追跡の実験を行うのには有用である。

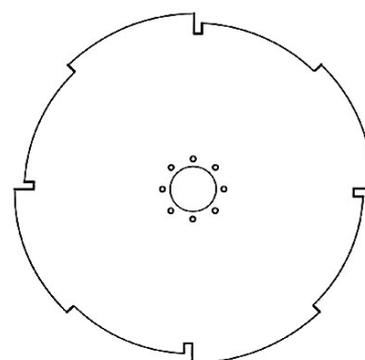


図 2.44 チョッパー図

2-3 実験装置

回転検出器には、フォトランジスタ（東芝製 TPS601）とフォトダイオード（東芝製 TLN101）が組み込まれておりチョッパーのスリットによってフォトダイオードの光を切りフォトランジスタで回転を検出する。飛行時間計測ではこれがトリガー信号となる。回転検出器は、ビームラインに対して 90° の位置に取り付けてある。飛行時間計測を行う場合にはチョッパーの 1/4 回転が計測区間の 1 周期に対応する。チョッパーの各周波数でのスリットのオープン時間を表 2.1 に示す。

表 2.1 各周波数でのスリットのオープン時間

回転周波数	周期	0.72°	45°
200Hz	1.25ms	10 μs	0.625ms
150Hz	1.66ms	13.3 μs	0.833ms
100Hz	2.5ms	20 μs	1.25ms
40Hz	6.25ms	50 μs	3.125ms

回転用モーターとモーター冷却機構

チョッパーディスク回転のためのモーターは、真空対応型のヒステリシス同期モータ（Globe Motors 18 A10 032, 定格回転 24000rpm, 最高回転数 400Hz, 最大消費

電力 33W, 使用温度範囲 55~85) である。このモーターは、周波数可変電源（菊水電子社製 PCR-500L, 5~500Hz, 500VA）によって駆動される。モーター駆動用回路を図 2.45 に示す。モーターを真空中で回転すると、温度上昇によるモーター本体の破損と、部品からのガス発生が生じる。従って、これを防止するためのモーターの冷却機構が重要になる。モーターを取り囲んでいるブロックは SUS 製で、その周りに銀ろう溶接した 1/4 インチの SUS 製パイプに冷却水を流すことでモーター冷却を行っている。

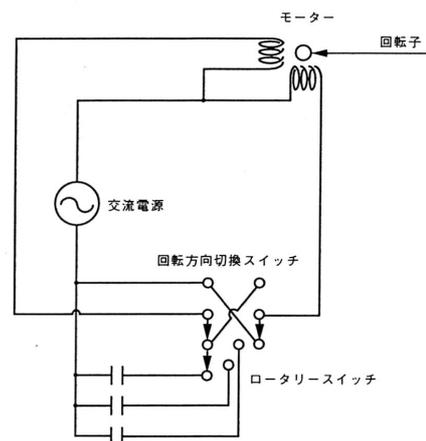


図 2.45 モーター駆動回路図

(4) 散乱室 (Scattering Chamber)

散乱室には、試料を取り付けた試料ホルダーを保持するマニピュレーター、表面構造計測及び表面構成元素同定をそれぞれ行うための低速電子線回折/オージェ電子分光装置 (LEED/AES), 仕事関数計測のためのケルビンプローブ, 金属表面清浄化のためのイオンガン, Cs 原子蒸着のための蒸着源, 及び酸素原子曝露のためのバリアブルリークバルブ, 気相中のガス計測の為に四重極質量分析器が取り付けられている。試料表面を長時間清浄に保つことができるように、散乱室は排気速度 450 l/s のターボ分子ポンプ (BALZERS, TPU450H), 250 l/min のロータリーポンプ (Alcatel CIT, M2015), 110 l/s のイオンポンプ (THERMIONICS NORTHWEST, TP110), チタンサブレーションポンプ (THERMIONICS NORTHWEST) を用いて排気を行っている。Base Pressure は 1×10^{-10} Torr 以下である。

以下でマニピュレーター, サンプルホルダー, イオンガン, Cs 蒸着源, LEED/AES, 及びケルビンプローブについてそれぞれ述べる。QMS については“検出室”の項で述べる。

マニピュレーター

本装置では、分子線源と検出系が固定されているため、マニピュレータで試料を回転

させることによって分子線の入射角及び入射方位角度の変更を行う。マニピュレーター上の試料は試料表面に平行な軸 θ と垂直な軸 ϕ との2軸で回転させることができ、その精度は $\pm 0.1^\circ$ である。真空中で軸回転を行うため、回転部分にボールベアリングと2つのテフロンシールを用いて真空シールを行っており、この部分は排気速度50 l/sのターボ分子ポンプ(三菱社製 PT50)と90 l/minのロータリーポンプ(Alcatel CIT, M2015)を用いて独自に排気を行っている。分子線の散乱を精度良く計測するためには、試料を回転させた際に試料表面上の一点が常にビームラインと接している必要がある。このため、マニピュレーターには θ 回転軸を水平移動させる2軸のステージと、 θ 回転軸の傾きを制御する2軸のチルトステージが取り付けられている。それぞれの可動範囲は、X, Y: $\pm 12.5\text{mm}$, Z: 250mm, Tilt: $0\sim 5^\circ$, 面内回転(ϕ): $\pm 90^\circ$, 軸回転(θ): $\pm 180^\circ$ であり、面内回転と軸回転については5相ステップモーター(オリエンタルモーター, UPH566HG2-B2)を用いている。

サンプルホルダー

試料ホルダーとホルダードックの詳細図を図 2.46 に示す。試料は試料ホルダー上の Mo の円板上に Ta の板バネを取りつけ、この板バネで挟むことで固定している。試料と加熱フィラメントの間に Mo を挟んだ形となっているため、加熱時の試料の温度むらが少なくなっている。Mo 板は背面で銅製のホルダドックと密着させてある。ノズルの場合と同様に、このホルダードックと、液体窒素を充填させた銅製の容器とを複数の銅網線で結合することで、試料を約 200 K まで冷却する事が可能となっている。試料加熱用の W (線径 0.3) フィラメントはドックの中央に取り付けられており、フィラメントの輻射と電子衝撃加熱とを組み合わせることで、約 1200 K まで試料を加熱することが可能である。本装

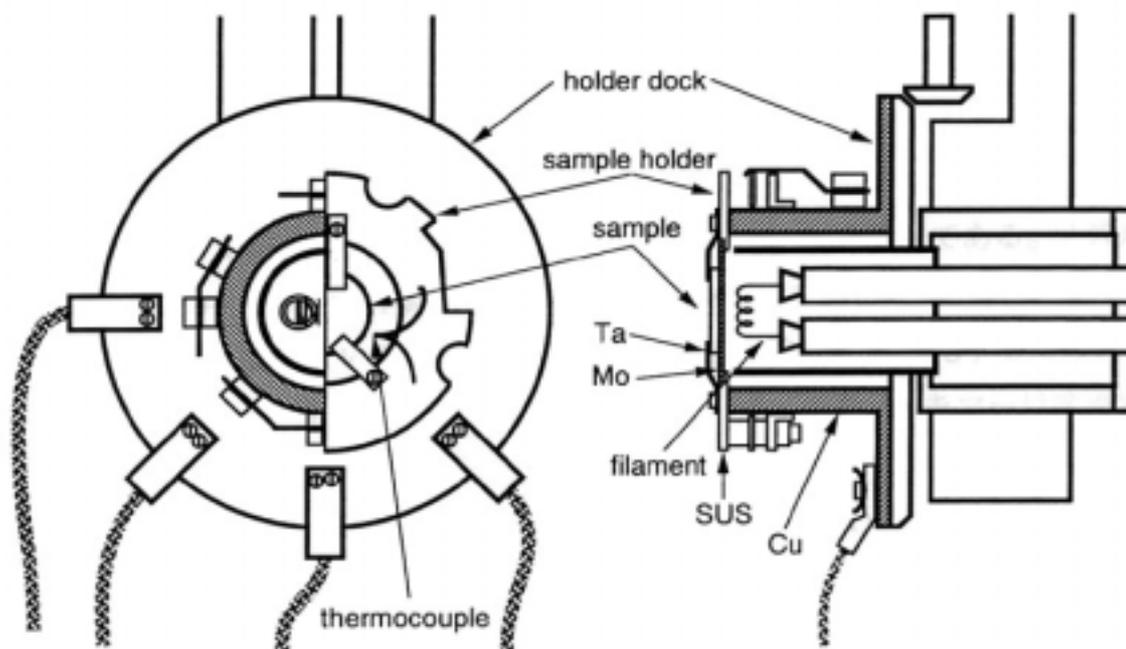


図 2.46 サンプルホルダー及びサンプルドックの詳細図

置では、加熱の効率を上げるためにフィラメントの周りを Ta 製の熱反射板で覆っている。また、電子衝撃加熱の効率を上げるために、この Ta 製の熱反射板がフィラメントと同電位（マイナスの電位がかけられている）になっており、電子が効率よく Mo 板に当たるようになっている。試料温度は、Mo 板に点溶接された K-type（クロメルアルメル）熱電対を用いて間接的に計測しており、温度調節器（横河 M&C 株式会社製，UP550）で試料温度を ± 1 K 以内で制御することが可能である。試料ホルダーは電氣的に切り放されており、LEED，AES，及びイオンスパッタリング等を行う場合には、試料に流れる電流を計測することが可能である。このホルダーには 10 mm 四方程度の大きさまでの試料を取り付けることが可能である。

イオンガン

イオンガンは金属試料表面清浄化のために用いる。Ar 原子をイオン化させて加速した後、試料表面に衝突させると、衝突イオンによるモメンタム移動で不純物の脱離が誘起される。この際結晶表面自体にもスパッタにより欠陥が生じるため、表面清浄化においてはこれらの欠陥をならすためのアニーリングが必要となる（3-1 節参照）。図 2.47 に本研究で用いたスパッタイオンガン（OCI Vacuum Microengineering，IG35）の回路図とフィラメント部の写真を示す。

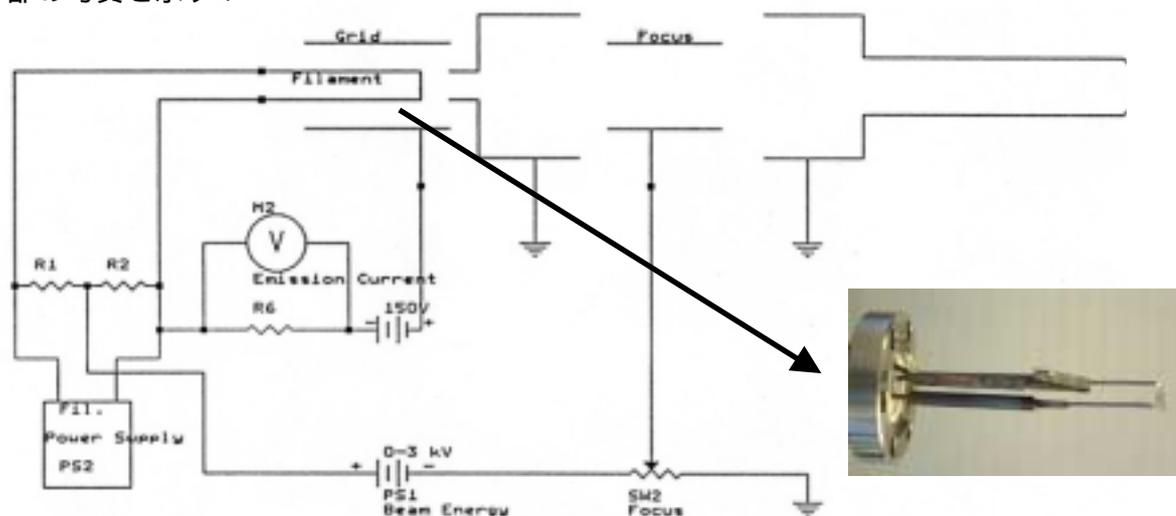


図 2.47 スパッタイオンガン回路図とフィラメント部の写真

Ar 原子は図の左側に対応した場所から導入される。フィラメントとグリッドの間には 150V の電圧が印可してあるため、フィラメントからのエミッション電流がグリッドへ流れる。この電流（エミッション電流）はコントローラ部で検出されて表示される（通常仕様で 20～30mA 程度）。この間を飛ぶことでイオン化された Ar イオンは前方の電極によって加速される。加速電圧は 0～3kV に調整が可能となっている。Focus 電極と外付けの磁石によって Ar イオンの軌道調整が可能となっている。フィラメントには 1.5mm のタングステン（レニウム 3% 入り）を用い、タンタル支柱で電流導入端子を延長させて点溶接した（図 2.47 写真参照）。フィラメントの抵抗は 0.9 程度である。

2-3 実験装置

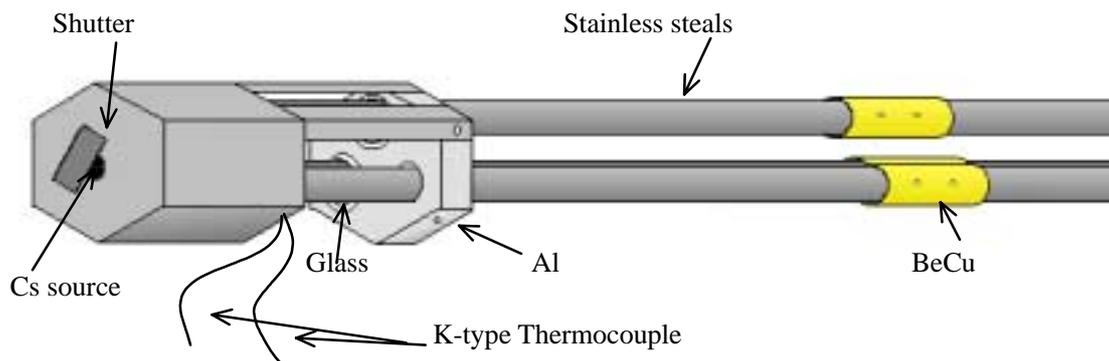


図 2.48 作成した Cs 蒸着源の概略図

Cs 蒸着源

Cs 蒸着源の概略図と外観写真を図 2.48 及び図 2.49 にそれぞれ示す。これは Cs 源ワイヤー (SAES getters 社製, Cs/NF/3.2/Wire) に直流電流を流し、温度を上昇させることにより Cs を対象物に蒸着させる¹⁵³ ためのものである。Cs がチャンバーの壁に吸着するのを防ぎ、試料にのみ吸着できるようにするため、孔の開いたカバーを取りつけた。また、シャッター機構を取りつけ Cs 蒸着量の制御が行えるよう



図 2.49 Cs 蒸着源の外観写真

にした。Cs ゲッターの中心部の後ろ側には、K タイプの熱電対 (アルメル, クロメル共に 0.1mm) が点溶接されており、Cs の温度が測定できるようになっている。蒸着源の先端部分はステンレスのカバーに覆われているが、これはアルミニウムの土台にねじ止めされている。また、土台自体は電流導入端子の片方にねじ止めされている。カバーは、付けたままでも土台の位置調整ができるように、土台全体を覆うのではなく、ステンレスの板を介して一部を覆うようにしてある。ねじ止めされていない方の電流導入端子は、土台との間に耐熱ガラスのパイプを挟むことで絶縁してある。シャッター機構も、土台部分及びカバー部分とは、耐熱ガラスによって絶縁されている。銅の電流導入端子は、ベリリウムカップ - のコネクターでステンレスの棒につなげて延長させた。コネクターは 3mm のステンレスの六角穴付き止めねじで止めてある。カバーは正六角形にし、内径 35mm のパイプを通れるように作成した。

Cs 蒸着源は直線導入器及び変換フランジを介して散乱室に取りつけるようになっている。直線導入器により、試料との距離を真空中で 50 mm 変化させることが出来る。蒸着の際にはできるだけ試料の近くに蒸着源を位置させることが望ましいが、蒸着源を使用しない時にサンプルホルダーを回転させた際、蒸着源がマニピュレータと接触しないように

2-3 実験装置

するためには、試料との距離が 35 mm 以上である必要がある。そこで試料と Cs 源カバーの孔との距離が 35mm という条件で、Cs が試料以外の場所には広がらず、試料表面に一様に分布する条件を見積もった。計算は、Cs が Cs 源ワイヤーのどの場所からも一様に COS 分布で広がると仮定して行ったものである。Cs 源のアライメントの誤差を考え、最適な範囲よりも少し余裕を持たせた広い分布となる条件を選択し、カバーの孔と Cs 源ワイヤーとの距離を 10 mm に決定した。この時の計算による Cs の蒸着量分布を図 2.50 に示す。

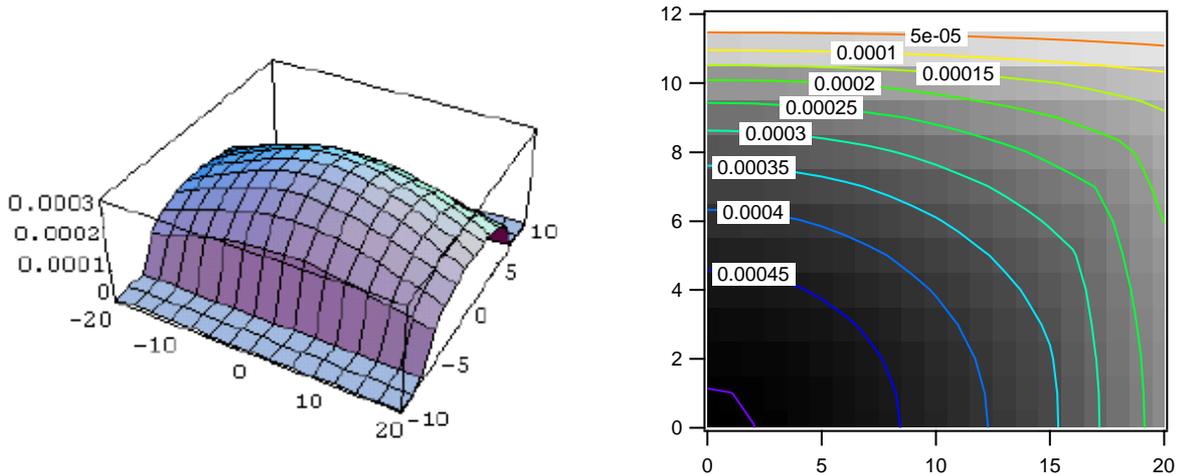


図 2.50 Cs 蒸着量分布の計算結果 (左) 立体表示 (右) 等高線表示

LEED (低速電子線回折)

低速電子線回折計測 (計測原理は 27 頁参照) 及び次に述べるオージェ電子分光には VG MICROTECH 社製 Rear View LEED (RVL/15) を用いた。図 2.51 に LEED 計測における

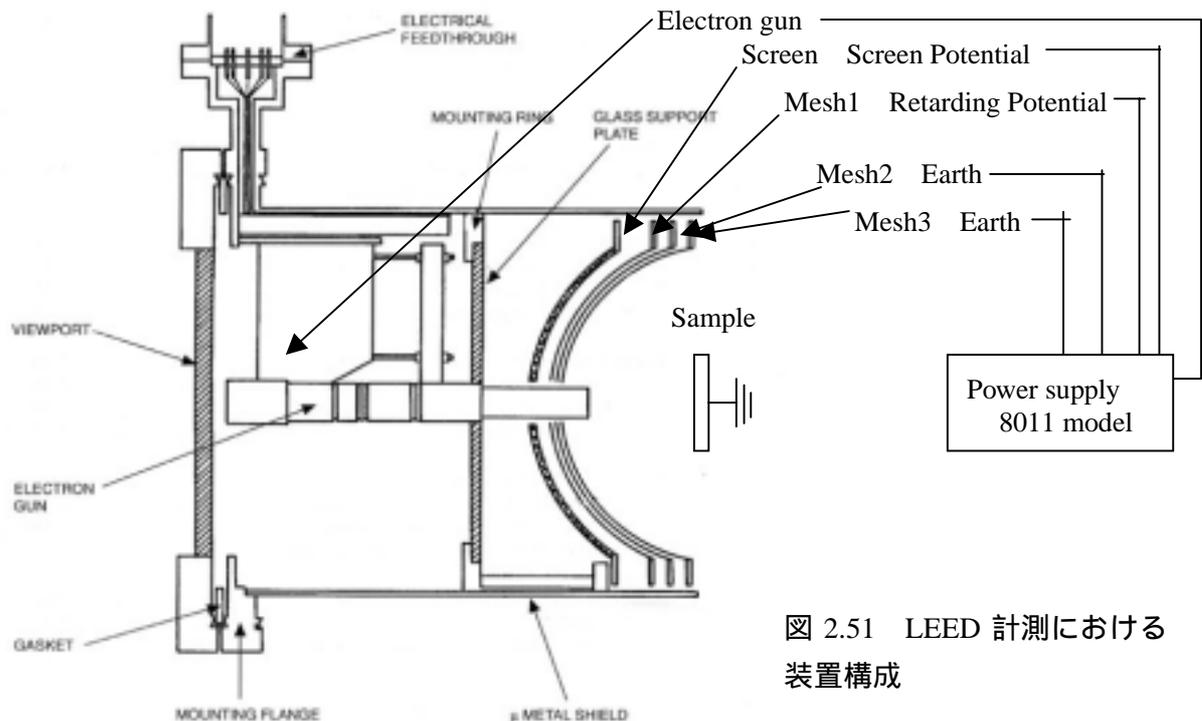


図 2.51 LEED 計測における装置構成

装置構成を示す．電子銃はフィラメントと電極によって構成されており，フィラメントより放出した電子線は最大 3keV に収束加速され試料に照射される．試料で弾性散乱する電子線は回折条件（2-2 節参照）を満たした方向に強い強度で散乱されるため，散乱電子の強度の違いが半球型スクリーン上の蛍光体の発光強度と対応するようになる．このためスクリーンの明るさの違いを LEED 像として観測できるようになる．

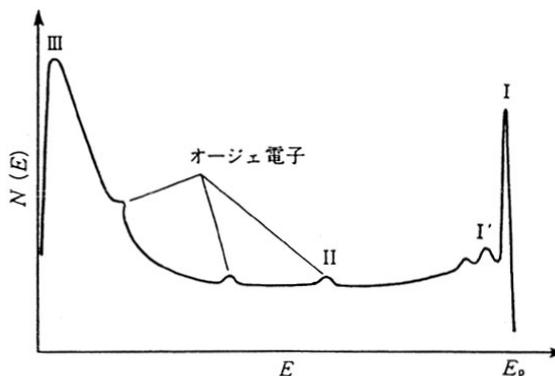
散乱電子がスクリーンに到達する前には，図中にあるような 3 枚のメッシュを通過するわけだが，このうち Mesh1 には阻止電圧が印加され，試料で非弾性散乱する電子の通過を阻止している．また，Mesh2 と Mesh3 は接地しており，試料とメッシュの間に電界が作られることを防いでいる．スクリーンには +5keV のスクリーンポテンシャルが印加され，3 枚の Mesh を通過した電子線を加速して蛍光体スクリーンに衝突させる．

AES（オージェ電子分光）

オージェ電子分光の原理を簡単に述べた後，装置構成について述べる．

オージェ電子分光法の原理

数 keV ~ 数 10keV の電子線を表面に照射した場合，固体内の原子がイオン化され，その緩和過程の結果表面から電子や光子が放出される．このうち表面から放出する電子は入射電子（1 次電子）に伴う 2 次的な放出であることから 2 次電子と呼ばれる．典型的な 2 次電子及び散乱電子のエネルギー分布³⁴を図 2.52 に示す．図中の I は入射電子のエネルギー E_p のまま弾性散乱する電子のピークで



あり上述の LEED 解析等で利用する電子である． I' はエネルギー損失電子と呼ばれる電子のピークであり，表面吸着種の振動や表面フォノンを励起して散乱する非弾性散乱電子である． II と I' が 2 次電子でありそれぞれオージェ電子と真の 2 次電子と呼ばれる．オージェ電子計測は図中 II で示されるわずかなピークに着目して行う元素種同定（及び結合状態評価）技術である．

オージェ電子放出過程の概念図を KLL 遷移過程を例にとって図 2.53 に示す．

- (1) 一般的に基底状態の原子は原子核に近い方の殻から電子が詰まっている（始状態）．
- (2) 入射エネルギー E_p の電子によって K 殻の電子がはじき出されてホールが形成される（内殻のイオン化）．
- (3) K 殻にできたホールが L_1 殻の電子が落ちこむことにより消滅し，この際に開放される $E_K - E_{L_1}$ のエネルギーによって $L_{2,3}$ 殻の電子（オージェ電子）が真空中に放出される．
- (4) 2 重にイオン化された状態が終状態となる．

2-3 実験装置

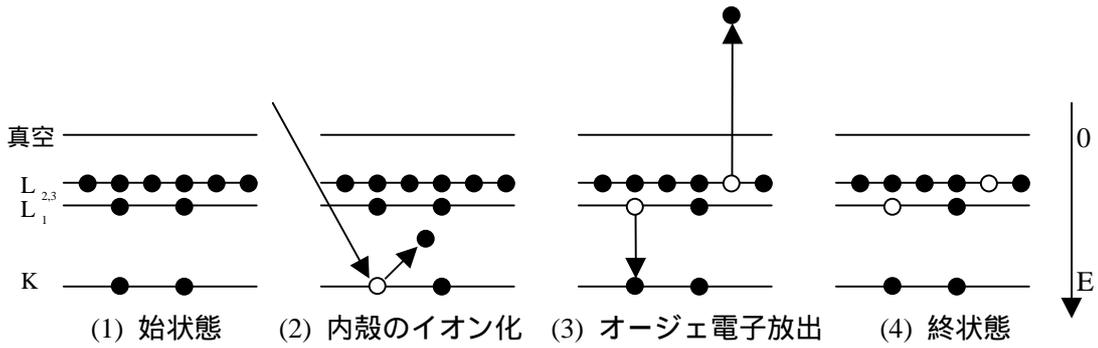


図 2.53 オージェ電子の放出過程の概念図

このようにして放出されるオージェ電子の運動エネルギーは

$$E = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} \quad (\text{式 2.175})$$

となる（実際には仕事関数の項が含まれる）。 E_K や E_{L_i} 等が元素特有の値であるためオージェ電子のエネルギーも元素固有の値となり，オージェ電子のエネルギーから固体表面の元素同定が可能となる。ただし，オージェ電子分光により固体表面構成元素種の割合を定量的に見積もる場合には，電子線のマトリクス効果や元素によるオージェ電子の相対感度の違いを考慮して行う必要がある。

計測において，(2)の内殻のイオン化を効果的に行うためには， $E_p \sim 3E_K$ であるのが望ましいことが経験則及び理論的解析から知られている³⁴。従ってオージェ電子分光での E_p は数 keV が望ましいことになる。このようなエネルギーの電子線を照射した際の2次電子の脱出深さは図 2.54 に示すように高々10原子層程度であるため，オージェ電子分光はある程度は表面に敏感な計測となる。なお，図 2.54 で低エネルギー領域において λ が大きい，これは電子線が表面のプラズモン励起によるエネルギー損失をせずに固体内を通過するようになるためである³⁴。

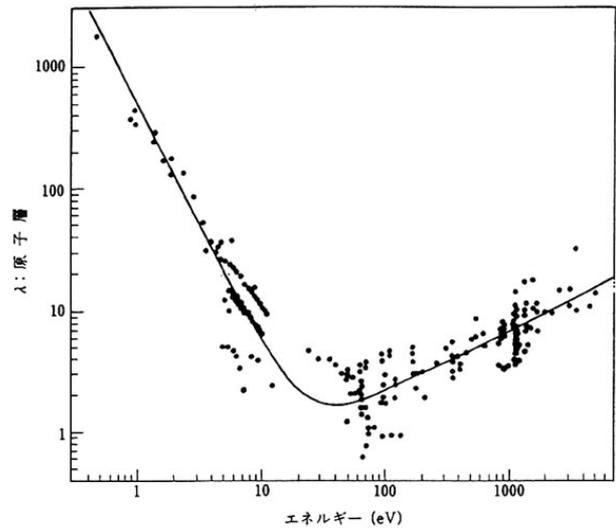


図 2.54 電子の固体中における平均自由行程 λ の電子エネルギー依存性³⁴

オージェ電子は図 2.52 に示したように大きな2次電子のバックグラウンドの上になかなかしか現れないため，計測は通常散乱電子線強度の微分成分を測定し微弱信号を強調して行う。微分成分はエネルギー走査電圧（阻止電圧） E に変調電圧信号 $E = K \sin t$ を印可し，得られる信号をロックイン検波することで行われる。得られる信号 $N(E + K \sin t)$ は次式のように展開される。

$$N(E + K \sin \omega t) = N(E) + N'(E)K \sin \omega t + \frac{1}{2} N''(E)K^2 \sin^2 \omega t + \dots \quad (\text{式 2.176})$$

本研究で行っている電場阻止型の計測（詳細は下で述べる）では2成分が図 2.52 を微分した結果となる。

最後にオージェ電子分光による結合状態の解析について述べる。オージェ電子のエネルギーは式 2.175 のように E_K や E_{L_i} 等によって決まるため、元素の結合エネルギーの違いがオージェ電子のエネルギーにも反映され、結合状態の情報をオージェ電子分光法から得ることができる。ただし、オージェ電子分光は上述のように2過程の電子遷移による微弱な放出電流信号の微分成分を計測するため、光電子分光に比べて定量的な議論は困難な場合が多い。本研究の付録 2 に記した吸着カーボンとグラファイトのオージェスペクトルの違いのように定性的な議論としては化学シフトを議論するのに有効である。

オージェ電子分光計測の装置構成

オージェ電子分光における装置構成を図 2.55 に示す。まず 2.5keV に加速収束された電子線を試料表面に照射する。この時に試料から放出される2次電子電流が半球型スクリーンで検出される。Mesh1 及び Mesh2 に阻止電圧が印加され、Mesh3 は接地される。プリアンプから発信する変調信号により Mesh にかかる阻止電圧は変調され、同じ変調信号とスクリーンからの検出信号がロックインアンプにより同期検波できるようになっている。Mesh にかかる電圧を変調しながらコンピュータ制御でスキャンをし、ロックインアンプ

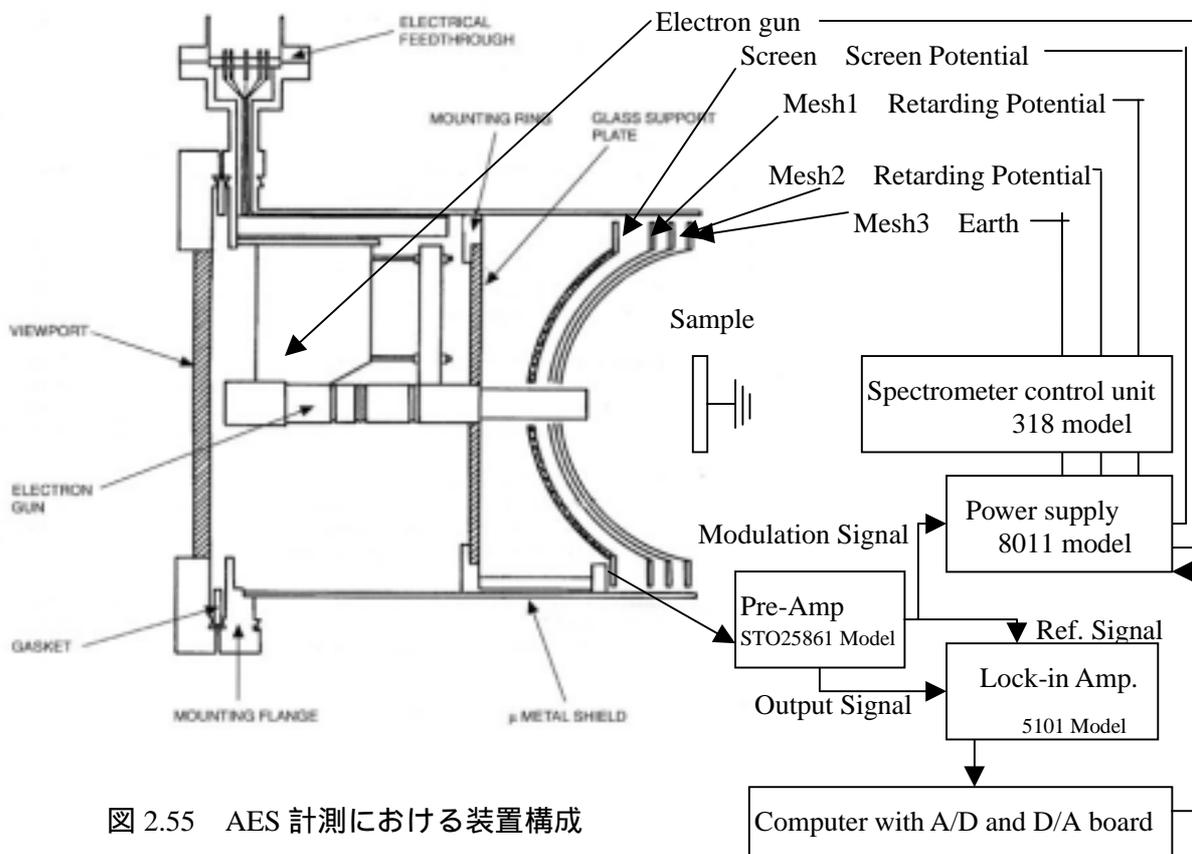


図 2.55 AES 計測における装置構成

からの2倍周波数出力をコンピュータで取りこむことによりオージェ電子分光計測を行う。
ケルビンプローブ

ケルビンプローブは振動容量法と呼ばれる計測法によりプローブと試料表面との接触電位差を計測するものである。接触電位差について述べた後、振動容量法計測について述べ、最後に本装置に取りつけたケルビンプローブについて述べる。

接触電位差

まず2種類の異なる導体Aと導体Bについて考える。導体Aと導体Bの仕事関数をそれぞれ ϕ_A 及び ϕ_B とし、いずれも電荷を持たず、周辺に電界も存在しないとしたすると、これらのエネルギー状態は模式的に図 2.56(a)のように書き表される。この状態で導体Aと導体Bを銅線で接続すると、導体Bから

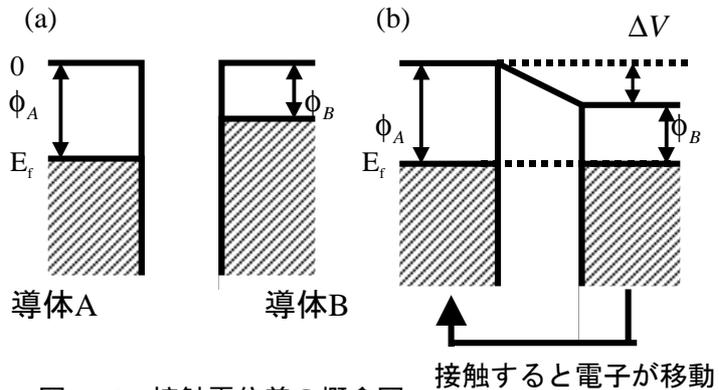


図 2.56 接触電位差の概念図

導体Aに電子が移動し、図 2.56(b)のように両導体のフェルミ準位の高さが等しくなる。この際、導体間には電位差 $V = (\phi_B - \phi_A)/e$ が現れる (e は電気素量である)。これが接触電位差である。従ってどちらかの導体の仕事関数が既知であれば接触電位差を計測することで、他方の導体の仕事関数を計測することができる。

振動容量法

振動容量法による接触電位差計測の概念図を図 2.57 に示す。

- (1) 仕事関数が既知のプローブを試料表面近くに移動させる。これにより接触電位差 V 及び距離と誘電率によって決まる静電容量 C の積である $Q = CV$ の電荷が図のように試料表面とプローブのそれぞれに溜まる。

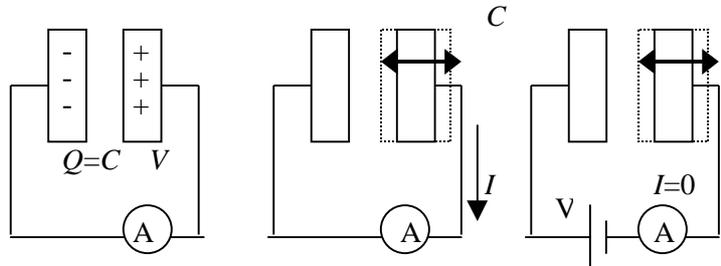


図 2.57 振動容量法による接触電位差計測の概念図

- (2) プローブを振動させる。距離の変動 d に応じた静電容量の変動 dC のために電荷が時間的に変動し、 $I = \frac{dQ}{dt} = \Delta V \frac{dC}{dt} = \frac{(\phi_A - \phi_B)}{e} \frac{dC}{dt}$ の電流が流れるようになる。
- (3) 電圧 V を印可して $I = \left(\frac{(\phi_A - \phi_B)}{e} + V \right) \frac{dC}{dt} = 0$ となるよう、即ち振動によって流れる電流を打ち消し、 $Q = 0$ となるような電圧を探す。この電圧が $V = \frac{(\phi_B - \phi_A)}{e}$ となり接触電位差となる。

ケルビンプローブ

本研究で用いたケルビンプローブ (Besocke Delta Phi, Kelvin probe S) の概略図と装置の構成図 (Kelvin Control Model07) をそれぞれ図 2.58 と図 2.59 に示す。プローブ先端は 2.5mm の円形 Au メッシュであり、基準電極の振動には piezo 素子を用いている。振動幅は通常計測時に 0~0.5mm であり、6 段階にデジタル調整される。フィードバックループにより回路が安定化した際に計測される接触電位差は、ケルビンコントローラに接続したデジタルマルチメータ (株式会社アドバンテスト R6441B) によって読み取った。コントローラのバンドパスフィルタによってノイズを除去しており、参照波と信号波はオシロスコープ (日立製, V552) で観察した。

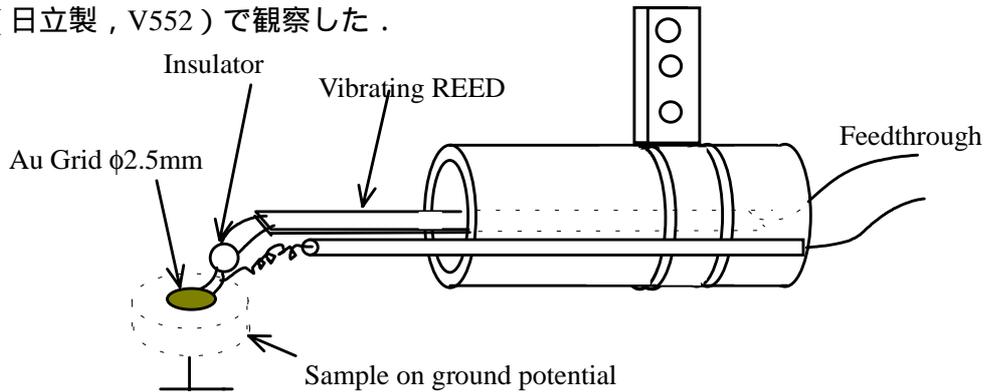


図 2.58 ケルビンプローブの概略図

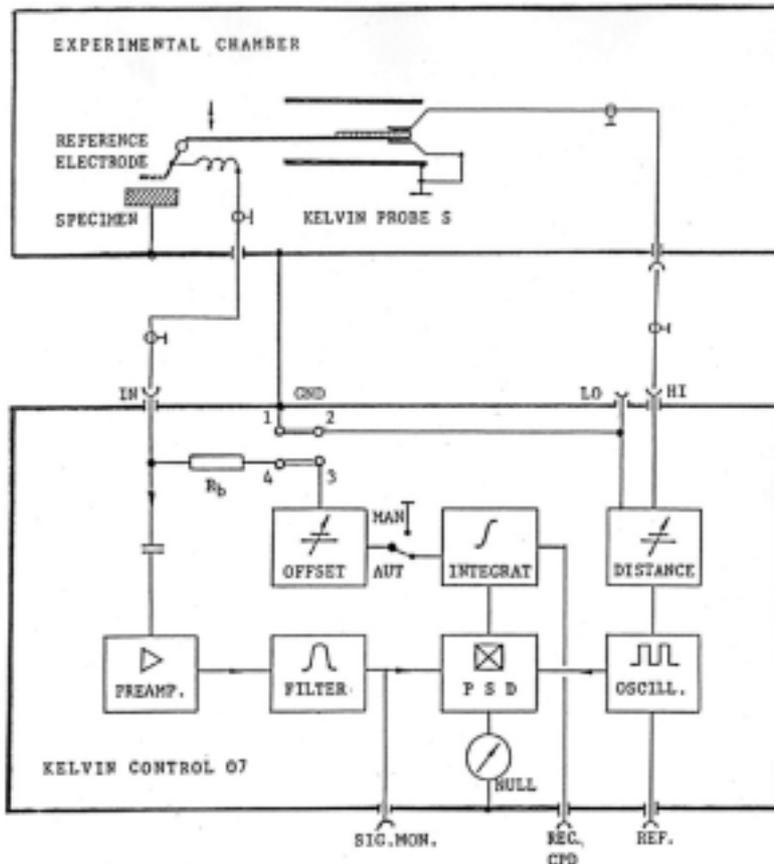


図 2.59 S-type ケルビンプローブを用いた振動容量法の計測系

(4) 後段変調室 (Chopper Chamber)

後段変調室は散乱室と検出室の間に位置し、散乱分子線の飛行時間分布を行うための相互相関チョッパーが取り付けられている。前段変調室の場合と同様にチョッパーとモーターは1枚のフランジで取り付けられており(図 2.60)、メンテナンスが容易になっている。トリガー信号のためのフォトダイオードとフォトトランジスター、モーター、モーター回転機構、及びモーター冷却機構は全て前段チョッパーと同じものを使用している。チョッパーは鉛直方向に $\pm 10\text{mm}$ の範囲で移動が可能で、スリット位置とビームラインとの調整が可能となっている。散乱室及び検出室との間には、それぞれアパーチャーが取り付けられており、検出位置におけるビームスポットがチョッパーの1スリット以下に対応するように設計されている^{78, 13}。後段変調室では、ターボ分子ポンプ (BALZERS TMU 065, 排気速度 56 l/min) とロータリーポンプ (Alcatel 社製 M2005, 排気速度 90 l/min) を用いて排気を行っており、その到達真空度は 5×10^{-9} Torr 以下である。

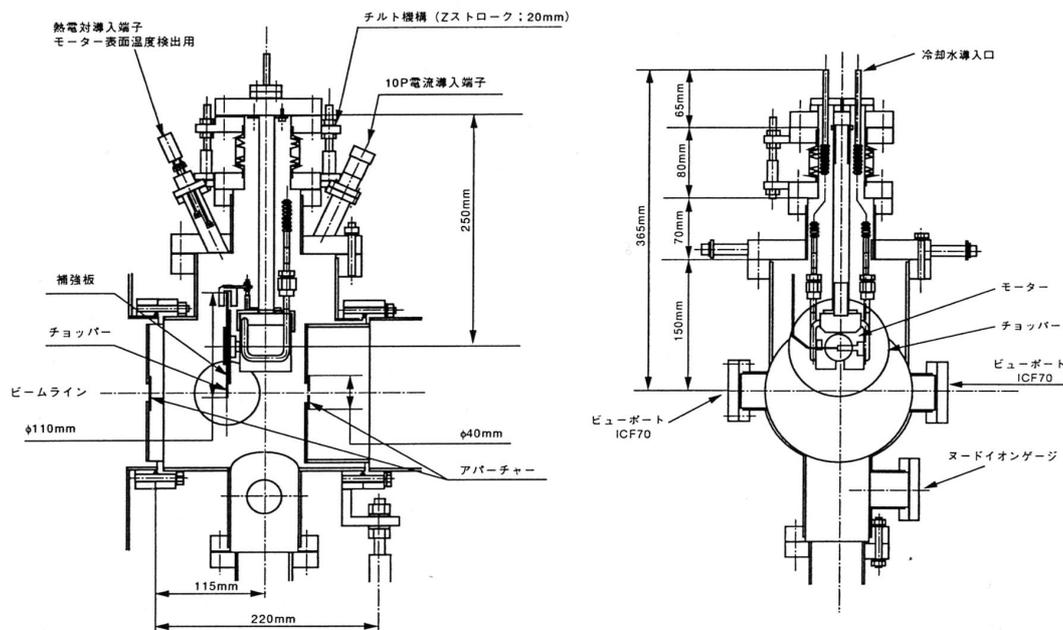


図 2.60 後段変調室チョッパー駆動部の詳細

本研究で用いた相互相関チョッパーを図 2.61 に示す。直径 110mm 厚さ 0.15mm の円盤であり、銅をニッケルで挟んだ構造をしている。変調スリットの変調数列には M 系列⁷⁸が用いられており、エレメント総数は 255 個である(従って 1 エレメントの占める角度は $360/255=1.41$ 度、各エレメントの角度精度は ± 0.0022 度である)。変調信号の 1 (つまりスリット部) は 128 個である。1 の信号が続く場合もあるため 1 つの幅の広いスリットとなるものもあり、合計のス

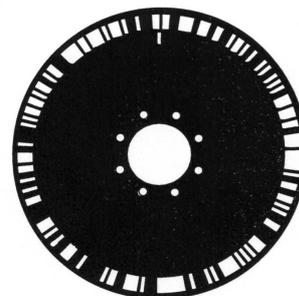


図 2.61 相互相関チョッパー

2-3 実験装置

リット総数は64個になっている。変調スリットの幅は1.27mmであり長さは6mmである。トリガー信号のためのスリットはビーム変調スリットの内側に1つだけあり、幅は1.10mmで長さは5mmである(エレメントの角度精度は ± 0.0026 度である)。チョッパーディスクの反りは0.3%以下であり、スリット長さおよびねじ穴の位置精度はそれぞれ ± 0.02 mmである。チョッパーには高速回転時の振れを防止するために直径82mm、厚さ0.2mmの円盤状の補強板が設置されている。

本研究では相互相関チョッパーを196.1Hzで回転させて使用した。従って1エレメントの通過時間は $1/(255 \times 196.1) = 20 \mu\text{s}$ である。回転周波数誤差は ± 0.02 Hzであり、これを1エレメントの通過時間に換算すると ± 2 nsである。

(5) 検出室 (Detector Chamber)

検出室には、試料で散乱された分子線を検出するための四重極質量分析器(日本真空株式会社, MSQ-200)が取り付けられている。四重極質量分析器の概略図を図2.62に示す。

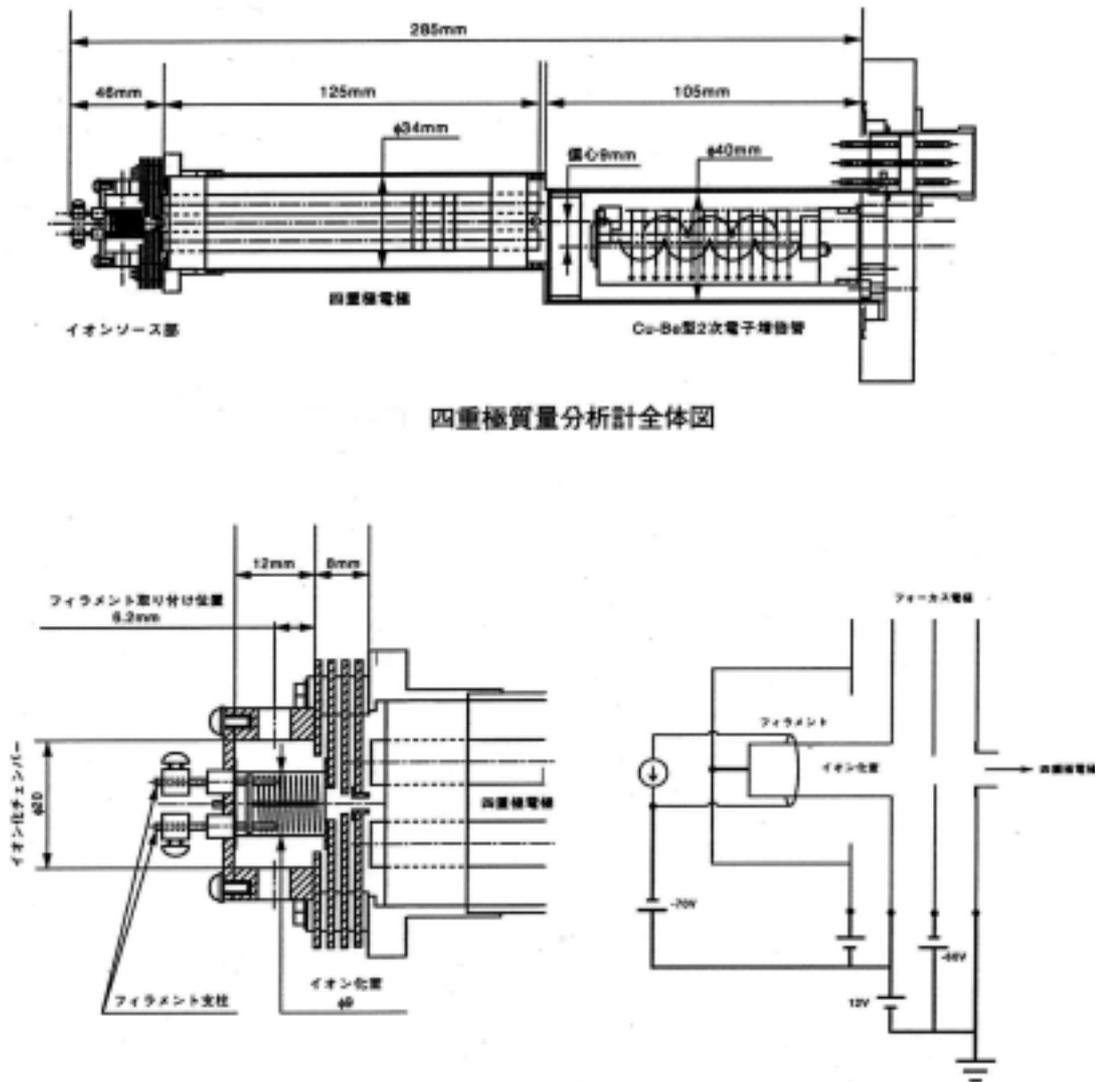


図 2.62 四重極質量分析器の詳細図

直径 6.9 mm, 長さ 125 mm のロッドからなる四重極と, 14 段の Cu-Be 型 2 次電子増倍管 (SEM) から構成されている。この四重極分析器では, 入射分子をフィラメントから放出される電子によってイオン化した後に検出するため, イオン化確率が検出効率を大きく左右する。イオン化確率は入射分子の持つ速度に反比例するため検出される分子線強度は入射する分子の密度に比例したものである。そのためこの検出器は密度検知式と呼ばれる。

検出器の設置は, 一度イオン化領域を通過した分子が検出器内部で散乱されて再びイオン化領域へ戻らないようするのが理想的である。しかし, 高い並進速度を持つ分子が入射した場合, この速度のためにイオンが検出できなくなるため, 正確に信号を検出できなくなる。このため, 本装置では図 2.38 で示した様にビームラインの水平方向に検出器を設置してある。

分子をイオン化するためのフィラメントは 2 本内蔵されていて, コントロール裏面のフィラメントスイッチで切り替えて使用できるようになっている。このため片方が断線しても真空を破ることなく測定を続けることが可能である。エミッション電流及びイオン化電圧は, ドライブユニット内にあるプリント基板上のポリュームによって調整できる。イオン化電圧は検出したい分子を効率的にイオン化できる様に調整するべきであるが, ポリュームによって調整できる範囲は狭いため, 現在出荷時と同じ 70V に設定してある。エミッション電流についてはドライブユニット外部から電流トリマを回転させて調整することが可能であり, 付属の電流計によって電流を確認できる。電流トリマを時計周りに回転することでエミッション電流を 0.5 ~ 1.5 mA の範囲に調整できる。現在のエミッションはおよそ 1mA である。

2 次電子増倍管の増幅率は時間と共に減少する。増幅率は印加電圧 (0 ~ 2kV) に依存する。また, 使用初期における増幅率が 10^6 程度であったとしても, すぐに 10^5 程度に落ちて安定する。更なる使用は増幅率を低下させるが, 10^4 程度が適当な増幅率とされている。

本装置で使用している四重極質量分析計の測定質量範囲は $M/e=1 \sim 200$ であり, 質量分解能は $M/ M=2M$, 最小検知分圧は 1.0×10^{-13} Torr 以下である。感度は SEM の印可電圧が 2keV の条件において N_2 に対し, 1A/Torr 以上である。

検出信号の S/N 比を良くするため, 検出室は超高真空状態に保つ必要があり, 排気速度 180 l/s のターボ分子ポンプ (BALZERS, TPU180H), 90 l/min のロータリーポンプ (Alcatel CIT, M2005) を用いて排気を行っている。Base Pressure は 1×10^{-10} Torr である。

(6) 試料準備室 (Preparation Chamber)

本装置では, 散乱室の真空状態を破ることなく試料を散乱室に導入するために, 試料導入室が設けることが可能となっている。ここには, 試料ホルダーを 2 個保持できる回転導入器があり, 散乱室で測定を行うもの以外にもう 1 個の試料を真空中で保持することが可能である。また, 試料表面に蒸着などの処理を行うことも可能である。

試料導入室は, 排気速度 56 l/s のターボ分子ポンプ (BALZERS, TPU062H), 250 l/min のロータリーポンプ (Alcatel CIT, M2015) を用いて排気を行っている。

(7) 分子線散乱装置の計測系及び制御系

本装置の計測及び制御系の構成図をまとめたものを図 2.63 に示す。本装置では、計測、制御をコンピューター（Gateway 2000 P5-120）を用いて統一的行っている。コンピューターと計測及び制御系との通信は、GPIB ボード（Trans Era, Model 910）と 14BitA/D D/A（Trans Era, Model 430）によって行われており、これらは、プログラム（HT Basic）によって制御されている。AES/LEED については既に述べたので省略する。

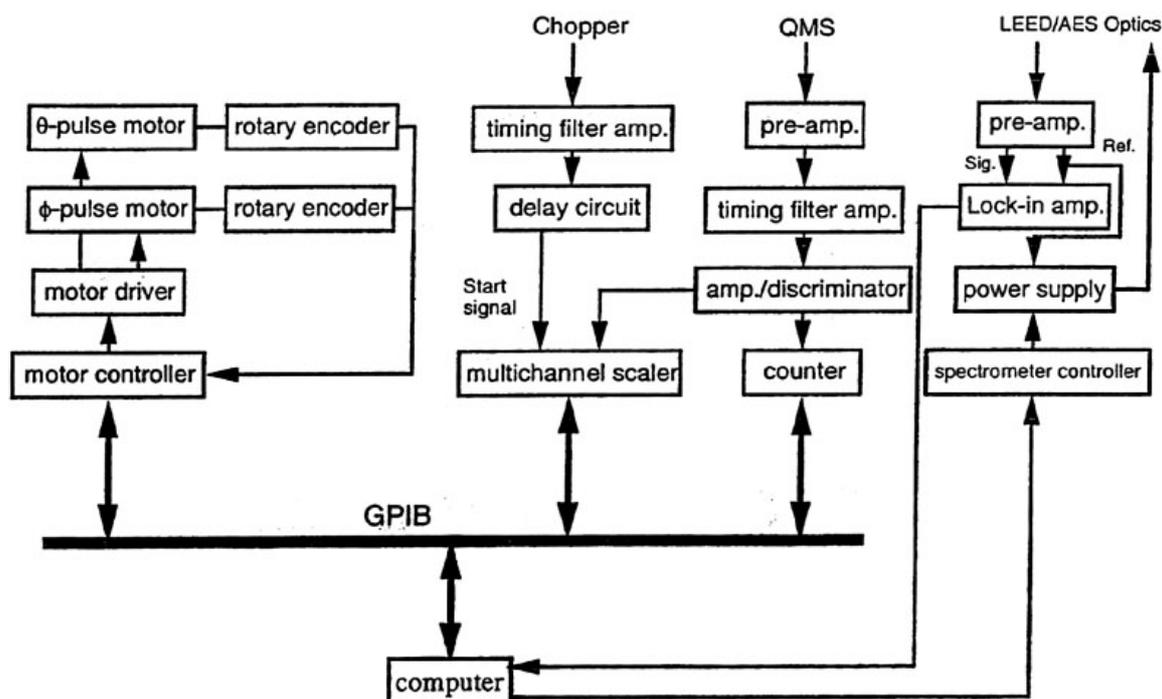


図 2.63 分子線散乱装置の計測系及び制御系

散乱強度角度分布測定では、散乱された分子を四重極質量分析器で検出し、プリアンプ（EG&G ORTEC, 142A）、ディスクリミネーター（EG&G ORTEC, 583）によって信号増幅とノイズ除去を行い、カウンター（Laboratory Equipment Corporation, C-2000）で計測する。プリアンプには Protection 回路が搭載されており、過電圧により入力 FET が壊れるのを防いでいる。ノイズ軽減のため四重極質量分析器とプリアンプの間は極力短いケーブルで接続している（直付け）。飛行時間測定ではカウンターではなくマルチチャンネルスケラー（Laboratory Equipment Corporation, DN-5000）でカウントが行われる。飛行時間計測開始の信号は、タイミングフィルターアンプ（日立製作所中央研究所）で整形された後に遅延回路を通りマルチチャンネルスケラーに入力される。

マンピュレータの 2 軸の回転には、前述のように 5 相ステッピングモーターが設置されており、モーターコントローラー（Laboratory Equipment Corporation, DN-2000）、モータードライバー（Laboratory Equipment Corporation, SD-2020）及び回転角度を制御するロータリーエンコーダーによって制御されている。

2-4 入射分子線の特性評価

本節では入射分子線の特性評価のために行った飛行時間分布計測の計測方法と解析方法を述べ、He原子線、CH₄分子線、及びC₂H₆分子線の特性についてそれぞれ述べる。最後に本節の付録として散乱分子線飛行時間分布計測の解析方法について述べる。

A. 計測方法と解析方法

入射分子線の並進エネルギー分布を評価するために、飛行時間計測(2-2節B参照)を行った。飛行時間計測を行った際の装置の構成図を図2.64に示す。前段変調室に設置してある単一スリットチョッパーディスクによって入射分子線を変調し、変調した分子線を400mm下流に設置した四重極質量分析器で検出した。チョッパーディスクの回転数は150Hzで(用いたチョッパーには4つのスリットが開いているため単一スリットチョッパーの600Hzに対応、詳細は2-3節参照)、スリットの開き時間は13.3μsである。分子線が検出器のアーチャー径よりも広がると検出器のフィラメント等にトラップした分子も検出されてしまうため、これを防ぐためにチョッパーディスクから163mmの位置に0.6mmのcollimating apertureを設置した。検出器から見たビームの開き角は約0.2°、検出位置におけるビーム径は1.3mmである。

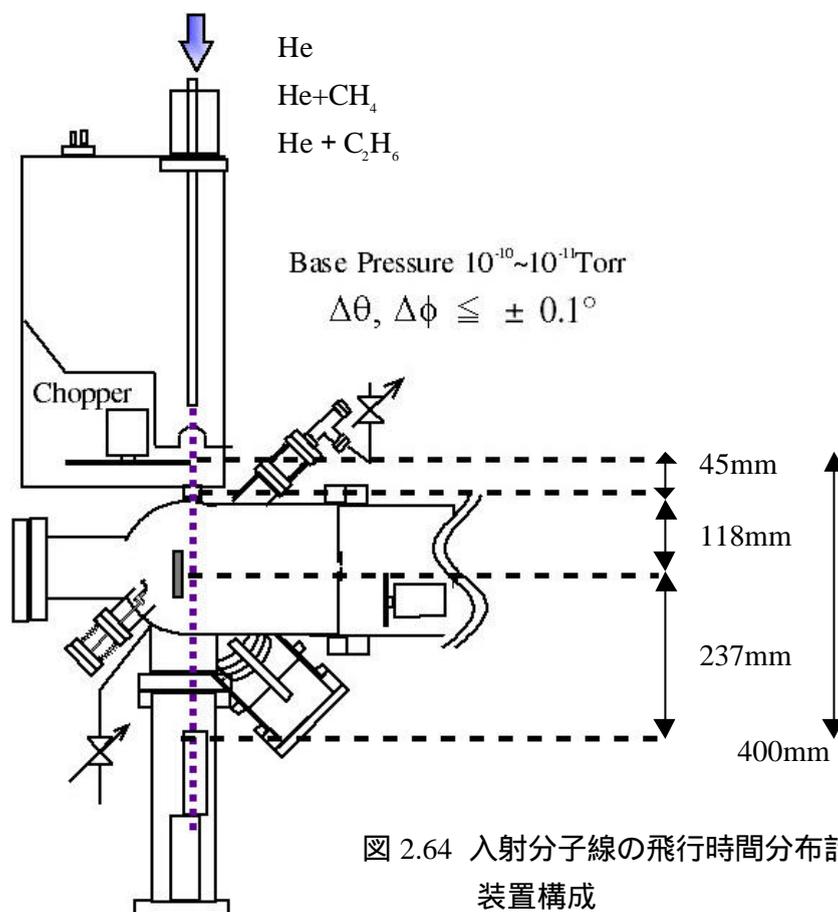


図 2.64 入射分子線の飛行時間分布計測における装置構成

(1) 計測データの補正

本節(2)で述べたように計測によって得られる飛行時間分布は様々な要因により正確な分布ではないため、正確な分布とするためにずれを補正する必要がある。62頁で述べたの要因(フォトダイオードとフォトトランジスターの軸、チョッパー軸、ビームライン軸の物理的なずれ)を取り除くために行ったHe原子線飛行時間分布計測の結果を図2.65に示す。チョッ

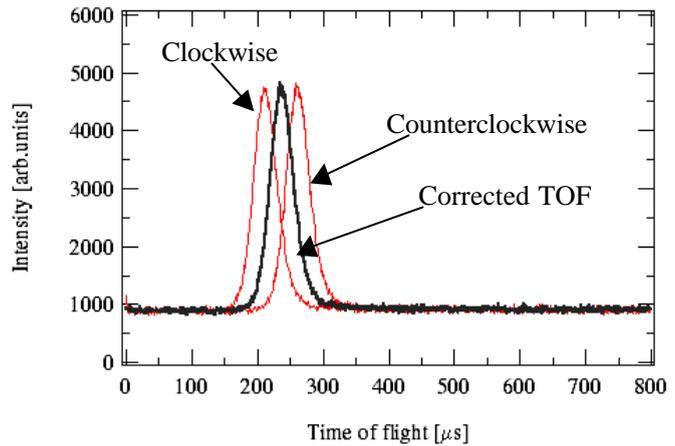


図 2.65 He原子線飛行時間分布

パーを正回転及び逆回転で回転させて飛行時間分布を計測し(図中薄線), 両結果の時間軸が同じになるように時間軸の差の半分を互いの方向に移動させて(図中濃線)補正を行った。62頁で述べたの要因(チョッパーのゲート関数の影響)に関しては下で述べるように解析の際にゲート関数を取り入れることで補正した。及びの要因に関してはHe原子線の飛行時間分布計測の結果を議論する際に述べる。

(2) 解析方法

超音速分子線の速度分布は、一般的に2-1節で述べたShifted Maxwell-Boltzmann (SMB)分布に良く一致することが知られている²¹。本論文ではチョッパーのゲート関数も考慮し、SMB分布の関数 $f(t)$ にチョッパーのゲート関数 $s(t)$ を重畳した次式で表される関数 $h(t)$ を飛行時間分布データのフィッティング解析に用いた。

$$h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t-\lambda)f(\lambda)d\lambda \quad (\text{式2.177})$$

チョッパーのゲート関数は、ビームスポットを分子線開き角度によって決まる等密度の円と仮定した場合、次式のように表される。

$$0 \leq \tau \leq \frac{r}{v} \quad s(\tau) = \frac{2}{\pi r^2} \left\{ \frac{\pi r^2}{2\pi} \cos^{-1} \frac{r-v\tau}{r} - \frac{(r-v\tau)^2}{2} \tan \left(\cos^{-1} \frac{r-v\tau}{r} \right) \right\}$$

$$\frac{r}{v} \leq \tau \leq 2\frac{r}{v} \quad s(\tau) = \frac{1}{\pi r^2} \left[\pi r^2 - r^2 (\pi - \cos^{-1} \frac{r-v\tau}{r}) + \left\{ v \left(\tau - \frac{r}{v} \right) \right\}^2 \tan \left(\pi - \cos^{-1} \frac{r-v\tau}{r} \right) \right]$$

$$2\frac{r}{v} \leq \tau \leq \frac{R}{v} \quad s(\tau) = 1$$

$$\frac{R}{v} \leq \tau \leq \frac{R+r}{v} \quad s(\tau) = \frac{1}{\pi r^2} \left[\pi r^2 - r^2 \cos^{-1} \left(1 - \frac{v\tau-R}{r} \right) + \left\{ r - v \left(\tau - \frac{R}{v} \right) \right\}^2 \tan \left\{ \cos^{-1} \left(1 - \frac{v\tau-R}{r} \right) \right\} \right]$$

2-4 入射分子線の特性評価

$$\frac{R+r}{v} \leq \tau \leq \frac{R+2r}{v} \quad s(\tau) = \frac{1}{\pi r^2} \left[r^2 \left\{ \pi - \cos^{-1} \left(1 - \frac{v\tau - R}{r} \right) \right\} - (v\tau - R - r)^2 \tan \left(\pi - \cos^{-1} \left(1 - \frac{v\tau - R}{r} \right) \right) \right]$$

$$\frac{R+2r}{v} \leq \tau \quad s(\tau) = 0 \quad (\text{式2.178})$$

ここで r はチョッパー位置におけるビームスポットの半径, v はチョッパーの回転数によって決まる速度, R はスリット幅, t は時間軸 ($t = t + (2r+R)/(2v)$) である. 前段チョッパーを150Hzで回転させた場合の条件 ($r=0.294$ mm, $R=1.17$ mm, $v=87.65$ m/s) でのゲート関数 $S(t)$ を図2.66に示す. ピークの立ち上がり始めから立ち下り始めまでが2-3節で示したスリットオープン時間の $13.3 \mu\text{s}$ と一致していることが確認できる. また実際はチョッパーオープンタイムよりもビームスポット径が有限である分, 透過時間が長いことも確認できる.

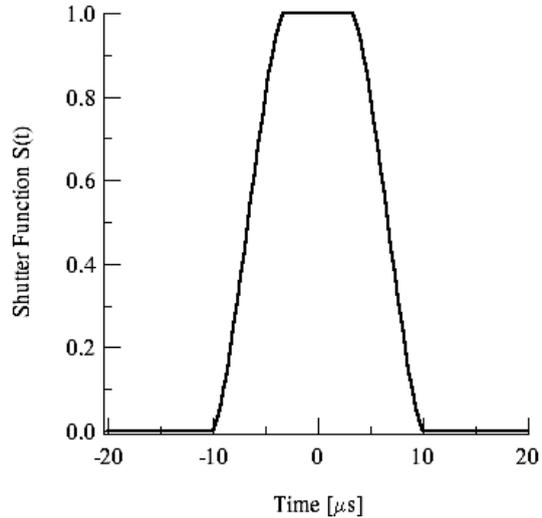


図 2.66 前段チョッパー150Hz回転時の $S(t)$

なお, 本研究では第3章で述べるように散乱分子線の飛行時間分布を相互相関チョッパー (2-3節参照) を用いて計測している. こちらのチョッパーは大きさも計測時のチョッパー回転数も異なるため, $S(t)$ も上で述べたものとは異なる. 本研究で行った試料表面からの散乱分子線飛行時間分布計測の条件 ($r=0.294$ mm, $R=1.17$ mm, $v=87.65$ m/s) で求められるゲート関数 $S(t)$ を図2.67に示す. ピークの立ち上がり始めから立ち下り始めまでが2-3節で示したスリットオープン時間の $20 \mu\text{s}$ と一致していることが確認できる.

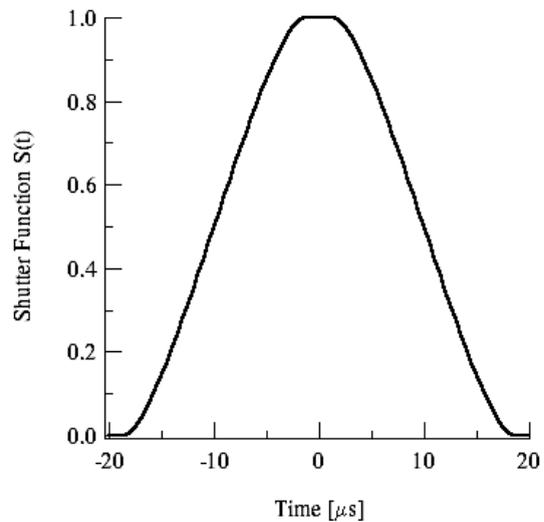


図 2.67 後段チョッパー196.1Hz回転時の $S(t)$

一方, 式2.177のSMB分布 $f(t)$ は式2.16より $f(t) = At^{-4} \exp \left[-\frac{m(L/t - u_d)}{2kT_g} \right]$ と表され

る (密度分布表示). ここで, m は入射分子の質量, L は飛行距離, T_g はビーム温度, u_d はドリフト速度である. フィッティングのパラメーターはビーム温度 T_g とドリフト速度 u_d である.

2-4 入射分子線の特性評価

入射粒子の並進エネルギー E_i は、次式で表される。

$$E_i = \frac{1}{2} m u_d^2 \quad (\text{式2.179})$$

また、ビームの速度比 S は式2.19において $T_{//}=T_g$ と仮定すれば次式で表される。

$$S = \frac{u_d}{\sqrt{(2kT_g/m)}} \quad (\text{式2.180})$$

ビームの単色性は、計測した飛行時間分布を速度に変数変換を行って得た速度分布の半値幅 Δv と最確速度 v_m (式2.24参照) を用いて次式で表される。

$$\frac{\Delta v}{v_m} \quad (\text{式2.181})$$

本研究では計測によって得られた飛行時間分布を式2.177のフィッティング関数を用いて解析し、ビーム温度とドリフト速度を導き、式2.179～式2.181に関する解析も行った。

B. 超音速He原子線の特性評価

本研究で用いた⁴He原子は純度99.99995%以上のもの(ジャパンファインプロダクツ社)である。ヘリウムは28頁で述べたように、表面計測に用いる分子種として最も適した原子である。以下でHe原子線の飛行時間分布計測の結果とその解析を述べた後、特性を評価する。

(1) He原子線飛行時間分布の計測と解析

計測によって得られたHe原子線飛行時間分布のノズル温度依存性を、式2.177を用いたフィッティング解析の結果と共に図2.68(左)に示す。計測時のノズル内圧力は2～4atmであり、ノズル直径は50 μmである。得られたフィッティングパラメータを用い、ゲート関数がデルタ関数の場合の飛行時間分布(真の飛行時間分布)を計算した結果を図2.68(右)に示す。ゲート幅が小さいため計測結果と真の飛行時間分布にあまり違いがないことが確認できる。フィッティング解析によって得られた超音速He原子線の特性を表2.2にまとめて示す。

表2.2において、 T_n はノズル温度、 v_d と T_g はそれぞれフィッティングによって得られたドリフト速度とビーム温度である。 E_i と S は v_d と T_g を用いて式2.179～181を計算した結果である。 E/E_i は $E/E_i=2 \times V/V$ を示した。速度比と V/V の関係(式2.25)を検証するため $1.7/S$ も示した。 E_{c1} と E_{c2} はそれぞれ次式を計算した結果を示した。

$$E_{c1} = \frac{5}{2} k_B T_n \quad (\text{式2.182})$$

$$E_{c1} = \frac{5}{2} k_B (T_n - T_g) \quad (\text{式2.183})$$

このうち、 v_d と T_g をそれぞれ図2.69(a)及び(b)に示し、 E_i 、 E_{c1} 、及び E_{c2} を図2.70に示す。

2-4 入射分子線の特性評価

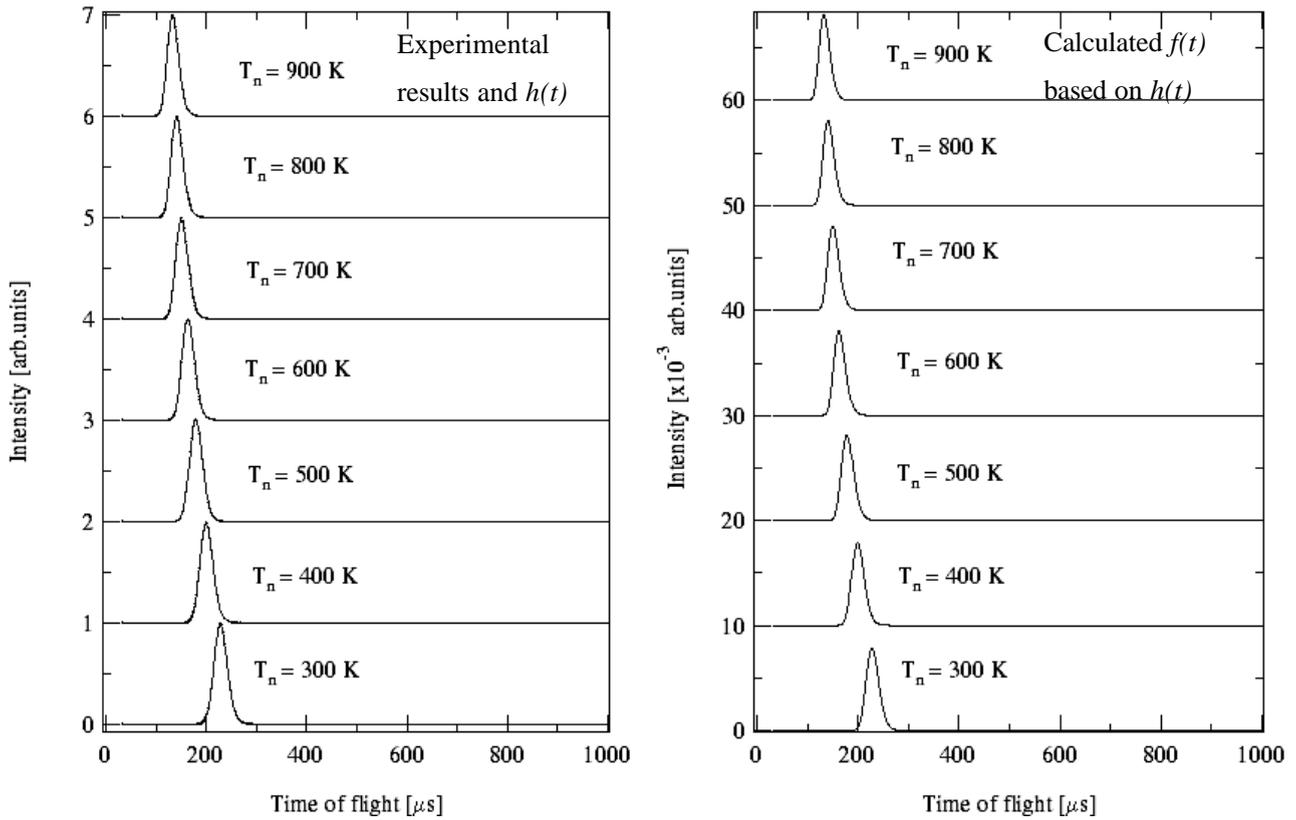


図 2.68 He原子線飛行時間分布のノズル温度依存性

(左) 計測データとフィッティング解析結果 (右) ゲート関数を取り除いた飛行時間分布

表2.2 超音速He原子線の特性

T_n [K]	V_n [m/s]	T_g [K]	E_i [meV]	$E_{e,i}$ [meV]	$E_{e,o}$ [meV]	S	$1.7/S$	DV/V	DE/E
300	1740	4.6	63.0	64.6	63.6	12.6	0.135	0.128	0.26
400	1980	7.4	82.0	86.1	84.5	11.4	0.150	0.142	0.28
500	2205	10.9	101.5	107.7	105.3	10.4	0.164	0.164	0.33
600	2410	14.5	121.4	129.2	126.1	9.87	0.172	0.169	0.34
700	2601	19.0	141.3	150.7	146.6	9.28	0.183	0.182	0.37
800	2776	23.6	160.9	172.3	167.2	8.89	0.191	0.187	0.38
900	2940	28.1	180.5	193.8	187.7	8.62	0.197	0.192	0.39

2-4 入射分子線の特性評価

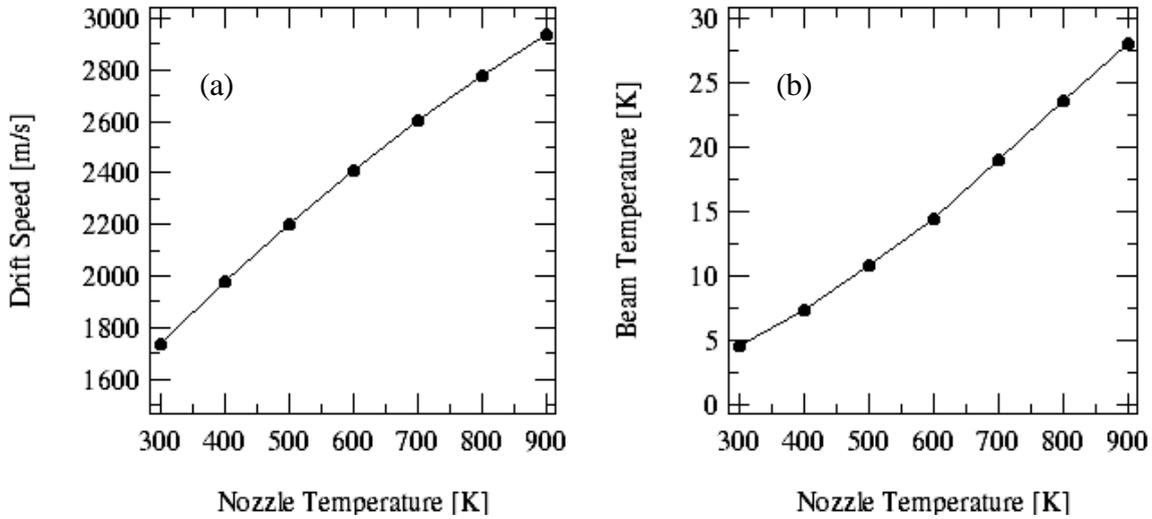


図 2.69 フィッティング解析により得られた(a)ドリフト速度と(b)ビーム温度

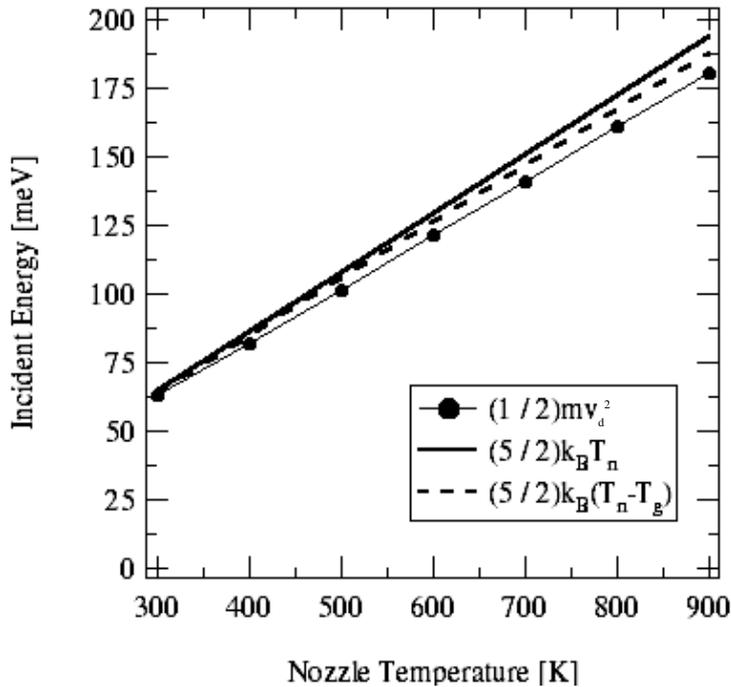


図 2.70 入射エネルギーのノズル温度依存性

(2) 超音速He原子線の特性

本研究で作成した超音速He原子線は、表2.2で示したように単色性 E/E が0.2~0.4程度である。単色性はノズル温度が低い場合(低入射エネルギーの場合)ほど良いことが表2.2から確認できる。また、速度比と V/V の関係(式2.25)がほぼ成り立っていることが確認できる。

ドリフト速度（式2.179）をもとに計算した入射エネルギーは，図2.70に示したように，断熱膨張におけるエネルギー移動が完全な場合に予測されるエネルギー E_{c1} （式2.182）よりも特に高入射エネルギーにおいて低くなっていることが分かる．また，断熱膨張後のビームの温度を考慮した場合のエネルギー E_{c2} （式2.183）と比べても小さいことが分かる．この違いの要因としては次の2つが挙げられる．

T_g が必ずしも T_d と一致しているわけではないため²³．

63頁で述べた と の要因（トリガー信号の遅れとイオン検出時間に起因する誤差）による飛行時間のずれのため．

このうち の要因は確実に影響を及ぼしていると考えられる．従って に関しては，十分に要因であることが考えられるが，定量的な議論を行うことはできない．

の要因であるが，これまでに示した結果はトリガー信号の遅れとイオン検出時間に起因する誤差の補正を全く施していないものである．これにもかかわらず，図2.70に示したように計測結果から得られるエネルギーが計算で予想されるエネルギーとほぼ同程度のエネルギーとなっている（ の影響が少ないように見える）．これは，次に述べるように互いの誤差が相殺しあって，全体の誤差が見かけ上軽減しているためであると考えられる．

補正をしていない誤差の影響

上述の補正をしていない誤差のうち，トリガー信号に起因する誤差とは，フォトダイオード，フォトトランジスター，及びその後の回路系における応答時間によるトリガー信号入力時間の遅れであり，信号発信までに要する立ち上がり等を考えると数10ns～数 μ sの遅れが予想される．従ってこの誤差の為に計測スタート開始信号が遅れる．一方のイオン検出時間は，四重極質量分析器においてイオン化された後，加速電圧12Vで四重極ポール125mmを通過し（Heの場合5 μ s），2次電子増倍管を経てカウンタに到るまでの時間であり，ここで数 μ s程度の時間のずれが生じていることが予想される．このようにスタート開始信号と入力信号が共に遅れるため，実際に計測結果に現れる誤差は互いの誤差による相殺で見かけ上軽減されていると考えられる．現時点では個々の誤差の度合いを特定するのは困難であるが， E_1 と E_2 のずれの要因が のみであるとすると，Totalのずれは数 μ sであると見積もられる．同じ時間のずれでも計測される飛行時間分布が時間軸の早いほうにある場合の方が誤差の影響が大きく出るため，入射エネルギーが高い場合の方が計算値とのずれが大きくなると考えられる（図2.70）．なお，四重極ポール内におけるイオンの通過時間は質量によって異なるため，下で述べる CH_4 や C_2H_6 での誤差と直接は対応しないが（詳細は CH_4 及び C_2H_6 の特性の項で述べる），ここで述べたHeの結果に関しては， の要因を補正に加えなくても入射エネルギーとして妥当な値が得られていると考えられる．

C . 超音速CH₄分子線の特性評価

本研究ではHe原子と混合したCH₄分子（混合比，He:CH₄=90:10）を用いた．3-4節及び3-5節の実験ではSグレードCH₄（純度99.999%以上，高千穂商事株式会社）を用い，他の実験ではAグレードCH₄（純度99.9%，高千穂商事株式会社）を用いた．SグレードのCH₄におけるO₂，CO₂，及びC₂H₆の混入率は0.5ppm以下であり，N₂及びH₂Oの混入率は1ppm以下である（高千穂商事株式会社カタログより）．以下でCH₄分子の結合状態と内部エネルギー状態について簡単にまとめた後，本研究で行った超音速CH₄分子線の特性評価について述べる．

(1) CH₄分子の結合状態

CH₄分子は融点-184℃，沸点-164℃の無色の可燃性気体であり，炭素を中心とした1.093 ÅのC-H結合4つで構成される四面体型の構造をしている．中心の炭素原子の電子状態は基底状態2s²2p_x¹2p_y¹から2s¹2p_x¹2p_y¹2p_z¹に昇位をしている．CH₄の場合，この状態の電子密度分布が単純にH1s orbitalとC2p orbitalでできる結合の型3つと，H1s orbitalとC2s orbitalでできる結合の型1つとなって成り立つとは解釈されない．中心の炭素の電子状態はC2s orbitalとC2p orbitalの間の干渉によって形成される混成軌道（hybrid orbital）を各電子が占めている時の電荷密度と等価であると解釈される¹¹．従って4個の等価なhybrid orbitalを作り出す1次結合は次式のようになる．

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z, \quad h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z, \quad h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$

このようなs orbitalとp orbitalの重畳でできるsp³ hybrid orbitalは，図2.71(a)に示したように正四面体の頂点を向いたローブであり，これが4個形成されて全体としての電子密度は球対称性を保っている¹¹．CH₄の結合はこのように不對電子を1つ持つ昇位した炭素原子の各sp³ hybrid orbitalとH1s電子との結合によって

形成されている（所謂共有結合）．hybrid orbital h_i と1s_A orbital（波動関数A）によって形成される結合に対する（規格化されていない）波動関数は $\psi = h_i(1)A(2) + h_i(2)A(1)$ で表される（図2.71(b)参照）．

298KにおけるCH₃-Hの解離結合エンタルピーは435kJmol⁻¹（4.528eV）である¹¹．

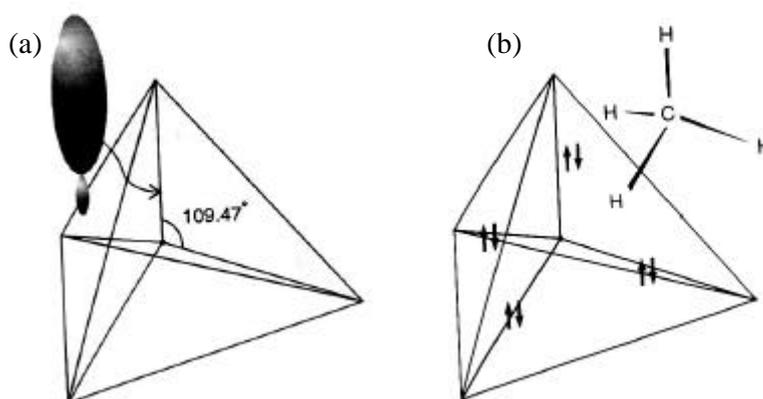


図 2.71¹¹ (a) sp³ hybrid orbital，このような混成体が4個ある．
(b) sp³ hybrid orbitalとH1sとの重なり合いによる結合で形成されるCH₄

(2) CH₄ 分子の内部エネルギー状態

CH₄分子はS₄軸(4回回映軸)を3本持った分子であり,反転中心などはない¹¹.従って回転エネルギー準位は球対称性回転子で表され(式3.4参照),回転準位幅は低いJにおいては0.1~10meVである.一方,振動エネルギーには表2.3(1cm⁻¹=0.124meV)に示すようなν₁~ν₄までの4つのモードがあり,meV表示に直すとそれぞれν₁=361.7meV, ν₂=190.2meV, ν₃=374.3meV, 及びν₄=161.9meVである.縮退度は順に1,2,3,3であり合計9つの自由度がある.励起確率については次項で述べる.

表 2.3 XY₄正四面体形分子及びイオンの振動⁷⁹

振動形				
振動の名称と対称性	ν ₁ (A ₁) 全対称伸縮振動	ν ₂ (E) 縮重変角振動	ν ₃ (F ₂) 三重縮重伸縮振動	ν ₄ (F ₂) 三重縮重変角振動
ラマン, 赤外活性	R(p), -	R(dp), -	R(dp), IR	R(dp), IR
CH ₄ (CD ₄)	2917(2109)cm ⁻¹	1534(1092)cm ⁻¹	3019(2259)cm ⁻¹	1306(996)cm ⁻¹
SiH ₄	2187	975	2191	914
NH ₄ ⁺ (ND ₄ ⁺)	3042(2214)	1711(1215)	3135(2350)	1403(1066)
CCl ₄	459	217	776	314
SO ₄ ²⁻	981	451	1104	613
ClO ₄ ⁻	928	460	1120	625
PO ₄ ³⁻	938	420	1017	567

(3) 超音速CH₄分子線の飛行時間分布計測と解析

計測によって得られたCH₄分子線飛行時間分布のノズル温度依存性を,式2.177を用いたフィッティング解析の結果と共に図2.72(左)に示す.計測時のノズル内圧力は2~4atmであり,ノズル直径は50μmである.得られたフィッティングパラメータを用い,ゲート関数がデルタ関数の場合の飛行時間分布(真の飛行時間分布)を計算した結果を図2.72(右)に示す.フィッティング解析によって得られた超音速CH₄分子線の特性をHe原子線の場合と同様に表2.4にまとめて示す.なお,E_{c1}とE_{c2}は式2.2に基づき,それぞれ次式を計算した結果を示した.

$$E_{c1} = \frac{16 \times 1.0}{4 \times 0.9 + 16 \times 0.1} \left(\frac{5}{2} \times 0.9 + 4.25 \times 0.1 \right) k_B T_n \quad (\text{式2.184})$$

$$E_{c1} = \frac{16 \times 1.0}{4 \times 0.9 + 16 \times 0.1} \left(\frac{5}{2} \times 0.9 + 4.25 \times 0.1 \right) k_B (T_n - T_g) \quad (\text{式2.185})$$

ここで,5/2及び4.25はそれぞれ一般的に知られているHeとCH₄の定積比熱C_pである¹¹.V_dとT_gをそれぞれ図2.73(a)及び(b)に示し,E_i,E_{c1},及びE_{c2}を図2.74に示す.

2-4 入射分子線の特性評価

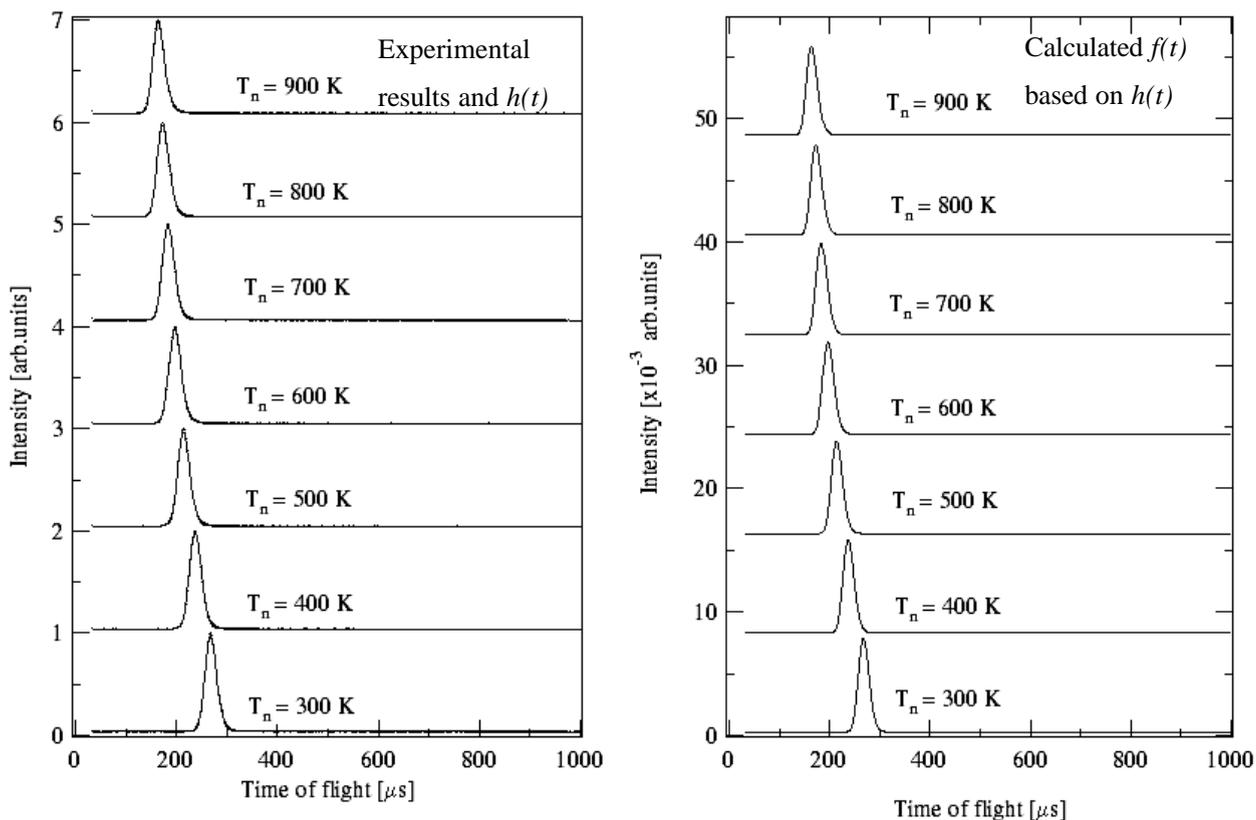


図 2.72 CH₄分子線飛行時間分布のノズル温度依存性

(左) 計測データとフィッティング解析結果 (右) ゲート関数を取り除いた飛行時間分布

表2.4 超音速CH₄分子線の特性

T_n [K]	V_n [m/s]	T_g [K]	E_i [meV]	$E_{e,i}$ [meV]	$E_{e,e}$ [meV]	S	$1.7/S$	DV/V	DE/E
300	1486	7.04	184.1	212.7	207.7	17.4	0.098	0.098	0.195
400	1675	11.9	233.9	283.6	275.2	15.1	0.112	0.115	0.229
500	1853	18.2	286.3	354.5	341.6	13.5	0.126	0.127	0.254
600	2012	25.5	337.4	425.3	407.3	12.4	0.137	0.144	0.288
700	2154	32.9	386.7	496.2	472.9	11.7	0.146	0.155	0.309
800	2281	40.8	433.7	567.1	538.2	11.1	0.153	0.163	0.327
900	2400	50.1	480.2	638.0	602.5	10.5	0.161	0.173	0.345

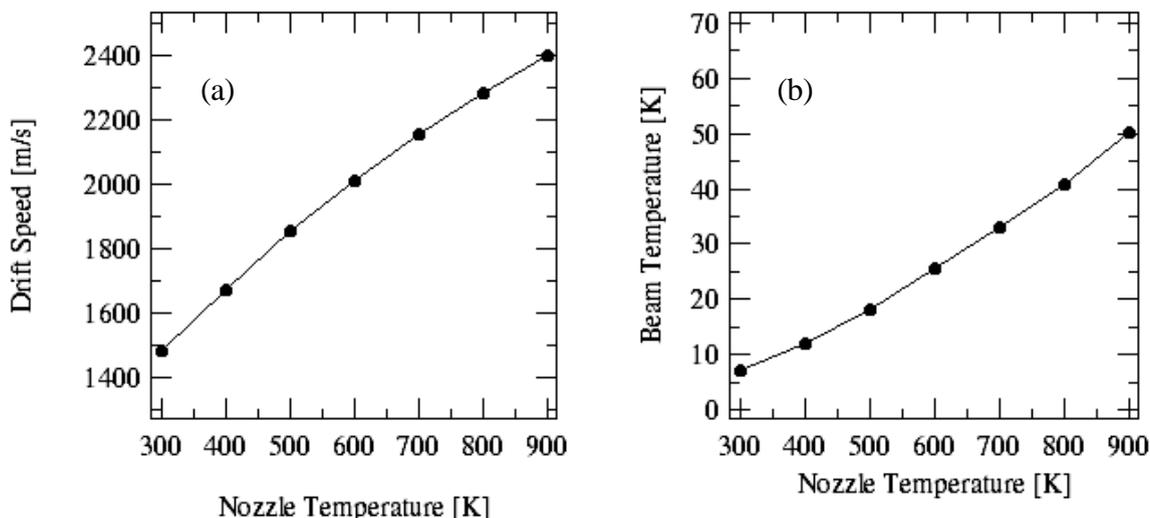


図 2.73 フィッティング解析により得られた(a)ドリフト速度と(b)ビーム温度

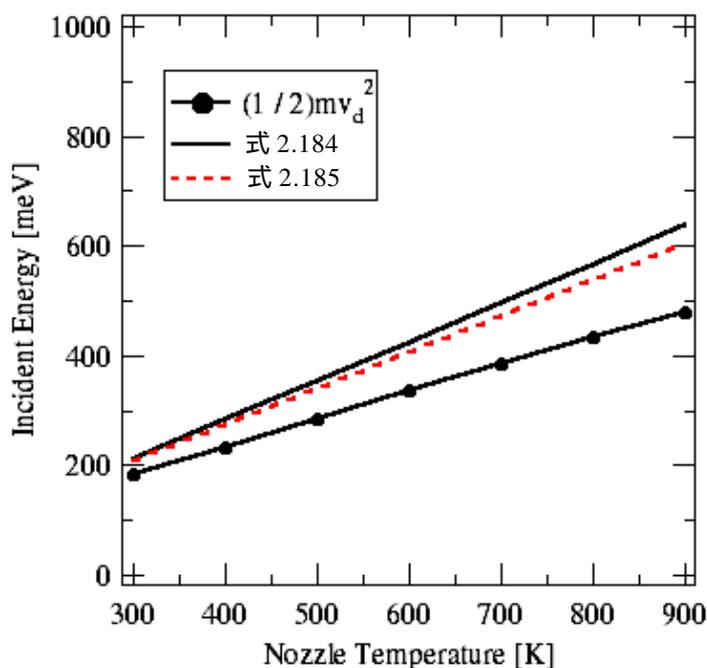


図 2.74 入射エネルギーのノズル温度依存性

(4) 超音速 CH₄ 分子線の特性

本研究で作成した超音速CH₄分子線は，表2.3で示したように単色性 E/E が0.2~0.4程度であり，前項で述べたHeの場合よりも単色性がよいことが分かる．単色性はノズル温度が低い場合（低入射エネルギーの場合）ほど高いことが表2.3から確認できる．また，速度比と V/V の関係（式2.25）がほぼ成り立っていることも確認できる．ドリフト速度（式2.179）をもとに計算した入射エネルギーは，図2.74に示したように，断熱

膨張におけるエネルギー移動が完全な場合に予測されるエネルギー（式2.184）よりも特に高入射エネルギーにおいて低くなっていることが分かる．また，断熱膨張後のビームの温度を考慮した場合のエネルギー（式2.185）と比べても小さいことが分かる．この違いの主な要因は前項で述べたHeの場合と同じであり，補正をしていない誤差（トリガー信号の遅れとイオン検出時間に起因する誤差）によるものであると考えられる．特に CH_4 の場合はこの誤差が大きくなっていることが予想される．以下でこの誤差に関する詳細と補正について述べ， CH_4 の振動励起状態と流量についてそれぞれ述べる．

CH_4 の並進エネルギーに関する補正をしていない誤差の影響

補正をしていない誤差のうち，トリガー信号に起因する誤差の値はHeの場合（本節B）と同じ値であるが，イオン検出時間に関してはHeの場合よりも長いことが予想される．これは，四重極質量分析器においてイオン化された後に加速電圧12Vで四重極ポール125mmを通過する時間（ここが最も時間がかかる所）が，Heの場合は $5\ \mu\text{s}$ であるのに対し， CH_4 の場合には $10.4\ \mu\text{s}$ となるためである．いま，時間軸のずれが $10\ \mu\text{s}$ であると仮定をし（本当は95頁で述べたように誤差の相殺によりもう少し少ないことが予想される），計測した飛行時間分布にこのずれの補正を加えた結果を図2.75に示す．補正後のデータは計算式による予測と近い値になっているが，計算式よりもエネルギーが低いことも分かる．補正後のデータと計算値との違いは，補正が完全ではないということに加え， T_g が T_v とは異なるためであることが考えられる²³． CH_4 分子の場合，内部エネルギーとして表2.3に示したような9つの振動モードを持っており，これらは断熱膨張時には緩和されない（第2章参照）．従って T_g には， T_v と T に加えて T_v に起因するエネルギー広がり情報が含まれ，各温度の違いが上述の計算値と補正後データとの違いに現れていると考えられる．

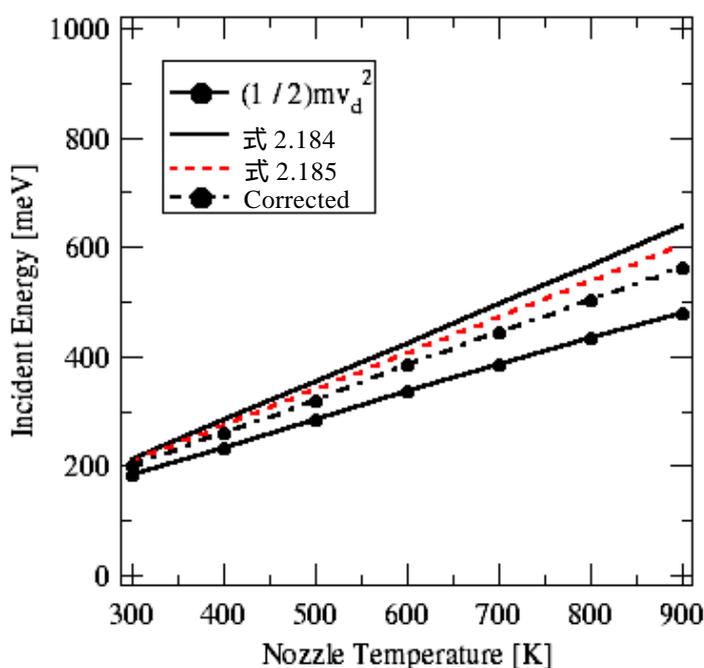


図 2.75 入射エネルギーのノズル温度依存性

振動エネルギー状態

第2章で述べたように超音速分子線の振動エネルギー状態は、ほぼノズルの温度によって決まるBoltzmann分布のままである。1次元の調和振動子のエネルギー固有値は次式で表される¹⁾。

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (\text{式2.186})$$

系の温度が T のときに、量子数 n の振動モードが励起される確率 f_n は次式で表される¹⁾。

$$f_n = \frac{\exp\{- (n + 1/2)h\nu\} / kT}{\sum_{m=0}^{\infty} \exp\{- (m + 1/2)h\nu\} / kT} = \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right\} \exp\left(-n\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (\text{式2.187})$$

従ってノズル温度 T_n のときに、ある振動モード E_{vib} が基底準位($n=0$)に存在する確率は次式のようになる。

$$f_0 = 1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) = 1 - \exp\left(-\frac{E_{vib}}{kT_n}\right) \quad (\text{式2.188})$$

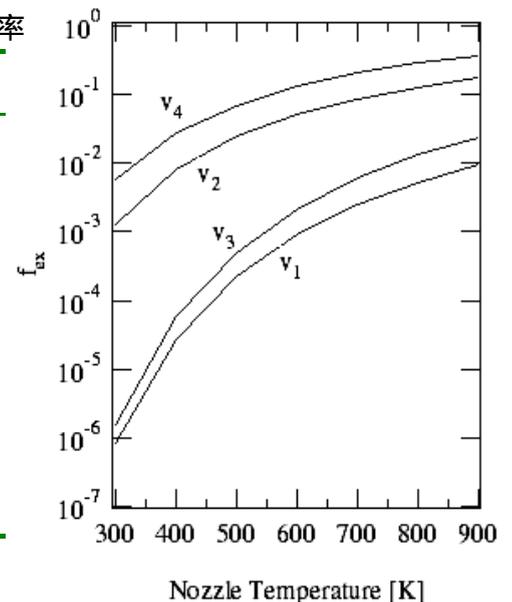
これは、振動を励起せずに基底状態にとどまっている確率である。従って、この確率を1から引いてやれば、あるノズル温度 T_n において E_{vib} の振動モードを励起する確率 f_{ex} が次のように求まる。

$$f_{ex} = 1 - f_0 = \exp\left(-\frac{E_{vib}}{kT_n}\right) \quad (\text{式2.189})$$

ここでは、式2.189で表される基底状態以外にいる確率を振動励起確率として求めた。表2.5にノズル温度で決まる CH_4 の各振動モードの励起確率を図と共に示す。括弧の中の数字は各モードの縮退数である。表示した確率は各々の確率に縮退数をかけたものである。

表2.5 ノズル温度で決まる CH_4 の各振動モードの励起確率

T_n [K]	ν_1 (1)	ν_2 (2)	ν_3 (3)	ν_4 (3)
300	8.39×10^{-7}	1.28×10^{-3}	1.55×10^{-6}	5.71×10^{-3}
400	2.77×10^{-5}	8.03×10^{-3}	5.77×10^{-5}	2.74×10^{-2}
500	2.26×10^{-4}	2.42×10^{-2}	5.06×10^{-4}	7.00×10^{-2}
600	9.16×10^{-4}	5.05×10^{-2}	2.15×10^{-3}	1.31×10^{-1}
700	2.49×10^{-3}	8.54×10^{-2}	6.06×10^{-3}	2.05×10^{-1}
800	5.26×10^{-3}	1.27×10^{-1}	1.32×10^{-2}	2.87×10^{-1}
900	9.43×10^{-3}	1.72×10^{-1}	2.40×10^{-2}	3.72×10^{-1}



超音速CH₄分子線の流量

化学反応を研究する場合，反応ガスの単位面積における単位時間あたりの衝突数（流量）を見積もることは必要不可欠であり，極めて重要な点である．超音速分子線の流量は式2.35で与えられ（2-2節参照），指向性を考慮し，計測される圧力からアパーチャー位置における流量減少量を見積もり，試料表面上での流量を厳密に見積もることも可能であるが，本研究では分子線導入時の散乱室（2-3節参照）内の圧力変動をもとに以下のように流量を見積もった．なお，本研究のように混合ガスを用いる場合，一般的に分子流の中心軸から外側にかけての空間的なガス分子の混合比が均一ではなく異なることが知られているが²¹，本研究では密度が均一であると仮定して流量を見積もった．

散乱室内の到達圧力を P_0 [Torr]，分子線導入時の平衡圧力を P_1 [Torr]，散乱室内に放出される気体の量を Q [Torr l/s]，散乱室内に放出された気体に対する排気速度を S [l/s]とする．このとき P_1 と P_0 には次のような関係が成り立つ．

$$P_1 = \frac{Q}{S} + P_0 \quad (\text{式2.190})$$

P_1 はCH₄の分圧 P_{CH_4} とHeの分圧 P_{He} の和で表されるが，真空計ゲージの感度は気体種によって異なるため，感度係数を考慮した次式のような形になる

$$P_1 = 1.58P_{CH_4} + 0.221P_{He} \quad (\text{式2.191})$$

排気速度も気体種によって異なり，本装置の散乱室の排気系ではCH₄の排気速度が560 [l/s]，Heの排気速度が420 [l/s]である．従って式2.190より各々のガスの分圧は次式で与えられる．

$$P_{CH_4} = \frac{Q_{CH_4}}{560} + P_0 \quad (\text{式 2.192})$$

$$P_{He} = \frac{Q_{He}}{420} + P_0 \quad (\text{式 2.193})$$

ここで Q_{CH_4} 及び Q_{He} はそれぞれ散乱室内へのCH₄及びHeの放出量である．従って Q_{CH_4} と Q_{He} の関係は混合比の割合（He:CH₄=90:10）と対応しており次式で表される．

$$Q_{He} = 9Q_{CH_4} \quad (\text{式 2.194})$$

以上の関係式より求まる Q_{CH_4} が単位時間あたりに散乱室に放出されるCH₄の量[Torr l/s]である．従って1[Torr l/s]= 3.295×10^{19} [molecules/s]の関係，及びビームスポット径3mmから求まる面積7.07mm²より，単位時間あたりに単位面積に衝突するCH₄の個数を見積もることができる．本研究では実験条件によって異なるが，どの場合も $1.0 \sim 3.0 \times 10^{15}$ [molecules/(cm²·s)]の範囲内にある．なお，本研究で用いたC₂H₆及びArの流量（3-5節参照）では，上述のイオンゲージ感度と S をArの場合はそれぞれ1.34と420に，C₂H₆の場合はそれぞれ2.58と560として散乱室圧力から計算することで見積もった．

D . 超音速C₂H₆分子線の特性評価

本研究ではHe原子と混合したC₂H₆分子(混合比, He: C₂H₆=90:10, C₂H₆の純度99.99%以上, 高千穂商事株式会社)を用いた. 以下でC₂H₆分子の結合状態と内部エネルギー状態について簡単にまとめた後, 本研究で行った超音速C₂H₆分子線の特性評価について述べる.

(1) C₂H₆分子の結合状態

C₂H₆分子は融点-183.6, 沸点-89.0 の無色の可燃性気体であり, メチル基(CH₃-) 2つが結合した構造をしている. それぞれの炭素原子の電子状態は本節Cで述べたCH₄の場合と同じで, sp³ hybrid orbitalである. 各 hybrid orbitalが3つの水素原子及びメチル基とそれぞれ結合することでC₂H₆分子を構成している.

298KにおけるH₃C-CH₃の結合解離エンタルピーは368kJmol⁻¹ (3.831eV)である¹¹.

(2) C₂H₆分子の内部エネルギー状態

C₂H₆分子はD_{3d}に属するねじれ形配座の分子である(結合は軸対称であるので回転でき, 水素同士がもっとも離れるねじれ型配座がエネルギー的に安定である)¹¹. 回転励起のエネルギー準位幅はJが50以下において0.1~10meVであることが知られている. 一方, 振動エネルギーには表2.6(1cm⁻¹=0.124meV)に示すように12個の振動モードが知られており, meV表示に直すとそれぞれ, ν₁=366.3meV(1), ν₂=123.4meV(1), ν₃=172.1meV(1), ν₄=35.8meV(1), ν₅=359.1meV(1), ν₆=171.0meV(1), ν₇=368.2meV(2), ν₈=182.0meV(2), ν₉=147.6meV(2), ν₁₀=370.1meV(2), ν₁₁=182.2meV(2), ν₁₂=101.9meV(2)である(括弧内の数字は縮退度である). エタン分子の振動励起確率については次項で述べる.

表 2.6 C₂X₆ エタン形分子の振動⁷⁹

振動形						
振動の名称と対称性	ν ₁ (A _{1g}) 全対称CX伸縮振動	ν ₂ (A _{1g}) 全対称CC伸縮振動	ν ₃ (A _{1g}) 全対称CX ₃ 変角振動	ν ₄ (A _{1g}) ねじれ振動	ν ₅ (A _{1g}) CX伸縮振動	ν ₆ (A _{1g}) CX ₃ 変角振動
ラマン, 赤外活性	R(p), -	R(p), -	R(p), -	-, -	-, IR	-, IR
C ₂ H ₆ (C ₂ D ₆)	2954(2483)cm ⁻¹	995(843)cm ⁻¹	1388(1155)cm ⁻¹	289(208)cm ⁻¹	2896(2487)cm ⁻¹	1379(1077)cm ⁻¹
C ₂ Cl ₆	431	975	170	61	675	372
C ₂ Br ₆	255	940	120	51	559	254

$\nu_7(E_g)$ CX 伸縮振動	$\nu_8(E_g)$ XCX 変角振動	$\nu_9(E_g)$ XCC 変角振動	$\nu_{10}(E_u)$ CX 伸縮振動	$\nu_{11}(E_u)$ XCX 変角振動	$\nu_{12}(E_u)$ XCC 変角振動
R(dp), -	R(dp), -	R(dp), -	-, IR	-, IR	-, IR
2969(2226) cm^{-1} 859 768	1468(1041) cm^{-1} 340 204	1190(970) cm^{-1} 223 139	2985(2235) cm^{-1} 778 656	1469(1081) cm^{-1} 271 168	822(594) cm^{-1} 114 82

(3) 超音速 C_2H_6 分子線の飛行時間分布計測と解析

計測によって得られた C_2H_6 分子線飛行時間分布のノズル温度依存性を、式 2.177 を用いたフィッティング解析の結果と共に図 2.76(左)に示す。計測時のノズル内圧力は 2 ~ 3atm であり、ノズル直径は $50\ \mu\text{m}$ である。得られたフィッティングパラメータを用い、ゲート関数がデルタ関数の場合の飛行時間分布(真の飛行時間分布)を計算した結果を図 2.76(右)に示す。フィッティング解析によって得られた超音速 C_2H_6 分子線の特性を He 原子線や CH_4 分子線の場合と同様に表 2.7 にまとめて示す。なお、 E_{c1} と E_{c2}

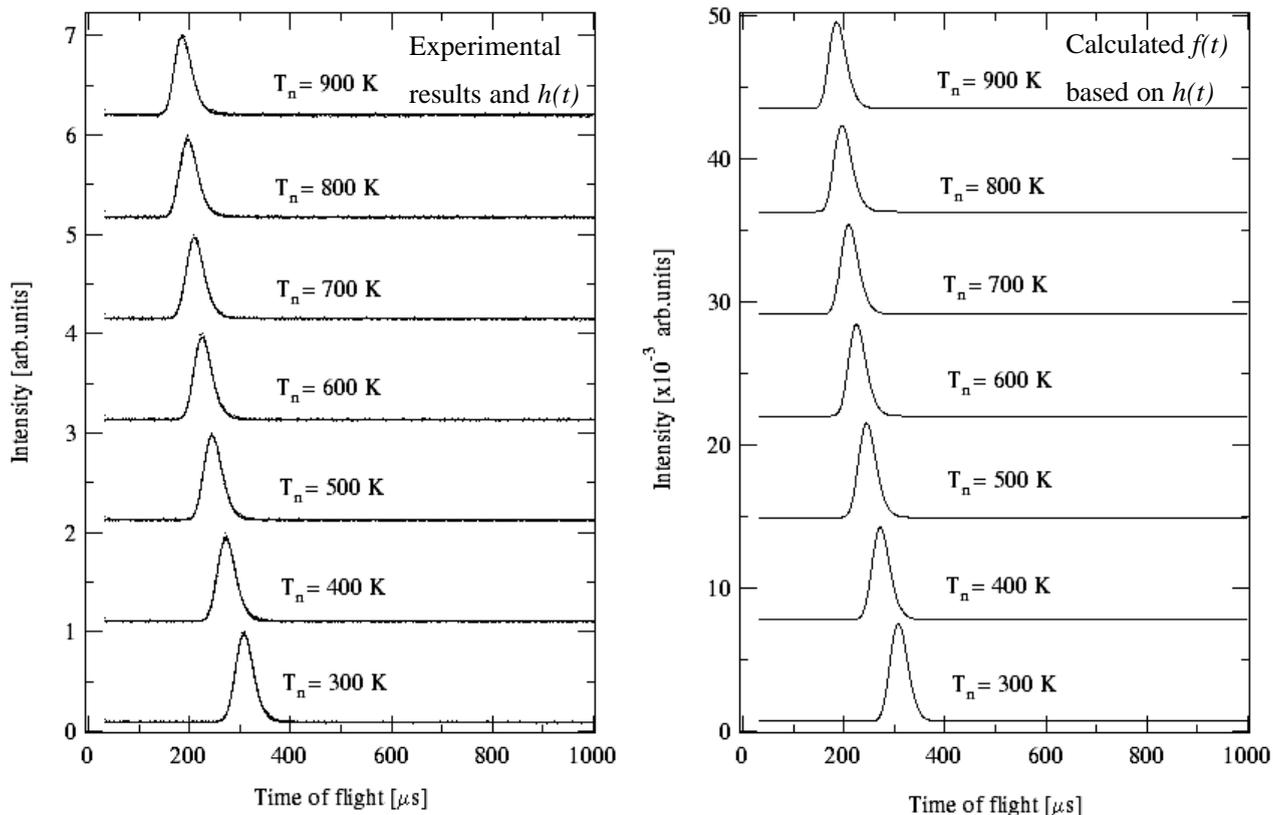


図 2.76 C_2H_6 分子線飛行時間分布のノズル温度依存性

(左) 計測データとフィッティング解析結果 (右) ゲート関数を取り除いた飛行時間分布

2-4 入射分子線の特性評価

は式2.2に基づき，それぞれ次式を計算した結果を示した．

$$E_{c1} = \frac{30 \times 1.0}{4 \times 0.9 + 30 \times 0.1} \left(\frac{5}{2} \times 0.9 + 6.33 \times 0.1 \right) k_B T_n \quad (\text{式2.195})$$

$$E_{c1} = \frac{30 \times 1.0}{4 \times 0.9 + 30 \times 0.1} \left(\frac{5}{2} \times 0.9 + 6.33 \times 0.1 \right) k_B (T_n - T_g) \quad (\text{式2.196})$$

ここで， $5/2$ 及び 6.33 はそれぞれ一般的に知られている He と C_2H_6 の定積比熱 C_p である¹¹． V_d と T_g をそれぞれ図 2.77(a) 及び (b) に示し， E_i ， E_{c1} ，及び E_{c2} を図 2.78 に示す．なお

表2.7 超音速 C_2H_6 分子線の特性

T_n [K]	V_d [m/s]	T_g [K]	E_i [meV]	E_{c1} [meV]	E_{c2} [meV]	S	$1.7/S$	DV/V	DE/E
300	1284	19.24	257.9	338.6	316.9	12.5	0.14	0.14	0.28
400	1446	32.25	327.3	451.5	415.1	10.9	0.16	0.15	0.31
500	1601	49.49	401.1	564.4	508.5	9.70	0.18	0.18	0.35
600	1739	67.58	473.3	677.2	601.0	9.01	0.19	0.19	0.37
700	1860	90.11	541.8	790.1	688.4	8.36	0.20	0.19	0.39
800	1977	116.3	611.6	903.0	771.7	7.81	0.22	0.21	0.43
900	2087	135.4	681.8	1015.9	863.0	7.65	0.22	0.22	0.43

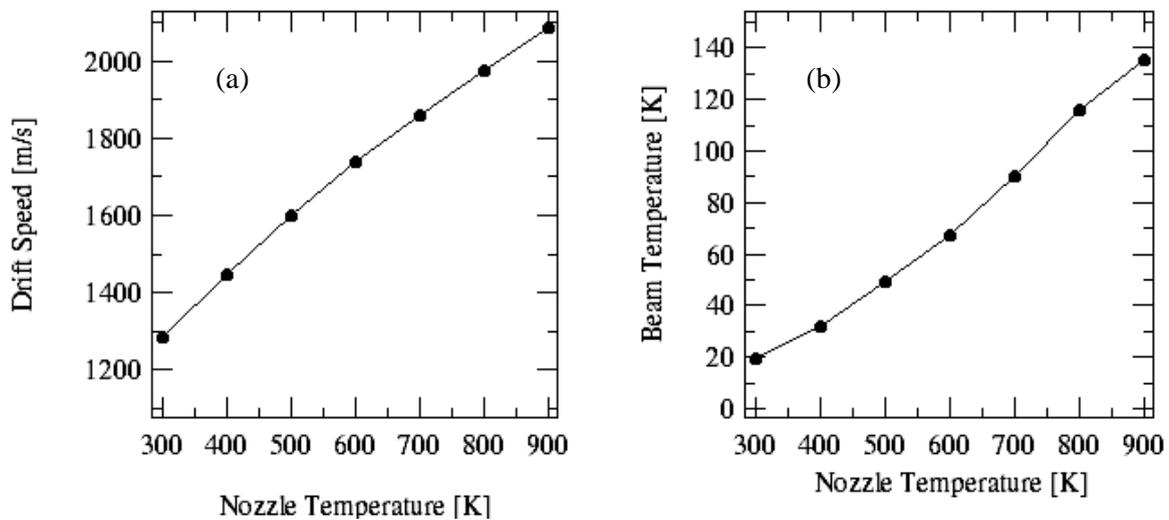


図 2.77 フィッティング解析により得られた(a)ドリフト速度と(b)ビーム温度

図 2.78 の “corrected” は、本節 B や C で議論をした誤差を補正 (C_2H_6 分子が四重極質量分析器においてイオン化された後に加速電圧 12V で四重極ポール 125mm を通過する時間 $14.3 \mu s$ を補正) して表した計測データである。

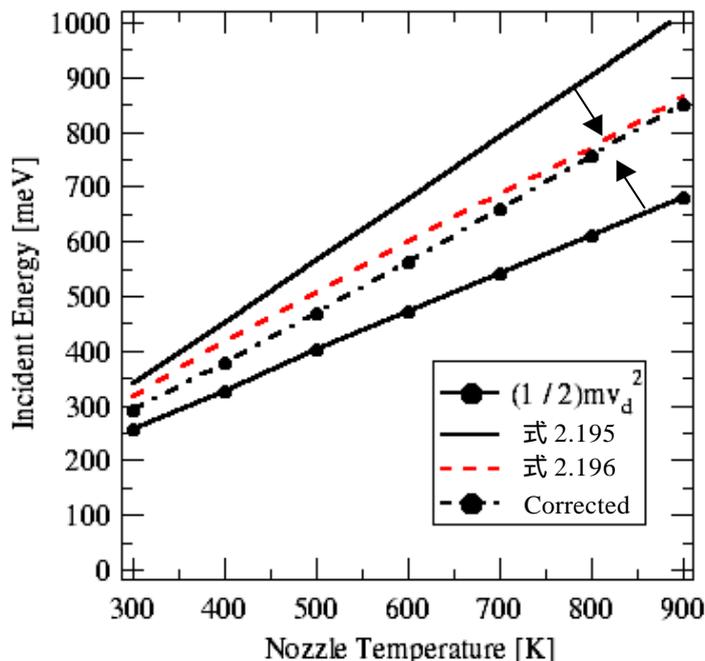


図 2.78 入射エネルギーのノズル温度依存性

(4) 超音速 C_2H_6 分子線の特性

本研究で作成した超音速 C_2H_6 分子線は、表 2.7 で示したように単色性 E/E_0 が 0.3 ~ 0.4 程度であり、前項で述べた He や CH_4 の場合よりは単色性が劣っていることが分かる。単色性はノズル温度が低い場合（低入射エネルギーの場合）ほど高いことが表 2.7 から確認できる。また、 C_2H_6 の場合にも速度比と V/V_0 の関係（式 2.25）がほぼ成り立っていることが確認できる。ドリフト速度（式 2.179）をもとに計算した入射エネルギーは、図 2.78 に示したように、断熱膨張におけるエネルギー移動が完全な場合に予測されるエネルギー（式 2.195）よりも特に高入射エネルギーにおいて低くなっていることが分かる。また、断熱膨張後のビームの温度を考慮した場合のエネルギー（式 2.196）と比べても小さいことが分かる。この違いの主な要因は本節 B や C で述べた場合と同じであり、補正をしていない誤差（トリガー信号の遅れとイオン検出時間に起因する誤差）によるものであると考えられる。 C_2H_6 の計測データに補正を施した結果は、計算式による予測と近い値になっている（図 2.78）。ただし完全に等しくはなく、計算式よりもエネルギーが低くなっている。これは本節 C で述べた CH_4 の場合と同様に、補正の不完全性や T_{\perp} 、 T_{\parallel} によるものであると考えられる（本節 C 参照）。

以下で C_2H_6 の振動励起について述べる。なお、流量に関しては本節 C と重複するた

め省略する．

振動エネルギー状態

表2.8及び図2.79にノズル温度で決まるC₂H₆の各振動モードの励起確率を示す．計算は式2.189を用いて行った．括弧の中の数字は各モードの縮退数である．表示した確率は各々の確率に縮退数をかけたものである．

表2.8 ノズル温度で決まるC₂H₆の各振動モードの励起確率

T_n [K]	ν_1 (1)	ν_2 (1)	ν_3 (1)	ν_4 (1)	ν_5 (1)	ν_6 (1)
300	7.88×10^{-7}	8.45×10^{-3}	1.28×10^{-3}	2.50×10^{-1}	9.27×10^{-7}	1.34×10^{-3}
400	2.65×10^{-5}	2.79×10^{-2}	6.79×10^{-3}	3.54×10^{-1}	2.99×10^{-5}	7.01×10^{-3}
500	2.18×10^{-4}	5.70×10^{-2}	1.84×10^{-2}	4.36×10^{-1}	2.40×10^{-4}	1.89×10^{-2}
600	8.88×10^{-4}	9.19×10^{-2}	3.58×10^{-2}	5.00×10^{-1}	9.63×10^{-4}	3.66×10^{-2}
700	2.42×10^{-3}	1.29×10^{-1}	5.77×10^{-2}	5.52×10^{-1}	2.60×10^{-3}	5.87×10^{-2}
800	5.14×10^{-3}	1.66×10^{-1}	8.23×10^{-2}	5.95×10^{-1}	5.47×10^{-3}	8.37×10^{-2}
900	9.24×10^{-3}	2.04×10^{-1}	1.09×10^{-1}	6.30×10^{-1}	9.75×10^{-3}	1.10×10^{-2}

T_n [K]	ν_7 (2)	ν_8 (2)	ν_9 (2)	ν_{10} (2)	ν_{11} (2)	ν_{12} (2)
300	1.30×10^{-6}	1.75×10^{-3}	6.63×10^{-3}	1.21×10^{-6}	1.74×10^{-3}	3.88×10^{-2}
400	4.59×10^{-5}	1.02×10^{-2}	2.76×10^{-2}	4.34×10^{-5}	1.01×10^{-2}	1.04×10^{-2}
500	3.89×10^{-4}	2.93×10^{-2}	6.51×10^{-2}	3.72×10^{-4}	2.91×10^{-2}	1.88×10^{-2}
600	1.62×10^{-4}	5.92×10^{-2}	1.15×10^{-1}	1.56×10^{-3}	5.90×10^{-2}	2.79×10^{-2}
700	4.47×10^{-3}	9.79×10^{-2}	1.73×10^{-1}	4.33×10^{-3}	9.75×10^{-2}	3.69×10^{-2}
800	9.58×10^{-3}	1.43×10^{-1}	2.35×10^{-1}	9.32×10^{-3}	1.42×10^{-1}	4.56×10^{-2}
900	1.73×10^{-3}	1.91×10^{-1}	2.98×10^{-1}	1.69×10^{-2}	1.91×10^{-1}	5.38×10^{-2}

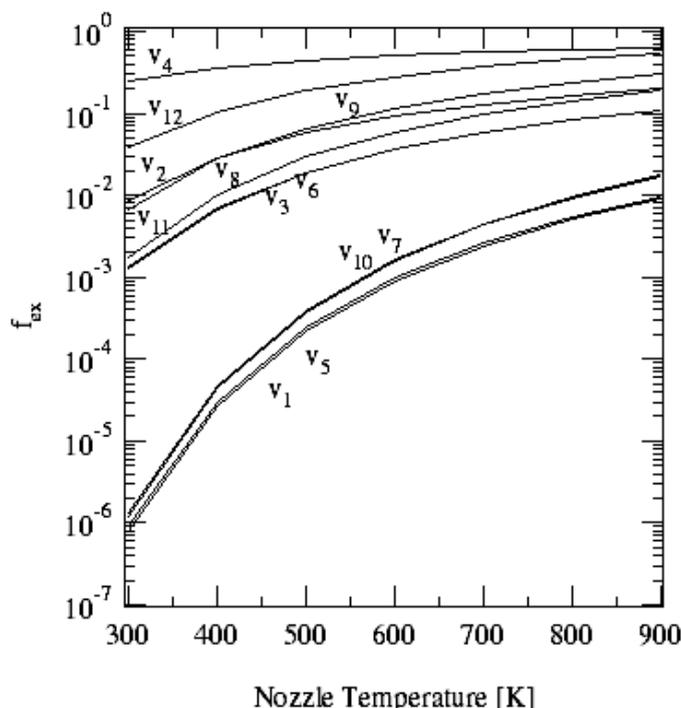


図 2.79 振動励起確率のノズル温度依存性

E . 付録 (散乱分子線飛行時間分布の解析方法)

これまで述べてきた内容は入射分子線の飛行時間計測の解析をもとにした議論であるが，本研究では散乱分子線の飛行時間分布も計測している．2-2 節や 2-3 節で述べたように，散乱分子線の飛行時間分布計測は入射分子線の計測とは全く異なるものである．ここでは得られる計測結果に対して本研究で行う解析について具体的に述べる．

計測されるデータ

計測の原理は 2-2 節 B(2) で述べた通りである．相互相関チョッパーを用いて散乱分子線飛行時間分布計測を行うと，図 2.80 のようなデータが得られる．これが 61 頁の式 2.124 で示した $N(t)$ である．

擬ランダム関数

解析にあたって，本チョッパーの配列関数に対応した (式 2.125 参照) 擬ランダム関数 $R(t)$ を用いる． $R(t)$ は既に述べたように -1 と 1 が擬ランダムに配列した関数である．図 2.81 に $R(t)$ を示す．

相互相関

これらを用い，式 2.126 (62 頁) で詳細に示したように相互相関 $C(t)$ をコンピュータ上で計算させて求める．図 2.82 に示したような $I(t)$ が得られる．

計測データの補正

この時点で入射分子線の場合と同様にフォトダイオードと

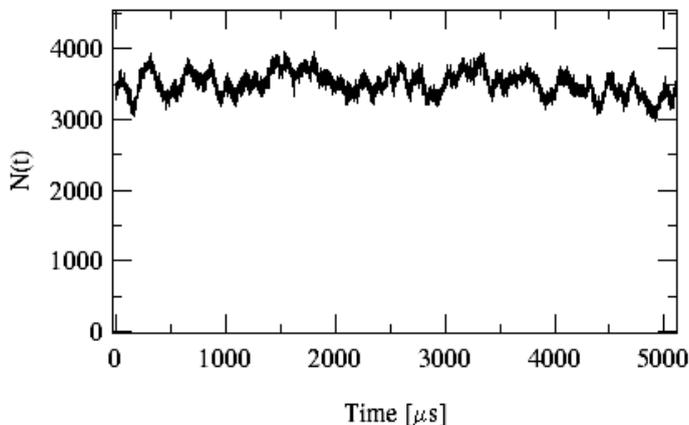


図 2.80 計測で得られるデータ

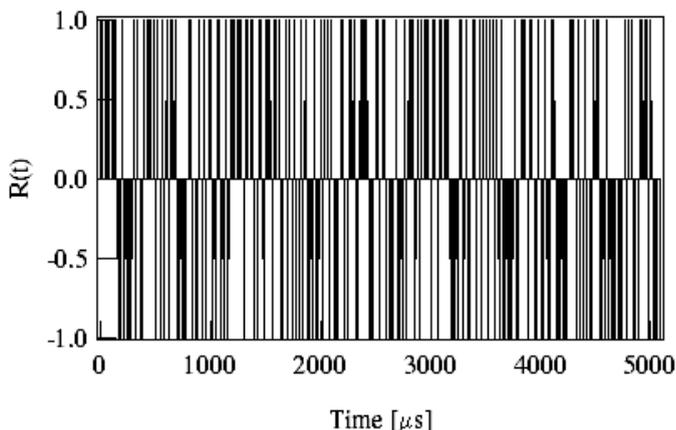


図 2.81 本研究で用いた擬ランダム関数

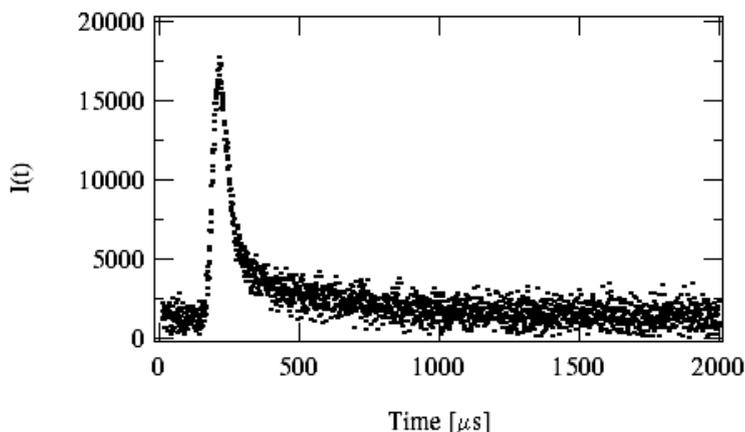


図 2.82 相互相関より求まる分布

フォトトランジスタ軸やチョッパー軸、及びビームライン軸のずれに起因する誤差を90頁に示した方法で補正する。

計測データの解析

計測されるデータには2-2B節で述べたように、様々な散乱過程を経た分子が含まれるようになる。従って入射分子線の場合と同じように単純にSMB分布でフィッティング解析を行えば良いというわけにはいかない。

ここで示している計測結果(3-3節参照)の場合、表面で一時的にトラップされた後に散乱する分子(Maxwell-Boltzmann分布成分)と直接衝突散乱する分子(Shifted Maxwell-Boltzmann分布成分)とが混在している分布であると解釈できる。前者は式2.12で表され、後者は式2.16で示される。従って、この計測結果を解析するために用いる関数としては次式のような関数が妥当であると考えられる。

$$I(t) = \int z(t-\tau)S(\tau)d\tau \tag{式 2.197}$$

ここで、 $z(t)dt = \left\{ at^{-4} \exp\left[-\frac{m(l/t-u)^2}{2k_B T_g}\right] + bt^{-4} \exp\left[-\frac{m(l/t)^2}{2k_B T_s}\right] \right\} dt$ 、 $S(t)$ はチョッパー

のゲート関数(2-4節A参照)、 t は飛行時間、 l は飛行距離、 m は CH_4 の質量、 k はボルツマン定数、 T_s は表面温度であり、 a, b, u 及び T_g がFitting解析で変化させるパラメータである。

式2.197を用いてフィッティング解析をした結果を図2.83(a)に示す。式2.197の各項で与えられるShifted Maxwell-Boltzmann分布とMaxwell-Boltzmann分布を細線で共に示した。

ゲート関数を除いたそれぞれの分布を図2.83(b)に示す。これが解析結果として求まる飛行時間分布 $z(t)$ と(62頁参照)それぞれの分布成分である。

なお、本研究では散乱分子線飛行時間分布の解析において2-4節B~Dで議論したイオン化室通過後に検出されるまでの時間やトリガー信号の遅れなどは考慮していない。

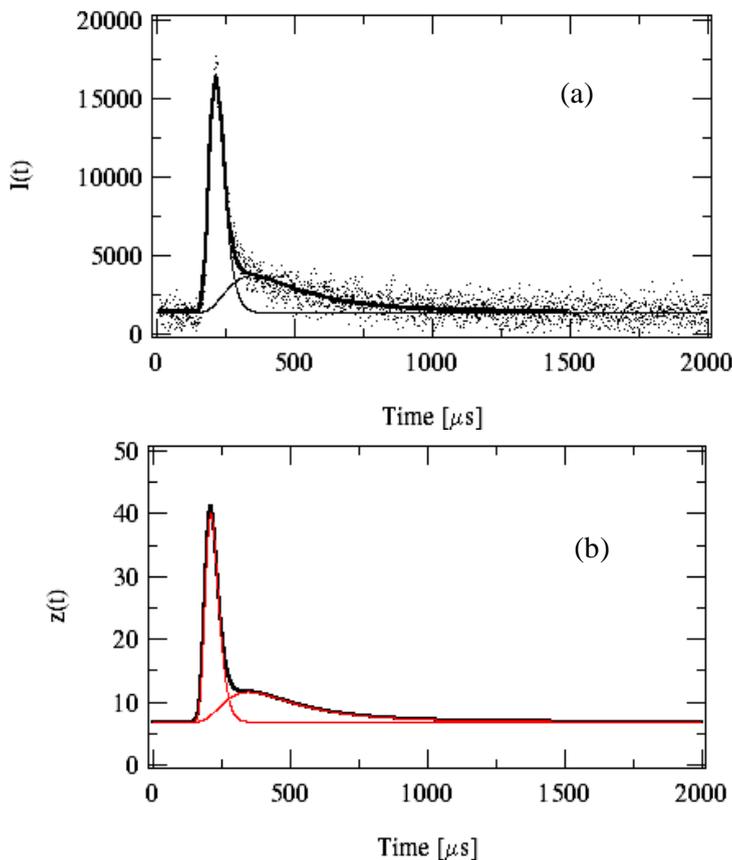


図 2.83 飛行時間分布解析

第3章

気体 - 表面間相互作用に及ぼす 表面電子状態の影響

気体 - 表面間の相互作用は、表面の電子状態に強く依存すると考えられる。本研究ではCs原子の吸着及びO原子の吸着によって電子状態を大幅に改質したPt(111)表面を作成し、各表面でのCH₄分子の解離吸着反応や非弾性衝突過程に及ぼす電子状態改質の影響を超音速分子線計測技術、及び補助的な表面計測技術によって明らかにした。本章は5節により構成されている。基板として用いたPt(111)表面の清浄化について3-1節で述べる。Cs吸着表面の作成と評価、及びCH₄分子との相互作用についてそれぞれ3-2節と3-3節で述べる。同様にO吸着表面に関してそれぞれ3-4節と3-5節で述べる。

3-1 Pt(111)表面の清浄化

Pt(111)単結晶表面は純度が99.99%のMaterial-Technologie&Kristalle社製である(直径10mm, 厚さ1mm)。Firma Mateck社により面方位精度2°及び0.4°以内に機械研磨したものを、それぞれCs吸着表面及び酸素吸着表面の基板として用いた。白金に関する詳細^{11,80,81}及びPt(111)表面の実格子と逆格子の概念図を図3.1と図3.2にそれぞれ示す。Pt(111)表面の清浄化とその評価について以下でそれぞれ述べる。

A. 清浄化処理

Pt(111)表面を清浄化するために、超高真空中で試料表面を750Kに加熱しAr⁺イオンを入射エネルギー500eVで照射して表面上の不純物を除去した(スパッタリング)。その後、試料表面を1000Kまで加熱し、スパッタリングによりできた表面の原子オーダーの歪み(欠陥など)⁸²を焼きなまして平坦化した(アニーリング)。清浄化処理開始

3-1 Pt(111)表面の清浄化

段階では、アニーリング作業に伴い Pt バルクから表面への炭素原子の析出が確認された。従って、吸着物のない平坦な表面になるまで、スパッタリングとアニーリングを何度も繰り返して行った。

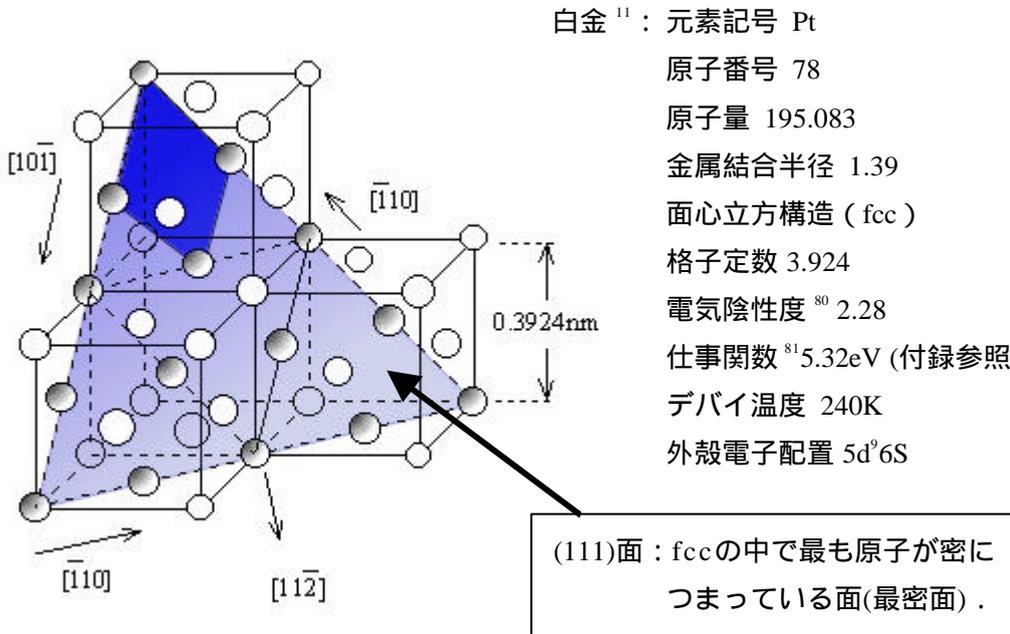


図 3.1 白金に関する詳細

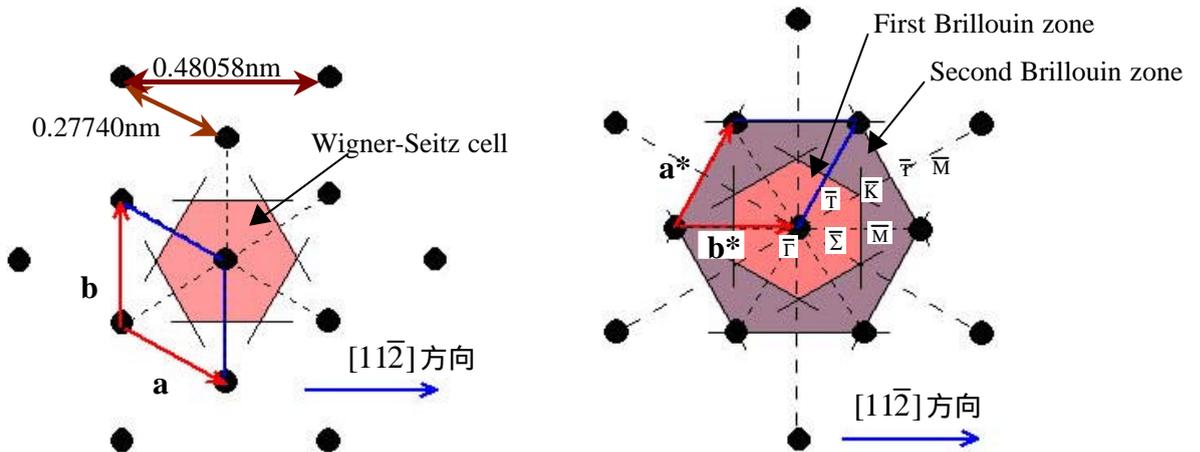


図 3.2 Pt(111)表面の実格子(左)と逆格子(右)

実格子の基本並進ベクトルを \mathbf{a} と \mathbf{b} で、逆格子の基本並進ベクトルを \mathbf{a}^* と \mathbf{b}^* で示す。表面垂直方向では、Pt(111)の表面層変位 (surface relaxation) は +1% である¹¹。つまり 1 原子層と 2 原子層間の面間隔が Pt 内部の平行な原子面間隔よりも 1% 広い。

B. 清浄表面の評価

LEED 観察によってシャープな Pt(111)の回折スポットが確認されること, AES 計測によって Pt 以外の構成元素に起因するオージェ電子が検出されないこと, 及び表面の吸着物や欠陥の存在に非常に敏感な He 原子線散乱強度角度分布計測でシャープな (高強度で半値幅の狭い) 0 次の回折ピークが得られることにより表面の清浄性を確認した.

清浄 Pt(111)表面での LEED 像と AES スペクトル, 及び He 原子線散乱強度角度分布を図 3.3 と図 3.4 にそれぞれ示す. LEED 像には fcc(111)面に対応した回折ピークのみがシャープに現れている. 主な不純物として AES スペクトルに現れる炭素ピーク (C: KLL272eV)は, 清浄化後には無視できる程度に減少していることがわかる. 清浄 Pt(111)表面からの He 原子線散乱強度角度分布には, シャープな 0 次の回折ピーク (半値幅は装置の角度分解能 0.5° と同程度)のみが現れ, 高次の回折ピークは現れてはいない. これは表面に不純物が存在せず, また He 原子と Pt(111)表面の相互作用を記述するポテンシャルエネルギー表面 (PES) の凹凸が非常に小さいことを示している. PES は表面の電荷密度の分布を強く反映した形状となるため, Pt のような金属表面では伝導電子による電荷密度の非局在化¹によって平坦な形状になる. とりわけ(111)面は fcc 構造の中で最も原子密度の高い最密面であるため (図 3.1 参照), He 原子線の高次の回折ピークは極めて現れにくいことが知られている⁸⁴.

なお, fcc(111)面のような平坦な表面から He 原子線の高次の回折ピークを検出するためには, エネルギー分布幅の狭い分子線 ($Dv/v=1\%$ 程度), 角度広がりが小さい装置 (0.4° 程度), 角度分解能の高い回転精度 (0.1° 程度), 幅広いダイナミックレンジで検出できる検出機構 (10^5 程度のダイナミックレンジ), 超高真空, 表面温度を精度よく迅速に増減できるサンプル温度制御機構 (清浄化後に短時間で約 150K 程度まで冷却), 及び 極めてステップ密度の低い清浄表面を用意することが必要となる^{85-87, 57}. このうち

は 2-2 節(4)で述べた可干渉長の良い条件に対応している. これらの要件は本研究で用いた装置でも改造を施せば実現可能であるが, 図 3.1 で示した回折計測では と と が不十分であるため高次の回折ピークが検出されない結果となっている. なお, 上述の要件を満たした Bortolani 達の計測とその解析によると⁸⁶, 入射エネルギー 32meV の He 原子線で見積もった清浄 Pt(111)表面の $\langle 112 \rangle$ 方位 ($\bar{\Sigma}$) の PES の周期的凹凸振幅は約 0.002 である. 一方, 入射エネルギー 107meV の He 原子線を用いた場合は, 同じ方向の PES の周期的凹凸振幅が 0.01 となることが Lee 達の計測から報告されている⁸⁷. 見積もられる凹凸振幅の違いは, 入射 He 原子線のエネルギーによって決まる相互作用領域の違いと, 凹凸を見積もる際の解析モデルの違いによるものであると解釈されている⁸⁶が, いずれにしる非常に小さい凹凸であることが確認できる.

3-1 Pt(111)表面の清浄化

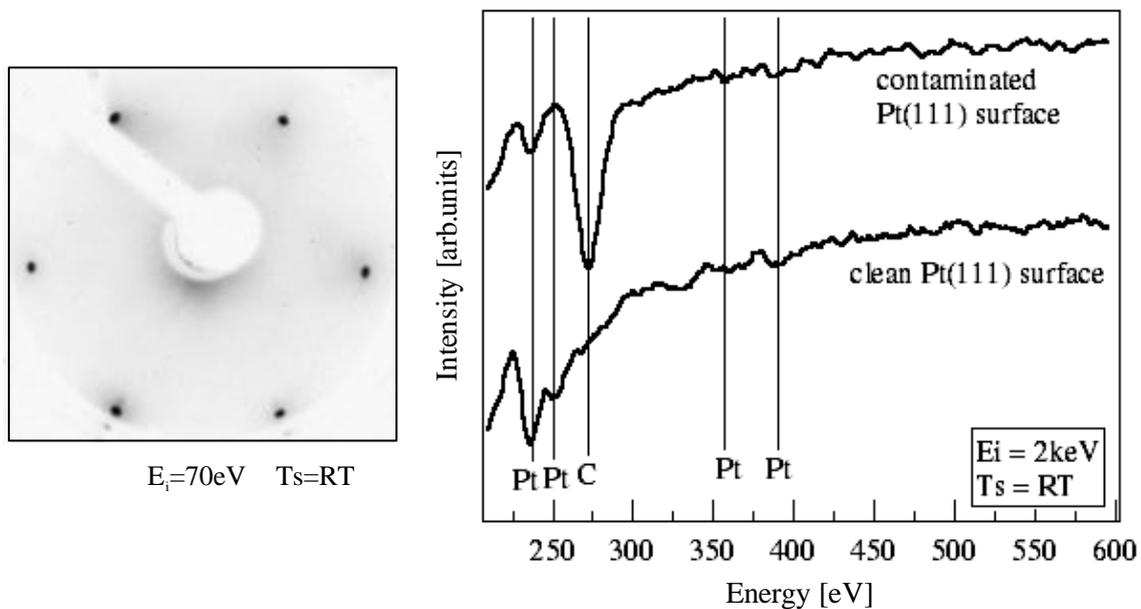


図 3.3 清浄 Pt(111)表面の LEED 像(左)と AES スペクトル(右)

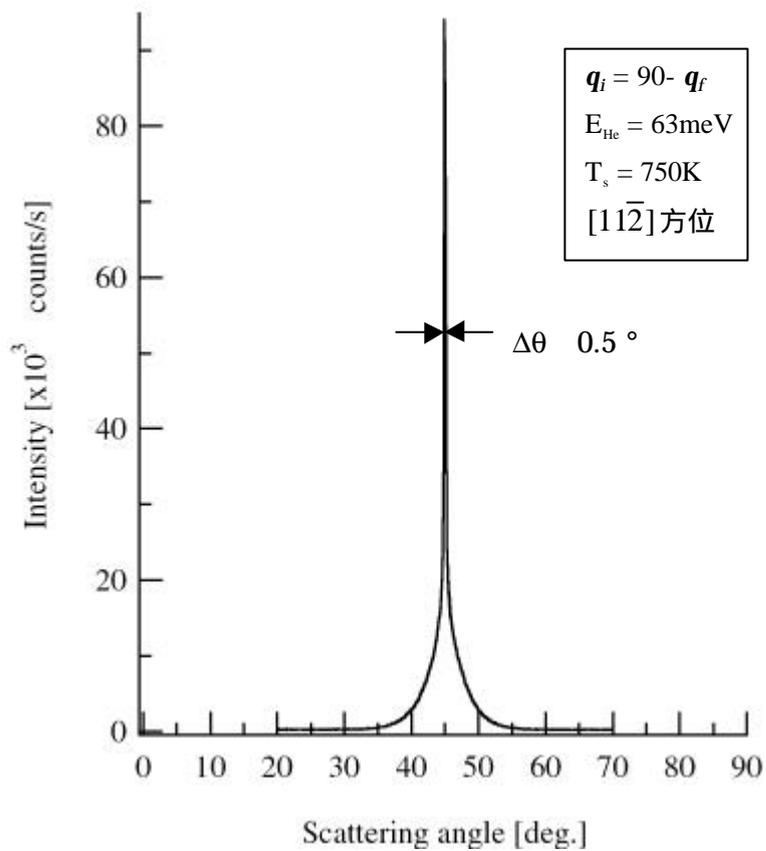


図 3.4 清浄 Pt(111)表面からの He 原子線散乱強度角度分布

3-2 Cs 単原子吸着層の作成と評価

清浄化した Pt(111)表面上に Cs 単原子吸着層を作成し，その構造と電子状態及び熱的安定性を評価した．これらを，緒言，実験方法，実験結果，考察，及び結言に分けて以下で述べる．

A. 緒言

本研究では表面の電子状態を大幅に改質させるために，Cs 原子を被覆率を制御して Pt(111)表面に吸着させた．このような金属表面上へのアルカリ原子の吸着は，表面の電子状態を改質し仕事関数を大幅に低減させることで知られている⁸⁸．アルカリ原子が表面に吸着すると，アルカリ原子の外側の電子雲が表面側へ移動する．この電荷の移動は，表面原子のイオン芯（原子核と内殻電子）に近い領域の電荷密度を増加させ，核より遠い（真空側にある）電荷に対する核からの束縛の力を遮蔽するようになる．このため仕事関数が減少する（仕事関数に関する詳細な議論は付録に記載した）．また，この電荷の移動によって形成されるアルカリ原子と表面原子との間の上向き（表面から真空側への方向）の電気双極子は互いに相互作用するため，表面上のアルカリ原子層は特異な吸着形態を取るようになる⁸⁸．

Cs 原子が室温の Pt(111)表面に吸着すると，Cs 被覆率（下地である Pt(111)の単位面積辺りの原子数に対する吸着 Cs の数．以下 q_{Cs} と記す）の増加に伴い仕事関数が急激に減少し， $q_{Cs} = 0.25$ で極小値を取ることが知られている⁸⁹．このとき Cs 原子層は $p(2 \times 2)$ 構造を形成する．さらに q_{Cs} が増加すると仕事関数はゆるやかに増加し，バルク Cs の値に近づく．この際，Cs 原子層は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造や $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ を形成することが知られている⁸⁹．

本研究では，表面の形態変化を非破壊且つ無擾乱に計測することが可能な熱エネルギー He 原子線散乱法⁵⁹を用いて Pt(111)表面上に形成される Cs 単原子層の熱的安定性を評価した．

B. 実験方法

清浄 Pt(111)表面に室温で Cs 原子（SAES getteres 社製，Cs/NF/3.2/Wire）を蒸着し，様々な Cs 被覆率の Cs/Pt(111)表面を作成した．LEED 観察により表面構造を評価し，He 原子線散乱強度角度分布計測により表面構造と PES の凹凸の大きさを評価した．ケルビンプローブによる振動容量法で仕事関数を計測し，電子状態を評価した．熱エネルギー He 原子線散乱法によって，表面温度上昇に伴う表面構造の変化を実時間計測し，熱的安定性を評価した．

C. 実験結果

(1) Cs/Pt(111)表面の仕事関数計測とLEED 観察

ケルビンプローブを用いた振動容量法で清浄 Pt(111)表面に対するCs/Pt(111)表面の接触電位差を計測した結果をLEED 観察の結果と共に図 3.5 に示す。Pt(111)表面上に Cs 原子を吸着させると被覆率の増加に伴って仕事関数が減少し、約 4.5eV 減少したところで極小となり(2×2)構造が、さらに Cs が吸着すると $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造や $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 構造が形成され、仕事関数はバルク Cs の値に近づくことが分かった。Cs/Pt(111)表面の(2×2)構造は Cs 被覆率が 0.25 で生成される p(2×2)構造であることが知られているため⁸⁹、本研究では(2×2)構造が現れる仕事関数極小時の Cs 被覆率を 0.25 として Cs 蒸着時間を元に Cs の被覆率を決定した⁹⁰。

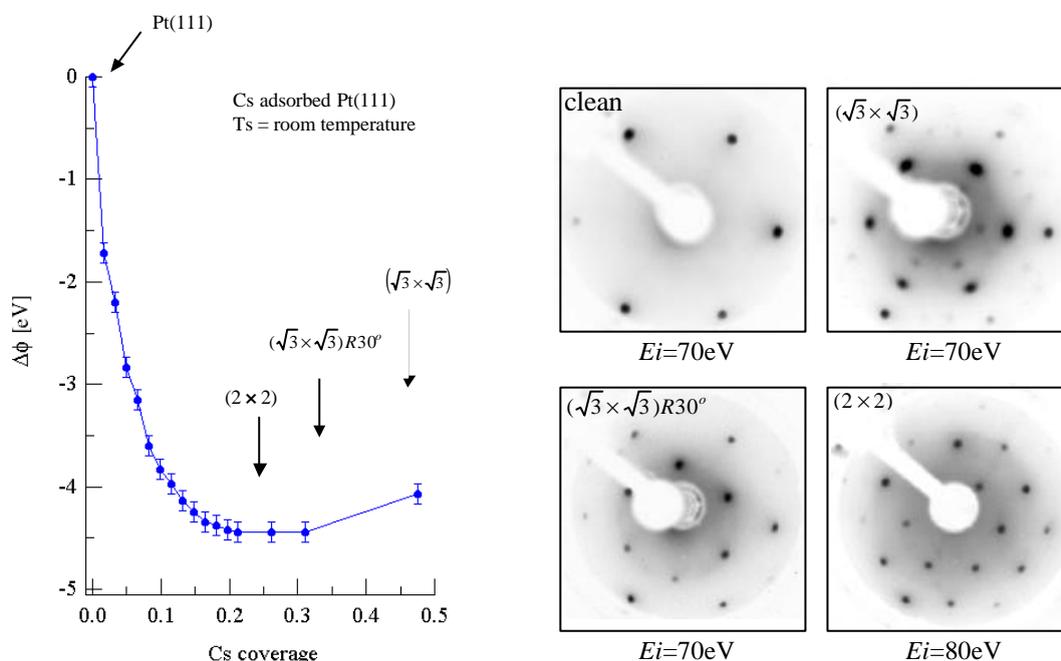


図 3.5 Cs吸着に伴う Pt(111)表面の仕事関数変化(左)及び対応する LEED 像(右)

(2) Cs/Pt(111)表面からの He 原子線散乱強度角度分布

Cs/Pt(111)表面に現れる超構造それぞれから得られた室温における He 原子線散乱強度角度分布を図 3.6 に示す。表面からの He 原子線鏡面反射強度 (散乱角度 45° での強度) は、清浄 Pt(111)表面が最も高い。Cs 超構造では $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 構造、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 、(2×2)構造の順に、Cs 被覆率が小さくなるにつれて鏡面反射強度が減少している。(2×2)構造においてのみ、鏡面反射角度以外の散乱角度 (40.3° 、 49.7° 、 54.2° 、及び 58.8°) に強度のピークが現れている。これらの角度は、入射エネルギー - 65meV (波長 0.056nm) の He 原子線が 0.481nm の格子間隔に対応して回折散乱する場合に高次の回折ピークと

3-2 Cs単原子吸着層の作成と評価

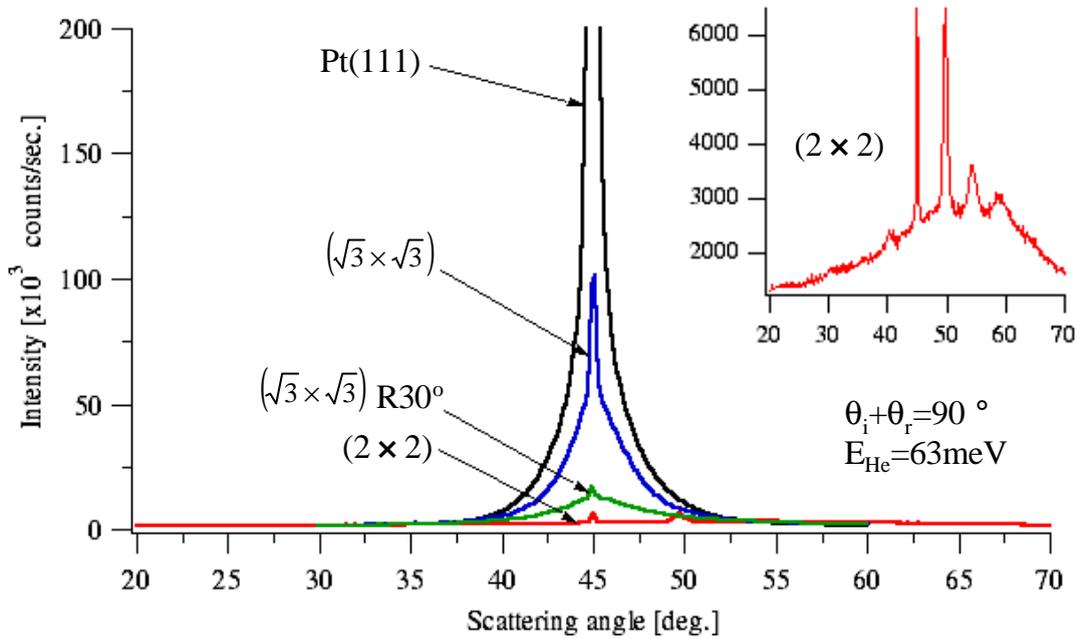


図 3.6 He 原子線散乱強度角度分布

(表面温度：300K，入射方位角： $[11\bar{2}]$ 方向)

右上の図は(2×2)構造の結果のみを，軸のスケールを変えて表示したものである

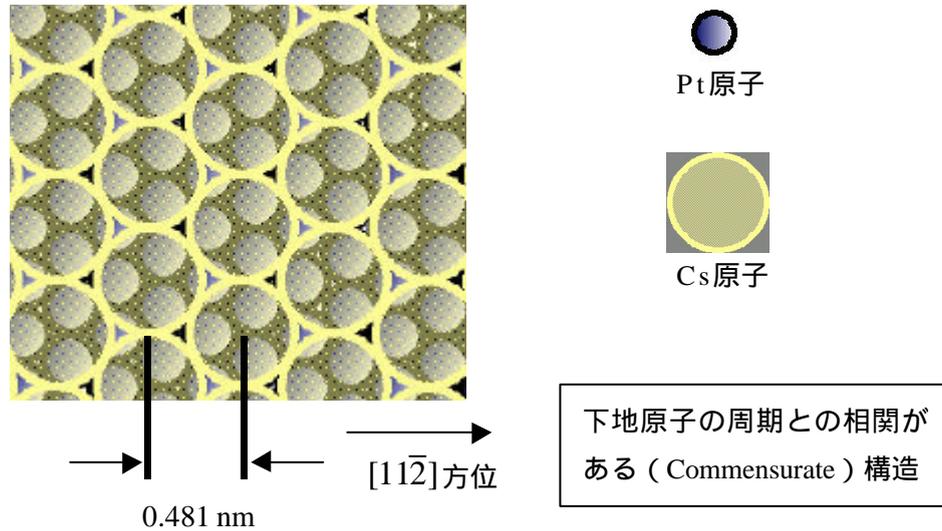


図 3.7 Pt(111)-(2×2)-Cs表面 ($q_{Cs} = 0.25$) のモデル図

左：CsはPt(111)のhcp hollow site に吸着していると仮定した⁹⁾

右：Csの大きさはPt原子の2倍に仮定して示した(実際の原子径比と同程度¹¹⁾)

3-2 Cs単原子吸着層の作成と評価

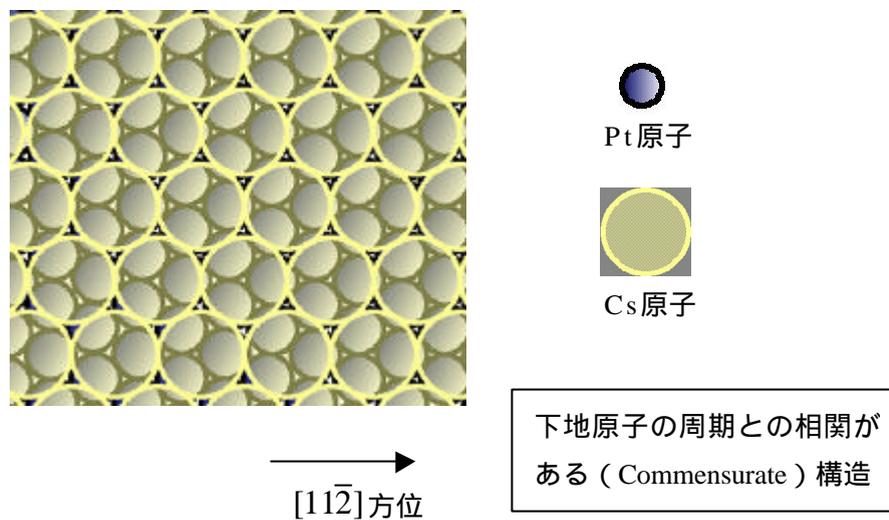


図 3.8 Pt(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Cs 表面 (q_{Cs} 0.33 で形成する) のモデル図
 左: Cs は Pt(111) の hcp hollow site に吸着していると仮定した⁹¹
 右: Cs の大きさは Pt 原子の 3 倍に仮定して示した (Cs が凝縮して吸着)

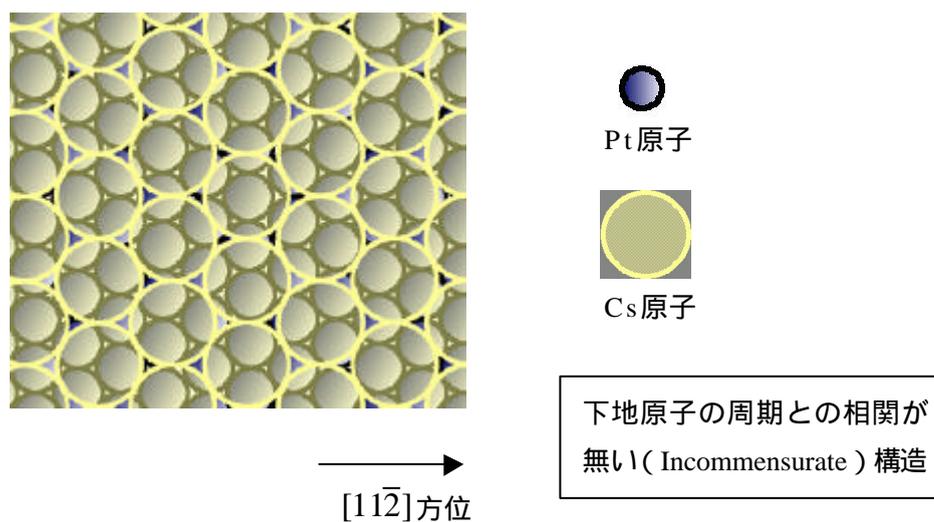


図 3.9 Pt(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Cs 表面 (q_{Cs} 0.33 で形成する) のモデル図
 Cs の大きさは Pt 原子の 3 倍に仮定して示した (Cs が凝縮して吸着)

して現れる散乱角度に対応している．各超構造の吸着モデルの概念図を図 3.7，図 3.8，及び図 3.9 に示す． (2×2) -Cs 構造は Cs 原子を原子半径のまま Pt(111) 表面に並べること
で形成できるが， $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造や $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 構造は，吸着 Cs が原子径よりも小さい
径に凝縮しなくては吸着できない構造である． (2×2) 構造と $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造は下地の
Pt 原子の周期と吸着層の周期の間に相関がある Commensurate 構造であるのに対して，
 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 構造は相関が無い Incommensurate 構造である．

(3) He 原子線鏡面反射強度の試料温度依存性 (DW-plot)

清浄 Pt(111) 表面及び Cs 超構造表面から鏡面反射する He 原子線 (27 meV) 強度の表面
温度依存性を図 3.10 に示す (表面温度は室温から 1000 K まで 0.2 K/s で上昇させた，縦
軸は log スケールで示してある，横軸の下の矢印については後述する)．清浄 Pt(111) 表
面からの He 原子線鏡面反射強度 (a) は表面温度の増加に伴って log スケールで単調に減
少している．一方，Cs 超構造の場合は，特に 500 K よりも低温領域で全く異なる振舞い
をしている．以下に詳細を述べる．

表面温度の上昇に伴い，(b) 及び (c) では約 450 K までの間で急激に強度が減少してい

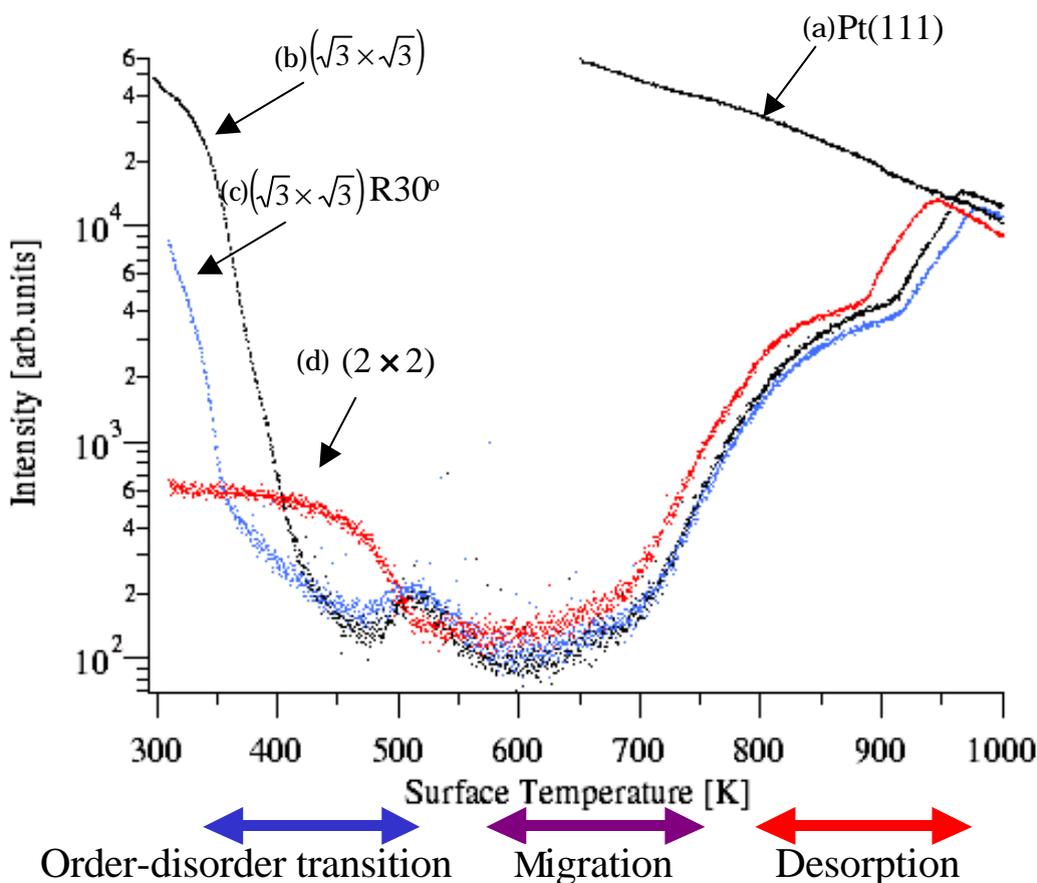


図 3.10 He 原子線鏡面反射強度の表面温度依存性
(入射エネルギー 27 meV，昇温レート 0.2 K/s)

る．これに対し，(d)では約 450K までの間は緩やかに減少している．約 450K~500K では(b)及び(c)の強度が温度上昇と共にわずかに増加するのに対して(d)の強度は急激に減少している．約 500Kにおいて全ての強度が重なり，その後は下で述べるようにほぼ同じ変化をしている．

どのCs超構造からのHe原子線鏡面反射強度も，約500Kから約600Kにかけて減少している．その後，約700Kまでは温度上昇と共に非常に緩やかに増加している．約700K以降は，約950Kで(a)の強度と重なるまで増加し，重なった後は(a)と同じように単調に減少している．なお，約900K付近で強度の増加の度合いが一旦緩やかになっている．

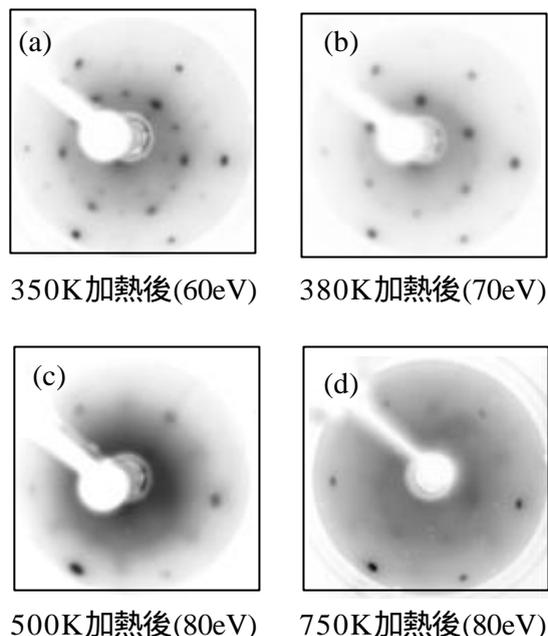


図 3.11 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Cs 構造を加熱後の LEED 像

(4) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Cs 構造を加熱処理後の LEED (低速電子線回折) 観察

室温において LEED 観察で確認した $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Cs 構造を，昇温レート 0.2K/s で 350K，380K，500K，及び 750K まで加熱した後に再び室温で観察した LEED 像をそれぞれ図 3.11(a), 11(b), 11(c), 及び 11(d) に示す．計測はそれぞれ独立に行ったものであり，幾度も行った計測の中で典型的に得られた LEED 像を示した．350K 加熱後は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 構造と $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造に現れる回折ピークが同時に現れているのに対して，380K 加熱後は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造の回折ピークのみが現れている．500K 加熱後はスポットの確認が困難な Diffuse な像であるが，わずかに (2×2) 構造の回折スポットがあることが確認できる．750K 加熱後でも同様に Diffuse な像の中に (2×2) 構造のスポットが極わずかに確認できる．

D. 考察

本研究により Pt(111)表面上に吸着したCs超構造の形成から消滅までのダイナミクス, 及びCs超構造の熱的安定性とその起源が明らかとなった. 以下にそれぞれを述べる.

(1) Cs 超構造の形成・消滅のダイナミクス

LEED観察によって確認されたCs超構造(図3.5)は表面温度の上昇と共に, 図3.10の横軸の下に矢印で示したような, 構造相転移(及び構造消滅), 拡散, 及び脱離の過程を経る. 以下にCs超構造の凹凸について述べた後, 生成・消滅ダイナミクスの詳細を述べる.

Cs超構造の凹凸

各Cs超構造表面からの鏡面反射強度(図3.6の散乱角度 45° での強度, 及び図3.10の初期の強度)の差異は, He原子と表面の相互作用を記述するポテンシャルエネルギー表面(PES)の原子レベルの周期的凹凸の大きさの違いを反映している. 即ち凹凸の大きい表面ほど散乱角度分布幅が増加し鏡面反射強度は小さくなる(図3.12参照). 鏡面反射強度が最も小さい (2×2) 構造では, 高次のHe原子線回折ピークがはっきりと現れており, PESの凹凸が大きく電荷密度の分布が局在した表面であることが分かる⁹³. 一方, 鏡面反射強度が (2×2) 構造よりも大きい $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 構造と $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造では高次の回折ピークが現れてはならず, 凹凸が小さく電荷密度の分布が非局在化している表面であることが分かる.

構造相転移(及び構造消滅)

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造や $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 構造は, 室温からのわずかな温度上昇によって構造が崩れ, Disorderな構造になる. このためHe原子線鏡面反射強度は図3.10(b)及び10(c)のように, わずかな温度上昇と共に急激に減少する(図3.12参照). 温度上昇に伴ってCs原子は表面上を拡散するようになり, 気相中に脱離するCsの量も室温の場合に比べて多くなる. Csの脱離は350K加熱処理及び380K加熱処理後のLEED観察像(図3.11(a), 及び11(b))から確認される. ここでは, 表面温度の上昇により, $q_{Cs} = 0.33$ で観察される $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 構造が $q_{Cs} = 0.33$ で観察される $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造に変化していることが分かる. Csの脱離量は約500K付近において多くなり, この温度において両構造は被覆率の低い (2×2) 構造に相転移をする. 図3.10の約500K付近におけるHe原子線鏡面反射強度の増加が, Cs脱離及び構造転移を示している.(ただし, 後述のようにこの温度では (2×2) 構造も熱的に不安定であるため, 正確には“Disorderな構造と (2×2) 構造の混在した表面状態”に変化する)

(2×2) 構造は約450Kまでは熱的に安定であるが約450KからDisorderな構造に変化している. 500K以降ではどの構造もDisorderな構造に変化するためHe強度が減少する. (2×2) 構造のデバイ温度を図3.10のHe強度の450Kまでの減衰から見積もると196

$\pm 10\text{K}$ となり、清浄 Pt(111)の結果から見積もられる $110 \pm 10\text{K}$ よりも大きく固い格子となっていることが分かる⁹⁴。

拡散

表面上の Cs の大部分は約 $550\text{K} \sim 650\text{K}$ 付近において、表面上で拡散していると考えられる。このため He 原子線の鏡面反射強度は disorder 構造からの散乱であるために Background レベルのカウントに近い値となる (図 3.12 参照)。なお、この温度においても Cs の脱離は起きていると考えられるが、脱離量は後述の高温領域 (約 $700\text{K} \sim 950\text{K}$) に比べると少ないと考えられる。

脱離

Pt(111)表面上の大部分の Cs 原子は約 700K 以上の表面温度において気相中へ脱離するようになる。Cs が脱離して下地の平坦な Pt(111)表面が局所的に現れてくるようになるので He 原子線の鏡面反射強度は増加するようになる (図 3.12 参照)。Cs の脱離は約 950K まで続き、約 950K 以降は表面に Cs が残らなくなる⁹⁶。このため He 原子線の強度は清浄 Pt(111)表面の場合と同様に変化するようになる。

(2) Cs 超構造の熱的安定性とその起源

前述の Cs 超構造の形成・消滅のダイナミクスに関する議論に示したように、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 構造と $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造は熱的安定性が低く、 (2×2) 構造は熱的安定性が高い (約 450K まで安定である)⁵⁰。これらの熱的安定性は、吸着物の結合状態、電子状態 (仕事関数)、デバイ温度 (格子の固さ)、及び原子オーダーの表面凹凸と密接に関連しており、統一的に解釈することができる。以下に詳細を述べる。

Cs 吸着形態の全容を図 3.13 にまとめて示す。Cs 超構造の仕事関数は図 3.5 に示したように (2×2) 構造で極小となる。これは電気陰性度の小さい Cs から大きい Pt への電荷移動が起きていることを示唆するものである。Cs から Pt へ電荷が移動し、これにより表面原子の核に近い領域の電荷密度が増加するため、イオン芯よりも遠い真空側にある電荷に対する核からの束縛の力が弱くなり、仕事関数が減少する (仕事関数に関する詳細な議論は付録に記載した)。この電荷移動に伴い表面には上向きの電気双極子が形成され、Cs 同士は同じ極となるために互いに反発相互作用をするようになる。このため (2×2) 構造の電荷密度の分布は局在化され、表面の凹凸は大きくなる。また、この電荷移動によって形成される Cs と Pt の強い結合により (2×2) 構造は熱的に安定な構造となり、デバイ温度が高くなる (固い表面になる)。データを示してはいないがこの傾向は q_{Cs} が $0 \sim 0.25$ までの領域で確認された。つまり、 q_{Cs} が $0 \sim 0.25$ では Cs 吸着表面の熱的安定性は高い。

一方、 q_{Cs} が 0.25 を越えると、Cs-Pt 間の結合よりも Cs 間での結合が強くなる。Cs 同士で金属結合をするようになるため表面の電荷密度は非局在化されるようになる。このため仕事関数も (2×2) 構造の場合のように小さくはならなくなる。また、Pt との結合が弱くなるため、熱的安定性が低くなる。

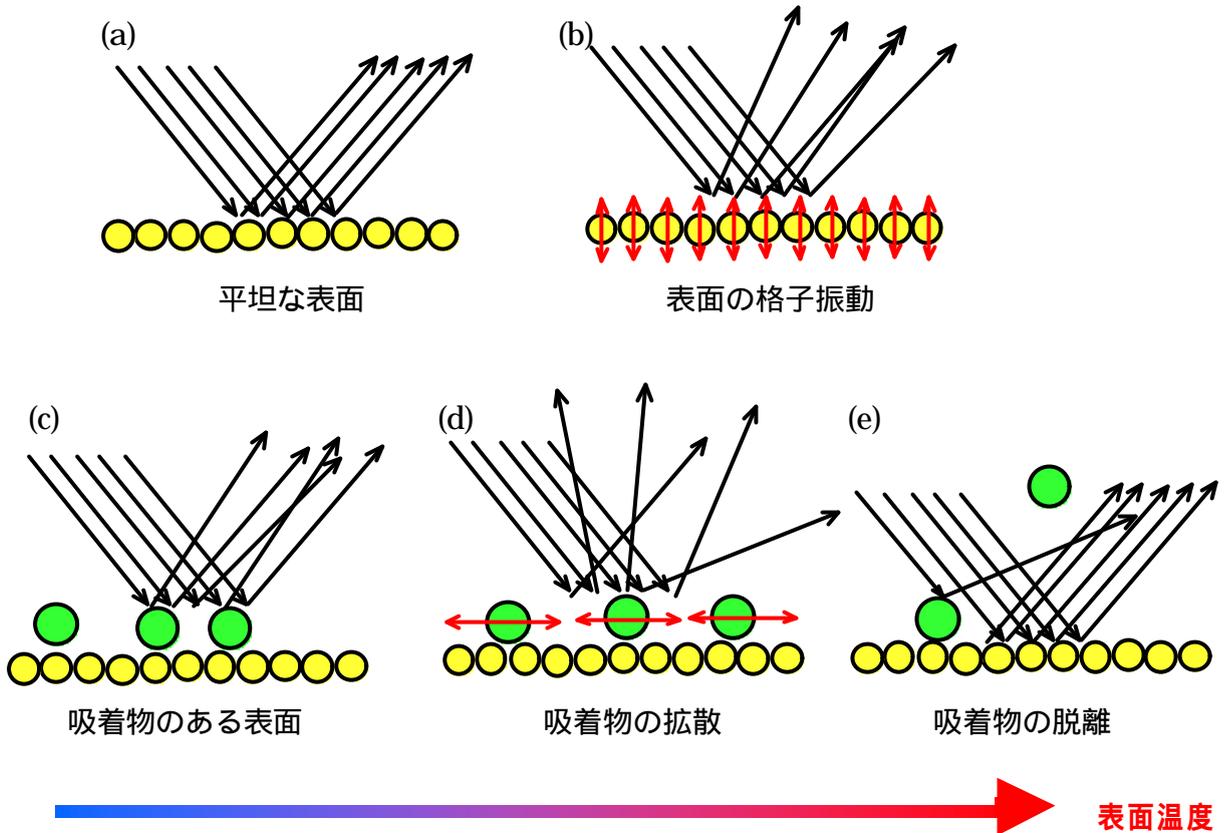


図 3.12 熱エネルギーHe原子線散乱法を用いた
(Debye-Waller Plotによる)表面構造ダイナミクス計測

- (a) (b)の変化：平坦な表面からの He 原子線鏡面反射強度は表面温度の増加に伴う表面格子の振動によって減少する (Debye-Waller 効果, 2-2 節(3)参照)
- (a) (c)の変化：平坦な表面に比べ, 吸着物のある表面では吸着物がもたらす凹凸 (詳細は 2 章参照) により He 原子が散漫散乱されるため鏡面反射強度は減少する。
- (c) (d)の変化：表面温度の増加に伴って吸着物が表面上を拡散し, 吸着形態が周期性の無い無秩序な状態になる為に He 原子線鏡面反射強度は減少する。
- (d) (e)の変化：表面温度の増加に伴って表面上の吸着物が脱離すると, 下地の平坦な表面が現れ, He 原子線鏡面反射強度は増加する。

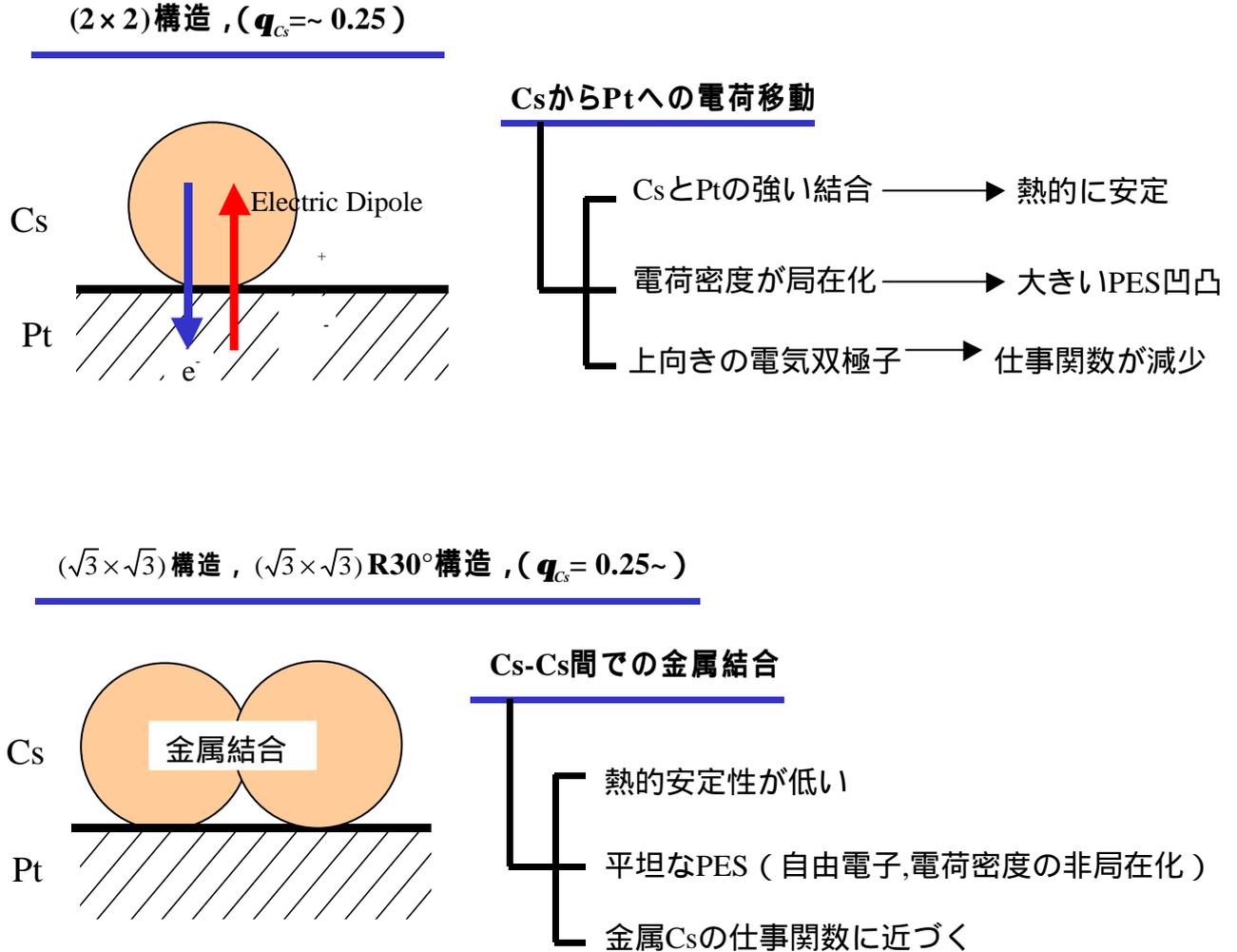


図 3.13 Pt(111)表面上のCs吸着形態

E. 結言

清浄 Pt(111)表面に Cs を吸着させ、単原子層 Cs 超構造を作成し、熱エネルギー-He 原子線散乱法や補助的な計測手法を用いて超構造の熱的安定性を評価した結果以下のことが分かった。

- (1) Pt(111)表面上のCs吸着層は、Csの被覆率が0~0.25の領域では熱的安定性が高いのに対して、0.25以降は低い。
- (2) 被覆率0~0.25においては、電気陰性度の小さいCsから大きいPtへの電荷移動が起きており、表面の電荷密度は局在化している。また、電荷移動に伴い上向きの電気双極子が形成され、表面の仕事関数が小さくなる。電荷移動によってCs-Pt間に強い結合ができ、これにより構造の熱的安定性が高くなる。
- (3) 被覆率0.25以降ではCs間同士で金属結合をするようになり、電荷密度は非局在化される。Cs-Pt間の結合が弱くなるので熱的安定性が低くなる。

3-3 Cs/Pt(111)表面と CH₄ 分子の相互作用

Csを吸着させたPt(111)表面(以下Cs/Pt(111)表面と記す)の構造,電子状態,及び熱的安定性が3-2節で示したように明らかとなったので,この表面とCH₄分子との相互作用を超音速分子線と補助的な表面計測技術によって明らかにした.以下に緒言,実験方法,考察,結言,及び付録に分けて詳細を述べる.

A. 緒言

CH₄のように地球上に豊富なエネルギー資源である炭化水素分子を,化学的に価値のある有用な物質に効率よく変換することは,技術的にチャレンジングなステップではあるが非常に重要な問題である.とりわけCH₄は地上から地球外への放射熱を妨げる温室効果ガスであるため¹⁰⁰,CH₄を有用な物質に効率よく変換するシステムの構築が地球温暖化問題を解決する上でも必要である.CH₄は水蒸気改質と呼ばれる反応において,水とともにNi触媒上でCOとH₂に変換される¹⁰¹.この反応過程の律速段階はNi触媒上でのCH₄の解離吸着であることが知られている.超音速分子線技術を用いた研究によって,表面垂直方向へのCH₄の入射エネルギーを増加することが解離吸着過程の促進に効果的であるなど,詳細な反応メカニズムの研究が数多く報告されている¹⁰²⁻¹⁰⁸.Ceyer達はCH₄がNi(111)表面との衝突によって deformation mode を励起し,構造を変形することで炭素と表面の距離が近づき,その後水素がトンネル効果によって離れるために解離吸着に至ると主張している^{104(1,2,4,5),108(8)}.一方,C-H伸縮振動の励起が解離を促進するには最も効果的であると主張している報告もあり^{105(8,9)},C-H結合の分解メカニズムは未だに議論の中にある¹⁰⁸.

表面に衝突するCH₄の入射エネルギーは解離のみに消費されるわけではなく,表面フォノンの生成や分子の内部エネルギーの励起にも消費される.従って反応ダイナミクスを詳細に理解することが,表面でのCH₄の解離吸着反応を理解し制御するには必要不可欠である.我々はこれまで,Pt(111)表面でのCH₄の非弾性衝突過程が単純な古典的2体剛体衝突モデルで定性的に解釈できることを明らかにしてきた¹³.古典モデル予測との定量的な違いは解離生成物がもたらす表面凹凸の増加や実効的質量の減少によって解釈される.

CH₄の活性化吸着はPt¹⁰⁵,Rh¹⁰²,W¹⁰³,Ni¹⁰⁴,Ir¹⁰⁶など¹⁰⁷の遷移金属表面においては報告されているが,他の金属での報告は極めてまれである.このことは,解離のための活性化障壁が表面の電子状態と密接に関わっていることを示唆している.従って表面の電子状態を制御することにより活性化障壁の大きさを制御し,反応を制御することが期待できる.電気陰性度の小さい(又は大きい)原子の吸着は,表面の電子状態を大幅に改質することが分かっており,原子の吸着により解離反応は大幅に制御できると考えられる¹⁰⁹⁻¹¹⁷.

Pt(111)表面に室温で Cs が吸着すると仕事関数は最大約 4.5eV 減少し、低速電子線回折(LEED)観察によれば Cs の (2×2) 構造が形成される。Cs がさらに吸着すると (√3×√3)R30°構造や(√3×√3)が形成され、最終的に仕事関数はバルク Csの値となる。熱エネルギー-He 原子線散乱法によって、これら Cs 超構造が表面温度の増加に伴い変化するダイナミクスがすでに明らかにされている(3-2節を参照)。本研究の目的は Cs 吸着によって電子状態を改質した Pt(111)表面における CH₄分子の解離吸着反応を超音速分子線技術によって詳細に明らかにすることである。

B. 実験方法

CH₄の解離吸着反応に対する Pt(111)表面と Cs/Pt(111)表面の反応性の違いを明らかにする為、CH₄照射後の表面の LEED 観察と AES 計測を行った。表面に照射する CH₄分子の並進エネルギーは He 原子による希釈 (He : CH₄ = 90 : 10) とノズル加熱により 190meV及び 500meVに制御した(2章参照)。散乱 CH₄分子線の飛行時間分布計測、及び散乱強度角度分布計測を行い、両表面での CH₄分子の反応ダイナミクスの違いを明らかにした。

C. 実験結果

本研究では Pt(111)表面上の Cs の被覆率(以下 q_{Cs})を 0.06に制御した。Cs 被覆率を 0.06 に選択した理由は次の 2 つである；(1) 飛行時間分布計測を行えるだけの十分な反射 CH₄分子線強度をとるため、(2) Pt(111)での CH₄の解離反応生成物の同定ができるようにするため。

3-2節で明らかにしたように、Cs原子吸着によって表面にもたらされる凹凸は、 q_{Cs} が 0.25 のときに最大となり、 q_{Cs} が減少するほど小さくなる。 q_{Cs} の制御は試料加熱によって簡単に行うことができ、表面温度 827Kのときの q_{Cs} は 0.06 になる。 q_{Cs} が 0.25 よりも大きい場合は Cs/Pt(111)の熱的安定性が小さく、0.25より小さいほど熱的安定性は高い。表面から鏡面反射する分子線強度は凹凸が大きいほど小さくなってしまふので、 q_{Cs} は低い値が望ましい。

表面温度 800K以上の清浄 Pt(111)表面においては、一旦 CH₄が解離吸着すると、

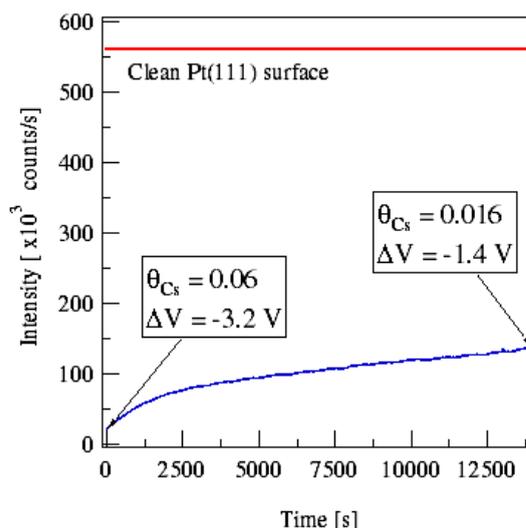


図 3.14 表面凹凸と分子線の反射率

Pt(111)表面及び Cs/Pt(111)表面からの He 原子線鏡面反射強度の時間変化。清浄 Pt(111)表面との接触電位差計測から見積もった q_{Cs} を共に示した。

グラファイトと水素となることが分かっている．反応生成物がグラファイトの場合，その同定は簡単である．

表面温度 827K における Cs の脱離は無視できる程度である．分子線の反射率を見積もるために行った Cs/Pt(111)表面からの He 原子線鏡面反射強度の時間変化をと q_{Cs} と共に図 3.14 に示す．

(1) AES 及び LEED 観察

入射エネルギー 500meV の CH₄ 分子線を入射角度 45° で Pt(111)及び Cs/Pt(111)に 2,000秒照射 ($E = 250\text{meV}$ を 2.6×10^{18} molecules/cm² 照射) した後に行った LEED 観察の結果を図 3.15(a)及び 15(b)にそれぞれ示す．Pt(111)表面では Pt(111)の回折スポットに加えてグラファイトリングが現れているのに対し，Cs/Pt(111)表面では現れていない．AES 計測においては，Pt(111)では Pt 以外にも C (KLL272eV) のオージェ電子が検出されたのに対して，Cs/Pt(111)では Pt と Cs のオージェ電子のみが検出された．一方，同じエネルギー ($E_i=500\text{meV}$) の CH₄ 分子線を入射角度 0° で 2,000 秒照射した場合には，Cs/Pt(111)表面においてもグラファイトリングや C(KLL272eV)のオージェ電子が検出された．

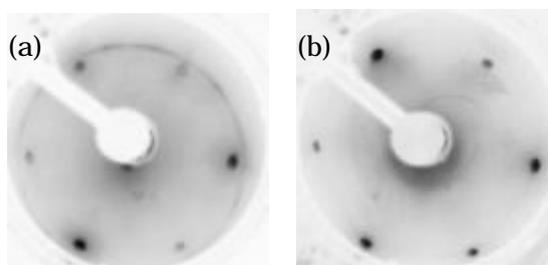


図 3.15 CH₄照射後の LEED 像 Pt(111) (a) 及び Cs/Pt(111) (b) に表面温度 827K で入射エネルギー 500meV ($E = 250\text{meV}$) の CH₄ 分子を 2.6×10^{18} molecules/cm² 照射した後の LEED 像 (どちらも $E_i=70\text{eV}$)

(2) 散乱 CH₄ 分子線の飛行時間分布計測

Pt(111)表面及び Cs/Pt(111)表面からの散乱 CH₄ 分子線の飛行時間分布の CH₄ 照射時間依存性を入射 CH₄ 分子線の分布と共に図 3.16 に示す．計測の順番は図中に A ~ G で示し，計測条件も図中にそれぞれ示した．データと共に太線で示してあるのが定量的な解析をする為に行った Fitting の結果である．Fitting は Shifted Maxwell-Boltzmann (SMB) 分布の関数と，表面温度で熱緩和して脱離した散乱分布成分を表す Maxwell-Boltzmann (MB) 分布の関数との和で表される次式の関数を用いて行った (108 頁参照)．

$$h(t) = \int f(t-\tau)g(\tau)d\tau \quad (\text{式 3.1}),$$

ここで， $f(t)dt = \left\{ at^{-4} \exp\left[-\frac{m(l/t-u)^2}{2k_B T_g}\right] + bt^{-4} \exp\left[-\frac{m(l/t)^2}{2k_B T_s}\right] \right\} dt$ ， $g(t)$ はチョパー

のゲート関数 (2 章参照)， t は飛行時間， l は飛行距離， m は CH₄ の質量， k はボルツマン定数， T_s は表面温度であり， a, b, u 及び T_g が Fitting で変化させたパラメータである．SMB 分布及び MB 分布の各成分は細線で図中に共に示した．

3-3 Cs/Pt(111)表面と CH₄ 分子の相互作用

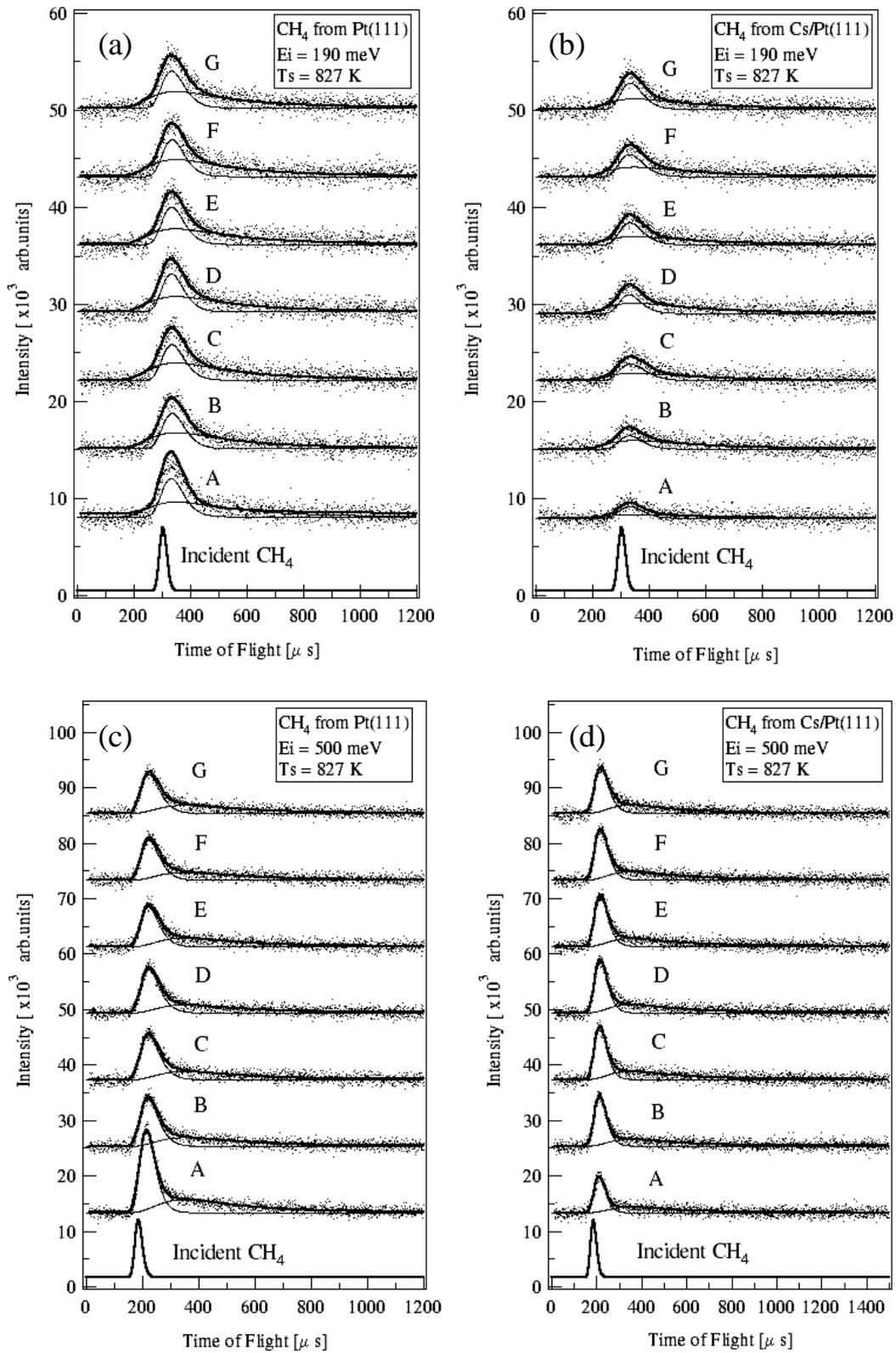


図 3.16 散乱 CH₄ 分子線飛行時間分布の CH₄ 照射時間依存性 .

結果と共に入射 CH₄ 分子線の飛行時間分布をそれぞれ示した (なお, 入射分子線の飛行時間分布の計測時間は, 散乱分子線での計測時間とは異なるため, 強度の比較は散乱分子線の結果同士でのみ可能である). A ~ G は計測の順番である .

SMB 及び MB のそれぞれの成分の強度を 0~2000 μ 秒までの区間で積分した結果を図 3.17 に実験条件と共に示す。入射エネルギー 190meV (図 3.17(a) と 17(b)) では SMB の積分強度が MB の場合の 1.5 倍であるのに対して、入射エネルギー 500meV (図 3.17(c) と 17(d)) では SMB と MB が同程度の強度である。

Fitting 解析で用いたパラメータのうち、分布のピーク位置の指標となるドリフト速度 u から分子線が表面との相互作用により失う(又は得る)エネルギーが分かり、分布幅の指標となるビーム温度 T_g から分子線の散乱メカニズムの全体に関する情報が分かる。ドリフト速度、及びビーム温度の CH₄ 照射時間依存性を図 3.18 に示す ($E_i=190\text{meV}$ 、及び $E_i=500\text{meV}$ でのドリフト速度とビーム温度を、図 3.18(a) と 18(b)、及び 18(c) と 18(d) にそれぞれ示す)。どの場合も入射分子線に比べてドリフト速度が小さく、ビーム温度が高い。図 3.18(a) と 18(b) では、どちらの表面でも CH₄ 照射によらず一定の値である。表面との衝突による分子線の損失エネルギーをドリフト速度 (図 3.18(a)) から見積もると、入射分子線エネルギーの約 25% (約 48meV) になる。一方、図 3.18(c) では Pt(111) 表面におけるドリフト速度が CH₄ 照射と共に急激に減少し、その後一定の値になっている。これは、エネルギー損失の変化にすると、入射分子線エネルギーの約 30% (150meV) の損失から約 40% (200meV) の損失への変化になる。図 3.18(d) では Pt(111) 表面におけるビーム温度が CH₄ 照射とともに増加している (但し、約 7,500s 付近で一旦減少している)。Cs/Pt(111) ではこれらの変化が Pt(111) に比べてゆっくりと起こっている。

(3) CH₄ 分子線の散乱強度角度分布計測

Pt(111) 表面及び Cs/Pt(111) 表面からの CH₄ 分子線散乱強度角度分布 ($E_i=190\text{meV}$) を図 3.19(a) 及び 19(b) に CH₄ 照射時間依存性として示す。($q_i+q_f=90^\circ$ の計測条件により、 $q_i=20^\circ$ では $E_f=179\text{meV}$ 、 $q_i=70^\circ$ では $E_f=65\text{meV}$ である) $E_i=500\text{meV}$ での結果を図 3.19(c) 及び 19(d) に示す ($q_i=20^\circ$ では $E_f=470\text{meV}$ 、 $q_i=70^\circ$ では $E_f=171\text{meV}$)。なお、図 3.19(a) と 19(b) の縦軸は一桁異なって表示してある。

Pt(111) 及び Cs/Pt(111) での散乱強度分布ピーク位置の CH₄ 照射時間依存性を図 3.20 に示す ($E_i=190\text{meV}$ でのピークを 20(a) に、 $E_i=500\text{meV}$ でのピークを 20(b) に示す)。図には Hard Cube Model¹¹⁸⁽¹⁾(HCM) で予測される Pt(質量が 195) から散乱する CH₄ (質量が 16) の分布のピーク位置もそれぞれ共に示してある。(a) では、Pt(111) のピーク位置の方が Cs/Pt(111) の場合に比べて散乱角度の大きい方にしており、どちらも照射時間と共に HCM の予測からずれている。(b) ではどちらも照射時間によらずにほぼ同じ角度で、HCM の予測と一致している。

3-3 Cs/Pt(111)表面と CH₄ 分子の相互作用

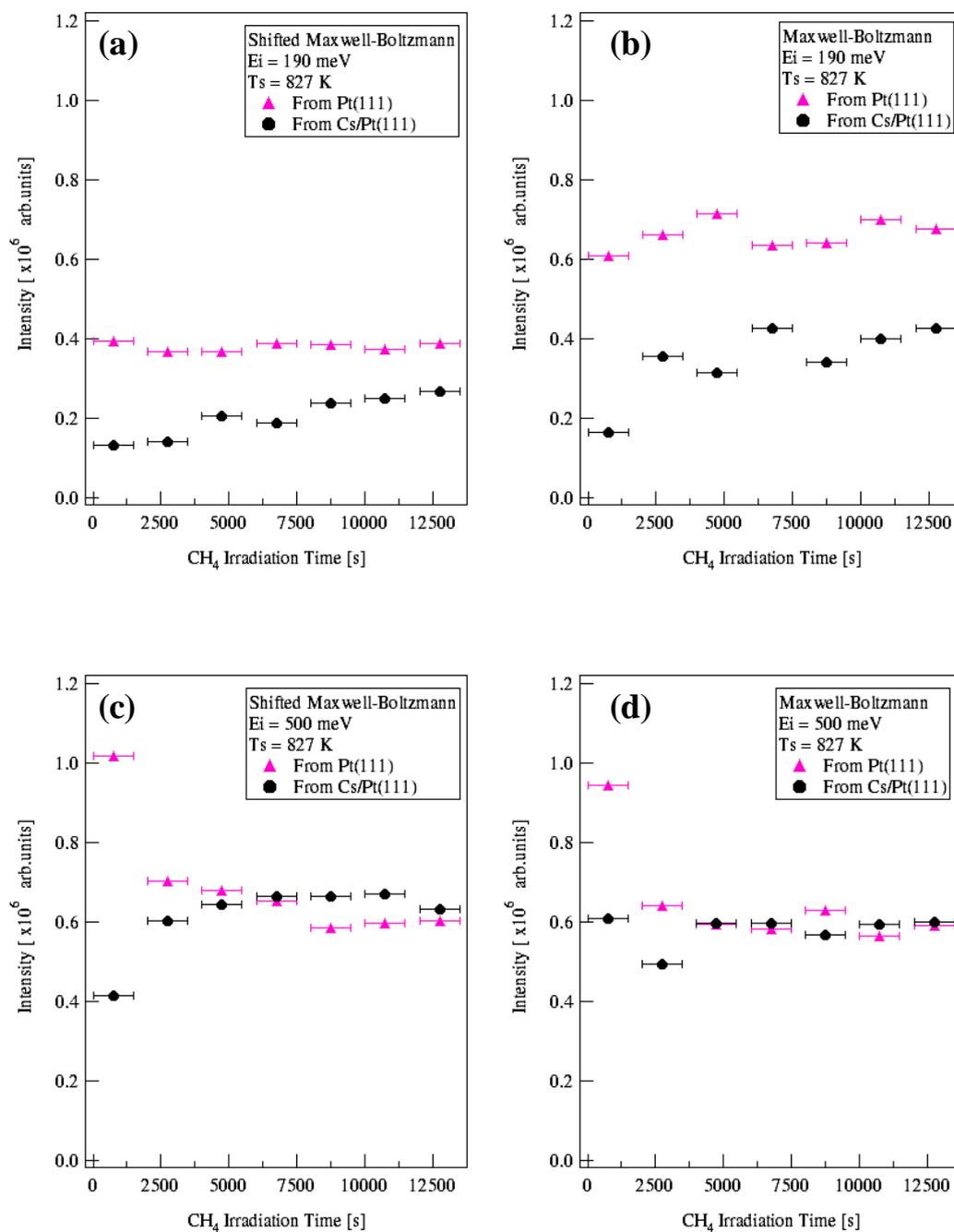


図 3.17 散乱 CH₄ 分子線飛行時間分布積分強度の CH₄ 照射時間依存性。

Pt(111)及び Cs/Pt(111)からの In-plane 散乱 CH₄ 分子線飛行時間分布の Shifted Maxwell-Boltzmann (SMB) 及び Maxwell-Boltzmann (MB) 成分の積分強度 (積分範囲 0 ~ 2100 μ s, 表面温度 827 K)。

(a) 及び (b) : $E_i = 190$ meV ($E = 95$ meV), (c) 及び (d) : $E_i = 500$ meV ($E = 250$ meV)

3-3 Cs/Pt(111)表面と CH₄ 分子の相互作用

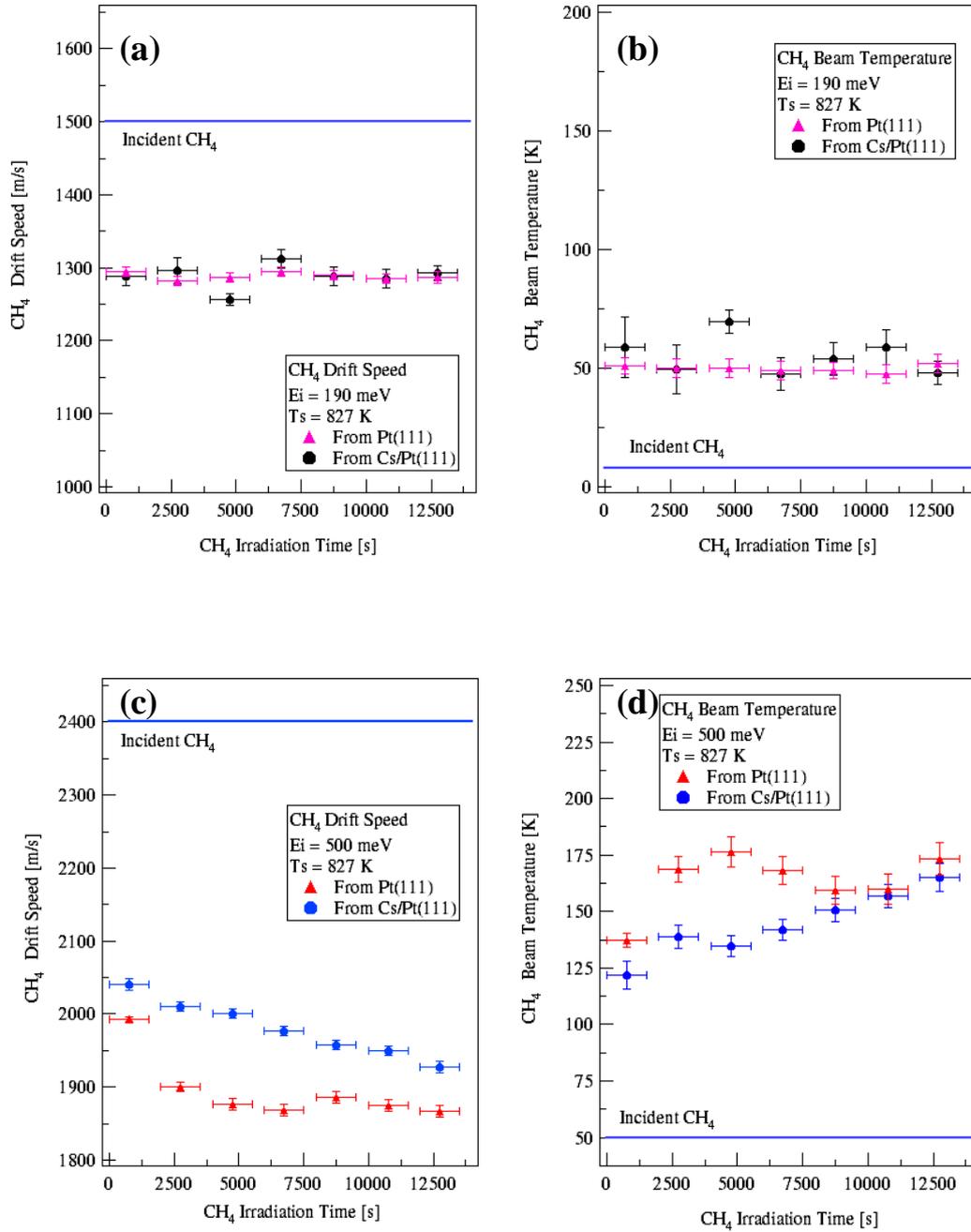


図 3.18 ドリフト速度とビーム温度の CH₄ 照射時間依存性 .

表面温度 827K の Pt(111)及び Cs/Pt(111)からの散乱 CH₄ 分子線飛行時間分布のドリフト速度とビーム温度 (a)及び(b) : $E_i=190\text{meV}$ ($E = 95\text{meV}$), (c)及び(d) : $E_i=500\text{meV}$ ($E = 250\text{meV}$)

3-3 Cs/Pt(111)表面と CH₄ 分子の相互作用

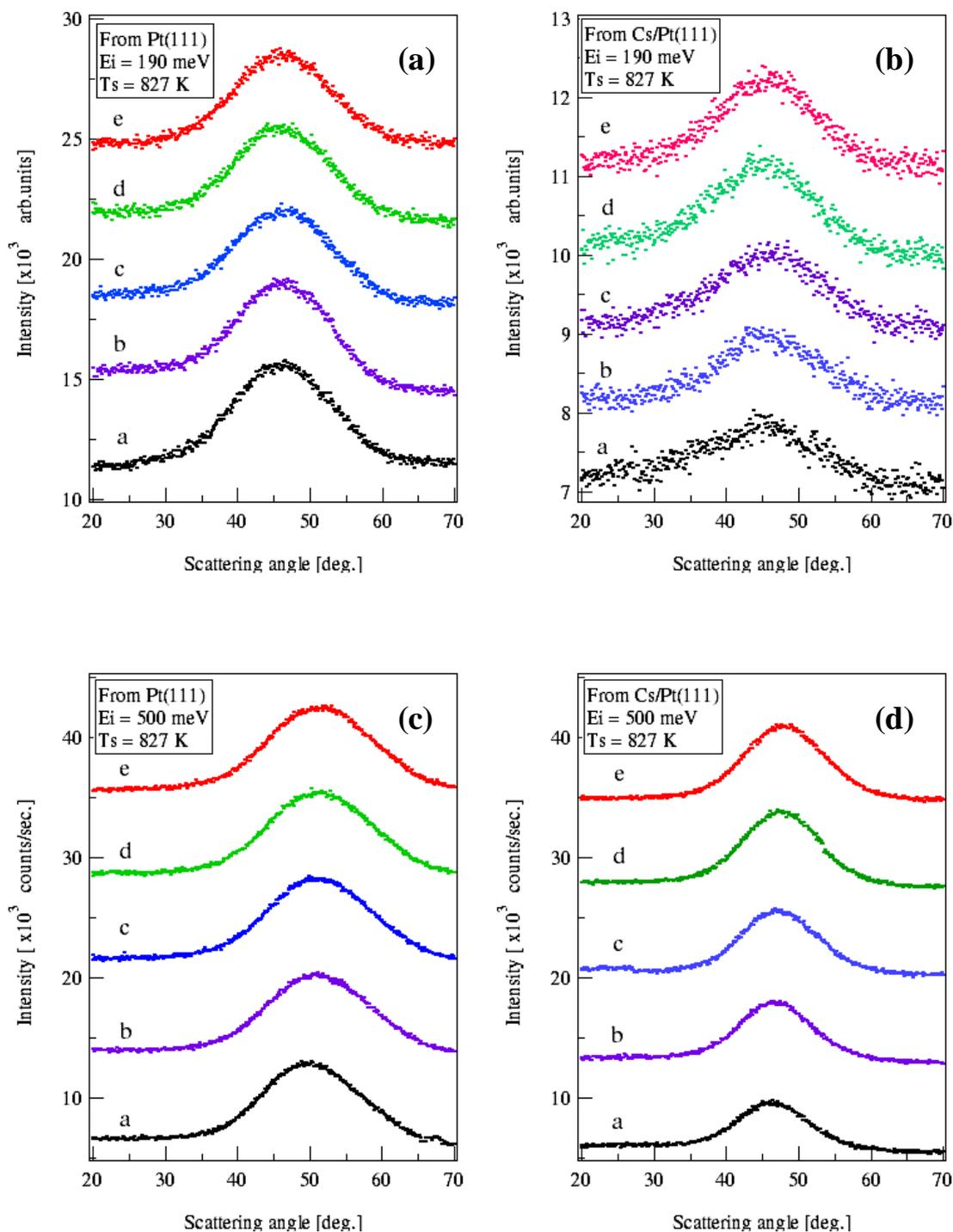


図 3.19 CH₄分子線散乱強度角度分布 .

表面温度 827K の Pt(111) 及び Cs/Pt(111) からの CH₄ 分子線散乱強度角度分布 a~e が計測をした順番である . (a) 及び (b) : $E_i=190\text{meV}$, (c) 及び (d) : $E_i=500\text{meV}$

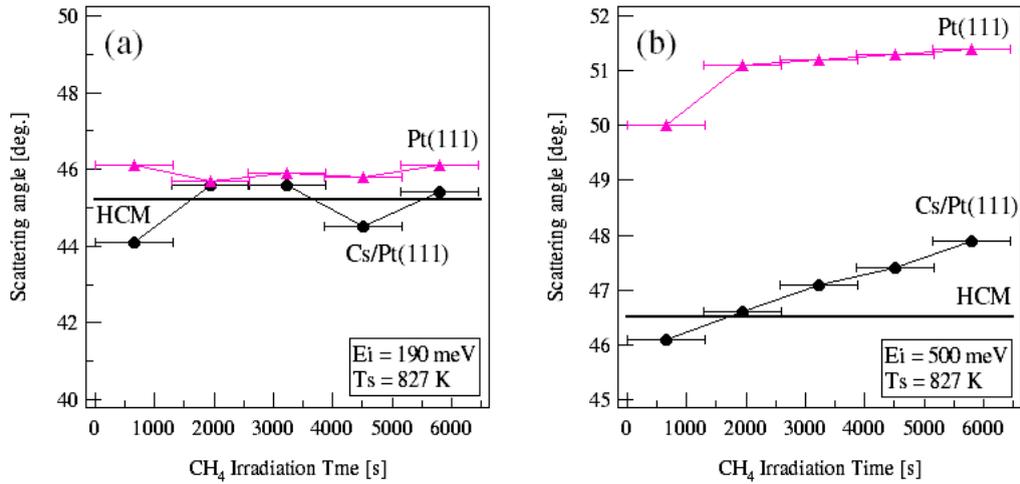


図 3.20 CH₄分子線散乱強度角度分布のピーク位置の CH₄照射依存性 .

(a) : $E_i=190\text{meV}$, (b) : $E_i=500\text{meV}$

Hard Cube Model による予測結果を共に示した (詳細は本文参照) .

(4) Debye-Waller 計測

Pt(111)及び Cs/Pt(111)の格子の固さは , Debye-Waller 計測から見積もられるデバイ温度によってそれぞれ評価することができる . 表面温度の増加に伴う He 原子線鏡面反射強度の変化を図 3.21 に示す (計測範囲は $q_{\text{Cs}}=0.06$ において Csの脱離が無視できる 400-600Kで行った) . He の鏡面反射強度は表面温度の増加と共に Debye-Waller 効果(2-2 節(3)参照)により減少する . デバイ温度は次式より見積もられる²¹ .

$$I = I_0 \exp\left(-24 \frac{m E_{\perp} T_s}{M k_B \Theta}\right) \quad (\text{式 3.2}) ,$$

ここで I は He の鏡面反射強度 , I_0 は初期の He 原子線鏡面反射強度 , m 及び M はそれぞれ He と表面 (Pt) の質量 , E は He 原子線の入射エネルギーの表面垂直方向成分 , T_s は表面温度 , k_B はボルツマン定数 , Θ はデバイ温度である . 導かれた Pt(111)及び Cs/Pt(111)のデバイ温度はそれぞれ $212 \pm 10\text{K}$ 及び $211 \pm 10\text{K}$ であり , Poelsema 達の報告⁵⁹している 231K と近い値である .

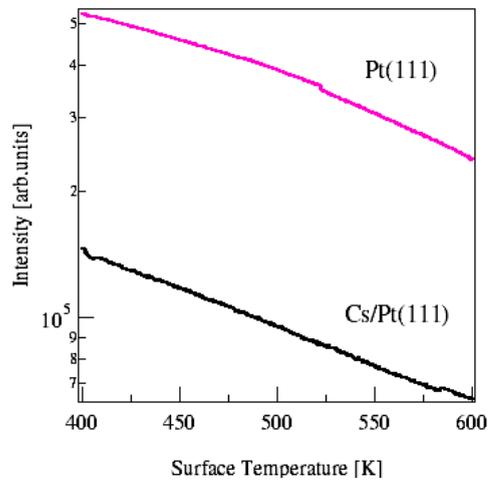


図 3.21 Debye-Waller計測

Pt(111)及び Cs/Pt(111)表面からの He 原子線鏡面反射強度の試料温度依存性 (計測範囲 400K ~ 600K) . なお Pt(111)での計測では , 2 次電子増倍管の増幅率を下げて計測を行っているため , 両表面からの He 鏡面反射強度の絶対値の定量的比較はできない .

D . 考察

本研究で明らかとなった Cs/Pt(111)表面での CH₄ の解離吸着反応に関するメカニズムとダイナミクスについて述べる .

(1) 活性化プロセス

表面温度 827K で Pt(111)表面に $E = 250\text{meV}$ の CH₄ 分子を照射すると , 表面には CH₄ の解離生成物として図 3.15(a)のように単原子層グラファイトが形成することがこれまでの我々の研究から既に明らかとなっている . 一方 , Pt(111)表面とは対称的に Cs/Pt(111)表面では LEED 観察及び AES 計測において生成物が検出されなかった (図 3.15(b)) . これは Cs 吸着が Pt(111)表面での CH₄ の解離吸着反応を抑制していることを示している .

Cs 吸着によって CH₄ の解離吸着反応が抑制される要因には次の 2 つが考えられる .

CH₄ の解離のための活性化障壁が増加する . 表面フォノンの生成や分子の内部エネルギー励起などの非弾性衝突へのエネルギー散逸の割合が増加する¹⁶² . 本研究により , Cs 吸着による解離反応抑制の主な理由は であることが明らかとなった . 詳細は (2) 節で述べるが , Pt(111)表面及び Cs/Pt(111)表面での CH₄ 分子の非弾性散乱過程には大きな違いがないことが分かった . 解離吸着反応の抑制メカニズムと活性化障壁増加の起源に関しては (3) 節で述べる .

入射エネルギーの表面垂直方向成分

遷移金属表面での CH₄ 分子の解離吸着反応は表面垂直方向の並進運動エネルギーの増加によって促進されることが知られている . 本研究により , Cs/Pt(111)表面においても , 解離のための活性化障壁を乗り越えるためには表面垂直方向の並進エネルギーを増加することが有効であることが明らかとなった . 本研究ではこのことを詳細に示す定量的な解析データなどはないが , CH₄ 分子を入射角度 45° で表面温度 827K の Cs/Pt(111) に 2,000s 照射した場合には生成物が現れないのに対して , 入射角度 0° で照射した場合にはグラファイトが現れることが分かった . これは , 入射エネルギーの表面垂直方向成分を増加させることで , Cs/Pt(111)表面においても CH₄ 分子が解離吸着反応を起こすことができることを示している .

直接解離

散乱 CH₄ 分子線の飛行時間分布計測により , CH₄ 分子は Pt(111)表面及び Cs/Pt(111)表面のどちらの場合においても直接解離過程 (Direct Dissociation) のみが発現し , 表面への物理的な滞在などの前駆状態を伴う間接解離過程 (Precursor Mediated Dissociation) は起こらないことが明らかとなった . 直接解離に関する詳細とポテンシャルエネルギー表面に関する詳細を (2) 節 , 及び (3) 節でそれぞれ述べる .

(2) 解離吸着反応ダイナミクス

Pt(111)表面への Cs 吸着は CH₄ の解離吸着反応を抑制するが , CH₄ の非弾性散乱過

程には大きな違いを及ぼさないことが明らかとなった。以下に詳細を述べる。

気体-表面間の衝突のダイナミクスには主に次の 3 つの成分が含まれている；フォノン生成，内部エネルギー励起，物理吸着（あるいは多重衝突，一時的トラッピング）。飛行時間分布計測では次の 3 つについての詳細を得ることができる；表面に衝突したことによる分子線のエネルギー損失，分子線のエネルギー分散の割合，及び表面で熱緩和する分子の割合。このうち，エネルギー損失はフォノン生成や内部エネルギー励起に対応しており，エネルギー分散は散乱過程全体のメカニズムに対応している。また，熱緩和をする分子の割合は物理吸着（あるいは多重衝突，一時的トラッピング）をする成分に対応している。CH₄の衝突ダイナミクスについて，以下の 3 つのチャンネル；非弾性散乱チャンネル，トラッピングチャンネル，及び解離吸着チャンネル，に分けてそれぞれの詳細を述べる。

非弾性散乱チャンネル

表面における分子の衝突ダイナミクスは，気体 - 表面間の相互作用ポテンシャルや表面のフォノン構造，入射分子のエネルギー状態，入射分子が衝突するときの分子の向きなどの様々な要素に支配されたものであり非常に複雑である。このようなことから，衝突のダイナミクスはこれまで過去 40 年以上に渡り，古典的¹¹⁸，半古典的¹¹⁹，あるいは量子的計算¹²⁰を用いた多くの理論的な報告がなされている。最も単純な Hard Cube Model (HCM)によると，散乱のダイナミクスは表面の温度，入射エネルギー，及び質量比（入射粒子と表面の質量の比）のみによって決定される。

我々はこれまで，Pt(111)表面¹³及び周期的に高い凹凸を持つ LiF(001)表面¹²¹での CH₄分子の衝突のダイナミクスが，最も単純な HCM の概念で定性的に解釈できることを分子線散乱実験から明らかにしている。Cs/Pt(111)表面においても，散乱強度角度分布のピーク位置に関しては HCM によって解釈できることが図 3.19(a)から分かる。また，Pt(111)表面及び Cs/Pt(111)表面での CH₄ の非弾性散乱過程がほぼ同じであることが，ドリフト速度（図 3.17(a)），ビーム温度（図 3.17(b)），及び角度分布ピーク位置（図 3.19(a)）から分かる。これは表面原子の質量がどちらの表面でも同程度であるためであると考えられる。HCM よりも洗練された古典モデルの Soft Cube Model¹¹⁸⁽³⁾では，表面格子の堅さをモデルに導入するため，デバイ温度を取り入れている。Pt(111)と Cs/Pt(111)表面のデバイ温度はほぼ同じであるため（実験結果(4)参照），表面の固さ（デバイ温度）の観点から判断しても，両表面における CH₄ の非弾性散乱過程が本質的に同じであることが分かる。このように，表面原子の質量及びデバイ温度が同程度であることが，同じ衝突ダイナミクスを示す起源であると考えられる。

CH₄は表面との衝突によって入射エネルギーの多くを，フォノン生成や内部エネルギー励起などに消費している。表面との衝突によって生じるドリフト速度の減少や（図 3.17(a)及び17(c)），ビーム温度の増加（図3.17(b)及び図17(d)）は，衝突によるエネルギー損失があることをはっきりと示している。表面との衝突によるエネルギー移動量は，次式で表される adiabatic principle から見積もられる¹¹⁸⁽⁹⁾。

$$\varepsilon = \frac{h}{2\pi\tau_c} \quad (\text{式 3.3}),$$

ここで h はプランク定数, τ_c は衝突時間であり, ε はこの時間に交換すると期待されるエネルギー量である. adiabatic principleによると, エネルギーの交換はこの式で見積もられる. よりも大きくなるほど起こりづらくなると考えられる. 一般的に, 表面と分子の衝突時間は数百 fs であり, この衝突時間では数 meV のエネルギーの交換が期待される (例えば, C₂H₆ 分子の場合, 衝突時間は典型的には 200 fs で, 対応するエネルギーの交換量は 3.25 meV である) 表面フォノンを生成するのに必要なエネルギーは 25 meV 以下であるため, 分子の衝突によるフォノン生成は十分に起きていると考えられる. 回転モードは (式 3.4) で表され¹¹, エネルギー幅が狭く, 回転励起に伴うエネルギー交換量は 0.1 ~ 10 meV である. 従って, 回転モードは非常に励起されやすいと考えられる.

$$E_J^{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (J=0,1,2\dots) \quad (\text{式 3.4}),$$

ここで E_J^{rot} は回転モードのエネルギー, I は慣性モーメント (分子の換算質量 μ を用いて $I = \mu R_c^2$ で表される), J は回転の量子数である. 一方, CH₄ の振動モードを励起するのに必要なエネルギーは, 約 160 ~ 360 meV であり (2-4 節参照), 非常に起こりにくいことが分かる. 振動励起の割合が少ないことは, 散乱 CH₄ 分子線の飛行時間分布からも分かる (振動モードは励起状態のエネルギー間隔が大きいので, 励起していた場合には飛行時間分布に飛行時間の遅いピークとして現れるはずである). なお図 3.16 の表示では小さくて分かりづらいので, Cs/Pt(111) 表面から

散乱する CH₄ 分子線の飛行時間分布を入射分子線の分布と共に CH₄ 照射量依存性として拡大して図 3.22 に示す. A ~ D が計測の順番である. CH₄ の各振動モードの振動エネルギーのみを表面との衝突でロスした場合 (並進エネルギーから変換された場合) に, 散乱分子線の飛行時間分布にピークとして現れる位置をそれぞれ $\nu_1 \sim \nu_4$ として図中に示した. いずれの振動モードも飛行時間分布ではっきりと同定できるだけの割合で励起をしていないことが分かる. また, $\nu_1 \sim \nu_4$ で示した位置よりも飛行時間の遅い方にもピークはないため, フォノン生成や回転モード励起と同時に振動を励起することも極めて少ないことが分かる. Janda 達や Rettner 達も飛行時間計測から同様の議論を行っている¹²². また最近の classical¹¹⁷⁽¹⁰⁾ 及び wave packet simulation^{119(2,3)}

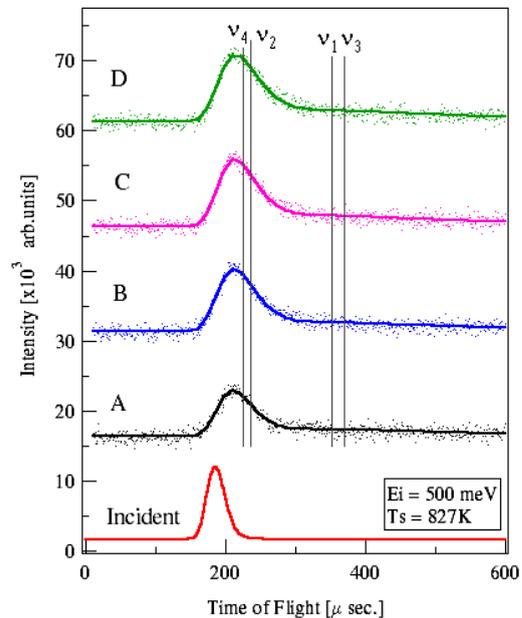


図 3.22 散乱 CH₄ 分子線飛行時間分布 Cs/Pt(111) 表面 (827K) から散乱する CH₄ 分子線 (Ei=500meV) の飛行時間分布の CH₄ 照射量依存性 (A ~ D が計測の順番).

においても，表面との衝突時にCH₄の並進エネルギーが振動エネルギーに変換することが極めて少ないことが指摘されている．

トラッピングチャンネル

これまでの我々の研究によって^{13,14}， $E = 95\text{meV}$ でCH₄をPt(111)に照射した場合，表面温度400Kでは解離吸着が全く起こらず（約25,000Lの曝露をしても表面形態が変化しない），827Kにおいても無視できる程度であることが明らかとなっている．

図3.17(a)及び17(b)で示したように，散乱CH₄分子線のMB成分はSMB成分の約1.5倍であり，表面に衝突したほとんどのCH₄分子は，表面に一旦熱的に緩和した後に散乱していると考えられる^{123,124}．このように大部分のCH₄が表面と熱緩和をしているにも関わらず，CH₄の解離生成物は表面には現れてはいない．これは，Pt(111)でのCH₄の解離吸着反応が直接解離のみであり，熱緩和をした後に解離する成分がないことを示している．このことは過去の研究と一致している^{105(1,2)}．これまでにCH₄の直接解離以外の解離吸着メカニズムが観察されたのはIr(110)表面¹⁰⁶とPt(110)-(1x2)表面^{105(8,9)}のみである．

解離吸着チャンネル

炭素のように質量の小さい反応生成物が表面に堆積すると，気体-表面間の衝突ダイナミクスは大きく変化するようになり¹³，表面に衝突する多くのCH₄分子はチャタリング衝突という衝突過程を起こして散乱するようになる．単純な古典的2体衝突の概念では，ある剛体が自分よりも質量の軽い剛体に衝突した場合は，両分子とも衝突後に同じ方向へ進む．しかしながら，気体-表面間の衝突においては，表面に衝突した分子は同じ方向に進みつづけることができないために，図3.23に概念的に示したようにチャタリング衝突をして散乱するようになる．このとき表面に衝突するCH₄の並進エネルギーは，まず最初の衝突において表面フォノンの生成，表面平行方向の並進エネルギー，及び回転モードの励起に消費される．表面での数回のバウンドの後，多重衝突過程の中で分子は表面からの吸引ポテンシャルを抜けて気相中に脱離するのに十分な表面垂直方向の並進エネルギーを得て散乱される．表面でバウンドする回数は全ての分子で同じではな

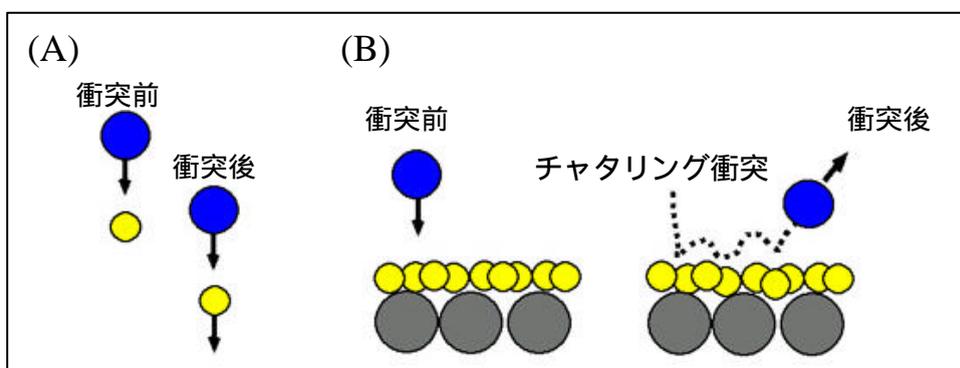


図 3.23 チャタリング衝突の概念図

(A)：2 体の剛体衝突，衝突後に両剛体とも同方向へ進む．

(B)：気体-表面間衝突，チャタリング衝突（多重衝突）をして散乱する．

いため、1回の衝突で散乱するものもあれば、2回、3回など多数の衝突を起こして散乱するものもでてくるようになる。このため、炭素原子の析出と共に散乱CH₄のエネルギー分布幅の指標であるビーム温度は図3.18(d)のように増加するようになる。また、表面でのエネルギー損失の増加によりドリフト速度は図3.18(c)のように減少するようになり、散乱強度角度分布のピーク位置は(表面垂直方向のエネルギー損失が増えるために)図3.20(b)で示したようにHCM予測よりも散乱角度の大きいほうにシフトするようになる。

Cs原子の吸着は(1)節で示したようにCH₄の解離吸着反応を抑制するため、炭素のような解離生成物の堆積はPt(111)の場合に比べて起こりづらく、Cs/Pt(111)におけるCH₄の散乱ダイナミクスの変化はPt(111)の場合よりもゆっくりと起こる(図3.18(c), 18(d), 及び20(b))。

上述の実効的質量の減少に加えて、解離生成物の堆積は表面に新たな凹凸(ポテンシャルエネルギー表面の凹凸)をもたらすようになる。このため、表面からの散乱強度は図3.16(c)及び図3.17に示したようにCH₄照射と共に少なくなる。反射強度がその後一定となっているが、これは表面での解離吸着反応が停止することと密接に関わっている。解離吸着反応の停止に関しては、3-3付録で述べる。

(3) 活性化障壁の高さ

前節までにおいて述べたように、Cs吸着はPt(111)でのCH₄の解離のための活性化障壁を増加させることにより解離吸着反応を抑制することが分かった。これは、通常考えられているアルカリ原子吸着による化学反応の促進という概念と矛盾しているように見えるかもしれない。一般的に触媒の分野などでは、アルカリ原子のように電気陰性度の高い原子が表面に吸着すると表面から真空側への電荷密度の減衰がゆるやかになり、化学反応が促進されると考えられている。この概念は非活性化プロセスにおいては適用されるが¹⁰⁹、活性化プロセスにおいては活性化障壁の増加をもたらすため、適用されない^{110,117}。詳細なメカニズムを以下に述べる。

パウリ反発

飛来してくるCH₄分子と表面との相互作用は、CH₄と表面との間のポテンシャルエネルギー表面によって記述される。ポテンシャルエネルギー表面は一次元の場合¹²⁵、斥力相互作用と引力相互作用との和によって表されることが知られている^{10,11}。このうち斥力相互作用は気体粒子の電子雲と表面の電子雲の重なりによって生じるパウリの反発が支配し、引力相互作用は互いのクーロン相互作用の結果現れるファンデルワールス相互作用が支配している。パウリ反発は同じスピンを持つ電子が同じエネルギー状態にはいられないとする制限に起因する電子間の反発相互作用であるため、気体表面間の相互作用は表面の電荷密度に強く影響される。

表面から真空側への電荷密度の減衰は波動関数を用いて近似的に次式のように表される³⁶。

3-3 Cs/Pt(111)表面と CH₄ 分子の相互作用

$|\psi|^2 \propto \exp\left[-2\left(\frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}\right)z\right]$, ここで ψ は表面の仕事関数, m は電子の質量, z は表面 (表面原子の原子核) からの距離である. Cs吸着によってPt(111)表面の仕事関数は減少するため (3-2節図3.5), 表面から真空側への電荷密度の減衰はCs/Pt(111)の方がPt(111)よりも緩やかになる. FeibelmanとHamannのSLAPW計算によると¹⁰⁹⁽⁴⁾, 金属表面上へのアルカリ原子の吸着は, 図3.24に示すように表面から真空側への電荷密度の減衰をゆるやかにしており, アルカリ原子が吸着していない位置においてもこのような表面電荷密度分布への摂動が起きている.

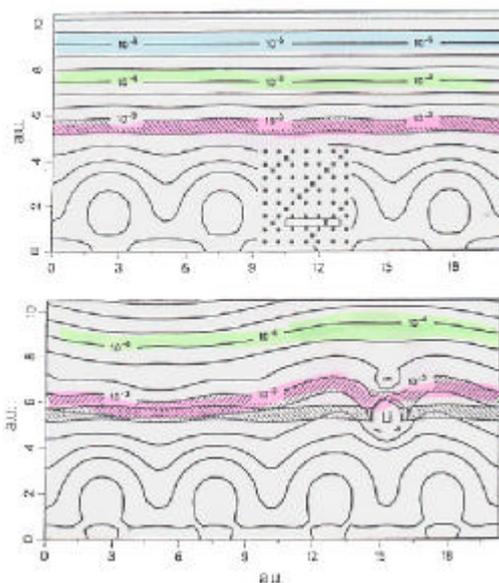


図 3.24 Valence charge densities (in a.u.)¹⁰⁹⁽⁴⁾

上図: 清浄 Rh(001)表面
 下図: Rh(001)-($\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$)R45°

表面から真空側への電荷密度の減衰が緩やかになると, 気体分子に対する反発力が大きくなるため, 表面に飛来した気体分子が散乱する位置 (turning point) がより真空側に移動する. このような気体分子に対する反発力の増加が以下に述べるように活性化障壁増加の主な要因であると考えられる.

ポテンシャルエネルギー表面 (PES)

CH₄ 分子の解離吸着反応の為の活性化障壁を 1 次元モデル¹²⁵で簡略的に示すと図 3.25 のようになる. この図には CH₄ の解離状態 (CH₃+H) と表面との相互作用を記述する PES, 及び分子状態の CH₄ と表面との相互作用を記述する PES を共に記載した. 2 つの PES の交点の高さが活性化障壁に対応する. 上述のように, 仕事関数がアルカリ金属の吸着などにより減少すると, 電子が表面に束縛される力が弱くなるため表面から真空側への電荷密度の減衰が緩やかになる. このような場合, 気体-表面間の斥力相互作用は表面から真空側にせり出した位置で働くようになり, 仕事関数が低い Cs/Pt(111) の場合の方が Pt(111) の場合よりも図 3.25 に示したように活性化障壁が高くなると考えられる.

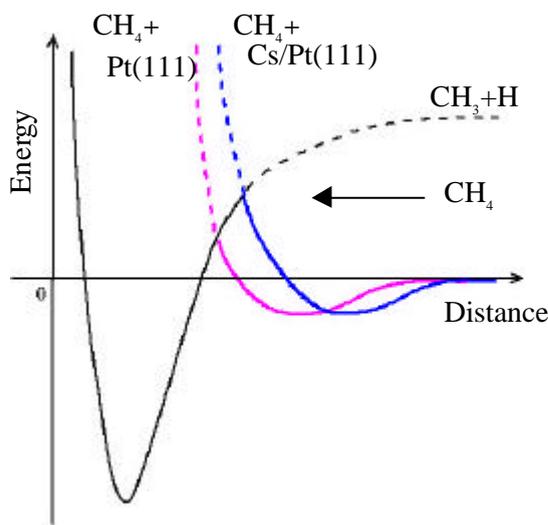


図 3.25 CH₄ 分子と Pt(111) 及び Cs/Pt(111) との間の 1 次元 PES の概念図

E. 結言

Cs/Pt(111)表面と CH₄ 分子の相互作用を超音速分子線技術及び補助的な表面計測技術によって解析した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) Cs/Pt(111)表面における CH₄ 分子の解離吸着反応は Pt(111)表面の場合と同様に、直接解離吸着過程のみが起こり、表面垂直方向の並進エネルギーの増加で促進する活性化プロセスである。
- (2) Pt(111)及び Cs/Pt(111)のどちらの場合も、表面に衝突する大部分の CH₄ 分子は表面温度で熱的に緩和する（一時的にトラップされる）。このような多くの熱緩和成分が検出されたが、前駆状態（熱緩和の状態）を経て解離に到る間接解離過程は存在しない。
- (3) Pt(111)表面への Cs 吸着は CH₄ の解離吸着反応を抑制する。抑制の主な要因は、Cs 吸着がもたらす仕事関数減少に伴って生じるパウリ反発（斥力相互作用）の増加である。
- (4) Cs 吸着によって増加する活性化障壁は粗く見積もっても最大で 250meV 程度である。
- (5) Pt(111)及び Cs/Pt(111)表面での CH₄ 分子の非弾性衝突過程には大きな違いがない。これは表面の質量およびデバイ温度が同程度であることによるものである。

F. 付録：CH₄ の吸着過程

CH₄ 照射に伴う表面の形態変化を熱エネルギー He 原子線散乱法によって実時間で高感度に計測した。この計測により明らかとなった Cs/Pt(111)表面における CH₄ の解離吸着反応、及び反応が終止に到る過程を述べる。

初期吸着確率

Cs/Pt(111)表面を、 $T_s=400\text{K}$ での熱的安定性が高い Cs 被覆率 0~0.25 の範囲で作成し（3.2 節参照）、これらの表面における CH₄ 分子の解離吸着反応を解析した。様々な Cs 被覆率の Cs/Pt(111)表面に入射角度 45° で CH₄ 分子線（500meV）を照射しながら、希釈ガスの He 原子線鏡面反射強度の CH₄ 照射量依存性を計測した結果を図 3.26 に示す。初期の He 原子線鏡面反射強度は Cs 被覆率が高いほど小さいが、これは Cs 被覆率の増加に伴って Cs/Pt(111)表面の凹凸が増加するためである（3.2 節参照）。CH₄ 照射に伴う He 反射強度の

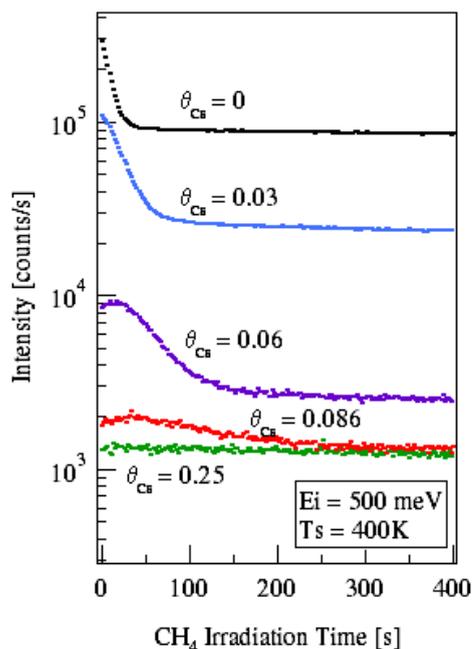


図 3.26 Cs/Pt(111)表面からの He 原子線鏡面反射強度 CH₄ 照射時間依存性

減衰は CH₄ の解離生成物の堆積に伴う表面凹凸の増加を示しており, Cs 被覆率が大きいほど緩やかな減衰になることが分かる. He 原子線鏡面反射強度の初期の減衰から次式¹³を用いて導いた CH₄ 分子の初期吸着確率 S_0 を図 3.27 に示す¹²⁶.

$$S_0 = \frac{1}{f \cdot \Sigma \cdot \Delta t} \left(1 - \frac{I}{I_0} \right)$$

ここで f は流量, Σ は CH₄ の解離生成物の散乱断面積¹²⁷, t は照射時間, I は He 鏡面反射強度, I_0 は初期の He 鏡面反射強度である. CH₄ の初期吸着確率は Cs の被覆率の増加と共に減少しており, $\theta_{Cs}=0.1$ でほぼ 0 になることが分かる. Cs 吸着に伴う初期吸着確率の減少は, Cs 吸着が CH₄ の解離吸着反応を抑制していることを示している. $\theta_{Cs}=0.1$ で初期吸着確率がほぼ 0 となるが, これは吸着した Cs が占める面積よりも広い範囲で表面の電子状態が修飾され, “D.考察” で議論したように CH₄ の解離反応が Cs 吸着により抑制されていることを示している.

解離吸着反応の終止

CH₄ 分子の解離反応が進行すると表面の仕事関数は解離生成物の吸着により減少し¹⁴, 解離のための活性化障壁は増加すると考えられる (“D.考察” を参照). 従って照射している CH₄ 分子の E によっては, 増加した活性化障壁を乗り越えられず, たとえ空の吸着サイトが残っている場合¹²⁷でも解離反応は終止するようになると考えられる.

一方, 清浄 Pt(111)表面に CH₄ 分子を照射した場合 (図 3.26 の $\theta_{Cs}=0$ の場合), 仕事関数の減少量はわずか 0.5eV だけであることも分かっている¹⁴. 従って, 解離吸着反応の終止は, 生成物によって引き起こされる仕事関数減少のみでは解釈することができない. これは, 解離生成物の堆積に伴って引き起こされる表面での非弾性チャンネルへのエネルギー移行量の増加が無視できないからである.

CH₄ の解離生成物¹⁰⁵⁽⁷⁾である CCH₃ 基や C のような Pt に比べて質量の小さい生成物が吸着した場合, 表面フォノンやバルクフォノンへのエネルギー散逸や回転モードを励起する割合が増加する¹³. この結果, 入射エネルギーが活性化障壁を越えられる大きさであっても解離吸着反応は起こらなくなると考えられる. “D.考察” で議論したように, Pt(111)表面からの散乱 CH₄ 分子線の飛行時間計測により, 単原子層のグラファイトが Pt(111)表面上に生成すると, 非弾性チャンネルへのエネルギー移行量は入射エネルギー全体の約 30% から約 40% に増加することが分かっている.

以上の議論から, 図 3.26 に見られる Cs/Pt(111)表面での CH₄ 分子の解離吸着反応は, どの場合も解離生成物の吸着に伴って表面の仕事関数が連続的に減少し, また, 非弾性

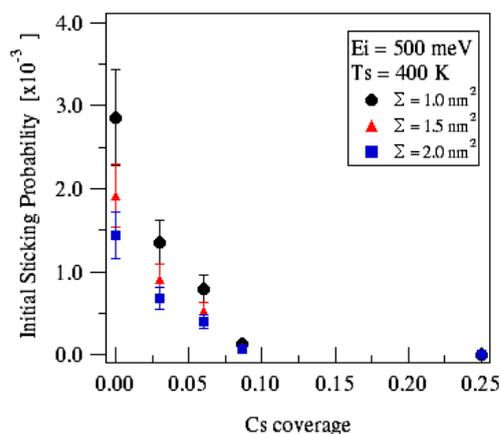


図 3.27 Cs/Pt(111)表面での CH₄ の初期解離吸着確率の Cs 被覆率依存性

チャンネルへのエネルギー移行量が連続的に増加するために終止にいたると考えられる。このため表面にはまだ吸着サイトが存在していても解離吸着反応は起こらなくなる (He 原子線鏡面反射強度が Background に到る前の強度で変化しなくなる)。従って、解離吸着反応を実現するのに必要なエネルギーは、"仕事関数によって決定される活性化障壁"と"非弾性チャンネルへのエネルギー移行量"の和になると考えられる。

3-4 O 単原子吸着層の作成と評価

清浄化した Pt(111)表面上に O 単原子吸着層を作成し、その構造と電子状態及び安定性を評価した。これらを、緒言、実験方法、実験結果、考察、及び結言に分けて以下に述べる。

A. 緒言

前節までで述べたように、Pt(111)表面上に電気陰性度の小さい Cs 原子を吸着させると仕事関数が減少し、表面での CH₄ の解離吸着反応を抑制できることが分かった。従って Cs とは逆に電気陰性度の大きい原子を Pt(111)表面に吸着させれば、CH₄ の解離吸着反応を促進できるのではないかと考えられる。そこで本研究では、電気陰性度が大きい原子の吸着によって電子状態を改質した Pt(111)表面を作成し、CH₄ 分子との相互作用を明らかにすることを目的とした。電気陰性度の最も大きい⁸¹フッ素や OH 基は取り扱うことが困難であったため、これらの次に電気陰性度が大きい酸素原子を吸着種として選択した。

Pt(111)へ O₂ を曝露すると、酸素が表面に吸着することが知られている¹²⁹。吸着形態は表面温度 T_s によって異なり、 T_s が 100K よりも低い場合 O₂ 分子は表面に分子状で化学吸着し、20K よりも低いと分子状で物理吸着する^{129(13,20,23)}。分子状で吸着する酸素は被覆率 0.44 で (3/2 × 3/2) R15° 構造を形成する¹²⁹⁽⁵⁾。 T_s が 95K ~ 160K においては O₂ は一旦表面に分子状で吸着し、その一部が表面で解離吸着し、一部は気相中に脱離する¹²⁹⁽³⁾。この表面温度領域における O₂ の解離吸着確率 S は吸着酸素の被覆率に依存し、被覆率が増加することにより S が増加する。これは、飛来してくる酸素分子が吸着酸素との衝突によってエネルギー損失をし、表面上に分子状に吸着できる確率が増加するためであると解釈されてきた^{129(5,19)}。しかしながら、最近の STM 観察により、実際は吸着酸素原子が作るチェーン (Pt(111)格子の 2 倍周期で吸着した酸素原子により形成されるチェーン) の端が、表面上を拡散する分子状吸着状態の酸素の解離に活性なサイトとなるためであることが報告されている¹²⁹⁽²⁵⁾。 T_s が 170K ~ 700K では、O₂ は表面で解離吸着し、p(2 × 2)構造を形成する¹²⁹⁽³⁾。 T_s が 800K ~ 1100K では解離吸着した酸素が Pt と強く結合し、分子状の酸素がサブサーフェスにトラップされるようにもなる。報告されている典型的な、Pt(111)表面からの酸素の昇温脱離スペクトル¹²⁹⁽³⁾を図 3.28 に示す。分子状吸着した

3-4 O 単原子吸着層の作成と評価

酸素の脱離が 100K ~ 200Kに見られ, Pt(111)-(2×2)-Oを構成する酸素の脱離が 600K ~ 1000K に見られる. 約 1400K 付近において, Pt と強い結合を形成した酸素の脱離が確認される. このように Pt(111)表面での酸素の吸着形態は表面温度によって異なるが, このうち Pt(111)-(2×2)-Oについては, その構造が詳細に報告されており¹²⁹⁽²¹⁾, また低温領域で見られるような複雑な吸着形態の変化¹²⁹⁽²⁵⁾を起こさない. そこで本研究では, Pt(111)上での O 単原子層吸着層として, p(2×2)-O構造を用いることにした.

Pt(111)表面に酸素原子を単原子層で吸着させた Pt(111)-(2×2)-O表面を作成し, 評価した結果を以下に述べる.

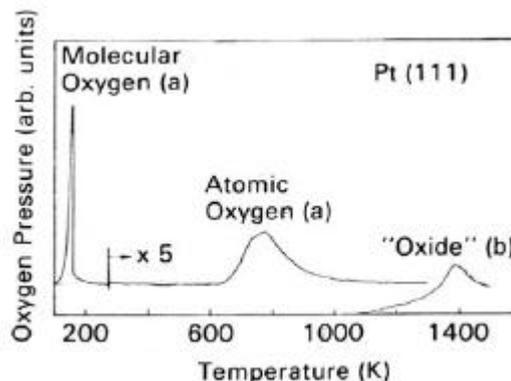


図 3.28 典型的な酸素の昇温脱離スペクトル¹²⁹⁽³⁾
 (a) 100Kで 5L 曝露した後のスペクトル
 (b) 1200Kで 100L 曝露した後のスペクトル

B. 実験方法

清浄化した Pt(111)表面を 500K に保ち, O₂ を分圧約 6×10^{-8} Torr で曝露して(2×2)-O 構造を作成した. 構造の形成過程を熱エネルギー-He 原子線散乱法によって実時間計測した. LEED 観察により表面構造を評価し, He 原子線散乱強度角度分布計測により表面構造と PES の凹凸の大きさを評価した. ケルビンプローブを用いた振動容量法による仕事関数計測によって電子状態を評価した. 表面温度 500Kでの(2×2)-O 構造の安定性を熱エネルギー-He原子線散乱法によって評価した.

C. 実験結果

Pt(111)-(2×2)-O表面の形成過程計測, He 原子線回折散乱計測と仕事関数計測, 及び He 原子線鏡面反射強度の時間変化計測について以下でそれぞれ述べる.

(1) 形成過程計測

清浄 Pt(111)表面上への O₂ 曝露に伴う He 原子線鏡面反射強度の変化を図 3.29 に示す. He 強度は O₂ 曝露に伴って減少し, 約 100L の曝露でほぼ一定の強度になることが分かる.

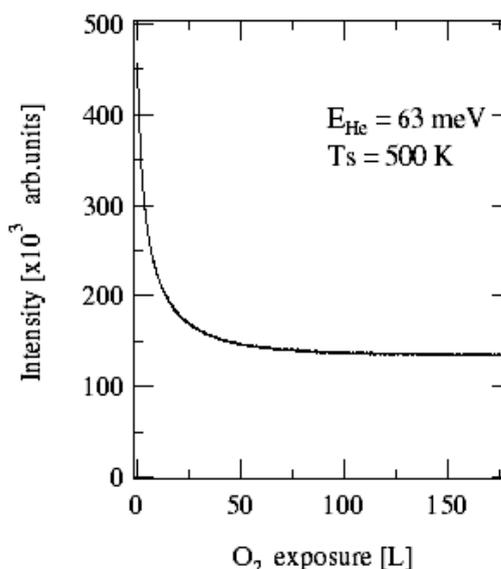


図 3.29 (2×2)-O の形成過程

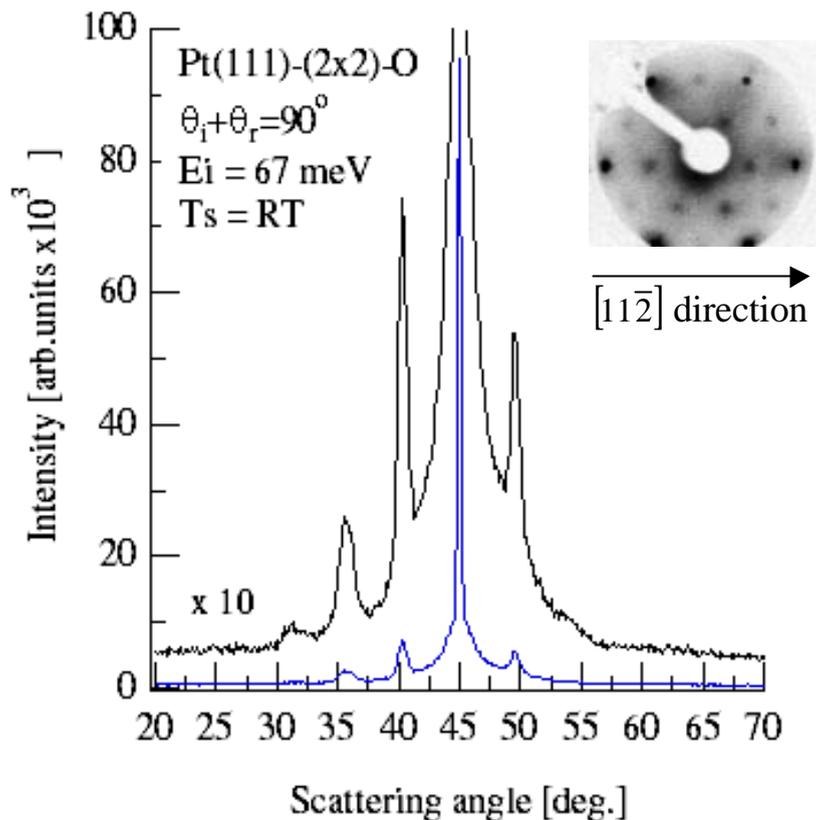


図 3.30 室温における Pt(111)-(2x2)-O 表面からの He 原子線散乱強度角度分布 ($E_{He}=67\text{meV}$), 及び LEED 像 ($E_i=70\text{eV}$)

(2) He 原子線回折散乱計測と仕事関数計測

表面温度 500K の清浄 Pt(111) 表面に O_2 を 200L 以上曝露した後、室温で行った He 原子線散乱強度角度分布計測の結果を LEED 像と共に図 3.30 に示す。散乱角度 $30.9^\circ, 35.6^\circ, 40.3^\circ, 45^\circ$, 及び 49.6° に強度のピークが現れている。これらの角度は、入射エネルギー - 67meV (波長 0.055nm) の He 原子線が 0.481nm の格子間隔に対応して回折散乱する場合に回折ピークとして現れる散乱角度に対応している。

表面温度 500K の Pt(111)-(2x2)-O 表面において行った He 原子線散乱強度角度分布計測の結果を図 3.31 に示す。散乱角度 $35.6^\circ, 45^\circ$ に強度のピークがあることが分かる。

ケルビンプローブを用いた振動容量法により、室温での Pt(111)-(2x2)-O 表面の仕事関数は、清浄 Pt(111) 表面に比べて約 0.3eV 高いことが分かった。

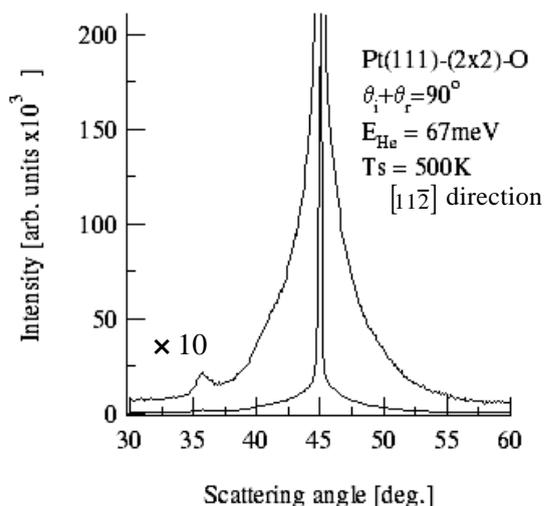


図 3.31 Pt(111)-(2x2)-O 表面からの He 原子線散乱強度角度分布 ($E_{He}=67\text{meV}$, $T_s=500\text{K}$)

(3) He 原子線鏡面反射強度の時間変化計測

表面温度 500K の Pt(111)-(2x2)-O 表面から散乱する He 原子線鏡面反射強度の時間変化を図 3.32 に示す。He 原子線鏡面反射強度をモニターしながら清浄 Pt(111) 表面への O₂ 曝露によって Pt(111)-(2x2)-O 表面を作成した後、約 3,500 秒後に O₂ の供給を停止させ、その後の表面形態の変化を連続的にモニターした。He 原子線鏡面反射強度は O₂ の供給停止と共に単調に増加しはじめ、約 3,500 秒後には O₂ 曝露前の清浄 Pt(111) 表面からの強度に回復している。

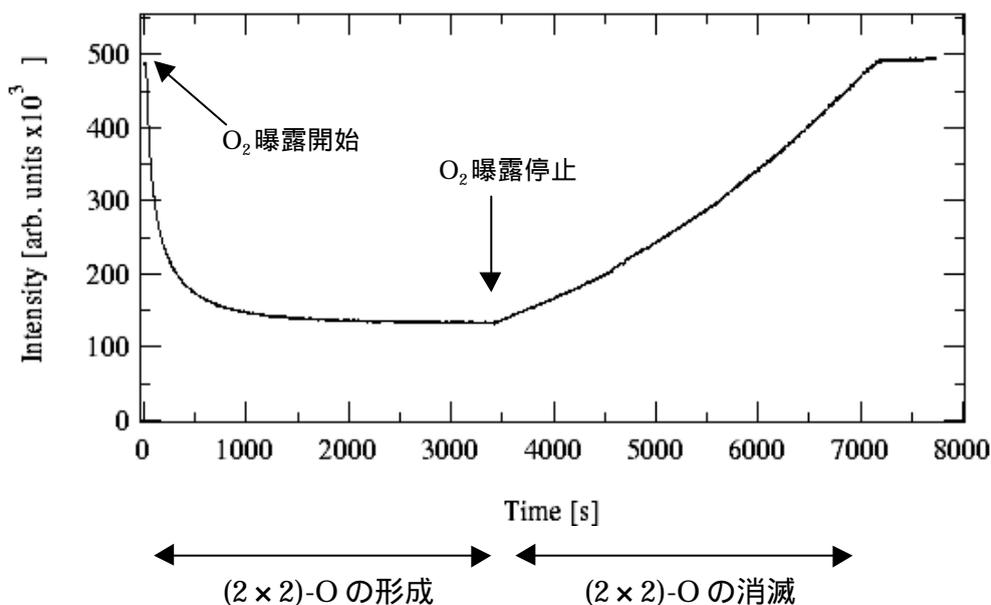


図 3.32 Pt(111)-(2x2)-O 表面から散乱する He 原子線鏡面反射強度の時間変化
0 ~ 3500 秒までは O₂ を分圧約 6×10^{-8} Torr で曝露し、約 3500 秒で O₂ 曝露を停止した。(E_{He}=67meV, T_s=500K)

D. 考察

Pt(111)-(2x2)-O 表面について、構造と電子状態、及び安定性をそれぞれ述べる。

(1) 構造と電子状態

表面温度 500K の Pt(111) 表面へ O₂ を曝露すると、O₂ は表面で解離吸着し、He 原子が相互作用をするポテンシャルエネルギー表面 (PES) に新たな凹凸をもたらす。このため表面からの He 原子線の鏡面反射強度は図 3.29 に示すように O₂ 曝露と共に減少をする。約 100L 程度の曝露でほぼ表面一様に (2x2)-O 構造が形成されると、He 原子線鏡面反射強度は一定の値を取るようになる (図 3.29)。Pt(111)-(2x2)-O の PES は Pt(111) の場合に比べて周期的凹凸振幅が大きいため、He 原子線の高次の回折散乱ピークがはっきりと現れるようになる (図 3.30)。これは、Kern 達の He 原子線回折散乱計測¹²⁹⁽⁹⁾ (入射エネルギー 17.3meV, [1 $\bar{2}$]) 入射方位、表面温度 300K) の結果と一致している。彼らは、Pt(111)-(2x2)-O からの 1 次と

0 次の He 回折ピーク強度比が, Pt(111)の場合の約 150倍であり, Pt(111)-(2×2)-Oの凹凸が Pt(111)よりも大きいと報告している. 一方, 図 3.6 で示した周期的凹凸の大きい Pt(111)-(2×2)-Csの場合⁹³と比較すると, 1 次や 2 次の回折ピークは 0 次の回折ピーク (鏡面反射強度) に比べて非常に小さく, Pt(111)-(2×2)-Oは Pt(111)-(2×2)-Cs よりも電荷密度の局在化が小さい表面であると考えられる. これは Pt-O 間に大きな電気双極子が形成されていないことを示しており, このために(2×2)-O の仕事関数は(2×2)-Cs の場合ほど Pt(111)からの変化分が小さくないと考えられる.

参考のため, Materer 達が LEED 解析から導いた Pt(111)-p(2×2)-Oの吸着構造¹²⁹⁽²¹⁾を $[1\bar{1}2]$ 方向の格子間隔と共に図 3.33 に示す. 酸素原子は Pt(111)の fcc hollow site に吸着しており(この計測以前は He 散乱計測から hcp hollow site への吸着が予想されていた¹²⁹⁽¹⁷⁾), 酸素が吸着することによる Pt(111)の格子位置の大きな変動 (Pt 格子の移動を伴う再構成) はないことが報告されている.

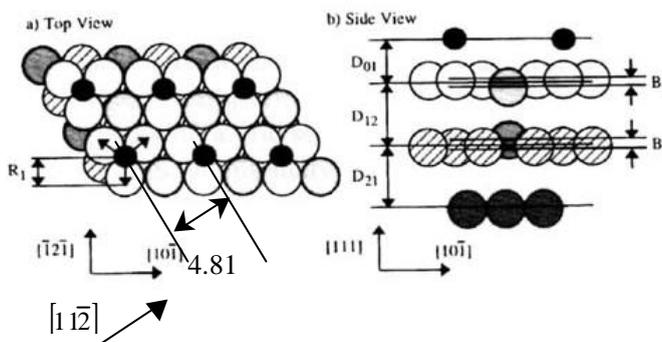


図 3.33 Pt(111)-p(2×2)-Oの構造¹²⁹⁽²¹⁾

(2) (2×2)-O 構造の安定性

(2×2)-O構造は表面温度 500Kで熱的に安定であることが分かった. また化学的に活性であり, 気相中の残留ガスとの反応が起きることも明らかとなった. 以下にそれぞれの詳細を述べる.

熱的安定性

(2×2)-O構造を形成している酸素の脱離は, 表面温度 500K においては無視できることが昇温脱離の実験で報告されている (図 3.28)¹²⁹⁽³⁾. また, 表面温度 500Kでの He 原子線散乱強度角度分布計測においても図 3.31 で示すように(2×2)構造に起因する高次の回折ピークが観察されており¹³⁰, (2×2)-O構造を形成している酸素原子の表面上での拡散は大きくないことが分かる. 従って, (2×2)-O構造は表面温度 500Kでは熱的に安定であると考えられる.

気相中の残留ガスとの反応

(2×2)-Oからの He 原子線鏡面反射強度は, 図 3.32で示したように時間と共に増加し, 約 3,500秒後に元の清浄 Pt(111)での値に戻って一定となっている. これは表面に凹凸をもたらしていた酸素原子が時間と共に表面から離れ, 元の平坦な Pt(111)表面に戻ることを示している. (2×2)-O 構造は上述のように熱的に安定であるため, 酸素が表面から離れる要因は, 酸素原子の脱離や酸素分子の会合脱離ではないと考えられる. ここでは示していないが, 圧力が高い (残留ガスの多い) 状態だと, (2×2)-O構造は図 3.32の場合よりも早く清浄 Pt(111)に戻ることが分かっている. 従って, (2×2)-O が元の清

浄 Pt(111)に戻る主な要因は、表面に飛来する気相中の残留ガスと吸着酸素との反応及びその後の生成物の脱離によるものであると考えられる。Monroe達は Pt(111)-(2×2)-O を構成する酸素原子が、気相中の CO 及び H₂ と反応確率がそれぞれ約 1.0 及び約 0.5 で反応すると報告している¹³¹ (Neuhaus達¹²⁹⁽¹¹⁾は H₂ との反応確率が 1.0 であると報告している)。この反応の生成物と考えられる CO₂ や H₂O は表面温度 500K の Pt(111)表面上では熱的に不安定であるため脱離すると考えられる。つまり吸着酸素原子は CO や H₂ と反応した後、CO₂ や H₂O となって気相中に脱離していると考えられる。気体分子運動論によると、Pt(111)-(2×2)-O 表面が 1.0×10^{-10} Torr の雰囲気さらされた場合、表面上の酸素 ($0.25 \times 1.5 \times 10^{15}$ [molecules / cm²]) はどの酸素原子も約 2,500秒で必ず 1 回は気相中のガスと衝突するようになる。図 3.32 の場合は、真空度約 4.0×10^{-10} Torr の雰囲気中で放置しており、気相中の残留ガスは主に CO と H₂ であるため、約 3,500秒で吸着酸素が残留ガスとの反応によりなくなるのは妥当なオーダーであると考えられる。

E. 結言

Pt(111)-(2×2)-O表面を作成し評価した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) Pt(111)-(2×2)-Oは表面温度 500Kで O₂ を約 100L曝露することで作成される。
- (2) 熱エネルギーの He 原子が Pt(111)-(2×2)-Oと相互作用するポテンシャルエネルギー表面の凹凸は、Pt(111)の場合に比べて大きく、Pt(111)-(2×2)-Cs の場合よりは小さい。
- (3) Pt(111)-(2×2)-Oの仕事関数は清浄 Pt(111)よりも約 0.3eV高い。
- (4) Pt(111)-(2×2)-O表面は表面温度 500K で熱的に安定である。
- (5) 表面温度 500K において、(2×2)-O 構造を形成している吸着酸素は化学的に活性であり、真空中に放置した場合も残留ガスと反応し、気相中に脱離する。

3-5 Pt(111)-(2×2)-O 表面と CH₄ 分子の相互作用

Pt(111)-(2×2)-O表面の構造，電子状態，及び安定性が3-4節で示したように明らかとなったので，この表面と CH₄分子との相互作用を超音速分子線技術と補助的な表面計測技術によって明らかにした．以下に緒言，実験方法，考察，及び結言に分けて詳細を述べる．

A．緒言

本研究（3-3節）を含めた最近の研究により，異原子の吸着¹³²や異原子との2次元の合金化¹³³によって表面の電子状態を改質すると，CH₄の解離吸着反応が促進又は阻害されることが明らかとなっている．3-3節でも示したように，アルカリ原子の吸着はNi(111)表面¹³²⁽⁹⁾やPt(111)表面¹³²⁽¹¹⁾でのCH₄の解離吸着反応を抑制する．抑制の主な要因は，アルカリ原子の吸着に伴う仕事関数の減少で解釈されている．アルカリ原子の吸着により形成した電気双極子はCH₄の遷移状態において形成される電気双極子に対して反発力を生じる¹³²⁽⁹⁾．また，表面から真空側への電荷密度の減衰がアルカリ原子吸着によって緩やかになるため，CH₄に対するパウリの反発ポテンシャル成分が強くなる．このためCH₄は表面で解離吸着せずに非弾性散乱するようになる．

本研究（本節）ではアルカリ原子とは逆に電気陰性度の大きい酸素原子をPt(111)表面に吸着させたPt(111)-(2×2)-O表面を作成し，この表面とCH₄との相互作用を超音速分子線技術によって詳細に明らかにすることを目的にした．

B．実験方法

Pt(111)-(2×2)-O表面は3-4節で述べた方法により作成し，確認した．CH₄照射に伴うPt(111)-(2×2)-O表面の形態変化を熱エネルギーHe原子線散乱法によって明らかにした．この計測では，ノズル加熱によって190meV～500meVの範囲で入射エネルギーを制御（詳細は2-4節）したCH₄分子線（純度99.999%，Heとの混合比He:CH₄=9:1）を表面温度500KのPt(111)-(2×2)-O表面（詳細は3-4節）に入射角度45°で照射し，混合ガス（希釈ガス）であるHe原子線の鏡面反射強度の時間変化を測定した．

Pt(111)-(2×2)-O表面から散乱するCH₄分子線（ $E_i=190\text{meV}$ ）の散乱強度角度分布計測と飛行時間分布計測により，CH₄とPt(111)-(2×2)-O表面との反応ダイナミクスを明らかにした．どちらの計測においても，表面の(2×2)-O構造を維持するため，計測中に $P_{O_2}=5.5 \times 10^{-8}\text{Torr}$ でO₂を曝露した．この条件でO₂を曝露することにより，CH₄を照射している際も表面の形態が変化しないこと（(2×2)構造が保たれていること）が，CH₄照射中のHe原子線鏡面反射強度変化計測から確認された．

Pt(111)-(2×2)-O に CH₄ を照射した際に表面から脱離する分子（原子）を，散乱室に設置した四重極質量分析器（詳細は 2-4 節）で検出した．

C．実験結果

(1) He 原子線散乱法による表面形態変化計測

清浄 Pt(111)及び Pt(111)-(2×2)-Oからの He 原子線鏡面反射強度の CH₄ 照射量依存性を図 3.34(a)及び 34(b)にそれぞれ示す¹³⁴．Pt(111)ではどの場合も CH₄ 照射と共に強度が減少している．減少の割合は入射 CH₄ 分子線のエネルギーが高いほど早いことが分かる．一方、Pt(111)-(2×2)-Oでは、どの場合も初期の強度は Pt(111)の場合に比べて小さく、CH₄ 照射と共に強度が増加し、Pt(111)での初期の強度まで回復している．増加の割合は入射 CH₄ 分子線のエネルギーが高いほど早いことが分かる．強度が回復した後の変化は清浄 Pt(111)で CH₄ を照射した場合と同様であることが分かる．同様に行った C₂H₆ 分子線照射の場合の結果を図 3.34(c)及び(d)に示す．どちらの表面においても、He 強度の変化が CH₄ 照射の場合と同様であることが分かる．また C₂H₆ で見られる強度の変化は、CH₄ の場合よりも少ない照射量で起きていることが分かる．同様に Pt(111)-(2×2)-O で行った Ar 原子線 (E_i=280meV) 照射の場合の結果を図 3.35(左)に示す．衝突 Ar のモメンタムは E_i=500meV の CH₄ と同程度である．図 3.35(右)には、この際の O₂ 強度の変化を示す．

(2) 酸化反応確率と初期解離吸着確率

入射 CH₄ 分子線の表面垂直方向の並進エネルギーに対する Pt(111)-(2×2)-O での CH₄ の酸化反応確率を Pt(111)での CH₄ の初期解離吸着確率と共に図 3.36(a)に示す．それぞれ図 3.34 の結果をもとに以下のようにして導いた．酸化反応確率は、吸着酸素原子の数 (0.25 × 1.5 × 10¹⁵ [molecules/cm²]) と表面の酸素を全て取り除くのに必要な CH₄ の照射量との比として求めた¹³⁵．エラーバーには、同じ計測を何度も行ったときに生じたバラツキを含めて示している．初期解離吸着確率は図 3.34(b)での He 強度の初期の減衰に対して次式⁵⁹を適用して計算した．

$$S_0 = \frac{1}{f \cdot \Sigma \cdot \Delta t} \left(1 - \frac{I}{I_0} \right)$$

ここで f は流量、 Σ は CH₄ の解離生成物の散乱断面積 (ここでは 1.0nm² と 1.5nm² に仮定した結果を示した)、 t は照射時間、 I は He 鏡面反射強度、 I_0 は初期 ($t=0$) の He 鏡面反射強度である．なお比較の為に、Luntz と Bethune の計測した¹⁰⁵⁽¹⁾ 表面温度 800K での清浄 Pt(111)での CH₄ の初期解離吸着確率を共に示す¹³⁶．同様に計算をした C₂H₆ の酸化反応確率と初期解離吸着確率を図 3.36(b)に示す．どちらの確率も CH₄ の場合に比べて大きいことが分かる．

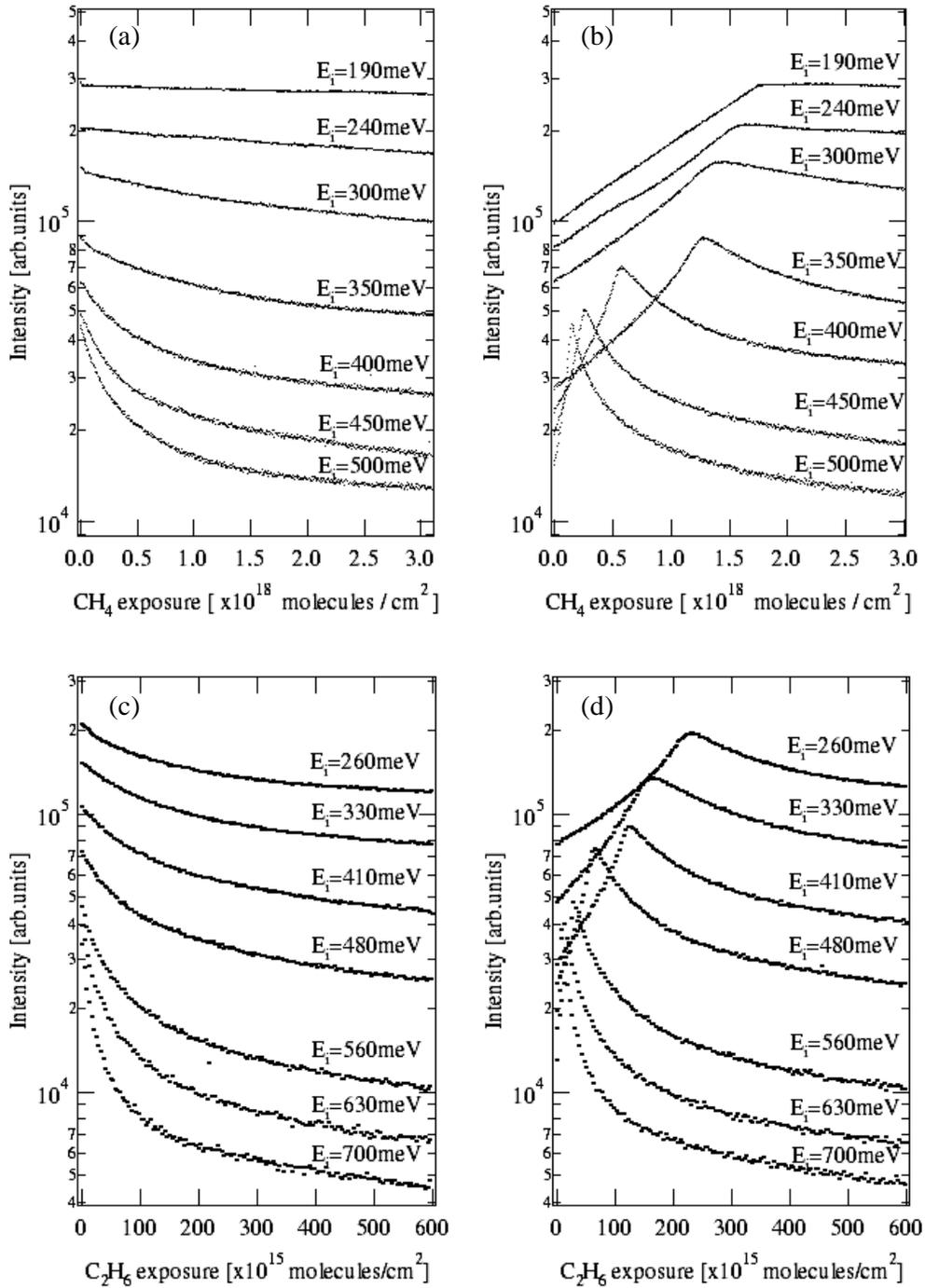


図 3.34 He原子線鏡面反射強度の CH₄及び C₂H₆照射量依存性
 表面温度 500Kの Pt(111)及び Pt(111)-(2×2)-Oに様々な入射エネルギーの CH₄を照射した場合をそれぞれ(a)と(b)に示す . C₂H₆を照射した場合を(c)と(d)に示す .

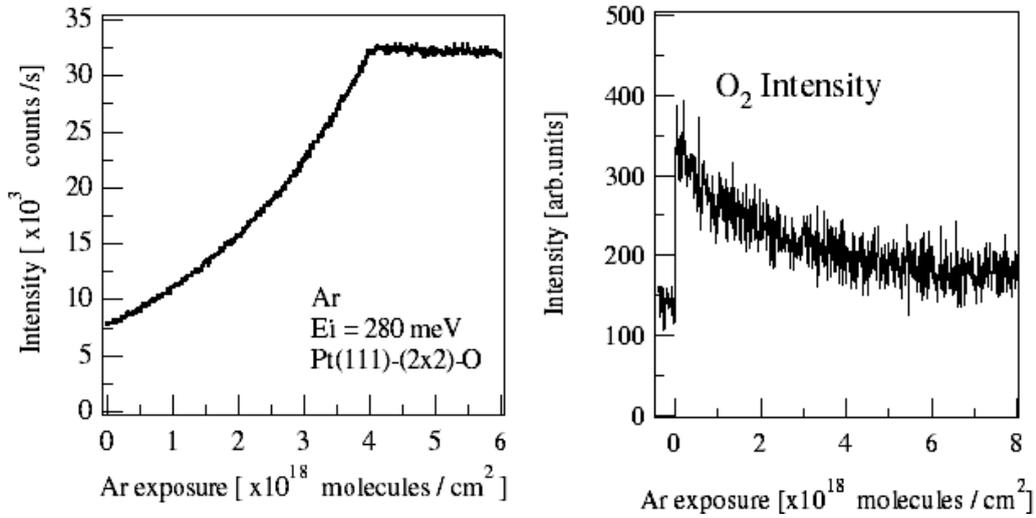


図 3.35 Pt(111)-(2×2)-O からの He 原子線鏡面反射強度(左) 及び O₂ 強度(右)の Ar 照射量依存性

表面温度 500K の Pt(111)-(2×2)-O に Ar 原子線 ($E_i=280\text{meV}$) を照射した際の He 原子線鏡面反射強度と O₂ 強度の変化．衝突 Ar のモメンタムは $E_i=500\text{meV}$ の CH₄ と同程度である．

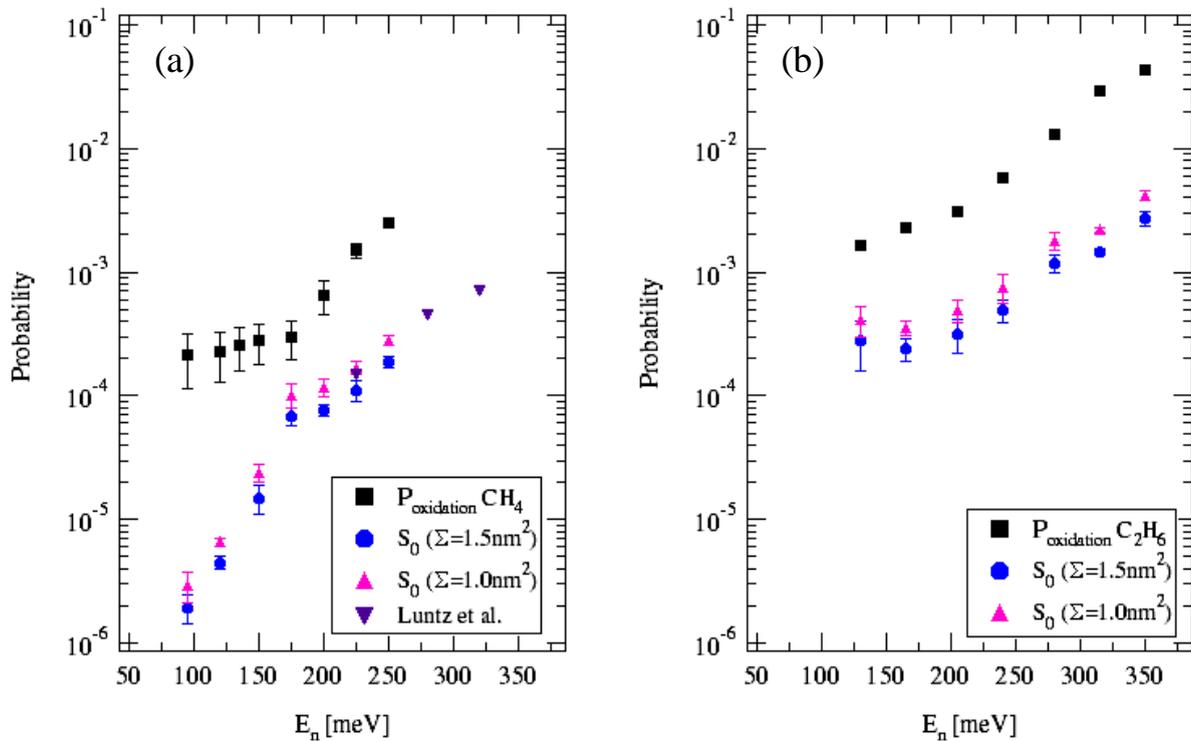


図 3.36 Pt(111)-(2×2)-O での酸化反応確率と Pt(111)での初期解離吸着確率

(a) Pt(111)-(2×2)-O における CH₄ の酸化反応確率と Pt(111)での CH₄ の初期解離吸着確率の入射分子線表面垂直方向の並進エネルギー依存性 (表面温度 500K) . (b) C₂H₆ の場合の結果 .

(3) CH₄ 分子線散乱強度角度分布計測

表面温度 500K の Pt(111)及び Pt(111)-(2×2)-O からの CH₄ 分子線 ($E_i=190\text{meV}$) 散乱強度角度分布を図 3.37 に示す . Pt(111)からの散乱強度の方が Pt(111)-(2×2)-Oの場合よりも高いことが分かる . 散乱強度角度分布のピーク位置と反値幅を表 3.1 に Hard Cube Model¹¹⁸⁽¹⁾予測 (ここでは入射粒子と表面原子の質量をそれぞれ 16 と 195 に仮定した) と共に示す . ピーク位置はモデル予測よりも大きい角度であり , 分布幅はモデル予測よりも広いことが分かる .

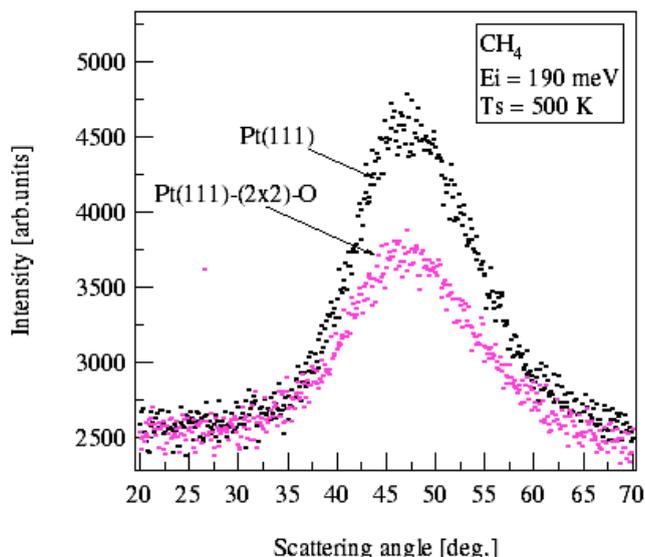


図 3.37 Pt(111)及び Pt(111)-(2×2)-O からの CH₄ 分子線散乱強度角度分布
表面温度 500K , 入射 CH₄ 分子線のエネルギー 190meV

表 3.1 散乱強度角度分布のピーク位置と半値幅

	Pt(111)	Pt(111)-(2x2)-O	HCM
Peak position angle [deg.]	47.8 ± 0.5	47.4 ± 0.5	46.1
Full width at half maxim [deg.]	14.3 ± 0.5	14.5 ± 0.5	9.1

(4) 散乱 CH₄ 分子線飛行時間分布計測

表面温度 500K の Pt(111)及び Pt(111)-(2×2)-Oからの散乱 CH₄ 分子線 ($E_i=190\text{meV}$) 飛行時間分布計測の結果を図 3.38 に入射分子線の飛行時間分布と共に示す . データと共に太線で示してあるのが定量的な解析をする為に行った Fitting の結果である . Fitting は Shifted Maxwell-Boltzmann (SMB) 分布の関数と , 表面温度で熱緩和して脱離した散乱分布成分を表す Maxwell-Boltzmann (MB) 分布の関数との和で表される次式の関数を用いて行った (108頁参照) .

$$h(t) = \int f(t-\tau)g(\tau)d\tau ,$$

ここで , $f(t)dt = \left\{ at^{-4} \exp\left[-\frac{m(l/t-u)^2}{2k_B T_g}\right] + bt^{-4} \exp\left[-\frac{m(l/t)^2}{2k_B T_s}\right] \right\} dt$, $g(t)$ はチョパー

のゲート関数(2章参照), t は飛行時間, l は飛行距離, m はCH₄の質量, k はボルツマン定数, T_s は表面温度であり, a, b, u 及び T_g が Fitting で変化させたパラメータである. SMB 分布及び MB分布の各成分は細線で図中に共に示した.

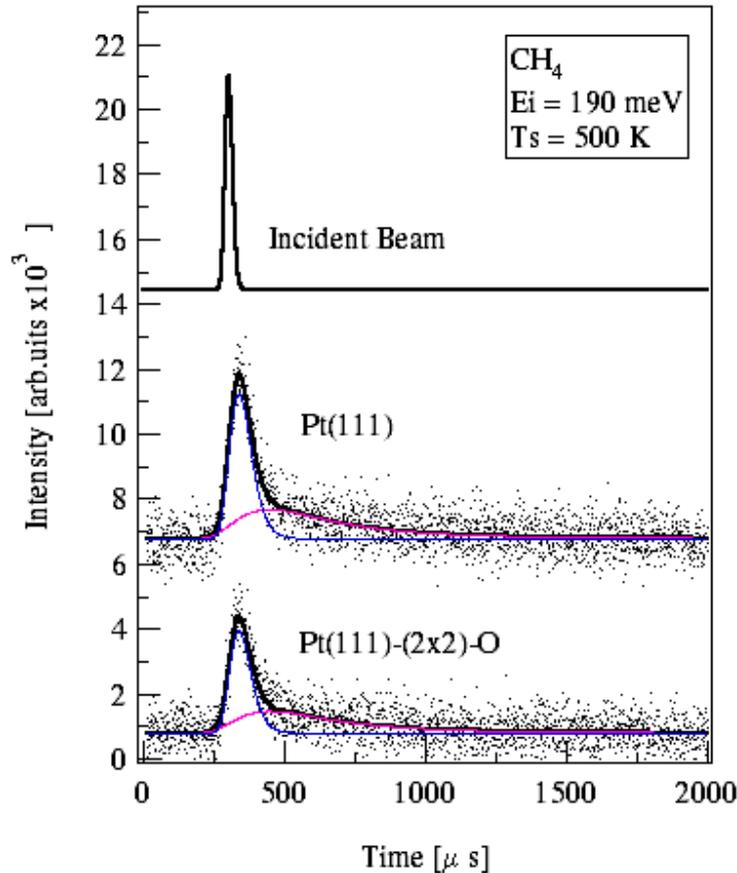


図 3.38 Pt(111)及び Pt(111)-(2×2)-O からの散乱 CH₄分子線散飛行時間分布
表面温度 500K , 入射 CH₄分子線のエネルギー190meV

上述の解析で得られた SMB 分布と MB 分布の成分比(それぞれの分布の強度を 0 ~ 5100 μ秒までの区間で積分した値の比)は Pt(111)と Pt(111)-(2×2)-Oのどちらの場合もほぼ 1.0と同じ値になった(表 3.2). Fitting解析で用いたパラメータの T_g と u もほぼ同じ値であることが分かった(表 3.2). 表面との衝突による分子線の損失エネルギーをドリフト速度(分布のピーク位置の指標の値)から見積もると, 入射分子線エネルギーの約 25% (約 48meV)になる. ビーム温度(分布の幅の指標, 散乱過程を強く反映す

る値)は入射分子線に比べてどちらも大きいことが分かる(表.3.2)。

表 3.2 散乱強度角度分布のピーク位置と半値幅

	Incident Beam	Pt(111)	Pt(111)-(2×2)-O
Drift speed [m/s]	1486 ± 0.1	1273 ± 4	1279 ± 6
Beam temperature [K]	7.1 ± 0.05	46.1 ± 2	43.1 ± 3
Component ratio (MB/SMB)	0	1.00	1.01

(5) CH₄照射に伴うPt(111)-(2×2)-O表面からの脱離種の強度変化計測

入射エネルギー500meVのCH₄分子線照射に伴うPt(111)-(2×2)-O表面(表面温度500K)からのH₂, CO, O₂,及びH₂O強度の変化を図3.39(a), 39(b), 39(c),及び39(d)にそれぞれ示す。H₂Oの場合を除き,どのガスもCH₄照射と共に強度が増加していることが分かる。COとO₂の強度はCH₄照射量が増えると減少しバックグラウンドカウントに戻っているが, H₂は増加したまま変化しなくなることが分かる¹³⁷。一方, H₂OとCO₂(ここでは示していないが)はCH₄照射前後で強度の変化が見られなかった。

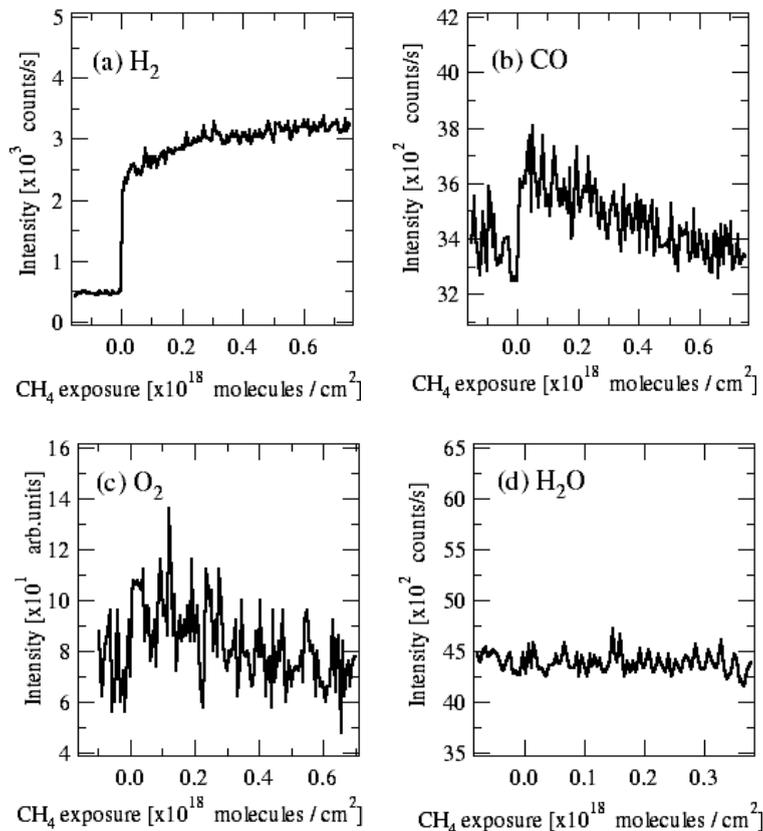


図 3.39 CH₄照射に伴うPt(111)-(2×2)-O表面からの脱離ガス計測

$$E_i = 500 \text{ meV}, T_s = 500 \text{ K}, q_i = q_f = 45^\circ$$

(a) H₂強度, (b) CO強度, (c) O₂強度, (d) H₂O強度

D. 考察

本研究で明らかになったCH₄とPt(111)-(2×2)-Oの相互作用は図3.40に概念的に示したように主に次の3種類に分類される； CH₄の酸化反応（CH₄が吸着酸素と反応し、COとH₂となり気相中に脱離する）、非弾性散乱（CH₄が表面と衝突し、フォノン生成/消滅や内部エネルギー励起によるエネルギー移動を起こした後に気相中に散乱される）、及び 会合脱離（衝突するCH₄からのモメンタム移動により酸素原子の拡散が誘起され、拡散した酸素原子が他の吸着酸素と会合脱離する）。酸素除去（CH₄の酸化と会合脱離）及びCH₄の非弾性散乱ダイナミクスについて以下でそれぞれ述べる。

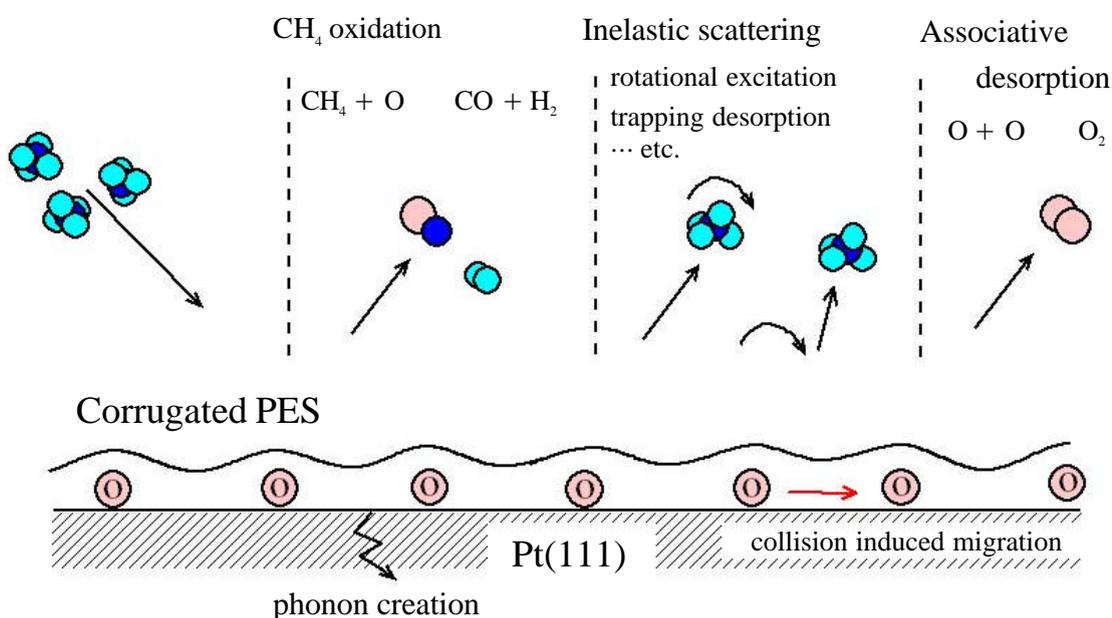


図 3.40 CH₄分子とPt(111)-(2x2)-O表面との相互作用の概念図

(1) 酸素除去

前節で述べたように、Pt(111)にOが吸着すると表面には新たな凹凸が形成されPt(111)-(2×2)-OはPt(111)よりも凹凸の大きい表面となる。図3.34で示したようにPt(111)-(2×2)-OへのCH₄照射は、表面をもとの平坦な清浄Pt(111)に変化させている。これは、表面に凹凸をもたらしていた吸着酸素がCH₄分子線の照射によって取り除かれていることを示している。CH₄分子線照射によって吸着酸素が取り除かれる要因には図3.41に概念的に示したように主に以下の3つの可能性が挙げられる； CH₄分子が吸着酸素と反応（酸化反応）し、酸化反応生成物が気相中に脱離する、衝突CH₄分子からのモメンタム移動により吸着酸素の脱離が起こる、衝突CH₄分子からのモメンタム移動により吸着酸素の拡散が誘起され、酸素が会合脱離する。CH₄分子線照射時の

表面からの脱離種計測(図3.39)により,酸素が表面から取り除かれる主な要因は,の表面におけるCH₄の酸化反応(CH₄+O→CO+2H₂の反応)であることが明らかとなった.また,のチャンネルは起きてはならず,のチャンネルも無視できる量であることも明らかとなった.以下でCH₄の酸化反応と酸素の会合脱離についてそれぞれ述べる.

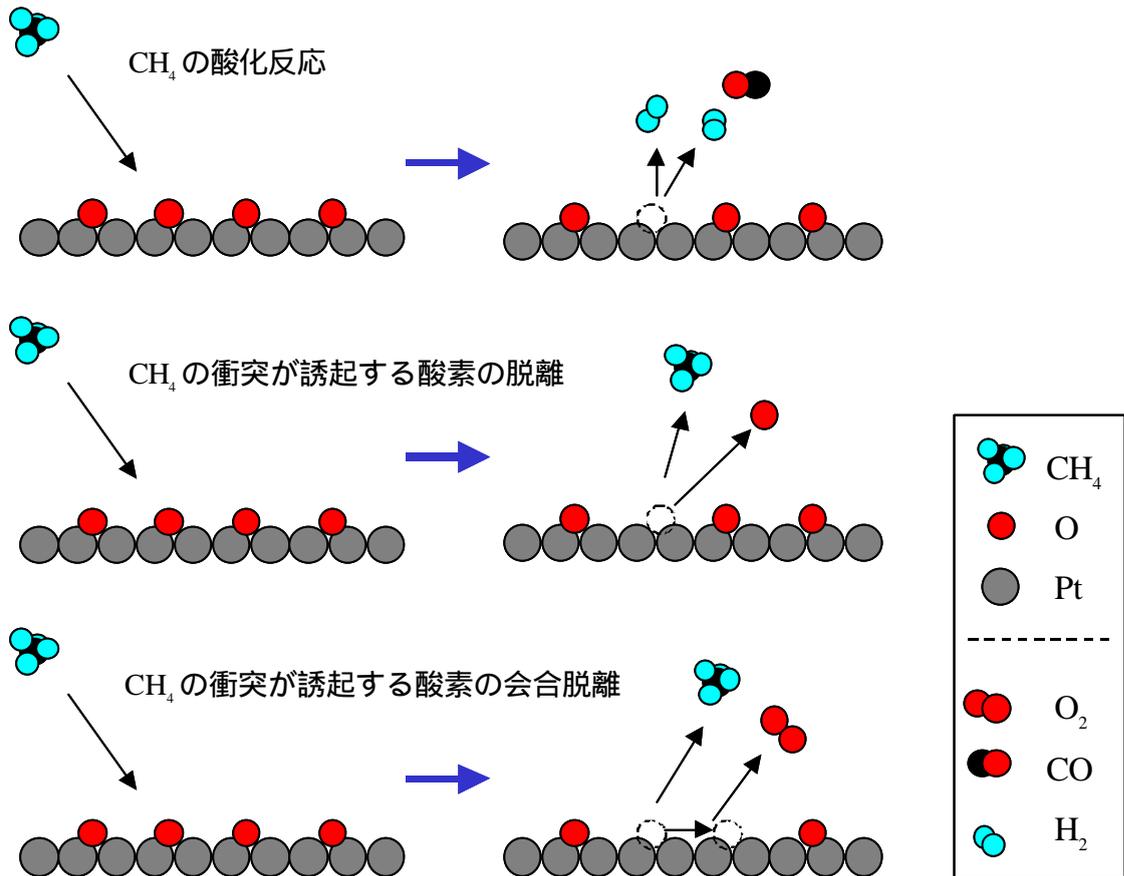


図 3.41 CH₄分子線照射によって吸着酸素が取り除かれる3つの要因

CH₄分子の酸化反応メカニズム

Pt(111)-(2×2)-OにおけるCH₄の酸化反応確率は入射エネルギーの増加と共に増加している(図3.36(a)).これはCH₄の酸化反応プロセスが,入射エネルギーの増加によって促進される活性化プロセスであることを示している.この活性化プロセスには図3.32に概念的に示すように次の2つのメカニズムが考えられる; 表面で解離吸着したCH₄が酸素と反応しCOとH₂になる(この場合,律速段階は表面へのCH₄の解離吸着である.図3.34を解釈するには解離生成物が表面上を活発に拡散することが必要になる¹³⁸),

衝突したCH₄が解離せずに直接酸素と反応してCOとH₂になる(図3.34を解釈するには吸着酸素がCH₄の解離吸着を著しく抑制することが必要になる¹³⁹).本研究では酸

化反応過程における中間生成物の検出（ のメカニズムの証拠に対応）や生成物である CO や H₂のエネルギー分布の計測（ のメカニズムの証拠に対応）をすることができなかったため、どちらのメカニズムが優位であるかは明らかとはなっていない．一般的には、表面で起こる反応の多くは のメカニズムであることが知られており、 のメカニズムは非常にまれで、特異な場合の反応にのみ報告されている．

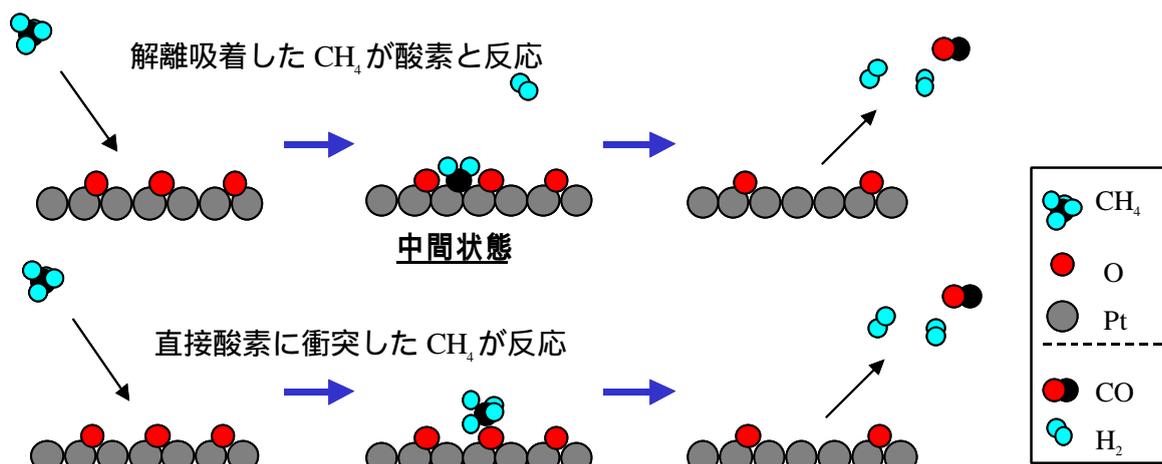


図 3.41 活性化プロセスとしての CH₄の酸化反応を示す 2 つの反応メカニズム

Pt(111)-(2x2)-O表面における CH₄分子の酸化確率は、Pt(111)表面での CH₄の初期解離吸着確率よりも、特に低入射エネルギー領域において大きいことが図 3.36(a)から分かる．これは、(上述のどちらのメカニズムが優位であったとしても) 吸着酸素が CH₄の反応性を増加させていることを示していると考えられる．低入射エネルギー領域における高い反応確率を考慮すると、直接衝突する CH₄に加えて、図 3.42 に概念的に示したような一時的に表面に滞在をする CH₄も酸素と反応していると推測することができる．表 3.2 に示したように、Pt(111)-(2x2)-O 表面から散乱する CH₄分子線 ($E_i=190\text{meV}$) の飛行時間分布計測から、表面に衝突した半分以上の CH₄が、一時的に表面に滞在している(多重衝突などを経て表面温度との熱的な緩和に到っている)と考えられる¹⁴⁰(これは Arumainayagam 達の予測と一致している¹⁴¹)．

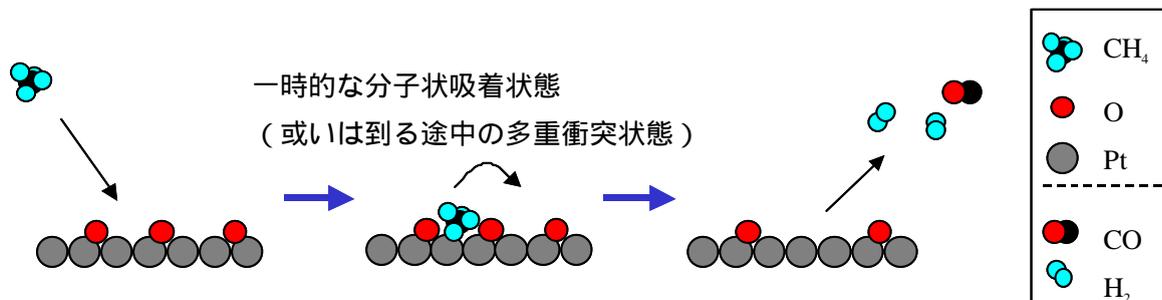


図 3.42 一時的に表面との熱的緩和に到った CH₄と吸着酸素との反応

酸化反応過程における反応の中間生成物の有無に関する検証は上述のように現在の実験設備では困難ではあるが、仮に中間生成物を經由する反応であったとしても、少なくとも H₂O を經由して CO と H₂ を形成する反応過程ではないことが図 3.39(d)から予想される。これは過去の多くの報告とも一致する¹⁴²。一方、Ni(100)上の吸着酸素と CH₄の反応に関する Quinlan 達の高分解能エネルギー損失分光による計測では、表面で解離吸着した CH₄ が CH₂O を形成し、その後 CO と H₂ となり脱離すると報告されている¹³²⁽¹⁾。このような振動分光測定や、生成物のエネルギー状態計測、同位体分子を用いた場合の生成物の同定などにより、Pt(111)-(2×2)-O での CH₄ の酸化反応メカニズムを解明することが今後の課題である。

C₂H₆ 照射においても CH₄ と同様の酸化反応メカニズムが適用されると考えられる。ここでも Pt(111)-(2×2)-O での C₂H₆ の酸化反応確率は Pt(111)での初期解離吸着確率よりも 1桁近く高くなっている(図 3.36(b))。これは CH₄ の場合と同様に、吸着酸素によって C₂H₆ の反応性が増加していることを示している。また、CH₄ に比べ C₂H₆ の方が反応性が高いことが図 3.36から分かる。

酸素分子の会合脱離

Pt(111)-(2×2)-O表面へ Ar を照射すると、衝突 Ar 原子からのモメンタム移動により酸素原子の拡散が誘起され、酸素が会合脱離する(図 3.35)。全ての酸素を取り除くのに必要な Ar の照射量は、衝突粒子のモメンタムが同じ $E_i=500\text{meV}$ の CH₄ に比べてはるかに多いことが図 3.34 と図 3.35(左)から分かる。吸着酸素の量 ($0.25 \times 1.5 \times 10^{15} [\text{molecules/cm}^2]$) と全ての酸素を取り除くのに必要な Ar の照射量から会合脱離の確率を見積もると最大でも約 1.0×10^{-4} となる。これは CH₄ 照射における酸素の会合脱離が無視できる程度であることを示している。

(2) 非弾性衝突ダイナミクス

散乱過程

Pt(111)及び Pt(111)-(2×2)-O での CH₄ の非弾性衝突ダイナミクスには違いがないことが表 3.1 及び表 3.2 から分かる。どちらの表面においても CH₄ の入射エネルギーの約 25% が非弾性衝突に消費されている。衝突 CH₄ のエネルギーはフォノンの生成のみに消費されるわけではなく、以下で述べるように、自分自身の回転モードの励起にも消費されていると考えられる。単純な古典的 2 体剛体衝突モデル (Hard Cube Model) 予測によれば、入射分子線の表面垂直方向の運動エネルギーが衝突によって損失すると、散乱強度角度分布のピーク角度が鏡面反射の角度 (45°) よりも大きいほうにシフトをするようになる(散乱時の表面垂直方向の運動エネルギーの大きさが入射時の場合に比べて小さくなるため)。表 3.1 に示したように、ピークの角度はモデル予測よりわずかに大きいほうにあり、分布幅もモデル予測に比べて広い。これは分子が表面に衝突した際にフォノンの生成を引き起こすだけでなく、自分自身の回転モードを励起していること

を示している。なお、振動エネルギーの励起に関しては3-3節で示したように本実験条件では極めて起こりにくいことが明らかとなっている。

ポテンシャルエネルギー表面の凹凸

4章でも述べるように、ポテンシャルエネルギー表面(PES)の凹凸は気体-表面間相互作用に影響を与えることが明らかとなっている¹²¹。LiF(001)表面の[100]方位と[110]方位からの散乱CH₄分子線の散乱強度角度分布や飛行時間分布は、PESの凹凸が異なるために全く異なった分布を示す(4章参照)。前節(3-3節, 図3.29と図3.30)で示したようにHe原子線とPt(111)-(2×2)-Oの相互作用を記述するPESの凹凸はPt(111)の場合に比べて大きい。これにもかかわらず、両表面での散乱ダイナミクスには上述のように大きな違いが現れてはいない。これは、CH₄とPt(111)及びPt(111)-(2×2)-Oとの間のそれぞれのPESの凹凸に、散乱ダイナミクスに影響を与えるほどの違いがないことを示していると考えられる。

E. 結言

Pt(111)-(2×2)-O表面とCH₄分子の相互作用を超音速分子線技術と補助的な表面計測技術によって解析した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) Pt(111)-(2×2)-O表面に衝突するCH₄分子は吸着酸素によって酸化され、気相中にCOとH₂となって放出される。酸化反応は入射CH₄分子線の並進エネルギーの増加によって促進される活性化プロセスである。
- (2) Pt(111)-(2×2)-OでのCH₄の酸化反応確率は、Pt(111)でのCH₄の初期解離吸着確率に比べて1桁(特に低入射エネルギー領域で)高い。
- (3) Pt(111)及びPt(111)-(2×2)-OでのCH₄の非弾性衝突過程には違いがない。

第4章

気体 - 表面間相互作用に及ぼす 表面凹凸の影響

Pt(111)表面に CH_4 や C_2H_6 (アルカン分子) が解離吸着すると、表面には解離生成物が堆積し、原子レベルの凹凸が現れる¹³。アルカン分子の化学反応過程や非弾性衝突過程はこのような表面凹凸(アルカン分子と固体表面が相互作用する PES の凹凸)の影響を強く受けると考えられる¹³。しかしながら、表面凹凸はアルカン分子線の照射と共に時々刻々と変化する為、化学反応過程と非弾性衝突過程のそれぞれに及ぼす凹凸の影響を分離して明らかにするのは困難である。

本研究では、アルカン分子を照射しても解離吸着反応が起こらない凹凸の大きい表面(PESの凹凸が大きく化学的に不活性な LiF(001)表面)を用い、凹凸表面でのアルカン分子の非弾性衝突メカニズムを(化学反応過程とは分離して)超音速分子線技術によって明らかにした。本研究で用いた LiF(001)表面についてを 4-1 節で述べ、アルカン分子と LiF(001)表面との相互作用についてを 4-2 節で述べる。

4-1 LiF(001)表面

本研究では化学的に不活性で周期的凹凸が大きい表面として LiF(001)表面を用いた。LiFの融点は 848 K、沸点は 1680 K、密度は 2.64g/cm^3 である。結晶構造は NaCl 型構造(岩塩構造)をしており、格子定数は $a=4.02\text{\AA}$ である。格子間の結合は2つのイオンの静電相互作用によるイオン結合であり、 Li^+ 及び F^- イオンのイオン半径はそれぞれ 0.68 Å 及び 1.36 Å である¹⁰。電子配置は $\text{Li}:1s^22s$ 及び $\text{F}:1s^22s^22p^5$ であり、それぞれがイオン化をしているために He や Ar の閉殻構造と同じ球対称な電荷分布をしている(隣接原子と接する部分のみが、ある程度歪んだ電荷分布になっていると考えられている¹⁰)。LiF(001)表面の実格子と逆格子を図 4.1 に簡略的に示す。

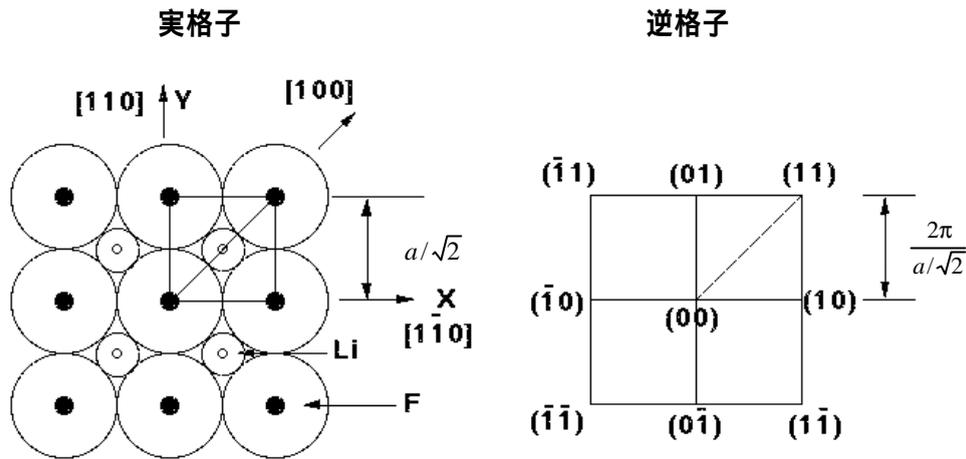


図4.1 LiF(001)表面の実格子と逆格子

(1) LiF(001)表面の作成と清浄化

本実験で用いたLiF(001)表面はアース製薬株式会社のLiFブロックを大気中で厚さ1mmに劈開したものである。このように大気中で劈開したLiF(001)表面は、真空中でわざわざ劈開したLiF(001)表面と比べて違いがないことが知られている¹⁴⁶。

一般にアルカリハライド表面は大気中で劈開した後、超高真空中で600～800Kで数時間加熱することによりクリーニングできることが知られている¹⁴⁷。本研究では超高真空中での1時間の700K加熱によって清浄化を行った。

(2) LiF(001)表面からのHe原子線回折散乱計測

本研究では試料表面の清浄性の確認，分子線入射方位角の同定，及びHe原子線とLiF(001)表面との間のポテンシャルエネルギー表面(PES)の凹凸の評価をHe原子線回折散乱の計測によって行った。以下でそれぞれについて述べる。

清浄性確認

[100]方位及び[110]方位(方位の同定については下で述べる)からのHe原子線散乱強度角度分布を図4.2及び図4.3にそれぞれ示す。回折ピークが現れていることが分かる。どちらの場合も0次の回折ピーク(鏡面反射強度)の幅が非常に狭く、周期性のよい清浄な結晶表面であることがわかる。一般的に劈開後のLiF表面は金属表面に比べて3桁も欠陥の密度が小さいことが知られており、ステップ密度は $0.001 \sim 0.01^{-1}$ であることが報告されている¹⁴⁸。また最近の原子間力顕微鏡(AFM)計測においても、ステップや欠陥の少ない上記のステップ密度に対応した広いテラスの像が報告されている¹⁴⁹。

入射方位角度の同定

入射分子線の方位角度は、高次の回折ピークが現れる散乱角度から同定した。図4.2に示したHe原子線回折散乱計測では、散乱角度 21.7° 、 33.7° 、 45.0° 、 56.3° 、及び 68.0° に回折ピークが現れている。式2.53を用いて解析を行うと、これらは表面に4.02

4-1 LiF(001)表面

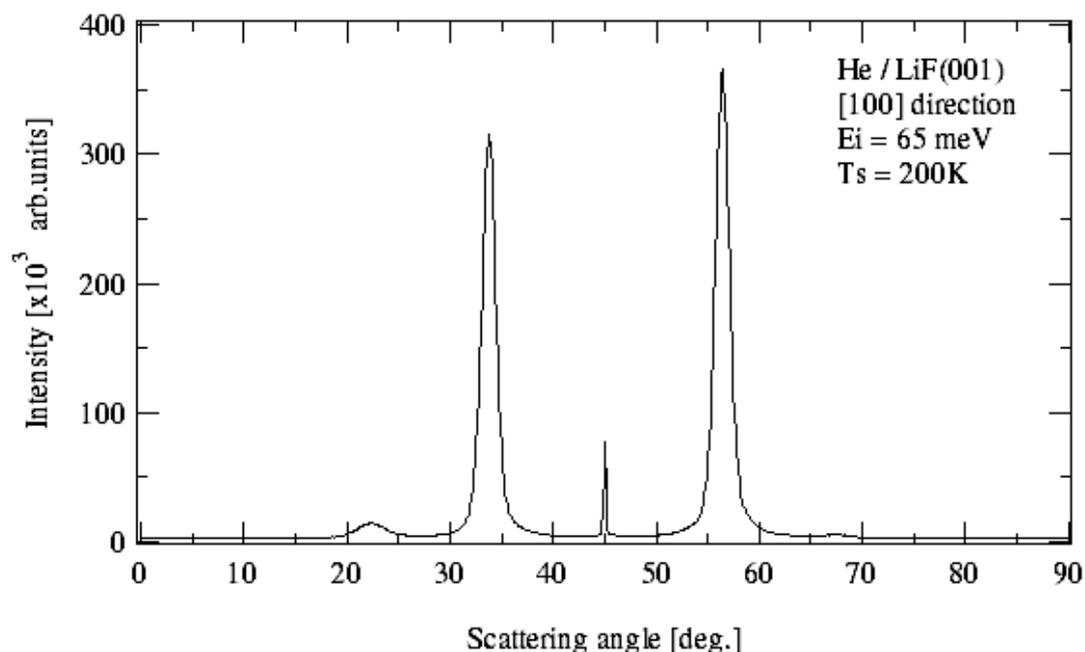


図 4.2 LiF(001)表面の[100]方位からの He 原子線散乱強度の角度分布 .
He の入射エネルギーは 65meV で表面温度は 200K である .

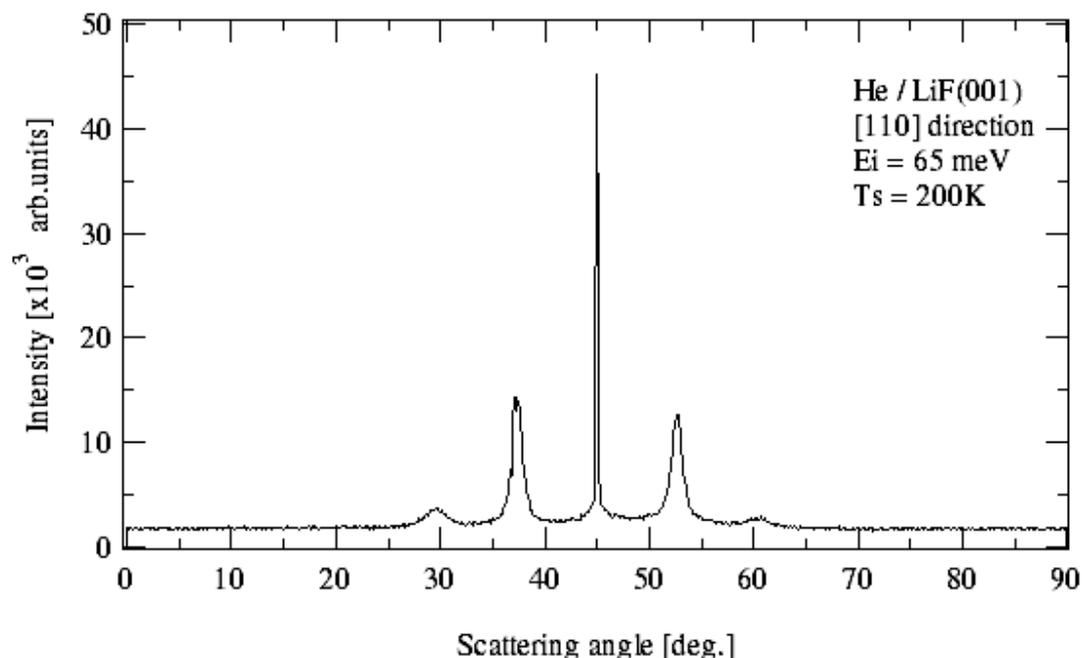


図 4.3 LiF(001)表面の[110]方位からの He 原子線散乱強度の角度分布 .
He の入射エネルギーは 65meV で表面温度は 200K である .

の間隔の凹凸があることを示している．既に知られているLiFの格子間隔（図4.1）と比較し，本研究ではこの方位角度を[100]方位角度（PESの凹凸は図4.4に示したようなFイオン-Li⁺イオン-Fイオン間の凹凸である）と同定した．一方，図4.3で散乱角度29.6°，37.2°，45.0°，52.7°，及び60.4°に現れた回折ピークは，表面に2.84 Åの間隔の凹凸があることを示している．従ってこちらの方位が[110]方位であると同定した（図4.4で示したFイオン-Fイオン間距離がPESの凹凸である）．

LiF(001)表面の凹凸

回折ピークの強度比から LiF(001)表面の凹凸の振幅を見積もることができる（2-2節 A 参照）．著者の所属する研究室で過去に行ったアイコネル近似（37 頁参照）を用いた解析によると¹⁵⁰，He 原子線の入射エネルギーが 30meV の場合，[100]及び[110]方位における凹凸の Peak to Peak 振幅（式 2.57 の $2A$ ）はそれぞれ 0.65 Å 及び 0.26 Å と見積もられる．最近の Toennies 達の高分解能 He 原子線散乱計測によると¹⁴⁷⁽³⁾，[110]方位からの He 原子線回折散乱分布の結果に対して式 2.66 の凹凸関数を用いて解析すると，吸引ポテンシャルが 5.0meV となり，凹凸項は $\frac{1}{2}\xi_0 = 0.065$ Å となることが報告されている（従って Peak to Peak 振幅は 0.26 Å となる）．また，He 原子線散乱計測で得られる結果と同等^{149, 151}な凹凸像が得られる AFM を用いた計測では，[100]方位及び[110]方位の凹凸の Peak to Peak 振幅がそれぞれ 0.5 ± 0.1 Å 及び 0.3 ± 0.1 Å であると報告されている¹⁴⁹⁽²⁾．これらの結果が示すように，He 原子が相互作用する凹凸表面は AFM の Tip 先端に働く力と同様に，[100]方位の方が[110]方位の場合よりも大きいと考えられる．

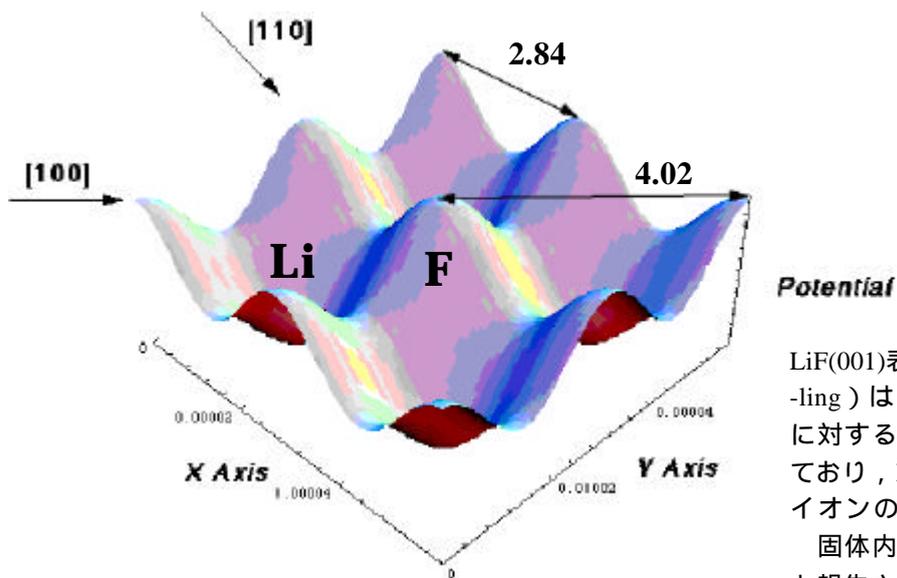


図 4.4 LiF(001)表面の凹凸の概念図．図中の各方位における凹凸振幅の比は 30meV の He 原子線回折強度の比から見積もった振幅値を反映している．

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

LiF(001)表面へ[100]方位と[110]方位から CH_4 及び C_2H_6 分子を入射し、散乱分子線の散乱強度角度分布及び飛行時間分布を計測してアルカン分子線の非弾性散乱メカニズムを解析した。これらを、緒言、実験方法、実験結果、考察、及び結言に分けて以下で述べる。

A. 緒言

本研究では気体-表面間相互作用に及ぼす表面凹凸の影響を解離反応とは分離して明らかにすることを目的としている(第1章や159頁参照)。このためには、試料に用いる表面が次の2つの条件を満たしていることが望まれる; 化学的に不活性で分子線照射を行っても表面形態が変化しない、表面に良く定義された凹凸が存在し、凹凸の大きさ(振幅)の制御が可能である。

LiF(001)表面はイオン結晶であるために化学反応に不活性であり、真空中で熱することで簡単に清浄化が可能であり、イオン結合に起因する電荷密度の局在化のために原子スケールで分布する表面の凹凸が金属表面に比べて大きいという特徴がある(4-1節参照)¹⁵²。また、分子線入射方位角度を選択することで分子が相互作用するポテンシャルエネルギー表面の凹凸(入射方位に添った凹凸)が変化することが明らかとなっている(4-1節参照)。

このように、LiF(001)表面は上述の条件を全て満たしている。従って本研究ではLiF(001)表面を試料表面として用い、この表面におけるアルカン分子(CH_4 及び C_2H_6)の非弾性散乱過程を分子線散乱法(2章参照)により解析することで、気体-表面間相互作用に及ぼす表面凹凸の役割を明らかにすることを目的とした。

B. 実験方法

LiF(001)表面にアルカン分子線を照射しても表面形態の変化が起こらないことを確認した後、アルカン分子線の散乱強度角度分布及び飛行時間分布を計測した。以下でそれぞれの詳細を述べる。

表面の形態変化計測

固体表面における分子の非弾性散乱過程を明らかにするうえで重要となるのが表面での分子の解離吸着や物理吸着である。分子が表面との衝突によって解離吸着する場合、表面の形態が反応にともなって時々刻々と変化するため、非弾性散乱過程も変化する

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

ると考えられる。同様に、衝突分子が表面にトラップされ、長い時間物理的に表面上に滞在（物理吸着）する場合にも、非弾性散乱過程の時間的変動が予測される。

本研究では、アルカン分子線照射によって引き起こされる LiF(001)表面の形態変化を明らかにするため、He 原子線鏡面反射強度のアルカン分子線照射量依存性計測を行った。この計測では、清浄表面へ入射角度 45° でアルカン分子を連続的に照射しながら、鏡面反射してくる希釈ガスである He 強度の時間変化を測定した。アルカン分子が物理吸着したり解離吸着して表面形態が変化すると、He 原子の散漫散乱成分が増加し、鏡面反射強度は減少する。アルカン分子線の入射エネルギーと照射時の表面温度は本実験条件の範囲（それぞれ $190 \sim 500\text{meV}$ 及び $200 \sim 700\text{K}$ ）として 10000 秒間計測した。

散乱強度角度分布計測及び飛行時間計測分布

本装置では分子線の入射角度と散乱角度の和は 90° に固定されているため、散乱分子線強度の角度分布計測は、回転精度 $\pm 0.1^\circ$ で試料を軸回転させて行った(2章参照)。したがって、散乱角度の変化と共に入射角度も変化しており、衝突する分子の表面垂直方向及び接線方向のエネルギーも変化している。散乱分子線の飛行時間分布は2-2節で述べた方法で計測した。

C. 実験結果

(1) He 原子線鏡面反射強度のアルカン分子線照射時間依存性

表面温度 700K の LiF(001)表面に、 500meV の CH_4 及び 700meV の C_2H_6 を照射した時の He 原子線鏡面反射強度の時間変化を図 4.5 上段及び下段にそれぞれ示す。(a)及び(b)がそれぞれ LiF(001)表面の[100]及び[110]方位からの結果である。比較のため、実際に解離吸着反応が生じる表面温度 800K の Pt(111)表面における計測結果を図 4.5(c)に示した。LiF(001)表面においては両分子とも、[110]及び[100]方位のいずれの場合も He 原子線鏡面反射強度に変化が見られないことがわかる。ここでは示していないが、本研究の実験条件 ($T_s=200 \sim 700\text{K}$, 及び $E_{\text{CH}_4}=190 \sim 500\text{meV}$, $E_{\text{C}_2\text{H}_6}=260 \sim 700\text{meV}$) のどの条件においても同様の結果が得られた。

(2) LiF(001)表面からのアルカン分子線散乱強度角度分布

LiF(001)表面からの CH_4 及び C_2H_6 分子線の散乱強度角度分布をそれぞれ図 4.6 及び図 4.7 に示す。全ての場合において散乱角度の小さい領域での強度が小さく、余弦則に従う分布(56 頁参照)が現れていないことが分かる。また、いずれの結果においても入射エネルギーが増加するとピーク強度が増加し、分布の幅が減少するのに対して、表面温度が増加した場合は、ピーク強度が減少し、分布幅が増加していることが分かる。 CH_4 の[110]方位及び C_2H_6 の両方位における結果では、全てシングルピークの分布であり、ピークの位置は全ての場合において、 45° よりも散乱角の大きい方にシフトして

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

いる．これに対し， CH_4 の[100]方位の結果には2つのピークが現れている．これはポテンシャルエネルギー表面の凹凸が大きい場合に現れるレインボー散乱（2章参照）であると考えられる． CH_4 の分布に比べ C_2H_6 の分布は半値幅が小さくピーク強度の大きい分布となっている．なお，[110]方位と[100]方位の結果を比較すると，[100]方位の方が分布幅の広がり大きいことが分かる．

散乱分子線強度角度分布のピーク位置と半値幅

散乱強度角度分布から求められるピーク位置及び半値幅の表面温度依存性をそれぞれ図4.8と図4.9に示す．どちらも左が[100]方位，右が[110]方位の結果である．レインボー散乱の現れた[100]方位における CH_4 分子の結果については，それぞれのピーク位置を示した．比較の為に Hard Cube Model¹¹⁸⁽¹⁾（以下 HCM と記す，詳細は63頁参照）の予測結果を図中に共に示す．HCMの計算においては，表面原子の質量を195 (Pt原子と同じ質量)とした¹⁵⁵⁽¹⁾．仮定した質量が実際の LiFよりも大きくなるのは，表面原子間の結合が強く，表面原子が結合した原子の集合体として動くためである¹¹⁸⁽⁵⁾．

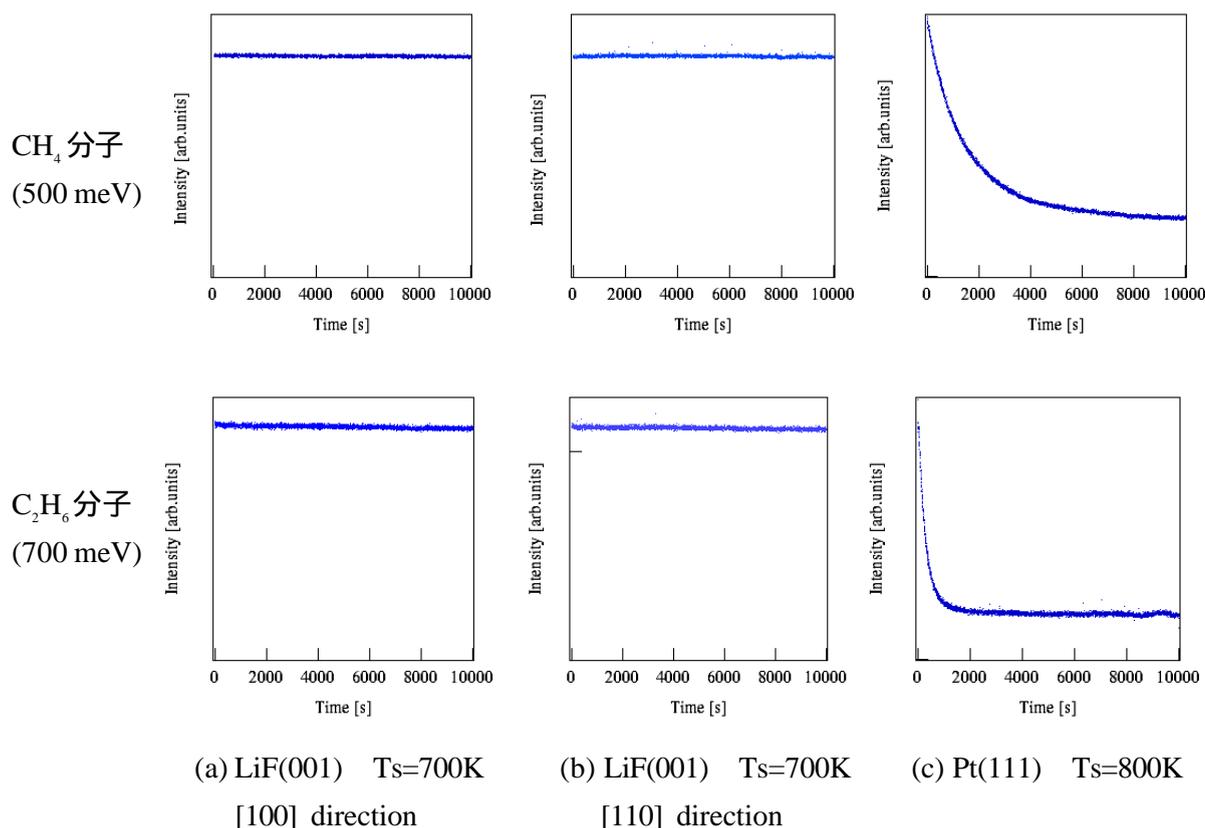
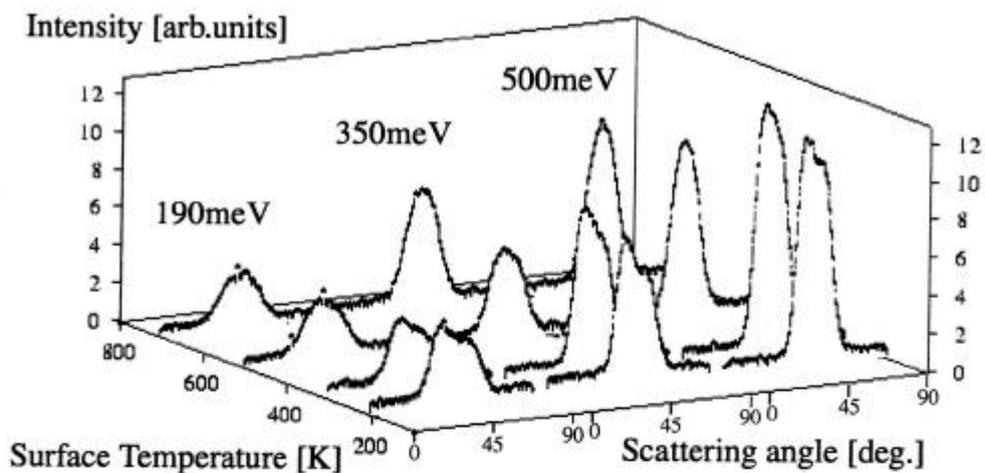


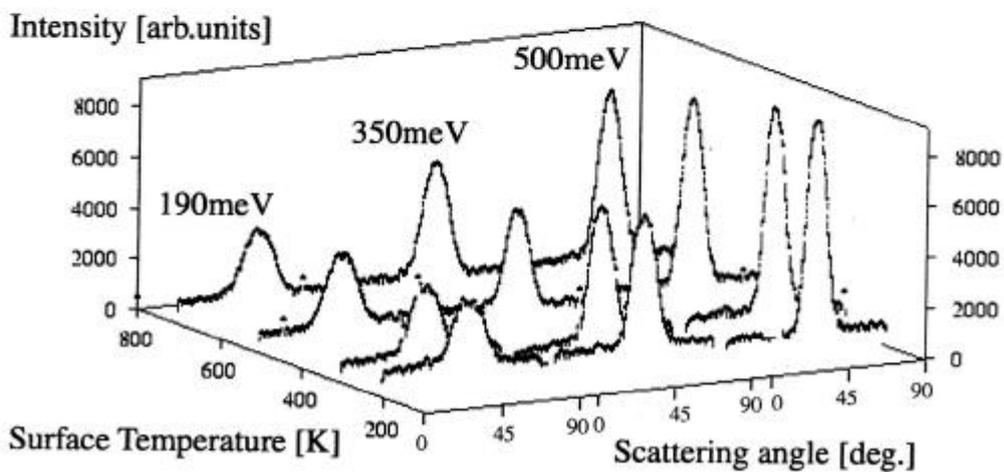
図 4.5 He 原子線鏡面反射強度のアルカン分子線照射時間依存性

- (a) LiF(001)表面 (700K) の[100]方位からの He 原子線鏡面反射強度，
 (b) LiF(001)表面 (700K) の[110]方位からの He 原子線鏡面反射強度，
 (c) Pt(111)表面 (800K) からの He 原子線鏡面反射強度，
 上段が CH_4 照射時で下段が C_2H_6 照射時の結果である．

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム



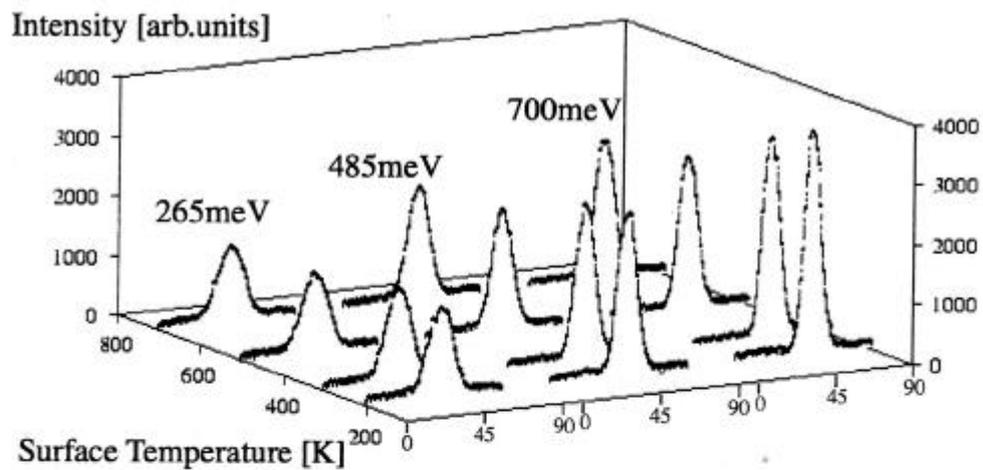
(a) [100] incident azimuthal direction



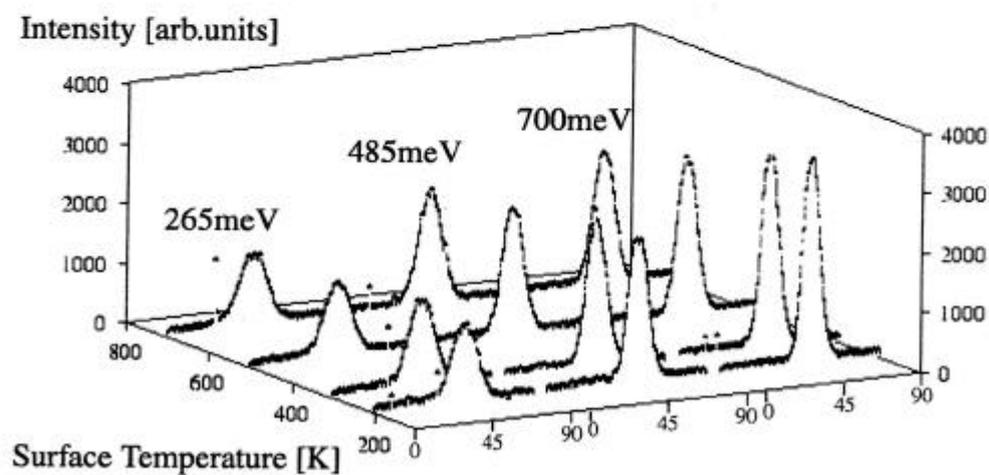
(b) [110] incident azimuthal direction

図 4.6 LiF(001)表面からのCH₄分子線散乱強度角度分布
(a)が[100] , (b)が[110]方位からの結果である .

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム



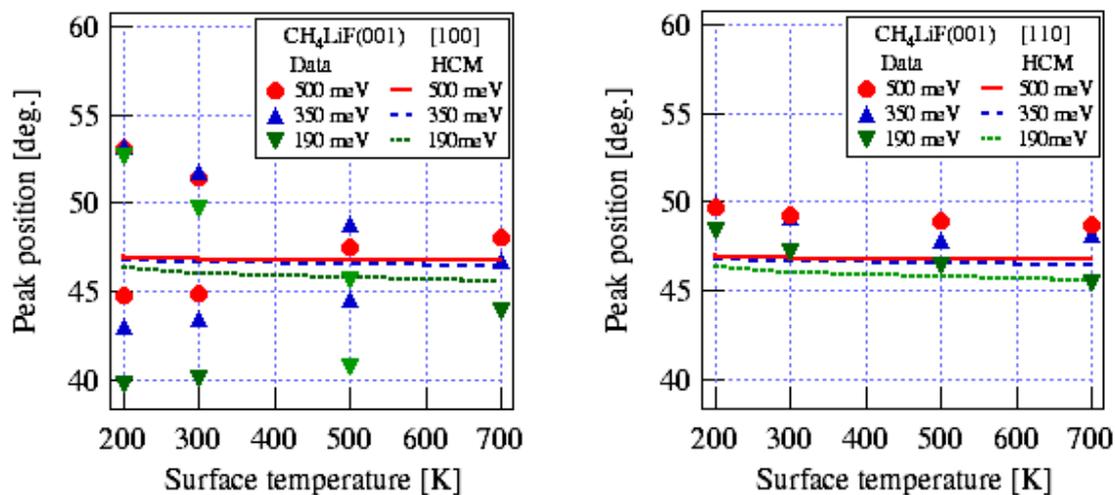
(a) [100] incident azimuthal direction



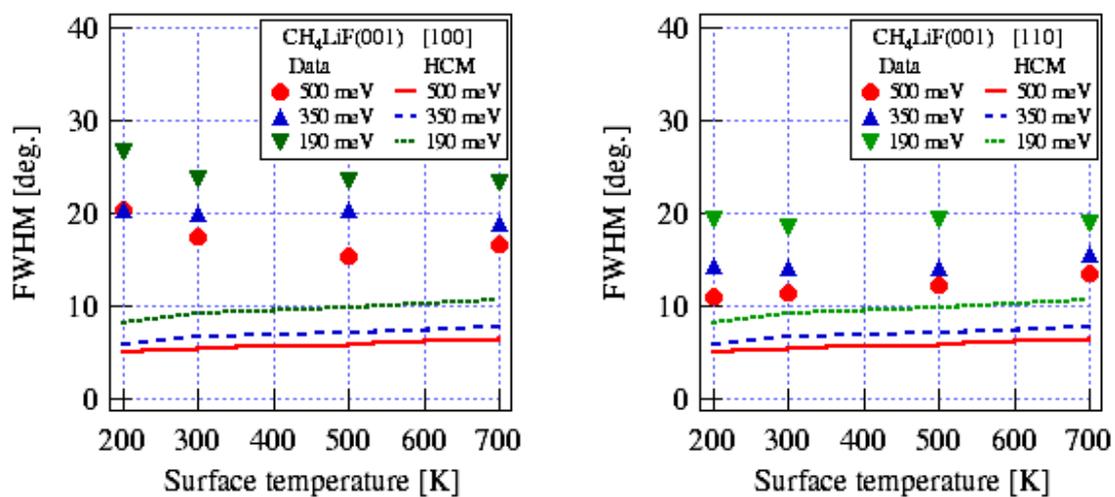
(b) [110] incident azimuthal direction

図 4.7 LiF(001)表面からの C_2H_6 分子線散乱強度角度分布
(a)が[100] , (b)が[110]方位からの結果である .

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム



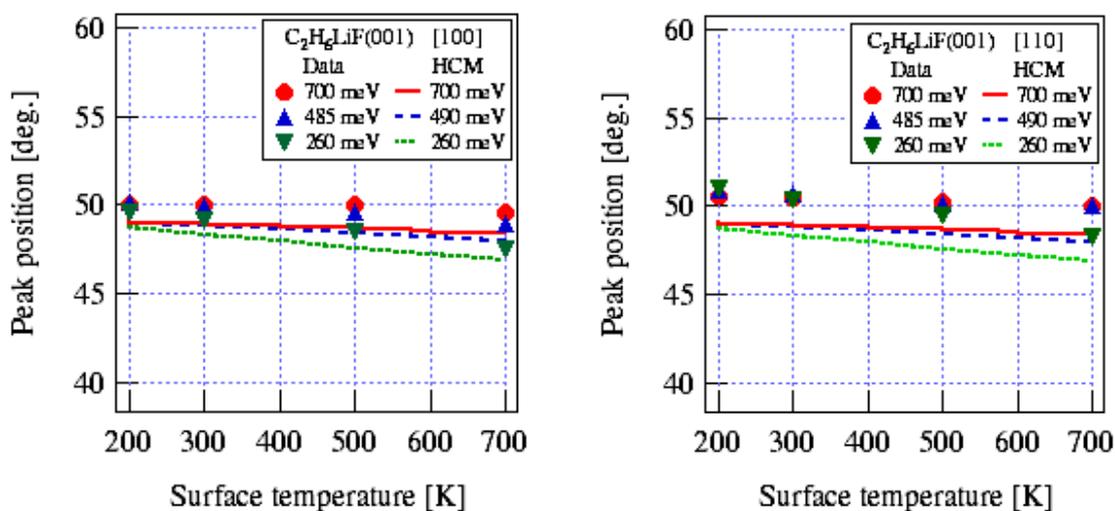
(a) Peak positions



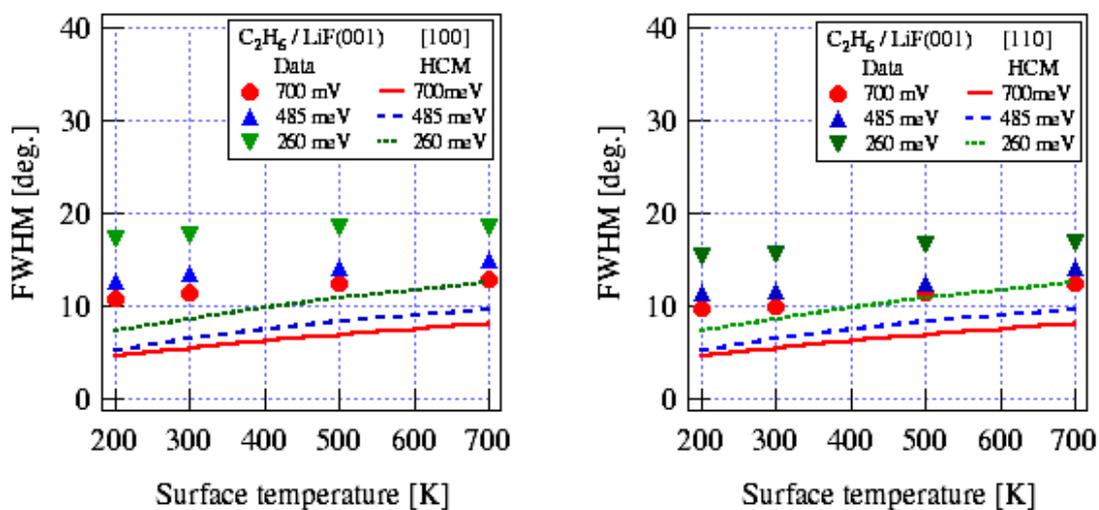
(b) FWHM

図 4.8 CH_4 分子線散乱強度角度分布のピーク位置(a)と半値幅(b)の表面温度依存性
(左: [100]方位, 右: [110]方位)
実線は HCM による計算予測である

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム



(a) Peak positions



(b) FWHM

図 4.9 C_2H_6 分子線散乱強度角度分布のピーク位置(a)と半値幅(b)の表面温度依存性 (左: [100]方位, 右: [110]方位) 実線はHCMによる計算予測である

散乱分子線強度角度分布の入射エネルギー依存性

LiF(001)表面の凹凸が大きい [100]方位 (4-1節参照) からの CH_4 及び C_2H_6 分子の散乱強度角度分布の入射エネルギー依存性を, 図 4.10(a)及び 10(b)にそれぞれ示す. 表面温度はいずれも 300K で行ったものである. CH_4 分子の場合は, 入射エネルギーの増加と共に 2つのピークが互いに近づき, 1つのピークとなっていることがわかる. 一方, C_2H_6 分子の場合は, 上述のように分布幅が減少してシャープな分布になっていることが分かる.

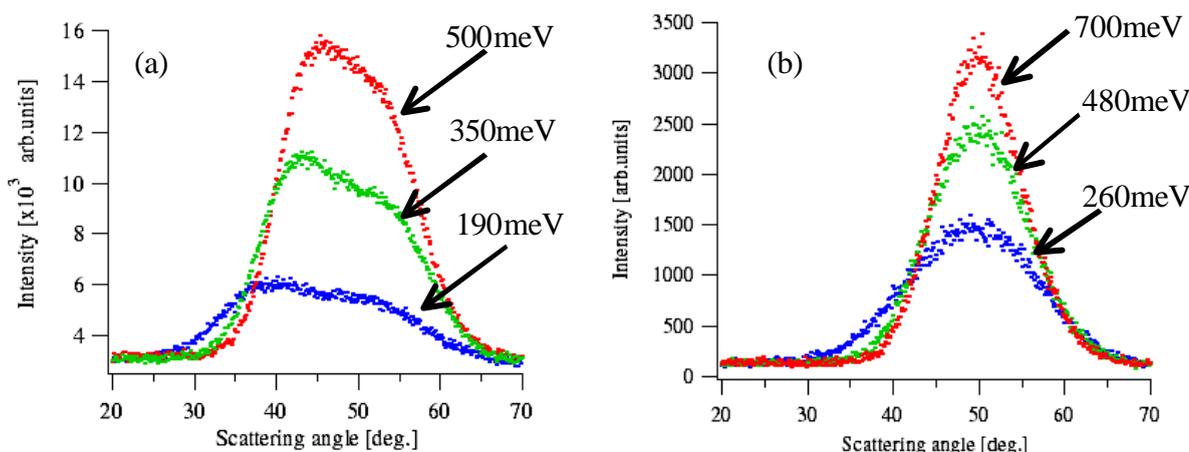


図 4.10 LiF(001)表面からの分子線散乱強度角度分布の入射エネルギー依存性
(a) CH_4 分子, (b) C_2H_6 分子 (表面温度: 300K, 入射方位角: [100]方位)

(3) LiF(001)表面からのアルカン分子線飛行時間分布計測

散乱 CH_4 分子線の飛行時間分布

表面温度 300K の LiF(001)表面から散乱する CH_4 分子線 ($E_i=190\text{meV}$, 350meV , 及び 500meV) 飛行時間分布の散乱角度依存性を図 4.11 ~ 図 4.13 にそれぞれ示す. 結果と共に実線で示したのは定量的な議論をするために行った Fitting 解析の結果である. Fitting 解析には入射分子線の飛行時間分布を評価した場合と同じ Shifted Maxwell-Boltzmann 分布の関数 (式 2.16) を用いた. Fitting 解析より得られた分布をもとに見積もった飛行時間分布の最確速度及び分布幅を図 4.14 及び図 4.15 にそれぞれ示す (ここでの Fitting 解析はあくまでも計測結果の飛行時間分布のピーク位置や半値幅を見積もる目安として用いただけであり, 解析により得られたパラメータは使用していない). 図 4.15には入射分子線の飛行時間分布を考慮した Washboard Model (65頁参照) による計算予測 (詳細は“考察”で述べる) を共に示した.

飛行時間分布データをもとに散乱分子線の平均速度を計算した結果を図 4.16に示す. 図には Washboard Model による計算予測 (詳細は“考察”で述べる) を共に示している.

なお上述の図 4.11 ~ 図 4.16 には, どの場合も図の左と右にそれぞれ [100]方位と [110]方位における結果を示した.

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

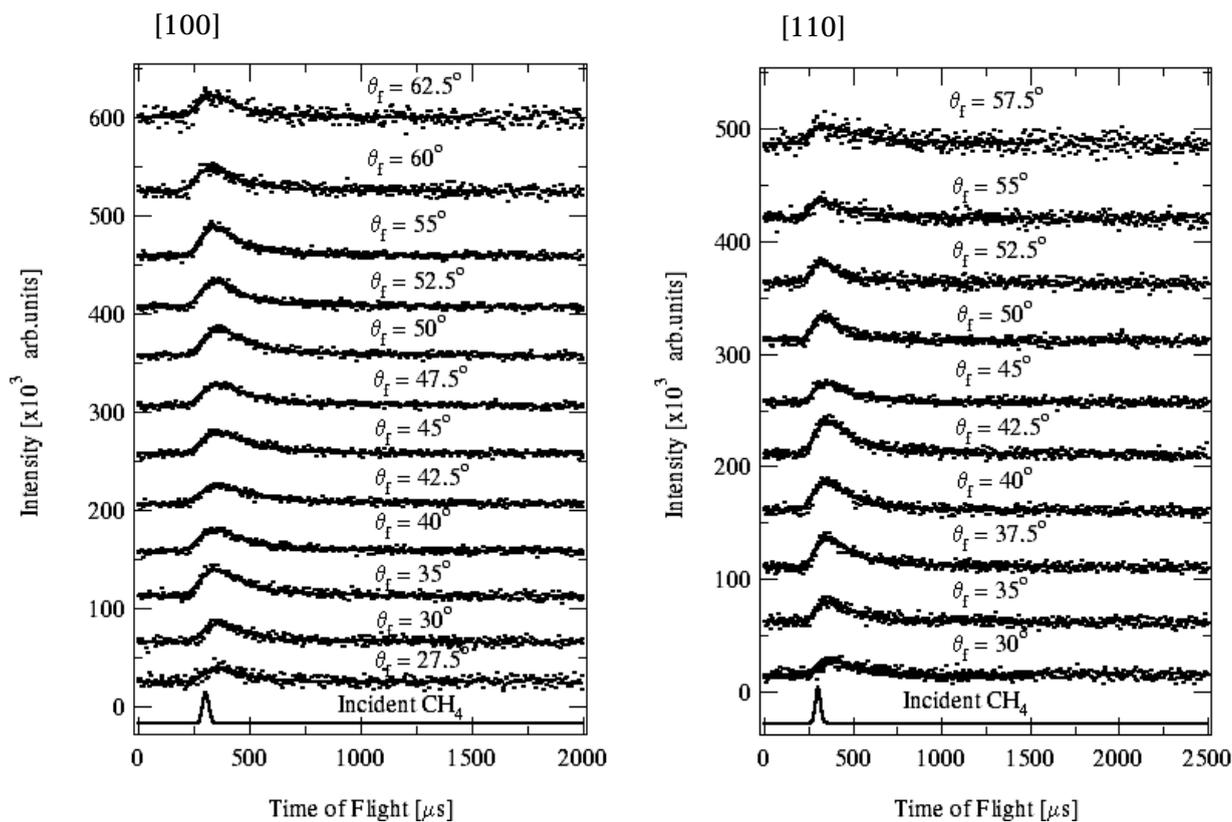


図 4.11 LiF(001)表面からの散乱 CH_4 分子線 ($E_i=190\text{meV}$) 飛行時間分布

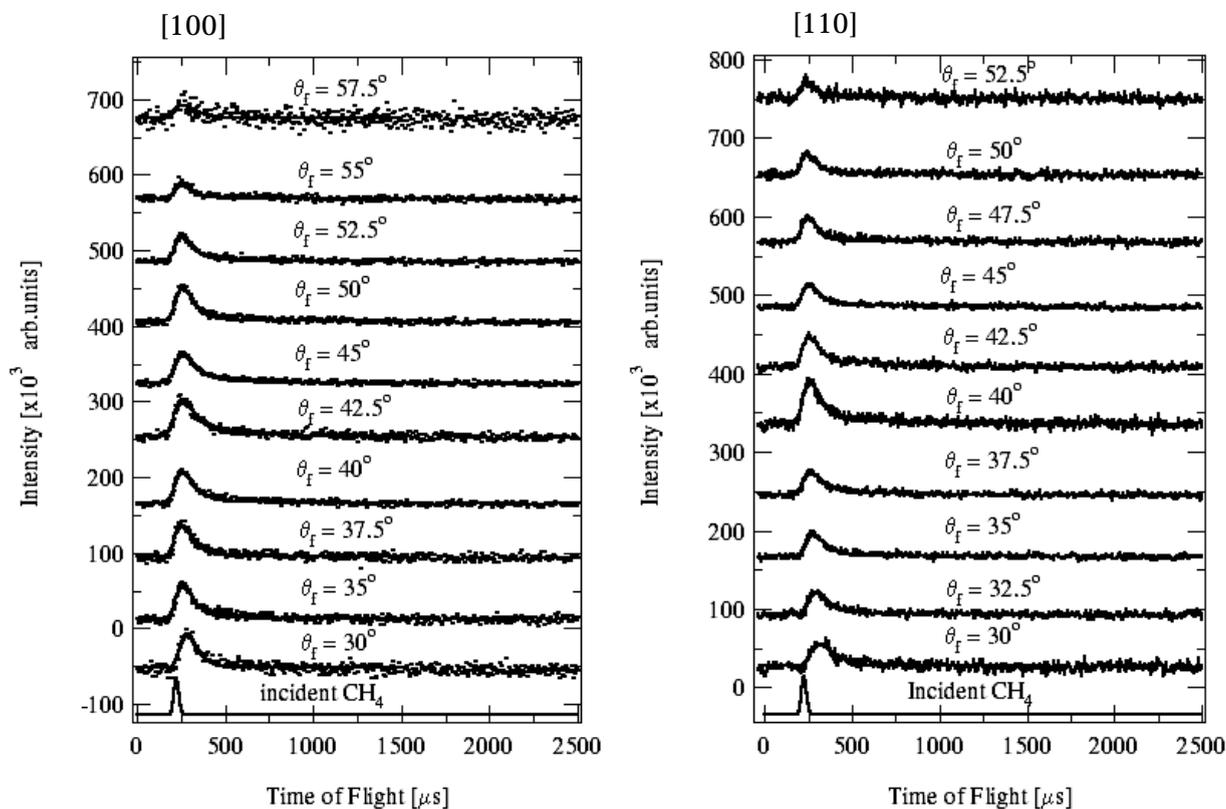


図 4.12 LiF(001)表面からの散乱 CH_4 分子線 ($E_i=350\text{meV}$) 飛行時間分布

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

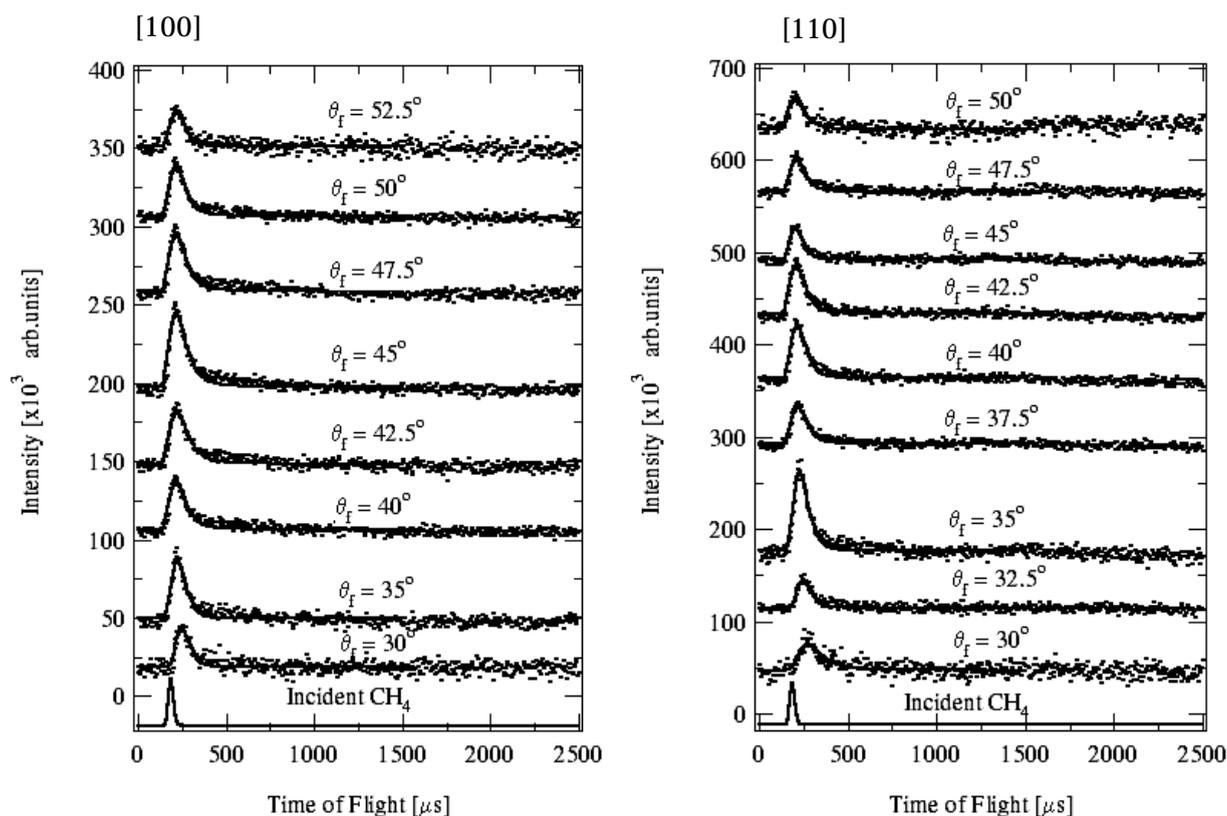


図 4.13 LiF(001)表面からの散乱 CH_4 分子線 ($E_i=500\text{meV}$) 飛行時間分布

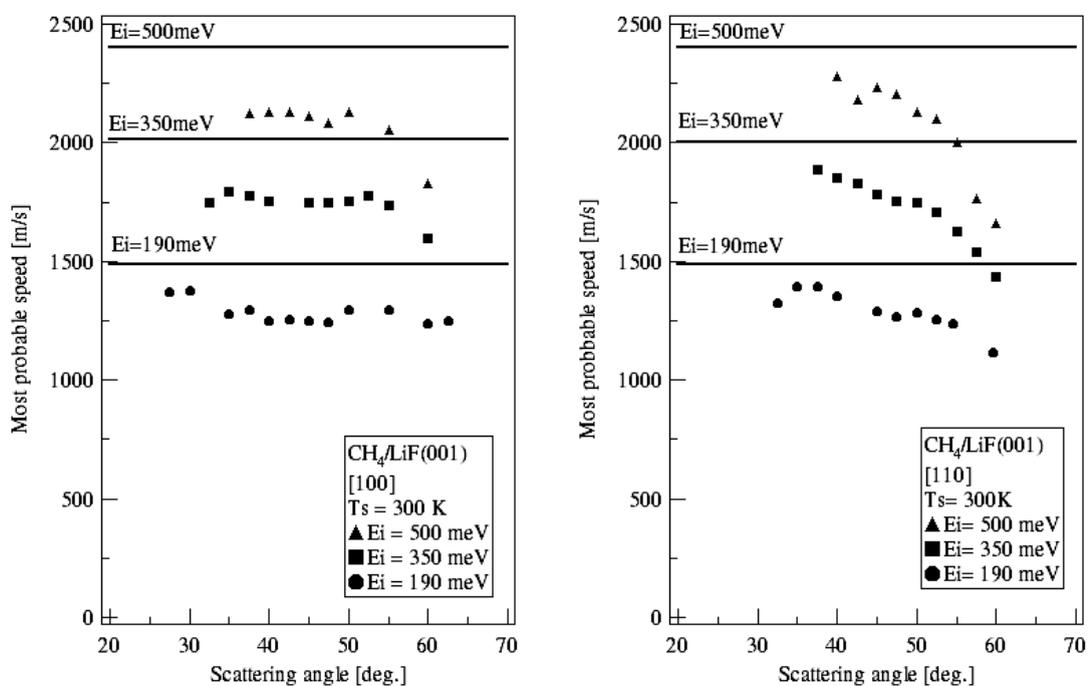


図 4.14 散乱 CH_4 分子線の最確速度
(左: [100]方位, 右: [110]方位, 実線は入射分子線の値である)

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

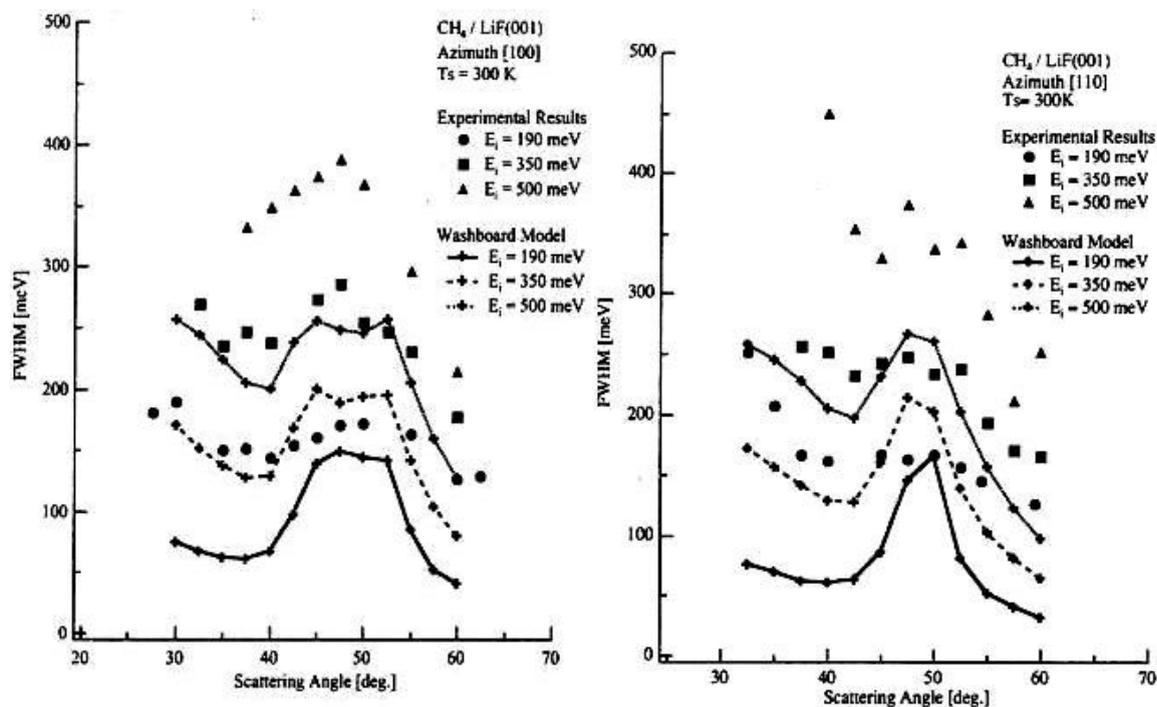


図 4.15 散乱 CH_4 分子線飛行時間分布の半値幅
(左：[100]方位，右：[110]方位)

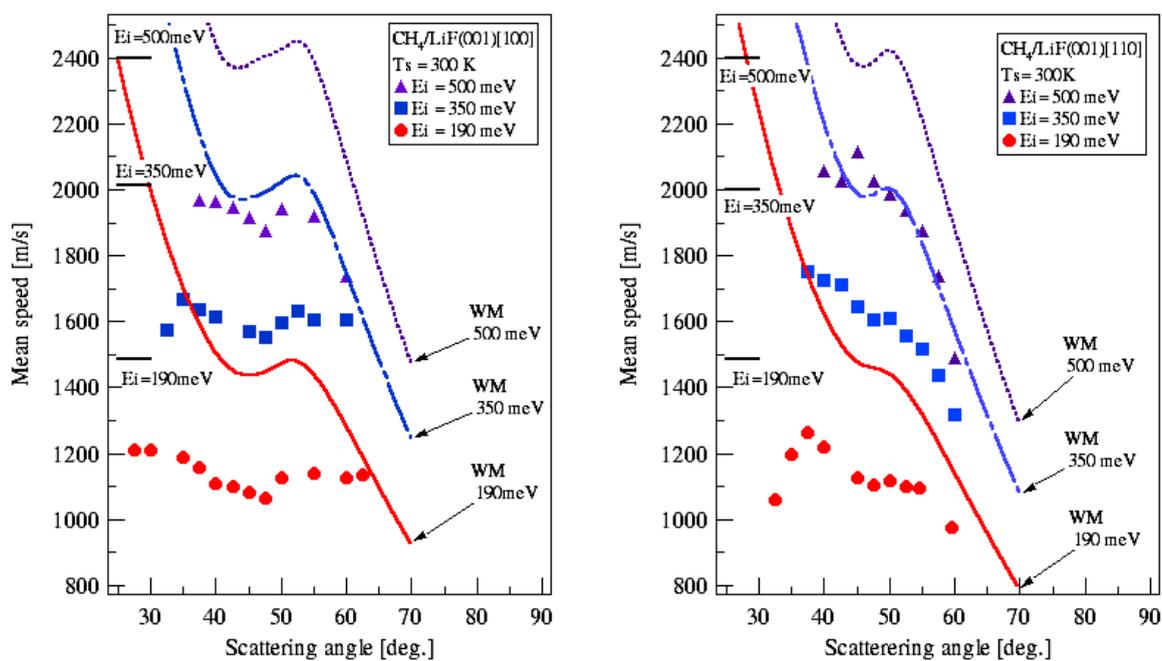


図 4.16 散乱 CH_4 分子線の平均速度
(左：[100]方位，右：[110]方位)

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

LiF(001)表面から散乱する CH_4 分子線は全ての条件において入射分子線に比べて並進エネルギーが低くなっていることが図 4.11~14 より分かる．各エネルギー条件での散乱角度 50 度付近における平均的なエネルギー損失はどの場合も入射エネルギーの約 25~30% 程度と見積もられる．[100] 方位から散乱する CH_4 分子線のエネルギーには散乱角度依存性がないが，[110] 方位の場合には散乱角度が小さい（入射角度が大きい）ほど損失エネルギーが少なくなっていることが分かる．どちらの場合も散乱角度が 40~50 度付近において飛行時間分布の半値幅が大きくなっていることが図 4.15 より分かる．

散乱 C_2H_6 分子線の飛行時間分布

表面温度 300K の LiF(001)表面から散乱する C_2H_6 分子線 ($E_i=260\text{meV}$, 485meV , 及び 700meV) 飛行時間分布の散乱角度依存性を図 4.17~図 4.19 にそれぞれ示す．結果と共に実線で示したのは定量的な議論をするために行った Fitting 解析の結果である．Fitting には次式で表される関数を用いた．

$$z(t)dt = \left\{ at^{-4} \exp\left[-\frac{m(l/t-u)^2}{2k_B T_g}\right] + bt^{-4} \exp\left[-\frac{m(l/t)^2}{2k_B T_s}\right] \right\} dt, \quad (\text{式 4.1})$$

ここで t は飛行時間， l は飛行距離， m は C_2H_6 の質量， k はボルツマン定数であり， a, b, u ， T_g ，及び T_s が Fitting 解析で変化させるパラメータである．3 章の場合とは違い， T_s が表面温度ではないが，これは T_s を表面温度にした場合には飛行時間分布の Fitting 解析が正しく行えなかったためである．この温度が意味する要因については考察で述べる．

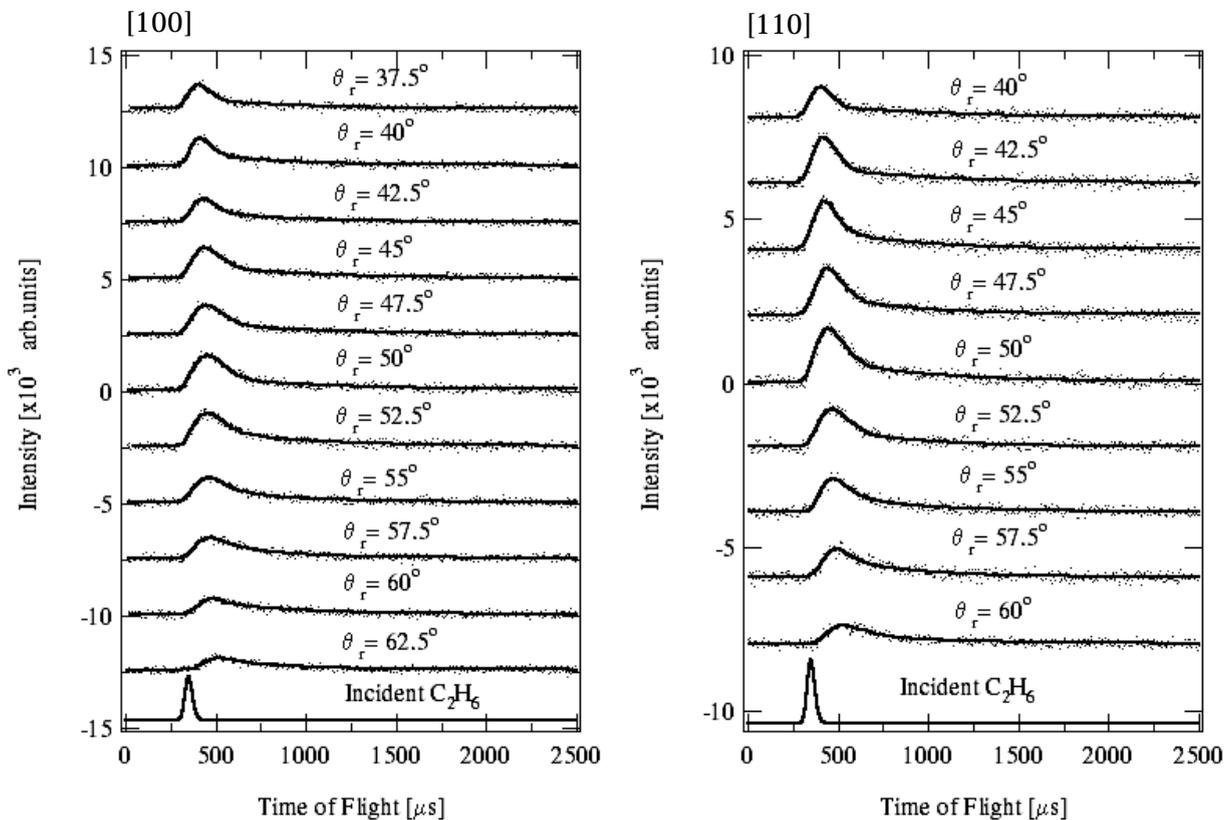


図 4.17 LiF(001)表面からの散乱 C_2H_6 分子線 ($E_i=260\text{meV}$) 飛行時間分布

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

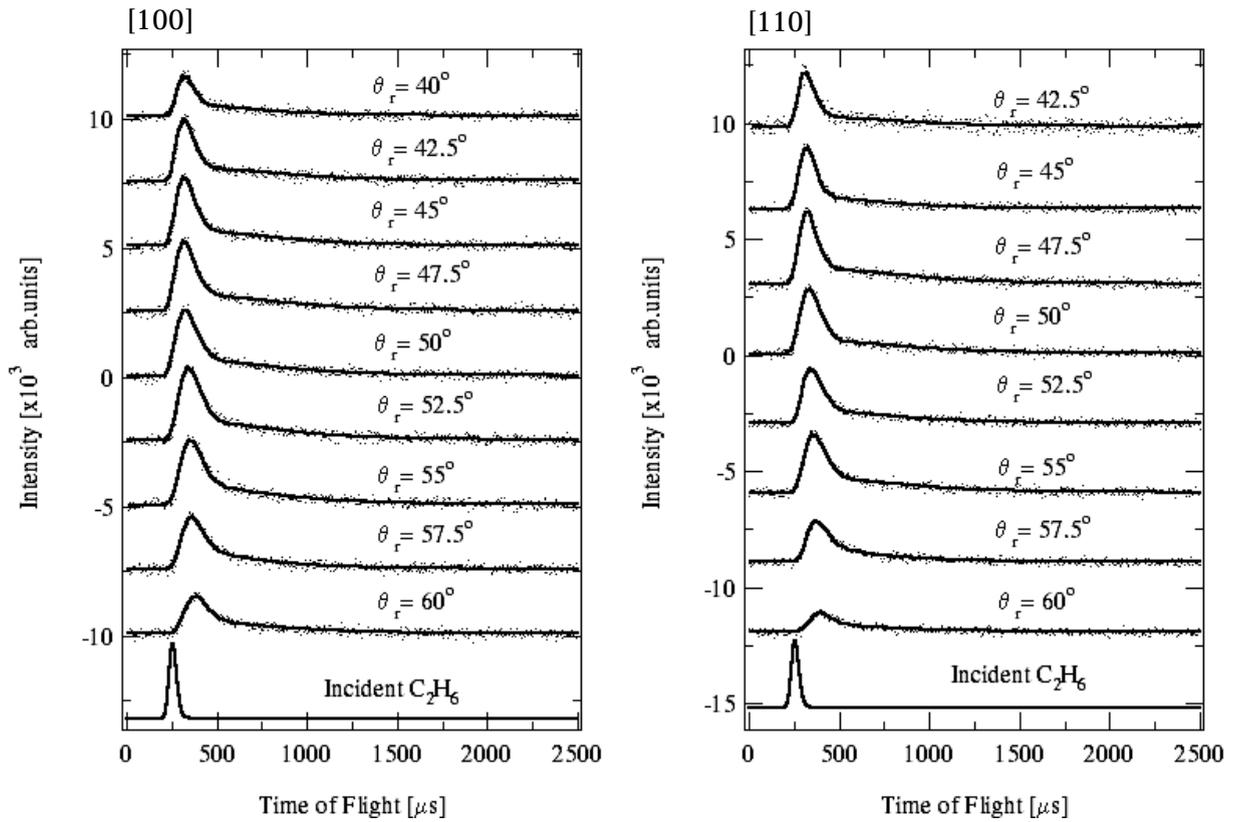


図 4.18 LiF(001)表面からの散乱 C_2H_6 分子線 ($E_i=485\text{meV}$) 飛行時間分布

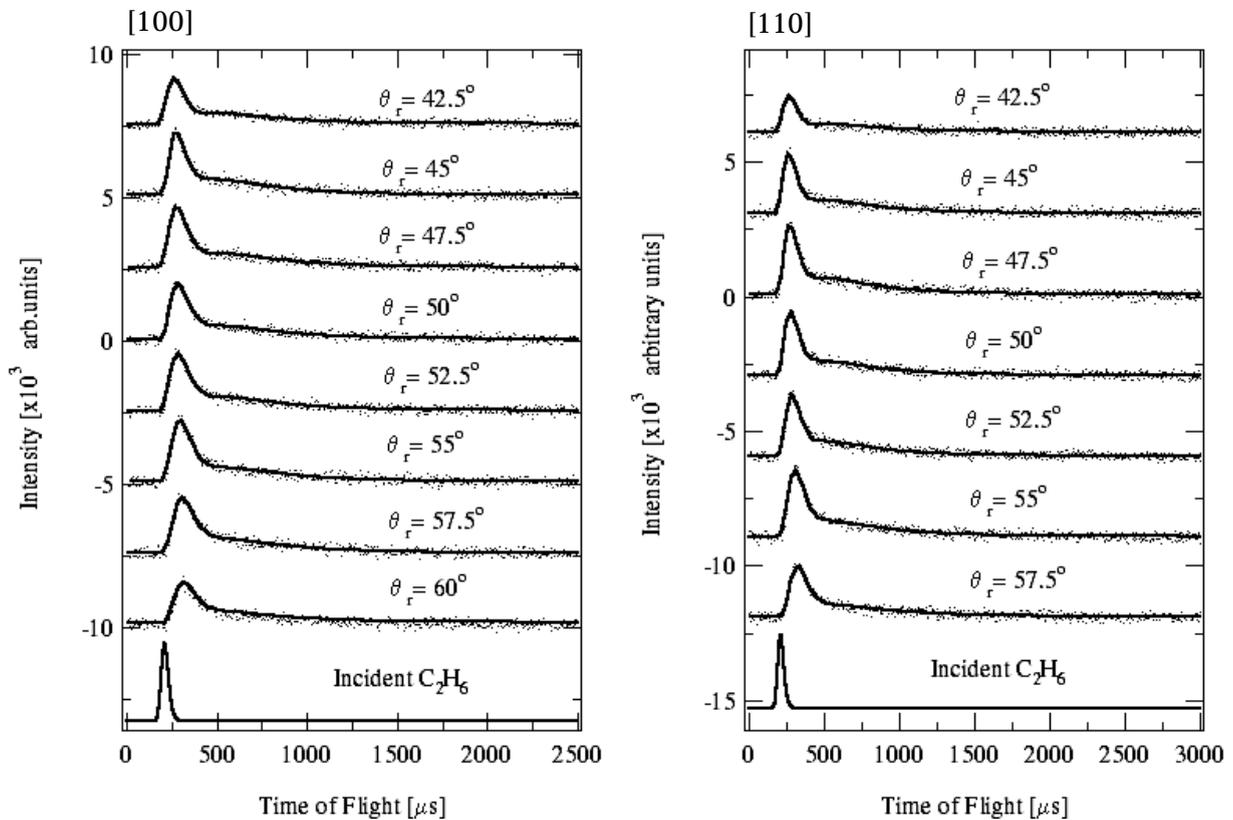


図 4.19 LiF(001)表面からの散乱 C_2H_6 分子線 ($E_i=700\text{meV}$) 飛行時間分布

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

Fitting 解析より得られた分布をもとに見積もった飛行時間分布の最確速度を図 4.20 に示す。LiF(001)表面から散乱する C_2H_6 分子線は全ての条件において入射分子線に比べて並進エネルギーが低くなっていることが図 4.17~20 より分かる。各エネルギー条件での散乱角度 50 度付近における平均的なエネルギー損失はどの場合も入射エネルギーの約 30~45%程度と見積もられる。従って C_2H_6 が表面との衝突によって失うエネルギーは、前述の CH_4 の場合に比べて大きいことが分かる。どちらの入射方位においても散乱角度が小さい(入射角度が大きい)ほど損失エネルギーが少なくなっていることが図 4.20 から分かる。散乱角度依存性は CH_4 の場合と同様に[110]方位の方が[100]方位の場合よりもはっきりと現れている。

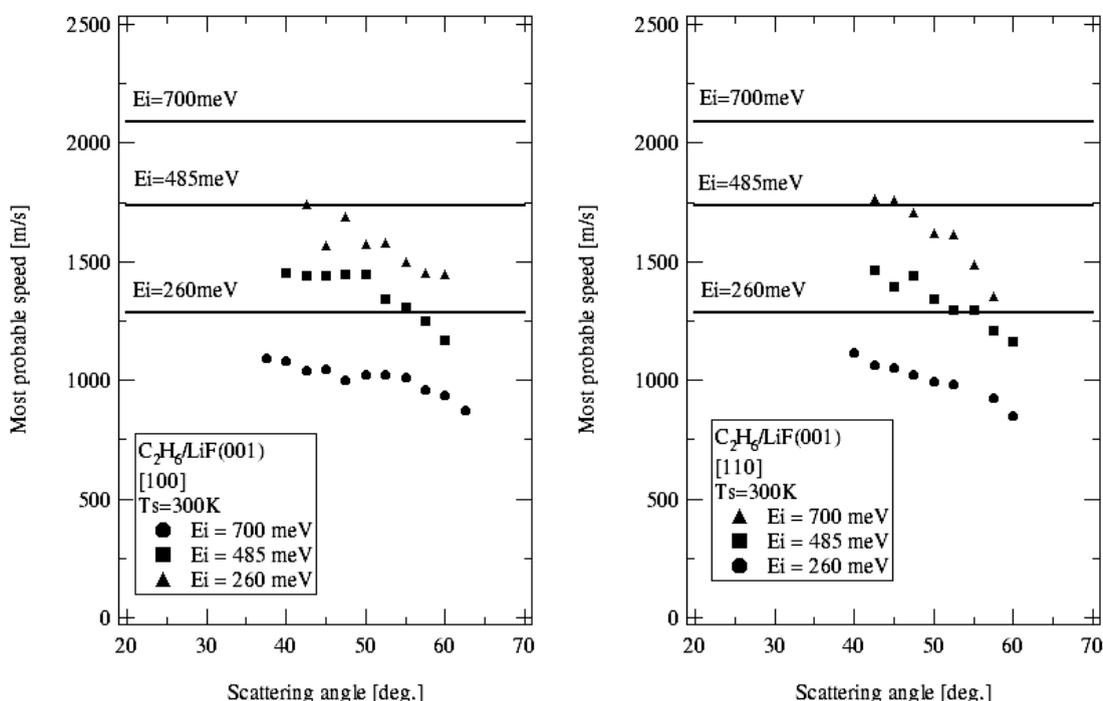


図 4.20 散乱 C_2H_6 分子線の最確速度

(左：[100]方位，右：[110]方位，実線は入射分子線の値である)

散乱 C_2H_6 分子線の飛行時間分布の場合，式 4.1 で示したように Shifted Maxwell-Boltzmann 分布の速度分布成分と Maxwell-Boltzmann 分布の速度分布が足し合わさった分布であるため， CH_4 の場合のように単純に分布幅を議論するわけにはいかない。飛行時間分布を構成する 2 つの分布成分のうち，Maxwell-Boltzmann 分布をしている C_2H_6 分子の平均エネルギーを計測値から計算した結果を図 4.21 に示す。どちらの入射方位においても平均エネルギーが表面温度の 300K に近い温度(エネルギー)ではあるが，入射エネルギーの高い場合の方が平均エネルギーが高くなっていることが分かる。

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

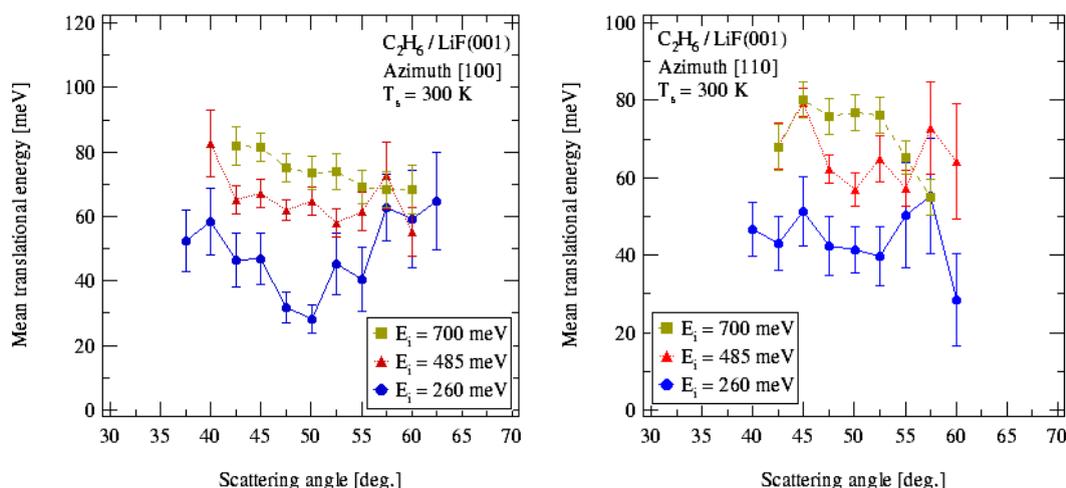


図 4.21 Maxwell-Boltzmann分布成分を構成する散乱 C_2H_6 分子の平均エネルギー (左: [100]方位, 右: [110]方位)

D. 考察

アルカン分子線照射がもたらす $LiF(001)$ 表面の形態変化について述べた後, $LiF(001)$ 表面におけるアルカン分子線の非弾性散乱過程について述べる. その後, 凹凸表面からの散乱として生じる“レインボー散乱”(31頁参照)がアルカン分子線の入射エネルギーや入射分子線の分子構造の異方性によってどのように変化するかに着目し, 表面の凹凸が及ぼす散乱ダイナミクスに対する影響を議論する.

(1) アルカン分子線照射に伴う表面形態の変化

アルカン分子線を $Pt(111)$ 表面 (800K) に照射すると, アルカン分子が表面で解離吸着し, He 原子が相互作用するポテンシャルエネルギー表面に新たな凹凸をもたらす. このため表面からの He 原子線鏡面反射強度は図 4.5(c)に示したようにアルカン分子線照射と共に減少する. 一方, $LiF(001)$ 表面ではアルカン分子線照射を行っても He 原子線鏡面反射強度が変化せず, 表面の形態が変化しないことが図 4.5(a)及び(b)から分かる. このことは, $LiF(001)$ 表面におけるアルカン分子の解離吸着や物理吸着が本実験条件では起こらないこと¹⁵⁶を示している. 従って, $LiF(001)$ 表面でのアルカン分子の非弾性散乱過程を議論する場合には, 金属表面の場合のように解離吸着によって発生するミクロな表面凹凸の変化を考慮する必要がないと考えられる.

(2) $LiF(001)$ 表面におけるアルカン分子の非弾性散乱過程

全ての散乱強度角度分布 (図 4.6 及び図 4.7) において, 余弦則に従う分布 (57頁

参照) が現れておらず、様々な散乱角度における飛行時間分布 (図 4.11 ~ 4.13) において表面との 完全な熱緩和 による Maxwell-Boltzmann 分布が支配的な速度分布が現れていないことは、本実験条件においてアルカン分子の Trapping desorption (一時的に表面に物理吸着し、表面と熱平衡に達した後に散乱すること) が起きていないことを示している。このことは上項目(1)での He 原子線鏡面反射強度の変化の議論からも明らかである。従って、LiF(001) 表面におけるアルカン分子の非弾性散乱過程では、直接的非弾性散乱過程のみを考えれば良いと考えられる。以下で表面温度と入射エネルギーが及ぼす非弾性散乱への影響について述べた後、単純な古典的 2 体剛体衝突モデルの概念で凹凸表面での非弾性散乱過程の解釈を試み、その妥当性と限界を述べる。

表面温度及び入射エネルギーが及ぼす影響

LiF(001) 表面におけるアルカン分子の非弾性散乱過程は表面温度や入射アルカン分子線の並進エネルギーによって大きく変化する。このため散乱強度角度分布や飛行時間分布も表面温度や入射エネルギーの違いによって変化する。このうち、散乱強度角度分布のピーク位置と半値幅に関しては、単純な古典的 2 体の剛体衝突モデル (63 頁参照) の概念でそれぞれの影響を定性的に解釈することができる。以下でピーク位置と半値幅に関する詳細をそれぞれ述べる。

ピーク位置

レインボー散乱の現れた CH_4 の [100] 方位の場合を除き、どのピーク位置も試料温度の増加に伴って散乱角度の小さい方にシフトしている (図 4.8 及び図 4.9)。これは、表面温度が高くなると、表面原子の熱振動が激しくなり、衝突するアルカン分子が散乱時に表面法線方向へ運動量を多く得ようになることを示している。また、どの結果においても入射エネルギーが高い場合は、表面温度を変えてもピーク位置はあまり変わらないが、入射エネルギーが低いと表面温度変化に対してピーク位置が大きく変化している。これは、入射エネルギーが低いほど表面原子の熱運動が相対的に大きくなるからである。 C_2H_6 の分布のピーク位置は CH_4 の場合よりも散乱角度が大きい方に位置している。これは CH_4 よりも質量の重い C_2H_6 の場合の方が表面原子と衝突後に表面法線方向に得る運動量が少なくなることを示している。これらは図 4.8 及び図 4.9 から明らかなように HCM の予測と定性的に一致している。なお、 C_2H_6 の結果で [100] 方位の方が [110] 方位よりもわずかに散乱角度の小さい方にピーク位置があるが、このことについては次項で述べる。

半値幅

全ての結果 (図 4.8 及び図 4.9) において、入射エネルギーが高いほど半値幅が小さくなっていることが分かる。これは入射エネルギーが高い方が表面原子の熱運動の影響が相対的に小さくなることを示している。また、 C_2H_6 の場合にはどちらの方位においても表面温度の増加に伴い半値幅が増加している。これは、表面温度が高くなると表面原子の熱運動が激しくなり、散乱する際に C_2H_6 が得る表面法線方向の運動量の“幅が

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

広くなる” (表面フォノンへのエネルギー散逸の割合が増加するために、多くのエネルギーを失って散乱する場合やあまりエネルギーを失わずに散乱する場合など、散乱過程が増える) ことを示している。これらはHCMの予測と定性的に一致している (図 4.9)。

一方、 CH_4 では特に[100]方位の表面温度が低い場合において半値幅が大きくなっている。これは CH_4 が相互作用する PESの凹凸が大きいため、レインボー散乱によって2つのピークが現れるからであると考えられる。レインボー散乱の入射エネルギー依存性については本節 D(3)で詳しく述べる。[100]方位と[110]方位の場合を比べると、どちらも[100]方位のほうが、半値幅が大きくなっている。これは[100]方位のほうが表面の凹凸が大きいため、散乱分子線の表面法線方向成分の運動量の“幅が広がる”ことを示していると考えられる (凹凸については次項で述べる)。

ポテンシャルエネルギー表面の凹凸

レインボー散乱が現れた CH_4 分子の[100]方位における結果のように、凹凸のある表面においては平坦表面を仮定している HCMでの解釈が破綻する。そこで、HCMに

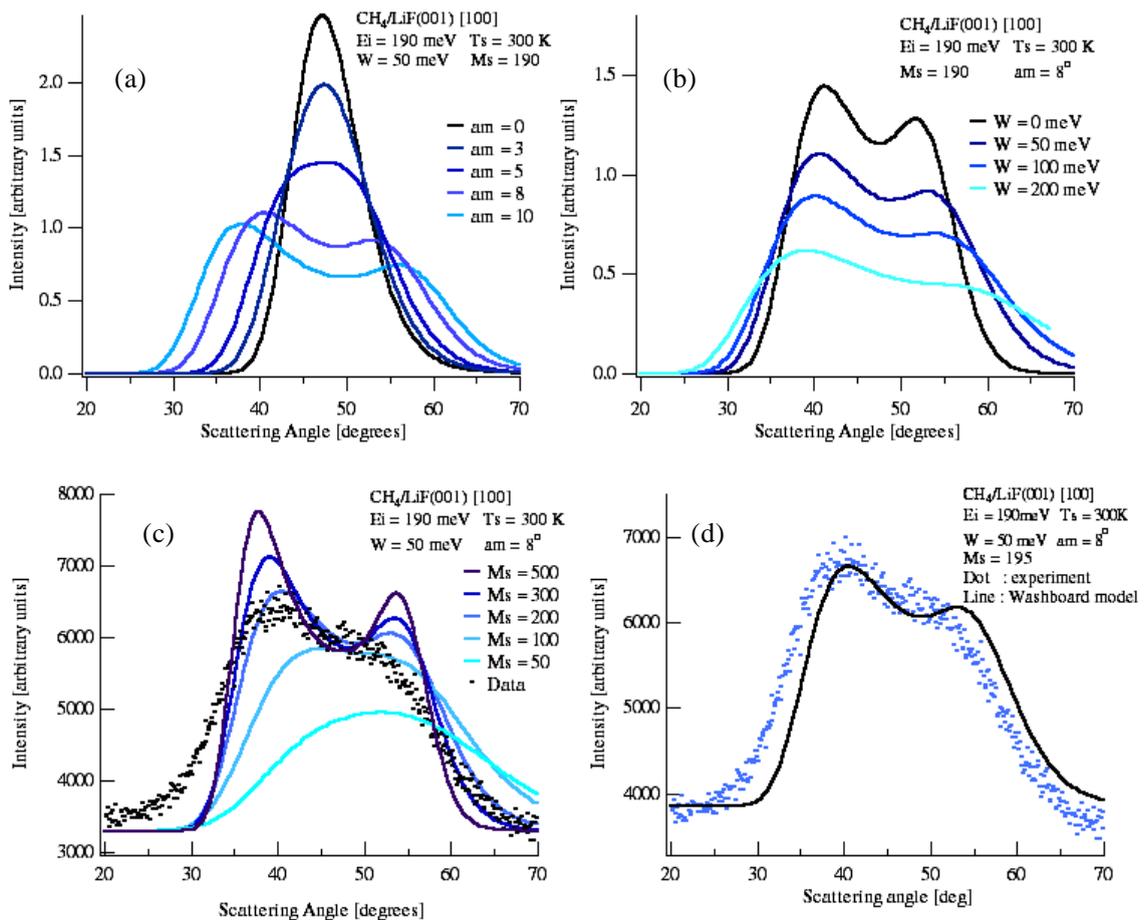


図 4.22 Washboard Model を用いた散乱強度角度分布のモデル予測計算

- (a) PES凹凸振幅依存性, (b)吸引ポテンシャル依存性,
(c)表面原子質量依存性, (d)Fitting 解析結果

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

凹凸の効果を取り入れた Washboard Model (以下 WM と記す．詳細は 65 頁参照) を用いて，入射エネルギー 190 meV の CH_4 の結果及び 260 meV の C_2H_6 の結果の検討を行った．ここでは，散乱強度角度分布の実験結果に対して，WM のパラメータである吸引ポテンシャル W と表面の周期的凹凸の Peak to Peak 振幅 A の 2 つを変化させて Fitting を行った．入射分子の質量は 16 amu とし，表面原子質量は HCM の場合と同様に 195 amu とした (165 頁参照)．参考のため，WM の計算予測で導かれる散乱強度角度分布が各パラメータにどのように依存しているかを計算した結果を図 4.22 に示す．図中の am は式 2.141 で示した m であり， am が大きいほど凹凸振幅が大きいことに対応している．WM 予測では凹凸が大きいと散乱強度角度分布のピークが 2 つに分離し，それぞれのピークが離れていく．吸引ポテンシャルが増加した場合は Peak 位置が離れ，分布幅が広がる．

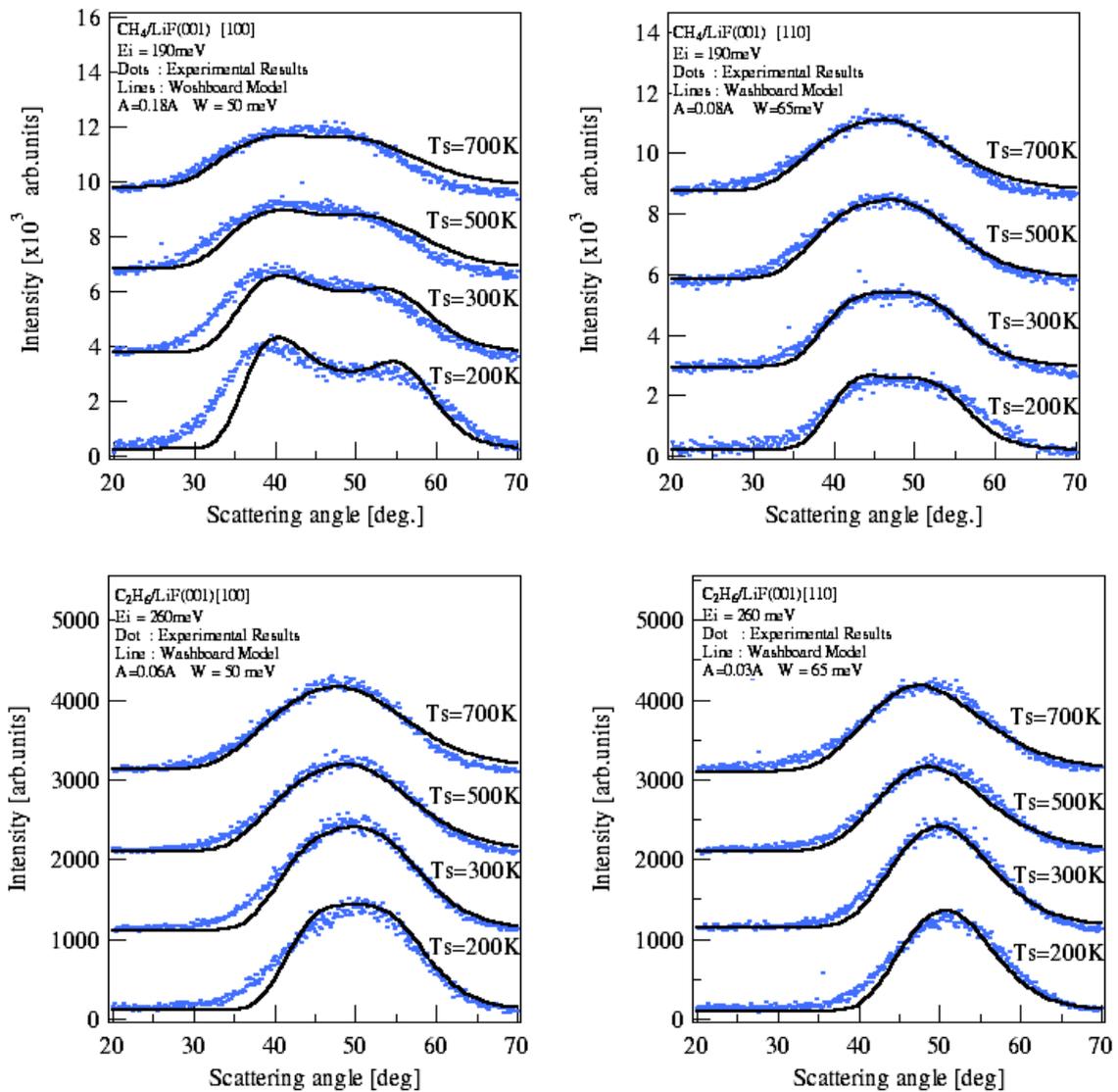


図 4.23 CH_4 (上) 及び C_2H_6 (下) の散乱強度角度分布の表面温度依存性 (左: [100] 方位, 右: [110] 方位) 実線は Washboard Model による計算結果である．

表面原子質量が増加した場合にはレインボーピークがはっきりと現れるようになる。

検討の結果， CH_4 の場合，[100]方位では $A=0.18$ 及び $W=50\text{meV}$ ，[110]方位では $A=0.08$ 及び $W=65\text{meV}$ ，また C_2H_6 の場合，[100]方位では $A=0.06$ 及び $W=50\text{meV}$ ，[110]方位では $A=0.03$ 及び $W=65\text{meV}$ とすると，図 4.23 にそれぞれ示したように表面温度依存性がきれいに再現され実験結果とほぼ同様の分布になった。このことは，散乱強度角度分布の表面温度依存性が 178 頁で述べたような古典的な描像に従い，単純な 2 体の剛体衝突モデルの概念で解釈できることを示している。また，この解析より，アルカン分子と LiF(001)表面が相互作用する PESの周期的凹凸振幅の大きさは，He原子の PES の場合（162頁参照）と同様に，[100]方位の方が[110]方位よりも大きいと考えられる。

C_2H_6 分子線の計測結果において[110]方位のピーク位置が[100]方位の場合に比べてわずかに散乱角度の大きい方に現れたが（図 4.9），これは上述の解析で見積もられたように，[110]方位のほうが[100]方位に比べて吸引ポテンシャルが大きい¹⁵⁸であるとされる。吸引ポテンシャルによって表面に衝突する C_2H_6 の入射エネルギーは実効的に増加する。このため図 4.9に共に示してある入射エネルギーが高い場合の散乱過程のように，[110]方位におけるピーク位置が[100]の場合よりも散乱角度の大きいほうに現れるようになると思われる。なお，表面の吸引ポテンシャルは入射分子だけではなく，表面から散乱していく分子にも影響を及ぼし，散乱分子の並進エネルギーはこれにより減少するようになる。従って，38 頁で述べた He 原子の弾性散乱の場合のように，“見かけ上吸引ポテンシャルの影響が相殺される”という効果も予測される。しかしながら，ここで議論しているアルカン分子の場合は表面との衝突が非弾性散乱であるため，入射分子の場合と散乱分子の場合では吸引ポテンシャルが影響する相互作用時間が異なる。従って He 原子の場合のように吸引ポテンシャルの影響は相殺されないと考えられる。吸引ポテンシャルの影響は，図 4.22に示した WMの計算からも確認できる。

古典的 2 体剛体衝突モデルの概念の妥当性と限界

散乱強度角度分布の表面温度依存性や入射方位角度依存性に関しては，古典的な 2 体剛体衝突モデルの概念で解釈できることが分かった。一方，上述の解析を他の入射エネルギーの散乱強度角度分布に対しても行ったところ，低エネルギーの場合と同じパラメータでは，図 4.24 及び図 4.25 に示したように実験結果とは異なる分布になることが分かった。従って入射エネルギーの変化に伴う凹凸表面からの散乱強度角度分布の変化に関しては，HCM や WMの概念のみでは解釈することができないと考えられる。また，散乱分子線の飛行時間分布においては，古典モデル予測よりもエネルギー損失が大きいことが図 4.16 から分かる。これは古典モデルに含まれていない入射分子の内部エネルギー励起や，表面凹凸が及ぼす特異な散乱過程（後述）によるエネルギー損失を示すものであると考えられる。さらに，分子の大きさにはあまり違いがない¹⁵⁷のものにも関わらず， C_2H_6 の場合の PES の凹凸振幅は CH_4 分子の場合に比べて小さい結果となっている。この違いも，入射分子構造の異方性に起因する特異な非弾性散乱過程に起因するものであ

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

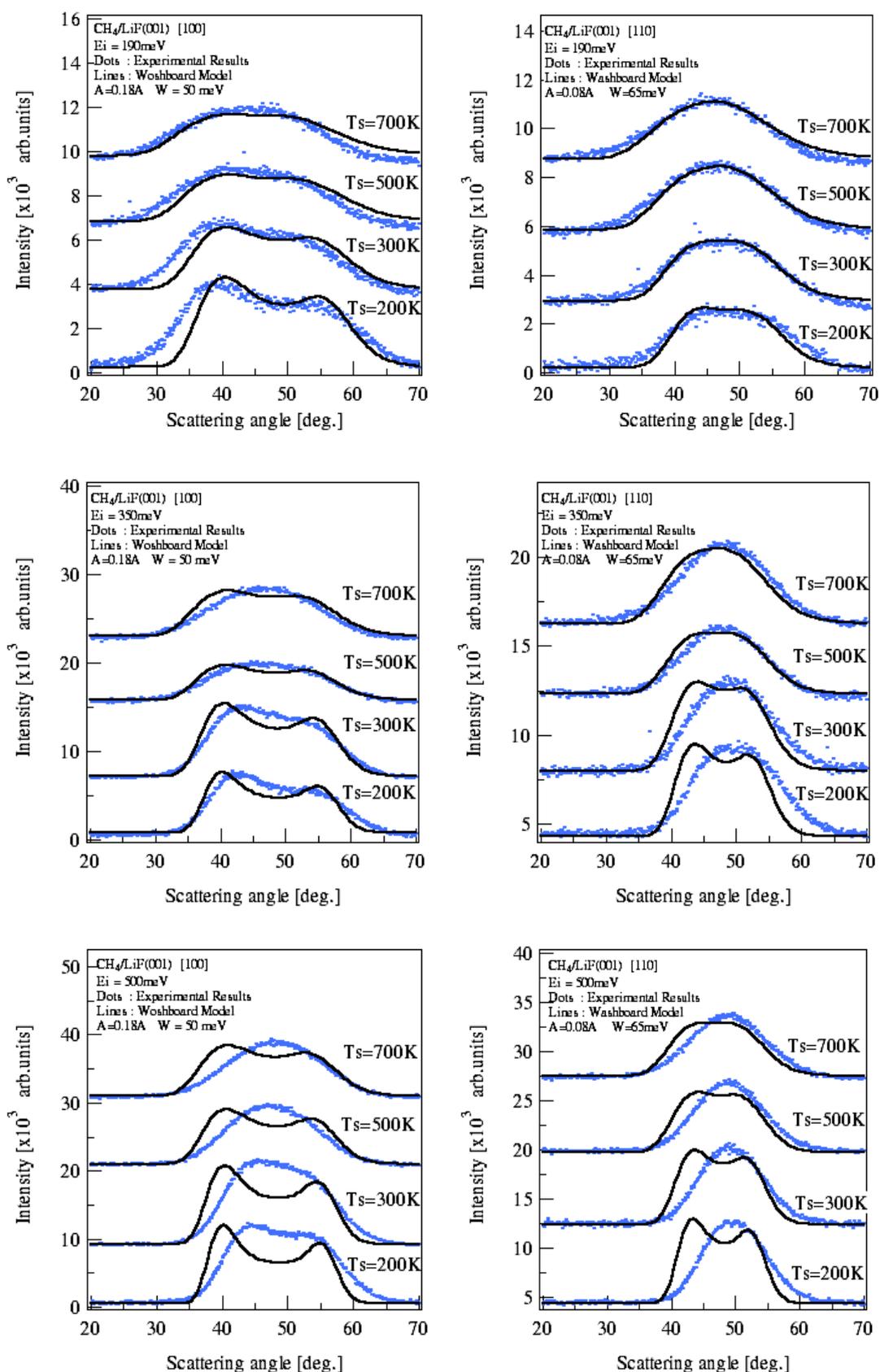


図 4.24 CH₄の散乱強度角度分布と Washboard Model予測
(左：[100]方位，右：[110]方位)

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

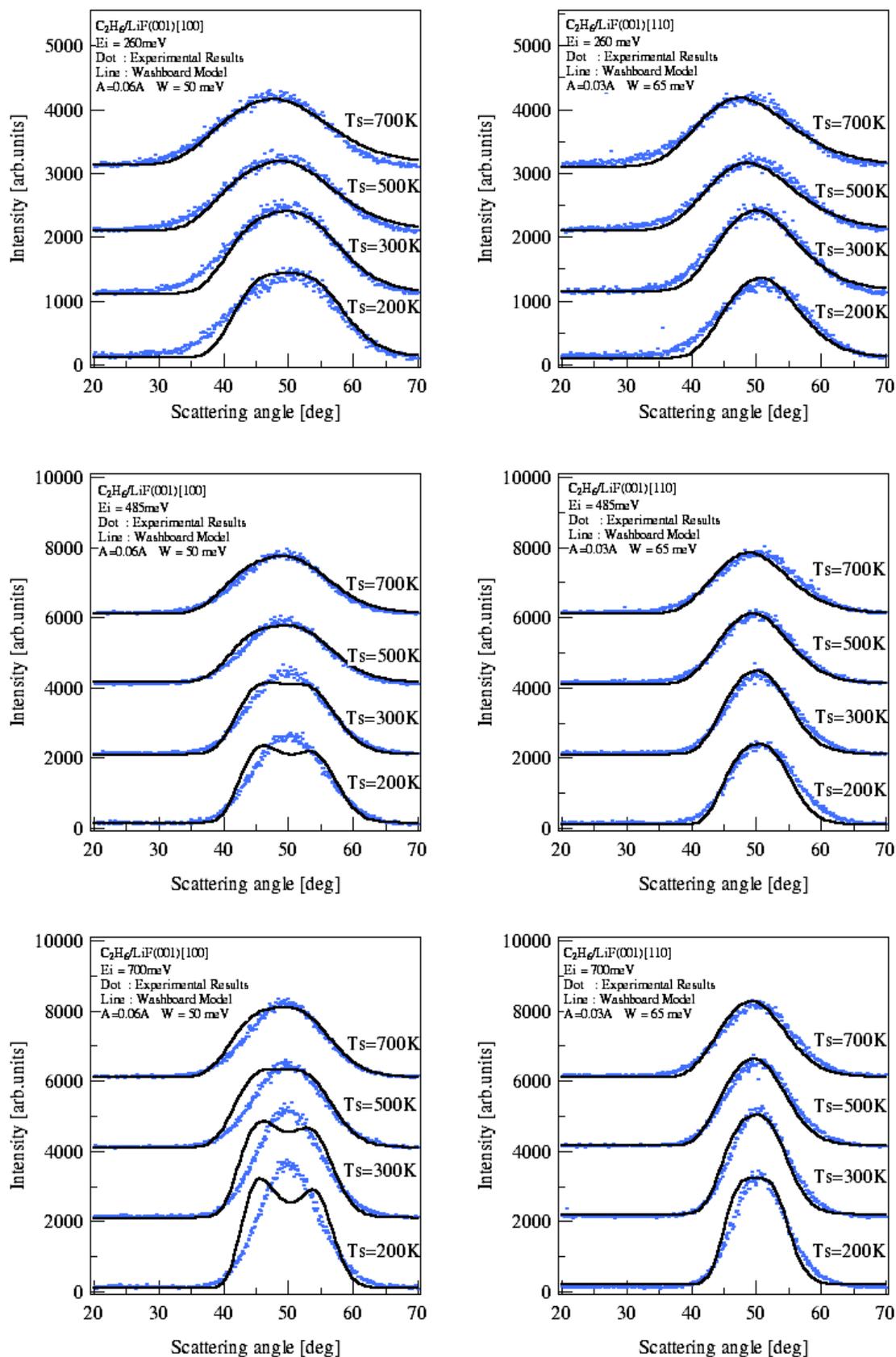


図 4.25 C_2H_6 の散乱強度角度分布と Washboard Model 予測
(左：[100]方位，右：[110]方位)

ると考えられる．これらを次項で詳しく述べる．

(3) 表面凹凸が及ぼす非弾性散乱過程への影響

この項では、アルカン分子線の入射エネルギーや分子構造の異方性の違いによって PES の凹凸振幅が変化することを散乱強度角度分布と飛行時間分布から定量的に議論し、変化の要因となる特異な非弾性散乱過程について述べ、表面凹凸が及ぼす非弾性散乱過程の影響を議論する．

表面凹凸の入射エネルギー及び分子構造異方性の依存性

入射エネルギーが増加すると、図 4.10 に示したように CH_4 ではレインボー散乱が現れなくなり、 C_2H_6 では分布幅が狭くなる．このことは、両アルカン分子が $\text{LiF}(001)$ 表面と相互作用する PES の周期的凹凸振幅が入射エネルギーの増加と共に減少していることを示していると考えられる．また、 CH_4 ではレインボー散乱がはっきりと現れるのに対し、 C_2H_6 では同じエネルギー領域においてもレインボー散乱が現れていない．このことは CH_4 が相互作用する PES の凹凸振幅が C_2H_6 の場合に比べて大きいことを示していると考えられる．これらの傾向は次に述べるように散乱分子線の飛行時間分布にもはっきりと現れている．

平坦な表面からの散乱において表面接線方向のモメンタムが保存していると仮定すると、散乱角度の小さい場合ほど散乱分子のエネルギーは高く、散乱角度が大きくなるほどエネルギーが低くなることが予想される(図 4.26(a)参照)．従って図 4.14 や図 4.20 で示した飛行時間分布の最確速度も、平坦な表面からの散乱であれば右下がりの直線になることが予想される．一方、 $\text{LiF}(001)$ 表面のように原子オーダーの凹凸が表面に存在し、分子が散乱する PES にも凹凸があった場合には、右下がりにはならないと考えられる．これは表面に対する分子の入射角度が、図 4.26(b) に示したように“局所的な入射角度”となるためである．このためエネルギーの低い分子が散乱角度の小さい方向に散乱されたり(図 4.26(左)), エネルギーの高い分子が散乱角度の大きい方向に散乱されたり(図 4.26(右)) するようになる．この影響は、平坦な表面では右下がりとなる最確速度の散乱角度依存性

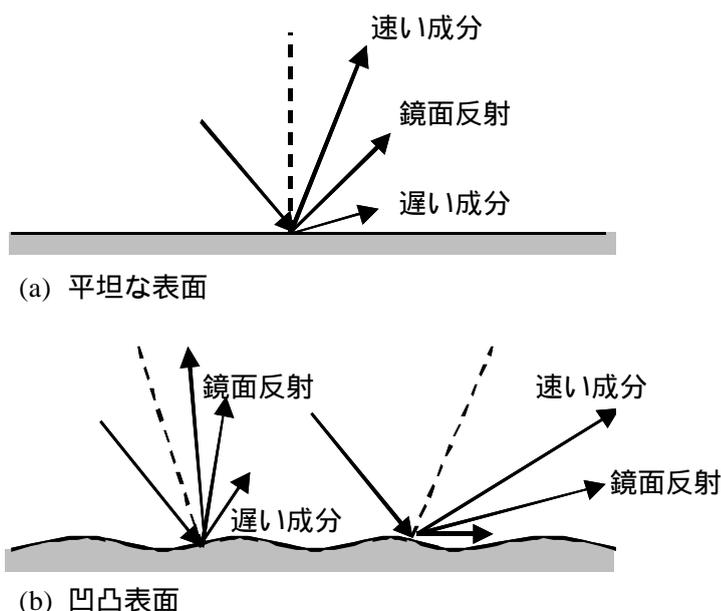


図 4.26 局所的な入射角度の影響

を、傾きの緩やかな直線へと変化させる（理想的には図 4.16 の WM 予測に示すような途中に変極点が存在する曲線に変化させる）。このように散乱角度の依存性を見えなくする影響は、入射角度と“局所的な入射角度”の逸脱（すなわち凹凸振幅）が大きいほど激しくなる。従って、最確速度の散乱角度依存性における右下がりの傾きは、表面凹凸の振幅の大きさの指標として捉えることができる。このような観点に基づき、本研究で得られた最確速度の散乱角度依存性を比較すると、[100]方位の場合の方が[110]方位の場合よりも傾きが緩やかであるために凹凸が大きいと判断でき、 CH_4 の場合の方が C_2H_6 の場合よりも傾きが緩やかなので相互作用する PES の凹凸が大きいと判断できる。またどの場合も入射エネルギーが小さいほど凹凸が大きいことが分かる。

以上の議論は飛行時間分布の半値幅にも適用される。図 4.26(b)に示した散乱分子の速い成分と遅い成分が混在する散乱角度においては、当然のことながらエネルギー分布幅に広がりが生じる。広がりが生じている散乱角度範囲が広いほど、入射角度と“局所的な入射角度”の逸脱（凹凸の振幅）が大きいことを示しており、この広さが凹凸振幅の指標となる。このような観点に基づき本研究で得られた飛行時間分布の半値幅（図 4.15）を比較すると、最確速度で評価した場合と同様に[100]方位の方が[110]方位よりも凹凸が大きく、入射エネルギーが増加するほど凹凸が小さくなることが分かる。

定量的解析

上述の凹凸変化の度合いを定量的に見積もって評価するため、散乱強度角度分布を WM を用いて解析した。ここでは表面温度 300K での[100]方位からの散乱強度角度分布のピーク形状に着目し、WM のパラメータである凹凸振幅 A のみを変化させて Fitting 解析を行った。解析から得られた凹凸振幅を図 4.27 に示す（Fitting 結果は図 4.28 に実験結果と共に示す）。どちらの分子の場合も入射エネルギーの増加と共に凹凸が減少していることが定量的解析の結果からも確認できる。また、 CH_4 分子の見る表面の凹凸は C_2H_6 分子の場合に比べて大きいことも確認できる。以下でこれらの凹凸の変化の要因についてそれぞれ述べる。

入射エネルギーによる凹凸の違い

アルカン分子と LiF(001) 表面間の PES の周期的凹凸振幅は入射エネルギーの増加と共に減少する結果となったが、これは一般的に知られている金属表面での振舞いとは逆の傾向である。LiF(001) 表面のようなイオン結晶表面は、自由電子に支配された金属表面とは異なり、電子分布が局在化しているために、PES に

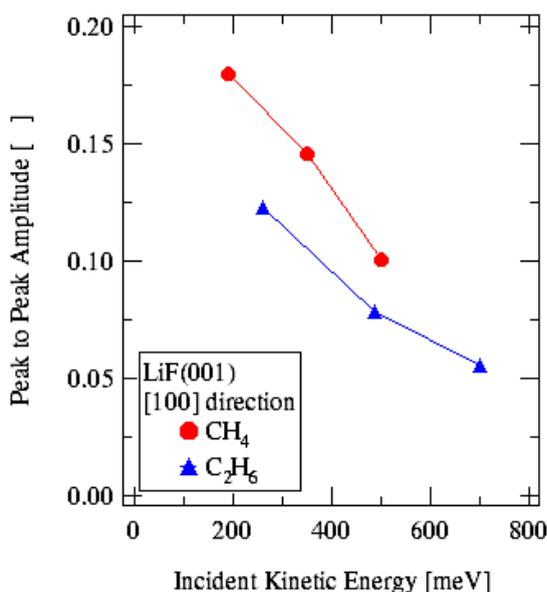


図 4.27 凹凸振幅の入射エネルギー依存性

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

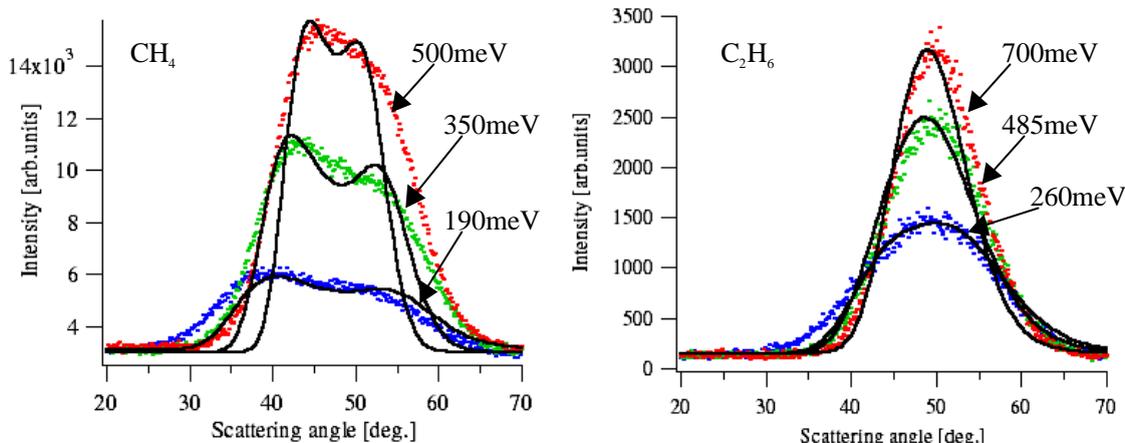


図 4.28 散乱強度角度分布に対する Fitting 解析の結果
(表面温度：300K，入射方位角：[100]方位)

大きな周期的凹凸が生じている(4-1節参照). LiF(001)表面はLi⁺イオン及びF⁻イオンから構成されており，それぞれのイオンは図4.29の上の図に示したように同じ水平面上に位置している(厳密には162頁で述べたように，0.036 のランプリングが生じている). ここで，“A”で示してあるのが表面の凹凸振幅(Peak to Peak)である. 両方のイオンは入射分子に対してそれぞれ独立に反発力を作用させ，両方の寄与が合わさってLiF(001)表面の反発ポテンシャルになっていると考えられる. 従って入射エネルギーが変化した場合に，各イオンが入射分子に対して作用する力の大きさがどのくらい変化するかは，それぞれのイオンによって当然異なると考えられる. 今回得られた実験結果は，Li⁺イオンとF⁻イオンの大きさの違い(159頁参照)によるポテンシャル曲線の違い(すなわち，Li⁺イオンの方がF⁻イオンの場合に比べて図2.49下に示したように急勾配であること)を考慮すると次のように解釈することができる. 入射エネルギーが低いときはF⁻イオンの反発力が支配的であるが，入射エネルギーが増加すると，Li⁺イオンの寄与が現れてくる. このため，入射エネルギーが増加すると凹凸振幅が減少する. Klein達が行った希ガスとLiF表面での凹凸の理論計算¹⁵⁴はこの傾向を支持している.

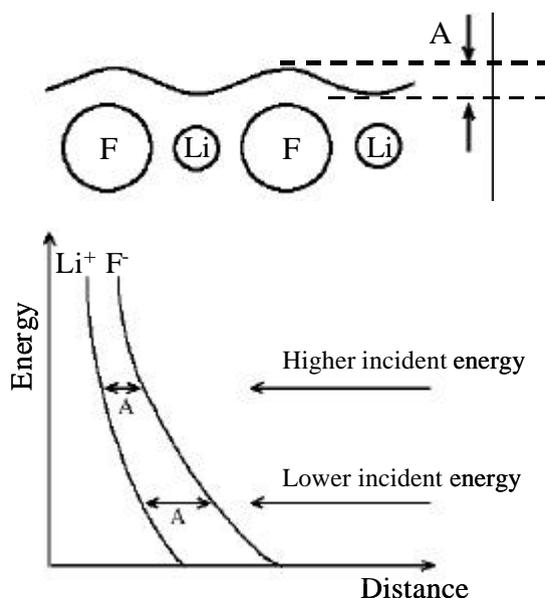


図 4.29 表面凹凸の概略図(上)及び1次元のポテンシャルエネルギー表面(PES)

分子構造異方性が及ぼす影響

CH_4 は球対称性のある構造をしているため(2-4節参照),希ガス原子の散乱の場合のように散乱時に表面接線方向のモーメントが保存され,レインボー散乱(31頁参照)が現れると考えられる.これに対し,分子構造が球対称ではない C_2H_6 では,分子が表面に衝突するとき,様々な分子の向きで衝突し,様々な方向に散乱するようになる.つまり,分子構造の異方性が大きい為に表面接線方向のモーメントの保存が CH_4 の場合に比べて成り立たなくなるようになる.また異方性が大きい為,衝突時における分子の向きによってポテンシャルエネルギー表面の凹凸が全く異なるようになる.例えば横向きに衝突した場合には表面の凹凸の大きさよりも自分自身の広がりの方が大きいため表面の凹凸が見えなくなる.従って,本研究で計測した C_2H_6 の散乱強度角度分布は,あらゆる方向で衝突した C_2H_6 の散乱強度角度分布の重ね合わせであると考えられる.これらの要因は単純な古典的描像で解釈されるレインボー散乱を現れにくくしていると考えられる.

また, C_2H_6 のように分子構造の異方性が大きい分子には,車輪回転モード(cartwheel rotation mode)という内部エネルギーモードが存在する.従って,特に C_2H_6 の場合には,表面との衝突によって分子の並進エネルギーが回転モードの励起に消費され,その後表面で数回バウンドした後,再び並進エネルギーを得て散乱するといった散乱過程(チャタリング衝突散乱過程)¹¹⁸⁽⁹⁾が多くなると考えられる(図4.30). C_2H_6 の飛行時間分布に現れたMaxwell-Boltzmann分布成分は表面と完全に熱緩和をした分布ではなく,入射エネルギーに依存した温度分布をしており(図4.21),チャタリング衝突を経た分子によって構成されていることを示していると考えられる.散乱速度分布に現れるMaxwell-Boltzmann分布成分は散乱分子全体の30~50%であるため,衝突分子の大部分がチャタリング衝突をしていると考えられる.このような多重衝突が起こると,レインボー散乱は現れず,分子の非弾性散乱過程は分子構造や内部エネルギーモードを考慮していない古典的な2体剛体衝突モデルでは解釈できなくなる.

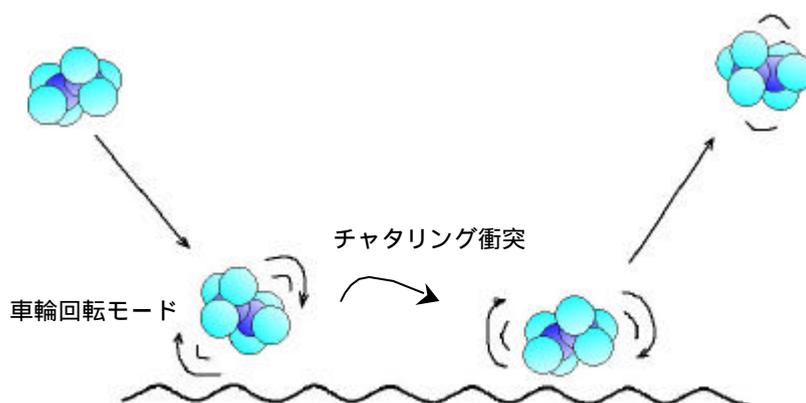


図 4.30 車輪回転モード励起によって引き起こされるチャタリング衝突散乱の概念図

4-2 凹凸表面でのアルカン分子の非弾性散乱メカニズム

なお, Stinett達の理論計算によると¹¹⁸⁽⁹⁾, 凹凸が大きい表面ではもう1つの回転モードであるヘリコプター回転モード (helicopter rotation mode) を励起する確率も大きくなる (平坦な表面では励起されにくい) ことが指摘されている. この回転モードは CH_4 にも存在する回転モードであるため, 凹凸表面においては両アルカン分子の散乱においてヘリコプター回転モードを経るチャタリング散乱過程が存在することも考えられる. しかしながら, 図 4.11~4.13で示したように, CH_4 の場合には飛行時間分布に C_2H_6 の場合のようなはっきりとした Maxwell-Boltzmann 分布成分が現れてはいない. 従って, 上述のチャタリング衝突散乱過程は球対称性の良い構造の CH_4 の場合には起こりにくいと考えられる¹⁶⁰.

最後に振動モード励起を経る散乱過程について述べる. 図 4.11~4.13 及び図 4.17~4.19で示したように, 本実験条件においては両アルカン分子の振動励起に起因すると考えられるはっきりとした飛行時間分布成分が検出されなかった. 従って振動励起をして散乱する過程は起こっていないと考えられる. ただし, 分子構造の異方性が大きい C_2H_6 には135頁で述べた CH_4 の場合とは異なり, エネルギーが小さい (35meV) ねじれ振動モード (103頁参照) が存在する. Hamza達¹⁰⁴⁽³⁾や Stinett達¹¹⁸⁽⁹⁾の理論計算によると, 本実験条件における C_2H_6 と金属用面との衝突時間は, ねじれ振動の周期と同程度 (又はそれ以下) であることが示されており, LiF(001)表面の場合にも衝突時にねじれ振動を励起する可能性は高いと考えられる. 従って, C_2H_6 の場合には, 上述のチャタリング衝突散乱過程がねじれ振動を経て起こっている可能性もあると考えられる.

E. 結言

LiF(001)表面におけるアルカン分子の非弾性散乱を解析した結果, 以下のことが明らかとなった.

- (1) 本実験条件 (表面温度 200~700K, 入射エネルギー 190~700meV) の範囲内では LiF(001) 表面におけるアルカン分子の物理吸着や解離吸着は起こらない.
- (2) LiF(001)表面におけるアルカン分子線の非弾性衝突過程は, 分子構造の異方性や入射エネルギーによる PES 凹凸の変化を考慮することで, 表面凹凸を取りいれた古典的な2体の剛体衝突モデルの概念で定性的に解釈できる.
- (3) 凹凸表面においては入射分子線の分子構造の異方性が大きくなるにつれ, チャタリング衝突を経る散乱過程を起こす割合が増加する.

第5章

全体のまとめ及び 今後の課題と展望

本論文で明らかとなったことをまとめ、今後の展望と残された課題についてそれぞれ述べる。

5-1 総括

超音速分子線技術、特に分子線散乱法を用い、気体と表面との相互作用に及ぼす表面の電子状態及び原子レベルの表面凹凸の影響を解析した。電子状態の影響を明らかにするため、Cs原子及びO原子の吸着によって電子状態を改質したPt(111)表面を作成して評価し、それぞれの表面とCH₄との相互作用を調べた。また、化学反応過程と非弾性衝突過程のそれぞれに及ぼす表面凹凸の影響を分離して明らかにするため、化学的に不活性なLiF(001)表面でのアルカン分子(CH₄及びC₂H₆)の非弾性散乱メカニズムを解析した。得られた結果を以下に示す。

- (1) Cs原子がPt(111)表面に吸着すると表面の仕事関数が減少し、CH₄と表面との反発相互作用はより真空側で起こるようになる。このためCH₄の解離吸着のための活性化障壁は増加し、Cs吸着によってCH₄の解離吸着反応は抑制される。
- (2) Csとは対称的に電気陰性度の高いOが吸着したPt(111)-(2×2)-O表面ではCH₄の反応性が向上する。Pt(111)-(2×2)-O表面に衝突するCH₄は吸着酸素によって酸化され、気相中にCOとH₂となって放出される。酸化反応は入射CH₄分子線の並進エネルギーの増加によって促進される活性化プロセスである。
- (3) CH₄と上述の電子状態改質をしたPt(111)表面との相互作用における表面凹凸の振幅は小さく、非弾性衝突過程には凹凸の影響が現れない。
- (4) LiF(001)表面におけるアルカン分子の非弾性衝突過程は、分子構造の異方性や入射エネルギーの変化に対応したポテンシャルエネルギー表面の凹凸の変化を考慮する

ことで、凹凸を取り入れた古典的な2体の剛体衝突モデルの概念で定性的に解釈できる。

5-2 残された課題と今後の展望

本研究で残された課題と本研究より導かれる今後の展望として以下の2項目が挙げられる。

(1) Pt(111)-(2×2)-O表面におけるアルカン分子の酸化反応の詳細なメカニズムの解明。

本研究では実現できなかった CH_4 の酸化反応に関する以下に示す詳細なメカニズムの解明が課題として残されている。即ち、

酸化反応過程における中間生成物の有無の検証及びその同定（振動分光などにより可能）、離生成物のエネルギー測定（並進、回転、及び振動状態）、同位体効果（質量の違いが及ぼす相互作用への影響）、より幅広い並進入射エネルギー範囲での反応性計測と非弾性衝突へのエネルギー散逸の影響、入射分子の持つ振動エネルギーや回転エネルギーが酸化反応に及ぼす役割の解明、酸素の被覆率の違いによる反応確率の違いとその起源、である

(2) Pt(111)表面における H_2O 分子の解離吸着反応過程。

Pt(111)表面上での H_2O 分子の解離吸着反応は本研究で用いた CH_4 分子の場合と同様に活性化プロセスであるため、室温での H_2O 曝露では実現が困難であることが分かっている。また、 H_2O 分子線の作成が容易ではないため、解離吸着や物理吸着に到る際のエネルギーの散逸過程に関する詳細は研究されておらず、世界的に見ても未開拓な研究分野である。

超音速 H_2O 分子線により、解離生成物としてOH基が吸着する可能性がある。本研究で吸着種として用いた酸素原子よりも電気陰性度の大きいOH基の吸着による表面電子状態改質を行い、 CH_4 との相互作用を研究することができる。 CH_4 の解離吸着反応の促進やOH基との反応に関する知見が得られることが期待される。

また、超音速 H_2O 分子線を用いれば、Cs/Pt(111)、Pt(111)-(2×2)-O表面、炭化水素が吸着したPt(111)表面、あるいは表面上に用意した有機分子などと水分子との化学反応を詳細に理解することが可能になる。身近な物質である水分子が関わる化学反応であるため、資源環境問題やエネルギー問題の解決に有効な知見が得られることが期待される。

付録

ここでは、仕事関数について述べた後、 CH_4 分子により修飾されたPt(111)表面の仕事関数について著者が行った実験結果と考察を述べる。

付-1 仕事関数

仕事関数の定義について述べた後、金属表面のジェリウムモデルによる仕事関数の成り立ちと smoothing効果、及び吸着物がもたらす影響についてそれぞれ述べる¹⁶⁴。

(1) 仕事関数の定義

仕事関数の古典的な定義は「電子を物質表面から抜き出すのに必要な最小エネルギー」であるが、詳しく考えるとどこまで電子を取り出すかによってこの量は異なることになる¹⁶⁴⁽²⁾。これは表面外縁部における微視的なポテンシャル分布(下で詳しく述べる)が電子に影響を及ぼすからである。このため、仕事関数の定義は正確には「結晶面のサイズよりは小さく、表面の原子間距離よりは十分に大きな距離(鏡像力の影響が無視できる距離)まで電子を取り出すのに必要な最小のエネルギー」と定義されるべきであることが指摘されている^{164(2,3)}。以下でこの詳細を述べる。

固体表面から“電子を取り出す位置”は図 Ap.1 に示した3つに分類される。このうち(b)に示した距離 d が上述の仕事関数の定義として扱われる際の位置である。(a)は

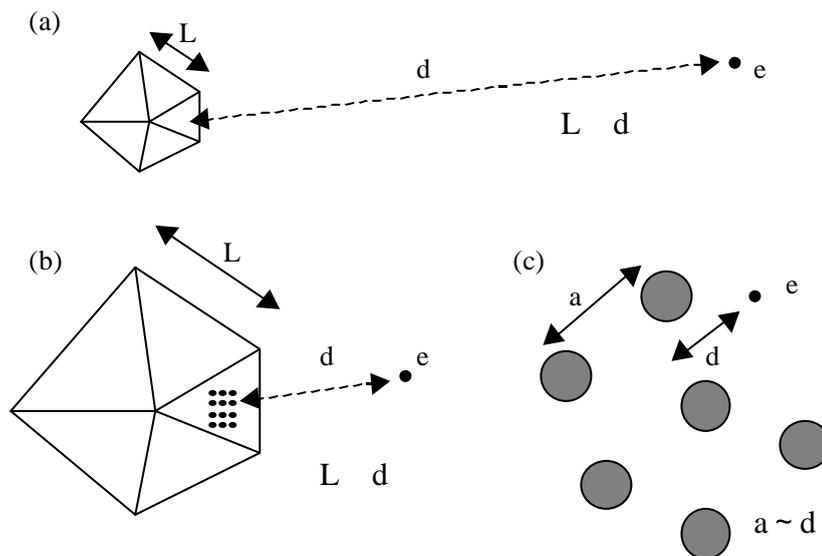


図 Ap.1 電子を取り出す位置の違い

結晶の大きさ L よりはるかに大きな距離 d に電子を取り出す場合である。取り出した位置における電子のポテンシャルは結晶の存在に依存しない真空準位であるため、取り出すのに必要なエネルギーは結晶面には依存しないことになる。これは分子やクラスター等では一般的にイオン化エネルギーと呼ばれる量に相当する。従って結晶面に大きく依存する仕事関数とは異なる。一方、(c)に示したように表面の外側へ原子間隔程度の距離だけ電子を取り出す場合は、取り出す位置のわずかな違いによってエネルギーが異なり一定値とはならない。従ってこの場合も取り出すのに必要なエネルギーが仕事関数とは呼べない量になる。

上述の、図 Ap.1(b)で示した位置まで電子を取り出すのに必要なエネルギー（仕事関数）は、原理的には次に示す結晶の2つのエネルギー状態の差によって表される。1つは始状態である N 個の電子を含む結晶の基底状態のエネルギー E_N であり、もう1つは終状態である。終状態は放出した電子がいる真空レベル E_{vac} と結晶に残る $N-1$ 個の電子による結晶の基底状態のエネルギー E_{N-1} の和で表される。従って結晶の温度が $0K$ での仕事関数は、これらの差の次式で表される。

$$\phi = (E_{N-1} + E_{vac}) - E_N \quad (\text{式 Ap.1})$$

温度が $0K$ ではない場合には、この過程は熱力学的な状態の変化として記述される。この場合、 $E_N - E_{N-1}$ は1つの粒子の増加による自由エネルギーの変化として考える。自由エネルギー変化は、温度 T と体積 V が一定である場合には電子の数に対する自由エネルギー F の勾配として $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$ で表される。これは化学ポテンシャル μ と呼ばれる値であ

り金属表面の場合はフェルミエネルギー E_F となる。従って仕事関数の厳密な表現は次式で表される。

$$\phi = E_{vac} - (E_N - E_{N-1}) = E_{vac} - \mu = E_{vac} - E_F \quad (\text{式 Ap.2})$$

この式で表される仕事関数には様々な物理的な寄与が関わっている（詳細は次項の“仕事関数の成り立ち”で述べる）。これらの寄与は大別して次の2つで表される。

伝導電子に及ぶ凝集エネルギー

このエネルギーは価電子に及ぶ次の4つのポテンシャルの寄与により成り立っている。(1)イオン芯の擬ポテンシャル：内殻電子の存在によって打ち消された結果として残る陽子からの弱い吸引ポテンシャル¹⁶⁴⁽¹⁾、(2)自分以外のすべての価電子との間のクーロンポテンシャル、(3)価電子相互間の交換ポテンシャル：パウリの排他則によって同じスピンの向きの電子がごく近接した位置には近づけないこと（2つのフェルミ粒子が空間的にフェルミ波長の半分以内には近づけないこと）によるポテンシャル、(4)価電子相互間の相関ポテンシャル：電子間の衝突を無視した Hartree-Fock 近似（分子中のそれぞれの電子が分子軌道の上を他の電子と干渉することなく独立に運動しているという近似、独立粒子モデル）で見積もられるエネルギーと厳密のエネルギーの差に相当するポテンシャルエネルギー。

電気双極子が作り出す静電ポテンシャル

後述するが金属表面上の電子は真空側に沁みだしており，このために表面には沁み出した表面方向へ電気双極子が形成される．

上述の議論に加え，真空中に放出する電子には鏡像力の効果に関わってくる．即ち，放出する電荷 $-e$ の電子は鏡像電荷 $+e$ によって引きつけられる．この力は表面（鏡像電荷間の中心面）からの距離を z とすれば $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(2z)^2}$ で表される．この寄与が無視できる

のは表面より $10^{-6} \sim 10^{-5}$ cm 真空側の位置である(従って図 Ap.1(b)で示した電子を取り出す距離 d はこの距離よりは大きい必要がある)．なお，表面との距離が非常に近い場合 (< 1) には，このような古典的記述は妥当ではなくなり，量子論的取り扱いが必要となる．

(2) 仕事関数の成り立ち

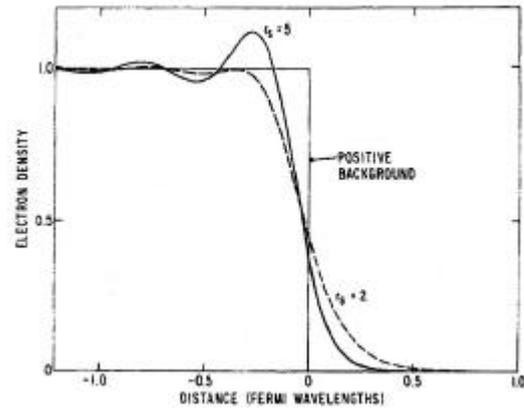
金属表面の仕事関数がどのように決まっているかを量子力学に基づいてはじめて明快に示したのは Lang と Kohn によるジェリウム表面の局所密度汎関数法(DFT)である¹⁶⁵．彼らは電荷密度分布を計算するにあたり，結晶中のイオン芯によって形成されるポテンシャルを均一な背景正電荷と仮定し，これと同数の電子(中和する密度の電子)を含んだ系を使用した(ジェリウムモデルと呼ぶ)．イオン芯とは結晶中の各イオンの原子核と芯電子(内殻電子)を合わせたものである．従って，ジェリウムモデルによる正電荷の密度 $n_+(\vec{r})$ は次式で表される．

$$n_+(\vec{r}) = \begin{cases} \bar{n} & z \leq 0 \\ 0 & z > 0 \end{cases} \quad (\text{式 Ap.3})$$

ここで z は表面法線方向の距離であり $z=0$ が真空と表面の界面である．背景正電荷密度 \bar{n} は体積の逆数であるため次式の関係が成り立つ．

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{\bar{n}} \quad (\text{式 Ap.4})$$

r_s の典型的な値は $2 \sim 5$ a.u.である¹⁶⁵．



LangとKohnによるジェリウムモデルによる表面電子密度分布の計算結果を図

Ap.2に示す．図には r_s を2と5に仮定した計算結果が示されている．いずれの場合も $z > 0$ の領域に電子が沁み出していることが確認できる．この電子の沁み出しにより表面には電気双極子が形成される．真空側に電子が沁み出しているということは真空側のポテンシャル $v(+)=E_{vac}$ が結晶内部のポテンシャル $v(-)$ よりも大きいことを意味している．従って，電気双極子によって形成される障壁ポテンシャル D は次式で表される．

$$D = v(\infty) - v(-\infty) \quad (\text{式 Ap.5})$$

ここで再び仕事関数の厳密式 (式 Ap.2) を考える. $\phi = E_{vac} - \mu = v(\infty) - \mu$ のうち, 化学ポテンシャル μ はこの系においては次式で表される.

$$\mu = v(-\infty) + \bar{\mu} \quad (\text{式 Ap.6})$$

ここで $\bar{\mu}$ は無限の (境界のない) バルクの化学ポテンシャルである. 従って仕事関数は次のように表される.

$$\begin{aligned} \phi &= v(\infty) - \mu \\ &= v(\infty) - \{v(-\infty) + \bar{\mu}\} \\ &= D - \bar{\mu} \end{aligned} \quad (\text{式 Ap.7})$$

以上の関係をまとめた図を図 Ap.3 に示す. 表面項と記載されている部分が式 Ap.7 の D に対応する部分であり, 電子の沁み出しによるポテンシャルである. またバルク項と書かれているのが式 Ap.7 で導いた $\bar{\mu}$ に対応している.

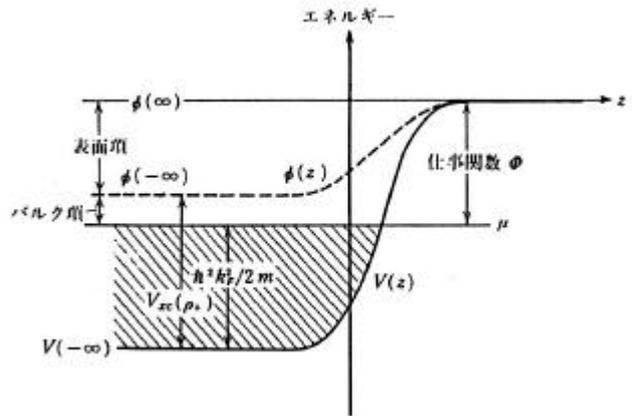


図 Ap.3 ジェリウム表面近傍のポテンシャル ¹⁽²⁾

バルク項と表面項及び式 Ap.7 のそれぞれを計算して実測値と比較した結果を図 Ap.4 に示す. 仕事関数がこれら 2 つの寄与によって成り立っていることがよく分かる. なお, 遷移金属に関してはジェリウムモデルが適切ではないことが示されているが, イオン芯の効果を取り入れると実験値との定性的な一致が得られることが Skriver と Rosengard の第一原理計算 ¹⁶⁶ によって示されている. 彼らの計算によれば, 遷移金属の場合には d 電子の寄与とイオン芯の大きさの寄与 (沁み出しの寄与となる) によって仕事関数が決定される.

(3) Smoothing 効果

上述のように, 表面から真空側への電子の沁みだしによって電気双極子が形成され, この電気双極子が仕事関数に寄与している. 従って, 同じ構成元素の清浄な金属表面でも, 結晶面方位が異なると, 幾何構造の違いによって電子の沁みだし具合

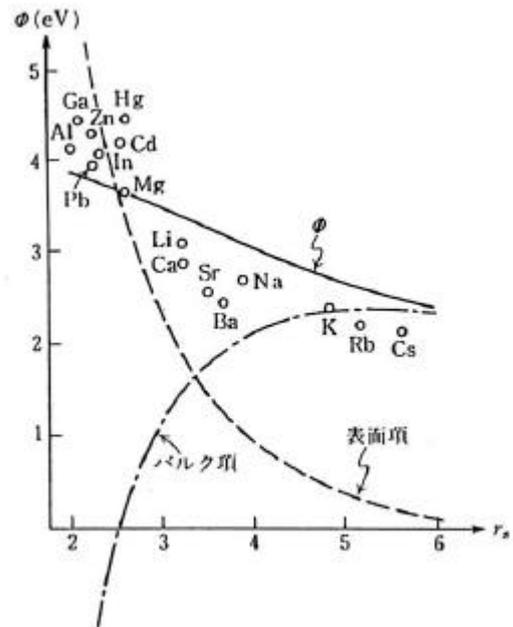


図 Ap.4 仕事関数の実測値と計算値 ¹⁽²⁾

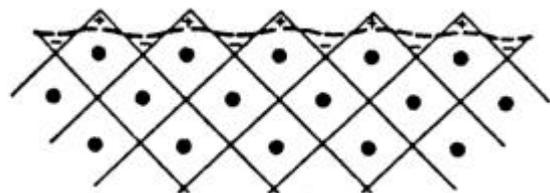


図 Ap.5 Smoothing 効果

が異なり、仕事関数は異なる値となる。一般的に、結晶面の原子密度が小さい場合には沁み出す電子が図 Ap.5 に示したようにならされるため沁み出しが緩和される。このため仕事関数は原子密度が低い場合の方が小さい値を取るようになる。このような効果（Smoothing効果と呼ぶ）は同じ結晶面方位においても起こる。この場合は表面の Step の密度が大きく影響する。表面に Stepがあると、電子の沁み出しが Step をまたいだ表面接線方向に緩和するようになるため、図 Ap.5 に示した場合と同様に電子の沁み出しが緩和されて仕事関数が減少する。

(4) 吸着物がもたらす影響

式 Ap.7で示したように金属表面の仕事関数は $\phi = D - \mu$ で表される。表面で異種原子が化学吸着した場合、吸着種と金属表面との間に電荷の移動が起こるため表面に新たな電気双極子が形成される。この電気双極子は上式の D を変化させるため、仕事関数は吸着種によって変化することになる。物理吸着においても鏡像電荷が下地に形成されるために電気双極子が形成され、やはり上式の D が変化して仕事関数が変化する。また、吸着物の被覆率が増加した場合には電気双極子同士が互いの寄与を打ち消しあうようになる。

最後に仕事関数のデータベースとして代表的な Fomenko による値⁸¹を図 Ap.6 に示す。実際には上で述べたように仕事関数は結晶面方位によって異なる。本研究で用いた Pt(111)表面の場合も、最近の光電子分光による計測では 6.1eV と報告されており¹⁷⁰、FomenkoのPtの値とはずいぶん異なることが分かる。仕事関数は計測法によって対象とする結晶表面の仕事関数の平均値が得られたり最小値が得られたりするため、注意を要する。さらに、同じ結晶面においても Step 密度によって仕事関数が異なるため、仕事関数の絶対値の議論は慎重に行うべきと考えられる。

元 素	仕事関数 (eV)	元 素	仕事関数 (eV)	元 素	仕事関数 (eV)	元 素	仕事関数 (eV)
1 H	—	24 Cr	4.58	47 Ag	4.3	70 Yb	(2.59-2.6)
2 He	—	25 Mn	3.83	48 Cd	4.1	71 Lu	(3.14-3.3)
3 Li	2.38	26 Fe	4.31	49 In	3.8	72 Hf	3.53
4 Be	3.92	27 Co	4.41	50 Sn	4.38	73 Ta	4.12
5 B	4.5	28 Ni	4.50	51 Sb	4.08	74 W	4.54
6 C	4.5-5.2	29 Cu	4.40	52 Te	4.78	75 Re	5.0
7 N	—	30 Zn	4.24	53 I	(2.78-6.75)	76 Os	4.7
8 O	—	31 Ga	3.96	54 Xe	—	77 Ir	4.7
9 F	—	32 Ge	4.76	55 Ce	1.81	78 Pt	5.32
10 Ne	—	33 As	5.11	56 Ba	2.49	79 Au	4.30
11 Na	2.35	34 Se	4.72	57 La	3.3	80 Hg	4.52
12 Mg	3.64	35 Br	—	58 Ce	2.7	81 Tl	3.7
13 Al	4.25	36 Kr	—	59 Pr	2.7	82 Pb	4.0
14 Si	4.8	37 Rb	2.16	60 Nd	3.2	83 Bi	4.4
15 P	—	38 Sr	2.35	61 Pm	(3.07)	84 Po	(4.6-4.8)
16 S	(6.02)	39 Y	3.3	62 Sm	2.7	85 At	—
17 Cl	—	40 Zr	3.9	63 Eu	(2.5-2.78)	86 Rn	—
18 Ar	—	41 Nb	3.99	64 Gd	3.1	87 Fr	(1.5-1.8)
19 K	—	42 Mo	4.3	65 Tb	3.15	88 Ra	(3.2)
20 Ca	2.80	43 Tc	(4.4-4.88)	66 Dy	3.25	89 Ac	(2.7)
21 Sc	3.3	44 Ru	4.60	67 Ho	3.22	90 Th	3.3
22 Ti	3.45	45 Rh	4.75	68 Er	3.25	91 Pa	(3.3)
23 V	4.12	46 Pd	4.8	69 Tm	3.10	92 U	3.3

図 Ap.6 金属表面の仕事関数⁸¹

付-2 CH₄照射後の Pt(111)表面の仕事関数と構造

要旨

After irradiation of CH₄ with a kinetic energy of 500meV as much as 25000L at various surface temperatures (400, 600 and 800K), the work function of the Pt(111) surface was measured by a Kelvin probe to find a relationship between the work function and the reaction products.

It was found by thermal energy He atom scattering, Auger Electron Spectroscopy, Low Energy Electron Diffraction, and work function measurements that a monolayer of the reaction products (ethylidyne moiety, hydrocarbon and graphite) form only at the beam irradiated area. The species and the amount of these products depend on the surface temperature; a large amount of graphite at 800K, a medium amount of hydrocarbon at 600K and a small amount of ethylidyne moiety at 400K. The work function of the Pt(111) surface covered by graphite decreases as much as 0.8eV from that of a clean Pt(111) surface. The work function of the Pt(111) surface covered by ethylidyne moiety is nearly the same as that of hydrocarbon covered surface in spite of their large difference in surface coverage. This is attributed to the formation of the dipole caused by the charge transfer from ethylidyne moiety to Pt(111) surface.

A . 緒言

我々はこれまでに ,アルカン分子線をPt(111)表面に照射した際の衝突解離のダイナミクスを分子線散乱法 ,及びヘリウム原子線散乱法 (2章参照) によって明らかにしてきた¹³ . その結果 ,CH₄とC₂H₆の解離生成物は同一で ,解離確率は入射エネルギーと試料温度に依存する事が分かった . 一方 ,Pt(111)表面へのエチレン暴露によって析出される反応生成物はCH₄やC₂H₆の反応生成物と同一であることが知られており^{105(7),128} ,これらの吸着種についてはOakes達の反射赤外吸収法によって吸着種の構造¹⁰⁵⁽⁷⁾ が ,Land達のSTM観察によって吸着形態¹²⁸ が報告されている .

このように反応ダイナミクスや吸着元素の構造 ,吸着形態については明らかにされてきているが ,分子線照射によって修飾された表面の物性や修飾範囲については明らかにされていない .

本研究の目的は ,CH₄照射によって修飾されたPt(111)表面の仕事関数を計測し ,すでに明らかになっている吸着構造との関係を解明することである .

B . 実験方法

入射エネルギー500meVのCH₄分子線を様々な表面温度(400K, 600K, 及び800K)の清浄Pt(111)表面に約25000L照射し, それぞれの表面において低速電子線回折観察(LEED), オージェ電子分光(AES), 及び仕事関数計測を行った.

He原子線鏡面反射強度の時間変化計測により, CH₄照射によって引き起こされるPt(111)表面の形態変化を計測した. 仕事関数計測にはケルビン法(ベソツケ社製, ケルビンプローブS型, プローブ直径2.5mm)を用い, 試料表面を0.635mmずつ移動させながら仕事関数の試料位置依存性を求めた. 測定誤差は±0.1eVで, Referenceには清浄Pt(111)表面を用いた. また, 吸着構造や吸着量の測定にはLEED/AESを用いた. LEED及びAESの試料表面での電子線のスポット直径は約1.0mmである.

C. 実験結果

(1) He 原子線鏡面反射強度の時間依存性

各試料温度において入射エネルギー500meVのCH₄を照射した際のHe原子線鏡面反射強度の変化を図Ap.7に示す. Heの鏡面反射強度はいずれの場合も照射時間と共に減少しており, 10000秒(25000L照射後)ではほぼ一定になっている事が分かる. また, 照射時の試料温度によってHe強度の減衰率は異なっており, 試料温度400Kのときに減衰が一番大きく, 次に800K, そして600Kである.

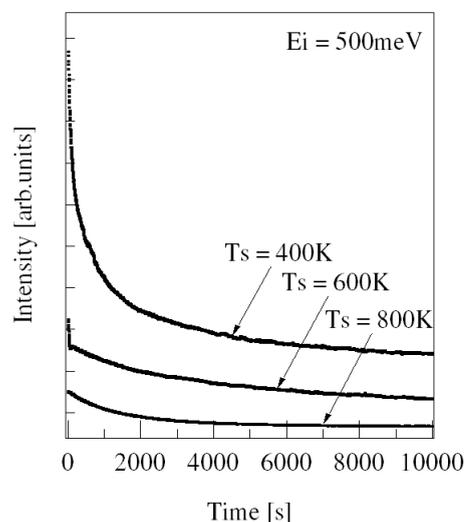


図 Ap.7 Time variation of the specularly reflected He beam intensity.

(2) AESスペクトル及びLEED像

CH₄照射後の試料中心位置でのAESスペクトルを図Ap.8に示す. 全てのスペクトルにおいてPtの236eVピーク(MNN遷移)とCの272eVピーク(KLL遷移)が確認でき, 他の原子のピークは確認できない. Cの272eVピーク強度はCH₄照射時の試料温度の上昇と共に増加している. 遷移強度の小さいPtの251eVピーク(MNN遷移)は試料温度400Kにおいては確認できるが, 600Kと800Kでは確認できない. またCの272eVピークの形状は試料温度によって異なり, 800Kではグラファイトに起因すると考えられるピークの形状が確認できる. LEED観察では試料温度が400K及び600KのときにはDiffuseな(1×1)構造のみが得られたのに対して, 800KではPt(111)表面の周期性を示す六角形の回折スポットの他に, 配向性の低いリング状の回折スポットが確認できた(図Ap.9). リングの半径がグラファイトの格子定数(0.246nm)とほぼ一致することから(格子定数の緩和に関する定量的なことは分からない), 表面に析出したのはグラファイトであると考えられる.

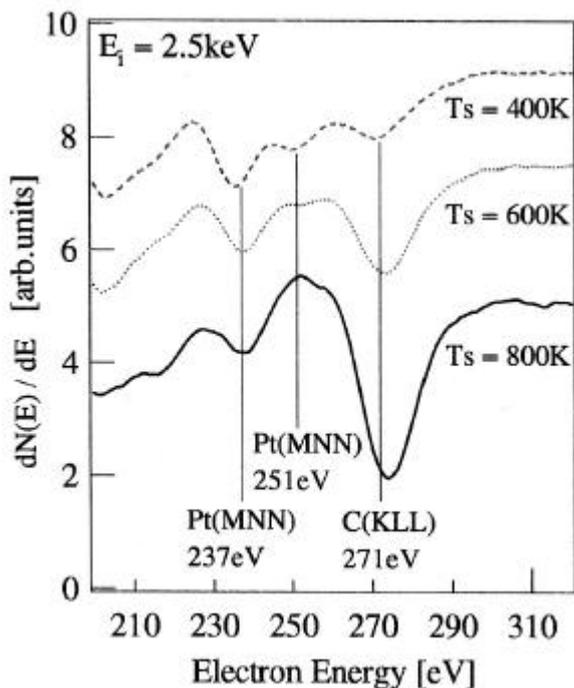


図 Ap.8 AES spectra of Pt(111) after CH₄ irradiation at three different surface temperatures (400, 600 and 800K).

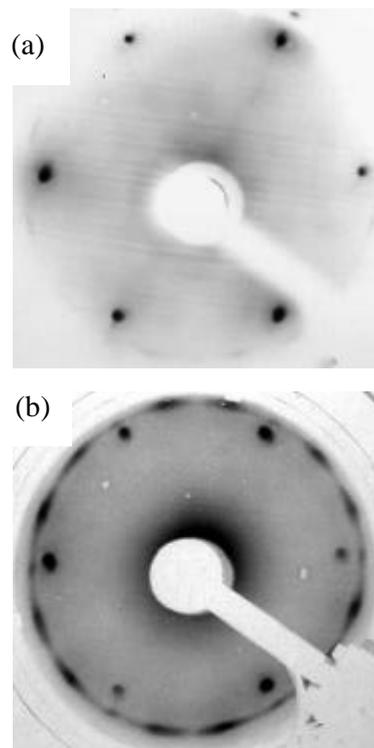


図 Ap.9 LEED (E_i=70eV)

(a) Clean Pt(111), (b) Graphite/Pt(111)

(3) AES (Peak to Peak) 強度の試料位置依存性

各試料温度においてCH₄を25000L照射した後のAES (Peak to Peak) 強度の試料位置依存性を図Ap.10に示す．照射時の試料温度が高いほどCのAES (Peak to Peak) 強度が大きくなり，800Kでは最大の位置で400Kの約10倍の強度であった．またCのAES (Peak to Peak) 強度は表面の中心付近で最大になり，中心付近から外側へいくほど減少する事が600Kと800Kの結果から分かる．

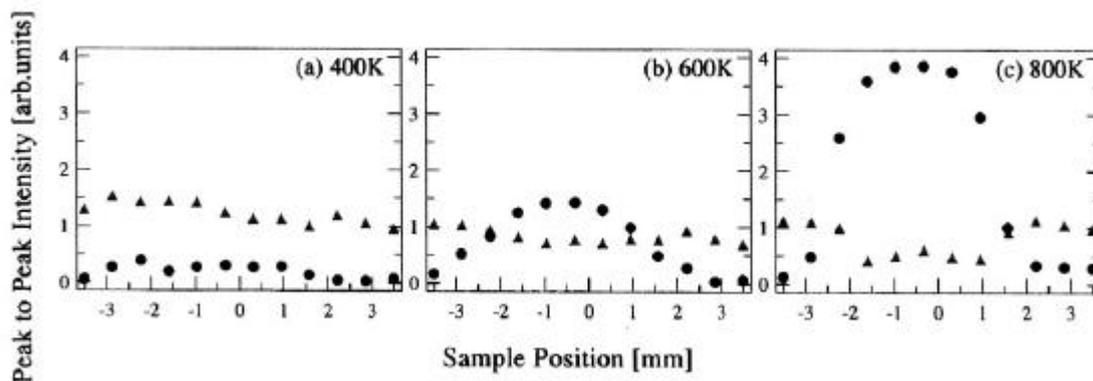


図 Ap.10 Elemental distributions across the beam spot of Pt(111) after CH₄ irradiation at three different surface temperatures; (a)400K, (b)600K and (c)800K.

Triangles () represent the Pt(MNN) AES peak to peak signal intensity at 237eV. Circles () represent the C(KLL) AES peak to peak signal intensity at 272eV.

(4) 仕事関数の試料位置依存性

各試料温度においてCH₄を25000L照射した後の仕事関数の試料位置依存性を図Ap.11に示す。ここではCH₄照射前に測定した各試料位置における清浄なPt(111)表面の仕事関数の平均値を5.93eV⁽¹⁾とした¹⁶⁹。試料温度400Kと600Kでの仕事関数の最大変化量は(それぞれ0.53eV, 0.59eVと)ほぼ同じであるが, 800Kでの仕事関数の変化量は約0.8eVと大きいことが分かる。どの試料温度においても仕事関数の変化量は試料の中心で大きくなっていることが分かる。実線については後述する。

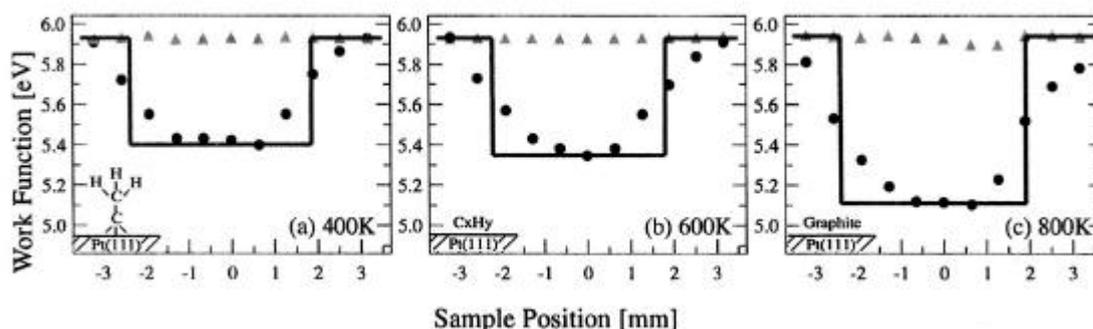


図 Ap.11 Work function distributions across the beam spot of Pt(111).

Triangles () and circles () represent the work function of Pt(111) before and after CH₄ irradiation at three different surface temperatures; (a)400K, (b)600K and (c)800K, respectively. The solid lines are derived by three procedures. (1) Assume that reaction products are uniformly adsorbed. (2) Calculate the running average of the assumed uniform work function by scanning a probe with 2.5mm diameter across the way. (3) Fit the resultant work function distribution with the data to obtain the uniform work function value & length across the sample.

D. 考察

(1) 表面の吸着種

CH₄を25000L照射した後の試料は, 照射時の試料温度の違いによってAESスペクトル形状に違いがあるが, これはそれぞれ異なる反応生成物が表面に析出したことを示している。試料温度が800Kの場合は, AES/LEEDが示すようにグラファイトが反応生成物として析出していると考えられる。本研究では振動分光計測が行えないため, 試料温度400K及び600Kで照射した場合の生成物に関する同定はできないが, Oakes達の反射赤外吸収分光と昇温脱離の結果¹⁰⁵⁽⁷⁾。(CH₄をPt(111)表面で衝突解離させた場合, 吸着したメチル基(CH₃)が室温付近でC-Cカップリング反応¹⁶⁸を起こしエチリダイン基(CCH₃)に変化し, 450K以上ではエチリダインが解離して hidrocarbon (C_xH_y)になる)より, 400K及び600Kでの生成物はそれぞれCCH₃及びC_xH_yであると考えられる。

(2) 表面の吸着状態

He原子線鏡面反射強度の減衰はCH₃が解離吸着し、表面に解離生成物がもたらす凹凸が現れていることを示している。照射時間10000秒(25000L照射後)ではどの条件でも鏡面反射強度がほぼ一定となっているが、これは生成物が飽和吸着したことを示していると考えられる。このことは照射時間を変えたときのAES測定や仕事関数計測を行うことにより確認した。従ってHe原子線鏡面反射強度が飽和した後の表面は飽和吸着状態であり、表面の吸着種は1原子層より多くは析出しないと考えられる。Pt(111)表面上のヒドロカーボンの解離によって生成するグラファイトは単原子層であるというLandらの報告¹²⁸はこのことを支持している。

試料温度800Kの結果における試料中心位置での反応生成物の被覆率を1.0と仮定し、CのAES (Peak to Peak)強度から400K及び600Kでの試料中心位置における反応生成物の被覆率を見積もると、それぞれ約0.1及び約0.4となる。試料温度400Kでは、吸着種の被覆率が800Kに比べて小さいにもかかわらず鏡面反射強度の減衰率は800Kよりも大きい。これはエチリダイン基の間に反発力が働くため、少ない被覆率でも効率よくHe原子を散漫散乱させてしまい減衰率が大きくなるためであると考えられる。一方、800Kでは吸着種間に吸引力が働くため、吸着したCが集まってグラファイト構造を形成しC原子1個当たりの散乱断面積が小さくなると思われる。中間の試料温度600Kでは、吸着種はヒドロカーボンであるが、エチリダイン基とは異なり反発力を相互に持たないため、被覆率が高いわりには減衰率が低いと考えることができる。また600Kでは吸着種が熱平衡的に再び脱離する成分があるため(3-5節参照)、800Kよりも低い減衰率になったと考えられる。

(3) 修飾範囲

表面の仕事関数の空間分布はCのAES (Peak to Peak) 強度の空間分布に比べて広がっているが、これはケルビンプローブのプローブ径が大きく(2.5mm)、測定する面の仕事関数平均値を測定しているためである。実際の仕事関数の空間分布を矩形分布と仮定し、その移動平均が実験結果と一致するようにFittingを行った結果を図Ap.11に実線で示す。修飾範囲は分子線のスポット長径の約4.0~4.2mmとほぼ同じであることがこの解析により明らかとなった。従って表面での反応は、分子が照射された場所でのみ起こっていると考えられる。

(4) 仕事関数

エチリダイン(CCH₃)基が析出した400Kの結果、被覆率が約0.1と低いにもかかわらず仕事関数が約0.53eV減少している。(B)で述べたように、CCH₃基はアイランド構造を形成してはならず、表面に均一に分散していると考えられる。従って仕事関数変化はCCH₃基と表面との間に形成される電気双極子によって引き起こされたと考えることが

できる。吸着種と表面との間の電荷移動によって生成される表面電位は次式で表される。

$$\Delta V = \frac{P}{\epsilon_0} \cdot \frac{\theta}{a^2} \quad (\text{式Ap.8})$$

ここで P は電気双極子モーメント， θ は表面吸着種の被覆率， a は表面原子の格子間隔， ϵ_0 は真空の誘電率である。Pt(111)表面の最近接原子間距離0.278nmを用い， ΔV を仕事関数変化量とすると $P = 3.6 \times 10^{-30}$ [C·m]となる。なお，ここでは被覆率が0.1と非常に低いいため，電気双極子の相互作用は無視した。今，エチリダインの双極子の長さがC-C結合0.15nmの約2倍，即ち0.3nmと仮定する。このときエチリダインからPt(111)表面に移動する電荷量は約 $0.23 \cdot q$ である（ q は電荷素量）。この電荷移動量は双極子の長さを仮定して導いた値であるため正確な値ではないが，仕事関数の減少を解釈することができる妥当なオーダーである。一方，被覆率を1.0と仮定した表面温度800Kの場合には，吸着しているグラフィイトが単原子層であると考えられるが，この仕事関数は通常知られているCの仕事関数 5.0eV^{168} とあまり変わらないことが分かる。中間の表面温度600Kではヒドロカーボン（C_xH_y）が析出している。この表面では仕事関数減少量が0.59eVと400Kでの結果とほぼ同じであるが，被覆率は0.4と400Kの結果よりも大きい。(B)で示したように，C_xH_yは相互に大きな反発力を持たないため，アイランド構造を形成している成分があると考えられる。従って仕事関数の減少は，吸着種が表面との間に作る電気双極子の寄与，電気双極子の相互作用の寄与，アイランドとなった吸着種自身の仕事関数の寄与が混在した結果であると考えられる。

E. 結論

入射エネルギー500meVのCH₄分子線を400K，600K，及び800KのPt(111)表面に照射し，照射後の表面をAES/LEED及び仕事関数計測により評価した。以下に明らかになったことを示す。

- (1) 分子線が衝突した場所でのみ表面修飾が行われる。また，反応生成物が単原子層で吸着している。
- (2) エチリダイン（CCH₃）基に覆われたPt(111)表面は低い被覆率にもかかわらず，清浄Pt(111)表面からの仕事関数の減少量が大きい。これはCCH₃基から表面への電荷移動によって生じる電気双極子によって解釈できる。

参考文献

1. (1) 小間篤, 八木克道, 塚田捷, 青野正和, *表面物性工学ハンドブック*, 丸善, 1987 .
 (2) 塚田捷, *表面物理入門*, 東京大学出版会, 1989 .
 (3) 日本表面科学会, *表面科学の基礎と応用*, フジテクノシステム, 1991 .
 (4) 小間篤, 八木克道, 塚田捷, 青野正和, *表面科学シリーズ1~8*, 丸善, 1994 .
2. (1) I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.* **17**, 621 (1922).
 (2) C. N. Hinshelwood, *Ann. Res. London Chem. Soc.* **27**, 11 (1930).
3. (1) D. D. Eley and E. K. Rideal, *Nature*, **146**, 40 (1940).
 (2) D. D. Eley, *Proc. Roy. Soc.* **178**, 452 (1941).
4. (1) E. W. Kuipers, A. Vardi, A. Danon, and A. Amirav, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 116 (1991).
 (2) E. W. Kuipers, M. G. Tenner, M. E. M. Spruit and A. W. Kleyn, *Surf. Sci.* **205**, 241 (1988).
 (3) C. T. Rettner and D. J. Auerbach, *Science*, **263**, 365 (1994).
 (4) M. Persson, J. Stromquist, L. Bengtsson, B. Jackson, D. V. Shalashilin, and B. Hammer, *J. Phys. Chem.* **110**, 2240 (1999).
5. S. Caratzoulas, B. Jackson and M. Persson, *J. Chem. Phys.* **107**, 6420 (1997).
6. C. Stampfl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1500 (1997).
7. (1) M. Bonn, A. W. Kleyn, G. J. Kroes, *Surf. Sci.* **500**, 475 (2002).
 (2) R. J. Madix. *Surface Reactions*, Springer-Verlag, 1994.
 (3) C. T. Rettner, D. J. Auerbach, J. C. Tully and A. W. Kleyn, *J. Phys. Chem.* **100**, 13021 (1996).
 (4) 笠井秀明, A. Diño, Wilson, 興地斐男, *日本物理学会誌*, **52**, 824 (1997).
 (5) 西嶋光昭, *真空*, **41**, 37(1998).
8. (1) A. Hodgson, J. Moryl, P. Traversaro and H. Zhao. *Nature* **356**, 501 (1992).
 (2) M. R. Hand, S. J. Holloway, *J. Chem. Phys.* **91**, 7209 (1989).
9. 気体-表面間相互作用において働く力は, 長距離の分散力と短距離の反発力の2つである^{10,11}. 気体分子は固体表面に近づくに連れて, 分散力により徐々に軌道を曲げられる. 反発力は, 気体分子が固体表面に十分に近づいた時に顕著になる^{10,11}. この反発力の大部分は, パウリの排他原理によって生じる^{10,11}.
10. C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., John Wiley & Sons, 1986.
11. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th ed. 1998.
12. これに対し, 解離吸着するまでの間に中間状態を形成する場合を間接解離吸着反応という. 図中の PES では, エネルギーがマイナスの安定領域 (ポテンシャル井戸) にトラップされた状態が中間状態であり, 表面と熱緩和をしたのち, 表面温度によって障壁を乗り越えて解離吸着をする.

References

13. (1) S. Yagyu, Y. Kino, K. Ozeki, and S. Yamamoto, *Surf. Sci.*, **433**, 779 (1999).
 (2) S. Yagyu, Y. Kino, T. Ikeuchi, T. Hiraoka, T. Kondo and S. Yamamoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 6910 (1999).
 (3) T. Hiraoka, S. Yagyu, T. Kondo, T. Ikeuchi, and S. Yamamoto. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 612 (2000).
 (4) S. Yagyu, T. Hiraoka, Y. Kino, and S. Yamamoto, *App. Surf. Sci.*, **165**, 217 (2000).
 (5) S. Yagyu, Y. Kino and S. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 677 (2000).
 (6) S. Yagyu, Y. Kino, T. Hiraoka, M. Sasaki, and S. Yamamoto, *App. Surf. Sci.*, **169**, 122 (2001).
 (2) 柳生進二郎, 筑波大学工学研究科博士論文, 2001.
 (8) S. Yamamoto, *J. Vac. Soc. Jpn.* (in Japanese) **44**, 1005 (2001).
14. T.Kondo, S. Yagyu, T. Hiraoka, T. Ikeuchi, and S. Yamamoto, *J. Vac. Soc. Jpn.* (in Japanese) **43**, 745 (2000).
15. A. Hodgson, *Prog. Surf. Sci.* **63**, 1 (2000).
16. H. M. Parker, A. R. Kuhlthau and R. Zapata, *Rarefield Gas Dynamics*, Pergamon Press Inc. N. Y. 69 (1960).
17. Knudsen 数 K_n : 例えば円管を通る流れでは管の直径を d とし, 気体分子の平均自由行程 (任意の時間に分子が他の分子と衝突をした後, 次の衝突をするまでに進む距離 “自由行程 l ” の平均値) を とすると $K_n = l/d$ を Knudsen 数と呼ぶ. $K_n < 0.01$ を粘性流 (あるいは連続流), $0.1 < K_n$ を分子流と呼ぶ. 分子流はさらに $0.01 < K_n < 0.1$ のすべり流、 $0.1 < K_n < 10$ の遷移流、及び $10 < K_n$ (あるいは $1 < K_n$) の自由分子流に分類されている.
18. A. Kantrowitz and J. Grey. *Rev. Sci. Instrum.* 22, 328 (1951).
19. G. B. Kistiakowsky and W. P. Slichter, *Rev. Sci. Instrum.* 22, 333 (1951).
20. 近藤次郎, *高速空気力学*, コロナ社, 1977.
21. (1) G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods Vol. 1*, Oxford University Press, N.Y. 1988.
 (2) G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods Vol. 2*, Oxford University Press, N.Y. 1992.
22. (1) R. Campargue, *J. Phys. Chem.* **88**, 4466 (1984).
 (2) 楠勲, *真空*, **14**, 347 (1971).
 (3) 三上直彦, *応用物理*, **49**, 802 (1980).
 (4) 伊沢正陽, 北重公, 高橋幸吾, 井上鋒朋, *応用物理*, **52**, 155 (1982).
 (5) 手島光司, 守谷富男, 高橋教雄, *日本航空宇宙学会誌*, **33**. 34 (1985).
 (6) 手島光司, *真空*, **30**. 5 (1987).
23. 空間的な自由度 (3 方向) への熱運動エネルギーや回転エネルギーが分子同士の衝突によってノズル出口方向の並進エネルギーに変換されるために温度が冷える. なお, 回転エネルギー(R)の緩和は運動エネルギーの緩和に比べると進行が遅いことが知られている²². また熱運動エネルギーの緩和は, ビームラインに垂直方向の熱運動エネルギーの方が

ビームライン方向の熱エネルギーよりも小さい（収束値が小さい）ことが知られている^{21,22,28,29}。一方，振動エネルギー（ V ）はエネルギー幅が広いために自由ジェット膨張においてほとんど緩和はされず²²（分子同士の衝突時にノズル出口方向の並進エネルギーには変換されず），ノズル温度の Boltzmann 分布を保った状態に残る²¹。以上を整理するとそれぞれの自由度の温度は $T < T_{II} < T(R)$ $T(V) < T_0$ と書き表される。

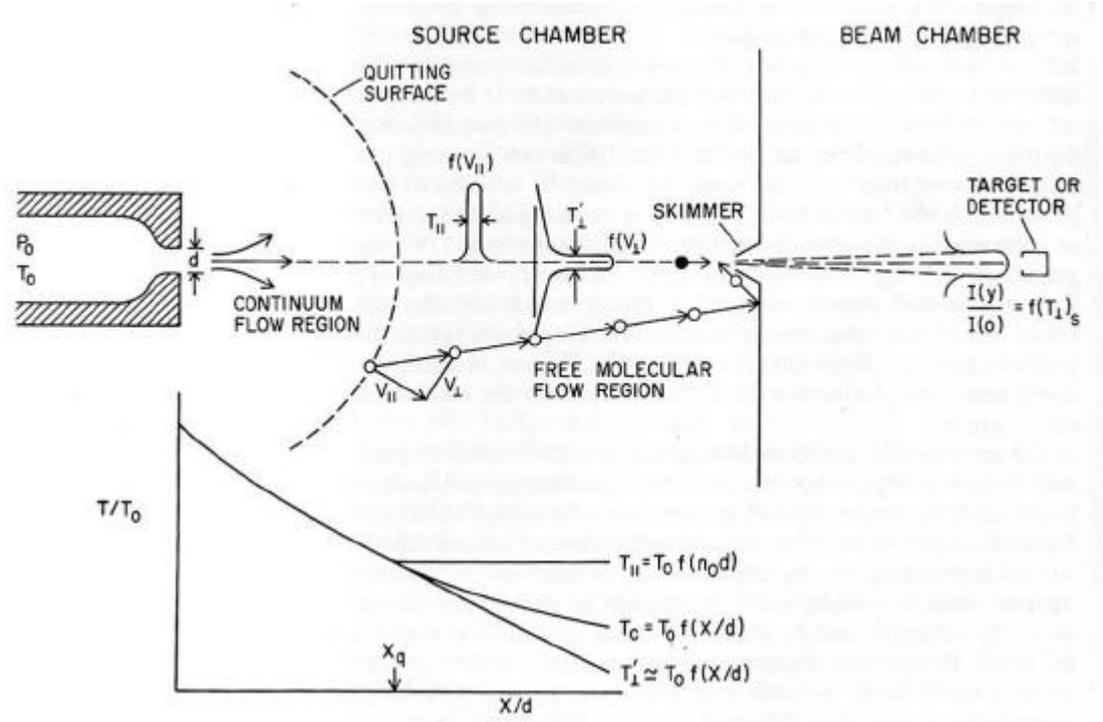


図 R.1 Quitting Surface Model²⁶

連続流から自由分子流への遷移が図中の点線の位置で起こるとし，流れを 2 つの領域によって構成している。

24. 音速とは媒体を伝わる圧力波の速さのことであり，理想気体で準静的な断熱変化（等エントロピー変化）の上では，音速 $a = \sqrt{\frac{\gamma RT}{W}}$ で示される（分かりやすい詳細な導出が Ref.20に示されている）。従って温度が下がると音速は下がる。ここではノズル出口方向への並進エネルギー（分子の速度）が増加し，なお且つ温度が下がるため，ノズル出口において分子の速さが音速に達するようになるわけである。
25. 実際には C_p や C_v は一定ではなく，特に H_2 などでは温度によって大きくことなることが知られており²¹，実験的にも示されている³²。従ってここで示した r はあくまでも目安となる値である。
26. H. Beijerinck and N. Verster, Physica C, **111**, 327 (1981).
27. マッハディスクより下流では再び膨張，圧縮を繰り返すが，拡散や粘性の効果でやがて減衰することが知られている^{21,22}。従って初めの膨張によって形成した自由分子流を濾し

取るのが最も望ましい。

28. (1) J. B. Anderson and J. B. Fenn, *Phys. Fluids* **8**, 680 (1965).
(2) B. B. Hamel and D. R. Willis, *Phys. Fluids* **9**, 829 (1966).
29. G. Boato, P. Cantini and L. Mattera, *Surf. Sci.* **55**, 141 (1976).
30. E. L. Knuth, and S. S. Fisher, *J. Chem. Phys.* **48**, 1674 (1968).
31. E. L. Knuth, N. M. Kuluva, and J. P. Callinan, *Entropie* **18**, 38 (1967).
32. J. H. Larsen and I. Chorkendorff. *Surf. Sci. Rep.* **35**, 163 (1999).
33. J. P. Toennies and K. Winkelmann, *J. Chem. Phys.* **66**, 3965 (1977).
34. 山科俊郎, 福田伸, *表面分析の基礎と応用*, 東京大学出版会, 1990.
35. W. Kress, F. W. de Wette, *Surface Phonons*, Germany, 1991.
36. (1) N. Esbjerg and Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 807 (1980).
(2) D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1227 (1981).
(3) J. Harris and A. Liebsh, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 341 (1982).
(4) A. Liebsh, J. Harris, B. Salanon, and J. Lapujoulade, *Surf. Sci.* **123**, 338 (1982).
(5) J. Harris, A. Liebsh, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **15**, 2275 (1982).
(6) J. Tersoff, M. J. Cardillo and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B.* **32**, 5044 (1985).
37. Louis de Broglie, *Ann. Physik.* **3**, 22 (1925).
38. C. J. Davisson and L. J. Germer, *Phys. Rev.* **30**, 705 (1927).
39. (1) O. Stern, *Naturwissensch* **17**, 391 (1929).
(2) I. Estermann and O. Stern, *Zeits. Z. Phys.* **61**, 95 (1930).
(3) T. H. Johnson, *Phys. Rev.* **35**, 650 (1930).
(4) I. Estermann, R. Frisch and O. Stern, *Zeits. Z. Phys.* **348**, 73 (1931).
(5) R. Frisch and O. Stern, *Zeits. Z. Phys.* **430**, 84 (1933).
40. D. Farias and K. H. Rieder, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1575 (1998).
41. K. Heinz, K. Müller, T. Engel and K. H. Rieder, *Structural Studies of Surfaces*, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
42. J. R. Manson, *Phys. Rev. B.* **43**, 6924 (1991).
43. (1) K. H. Rieder and W. Stocker, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 352 (1984).
(2) K. H. Rieder and W. Stocker, *Phys. Rev. B.* **31**, 3392 (1985).
(3) K. H. Rieder, *Phys. Rev. B.* **39**, 10708 (1989).
(4) R. Apel, D. Farías, H. Tröger, E. Kirsten and K. H. Rieder, *Surf. Sci.* **364**, 303 (1996).
44. A. Glebov, A. P. Graham, A. Menzel and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **106**, 9382 (1997).
45. (1) N. García, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 912 (1976).
(2) N. García, *J. Chem. Phys.* **67**, 891 (1977).
46. 原理的にはこの項の和は全ての \vec{G} に及ぶことになるため, $k_{G_z}^2 > 0$ となる進行波と,

$k_{Gz}^2 = 0$ 及び $|\theta_f| > 90^\circ$ となる波に分けられる .

47. A. W. Kleyn and T. C. M. Horn, Phys. Rep. **199**, 191 (1991).
48. (1) J. Lorenzen and L. M. Raff, J. Chem. Phys. **49**, 1165 (1968).
 (2) R. A. Oman, J. Chem. Phys. **48**, 3919 (1968).
49. (1) J. D. McClure, J. Chem. Phys. **51**, 1687 (1968).
 (2) J. D. McClure, J. Chem. Phys. **52**, 2712 (1970).
 (3) J. D. McClure, J. Chem. Phys. **57**, 2810 (1972).
 (4) J. D. McClure, J. Chem. Phys. **57**, 2823 (1972).
50. (1) J. N. Smith, D. R. O'Keefe, H. Saltsburg and R. L. Palmer, J. Chem. Phys. **50**, 4667 (1969).
 (2) J. N. Smith, D. R. O'Keefe, H. Saltsburg and R. L. Palmer, J. Chem. Phys. **52**, 315 (1970).
 (3) J. N. Smith, D. R. O'Keefe, H. Saltsburg and R. L. Palmer, J. Chem. Phys. **55**, 4572 (1971).
51. J. P. Toennies, Appl. Phys. **3**, 91 (1974).
52. R. O. Frisch, Z. Phys. **84**, 443 (1933).
53. J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire, Nature, **137**, 1069 (1936).
54. G. Armand, J. Lapujoulade, Y. Lejay, Surf. Sci. **63**, 143 (1977).
55. 原子密度が粗な金属面 (Ni(115)表面) からの高次の回折ピークでも成り立つことが報告されている⁴⁰ . これはローカルなモメンタムが保存される条件に対応するからだと考えられる .
56. J. H. Weare, J. Chem. Phys. **61**, 2900 (1974).
57. Heが金属表面と相互作用をするポテンシャル面の凹凸は極めて小さい . このため 1930年代の回折散乱計測以降 , 金属表面からの高次の回折ピークを計測するのは非常に困難であった . これは清浄な金属表面を作成するのに必要な超高真空技術が未発達だったことにもよる . 最初の観測が行われたのは 1971年のことであり , このとき用いられた表面は金属表面の中でも原子密度が密ではない W(112)表面である⁵⁸ . その後 , 最密面からの回折散乱計測も成功したが , 計測から見積もられる最密面金属の PES凹凸の振幅は非常に小さく (0.01 よりも小さく) ほとんど平坦な表面であることが明らかとなっている²¹ .
58. D. V. Tendulkar and R. E. Stickney, Surf. Sci. **27**, 516 (1971).
59. (1) B. Poelsema, G. Comsa, *Scattering of Thermal Energy Atoms from Disordered Surfaces*, Springer Tracts in Modern Physics 115, Berlin, 1989.
 (2) B. Poelsema, S. T. de Zwart and G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **578**, 49 (1982).
 (3) B. Poelsema, L. K. Verheij and G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **49**, 1731 (1982); **51**, 522 (1983).
 (4) B. Poelsema, R. L. Palmer, G. Mechttersheimer and G. Comsa, Surf. Sci. **117**, 60 (1982).
 (5) B. Poelsema, R. L. Palmer and G. Comsa, Surf. Sci. **123**, 152 (1982).
 (6) B. Poelsema, R. L. Palmer, S. T. de Zwart and G. Comsa, Surf. Sci. **126**, 641 (1983).
 (7) B. Poelsema, L. K. Verheij and G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **51**, 2410 (1983).

References

- (8) B. Poelsema, L. K. Verheij and G. Comsa, Surf. Sci. **148**, 117 (1984).
- (9) B. Poelsema, L. K. Verheij and G. Comsa, Phys. Rev. Lett. **53**, 2500 (1984).
- (10) B. Poelsema, R. L. Palmer and G. Comsa, Surf. Sci. **136**, 1 (1984).
- (11) B. Poelsema, K. Lenz, L. S. Brown, L. K. Verheij and G. Comsa, Surf. Sci. **162**, 1011 (1985).
- (12) B. Poelsema, L. K. Verheij, and G. Comsa, Surf. Sci. **152/153**, 851 (1985).
- (13) B. Poelsema, L. S. Brown, K. Lenz, L. K. Verheij and G. Comsa, Surf. Sci. **171**, L395 (1986).
60. なお, H や D に関しては θ が 3.5 程度と極端に低い値が報告されている. これは H や D が完全散漫散乱体として機能してはいないことを示している.
61. (1) L.K. Verheij, B. Lux and B. Poelsema, Surf. Sci. **144**, 385 (1984).
 (2) L.K. Verheij, B. Poelsema, G. Comsa, Surf. Sci. **162**, 858 (1985).
62. (1) G. Comsa, Surf. Sci. **81**, 57 (1979).
 (2) D. R. Frankl, Surf. Sci. **84**, L485 (1979).
 (3) G. Comsa, Surf. Sci. **84**, L489 (1979).
63. R. L. Park, J. E. Houston and D. G. Schreiner, Rev. Sci. Instr. **42**, 60 (1971).
64. M. DeKieviet, D. Dubbers, C. Schmidt, D. Scholz, and U. Spinola, Phys. Rev. Lett. **75**, 1919 (1995).
65. J.Lapujoulade and Y. Lejay, Surf. Sci. **69**, 354 (1977).
66. ここではボーズ粒子の ${}^4\text{He}$ (陽子 2 + 中性子 2 + 電子 2 = 6) の特性を生かしているが³³, これとは逆に, フェルミ粒子 (陽子 2 + 中性子 1 + 電子 2 = 5) の ${}^3\text{He}$ を用い, スピンエコー技術によって neV (ナノ eV) のエネルギー変化の現象 (例えば浮遊している分子に及ぶ重力の影響など) を捕らえる技術も報告されている⁶⁴.
67. S. Yamamoto and R. E. Stickney, J. Chem. Phys. **53**, 1594 (1970).
68. 散乱角度 θ_f と散乱分子の表面接線方向 P_f^{\parallel} 及び表面垂直方向のモメンタム P_f^{\perp} の関係は
- $$\tan \theta_f = \frac{P_f^{\parallel}}{P_f^{\perp}}$$
- で表される. ここで表面接線方向のモメンタム保存が成り立つならば, 入射角度 θ_i 及び入射分子の表面接線方向モメンタム P_i^{\parallel} との間に $P_i^{\parallel} = P_f^{\parallel} = P_i \cos \theta_i$ の関係が成り立つため, $P_f^{\perp 2} = P_i^2 \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_f}$ となる. この式から明らかなように散乱角度と散乱分子のエネルギーは一対一対応の関係となる.
69. G. Comsa, R. David, Surf. Sci. Rep. **5**, 145 (1985).
70. C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers and J. Segner, J. Chem. Phys. **73**, 5862 (1980).
71. 詳細釣り合いの原理 (principle of detailed balancing): 力学法則における可逆性より導か

- れる法則で，古典及び量子力学の如何によらず，ある状態 i から状態 k に遷移する確率がその逆の遷移の確率と同じであるということ．具体的に気体 - 表面間相互作用で述べると，ある特定のエネルギー状態，入射角度，振動及び回転状態の分子のみが表面に吸着できるとした場合，その条件を満たして吸着した分子が脱離する場合には入射時と同じエネルギー状態，脱離角度，振動及び回転状態になるということ．さらに拡張すると，解離吸着のための活性化障壁が存在する反応系において，活性化障壁を乗り越えて解離吸着した分子は，会合脱離する際に解離吸着と全く逆のプロセスを経て脱離するようになる．この原理が成り立つのは可逆過程が成り立つ時であり，表面との熱平衡状態に到達した後 2 次的な反応をした場合などには成り立たない．金属表面上の水素の解離吸着過程においてはこの原理の適用が有効であり，脱離種の詳細な解析によって解離吸着過程に関する様々な知見が得られている^{7(2), 8, 15, 72}．
72. (1) M. Balooch, M. J. Cardillo, D. R. Miller and R. E. Stickney, *Surf. Sci.* **46**, 358 (1974).
 (2) M. J. Cardillo, M. Balooch and R. E. Stickney, *Surf. Sci.* **50**, 263 (1975).
73. J. E. Hurst, C. A. Becker, J. P. Cowin, K. C. Janda, L. Wharton and D. J. Auerbach, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1175 (1979).
74. K. D. Rendulic and A. Winkler, *Surf. Sci.* **299/300**, 261 (1994).
75. C. B. Mullins, C. T. Rettner and D. J. Auerbach, *J. Chem. Phys.* **95**, 8649 (1991).
76. D. J. Auerbach, H. E. Pfnür, C. T. Rettner, J. E. Schlaegel, J. Lee and R. J. Madix, **81**, 2515 (1984).
77. この方法は，会合脱離種を計測した場合の詳細釣り合いの原理を同位体などを用いてきちんと考えなくてはならないので，実際には様々な入射角度及び入射エネルギーで解離吸着確率を計測してエネルギー軸に対してプロットをしていく方法が用いられる．
78. 喜多久恵，筑波大学理工学研究科修士論文，1999.
79. 日本化学会，*化学便覧基礎編 改訂4 版*，丸善株式会社，1993.
80. J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry-principles of structure and reactivity*, 4th ed., Hapere Collins, New York, 1993.
81. V. S. Fomenko. *Handbook of Thermoionic Properties*, Plenum, 1966.
82. (1) B. Poelsema, R. Kunkel, L. K. Verheij and G. Comsa, *Phys. Rev. B* **41** 11609 (1990).
 (2) 0.5eVの Ar イオン衝撃に対する C と Pt のスパッタリング率[原子/イオン]はそれぞれ 0.12 及び 1.4 と報告されている⁸³．従って表面の主な不純物である C を取り除くためにスパッタリングを行うと，Pt 表面にも欠陥を生じることになる．
83. G. Garter and J. S. Colligon, *Ion Bombardment of Solids*, Chap.7, Heineman-Educational Books, 1968.
84. fcc(111)面からの He 原子線の高次の回折ピークの観察は他の面方位の場合よりも遅く，1976年の Boato や Horne 達の報告⁸⁵が最初の観察となった．
85. (1) G. Boato, P. Cantini, and R. Tatarek, *J. Phys. F* **6** L237 (1976).

References

- (2) J. M. Horne, S. C. Yerkes, and P. R. Miller, *Surf. Sci.* **93**, 47 (1980).
86. V. Bortolani, A. Franchini, G. Santoro, J. P. Toennies, C. Wöll, and G. Zhang, *Phys. Rev. B* **40** 3524 (1989).
87. J. Lee, J. P. Cowin, and L. Wharton, *Surf. Sci.* **130** 1 (1983).
88. (1) I. Langmuir and K. H. Kingdon, *Phys. Rev.* **34**, 129 (1923).
 (3) E. Wimmer, A. J. Freeman, J. R. Hiskes and A. M. Karo, *Phys. Rev. B* **28**, 3074 (1983).
 (4) H. P. Bonzel, *Surf. Sci. Rep.* **8**, 43 (1987).
 (5) H. P. Bonzel, A. M. Bradshaw, G. Ertl, *Materials science monographs 57 "The Physics and Chemistry of Alkali metal adsorption"*, Amsterdam, 1989.
 (6) D. A. King, D. P. Woodruff, *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, Elsevier, Amsterdam, 1994, Vol.7.
 (7) R. D. Diehl and R. McGrath, *Surf. Sci. Rep.* **23**, 43 (1996).
89. (1) J. Cousty and R. Riwan, *Surf. Sci.* **204**, 45 (1988).
 (2) J. Cousty, C. A. Papageorgopoulos and R. Riwan, *Surf. Sci.* **223**, 479 (1989).
 (3) M. Tüshaus, P. Gardner, and A. M. Bradshaw, *Langmuir*, **9**, 3491 (1993).
90. ここでは蒸着時間と q_{Cs} が比例していると仮定し, Cousty 達が主張する⁸⁹⁽²⁾, 高いCs被覆率領域におけるCs吸着確率の減少は特に考慮していない.
91. Pt(111)-(2×2)-Cs 及び Pt(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Cs の吸着サイトの特定は過去にも行われておらず不明である. しかしながら, 同じアルカリ金属である K や Na が吸着した場合は, Pt(111)-(2×2)-K, Pt(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-K, Pt(111)-(2×2)-Na, 及び Pt(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Naのいずれの場合も hcp hollow site が最も安定な吸着サイトであることが LEED解析によって報告されている⁹². 従ってCsの場合も hcp hollow siteに吸着していることが予想される.
92. (1) S. Moré, W. Berndt, A. M. Bradshaw and R. Stumpf, *Phys. Rev. B* **57**, 9246 (1998).
 (2) S. Moré, A. P. Seitsonen, *Phys. Rev. B* **63**, 075406 (2001).
93. He原子線の鏡面反射強度には, 表面から回折散乱してくる際に重要となる PESの周期的凹凸振幅の大きさだけでなく, 吸着物が秩序構造を構成している領域と無秩序構造を構成している領域の比に関する情報も含まれている(2-2節参照). 従って, 本研究で示している(2×2)-Cs超構造の場合, 鏡面反射強度が小さい理由として無秩序な構造の領域が多いことも考えられる. しかしながら, 高次の回折ピークがはっきりと現れているため, たとえ無秩序の領域が多いとしても PESの周期的凹凸振幅は大きいことが分かる.
94. 見積もられた清浄 Pt(111)表面のデバイ温度 $110 \pm 10\text{K}$ は, 我々と同じ熱エネルギーHe原子線を用いた計測で Poelsema達が見積もった 231K ⁵⁹ よりも小さい値である. この違いの要因は入射粒子の違いによるものと考えられる. 本研究で用いている入射 He原子線のエネルギーは 27meV であり, Poelsema 達の 63meV より小さい値である. 実際に我々が入射エネルギー 63meV の He原子線で計測を行うと, $212 \pm 10\text{K}$ となり(3-3節参

照), Poelsema達の値と近い値になる。また 27meVの He原子線は Ar 原子との混合によってエネルギーを減速させたものであり, 計測中には加速された Ar 原子も同時に衝突をしている。従って Ar 原子の衝突が表面のソフトネスに影響を与えていたということも考えられる。また, 厳密なデバイ温度を見積もるには, 2-2節 A(3)で述べたように多重フォノン生成過程の効果を注意深く取り扱って解析しなくてはならないし, 吸引ポテンシャルの項も考慮する必要がある。本研究ではこれらを考慮してデバイ温度を見積もってはいないため, ここではデバイ温度を相対的に比較することのみが妥当であると考えられる。なお, Lyon と Somorjai が LEEDを用いた計測から見積もったデバイ温度は $111 \pm 10\text{K}$ であると報告されており⁹⁵, 我々の値と近い値であるが, この場合は電子線を用いた計測から見積もった値であり, He原子線による計測とは表面との相互作用領域が異なるため(2-1節参照), こちらとも単純に比較することはできないと考えられる。

95. H. B. Lyon and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **44**, 3707 (1966).
96. He強度の増加が約900Kで一旦緩やかになることについては以下のように考えられる。一般的に, テラスの吸着物の方がテラス以外(欠陥やステップなど)の吸着物に比べて表面との結合エネルギーが大きいことが知られている。従って, 約 600K~900K までにおいては主にテラスに吸着している Csが, 約 900K~950Kまでの間ではテラス以外に吸着している Csが脱離をしていると考えられる。このような脱離 Csの違いが He強度の増加に反映されたと考えられる。
97. fcc 構造の金属の(111)面に吸着した Cs 超構造として(2×2)構造が最も熱的安定性が高くなることが, Cs/Ni(111)^{88,98}及び Cs/Cu(111)^{88,99}の系においても報告されている。
98. S. Chandavarkar, R. D. Diehl, A. Faké and J. Jupille, *Surf. Sci.* **211/212**, 432 (1989).
99. W. C. Fan and A. Ignatiev, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 735 (1988).
100. IPCC Working Group , *Climate Change 2001: The Scientific Basis, Cambridge University Press.* 2001.
101. J. P. Van Hook, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **21**, 1 (1980).
102. (1) C. N. Stewart and G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **62**, 4672 (1975).
 (2) J. Yates, Jr., J. J. Zinck, S. Sheard, and W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **70**, 2266 (1979).
 (3) S. G. Brass and G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **87**, 4285 (1987).
 (4) H. F. Winters, *J. Chem. Phys.* **62**, 2454 (1975).
 (5) H. F. Winters, *J. Chem. Phys.* **64**, 3495 (1976).
103. (1) C. T. Rettner, H. E. Pfnür, and D. J. Auerbach, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2716 (1985).
 (2) C. T. Rettner, H. E. Pfnür, and D. J. Auerbach, *J. Chem. Phys.* **84**, 4163 (1986).
 (3) C. T. Rettner, H. E. Pfnür, H. Stein, and D. J. Auerbach, *J. Vac Sci Technol*, **A6**, 899 (1987).
104. (1) M. B. Lee, Q. Y. Yang, and S. T. Ceyer, *J. Chem. Phys.* **85**, 1693 (1986).
 (2) S. T. Ceyer, J. D. Beckerie, M. B. Lee, S. L. Tang, Q. Y. Yang, and, M. A. Hines, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 501 (1987).

References

- (3) A. V. Hamza and R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **179**, 25 (1987).
 - (4) M. B. Lee, Q. Y. Yang, and S. T. Ceyer, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2724 (1987).
 - (5) S. T. Ceyer, *Science*, **249**, 133 (1990).
 - (6) L. Hanley, Z. Xu, and J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **248**, L265 (1991).
 - (7) B. ø. Nielsen, A. C. Luntz, P. M. Holmblad, and I. Chorkendorff, *Catt. Lett.*, **32**, 15 (1995).
 - (8) P. M. Holmblad, J. Wambach, and I. Chorkendorff, *J. Chem. Phys.*, **102**, 8255 (1995).
 - (9) A. C. Luntz, *J. Chem. Phys.*, **102**, 8264 (1995).
 - (10) L. B. F. Juurink, P. R. McCabe, R. R. Smith, C. L. DiCologero, and A. L. Utz, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 868 (1999).
105. (1) A. C. Luntz and D. S. Bethune, *J. Chem. Phys.* **90**, 1274 (1989).
- (2) G. R. Schoofs, C. R. Arumainayagam, M. C. McMaster, and R. J. Madix, *Surf. Sci.*, **215**, 1 (1989).
 - (3) J. Harris, J. Simon, A. C. Luntz, C. B. Mullins, and C. T. Rettner, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 652 (1991).
 - (4) M. C. McMaster, R. J. Madix, *J. Chem. Phys.* **98**, 9963 (1993).
 - (5) V. A. Ukraintsev and I. Harrison, *Surf. Sci.*, **286**, L571 (1993).
 - (6) A. C. Luntz and H. F. Winters, *J. Chem. Phys.*, **101**, 10980 (1994).
 - (7) D. J. Oakes, H. E. Newell, F. J. M. Rutten, M. R. S. McCoustra, and M. A. Chesters, *J. Vac. Sci. Technol.* **A14**, 1439 (1995) .
 - (8) A. V. Walker and D. A. King, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5156 (1999).
 - (9) A. V. Walker and D. A. King, *J. Chem. Phys.* **112**, 4739 (2000).
 - (10) J. Higgins, A. Cnjusteau, G. Scoles, and S. L. Bernasek, *J. Chem. Phys.* **114**, 5277 (2001).
 - (11) D. T. P. Watson, S. Timuss, and D. A. King, *Surf. Sci.* **505**, 49 (2002).
 - (12) D. T. P. Watson, J. van Dijk, J. J. W. Harris, and D. A. King, *Surf. Sci.* **505**, 49 (2002).
106. (1) A. V. Hamza H. P. Steinruck, and R. J. Madix, *J. Chem. Phys.* **86**, 6506 (1987).
- (2) R. W. Verhoef, D. Kelly, C. B. Mullins, and W. H. Weinberg, *Surf. Sci.* **291**, L719 (1993).
 - (3) R. W. Verhoef, D. Kelly, C. B. Mullins, and W. H. Weinberg, *Surf. Sci.*, **287**, 94 (1993).
 - (4) R. W. Verhoef, D. Kelly, C. B. Mullins, and W. H. Weinberg, *Surf. Sci.* **311**, 196 (1994).
 - (5) D. Kelly and W. H. Weinberg, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A15**, 1663 (1997).
 - (6) T. A. Jachimowski, C. J. Hagedorn, W. H. Weinberg, *Surf. Sci.*, **393**, 126 (1997).
 - (7) D. C. Seets, M. C. Wheeler, and C. B. Mullins, *J. Chem. Phys.*, **107**, 3986 (1997).
 - (8) D. C. Seets, C. T. Reeves, B. A. Ferguson, M. C. Wheeler, and C. B. Mullins, *J. Chem. Phys.*, **107**, 10229 (1997).
 - (9) D. C. Seets, M. C. Wheeler, and C. B. Mullins, *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 431 (1997).
107. (1) J. H. Larsen, P. M. Holmblad, and I. Chorkendorff, *J. Chem. Phys.*, **110**, 2637 (1999).
- (2) M. Hirsimäki, S. Paavilainen, J. A. Nieminen, and M. Valden, *Surf. Sci.*, **482-485**, 171

References

- (2001).
- (3) H. Mortensen, L. Diekhöner, and A. C. Luntz, *J. Chem. Phys.*, **116**, 5781 (2002).
- (4) R. C. Egeberg, S. Ulmann, I. Alstrup, C. B. Mullins, and I. Chorkendorff. **479**, 183 (2002).
108. (1) S. G. Brass, D. A. Reed, and G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **70**, 5244 (1978).
- (2) F. C. Schouten, O. L. J. Gijzeman, and G. A. Bootsma, *Surf. Sci.* **87**, 1 (1979).
- (3) T. P. Beebe, Jr., D. W. Goodman, B. D. Kay, and J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* **87**, 2305 (1987).
- (4) T. C. Lo and G. Ehrlich, *Surf. Sci.*, **179**, L19 (1987).
- (5) B. D. Kay and M. E. Coltrin, *Surf. Sci.*, **198**, L375 (1988).
- (6) T. C. Lo and G. Ehrlich, *Surf. Sci.*, **198**, L380 (1988).
- (7) I. Chorkendorff, I. Alstrup, and S. Ullmann, *Surf. Sci.* **227**, 291 (1990).
- (8) S. T. Ceyer, *Langmuir*, **6**, 82 (1990).
- (9) W. H. Weinberg, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 2271 (1992).
- (10) A. C. Luntz and J. Harris, *Surf. Sci.*, **258**, 397 (1991).
- (11) A. C. Luntz and J. Harris, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 2292 (1991).
- (12) H. Yang, and J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **96**, 5529 (1992).
- (13) W. H. Weinberg, *Langmuir*, **9**, 655 (1993).
- (14) J. Harris and A. C. Luntz, *Surf. Sci.* **287**, 56 (1993).
- (15) R. A. Campell, J. Szanyi, and D. W. Goodman, *Catal. Lett.* **17**, 39 (1993).
- (16) H. Burghgraef, A. P. J. Jansen, and R. A. van Santen, *J. Chem. Phys.* **98**, 8810 (1993).
- (17) V. A. Ukraintsev and I. Harrison, *J. Chem. Phys.* **101**, 1564 (1994).
- (18) M. C. Wu, and D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **306**, L529 (1994).
- (19) M. C. Wu, Q. Xu, and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem.* **98**, 5104 (1994).
- (20) A. P. J. Jansen and H. Burghgraef, *Surf. Sci.*, **344**, 149 (1995).
- (21) C. T. Au, M. S. Liao, and C. F. Ng, *Chem. Phys. Lett.* **267**, 44 (1997).
- (22) M. S. Liao, C. T. Au, and C. F. Ng, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 445 (1997).
- (23) M. N. Carré and B. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **108**, 3722 (1998).
- (24) R. Milot, and A. P. J. Jansen, *Phys. Rev. B* **61**, 15657 (2000).
- (25) G. Henkelman and H. Jónsson, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 664 (2001).
- (26) S. Paavilainen, J. A. Nieminen, *Surf. Sci.*, **486**, L489 (2001).
- (27) L. Halonen, S. L. Bernasek, and D. J. Nesbitt *J. Chem. Phys.*, **115**, 5611 (2001).
- (28) Y. Xiang, Z. H. Zhang, and D. Y. Wang, *J. Chem. Phys.*, **117**, 7698 (2002).
- (29) S. Paavilainen, and J. A. Nieminen, *Phys. Rev. B* **66**, 155409 (2002).
- (30) M. P. Schmid, P. Mroni, R. D. Beck, and T. R. Rizzo, *J. Chem. Phys.* **117**, 8603 (2002).
- (31) A. Bukoski, D. Blumling and I. Harrison, *J. Chem. Phys.* **118**, 843 (2003).
109. (1) J. K. Nørskov, S. Holloway, and N. D. Lang, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 1668 (1985).

References

- (2) J. K. Nørskov, S. Holloway, and N. D. Lang, *Surf. Sci.*, **137**, 65 (1984).
- (3) H. P. Bonzel, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2(2)** 866 (1984).
- (4) P. J. Feibelman and D. R. Hamann, *Surf. Sci.*, **149**, 48 (1985).
- (5) N. D. Lang, S. Holloway, and J. K. Nørskov, *Surf. Sci.*, **150**, 24 (1985).
- 110. J. K. Brown, A. C. Luntz, and P. A. Schultz, *J. Chem. Phys.* **95**, 3761 (1991).
- 111. A. Namiki, S. Suzuki, H. Kato, Y. Babasaki, M. Tanaka, T. Nakamura, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **97**, 3781 (1992).
- 112. E. Bertel, P. Roos, and J. Lehmann, *Phys. Rev.* **B52**, 14384 (1995).
- 113. B. Hammer, and J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **343**, 211 (1995).
- 114. A. Namiki, H. Hayashi, Y. Ukai, and F. H. Geuzebroek, *J. Chem. Phys.*, **102**, 9689 (1995).
- 115. S. Yoneda, Y. Babasaki, M. Tanaka, F. H. Geuzeroek, F. Koga, N. Yamazaki, and A. Namiki, *Surf. Sci.*, **363**, 11 (1996).
- 116. J. J. Mortensen, B. Hammer, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4333, (1998).
- 117. H. S. Benggard, I. Alstrup, I. Chorkendorff, S. Ullmann, J. R. Rostrup-Nielsen, J. K. Nørskov, *J Catal.* **187**, 238 (1998).
- 118. (1) R. M. Logan and R. E. Stickney, *J. Chem. Phys.*, **44**, 195 (1966).
(2) F. O. Goodman, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 85 (1965).
(3) R. M. Logan and J. C. Keck, *J. Chem. Phys.*, **49**, 860 (1968).
(4) W. L. Nichols, and J. H. Weare. *J. Chem. Phys.* **63**, 379 (1975).
(5) E. K. Grimmlmann, J. C. Tully and M. J. Gardillo, *J. Chem. Phys.*, **72**, 1039 (1980).
(6) G. O. Sitz, A. C. Kummel, R. N. Zare, J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2572 (1988).
(7) J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **92**, 680 (1990).
(8) J. A. Barker and C. T. Rettner, *J. Chem. Phys.*, **97**, 5844 (1992).
(9) J. A. Stinnett, R. J. Madix and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.*, **104**, 3134 (1996).
(10) R. Milot, A. W. Kleyn, and A. P. J. Jansen, *J. Chem. Phys.*, **115**, 3881 (2001).
- 119. (1) B. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1458 (1990).
(2) R. Milot and A. P. J. Jansen, *J. Chem. Phys.*, **109**, 1966 (1998).
(3) R. Milot and A. P. J. Jansen, *Surf. Sci.*, **452**, 179 (2000).
- 120. (1) U. Garibaldi, A. C. Levi, R. Spadacini, and G. E. Tommei, *Surf. Sci.* **48**, 649 (1975).
(2) H. I. Metiu, *J. Chem. Phys.*, **67**, 5456 (1977).
(3) B. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1383 (1987).
- 121. (1) T. Tomii, T. Kondo, T. Hiraoka, T. Ikeuchi, S. Yagyu and S. Yamamoto, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9052 (2000).
(2) T. Kondo, T. Tomii, T. Hiraoka, T. Ikeuchi, S. Yagyu and S. Yamamoto, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9940 (2000).
(3) T. Tomii, T. Kondo, S. Yagyu and S. Yamamoto, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A19(2)**, 675 (2001).

- (4) T. Kondo, T. Tomii, S. Yagyu and S. Yamamoto, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A19(5)**, 2468 (2001).
122. (1) K. C. Janda, J. E. Hurst, J. C. Cowin, and L. Wharton, *Surf. Sci.*, **130**, 395 (1983).
 (2) C. T. Rettner, J. Kimman, F. Fabre, D. J. Auerbach, and H. Morawitz, *Surf. Sci.*, **192**, 107 (1987).
123. 3-5節で述べる表面温度 500Kの場合と MB に対する SMB 割合が異なっているが、これは MB と SMB の両成分の見積もりの際に生じる Fitting 解析及び実験条件に起因する誤差であると考えられる。本実験条件の場合、表面温度 827K で緩和したと推定される MB 成分は、 $E_i=190\text{meV}$ の直接非弾性散乱成分 (SMB 成分) と分布のピークが現れる飛行時間位置が非常に近くなる。このため、Fitting 解析において、SMB 成分の一部を MB 成分として扱ってしまうことが考えられる。従って、飛行距離を変化させて飛行時間分布を計測することが定量的な解析には必要であると考えられる。
124. 一般的に MB 成分は \cos 則に従った散乱角度分布をとることで知られている。従って、本実験の場合のように試料-検出器間距離が 425mm と長いにもかかわらず MB 成分が多く検出されるということは、表面に衝突した大部分の CH_4 分子が一時的な熱緩和を経て MB 成分になることを示していると考えられる。正確に MB 成分の見積もるには、入射角度を固定した条件での散乱分子線強度角度分布計測を行うことが望ましい。
125. 厳密なポテンシャルエネルギー表面は、分子の並進エネルギー、振動状態、回転状態、及びこれらによって決定される分子の構成元素と表面の各原子との相対的距離により記述され (各自由度を座標として記述され)、 CH_4 のような他原子分子の場合は多次元で記述されることになる (1-1 節参照)。ここでは少なくとも解離吸着において障壁が存在していることが明らかである気体-表面間距離のみを記述した一次元のポテンシャルエネルギー表面を考える。従って CH_4 は一原子 (希ガス原子のような形状) と仮定している。
126. 図 3.26 $\theta_{cs}=0.06$ 及び $\theta_{cs}=0.086$ の初期の He 強度のわずかな増加は、He 原子に対する吸着物、ステップ、欠陥などの散漫散乱の散乱断面積がオーバーラップしていることを示しており、この時間範囲において吸着物間もしくはステップや欠陥と吸着物との間に吸引力が働いていることを示している。これに関する詳細はまだ明らかとなっていないためここでは議論をしない。また、この後の He 強度の変化が Log スケールで単調に減少しているため、 CH_4 分子の解離生成物は Cs/Pt(111) においても表面にランダムに吸着していると考えられ、本研究では吸着 Cs と解離生成物との間の相互作用を特に考慮しないことにした。
127. 正確な θ_{cs} の導出には、極めて小さい CH_4 分子の解離生成物の被覆率を計測する必要がある。 CH_4 の解離生成物である CCH_3 基¹⁰⁵⁽⁷⁾は、表面温度 400K の Pt(111) 表面上で (2×2) 構造を形成することが知られている¹²⁸が、我々の LEED 観察では図 3.26 の $\theta_{cs}=0$ の場合の飽和吸着時においても (2×2) 構造が確認されていない。これは飽和吸着時の生成物の被覆率が 0.25 よりも十分に小さいことを示している (この情報から θ_{cs} が 1.0nm^2 以上であることが分かる)。またこれまでに報告されている熱エネルギー-He の散漫散乱の散乱

断面積は最も大きいものでも 2.0nm^2 (NaCl 上の KBr の値)⁴⁰ であるため、本実験における生成物の S_0 は $1.0 \sim 2.0\text{nm}^2$ の範囲であると考えられる。図 3.27 には S_0 の値を 1.0, 1.5, 2.0nm^2 として計算した S_0 をそれぞれ示した。 S_0 の値は報告されている値^{105(1,10)} よりも一桁近く大きい。これは実験で用いた CH_4 の純度が良くないこと (99.9%) 及び試料表面の面方位精度が良くないこと (面方位精度が 2° 以内で機械研磨) により、 CH_4 以外のガスと表面の相互作用や CH_4 とステップの相互作用の影響が現れたためであると考えられる (従って S_0 に関しては定性的にのみ議論が妥当である)。実際、ここでは示していないが、3-3 節以降の実験で用いた高純度 CH_4 (99.999%) 及び高面方位精度の Pt(111) 表面 (面方位精度 0.4 度以内で機械研磨) では、文献^{105(1,10)} と同様の値が得られた。

128. (1) T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger, and G. Comsa, *J. Chem. Phys.* **97**, 6774 (1992).
 (2) T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger and G. Comsa, *Surf. Sci.* **264**, 261 (1992).
129. (1) J. L. Gland, and V. N. Korchak, *Surf. Sci.* **75**, 733 (1978).
 (2) J. L. Gland, *Surf. Sci.* **93**, 487 (1980).
 (3) J. L. Gland, B. A. Sexton, and G. B. Fisher, *Surf. Sci.* **95**, 587 (1980).
 (4) C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner, *Surf. Sci.* **107**, 220 (1981).
 (5) H. Steininger, S. Lehwald, and H. Ibach, *Surf. Sci.* **123**, 1 (1982).
 (6) N. R. Avery, *Chem. Phys. Lett.* **98**, 371 (1983).
 (7) G. N. Derry, and P. N. Ross, *Surf. Sci.* **140**, 165 (1984).
 (8) G. N. Derry, and P. N. Ross, *J. Chem. Phys.* **82**, 2772 (1984).
 (9) K. Kern, R. David, R. L. Palmer, G. Comsa, J. He, and S. Rahman, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2064 (1986).
 (10) J. He, and S. Rahman, *Phys. Rev. B.* **34**, 5017 (1986).
 (11) D. Neuhaus, F. Joo, and B. Feuerbacher, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 694 (1987).
 (12) M. D. Williams, D. S. Bethune, and A. C. Luntz, *J. Chem. Phys.* **88**, 2843 (1987).
 (13) A. C. Luntz, M. D. Williams, and D. S. Bethune, *J. Chem. Phys.* **89**, 4381 (1988).
 (14) A. Winkler, X. Guo, H. R. Siddiqui, P. L. Hagans, and J. J. T. Yates. *Surf. Sci.* **201**, 419 (1988).
 (15) A. C. Luntz, J. Grimblot, and D. E. Fowler, *Phys. Rev. B* **39**, 12903 (1989).
 (16) K. Mortensen, C. Klink, F. Jensen, F. Besenbacher, and I. Stensgaard, *Surf. Sci.* **220**, L701 (1989).
 (17) D. Neuhaus *Phys. Rev. B* **41**, 3397 (1990).
 (18) W. Wurth, J. Stöhr, P. Feulner, X. Pan, K. R. Bauchspiess, Y. Baba, E. Hudel, G. Rocker, and D. Menzel, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2426 (1990).
 (19) C. T. Rettner, and C. B. Mullins, *J. Chem. Phys.* **94**, 1626 (1991).

References

- (20) C. Puglia, A. Nilsson, B. Hernnäs, O. Karis, P. Bennich, and N. Martensson, *Surf. Sci.* **342**, 119 (1995).
- (21) N. Materer, U. Starke, A. Barbieri, R. Döll, K. Heinz, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **325**, 207 (1995).
- (22) J. Wintterlin, R. Schuster, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 123 (1996).
- (23) A. N. Artsyukhovich, V. A. Ukrainstev, and I. Harrison, *Surf. Sci.* **347**, 303 (1996).
- (24) A. Eichler, and J. Hafner, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4481 (1997).
- (25) T. Zambelli, J. V. Barh, J. Wintterlin, and G. Ertl, *Nature*, **390**, 495 (1997).
130. 表面温度 500Kでの角度分布では, 室温の場合に比べて 0 次の回折ピークの幅が広く, 0 次以外の回折ピークが余りはっきりと現れていない. これは表面温度が高いと格子振動が激しくなるため, 格子間距離の変動が増えるためである. なお, 表面温度 540Kにおいてはさらなる O の吸着が起こり, 被覆率 1.0 の(1×1)-O 構造が形成されていることが Neuhaus達の He 原子線回折計測によって報告されているが¹²⁹⁽¹¹⁾, 我々の計測により 500K ではこのような更なる O 原子吸着は起こらないことが明らかとなった.
131. D. R. Monroe, and R. P. Merrill, *J. Catal.* **65**, 461 (1980).
132. (1) M. A. Quinlan, B. J. Wood and H. Wise. *Chem. Phys. Lett.* **118**, 478 (1985).
 (2) G. Krishnan and H. Wise. *Appl. Surf. Sci.* **37**, 244 (1989).
 (3) I. Alstrup, I. Chorkendorff and S. Ullmann. *Surf. Sci.* **234**, 79 (1990).
 (4) I. Alstrup, I. Chorkendorff and S. Ullmann. *Surf. Sci.* **264**, 95 (1992).
 (5) M. Valden, N. Xiang, J. Pere and M. Pessa. *Appl. Surf. Sci.* **99**, 83 (1996).
 (6) M. Valden, J. Pere, N. Xiang and M. Pessa. *Chem. Phys. Lett.* **257**, 289 (1996).
 (7) M. Valden, J. Pere, M. Hirsimaki, S. Suhonen and M. Pessa. *Surf. Sci.* **377**, 605 (1997).
 (8) J. H. Larsen and I. Chorkendorff, *Surf. Sci.* **405**, 62 (1998).
 (9) H. S. Benggard, I. Alstrup, I. Chorkendorff, S. Ullmann, J. R. Rostrup-Nielsen, J. K. Nørskov, *J. Catal.* **187**, 238 (1998).
 (10) A. V. Walker, and D. A. King. *Surf. Sci.* **444**, 1 (2000).
 (11) T. Kondo, T. Sasaki and S. Yamamoto. *J. Chem. Phys.* **116**, 7673 (2002).
133. (1) P. M. Holmblad, J. H. Larsen, I. Chorkendorff. *J. Chem. Phys.* **104**, 7289 (1996).
 (2) F. Besenbacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A. M. Molenbroek, J. K. Nørskov, I. Stensgaard, *Science* **279**, 1913 (1998).
134. 初期の He 強度の値は入射 CH₄ 分子線のエネルギーが高いほど小さくなっているが, これは入射 CH₄ のエネルギーを増加させる際に行っているノズル加熱によって, 希釈ガス(混合ガス)である He の入射エネルギーも増加させてしまっているためである. エネルギーが高い分, 四重極質量分析器のイオン化室で He がイオン化される確率が下がり, 強度が小さくなる.
135. ここでは図 3.34(b)における He の反射強度が, 清浄 Pt(111)の場合(図 3.34(a))とほぼ

- 同程度の値となった時点をも、酸素が表面から完全になくなった時であると仮定した。また、炭化水素と酸素に対する He 原子線の散漫散乱の為の散乱断面積が同じであると仮定し、両分子とも表面にランダムに吸着をしていると仮定した場合、CH₄ 照射によって酸素を取り除く割合は明らかに炭化水素が表面に堆積をする割合よりも大きいことが分かる。
136. 過去の報告では、表面温度 800K の初期解離吸着確率の方が 400K の場合よりも高い^{105(1,10)}。Luntz と Harris の提唱した Thermally Assisted Tunneling Model によると^{108(10,11,14)}、これは表面温度が高い場合には格子の振動の増加が解離吸着確率の増加に効果的に機能するからであると解釈されている。
137. ここでは示していないが、同様の H₂ 強度の変化が清浄 Pt(111) への CH₄ 照射時に観察されている。これは表面で解離吸着した H が会合脱離をしている成分¹⁰⁵⁽⁷⁾であると考えられる。図 3.39 に示した結果に関する定量的な解析は現在の実験設備の状況では試料-検出器間距離が長いことなどにより困難である。
138. 図 3.34 で見られるように、どの場合も CH₄ 照射で表面が一旦清浄 Pt(111) に戻る為、この間に解離生成物が表面に堆積していることは考えられない。したがって、解離生成物は表面上を拡散し、ただちに酸素原子と反応して気相中に脱離することが必要となる。
139. このメカニズムのみでは、Ref.92 で述べたように解離生成物の堆積が起らないことに対する解釈ができない。したがって、吸着酸素が CH₄ の解離吸着を著しく阻害すると仮定するか、のメカニズムも起きていると考えることが必要となる。
140. 大部分の CH₄ がこのような一時的な滞在をしていることが飛行時間計測の結果から予想されるが、これらの CH₄ は表面温度 500K ではその滞在時間が非常に短い為、解離生成物の場合のように表面に新たな凹凸を生成しないと考えられる。
141. C. R. Arumainayagam, M. C. McMaster, G. R. Schoofs and R. J. Madix, Surf. Sci. **222**, 213 (1989).
142. (1) D. A. Hickman and L. D. Schmidt, J. Catal. **138**, 267 (1992).
 (2) D. A. Hickman and L. D. Schmidt, Science. **259**, 343 (1993).
 (3) P. M. Tornianien, X. Chu and L. D. Schmidt, J. Catal. **146**, 1 (1994).
 (4) K. Watanabe, H. Uetsuka, H. Ohnuma and K. Kunimori, The Proc. Of the 11th International Congress on Catalysis, Baltimore, USA; Studies Surf. Sci. Catal. **101**, 891 (1996).
 (5) A. V. Walker, and D. A. King, J. Phys. Chem. B **104**, 6462 (2000).
143. 超音速分子線を形成する際に用いるスキマーは、理想的には シャープな 1 つのエッジに 1 つのオリフィスがあること、ショックウェーブを乱さないために外角が小さくなっていること、スキマー内での散乱を防ぐために内角が大きくなっていること、の 3 つの条件を満たしていることが望ましい¹⁴⁴。
144. W. R. Gentry and C. F. Giese, Rev. Sci. Instrum, **46**, 104 (1975).
145. G. Ertl, Surf. Sci. **89**, 525 (1979).

References

146. (1) J. Misewich, H. Zacharias and M. M. T. Loy, Phys. Rev. Lett. **55**, 1919 (1985).
(2) J. Estel, Hoinkes, H. Kaarmans, H. Nahr and H. Wilsch, Surf.Sci. **54**, 393 (1976).
147. (1) G. Benedek, G. Brusdeyline, R. B. Doak, J. G. Skofronick and J. P. Tonnie, Phys. Rev B, **28**, 2104 (1983).
(2) G. Brusdeyline, R. B. Doak, J. G. Skofronick, and J. P. Tonnie, Phys. Rev B, **27**, 3662 (1983).
(3) H. Legge, J. R. Manson and J. P. Toennies, J. Chem. Phys. **110**, 8767 (1999).
148. (1) W. G. Johnston, J. Appl. Phys. **33**, 2050 (1962).
(2) D. Schmicker, J. P. Toennies, R. Vollmer and H. Weiss, J. Chem. Phys. **95**, 9412 (1991).
(3) G. Lange, J. P. Toennies, R. Vollmer and H. Weiss, J. Chem. Phys. **98**, 10096 (1993).
149. (1) E. Meyer, H. Heinzlmann, D. Brodbeck, G. Overney, L. Howald, H. Hug, T. Jung, H-R. Hiber and H-J. Guntherodt, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 1329 (1991).
(2) R. T. Jongma, G. Berden, T. Rasing, H. Zacharias, and G Meijer, J. Chem. Phys. **107**, 252 (1997).
150. (1) 村上文昭, 筑波大学理工学研究科修士論文, (1998).
(2) F. Murakami, S. Yagy, Y. Kino and S. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L613 (1998).
151. G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht, C. F. Quate, Europhys. Lett. **3**, 1281 (1987).
152. このため LiF や NaCl, NaF などのアルカリハライド表面は, 1930年代において分子の波動性 (22 頁参照) を示すことを決定付ける理想的な回折実験の試料として用いられた^{21,39}. その約 40 年後には, 希ガス原子の興味深い散乱過程が LiF(001) 表面で観察された. 31 頁で述べたレインボー散乱⁴⁷⁻⁵⁰ と呼ばれる散乱である. 最近になり, この散乱過程は希ガス原子のみならず多原子分子である CH₄ の散乱においても見られることが示されている^{121,155}.
153. 本研究で用いた SAES getters 社の Alkali Metal Dispenser (Cs/NF/3.2/Wire) は Cs₂CrO₄ と還元剤の St101 合金 (Zr-84%, Al-16%) により構成されており, 直流又は交流電流を流して温度を上昇させることで St101 合金による還元反応を起こして純 Cs を蒸発させる. St101 合金は還元剤としてだけでなく Cs 蒸着時における余分な放出ガスの吸収剤としての役割を果たすため, Cs のみを試料に蒸着させることが原理的には可能となる.
154. (1) J. R. Klein and M. W. Cole, Surf. Sci. **79**, 269 (1979).
(2) J. R. Klein and M. W. Cole, Surf. Sci. **81**, L319 (1979).
155. (1) S. Yagy, F. Murakami, Y. Kino and S. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys, **37**, 2642 (1998).
(2) A. C. Wight and R. E. Miller, J. Chem. Phys. **109**, 1976 (1998).
156. 実験結果としては示さなかったが, アルカン分子線照射前と照射後に行った He 原子線散乱強度の角度分布計測において, どの場合も図 4.2 や図 4.3 で示した回折散乱分布と同じ分布が得られた. 従ってこのことからもしっかりとアルカン分子線照射に伴う LiF(001) 表面の形態変化が本実験条件では起こらないことが確認された.

157. CH_4 と C_2H_6 の van der Waals半径はそれぞれ 0.258nm と 0.296nm である(従って直径は 0.516nm と 0.592nm) ことが知られている¹⁶¹. なお C_2H_6 の場合は構造異方性が大きい為にこの径の球として取り扱うことは妥当ではない, 構造異方性の影響は 187頁を参照.
158. 入射方位角度の違いにより吸引ポテンシャルが異なる要因は定かではないが, 電荷密度の分布に由来する表面凹凸が入射方位角度によって異なることが明らかとなっているため, 吸引ポテンシャルにも空間的な分布が存在するためであると考えられる. なお, CH_4 に対する LiF表面の吸引ポテンシャルは本研究のデータをもとにした最近の Manson 達の計算¹⁵⁹においても約 50meV と見積もられている.
159. J. R. Manson, (private communication, to be submitted)
160. 衝突における CH_4 の回転モード励起自体は起きていると考えられる(135頁参照). フォノン励起に加えて, 回転モードの励起が起こるため, 散乱 CH_4 のエネルギーは図 4.16 に示したようにフォノン励起のみを考慮している古典的 2 体剛体衝突モデル予測よりもエネルギー損失が多くなる. Wight 達は LiF(100)表面から散乱する入射エネルギー75meV の CH_4 の回転温度を計測し, 240K と報告している¹⁵⁵⁽²⁾. これは並進エネルギー75meV のうち 30meV が回転エネルギーに変換されたことを示している.
161. D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry of Physics, 79th ed. 1988.
162. ここでいう “非弾性衝突へのエネルギー散逸の割合の増加” とは, 衝突分子が解離吸着に到る前に回転励起やフォノン生成によってエネルギーを失う場合¹⁶³や, 解離吸着やエネルギー散逸が衝突時に同時に起こるものと考え, この際に回転エネルギーやフォノン生成に消費するエネルギーが多くなる場合¹⁰⁶⁽¹⁾, の2つが考えられる.
163. L. Diekhöner, H. Mortensen, A. Baurichter, E. Jensen, V. V. Petrunin and A. C. Luntz, J. Chem. Phys. **115**, 9028 (2001).
164. (1) 塚田捷, 物理学 *One Point-21 仕事関数*, 共立出版, 1983.
(2) 塚田捷, 表面科学, **23**, 9 (2002).
(3) 塚田捷, 電界放出の理論的基礎, 早稲田大学材料技術研究所オープンセミナー「電子放出の物理と次世代電子ビームの開発」, 2002年11月12日発表資料.
165. N. D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B **1**, 455 (1970); B **3**, 1215 (1971).
166. H. L. Skriver and N. Rosengaard. Phys. Rev. B **46**, 7157 (1992).
167. D. H. Fairbrother, X. D. Peng, R. Viswanathan, P. C. Stair, M. Trenary and J. Fan, Surf. Sci. **285**, L455 (1993).
168. H. B. Michaelson, J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977).
169. 194頁で述べたように仕事関数はわずかな Step密度の違いによっても変化するため, 他の計測で得られている仕事関数絶対値を用いた議論はあまり意味がない. 従って, ここではあくまでも基準として値を用いており, 相対的な仕事関数差を議論している.
170. G. N. Derry and Z. Ji-Zhong, Phys. Rev. B **39**, 1940 (1989).
171. 散乱断面積は He の入射角度 θ_i に依存するが, その値は単純な幾何学的な取り扱いで解釈でき, $1/\cos \theta_i$ に比例することが知られている⁵⁹.

研究業績

A . 発表論文リスト

- (1) Shinjiro Yagyu, Yasunobu Kino, Toshiyuki Ikeuchi, Tomomi Hiraoka, **Takahiro Kondo** and Shigehiko Yamamoto.
Inelastic collision process of methane and ethane molecules at a Pt(111) surface studied by molecular beam scattering techniques
Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 6910-6914.
- (2) 平岡 知己, 柳生 進二郎, **近藤 剛弘**, 池内 俊之, 山本 恵彦
分子線飛行時間計測法による Pt(111)表面でのアルカン分子の衝突ダイナミクスの研究
真空 **43** (2000) 445-446.
- (3) Tomomi Hiraoka, Shinjiro Yagyu, **Takahiro Kondo**, Toshiyuki Ikeuchi and Shigehiko Yamamoto.
Molecular beam time of flight analysis on the reaction dynamics of alkane molecules interacting with a Pt(111) surface
Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 612-615.
- (4) Takashi Tomii, **Takahiro Kondo**, Tomomi Hiraoka, Toshiyuki Ikeuchi, Shinjiro Yagyu and Shigehiko Yamamoto
Time-of-flight measurement of CH₄ molecules Rainbow-scattered from a LiF(001) surface
J. Chem. Phys. **112** (2000) 9052-9057.
- (5) **Takahiro Kondo**, Takashi Tomii, Tomomi Hiraoka, Toshiyuki Ikeuchi, Shinjiro Yagyu and Shigehiko Yamamoto
Inelastic collision processes of CH₄ and C₂H₆ molecules at highly-corrugated surfaces studied by the molecular beam scattering technique
J. Chem. Phys. **112** (2000) 9940-9948.
- (6) **近藤 剛弘**, 柳生 進二郎, 平岡 知己, 池内 俊之, 山本 恵彦
CH₄分子により修飾された Pt(111)表面の仕事関数
真空 **43** (2000) 745-749.
- (7) **Takahiro Kondo**, Hiroyuki Kozakai, Takashi Sasaki, and Shigehiko Yamamoto
Dynamics and thermal stability of Cs super-structures on a Pt(111) surface
J. Vac. Sci. Technol. **A6** (2001) 2866-2869.

研究業績

- (8) **Takahiro Kondo**, Takashi Tomii, Shinjiro Yagyu and Shigehiko Yamamoto
Rainbow scattering of CH_4 and C_2H_6 molecular beams from a LiF(001) surface:
Dependence on incident kinetic energy and molecular anisotropy
J. Vac. Sci. Technol. **A19** (2001) 2468-2470.
- (9) Takashi Tomii, **Takahiro Kondo**, Shinjiro Yagyu and Shigehiko Yamamoto
Speed distribution of molecular beam scattered through chattering collision on a LiF(001)
surface
J. Vac. Sci. Technol. **A19** (2001) 675-680.
- (10) **Takahiro Kondo**, Hiroyuki Kozakai, Takashi Sasaki, Shinjiro Yagyu and Shigehiko
Yamamoto
Formation and destruction dynamics of Cs monolayer on a Pt(111) surface
Proc. 6th Int. Symp. on Advance Physical Fields (Growth of Well-defined Nanostructures)
(2001) 216-221.
- (11) **Takahiro Kondo**, Takashi Sasaki, and Shigehiko Yamamoto
Dissociative chemisorption of CH_4 on a cesiated Pt(111) surface studied by supersonic
molecular beam scattering techniques
J. Chem. Phys. **116** (2002) 7673-7684.
- (12) **近藤 剛弘**, 佐々木 崇, 山本 恵彦
Pt(111)表面での CH_4 分子の解離吸着反応に及ぼす Cs 吸着の影響と反応過程
真空 **45** (2002) 498-502.
- (13) **Takahiro Kondo**, Takashi Sasaki, and Shigehiko Yamamoto
Molecular beam study of CH_4 oxidation on a Pt(111)-(2x2)-O surface
J. Chem. Phys. **118** (2003) 760-767.
- (14) **近藤 剛弘**, 佐々木 崇, 山本 恵彦
超音速分子線技術を用いた Pt(111)-(2x2)-O 表面と CH_4 分子との相互作用に関する
研究
表面科学 (投稿中).
- (15) **Takahiro Kondo**, Takashi Tomii, and Shigehiko Yamamoto
Inelastic scattering processes of Alkane molecules from LiF(001) surface
(準備中).

B . 学会発表リスト

- (1) **近藤 剛弘**, 柳生 進二郎, 平岡 知己, 池内 俊之, 山本 恵彦
CH₄分子により修飾されたPt(111)表面の仕事関数
日本真空協会, 第40回真空に関する連合講演会, 機械振興会館(東京), (1999.11.12)
- (2) 平岡 知己, 柳生 進二郎, **近藤 剛弘**, 池内 俊之, 山本 恵彦
飛行時間計測法によるPt(111)表面でのアルカン分子の衝突ダイナミクスの研究
真空協会, 第40回真空に関する連合講演会, 機械振興会館(東京), (1999.11.12)
- (3) 佐々木 正洋, 山田 洋一, 荻原 祐介, 小酒井 洋行, **近藤 剛弘**, 柳生 進二郎,
山本 恵彦
アルカン分子の解離に伴う炭素系吸着種の微視的工作関数
第28回表面科学研究会 - 電子・振動ダイナミクスと表面反応制御 -, 金属材料
技術研究所(つくば市), (2000.2.3)
- (4) **近藤 剛弘**, 富井 貴志, 平岡 知己, 池内 俊之, 柳生 進二郎, 山本 恵彦
分子線散乱法を用いた凹凸表面におけるCH₄およびC₂H₆分子の非弾性散乱過程に
関する研究
応用物理学会, 第47回物理学関連連合講演会, 青山学院大学(東京), (2000.3.28)
- (5) 富井 貴志, **近藤 剛弘**, 平岡 知己, 池内 俊之, 柳生 進二郎, 山本 恵彦
LiF(001)表面からレインボー散乱されたCH₄分子の飛行時間計測に関する研究
応用物理学会, 第47回物理学関連連合講演会, 青山学院大学(東京), (2000.3.28)
- (6) 富井 貴志, **近藤 剛弘**, 柳生 進二郎, 山本 恵彦
LiF(001)表面で一時トラップされた超音速C₂H₆分子線の散乱飛行時間計測
応用物理学会, 第61回応用物理学会学術講演会, 北海道工業大学(北海道),
(2000.9.5)
- (7) **Takahiro Kondo**, Takashi Tomii, Shigehiko Yamamoto
Rainbow Scattering of Methane and Ethane Molecular Beams from a LiF(001) Surface:
Dependencies on Incident Kinetic Energy and Molecular Anisotropy
American Vacuum Society, AVS 47th International Symposium, Boston (USA),
(2000.10.4)
- (8) Takashi Tomii, **Takahiro Kondo**, Shinjiro Yagyu, Shigehiko Yamamoto
Speed Distribution of Ethane Molecular Beam Reflected after Temporary Trapping on a
LiF(001) Surface
American Vacuum Society, AVS 47th International Symposium, Boston (USA),
(2000.10.4)
- (9) **近藤 剛弘**, 富井 貴志, 柳生 進二郎, 山本 恵彦
LiF(001)表面におけるCH₄及びC₂H₆分子のレインボー散乱 - 入射エネルギーと分
子形状の異方性の影響 -

- 日本表面科学会, 第20回表面科学講演大会, 早稲田大学, (2000.11.29)
- (10) **Takahiro kondo**, Hiroyuki Kozakai, Takashi Sasaki, Shinjiro Yagyu, Shigehiko Yamamoto
Formation and destruction dynamics of Cs monolayer on a Pt(111) surface
6th International Symposium on Advanced Physical Fields, National Research Institute for Metals
(Tsukuba), (2001.3.9)
- (11) **近藤 剛弘**, 小酒井 洋行, 佐々木 崇, 柳生 進二郎, 山本 恵彦
He原子線散乱法を用いたPt(111)表面上におけるCs単原子層の動的変化計測
応用物理学会, 第48回物理学関連連合講演会, 明治大学(東京), (2001.3.29)
- (12) 小酒井 洋行, **近藤 剛弘**, 佐々木 崇, 柳生 進二郎, 山本 恵彦
Pt(111)表面に吸着した単原子層Cs超構造の熱的安定性
応用物理学会, 第48回物理学関連連合講演会, 明治大学(東京), (2001.3.29)
- (13) **近藤 剛弘**, 小酒井 洋行, 佐々木 崇, 山本 恵彦
Pt(111)表面上における単原子層Cs超構造の形成・消滅のダイナミクス
第2回表面エレクトロニクス研究会, 理化学研究所・大河内記念ホール(埼玉)
(2001.7.26)
- (14) **Takahiro Kondo**
Modification of Surface Structures by Molecular Beam Techniques
Tsukuba Advanced Research Alliance seminar, (Tsukuba), (2001.8.8)
- (15) 佐々木 崇, **近藤 剛弘**, 山本 恵彦
Cs単原子層吸着によるPt(111)表面上におけるCH₄分子の解離反応の抑制
日本真空協会, 第42回真空に関する連合講演会, 機械振興会館(東京), (2001.10.19)
- (16) **近藤 剛弘**, 佐々木 崇, 森 大輔, 山本 恵彦
Pt(111)-(2x2)-O表面上におけるCH₄分子の解離酸化反応
応用物理学会, 第49回物理学関連連合講演会, 東海大学(神奈川), (2002.3.29)
- (17) 佐々木 崇, **近藤 剛弘**, 山本 恵彦
Cs/Pt(111)表面でのCH₄分子の解離吸着反応
応用物理学会, 第49回物理学関連連合講演会, 東海大学(神奈川), (2002.3.29)
- (18) **Takahiro Kondo**, Takashi Sasaki, Daisuke Mori and Shigehiko Yamamoto
Dissociative oxidation of CH₄ on a Pt(111)-(2x2)-O surface studied by thermal energy He atom scattering technique
7th international conference on nanometer-scale science and technology + 21st european conference on surface science (NANO-7 / ECOSS-21) (Malmö, Sweden) June 24-28, (2002)
- (19) **Takahiro Kondo**, Hiroyuki Kozakai, Takashi Sasaki, and Shigehiko Yamamoto
Dynamics and thermal stability of Cs super-structures on a Pt(111) surface

研究業績

The Joint 15th International Vacuum Microelectronics Conference (IVMC) and 48th International Field Emission Symposium (IFES) (IVMC & IFES 2002) (Lyon, France) July 7-11, (2002)

- (20) 近藤 剛弘, 佐々木 崇, 森 大輔, 山本 恵彦
Pt(111)-(2x2)-O 表面における CH_4 及び C_2H_6 の酸化過程における炭素原子の引き抜き反応
応用物理学会, 第 63 回物理学関連連合講演会, 新潟大学 (新潟), (2002.9.25)
- (21) 近藤 剛弘, 佐々木 崇, 森 大輔, 山本 恵彦
分子線散乱法を用いた Pt(111)-(2x2)-O 表面と CH_4 の相互作用に関する研究
日本表面科学会, 第 22 回表面科学講演大会, 早稲田大学 (東京), (2002.11.28)
- (22) 近藤 剛弘, 森 大輔, 岡田 隆太, 山本 恵彦
飛行時間計測法による超音速 H_2O 分子線の並進エネルギー分布計測
応用物理学会, 第 50 回物理学関連連合講演会, 神奈川大学 (神奈川), (2003.3)

謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始激励と懇切丁寧な指導をしていただきました山本恵彦教授に心より深く感謝と御礼を申し上げます。山本先生には分子線散乱という大変興味深い研究分野を教えていただき，研究活動において多くの議論や適切な助言をしていただきました。活発で有意義な価値のある研究活動を行う様々な環境を与えていただきましたことを重ねて深く感謝いたします。

筑波大学物理工学系 佐々木正洋助教授には，実験方法や実験結果の解釈にあたり，多くの活発な議論と有益な助言及び励ましをいただきました。深く感謝いたします。

本論文の作成に当り，細部までご検討頂き，貴重なご教授を頂きました筑波大学物理工学系 浅野侑三教授，同学系 喜多英治教授，同学系 工藤博教授，筑波大学物質工学系 国森公夫教授，同学系 中村潤児助教授に心から感謝いたします。

デンマーク滞在を受け入れて頂き，セミナーの機会を設けて頂き，本研究に対する有益な議論ならびに貴重な助言を頂きました Ib Chorkendorff 教授 (Technical University of Denmark) に深く感謝いたします。イギリス滞りの折り，セミナーの機会を設けて頂き，本研究に対する有益な議論ならびに貴重な助言を頂きました Andrew Hodgson 教授 (The University of Liverpool, UK) に深く感謝いたします。本研究に対する有益な議論ならびに貴重な助言を頂きました，Joseph R. Manson 教授 (Clemson University, USA)，Alan C. Luntz 教授 (The University of Southern Denmark) に御礼を申し上げたいと思います。

日立製作所中央研究所 三宅竜也博士には，実験結果の解釈について議論をさせていただきました。御礼を申し上げたいと思います。また，学会や研究会などで活発な議論や貴重なご指摘，及び励ましをして頂きました，川合真紀博士 (理化学研究所)，大島忠平教授 (早稲田大学理工学部)，岡野達雄教授ならびに Wilson A. Diño 博士 (東京大学生産技術研究所)，楠勲教授ならびに高岡毅助手 (東北大学多元物質科学研究所)，松本吉泰教授 (総合研究大学院大学)，松島龍夫教授 (北海道大学触媒化学研究センター)，酒井明教授ならびに黒川修助手 (京都大学メゾ材料研究センター)，北島正弘博士ならびに矢田雅規博士 (物質材料研究機構)，寺岡有殿博士ならびに吉越章隆博士 (原子力研究所放射光科学研究センター)，吉武道子博士 (物質材料研究機構) に深く感謝いたします。

大阪大学三浦良雄博士，及び筑波大学物理学系博士課程久保敦さんには，学会活動において議論や助言を頂き，様々な相談に乗っていただきました。深く感謝致します。Martin Johansson 博士及び Mika Hirsimäki 博士 (Technical University of Denmark) にはデンマーク滞りの折り大変お世話になりました。感謝いたします。Wolfgang Theis 博士 (Freie Universität Berlin) 及び Anders F. Carlsson 博士 (Fritz-Haber-Institut der Max-

謝辞

Planck-Gesellschaft) にはドイツ滞在の折り大変お世話になりました。感謝いたします。Karl-Heinz Rieder教授(Freie Universität Berlin) にはベルリンの滞在を受け入れて頂きました。深く感謝いたします。

筑波大学物理工学系 淀縄文男技官, 同学系 中原繁男技官, 同学系 大石健一技官, 筑波大学構造工学系 中島孝技官, をはじめとする技官の方々, 及びガラス加工センターの先生には, 実験装置の修理や改造などにおいて様々な面で協力をしていただきました。深く感謝いたします。

本研究の初期段階において懇切なご指導を賜りました柳生進二郎博士(物質材料研究機構) 及び木野康信さん(浜松ホトニクス) に心より深く感謝いたします。平岡知己さん(日本電気), 池内俊之君(東京エレクトロン), 富井貴志君(オークヴィレッジ) 小酒井洋行君(アイシン・エイ・ダブリュ) には, 本研究の初期段階において共に実験をしていただき, 結果の解析や解釈にあたり大変お世話になりました。深く感謝いたします。五十嵐洋一君(日本電気), 尾関幸太さん(三菱化学) には, 本研究の初期段階において数々の提案, 助言, 励ましをいただきました。深く感謝いたします。筑波大学大学院理工学研究科の佐々木崇君, 筑波大学第三学群工学基礎学類の森大輔君と岡田隆太君には共に実験をしていただき, 議論をして頂きました。感謝いたします。

筑波大学大学院工学研究科物理工学専攻の山田洋一君, 数理物質科学研究科物質創成先端科学専攻の宮健太君, Asawin Sinsarp君, 佐藤貴伸君, 中井力君, 中村万代香さん, 理工学研究科の才田守彦君, 小堀繁君, 平山裕子さん, 筑波大学第三学群工学基礎学類の植田寛和君, 伊藤友希さんには様々な協力をしていただきました。感謝いたします。小澤亮博士(福島県立医科大学講師) や, 喜多久恵さん(東芝), Kaykahm K.Nabhanさん (Probe Technology S.A.S. France), 荻原裕介君(凸版印刷) をはじめとする山本・佐々木研究室の卒業生の方々には, 研究や実験に関する様々な助言をしていただきました。深く感謝いたします。

研究遂行にあたり, 日本育英会, Center for Tsukuba Advanced Research Alliance (TARA)の Junior Research Assistant Training 制度, 及び筑波大学大学院工学研究科の Teaching Assistant制度の支援を頂きました。

最後に, 学生生活を支援してくださり, いつもあたたかく見守ってくださった私の両親と姉, 内藤裕史先生と奥様に深く感謝いたします。

2003 年 3 月
筑波大学大学院 工学研究科
物理工学専攻
近藤 剛弘

Summary

The aim of this work is to create new industrial and functional materials by controlling surface chemical reactions by applying a supersonic molecular beam technique. As a beginning, the role of the surface electronic structure and the atomic level corrugation in the surface chemical reaction has experimentally been investigated in detail.

In order to understand the role of surface electronic structures in gas-surface interactions, an electronically modified Pt(111) surface has been prepared by adsorbing either cesium or oxygen atomic mono-layer. The interactions of a supersonic methane molecular beam with the modified surface is then investigated in detail. It is found that the methane molecules with enough energy to overcome the activation barrier for dissociation can no longer dissociate on a cesiated Pt(111) surface. As a result of the work function reduction by Cs adsorption, the repulsive portion of the interaction potential associated with methane and the surface extends towards vacuum side to make the collision to take place far away from the surface, causing the suppression of methane dissociative chemisorption. Contrary to Cs, oxygen adsorption is found to enhance the methane reactivity on the Pt(111) surface. Methane irradiation is found to completely remove oxygen atoms from the surface via oxidation reaction, $\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$. From a molecular beam studies with variable kinetic energy, the reaction is found to be translationally activated.

From the angular intensity and the time-of-flight distributions of scattered methane, there is no significant difference found in the collision dynamics of methane on Pt(111), cesiated Pt(111), and Pt(111)-(2x2)-O, suggesting that the corrugation of the potential energy surface is not large enough in this case to produce a quantitative difference in collision dynamics.

In order to understand the role of atomic level corrugation in the inelastic collision process, the interaction between alkane (methane and ethane) molecular beams and chemically inert, but highly corrugated LiF(001) surface is investigated. It is found that the inelastic collision dynamics of alkane molecules with LiF(001) surface is qualitatively understood by the simple classical binary collision models by considering molecular structural and potential energy corrugation anisotropies of the surface.

Acknowledgments

First of all, I would like to express a deep gratitude to my supervisor, Professor Shigehiko Yamamoto (University of Tsukuba) for guiding me to this interesting research field of molecular beam scattering, his valuable instructions, many fruitful comments, advices, suggestions, and for continuous encouragement.

I also would like to deeply appreciate Associate Professor Masahiro Sasaki (University of Tsukuba) for his many fruitful comments, suggestions and continuous encouragement .

I would like to thank Professor Yuzo Asano (University of Tsukuba), Professor Eiji Kita (University of Tsukuba), Professor Hiroshi Kudo (University of Tsukuba), Professor Kimio Kunimori (University of Tsukuba), and Associate Professor Junji Nakamura (University of Tsukuba) for their critical advice in details and fruitful comments to my work.

I would like to express my deep appreciation to Professor Ib Chorkendorff (Technical University of Denmark) for providing me a chance to give a seminar during my stay in Denmark, his valuable comments, advices, fruitful suggestions and hospitality. I would also like to extend my deep appreciation to Professor Andrew Hodgson (The University of Liverpool, UK) for providing me a chance to give a seminar during my stay in the United Kingdom, his valuable comments, advices, fruitful suggestions and hospitality. I would like to thank Professor Alan C. Luntz (The University of Southern Denmark) and Professor Joseph R. Manson (Clemson University, USA) for their valuable comments, advices and fruitful suggestions.

I would like to thank Dr. Tatsuya Miyake (Central research laboratory, Hitachi,Ltd.) for his fruitful discussions and advices. I would also like to thank Dr. Maki Kawai (RIKEN), Professor Chuhei Oshima (Waseda University), Professor Tatsuo Okano (University of Tokyo), Dr. Wilson A. Diño (University of Tokyo), Professor Isao Kusunoki (Tohoku University), Dr. Takashi Takaoka (Tohoku University), Professor Yoshiyasu Matsumoto (The Graduate University for Advanced Studies), Professor Tatsuo Matsushima (Hokkaido University), Professor Akira Sakai (University of Kyoto), Dr. Shu Kurokawa (University of Kyoto), Dr. Masahiro Kitajima (National Institute of Materials Science, NIMS), Dr. Masanori Yata (NIMS), Dr. Yuden Teraoka (Japan Atomic Reserch Institute), Dr. Akitaka Yoshigoe (Japan Atomic Reserch Institute), and Dr. Michiko Yoshitake (NIMS), for their fruitful discussions and comments.

I would like to thank Dr. Martin Johansson (Technical University of Denmark) and Dr. Mika Hirsimäki (Technical University of Denmark) for their valuable discussions and kind hospitality during my stay in Denmark. I would like to thank Dr. Wolfgang Theis (Freie Universität Berlin) and Dr. Anders F. Carlsson (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-

Acknowledgments

Gesellschaft) for their valuable discussions and kind hospitalities during my stay in Germany. I would like to thank Professor Karl-Heinz Rieder (Freie Universität Berlin) for provided me an opportunity to stay in Berlin.

Thanks are also extended to Dr. Yoshio Miura and Dr. Atsushi Kubo, for their valuable discussions and continual encouragement.

I also express many thank to Mr. Fumio Yodonawa, Mr. Shigeo Nakahara, Mr. Kenichi Oishi, and Mr. Takashi Nakajima (all technical staff members of the University of Tsukuba) for their technical help and supports.

I owe my special thanks to Dr. Shinjiro Yagyu (NIMS) and Mr. Yasunobu Kino for their instructions and helps at the early stage of this work. Special thanks are due to Mr. Tomomi Hiraoka (NEC), Mr. Toshiyuki Ikeuchi (Tokyo Electron), Mr. Takashi Tomii (Oak village), Mr. Hiroyuki Kozakai (AISIN AW) for their help and discussions at the early stage of this work. Many thanks are also extended to Mr. Yoichi Ikarashi (NEC) and Mr. Kota Ozeki (Mitsubishi Chemicals) for their many advices and continuous encouragement at the early stage of this work. I thank Mr. Takashi Sasaki (my colleague graduate student of the University of Tsukuba), Mr. Daisuke Mori, and Mr. Ryuta Okada (undergraduate students of the University of Tsukuba) for their help and many discussions.

Special thanks are extended to Mr. Yoichi Yamada, Mr. Kenta Miya, Mr. Asawin Sinsarp, Mr. Takanobu Sato, Mr. Chikara Nakai, Miss Mayoka Nakamura, Mr. Morihiko Saida, Mr. Shigeru Kobori, Ms. Hiroko Hirayama, Mr. Hirokazu Ueta, Miss Yuki Ito (my colleague graduate students of the University of Tsukuba) for their many discussions. I also want to thank Dr. Ryo Ozawa (Fukushima Medical University), Miss Hisae Kita (Toshiba), Ms. Kaykahm K.Nabhan (Probe Technology S.A.S. France), Mr. Yusuke Ogiwara (Toppan Printing) and other members of the Yamamoto & Sasaki Laboratory for their discussions and comments.

I have been financially supported by the Japan scholarship foundation, Junior Research Assistant Training program of the Center for Tsukuba Advanced Research Alliance, and Teaching Assistantship of the Doctoral Program in Engineering of the University of Tsukuba.

Finally, I would like to thank my dear parents, my dear sister and Dr. and Mrs. Hiroshi Naito for their love, support and continuous encouragement.

2003 March
Institute of Applied Physics
University of Tsukuba
Takahiro Kondo