

## 第9章 結論及び今後の課題

本章では、本研究の結論と残された今後の課題について述べる。

### 9.1 結論

これまで分子と表面との相互作用の研究並びに、単色分子線によって作成された表面構造及び物性の評価の研究を行ってきた。以下に本研究で明らかになったことについて示す。

#### 9.1.1 単色分子線散乱装置の開発 (第4章)

高輝度、高単色性及び高空間分解能を有する超音速分子線装置の開発を行った。分子線流量が $2.7 \times 10^{19}$  atom/sr/s, エネルギー分散 ( $\Delta E/E$ ) 5%で、入射エネルギーを大幅に変化させることが可能な分子線源を開発を行った。また、装置の空間分解能 $\Delta\theta$ が $0.5^\circ$ 以下で、干渉性の高い装置である。この装置を用いてLiF(001)表面でのHe原子線回折散乱実験を行った結果、高次の回折散乱が測定できることを示した。飛行時間測定法によるエネルギー損失測定からHe/LiFのフォノン分散関係が得られ、本装置が高精度の装置であることを示した。また、非常に強度の小さい散乱分子の飛行時間分布をS/N比よく尚かつ $20\mu\text{s}$ 以下の高時間分解能にて測定を行うために、新たに相互相関変調器を開発し、Pt(111)表面及びLiF(001)表面から散乱するアルカン分子の速度分布測定を実現した。

#### 9.1.2 $\text{CH}_4$ 分子のLiF(001)表面での非弾性散乱計測 (第6章)

入射エネルギー $190\sim 500\text{meV}$ の $\text{CH}_4$ 分子線の清浄なLiF(001)表面での散乱強度及び散乱速度の角度分布測定をPotential Energy Surfaceの異なる[110]及び[100]の2つの方位入射にて行った。入射方位の違いによって全く異なる散乱強度の角度分布を示し、周期的なポテンシャル凹凸振幅の違いによって非弾性散乱過程が全く異なることを明らかにした。[110]方位入射における散乱強度の角度分布は、Hard Cube Model(HCM)において実効的な質量が重い表面を仮定することで定性的に解釈することができることを示した。一方、原子列の粗な[100]方位入射における散乱強度の角度分布では、散乱角度に対し2つ散乱強度の極大が観測された。これは、ArやNeなどの希ガス分子と周期的凹凸の大きい表面で観測されるレインボー散乱と同じものと考えられ、 $\text{CH}_4$ で分子で初めてレインボー散乱を測定した。この分布形状は、HCMに周期的凹凸を取り入れたモデルであるWashboard Model(WBM)を用いることで表面温度依存性については、定性的に解釈できることが分かったが、入射エネルギー依存性に関してはWBMのみでは定性的に解釈することはできなかった。分子と表面に働く吸引力(attractive force)をこのモデルに取り入れることで定性的に説明できることが分かった。一方、得られた散乱速度分布については、散乱角度に対し速度の極値と変曲点があり、WBMによってある角度範囲で定性的に説明できること

が分かった。

### 9.1.3 アルカン分子線のPt(111)表面での反応ダイナミクス (第7章)

#### (1) 解離過程

入射エネルギー190~700meVの $\text{CH}_4$ 及び $\text{C}_2\text{H}_6$ 分子線を試料温度400~800KのPt(111)表面に入射角 $45^\circ$ で入射しアルカン分子の希釈で用いているHe原子線の鏡面反射強度の照射時間依存性(MB-TEAS法(t-Plot))を用いて解離過程の計測を行った。両分子共に入射エネルギーの増加と共にHeの減衰が増加することからこの反応が活性化障壁をもつ解離プロセスであることが明らかになった。試料温度400Kでは、入射分子の構造に関係なく両分子の解離確率は同程度であるが、800Kでは、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 分子の方が $\text{CH}_4$ よりも解離率が高いことが分かった。それぞれの入射エネルギーの異なる分子を400Kの試料に照射した表面を用い、He原子線鏡面反射強度の試料温度依存性(DW-Plot)の測定を行った。入射分子が異なるにも関わらず得られたスペクトルは同じ試料温度で強度の増加が見られることから、反応生成物は同じであることが明らかになった。また試料温度400Kでの吸着種が430Kから630Kで解離・脱離することが分かった。DW-Plot, LEED及びAES測定の結果から試料温度800Kでは、単原子層グラファイトが、600Kでは hidrocarbon が、400Kでは $\text{CCH}_3$ 基が析出していることが分かった。t-Plotの表面温度依存性の結果は、表面温度の増加に対し一様にHe強度が減少を示さないが、炭素のAESピーク強度は増加する。このことから、吸着種間で相互作用が働き実効的にHe原子線に対する吸着物の散乱断面積が変化していると判断した。特に400Kでは、解離生成物である $\text{CCH}_3$ 基の間には斥力が働き、800Kの解離生成物であるグラファイトの間には、引力が働いていることが明らかになった。

#### (2) 非弾性散乱過程

##### (A) 散乱強度の角度分布

入射エネルギー190~700meVの $\text{CH}_4$ 及び $\text{C}_2\text{H}_6$ 分子線を試料温度400~800KのPt(111)表面での散乱強度の角度分布の測定を行った。両分子とも入射分子が一度吸着し脱離した時に示すコサイン分布は、観測されなかったことから直接非弾性散乱であることが明らかになった。低い入射エネルギーでの散乱強度分布の表面温度変化の結果は、HCMによって定性的に解釈できることが明らかになった。分布の半値幅のモデルの予測よりも広がっていることから、分子が表面との衝突によって内部モードを励起したと考えられる。 $\text{CH}_4$ と $\text{C}_2\text{H}_6$ の非弾性散乱の違いは、分子の質量のみに依存し構造にはそれほど依存しないことが明らかになった。入射分子の表面フォノンへのエネルギー散逸の割合をHCMに基づいて計算を行った結果、 $\text{C}_2\text{H}_6$ の方が $\text{CH}_4$ よりも多く散逸し、両分子とも試料温度の上昇によってその散逸の割合が減少することが分かった。また、入射エネルギーの増加に伴って表面で解離した解離生成物によって表面が変化したためHCMの計算予測と大きくずれることが明らかになった。これらは、解離生成物によるミクロなラフネスによる入射分子の表面接線方向へのエネルギーの散逸と、実効的な表面原子質量

の減少による入射分子の多重衝突の効果を考えることによって説明できることが明らかになった。

### (B) 散乱速度分布

入射エネルギー190~700meVの $\text{CH}_4$ 及び $\text{C}_2\text{H}_6$ 分子線を試料温度400~800KのPt(111)表面において、入射角及び散乱角 $45^\circ$ の等角散乱条件での散乱飛行時間分布を測定した。すべての飛行時間分布は、入射の飛行時間分布に比べ速度を失っており分布幅が広がっているが、表面での完全な熱緩和成分であるMaxwell分布がないことから直接非弾性散乱が支配的であることが明らかになった。両分子の飛行時間分布には、表面との衝突によって振動モードを励起したときに現れると予測される位置にピークが現れていないことから、衝突による振動モードの励起はないことが分かった。実験結果から得られたドリフト速度とビーム温度は、両分子とも入射エネルギーに対してHCMによって定性的に解釈できることが明らかになった。しかしながら、モデルの予測よりもドリフト速度は遅くビーム温度は高いことから、衝突によって回転モードが励起されていると考えられる。 $\text{C}_2\text{H}_6$ 分子の方が $\text{CH}_4$ よりもモデルの予測とのずれが大きいことから非対称構造をもつ $\text{C}_2\text{H}_6$ 分子が表面との衝突によって、表面特有の回転モード(カートホイールモード)を励起したと考えられる。また、両分子とも入射エネルギーが増加することでモデルからのずれが大きくなるが、これは解離生成物による表面マイクロなラフネスの増加による表面垂直方向の速度の接線方向への速度の散逸と、多重衝突による不完全なエネルギー緩和による効果によって解釈できることが明らかになった。

### (3) 反応ダイナミクス

解離過程の結果から、試料温度400Kでは、入射分子に関係なく両分子の解離確率は同程度であるが、800Kでは、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 分子の方が $\text{CH}_4$ よりも解離率が高いことを示した。非弾性散乱の結果からは、 $\text{C}_2\text{H}_6$ は、 $\text{CH}_4$ よりも多くのエネルギーを表面フォノン散逸し、試料温度上昇によって両分子ともフォノンへの散逸エネルギーが減少することを示した。また、 $\text{C}_2\text{H}_6$ は、 $\text{CH}_4$ よりも多く回転モードを励起し、試料温度上昇によって両分子とも回転モードをより多く励起することを示した。試料温度の変化による $\text{CH}_4$ と $\text{C}_2\text{H}_6$ の解離確率の変化は、 $\text{CH}_4$ よりも解離バリアの低いと考えられる $\text{C}_2\text{H}_6$ の試料温度に依存した非弾性成分、特にフォノンへのエネルギーの散逸を考えることで解釈できることを示した。

#### 9.1.4 $\text{CH}_4$ 分子によるPt(111)修飾表面の物性評価

入射エネルギー500meVの $\text{CH}_4$ 分子線を試料温度400~800Kの表面に照射し、その照射表面の炭素吸着量をAES電子分光法でその仕事関数分布を接触電位差法によって測定を行った。その結果、修飾範囲は分子線衝突位置付近のみで起きていることが分かった。また、解離生成物の取る構造によって吸着種と表面との間の電荷移動によって形成される電気双極子の大きさが変化することにより仕事関数値が異なることが明らかになった。

## 9.2 今後の課題

### 化学反応場の探索

我々が行ってきた研究から、マクロレベルに表面修飾（反応）をとらえることができたが、反応が表面均一に起こっているか、または、ステップ領域で起こっているかなど反応が表面のどの部分で起こっているかは不明であることも分かった。また、局所物性についても当然不明である。従って、この反応と物性をミクロレベル（局所的）に解析していくことが今後重要であると考えられる。これらの問題を解明するには、STMを基礎とした技術と単色分子線技術の複合によって可能であると考えられる。また、表面物性量の多くは、一般にマクロな物性量である。従って、ミクロレベルでの物性、特に仕事関数の解析は、マクロ物性量の発現機構の解明にも大きく寄与すると考えられる。さらに、仕事関数は、反応活性度（反応性）と相関があることが指摘されている<sup>9)</sup>。より詳細にその相関性を見いだすことによって、ミクロ領域での反応活性度の知見も得られると考えられる。

### 反応ダイナミクス

我々は、気体分子-表面の反応に関する実験を行ってきたが、そのダイナミクスの解明にはまだ疑問点が多く残ることも明らかになった。まず、解離過程や非弾性散乱過程の入射角度依存性である。今回用いたPt(111)単結晶は、比較的平坦であるため解離反応や非弾性散乱には影響しないと考えられるが、平坦でない表面では、入射角度が反応に重要な役割を果たすと考えられる。また、本実験では制御をしていない入射分子線の初期の振動状態の依存性である。これは2次元のPotential energy surfaceを考えた場合、乗り越えなければならない鞍点が表面に近づく前にあるか後にあるかによって初期の振動状態の効果が重要になる。最近レーザーを用いた入射CH<sub>4</sub>分子の振動状態励起に対するNi(100)表面上での解離率の実験報告がある<sup>10)</sup>。これによれば、C-H Stretchingモードを約20%励起すると、解離率が実に1600倍増加することが、またdeformationモードでは、約3倍増加することを報告している。しかしながら、この結果に対するメカニズムの提起はなく、非弾性散乱の実験は未だ行われていない。また、散乱分子の内部励起分布に関しては、一部の分子(H<sub>2</sub>, NO, CO)をのぞいては、ほとんど実験が行われていない。解離・吸着過程と非弾性散乱過程の実験研究が進むにつれより詳細な反応ダイナミクスが明らかになると考えられる。

### 反応分子線による機能表面の作成

我々が行ってきた実験では、残念ながら従来では作成できない特異な機能表面を作成することができなかった。しかしながらこの分子線技術を用いれば高輝度で分子の並進エネルギーや振動エネルギー又は、方向性をそろえることが可能である。最近では、非常に大きい分子を分子線源として用い機能表面を作成したという報告がある。今後、この技術を用いて従来では得られない機能表面をつくれる可能性があると考えられる。

#### He原子線による強磁場及び強電界場での物質表面の構造観測

化学反応が磁場（スピン）の効果によって制御できることが明らかになりつつある。磁場及び電場中では、電子やイオンでは影響を受けてしまい物質の構造や反応過程などの計測は不可能である。しかしながら、He原子線は、中性の粒子であるため電場や磁場の影響を受けない。この技術を用いることで電場・磁場中での物質構造及び反応過程の計測が可能になると考えられる。また、磁場・電場の効果と超音速反応分子線の技術を結びつけることでこれまでにない機能表面の作成できる可能性があると考えられる。

## 第9章 参考文献

- 1) 宮崎栄三著, 日本表面科学会編, 「表面科学からみた触媒分子設計」.
- 2) A. L. Utz, L. B. F. Juurlink, R. R. Smith, C. L. DiCologero: Proc. 47th. Int. Symp. NANO 6, American Vacuum Society, Boston, 2000, p.126.