

# 第1章 序論

近年、人工格子を使った量子井戸型半導体デバイス、超伝導デバイス、高透磁率薄膜ヘッド材料等の無機材料やきわめて薄い有機薄膜も用いた非線形光学材料が開発されている。これらに用いる薄膜の厚さは原子層オーダーに近づきつつあり、表面の占める割合が増してきている。この傾向は半導体デバイスにおいて特に顕著である。微粒子を用いる触媒材料においては、粒子寸法の減少と共に表面の役割が大きくなるのは幾何学的にも明らかである。

従来表面は固体材料のごく一部に過ぎずバルクの延長の特性を持った一つの状態として位置付けられてきた。表面特異な特性が材料物性全体を決定付ける分野が注目されるように従い、原子層オーダーあるいは原子レベルの表面研究の重要性が認識されてきている。

固体表面のマクロな物性（仕事関数、導電性、超伝導性、金属-半導体-絶縁物遷移、表面潤滑、表面化学活性度等）は表面の単原子層オーダーの構造（幾何構造、フォノン構造及び電子構造）と深い関わりを持っている。従って、単原子層オーダーの構造を理解し、また人工的に構造を作り、これにより表面マクロ物性を制御できるならば、従来不可能あるいは困難とされてきた電子放出材料等の新機能材料の開発や、高機能触媒材料等の創製等も実現される可能性がある。

表面原子構造の修飾をミクロなレベルで行い表面物性を意のままに獲得しようとする試みがある。その一つが微細加工技術による表面構造の加工である。しかしながら、分子線エピタキシ等によって作成した原子層オーダーの薄膜を電子線や、X線を用いて加工する手法では原子レベルの表面構造修飾は不可能である。もう一つの極端な手法がSTM技術を用いる表面加工である。この手法による原子レベルでの表面構造の加工の可能性がすでに報告されているが、まだデモンストレーションの域を出ていないのが現状である。そこで本研究の目標は、分子線散乱技術を用いて通常の熱平衡プロセスでは得ることのできない表面の構造を形成し、その構造を無擾乱・非破壊にて計測することである。

超音速分子線散乱技術を用いるその理由の第一は、反応種として分子線の種類やエネルギーや状態を自在に制御できることにより、動特性に関する情報を獲得したり、分子線構成元素からなる非平衡な表面構造を人為的に作り出す事も可能になることである。第二は分子線が無擾乱で最表面に敏感な計測手段であることである。これはきわめてデリケートで特異な表面構造を解析する上できわめて重要なことである。

本研究の表面修飾の概略図を図1.1.1に示す。気相の分子が固体表面に衝突する際に、運動エネルギーがある閾値（解離に必要なポテンシャル障壁）を越えた分子は、この衝突によって吸着解離する。このようにして解離した分子の成分元素は一部は気相に戻り、一部は固体表面の解離場所に堆積する。ポテンシャル障壁の大きさは衝突分子の種類及び表面元素材料種、表面結晶構造や解離する結晶の原子位置に依存することがわかっている。この原理を利用すると、

特定の元素を固体表面の特定のサイトに堆積することが可能になる。このようにして修飾された固体表面では表面第一層の原子構造を反映して特異な表面物性が発現される。

高い入射エネルギーを持った分子が固体表面に衝突したとき、その入射エネルギーは、表面又は固体中のフォノン励起や分子自身の内部モードの励起による非弾性散乱と解離反応にその入射エネルギーを散逸する。表面修飾を効果的に行うためには、入射エネルギー状態に対する非弾性散乱過程や解離過程について詳細に調べることが重要である。そこで本研究の目的は、絶縁物表面でありpotential energy surface (PES) の周期的凹凸の大きいLiF(001)表面と触媒に用いられPESが平坦なPt(111)表面からのアルカン分子の非弾性散乱過程及び解離過程を明らかにすると共にその吸着構造及び仕事関数を明らかにすることである。

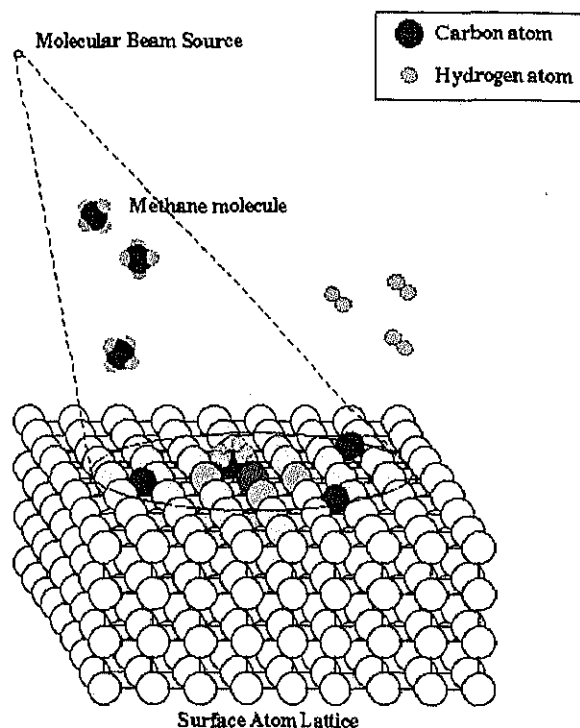


図1.1.1 研究概念図

本論文は、序論、結論を含めて9章より構成されている。以下、本論文の構成を章毎に述べる。

## 第2章 分子線による表面研究

分子線の歴史、特徴及び現在の研究状況について概説する。

## 第3章 基盤技術

分子線実験における基盤技術について概説し、ガス分子と表面との相互作用の簡単なモデルについても概説する。

## 第4章 実験装置

本研究で用いた超音速分子線装置とその特性について述べる。

## 第5章 入射分子線

本実験で用いる $\text{CH}_4$ 及び $\text{C}_2\text{H}_6$ 分子線の特徴について述べ、飛行時間測定からそれぞれの入射分子線のエネルギー特性について述べる。

## 第6章 LiF(001)表面における $\text{CH}_4$ 分子の非弾性レインボー散乱

本研究の目的である反応ダイナミクスの解明の第一歩として、絶縁物表面で周期的凹凸が大きいLiF(001)表面での $\text{CH}_4$ 分子の非弾性散乱について述べる。表面周期的凹凸の効果による非

弾性散乱の影響について議論する。

#### 第7章 アルカン分子のPt(111)表面での反応ダイナミクス

実際に解離反応が起こる系であるアルカン/Pt(111)の反応ダイナミクスについて述べる。解離過程についての実験結果を示し、次にアルカン分子の散乱強度分布及び飛行時間分布の非弾性散乱過程の結果を示す。これらの結果からアルカン分子のPt(111)表面上での反応ダイナミクスについて述べる。

#### 第8章 $\text{CH}_4$ 分子線により修飾されたPt(111)表面での仕事関数測定

熱エネルギー以上に加速された $\text{CH}_4$ 分子をPt(111)表面に照射することによって、修飾された表面の仕事関数計測結果について述べる。

#### 第9章 結論

本研究のまとめと残された課題について述べる。

#### 付録

##### 付録A 回折散乱の原理

筆者が基礎工学類3年次の「計測工学1」の授業で講義 (Teaching assistant) を行った時の資料をもとに回折散乱の原理について述べる。

##### 付録B M系列の配列関数

相互相関変調器で用いたM系列の配列関数を $N=255$ と $N=511$ について示す。