

第6章 LiF(001)表面におけるCH₄分子の非弾性レインボー散乱

6.1 はじめに

分子が表面に衝突する際、その入射分子の運動エネルギーは、表面のフォノン励起又は、分子の内部モード励起による非弾性散乱によって一部消費されるため、解離反応にはそのエネルギーが有効に使われない。非弾性散乱成分は、表面の形態や入射分子に依存していると考えられ、その効果を調べることは重要である。金属表面などの化学的に活性な表面では、分子の解離に伴う表面形態の時間変化が生じ、表面形状の非弾性散乱に与える影響を独立して考えることが困難である。本研究では、化学的に不活性なLiF(001)表面からのCH₄分子の散乱強度及び速度分布を詳細に解析し、周期的凹凸ポテンシャルが大きい表面での非弾性散乱過程を実験的に明らかにすることを目的とした。

6.2 LiF(001)単結晶

本実験で用いるサンプルはLiF(001) (LiF Blocks アース製薬株式会社) である。(融点842℃, 沸点1676℃, 比重2.6. 結晶構造は岩塩型構造, 格子定数 $a=4.0173 \text{ \AA}$, 結晶間隔Li-F=2.01 \AA . 水に溶け難く, 溶解度0.133g/100g) 今回のサンプルの大きさは一辺10mmの立方体であり, それを大気中で厚さ約1mmに劈開し, 散乱室内のサンプルホルダーに設置し, 超高真空中450℃で1時間の加熱でクリーニングを行った。LiF(001)の実格子と逆格子の図を図6.2.1に示す。

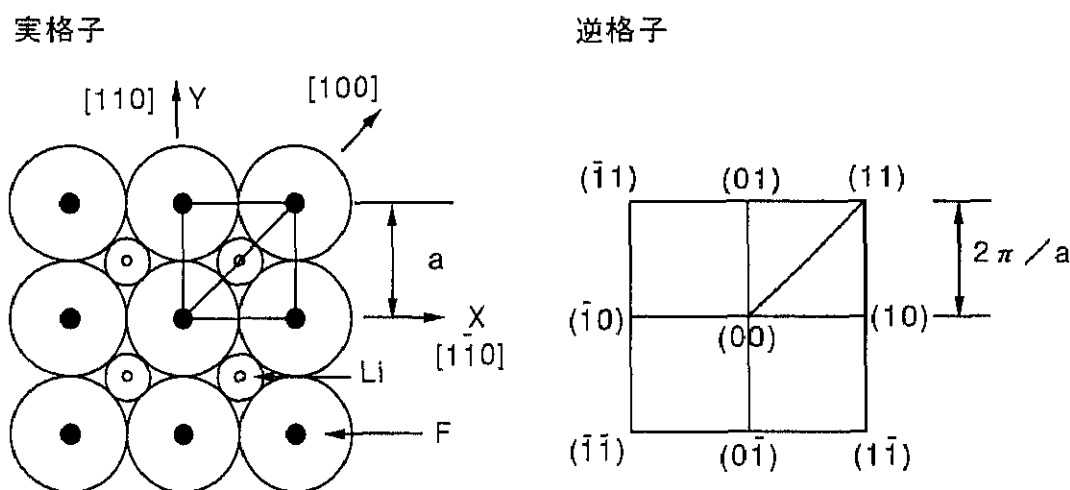


図6.2.1 LiF(001)の実格子・逆格子図.

6.3 実験方法

CH₄分子のLiF(001)表面での非弾性散乱過程を明らかにするために散乱強度の角度分布及び飛行時間分布の測定を行った。散乱強度の角度分布は、エネルギー的には間接的だが非弾性散乱過程の全体的な情報が得られる。また飛行時間分布は、直接エネルギー分布の情報が得られる。実験装置は、後段変調器が増設される前の装置を用いて行った。CH₄の散乱実験を行うに当たりHe原子線散乱によって入射方位、サンプルの清浄性の確認を行った。散乱強度の角度分布測定は、入射角度と散乱角度が固定されていることからサンプルを回転させて行った。入射角によって表面法線と接線方向の速度、照射密度などが変化するが、解析の際このことを留意して解析を行った。このときの回転精度は、 $\pm 0.1^\circ$ である。散乱強度の角度分布計測は、入射方位[110]と[100]、入射エネルギー190, 350, 500meV、表面温度300, 500, 700Kの条件で行った。また、散乱速度分布は、前段に設置されている単一スリットチョッパーを用いて行った。チョッパーの回転周波数は、600Hzでその時のスリット開き時間は、13.3 μ sである。前段チョッパーからサンプルまでの距離は163mmであり、サンプルから検出器までの距離は106mmである。前段の単一スリット変調器を使用していることから、得られるスペクトルのS/N比は悪くまた、解析は煩雑になる。そこで本実験では、飛行時間分布のピーク位置のみに注目した。散乱速度は、得られたピーク位置の時間から前段変調器からのサンプルまでの飛行時間を差し引き、その時間と散乱後の飛行距離から散乱速度を求めた。散乱速度の角度分布の計測は、入射方位[110], [100]、入射エネルギー190meV、表面温度300Kで行った。

6.4 He原子線散乱による入射方位の決定

CH₄の散乱実験を行うに当たりHe原子線散乱によって入射方位、サンプルの清浄性の確認を行った。各方位入射に於けるHe原子線の散乱強度の角度分布を図6.4.1, 6.4.2, 6.4.3, 6.4.4に示す。回折ピーク間の角度の差から格子間隔が、強度比から表面凹凸の振幅がそれぞれ計算できる。この計算の詳細は村上文昭氏の理工学研究科平成9年度修士論文“LiF(001)からの単色He原子線の弾性・非弾性散乱計測”を参照されたい。実験結果からアイコンル近似を用いて計算した表面反発ポテンシャルを図6.4.6に示す。表面凹凸の振幅はHe原子線の入射エネルギー30meVにおいて[110]方位入射では0.26Å, [100]方位入射では0.65Åであった。

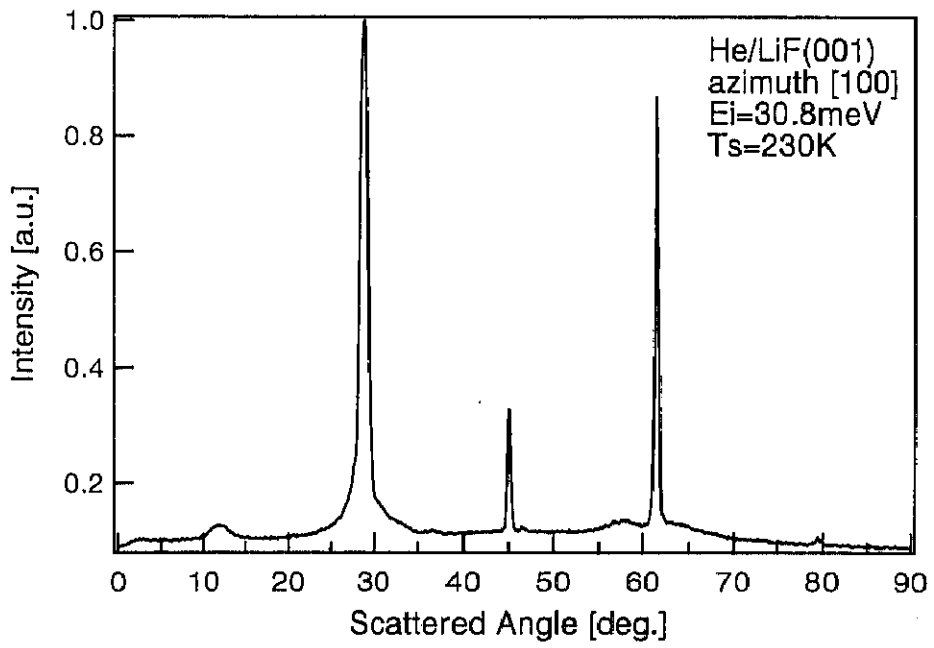
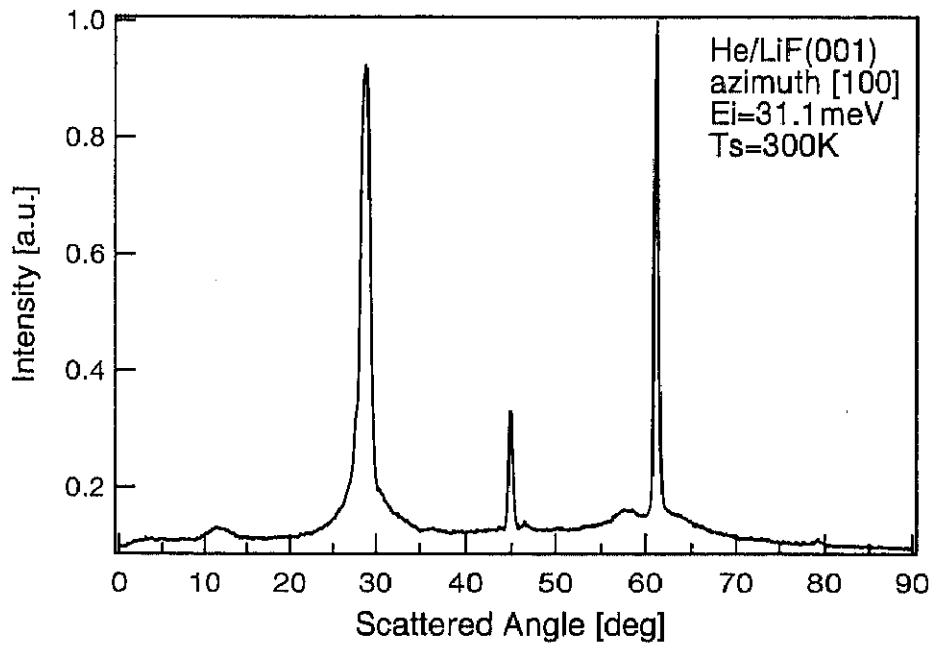


図6.4.1, 6.4.2 [100]方位入射におけるHe原子線の散乱強度の角度分布
上図はTs=300K, 下図はTs=230K.

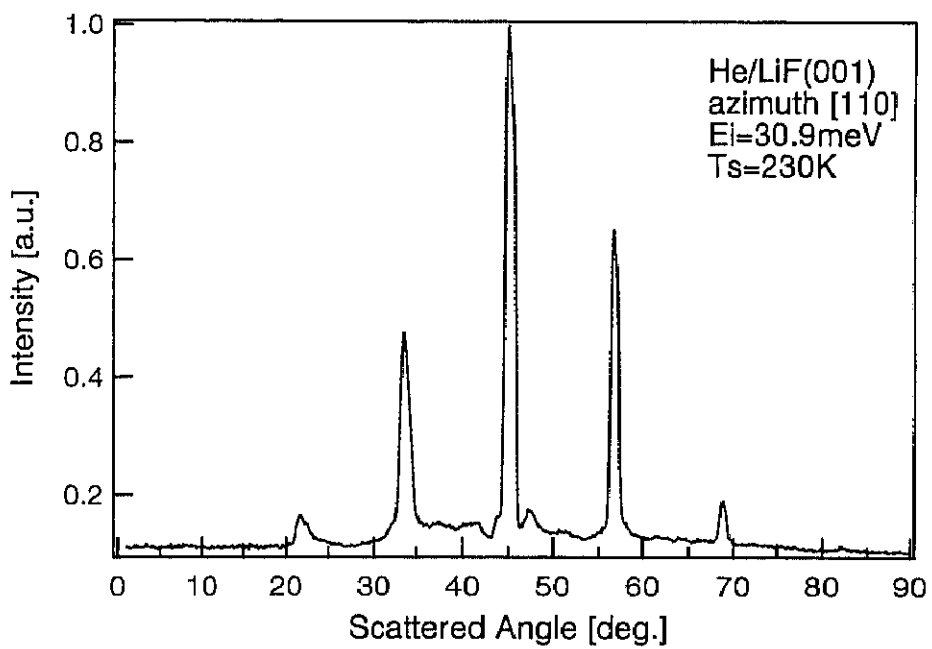
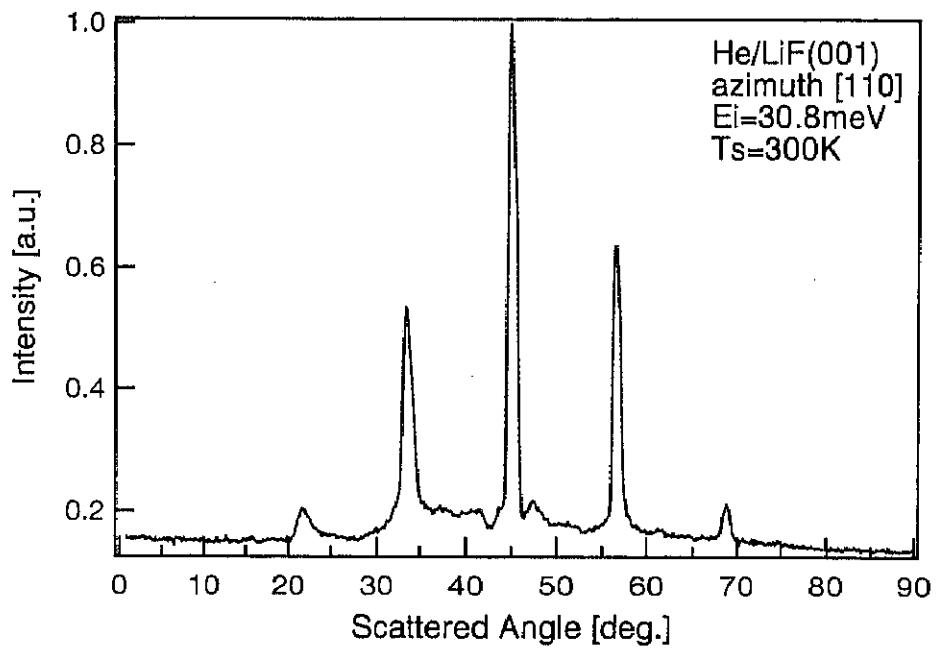


図6.4.3, 6.4.5 [110]方位入射におけるHe原子線の散乱強度の角度分布
上図はTs=300K, 下図はTs=230K.

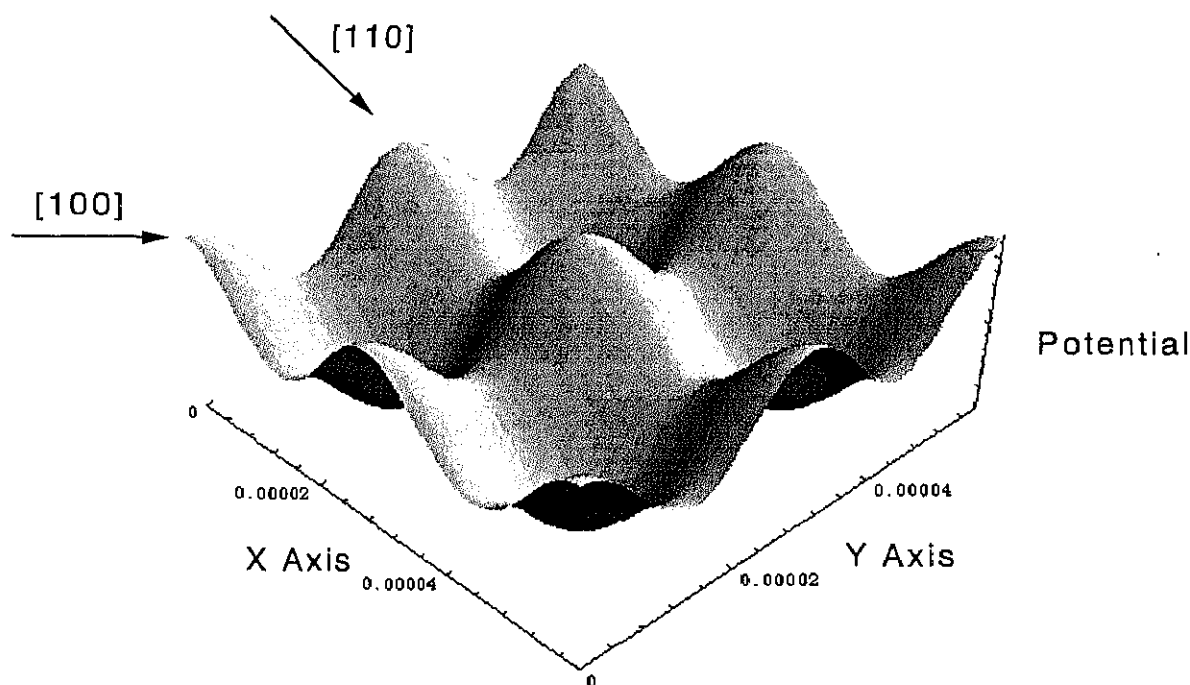


図6.4.5 表面反発ポテンシャル

He原子線の入射エネルギー30meVにおける表面凹凸は
[110]方位入射では0.26Å, [100]方位入射では0.65Åである.

6.5 実験結果

6.5.1 [110]方位入射におけるCH₄の散乱強度の角度分布の結果

図6.5.1に[110]方位入射における表面温度300Kの時のCH₄の入射エネルギー変化における散乱強度の角度分布を示す. 先ほどのHeの散乱強度分布に比べて非常に分布がブロードであることがまず分かる. 入射エネルギーの増加と共にピーク的位置が散乱角の大きい方(表面接線方向)へ移動し, 又半値幅も小さくなっている. 図6.5.2にはCH₄の入射エネルギー190meVの時の表面温度変化における散乱強度の角度分布を示す. 表面温度の増加と共に非常に小さいが(1°から2°程度)散乱角の小さい方へピーク位置は移動した. しかし散乱強度, 半値幅共にほとんど変化が見られなかった.

6.5.2 [100]方位入射におけるCH₄の散乱強度の角度分布の結果

図6.5.3に[100]方位入射における表面温度300Kの時のCH₄の入射エネルギー変化における散乱強度の角度分布を示す. 入射エネルギーが増加するに伴い2つのピークは, 互いに近寄りながらなめらかになっていき, 特に散乱角の小さい方のピークの移動が大きい. また, 半値幅も小さくなっている. 図6.5.4にはCH₄の入射エネルギー190meVの時の表面温度変化における散乱強度の角度分布を示す. 表面温度の上昇と共に2つのピークが1つになっていき, 半値幅, 強度の

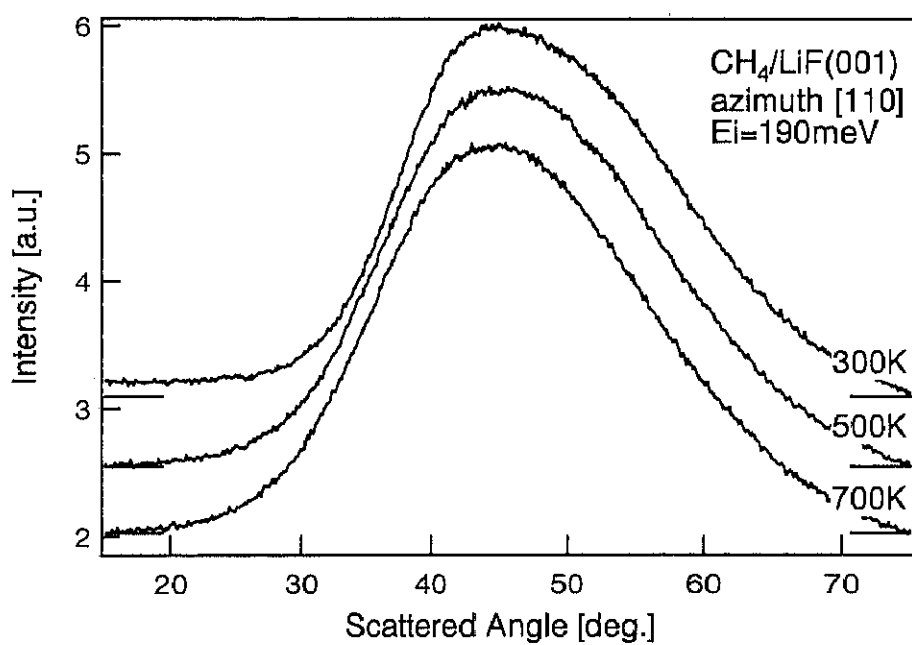
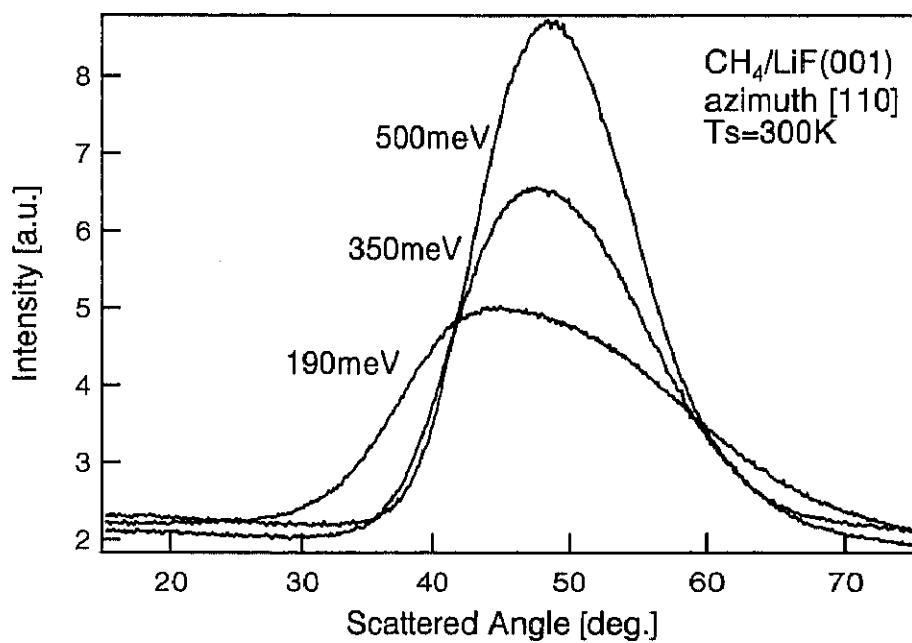


図6.5.1, 6.5.2 [110]方位入射におけるCH₄分子の散乱強度の角度分布
上図はエネルギー依存性, 下図は表面温度依存性

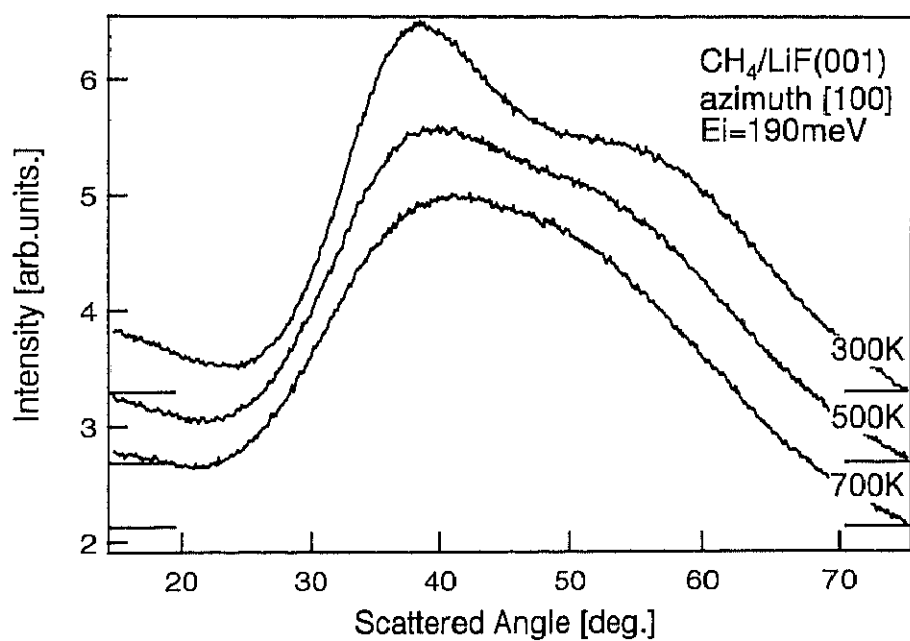
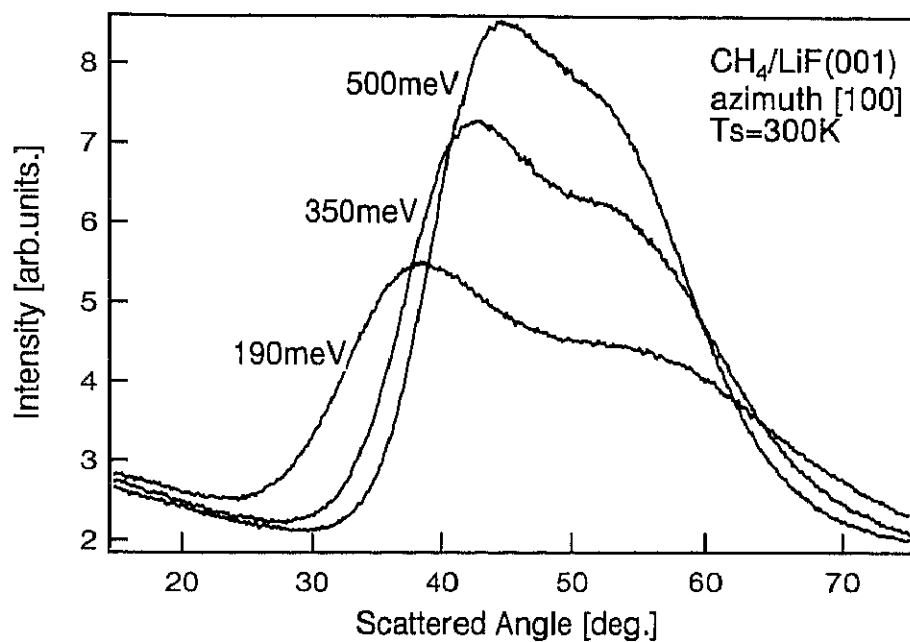


図6.5.3, 6.5.4 [100]方位入射におけるCH₄分子の散乱強度の角度分布
上図はエネルギー依存性、下図は表面温度依存性の図

変化はほとんど見られない。

6.5.3 [110], [100]入射方位におけるCH₄の散乱速度の角度分布の結果

図6.5.5に[110], [100]入射方位における散乱速度の角度分布を示す。[110]入射ではやや左上がり50°付近に変曲点らしきものが見られるのに対し[100]ではほぼ横一線であり、55°付近に極大が見られる。

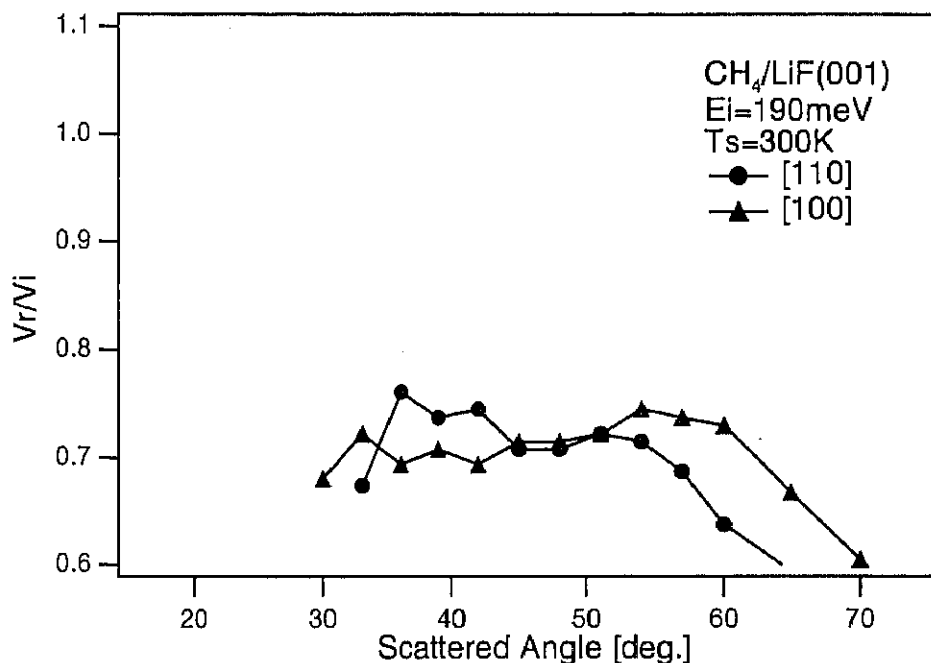


図6.5.5 [100], [110]方位入射におけるCH₄分子の散乱速度の角度分布
縦軸は入射速度と散乱速度の比。

6.6 考察

6.6.1 [110]方位入射の考察

[110]方位入射の散乱強度の角度分布の解釈には、古典的なモデルである、HCMを用いて行った。しかしこのモデルの適用に関しては次のような仮定がある。まず第一に表面の質量である。このモデルは、重い表面元素における軽い入射分子散乱を仮定したものである。実際、用いた表面はLiFであり質量としては非常に軽い。しかし Grimmelmann²⁾らは、HCMで考える表面の質量は、表面元素の質量よりは重いと報告している。そこで、LiFの質量を実効的に195amu (=Pt) のように重いと仮定した。その時のシュミレーションを図6.6.1, 6.6.2に示す。

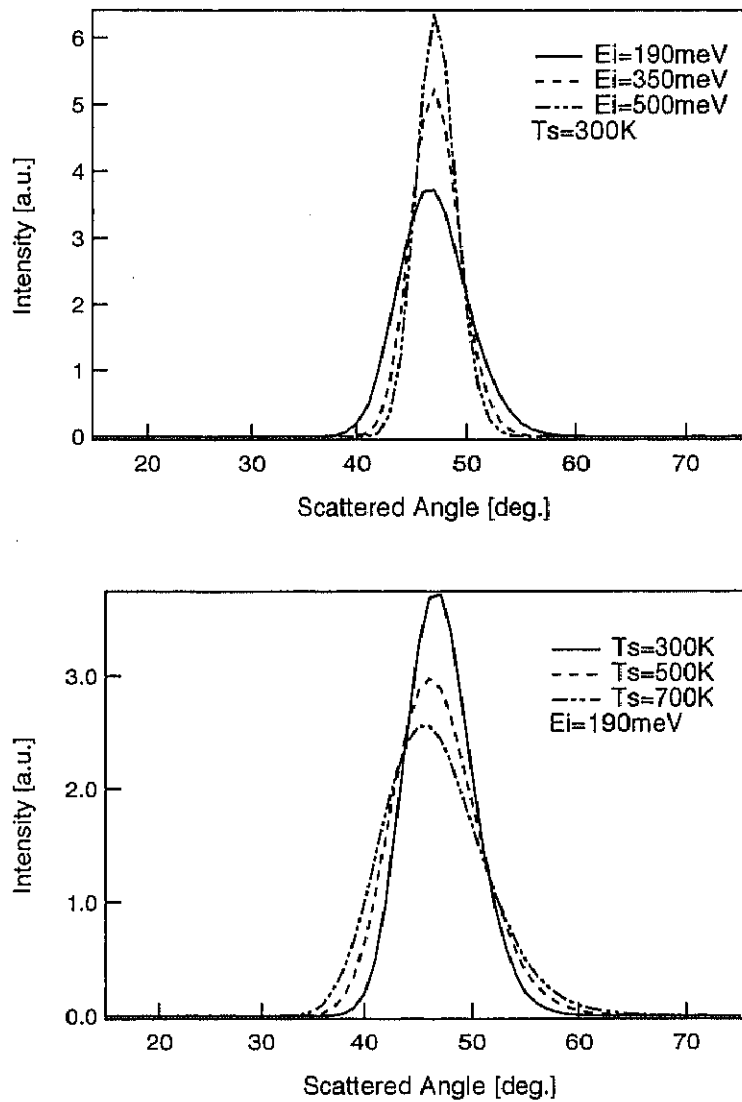


図6.6.1, 6.6.2 HCMによる散乱強度の角度分布のシミュレーション図
 上図はエネルギー依存性, 下図は表面温度依存性の図
 ここで $m=16$, $M=195$ を用いた.

実験データのピーク位置のシフト (入射エネルギー, 表面温度に関するもの) がよい一致を見た. しかし半値幅に関する一致はみられなかった. また, 図6.6.5の散乱速度の角度分布において, 表面接線方向のモメンタムは保存は確認されなかった.

6.6.2 [100]方位入射の考察

[100]方位入射では2つのピークが観測されておりHCMでは解釈不可能である. LiFは歴史的

に数多くの研究がなされており，[100]方位は表面凹凸が大きいため起こるレインボー散乱が観測されている．このことより，この2つのピークはレインボー散乱によるものと考えられる．

6.7.3 Washboard Modelによる考察

ここでHCMに表面凹凸と表面吸引ポテンシャルを取り入れたモデル，Washboard Model²⁾(WBM)を用いてさらに解釈を行った．

(1) 散乱強度の角度分布のシミュレーション結果と考察

WBMをシミュレーションするに当たり，実効的質量を195amu(=Pt)とし，吸引ポテンシャルをゼロとした．そしてまず最初に，コルゲーションを表すパラメーター α_m の決定を行った．図6.6.3に α_m の変化の図を示す． $\alpha_m=12^\circ$ 程度にすると2つのピークが現れ，また[110]方位の半値幅を合わせるために $\alpha_m=5^\circ$ とすると実験データとよい一致を示した．($\alpha_m=5^\circ$ のとき[110]方位では表面凹凸は0.08Å， $\alpha_m=12^\circ$ のとき[100]方位では0.26Åである．)

このパラメーターをもとに入射エネルギー，表面温度変化のシミュレーションを行った．そのシミュレーション結果を図6.6.4，6.6.5，6.6.6，6.6.7にそれぞれ示す．両方位とも表面温

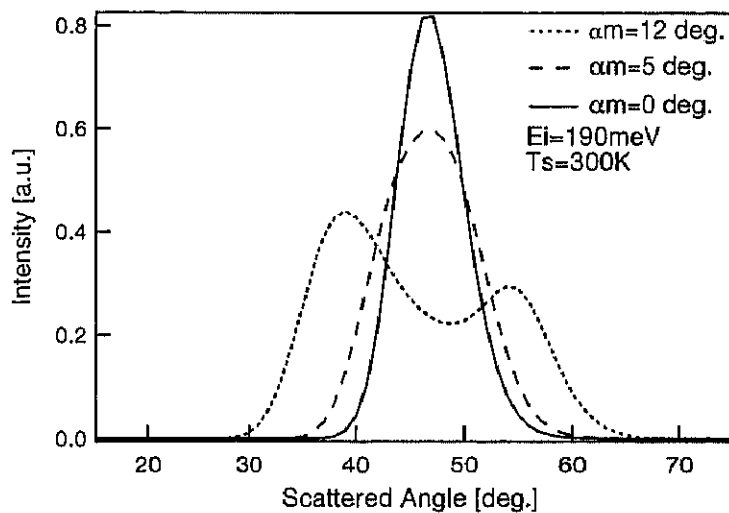


図6.6.3 WBMにおける α_m の決定図

ここで $m=16$ ， $M=195$ ， $W=0$ を用いた．

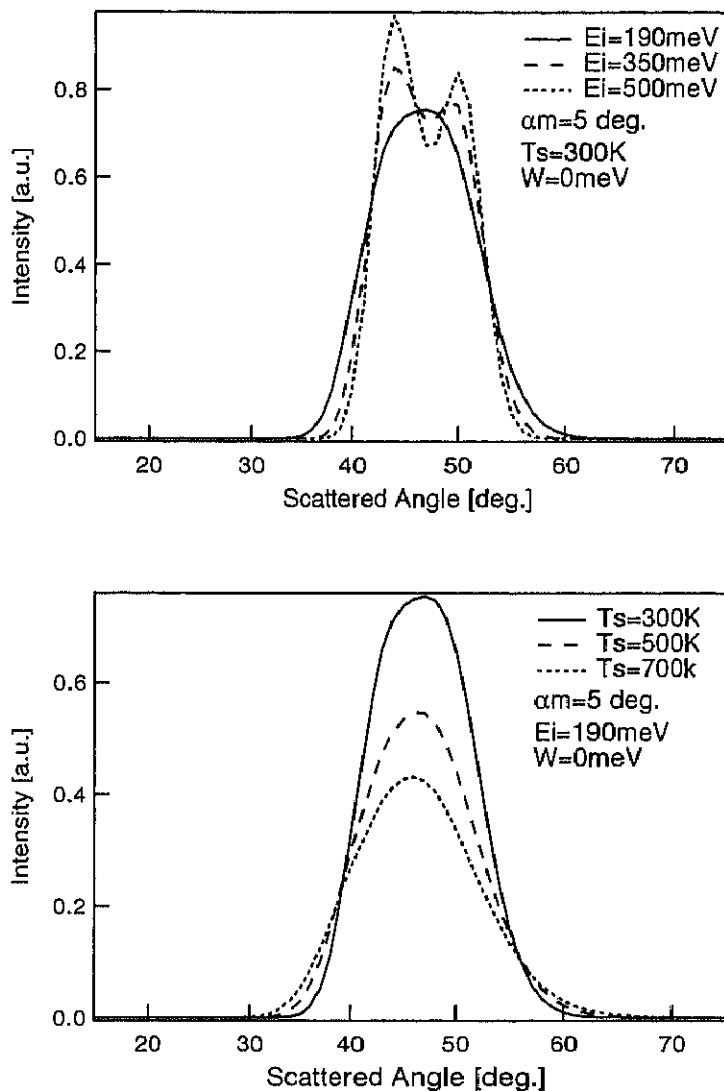


図6.6.4, 6.6.5 WBMによる散乱強度の角度分布のシミュレーション図

上図はエネルギー依存性, 下図は表面温度依存性

ここで $m=16$, $M=195$, $\alpha=5^\circ$, $W=0 \text{ meV}$ を用いた.

度変化に関して実験データと同じ傾向を示したが, 入射エネルギーに関しては実験結果とは逆の傾向を表した. 本来なら, 入射エネルギーが大きくなると入射分子は表面よりも奥に入り, 表面の凹凸が大きく感じられ散乱強度の角度分布にもそれが反映されると考えられる. (シミュレーションは, それを反映した結果を示している.) しかし実験結果は, これとは逆の結果を示している. これはJ.R.Klein⁴⁾らによって提唱されている表面吸引ポテンシャルを考慮に入れていないためにこのようになったと考えることができる. (吸引ポテンシャルはKleinによればNe/LiF(001)では, 26 meV , Ar/LiF(001)では, 88 meV と報告している⁴⁾.) そこで, 吸

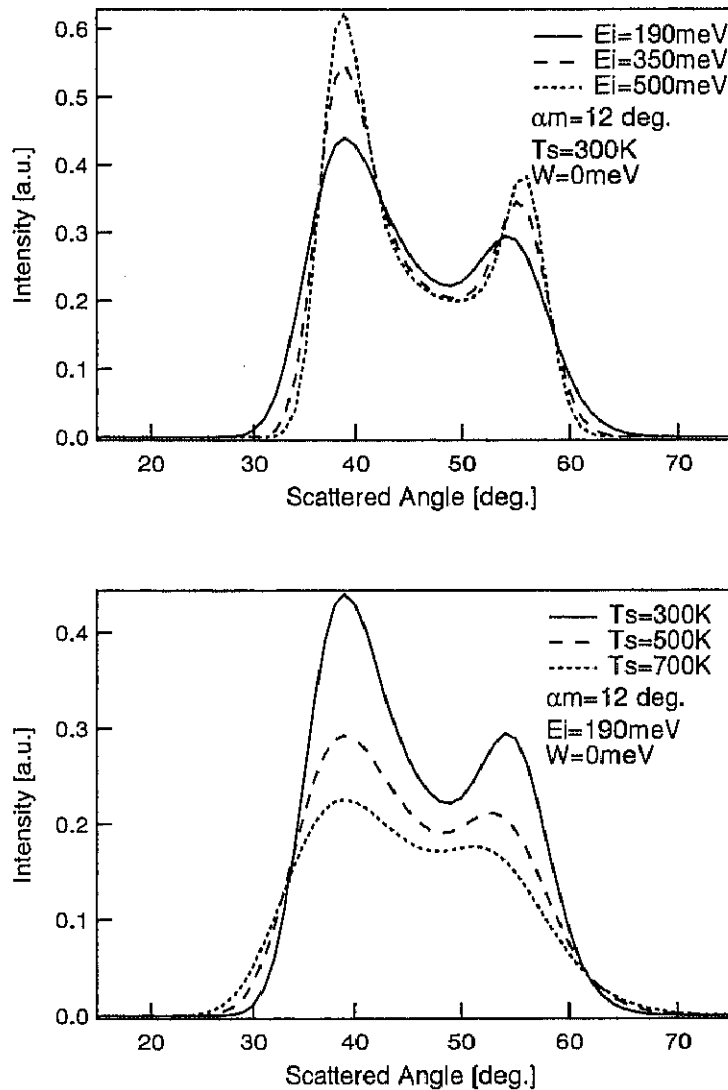


図6.6.6, 6.6.7 WBMによる散乱強度の角度分布のシミュレーション図
 上図はエネルギー依存性, 下図は表面温度依存性
 ここで $m=16$, $M=195$, $\alpha=12^\circ$, $W=0 \text{ meV}$ を用いた.

引|ポテンシャルの効果を導入したシミュレーションを行った. 図6.6.8, 6.6.9, 6.6.10, 6.6.11
 に吸引ポテンシャル $W=50 \text{ meV}$ とした時のシミュレーションを示す. 入射エネルギーが増加
 するにしたがい, $\alpha_m=12^\circ$ では, 実験結果(ピーク位置の動き方)と同じ様な振る舞いをして
 いるが, $\alpha_m=5^\circ$ では, 1つであったピークが2つに分かれてしまった. また, 入射エネルギー
 が増加するとレインボーピークが鋭くなってきてしまう. これは, 散乱速度の角度分布に於い

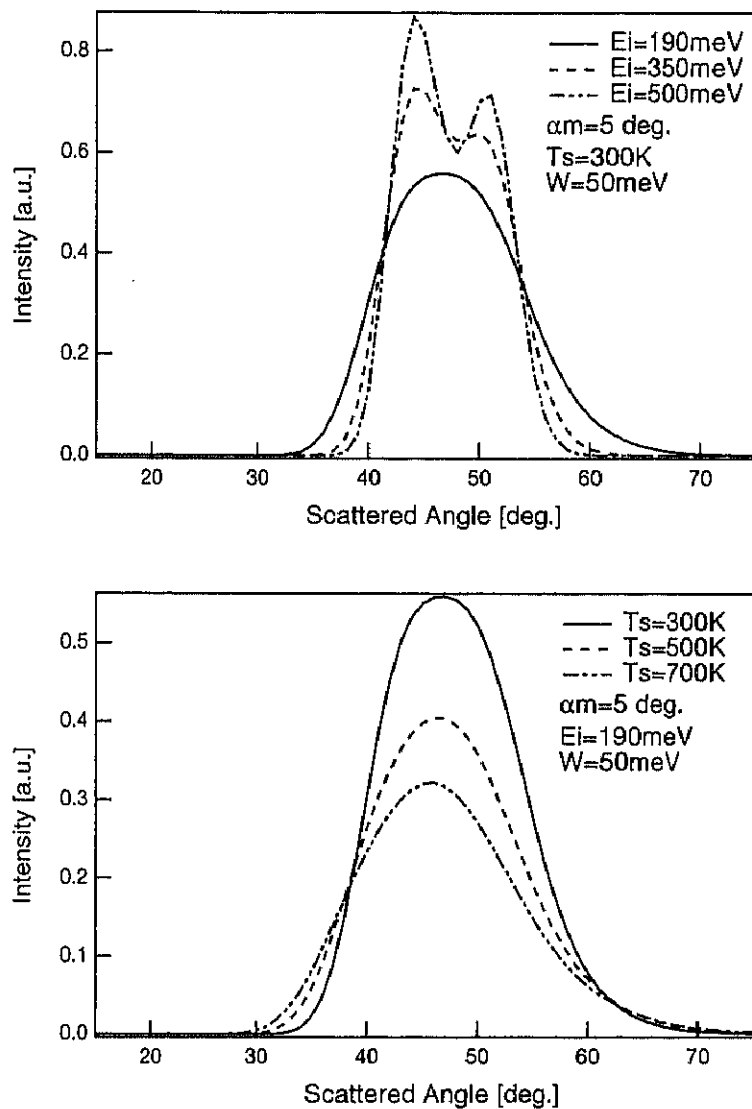


図6.6.8, 6.6.9 WBMによる散乱強度の角度分布のシミュレーション図
 上図はエネルギー依存性, 下図は表面温度依存性
 ここで $m=16$, $M=195$, $\alpha=5^\circ$, $W=50 \text{ meV}$ を用いた.

て散乱角が小さい方で速度が無限大になるという仮定の為と考えられる.

(2) 散乱速度の角度分布のシミュレーション結果と考察

図6.6.12に $\alpha_m = 12^\circ$, $\alpha_m = 5^\circ$, $\alpha_m = 0^\circ$ の散乱速度の角度分布シミュレーション結果を示す. ここで, $T_s = 300 \text{ K}$, $E_i = 190 \text{ meV}$, $W = 0 \text{ meV}$ である. また, 図6.6.13には, $W = 50 \text{ meV}$ の結果

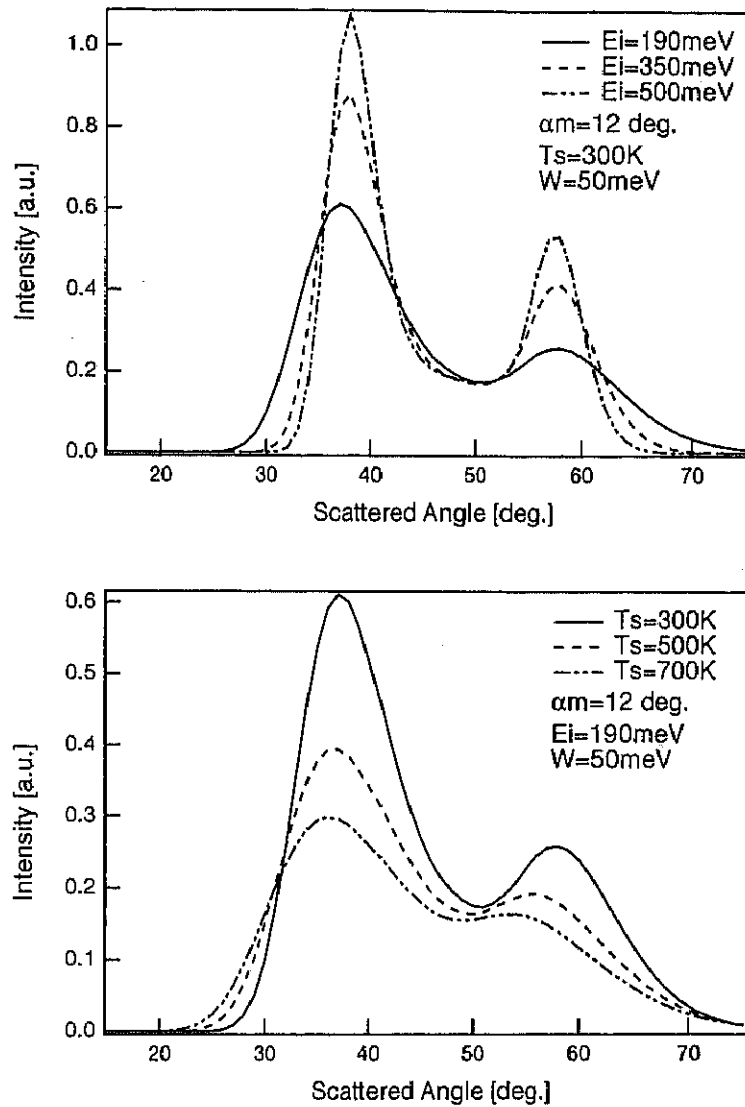


図6.6.10, 6.6.11 WBMによる散乱強度の角度分布のシミュレーション図

上図はエネルギー依存性, 下図は表面温度依存性

ここで $m=16$, $M=195$, $\alpha=12^\circ$, $W=50 \text{ meV}$ を用いた.

を示す. シミュレーション結果では, 散乱角が 45° より小さいところでは, 散乱速度は, 表面からエネルギーをもらって, 速度が増加する結果が得られている. しかし, 実験に於いては, そのようなことは起こっていない. また, 入射 CH_4 のエネルギーは, 温度に直すと $190 \text{ meV} = 1729 \text{ K}$ である. それに対して, 表面温度 $T_s = 300 \text{ K}$ なので熱力学的に考て, エネルギーをもらうことはまず考えられない. これは, HCMの仮定条件なので 45° より小さい角に関しては無視し, 大きい角度についてのみの考察を行う. シミュレーションでは $\alpha_m = 12^\circ$ におい

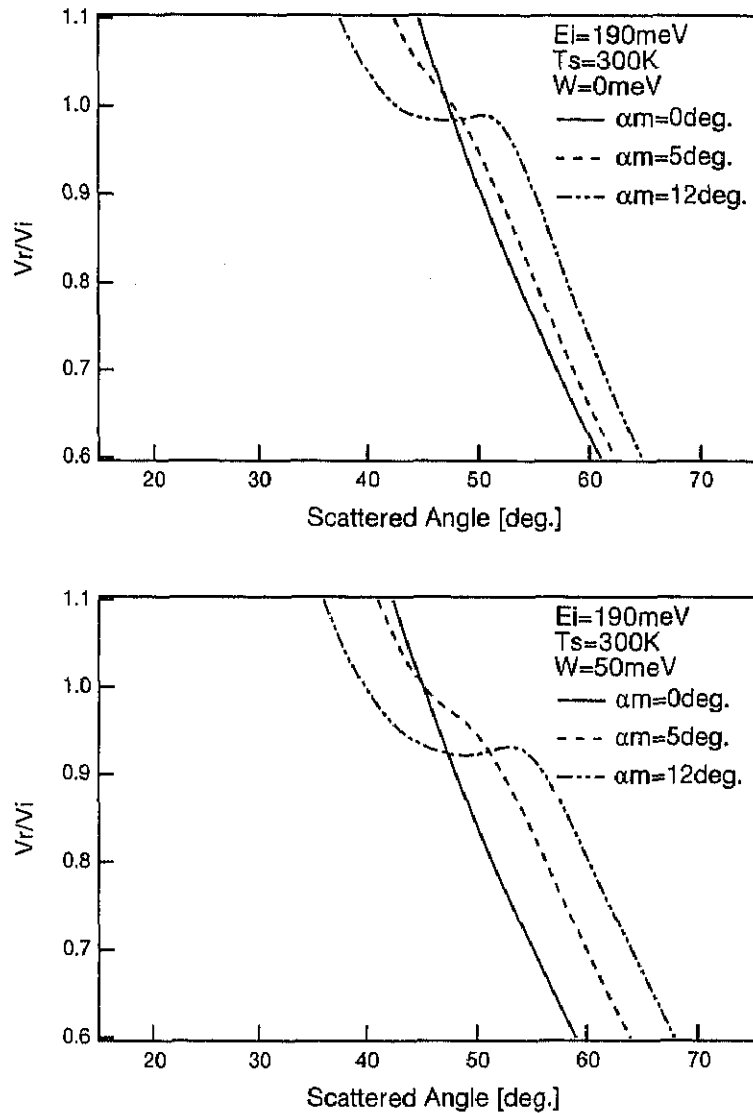


図6.6.12, 6.6.13 WBMによる散乱速度の角度分布のシミュレーション図

上図は $W=0\text{meV}$, 下図は $W=50\text{meV}$.

ここで $m=16$, $M=195$, $\alpha=5^\circ$, $\alpha=12^\circ$, を用いた.

て, 55° 付近に小さな極大が見られ, $\alpha_m=5^\circ$ の時も 50° 付近に変曲点が見られる. 実験結果もこれに似た傾向を示している.

第 6 章 参考文献

- 1) K. C. Janda, J. E. Hurst, J. Cowin, L. Wharton, D. J. Auerbach, *Surf.Sci.* 130 (1983) 395.
- 2) E. K. Grimmlmann, J. C. Tully and M. J. Cardillo, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 1039.
- 3) J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 680.
- 4) J. R. Klein and M. W. Cole, *Surf.Sci.* 81 (1979) L319.