

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655005

研究課題名（和文） 配列状態制御分子ビームを用いた銅ならびに銀表面の化学反応ダイナミクス

研究課題名（英文） Stereodynamics in Chemical Reactions on Cu and Ag Surfaces Induced by Aligned Molecular Beams

## 研究代表者

岡田 美智雄（OKADA MICHIO）

大阪大学・科学教育機器リノベーションセンター・教授

研究者番号：30281116

## 研究成果の概要（和文）：

入射分子のもつ並進エネルギーや内部状態といった初期条件が、固体表面でどのように維持伝達され、表面化学反応に至るのかという量子レベルでの分子情報伝達の解明を目指して、研究を推進した。本課題では、特に金属表面に入射する分子の配列に着目して、引き続き起こる表面化学反応への効果を調べるための装置作りを新たに行い、配列分子線を用いた表面反応立体ダイナミクス研究を大きく展開する上での基盤作りはできたと考えている。

## 研究成果の概要（英文）：

We have studied how the initial conditions of an incident molecule, i.e. translational energy and/or internal states, affect on the following surface chemical reactions. For that purpose, we have constructed a new apparatus for elucidating the mechanisms of metal-surface chemical reactions by controlling the molecular alignment. We consider that, in this research project, we could develop the basic research of stereodynamics of surface chemical reactions.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,600,000	0	2,600,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,200,000	180,000	3,380,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面

## 1. 研究開始当初の背景

半導体表面や金属表面の化学反応の理解と制御を目指す場合、分子ビーム技術と表面分析技術を組み合わせる手段は有効である。特に表面に飛来する分子と表面原子の相互作用ポテンシャルの異方性（配向・配列効果）が、反応初期のエネルギー散逸過程にどのように影響しているのかを解明することが反応制御につながると考えた。そして、私が取り組んできた分子を意のままに操る配向分子線法は、その目的を達成するための適切な手段と考えた（岡田美智雄他、*Phys. Rev. Lett.*

**95**, 176103 (2005) & **100**, 256104 (2008); *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 8580 (2005) & **47**, 3686-3691 (2008); *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10052 (2007); *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19612 (2008); *J. Phys. Chem. A*, in press (2009).)。それまで、この方法を用いて行ってきた研究の中で、表面化学反応に至る粒子-表面相互作用を決める大きな要因の一つが、ポテンシャルの異方性を反映した衝突によるエネルギー散逸過程にあることがわかった。そこで、本研究課題では、対象分子種の制約のやや大きな配向分子線法ではなく、応用範囲の広い配列分子線法を

開発し、一般的な表面化学反応における化学反応立体ダイナミクスを探るという着想に至った。すなわち、例えば、酸素分子が分子軸と側方から表面に近づく場合の反応性の違いを明らかにするというのである。

## 2. 研究の目的

研究計画では、まず、表面に入射する分子の回転ベクトルの向きの揃った配列分子線発生装置を開発する。これにより、表面に分子がヘリコプターのように衝突するか、車輪のように衝突するか制御できる。反応性の立体異方性は、King-Wells 法による付着確率の測定、散乱法によるポテンシャルの異方性の測定、ならびに X 線光電子分光や赤外分光による表面反応生成物測定により評価する。本研究計画では、具体的には酸素やエチレン等の配列制御分子線を用いて、銅(Cu)ならびに銀(Ag)表面における解離吸着等の化学反応が、初期の分子の配列状態にどのように依存するかを明らかにする。それにより表面化学反応立体ダイナミクスの一般的な描像に迫ることが目的となる。

## 3. 研究の方法

研究は以下の項目からなる。(1)超音速配列分子線発生装置の作製：高分解能速度選別器を開発して配列分子線を発生させる。(2)銅(Cu)および銀(Ag)表面の酸化過程の入射酸素分子配列依存性解明：酸素分子が Cu および Ag 表面で解離吸着する過程の分子配列依存性を X 線光電子分光(XPS)により追跡する。(3)Cu および Ag 表面の化学吸着過程の入射エチレン分子配列依存性解明：Cu および Ag 表面でのエチレン分子の化学吸着過程の分子配列依存性を XPS ならびに反射赤外吸収分光 (IRAS) により追跡する。(4)Cu および Ag 表面に吸着した酸素原子と入射エチレン分子の反応過程の分子配列依存性解明：Cu および Ag 表面に解離吸着した酸素原子と飛来するエチレン分子の反応が分子配列にどのように依存するか XPS ならびに IRAS により調べる。気相への反応生成物も同時に四重極質量分析計を用いて調べる。以上、4 項目の研究を推進することにより、表面化学反応立体ダイナミクスに新しい理解をもたらす。

### (1)超音速配列分子線発生装置の作製

超音速配列分子線は、連続ビームとして発生した超音速分子線を高分解能で速度選別することにより発生する。同軸のモーターの両端に円周上に幅  $100\ \mu\text{m}$  のスリットを 700 個有するチョッパーを 2 枚取り付け高速回転することにより、速度選別を行い、配列制御を行う。ノズルから発生した超音速分子線の

速度分布のうち早い成分の部分の切り出すと、分子の回転ベクトルが分子線軸と垂直な向きをもつ分子が選択的に取り出せることがわかっている。本研究では、その高分解能速度選別器を開発する。

### (2)銅(Cu) および銀 (Ag) 表面の酸化過程の入射酸素分子配列依存性解明

(1)で開発した配列分子線発生装置を表面反応評価装置に接続し装置を完成する。Cu および Ag 基板表面に飛来した酸素分子が解離吸着する際に、付着確率が分子配列にどのように依存するかを解明する。付着確率の測定には、反応しないで散乱された分子分圧を測定する King-Wells 法を用いる。解離吸着した酸素原子の状態は XPS により調べ、入射分子配列に依存した吸着サイトの違い等がないか調べる。また、散乱の実験も行い、表面と分子のエネルギーのやりとりにかかわるダイナミクスも明らかにする。

### (3) Cu および Ag 表面の化学吸着過程の入射エチレン分子配列依存性解明

(2)と同様の実験をエチレン分子についても調べる。入射エチレン分子の配列の違いにより、化学吸着状態や吸着サイトに違いが出現するかどうか XPS と IRAS を用いて明らかにする。

### (4) Cu および Ag 表面に吸着した酸素原子と入射エチレン分子の反応過程の分子配列依存性解明

配列制御し入射したエチレン分子が、Ag および Cu 表面に吸着した酸素原子により酸化されるエポキシ化反応等の酸化反応を取り上げ、表面上での分子や原子の反応における分子配列効果を明らかにする。反応生成物の吸着状態や吸着サイトに違いが出現するかどうか XPS と IRAS を用いて明らかにし、気相への反応生成物は四重極質量分析計により分析する。エポキシ化反応等の酸化反応における配列効果が見いだされれば反応の詳細な理解につながる。

## 4. 研究成果

### (1) 超音速配列分子線発生装置の作製

当初予定していたパルス分子線ではビームの素性が十分でないことが予備実験で判明したため、連続分子線源を新しく設計・作製して現在も調整している。連続分子線源をもとにした新しい高輝度の配列分子線源の高分解能速度選別により、分子の回転運動の回転軸が表面に平行な車輪型か垂直なヘリコプター型かを効率よく制御できる。

## (2) 銅(Cu) および銀 (Ag) 表面の酸化過程の入射酸素分子配列依存性解明

(1)の装置開発が遅れているため当初予定の研究にまで進むことが出来なかったが、高輝度放射光施設に既設の超高真空対応分子線装置を用いて酸素分子ビームを発生させ Cu 表面での酸化物生成の様子を調べた。酸素分子の並進エネルギーや表面温度により Cu 酸化物生成過程が制御できることがわかった。また、表面散乱測定法を導入する準備を行い、塩化メチル分子(CH<sub>3</sub>Cl)がグラファイト(HOPG)表面から散乱される様子調べた。これにより、散乱法による化学反応立体効果の検出方法を確立した。

## (3) Cu および Ag 表面の化学吸着過程の入射エチレン分子配列依存性解明

(1)の装置開発が遅れているため当初予定の研究にまで進むことが出来なかったが、金属表面研究のための反射赤外吸収分光装置を用いて、Cu(210)ステップ表面のエチレン吸着系について、分子線実験のための予備実験を行った。金属表面で微少な分子配列効果測定が可能な安定度まで調整できたと考えている。金属表面で微小な分子配列効果測定が可能な安定度まで調整できているので、配列分子線源と接続して分子配向効果の観察を試みる調整を継続して行っている。

## (4) Cu および Ag 表面に吸着した酸素原子と入射エチレン分子の反応過程の分子配列依存性解明

(1)の開発が遅れたため、まだこの課題は行っていない。

以上、装置作りとその調整のため、当初予定の研究まで発展させることはできなかったが、本研究により今後の配向・配列分子線を用いた表面反応立体ダイナミクス研究を大きく展開する上での基盤作りは、クリアできたと考えている。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① M. Okada, L. Vattuone, M. Rocca, and Y. Teraoka, "The effect of step geometry in copper oxidation by hyperthermal O<sub>2</sub> Molecular beam: Cu(511) vs Cu(410)", *J. Chem. Phys.*, **136**, 094704-1~8 (2012), 査

読有, DOI: 10.1063/1.3690019.

- ② M. Hashinokuchi, T. Fukuyama, M. Okada and T. Kasai, "Kinetics and dynamics in physisorption of CH<sub>3</sub>Cl on HOPG : Surface temperature and molecular orientation dependence", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 6584-6589 (2011), 査読有, DOI: 10.1039/C0CP02014A.
- ③ D. Yamazaki, M. Okada, F. C. Franco Jr., and T. Kasai, "Ethylene adsorption on regularly stepped copper surface: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on Cu(210)", *Surface Science*, **605**, 934-940 (2011), 査読有, DOI: 10.1016/j.susc.2011.02.010
- ④ 橋之口道宏, 岡田美智雄, "HOPG 上における CH<sub>3</sub>Cl の物理吸着過程-ダイナミクスとキネティクス-", *表面科学*, **32**, 343-348 (2011), 査読有, DOI: 10.1380/jsssj.32.343
- ⑤ 岡田美智雄, "配向分子線を用いた表面化学反応立体ダイナミクス研究", *Journal of the Vacuum Society of Japan*, **53**, 661-667 (2010), 査読有, DOI: 10.3131/jvsj.2.53.661
- ⑥ M. Okada, "Surface chemical reactions induced by well-controlled molecular beams: Translational energy and molecular orientation control" *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22**, 2630003-1~23 (2010), 査読有, DOI: 10.1088/0953-8984/22/26/263003.

[学会発表] (計 8 件)

- ① 岡田美智雄, "超音速配向分子線による表面化学反応立体ダイナミクスの展開", 第 51 回真空に関する連合講演会, 2010 年 11 月 4 日, 大阪大学.
- ② 岡田美智雄, " Stereodynamical control of surface chemistry with oriented molecular beam", IISC-18, 2010 年 10 月 1 日, Tennessee, USA.

[図書] (計 1 件)

- ① M. Okada and Y. Teraoka, "Molecular-beam controlled chemical reactions on Si surfaces", in *Encyclopedia of Semiconductor Nanotechnology*, Ed. Ahamd Umar, American Scientific Publishers (ASP), in press (2012).

### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 美智雄 (OKADA MICHIO)

大阪大学・科学教育機器リノベーションセンター・教授

研究者番号 : 30281116

(2)研究分担者

橋之口 道宏 (HASHINOKUCHI MICHIHIRO)  
大阪大学・科学教育機器リノベーションセ  
ンター・助教  
研究者番号：60377801