

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760024

 研究課題名（和文） グラファイト表面における分子ビームおよびラジカルビームの  
吸着・散乱特性

 研究課題名（英文） Scattering and adsorption properties of the molecular beam and  
radical beam from graphite surface

研究代表者

近藤 剛弘 (KONDO TAKAHIRO)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：70373305

研究成果の概要（和文）：

グラファイト表面における一酸化炭素と窒素の衝突散乱過程を表面温度 150 ～400 K、及び並進運動エネルギー 275 ～600 meV の間で制御して実験計測と解析を行った。両分子は質量が同じ直線分子であるが、重心位置とダイポールの大きさが異なっている。しかしながら、両分子とも非常に類似した散乱強度の角度分布を示すことがわかった。これは表面が比較的軽い炭素原子の2次元ネットワークで構成されているため、分子-表面間の衝突時に表面が原子の連なった網のような振る舞いをするに由来する特異な散乱過程であることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

Measurements of angular distributions for the scattering of well-defined incident beams of CO and N<sub>2</sub> molecules from a graphite surface are conducted over a range of surface temperatures from 150 to 400 K and a range of incident translational energies from 275 to over 600 meV. The behavior of the widths, positions and relative intensities of the angular distributions for both CO and N<sub>2</sub> were found to be quite similar. Based on the analysis with theory, it is concluded that the scattering process is predominantly a single collision with a collective surface for which the effective mass is significantly larger than that of a single carbon atom.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 薄膜・表面界面物性

キーワード：表面

## 1. 研究開始当初の背景

炭素材料に関する研究の歴史は古いが、グラファイト系炭素表面の電子状態がどのように化学的特性に影響を及ぼすかはほとんどわかっていない。グラファイト表面での分子吸着は物理吸着が支配的であり、一般にグラファイト表面は不活性な表面であるという認識が強い。しかしながら、一旦π共役系の電子状態に乱れが生じると化学反応特性が現れてくる。またラジカル種とは強く反応する可能性がある。実際、炭素研究の多くの

蓄積のなかには非常に魅力的な報告が散見される。すなわち、炭素が触媒活性を有すること、異種元素と炭素表面間で電子授受が起きること、スピンの関与することである。我々はこれが炭素材料と相互作用する分子の特性、即ち極性を持つ場合、電子吸引性または電子供与性を示す場合、そしてラジカル種を構成している場合により大きく支配されていると考えている。この原理原則を明らかにするためには表面科学的手法を用いて基本的な化学反応素過程である分子の吸着

や表面との衝突時のエネルギー授受を反映する散乱に関する基礎科学的な研究が必要不可欠である。本研究ではこの点に着目した。

## 2. 研究の目的

グラファイト表面での分子およびラジカル種の吸着・散乱特性を明らかにすることが目的である。

## 3. 研究の方法

清浄なグラファイト表面（高配向性熱分解グラファイト HOPG）における一酸化炭素分子と窒素分子それぞれの衝突散乱過程を、超音速分子線を用いた散乱計測実験と理論散乱モデル計算により解析した。具体的には分子が表面に衝突する際に分子の運動エネルギーが、表面の格子振動、即ちフォノンエネルギーや分子の回転エネルギーに変換される割合が、分子の構造や分子の衝突運動エネルギーおよび表面の温度の変化に対して、それぞれどのように変化するかを超音速分子線の散乱強度角度分布計測と米国のマンソン教授らが最近確立させた理論モデル計算を基に解析した。一酸化炭素と窒素とは質量が極めて近い分子であり、分子中心と重心位置との違いが及ぼすエネルギー移動への変化の知見が得られることが期待されるため選択した。

## 4. 研究成果

清浄グラファイト表面の温度 150~400 K および入射分子線の並進運動エネルギー 275~600 meV の範囲において一酸化炭素分子と窒素分子それぞれの分子線散乱強度角度分布計測を行った結果、非常に類似した散乱強度角度分布が得られることがわかった。

具体例として表面温度 200 K での一酸化炭素と窒素の様々な分子線入射エネルギーにおける散乱強度角度分布を図 1 と図 2 にそれぞれ示す。どちらの場合も入射エネルギー増加に伴いピーク角度は  $51^\circ$  から  $52^\circ$  に徐々にシフトすることがわかった。これは衝突時に分子から表面へ移行する運動エネルギー量の割合が増加していることを意味している。一方、半値幅は入射エネルギー増加に伴って徐々に減少することがわかった。これは衝突時に分子が受ける表面の熱振動の影響（表面温度の効果）が実効的に小さくなった（相対速度が小さくなった）ことを反映している。

次に表面温度依存性の具体例として、入射並進運動エネルギーが約 275 meV の場合の結果を図 3 と図 4 にそれぞれ示す。表面温度の増加に伴いどちらの場合もピーク角度が  $52^\circ$  から  $51^\circ$  へ減少している。これは表面原子からのたたき上げの効果が増加していることを反映しており分子から表面へのエ

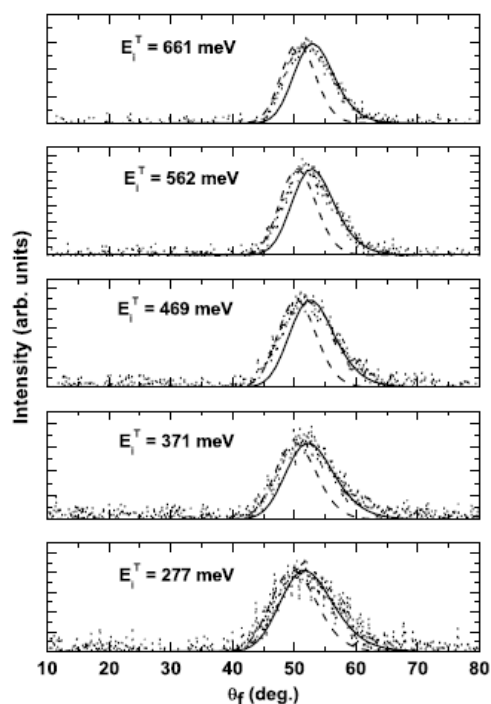


図 1 表面温度 200 K の清浄グラファイトからの超音速一酸化炭素分子線散乱強度角度分布の入射並進運動エネルギー  $E_i^T$  依存性。波線と実線は理論モデル計算。

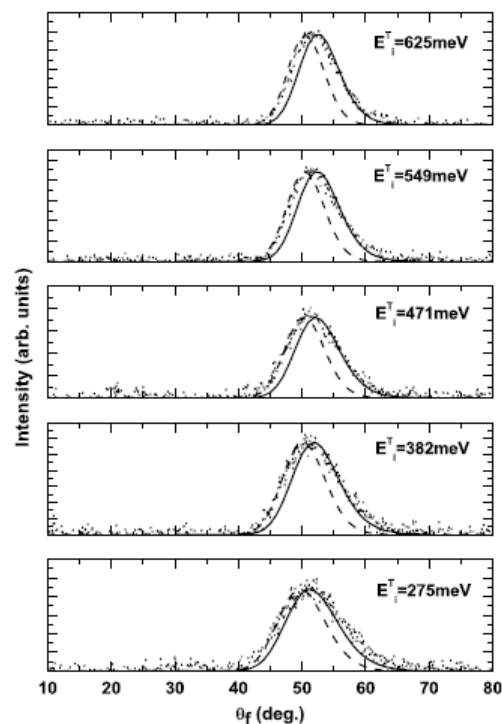


図 2 表面温度 200 K の清浄グラファイトからの超音速窒素分子線散乱強度角度分布の入射並進運動エネルギー  $E_i^T$  依存性。波線と実線は理論モデル計算。

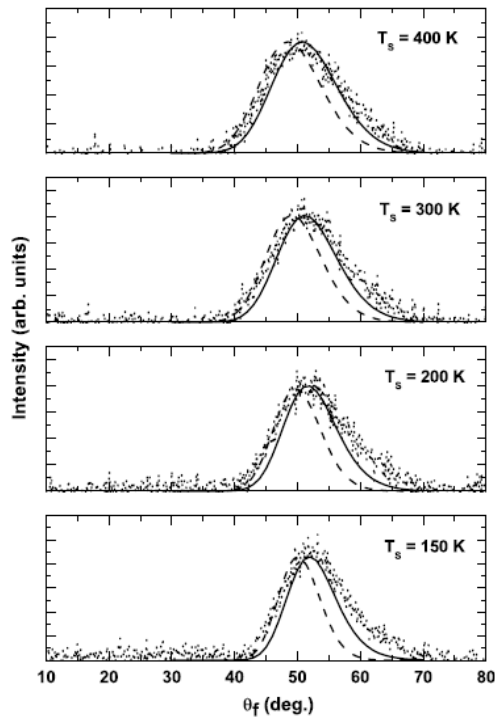


図3 清浄グラファイトから入射並進運動エネルギー277 meVの超音速一酸化炭素分子線が散乱した際の散乱強度角度分布の表面温度  $T_s$  依存性. 波線と実線は理論モデル計算.

エネルギー移動量の減少を意味している. 半値幅は表面温度の増加に伴い増加していることがわかった. これは表面の熱振動による効果が増加していることを意味している. すなわち表面原子団の振動が Boltzmann 分布をしているために表面原子の運動が衝突分子から見て相対的に大きくなった場合には Boltzmann 分布を反映して散乱分布幅が大きくなるのである. これらの散乱分子線角度分布のエネルギー依存や表面温度依存は既存の古典的な分子-表面衝突の描像の範疇で解釈できるが, 興味深いのは, 一酸化炭素と窒素で類似の分布が得られている点である. 両分子はどちらも質量が同じ直線分子であるが, 重心位置とダイポールの大きさが異なるという違いを持っている. このため, 例えばフッ化リチウム表面においては衝突時の回転エネルギーへのエネルギー移動過程が両分子間で著しく異なることが我々の過去の研究から分かっている. このような違いがグラファイト表面においても散乱過程に現れることが期待されたわけであるが, どちらの分子とも類似した散乱強度の角度分布を示すことが明らかとなったわけである.

この理由を明らかにするため, 得られた全ての分子線散乱強度角度分布結果に関して分子形状 (回転自由度) を取り入れた古典的

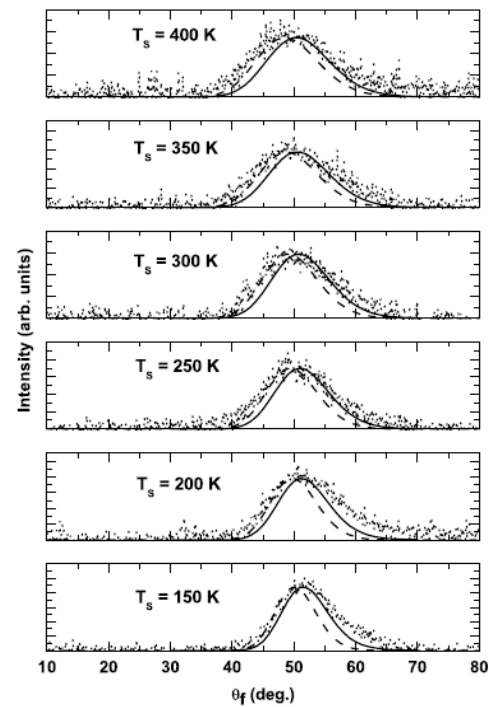


図4 清浄グラファイトから入射並進運動エネルギー275 meVの超音速窒素分子線が散乱した際の散乱強度角度分布の表面温度  $T_s$  依存性. 波線と実線は理論モデル計算.

ニ体剛体衝突モデルと米国のマンソン教授らが最近確立させた理論モデル計算を用いて解析した. この結果, 分子構造や分子の持つダイポールの大きさによらず, どちらの分子の場合もグラファイト表面の炭素原子10.8個分 (グラファイトリング1.8個分) の質点と衝突をした場合の古典力学的描像で分子の衝突散乱を記述できることが明らかになった (図1-4の波線と実線で示すように実験結果を定性的に再現した). これはグラファイトが炭素1個ではなくCC結合によってつながった複数個の炭素原子団で協奏的運動をして分子衝突に応答していることを意味している. すなわちこのようなグラファイト表面のグラフェン炭素原子の集団的な運動が両分子で散乱挙動に違いが無い結果となることの原因であることがわかった.

分子と表面の衝突におけるエネルギー移動は, 具体的には表面温度150 Kから400 Kおよび入射エネルギー275 meVから600 meVの範囲において, 分子の約40%の並進運動エネルギーが衝突によって失われることが明らかとなった. 表面温度と入射エネルギーそれぞれの増加に伴い, 散乱後の分子の回転温度が線形に増加することも明らかとなった. いずれも一回衝突過程を経た散乱過程であり, この実験条件下において正常なグラファイト表面では散乱過程とは対照的に際立った吸着過程は存在しないことも明らかとなった.

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1件)

1. Junepyo Oh, Takahiro Kondo, Keitaro Arakawa, Yoshihiko Saito, Junji Nakamura, W. W. Hayes and J. R. Manson : Scattering of CO and N<sub>2</sub> Molecules by a Graphite Surface, J. Phys.: Condensed Matter 24 巻, 354001-1~345001-11, 2012, doi:10.1088/0953-8984/24/35/354001

[学会発表] (計4件)

1. 近藤剛弘 : 電子状態を変調したグラファイト表面での極低温走査トンネル分光計測, 第304回日本学術振興会117委員会, 産業技術総合研究所, 2012.11.18
2. 新川慶太郎, 呉準杓, 齊藤慶彦, 町田考洋, 近藤剛弘, 中村潤児 : カリウム蒸着が及ぼすグラファイト表面状態と気体分子吸着挙動の変化, 第31回表面科学学術講演会, タワーホール船堀, 2011.12.15
3. 近藤剛弘 : 炭素材料の表面局所分光分析 (STM/STS), 東京工業大学大学院 有機・高分子物質専攻 炭素材料科学特論 (講演会を兼ねた大学院講義), 東京工業大学大岡山キャンパス (東京) 2011.12.8 (招待講演)
4. 近藤剛弘 : 表面修飾したグラファイトの電子状態と触媒機能, 第108回触媒討論会, 北見工業大学, 2011.9.22 (招待講演)

6. 研究組織

(1)研究代表者

近藤 剛弘 (KONDO TAKAHIRO)  
筑波大学・数理物質系・講師  
研究者番号：70373305

(2)研究協力者

中村 潤児 (NAKAMURA JUNJI)  
筑波大学・数理物質系・教授  
研究者番号：40227905