

## 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：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20350005

研究課題名（和文） 表面分光法による配向・配列分子ビーム誘起の表面反応立体ダイナミクスのプローブ

研究課題名（英文） Spectroscopic Probe of Stereodynamics in Surface Chemical Reactions Induced by Oriented and 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、特に固体表面に入射する分子の配向や配列に着目して、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行い、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 new apparatuses for elucidating the mechanisms of surface chemical reactions by controlling the molecular orientation and 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
2008年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

## 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

半導体表面のダングリングボンドや金属表面のd電子軌道のように指向性のある電子軌道を利用した表面新物質合成と評価を目指す場合、分子ビーム技術と赤外吸収分光等の表面分光技術を組み合わせて利用する手段は有効であり、それにより時間的・空間的な表面化学反応の精密制御が設計可能となる。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）をうまく利用して表面物質を合成することは有効である。そして、私が取り組んできた分子ビームの技術を用いてそれらの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); *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 8580 (2005); *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10052 (2007).)。この方法を用

いて行った研究から、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、その相互作用に寄与する分子軌道の形状を考慮に入れた「分子の形」であることがわかった。つまり、その「分子の形」を、半導体表面のダングリングボンドや金属表面のd電子軌道が、どのように認識し相互作用ポテンシャルが決まるのかについて理解することが、多様な固体表面の物性に根ざした新物質創出につながると考えた。例えば、一酸化炭素分子(CO)の場合、結合に関与する5 $\sigma$ 軌道はC端に大きな分布をもって、表面原子の張り出したd軌道との相互作用がC端で反応活性となることが期待される。実際、多くの金属でCOはC端で非解離吸着している。表面原子から見た「分子の形」は、並進・振動・回転運動にともない時間に依存した変化をしているので、分子-表面相互作用の理解にはダイナミクスの理解が必要不可欠となる。そのように、「分子の形」を意識して、たとえば、固体表面の構造変化とそれに依存する相互作用を、時間的・空間的に精密に追跡することで、表面の機能性のダイナミクスを解明し、それに基づいた物質合成ができると考えた。それまで私が用いた分子ビーム誘起の表面化学反応測定では、表面反応をリアルタイムで観察できないため、赤外分光等の分光技術と組み合わせることでより詳細な描像を得る着想に至った。

## 2. 研究の目的

研究計画では、原子レベルで制御された分子-基板接合系(ナノリンク分子系)を構築するにあたり、飛来分子と基板の相互作用を精密制御することにより意図するナノリンク分子系を精度良く生成する可能性を調べることが目的となる。私が大阪大学で開発、研究を進めてきた配向分子ビーム法を用いることにより、単一量子状態をもつ励起分子を選択的に取り出し、表面に衝突する際の分子配向を制御して表面に入射することを可能にする。この方法は、六極不均一電場内での分子のシュタルク効果を利用して、回転量子状態の縮退を解いて選別し、表面に衝突する時の分子軌道の向きを空間的に制御する方法である。また、この配向制御に加えて、配列を制御する回転アライメント制御法を開発する。研究計画では、まずこのように開発した分子の量子状態を制御した分子線法を用いて、半導体や金属表面に入射する分子の配向や回転アライメント等の量子状態を制御し、その結果反応生成する表面化合物が、初期の分子の量子状態に依存するかどうかを明らかにすることが目的である。その結果、この配向・配列制御という方法がナノリンク分子系の構築に有効であるかどうか明らかにしたい。具体的には、シリコン(Si)の(100)お

よび(111)表面に、分子配向を制御したアセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)ならびにメチルイソシアニド(CH<sub>3</sub>NC)、アライメント制御した酸素(O<sub>2</sub>)やエチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)等を入射し、ナノリンクにとって重要なSi-C, Si-O, Si-Nといった結合生成過程を制御できるかどうか明らかにする。また、Pt表面でのCOとNOの反応にも応用して、金属表面でのナノリンク構築も目指したい。配向・配列分子ビームと赤外分光法を組み合わせることにより、表面化学反応の素過程を理解するとともにナノリンク構築を行うことが目的である。

## 3. 研究の方法

研究方法は以下の項目からなる。①配列制御分子線源の作製、②配向分子線法と赤外分光法の融合装置の作製、③配列分子線法と赤外分光法の融合装置の作製、④①~③の装置を用いて、半導体表面での表面化学反応立体ダイナミクスを調べる。⑤①~③の装置を用いて、金属表面での表面化学反応立体ダイナミクスを調べる。

### (1) 高密度配列分子線源の作製

分子の回転アライメント選択用の高分解能速度選別器を製作導入し既存の分子線装置に設置し調整する。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制御して分子ビームを発生することができる。また、ビーム調整後にシリコン表面の酸素分子による酸化反応について入射分子のアライメント効果を調べる。

### (2) 配向分子線法と赤外分光法の融合装置の作製

超高真空対応型配向分子線装置に赤外吸収分光装置を融合し、配向分子ビーム照射中に表面化学反応により生じる生成物をリアルタイムで観察する。

### (3) 配列分子線法と赤外分光法の融合装置の作製

(1)で開発した大阪大学に設置する高密度配列分子線源と(2)の各種赤外吸収分光装置を融合して配列分子ビーム照射中に表面化学反応により生じる生成物をリアルタイムで観察する。

### (4) (1)~(3)の装置を用いて、半導体表面での表面化学反応立体ダイナミクスを調べる

方向性のあるダングリングボンドをもつシリコン表面に配向・配列分子線を照射し、分子軌道の方向を制御した表面化学反応により生じる生成物をリアルタイムで観察する。

### (5) (1)~(3)の装置を用いて、金属表面での表面化学反応立体ダイナミクスを調べ

る

(4)と同様の研究を白金(Pt)やイリジウム(Ir)のような化学反応性に富む表面を用いて行い、金属表面での物質合成の指針を得る。また、Pt表面上では、NOとCOが反応してCO<sub>2</sub>を生成する触媒反応がよく知られている。この反応は、NOやCOをより安全なガスに変換するプロセスとして重要である。このような触媒反応についても、飛来分子の配向・配列効果を調べ、それを基にして触媒能を改善する表面物質合成を目指す。

#### 4. 研究成果

##### (1) 高密度配列分子線源の作製

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) 配向分子線法と赤外分光法の融合装置の作製

現有している超高真空対応型配向分子線装置に赤外吸収分光装置を融合する装置を作製して現在調整している。Cu表面のエチレン吸着系を利用して、微小信号が安定に測定できるように装置を調整し予備実験をおこなった。また、Si表面研究のために、多重反射赤外吸収測定を行えるように現有装置の幾何学的配置を変更するための部品の製作と調整を行った。

##### (3) 配列分子線法と赤外分光法の融合装置の作製

(1)の開発が遅れたため、まだこの課題は行っていない。

##### (4)(1)~(3)の装置を用いて、半導体表面での表面化学反応立体ダイナミクスを調べる

高輝度放射光施設に既設の超高真空対応配向分子表面反応装置を用いて、Si表面へのNO分子の化学吸着過程の入射分子配向依存性について光電子分光法を用いて調べた。表面反応生成物の観察により、入射分子の並進エネルギーならびに表面温度に依存した分子配向効果を見出した。また、アセトニトリル分子(CH<sub>3</sub>CN)では、King-Wells法により付着確率をうまく測定できないことがわかった。これは、CH<sub>3</sub>CNと真空槽壁面との相互作用が強いためである。そこで、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)がシリコン(Si)やグラファイト(HOPG)表面から散乱される様子を調べた。

##### (5)(1)~(3)の装置を用いて、金属表面での表面化学反応立体ダイナミクスを調べる

(1)~(3)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、CH<sub>3</sub>CNやCH<sub>3</sub>NCを用いた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 21 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 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.
- ⑤ M. Okada and T. Kasai, "Molecular Orientation Effects in Gas-Surface Dynamical Processes", *The European Physical Journal B*, **75**, 71-79 (2010), 査読有, DOI: 10.1140/epjb/e2010-00045-2.
- ⑥ L. Vattuone, L. Savio, F. Pirani, D. Cappelletti, M. Okada, M. Rocca, "Interaction of rotationally aligned and of oriented molecules in gas phase and at surfaces", *Progress in Surface Science*, **85**, 92-160 (2010), 査読有, DOI: 10.1016/j.progsurf.2009.12.001.
- ⑦ H. Ito, M. Okada, D. Yamazaki, and T.

Kasai, "Steric effects in the scattering of oriented CH<sub>3</sub>Cl molecular beam from a Si(111) surface", *Journal of Physical Chemistry A*, **114**, 3080-3086 (2010), 査読有, DOI: 10.1021/jp907225b.

- ⑧ T. Fukuyama, M. Okada, T. Kasai, "Steric effects in the scattering of oriented CH<sub>3</sub>Cl molecular beam from a graphite surface: weak interaction of physisorption", *Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 14749-14754 (2009), 査読有, DOI: 10.1021/jp904893z.
- ⑨ M. Okada, S. Goto, T. Kasai, "Steric Effects in Dissociative Adsorption of Low Energy CH<sub>3</sub>Cl on Si(100): Orientation and Steering Effects", *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 19612-19615 (2008) 査読有, DOI: 10.1021/jp807052s.
- ⑩ M. Hashinokuchi, M. Okada, H. Ito, T. Kasai, K. Moritani, Y. Teraoka, "Stereodynamics in dissociative adsorption of NO on Si(111)", *Physical Review Letters*, **100**, 256104-1~4 (2008) 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.256104.

[学会発表] (計 28 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.
- ③ 岡田美智雄, "Molecular-beam induced chemical reactions on semiconductor and metal surfaces", SURFINT-SREN II, 2009 年 11 月 19 日, Florence, Italy.
- ④ 岡田美智雄, "Dynamical Steric Effects in Surface Chemical Reactions", ECOSS26, 2009 年 9 月 4 日, Palma, Italy.
- ⑤ 岡田美智雄, "Stereodynamics of Surface Chemical Reactions with Oriented Molecular Beam", 44th Workshop: Dynamical Phenomena in Low-Dimensional Systems, 2008 年 7 月 24 日, Erice, Italy.

[図書] (計 2 件)

- ① M. Okada, K. Moritani, L. Vattuone, L. Savio, Y. Teraoka, T. Kasai, M. Rocca, "Fabrication of Cu Oxides on Single Crystal Cu Surfaces using Hyperthermal O<sub>2</sub> Molecular Beams", in *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, Eds. A.Umar and Y.-B. Hahn, American Scientific Publishers, pp. 205-237 (2010).
- ② 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) 連携研究者

寺岡 有殿 (TERAOKA YUDEN)  
日本原子力研究開発機構・研究主幹  
研究者番号：10343922