

超音速分子ビームによる表面化学反応研究



研究ノート

岡田 美智雄*

Study of Surface Chemical Reactions with Supersonic Molecular Beams

Key Words : Surface chemical reactions, Supersonic molecular beam

はじめに

筆者は、大阪大学に着任して間もない頃に「若者」の欄に寄稿させていただいた¹⁾。あれから、20年余りが経つが当時の志通り、未だに表面化学反応の研究を行っている。これまで大阪大学において3部局を渡り歩きながら、装置開発を行い、表面化学反応の研究を継続してきている。本稿では、その研究について紹介したい。

固体表面の界面機能制御を念頭に置く場合、表面化学反応ダイナミクスの理解と制御は重要である。化学反応性そのものを機能性と考えられる場合もあるが、界面電子物性等の機能性を考えた場合にも、新規界面構造の構築といった観点から表面化学反応ダイナミクスの理解とその制御は欠かせない。

化学反応の反応選択性を決める要因の一つに、反応に寄与する分子軌道の形状を考慮に入れた「分子の形」が挙げられる。その「分子の形」を界面がどのように認識し化学反応が進むのかについて理解することが、表面化学反応の制御につながると考えている。

反応入口チャンネルにおける分子の状態を「分子の形」の制御という観点から眺めた場合、図1(a)の分子配向と(b)の分子配列の制御が考えられる。分子配向制御は、対称コマ型分子のように分子のheadとtailの反応性の違いが期待される場合に重

要となる。一方、分子配列制御は酸素分子に代表される等核二原子分子のように、分子のヘリコプター型と車輪型の反応性の違いが期待される場合に重要である。このような分子配向や配列の制御により、表面と相互作用する入射分子の「分子の形」の役割が明らかになる。また、分子配向と配列制御により、アレーニウスの速度定数に代表されるような統計的に平均化された反応過程の情報ではなく、1つの量子状態から1つの量子状態への化学反応過程を追跡することも可能となり、表面化学反応の理解がより大きく前進すると考えている。

表面に入射する分子の初期条件を高精度に制御する手法の一つとして超音速分子ビーム法がある。超音速分子ビームは、高真空中への断熱膨張により生成される指向性の高い分子の集まった束である。超音速分子ビームを用いることにより、並進エネルギーや振動・回転エネルギー分布等がよく制御された分子流を生成し、超高真空下でよく規定された表面に入射角度や照射位置を制御して入射することができる。そのため超音速分子ビーム法は、表面に飛来する分子が繰り広げる動的反応過程（反応ダイナミクス）を実験的に追跡するための有効な手段となる。各種超音速分子ビーム法の中でも本稿で紹介する



* Michio OKADA

1965年7月生まれ
 東京大学大学院 理学系研究科 化学専攻 博士後期課程 (1993年)
 現在、大阪大学 放射線科学基盤機構 教授 博士(理学) 表面化学
 TEL : 06-6850-6028
 E-mail : okada@chem.sci.osaka-u.ac.jp
 mokada@irs.osaka-u.ac.jp

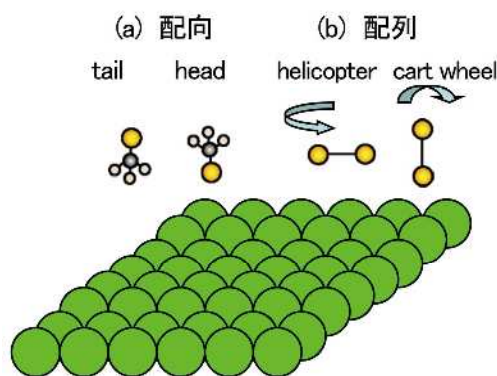


図1. 分子の配向と配列

配向分子ビーム法は、入射分子の空間的な配向を実験的に制御できる点で、先に述べた「分子の形」の役割を追跡するために有効である。

配向分子ビーム法では永久双極子モーメントを持つ対称コマ型分子が不均一電場中で受けるシュタルク効果を利用して、特定の回転量子状態の分子を選択的に取り出し反応交点に集束させる。回転量子状態が選別された分子は電場を量子化軸とする歳差運動をしている。そのため反応交点付近で均一電場を印加すれば分子は電場に対して配向する。このような配向分子ビーム法により分子の空間的配向を制御すれば化学反応の立体効果を実験的に明らかにできる。

超音速分子ビームの別の応用例として、本稿では金属の酸化を取り上げ、並進エネルギーの高い超音速分子ビームを用いた研究を紹介する。酸化は材料の腐食過程の一つであり、それを防ぐための材料開発や加工法開発が求められている。多くの場合には常温、常圧の条件下での酸化による腐食が問題となる。それは、例えば大気成分に20%ほど含まれる酸素分子による酸化を考えた場合に、エネルギー領域で言えばマクスウェル・ボルツマン分布における平均エネルギー25 meV程度を考えて、その領域の酸素分子の繰り広げる酸化現象を考慮すれば良いことになる。しかし、長い年月をかけての酸化による腐食ということを考えると、常温、常圧の条件下での酸素分子の速度分布の速い方の裾で起こっている現象も無視できないことになる。特に、一見して酸化されない活性化障壁の大きな材料では、この高いエネルギー領域における酸素分子による酸化がむしろ重要となる。さらに高温・高圧の極限条件下での耐腐食材料開発の観点からも、この高いエネルギー領域での酸化反応は重要であり、特有の酸化反応過程を見出し解明することが望まれる。

配向分子ビーム法による表面立体化学反応ダイナミクス追跡

分子配向の制御の詳細については文献2)-9)に譲るとして、ここではごく簡単に紹介するに止める。分子軸に縮退した回転エネルギー準位をもつ極性のある対称コマ型分子に電場をかけるとシュタルク効果により縮退が解ける。シュタルクエネルギーは分子の全角運動量 J 、その分子軸への射影成分 K およ

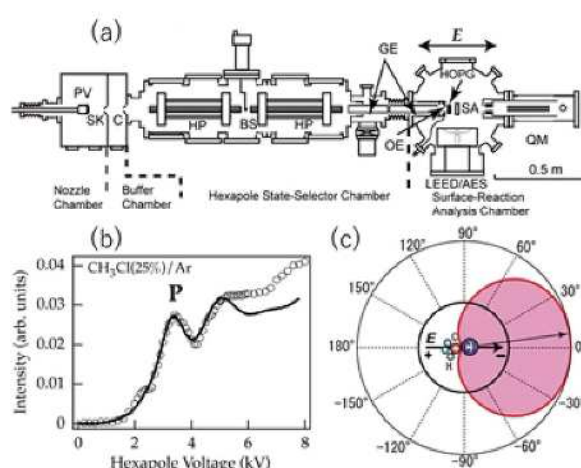
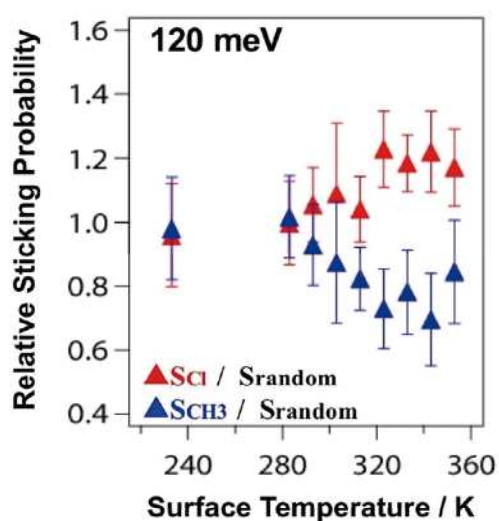


図2. (a) 配向分子ビーム装置⁹⁾ (b) 集束曲線²⁾
(c) 配向分布²⁾

びその電場方向の成分 M に依存するため、これを利用して双極子モーメントをもつ分子の回転量子状態を選別することができる。六極不均一配向電場中で量子状態選別された分子を断熱的に均一電場中に導くことにより、分子の配向を制御することができる。図2には、大阪大学で開発した実験装置図とこの装置を用いて測定した並進エネルギー120 meVにおける塩化メチル(CH_3Cl)分子ビーム強度の六極電極電圧(六極不均一電場の強度を決める)依存性すなわち集束曲線を示す。この曲線の各ピークは回転量子状態に対応している。図2(b)中のP点の電極電圧を印加すると主として $|JKM\rangle = |111\rangle$ の状態が表面に集束することになる。その状態を選択しておき、衝突する表面近傍に均一電場を発生させることにより分子の配向を制御できる。そのときの配向分布関数を図2(c)に示す。図ではCl端の分布について示している。電場の極性を逆転すれば CH_3 端の分布となる。均一電場がないときには配向は無秩序となる。

(A) Si(100) 表面における CH_3Cl 分子の反応^{2), 3), 5-9)}

ここでは、シリコン合成のための原材料生成反応として重要なロコー・ミュラー反応の素過程である CH_3Cl のシリコン(Si)表面での解離吸着反応を取り上げ、配向分子ビームを用いた研究を紹介する。図3には上述の装置を用いて測定した分子配向効果を表す相対的な初期付着確率の表面温度依存性を示している。Cl端、 CH_3 端、無秩序配向でSi表面に入射した場合における初期付着確率の測定値をそれ

図3. 付着確率の配向依存性²⁾

ぞれ S_{Cl} , S_{CH_3} , S_{ran} とすれば、相対的な初期付着確率は S_{Cl}/S_{ran} , S_{CH_3}/S_{ran} と表され、配向効果がなければ1という値をとる。並進エネルギー 120 meV では表面温度 280 K 以上で配向効果が出現する。この観察された分子配向効果は、どのような要因によってもたらされたものであろうか。CH₃Cl/Si(100) 系では、入射エネルギーに依らず初期付着確率が大きな温度依存性を示している。このことから、解離吸着反応は分子状吸着状態である前駆体を経由して進むことがわかる。

表面に飛来した分子が分子吸着状態である前駆状態を経由して解離吸着する反応は、大きく2つの過程に分けることができる。一つは、飛来した分子が並進エネルギーをフォノンや電子正孔対励起ならびに分子の内部状態励起として散逸しながら前駆体ポテンシャルに捕捉されてしまう過渡的過程である。この過程の時間スケールは数 100 ps 程度内である。もう一つは、前駆体として捕捉された分子が熱的に拡散しながら反応サイトで解離する平衡過程である。塩化メチル分子が、この前駆状態に安定に捉えられてしまえば、熱的に平衡状態に至り、初期に持っていた分子配向の記憶は掻き消されてしまうであろう。そこで、観察された分子配向効果は、前駆体に完全に捕捉されてしまう前の過渡的過程を反映している。これは、分子の初期配向を制御することにより、表面と衝突直後の過渡的緩和過程の様子をある程度探ることが可能であることを示している。

上述した分子配向効果では、比較的弱い相互作用

の中での分子配向効果が重要であることを提案した。そこで、そのダイナミクスをさらに詳細に明らかにするため、弱い物理吸着系である CH₃Cl/HOPG⁵⁾ を用いて、表面散乱実験を行うと分子配向効果が観察され、CH₃ 端入射の方が Cl 端入射よりも、散乱強度が強いことがわかった。これは、Cl 端入射で表面に捕捉される確率が高いことを意味している。同様に弱い相互作用の系である CH₃Cl/Si(111)⁶⁾ においても配向効果が観察され CH₃ 端入射の方が、散乱強度が強いことがわかった。この系でも、Cl 端入射で表面に捕捉される確率が高くなっている。双極子-誘起双極子相互作用の異方性によるエネルギー散逸の違いが分子配向効果として出現しており、前述の CH₃Cl/Si(100) 系での分子配向効果をよく説明できる。

(B) NO 分子の Si(111) 表面への解離吸着^{4), 7-9)}

もう一つ別の例として、Si 表面の絶縁膜である酸化窒素形成において重要な一酸化窒素 (NO) と Si の反応を取り上げる。方向性のあるダングリンボンドをもつシリコン表面に衝突する際の NO 分子の配向は、酸化窒素反応の速度や反応生成物の組成に大きく影響することが期待される。この研究は、初期の分子配向の情報が最終的に表面反応生成物に伝達されているかどうかを調べる上でも重要と位置づけている。そこで、配向分子ビームと X 線光電子分光 (XPS) を組み合わせた装置を新しく作製し、表面反応生成物における分子配向効果の検出を試みた。その結果、N 端からの衝突の方が O 端からの衝突よりも、解離吸着反応が効率良く進むことがわかった。このことから、NO 分子が表面に衝突しエネルギー散逸しながら前駆体状態に捕捉されるまでの過渡的エネルギー散逸過程に現れた表面捕捉確率の配向依存性が最終生成物の生成効率に反映されていることがわかる。前駆体に至る相互作用ポテンシャルが、N 端衝突か O 端衝突かに大きく依存すると考えている。(A) の CH₃Cl/Si(001) の系と同様な理解ができる。

超音速分子ビームによる銅合金表面酸化反応追跡⁹⁾⁻¹³⁾

日本の歴史を遡ると、金属が本格的に顔を出すのは弥生時代である。大体 2500 年くらい前である。銅 (Cu) は、延性・展性に優れ、高い熱および電気

伝導特性を有していることから、古くから日常的に用いられ、現在では、配線材料の主役をなしている。また、青銅や黄銅に代表される Cu 合金は、Cu よりも強固で色彩に富んでいるため、いろいろなところで利用されている。金 (Au) 以外のほとんどの金属は腐食する。現在、金属の腐食により、世界の GDP の数%以上が失われている。そのことを考えると、腐食を抑制し環境や資源の保護を進める必要がある。

我々は、Cu と Au の合金である Cu-Au 合金単結晶を金銅製品のモデルとして用い、酸化がどのように進行し、耐酸化性がどのように生まれるのか、基礎研究の立場から明らかにしてきている。特に、並進エネルギーの大きな超音速酸素 (O_2) 分子ビームを用いることにより、長い年月を要する耐腐食性の高い材料の酸化過程を、短い時間スケールで明らかにする工夫をしている。

実験は、主に高輝度放射光施設 SPring-8 にある日本原子力研究開発機構のビームライン BL23SU に設置してある表面化学反応研究用実験ステーションを用いて行っている。この装置の特徴は、酸化反応を調べるための O_2 分子を並進エネルギーの高いところまで超音速分子ビームとして発生できること、ならびに酸化反応過程を高輝度放射光による高分解能 XPS により追跡できることである。

(A) $Cu_3Au(111)$ における酸化前後の Au 濃度分布⁹⁻¹³⁾

$Cu_3Au(111)$ 清浄表面の Au-4f XPS ピーク検出角を変えるとバルク成分と表面成分の強度比が大きく変化する。この成分比の検出角度依存性を解析する手法により、原子層毎の Au 原子の濃度を決定した。その結果、清浄表面では、表面第 1 層および第 2 層の Au 原子数組成は、それぞれ 51 および 32% であり、第 3 層以下はバルク組成の 25% であった。清浄表面では、Au 原子が析出しており、この結果は、第 1 原理計算を用いて、よく再現されている。

一方、並進エネルギー 2 eV 程度の超音速 O_2 分子ビームを表面温度 300 K の $Cu_3Au(111)$ に照射して酸化した後の表面についても、Au-4f XPS スペクトルの検出角度依存性を測定し、Au 原子の濃度の深さ分布を決定した。その結果、酸素被覆率約 0.5 ML ($1ML \equiv 1.64 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) の表面では、表面第 1 層、第 2 層ならびに第 3 層の Au 原子数組成は、それぞ

れ 0、47 および 45% であり、第 4 層以下はバルク組成の 25% となった。表面第 1 層に Cu 原子が析出し酸素吸着層を形成し、表面をほぼ覆っている。一方、第 2、3 層には約 50% の Au 原子が存在する特徴的な原子分布となっている。この結果も、第 1 原理計算により、よく再現されている。清浄表面と比較すると、酸化表面では Au 原子分布が大きく変化していることがわかった。

(B) 超音速分子ビームによる $Cu_3Au(111)$ の酸化過程⁹⁻¹³⁾

図 4 に、表面温度 300 K において、 $Cu_3Au(111)$ および $Cu(111)$ に並進エネルギー 2 eV 程度の超音速 O_2 分子ビームを照射したときの酸素被覆率のビーム照射量依存性 (アップテーク曲線) を示す。並進エネルギー効果の比較のために、 $Cu_3Au(111)$ を O_2 ガス雰囲気 (平均並進エネルギー 0.025 eV) に露出した時のアップテーク曲線も示す。 $Cu_3Au(111)$ では、2 eV 程度の超音速分子ビームによる酸化の方が並進エネルギーの低い O_2 ガス雰囲気での酸化に比較して、酸化反応効率が高いことがわかる。このことは、表面に Au 原子が存在するため、酸素分子の解離吸着反応の活性化障壁が高くなり反応を阻害する事を示している。並進エネルギーが低い酸素では、反応はゆっくりとしか進行しないことがわかる。第 1 原理計算から、0.3 eV 程度の酸化反応の活性化障壁が見積もられている。酸化反応が効率的に進むためにはある程度高い並進エネルギーが必要であることがわかる。一方、 $Cu_3Au(111)$ よりも $Cu(111)$

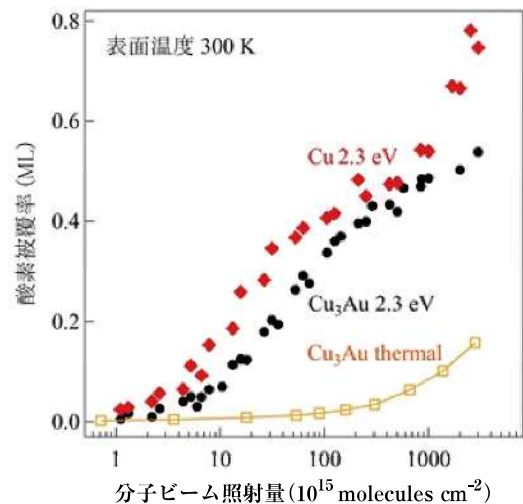


図4. 酸素アップテークカーブ¹⁰⁾

の方が酸化反応の効率が高いこともわかる。これも Au 原子の存在により酸化反応の活性化障壁が高くなる事を反映しており、Au を含む Cu₃Au(111) で反応性が低くなり、耐酸化性が高くなっている。

図4において、酸素被覆率 0.5 ML 以上を見ると、Cu(111) (◆) では酸化が徐々に進行していくのに対し、Cu₃Au(111) (●) では酸素被覆率がほぼ飽和していることがわかる。Cu(111) では、この被覆率領域において、衝突誘起吸収機構により酸化が徐々に進み、亜酸化銅 (Cu₂O) 薄膜が形成される。衝突誘起吸収機構では、エネルギーの高い O₂ 分子が既に表面に解離吸着している O 原子に衝突し並進エネルギーを与え、エネルギーをもらった O 原子が表面下に押し込まれながら酸化が進む。この衝突誘起吸収機構は、高エネルギー領域に特有の酸化反応過程である。Cu₃Au(111) では、(A) において述べたように、酸素被覆率 0.5 ML 程度で、表面第2、3層に 50% もの Au 原子が存在しており、表面下に潜り込んだ O 原子を不安定化させ、表面に押し戻す働きをする。つまり、Au 原子が O 原子のバルクへの拡散を妨げているのである。その結果、衝突誘起吸収機構が起こりにくくなっている。酸素被覆率 0.5 ML 程度の Cu₃Au(111) の構造は、表面第1層の Cu-O が気相からの O₂ 分子の解離吸着を妨げると同時に、表面第2、3層の Au が衝突誘起吸収機構を抑制するという非常に強固な耐酸化保護膜を形成する特異性を有している。

おわりに

以上見てきたように、超音速分子ビームを用いた表面化学反応研究を二つほど紹介した。

前駆状態を経由する表面化学反応では、分子配向に依存する異方的相互作用の中で、前駆状態に捕捉される際の過渡的なエネルギー散逸が、観察された分子配向効果に寄与している。この過渡的緩和過程が重要であることは、多くの実験系に見られ、より一般的なものとして見なすことができる。今後は、配向分子ビーム法を幅広い表面反応系に適用して、表面反応の立体ダイナミクスに根ざした表面反応制御を展開することがますます重要となるであろう。

また、並進エネルギーの高い超音速酸素分子ビームを用いて、酸化されにくい Cu₃Au 合金の酸化過程を調べ、耐酸化性を有する保護膜機能の形成を明らかにした。並進エネルギーの制御により、これまで見ていなかった酸化過程も解明できた。

今後もこのような表面化学反応過程の理学的基礎研究を続けていくつもりであるが、昨年の大阪府北部地震により壊滅した大阪大学オリジナルの実験装置を復旧させながらゆっくり進みたいと思っている。

参考文献

- 1) 岡田美智雄, *生産と技術*, **49**, 27 (1997)
- 2) M. Okada, S. Goto, and T. Kasai: *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 176103 (2005)
- 3) M. Okada, S. Goto, T. Kasai: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10052 (2007)
- 4) M. Hashinokuchi, M. Okada, H. Ito, T. Kasai, K. Moritani, Y. Teraoka: *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 256104 (2008)
- 5) T. Fukuyama, M. Okada, T. Kasai: *J. Phys. Chem. A*, **113**, 14749 (2009)
- 6) H. Ito, M. Okada, D. Yamazaki, T. Kasai: *J. Phys. Chem. A*, **114**, 3080 (2010)
- 7) L. Vattuone, L. Savio, F. Pirani, D. Cappelletti, M. Okada, M. Rocca: *Progress in Surface Science*, **85**, 92 (2010)
- 8) M. Okada: *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22**, 263003 (2010)
- 9) M. Okada: *The Chemical Record*, **14**, 775 (2014)
- 10) Y. Tsuda, K. Oka, T. Makino, M. Okada, W.A. Diño, M. Hashinokuchi, A. Yoshigoe, Y. Teraoka and H. Kasai: *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 3815 (2014)
- 11) K. Oka, Y. Tsuda, T. Makino, M. Okada, W.A. Diño, M. Hashinokuchi, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, H. Kasai: *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16**, 19702 (2014)
- 12) Y. Tsuda, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, M. Okada: *Materials Research Express*, **3**, 035014 (2016)
- 13) M. Okada, Y. Tsuda, K. Oka, K. Kojima, W.A. Diño, A. Yoshigoe, H. Kasai: *Scientific Reports*, **6**, 31101 (2016)