

研究課題別評価書

1. 研究課題名

表面化学反応立体ダイナミクスの解明

2. 氏名

岡田美智雄

3. 研究のねらい

固体表面の界面機能制御を考える場合、表面化学反応ダイナミクスの理解は重要となる。化学反応そのものを機能性と捉える場合はもちろんであるが、電子物性等の機能性を考えた場合にも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」という観点から眺めた場合、分子配向と分子配列(回転アライメント)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、分子配列制御は等核二原子分子のように分子のbroad-side(ヘリコプター型)とlong-side(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軌道が選択可能となり、化学反応においてそれぞれの分子軌道がどのような役割を果たすのか、軌道ごとに判別できるようになる。また、分子配向と分子配列制御により、統計的に平均化された反応過程ではなく、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が可能となり、表面化学反応の理解がより大きく進むと考えている。

本研究では、配向ならびに配列制御した超音速分子ビームを用いて、表面反応の初期過程における反応生成物を追跡することにより表面化学反応立体ダイナミクスを直接観測したいと考えている。これらの超音速分子ビームは分子の内部量子状態がよく制御されているため、通常の分子ビームでは統計的に平均化され見えてこなかったような表面化学反応における量子状態効果を捉えることが実験的に可能となる。例えば、分子配向・配列状態に共鳴するような化学反応過程の発現である。このような入射分子の量子状態制御に基づく表面化学反応の理解は、界面の機能性の理解を深めるばかりでなく、その制御法に関して表面化学反応選択性の観点から原型モデルを提案できると考えている。

4. 研究成果

本研究で用いた配向分子線法は、主として分子軸に縮退した回転レベルを持つ対称コマ型分子が六極不均一電場中で受けるシュタルク効果を利用して、回転量子状態の揃った分子のみを選択的に取り出すことにより分子配向制御(図1(a))を行うものである。2台の超高真空対応配向分子線表面反応解析装置を作製し、以下に述べるAからCの研究を行った。一方、配列分子線法では、高分解能速度選別器により、速度選別することにより、配列の揃った分子線(図1(b))を生成する。こちらの装置は未だ未完成である。そのため、予備的研究成果をDにおいて述べる。いずれの手法でも、試行錯誤を重ねて独自の装置を開発しながら研究を行っている。

(a)配向 (b)配列
tail head v ヘリコプター 車輪

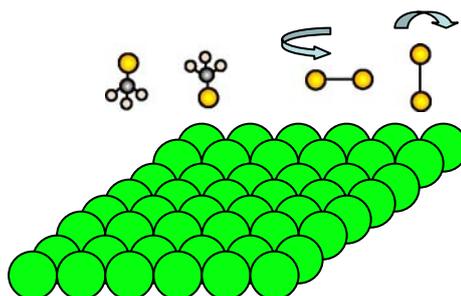


図1 入射分子の配向と配列

A. CH₃ClのSi(100)表面上での解離吸着反応における分子配向効果

これまで、私はCH₃Cl分子のSi(100)表面上における解離吸着反応において、入射CH₃Cl分子の並進エネルギーや表面温度に依存した分子配向効果を見出している。出現した配向効果では、Cl端入射の方で付着確率が高いという結果が得られた。本研究においては、反応経路が入射分子の配向制御により選択できる可能性はないかということ新たに調べた。図2に吸着により表面被覆率が変化中での付着確率($P_f(t)/P_i$)の変化を示す。表面温度80 Kでは、Cl端入射で、CH₃端入射に比べて飽和吸着に達する時間が短い。このことは、Cl端入射では主として解離吸着反応が進行し、CH₃端入射では分子状吸着が起こることを示唆している。表面温度を上げると分子状吸着した分子も解離吸着するため、Cl端入射とCH₃端入射で飽和吸着に達する時間に差がなくなる。これら、一連の結果は分子配向制御により反応経路を制御できる可能性を示唆している。

また、相互作用ポテンシャル井戸の深さに比べて小さい入射エネルギーで、分子を入射すると、分子が安定な向きに回転し、軌道が曲げられるステアリング効果が働くことがわかった。その結果、低並進エネルギーの領域では、分子配向効果は失われる。

以上の研究により分子配向による反応制御では、並進エネルギーならびに表面温度も重要な制御パラメータとなることがわかった。

B. NOのSi(111)表面上での解離吸着反応における分子配向効果

Si表面の酸窒化反応は、デバイス加工分野での応用上も非常に重要な反応系である。本研究では、NOによる酸窒化反応が、入射NO分子配向にどのように依存するのか調べた。量子状態制御した分子線技術、特に配向分子線を表面反応制御に応用する事を視野に入れた場

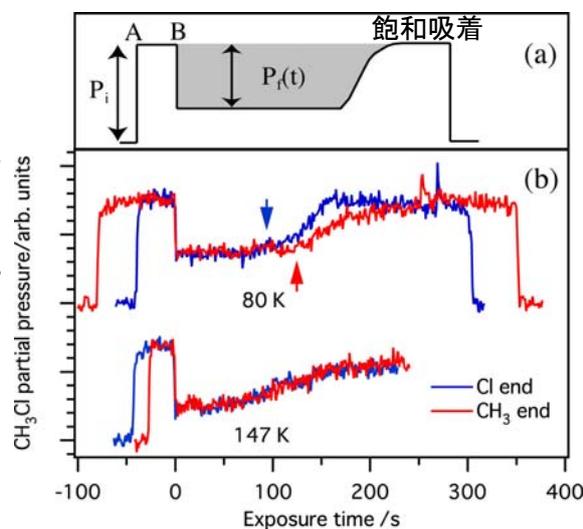


図2 付着確率のビーム照射時間依存性

合、分子線により表面上に生成した反応生成物が、入射分子の配向にどのように依存するかを明らかにすることが重要となる。そこで、将来の放射光実験にも対応できるようにX線光電子分光と配向分子線を組み合わせた装置を開発し、NOによるSiの酸化反応を調べた。

立体異方性因子 $R = 2 \frac{I_N - I_O}{I_N + I_O}$ を用いて、NO分子解離

吸着反応の分子配向依存性を示すと図3のような実験結果が得られた。ここで、 I_N ならびに I_O は、それぞれN端あるいはO端入射で得られた反応生成物に対応する光電子ピーク強度である。 R はどの条件でも常に正であり、N端入射で反応性が高いことが示された。さらに、分子配向効果の大きさが表面温度に依存することから、 $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Si}(100)$ 反応系と同様に前駆体を経由する反応過程に出現する配向効果が観察されたと考えている。入射分子の分子配向に依存する相互作用ポテンシャルの異方性を反映したエネルギー散逸が分子配向効果の要因と考えている。本装置開発ならびに研究により、配向分子線を用いて表面反応生成物を制御する最初の第一歩が築かれたことになる。

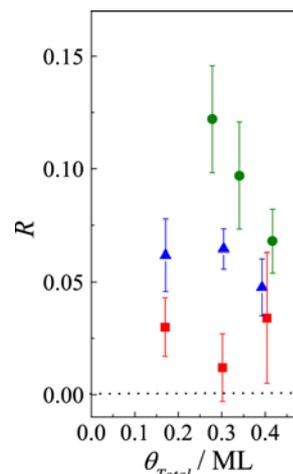


図3. 立体異方性因子の被覆率ならびに表面温度依存性
▲ 300 K ● 400 K ■ 600 K

C. HOPGならびにSi(111)表面からの CH_3Cl の散乱

上述のAとBで観察された分子配向効果では、強い相互作用の化学反応系で観察されたにもかかわらず、前駆体に捕捉される比較的弱い相互作用が重要であることが示唆された。そこで、そのダイナミクスを明らかにするため、弱い相互作用をする物理吸着もしくは分子状吸着系である $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HOPG}$ と $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Si}(111)$ において、散乱実験を行った。図4と図5に両系の典型的な散乱 CH_3Cl 分子の飛行時間スペクトルを示す。その結果、どちらの系でも CH_3 端入射で散乱ピーク強度が強く、Cl端入射で表面に捕捉される確率が高いことがわかった。これは、双極子モーメントを持った分子が表面に近づいたときの表面電荷分布の変化に起因する鏡像力ポテンシャルの分子配向依存性により、エネルギー散逸が分子配向に依存するためである。これらの結果は、AとBで見いだされた分子配向効果が、比較的弱い相互作用のポテンシャルの異方性の寄与により出現したという結論を支持している。

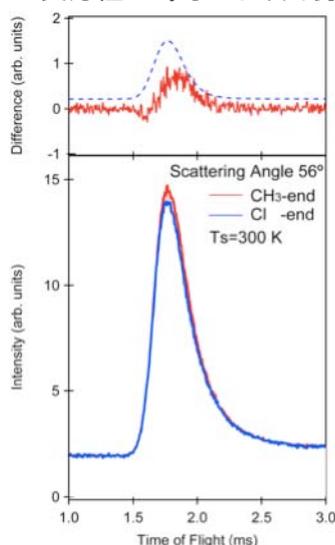


図4. CH_3Cl のHOPG表面からの散乱飛行時間スペクトルの分子配向依存性

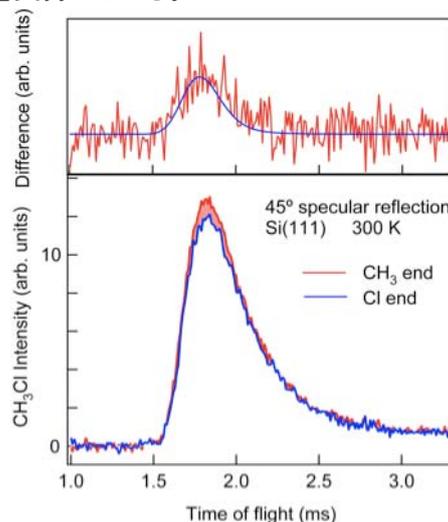


図5. CH_3Cl のSi(111)表面からの散乱飛行時間スペクトルの分子配向依存性

D. Cu表面の酸化過程における酸素分子の配列効果

超高真空配列酸素分子線発生装置は未だ完成していない。パルスノズルから発生する分子線を利用して分子配列制御を考えていたが、発生分子線の制御性が不十分であることが判明し、連続分子線を利用する計画に変更し装置開発を進めている。配列分子線発生装置は、未だ完成していないので、予備的な研究として超熱エネルギー領域の酸素分子線を用いてCuステップ面におけるCu酸化物生成過程の入射分子の並進エネルギー依存性を調べた。異方性のあるステップ表面を用いることで、酸化反応における表面欠陥の役割や入射分子の立体構造の影響(配列効果)を系統的に調べることが可能となる。図6(a)に示すように超熱領域のエネルギーの酸素分子を用いることで、室温においても効率良く酸化物を生成することができた。ステップ面では、構成するテラス面とステップの面指数を有する表面酸化の丁度中間の効率で酸化物生成が起こった。また、表面温度を制御することにより、Cuの酸化数を制御してCu酸化物を生成することが可能となった。さらに図6(b)に示すようにステップに対していろいろな角度で酸素分子を入射することによりその酸化物生成の違いを調べ、入射酸素分子の配列が酸化物生成に寄与している可能性のある結果が得られた。その酸化物生成モデルの検証のためには配列分子線発生装置の完成が待たれる。

以上、A~Dの研究成果により、分子配向制御ならびに並進エネルギー制御に基づく表面化学反応制御の最初のステップを踏み出した。本研究成果は、今後の表面化学反応立体ダイナミクス制御による界面の構築と機能性の制御につながると考えている。

5. 自己評価

単純な分子が表面で解離吸着反応する系における分子配向効果すなわち反応立体ダイナミクス研究の手法を確立し、ある程度の表面化学反応ダイナミクスを解明できた。しかし、実験データの再現性まで含めたデータ収集に想像以上の時間を要してしまったため、未だ直接反応過程を制御できるパラメータ探索を完全に行えていない。また、研究期間内に、表面での分子-分子反応や超分子薄膜の分子認識のような、より複雑な問題に取り組めるように配向分子線と赤外分光の融合装置を作製調整してきているが、装置を完成してデータ収集するまでには至らなかった。これは今後の重要な研究課題となっていくと考えている。配列分子線発生装置については、連続分子ビーム源を作製調整できるところまで完成しているが、研究期間内に装置の完成に至らなかった。

以上、装置を作製、開発しながらの研究では、想像以上に装置作製と調整に時間を費やしてしまったので、当初研究計画の時間スケジュール設定が少々甘かったと言えるが、最低限の分子配向効果の観察はいくつかのシンプルな反応系において達成できた。

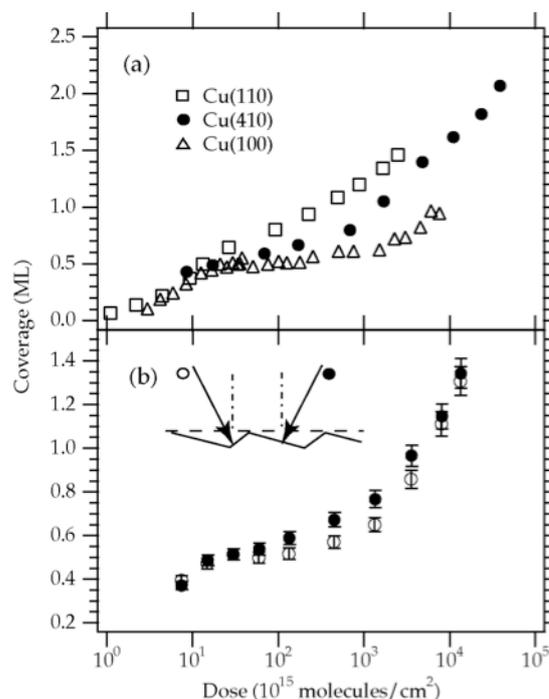


図6. 超熱酸素分子線による酸化物生成
(a) 面指数依存性 (b) 入射方位依存性

6. 研究総括の見解

分子配向により分子解離吸着の確率が異なることを見出した。双極子モーメントを有する分子の解離には、表面電荷分布の変化が重要な役割を果たすことから、この傾向は表面との相互作用の強弱によらないことを見出した。当初計画では、分子配向の制御に加え、分子配列も制御できる装置を完成させる予定であったが、大学内での配置転換など当初予期できなかった環境変化などにより、開発が遅れているようである。分子振動エネルギーの散逸には、表面での電子ホール対生成が関与することが考えられ、分子配列制御は大変重要な研究対象である。研究期間終了後も、是非尽力いただきたい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. T. Fukuyama, M. Okada, T. Kasai “Steric effects in the scattering of oriented CH₃Cl molecular beam from a graphite surface: weak interaction of physisorption”, *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 14749–14754 (2009).
2. M. Okada, S. Goto, T. Kasai, “Steric Effects in Dissociative Adsorption of Low Energy CH₃Cl on Si(100): Orientation and Steering Effects”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 19612–19615 (2008).
3. 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).
4. M. Okada, S. Goto, T. Kasai, “Reaction Path Selection with Molecular Orientation of CH₃Cl on Si{100} ”, *Journal of the American Chemical Society, (Communications)*, **129**, 10052–10053 (2007).
5. M. Okada, L. Vattuone, K. Moritani, L. Savio, Y. Teraoka, T. Kasai, M. Rocca, “X-ray photoemission study of the temperature-dependent CuO formation on Cu(410) using an energetic O₂ molecular beam” *Physical Review B, Brief Reports*, **75**, 233413–1~4 (2007).

②著書

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 O₂ Molecular Beams”, in *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, Eds. Ahmad Umar and Yoon-Bong Hahn, American Scientific Publishers (ASP), ISBN 1-58883-170-1, Chapter 6 (2009).

③招待講演

1. M. Okada, “Molecular-beam induced chemical reactions on semiconductor and metal surfaces”, SURFINT-SREN II (Florence) 2009年11月
2. M. Okada, “Dynamical Steric Effects in Surface Chemical Reactions” ECOS26 (Palma) 2009年9月
3. M. Okada, “Surface Chemical Reactions Controlled Actively with Molecular Beams”, Japan-Korea Symposium on Molecular Science 2009 (Awajishima, Hyogo) 2009年7月
4. M. Okada and T. Kasai, “Stereodynamics in the Surface Chemical Reactions with Oriented Molecular Beam” International School of Solid State Physics, 44th Workshop: Dynamical Phenomena in Low-Dimensional Systems (Erice) 2008年7月
5. M. Okada and T. Kasai, “Stereodynamics in the Surface Chemical Reactions” STERODYNAMICS 2006 of CHEMICAL REACTIONS (France) 2006年11月