

分子線散乱法による Kr, ベンゼン, n - ヘキサンとグラファイト表面の 衝突散乱過程の研究

(名大院・工) 渡部 佳優, 橋本 良知, 平間 芳輝, 橋之口 道宏, 沢邊 恭一, 正畠 宏祐

【序】

表面における化学反応がどのように進むかを解明することは、触媒反応や薄膜形成、マイクロエレクトロニクスにおいて重要である。化学反応では分子の衝突が反応を促進させる原動力であり、衝突による分子間のエネルギー移動が反応を決定する鍵となる。したがって、固体表面上での気体原子・分子の反応におけるエネルギー移動の詳細は反応を基礎的に理解するために重要となる。

エネルギー移動の大きさを支配する要因の一つとして、入射分子の質量依存性が考えられる。たとえば、Pt(111)表面上へのメタン, エタン, プロパンの分子線散乱実験では分子質量の増加とともに分子吸着確率は増加すると報告されている¹⁾。これは、質量の大きい入射分子ほど表面の格子振動励起を引き起こし、その結果分子から表面へのエネルギー移動が大きくなるためである。さらに、入射分子の質量が大きい場合は、その分子構造が複雑になることが多いため入射分子の内部エネルギーへのエネルギー移動も生じやすいといわれている²⁾。

入射分子の構造依存性を調べるためには、入射される固体表面の挙動が広いエネルギー範囲で同じであることが望ましい。しかし、一般に入射粒子の並進エネルギーが高くなると固体表面の微視的構造が散乱ダイナミクスに強く反映され、その解析が複雑になる。これまで、我々は Xe グラファイト(0001)表面の衝突散乱実験を行い、グラファイト表面が広い入射エネルギー範囲において平坦な表面として振る舞うことを見いだした。そこで本研究においても、表面の微視的構造の影響が少ないと予想されるグラファイトを固体表面として採用した。さらに入射分子としては同程度の質量で構造が異なる Kr (83.8 u), ベンゼン (78.1 u), n-ヘキサン (86.2 u)を用いて、分子線散乱法によって散乱ダイナミクスに対する入射分子構造の依存性を研究した。

【実験】

実験は、超高真空チェンバー内に設置された分子線散乱装置でおこなった。入射分子線は超音速自由噴流法によって平均並進エネルギー E_i を 0.07 ~ 1.6 eV の範囲内で制御した。なお、この方法による分子線では回転温度も冷却されていると言われている。グラファイト表面の表面温度(T_s)は室温及び 680 K に保って散乱実験を行った。表面法線方向からの入射角 θ_i 及び散乱角 θ_f は、入射角を $\theta_i=35^\circ$ とし $\theta_f=0^\circ \sim 90^\circ$ の範囲で散乱された分子を測定した。散乱分子の検出は電子衝撃イオン化型四重極質量分析計を用いた。それぞれの散乱角において得られた TOF(Time of flight: 飛行時間型)スペクトルから散乱分子の流速強度角度分布、平均並進運動エネルギーを求めた。

【結果】

散乱分子の TOF スペクトル中に 2 種の成分が含まれる場合、

- 1, 直接的非弾性散乱過程 (direct inelastic scattering)
- 2, 吸着・脱離過程 (trapping desorption scattering)

の散乱過程に起因するといわれている。解析に際しては、直接的非弾性散乱過程に shifted Maxwell-Boltzmann, 吸着・脱離過程に Maxwell-Boltzmann の速度分布関数を採用し、散乱分子の TOF スペクトルを直接的非弾性散乱過程の成分及び吸着脱離過程の成分に分離し解析した。

¹⁾ J.A. Stinnett, R.J. Madix, J.C. Tully, *J. Chem. Phys.* **104**, 3134 (1996).

²⁾ J.A. Stinnett, R.J. Madix, *J. Chem. Phys.* **105**, 1609 (1996).

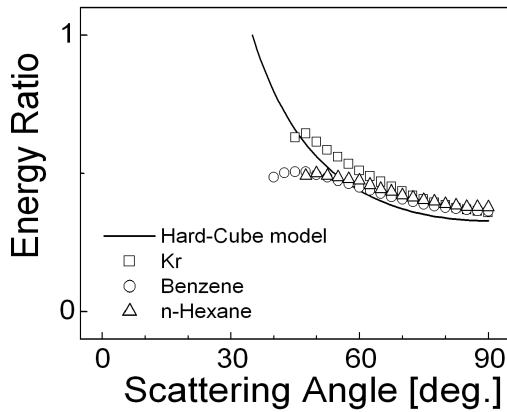


図1 Energy Ratio (E_f / E_i) 散乱角度依存性

Kr: $E_i = 1.15$ eV, Benzene: 1.12 eV, Hexane: 1.18 eV
 $(\theta_i = 35^\circ, T_s = 300$ K)

曲線とほぼ一致した(図 1)。すなわち、分子構造が複雑になってもグラファイト表面は散乱において平坦であり、直接的非弾性散乱過程において入射分子の表面水平方向成分が保存された。

図 2 に Kr, ベンゼン, n-ヘキサン流速強度角度分布を極座標表示した。Kr は葉状分布を示す直接的非弾性散乱成分のみであったが、ベンゼン, n-ヘキサンでは吸着・脱離成分も観測された。Kr では $\theta_i = 35^\circ$ に対し $\theta_f = 60^\circ$ 付近に分布し、衝突によって入射並進エネルギーの約 80% を奪われて散乱する。衝突によるエネルギー移動が大きいのは、グラファイトの層間が弱いファンデル・ワールス結合である層状構造であるため、表面がクッションの役割をしているためと考えられる。その結果、運動量の垂直成分が減少し、散乱角が鏡面反射方向よりも大きくなる。

一方、ベンゼンの直接的非弾性散乱成分の角度分布は Kr の 60° よりも傾き、より多くのエネルギー移動が起こった。これはベンゼンと表面との衝突時に分子の回転運動などの内部励起が生じたためと考えられる。さらに n-ヘキサンでは直接的非弾性散乱成分が 75° 付近に大きく傾いて分布した。n-ヘキサンはベンゼンと比較すると表面との衝突時において容易に構造変形が生じるため、内部エネルギーへのエネルギー移動が起こりやすく、ベンゼンよりも多くのエネルギーを失って散乱するため 75° 付近に大きく傾くと考えられる。

多くのエネルギーを失い、表面にトラップされた分子は表面と熱平衡に達してから脱離する。多原子分子のベンゼンやヘキサンは表面との衝突時に回転運動などの内部エネルギーが励起され、原子の Kr に比べ多くの並進エネルギーを失うことになる。そのため、Kr で観測されなかった吸着・脱離成分がベンゼンや n-ヘキサンにおいて現れるようになり、より構造の複雑な n-ヘキサンの方がベンゼンよりも吸着・脱離成分が多くなると考えられる。

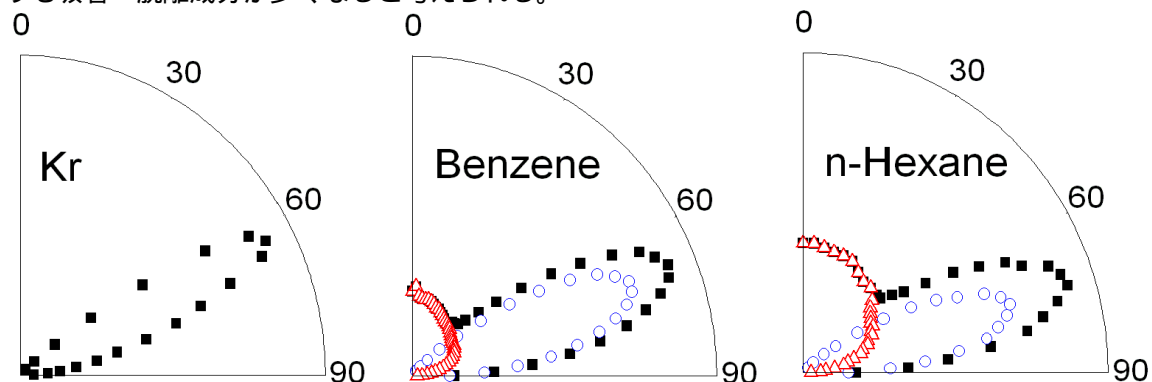


図 2 散乱分子流速強度角度分布 ($\theta_i = 35^\circ, T_s = 300$ K)

E_i : Kr = 1.15 eV, Benzene = 1.12 eV, Hexane = 1.18 eV

: 合計, : 直接的非弾性散乱, : 吸着・脱離

直接的非弾性散乱過程の最も簡単な散乱モデルとして Hard-Cube model があり、このモデルでは入射粒子を剛体球、表面を立方体とみなす。これらの二体衝突において、散乱前と散乱後の気体分子の運動量は表面接線方向成分が保存され、散乱後の並進エネルギー E_f は入射並進エネルギー E_i との間に次のような関係が成り立つ。

$$\text{Energy Ratio: } \frac{E_f}{E_i} = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_f}$$

われわれの実験結果では、原子の Kr のみならず、多原子分子のベンゼンやヘキサンの散乱エネルギーについても Hard-Cube model 理論