The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Study of reaction dynamics on single crystal surfaces under ultra-high vacuum : Adsorption dynamics of H2/Ir{100}, H2/Ir{111} and O2/Cu{100} and application of oriented-CH3Cl molecular beam to Si{100}
Author(s)	盛谷, 浩右
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44044
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名　盛谷浩右（もりたにこうすけ）

博士の専攻分野の名称　博　士（理　学）

学位記番号　第　17519　号

学位授与年月日　平成15年3月25日

学位授与の要件　学位規則第4条第1項該当

理学研究科化学専攻

学位論文名　Study of reaction dynamics on single crystal surfaces under ultra-high vacuum : Adsorption dynamics of H_2/Ir{100}, H_2/Ir{111} and O_2/Cu{100} and application of oriented-CH_3Cl molecular beam to Si{100}
（超高真空中における単結晶表面上の動的反応過程に関する研究：H_2/Ir{100}、H_2/Ir{111}、O_2/Cu{100}の吸着ダイナミクスと配向CH_3Cl分子ビームのSi{100}表面への応用）

論文審査委員　（主査）
教　授　笠井　俊夫

（副査）
教　授　松尾　隆祐　　教　授　小林　　光　　教　授　松村　道雄

論文内容の要旨

(1). 配向CH_3Cl分子ビームのSi{100}表面への応用

固体表面における化学反応過程には入射分子の立体ダイナミクスが重要な役割を果たしていると考えられているが、これまで入射分子の配向が表面化学反応におよぼす影響を直接的に観察した例はほとんどない。この研究の目的は表面の化学反応素過程における立体反応ダイナミクスを実験的に明らかにすることである。そのためこれまでに分子の向きを揃え一定の方向から表面に入射できる超高真空対応型配向分子線装置を開発した。この装置の性能をチェックし、分子の配向分布関数を求めるためにCH_3Cl分子線の集束曲線を測定した。これを基にCH_3Cl分子の配向分布関数を見積もった。この装置を用いることで、CH_3Clの塩素端からの入射とメチル基端からの入射を実験的に制御しながらSi表面反応の研究を行うことが可能になった。

(2). H_2/Ir{100}、H_2/Ir{111}、O_2/Cu{100}の吸着ダイナミクス

水素は最も単純な化学吸着種であり表面における化学反応の原型である。金属表面に本研究ではイリジウム（Ir）再構成表面における水素吸着系を、低速電子線回折（LEED）、昇温脱離法（TPD）の手法を用いて研究した。

(1)　Ir{100}-(1×5)表面における水素吸着

一定量の水素を約100 Kで Ir{100}表面に吸着させた後 H_2 の TPD スペクトルを測定した。表面の構造の LEED パターンを観察し TPD スペクトルと対応づけた。その結果、水素飽和吸着状態では、金や白金の場合と異なり、（1×1）構造と（1×5）構造の他に準安定な（1×3）構造が存在することが新たにわかった。また水素飽和吸着時には3つの TPD スペクトルピークが現れ、それぞれ表面の（1×5）、（1×3）、（1×1）領域からの脱離に対応していることがわかった。

(2)　解離によって生じるホット水素原子による水素同位体交換反応

次に一定量のD原子があらかじめ吸着している Ir{100}及び Ir{111}表面を H_2 雰囲気に露出し、表面からの脱離生

成物を質量分析計で測定した。その結果、表面から D_2、HD が脱離することがわかった。D_2、HD の脱離曲線および脱離量の表面被覆率依存性に基づき、表面付近で分子が解離することによってホット水素原子が生成し表面に吸着している水素原子と反応、脱離するモデルを提案した。ホット水素原子の量を定常状態として近似し解析したところ、実験で得られた脱離曲線をよく再現できた。また実験で得られた脱離曲線に基づいたエンピリカルなモデルを用いて脱離曲線を解析したところ、一組のパラメータで複数の実験データ（脱離曲線の表面被覆率依存性、H_2 フラックス依存性）がよく再現できることがわかった。

このように表面付近で分子が解離することによりホット原子が生じ、表面での反応に関与する反応機構はこれまでに提案されておらず、ラングミュアのモデルを越え解離吸着・会合脱離現象を理解する上で重要な概念の導入であると考えられる

(3) O_2/Cu{100}の初期酸化過程

酸素分子の並進エネルギー可変の超音速酸素分子線を用い、Cu{100}酸化過程の並進ネルギー依存性を調べた。その結果をもとに新しい Cu 酸化のモデルを提案した。被覆率 0.5 ML を越えての非常にゆっくりとした酸化のプロセスに対し杭打ち機構を新しく提案した。この機構では、入射 O_2 分子と吸着している O 原子が直衝突したとき、O 原子が表面下に潜り込み酸化が進む。

本研究を通じ、表面における吸着脱離反応のダイナミクスをより正確に理解するための重要な概念および方法論を提案した。

論文審査の結果の要旨

盛谷浩右氏は、固体表面における反応ダイナミクスを支配する、表面吸着初期過程を明らかにすることを目的として下記の３項目の基礎研究を行った。１）超高真空対応の配向分子ビーム表面反応装置を試作し、単一量子状態の CH_3Cl 配向分子ビームを発生することに成功した。２）イリジウム（Ir）単結晶表面における水素吸着脱離過程に関する超高真空実験と反応速度論的解析に基づいて、水素分子においても表面での解離吸着時にホット水素原子が生じ、それが反応する、いわゆる「ホット原子表面反応機構」を初めて解明した。３）超熱酸素分子ビームを用いた Cu{100} 表面の初期酸化過程の研究を行い、反応速度が遅い酸化反応プロセスが存在することを発見した。また、その遅い酸化プロセスに対するモデルとして「杭打ち機構」を新たに提案した。このような一連の研究を通して、盛谷氏は表面反応ダイナミクス研究に新しい道を開いた。したがって、博士（理学）の学位論文として充分価値あるものと認める。