



Title	Dynamics of adsorption and scattering in the gas-surface chemical reactions under ultra-high vacuum conditions
Author(s)	福山, 哲也
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48789">https://hdl.handle.net/11094/48789</a>
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、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>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	福山哲也
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第21759号
学位授与年月日	平成20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	Dynamics of adsorption and scattering in the gas-surface chemical reactions under ultra-high vacuum conditions (超高真空下の気体-表面反応における吸着と散乱ダイナミクス)
論文審査委員	(主査) 教授 笠井 俊夫 (副査) 教授 宗像 利明 教授 稲葉 章 産業科学研究所教授 小林 光 工学研究科教授 笠井 秀明

## 論文内容の要旨

本論文では、固体表面に入射する際の分子の配向や並進運動エネルギーといった分子の初期情報が表面にどのように認識されて表面化学反応が進行するのかを実験的に明らかにすることを目的としている。固体表面における化学反応は様々な気体-表面間相互作用の結果として生じており、気体分子が固体表面に飛来し、気体-表面間の相互作用ポテンシャルによって表面との衝突後にエネルギーを散逸し気相中に散乱するか、それとも表面に解離吸着あるいは物理吸着することが考えられる。また、これらの相互作用は多次元のポテンシャルエネルギー曲面によって記述され、表面に飛来する気体分子は表面に対する分子配向や並進運動エネルギーに応じたポテンシャルエネルギー曲面に沿って空間的な位置を変化させる。したがって、固体表面に飛来してきた気体分子が表面ポテンシャルに対して、どのような力を受けて振る舞うのかを調べることが表面化学反応を理解し制御する上で重要である。これらの動的現象を解明するためには、固体表面に入射する分子の並進運動エネルギーが可変でそのエネルギー分布幅が狭い超音速分子ビーム技術が有効であり、本研究ではさらに表面に入射する際の分子配向を制御することが出来る配向分子ビーム技術と入射分子の並進運動エネルギーを超熱領域まで高めることが出来る超熱分子ビーム技術を用いて、固体表面の化学反応素過程における吸着と散乱ダイナミクスについて述べている。まず、散乱ダイナミクス研究では、表面化学反応の初期過程に相当する表面衝突によるエネルギー散逸過程における立体ダイナミクスを明らかにするために物理吸着系の表面散乱実験に着目した。本研究では、表面衝突後の散乱分子を高効率に検出し、さらに検出の際のバックグラウンド量を軽減させるための検出チャンバーを新たに作製し、高配向熱分解グラファイト(HOPG)表面と配向制御した塩化メチル( $\text{CH}_3\text{Cl}$ )分子ビームによる表面散乱実験を行った。その結果、HOPG表面に入射する $\text{CH}_3\text{Cl}$ 分子は表面衝突により並進運動エネルギーの約90%を散逸しており、HOPG表面と双極子モーメントを有する分子が関与する双極子-誘起双極子相互作用を提案した。また、HOPG表面に $\text{CH}_3\text{Cl}$ 分子のCl端から入射した方が $\text{CH}_3$ 端から入射した場合よりも表面衝突により並進運動エネルギーを散逸する割合が多く、表面と比較的短時間で相互作用する直接散乱成分に顕著に現れた。これらの現象から、表面衝突によるエネルギー散逸過程における立体ダイナミクスが明らかとなり、物理吸着系のエネルギー散逸過程において分子配向の重要性を提案した。次に、吸着ダイナミクス研究では、表面に入射する分子の並進運動エネルギーの効果を明らかにするために解離吸着系に着目し、超熱

$O_2$  分子ビームによる Cu および  $Cu_3Au$  表面の酸化反応過程の X 線光電子分光研究を行った。その結果、どちらの表面においても酸化過程に対する入射  $O_2$  分子の並進運動エネルギーによる依存性が明らかとなり、酸化膜生成には 2.3 eV の並進運動エネルギーを有する超熱領域の  $O_2$  分子が有効であることが分かった。また、 $Cu_3Au$  表面の酸化過程においては、超熱  $O_2$  分子ビームの余剰エネルギーを受け取った表面の Au 原子が第 2 層へと移動し、反対に第 2 層の Cu 原子は表面に浮上して酸化が進行するという特異的な酸化機構が初めて明らかとなり、化学吸着系における分子の並進運動エネルギーの重要性を提案した。

### 論文審査の結果の要旨

福山哲也君は「超高真空下の気体-表面反応における吸着と散乱のダイナミクス」の研究課題のもとに、(1)  $CH_3Cl/HOPG$  の散乱ダイナミクス研究、(2)  $O_2/Cu$  吸着ダイナミクス研究、(3)  $O_2/Cu_3Au$  吸着ダイナミクス研究を系統的に行なった。(1)においては、物理吸着系のエネルギー散逸過程に着目し、HOPG 表面における配向  $CH_3Cl$  分子ビームによる表面散乱実験から表面衝突によるエネルギー散逸過程における立体ダイナミクスを解明した。福山君は本研究を明らかにするにあたり、表面衝突後の散乱分子を高効率に検出するための検出チャンバーを新たに作製し、既設の配向分子ビーム表面反応装置を改造した。このように新たに立ち上げた表面散乱実験対応型の配向分子ビーム装置を用いて、HOPG 表面に  $CH_3Cl$  分子が衝突してエネルギー散逸するダイナミクス過程において  $CH_3Cl$  分子が表面に捕捉される際の立体効果が発現することを発見した。これにより、物理吸着系のエネルギー散逸過程において分子配向の重要性を実験で初めて明らかにできた。(2)においては、 $O_2$  分子解離吸着による吸着構造や化学結合状態の変化について X 線光電子分光を用いて分析した。その結果、酸化過程に対する入射  $O_2$  分子の並進運動エネルギーによる依存性が明らかとなり、酸化膜生成には 2.3 eV の並進運動エネルギーを有する超熱領域の  $O_2$  分子が有効であることが分かった。また(3)においては、Cu 表面における酸化過程において誘起された酸化反応の合金化による効果の実験解明を行なった。その結果、酸化膜生成には Cu 表面と同様に超熱  $O_2$  分子ビームが有効ではあったが、Cu 表面の場合と比較すると低い酸化効率を示していることから、Au 原子により酸化が抑制されることが分かった。また、超熱  $O_2$  分子ビームの余剰エネルギーを受け取った表面の Au 原子が第 2 層へと移動し、反対に第 2 層の Cu 原子は表面に浮上して酸化が進行するという特異的な酸化機構が初めて明らかとなった。これらの研究成果に基づいて、 $O_2$  分子の持つ並進運動エネルギーが Cu および  $Cu_3Au$  表面の酸化過程に及ぼす効果や運動エネルギーで誘起される新たな酸化メカニズムを提案した。

これらの研究は気体-表面反応における吸着と散乱のダイナミクスの解明を行うための礎となるものであり、今後の表明化学反応ダイナミクスと立体ダイナミクス研究の発展へ大きく貢献するものである。

よって、博士（理学）の学位論文として十分価値のあるものと認める。