3 A pulsed-beam combined STM was developed to prove the microscopic mechanism and the kinetics of surface chemical reactions such as adsorption, dissociation, and catalytic reactions. To analyze STM pictures for islands of adsorbate, a simulation of the island formation considering a precursor state, and adsorbate-adsorbate interaction was carried out by the Monte Carlo method.

4-1 研究の目的

固体表面が関与する分野には、触媒、センサ、半導体および薄膜などがあり、反応素過程、表面物質合成、表面構造および表面電子状態など物理化学的な基礎研究が盛んに行われている。表面化学の側面においても、近年開発された電子分光法などの表面分析法を用いることにより、表面反応のメカニズム、キネティクス、ダイナミクスの詳細が明らかにされてきている。しかしながらこれまでに得られている情報は表面吸着種全体の挙動についてであり、個々の吸着種を調べたものではない。我々は、表面素過程の速度と表面吸着種ひとつの動を対応させて調べることにより、ミクロなレベルでの速度論や反応論を開拓することを目標としている。本研究では、金属単結晶表面で起こる化学反応のミクロな挙動を追跡するために、表面化学反応を走査トンネル顕微鏡を発展するとともに、得られるSTM像の解析のためのモンテカルロシミュレーションを行った。
4-2 研究経過および成果

a. 表面化学反応用走査トンネル顕微鏡の開発

STM により表面化学反応を追跡するための条件として、①温度の制御 ②圧力の制御③時間分割 ④Z 軸の高感度 が挙げられる。本研究では、この要求により適合するように装置の設計およびメーカの選定を行った。試料の加熱は、サンプルにスポット接続したタングステン線を通電することにより行う。圧力に関しては、表面反応用のチャンバーを設けることおよび分子線を試料表面に照射するなどして気体を試料表面に導入するが、反応用チャンバーには1気圧程度までガス導入を可能にし、また分子線では10^-8～10^-6 Torr のバルスを照射する。時間分割は、バルス分子線の照射時間の制御により可能にし、反射したバルスの形状により吸着速度およびマクロな動力学的情報を得る。Z 軸の高感度については、装置全体が小型であるようにした。

STMユニットとして、ユニソック株式会社の超高真空 STM（USM-501）を選定した。昨年 6月に装置の立ち上げを行った後、Si (111) 7x7 構造を観察し明瞭な像を得た。次いで、Si表面に析出させた C60 の観察を行った。レーザー照射により C60 分子間の結合状態が変わることが他の研究者により予想されているが、我々のSTM観察により、C60 がチェーン状に連なる様子が見られた。その後、C60表面の原子像の観察を行った。多結晶の鋼をサンプルとしたが、(111) 面に相当する原子像が得られ、第1の目的を達成した。現在は、吸着分子の観察を行っているところである。

b. 可逆吸着系における秩序構造のシミュレーション

本研究で開発するSTM装置を用いて、化学反応における原子一つ一つのダイナミックな挙動を観察する事を試みるが、その得られた像が意味する物理的化学的な内容を理解するための方法論の確立が必要である。そこで、モンテカルロシミュレーションにより吸着吸着における吸着層の形成過程や解離確率について調べた。

本シミュレーションでは、①ブリッサ状態を考慮し、②分子間相互作用を取り入れ、③分子状の吸着－脱離が可逆的に起こり、さらに④解離吸着が起こるモデルを考えた。初めに、Ni 表面での CO 解離吸着を想定したシミュレーションを行った。500 K 、10^-8 Torr の条件で、初期解離確率を 0.01 とした。分子状 CO 吸着がアイランドを形成し、その周辺で解離が進行することが示された。また、解離状態はを行ヨーイ秩序構造を形成しない。
最近接の分子間反発及び第二近接分子間引力をそれぞれ 1 kcal/mol とした時の、各温度における解離原子の被覆率の時間変化を調べた結果、初期解離確率は温度によらず一定であるとしたにもかかわらず、解離速度は温度によってことなることがわたった。これは、小さな分子間の相互作用が、解離速度に大きな影響を与えることを示し、表面反応の速度論にとってきわめて興味深い。