

(研究題目) パルス分子線結合型走査トンネル顕微鏡による表面反応過程の研究

Studies of surface reaction processes by a pulsed-beam combined STM

(研究者)

中村 潤児  
Junji Nakamura

筑波大学物質工学系 講師  
Lecturer, Institute of Materials Science, University of Tsukuba

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なってきている。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。申請者は、表面素過程の速度と表面吸着種ひとつひとつの挙動と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、表面化学反应用の走査トンネル顕微鏡を開発するとともに、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. 表面化学反应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ーの選定を行った。試料の加熱は、サンプルにスポット溶接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、表面反应用のチェ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、反应用チェンバーには1気圧程度までガス導入を可能にし、また分子線では $10^{-6}\sim 10^{-4}$  Torr のパルスで照射する。時間分割は、パルス分子線の照射時間の制御により可能にし、反射したパ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  $C_{60}$  の観察を行った。レーザー照射により  $C_{60}$  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、 $C_{60}$  がチェーン状に連なる様子が見られた。その後、Cu表面の原子像の観察を行った。多結晶の銅をサンプルとしたが、(111)面に相当する原子像が得られ、第一の目的を達成した。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解離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ブライカーサ状態を考慮し、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、 $10^{-6}$  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、その周囲で解離が進行することが示された。また、解離状原子は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かった。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。