

# 先端追跡

## [R-113] ルテニウム単結晶表面上の窒素の 解離吸着確率

Haber-Bosch法の確立以来、アンモニアの工業的生産には鉄触媒( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ 添加Fe)が使われ、Fe単結晶上の $\text{N}_2$ の吸着などの表面科学的研究がなされてきた。アンモニア合成は基幹工業大型プロセスであり、触媒のコスト、アンモニアの需要の低迷なども絡み、そう簡単にプロセスを変えられるものではなく、従って、「Fe系触媒を他の触媒系に変えるということは普通考えられない」と教えられてきた。しかし、秋鹿、尾崎らの先駆的研究<sup>1)</sup>、British Petroleum社の研究者の水面下の研究<sup>2)</sup>などから、担持Ru触媒によるアンモニア合成プラントが使われ始めている。そこで、Ru単結晶表面上の $\text{N}_2$ の解離吸着などの表面科学的研究<sup>3)</sup>が登場している。Fritz-Haber研究所のJacobiとErtlのグループは超高真空装置を用い、Ru(0001)上の $\text{N}_2$ の解離吸着付着係数( $s_0$ )は $(1 \pm 0.8) \times 10^{-12}$ であると発表した<sup>3)</sup>。この研究は一見単純そうに見えるが、実は他に真似ができない、かなりの先端的実験なのである。例えば、イオンゲージをつけたまま測定すると $\text{N}_2$ の振動励起のため、解離確率が増大してしまう。実際、同グループは、 $s_0 = 2 \times 10^{-6}$ と報告していた。また、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ などのほんのわずかの不純物の影響を受けてしまう。 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ の $s_0$ を1とすると、不純物レベルを $10^{-3}$ ppbにしなければならない。Fritz-Haber研究所の面目躍如というところであろう。このように極端に低い $\text{N}_2$ の解離確率と実際の工業プロセスとの関連(pressure gap)について今後検討が必要である。Csの添加で $s_0$ は2桁増加するらしい。ガス温度の増大による $\text{N}_2$ の振動・回転<sup>4)</sup>などの影響も考える必要がある。以上のような背景で、Ru表面上での窒素の吸着、反応挙動の研究が盛んになるであろう。

## 文 献

- 1) J. Kubota and K. Aika: J. Phys. Chem. **98**, 11293 (1994).
- 2) S.R. Tennison: in Catalytic Ammonia Synthesis, ed. by J.R. Jennings (Plenum, New York, 1991) p.303
- 3) H. Dietrich, P. Geng, K. Jacobi and G. Ertl: J. Chem. Phys. **104**, 375 (1996).
- 4) 国森公夫: 表面科学 **16**, 571 (1995).

(筑波大学物質工学系 国森公夫)

## [R-114] 低温におけるSi(100)表面ダイマー 構造の揺らぎ

半導体表面では、表面原子が未結合手(ダングリングボンド, DB)を持つため、そのままの構造では不安定で、固体の内部とは異なるボンド間の結合により再構成を起こす。Si(100)表面では、隣り合う二つのDBが結合して、2量体(ダイマー)を形成するが、それだけではまだ不十分で、更にダイマーが傾いて(バックリングを起こして)エネルギーを下げることで安定化するとされている。このとき、隣り合ったダイマー列の間でバックリングの位相が揃った $p(2 \times 2)$ 構造、位相のずれた $c(4 \times 2)$ 等が可能である。これら相の安定性等に関して、例えば、個々のダイマーにスピンを割り振った磁性体のモデルを用いるなどして解析が行われている。常温では、バックリングの向きを変える振動は早く、平均化されて対称な構造に観察されるが、低温ではこれらバックリングの振動が凍結され、上記相のうちいずれかが一面を覆う静かな海になるものとされてきた。実際、120~140K 辺りでSTM 観察を行った結果は、 $c(4 \times 2)$ 構造が表面を覆い安定化するというものであった<sup>2,3)</sup>。 $c$ 型欠陥により導入された位相のずれを生じる領域の境界でも、 $p(2 \times 2)$ 構造は形成されず、ダイマー構造のバックリングの振動により、対称なダイマー構造が観察された<sup>3)</sup>。しかし、80K まで試料温度を下げると、 $c(4 \times 2)$ 構造と対称ダイマー構造の間での揺らぎが生じる様子や、二つの $c(4 \times 2)$ 構造領域の間の位相の境界(位相欠陥)が対をなして移動する様子などが初めてとらえられた。これらの結果は、120~140Kで得られた結果と同様に、 $p(2 \times 2)$ 構造の配列が不安定であることにより生じるものとして解釈される。さらに、6K まで試料温度を下げると、ダイマーの振動がより安定化して $(2 \times 2)$ 構造が観察にかかるようになり、 $c(4 \times 2)$ 構造と $p(2 \times 2)$ 構造の二つの相の間での揺らぎが広く一面に広がる様子が観察される。ダイマー個々の振動の解析をはじめとし、ダイマー間の相互作用、上記位相欠陥の生成・消滅に伴う位相のずれた領域の生成・消滅等、多くの面白い現象が明らかになりつつある。

## 文 献

- 1) A. Ramstad, G. Brocks and P.J. Kelly: Phys. Rev. B **51**, 14505 (1995).
- 2) R. Wolkow: Phys. Rev. Lett. **68**, 17, 2636 (1992).
- 3) H. Tochihara, T. Amakusa and M. Iwatsuki: Phys. Rev. B **50**, 12262 (1994).
- 4) 三宅晃司, 石田真彦, 畠 賢治, H. Read, 重川秀実: 平成8年応用物理学会春期講演大会予稿集(第2分冊) 392p. (筑波大学 重川秀実)