

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350006

研究課題名（和文） 固体表面における分子摩擦の研究

研究課題名（英文） The Study of Molecular Friction on Surfaces

研究代表者

高岡 毅（TAKAOKA TSUYOSHI）

東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：90261479

研究成果の概要（和文）：分子吸着過程や拡散過程の機構と密接に関係し学術的にも重要である、表面上の分子に働く摩擦の研究を行った。超音速分子線装置と分光学的手法、および走査型トンネル顕微鏡を用いて、分子摩擦機構の解明を目指した。触媒反応とも関係する白金表面に吸着した NO の摩擦を測定するために、NO の表面移動について実験を行い、多くの情報を得た。さらに、実空間での分子移動を検出するために走査型トンネル顕微鏡を用いる手法の開発を行った。

研究成果の概要（英文）：We have studied the friction applied to the molecules on surfaces, which is related with adsorption processes and diffusion processes of molecules so that is very important in the view point of basic sciences. We have tried to observe the mechanisms of molecular friction by using supersonic molecular beam apparatus, spectroscopic method and scanning tunneling microscopy techniques. We have observed migration of NO molecule adsorbed on stepped surface of platinum single crystal since NO reactions on Pt surfaces are related with many catalytic reactions, then, we could observe many phenomena of NO migration and obtain many properties of the migration. In addition, we have develop the technique of using the scanning tunneling microscopy to detect microscopically the migration of molecules on surfaces.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2011年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面・界面

## 1. 研究開始当初の背景

これまでの多くの研究によって、固体表面上の分子の吸着状態や化学反応など、多くの点が明らかにされてきた。ダイナミクスについても明らかにされつつある。しかし、表

面上で運動エネルギーを得た分子がどこまで移動できるのか、といった一見単純な質問に対して、実はほとんど答えられないのである。並進運動エネルギーの寿命もしくは緩和について、まだよくわかっていないからであ

る。この寿命もしくは緩和は、分子の動きに抗する“摩擦”によって決まる（以下、“分子摩擦”と呼ぶ）。この分子摩擦は、表面上の分子の吸着過程・拡散過程のメカニズムに深く関わっている。

(1) 吸着過程：吸着過程において、分子は、まず表面上のある点に衝突した後、表面上を動きながら運動エネルギーを失っていき、やがて安定な吸着サイトに捉えられる。衝突してから吸着するまでに分子が表面上を移動できる距離は、吸着過程のダイナミクスに直接関わる物理量であるが、これは分子摩擦によって決まる。

(2) 拡散過程：分子が表面上で十分大きな運動エネルギーを持ったとき、近傍のサイトまで移動できるが、摩擦が小さく運動エネルギーの減少が少なければ遠くのサイトまでジャンプし続けることができるし、摩擦が大きければ隣のサイトまでしかジャンプできないことになる。このように摩擦は、拡散過程において重要な役割を果たす“ジャンプ距離”を決定する。

このように、分子摩擦は、分子の吸着・拡散過程のメカニズムや運動エネルギー緩和に深く関わっており、学術的に重要であるが、以下の通り、ナノテクノロジーの進歩とともに多くのデバイス、部品がナノスケール化している現在、実用的な面からも非常に重要となりつつある。

①潤滑：ハードディスクとヘッドのように、表面の間隔がナノオーダーになると表面間を潤滑するのは、分子レベルの薄い膜であり、摩擦を決めるのは、分子と表面の間の分子摩擦である。

②ナノテクノロジー：分子モーター、分子ベアリングや分子スイッチなど、分子が表面上を移動する分子デバイスでは、分子に働く摩擦を制御しなければ実用化できない。触媒反応・薄膜成長メカニズム：触媒反応や薄膜成長において分子拡散は重要な役割を果たしており、それらのメカニズムを理解し、効率を上げるためには、拡散過程に大きく影響する分子摩擦の理解が必要である。

③半導体デバイス：半導体デバイス絶縁層であるシリコン炭化膜、窒化膜の薄膜化が求められているが、原子数層程度の薄膜の作成には、原料となる分子の吸着過程を制御していく必要がある。そのためには吸着過程において本質的な役割を果たす分子摩擦を制御する必要がある。

## 2. 研究の目的

上記の通り、分子摩擦は、非常に重要な物性である。この分子摩擦についての理論的な予測は進みつつある。しかし、実験的には、適用できる手法がないため、ほとんど報告例がない。

我々は、これまでに、超音速分子線を用い

て運動エネルギーを制御した原子・分子と固体表面の相互作用について研究を行ってきた。その結果、固体表面上の分子に、エネルギーを与えて、表面上を移動（ジャンプ）させることを利用して分子摩擦が測定できることを示した（*Surf.Sci.* **601** (2007) 1090-1100 and *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 046104）。しかし、分子移動の検出に振動分光法のみを用いていたために測定できる系が大幅に制限されていた。そこで振動分光法に加えて、走査トンネル顕微鏡をも用いることによって、様々な分子に働く摩擦を測定し、メカニズムを解明する、ことを研究目的とした。

## 3. 研究の方法

分子は表面上でブラウン運動を行うので、分子には、その速度に摩擦係数を掛けた摩擦力が進行方向と逆向きに働く。ここで、表面上での分子の運動を単純化すると、 $m(dV/dt) = \eta V$ となる。 $m$ は分子の質量、 $V$ は速度、 $\eta$ は摩擦係数である。この式を解くと、分子の初速を  $V_0$  としたとき、分子が移動できる距離は  $V_0(m/\eta)$  となり、 $\eta$  に反比例する。このように、表面上の分子に一定の運動エネルギーを与えたときに分子が移動できる距離から摩擦（摩擦係数）を求められる。表面は、ステップをもつ単結晶微斜面（ステップ面）を用いる。分子はステップに到達した場合はそれ以上拡散しない。分子に運動エネルギーを与える方法によって次の2つの方法を用いる。

(1) 吸着過渡拡散を利用した分子摩擦測定：超音速分子線を用いて運動エネルギーを揃えた分子をステップ面に照射する。摩擦係数が大きいと分子はすぐに運動エネルギーを失い、衝突位置近傍に吸着してしまう。分子の衝突位置はランダムなので、分子の吸着位置もランダムになる。一方、摩擦係数が小さい場合は、分子の運動エネルギーは減衰しにくく遠くまで動くことができる。ステップに到達するとそこで止まってしまうので、衝突位置に関わらず多くの分子がステップに吸着する。したがって分子の吸着位置の分布を観測することで摩擦係数を知ることができる。この分子の吸着位置の分布を観測するために、これまで用いてきた振動分光学的手法を用い、さらに今回新たに本実験の条件下で使用できる走査型トンネル顕微鏡の開発を行った。

(2) 衝突誘起拡散を利用した分子摩擦測定：あらかじめ分子を吸着させておいたステップ面に運動エネルギー制御した希ガス原子を照射する。希ガス原子の一部は分子に衝突し、運動エネルギーを与える。分子は表面上を動き始めるが、(1)と同様の議論で、摩擦係数に応じて分子吸着位置の分布が変化する。よって、希ガス原子照射後の分子分布から摩擦係数を知ることができる。ただし、衝

突によって分子が得ることのできる運動エネルギーや移動方向は、衝突時の希ガス原子と分子の幾何学的な関係に依存するので、分子動力学 (MD) 計算を行った上で、分子の吸着位置分布から摩擦係数を得る。(1)と同様、分子の吸着位置の分布を観測するために、これまで用いてきた振動分光学的手法を用い、さらに今回新たに本実験の条件下で使用できる走査型トンネル顕微鏡の開発を行った。

#### 4. 研究成果

下記の通り、(1)白金表面上の(一酸化窒素) NO の拡散に関する実験と、(2)実験条件下で高い空間分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡の開発を行った。

(1)白金表面上の NO の拡散に関する実験の結果：

ステップを持つ Pt(997)という表面における NO の拡散について行った。超高真空チャンバー内に Pt(997)サンプルを設置する。NO はチャンバー内にガスを導入してサンプルに吸着させる。超音速分子線チャンバー内でノズルと呼ばれるガスの出口の温度を調整することでネオンやアルゴンなどの希ガス原子のエネルギー制御を行い、Pt(997)表面に当てる。試料表面の吸着種の同定は振動分光法 (FTIR) を用いて行った。吸着量は、質量分析計を用いた昇温脱離分光法で求めた。

Pt(997)表面は、テラスとステップが交互に並んだ構造をとっている。この表面に低温で NO をつけて FTIR をとると、4つのピークが現れる。これらは異なった位置に吸着した NO の伸縮振動に帰属されており、 $1690\text{ cm}^{-1}$  のピークはテラスの on top サイトに吸着した NO、 $1610\text{ cm}^{-1}$  のピークは step の上側のブリッジサイトに吸着した NO、 $1490\text{ cm}^{-1}$  のピークはテラスの hollow サイトに吸着した NO、 $1385\text{ cm}^{-1}$  のピークは step の下側の hollow サイトに吸着した NO、と同定される。この表面を  $125\text{ K}$  程度まで加熱すると、分子が拡散し最も安定な upper step NO のみが観測されるようになる。ステップをまたぐ NO の拡散に着目して実験を行うために、すべての NO が upper step site に位置している表面に Ar を照射したときのスペクトルを主に解析した。Ar の入射角度は Pt(997)表面のテラスに対する角度で定義しており、プラスの場合は、ステップ表面を階段と考えた場合、階段の上側から、マイナスの場合は下側から Ar を当てることになる。まず、upper step NO のみが存在する表面にエネルギー制御した Ar をプラス  $36^\circ$  の入射角度で照射した。

平均運動エネルギー  $0.54\text{ eV}$  の Ar を照射してもスペクトルにとくに変化は見られない。ところが、運動エネルギーが増加し、たとえば  $0.86\text{ eV}$  の Ar を照射した場合は、lower step NO に起因するピークが現れてくる。これらのスペクトルを元に各サイトの NO の量 (相対

coverage) とあてた Ar の量の関係に注目すると、照射する Ar の運動エネルギーが小さい場合には相対 coverage の変化はないが、運動エネルギーが大きくなると、 $0.63\text{ eV}$  では、upper step NO が減少し lower step NO が増加する事がわかる。 $0.86\text{ eV}$  になると upper step NO の減少、lower step NO の増加が早まる。こういったことから Ar の運動エネルギーが大きい場合は Ar との衝突によって upper step site から upper step site へステップを越えて NO が動いた、もしくは、落ちた、ということがわかる。さらに、この各サイトの NO の相対 coverage とあてた Ar の量の関係には、NO がステップをまたいで降りる過程に関する情報が含まれていると考えられるので、解析することによりエネルギー障壁 (バリアー) などを求められ可能性がある。今後解析を行う事によって、新たな知見を得たいと考えている。

次に、平均運動エネルギー  $0.54\text{ eV}$  の Ar を、いくつかの入射角度で照射した。入射角度が  $36^\circ$  で、すべての NO が upper step サイトに吸着した表面に Ar を当ててもスペクトルに大きな変化はない。しかし、Ar の入射角度が  $-30^\circ$  の場合、つまり、Ar を階段の下側から当てた場合、このように upper step NO が減少し lower step NO が増加することがわかった。階段状のステップ表面の上側から Ar をあてても変化がないのに、下側から当てると lower step NO が増加した。この結果から、Ar の入射角度が  $-30^\circ$  の場合に upper step NO が減少し lower step NO が増加したのは、NO がテラス上を移動して lower step site に到達したのではなく、直接 upper step から落ちて lower step site に到達したのであろう、と考えられる。エネルギー制御した原子を当てたときの分子の移動を実験的に調べて、古典的な玉突きのようなモデルで解析することによって、拡散のバリアーなどを簡便に見積もればよいが、今回の実験結果を説明するには、NO のポテンシャルエネルギーサーフェスや、衝突時の分子の振動励起などダイナミクスも考慮する必要がある。

ここまでの結果は、Ar をあてて分子がステップを落ちる、という実験についてであったが、逆の過程についても実験を行った。低温で NO を吸着させたときの表面のスペクトルとその表面に入射角  $-84^\circ$  と非常に浅い角度で Ar を当てると、upper step site の NO 強度が増加する。このことから Ar との衝突によって NO 分子が lower step site からステップを上って upper step site に到達したのであろう、と考えられる。

このように、NO の吸着した Pt(997)表面にエネルギー制御した希ガス原子 (Ar) を照射することによって引き起こされた NO の拡散を検出した。Ar の運動エネルギーの増加に伴

って NO がステップの上側から下側に移動する拡散の速度が増加することがわかった。また、ステップの上側から下側への NO の移動は Ar の入射角に依存し、容易にステップをまたぐ移動が起こる、ということがわかった。また、逆にステップの下側から上側への NO の移動も検出することができた。今後は、さらに研究を進めて移動に際して分子に働く摩擦への考慮を深めたいと考えている。

(2) 実験条件下で高い空間分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡の開発：あらかじめ分子を吸着させておいた固体表面に、高い運動エネルギーをもった原子を衝突させることによって吸着分子を移動させ、その動きを走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて観測する実験装置を開発したいと考えた。この装置の開発により、原子との衝突による吸着分子の移動を高い空間分解能で観測し、分子一個の動きの理解を大幅に進歩させる事ができると期待している。この実験環境を再現するために、超高速分子線でも使用している真空排気系統、すなわち、ターボ分子ポンプを直接真空槽と連結した真空槽に STM を設置して表面像の観測を行った。試料は、マイカ上に蒸着した金薄膜を用いた。表面の観察は  $4 \times 10^{-8}$  [Pa] の室温・超高真空で行った。この表面は、ヘリングボーン構造と呼ばれる  $22 \times \sqrt{3}$  再構成構造をとる。STM で観察した場合、ジグザグ構造が観察される。像にはかなり低周波数のノイズが混入しているが、これは真空排気系統が真空槽を設置している除振テーブルと独立しているためである。一方、真空排気系を稼動状態にした場合、つまり、ポンプの振動が STM に影響を及ぼす環境下では、探針-試料間距離を適切に保つことが困難で、像の分解能は著しく低下した。この原因は主として、油回転ポンプの振動が減衰せずに真空槽に伝達するためであった。そこで、ターボ分子ポンプと油回転ポンプ間の配管に重石を咬ませて振動の軽減を図った。その結果、像の分解能に低下は見られるが、表面の原子ステップ程度の大きさの構造は識別できた。このことから、ターボ分子ポンプの定常運転程度の振動であれば、現在利用可能な除振ダンパ機構で対処可能であることがわかった。今後は、超高速分子線で使用する大型ターボ分子ポンプの駆動振動も考慮し、効率よく除震するために、ダンピング機構の改良を行うことで、高い空間分解能を持った実験装置を開発し、分子移動に関する研究を行う予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

(1) Yasuyuki Sainoo, Hironari Isshiki, Syed Mohammad Fakruddin Shahed, Tsuyoshi Takaoka, and Tadahiro Komeda, Atomically resolved Larmor frequency detection on Si(111)-7 x 7 oxide surface.; 査読有, Applied Physics Letters 95 巻、2009 年.

〔学会発表〕(計11件)

① 神農 宗徹、寺岡 有殿、高岡 毅、吉越 章隆、米田 忠弘、N<sub>2</sub> 運動エネルギー誘起 Al(111) 窒化におけるインキュベーション時間の 623 K 以下での表面温度依存性、2012 年春季応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 18 日、早稲田大学

② 神農宗徹、寺岡有殿、高岡毅、吉越章隆、米田忠弘、Al(111) 表面の N<sub>2</sub> 運動エネルギー誘起窒化におけるインキュベーション時間の表面温度依存性、日本表面科学会関西支部 20 周年若手ポスター発表会、2012 年 3 月 7 日、宇治市

③ 神農 宗徹、寺岡 有殿、高岡 毅、James Harries、吉越 章隆、米田 忠弘、N<sub>2</sub> 運動エネルギー誘起 Al(111) 窒化におけるインキュベーション時間の表面温度依存性、第 31 回表面科学学術講演会、2011 年 12 月 15 日、東京

④ Tsuyoshi Takaoka、Tadahiro Komeda、Migration of NO on terrace surface of Pt(997) induced by Ar impact、The 6th International Symposium on Surface Science、2011 年 12 月 12 日、東京

⑤ 高岡 毅、米田忠弘、招待講演、Pt(997) 表面における NO の拡散、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 26 日、大阪

⑥ 高岡 毅、招待講演、Friction of a CO molecule on a stepped Pt(997) surface、ICSF2010、2010 年 9 月 14 日、伊勢志摩

⑦ 高岡 毅、招待講演、Pt(997) 表面に吸着した CO 分子に働く摩擦についての研究、平成 21 年度日本表面科学会 東北・北海道支部講演会、2010 年 3 月 10 日、仙台

⑧ 高岡 毅、招待講演、表面吸着分子に働く摩擦に関する研究、第九回多元物質科学研究会、2009 年 12 月 10 日、仙台

⑨ 高岡 毅、米田忠弘、固体表面に吸着した分子に働く摩擦に関する研究、摩擦の科学 2009、2009年12月3日、名古屋

⑩ 高岡 毅、米田忠弘、超音速分子線による表面吸着分子の操作、第70回応用物理学会学術講演会、2009年9月10日、富山

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

高岡 毅 (TAKAOKA TSUYOSHI)  
東北大学・多元物質科学研究所・講師  
研究者番号：90261479

##### (2) 研究分担者

米田忠弘 (KOMEDA TADAHIRO)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号：30312234

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：