

# 表面化学反応のリアルタイム観察 Real-Time Observation of Surface Chemical Reaction

近藤 寛  
Hiroshi Kondoh

Department of Chemistry, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-Ku, Yokoyama 223-8522, Japan.

\*e-mail: kondoh@chem.keio.ac.jp

## 【はじめに】

化学反応が進行する表面を分光法で観測し、その反応の進行を追跡することは、反応メカニズムを理解するうえで有用なアプローチである。これまで、我々は、表面種を見分けながらその被覆率を定量できる表面XAFS法を高速化し、単結晶表面で進行する化学反応のキネティクス解析に応用してきた。これらは不可逆的な表面プロセスを秒オーダーの時分割で追跡するアプローチであるが、このようにして表面反応のキネティクスを調べてみると、中間体を含めた表面種の興味深い挙動が見えてくる。さらに、繰り返し可能な表面プロセスに適用すれば、時間分解能を上げることが可能である。我々は、パルス分子線の照射によって表面に繰り返し誘起される過渡的な分子吸着状態をミリ秒オーダーの時間分解能の実験を行ってきた。さらに最近では、放射光パルスを利用した高い時間分解能のXPS測定を目指した研究を始めている。本講演では、これまでの時分割・時間分解測定による研究例を紹介した後、現在取り組んでいる雰囲気制御時間分解XPSについて触れる。

## 【不可逆過程の時分割測定】

### Pt(111)上の酸素から水の生成過程

本研究では、Pt(111)上の原子状酸素を吸着させた後、水素を流すことで水生成反応を進行させ、原子状酸素が水に変わっていく過程をリアルタイムで観測した。反応種・生成種に加え、中間体のOHによるスペクトル成分が現れる。これまで、Pt(111)上ではH<sub>2</sub>OとOHの共吸着相でプロトン移動が起こることが示唆されている。我々はレーザー脱離とマイクロXPSを組み合わせ、プロトン移動による物質移動の実時間追跡も行った。図1にマイクロXPS像とその時系列変化から求めたH<sub>2</sub>OとOHの被覆率の時間変化を示した。この変化から、この系におけるプロトン移動がナノ秒程度の時間頻度で起きていることが分かった。さらに反応シミュレーションを通して、プロトン移動が水生成反応に果たす役割について明らかにした。

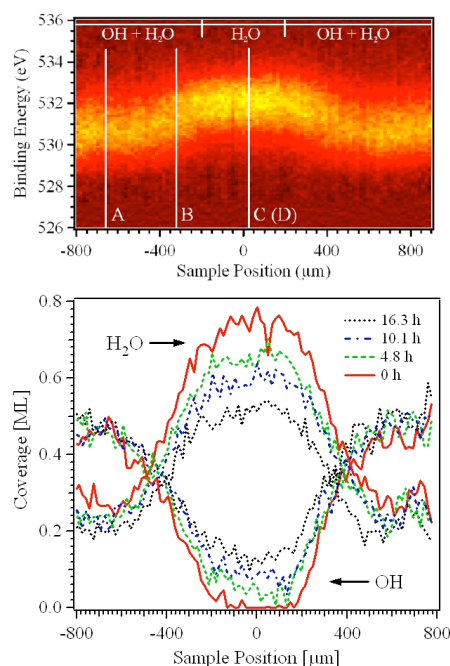


図1：H<sub>2</sub>O+OH 共吸着層の中心付近に約 400 μm の幅の H<sub>2</sub>O 吸着層を作った表面の O1s マイクロXPS 像(上)とその時間変化から求めた H<sub>2</sub>O と OH の分布の時間変化。

## ギ酸による銅酸化物のエッチング過程

Cu(111)上に作成した銅酸化物を1 torr程度のギ酸蒸気に晒すと、銅酸化物がエッチングされる。この過程をCu L<sub>III</sub>吸収端NEXAFSで追跡した結果を図2に示す。

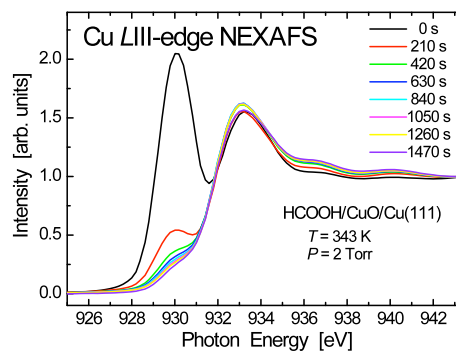


図2：Cu(111)を大気中に出してできた CuO 相に 343 K でギ酸を 2 torr 曝しながら、Cu-L<sub>III</sub> NEXAFS

このような比較的高い圧力下でも反応追跡が可能で、エッチング速度や活性化エネルギーが求められる。

### 【繰り返し過程の時間分解測定】

表面に飛来する分子が誘起する過渡的な吸着状態を時間分解的に調べることが目標にして、パルス分子線と時間分解型のXPS・NEXAFSを組み合わせて、ミリ秒オーダーの時間分解実験を行った。セットアップの模式図を図3に示す。

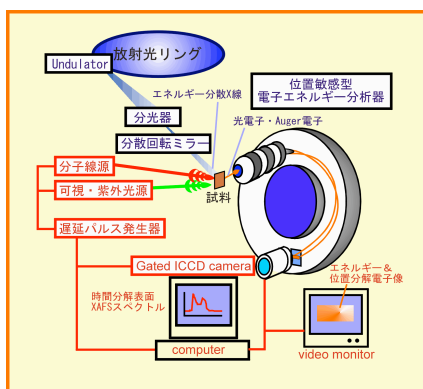


図3：パルス分子線等をトリガーとする繰り返し過程を調べる時間分解型XPS・NEXAFS測定セットアップの模式図。トリガーから適当な遅延時間においてゲートを開いて光電子信号を検出する。

パルス分子線については、ソレノイドバルブによって出射した超音速分子線を差動排気を介してチェンバーに導入した。時間分解実験では、パルス分子線の表面への到着をトリガーにして、遅延時間を変えながらその後の吸着種の時間変化を追跡した。X線光路上に設置したメカニカルシャッター、もしくはゲートのかかる検出系によって時間分解能を持たせた。単分子層の吸着種に対して、前者の場合で10ミリ秒、後

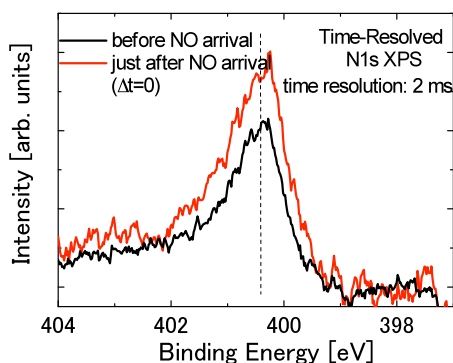


図4：PF BL-2Cで測定したRh(111)上のNOの時間分解N1s XPS。時間分解能は2 ms。

者の場合でミリ秒程度の時間分解能を得られる。このような実験セットアップで、エチレンや一酸化窒素の分子線飛来に伴う過渡的な吸着状態を捉えることができた。図4に2ミリ秒の時間分解能で測定した一酸化窒素のN1s XPSを示す。NO分子線到着と同時に、サテライトを伴う新しい吸着状態のXPS成分が現れる。この過渡的な吸着は数ミリ秒以下の寿命で消失する。

### 【雰囲気制御時間分解XPS】

これまでの測定は分からミリ秒程度の時間窓で対象を観測してきた。このような測定を通して、化学反応やそれに関わる吸脱着過程には、秒からミリ秒程度の時間分解能では見えない中間体や追跡できない過渡現象が豊富に存在していることが示唆された。また、これまでの多くの実験が超高真空下かつ低温で進行する過程を対象にしてきたために、表面反応の極めて限定された側面しか調べられていないということも問題点として挙げられる。雰囲気制御型の実験装置で従来に比べて遥かに高圧下で反応を追跡すると、超高真空での実験結果からは想像できない反応が起こりうるということが分かる。

そこで我々は、図5に模式的に示すように、放射光X線パルスとレーザーパルスを同期させたピコ秒時間分解XPS法をAmbient Pressure XPS装置で行うような手法の開発に取り組み始めている。

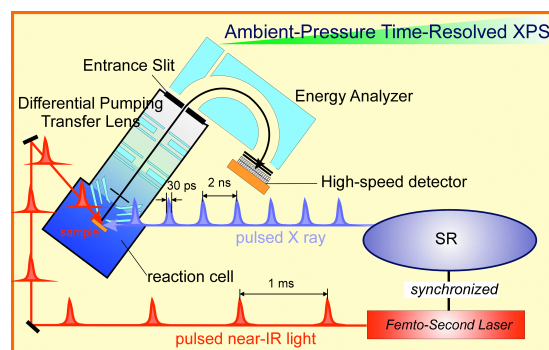


図5：パルスレーザーによる雰囲気制御ピコ秒時間分解測定の様式図。

時間分解能は単一バンチからの放射光パルスの時間幅(約20 ps)によって決まる。このような手法によって、光をトリガーとするガス雰囲気下での表面化学反応や固体表面上の2次元氷や水膜の表面におけるプロトン移動過程に対して実時間測定を行っていくことを考えている。