

# 表面化学反応のリアルタイム観察

近藤 寛

慶應大学理工学部

# アウトライン

## 不可逆過程の時分割測定

Proton Transfer on Pt(111) micro-XPS

Oxide etching on Cu(111) AP-NEXAFS

## 繰り返し可能過程の時間分解測定

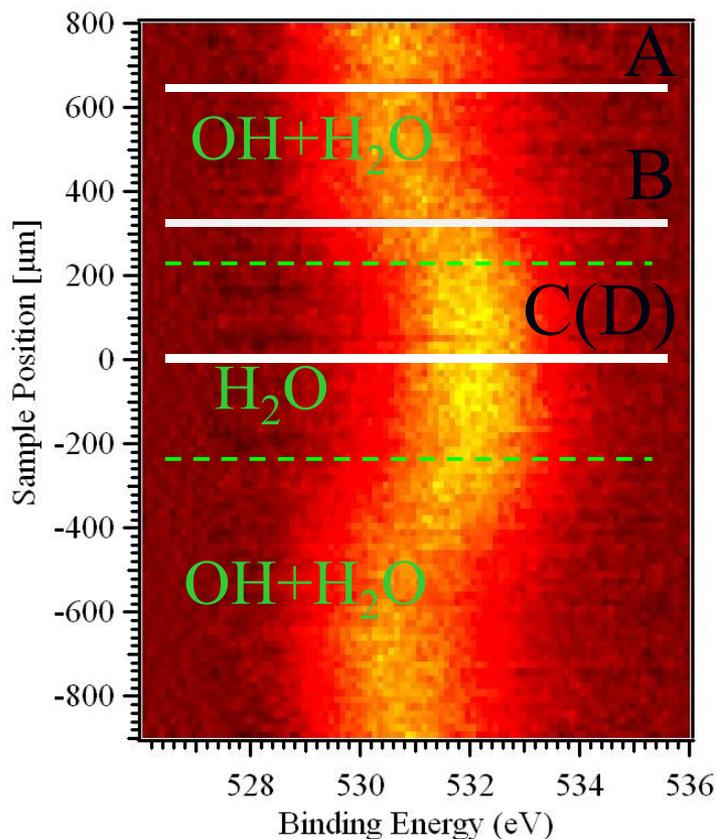
NO adsorption on NO/Pt(111) TR-XPS

シングルバンチからのパルスX線を使った時間分解表面  
内殻分光実験

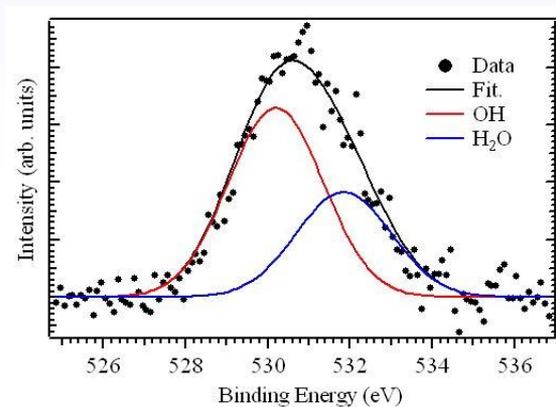
# Micro-XPSによるPt(111)上のプロトン移動の観測

Time Step: 36 min/spectrum, Temperature: 140 K

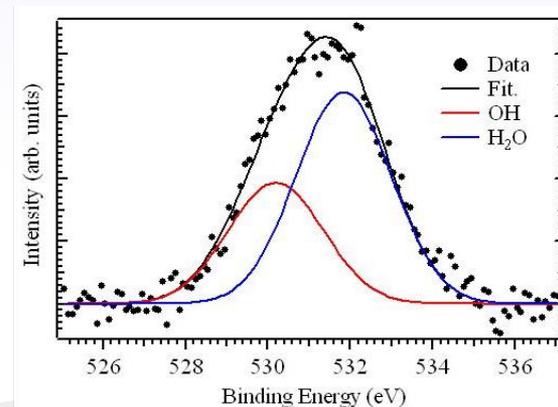
Excitation Energy: 630 eV, Spatial Resolution: 16.5  $\mu\text{m}$



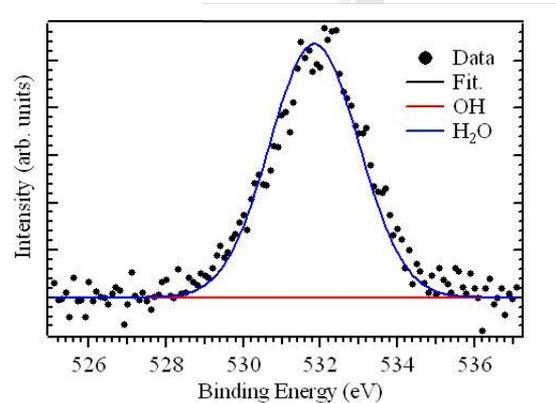
Initial Modulated Surface



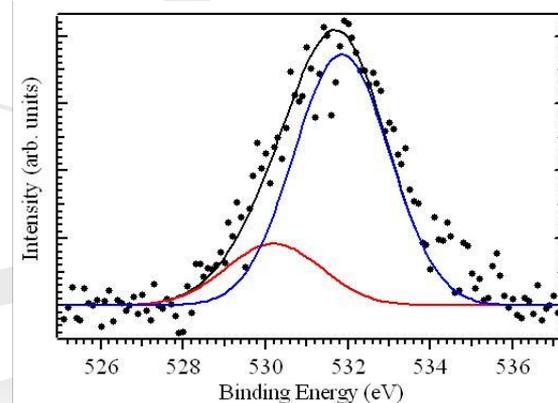
(A) mixed region



(B) mixed Region

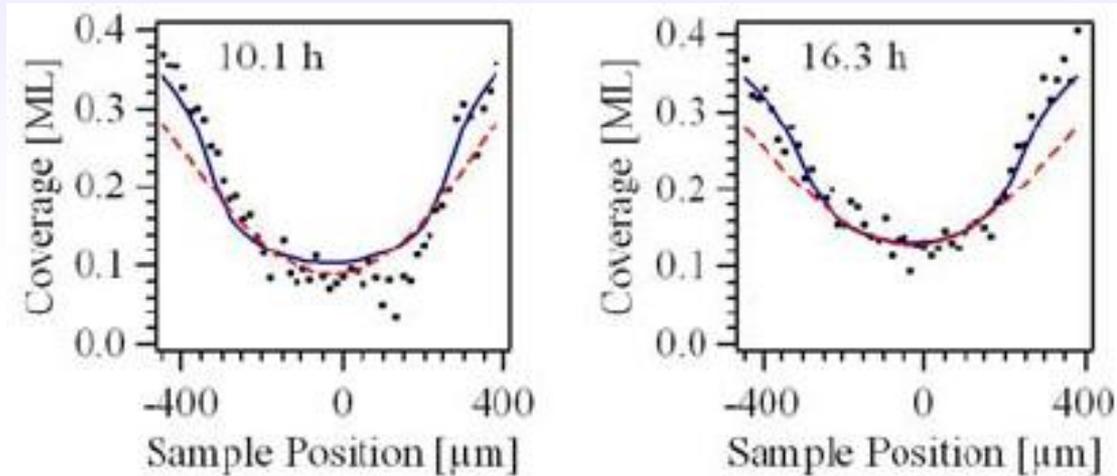


(C) H<sub>2</sub>O region



(D) After 16.3 hours

# Pt(111)上のプロトン移動の時間スケール



$$D = \lambda^2 / 2\tau \quad \lambda : \text{Effective hopping length} \quad \tau : \text{Hopping time}$$

## 1. Simple proton Transfer

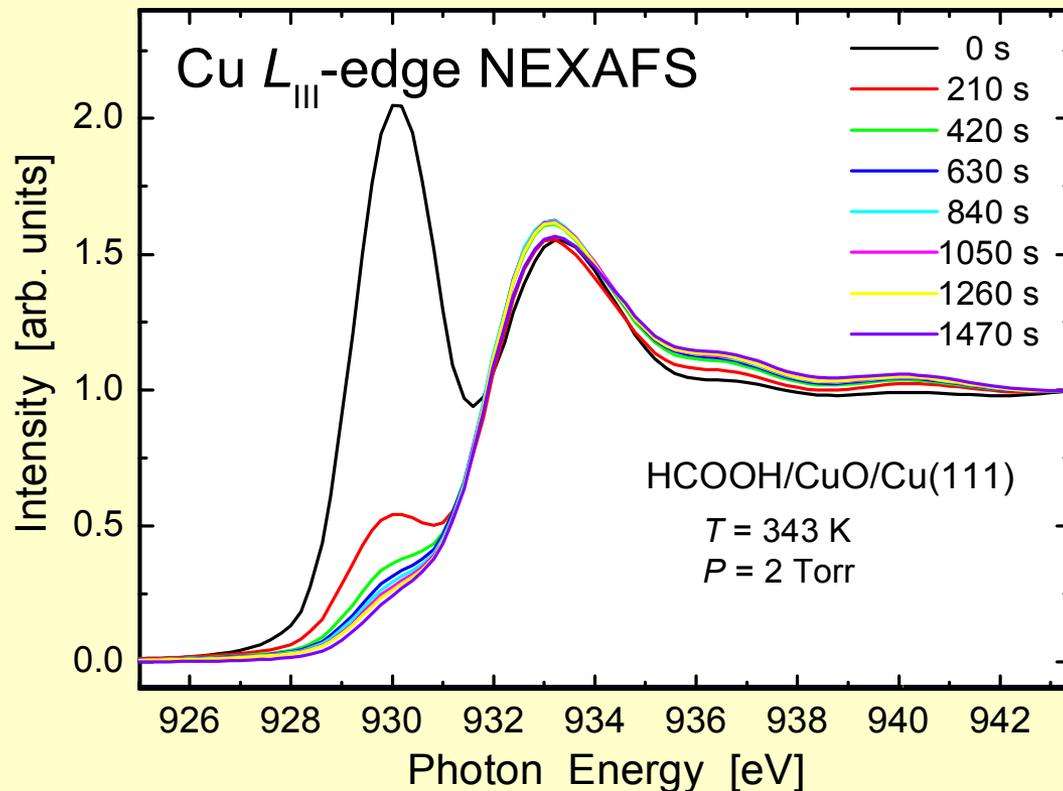
$$D = 3.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad \tau = 5.2 \text{ ns} \quad (\lambda = 1.77 \text{ \AA})$$

## 2. H<sub>3</sub>O-mediated Proton Transfer

$$D = 9.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad \tau = 47 \text{ ns} \quad (\lambda = 3.07 \text{ \AA})$$

# AP-NEXAFSによる表面銅酸化物の ギ酸エッチングのin-situ測定

- 基板温度: 343 K、ギ酸ガス: 2 Torr導入中の時間変化  
(銅L吸収端AP-NEXAFS)



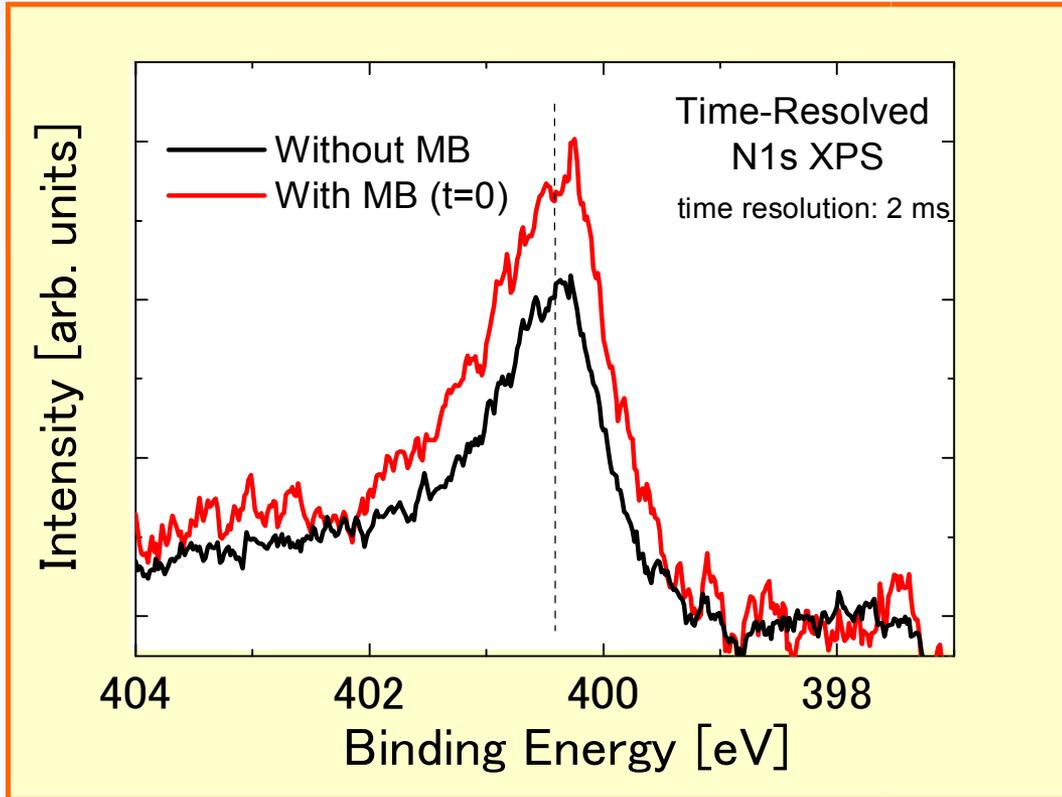
ギ酸導入中の時間変化



CuOが400~500秒で  
ほぼなくなる

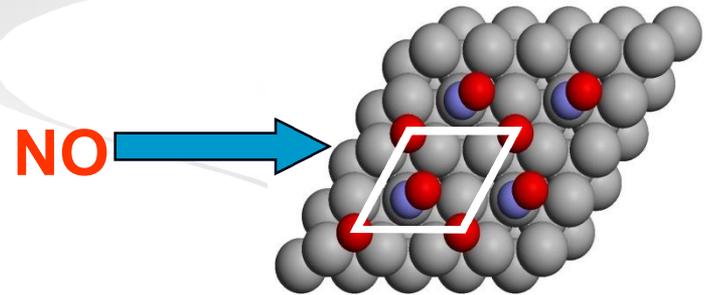
# NO/Pt(111) 時間分解N1sXPS

Undulator Beamline: PF BL-2C



Experimental conditions:

surface temp. : 290 K  
NO beam: 3.5 ms (FWHM)  
Gated-ICCD  
gate width: 2 ms  
repetition rate = 0.2 Hz  
acquisition time: 1500 s  
photon energy : 530 eV

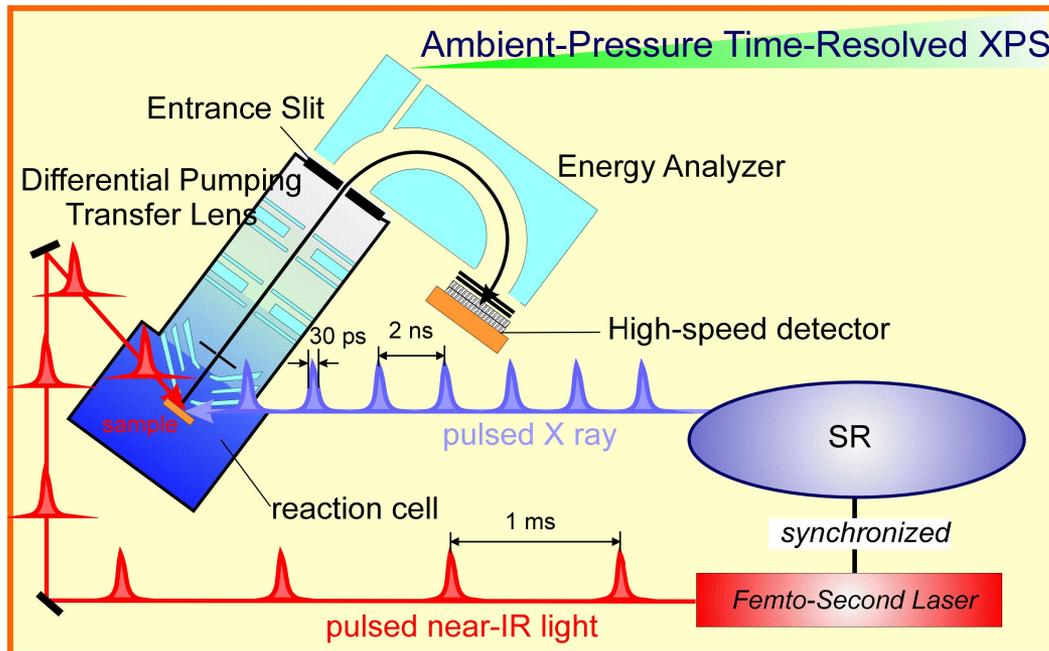


時間分解XPS(時間分解能:2 ms)でパルス分子線に誘起される過渡的吸着状態を捉えた

→ パルス分子線の時間幅を縮小できれば百マイクロ秒オーダーの時間分解能

# シングルバンチの利用

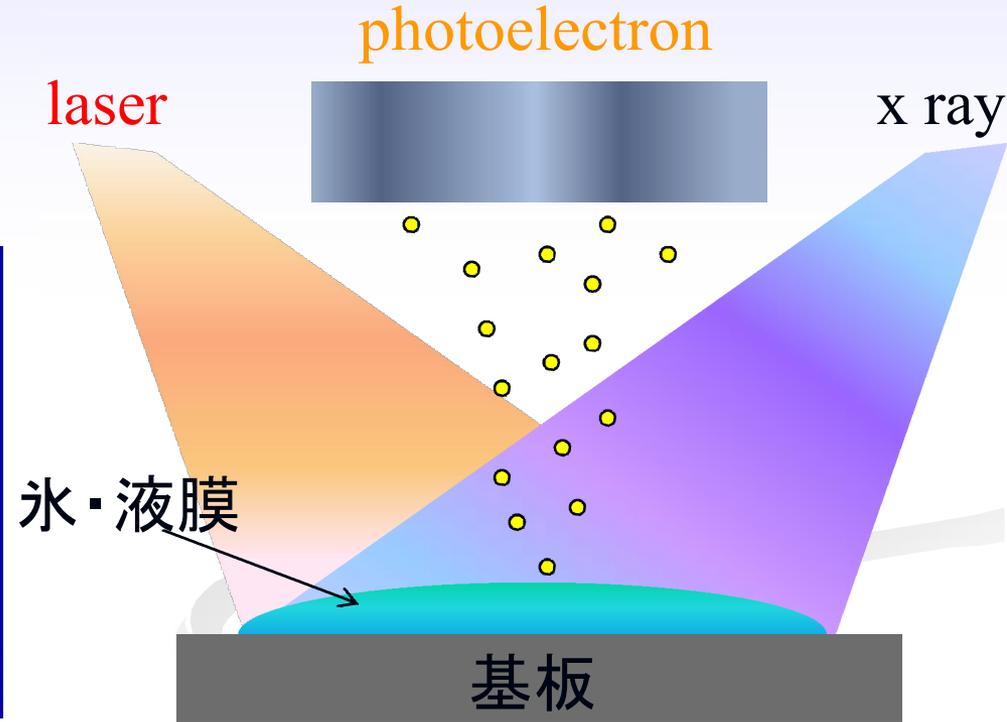
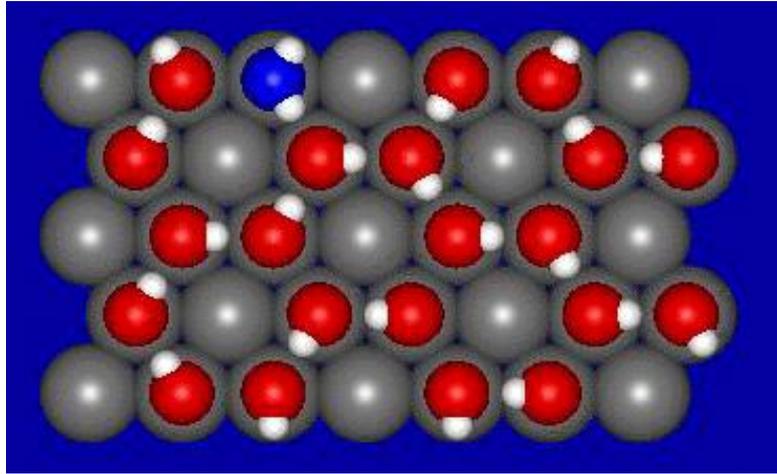
- 時間分解表面内殻分光
  - ・ レーザーポンプ・X線プローブ
  - ・ 雰囲気制御 (UHV $\sim$ 10 torr)



時間分解能: 30 ps

# 雰囲気制御時間分解光電子分光の応用

## ■ プロトン移動



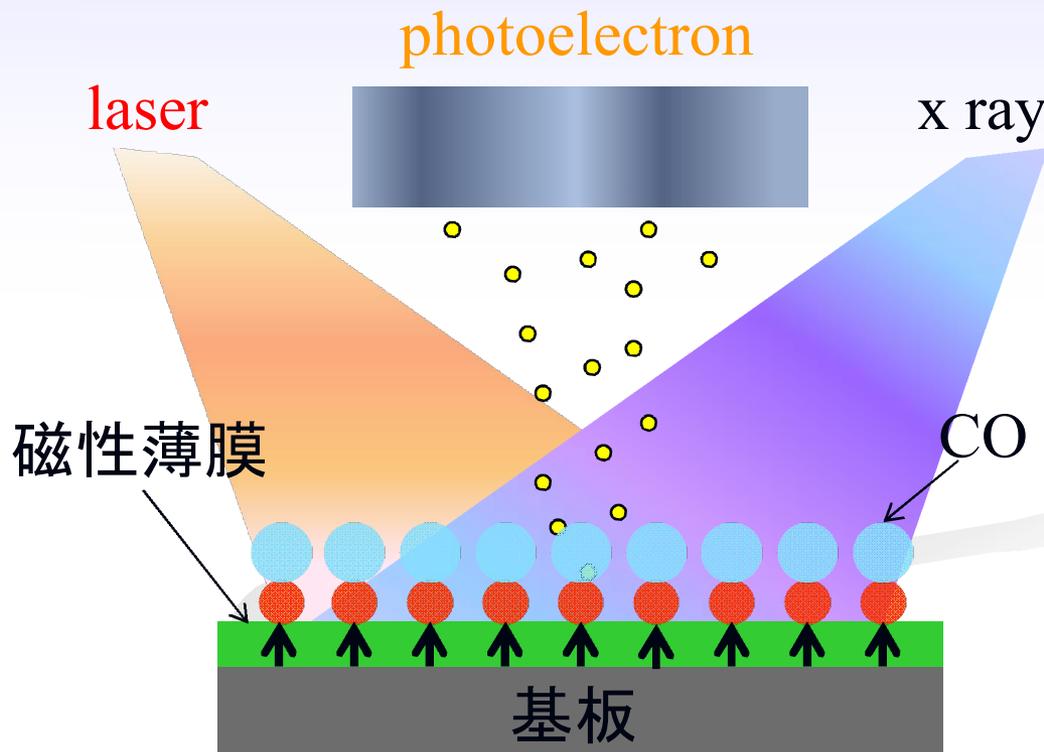
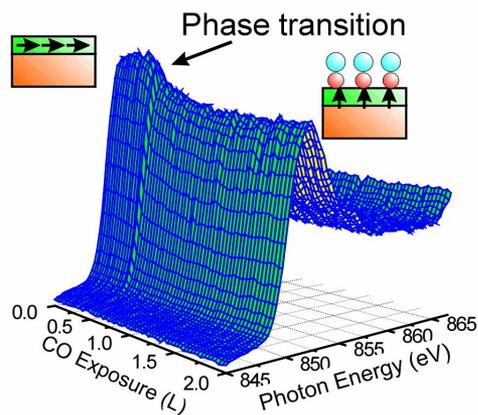
PSDによる氷・液膜表面でのOHの生成



プロトン移動によるOHの氷・液膜内部への拡散

# 雰囲気制御時間分解XMCDの応用

## ■ 分子吸着誘起磁気相転移



PSDによる磁性薄膜表面からのCOの脱離



磁気相転移による磁化再配列



CO再吸着による磁気相転移