

表面・界面における化学反応の研究と今後の展開

近藤 寛

慶應義塾大学

Study on Chemical Reaction at Surfaces/Interfaces and Future Progress

Hiroshi Kondoh

Keio University

<Synopsis>

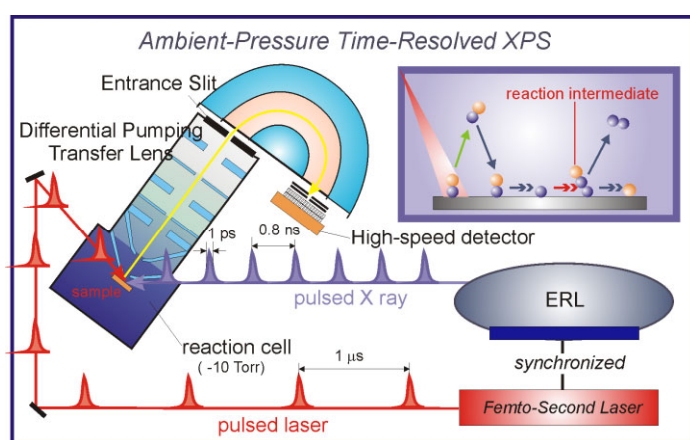
Since chemical reactions at surfaces and interfaces usually involve several elementary steps like adsorption, diffusion, desorption, reaction(s) which are significantly affecting one another, the understanding of the mechanisms of surface/interface reactions is not straightforward. Direct monitoring of kinetics of the reaction with synchrotron-based surface spectroscopy has been found as a promising approach to understand the mechanisms. To extend this approach toward fast reaction processes occurring under high-pressure/high-temperature conditions, ERL-based synchrotron light source will be a key technology, which provides us with x-ray pulse trains with a suitable pulse separation and a sufficiently short pulse width. With this light source, direct observation of fast chemical kinetics of surface reaction which proceeds under quasi-practical conditions might be possible.

ものの表面や界面でしか起こらない化学反応は、反応する場所が特定の場所に限定されるために、不均一過程の典型的な例の一つである。その特徴は、中心となる反応過程の前後に反応種の拡散・吸着・脱離などの過程が絡んで進行し、しかも、表面・界面と反応種自身が作り出す特異な反応場が反応を進行させるうえで重要な役割を果たしていることが多い点である。したがって、鍵となる素過程だけを取り出して調べることが難しいだけでなく、どこが鍵となる過程（律速段階）なのかを見極めることが容易でない場合が多い。このような表面反応のメカニズムを理解するうえで、化学反応が進行する表面を表面分光で観測し、その反応のキネティクスを追跡するアプローチがある。これまで私たちは、表面化学種を比較的よい精度で定量できる表面 XAFS 法や放射光 XPS 法を高度化し、表面で進行する分子過程を秒～分オーダーで追跡することを通してその特異なメカニズムを調べる研究を行ってきた¹⁻⁸⁾。このようにして表面反応のキネティクスを直接調べてみると、中間体を含めた反応種が表面上でどのように絡み合って生成物を生み出しているか、その様子的一端が見えてくる。

しかし、ここで見ているのは、我々の身の回りで実際に起こっている表面反応を低温・低圧条件下で極めてゆっくりと進行させた言わば“スローモーション”のプロセスである。実

環境下では、単に速度が大きいだけでなく、絡みあっている過程のバランスが変わるとともに反応場も変わり、結果として全く異なる反応パスが開く可能性がある⁹⁻¹¹⁾。このような過程を調べるためには、高速の時間分解分光を用いて、実環境に近い条件で進行する表面過程の全体、すなわち素過程が連なった一連のプロセスの一部始終を眺める必要がある。そのためには、プローブ光として短パルスのトレインを使い、ひとつ一つのパルスからの応答を記録できる手法が望ましい。そのような意味で、ERL 光源からのパルストレインを用い、それぞれのパルスからの光電子を高速検出する方法は良い候補になる。さらに、大気圧に近い圧力下に置かれた試料からの光電子をエネルギー分析する方法はすでに確立しているため、両者を組み合わせるアプローチは技術的に可能である。

図にこのようなアプローチを模式的に示した。MHz オーダーのレーザーパルスをトリガーにし、それによって誘起されるプロセスをピコ秒 X 線パルス励起の光電子でプローブする。レーザーパルスによって何を誘起するかが重要であるが、一例として模式的に示したのは、レーザー誘起脱離で表面の分子を脱離させ、気



相からの分子の再吸着に伴う反応プロセスの進行をモニターして、表面反応の高速キネティクスを観測するものである。気相の圧力が 10 Torr 程度であれば、再吸着にかかる時間スケールは大よそ 100 ns~1 μs であり、レーザーの繰り返し周期程度で元に戻る。このような 1 μs の時間幅の繰り返し過程を約 1200 分割してモニターすることになる。1 ピコ秒の X 線パルス幅は素過程のダイナミクスを追いかけるには不十分であるが、短寿命の中間体を含めた高速キネティクスを追いかけるには十分な時間幅である。

本講演では、これまでの X 線表面分光の時分割測定による表面反応追跡の研究例を紹介し、ERL 光源を用いた場合にこれをどのように展開できるかについて、放射光パルスとレーザーを組み合わせた雰囲気制御時間分解 XPS を例にして考察する。

References

- 1) I. Nakai et al. *J. Chem. Phys.* **121**, 5035 (2004).
- 2) I. Nakai et al. *J. Chem. Phys.* **122**, 134709 (2005).
- 3) I. Nakai et al. *J. Phys. Chem. B* **110**, 25578 (2006).
- 4) I. Nakai et al. *J. Chem. Phys.* **127**, 024701 (2007).
- 5) I. Nakai et al. *J. Phys. Chem. C* in press (2009).
- 6) M. Nagasaka et al. *J. Chem. Phys.* **119**, 9233 (2003).
- 7) M. Nagasaka et al. *J. Chem. Phys.* **122**, 204704 (2005).
- 8) M. Nagasaka et al. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 106101 (2008).
- 9) T. W. Hansen et al. *Science* **294**, 1508 (2001).
- 10) M. D. Ackermann et al. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 255505 (2005).
- 11) F. Tao et al. *Science* **322**, 932 (2008).