

固体表面化学と時間分解 XAFS

朝倉清高

北海道大学触媒化学研究センター ; askr@cat.hokudai.ac.jp

序

CO 酸化、NO 分解、N₂ 固定化、炭化水素のクラッキング、不飽和炭化水素の水素化など様々な化学反応が固体の表面で起こっている。表面の構造、組成、化学状態でこうした反応を触媒する能力が異なり、表面構造を原子レベルで制御して、より高度な触媒を作られている。ここに EXAFS 法が威力を発揮する。反応条件下で well-defined な触媒構造やその変化を高時間分解能で測定し、反応機構を明らかにすることができる。一方、表面反応は必ずしも均一に進行しないという考え方がある。すなわち、ダイナミックに構造が変化し、その不均一な構造の間で物質の拡散やエネルギーの移動がおこり、相互に影響し合うため、反応が直線的に進まず、振動したり、時空間パターンを生じたりする。実際に構造の規定される Pt(110)単結晶のような表面でも、CO と酸素の反応中に CO 酸化反応パターンが形成される。(図 1)したがって、表面における化学反応を時間分解で捉える場合には、単に時間スケールのみでなく、空間的にも高い分解能が要求される。そこで、本講演では、時間、空間分解能を有することで、こういった表面化学反応現象が捉えることができるのかを概観し、これによる新しい表面反応解析法を提案したい。

PEEM と EXPEEM

表面から飛び出した光電子をそのまま拡大結像すると表面の電子放出確率の分布像をとることができる。表面電子放出確率は用いる励起源とそのエネルギーによりいろいろな物理量に対応する。たとえば、紫外光を用いた場合には、仕事関数に比例するし、X 線を用いて、飛び出す電子のエネルギー分析を行ない、光電子ピークのみを選別することができれば、元素の分布を得ることができる。図 2 には、光電子ピークを選別するエネルギーフィルターと顕微鏡を組み合わせたエネルギー選別型光電子放出顕微鏡の装置を示した。

表面パターン

さて、こうした PEEM 法を用いると反応中の表面に吸着している吸着種のマッピングができる。例えば、CO と酸素が吸着した Pt 表面では、酸素の仕事関数が大きいので、暗く見える。これを利用すると、コントラストで何がついているか識別できる。図 1 にはそのリアルタイムで観測した例を示す。このように反応中に吸着種の濃度が異なる領域が存在する。さらに、反応に従い、表面元素が動くことも観測されている。たとえば、Au を均一につけた表面において、水素-酸素反応を行うと、軽い吸着種のみならず、反応に伴い Au が

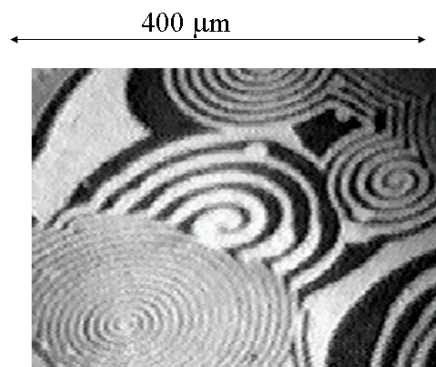


図 1 Pt(110)表面の CO 酸化反応中の時空間パターン

移動することが観測されている。吸着や反応に伴い、表面の元素は止まっていることができず、絶えず動いていることがわかる。

こうした反応を能動的に制御するも可能である。外的な要素例えば CO や酸素圧を変化させたり、温度を変化させ、マクロレベルで反応が制御させることもできるが、単結晶サンプルの場合には、レーザー光のように、局所的に加熱させることで、部分的に反応速度や吸脱着・拡散速度を制御することもできる。

時空間観測制御

このように PEEM を用いることで、表面の化学反応をその場観察できる。一方、化学情報を得るためには、2 つの方法がある。先にも述べたように光電子の運動エネルギーを分析する方法が一つである。この方法を使うと、表面に敏感になるが、若干感度が低いため、時間分解能を犠牲にする必要がある。もう一つの方法は吸収端を使う方法である。吸収端直上のエネルギーの X 線を照射すると、光電子が大量に放出され、吸収端を持つ元素を明るくマッピングすることができる。また、XANES の white line や強い preedge peak を用いると状態分析もできる。このときに飛び出す電子は 2 次電子がほとんどであるため、強度が強いが、表面敏感性はかなり悪くなる。対象に応じて適宜方法を選べばよい。最後に反応解析をしながら、画像を測定する方法を提案する。後部にある画像化用 MCP の中心に穴を開け、ここにレーザー光や分子線を通す。これがサンプル表面にぶつかるると同時に、反応が摂動を受けるが、その摂動のされ方を PEEM で追跡することで、反応中の表面の動きを $\text{nm}\cdot\mu\text{m}$ で捉えることができる。この場合に、放出される分子を今度は逆に引き込むことで、小領域からの反応を同時に観測することができる。現在の放射光強度では、100 nm オーダと subms オーダの時空間分解能で観測することができると考えられ、高強度光の利用や電子レンズ系の改良により、さらに 1 nm 程度の領域まで観測できることが期待される。

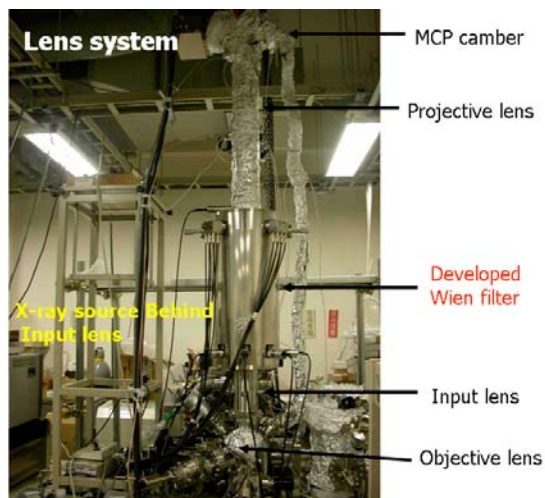


図 2 エネルギー-選別型 X 線 PEEM 装置 (EXPEEM)

