

# 触媒表面反応を統べる分子間相互作用を決定する実験的研究

正 嶋 宏 祐

Experimental Determination of Potential Energy Surfaces  
that Govern Catalytic Surface Reactions

Kosuke SHOBATAKE

Information on the potential energy surfaces (PES) relevant to the surface reactions is essential in predicting the reaction rates and dynamics of the surface reactions proceeding on the inhomogeneous catalyst surfaces. Experimental determinations of PES parameters for bimolecular catalytic inhomogeneous reactions have been carried out from the measurement of reaction rate constants as a function of temperature. However recently it was pointed that the surface reactions proceed in the surface environment in which the constituents on the surface are not so simplistically identified and that the surface adsorbates and structures should be determined. It is pointed out here that, although the surface structure determination is important for understanding what is going on the catalytic surfaces, the potential energy surfaces (PES) relevant to the surface bimolecular reactions can be determined experimentally from the studies of chemical reaction dynamics. The examples are presented on the determinations of velocity distributions of the desorbed reaction products for the reduction reactions of NO and N<sub>2</sub>O on the single crystal surfaces forming N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O as well as CO<sub>2</sub> in the case of CO as a reducing agent. We also present the present status of the reaction dynamic study on the Eley-Rideal reaction of hyperthermal gaseous CO molecules with O or O<sub>2</sub> adsorbed on Pt(111) surface.

## 1. はじめに

触媒反応が、どの部位で、どのように進んでいるかを明らかにするのは容易ではない。それを明らかにするために、反応速度の、反応物の濃度・温度依存性を測定することによって、反応速度定数を求め、反応機構を推定してきた<sup>1)</sup>。ところが、このような手段によって反応機構を決めることは困難であることが明らかになった。Ertlらの分子線法による反応物入射時間と生成物の時間依存性の測定によって<sup>2)</sup>、COの金属表面上の酸化反応がLangmuir-Hinshelwood(LH)機構によって進むことが明らかとなった。その後、特に表面上の分子吸着状態をSTMによる直接観測できるようになって以来、表面吸着原子・分子が統計的に分布するのではないことがあることが判明してきた<sup>3)</sup>。表面過程は極めて複雑であることが明らかとなり、極論するとどのような物理量が反応性を決めるかが分からないとまで言わしめる状況が出現している。しかし、表面過程を物理化学の観点から、明らかにするという努力は着々と進められている。D. A. Kingは、表面で何が起こった結果反応が進むかを結論づけるためには、表面状態を明らかにしなければならないことを強調している<sup>4)</sup>。低速電子線回折法(LEED)のような表面分析法は、種々の配列を有する表面ドメインが存在している場合に得られる回折像からは、表

面配列状態を一義的に決定することは不可能である。よって、表面の吸着状態を種々の方法によって測定することは、何が吸着種として存在するかを決定することが必要である。しかし、それが観測されたからと言って、表面反応がどこで、どの吸着種が反応しているかは、決まらない。表面反応の遷移状態は、そのような静的な原子配置を決定する方法によっては決まるとは限らない。何故ならば、通常は、反応系が遷移状態にある時間、これを遷移状態の寿命というならば、これが極めて短いからである。よって、極論すれば、「反応のことは、反応に聴く」より他はないのである<sup>5)</sup>。

表面反応に関与する反応物が、どの部位で、どのように相互作用して反応が進むかを明らかにするためには、その生成物の状態を詳しく測定することが重要となる。

その重要性から、固体表面で進む固気相の触媒反応について考えることとする。気相と固体表面が関与する触媒反応は、反応物の固体表面との衝突(collision)、吸着(adsorption)、解離(dissociation)、表面上における移動(migration)、反応物どうし間の衝突(collision)、反応(reaction)、吸着物または生成物の脱離(desorption)とに別れると考えてよい。その他に、電子のやり取りによってイオン化過程もあるであろう。

本報告書では、2つの反応物が表面上で衝突して生成物を生成する過程を論ずる。触媒表面上における反応過程を、

理論的にも予想できるようにするためには、どうしても反応物が関与する分子間相互作用、またはポテンシャルエネルギー面(PES)についての知見を得ることが必要となる。そのポテンシャルエネルギー面上で、関与する原子がどのように動き回り反応に至るかを論ずるのが、表面反応力学(surface reaction dynamics)である。

他方、反応の関与するポテンシャルエネルギー面を理論的に求めるのには、密度汎関数法(density functional theory; DFT)、またはクラスター近似による分子軌道計算法が用いられている。いずれの方法でも、無限大の原子系を取り扱うために近似法が必要であり、その信頼性に関しては、単分子の分子軌道法による計算ほど精度があるとは言えない。しかし、より信頼性があるとされ、よく使われているのはDFT計算法である。遠い将来には、理論的な計算によって触媒表面過程を信頼性高く見積もることが可能となるであろうが、そのためには、直接的にPESに関する情報を与える反応力学に関する実験的な知見が重要となる。

そこで、「反応のことは反応に聴く」には、どうすればよいであろうか<sup>5)</sup>。表面素反応がLH機構によって進む場合には、反応物の衝突の方向を制御することは不可能である。ところが、明らかに方位が規定された表面上で起こる反応が見出されるならば、そのような反応について詳しく研究することは意味がある。物理吸着した分子が、表面原子が密に配列した(111)表面から脱離する場合には、脱離分子強度  $I(\theta)$  は、法線方向からの脱離角  $\theta$  の余弦関数  $\cos \theta$  に比例することが知られている。

$$I(\theta) \propto \cos \theta \quad (1)$$

このような脱離は、表面温度  $T_s$  で決まる Maxwell-Boltzmann 分布を与え、脱離する分子の平均並進エネルギーは、 $2kT_s$  と計算される。厳密には、表面に入射する分子と表面から脱離する分子の微視的可逆性(microscopic reversibility)の原理から、表面から脱離する分子の並進エネルギーは、 $2kT_s$  よりも少し低いことが知られている。

また、金属表面吸着水素原子の会合脱離反応のように表面反応生成物が、 $\cos \theta$  とは異なる分布を示す系も多く見出されている。表面構造に敏感でないが、 $\cos \theta$  とは異なる分布を示す。水素原子や窒素原子のような分子では、表面上の金属原子間距離に比較して原子間距離が短いので、会合反応は、表面構造に敏感な分布を示さない<sup>6)</sup>。

ところが、金属表面上におけるCOの酸化反応では、CO<sub>2</sub>生成物が  $2kT_s$  よりも高い並進エネルギーを有する分布を与え、角度分布は  $\cos \theta$  よりもシャープな角度分布  $\cos^n \theta$  ( $n > 1$ ) を与える<sup>7)</sup>。表面の金属密度が高い(111)面や、表面の方向によって原子間距離が異なる(110)(1×1) (図1参照)でも法線方向に最大強度を有する角度分布を与える。(110)(1×1)面からの生成物は、法線方向に最大強度を有する角度分布を与えるが、完全に法線軸対象な分布を与えるわけではない。それに対して、図1に示した表面再構成したPt(110)(1×2)面からは、表面の局所構造に敏感な分布を示すことが、松島による一連の研究によって明らかにされた<sup>8)</sup>。すなわち、生成して脱離するCO<sub>2</sub>の速度ベクトルの方向は表面に垂直な方向ではなくて、法線から約30°だけ[001]方向に傾いた方向に飛んでいく。これは、吸着したO原子が局所的に30°だけ傾いた面に吸着しており、そこに吸着したCOが移動し、衝突して反応し、その局所面に垂直な方向に脱離すると説明するのが合理的である。その結果、生成物は、全表面の法線方向から30°だけずれた方向にピークをもつ分布をする。

その他の触媒表面反応系において、表面の局所構造を直接的に反映する系はある。自動車からの排ガスにあるNOxの還元反応に関係する反応である。清浄金属表面上で進む反応に関して得られた知見の一部は昨年の報告書で述べた<sup>1)</sup>。NOxの還元反応で生じたN<sub>2</sub>の角度分布はきわめて特異な分布をし、脱離生成物の角度分布や速度分布が、反応場の局所構造に強く反映することが明らかにされた例はまだきわめて少ないので、次節でその結果について簡単に報告する。

また、最後の節では、気相分子と表面吸着化学種との直接衝突によって進む反応、すなわち、Eley-Rideal(ER)機構によって反応の実験的な研究の準備状況について説明する。ER反応では、衝突させる分子の衝突ベクトルによって、反応のベクトル性が生ずることとなるので、これによって生成する生成物が観測されるならば、触媒反応において重要なCO酸化反応のPESを実験的にプローブすることとなるので、その研究の意義は大きいと考えている。

## 2. NOxの還元反応の動力学

表面の原子配列が分かった単結晶表面におけるLH反応の動力学を研究するために、2種類の実験方法が用いられている。その1つは、昇温脱離法(TPD: Temperature Programmed Desorption)である。この方法は、超高真空下で清浄な表面上に低温で反応物を吸着させ、表面反応を加熱・上昇させながら、表面から脱離する生成物を含む脱離種を検出するものである。通常は、検出器としては電子衝撃イオン化質量分析器を用いる。結晶面を回転して角度依存性を求める方法は、Angle-resolved TPD(ARTPD)と呼ばれており、さらに、試料室とは別の真空室に検出器を置き、飛行時間(Time-of-Flight: TOF)法によって、速度ベクトル分布を測定するものである<sup>9)</sup>。2番目の方法は、表面温度を保ちながら、反応物を連続的に吸着させる定常状態において、表面からの脱離種の速度ベクトル分布や内部状態分布を測定するものである。反応が連続的に進行する反応条件である定常状態を見出すことは意味がある。なぜならば、測定時間を延長すれば強度が積算できるからである。通常の昇温脱離法では、表面吸着量が高々10<sup>15</sup>個/cm<sup>2</sup>程度であるが、反応物を吸着させた試料を加熱した後は、反

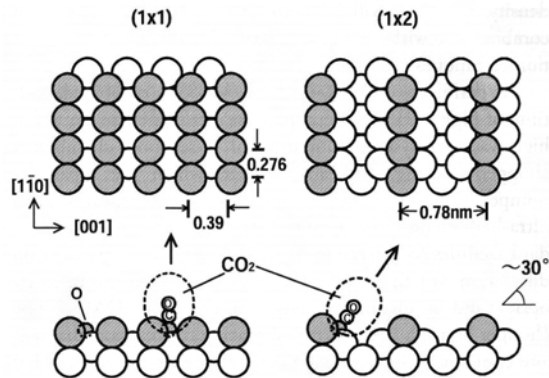


図1. (110)面の(1×1)及び(1×2)再構成面の平面図(上)並びに側面図(下)

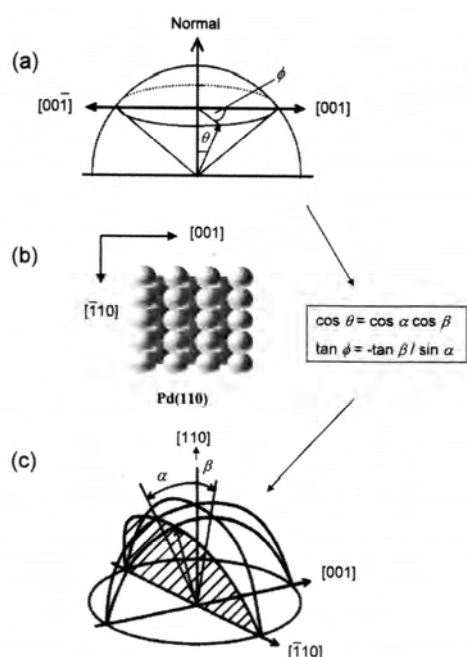
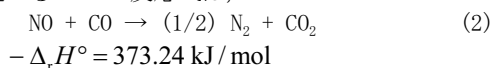


図 2. 結晶表面と脱離分子の進む方向との関係を定義する図. (a) 脱離方向の、結晶の[001]方向からの法線軸の周りの回転角を表す方位角を  $\phi$  で、また法線方向からの傾き角である天頂角を  $\theta$  で定義する. (b) Pd(110) 面の下視図. (c) 得られた角度分布を表すための新しい角度  $\alpha$ ,  $\beta$  である. (b) の囲みの中の式は、 $(\theta, \phi)$  と  $(\alpha, \beta)$  の間の関係式である.

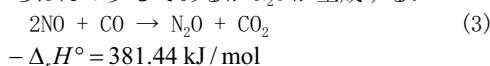
応物が無くなる. Signal/Noise 比を上げるためには、反応物の吸着-加熱測定サイクルを繰り返さなければならぬという欠点がある.

Pd(110) 面上で NO の還元反応を起こすと、表面と垂直方向から  $41^\circ$  も傾いた方向に放出されることを最初に発見したのは Ikai と Tanaka である<sup>10)</sup>. 彼らは、脱離生成物の角度分布は測定したが、速度分布までは測定できなかった. TPD 法は反応条件の選択に制限があるので、より実用に近い条件としての定常状態法で行った研究を示す.

その場合に、決めるべき実験条件パラメーターは、反応物の圧力、温度、もちろん金属、および表面方位である. 主として、Pd(110) 表面における NO および  $N_2O$  の還元反応について述べる. NO の反応式は、



NO の反応からほんの少しであるが  $N_2O$  が生成する.



問題は、反応が表面のどの部位でどのように進むかである.

### 定常状態法による NOx の還元反応

Pd(110) 面上における、NO および  $N_2O$  の CO ガスによる還元反応によって脱離する生成物の空間分布の測定について述べる<sup>11)</sup>. 装置は、回転可能な単結晶金属試料のある反応室、表面から脱離する分子をパルス化するチョッパー室、及び四重極質量分析器を設置した検出器室の 3 段に差

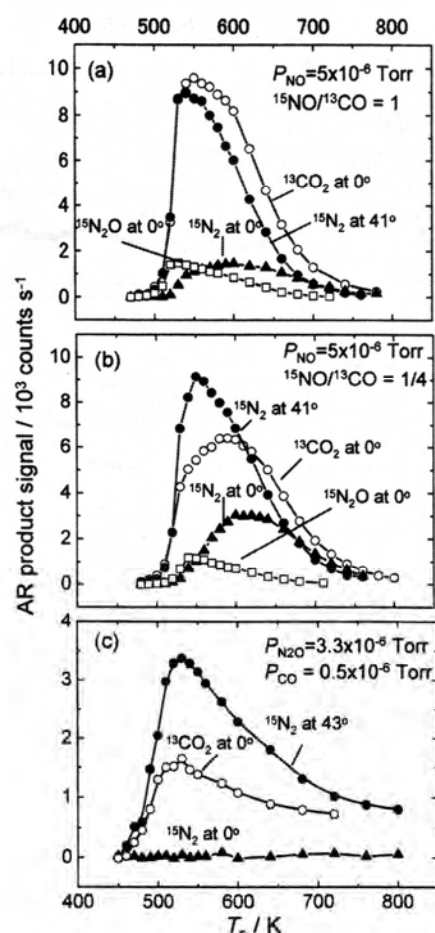


図 3. 脱離種の角度依存強度の温度依存性(説明は本文参照).

圧排気された装置を用いた. 試料ガスは、バックグラウンドの低い質量で検出するために、窒素の同位体  $^{15}N$  を含む  $^{15}N_2O$  および  $^{15}NO$  ガスを、また炭素の同位体  $^{13}C$  に富む  $^{13}CO$  ガスを用いている.

結晶表面と脱離分子の進む方向との関係を定義する概念図を図 2 に示す.

図 3 には、得られた脱離種の角度依存強度の温度依存性を示す. (a) と (b) は、NO+CO の反応による脱離生成物、また (c) は、 $N_2O$ +CO による脱離生成物の温度依存スペクトルである. (a) と (b) の違いは、NO/CO の圧力比がそれぞれ 1 と 1/4 にある. ○:  $^{13}CO_2$  の法線方向  $\theta = 0^\circ$  の強度. ●:  $^{15}N_2$  の  $\phi = 0^\circ$ ,  $\theta = 41^\circ$  ( $^{15}N_2O$  の還元反応では  $43^\circ$ ) 方向の強度. ▲:  $^{15}N_2$  の  $\theta = 0^\circ$  の強度. ■:  $^{15}N_2O$  の  $\theta = 0^\circ$  の強度. この結果から、NO の還元反応は、500 K で立ち上がり、 $^{15}NO$  の反応は 450 K より高い温度で起こる.  $^{15}N_2$  の  $\phi = 0^\circ$ ,  $\theta = 41^\circ$  方向の強度の最大値は、540 K 付近にあり、ピークより高い温度では、強度が急速に減少するに対して、法線方向強度の最大値は 600 K 付近にあることがわかる. この結果から、同じ  $^{15}N_2$  でも生成する機構が異なることがわかる.  $^{15}NO$  の反応から得られる  $^{15}N_2O$  は、さらに低い 530~550 K にピークがある.  $^{15}NO$  の反応によって得られた  $^{15}N_2$  強度の角度依存性を表面温度  $T_s = 550 \text{ K}$  および 640 K で測定すると、それぞれ図 4 および図 5 となる. これらの分布は、



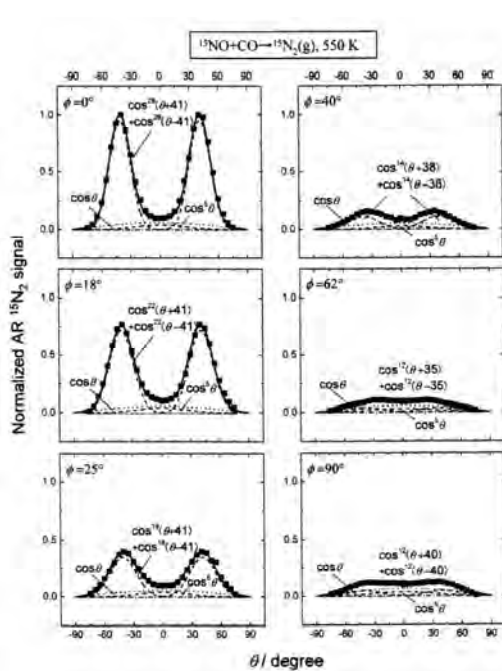


図4. 表面温度  $T_s = 550$  Kにおける $^{15}\text{NO}$ の反応によって得られた $^{15}\text{N}_2$ 強度の方位角 $\phi = 0, 18, 25, 40, 62, 90^\circ$ における天頂角 $\theta$ 依存性。 $^{15}\text{NO}$ および $^{12}\text{CO}$ の圧力は、 $P_{\text{NO}} = P_{\text{CO}} = 5 \times 10^{-6}$  Torr. 点線は、実測値がいくつかの角度分布成分の和より成ると仮定して関数よりなると仮定して得た曲線で、実線はその成分の和である。

それぞれの温度の最大値を1となるように表している。この結果から明らかなように、 $T_s = 640$  Kにおいては、法線方向の成分の強度が、550 Kのそれよりも強い。すなわち、550 Kの低温では、法線方向から傾いた $\phi = 0^\circ$ 、 $\theta = \pm 41^\circ$ に最大値をもって脱離する成分が主成分で、法線方向への成分は極めて弱い。

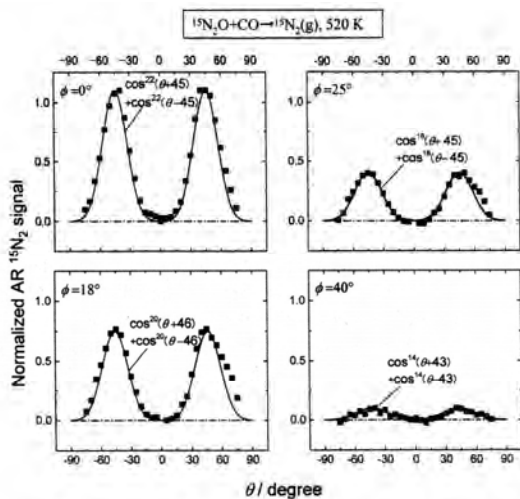


図6. 表面温度  $T_s = 520$  Kにおける $^{15}\text{N}_2\text{O}$ の $^{13}\text{CO}$ による還元反応によって得られた $^{15}\text{N}_2$ 強度の方位角 $\phi = 0, 18, 25, 40^\circ$ における天頂角 $\theta$ 依存性。 $^{15}\text{N}_2\text{O}$ および $^{13}\text{CO}$ の圧力は、 $P_{\text{N}_2\text{O}} = 3.3 \times 10^{-6}$  Torr,  $P_{\text{CO}} = 0.5 \times 10^{-6}$  Torr.

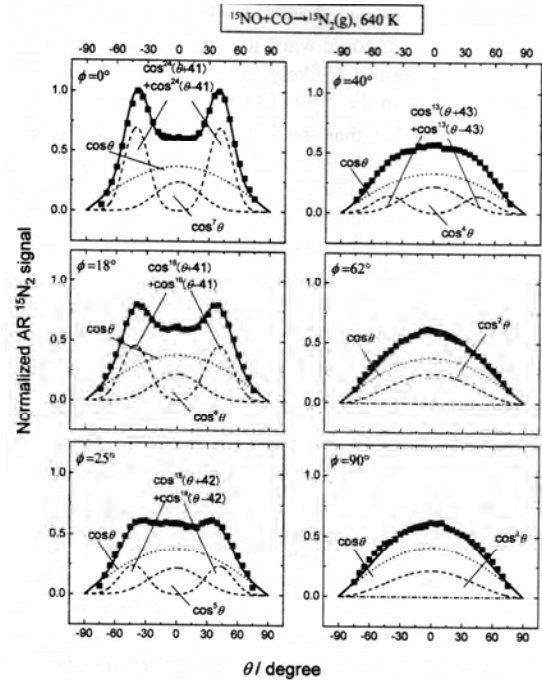


図5. 表面温度  $T_s = 640$  Kにおける $^{15}\text{NO}$ の反応によって得られた $^{15}\text{N}_2$ 強度の方位角 $\phi = 0, 18, 25, 40, 62, 90^\circ$ における天頂角 $\theta$ 依存性。 $^{15}\text{NO}$ および $^{12}\text{CO}$ の圧力は、 $P_{\text{NO}} = 5 \times 10^{-6}$  Torr,  $P_{\text{CO}} = 2 \times 10^{-5}$  Torr. 点線は、実測値がいくつかの角度分布成分の和より成ると仮定して得た曲線で、実線はその成分の和である。

$^{15}\text{N}_2\text{O}$ の還元反応において測定された $^{15}\text{NO}$ と同様の角度分布を図6に示す。 $\theta = \pm 45^\circ$ 、 $\phi = 0^\circ$ 方向にピークを有する成分のみで、法線方向の成分は全くない。この結果から、法線方向から $41^\circ$  ( $\text{NO}$ の反応)または $45^\circ$  ( $\text{N}_2\text{O}$ の反応)傾いた方向に脱離する $\text{N}_2$ 成分は、 $\text{N}_2\text{O}$ の分解によって生成すると考えられる。

ここでは示さないが、各脱離方向における速度分布が測定された。その結果、天頂角 $\theta = \pm 41^\circ$ の方向には、表面温度よりも格段に高い速度(並進温度にすると、約3300 K)の成分が強く、表面温度の並進温度を有するMaxwell-Boltzmannの成分は弱い。表面温度が640 Kとやや高い表面温度では、法線方向の強度が強くなり、表面温度のMaxwell-Boltzmannの成分は強い。

そのようにして実験的に得られた角度分布を、成分に分けて得た分布を新しい座標系である $(\alpha, \beta)$ を用いて表すと、図7及び図8のようになる。図7(a)は、表面法線方向から $\alpha = 45^\circ$  ( $\square$ :  $\text{N}_2\text{O}$ による反応)、または $\alpha = 41^\circ$  ( $\circ$ ,  $\bullet$ :  $\text{NO}$ 反応)だけ傾いた面内で、 $\text{N}_2$ 強度の $\beta$ 依存性を示す。図7(b)は、(b) 550 Kにおいて、 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ の反応で得られた2つのローブをもつ成分の3次元分布である。

図8は、法線方向に最大値を有する成分の3次元分布で、表面温度 $T_s = 640$  Kにおいて、 $\text{NO} + \text{CO}$ の反応で生成した(a)  $\text{N}_2$ 強度、および(b)  $\text{CO}_2$ の3次元分布である。それぞれの分布が、表面温度で表される $\cos \theta$ 分布と、それよりもシャープな分布を有する分布からなる。

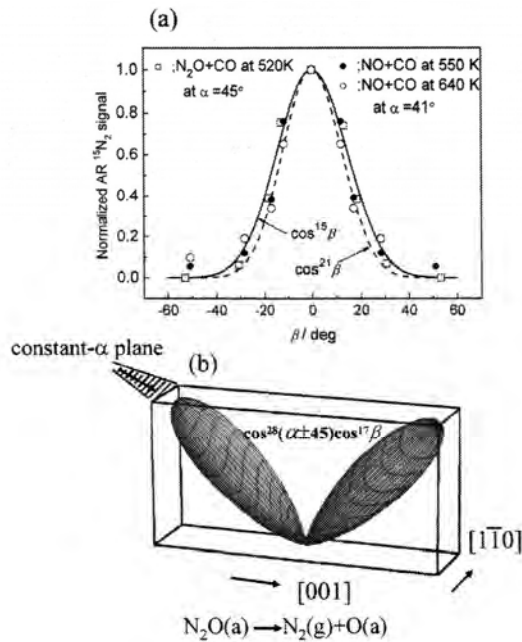


図 7. (a) 表面法線方向から  $\alpha=45^\circ$  (□:  $\text{N}_2\text{O}$  反応) または、 $\alpha=41^\circ$  (○, ●:  $\text{NO}$  反応) だけ傾いた面内で、 $\text{N}_2$  強度の  $\beta$  依存性. (b) 550 K において、 $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$  の反応で得られた 2 つのローブをもつ成分の 3 次元分布.

このように得られた分布は、金属によって大きく変わることが知られている。例えば、Rh(110)面に進む  $\text{N}_2\text{O}$  の CO 分子による還元反応では、傾き角が実験条件によって、 $\theta=70^\circ$  から  $45^\circ$  まで変化する。特に、表面に吸着した CO の被覆率によって変わることがわかった。すなわち、CO 濃

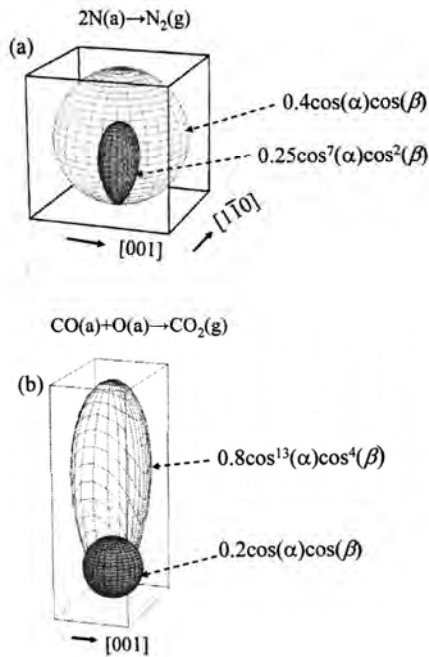


図 8. 表面温度  $T_s = 640$  K において、 $\text{NO}+\text{CO}$  の反応で生成した (a)  $\text{N}_2$  強度の、法線方向に軸対称の成分、および (b)  $\text{CO}_2$  の 3 次元分布.

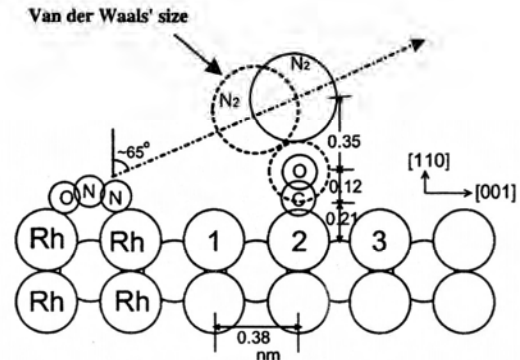


図 9. Rh(110) 面上の  $\text{N}_2\text{O}$  分解によって生成した  $\text{N}_2$  分子の吸着 CO 分子との衝突モデル. 点線の円は、ファンデルワールス球面である.

度が高い、CO の被覆率が高い場合には、傾いた成分のピーク位置は法線方向に近くなる。  $\theta=70^\circ$  の方向に進むと、表面にほぼ平行に進んでいることとなる。したがって、金属原子上に立って吸着している CO 分子と衝突し、運動量を失ってしまい、速い速度成分の割合が少なくなると説明することができる。実際にそうかどうかを証明するには、還元剤として CO のように金属表面から上に突き出て吸着していない水素分子を使うと、ピークの傾き角が大きいままであると考えられる。その証明は、松島が行った<sup>13)</sup>。

松島らは、法線方向から大きく傾いた方向に  $\text{N}_2$  分子を脱離させる化学種は表面に吸着した  $\text{N}_2\text{O}$  分子であると考えている。ところが、 $\text{N}_2\text{O}$  分子は(110)面上では、N 端が結合するのか、または O 端が結合するのが問題となる。しかし、 $\text{N}_2\text{O}$  分子と金属表面が反応した際に最も発熱であるのは、反応  $\text{N}_2\text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(\text{a})$  であるから、N-N-O 軸が  $[001]$  方向にほぼ平行で、 $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向に並ぶ表面第 1 層の Rh 原子列をまたがって吸着した状態から、 $\text{N}_2$  分子を射出するというのが、反応の遷移状態の配置であると考えるのが合理的である (図 9 参照)。Pd(110) 面上の STM 像からは、 $\text{N}_2\text{O}$  の吸着構造が観測されている<sup>14)</sup>。

### 3. Eley-Rideal 機構 による CO 酸化反応の実験

気相 CO 分子と金属触媒表面吸着  $\text{O}_2$  分子・O 原子との反応の研究のために装置の準備状況について報告する。昨年も報告したが<sup>1)</sup>、自家製の分子線-表面反応散乱解析装置<sup>15)</sup>の平面図 (図 10 参照) に示したように、分子線源と、回転型検出器が入っている主室及び金属試料のある試料室とからなる。本報告では、本装置の仕様について述べる。

#### 主室と試料室の隔離

清浄金属表面における反応の動力学的な研究を進めるには、金属表面サンプルを  $1 \times 10^{-10}$  Torr 以下の超高真空にある試料室に置く必要がある。これまで本装置でルーチンに得られた真空度の約 10 倍の到達真空度である。試料室の真空度を上げるための方策を進めてきた。図 10 の点線で表した半円部分は、サンプル表面から脱離する化学種が通る幅 5.5 mm の半円形のスリットであった (図 11 参照)。このスリットの上下にレールを取り付け、ステンレス製テープ (幅 12.70 mm, 厚さ 0.10 mm) を通した。そのテープには回転検出器の入りの前に 5.0 mm  $\times$  5.0 mm のアパチ

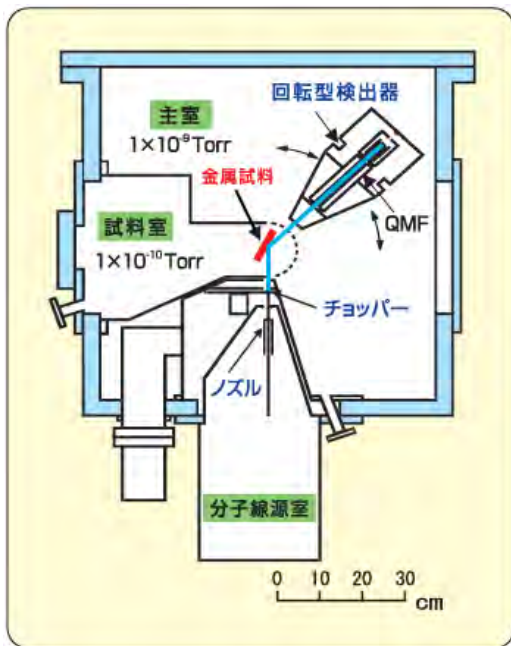


図 10 分子線-表面反応散乱解析装置の概念的平面図. QMF: 四重電極質量分析器.

ヤーが開いている. 検出器の前面にこのテープを固定し, 検出器が回転するとテープは回転に連動して動き, 検出器の位置がどこであっても, 表面から脱離した分子が検出器に入れるようにした. これによって, 主室と試料室間を真空的に隔離できるようにした. このステンレステープには, 同じく  $5.0 \text{ mm} \times 5.0 \text{ mm}$  の 2 個の穴が開いている. お互いの位置が,  $90^\circ$  だけずれており, 回転検出器の位置を分子線の方向から  $72^\circ$  だけ回転すると, 2 つの方向から望遠鏡

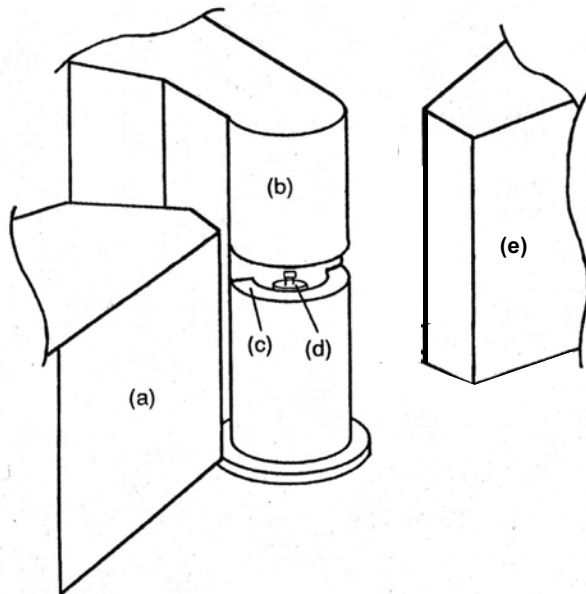


図 11. 改良前の試料室及び分子線源室の外観図. (a) 分子線源, (b) 試料室, (c) 半円形のスリット (上下にある), (d) マニピュレーターに固定した試料金属片, (e) 回転検出器室.

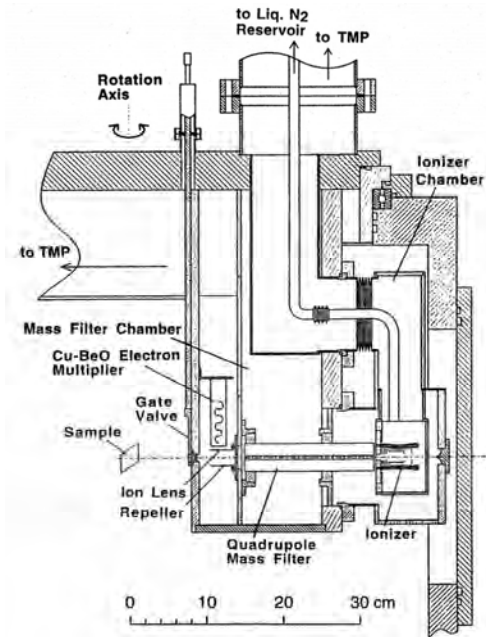


図 12. 回転検出器の側断面図. 試料表面 (Sample) を離れた分子はアパーチャーを通して, イオン検出器室に入り, 質量フィルター室 (Mass Filter Chamber) を通ってイオン化室 (Ionizer Chamber) に入る. 電子衝撃イオン化器に入ってイオン化された分子イオンは試料の方向, すなわち中性分子が進んで来た方向とは逆方向に引き出され, 四重極質量フィルター (Quadrupole Mass Filter: QMF) を通って, 質量分析されたイオンが, イオン検出器室に入り, 分子線軸の上にある電子増倍管 (Electron Multiplier) で検出される.

を用いて試料表面位置を観測することにより, 試料表面が検出器軸上にあるように位置合わせをすることができる. 主室および試料室は, 排気速度がそれぞれ  $1000 \text{ L/s}$  および  $400 \text{ L/s}$  のターボ分子ポンプで排気しているの, テープに取り付けた 3 個のアパーチャーによるコンダクタンスを考慮して,  $1 \times 10^{-9} \text{ Torr}$  にある主室から試料室への残留ガス流入による圧力上昇は  $2.4 \times 10^{-11} \text{ Torr}$  と計算される. 2007 年 1 月現在で, 到達真空度は, 主室で  $6.7 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ , 試料室は  $3.0 \times 10^{-10} \text{ Torr}$  である.

### 分子線源

分子線源は, 分子線源室, チョッパー室, 及び分子線差圧排気室の 3 段に差圧排気されている. 超音速ノズルのある分子線源室は, 排気速度が  $5000 \text{ L/s}$  の拡散ポンプで排気される. スキマーを通った連続分子線は, チョッパー室に入り, 直径が  $168 \text{ mm}$  の高速回転する円盤の周りに等間隔の幅  $1.00 \text{ mm}$  のスリット (4 個) を切ったチョッパーでパルス化した後に, 第 3 の分子線差圧排気室に入る. このチャンバーのアパーチャーを通った後に主室に入り, さらに試料室のアパーチャーを通った後に, 試料室に入る. チョッパー室および分子線差圧排気室は, それぞれ排気速度が  $400$  および  $300 \text{ L/s}$  の磁気浮上型ターボ分子ポンプで排気されている.

超音速自由噴流ノズルの位置は,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向と水平方向の回転に調節可能であるように設計されている. ノズル



(孔直径 50~100  $\mu\text{m}$ )とスキマー孔(直径 $\approx 0.6\text{ mm}$ )の位置合わせは、分子線の下流に質量検出器を置いて分子線強度をモニターしながら、その強度が最大となるように調節して行う<sup>16)</sup>。分子線源を加熱すると、その熱によって支えるアームの温度が上昇し、時間の経過とともにノズル位置がずれる。これを回避するために、アームを冷却できるようにした。

### 真空排気安全装置

分子線源室を排気する拡散ポンプポンプの上にゲートバルブが取り付けられており、分子線のノズルから試料ガスを流すとき以外はこのゲートバルブは閉じられている。図 11 には示していないが、分子線源室の側面に小型ゲートバルブを取り付けて、通常はこれを通して磁気浮上型ターボ分子ポンプ(排気速度 300 L/s)で排気する。その他のターボ分子ポンプの排気口の上流側には、ゲートバルブを設置していない。これは、ゲートバルブが往々にして真空室を汚す原因となるからである。真空排気系は、3段に排気された回転検出器室系と、アパチャーで繋がっている主室、分子線源、試料室の主室・分子線源系の二系統に分割されている。夜間に連続排気を行うために、それぞれの排気系に安全装置を設置した。各系で、いずれかのターボ分子ポンプまたは真空回転ポンプが停止した際には、ターボ分子ポンプの前段排気をしているターボ分子ポンプ(ピボット型のターボ分子ポンプ;大阪真空 ST300 型)の上流側に設置したニューマチックバルブを閉じて、清浄であるべき各チェンバーが、回転ポンプ油またはターボ分子ポンプの潤滑油の蒸気に晒されないようにした。なお、分子線を生成するために、ノズルからガスを流している際には、必ず運転者がいるようにしている。

### 回転検出器

回転検出器は図 12 に示したようになっていて、この、検出器の特徴は、通常の回転型検出器とは異なって、イオン化領域が試料表面から最も遠い位置にある。したがって、イオン化器内で電子衝撃によって生じた分子イオンは、中性分子が進んでいた方向とは、全く逆方向に引き出される<sup>15)</sup>。中性分子の質量が小さく、また運動エネルギーの小さい場合には、イオン化器内のレンズ系によって効率よく引

き出される。ところが、分子の運動エネルギーが大きい場合には、電子衝撃された瞬間に生成されるイオンは、中性分子のもっている運動量をもっている。したがって、イオン化室内の分子線の下流側に、イオンエネルギーを跳ね返すだけの電氣的ポテンシャル障壁を設けない限り、イオンはグリッドを通り抜けてしまう。中性ビームが進んでいた方向とは逆方向にイオンを跳ね返すために、イオン化器のグリッドの後ろ側に、リペラーを取り付けた(図 13 参照)<sup>16)</sup>。これによって、熱エネルギーよりも高い運動エネルギーを有するイオンを効率よく跳ね返すことができるようになり、数 eV の運動エネルギーを有する超熱原子・分子線の散乱実験が可能となった。

### 飛行時間測定による速度分布測定

本装置では、原子や分子の速度分布を測定するために、飛行時間(Time-of-Flight: TOF)法を用いる。チョッパーは、hysteresis synchronous モーター(Globe 社)の回転子に固定されている。本実験では、速い中性分子のエネルギーを正確に測定するために、なるだけ時間的に短いパルスを生ずる必要がある。高いチョッパーの回転速度を可能とするために、その動的バランスをとった。その結果、回転数を 180 回転/s まで上げることができるようになった。ちなみに、ビームの通る中心はチョッパー円盤の円周が 510 mm 上にあり、スリット幅は 1 mm であるから、ビームの開口時間は、180 回転/s で、 $1/(180 \times 510)\text{ s} = 10.9\ \mu\text{ s}$  となる。

本実験では、超音速自由噴流シードビーム法を用いて加速した CO 分子線を用いる。分子線の速さを正確に測定するためには、チョッパーから検出器までの飛行時間を正確に測定する必要がある。そのためには、1) 分子線がチョッパーのスリットを通過した時間を正確に決定すること、および 2) イオン化されてからイオン検出器である電子増倍管までのイオンのドリフトタイム(ion drift time:  $t_{\text{ion}}$ )を正確に求める必要がある。分子線がチョッパーを通過した時間を求めるために、分子線の代わりに光ビームを通した。フォトン検出には、光電子増倍管を用いた。分子線の通るスリット位置から 180 度回転した位置に豆電球を置き、円盤の周りに対称に取り付けた 4 つのスリットを通った光を PIN フォトダイオード(Hamamatsu 社製)で検出し、これをトリガーとした。この PIN フォトダイオードのシグナルから TTL パルスをつくり、この立ち上がりで、マルチチャンネルアナレジスターの積算開始のスタートトリガーとした。また、このトリガーとビーム強度最大時間との関係を測定するために、実質的に速度無限大の光ビームの飛行時間スペクトルを測定した。その結果、ビーム最大は、PIN フォトダイオードからのスタートトリガーから  $8.0\ \mu\text{ s}$  後と決定した。

また、イオンドリフトタイム  $t_{\text{ion}}$  を測定するために図 10 の第 2 レンズ(2nd lens)に、幅が  $1.0\ \mu\text{ s}$ 、 $15\ \text{V}$  のパルスを印可し、グリッドからのイオンを一時的に遮り、その結果 EMT で測定されるイオンディップの時間スペクトルを測定した。その結果、 $t_{\text{ion}}$  の測定値は次式でよく表される。

$$t_{\text{ion}} = 0.234 / \sqrt{2E_{\text{ion}}} \left( \text{s} \right) = 16.8 \sqrt{\frac{m(\text{amu})}{E_{\text{ion}}(\text{eV})}} \left( \mu\text{s} \right) \quad (4)$$

この式で、 $E_{\text{ion}}$  は、グリッドにかかるイオン電圧(またはイオンエネルギー)で、 $m$  はイオンの質量であり、 $L_{\text{ion}} = 0.234\ \text{m}$  は、イオンの有効飛行距離である。質量分析フイ

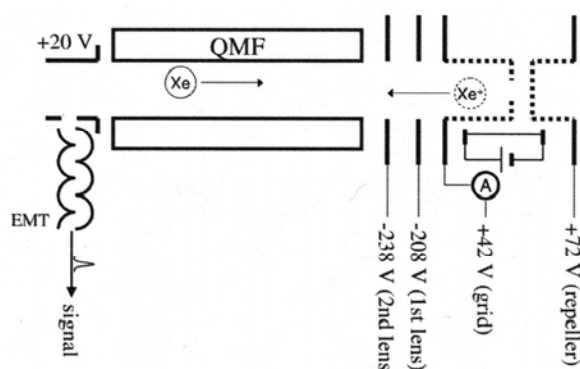


図 13. 質量分析器のイオン検出系の模式図。+42 V にバイアスされたグリッド(grid)を通り抜けたイオンは、リペラーによって跳ね返されて中性分子とは逆の方向に進み、質量分析された後に電子増倍管で増幅される。

ルターの物理的長さが、17 cmであることを考慮すると、その両側に5.34 cmの飛行距離が加わることを示している。

### 試料室

図10の試料室には示していないが、金属試料のクリーニングのためのイオンガン(山本真空研究所製)および表面構造測定のための低速電子線回折装置(OCI社製)を設置している。サンプルマニピュレーター(誠南工業社製)に取り付けた金属試料は、検出器室の回転軸の周りに回転可能で、液体窒素を流すことによって冷却する。厚さ1 mm、直径10 mmのPt(111)試料は、2本の直径0.3 mmのTa線にスポット溶接で取り付け、抵抗加熱によって試料のアニーリングを行う。

### ガス試料の選択

CO分子の酸化反応によって生成するCO<sub>2</sub>分子を電子衝撃型質量分析器による検出において、装置壁から放出されるCO<sub>2</sub>バックグラウンド(<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup>,  $m/e = 44$ )を避けるために、金属表面に吸着した酸素原子として酸素の同位体<sup>18</sup>Oを用いる(<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sup>+</sup>,  $m/e = 46$ )。さらに、CO分子が<sup>18</sup>O(a)との直接衝突の結果、<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oが生成することの証明は、容易ではない。そのために、高速で回転するチョッパーで、時間幅が約10 μsにパルス化したCO分子線を、吸着<sup>18</sup>O原子に衝突させ、衝突によって生成した後に表面から離れた<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O分子の角度分布及び速度分布を飛行時間(TOF)法を用いて測定する。

### 超熱CO分子線の生成

高い並進エネルギーを有する気相CO分子との衝突によって反応を誘起させるために、加速したCO分子を生成する。そのために、Heに1%のCOを希釈した混合ガスを、直径30 μmのPt製のアパチャーを通して自由噴流させた<sup>17)</sup>。

分子線源をシースヒーターで抵抗加熱した。ノズル温度は、押し圧2 atmで純アルゴンガスを自由噴流させて生じた分子線の速度分布を測定して校正した。

図14に、ノズル温度 $T_n = 810$  K、押し圧 $P_0 = 3$  atmで、1% CO/Heを超音速自由噴流によって生成したa) COビーム及びb) Heビームの速度分布を示す。それぞれのピーク速度は、2615 m/s及び2740 m/sである。押し圧が比較的低いために、CO分子線の速度がHeのその95.4%と若干低い。すなわち、いわゆる滑り(slippage)が起こっている。CO分子の並進エネルギーは、0.99 eVである。ノズル温度810 Kの理想的なシード分子線ができた場合の計算値は、1.16 eVであるから、実測値は、理想的な値の約86%となった。この値は、さらに混合ガスの押し圧を上昇することによって上昇可能であると考えている。現在、使用中のノズルは、Pt製の電子顕微鏡用のアパチャーを使用している。ところが、SUS管とこのアパチャーとのシールは、銅ガasketを用いているが、加熱によってリークがあることを経験している。よって、経験から600 °Cよりも高温ではこのビームソースを使うことができない。ノズルの温度をさらに上昇させるために、現在、750°Cまで加熱可能な分子線源を設置中である。これは、ステンレス製で、機械加工によって得たノズルの孔径が60 μmの分子線源である。

さらに高い温度まで加熱可能な分子線源として、グラファイト製分子線源の製作を計画している<sup>18)</sup>。StampflとSchefflerが行ったDFT計算結果によると、Ru(0001)面上COのER機構による反応の遷移状態は、COの原子間距離が遊離分子のそれよりも伸びた状態にあると予想されている<sup>19)</sup>。したがって、反応系の全エネルギーを高くするだけではなく、振動励起によってC-O原子間距離を長くすると、反応が誘起され易いと予想されるために、振動励起もされたCO分子線を生成する必要があるためからである。

### 金属触媒表面試料

本実験には、Pt(111)面を用いる。Pt(111)単結晶試料は、Surface Preparation Laboratory社によって法線軸が0.2°以内の精度で一致するように研磨された。

表面温度が150 Kよりも高い場合には、吸着した反応物どうしが熱反応を起し得るので、熱反応が起らない実験条件として、金属表面は液体窒素温度(77 K)に保つ。超熱エネルギーを有するCO分子が衝突しなければ反応が起らないようにするためである。ただし、最初の反応実験は、表面温度が300 Kよりも若干低い温度領域でも行い、LH機構で進む反応生成物強度から、ER反応による効果が観測できるかどうかを検討するつもりである。

本課題の主な実験は、Pt(111)表面に吸着したO(a)原子と気相CO分子との直接衝突によるCO<sub>2</sub>反応生成物の検出をめざす。Ru(0001)表面では、触媒反応の通常の圧力条件下で行われたCOの酸化反応の反応速度は、低圧力条件下で観測された反応速度から予想される値よりも、はるかに高くなることが観測されている。高い圧力範囲では、吸着したO<sub>2</sub>分子が反応する可能性も提案されている。その違いが、吸着O<sub>2</sub>分子と気相CO分子とのER反応によるのではないかと提案されている<sup>20)</sup>。

また、TPD実験では、吸着したO<sub>2</sub>分子による酸化反応CO<sub>2</sub>生成物の現れる表面温度は、O(a)による温度よりも低いことが報告されている<sup>21)</sup>。したがって、ER機構による

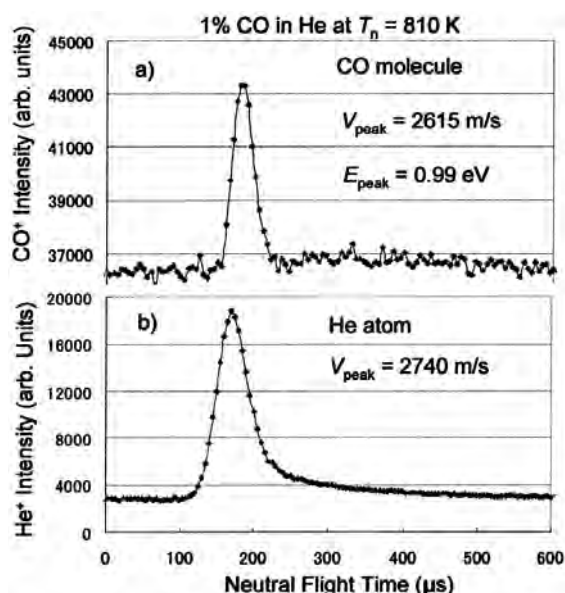


図14. 1%CO/99%He混合ガスの超音速自由噴流法によって生成したCOシードビームの速度分布。ノズル温度 $T_n = 810$  K、押し圧 $P_0 = 3.0$  atm、飛行距離 $L = 47.4$  cm、ノズル直径 $D_n = 30$  μm。a) COビームのTOFスペクトル、b) HeビームのTOFスペクトル。



気相 CO と吸着 O<sub>2</sub> 分子との反応もきわめて興味があり、この反応系についても試みるつもりである。

**謝辞** 本研究に用いられる分子線-表面反応散乱解析装置の立ち上げに多くの方々に支援して頂いた。特に、本研究所のテクニカルスタッフの石黒陸雄氏、鈴木康彦氏の支援無くしては装置の準備ができなかった。清浄金属表面の調製と取扱に関して、北海道大学触媒化学研究センターの松島龍夫教授から丁寧にご教示と支援を頂いた。また、名古屋大学全学技術センター工学技術系の小塚基樹、増田俊雄、佐々木敏幸技術職員をはじめ多くの方々に感謝します。豊田中央研究所の試作開発部の方々にも装置の改良について貴重なアイデアと支援をいただいた。分子科学研究所の堀米技官、鈴木技官には本装置の製作と、その後の改良に支援をいただいた。

### 引用文献

- 1) 正島宏祐, 豊田研究報告, **59** (2006) 57.
- 2) T. Engel, G. Ertl, Chem. Phys. Lett. **54**, 443(1978); J. Chem. Phys. **69** (1978) 1267.
- 3) J. Winterlin, S. Volkening, T. V. W. Hanssens, T. Zambelli, G. Ertl, Science, **278** (1997) 1931.
- 4) W. A. Brown, D. A. King, J. Phys. Chem. **109** B(1998)2578.
- 5) 松島龍夫, 触媒, **46** (2004) 31.
- 6) C. T. Rettner, H. A. Michelson, D. J. Auerbach, J. Chem. Phys. **102** (1995) 4625.
- 7) T. Matsushima, I. Rzeznicka, Y. Ma, Chem. Rec. **5** (2005) 81-93.
- 9) T. Matsushima, K. Shobatake, Y. Ohno, K. Nagai, and K. Tabayashi, J. Chem. Phys. **97** (1992) 2783-2789.
- 8) Y. Ohno, T. Matsushima, H. Uetsuka, J. Chem. Phys. **101** (1994) 5319.
- 10) (a) M. Ikai, K.-I. Tanaka, Surf. Sci. **357/358** (1996) 781; (b) J. Phys. Chem. **103** B (1999) 8277-8282.
- 11) Y. Ma, T. Matsushima, K. Shobatake, A. Kokalj, J. Chem. Phys. **124** (2006) 144711-1-11.
- 12) T. Matsushima, O. Nakagoe, K. Shobatake, A. Kokalj, J. Chem. Phys. **125** (2006) 133402-1-10.
- 13) T. Matsushima, Chem. Phys. Phys. Chem. (投稿中)
- 14) (a) K. Watanabe, A. Kokalj, Y. Inokuchi, I. Rzeznicka, K. Ohshimo, N. Nishi, T. Matsushima, Chem. Phys. Lett. **406** (2005) 474; (b) K. Watanabe, A. Kokalj, H. Horino, I. Rzeznicka, K. Takahashi, N. Nishi, T. Matsushima, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 2290.
- 15) H. Yoshikawa, H. Ohashi, K. Shobatake, Rev. Sci. Instrum. **70**, (1999) 1806-1815.
- 16) Y. Watanabe, H. Yamaguchi, M. Hashinokuchi, K. Sawabe, S. Maruyama, Y. Matsumoto, K. Shobatake, Eur. Phys. J. D **38** (2006) 103-111.
- 17) H. Pauly, High-Energy Beam Sources, in *Atomic and Molecular Beam Methods*, ed. By G. Scoles, Vol. I (Oxford University Press, 1988), p. 124
- 18) J. J. Valentini, M.J. Coggiola, Y. T. Lee, Rev. Sci. Instrum. **48** (1977) 58.
- 19) C. Stampfl, M. Scheffler, Surf. Sci. **337-379** (1997) 808.
- 20) A. Böttcher, H. Niehaus, S. Schwegmann, H. Over, G. Ertl, J. Phys. Chem. **B 101** (1997) 11185.
- 21) J. Yoshinobu, M. Kawai, J. Chem. Phys. **103** (1995) 3220.