

気相分子と固体表面吸着種との直接反応による 生成物の検索—2

正 阜 宏 祐*

Seeking the Products Formed from the Reactions between a Gaseous Molecule and a Surface Adsorbate via the Eley-Rideal Mechanism II

Kosuke SHOBATAKE

Catalytic oxidation reactions of CO on metallic surfaces are considered to be activated by the presence of weakly bound oxygen atoms on a metallic surface via a Langmuir-Hinshelwood (LH) mechanism. From the surface reaction dynamics point of view Eley-Rideal (ER) reactions are ideal to study since more dynamic conditions of the reactants can be specified for the ER reactions than those of the LH reactions. The detection of reaction product CO₂ formed from the Eley-Rideal (ER) reaction of hyperthermal CO collided upon adsorbed O atoms on a Pt(111) surface has been pursued on a molecular surface beam-surface reactive scattering apparatus. A cooling system of the Pt(111) disc has been improved and the sample can be cooled from 1000 K down to 100 K in seven minutes and a clean surface condition has been established. A pulsed hyperthermal CO beam was collided on ¹⁸O(a)/Pt(111) at a surface temperature of $T_s = 94$ K at an incident angle $\theta_i = 0^\circ$. The intensity at mass $m/e = 46$ (C¹⁶O¹⁸O⁺) was monitored at a CO translational energy of 1.23 eV. So far we have not obtained any sign of the CO oxidation reaction proceeding under the experimental conditions examined. Some modifications of experimental conditions to improve signal/noise ratio are in progress.

1. はじめに

1.1. 表面反応機構と分子と表面間相互作用

触媒表面上で進む化学反応の反応機構は、a) 表面上に吸着した2つの反応物が熱的に衝突して、生成物を生ずる **Langmuir-Hinshelwood (LH) 機構**と、b) 表面上に吸着した1方の反応物に、気相から入射した他方の反応物が衝突して進む **Eley-Rideal (ER) 機構**が知られている¹⁾²⁾。その他に、二つの機構の中間的な機構として、c) 気相から表面に入射した化学種が、化学吸着して熱的に安定化する前に表面を動き回っている前駆体 (Precursor) が相手に衝突し、反応に導くという Harris と Kasemo の **前駆体機構**として知られている³⁾。

化学反応に反応障壁があるときには、その山を越えるために、反応物はエネルギーに富む活性状態を越えなければならない。その活性化エネルギーが熱的に得られる場合に LH 機構が適用される。それに対して、活性化エネルギーが、気相から入射した反応物の有しているエネ

ルギーによって与えられる場合に、ER 機構で進むと考えられている。ところが、通常、分子と表面とは正の結合エネルギーを有している。これを、通常脱離エネルギーと呼ぶが、表面に入射した分子が熱的に安定化な結合をするためには、その脱離エネルギーを熱浴に失わなければならない。その熱的安定化する前の前駆体は、エネルギー的に活性な状態にあり、反応を引き起こす可能性がある。入射する気相分子が、入射状態を記憶したままで反応が進むのか、それとも表面に上陸して、表面と相互作用をもった後に反応が進むかによって状況は大きく変わってくる。特に、入射する分子の脱離エネルギーが十分に大きくて金属表面の電子状態と相互作用できる場合には、衝突の途中で電荷移動が起こり得る。電荷移動の起こりやすさが反応の起こり易さに強く関わってくることが知られている⁴⁾⁵⁾。金属触媒表面上で CO 酸化反応が ER 反応機構で進むかどうかは、表面吸着種とどのように相互作用するかにかかっている。

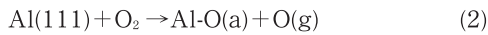
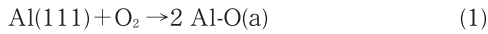
1.2. 気相 O₂ 分子と Al(111) 表面との反応

二重結合をしている O₂ 分子と Al(111) 表面との反応は、DFT 計算によると反応障壁が存在しないので極めて

2009年2月24日受理

* 豊田理化学研究所フェロー

反応しやすいと考えられる。ところが、 O_2 分子が、実際には見かけ上の反応障壁を有するように振る舞いをする。密度汎関数法 (DFT) は、盛んに使われているが、必ずしも正しい結果を再現できないという例が見られる。たとえば、清浄な Al(111) 面に対する O_2 分子の衝突において、Komrowski らは、次の 2 つの反応チャンネルがあることを実験的に見いだした⁷⁾。



すなわち、酸素原子 O はレーザー多光子イオン化法により検出し、表面に吸着した酸素原子は、走査トンネル電子顕微鏡 (STM) を用いて測定した。2 個の酸素原子が表面に吸着するチャンネルと、 O_2 分子の 1 個の酸素原子は表面に吸着するが、残りの 1 個は気相に出ていくチャンネルとがある。また、 O_2 分子の並進エネルギーの低いときには反応確率が低く、衝突エネルギーを上げると反応確率が上昇する (図 1 参照)。また、興味あることに、衝突エネ

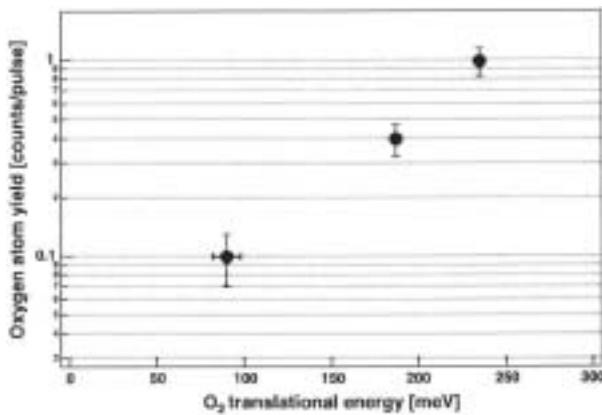


図 1. Al(111) と O_2 との衝突によって生成する O 原子生成収率の O_2 並進エネルギー依存性⁷⁾。

ルギーが低い領域では、Al 表面が O 原子の引き抜きするチャンネルがほとんどである。むしろ酸素原子引き抜き反応が、2 つの酸素原子を吸着する反応チャンネルよりも確率が高い (図 2 参照)。このように、 O_2 分子の並進エネルギーが低いときに、反応確率が低くなる現象は、反応に正の障壁があることを示している⁹⁾。

ところが、DFT を用いた計算は、このような反応障壁の存在を示していない。Sasaki と Ohno は、酸素分子が Al(111) 面に近づいた際に、全エネルギーがどのようになるかについて DFT 法を用いて計算した (図 3 参照¹⁰⁾)。なお、2 つの曲線は、 O_2 分子の配向の違いを示している。end-on 配向は、O-O 軸が表面に垂直となるよう配向するに対して、side-on 配向は O-O 軸が 60° 傾いている場合である。これによると、いずれの配向においても、反応障壁は存在しない。すなわち、このポテンシャルエネルギー表面では、実験を説明することができない¹⁰⁾¹¹⁾。

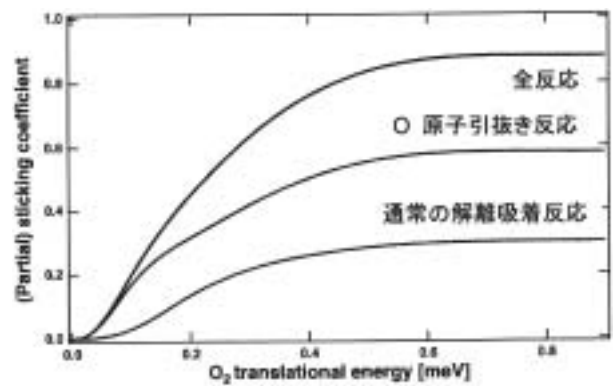


図 2. Al(111) と O_2 との衝突の結果 O 原子の引き抜きによって生成する O 原子生成確率、 O_2 解離吸着確率、および全反応確率の O_2 並進エネルギー依存性⁹⁾。

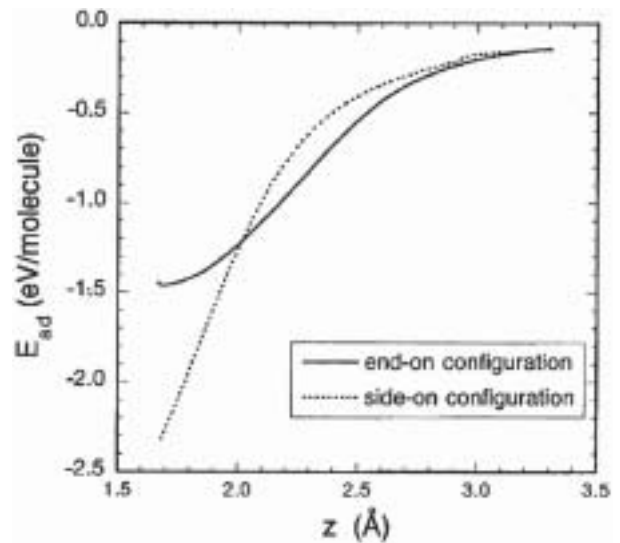
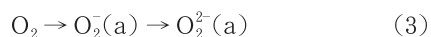


図 3. DFT による Al(111)- O_2 間ポテンシャルエネルギーの位置依存性¹⁰⁾。

興味あることに、 O_2 の結合解離エネルギーは D_0^0 は 5.1156 eV である。それに対して Al-O の結合エネルギーは、 Al_2O_3 内で 5.311 eV で、気相 Al-O 分子で 5.27 eV である。単純計算からは、O 原子生成反応 (2) は、0.14 eV しか発熱ではないに対して、 O_2 の解離吸着反応 (1) は 5.26 eV の発熱である。したがって、反応 (1) の方がより起こり易そうであるが実験結果はそうではない。Al(111) の仕事関数は、4.24 eV であり、 O_2 の電子親和力は 0.44 eV である。電子移動が起こるためには相当に接近しなければならない。Brune らが STM で行った実験結果からは、吸着した酸素原子と帰属される原子どうしがお互いに 80 Å も離れているケースが見出された¹²⁾。解離吸着反応 (1) しかないと考えていた、Brune らは、最初に 1 個の O 原子が吸着した後で、2 つ目の O 原子は、その位置から 80 Å も先まで飛んでいくと説明した。原子生成反応が見つかったのでその問題は解決された。いずれにしても、見かけの反応障壁がある実験結果を説明

するために, Komrowski らは, O 原子が生成する反応 (2) では, Al 表面から O₂ 分子への電子移動が

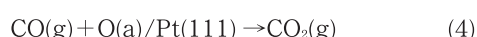


のように進まなければならないので, それが起こるのが遅いのではないかとしている. Behler らは, O₂ 分子のスピン状態を三重項状態に保ったままで, Al(111) 表面に近づけると反応の入り口に正の反応障壁を得ることができることを示した⁹⁾¹³⁾.

1.3. 触媒金属表面上の CO の酸化反応

触媒化学において最も典型的な反応である CO の酸化反応は極めて多くの研究がある¹²⁾. Ertl と共同研究者は, CO 酸化反応が LH 機構で進むことを分子線法を用いて証明した¹⁴⁾. すなわち, 時間変調した反応物を表面に衝突させることによって, 衝突した時刻と, 生成物が脱離する時刻との間に数秒以上の遅れがあることを見出した. また, Yoshinobu と Kawai は, O 原子または O₂ 分子, および CO 分子を共吸着した Pt(111) 表面上の低速電子線回折 (LEED), 昇温脱離法 (TPD), 赤外線吸収スペクトル法を用いて研究し, O 原子の熱活性化が CO 酸化反応の律速であることを示した¹⁵⁾. Eichler と Hafner は DFT 計算によって, 同じく Pt(111) 面上の O(a) 及び O₂(a) による CO の酸化反応の反応障壁 (~0.75 eV) と遷移状態の構造を求め, やはり吸着 O 原子と Pt 表面との結合が弱まることを示している¹⁶⁾. 共吸着した O(a)+CO(a)/Pt(111) の TPD 法等によって実験的に求められた活性化エネルギーは 0.39~0.52 eV と低く¹⁷⁾, 計算で求められた値に比較して小さい. ところが, 4 つの論文に掲載された全ての反応速度定数が共通する活性化エネルギーは, 0.74 eV となり, 計算によって得た活性化エネルギーとほぼ一致するとしている.

本課題研究では, ER 機構による気相 CO 分子と吸着酸素原子 O(a) との直接衝突によって進む反応:



の生成物を検出し, その動力学を調べることによってこの反応に関するポテンシャルエネルギー表面 (PES) に関する情報を得ることである. 繰り返すが, Eichler と Hafner がこの ER 反応について求めた活性化障壁は 0.75 eV と低い¹⁶⁾. ところが, 気相 CO 分子が O(a)/Pt(111) と反応する際の活性化エネルギーは本当にこれだけ低いのか, または O₂ 分子と Al(111) との反応 (1) および (2) のように, ER 機構による CO の酸化反応の場合にその他の電子的要因が効いてくるのかは極めて興味あるところである. 本研究では, ER 反応に特有な方法である, 入射する気相分子に十分なエネルギーを与えることによって, 計算で得られたような活性化障壁を十分に越えることができるような実験条件を選んだ上で, 超熱 CO 分子と O(a)/Pt(111) との衝突を行わせ, 実際に

反応が進むかどうかを調べるものである. これまでに, 1.23 eV まで並進エネルギー励起した CO 分子を用いた表面反応について, むしろ予備的な実験的研究を行ったのでここに報告する.

2. 実験法

2.1. Pt(111) 試料の冷却機構

本実験に用いた装置と実験法については, 既に詳細に述べた¹⁸⁾. 今回改良した点について述べる.

Pt(111) 試料は, 図 4 に示したように, 既にあった試

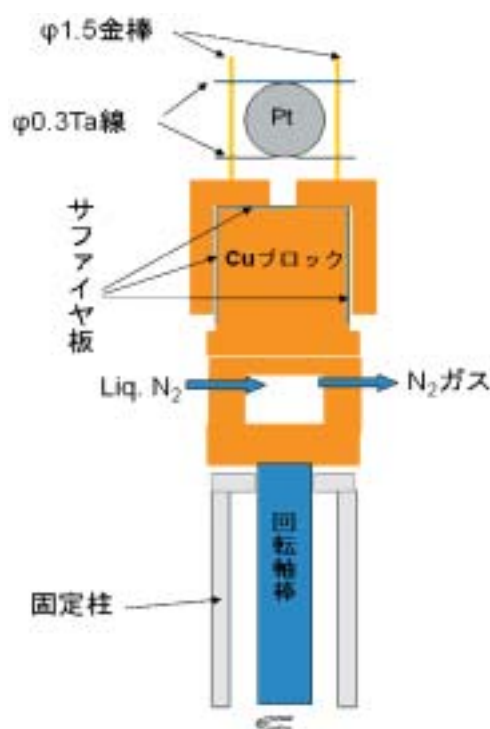


図 4. Pt(111) 試料の新冷却機構.

料固定機構の下に液化窒素を流通させることが可能な銅製のブロックをねじ止めし, これを回転軸棒にねじ込んだ. その結果, 液化窒素を流通させた状態で, Pt(111) ディスクを固定している直径 0.3 mm の 2 本のタンタル線に通電して 1000 K に保った状態から約 7 分間で 100 K まで冷却することができるようになった. さらに, この冷却機構の表面が液化窒素温度に保たれることから, 凝縮性の気体の排気速度が上がり, 到達真空度が $< 2 \times 10^{-10}$ Torr となった. その結果, 加熱—冷却サイクルに要する時間が短くなり, 残留ガスによる表面の汚染の可能性が格段に下がった.

2.2. 清浄および O, O₂ 吸着 Pt(111) 表面の調製

Pt(111) 表面は, 通常行われている方法を用いた. 表面温度 $T_s = 900$ K において Ar⁺ イオンスパッターリングによって約 20 層の表面 Pt 原子と不純物を除いた. $T_s = 1000$ K で 3 分間アニーリングした後に, 1050 K

まで2分間フラッシュ加熱した。さらに、表面に吸着したSやCを酸素雰囲気下 (1×10^{-7} Torr) で6時間さらすことによって酸化除去した。このサイクルを、低温で酸素ドーズした表面の昇温脱離 (TPD) スペクトルからCOが生成しなくなるまで何度も繰り返した。

表面温度 100~96 K において酸素分子を吸着させると、酸素分子の飽和吸着表面 $\theta=0.5$ が生成するとされている¹⁹⁾。この表面を加熱すると、144 K にピークを有する酸素分子の脱離が起こり、解離吸着が並行して起こる。解離吸着によってできた吸着酸素原子 O(a) は、600 K 以上の表面温度で、酸素分子として会合脱離する。初期吸着量にもよるが約 700 K においてピークを有する TPD スペクトルが得られる。図5は、 $^{18}\text{O}_2$ 酸素ガスで飽

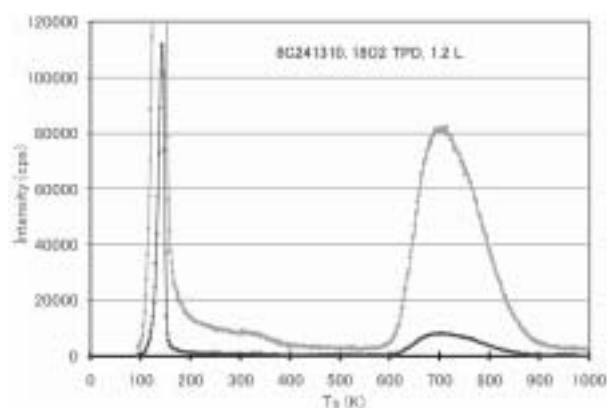


図5. 表面温度 $T_s=96$ K で 1.2 L の $^{18}\text{O}_2$ ガスを吸着した Pt(111) 面の TPD スペクトル。試料室内の質量分析器を用いて測定。検出イオンは $m/e=36$ ($^{18}\text{O}_2^+$)。昇温速度: 2.0 K/s。元データと見やすくするために 10 倍したデータ。

和吸着した Pt(111) 表面の TPD スペクトルを示す。脱離によって表面から脱離した酸素分子は、試料室内に取り付けた電子衝撃イオン化型質量分析器 (ULVAC 社 MSQ-150 A 型) で検出した。

2.3. 試料室の質量分析器の検出効率

質量分析器から得られるイオン強度は、パルス計測法を用いて求め、counts per second (cps) で表している。96 K から 400 K までのバックグラウンドを差し引いた強度の積分値は、 1.051×10^6 カウントで、564 K から 980 K までの積分値は、 6.23×10^5 カウントであった。全分子数は、 1.674×10^6 カウントである。分子吸着種に対する原子吸着種の比は、1.69 であった。表面が汚れているときには、この比が大きくなる。非常に汚れている時には、分子吸着脱離のみが観測される。酸素分子の飽和吸着は 0.5 ML であり、原子吸着 O(a) による被覆率が 0.25 ML であるとされている。1 回の TPD によって分子吸着酸素が脱離し、残りは原子吸着 O(a) した被覆率 0.25 ML の表面ができると仮定すると、上記の分子吸着種に対する原子吸着種の比が 3.0 となる。

被覆率 0.25 ML に飽和原子吸着した Pt(111) (表面原子密度: 3.75×10^{14} 原子/cm²) とすると¹⁸⁾、直径 10 mm のデスク上の原子数は、 2.95×10^{14} 原子である。TPD で計測されたイオン数は、 6.23×10^5 カウントであるから、検出効率は、 4.22×10^{-9} である。イオン化室の体積を 0.4 cm³ とし、排気速度を 420 L/s とすると、生成する分子は常に $0.4/(420 \times 10^3) = 9.5 \times 10^{-7}$ 倍に希釈される。また、イオン化器のエミッション電流 0.5 mA におけるイオン化効率は、 5.9×10^{-7} と計算される。実際の検出効率は、 4.22×10^{-9} であるから、質量分析器内における透過率等による因子が、 7.1×10^{-3} と、2 桁以上も低くなる。このように検出効率が低い理由の一つは、電子増倍管 (EMT) の増幅率の低下である。仕様書によると、EMT に入れるイオン強度によるが、清浄な EMT (gain 2×10^6) から急速に増幅率が減少するとある。確かに、電子増倍管を熱 RSB-50 希釈液で洗浄後のカウント数は、各イオンにおいて極めて高かった。再度の洗浄が必要である。

2.4. O₂(a)-CO(a) 共吸着 Pt(111) 表面の TPD スペクトル

94 K において 1.2 L の $^{18}\text{O}_2$ をドーズ後に、1%CO in He を見かけ圧力 2.0×10^{-7} Torr で 2 分間ドーズした Pt(111) 表面の TPD スペクトルを図6に示す。145 K

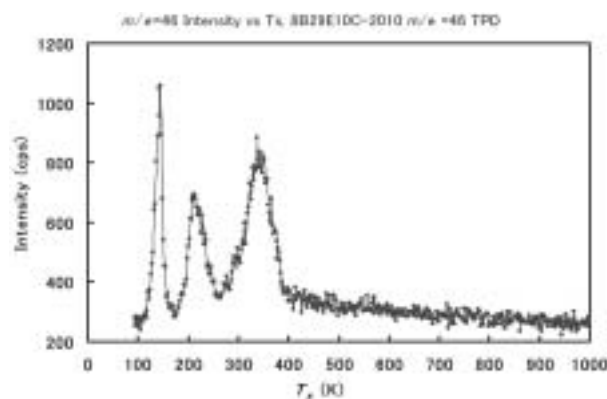


図6. 94 K において 1.2 L の $^{18}\text{O}_2$ を Pt(111) 面上にドーズ後に、1%CO in He を見かけ圧力 2.0×10^{-7} Torr で 2 分間ドーズ後の TPD スペクトル (1.6 L CO)。検出質量: $m/e=46$ ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$)、昇温速度: 2.0 K/s。

にある鋭い α ピークは、分子吸着した $^{18}\text{O}_2(a)$ が熱解離した直後にできた活性な $^{18}\text{O}(a)$ が共吸着している CO(a) と反応して生成した $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 分子によると帰属される^{20~22)}。213 K および 342 K に現れるピークは、それぞれ、 β_3, β_1 ピークと名付けられているものである¹⁶⁾²¹⁾。さらに、図7は、 $^{18}\text{O}_2$ ガスのドーズ量を増やした場合に得られる $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ の TPD スペクトルである。 α, β_3, β_1 ピークの他に 248 K に β_2 ピークも現れ、 β_1 ピークは 338 K に現れている²²⁾。Yoshinobu と Kawai によると β_2, β_3 ピー

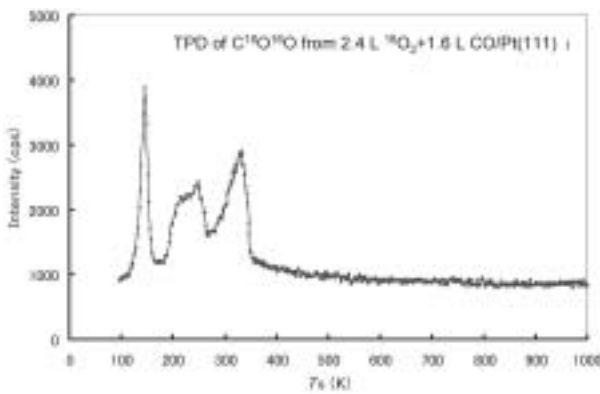


図 7. 98 K において 2.4 L の $^{18}\text{O}_2$ を Pt(111) 面上にドーズ後に、1%CO in He を見かけ圧力 2.0×10^{-7} Torr で 2 分間ドーズ後の TPD スペクトル (1.6 L CO). 検出質量: $m/e=46$ ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$), 昇温速度: 2.0 K/s.

クは、 $\text{O}_2(\text{a})$ が解離吸着したが、よりランダムな位置に吸着した O(a) 原子が共吸着している CO(a) と反応したものであると帰属される。O(a) と CO(a) とが共吸着した Pt(111) 表面上での TPD によって生成した、 CO_2 分子の各ピークの帰属を行っている。彼らは、0.25 ML の O(a) が吸着した Pt(111) 面を十分に安定化させた表面からは、320 K にのみ CO_2 のピークが現れることを示した¹⁶⁾。

3. 結果および考察

まだ試験的な実験の段階であるが、シードビーム法によって 1.23 eV まで加速した超熱 CO 分子と液化窒素で冷却した原子吸着 $^{18}\text{O}(\text{a})/\text{Pt}(111)$ との衝突実験、および分子吸着 $^{18}\text{O}(\text{a})/\text{Pt}(111)$ との衝突実験を行った。その結果を示す。

3.1. 超熱 $\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{a})/\text{Pt}(111)$ 衝突実験

図 8 は、表面温度 $T_s = 94.3$ K に吸着した $^{18}\text{O}_2$

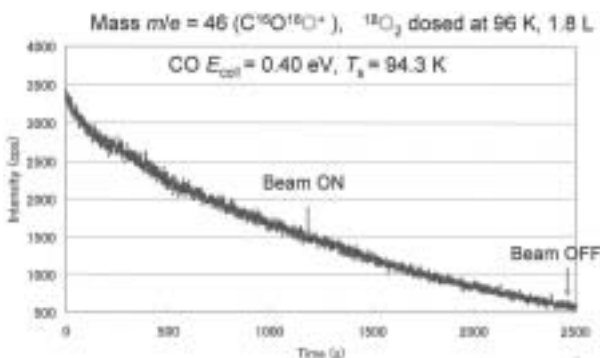


図 8. 表面温度 $T_s = 94.3$ K に吸着した $^{18}\text{O}_2(\text{a})/\text{Pt}(111)$ に超熱 CO ($E_{\text{coll}} = 0.40$ eV) を衝突させたときに起こる $m/e=46$ の強度変化の測定.

(a)/Pt(111) に超熱 CO ($E_{\text{coll}} = 0.40$ eV) を衝突させたときに起こる $m/e=46$ の強度変化である。測定開始後、1180 s でビームを ON とし、2480 s において OFF した。その結果によると、質量 $m/e=46$ の強度は、明らかに分

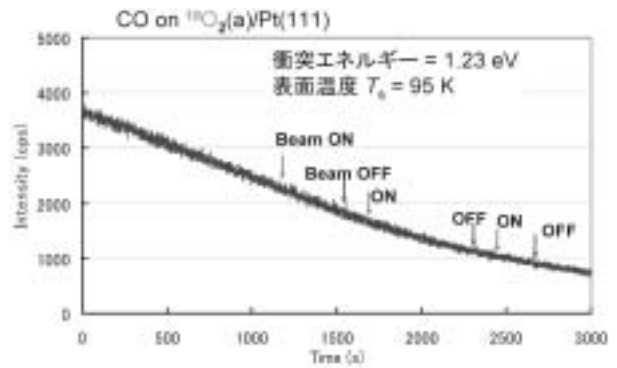


図 9. 表面温度 $T_s = 95$ K に吸着した $^{18}\text{O}_2(\text{a})/\text{Pt}(111)$ に超熱 CO ($E_{\text{coll}} = 1.23$ eV) を衝突させたときに起こる $m/e=46$ ($\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) の強度変化の測定.

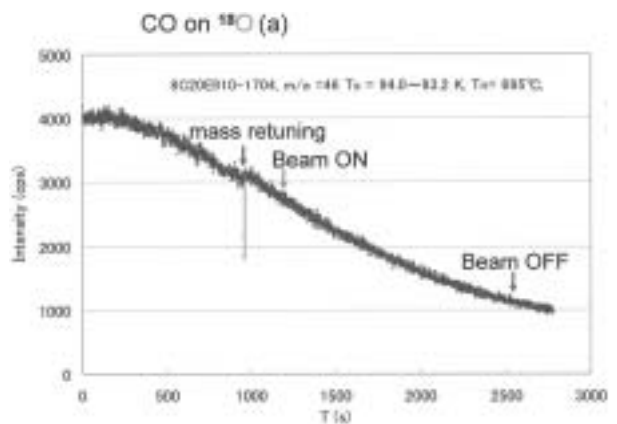


図 10. 表面温度 $T_s = 96$ K に原子吸着した $^{18}\text{O}(\text{a})/\text{Pt}(111)$ に超熱 CO ($E_{\text{coll}} = 1.23$ eV) を衝突させたときに起こる $m/e=46$ ($\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) の強度変化の測定. 強度が時間の経過と共に減少しているのは、 $m/e=46$ バックグラウンドが減少しているからである.

子線を ON にして気体 CO の衝突によって変化していない。確かにこの衝突エネルギー ($E_{\text{coll}} = 0.40$ eV) では、知られている LH 機構による反応の活性エネルギー 0.75 eV よりも小さいから反応は進まないと予想される。

図 9 は、並進エネルギー $E_{\text{coll}} 1.23$ eV の CO 分子と分子吸着した $^{18}\text{O}_2(\text{a})$ との衝突によって、質量 $m/e=46$ におけるイオンカウント数がいかに変化するかを示したものである。このデータから、気相 CO 分子と表面吸着した $^{18}\text{O}_2(\text{a})$ との反応によって、反応生成物が生成したと認められない。実際、 O_2 分子の Pt(111) 表面上における吸着状態が DFT 計算によって求められている。これによると、吸着 O_2 分子軸は、表面と平行な bridge-site 構造かまたは少し傾いた fcc hollow-site にある構造をとっている。CO の衝突によって O-O 結合の切断と、 CO_2 の生成とが同時に起こらなければならないので、このような過程は起こり難いと予想される。Eichler と Hafner は、DFT 計算から、CO 分子が $\text{O}_2(\text{a})$ と反応を起こすのには、O-O 結合間距離が伸びて解離が起こった後に CO 分

子が接近し反応が進むとしている¹⁶⁾。

超熱 CO 分子と分子吸着した $O_2(a)$ 分子との衝突による CO_2 反応生成物の検出の試みは、Kasemo の研究グループによって行われている²³⁾。実験装置の詳細は不明であるが、CO の衝突エネルギー 2.3 eV においても生成物は検出できなかったと報告している。彼らは、並進および振動励起した CO 分子が反応生物生成物に導かないのは、相互作用二つの反応物の電子軌道の相互作用が合わないからであるとしている。衝突の際に並進エネルギーが結合に導きやすいような、CO 分子の入射方向もあると考えられるが、彼らはそれについての検討もしていない。この点についても、さらに衝突条件を変える必要があるであろう。

3.2. 超熱 $CO(g)+O(a)/Pt(111)$ 衝突実験

図 10 は、表面温度 $T_s = 96$ K に原子吸着した $^{18}O(a)/Pt(111)$ に超熱 CO ($E_{coll} = 1.23$ eV) を衝突させたときに起こる $m/e = 46(C^{18}O^{16}O^+)$ の強度変化を示したものである。超熱 CO ビームを照射する前も強度が時間の経過と共に減少しているのは、 $m/e = 46$ バックグラウンドが減少しているからである。この結果からは、反応による生成物によるシグナル強度の変化があるとは見えない。さらに適切な実験条件について探索する必要がある。

$CO(g)+O(a) \rightarrow CO_2(g)$ の反応断面積を、 0.5 \AA^2 と仮定すると¹⁸⁾、 7.31×10^9 個/s の CO_2 分子が生成するとした、その内の 4.22×10^9 倍がイオンとしてカウントされるから、試料室の質量分析器において毎秒生成するイオン数は、31 ions/s となる。 $m/e = 46$ におけるバックグラウンドは、1000 cps とすると、1 秒間の計測での Signal/Noise 比は 1 である。従って、100 秒間計測すると、Signal/Noise 比は 9.8 となる。従って、観測できる可能性がある。ところが、反応確率がさらに低いときにも生成物を観測できるような実験条件を整えなければならない。次に、現在進めている実験条件の改良について述べる。

4. 今後の展望

4.1. 検出感度の改良

4.1.1. 分子線の導入方法

反応生成物の検出感度をさらに上げるためには、CO ビーム強度、すなわち 1 秒間に表面に照射する CO 分子数を高くする必要がある。現在は、超熱ビームのエネルギーを正確に求める目的で、1 mm 巾のスリットを円盤の周囲に 4 個取り付け付けた回転チョッパーを通ったパルスビームを表面に照射している。分子線が通るチョッパースリットにおける円周は 510 mm であるから、連続分子線を照射している場合の、 $4/510 = 7.84 \times 10^{-3}$ 倍しかビームは照射していない。このチョッパーの代わりに、擬ランダムチョッパーを用いると²⁵⁾²⁶⁾、約半分の間はビームが

通るようにすることができる。もし、バックグラウンドレベルが不変であると仮定すると、シグナル強度が、64 倍となる。シグナルカウント数は、1984 cps となるから 1 秒間の計測で、シグナル/ノイズ比は、36 となる。100 s の計測では、10 倍のシグナル/ノイズ比は、さらに 10 倍の 360 となる。これで、約 64 倍の検出感度上昇となる。

4.1.2. イオン検出器 (電子増倍管) の感度

電子増倍管 (EMT) の感度は、清浄化によって格段に上昇する。現在用いている EMT は、 90°C に加熱した 5% 希釈 RBS-50 溶液で 1 分間浸すことによって、17 段のダイノードの Cu-Be 表面が清浄化され、イオンによるパルスの増幅率が格段に上昇した。その後の使用によって感度が約 10 分の 1 に下がり、その割合だけはカウントレートが下がった。EMT の再洗浄によって、カウントレートが約 10 倍程度は上がることが期待される。その結果、残留ガスのカウントレートも比例して増大するが、約 3 倍のシグナル/ノイズ比上昇が期待できる。

4.1.3. 導入ガスの清浄化と試料室への導入ガスの削減

反応実験中の反応生成物の質量数 $m/e = 46$ におけるカウントレートは、試料室壁面において吸着した $^{18}O(a)$ と $CO(a)$ の酸化反応によってできる生成物によるものが主である。CO ガスは、イオン衝撃に用いる Ar ガスの不純物として、また超熱 CO ビームとして試料室に導入される。CO ビームとして試料室に導入される CO ガスの質量数 $m/e = 46$ への寄与は避けることができない。Pt(111) 面に CO ビームが直接衝突しないようにして、試料室に導入すれば、CO 残留ガスの寄与は実験的に見積もることができる。

Pt(111) 表面にドーズする $^{18}O_2$ ガスは、試料に近い位置に出口を有する導入管を通して導入することにより、Pt(111) 表面への吸着量を保ちながら試料室に流入させるガス量を数分の 1 にすることができる。

CO 分子は鉄製の金属ボンベ中で反応して、揮発性の鉄カルボニル化合物を生成し、これが Pt(111) 表面に Fe 原子を吸着させ、不純物濃度を上昇する原因とも言われている。鉄カルボニル化合物を分解するための熱分解カラムが必要となる。これを行わなければ、鉄カルボニル化合物は加熱したノズル中で分解し、直径 $60 \mu\text{m}$ のノズル孔を詰まらせるという問題を生ずることが分かった。

さらに、Cu-ZSM-5 ゼオライト、CO ガスを効率よく吸着することが知られている²⁷⁾。Ar⁺イオンスパッターリング用の Ar ガスを乾燥した Cu-ZSM-5 ゼオライトカラムを通すことにより、CO や水の不純物を除去することができる。また Pt(111) 表面の Ar⁺イオンスパッターリング後の炭素不純物の酸化処理のために導入する酸素ガス中の水等の不純物を除くために、乾燥した Cu ゼオライトカラム Cu-ZSM-5 を取り付け。

以上のように, a) 試料室に導入する O_2 及び Ar ガスには, CO や水分を除去するための乾燥 Cu-ZSM-5 ゼオライトカラムを通す. また, b) 1%CO in He ガスは, 鉄カルボニル化合物を分解するための熱分解カラムフィルターを通す. さらに, c) $^{18}O_2$ ガス試料は, ガス導入管を通して局部的にドーピングする. 以上の改良が進行している.

4.2. 新高温ビーム源の製作

これまでは, 約 $700^\circ C$ まで加熱可能なステンレス製の高温ノズルと, 1% CO in He を超音速自由噴流させるシードビーム法を用いて CO の並進エネルギーを上げ, 1.23 eV までの CO ビームを得ている. さらに, 並進エネルギーを上昇させるためにはノズル温度を上げる必要がある. ノズル材料として黒鉛を使うことにした. グラファイト分子線源は, Valentini らが製作しているが²⁸⁾, ノズル位置の調整が可能な本装置には, Auerbach と Rettner が製作した W 製のノズルの保持機構を採用することにした²⁹⁾. 今度採用する新高温ビーム源の黒鉛製加熱管は分子線軸が同軸ではなくて, 垂直である.

4.3. ER 機構による CO 酸化反応は進むか

金属表面に吸着した CO に酸素原子を照射した場合には, 反応生成物である CO_2 が生成することは知られている^{30)~32)}. また, 金属表面上に共吸着した $O_2(a)$, $O(a)$ に光を照射すると同様に反応が進む^{33)~35)}. その結果, 活性な O 原子が表面上に存在することが反応を進行させるために重要であることがわかる. その反対のケース, すなわち気相の CO 分子を表面上に吸着した $O(a)$ 原子に衝突させた場合に, 反応は進むかというのが本研究の主課題である. 単純に考えると, CO 分子は三重結合で, Pt-O の結合エネルギーという点では単結合に近い. これの反応物どうしが反応して, 二つの二重結合を有する CO_2 分子が生成する. 反応前後の結合状態の変化は大きい. その点で, 反応は進み難いと予想される. Eichler と Hafner の DFT 計算によると, CO(g) と $O(a)$ による反応の反応障壁は, 0.75 eV であるとのことである¹⁶⁾. もちろん, その遷移状態では, O 原子が平衡位置より少し上がり, CO 結合間距離が伸びた構造をとっている. その構造が正しいとすると, 振動励起した CO 分子を入射方向と並進エネルギーを上げていけば, 反応は進んでもよいと考えられる. これらの条件を整えるだけで反応は進むのかというのが問題である. 金属表面に吸着した CO を生むことは, CO 結合を弱めた分子を反応場に提供することを意味する. このような CO の存在が, 反応障壁を低くするために必要であるのかも知れない. DFT 計算には, そのような CO 分子の電子状態の変化を考慮に入れないで, 最も安定なエネルギー状態を計算した結果得られた反応障壁なのかも知れない. $Al(111)+O_2$ の反応のように分子のスピン状態の変化を含む電子状態の変化は容易に進まないということになるのかも知れない. 本実験の結果

は, これをあからさまに指摘する例となるであろう.

謝辞 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き, その上試料加熱電源および試料表面温度測定のための熱電対の点溶接電源を譲って頂いた. 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. また, 豊田中央研究所工作室の方々の支援に対して感謝します. 豊田中央研究所触媒研究室岩崎正興氏には Cu-ZSM-5 ゼオライトに関して試料まで頂いた.

引用文献

- 1) G. Ertl, *Advan. Catal.* **45** (200) 1.
- 2) 松島龍夫, *触媒*, **46** (2004) 31.
- 3) J. Harris, B. Kasemo, *Surf. Sci.* **105** (1981) L 281.
- 4) M. R. Tate, D. B. Gosalvez, D. P. Pullman, A. A. Tsekouras, Y. L. Li, J. J. Yang, K. B. Laughlin, S. C. Eckman, M. F. Bertino, S. T. Ceyer, *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 3679.
- 5) M. R. Tate, D. P. Pullman, Y. L. Li, D. Gosalvez-Blanco, A. A. Tsekouras, S. T. Ceyer, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 5190.
- 6) J. R. Holt, R. C. Hefty, M. R. Tate and S. T. Ceyer, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 8399.
- 7) A. J. Komrowski, J. Z. Sexton, A. C. Kummel, M. Binetti, O. Weiße, E. Hasselbrink, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 246103.
- 8) E. Hasselbrink, *Cur. Opin. Solid. St. Mat. Sci.* **10** (2007) 192.
- 9) L. Österlund, I. Zorić, B. Kasemo, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 15452.
- 10) T. Sasaki, T. Ohno, *Surf. Sci.* **433-435** (1999) 172.
- 11) K. Honkala, K. Laasonen, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 705.
- 12) H. Brune, J. Wintterlin, J. Yost, G. Ertl, M. Mecher, R. J. Behm, *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 2128.
- 13) J. Behler, B. Delley, S. Lorenz, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 036104.
- 14) T. Engel, G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* **54**, 443 (1978); *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 1267.
- 15) J. Yoshinobu, M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **103** (1995) 3220.
- 16) A. Eichler, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 5960.
- 17) A. Eichler, *Surf. Sci.* **498** (2002) 314 の文献を見よ.
- 18) 正嶋宏祐, 豊田研究報告 **61** (2008) 57.

- 19) X. G. Wang, G. B. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 066101 の文献を見よ.
- 20) T. Matsushima, *Surf. Sci.* **127** (1983) 403.
- 21) J. C. Gland, E. B. Kollin, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 963.
- 22) K. -H. Allers, H. Pfnür, P. Feulner, D. Menzel, *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 3985.
- 23) J. Hall, I. Zoric, B. Kasemo, *Surf. Sci.* **269/270** (1992) 460.
- 24) A. Alavi, P. Hu, T. Deutsch, P. L. Silvestrelli, J. Hutter, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3650.
- 25) G. Comsa, R. David, B. J. Schumacher, *Rev. Sci. Instrum.* **52** (1981) 789.
- 26) T. Matsushima, K. Shobatake, Y. Ohno, K. Nagai, K. Tabayashi, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 2783.
- 27) Y. Kuroda, K. Yagi, N. Horiguchi, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, M. Nagao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 3318.
- 28) J. J. Valentini, M. J. Coggiola, Y. T. Lee, *Rev. Sci. Instrum.* **48** (1977) 58.
- 29) C. T. Rettner, D. J. Auerbach, *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992) 3939.
- 30) C. B. Mullins, C. T. Rettner, D. J. Auerbach, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 8649.
- 31) C. T. Rettner, J. Lee, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 10185.
- 32) M. C. Wheeler, C. T. Reeves, C. B. Mullins, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 3057.
- 33) W. D. Mieher, W. Ho, *J. Chem. Phys.* **91**, 2755(1989), *ibid.* **99**, 9279 (1993).
- 34) S. Han, Y. Ma and T. Matsushima, *J. Chem. Phys.* **123**, (2005) 094702.
- 35) C. E. Tripa, J. T. Yates, Jr., *Nature (London)*, **398** (1999) 591.