

学位論文題名

Hot Atom Mechanism in Photo-desorption of Molecular Oxygen on Stepped Platinum Surfaces

(ステップ白金表面上での酸素分子の光脱離におけるホットアトム機構)

学位論文内容の要旨

反応中にのみ生成し極めて短時間で失活する高速の原子（ホットアトム）は、表面反応の進行に不可欠である。本研究において、白金上の吸着酸素分子の光脱離におけるホットアトムの役割を解明した。白金のステップ表面上で酸素分子の配向を制御し、ホットアトムの放出方向と標的分子の配列を揃えて一次元脱離反応を設計した。これは最も単純化された反応場であり、各脱離成分について衝突時のエネルギー移動や脱離方向から一次元衝突脱離の特性を導き出すことに成功した。また、ホットアトムのエネルギーや活性寿命等の物性についても情報を示した。この研究により、従来報告された平らな金属表面上に吸着した酸素分子の光脱離における幅広い空間分布は、酸素分子がさまざまな方位で吸着するため脱離が多方向に起こりその重なりを見ていることが判明した。

この論文は大きく分けて3つの部分から構成されている。一次元脱離反応を設計するために必要な吸着分子の配向の検討、レーザーを用いた一次元脱離反応の脱離分子の計測及び一次元衝突脱離モデルの提案である。まず、ステップ構造を持つ Pt(133)=(s)3(111)×(111) 表面上で酸素分子の配向を昇温脱離法 (TDS) と X線吸収端微細構造分光 (NEXAFS) により調べた。この表面はステップと 22° 傾いた 3原子幅の (111) 構造のテラスから構成される。TDS により酸素分子の3つの吸着状態を見出した。その脱離ピークは 220K (α_1 -O₂) 及び、吸着量を増すと 170K (α_2 -O₂)、150K (α_3 -O₂) に生じる。ステップの吸着サイトを原子状酸素で修飾すると α_1 の吸着が消失するので、 α_1 -O₂ はステップに吸着している。一方、 α_2 -O₂ 及び α_3 -O₂ はステップの酸素による修飾の影響はほとんどなく、テラスに吸着していると結論した。これらの3つの吸着種を単独で表面上に調製することが上記の修飾と温度処理で可能となることを見出した。

NEXAFS 法により上記の3種の酸素の分子配向を決定した。酸素分子は吸着状態で NEXAFS スペクトルに π^* 共鳴 (531eV) 及び σ^* 共鳴 (536eV) のピークを示した。励起用の入射 X線の電気ベクトル E が分子軸に直交するとき強い π^* 共鳴が現れ、 σ^* 共鳴は消

失する。一方、E が分子軸に平行のときは σ^* 共鳴が増大し、 π^* 共鳴は消失する。この性質を利用して両共鳴に対するX線吸収を、その後で生じる Auger 電子放出収量から電気ベクトル E の関数として調べた。得られた結果を用いて簡単な分子軌道法により π^* と σ^* 共鳴の強度比を E の関数で表すことで、分子配向モデルと比較して配向を決定した。 α_1 の分子軸はステップに沿って表面平行に配向しており、 α_2 及び α_3 の分子軸は傾いたテラス面に平行でステップに沿った方向からそれぞれ 40° 及び 60° 傾いていると結論した。この表面では、吸着量が飽和の約 50%までは分子はステップに沿っていて一次元反応場を設計できること、それ以上では傾いた分子の寄与を考慮すべきことが判明した。また、これは分子軸を表面平行にして吸着している分子の配向を NEXAFS で決めた最初の例であり、ステップ表面の構造を利用した分子配列の分野を開いた。現在、STM 観察により原子や分子の吸着位置が明らかになりつつあるが、小分子では極低温を除き配向を決定できない場合があり、NEXAFS 測定がこれを補完することを示した。

酸素分子の光脱離の測定は、まず Pt(113)=(s)2(111)×(001)上で行った。この表面上ではほとんどの酸素は分子軸を表面平行でステップ平行にしている。次いで、上記で調べた、テラス幅が1原子広い Pt(133)及び Pt(112)=(s)3(111)×(001)上についても測定を行った。白金ステップ表面上に 110K で酸素分子を吸着し、光脱離した分子の角度分布と速度分布を測定した。励起光にはエキシマレーザー光である 193nm と 308nm の紫外光を用い波長依存性も検討した。脱離はステップに沿った面内に集中して多方向に指向し、吸着量に依存して大きく変化した。また、照射する光の波長が短いほど脱離分子の並進エネルギーは大きく、ホットアトムのエネルギーが増加していることが判明した。

Pt(113)、193nm では、酸素分子の光脱離はステップに平行な面内に集中していた。吸着量が少ないときこの面内において $\pm 15\sim 20^\circ$ に脱離が指向し、吸着量が50%を越えると新たに $\pm 45\sim 49^\circ$ に指向する成分が加わり、さらに飽和値に近づくと表面垂直方向の成分が現れた。ただし、表面垂直成分の寄与は常に小さかった。並進温度はPt(113)において 20° で最大1700K、垂直方向ではむしろ減少した。角度分布と並進温度はピーク位置が常に一致し、多方向の脱離を確認できた。Pt(112)及びPt(133)上でも193nmを用いると 20° の斜め脱離が観察されたが、 50° の脱離は見られなかった。Pt(112)では、吸着量が少ないとき並進温度は 20° で最大の1400Kとなり、斜め方向の脱離を確認できた。

Pt(112)、308nmにおける脱離分子の角度分布は、吸着量が少ないとき $\pm 28\sim 33^\circ$ 、吸着量を増すと表面垂直方向の成分が増加した。並進温度は1100Kに減少し、脱離角及び吸着量には依存しなかった。

以上の結果に基づき一次元衝突脱離モデルを提案した。分子軸をそろえてステップサイトに吸着した酸素分子を紫外光照射により励起すると、高速のホットアトムがステップに沿った方向に放出される。上記の斜め方向の脱離は酸素分子がホットアトムとの衝突で脱

離する時にステップ平行方向と表面垂直方向に力を受けた結果である。表面垂直方向の力は主に酸素原子の吸着により表面電子の配置変化が起こり白金と O_2 間が切断されて分子が表面から反発力を受けたために生じ、励起波長には依存しない。ステップ平行方向の力は衝突時にホットアトム運動量が脱離分子に一部移ることで生じるため波長に依存する。Pt(113)上の5つの脱離成分の指向角と並進エネルギーから、飛行距離により衝突径数とホットアトムのエネルギーに違いが出ることを考慮して多方向脱離のモデルを提案した。193 nm ではホットアトムと第3近接 O_2 との衝突で $\pm 20^\circ$ の脱離成分、吸着量が多くなると第2近接分子との衝突で $\pm 50^\circ$ 成分が生じると結論した。308nm による光脱離では、第二近接 O_2 との衝突で $\pm 30^\circ$ 成分、第三近接以上ではホットアトムのエネルギーが減少するためほとんど垂直脱離になると結論した。

さらに、光照射後の TDS 測定から吸着分子の光照射による状態変化を検討した。110K で酸素分子を飽和吸着させた表面を昇温すると、分子状吸着種の直接脱離によるピーク ($\alpha-O_2$) と、原子状に解離した吸着酸素の再結合による脱離ピーク ($\beta-O_2$) が現れる。193nm の光を照射後には、本来の $\beta-O_2$ より低温側に新たなピーク (β^*) が現れた。紫外光照射により結合エネルギーの低い酸素原子が表面に生成することが分かった。この β^*-O_2 の脱離はステップ垂直方向に指向した。また、308nm の照射では 193nm より解離確率が低かった。

以上、本研究は表面光触媒反応の機構の解明に大きく貢献した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 松 島 龍 夫
副 査 教 授 太 田 信 廣
副 査 教 授 大 谷 文 章
副 査 助 教 授 佐 藤 真 理

学 位 論 文 題 名

Hot Atom Mechanism in Photo-desorption of Molecular Oxygen on Stepped Platinum Surfaces

(ステップ白金表面上での酸素分子の光脱離におけるホットアトム機構)

本研究では白金表面の光励起による酸素分子の脱離過程に一次元衝突脱離機構を提案し確かな証拠も見いだした。今までの電子状態励起脱離とは全く異なるものである。そこでは反応中に生成し極めて短時間で失活する高速原子(ホットアトム)が重要な役割を演じている。固体表面の分子を配列する機能を利用して最も単純化された吸着種同士の一次元の反応場を設計し、衝突時のエネルギー移動や脱離方向から一次元衝突脱離の特性を導き出すことに成功した。

この論文は大きく3つの部分から構成されている。一次元反応の設計に必要な吸着酸素分子の配向条件の検討、レーザーを用いた酸素分子の脱離計測および一次元衝突脱離モデルの提案検討である。

ステップ構造を持つ Pt(133)=(s)3(111)×(111)上で酸素分子の配向を昇温脱離法(TDS)とX線吸収端微細構造分光(NEXAFS)により調べた。TDSにより酸素分子の3つの吸着状態(脱離ピークは220K; α_1 -O₂, 170K; α_2 -O₂, 150K; α_3 -O₂)を見出し、それぞれの配向をNEXAFSで決定した。 α_1 の分子軸はステップに沿って表面平行であり、 α_2 及び α_3 の分子軸はステップに沿った方向から40°から60°傾いていることを明らかにした。この表面では、吸着量が飽和の約50%までは分子軸はステップに沿って一次元反応場を設計できること、それ以上では傾いた分子の寄与を考慮すべきことを示した。

酸素分子の光脱離の測定をまず Pt(113)=(s)2(111)×(001)上で実行した。この表面上では酸素は分子軸をステップ平行にしている。次いで、上記のテラス幅が1原子広い Pt(133)及び Pt(112)=(s)3(111)×(001)上についても測定した。110Kの表面に酸素分子を吸着し、光脱離した酸素分子の角度と速度を質量分析法で測定した。エキシマレーザー光である193nmと308nmの紫外光を用い波長依存性も検討した。脱離はステップに沿った面内に集中して多方向に指向し、吸着量に依存して変化した。光の波長が短いほど並進エネルギーは大きく、ホットアトムのエネルギーの増加を確

認した。

Pt(113)、193nmでは、酸素分子の光脱離はステップに平行な面内に集中していた。吸着量が少ないとき $\pm 15\sim 20^\circ$ に脱離が指向し、吸着量が50%を越えると新たに $\pm 45\sim 49^\circ$ に指向する成分が加わり、さらに表面垂直の成分が僅かに現れた。角度分布と並進温度はピーク位置が常に一致し、多方向の脱離を確認できた。Pt(112)及びPt(133)上でも193nmを用いると 20° の斜め脱離が観察された。

Pt(112)、308nmでは脱離は吸着量が少ないとき $\pm 28\sim 33^\circ$ に指向、吸着量を増すと垂直成分が増加した。並進温度は1100Kに減少し、脱離角に依存しなかった。

以上の結果に基づき一次元衝突脱離モデルを提案した。吸着した酸素分子は紫外光照射により高速のホットアトムを放出する。上記の斜め方向の脱離は酸素分子がホットアトムと衝突する時にステップ平行方向と表面垂直方向に力を受けた結果である。垂直方向の力は分子の吸着結合の切断により表面から受ける反発力から生じる。ステップ平行方向の力は衝突時にホットアトムの運動量の一部移動による。Pt(113)上の脱離成分の指向角と並進エネルギーから、アトムの飛行距離により衝突径数とエネルギーに違いが生じ多方向脱離となるモデルを提案した。

この研究により、従来報告された平らな金属表面上に吸着した酸素分子の光脱離の幅広い空間分布は、吸着酸素分子がさまざまな方位をしている結果であることが判明し、金属表面光触媒反応の機構の解明に大きく貢献した。さらに分子軸を表面平行にした吸着分子の配向回転角をNEXAFSで決めた最初の例であり、金属表面上の小分子の配列に途を開いた。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院課程における研鑽や取得単位なども併せ申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。