

研究紹介

放射光表面内殻分光によって見えてきた反応前駆体

我々は、放射光をベースにした表面内殻分光法を用いて反応が進行する表面を観測し、反応に関わる表面種のキネティクスから反応メカニズムに迫る研究を行っている。表面内殻分光は希薄な表面吸着系でも化学種を見分けながら定量的に検出できる特長があるが、スペクトル測定に時間を要するためにリアルタイムで反応を追跡することが難しかった。最近、我々は表面内殻分光の測定を高速化し、幾つかの典型的な触媒表面反応のリアルタイム追跡に適用してみた。そのようにしてこれまでよく知られた表面反応を詳細に調べてみると、思いがけない表面種が前駆体として反応に関与している可能性が見えてきた

図1はRh(111)上に原子状Nを吸着させておき、NOガスを流しながら、試料表面の高速NEXAFSを測定した一例である。 $N + NO \rightarrow N_2O$ という一見単純な反応が起こるように見えて、実際には表面に吸着したNとNOの他にNOダイマーがスペクトル上に捉えられた。このNOダイマーはNと反応し N_2O とNOを生成する反応前駆体として機能していることが分かった。NOダイマーは多くの有機反応や生体反応でも中間体として機能すると考えられているが、表面反応でもNOダイマーが関わることを分光法的に示した例である。

図2はPd(111)上に原子状Oを吸着させておき、COガスを流しながら、高速XPSで反応の進行を追跡した例である。このような時系列スペクトルをin-situの低速電子線回折パターンの変化と共に解析した結果、表面酸素の構造相転移に伴って、反応性が劇的に変化することを明らかにした。さらに詳細に解析すると、表面に吸着したすべてのCOが反応するのではなく、原子状Oのドメインの周りに弱く束縛されたCO分子が前駆状態となって反応に直接関与していることが分かった[1]。

表面内殻分光による反応追跡は表面反応メカニズムの解析に非常に有効である。現在は、この手法とパルス分子線を用いた時間分解実験によって、気相から表面への過渡的吸着種のダイナミクスの情報を引き出すことを目指している。最近ようやくそれが見え始めたところで、これからの実験が楽しみである。

【文献】[1] I. Nakai, H. Kondoh, T. Shimada, A. Resta, J. N. Andersen, and T. Ohta: J. Chem. Phys. 124, 224712 (2006).

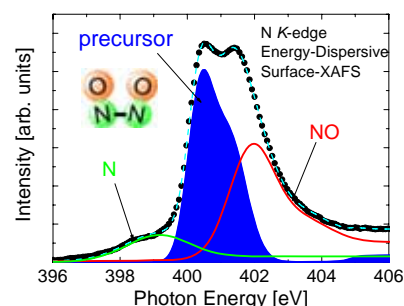


図1：Rh(111)上のN+NO反応が進行する表面の高速NEXAFSスペクトル。

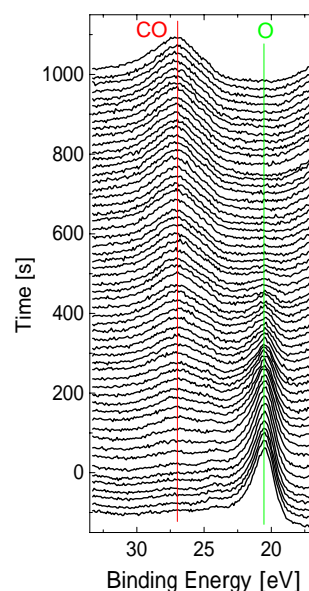


図2：Pd(111)上のCO酸化反応が進行する表面の高速XPSスペクトル。