

表面科学における状態から状態への化学

松 本 吉 泰

分子科学研究所 444 岡崎市明大寺町字西郷中 38

(1992年9月4日受理)

State-to-State Chemistry in Surface Science

Yoshiyasu MATSUMOTO

Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki, 444

(Received September 4, 1992)

気相での化学反応ダイナミクスを理解するうえで反応前後の状態選別をした、状態から状態への化学 (State-to-State Chemistry) の果たす役割は大きい。ここでは状態選別という言葉 키워ドとして、この方法論の固体表面での化学反応への適用について考えてみる。表面がかかわるさまざまな過程の中で、気相という状態から状態への方法論がほぼそのまま取り入れられているものとしては簡単な分子の固体表面での直接散乱の研究が挙げられる。しかし、一般の表面化学反応ダイナミクスの研究に気相での方法論や取り扱いをそのまま適用することにはいくつかの困難がある。そこで、具体例として2原子分子の非弾性散乱、水素分子の解離吸着、一酸化炭素の酸化反応、光誘起表面反応を概観しながら状態選別した表面科学の研究の現状と今後について議論する。

1. はじめに

この20年余りの間に気相での化学反応研究は交差分子線や各種レーザー分光法を適用することによってきわめて大きな前進が成し遂げられた^{1,2)}。すなわち、これらの実験手法は従来からの反応速度論からさらに一歩進んだ分子レベルでの反応ダイナミクスの理解を促した。この大きな飛躍の時期を象徴するひとつのキーワードが「状態から状態への化学」(“State-to-State Chemistry”)であった。反応速度論は量論的にひとつの化学反応式で書き表わされる反応を多くの反応素過程に分解し、素過程ごとの反応速度定数(k)を決定し、全体の反応機構を解明することを主な目的としている。反応速度定数は温度(T)の関数として測定されるが、反応素過程といえども、これは反応物が多くのエネルギー状態に熱的に分布している集団について求められるため、

$$k(T) = \sum_{i,f} f_i(T) k_{if}(T)$$

のように始状態 i から終状態 f への状態から状態への反応速度定数 $k_{if}(T)$ を反応物の始状態分布 $f_i(T)$ で平均したのとして書き表わせる。さらに、 $k_{if}(T)$ も衝突

エネルギーの関数である反応断面積を衝突エネルギーの分布で平均化したものである。したがって、原子の組替えである反応を分子レベルで理解するためにはこのようないくつかの平均化された量を求める反応速度論的な取り扱いでは不十分である。

そこで、反応を分子論的に理解するためにはできるだけ上述した平均化を避け問題を単純化する必要がある。すなわち、実際の原子の組替えが起こる部分はブラックボックスであるが、衝突エネルギーや衝突係数、あるいは衝突対相互の分子配向などを十分規定したうえで、ある電子・振動・回転状態にある分子が衝突によって生成物のどのようなエネルギー状態を生成するのか、また、その空間分布はどのようになるのかといった、反応の微分散断面積を求めることが必要となる。そして、このような微視的な情報からブラックボックスの中身を推測しようという立場が状態から状態への化学である。また、これは反応ダイナミクスを支配するポテンシャル曲面 (PES) の詳細を知るということにも帰着する。

表面化学反応についても気相の化学反応研究と同様に状態から状態への化学は可能だろうか、また、実り多い

結果を得ることができるだろうか。答は、YES である。しかし、これにはいくつかの注意を要する。まず、よく知られているように現在まで研究された表面反応の多くは、反応物がいったん表面上に捕捉され、その後表面拡散により活性なサイトに移った後、原子の組替えが起こり、生成物の一部は気相へと脱離するという複雑な過程を経て進行すると考えられている。このような Langermuir-Hinshelwood (L-H) 型の反応では表面上に吸着した反応物は気相でのメモリーをほとんどなくすため、気相反応研究のようにいくら気相にある反応物の始状態と生成物の終状態の状態選別をしたとしても表面での反応ダイナミクスを理解するという点ではあまり意味をなさない。したがって、このような表面反応の場合には state-to-state といってもその取組み方が気相反応研究とは異なる。また、気相での分子衝突による化学反応系は孤立系であり、系のエネルギーおよび全角運動量が保存される。したがって、すべての自由度にわたるエネルギー状態分布を測定しなくても、これらの保存則を使うことにより全貌を明らかにすることができる。これに対して、表面が関与する反応の場合には必ず巨視的な固体へのエネルギー散逸が起こり、これが生成物の状態分布をさらにぼやけたものとし、また、上記のような保存則を単純に用いることを困難としている。このように表面反応の多くの場合には気相での状態から状態への方法論をそのまま適用することには無理がある。しかし、状態を選別し、より微視的な立場で反応を理解するという点では状態から状態へのアプローチは表面反応研究でも有効な手段であることにはかわりない³⁾。

現在のところ表面反応の研究において状態から状態への化学と呼ぶのにふさわしい研究はまだ存在しない。そこで本稿では、まず最初に、状態選別した研究の方法論を概観した後、表面反応における状態から状態への化学の試みの現状を具体的な例を挙げて示し、今後の問題点を考えてみたい。

2. 状態選別のための方法論

状態選別をした研究は分子線やレーザーを用いた高感度検出法など重要ないくつかの実験手法の開発があってはじめて可能となった。まず、分子線によって分子の始状態をある程度制御することができる。気体を小さなオリフィスを通して真空中に噴出させ、さらにスキマーやコリメータによってビーム状に切り出すことによってよく速度の揃った分子線を得ることができる。通常、分子を適当な希ガスに希釈した、いわゆる seeded beam として用いることが多い⁴⁾。また、貯気相の温度や希ガスとの混合比を変えることにより、反応分子の回転・振動

状態分布を変化させることができる。ただし、内部状態の分布をある程度制御することができるだけで、特定の振動・回転状態だけを高密度に生成するという事は難しい。したがって、後で述べるような方法で分子線中の分子の速度分布や内部状態分布をあらかじめ測定しておく必要がある。

つぎに反応前後の分子のエネルギー状態を調べる方法を概観する。まず、並進エネルギーの測定にはチョッパーと質量分析器を組合せた分子の飛行時間分析 (TOF: Time-of-Flight analysis) が一般的である。また、振動、回転状態などの内部状態の分析方法として、レーザー誘起蛍光法 (LIF: Laser-Induced Fluorescence) と多光子共鳴イオン化法 (REMPI: Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization) を代表的なものとして挙げるができる。赤外発光分光法も用いられているが、検出感度が LIF と REMPI に比べてかなり悪いため、用途は限られている。

LIF と REMPI の測定原理を図 1 に示す。どちらの場合もまずレーザーによって選択的に基底状態にある特定の振動・回転単位 $|\tilde{X}, v'', J''\rangle$ を電子励起状態の単位 $|\tilde{A}, v', J'\rangle$ に励起する。LIF ではこの励起状態からの蛍光をモニターするのに対して、REMPI ではさらにその励起状態をレーザー光でイオン化し、そのイオンを検出する。REMPI の場合、励起に要した光子数、 n 、とイオン化に要した光子数、 m 、からなる多光子過程を (n

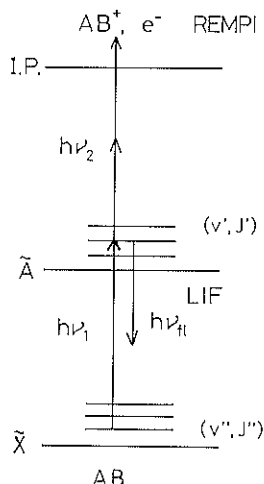


図 1 レーザー誘起蛍光法 (LIF) と多光子共鳴イオン化法 (REMPI) の原理

特定の振動・回転状態に励起された分子からの蛍光 ($h\nu_{fi}$)、あるいは、さらにそれを励起しイオン化することによって生じるイオンを励起光の波長の関数としてモニターすることにより励起スペクトルが得られる。

+ m) の REMPI という形で表わす。蛍光, あるいは, イオンをモニターしながら励起波長を掃引することによって励起スペクトルを得ることができる。この強度分布は遷移の確率と基底単位の占有数の積となるため, 遷移確率の振動回転状態依存性を知れば基底状態の相対的な占有数を知ることができる。通常, イオン検出は光子の検出に比べて捕集効率が高いため, REMPI のほうが LIF に比べて高感度である場合が多い。

両検出方法ともスペクトル線強度から内部状態分布を求めるが, この際の一般的な注意を述べておく。まず, 最初の励起状態への遷移を強いレーザー光によって飽和させないようにしなければならない。また, 励起状態において前期解離などの無輻射過程が著しい場合にはスペクトルの線幅の増大といった問題があるので, できるだけこのような無輻射遷移の少ない電子励起状態を選ばねばならない。それから, $m \geq 2$ の REMPI では高励起状態が偶然にイオン化の中間状態として存在することがある。このような場合, 特に1色のレーザーによる REMPI では, 波長を掃引する際初段の遷移とイオン化の過程での中間状態による共鳴効果が複合して起こるため, 異常なスペクトル強度分布が得られ解析が困難となることがある。このような不都合を避けるためには必要に応じてイオン化用の別の固定波長のレーザーを用いた2色以上の REMPI を行うなどの工夫が必要である。

3. 2原子分子の銀表面での非弾性散乱

表面が関与する過程の中でもっとも状態選別された情報が集積されているのが NO や N_2 の銀表面における非弾性散乱過程であろう。ただし, ここでは直接散乱のみを考慮し, 分子が表面でいったん捕捉された後脱離するような場合は除く。特に, Ag (111) 表面での NO の散乱過程は, 入射分子線のエネルギー状態を十分規定したうえで, 散乱してくる NO の並進, 回転状態分布を入射角, 散乱角, 入射並進運動エネルギー, 表面温度の関数として詳細に測定されている。したがって, 状態から状態への研究と呼ぶのにふさわしいが, 原子の組替えが起きるわけではないので厳密な意味では状態から状態への化学とは呼べない。しかし, ここで用いられている手法および考え方は気相と表面化学反応の研究を結ぶ接点ともいえるため, これについて現状をみる。

NO 分子は LIF や REMPI で高感度検出が容易なため状態選別をした実験が多く行われてきた。NO/Ag (111) の系では Zare のグループ⁵⁾と Kleyn, Luntz, Auerbach⁶⁻⁹⁾によって超音速分子線を用いた詳細な研究がある。

まず, 注目されるのは衝突による NO の回転励起であ

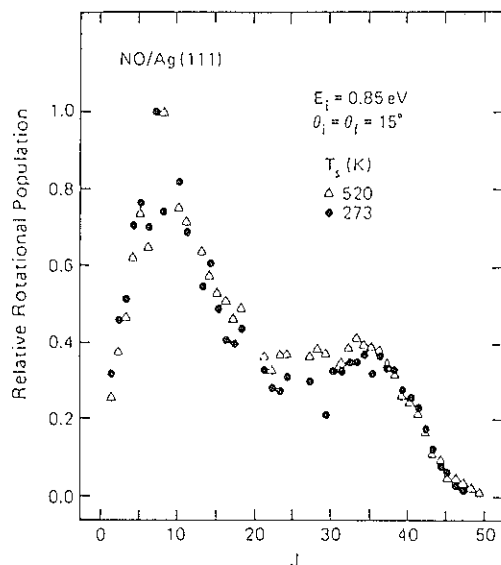


図2 NO の Ag (111) 表面との衝突後の回転状態分布⁹⁾

衝突前の NO は大部分 $J \leq 3.5$ に分布している。入射エネルギーは 0.85 eV, 表面温度は 520 K (Δ) および 273 K ($\bullet$)。高い回転量子数で回転にじ散乱によると考えられるピークが見られる。

る。稀ガスなどにシードされた NO の超音速分子線を銀表面に衝突させ, 散乱してきた NO の回転状態分布が REMPI スペクトルから求められた。代表的な実験結果を図2に示す⁹⁾。衝突前の NO の回転温度は 4~7 K で多くの分子は $J \leq 3.5$ の回転状態に分布していることを考えると, NO は表面と衝突することによって大きく回転励起されていることがわかる。また, 回転状態分布は全体としてひとつの回転温度をもつボルツマン分布では記述できず, 高い回転量子数のところでまた極大値をもつ特徴的な分布になっている。回転状態分布の入射エネルギー, 入射・散乱角, 表面温度依存性から, この結果が直接散乱過程のみから得られ, 表面捕捉・脱離の過程の寄与が影響しているのではないことが明らかにされている。いくつかの理論的な研究から, この特徴的な回転分布は回転にじ散乱 (Rotational rainbow scattering) の結果であると解釈されている^{10,11)}。古典力学的には, 分子の表面に対するある配向で励起関数が極値をもつ場合に回転にじ散乱が出現すると理解することができる¹²⁾。したがって, 回転にじ散乱は PES の形状に大きく依存するはずである。この系では NO が異核2原子分子であり, 相互作用 PES の引力項における異方性が大きいことが, この回転にじ散乱の理由に挙げられている。しかし, 同様な回転状態分布が等核2原子分子である窒素分子の Ag (111) 表面からの散乱においても観測

されている^{13,14)}。この系では PES の異方性が小さく、必ずしも PES の引力項の異方性のみが回転に散乱の原因ではないことがわかる。一方、適当な PES を用いた量子力学的な計算ではおおむね観測された回転状態分布が再現されている。しかし、これらの量子力学的な計算では、回転状態分布にはもっと細かな振動する構造 (supernumerary rotational rainbows) をもつことが予測されているが¹⁰⁾、実際の観測結果はこのような小さな振動構造は認められない。この原因としては、回転状態の初期分布による平均化¹⁰⁾、表面原子の熱運動の効果、複数の電子状態による影響¹⁵⁾などが考えられる。しかし、Rettner らはむしろ表面には corrugation があり、たとえ同じ方向から飛来してくる分子であっても表面原子との衝突係数に分布が生じ、これがこの振動構造をならしてしまうもっとも大きな原因であると示唆している⁹⁾。

つぎに、散乱の角度分布や速度分布の回転終状態に対する依存性について考える。興味深い観測結果としてはつぎのようなものが挙げられる^{9,16)}。(1) もっとも多くの分子が散乱される角度は鏡面反射角よりも大きく、その角度のずれは終状態の回転量子数が大きくなるほど大きくなる。(2) 回転励起の程度が小さいときには表面に散逸される並進エネルギーの割合が大きい。しかし、回転励起の程度が大きくなり散乱される分子の回転エネルギーが大きくなるほど表面に散逸される並進エネルギーの量が少なくなる。

これらの散乱過程について物理的に簡単なモデルで考えてみよう。よく用いられるモデルとしては平坦な平面を有した立方体と分子との 2 体衝突といった、いわゆる cube model が挙げられる¹⁷⁾。今、簡単のため分子は剛体回転子と仮定する。このモデルでは表面の凹凸は完全に無視され、衝突に際して表面と平行な方向の運動量は保存されると仮定する。このモデルからどのようなことが予測されるだろうか。たとえば、回転励起が大きいほど、垂直方向の運動量が衝突によって失われるから、分子は鏡面反射の角度よりも大きな角度に散乱されることが予想される。また、エネルギー保存則により、回転励起が著しいほど立方体に移動しうる並進エネルギーや運動量が減少するため、分子の終状態の回転エネルギーが大きいほど基盤へのエネルギー移動量は小さくなる。このように、このモデルは上述した観測結果を定性的にはよく説明することができる。しかし、実験結果を定量的に分析をすると、垂直な運動量成分の損失の 20% 程度は平行な運動量成分も衝突によって損失しており⁹⁾、表面に平行な運動量成分が保存されるという仮定は必ずしも正しくはない。したがって、この簡単なモデルは定性

的には散乱過程を記述することができるが、実際には表面の corrugation の影響などを正しくとり入れねばならない。すなわち、分子は当然ながら表面上の原子を“見る”ことができるのであり、Ag (111) 面のようなフラットな表面でも微視的には完全に平坦ではない。しかし、このようなことが議論できるのもここで述べたような詳しい状態から状態への実験がなされているからである。

これらの詳細な散乱の実験は究極的には PES の詳しい情報を得ることにある。この意味において、分子が表面と衝突する際の配向を制御し、その非弾性散乱における立体効果についての知見を得ることは重要である。Kleyne らは、静電六極電場による状態選別により NO の表面に対する配向を制御した散乱の実験を行っている¹⁸⁻²⁰⁾。NO は銀表面に N 端で吸着することから、N 端のほうが O 端に比べてより深いポテンシャルの井戸をもっていると考えられる。このような PES の異方性は回転に散乱の原因のひとつになると共に、O 端で衝突するほうがその散乱ピークが鏡面反射の角度からより表面に沿った方向へとシフトしているといった立体効果の原因になっていると考えられる¹⁹⁾。

このように NO は検出の容易さから上記のような詳細な実験結果が報告されている。しかし、この分子は不対電子をもち、電子の軌道およびスピン状態として縮重した複雑な電子構造をもっているため、並進・回転・振動のエネルギー分布のほかにスピン・軌道状態の占有数の分布など多くの情報が得られる反面、厳密な理論的取り扱いが難しくなる。また、多くの表面と比較的強い相互作用をするために直接散乱を調べるのに適した系が限られる。これに対して、Zare のグループでは (2+2) の REMPI を用いて窒素分子の Ag (111) での非弾性散乱の実験を行った^{13,14,21,22)}。N₂ は閉核構造をもっているため金属表面との相互作用は小さく、理論的にも取り扱いやすい。彼らは散乱された分子の角運動量ベクトルの空間的な分布に偏りがあるということを実験的に明らかにした。これはつぎのように直感的には理解できる。すなわち、角運動量ベクトルが表面と平行な方向に向いた状態で分子がフラットな表面に衝突すると、本質的に表面に垂直な方向の相互作用が大きいいためこれが分子の回転励起のトルクとして働き、分子は台車の車のような回転運動 (cartwheeling) を励起される。一方、分子の角運動量が表面に垂直な場合には、分子は表面に平行にヘリコプターの羽根のように回転 (helicoptering) するためむしろ弾性散乱の確率が大きくなる。このように、回転状態分布を測定するのみではなく、角運動量ベクトルの偏りを調べることによってさらに散乱ダイナミクスならびに PES の詳細を知ることができるものと思われる。

る。

4. 表面反応への試み

4.1 表面反応での状態から状態への化学

前節では、気相分子と表面がかかわるもっとも基本的な過程のひとつである 2 原子分子の銀表面での直接散乱についての詳しい状態選別をした研究について述べた。しかし、表面で原子の組替えが起こる一般の表面化学反応ではこれほど詳細に状態選別して研究された例はない。それは、表面反応が上述した過程に比べて複雑であるというだけでなく、気相反応と同じ状態から状態への化学の手法をそのまま表面反応の研究に取り入れることが困難である点も見逃せない。たとえば、気相にある分子と吸着種との間で起こる反応では、多くの例でみられるように入射分子が表面で捕捉され完全に気相での初期状態の記憶を失ってしまってから反応が起こる (L-H 型の反応)。したがって、この場合に仮に反応物と脱離してくる生成物の状態を詳細に分析したとしても、それで反応の全貌を把握することはできない。ただし、入射分子の並進エネルギーを十分高くし、表面吸着種との単一衝突によって反応が進む (Eley-Rideal 型の反応) ような条件を見出せば、反応前後の状態を詳しく選別した実験から表面での反応ダイナミクスの情報を抽出することは可能となるであろう。この意味で、エネルギーの大きな分子線による状態選別した表面反応の研究が望まれる。これに対して、L-H 型の反応の場合にはむしろ一

連の過程を表面への吸着、吸着種の表面拡散、原子の組替え (化学反応)、表面からの脱離の過程に分けて考えるのが妥当であろう。もちろん、これは便宜的な分け方で実際にはこれらの過程間の分離が必ずしも明確でない場合もあると思われる。ここでは、これらの点を留意して状態から状態への化学の考えに沿った表面化学反応研究について述べる。

4.2 銅表面上での水素分子の解離吸着

気相における原子と 2 原子分子との交換反応では、反応経路において PES の鞍点の位置がより反応物の側に近いか ("early" barrier), あるいは、より生成物の側に近いか ("late" barrier) によって、反応を有効に進めるための運動の種類が異なることがいわれている^{1,2)}。すなわち、early barrier の場合には並進エネルギーが、late barrier の場合には分子の振動エネルギーが有効に働く。このような概念が表面反応にも適用できるのかどうかという点はいへん興味深い。この点に関して、比較的系が単純で理論的な研究とも対応させやすい、水素分子の銅表面での解離吸着について述べる。

分子線を用いた実験が行われているが大きく分けて、水素分子をそのまま用いたものとこれを稀ガスに希釈して分子線としたものがある。水素分子の並進エネルギーはノズル温度を変えることによって制御することができる。また、水素分子の振動緩和速度は遅く、気体の膨張の過程で振動と並進の自由度間のエネルギー移動が凍結され、振動的に非平衡な、すなわち、振動的にホットな

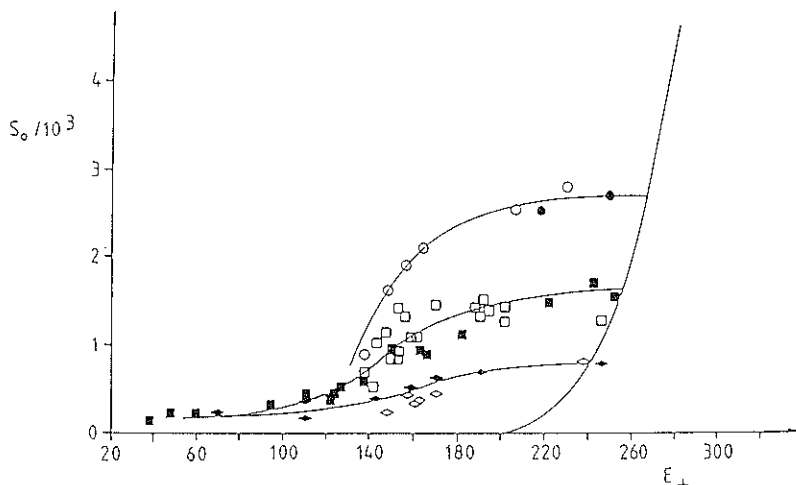


図 3 表面法線方向の並進エネルギー ($E_{\parallel}$) に対する H_2 の Cu(110) での付着確率の変化²⁵⁾ (横軸単位は meV)
 $E_{\parallel}$ は H_2 を He (中空) あるいは Ne (中黒) との混合比を変えることにより変化させた。ノズルの温度はおのおの 1150 K (○), 1100 K (□), 1085 K (◇) である。図中右側の曲線は H_2 を稀ガスにシードしなかったときに得られた結果を示す。

水素分子のビームを作り出すことができる。特に、稀ガスにシードした場合にはその混合比を変化させることによって、振動状態分布を大きく変化させることなく並進エネルギーを変えることができる点で優れている。

銅の種々の単結晶表面について入射ビーム速度や入射角を変化させながら水素の付着係数 (S_0) が測定されている²³⁻²⁶⁾。Hayden と Lamont は Cu(110) での S_0 を水素分子の並進エネルギーの表面に垂直な成分の関数として測定した^{24, 26)}。図 3 に示すようにシードしない水素分子線の場合には約 200 meV で S_0 が立ち上がるのに対して、ノズルの温度を 1150 K に保ったまま稀ガスとの混合比を変えた場合には約 120 meV で立ち上がる。稀ガスにシードした実験ではノズル温度を高温に保っているため水素の振動温度はほぼ一定で、また、この並進エネルギー領域ではシードしない場合の水素の分子線の振動温度より高いと考えられる。このことから、水素の振動励起状態が解離吸着に重要な働きをしていることが推測される。

一方、Zare のグループは銅表面から脱離してくる水素分子の内部状態分布を REMPI によって測定している²⁷⁾。850 K で結晶の裏面から結晶中を透過してくる水素原子が表面上で再結合し、水素分子として脱離する。彼らは、脱離水素分子の振動励起状態と基底状態の占有数の比が 0.052 (Cu(110)) とその表面温度での平衡値、0.0009 に比べてきわめて高い値であることを見出した。これも、微視的な詳細つり合い (detailed balance) が成立していると仮定すると、解離吸着過程に振動運動が有効であるとの推測と矛盾しない。

このように、水素分子の銅表面での解離吸着に関する PES は気相の反応でいう late barrier の場合に相当することがわかる。これに関連して、水素分子の銅表面との衝突によって振動励起が起きていることも確認されている^{28, 29)}。これは、解離の PES の鞍点近傍まで近づいた水素分子は核間距離が伸びるために振動モードの励起が起きると直感的には考えられる。また、Hodgson らは $D_2(v=1)$ の Cu(111) 表面からの散乱の反射率を分子線と REMPI を用いて行った²⁹⁾。興味深いことに反射率は表面に垂直な並進エネルギーが増加すると共に減少し、0.35 eV 付近で最小値をとり、それよりも大きなエネルギー領域では逆に増加し 0.5 eV を越えたあたりでは 1 を越える。彼らは、低いエネルギー領域での反射率の減少は D_2 の表面での解離吸着と振動の失活過程によるものであり、高いエネルギー領域で反射率が逆に増加するのは振動基底状態にある D_2 の表面との衝突による振動励起の寄与が大きくなっているためであると結論している。したがって、入射分子の内部状態分布を変えな

がら特定の振動・回転状態の反射率を測定することにより、振動緩和などの非弾性衝突の効果と解離吸着の寄与を分離することができれば、さらに詳しい吸着ダイナミックスの情報が得られるものと考えられる。

4.3 白金表面上での CO の酸化反応

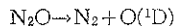
遷移金属表面上、特に Pt(111) 上での CO の酸化反応は表面反応の典型的な例として多くの研究がなされてきた³⁰⁻³⁴⁾。300 K 以上の高い温度では十分に表面と平衡に達した吸着酸素原子と CO との間で反応が起り、生成した CO_2 は表面温度に比べて大きな並進エネルギーをもち、表面の法線方向に鋭い分布をもって脱離することがわかっている。また、十分に規定された表面の研究ではないが CO_2 の内部自由度もかなり励起されていることが赤外発光スペクトルの観測から示唆されている³⁵⁻⁴²⁾。これらの結果から、反応の遷移状態は折れ曲がった非直線的な構造をとっていることや CO_2 が表面との反発性の相互作用 PES 上に生成されることなどが推測されている。酸素原子の吸着エネルギーが CO に比べて大きいのでこの温度領域では CO が熱エネルギーによって表面拡散して酸素原子の吸着サイト近傍で反応が進行すると思われる。

一方、低い表面温度での CO の酸化反応については松島が 100 K で共吸着させた O_2 と CO の系において、酸素分子が熱解離をしはじめる約 150 K 付近で CO_2 の脱離ピークを観測し、その空間分布は $\cos^2\theta(n=16)$ ときわめて先鋭化していることを見出した³⁴⁾。これから、吸着酸素分子による CO の酸化反応の可能性が議論されている。また、Mullins らは CO で飽和吸着させた 90 K の表面に酸素原子ビームを直接衝突させ、脱離してくる CO_2 の角度分布と並進エネルギー分布を測定し、その結果から彼らは酸素原子がもっとも安定なサイトに落ちつく前に CO と反応しているのではないかと推測している⁴³⁾。このように、低温での CO 酸化反応はより複雑な様相を呈している。

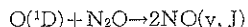
今後、さらにこの反応ダイナミックスの詳細を知るためには十分に規定された表面上でエネルギー状態分布を脱離角の関数として測定する実験が必要であろう。特に、重要なことは内部状態の高感度なプローブ法の開発である。 CO_2 の LIF や REMPI^{44, 45)} による方法が考えられるが、 CO_2 の励起状態の多くは解離性でそのスペクトルの解析も十分進んでいるとはいえず、これらの方法が本当にこの目的に適しているかどうかは議論がある。むしろ、波長可変な赤外レーザーを用いた赤外領域での LIF などが検出感度をより高めるという点では近道かもしれない。

4.4 光誘起反応

吸着分子に光を照射し反応を誘起するのも表面反応を理解するためのひとつの方法である。たとえば、吸着種の反応前の幾何学的な構造や配向がわかっている場合、吸着種を光解離させその結果生じた原子と他の吸着種との間の反応を引き起こすことにより反応の分子間配向依存性についての知見が得られる。このように単結晶の表面を利用し吸着種間の特定の配向のもとで反応を引き起こすという考え方は Polanyi らによって提唱され、LiF などの絶縁体の表面を用いた研究が成されている⁴⁶⁻⁴⁸⁾。また、最近これらの表面よりもっと相互作用が大きいと思われる金属単結晶の上でも多様な光化学反応が起ることが明らかになりつつある^{49,50)}。一例を挙げると、筆者らは Pt(111) 上に吸着した N_2O に紫外光を照射することにより、 N_2O の光誘起反応について研究を行った^{51,52)}。 N_2O は気相では 193 nm の光で

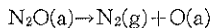


という準安定な酸素原子と基底状態の窒素分子を生成する⁵³⁾。この酸素原子はさらに N_2O と反応を起こし、

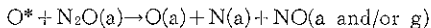


と、振動、回転とも励起された NO 分子を生成する。この振動、回転分布は Simons らによって詳しく調べられ

ている⁵⁴⁾。Pt(111) 上の N_2O は高分解能電子エネルギー損失分光⁵⁵⁾ならびに低速電子線回折⁵¹⁾により (3×3) の配置で図 4 のような構造で吸着していると考えられる。このような状態に 193 nm の光を照射すると



のように白金表面でも解離反応が起こっていることが明らかになった。また、この反応の断面積は気相のそれに比べて約 2 けたも大きくなっている。この解離反応のほかに、



が誘起されていることが窒素の同位体を含んだ N_2O を用いた実験で確認されている。そこで、生成物である O 原子、 N_2 、NO のエネルギー状態分布を測定することによってこれらの反応ダイナミクスをより明らかにすることができると考えられる。現在、脱離生成物の並進エネルギー分布を TOF によって、また、分子の内部状態分布を REMPI によって測定を進めている。また、 N_2O の光解離により高いエネルギーをもった酸素原子を表面上で生成することができ、これが完全に表面と平衡状態になる前に他の共吸着分子と反応することは十分考えられる。したがって、これを用いた種々の酸化反応への応用が考えられる。

前述した CO 酸化反応の関連から述べると、Mieher と Ho は低温で CO と O_2 を共吸着させた系に 300 nm 付近の連続光を照射したとき CO_2 が生成することを明らかにした⁵⁶⁾。興味深いことにこの光誘起反応は吸着酸素原子と CO の共吸着系では起こらない。さらに、Ukrainstev と Harrison は同じ CO と O_2 を共吸着させた系で 308 nm のパルスレーザーを照射することにより生成する CO_2 の並進エネルギー分布と角度分布を測定した⁵⁷⁾。反応の断面積が光照射による吸着酸素分子の解離の断面積に比べて 2 けたも大きいことから、彼らは CO が振動、あるいは電子的に励起された酸素分子によって酸化されていると推測している。

ただし、光誘起反応にはいくつかの問題点もある。特に、金属や半導体表面での場合、光による励起が果たして吸着種の電子励起状態を引き起こすのか、あるいは、基盤の光吸収に伴う効果なのかなど、その励起のメカニズムをまず明白しておかねばならない。しかし、レーザーによって数ナノ秒以下の時間領域で、ある特定の原子や分子の励起状態を表面上に生成し表面反応を誘起するといった手法は従来からの熱反応や分子線による研究とは違った角度から表面反応を眺めることができると考えられる。この意味で、熱反応とは相補的な立場で反応のダイナミクスを議論することができ、表面化学反応研究の新たな局面を切り開いていく可能性があるのでは

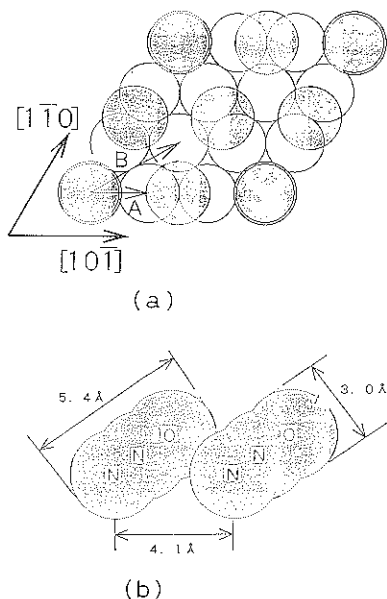


図 4 Pt(111) 表面上の N_2O の構造
(a) N_2O の Pt(111) 上での (3×3) 構造。飽和吸着したときの下地の白金原子 (○) に対する N_2O (●) の比は 4/9。 N_2O は引力性の分子間力により A あるいは B の方向に表面から約 35° 傾いて吸着している。(b) B 方向に傾いたとしたときの N_2O 間の分子配置。

ないかと思われる。

5. おわりに

本論文では、固体表面上での化学反応のダイナミックスを理解するために状態から状態への化学の考え方や手法がどのような役割を果たすかについていくつかの例を挙げながら考えてみた。この方法を適用するうえで気相の反応研究にはない難しさが表面化学反応には存在する。しかし、状態選別をしてより詳しい反応の情報を得ることは、表面反応ダイナミックスを知る第一歩であることには間違いない。また、こうした研究によって表面反応に特有な固体へのエネルギー散逸過程についての情報をあぶり出すことができるであろう。今や気相反応研究ではさらに一歩進んで反応の遷移状態を直接調べようという試みがなされている。最近のレーザー技術などの進歩を考えると表面反応においても状態選別した研究結果が多く集積されると共に、遷移状態の研究が行われる時代がくるのはそれほど遠い先のことではないと思われる。

文 献

- 1) R.D. Levine and R.B. Bernstein: "Molecular Reaction Dynamics" (Oxford University Press, New York, 1974).
- 2) R.B. Bernstein: "Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques" (Oxford University Press, New York, 1982).
- 3) S.L. Bernasek: Chem. Rev. **87**, 91 (1987).
M.C. Lin and G. Ertl: Ann. Rev. Phys. Chem. **37**, 587 (1986).
- 4) D.R. Miller: "Atomic and Molecular Beam Methods" Vol. 1, ed. by G. Scoles (Oxford University Press, New York, 1988) p. 14.
- 5) G.D. Kubiak, J.E. Hurst, H.G. Rennagel, G.M. McClelland and R.N. Zare: J. Chem. Phys. **79**, 5163 (1983).
- 6) A.W. Kleyn, A.C. Luntz and D.J. Auerbach: Phys. Rev. Lett. **47**, 1169 (1981).
- 7) A.C. Luntz, A.W. Kleyn and D.J. Auerbach: Phys. Rev. **B 25**, 4273 (1982).
- 8) A.W. Kleyn, A.C. Luntz and D.J. Auerbach: Surf. Sci. **152/153**, 99 (1985).
- 9) C.T. Rettner, J. Kimman and D.J. Auerbach: J. Chem. Phys. **94**, 734 (1991).
- 10) J.A. Baker, A.W. Kleyn and D.J. Auerbach: Chem. Phys. Lett. **97**, 9 (1983).
- 11) H. Voges and R. Schinke: Chem. Phys. Lett. **100**, 245 (1983).
- 12) J.E. Hurst Jr., G.D. Kubiak and R.N. Zare: Chem. Phys. Lett. **93**, 235 (1982).
- 13) G.O. Sitz, A.C. Kummel and R.N. Zare: J. Vac. Sci. Technol. **A 5**, 513 (1987).
- 14) G.O. Sitz, A.C. Kummel and R.N. Zare: J. Chem. Phys. **89**, 2558 (1988).
- 15) J.E. Smedley, G.C. Corey and M.H. Alexander: J. Chem. Phys. **87**, 3218 (1987).
- 16) J. Kimman, C.T. Rettner, D.J. Auerbach and J.A. Baker: Phys. Rev. Lett. **57**, 2053 (1986).
- 17) R.M. Logan: "Solid State Surface Science" ed. by M. Green, Vol. 3 (Marcel Dekker, New York, 1973) p. 1.
- 18) M.G. Tenner, F.H. Geuzebrok, E.W. Kuipers, A.W. Wiskereke, A.W. Kleyn and A. Namiki: Chem. Phys. Lett. **168**, 45 (1990).
- 19) M.G. Tenner, E.W. Kuipers and A.W. Kleyn: J. Chem. Phys. **94**, 5197 (1991).
- 20) E.W. Kuipers, M.G. Tenner and A.W. Kleyn: Nature **334**, 420 (1988).
- 21) G.O. Sitz, A.C. Kummel and R.N. Zare: J. Chem. Phys. **89**, 2572 (1988).
- 22) A.C. Kummel, G.O. Sitz, R.N. Zare and J.C. Tully: J. Chem. Phys. **89**, 6947 (1988).
- 23) G. Anger, A. Winkler and K.D. Rendulic: Surf. Sci. **220**, 1 (1989).
- 24) B.E. Hayden and C.L. Lamont: Phys. Rev. Lett. **63**, 1823 (1989).
- 25) B.E. Hayden and C.L. Lamont: Surf. Sci. **243**, 31 (1991).
- 26) H.A. Michelsen and D.J. Auerbach: J. Chem. Phys. **94**, 7502 (1991).
- 27) G.D. Kubiak, G.O. Sitz and R.N. Zare: J. Chem. Phys. **83**, 2538 (1985).
- 28) C.T. Rettner, D.J. Auerbach and H.A. Michelsen: Phys. Rev. Lett. **68**, 2547 (1992).
- 29) A. Hodgson, J. Moryl, P. Traversaro and H. Zhao: Nature **356**, 501 (1992).
- 30) R.L. Palmer and J.N. Smith: J. Chem. Phys. **60**, 1453 (1974).
- 31) T. Engel and G. Ertl: J. Chem. Phys. **69**, 1267 (1978).
- 32) C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers and J. Segner: J. Chem. Phys. **73**, 5862 (1980).
- 33) J. Segner, C.T. Campbell, G. Doyen and G. Ertl: Surf. Sci. **138**, 505 (1984).
- 34) T. Matsushima: Surf. Sci. **127**, 403 (1983).
- 35) D.A. Mantell, S.B. Ryali, B.L. Halpern, G.L. Haller and J.B. Fenn: Chem. Phys. Lett. **81**, 185 (1981).
- 36) D.A. Mantell, S.B. Ryali and G.L. Haller: Chem. Phys. Lett. **102**, 37 (1983).
- 37) D.A. Mantell, K. Kunimori, S.B. Ryali, G.L. Haller and J.B. Fenn: Surf. Sci. **172**, 281 (1986).
- 38) G.W. Coulston and G.L. Haller: J. Chem. Phys. **92**, 5752 (1990).
- 39) G.W. Coulston and G.L. Haller: J. Chem. Phys. **95**, 6932 (1991).
- 40) S. Bernasek and S. Leone: Chem. Phys. Lett. **84**, 401 (1981).

- 41) L. S. Brown and S. Bernasek: *J. Chem. Phys.* **82**, 2110 (1985).
 - 42) M. Kori and B. L. Halpern: *Chem. Phys. Lett.* **129**, 407 (1986).
 - 43) C. B. Mullins, C. T. Rettner and D. J. Auerbach: *J. Chem. Phys.* **95**, 8649 (1991).
 - 44) M. Wu and P. M. Johnson: *J. Chem. Phys.* **91**, 7399 (1989).
 - 45) P. M. Johnson and M. Wu: *J. Chem. Phys.* **94**, 868 (1991).
 - 46) E. B. D. Bourdon, J. P. Cowin, I. Harrison, J. C. Polanyi, J. Segner, C. D. Stanners and P. A. Young: *J. Phys. Chem.* **88**, 6100 (1984).
 - 47) E. B. D. Bourdon, P. Das, I. Harrison, J. C. Polanyi, J. Segner, C. D. Stanners, R. J. Williams and P. A. Young: *Faraday Discussions Chem. Soc.* **82**, 343 (1986).
 - 48) I. Harrison, J. C. Polanyi and P. A. Young: *J. Chem. Phys.* **89**, 1475 (1988).
 - 49) W. Ho: "Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET IV", ed. by G. Betz and P. Varga (Springer, Berlin, 1990) p. 48.
 - 50) X.-L. Zhou, X.-Y. Zhu and J. M. White: *Accounts Chem. Res.* **23**, 327 (1990).
 - 51) K. Sawabe and Y. Matsumoto: *Chem. Phys. Lett.* **194**, 45 (1992).
 - 52) K. Sawabe and Y. Matsumoto: *Surf. Sci.* in press.
 - 53) W. M. Jackson and H. Okabe: *Advan. Photochem.* **13**, 1 (1986).
 - 54) M. Brouard, S. P. Dixon, P. A. Enriquez, R. Sayos and J. P. Simons: *J. Phys. Chem.* **95**, 8169 (1991).
 - 55) N. R. Avery: *Surf. Sci.* **131**, 501 (1983).
 - 56) W. D. Mieher and W. Ho: *J. Chem. Phys.* **91**, 2755 (1989).
 - 57) V. A. Ukrainstev and I. Harrison: *J. Chem. Phys.* **96**, 6307 (1992).
-