

分子線法による表面反応動力学の研究

正 畠 宏 祐・大 橋 治 彦*

名古屋大学工学部 ☎464-01 名古屋市千種区不老町

*分子科学研究所 ☎444 岡崎市明大寺町字西郷中 38

(1995年 7 月 3 日受理)

Applications of Molecular Beam Techniques
to the Studies of Surface Reaction Dynamics

Kosuke SHOBATAKE and Haruhiko OHASHI*

School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-01

*Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444

(Received July 3, 1995)

固体表面における化学反応の各素過程および動力学を明らかにするために、反応物の初期状態を明らかにした分子線を用いる方法が強力な研究手段となっている。本解説では、分子線法の特徴と限界について概略し、並進および振動状態を選択した CH_4 , H_2 分子の金属表面への解離吸着反応およびその逆反応について最近の研究例を紹介する。

1. は じ め に

原子・分子と固体表面の衝突散乱解析法を用いた相互作用や表面反応の動力学の研究の歴史は古い。しかしながら反応の研究例は、気相の反応動力学に比較するとはるかに少ない。その第 1 の理由は、表面状態が規定された条件—通常は清浄な超高真空条件—で実験が行われなければならないという実験的な困難さであろう。第 2 に、気相反応では反応衝突の前後で全エネルギー、運動量、角運動量の保存量が存在するが、固体表面という巨大分子との衝突のために衝突前後における保存量が存在しない。また、気相反応では分子線とレーザーの技術的進歩によって、全エネルギーはもとより初期状態を選択した条件下で生成物の状態分布を詳しく調べる“状態から状態への化学”が原理的に可能となり、その意味では成熟した研究分野となった。表面反応には理論的な制約はあるものの、最近の進歩は目を見張らせるものがあり、素反応の解明と反応制御の夢に向けてめざましい進歩を遂げている。本解説では、分子線の特徴とこれを用いて行われた表面反応の動力学について明らかにされた例を概括する。

1.1 なぜ分子線法か

表面に吸着した原子や分子の運動は、固体という巨大な熱浴に接した条件下で進むから、固体の温度 T_s に制約される。さらに、通常の触媒反応などは少なくとも、a) 表面への反応物の吸着過程、b) 表面上での転移および原子の組み替え、さらに、c) 反応生成物の脱離の三つの素過程の複合反応であることは周知のとおりである。したがって、各過程の反応速度定数がそれぞれ二つのパラメータからなるアレニウス式

$$k_i(T) = A_i \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\right] \quad (1)$$

に従うとしても、吸着原子・分子の被覆率 θ_i 、さらに表面の再構築が起こりうるなどあまりにも多くの未知数があつて多くの場合反応を規定できない。(1)式で、 A_i 、 E_i は i 番目の素反応の前指数因子、活性化エネルギーであり、 R は気体定数である。通常表面反応の制御には温度や反応物の濃度または圧力を設定する。さらに、表面吸着原子・分子の被覆率 θ_i が、LEED や STM のを表面解析法を用いて測定できるとしても、個々の素反応の速度定数を求めるのには可変の条件がたりない。

気相反応における反応の起こりやすさを表わす断面積 σ , は, 反応物の衝突エネルギー E_i , 振動・回転エネルギー $E(v, J)$, および配向 ϕ などの関数として求められている。この反応断面積 $\sigma_i(E_i, v, J, \phi)$ が広い範囲にわたる初期条件の関数として求められた反応例はない。気相反応の断面積に相当する表面素反応の反応確率が, 吸着原子を含む原子・分子の振動・回転状態, 衝突速度ベクトル, 電子状態の関数として求めることができれば, 反応に関与するポテンシャルエネルギー曲面(PES)がほぼ直接的に得られることになる。また, 温度の関数である素反応の速度定数は, その量の統計的平均となることが期待される。分子線法や光励起などの方法を用いて反応系に非平衡の条件をつくり, その結果引き起こされる生成物の量子状態分布や反応速度を測定することによって, 反応素過程の速度パラメータや反応のPESを得ようというのが最近の表面反応動力学研究の主眼である。

1.2 分子線法の特徴¹⁻³⁾

分子線法を応用した表面反応の特徴を述べる。分子線とは, 「真空中で定まった方向に走る分子の流れ」と定義されている。第1の特徴は, 表面に衝突する原子や分子の並進, 振動回転, さらに電子状態などの量子状態を選択できることである。対称コマ分子にNO分子のように結合軸回りの角運動量をもっている2原子分子に対しては分子の配向制御も可能である。第2に, 各種の検出法を用いると, 表面から脱離する化学種の角度, 速度, 振動回転分布を測定し, 脱離する領域でのPESや動力学に関する知見を得ることができる。

第3の特徴は, 分子線の on-off を行うことによって表面に衝突する分子の照射量を時間的に制御することができ, 入射と生成脱離の時間的な変化を追うことが可能である。これは, 反応の機構と深く関連している問題で, 原子・分子が表面に吸着した原子・分子を直接的に攻撃した後に生成物ができるのか(Eley-Rideal機構), 吸着した後に吸着種同志で衝突して生成物を生ずるのか(Langmuir-Hinshelwood機構)を決める有力な手がかりとなりうる。ところが, 後述するように, 表面に当てるパルス化分子線の時間幅には本質的に限界がある。直接反応は, 1ps程度で進むことが予想されるが, L-H機構で進んだとしても, 結果的に吸着時刻と反応時刻の間が短い場合にはE-R機構が進むのかどうかを判定できないことになりうる。

第4として, 分子線の発生には高真空度を必要とするために, キャラクタライズされた(素性のわかった)固体表面条件で実験を行う必要のある超高真空の実験には適している。ただし, それが同時に欠点でもある。すなわち, 方向のそろった分子が作れる条件下—約 1×10^{-4} Torr

以上の高い気体圧力条件下—では実験は不可能である。通常は, 1 mTorr 以上の圧力条件下で実験をするのはむしろ稀である。

以下に, 状態選択した分子線による表面反応の研究について述べる。実際には, 上記のパルス化した分子線(これをパルス分子線と省略)を用いる場合が多いので, 分子線法のもつ三つの特徴を生かした実験を行うことが多い。

2. 実験法

まず, 分子線の生成法から始める。反応物の検出法などは個々の本文で述べる。

2.1 分子線の生成

2.1.1 超音速分子線^{1,3)}

速度がそろった高強度の分子線といえば, 小さなノズルを通して高い押し圧で真空中に気体を吹き出してつくる超音速分子線(supersonic molecular beam)である。超音速噴流法によって分子を断熱膨張すると, 並進エネルギーは速やかに緩和し, 比較的鋭い速度分布をもつ分子線が容易に得られる。並進運動に比べると回転運動は緩和され難いが, 回転温度は数十Kまでに低くなっていると考えてよい。振動運動はさらに緩和され難く, 特に H_2 や D_2 分子のように基準振動数が大きい分子では, ノズル温度で決まる振動温度をもっていると考えてよい。

重い原子・分子を軽い原子気体に希釈して超音速自由噴流すると, 質量保存則とエンタルピーの保存則から, すべての原子・分子がほとんど同じ速度で走り, 重い原子はより高い速度で走るので, 高い並進エネルギーをもつ原子・分子が得られる。これを, シード分子線(seeded beam)という⁴⁾。逆に, 軽い分子は, より遅く走るからノズル温度で決まるエネルギーよりも低い並進エネルギーをもつ分子線が得られる。これを, アンチシード分子線(anti-seeded beam)という。どのような並進・振動エネルギーをもつ分子が欲しいかによって混合気体の種類を変え, ノズル温度も変える。たとえば, 2%の塩素気体をヘリウムに希釈してシード分子線を作ると, 室温のノズル温度で約 1.0 eV , 600°C の場合に約 2.8 eV の並進エネルギーをもつ塩素分子線が得られる。

2.1.2 漏れ出し分子線

時にはMaxwell-Boltzmann分布のように広い速度分布をもった分子線が欲しいことがある。その際に漏れ出し分子線法(effusive beam technique)を用いる²⁾。その詳細については省略する。

2.1.3 パルス分子線法^{5,6)}

パルス化した分子線の生成には, 通常外周にスリットを切った円盤をモーターで高速に回転し, これで方向の

そろった連続分子線を変調する。スリット幅1mm, 半径90mmの円盤を500回転/秒で変調すると, きわめてシャープな速度分布のない分子線でも, 3.5 μ sの全幅をもつパルス分子線が得られ, これが技術的な限界であろう。強度を問題にしなければ, スリット幅を0.5mmにすれば, 全幅1.8 μ sの分子線が得られることになる。ただ, パルス化した分子線を少なくとも30mm程度飛ばせた後に表面に当てるのであるから元の分子線の速度分布を考慮すると, まず最短5 μ sのパルス分子線を当てるのが限界であろう。より小さい排気速度で強力なパルス分子線をつくるために, パルス分子線源を用い, さらにこれをチョッパーでパルス化することが行われている。

さらに短い時間幅をもったパルス原子線を得るのに2原子分子の光分解を応用することが考えられる。このようにして得た短パルス分子線を用いた表面反応の例は筆者の知るところ見られない。この場合も分解する分子と光との相互作用領域を実質的に0.5mm以下にするのは困難であるから分子線分子を光分解して1 μ s以下の時間幅を有する原子ビームを生成し, これを表面に衝突させるといのは比較的困難であろう。たとえば, O₂分子の157nmのF₂レーザーによるO原子の生成と, これによる表面散乱は試されてもよい方法である。

3. 分子線法による表面反応動力学

原子-原子および原子-分子散乱実験は分子間ポテンシャル曲面を求めるための有力な方法である。また, 原子や分子の固体表面に対する衝突によって, どのようにエネルギー移動が起こるのかは, 分子-固体表面間相互作用を求めるためには重要な方法であると期待され研究されている。ここでは述べないが, 最もよく研究されているのは, レーザーによる検出の容易さから, NO分子と固体表面との散乱過程である^{6,7)}。

つぎに, 分子の吸着過程に及ぼす並進エネルギーの依存性の研究は古くから行われている。H₂, CO, N₂, CH₄, Cl₂など工業的にも重要な分子が含まれている。特に, H₂-Cu(111)系については, 吸着過程と脱離過程が対となっているので, 反応性の運動モード依存性が示されているので詳述する。

3.1 CH₄の解離吸着過程

MITのCeyerらは, CH₄およびCD₄のNi(111)面に対する解離吸着確率は, 並進エネルギーの垂直成分, すなわち $E_i \cos^2 \theta_i$ と直線関係にあることを示した⁸⁾。この実験で, 解離吸着したCH₃基の強度は高分解電子エネルギー損失分光法(HREEL)によって測定した。二つの反応物の反応性の違いは, H-化合物とD-化合物のトンネル効果の違いによって説明されている。

最近, Holmbladらは, Ni(100)面に対するCH₄の解離吸着反応の反応確率を, CH₄の並進エネルギー, 振動エネルギー, 入射角, 表面温度の関数として詳しく研究した⁹⁾。図1は, 解離吸着確率の各振動温度 T_v に対する並進エネルギー依存性である。低い並進エネルギーでは, 振動温度の増加によって付着確率は2けた以上も増加する。ところが, 付着確率は表面温度に大きくよらない。メタン分子を擬2原子分子として取り扱い, このデータが図1の曲線群に示したように再現するように, 各振動状態に対して吸着確率の並進エネルギー依存性を求めた(図2参照)。このようにして得られた付着確率を用いて熱反応に対する反応速度を計算してみると, 実測値¹⁰⁾

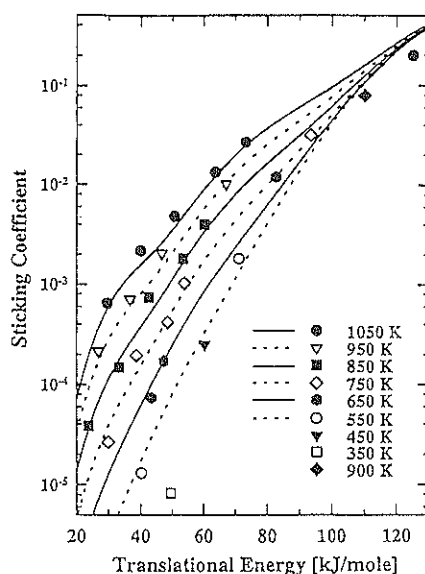


図1 Ni(100)面に対するCH₄の, 各振動温度に対する解離吸着確率の並進エネルギー依存性⁹⁾

表面温度: 475 K, 入射角 $\theta_i = 0^\circ$, 曲線は最適計算速度

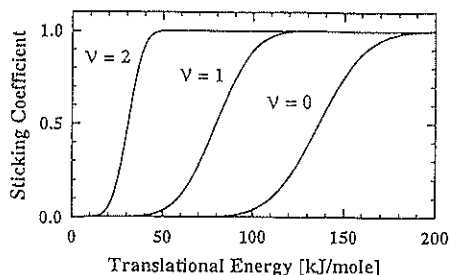


図2 CH₄分子を擬2原子分子と仮定して, 図1のデータに合うように求めた吸着確率の, 振動量子数 $v=0, 1, 2$ に対する並進エネルギー依存性⁹⁾

とよい一致を示す。 $\text{CH}_4/\text{Ni}(111)$ 面の場合とは異なっており、 $\text{Ni}(100)$ の場合には付着確率は、並進エネルギーの垂直成分に近似的に依存するだけである。Holmbladらは、このシミュレーションに CH_4 の変角振動は考慮していない。それが図2に示した吸着確率曲線が基準振動エネルギーよりも大きく離れている理由であろう。いずれにしても、分子線法を用いると、関与する分子の初期状態が選択できることから、反応のPESに関する情報がほぼ直接的に求められる。

3.2 H_2 の解離吸着および会合脱離反応

IBMのAuerbachとRettnerは、 $\text{Cu}(111)$ 面上での H_2 、 D_2 分子の解離吸着過程と吸着H原子の会合脱離過程の並進、振動、回転エネルギー、ならびに入射および脱離角度依存性の研究をいろいろな実験方法を用いて行った。まず、図3に示したように、並進エネルギーおよび振動温度を制御した D_2 分子を $\text{Cu}(111)$ 面に衝突させて吸着する吸着確率を求めた^{11,12)}。純 D_2 気体の超音速分子線では、並進エネルギーと振動温度がノズル温度によって決まる。ところが、ノズル温度を一定に保っておいて、他の希ガスに適当な割合で希釈すると、振動温度($\approx$ ノズル温度)が一定で、低い並進エネルギーをもつ分子線が得られる。そのようにして得たのが図3である。ただし、 $\text{Cu}(111)$ 上に吸着したD原子の量は、TPDによって生成した D_2 の強度測定により測定した。実線は、この結果を説明するために D_2 分子の振動状態ごとに異なっ

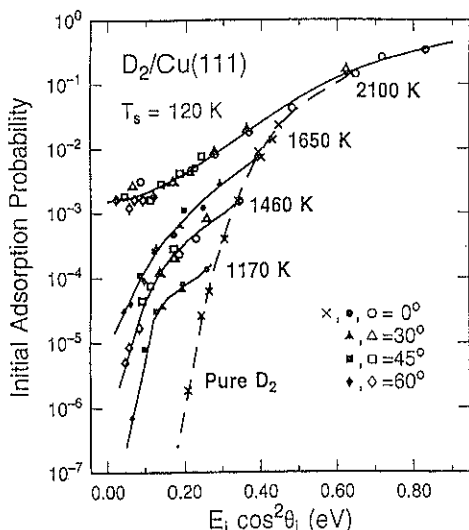


図3 $\text{Cu}(111)$ 面に対する D_2 分子の解離吸着確率の衝突エネルギーの垂直成分およびノズル温度依存性¹¹⁾
7つのノズル(振動)温度において求めたデータと、純 D_2 のデータ($\times$)とを示す

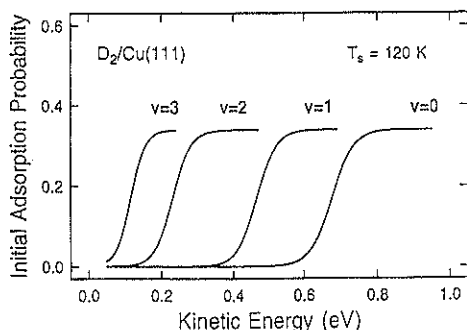


図4 D_2 分子の $\text{Cu}(111)$ 面への付着確率の、 D_2 分子の各振動状態に対する並進エネルギー依存性¹¹⁾
図3のデータが、実線で示したように再現できるようにこれらを求めた

た吸着確率の並進エネルギー依存性(図4参照)を仮定して求めたものである。そのようにして求めた吸着確率の最適の並進エネルギー依存性を図4に示す。このように、 D_2 分子の振動状態によっても、また並進エネルギーの垂直成分によっても吸着確率が大いに異なる。 $v=2$ の振動エネルギーに相当する約0.73eVの並進エネルギーを与えれば吸着確率のほぼ最大値(~ 0.4)になる。ところが、振動エネルギーを $E_v=0.73\text{eV}$ をもっている $v=3$ の状態は、並進エネルギーのいかんにかかわらず吸着するかといえそうではない。約0.25eVの並進エネルギーを与えなければ同程度に反応は起こらない。したがって、振動エネルギーは大いに吸着反応に寄与はするものの、約半分の役割しかない。

さらに、 $\text{Cu}(111)$ 面に吸着したD原子が会合性脱離をしてできた $\text{D}_2(v, J)$ 分子を多光子イオン化法を用いて検出し、その速度分布が振動状態 v と回転状態 J の関数として詳しく測定された¹³⁾。振動量子数が $v=0$ から $v=2$ に上がるにしたがって、平均並進エネルギーは下がるが(図5参照)、振動エネルギー分ほどは下がること、

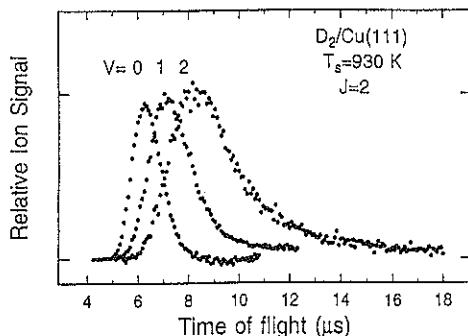


図5 $\text{Cu}(111)$ 面から脱離した $\text{D}_2(v, J=2)$ の $v=0, 1, 2$ に対する飛行時間(TOF)分布¹³⁾

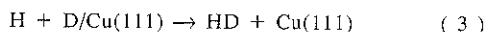
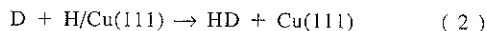
また回転エネルギーの変化によって大きくは変わらないことなどがわかった。解離吸着過程と会合性脱離過程とは互いに逆反応であり同じPES上で起こるから、前者の正方向の反応が起こりやすいならば、後者の逆方向の反応も同様に起こりやすいはずである。このマイクロ可逆性の原理によって、解離吸着反応には、並進エネルギーが最も有効で、振動エネルギーは並進エネルギーほど有効ではないことなどがわかった。

3.3 Eley-Rideal 反応

最近になって、気相から原子が基板に吸着しないで、固体表面上に吸着した原子・分子に直接的に衝突して反応生成物を生ずるという例が見出されてきたのでこれについて述べよう。

3.3.1 $\text{H}(\text{D}) + \text{D}(\text{H})/\text{Cu}(111) \rightarrow \text{HD}(\text{g})^{14)}$

まず、重水素原子 D と Cu(111) 面上に吸着した水素原子 H との反応、およびその同位体反応



について述べる。これによると、生成物の散乱角度分布は、原子の衝突エネルギーには依存しないで、Cu(111) 面の法線方向に対してほぼ対称である。さらに、生成した HD 分子の平均エネルギーは、反応熱 2.1 eV の約半分で、D 原子の反応では約 1.1 eV で (図 6 参照)、H 原子の反応では 0.8 eV である。これらは、D 原子ビーム中に不純物として存在する HD が散乱されたものの並進

エネルギー 0.45 eV よりも高い。ただし、角度分布は、 $\text{H} + \text{D}/\text{Cu}(111)$ の反応で $\cos^3 \theta_f$ をもち、 $\text{D} + \text{H}/\text{Cu}(111)$ では $\cos^3 \theta_f$ と広がっている。このようにして検出された HD 分子は、つぎのような理由でこの反応は E-R 機構で進んでいると Rettner はいつている。1) 実験を行った表面温度 (100 K) では、吸着した原子同志から HD 分子は脱離しない。2) HD 分子の強度は、最初に吸着していた D または H 原子の強度に比例する。3) D 原子が衝突するか、または H 原子が衝突するかによって、生成物である HD 分子の角度分布も速度分布も異なる。

3.3.2 $\text{H} + \text{Cl}/\text{Au}(111) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})^{15)}$

Rettner と Auerbach は、Au(111) 面上に吸着した Cl 原子とパルス H 原子線との反応によって生成した HCl 分子の TOF スペクトルおよび角度分布を、衝突エネルギーおよび表面温度の関数として測定した。表面が室温程度では、平均の並進エネルギーが約 0.6 eV である速い成分と、表面温度と等しい並進温度をもつ Maxwell-Boltzmann 分布で表わされる遅い成分とからなる。速い成分は、きわめて鋭い角度分布をもち (図 7 参照)、速度分布も角度分布も、H 原子の平均エネルギーによって微妙に変わる。また遅い成分は、 $\cos \theta_f$ の角度分布をもつ。この反応系では、一部は直接 (E-R) 機構によって進み、残りは吸着 (L-H) 機構によって進むと説明している。

さて、上記のいずれの反応も発熱性は高いから、反応断面積は高いことが期待され、その意味では、このタイプの直接反応は見えて当然なのである。

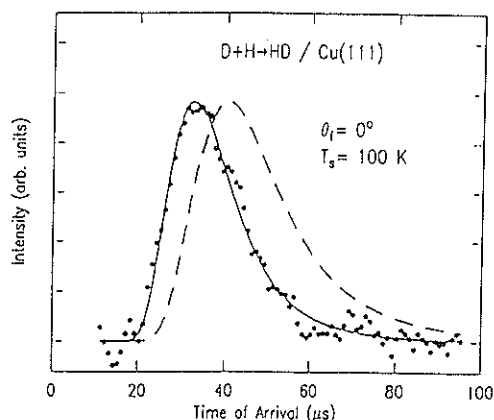


図 6 反応 $\text{D} + \text{H}/\text{Cu}(111) \rightarrow \text{DH}$ によって生成した DH 分子の TOF 分布
Cu の表面温度は 100 K, D 原子線の入射角および並進エネルギーは、それぞれ $\theta_i = 60^\circ$, 0.33 eV。切れ線は、平均並進エネルギー 0.45 eV をもつ散乱 HD 分子の TOF 分布の計算値¹⁴⁾

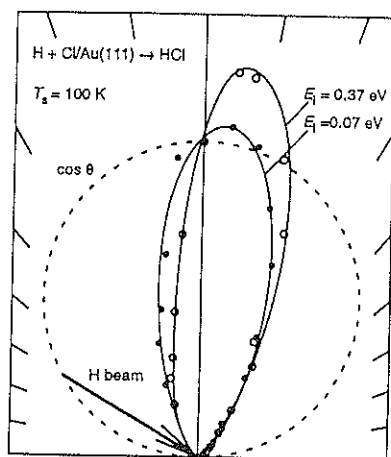


図 7 反応 $\text{H} + \text{Cl}/\text{Au}(111) \rightarrow \text{HCl}$ によって生成した HCl 分子の角度分布の極座標プロット
表面温度 $T_s = 100 \text{ K}$, 分子線の入射角 $\theta_i = 60^\circ$
●および○は、それぞれ H 原子の平均並進エネルギーが $E_i = 0.07 \text{ eV}$, 0.37 eV のときのデータ
点線：比較のために示した $\cos \theta$ 分布^{15a)}

3.3.3 $O + CO/Pt(111) \rightarrow CO_2(g)^{16)}$

さらにもう一つの系は、90K に冷却された Pt(111) 面に化学吸着した CO 分子に、マイクロ波放電によって作った O 原子線との反応によって生成脱離した CO_2 の角度分布および速度分布とを求めた¹⁶⁾。共吸着した O 原子と CO 分子との反応は、90K では起こらない。したがって、これらの理由から、Mullins らはこの反応は E-R 機構で進んでいるとしている。しかし、前駆体として表面に弱く結合した O 原子が反応している可能性もあり、直接的機構で進むという確証にはならないと思われる。むしろ、気相の CO 分子が表面吸着原子に衝突して直接的に生成物ができるといふ例があれば面白いと思われる。

文 献

- 1) 正嶋宏祐：“第 4 版 実験化学講座 8. 分光 III” (丸善, 1993) p. 125.
- 2) H. Pauly : “Atomic and Molecular Beam Methods” **1** (ed. by G. Scoles, Oxford University Press, 1988) p. 83.
- 3) W. R. Gentry : “Atomic and Molecular Beam Methods” **1** (ed. by G. Scoles, Oxford University Press, 1988) p. 54.
- 4) H. Pauly : “Atomic and Molecular Beam Methods” **1** (ed. by G. Scoles, Oxford University Press, 1988) p. 124.
- 5) D. J. Auerbach : “Atomic and Molecular Beam Methods” **1** (ed. by G. Scoles, Oxford University Press, 1988) p. 363.
- 6) D. J. Auerbach : “Atomic and Molecular Beam Methods” **2** (ed. by G. Scoles, Oxford University Press, 1992) p. 444.
- 7) C. T. Rettner, J. Kimman and D. J. Auerbach : J. Chem. Phys. **94**, 734 (1991).
- 8) S. T. Ceyer : Ann. Rev. Phys. Chem. **39**, 479 (1988).
- 9) P. M. Holmblad, J. Wambach and I. Chorkenkov : J. Chem. Phys. **102**, 8255 (1995).
- 10) I. Chorkenkov, I. Alstrup and S. Ulmann : Surf. Sci. **227**, 291 (1990).
- 11) D. J. Auerbach, C. T. Rettner and H. A. Michelson : Surf. Sci. **283**, 1 (1993).
- 12) C. T. Rettner, D. J. Auerbach and H. A. Michelson : Phys. Rev. Lett. **68**, 1164 (1992).
- 13) H. A. Michelson, C. T. Rettner, D. J. Auerbach and R. N. Zare : J. Chem. Phys. **98**, 8294 (1993).
- 14) C. T. Rettner : Phys. Rev. Lett. **69**, 383 (1992).
- 15) a) C. T. Rettner and D. J. Auerbach : Science **263**, 365 (1994), b) C. T. Rettner : J. Chem. Phys. **101**, 1529 (1994).
- 16) C. B. Mullins, C. T. Rettner and D. J. Auerbach : J. Chem. Phys. **95**, 8649 (1991).