

分散型軟 X 線吸収分光法による表面化学反応追跡

近藤 寛	東京大学大学院理学系研究科化学専攻 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
中井郁代	分子科学研究所分子スケールナノサイエンスセンターナノ光計測研究部門 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町西郷中38
長坂将成	東京大学大学院理学系研究科化学専攻 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
雨宮健太	東京大学大学院理学系研究科化学専攻 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1
太田俊明	立命館大学 COE 推進機構 SR センター 〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1

要旨 分散型軟 X 線吸収分光法（エネルギー分散型表面 XAFS 法）を用いて、反応が進行する表面における吸着種の物質変化を実時間で追跡した。ミクロスコピックな素過程と相互作用を考慮したモンテカルロシミュレーションとの比較や、反応中間体の分光学的同定を通して、表面反応機構を調べる強力なツールになる。ここでは、このようなアプローチによって新たに見いだされた表面化学反応の重要な特徴を紹介する。

1. 放射光軟 X 線による表面化学

1.1 静的表面構造から動的表面過程へ

放射光が物質科学にとって極めて重要なツールの一つになってすでに30年近い年月が経とうとしている。一口に放射光と言っても、その用いられ方は波長領域によって異なっている。特に波長の長い軟 X 線は軽元素の K 殻励起に用いられるが、その緩和過程は Auger 電子放出が支配的になるため、Auger 電子収量による吸収スペクトルがよく測定される。固体試料に対する電子収量測定は自ずから表面敏感になるために、軟 X 線吸収分光は表面化学にとって非常に重要な役割を果たしてきた。表面化学において、固体表面への吸着種として注目されるものの多くは C, N, O, S などの軽元素からなる分子であるため、そのような分子の構成元素を元素選択的かつ表面敏感に捉えられる電子収量軟 X 線吸収分光は表面化学に極めてマッチングの良い手法である。

表面化学に用いられる軟 X 線吸収分光の代表的なものは、Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) や Surface Extended X-ray Absorption Fine structure (SEXAFS) など、いわゆる“表面 XAFS”と呼ばれる手法であるが、これまでのこれらの手法の使われ方を眺めてみると、吸着分子の配向や吸着サイトに関する局所構造を正確に決定することに威力を発揮してきたと言える。長距離秩序がない吸着系や、長距離秩序はあっても回折手法による解析が困難な吸着系の場合には、構造情報を得られるほとんど唯一の表面構造解析手法として表面 XAFS は貴重な手法である。しかし、近年、表面化学の興味の中

心は静的な表面構造から動的な表面過程に急速にシフトしており、放射光の高輝度化や検出技術の高度化などの技術的進展と相まって、軟 X 線吸収分光による表面の動的過程の研究への展開が求められていた。

1.2 分散型軟 X 線吸収分光法

軟 X 線吸収分光を動的過程に適用するうえで大きな障害になったのは、その時間分解能の悪さであった。定量的解析が可能なスペクトルを一つ得るのに、NEXAFS でも数分、SEXAFS では数時間もの時間を要するので動きのある系を調べるのは困難である。しかし、後述のように、エネルギー分散光を用いることで、NEXAFS ならば秒オーダーまで時間分解能を上げることが可能になった。秒オーダーでスペクトルを測定できれば、表面反応のキネティクスをモニターし、定量的解析を行うことが可能であると考えた。表面反応は基板温度やガス圧を調整することによって、比較的容易に反応時間スケールをコントロールできるからである。問題は、エネルギー分散光を照射したときの各波長ごとのレスポンスをどのように分けて記録するかであるが、異なる波長が照射されているそれぞれの場所からの Auger 電子をそれが放出された場所を見分けながら検出できる空間分解型電子エネルギー分析器を用いることによって解決することができた。この電子エネルギー分析器の空間分解能が分散型スペクトルのエネルギー分解能を決めることになるが、従来の分光器を掃引する方法で得られたスペクトルと同等のエネルギー分解能が得られる条件で、数十倍から百倍程度の速さでスペクトルを得られるようになった。この手法の開発については、すでに本誌で

紹介しているので、詳細についてはそちらを参照されたい¹⁾。

1.3 表面反応への新しいアプローチ

表面の動的過程の中で表面反応はその代表的なものの一つである。しかし、様々なタイプの化学反応の中で表面反応は特異的である。表面反応の多くは不均一触媒に関わる興味から研究されているが、これらの触媒の多くは固体担体に担持された金属微粒子や酸化物微粒子であり、サイズ、構造、組成などについて分布を持つため、反応場が様々であり、気相反応のように一様に進む反応系ではない。単結晶表面を用いた表面反応の研究も行われてきたが、単結晶表面全体で同じイベントが一様に起こっているという仮定が必ずしも妥当でない場合が多い。ミクロの目で見ると、表面種の分布は一様ではなく、それが時間発展し反応サイトが変化する様子が見られる。表面種の分布の不均一性は表面種間の相互作用や基板表面との相互作用による本質的なものであり、気相反応にはない表面反応の特徴の一つである。

このような表面反応の著しい特徴は、主に顕微鏡的手法によって明らかにされてきたが、顕微鏡的手法にも弱点がある。化学種の識別能や検出能に制約があるため、表面に存在するすべての化学種を捉えられない可能性がある。また、限られた観察視野で見られた変化が表面全体で起こっている現象であるかどうかは確実ではない。このような顕微鏡的手法と相補的なのが表面分光法である。表面分光法で反応追跡する場合に有用な点は、化学種の識別能・検出能に加え、表面種の物質量を定量的に求められる能力である。軟 X 線吸収分光法は上で述べたような局所構造解析手法としての能力の他に、表面化学種を見分けながらその物質量を精度よく定量できる。単結晶表面における化学反応を物質量変化として追跡できれば、気相反応と同様に速度論的解析を行うことができる。気相反応と違う点は、顕微鏡的手法によってミクロスコピックな反応場の直接観察に基づく反応モデルが構築できる点である。このようなミクロスコピックな不均一性と構造(変化)に基づいて物質量変化の解析を行えば、ミクロスコピックな反応モデルを検証することができる考えた。

そこで、我々は分散型軟 X 線吸収分光を用いて表面反応の速度論的解析を行った²⁻⁶⁾。反応に関わる表面物質量の時間変化を測定してみると、表面で起こっているミクロプロセスがその背後に見えてくる。そのミクロプロセスを物質量変化だけから同定することは困難である。しかし、最近では顕微鏡から得られる空間配置についての情報や第一原理計算で得られる吸着種間相互作用を実測の反応速度定数や拡散定数とともに反応シミュレーションに取り入れて、未知パラメーターをほとんど使うことなく物質量の時間変化をシミュレートできるようになった。この物質量変化のシミュレーションと分散型軟 X 線吸収分光から得ら

れる実測の物質量変化を比較することを通して、マクロな物質量変化からミクロな分子プロセスの情報を引き出すことができると考えている。

以下、このようなアプローチによってこれまで研究した表面反応の例を三つ紹介する。具体的には、Pt(111)表面における CO 酸化反応と水生成反応および Rh(111)表面における N+NO 反応である。どれも古くから知られる触媒反応のモデル反応である。前者二つについては走査型トンネル顕微鏡 (STM) による詳細な研究報告があり、これに基づいた反応シミュレーションとの比較を行った。比較を通して、吸着種の集団としての振舞が表面反応に決定的な影響を与えていることが明らかになった。三つ目の反応については、顕微鏡による研究例がないのでシミュレーションとの比較は行わなかったが、分散型軟 X 線吸収分光による速度論的解析に加えて、反応進行中に現れる過渡的中間体を直接分光学的に捉えることによって、この手法が反応メカニズムの解明に大きく貢献できる例として紹介する。

2. Pt(111)表面における CO 酸化反応^{2,3)}

Pt 表面上の CO 酸化反応は、最も単純な触媒反応のひとつであり、1920年代の Langmuir による研究以来、その機構に関する研究が長く行われてきた。Pt(111)表面上に吸着した原子状酸素は、引力相互作用により、アイランド構造を形成する。この表面に CO を導入すると、CO₂ が生成し、気相に脱離するが、この反応がアイランドのどの部分から起こるのかということについて、古くから論争があった。近年の STM を用いた研究により、CO がほぼ表面を埋め尽くすまで反応が開始しない「誘導期」が見られ、その後原子状酸素のアイランド構造の縁で反応が選択的に進行することが示された⁷⁾。同時に、アイランドの間を拡散する孤立原子の姿が STM によって捉えられているが、運動している吸着種の挙動を STM で完全に捉えることは困難であり、これらの反応への関与は明らかにされなかった。そこで、分散型軟 X 線吸収分光を用いてこの反応を定量的に追跡し、吸着種の配置と反応性の関係の理解を試みた。

最初に清浄化した Pt(111)表面に低温で分子状酸素を吸着させ、これを加熱することで、原子状酸素吸着表面を得た。この表面を一定温度に保ち、CO ガスを一定圧で供給しながら、酸素 K 吸収端 (O-K) NEXAS を 37 秒ごとに測定した。測定は、定量性の高い、55度の入射角で行った。Fig. 1 に得られるスペクトルの例を示す。このとき表面温度は 252 K、CO の圧力は 5×10^{-10} Torr であった。530 eV のピークが原子状酸素に対応し、534 eV のピークが CO π^* レベルのものである。CO の吸着が進行するに伴い、原子状酸素が減少しているのが分かる。1 つ 1 つのスペクトルに対し、O、CO それぞれが飽和吸着した表面の

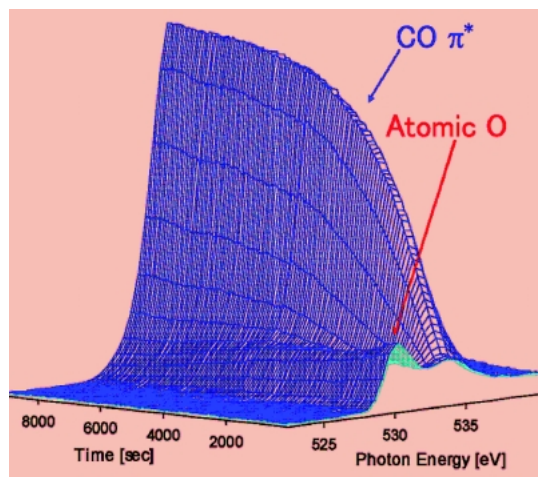


Fig. 1 A typical series of O-K NEXAFS spectra in the dispersive mode during the titration of an O overlayer with CO on Pt (111) ($T=252$ K, $P_{\text{NO}}=5 \times 10^{-10}$ Torr).

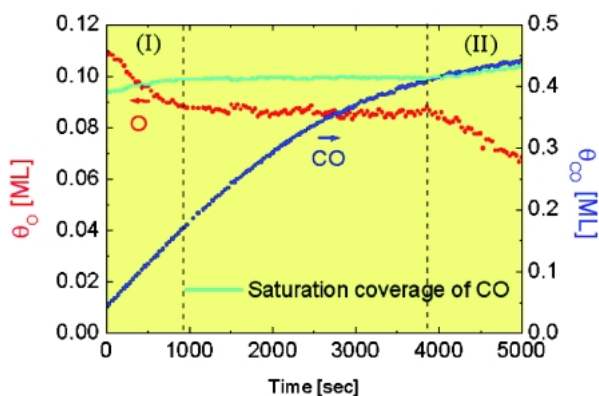


Fig. 2 Time evolution of coverages of O and CO under $T=252$ K, $P_{\text{CO}}=5 \times 10^{-10}$ Torr. The solid line indicates the saturation coverage of CO.

スペクトルを基準にカーブフィットを行い、それぞれの吸着種の時間変化を求めた。

Fig. 1 に対応する被覆率の時間変化のプロットを Fig. 2 に示す。反応は 2 段階で起こっており、間に長い誘導期が見られる。反応過程 (II) は、STM で見られたアイランドの縁から進行する反応に対応する。誘導期も STM でみられたものに対応すると考えられるが、初期の反応過程 (I) は、STM では見られなかったものである。様々な条件での実験結果を比較検討した結果、STM では明確には捉えられない、アイランドの間で孤立している酸素原子の反応が反応過程 (I) であることが分かった。

このように、孤立酸素原子とアイランドの縁の酸素原子が明確に異なる反応性を示し、両者が誘導期を挟んで順に進行する機構を確認するため、また吸着種間相互作用の寄与を調べるため、Kinetic Monte Carlo (KMC) 法に基づく反応シミュレーションを行った。KMC 法は多粒子系の時間発展を確率論的にシミュレーションする方法で、それぞ

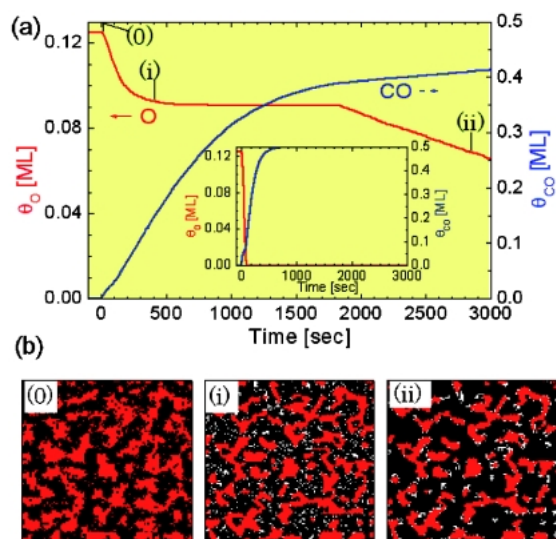


Fig. 3 (a) Variation of θ_{O} and θ_{CO} from kinetic Monte Carlo simulation for the reaction ($P_{\text{CO}}=1 \times 10^{-8}$ Torr and $T=240$ K). (b) Spatial distributions of reactants and reaction sites obtained from simulations for $100 \times 100 p(2 \times 2)$ lattice points. Red points represent O atoms and white points indicate the positions where the reaction has occurred just after the preceding frame. CO molecules are omitted. Each frame (0-ii) corresponds to the spatial distribution at each time indicated in (a).

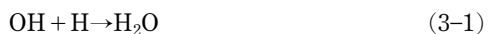
れの素過程がアレニウス式に基づく遷移確率で起こると仮定する。粒子が関わる素過程を正しく記述すれば正しい時間発展を与える。これまで、表面科学の分野では、金属薄膜のエピタキシャル成長、分子の吸脱着・拡散・反応における粒子配置の予測や実験結果の解釈に用いられている⁸⁻¹²⁾。方法の詳細は文献を参照していただくとして、このシミュレーションで考慮した点をまとめると、素過程として CO の吸着・脱離・拡散、酸素の拡散、CO 酸化反応 (I および II) を考慮し、吸着種間相互作用として酸素間引力相互作用と酸素-CO 間反発相互作用を考慮した。さらにここでは次の二つの点を仮定した。一つは CO 吸着に伴う酸素の凝集効果、もう一つは反応過程 (II) が CO 飽和を要する点である。Fig. 3 に、このような枠組みの下で行ったシミュレーションの結果を示す。(a) が被覆率の時間変化を示すが、誘導期を挟んで 2 つの反応過程が進行する様子が再現されている。(b) の図は反応中の表面酸素原子の空間分布 (赤い点) と反応が起こった点 (白い点) を示しているが、反応サイトがアイランドの間の孤立したサイトからアイランドの縁へと切り替わるのが分かる。

Fig. 2 で興味深い点は、孤立酸素原子の反応である反応過程 (I) が、酸素原子が大量に残っているにもかかわらず、途中で停止してしまっていることである。反応で孤立酸素原子が消費されると、アイランド部分から新しい孤立原子が供給されて孤立酸素原子の反応はいつまでも続くことが期待されるが、実験結果はそうならない。CO の吸着が進行することにより、アイランドの縁から新たな孤立原

子が供給されなくなり、孤立酸素原子がアイランドに凝集される効果があると考えられる。この効果をシミュレーションから取り除くと、すべての酸素原子が過程 (I) によって素早く消費される [Fig. 3(a) 挿入図]。このことより、CO 吸着に誘起される孤立酸素原子のアイランドへの凝集が反応サイトを決めるのに重要な役割を果たしていることが分かる。もう一点興味深いのは、アイランドの縁の反応の開始点である。Fig. 2 で、実線で吸着しうる CO の飽和吸着量を示したが、過程 (II) の反応は、表面の CO が飽和吸着に達してはじめて開始している。つまり、アイランドの縁での反応経路が、CO 飽和により初めて開かれる反応経路であることが示唆される。この点をシミュレーションの仮定から除くとやはり実測を再現できない。CO 飽和相と酸素アイランドの境界という特殊な場ができて初めて反応に至るサイトに CO がアクセスできるようになると考えられるが、そのマイクロメカニズムは単なる二粒子間相互作用だけでは説明できない吸着種集団の多体効果が重要な可能性もあり、今後の課題である。

3. Pt(111)表面における水生成反応^{4,5)}

Pt 表面上の水生成反応も古くから知られている触媒反応である。この反応機構を解明するために、Pt(111)表面上に酸素原子が吸着した表面を作成し、その表面に水素を流すことにより水を生成する方法で多くの研究が行われてきた。しかし、完全に反応機構が明らかになっていない。その理由として、この反応が水の脱離温度 (170 K) 付近で不思議な振る舞いをするものがあげられる¹³⁾。温度を下げると反応速度が遅くなり、170 K 付近でほとんど進行しなくなるが、それよりさらに低温になると反応が再び進行するようになる。最近、Sachs らは STM によりこの低温領域において水生成反応を観測した¹⁴⁾。それにより OH のドメインが酸素原子を侵食しながら進行し、そのドメインの後ろに H₂O のアイランドを生成することを確認し、以下に示す水の自己触媒反応とする反応機構が提案された¹⁵⁾。



反応(3-1)で OH から生成した H₂O が、反応(3-2)により OH に変化するように、2つの素過程のサイクルにより反応が進行する。このサイクルは酸素原子の吸着した表面に残留ガス中の H₂O が吸着することにより始まる。

以上のように STM により得られた水生成反応中の局所的な表面の様子から、反応モデルが提案された。しかし OH のドメインはメソスコピックスケールで表面全体を広がっていくため、表面全体で反応の様子がどうなっているかを知る必要がある。また STM はどの化学種が表面に分

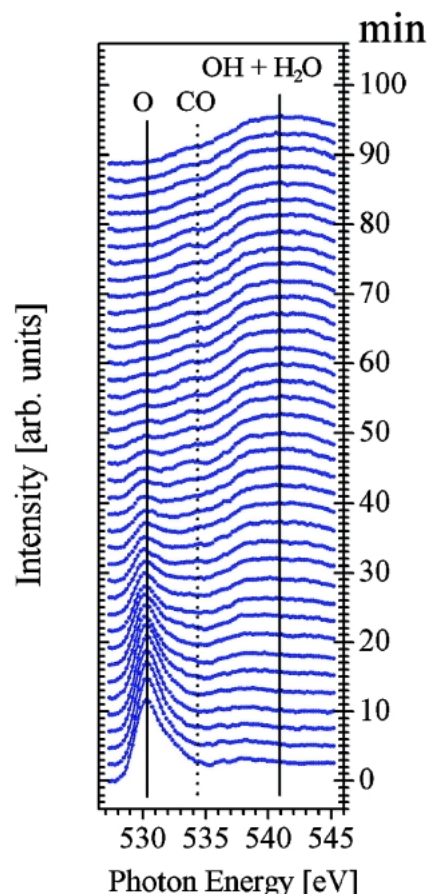


Fig. 4 O-K edge NEXAFS spectra at normal incidence as a function of time, obtained during exposing to H₂ (5.0×10⁻⁹ Torr) at 130 K. Each spectrum was obtained every 35 seconds and some selected spectra are shown.

布しているか直接知ることができない。このような理由から、水生成反応の反応機構を知るには反応中のマクロスコピックな被覆量変化を求める必要がある。過去に被覆量変化を求める試みが多数行われているが、反応中の O, OH, H₂O の被覆量変化を同時には求められてはいない。

そこで時間分解 NEXAFS により水生成反応中の O, OH, H₂O の被覆量の時間変化を求めることを試みた⁴⁾。また得られた被覆量変化から反応機構を検証するため、KMC 法による反応シミュレーションを行った⁵⁾。

まず清浄化した Pt(111) 表面に 120 K で酸素を 30 L 流し、240 K に昇温することにより、Pt(111) 表面に酸素原子が吸着した構造を作成した。そしてその表面に 130 K で水素を 5.0×10⁻⁹ Torr の圧力で流すことにより、水を生成させた。以上の反応中の O, OH, H₂O の被覆量変化を、直入射条件の O-K NEXAFS スペクトルの経時変化から求めた。直入射条件では通常は吸着種の配向変化の影響を受けやすいが、この系では吸着サイトと分子間の水素結合の関係によって、周りの環境によらず OH, H₂O とも一定の配向をとることから¹⁶⁾、化学種の区別を優先してこの入射条件を選んだ。Fig. 4 に水生成反応中の NEXAFS ス

ペクトルの時間変化を示す。水素を流すことにより、530 eV 付近に存在する O のピークが減少し、540 eV 付近に存在する OH と H₂O のブロードな構造が成長するのが確認された。ここで残留ガス中の CO が反応中表面に少量吸着するが、CO は他の化学種に影響を与えないので、その寄与をスペクトルから取り除いた。

この NEXAFS スペクトルから化学種の被覆量を見積もるわけであるが、O, OH, H₂O の標準 NEXAFS スペクトルでフィッティングして求める方法を用いた。O については水生成反応前の表面から測定し、H₂O については反応終了後の表面から求めた。反応中間体 OH については、反応(3-2)の O と H₂O の反応から得た。OH は O の飽和吸着した表面に 130 K で H₂O を 5 L 流した後、175 K に昇温することにより調製した。これにより、OH と H₂O の比が 2 : 1 の共吸着層 (OH_x) が得られる¹⁷⁾。ここで OH_x と H₂O の NEXAFS のピーク位置は非常に近いが¹⁸⁾、NEXAFS は化学種によりそのピークの形状が異なるため、二つの寄与を分けることができた。OH_x は OH と H₂O が 2 : 1 の比のため、そこから OH と H₂O の被覆量を計算した。以上の操作を反応中の NEXAFS スペクトルでそれぞれ行うことにより、反応中の O, OH, H₂O の被覆量変化を求めた。Fig. 5(A) に得られた化学種の被覆量変化を示す。反応は 80 分で終了し、OH が最大で 0.04 ML 存在することが分かった。また反応には 3 つの過程が存在することが明らかになった。まず反応が進行しない誘導期 (I) となり、次に O が減少しながら OH と H₂O が生成する過程 (II) が続き、最後に O がない状態で OH から H₂O に変化する過程 (III) となる。

実験により反応中の化学種の被覆量変化が得られたので、次に KMC シミュレーションを行うことにより、水生成反応の機構を検証した。計算は周期境界条件を備えた 1000 × 1000 六角格子を用いた (280 nm × 280 nm)。初期条件として、酸素原子が (2 × 2) の構造で 0.25 ML 吸着した表面に、水を 0.001 ML だけ表面の 1 箇所に吸着させた。この表面に 130 K で水素を 5.0 × 10⁻⁹ Torr の圧力で流した。素反応(3-1)、(3-2)の反応速度定数については、我々の NEXAFS 実験により個別に決定した。水素原子は fcc hollow site に解離吸着し、拡散が速いので吸着後は表面上にランダムに分布させた。O と OH はこの温度領域では拡散しないが¹³⁾、H₂O の拡散は他の過程より 2 桁以上大きくなる (130 K で 38.0 nm s⁻¹)¹⁵⁾。また H₂O 同士の相互作用は水素結合により非常に強い¹⁶⁾。そのため今までモンテカルロ法を水生成反応に適用することができなかった。本研究では、H₂O を 0.1 秒ごとに拡散距離の範囲内でメトロポリスの方法¹⁹⁾により拡散させることにより、水の拡散を取り扱った。H₂O と表面吸着種の相互作用は DFT 計算の値を用いた¹⁶⁾。また近年の DFT 計算から表面上の OH と H₂O の間でプロトン移動が起こることにより、OH と H₂O の位置が入れ替わることが示唆され

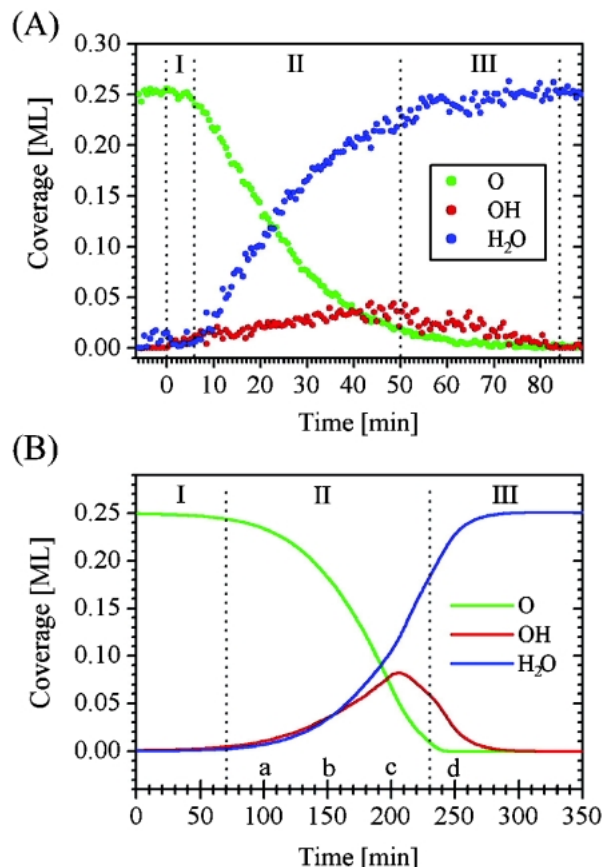


Fig. 5 (A) Coverages of O, OH, and H₂O as a function of time observed by time-resolved NEXAFS spectroscopy. The surface was exposed to hydrogen gas (5.0×10^{-9} Torr) at 130 K. (B) Coverage of O, OH, and H₂O calculated by kinetic Monte Carlo simulation. The reaction condition is the same as that in the experiment.

ている²⁰⁾。本研究では OH と H₂O の組を 50% の確率で入れ替えることにより、この効果を取り扱った。

シミュレーションにより得られた O, OH, H₂O の被覆量変化を Fig. 5(B) に示す。得られた被覆量変化は実験 (Fig. 5(A)) で確認された 3 つの過程を定性的に再現していることが分かる。しかし詳細を見ると、計算の反応終了時間が 300 分後であり、実験と比較してかなり長い。また過程 (II) における O の吸着量変化が上に凸の形状をしているが、実験では下に凸の形になっている。原因として、最初に吸着する H₂O の分布状態やその量などの初期条件が異なっている可能性や、用いている分子間相互作用の DFT 計算値の問題などが考えられる。

次に水生成反応中の表面の様子を Fig. 6 に示す。表面のサイズは 280 nm × 280 nm である。水素を流すと、STM で観察されたように¹⁴⁾、OH と H₂O の混合したドメインが O を侵食しながら進行していく様子が得られた。このドメインの速度はほぼ一定で、STM で観測された速度より少し遅い。またドメインの幅は一定で、幅の大きさは STM の結果とほぼ一致している。得られたドメインを詳

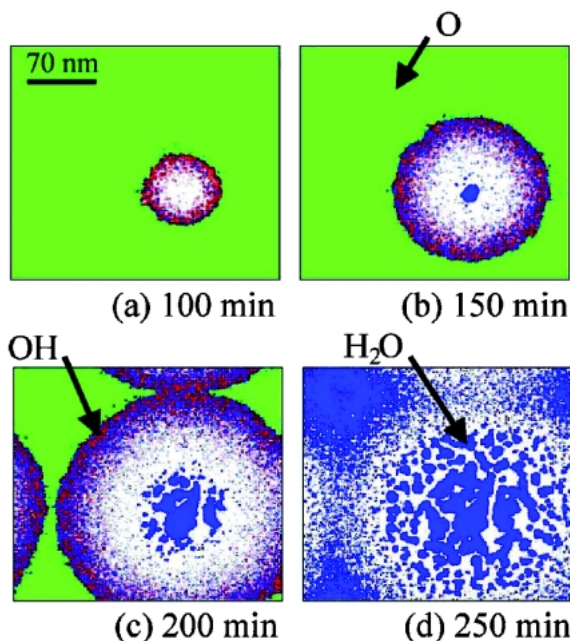


Fig. 6 Series of the surface images at the moments marked in Fig. 5 (B) calculated by kinetic Monte Carlo simulation. The size of the images is 280 nm × 280 nm. Green spots represent O, red spot OH, blue spot H₂O. There is no adsorbed species in the white region.

細に調べた結果、OH と H₂O が $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造をとり、OH と H₂O が交互に存在するハニカム構造をとることが分かった。この結果は過去の実験結果で得られたドメインの最安定構造と一致する¹⁷⁾。以上の様子から、先ほどの3つの過程の詳細が明らかになった。過程 (I) では反応(3-1)と(3-2)の自己触媒サイクルが効果的に進行しないため、被覆量がほとんど変化しない。過程 (II) においてはO上をOHとH₂Oのドメインが進行するため、自己触媒サイクルに必要な化学種が豊富となり、被覆量変化も大きくなる。過程 (III) はドメイン同士が衝突して大きなドメインを形成し、その内部でOHがH₂Oに変化する。

最後にプロトン移動の役割を調べるために、プロトン移動を考慮しないシミュレーションを行った。この結果得られた表面はSTMで観測された描像とは一致しないことが分かった。このことから反応(3-1)と(3-2)の自己触媒サイクルを回すものとして、H₂Oの拡散に加えて、H₂OとOHの間のプロトン移動が反応フロントへH₂Oを供給するうえで重要な役割を果たしていることが示唆された。

4. Rh(111)表面における N+NO 反応：NO ダイマー中間体の寄与⁶⁾

NO分子が関わる様々な生化学的反応、合成反応、表面反応などにおいて、NOダイマーが中間体として重要な役

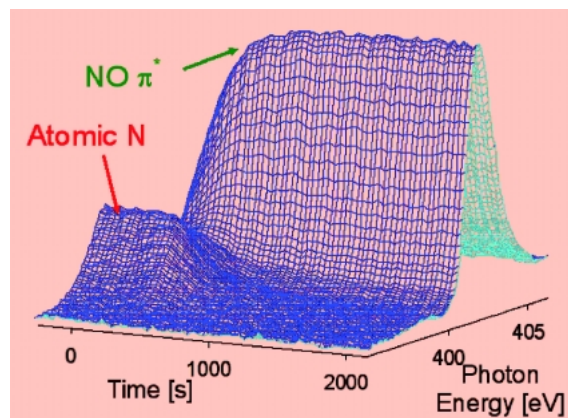


Fig. 7 A typical series of N-K NEXAFS spectra in the dispersive mode during the titration of an N overlayer with NO on Rh (111) ($T=120$ K, $P_{\text{NO}}=5 \times 10^{-9}$ Torr).

割を果たすことが示唆されてきた。NOモノマーは非常に安定な分子であるため、ダイマーが特異な反応性を示す機構を探ることは興味深い。例えば最近の分子軌道計算で、NOによる有機分子の酸化反応、ニトロソ化反応において、ダイマーが関与すること、さらにダイマーが反応分子中の芳香環によって安定化されることが示された²¹⁾。しかし、NOダイマーが反応に関与する姿を直接捉えた研究例はこれまでにほとんどない。反応中間体として働くNOダイマーを分光学的手法で直接捉えることができれば、反応機構を理解するのに大きな助けとなるだろう。我々は、Rh(111)表面におけるN+NO反応に注目し、NEXAFSを用いて反応を追跡した。NOダイマーが反応中間体となることを速度論的解析および直接観測により明らかにした。この反応は、NO_x還元触媒との関連においても重要である。

まず、清浄化したRh(111)表面に原子状窒素を約0.2 ML吸着させ、一定温度に保った表面にNOガスを一定圧で導入した。ガス導入中、13秒ごとにN-K吸収端NEXAFSを55度入射で測定した。Fig. 7にスペクトルの時間変化の例を示す。基板温度は120 K、NOガスの圧力は 5×10^{-9} Torrであった。399 eVのピークが原子状窒素のものであり、402 eVの強いピークがNOの π^* ピークである。原子状窒素がNOとの反応で減少していることが分かる。定量的な解析を行うために、表面吸着種の被覆率の時間変化を、カーブフィット解析により求めた。Fig. 7に対応する解析結果が、Fig. 8(b)である。

原子状窒素の減少速度から反応速度定数 $k' (-d\theta_N/dt = k'\theta_N)$ を求め、反応温度に対してプロットしたものがFig. 9である。これを見ると、反応が3つの領域に分けられることが分かる。100 K以下の領域Iおよび370 K以上の領域IIIでは、温度に対して反応速度が正の傾きを持つが、領域IIでは負の傾きをもっている。Fig. 8にまとめたようにN-K NEXAFSスペクトルの様相もそれぞれの領域で

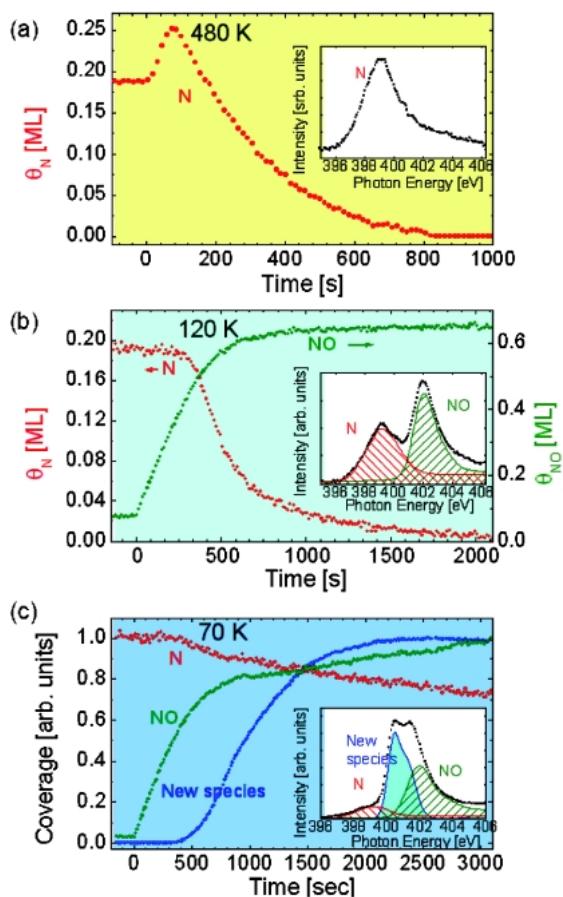


Fig. 8 Time evolution of the coverages of N and NO (θ_N and θ_{NO} , respectively) at 480 K (a, Region III), 120 K (b, Region II), and 70 K (c, Region I) at a NO pressure of 5×10^{-9} Torr. The insets show the examples of N-K NEXAFS and curve fitting analyses.

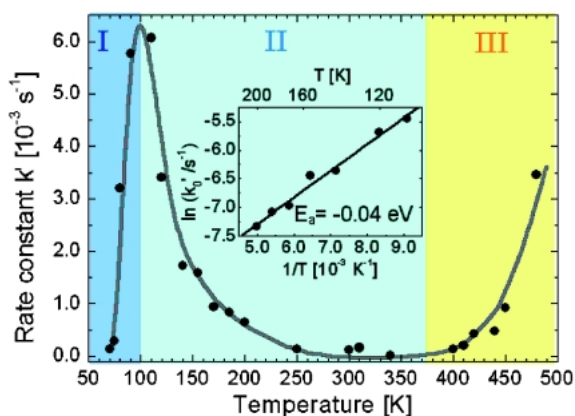


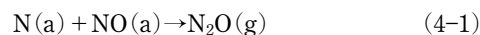
Fig. 9 Temperature dependence of the reaction rate constant k' at an NO pressure of 5×10^{-9} Torr. The gray line is an eye guide. Inset: Arrhenius plot in the Region II.

異なっている。次にそれぞれの領域の反応について考察する。

370 K 以上の領域 III における、代表的なスペクトルと吸着種の被覆率の時間変化を Fig. 8(a) に示す。この温度領

域では、高温のために NO が安定に基板に留まることができず、スペクトル上にも現れていない。NO 導入開始直後、N-O 結合の解離により N 原子が増加したあと、一時的に表面に留まる NO 分子との反応により、単調に減少する。このとき質量分析器で気相生成物を同時に検出したところ、 N_2 が気相に脱離するのが確認された。しかし、N 原子の再結合脱離 [$N(a) + N(a) \rightarrow N_2(g)$] は 500 K 以上の高温でしか起こらず、 N_2O 中間体を経由して N_2 が生成していると考えられる [$N(a) + NO(a) \rightarrow N_2O(a) \rightarrow N_2(g) + O(a)$]。この反応機構は、同じ温度領域での $NO + CO$ 反応において、すでに確認されている²²⁾。

100–370 K の領域 II においては、領域 III と違い、反応中の表面には常に NO が存在する。気相生成物をモニターしたところ、原子状窒素の減少と同じ速度で、 N_2O の脱離が見られた。一方、O-K 吸収端 NEXAFS を測定した結果、表面に原子状酸素は生成しておらず、領域 III で見られたような、 $N_2O(a) \rightarrow N_2(g) + O(a)$ という分解は起こっていなかった。つまり、領域 II では、



という反応が起こっていると考えられる。

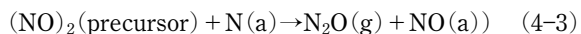
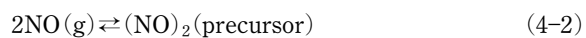
領域 II における大きな特徴は、Fig. 9 で明らかなように、低温ほど反応が速く進行することである。言うまでもなく、これは、通常の前駆体過程とは逆である。Fig. 9 挿入図に、アレニウスプロットを示したが、この傾きから、 -0.04 eV という負の活性化エネルギーが得られた。「負の活性化エネルギー」は、基板に強く結合できない不活性な分子や、precursor と呼ばれる、化学吸着に至る前の基板に緩く束縛された状態にある分子が関与する反応で観測されてきた²³⁾。これらの不安定な吸着状態にある分子が気相に脱離する速度が、それらが反応で消費される速度よりも速ければ、見かけの活性化エネルギーは負となる。この温度領域の反応のもう 1 つの特徴は、Fig. 8 (b) のように、原子状窒素が、NO 導入開始直後から消費され始める訳ではなく、ある程度 NO が表面に蓄積してから消費され始めることである (誘導期)。原子状窒素が反応により減少し始める時間は、NO が表面の空きサイトすべてを埋めた時間にちょうど対応している。つまり、窒素原子と反応しうる NO 分子は、飽和吸着後はじめて生じるものであると考えられる。以上の結果より、反応に関与する NO 分子は、extrinsic precursor と呼ばれる、すでに化学吸着した層の上に緩く束縛された状態にあることが示唆される。この extrinsic precursor の気相への脱離速度および反応速度が、吸着速度よりも速いため、表面に滞在する寿命が短く、反応中の NEXAFS スペクトルには現れていない。

では、extrinsic precursor とは実際にどのようなものなのか。基板温度をさらに下げていくと、precursor の脱離速度、反応速度ともに遅くなる。そのような条件では、

precursor 状態の NO が表面上に留まり、スペクトルとして捉えられると期待される。また、反応速度が脱離速度よりも速くなれば、見かけの活性化エネルギーは正に転じるはずである。この状態が Fig. 9 の領域 I に相当し、実際に反応速度定数 k' が温度に対して正の傾きを示すようになっている。この領域で得られるスペクトルと表面吸着種の被覆率の時間変化を Fig. 8(c) に示す。原子状窒素、NO 分子以外に、特徴的なピーク形状をもった新しい成分が見られる。この新成分が生成し始めるのと同時に、原子状窒素が消費され始めていること、この成分が見られる温度領域で、反応速度定数の温度依存性が正になったことから、この新成分が extrinsic precursor 状態の NO であると考えられる。新成分は、 π^* 領域に強い 2 本のピークをもつのが特徴である。NO 分子は不対電子をもっており、低温の凝縮層では N-N 結合を形成してダイマーを作ることが知られている²⁴⁾。Fig. 8(c) の新成分のスペクトルを低温で凝集させたダイマー多層吸着相のものと比較すると、極めてよく似ていることが分かった。つまり、extrinsic precursor は、NO ダイマーと考えてよい。

では次に、precursor 状態にある NO ダイマーは、反応においてどのような役割を果たしているのか。つまり、直接窒素原子と反応するのか、あるいは、化学吸着種の相転移を引き起こし、反応に至らせるというように間接的に反応を助けているのか。これを調べるため、同位体を用い、気相生成物の組成を調べる実験を行った。まず表面に ^{14}N と ^{14}NO を化学吸着させ、ここに ^{15}NO ガスを流しながら、気相に生成する N_2O の分子量を質量分析器で調べた。結果を Fig. 10 に示す。 $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ のみが選択的に生成し、 $^{14}\text{N}_2\text{O}$ は生成していない。つまり、気相から導入された NO に由来する NO ダイマーが直接反応していると考えられる。化学吸着した NO は反応に関与しない。

以上より、領域 I, II における化学反応式は、(4-1) のような単純なものではなく、



と書かれることが分かった。化学吸着した NO は、反発相互作用のために窒素原子に近づけず、反応しないと考えられる。高温のために拡散が活発になり、反応するようになったのが領域 III である。

領域 I, II における原子状窒素の消費速度 k' は

$$k' = k_{ad} \left(\frac{k_r}{k_r + k_d} \right) \quad (4-4)$$

と書ける。ここで k_{ad} , k^d , k_r は、それぞれ、NO ダイマーの生成-吸着、分解-脱離、反応の速度定数である。領域 II では、反応速度 k_r が分解脱離速度 k_d に比べて無視でき

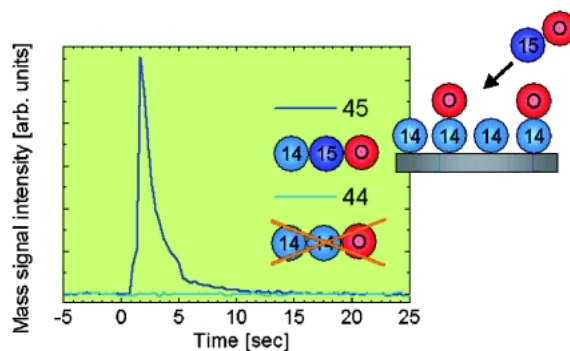


Fig. 10 Time evolution of mass signal intensity of $m/e=45$ ($^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$) and $m/e=44$ ($^{14}\text{N}_2\text{O}$) when the Rh(111) surface covered with chemisorbed ^{14}N and ^{14}NO was exposed to ^{15}NO gas ($T=120$ K, $P_{\text{NO}}=1 \times 10^{-6}$ Torr).

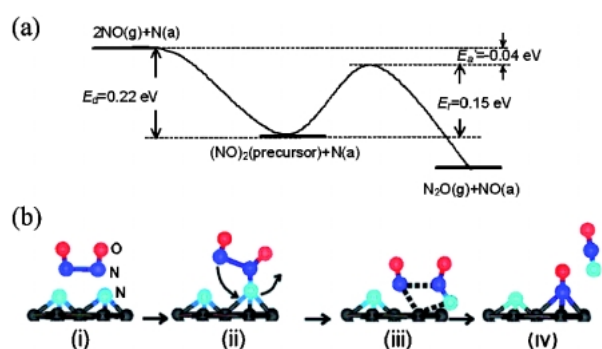


Fig. 11 Experimentally obtained energy diagram for the reaction (a). The errors for E_a , E_r , and E_a' were 0.05, 0.02, and 0.01 eV, respectively. Proposed microscopic reaction mechanism (b).

るほど小さいため、式(4-4)は次のように近似される。

$$k' \approx k_{ad} \frac{k_r}{k_d} \quad (4-5)$$

一般に物理吸着の活性化エネルギーは無視できることから、 k_{ad} は温度に対して定数であるとみなすことができるので、さらに(4-5)式は次のように書ける。

$$k' = k_{ad} \frac{v_r}{v_d} \exp \{ -(E_r - E_d) / RT \} \quad (4-6)$$

ここで、 v_r , v_d と E_r , E_d は、それぞれ対応する前指数因子と活性化エネルギーを表す。式(4-6)より、Fig. 9 の挿入図のアレニウスプロットで得られた領域 II の見かけの活性化エネルギー $E_a' = -0.04$ eV は、 $E_r - E_d$ に相当する。Fig. 11(a) は、実験から得られたエネルギーダイアグラムである。 E_d は NO ダイマーの分解-脱離速度から、 E_r は領域 I での原子状窒素の消費速度から求めた。3 つの値が誤差の範囲で整合していることから、反応式(4-2)、(4-3)

の反応モデルの妥当性が支持される。このように extrinsic precursor が直接反応に寄与する例は非常に珍しい。

以上、Fig. 11 のように、extrinsic precursor 状態にある NO ダイマーが直接原子状窒素と反応し、 N_2O を生じるとい機構が明らかになったが、原子レベルでの反応機構は今回の実験結果からは分からない。しかし、我々は Fig. 11 (b) に示すような機構を考えている。まず、(ii) のように、新しい N-N 結合がダイマーと原子状窒素の間に形成される。最近の計算によって、NO ダイマーは求電子的で、電子密度の大きい原子と容易に結合を形成することが示されており²¹⁾、この機構が支持される。次に、中間体(ii)の末端の NO ユニットが(iii)のように基板に結合した N 原子を置換し、同時にダイマーの N-N 結合が伸びる。遂には、(iv)のように N_2O が放出されると考えている。一時的に物理吸着した NO モノマーも反応に関わる化学種の候補として考えられるが、もしこれが反応しうるのならば、Fig. 8 (b) で見られた誘導期は存在せず、NO 導入開始直後から反応が始まるはずであり、その可能性は排除される。

100 K 以上の温度では、NO ダイマーは安定に基板に捕捉されず、スペクトル中にも現れないにもかかわらず、確かに反応に関与していることが明らかになった。この節の始めに述べたように、NO ダイマーは種々の反応の中間体として提案されている。ダイマーがモノマーよりも高い反応性を示すのは、ダイマーの求電子性と、分子量が増加したことによるファンデルワールス相互作用の増加によると考えられる。今回の結果は、他の NO が関係する反応においても、ダイマーが中間体となっている可能性があることを示唆している。

5. 今後の展望

分散型軟 X 線吸収分光 (エネルギー分散型 NEXAFS) 法による表面化学反応追跡の特徴と三つの研究例を紹介した。前者二つの研究例は、すでに顕微鏡や理論計算による研究が多数行われ、信頼性の高い反応モデルが提案されている系である。このような系に対しては、提案されているミクロスコピックな反応モデルに基づいてシミュレーションを行い、NEXAFS 法によるマクロスコピックな物質質量変化と照らし合わせることを行った。このようなシミュレーションと実験結果の比較から、これまであらわに考慮されることがなかった表面反応種の集団的な配置が反応キネティクスに決定的に重要な影響を与えている証拠を得ることができた。本稿で紹介したようなマクロスコピックな表面キネティクスを調べる手法は、ミクロスコピックな描像を与える顕微鏡や理論計算とともに、今後、表面反応解析の道具として車の両輪ようになっていくと考えられる。その際に、ミクロとマクロの両者をつなぐ反応シミュレーションの役割も極めて重要になってくるであろう。ま

た、三つ目の例では、反応進行中の表面の化学種を分光法で直接的に追跡することによって、顕微鏡ではおそらく同定が困難であろうと思われる反応中間体を捉えることができた。この系は、反応種の空間配置や反応前駆体から最終生成物までのミクロスコピックな反応機構についての実験的・理論的検討が必要になるだろう。反応進行中に現れる中間体を捉えることは、分光法による反応追跡に求められる重要な課題であり、今後もこのようなアプローチによる研究は盛んに行われると思われる。

このアプローチの今後の発展の方向として次の二つを考えている。一つは時間分解能の向上による表面ダイナミクスへの展開である。パルス分子線とそれに同期した時間分解測定によって、ミリ秒からマイクロ秒の時間領域で起こる表面過渡現象の研究が可能になってきている。もう一つは大気圧近いガス雰囲気下での反応追跡である。数 torr 程度のガス圧力下での静的な表面系の軟 X 線吸収分光の測定はすでに可能になっている。超高真空槽に 10^{-6} torr 程度までの圧力でガスを導入する条件下での反応とは、全く違った反応様式が観測されることが期待される。実用触媒とのギャップが縮まり、応用の観点からも興味深い。

以上のように、本稿で紹介したようなアプローチとその発展的展開によって、複雑でおもしろい表面化学反応の仕組みが明らかにされていくことを期待している。

謝辞

本研究は科学研究費補助金 (No. 14204069, 16072205) および 21 世紀 COE プログラム「フロンティア基礎化学」によって支援され、フォトン・ファクトリーの共同利用実験課題 (PF PAC 2001S2-003, 2004G320) として行われました。

参考文献

- 1) 太田俊明, 雨宮健太, 近藤 寛: 放射光 **16** 巻 1 号 34 (2003).
- 2) I. Nakai, H. Kondoh, K. Amemiya, M. Nagasaka, A. Nambu, T. Shimada and T. Ohta: *J. Chem. Phys. (communication)* **121**, 5035 (2004).
- 3) I. Nakai, H. Kondoh, K. Amemiya, M. Nagasaka, A. Nambu, T. Shimada and T. Ohta: *J. Chem. Phys.* **122**, 134709 (2005).
- 4) M. Nagasaka, H. Kondoh, K. Amemiya, A. Nambu, I. Nakai, T. Shimada, and T. Ohta: *J. Chem. Phys.* **119**, 9233 (2003).
- 5) M. Nagasaka, H. Kondoh and T. Ohta: *J. Chem. Phys.* **122**, 204704 (2005).
- 6) I. Nakai, H. Kondoh, T. Shimada, M. Nagasaka, R. Yokota, K. Amemiya, and T. Ohta: *J. Am. Chem. Soc.* submitted.
- 7) J. Wintterlin, S. Volkening, T. V. W. Janssens, T. Zambelli and G. Ertl: *Science* **278**, 1931 (1997).
- 8) C. Ratsch, A. Zangwill, P. Šmilauer and D. D. Vendsky: *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3194 (1994).
- 9) D. S. Sholl and R. T. Skodje: *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3158 (1995).
- 10) J. J. Lukkien, J. P. L. Segers, P. A. J. Hilbers, R. J. Gelten and A. P. J. Jansen: *Phys. Rev. E* **58**, 2598 (1998).

- 11) S. Völkening and J. Wintterlin: *J. Chem. Phys.* **114**, 6382 (2001).
- 12) Z. P. Zhdanov: *Surf. Sci. Rep.* **45**, 231 (2002).
- 13) S. Völkening, K. Bedürftig, K. Jacobi, J. Wintterlin and G. Ertl: *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2672 (1999).
- 14) C. Sachs, M. Hildebrand, S. Völkening, J. Wintterlin and G. Ertl: *Science* **293**, 1635 (2001).
- 15) C. Sachs, M. Hildebrand, S. Völkening, J. Wintterlin and G. Ertl: *J. Chem. Phys.* **116**, 5759 (2002).
- 16) G. S. Karlberg and G. Wahnström: *Phys. Rev. Lett.* **92**, 136103 (2004).
- 17) C. Clay, S. Haq and A. Hodgson: *Phys. Rev. Lett.* **92**, 046102 (2004).
- 18) M. Nagasaka, I. Nakai, H. Kondoh, T. Ohta and V. Carravetta: *Chem. Phys. Lett.* **375**, 419 (2003).
- 19) T. Ala-Nissila, R. Ferrando and S. C. Ying: *Adv. Phys.* **51**, 949 (2002).
- 20) A. Michaelides and P. Hu: *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4235 (2001).
- 21) Y.-L. Zhao, M.D. Bartberger, K. Goto, K. Shimada, T. Kawashima and K. N. Houk: *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7964 (2005).
- 22) F. Zaera and C. S. Gopinath: *Chem. Phys. Lett.* **332**, 209 (2000).
- 23) G. Ertl, S.B. Lee and M. Weiss: *Surf. Sci.* **114**, 515 (1982); A. J. Elliott, R. A. Hadden, J. Tabatabaei, K. C. Waugh and F. W. Zemical: *J. Catal.* **157**, 153 (1995); H. Celio, K. C. Scheer and J. M. White: *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2990 (2001).
- 24) J. Yoshinobu and M. Kawai: *Chem. Lett.* **24**, 605 (1995).

● 著者紹介 ●



近藤 寛

東京大学大学院理学系研究科・助教授
E-mail: kondo@chem.s.u-tokyo.ac.jp

専門：表面化学，X線分光学

【略歴】

1990年3月，東京大学大学院理学系研究科修士課程修了，1990年4月より工業技術院化学技術研究所，研究員。工業技術院物質工学工業技術研究所，主任研究官を経て1998年3月より東京大学大学院理学系研究科，講師。2002年3月より現職。



雨宮健太

東京大学大学院理学系研究科・助手
E-mail: amemiya@chem.s.u-tokyo.ac.jp

専門：放射光科学，表面磁性，表面化学

【略歴】

1999年6月，東京大学大学院理学系研究科博士課程中退，同研究科附属スペクトル化学研究センター助手，2000年4月，博士(理学)，2002年3月より現職。



中井郁代

分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター

ナノ光計測研究部門・博士研究員

E-mail: nakai@ims.ac.jp

専門：表面化学

【略歴】

2001年3月，東京大学理学部化学科卒業，2003年3月，東京大学大学院理学系研究科修士課程修了，2006年3月，同博士課程修了，博士(理学)。4月より現職。



太田俊明

立命館大学 COE 推進機構教授，SRセンター長

E-mail: ohta@fc.ritsumeit.ac.jp

専門：放射光科学，表面物性化学

【略歴】

1971年東京大学理学系大学院博士課程修了，1979年高エネルギー物理学研究所助教授，1986年広島大学理学部教授，1992年東京大学理学部教授，2006年より現職。



長坂将成

東京大学大学院理学系研究科・博士課程3年

E-mail: nagasaka@chem.s.u-tokyo.ac.jp

専門：表面化学

【略歴】

2002年3月，東京大学理学部化学科卒業，2004年3月，東京大学大学院理学系研究科修士課程修了，2004年4月，同博士課程入学，現在に至る。

Direct monitoring of surface chemical reaction by energy-dispersed soft-x-ray absorption spectroscopy

Hiroshi KONDOH

Graduate School of Science, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku Tokyo 113-0033

Ikuyo NAKAI

Research Center for Molecular-scale Nanoscience, Institute for Molecular
Science, Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki 444-8585

Masanari NAGASAKA

Graduate School of Science, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku Tokyo 113-0033

Kenta AMEMIYA

Graduate School of Science, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku Tokyo 113-0033

Toshiaki OHTA

SR Center, Ritsumeikan University,
1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577

Abstract Energy-dispersed soft-x-ray absorption spectroscopy (energy-dispersed surface XAFS) was applied to direct monitoring of real-time change in quantities of adsorbates under the progress of surface reaction. This technique can be a powerful tool to study surface reaction mechanism through comparison with the reaction simulations taking into accounts of microscopic elementary processes and interactions as well as spectroscopic detection of reaction intermediates. Here, we introduce important characteristics in surface chemical reactions that were found by such an approach.
