

4 P134 表面化学反応速度測定のための分子線-電子刺激脱離複合装置と 動的モンテカルロシミュレーションプログラムの開発

(東大院・理*, 東大院・新領域**) ○星野由美子*, 佐々木岳彦**

【序】固体表面は、触媒反応や電子デバイス作製などの場として重要である。我々は固体表面上の化学反応の素過程を解明することを目的として、電子刺激脱離法を利用した研究を行っており、温度制御しながら、電子刺激脱離イオン角度分布を測定することで、吸着種の配向変化を観測し、Ru(001)上のメタノール分解反応で観測されるメトキシ種が C-H 結合の開裂による吸着 CO へ変化し、更に熱脱離する過程 (図 1) を観測し報告している[1]。本研究においては、更に発展させて、表面反応素過程の速度パラメーターを定量的に求めることを目的とし、一定温度におけるパルスのガス吸着に伴う吸着種や反応中間体の過渡的状態に対するパルス電子線励起の電子刺激脱離による飛行時間スペクトル測定、熱脱離種についての四重極質量分析計による測定が可能なシステムを構築している。また、動的モンテカルロシミュレーションを組み合わせることで素過程パラメーターを決定するためのプログラムもあわせて開発している。

【実験】

図 2 に開発した電子刺激脱離 (ESD) 装置を示す。超高真空槽の中に配置されている。固体表面上に電子線を照射すると、表面吸着種の化学結合が切断されてイオン種が脱離し、マイクロチャンネルプレートにより検出される。3本のパルスガスドーズアーのアーチャーを試料近傍に配置し、3種類の気体のパルス状吸着をプログラムすることができる。一つの吸着イベントの後に、パルス電子線 (パルス幅 100ns 程度) を照射し、脱離イオンの飛行時間測定 (時間分解能 10ns) を繰り返し測定する、というシーケンスを多数回積算することにより、脱離イオンの飛行時間スペクトルの時間変化が計測できる。試料に加えたバイアス電圧と飛行距離 (4cm) から、イオン種の同定が可能である。なお、1回のシーケンスごとに表面は清浄表面に戻っているように反応、脱離が完結しているような温度条件を設定する必要がある。

電子刺激脱離過程は、断面積、および用いる電流の大きさから、電子刺激脱離されるイオン種を吸着種のうち、1パーセント以下におさえることが可能であるので、表面上に存在する中間体の濃

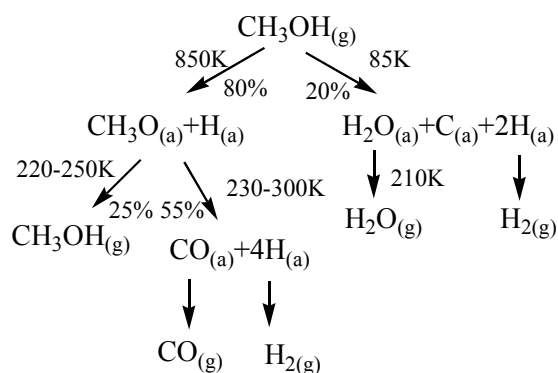


図 1 メタノールの分解過程[1]

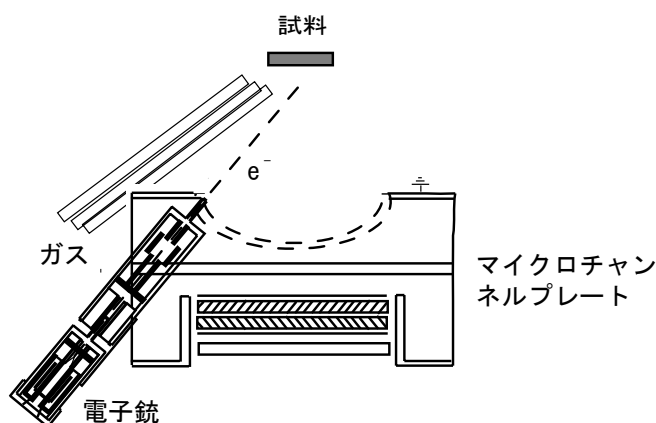


図 2 ESD 装置

度の時間変化に対応する情報が得られることになる。また、この測定と平行して質量分析計による熱脱離成分の積算も併せて行う。

2. シミュレーション

以上のようにして計測されたスペクトルをシミュレーションと比較することにより、素過程パラメーターを決定する。

図3にメタノール (CH_3OD) 分解のシミュレーション例を示す。1ミリ秒のパルス状ガス吸着後に、以下の過程について速度定数を仮定して各濃度の時間変化を計算した。

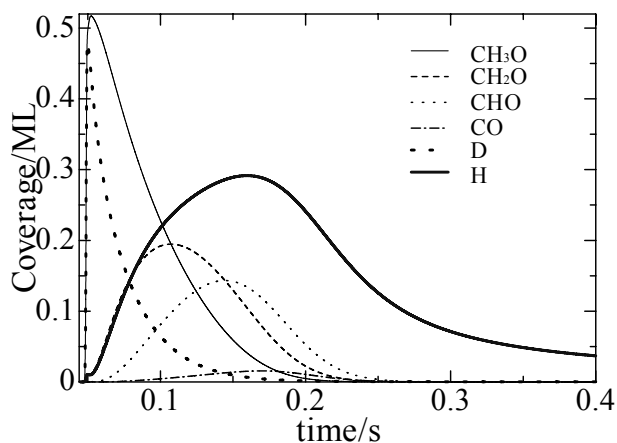
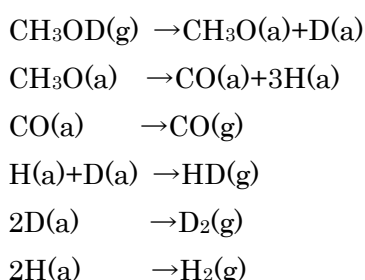


図3 メタノール分解における表面吸着種の時間変化の例

このシミュレーションは表面を均一に取り扱った計算であるが、表面上の吸着種の振る舞いは、CO、原子状吸着水素に関しては、吸着サイト依存性、吸着種間相互作用も含めて報告されている[2,3]。Ru (001) 上の CO や水素吸着について、低被覆率では吸着サイトが明らかにされ、CO が $1/3\text{ML}$ では $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 、H が $\sim 1\text{ML}$ では (1×1) と報告されている。シミュレーションによる吸着種の振る舞いの記述は低被覆率領域では成功を収めているものの、高被覆率では実際には観測されない超構造を示したりするなど十分に良いシミュレーションがなされていない。これは、固体表面上の分子、原子の振る舞いを格子点モデルを用いているために、Ru(001) の特性である、トップサイト、ブリッジ、ホローサイトのエネルギー差が低いことによる効果を取り入れていないためであると考えられる。そこで本研究では、吸着種の座標を実格子上で連続可変とし、ポテンシャルエネルギーは、密度汎関数法計算の結果をとりこんだ関数を用いることにより、吸着種間相互作用による吸着サイト (トップサイト) からの変位や、吸着水素原子の場合のサブサーフェスサイトへの高被覆率時の移動も含めて取り扱えるようにしている。また、吸着 CO 間の相互作用に関しては、近距離での斥力成分とそこから離れた場合の引力的相互作用の大きさはよく議論されているので、それらを基にしたレナード・ジョーンズポテンシャルを採用する。これらにより Ru(001) 表面上の吸着種が感じるポテンシャルエネルギーを計算し、動的モンテカルロシミュレーションを行い、実験結果との比較から反応素過程の速度定数パラメーターの決定を行っている。詳細な結果は当日報告する。

参考文献

- [1] T. Sasaki, Y. Itai, Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **1999**, 443, 44.
- [2] J.-S. McEwen, A. Eichler, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 094701.
- [3] S.H. Payne, J.-S. McEwen, H.J. Kreuzer, D. Menzel, *Surf. Sci.* **2005**, 594, 240.