

Pt (112) 表面から脱離する生成分子CO₂の指向角と光励起反応

(北大院地環・北大触セ) 韓 松・胡 玉海・大野祐一・○松島龍夫

【序】白金上の CO 酸化で生成脱離する CO₂ は表面から高速ではじき出され、その生成場所の傾きが脱離の指向角に保存されるので反応場の同定に有効である。しかし、異なる傾きのテラスを持つ step 表面上の比較では、反応はテラス部分で進行しているにも関わらず、CO₂ の脱離指向角はテラス部分の垂直から常に bulk 表面垂直方向に、テラスの傾き角の約 30% もズレてしまう (図 1 を参照[1])。この原因は、生成する CO₂ 分子の脱離位置が表面から離れていて CO₂ 分子に働く反発ポテンシャルがすでに表面の凹凸よりなめらかになっている (Smoothing-Effect) とみられる。この考えは熱励起の CO 酸化で放出される CO₂ より高い並進温度を示す 193 nm 光励起反応での放出 CO₂ の指向角は、よりテラス垂直近くに指向すると予測する。本研究では熱反応と光励起反応の指向角を同じ Pt (112) 表面上で比較した。光反応ではほぼテラス垂直に指向した。

【方法】(熱反応) 熱励起の CO 酸化反応から放出される CO₂ の空間分布を角度分解昇温脱離法を用いて測定した。LEED-AES を装備した超高真空装置の中で、表面温度 100 K 付近で Pt (112)=[S]3 (111) x (001) 上に酸素原子と CO の共吸着層を作り、昇温中に放出される CO₂ 分子を 2 枚のスリットで角度分解し、分析室の質量分析器で検出した。結晶を回転させてステップを上下する方向に脱離角度を変化させた。結晶方位は LEED で決めた。(111) テラスは bulk 面から 19.5° 傾いている。並進温度は時間相関チョッパー飛行時間測定法で決めた[1]。(光反応) 表面温度 100 K で酸素分子と CO 分子の共吸着層をつくり、193 nm エキシマレーザー光 (2 mJ/パルス ; パルス巾 : 16 ns) を照射し、脱離する CO₂、O₂ を角度分解した後質量分析し、パルス計測した。

【結果】熱反応 $\text{CO(a)} + \text{O(a)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$ は表面温度 200–480 K の範囲で進行し、250 K ($\beta_3\text{-CO}_2$)、320 K ($\beta_2\text{-CO}_2$)、400 K ($\beta_1\text{-CO}_2$) に CO₂ 脱離のピークが生じた。それぞれのピーク強度を脱離角に対して図 1 に示した。吸着量の大きいときに生じる $\beta_3\text{-CO}_2$ を除けば指向角は 10°、テラスの垂直+19.5° から約 9° ずれている[2]。これらピークの CO₂ の並進温度は 1250–1330 K であった[3]。

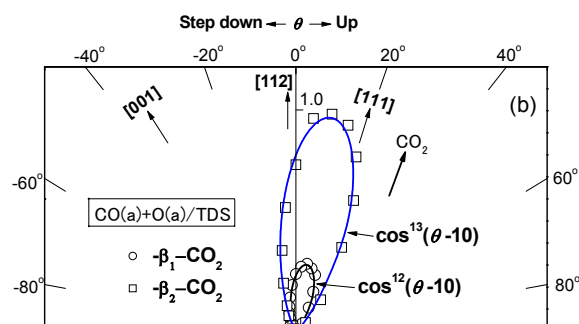
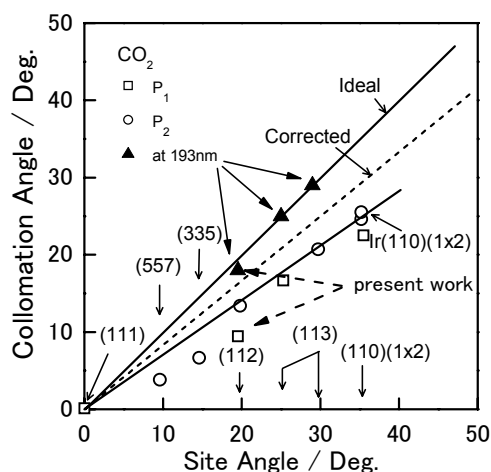
光励起では CO₂ と O₂ が同時に脱離する。吸着量が小さいときには CO₂、O₂ の脱離は表面原子の作る溝に沿って斜めに脱離するので、テラスの傾きを反映しない。溝に沿って配向した酸素分子から放出される hot-atom 原子の衝突による脱離と推論されている[4–6]。吸着量が多い場合には、CO₂ の指向角は $18 \pm 1^\circ$ でありテラス垂直に指向する (図 3)。この成分の並進温度は 3240 K であった。

酸素の光脱離では酸素の単独吸着より、CO が共存した方が脱離量が多い。脱離する O₂ の速度分布は、表面温度の Maxwell 速度分布成分、高速成分 (並進温度約 1600 K) と低速成分 (約 660 K) の 3 つから構成されている。高速成分は +15 度に指向、低速成分は -15° に指向した。後者は高速成分の約 10 % である。

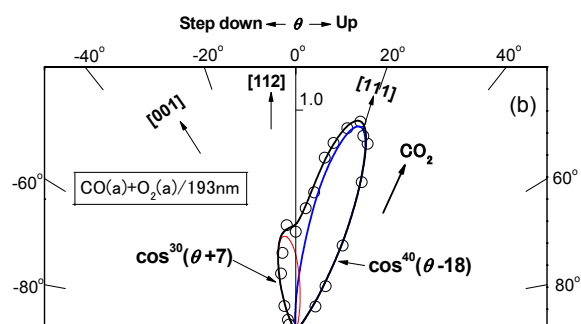
【考察】酸素分子はテラスの端に溝に沿って吸着する。この酸素分子は光で解離し hot-atom を溝に沿って放出し、溝に沿った面内に酸素や、生成物 CO₂ の斜めの脱離を起こす。吸着量を増すと酸素

分子はテラス上にも分布する。これらは基本的にはPt(111)上と同じく振る舞い、生成分子はテラス面に垂直に脱離する。CO₂の並進温度が大きい（表面からの反発が大きい）ほど、生成場所が表面に接近しているはずで指向角はその垂直に指向する。並進温度は熱反応より2.5倍大きく、反発力の違いは1.3倍程度で指向角がほぼテラス垂直まで変化している。酸素分子の高速成分の脱離指向は15°であり、速度も高速のCO₂より小さい。

(図1) step 白金表面
のテラスの傾きとCO₂の
脱離の指向角。
熱励起反応；□、○
光励起反応；▲



(図2) Pt(112)上の熱励起CO酸化で放出される
CO₂の角度分布。+10°を指向。脱離角度は
step上下方向。テラス垂直は+19.5°。



(図3) 193nm励起CO酸化で放出される
CO₂の角度分布。+18°を指向した。

- [1] T. Matsushima, *Heterogeneous Chemistry Reviews*, 2 (1995) 51-68,
- [2] Y-H Hu, S. Han, H. Horino, B.E. Nieuwenhuys, A. Hiratsuka, Y. Ohno and T. Matsushima, *Surf. Sci.*, 526 (2003) 159.
- [3] Y. Ohno, A. Barrera, A. Rar, T. Yamanaka, H. Sugimura, T. Matsushima, *Surf. Sci.*, 357/358 (1996) 786.
- [4] H. Horino, S. Liu, M. Sano, S. Wako, A. Hiratsuka, Y. Ohno, T. Matsushima, *Topics in Catal.*, 18 (2002) 21.
- [5] M. Sano, Y. Ohno, T. Yamanaka, T. Matsushima, B.E. Quinay, K. Jacobi, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 10231.
- [6] T. Yamanaka, Y. Inoue, T. Matsushima, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 2597.