

Pd(110)と Rh(110)上における吸着 N_2O の配向測定

○堀野秀幸¹・Izabela Rzeznicka¹・今村賢司¹・松島龍夫²

高橋和敏³・中村永研³・Ivan Kobal⁴・Anton Kokalj⁴

(北大院地球環境¹・北大触媒セ²・分子研³・J.Stefan 研⁴)

【緒言】 NO 分解では N_2 放出過程のひとつとして、中間体 N_2O を経由する経路が知られている。この N_2O の分解は表面構造に敏感で、Pd(110)・Rh(110)・Ir(110)上では 90～200K の低温で分解して、斜め脱離 N_2 を放出する。その指向角は Pd(110)で 43～50°、Rh(110)で 68～70°、Ir(110)で 60～65°になる。fcc(110)は表面に溝構造を持つ。斜め脱離 N_2 を生み出す N_2O 解離は吸着分子が溝に直行方向 ((001)面内)へ配向してから起こると提案した。本報告では NEXAFS (near-edge X-ray absorption fine structure) 法で Pd(110)と Rh(110)上の $\text{N}_2\text{O(a)}$ の配向を初めて検討した。Pd(110)上の $\text{N}_2\text{O(a)}$ に異方性が見られた。

【実験】 NEXAFS 測定は分子科学研究所極端放射光施設 UVSOR (BL2B1) で行なった。試料結晶を液体 He によって 60K まで冷却し、 N_2O や N_2 を吸着させた。 $\text{N}1s \rightarrow 3\pi^*$ を Photon energy 395～430eV で測定した。入射角 θ は表面垂直方向から 10°～80°で変化させた。また入射する X 線の偏光を溝に平行な(110)面内とする場合と、垂直な(001)面内とする場合において測定した。表面は Ar^+ 処理と酸素処理を繰り返し行なって清浄化し、結晶方位は LEED で確認した。 $\text{N}_2\text{O(a)}$ の相対吸着量 ($\Theta_{\text{N}_2\text{O}}$) は昇温脱離法によって決定した。

【結果】 ① $\text{N}_2(\text{a})$: Pd(110)と Rh(110)上で 401eV に大きな π^* 共鳴ピーク、420eV 付近にブロードで小さな σ^* 共鳴ピークが観測された。両表面とも π^* 共鳴ピーク強度の入射角依存は $\cos^2 \theta$ に従い、 $\text{N}_2(\text{a})$ は表面に直立していると結論した。吸着量や偏光による違いは見られなかった。

② $\text{N}_2\text{O(a)/Pd(110)}$: $\text{N}_2\text{O(a)}$ は 401eV と 405eV に大きな π^* 共鳴ピーク、420eV 付近にブロードで小さな σ^* 共鳴ピークを示した。401eV のピークは terminal N(N_t)の 1s から $3\pi^*$ への遷移、405eV のピークは central N(N_c)の 1s から $3\pi^*$ への遷移に帰属される。

吸着量を増やすと 2つの π^* 共鳴ピークはともに増加した (図 1)。401eV のピークは解離吸着で生じた $\text{N}_2(\text{a})$ の寄与があるので、405eV で入射角依存を調べたところ、偏光が(110)面内にある場合では入射角が大きくなるにつれピーク強度が 30%程度減少したのに対し、(001)面内ではむしろ 30%程度増加した ($\Theta_{\text{N}_2\text{O}}=0.56$ 、図 2)。これは表面に対し直立した $\text{N}_2\text{O(a)}$ (S-form)に加え、この(001)面内で表面平行に配向した $\text{N}_2\text{O(a)}$ (L-form)が多く存在することを示している。さらに吸着量を増やしてもこの異方性に変化は見られなかった。

(2 枚目につづく)

③ $\text{N}_2\text{O}/\text{Rh}(110)$ ： $\text{Pd}(110)$ 同様に2つの π^* 共鳴ピークが観測されたが、低吸着量では405eVのピーク強度が401eVの50%以下になり、 $\text{Pd}(110)$ より多くの $\text{N}_2\text{O}(\text{a})$ は解離吸着していることがわかった(図3)。解離しない $\text{N}_2\text{O}(\text{a})$ は直立型であった。吸着量を増やすと、非解離の $\text{N}_2\text{O}(\text{a})$ が増加し405eVのピーク強度が急激に増加した。入射角を変えてもピーク強度に大きな変化は見られず、結晶方位を変えても異方性はみられなかった(図4)。

【考察】 $\text{Pd}(110)$ 上の $\text{N}_2\text{O}(\text{a})$ は(001)面内で平行型と直立型が共存し、(110)面内との間に異方性を見ることができた。これは(001)面内に配向した平行型のほうが安定であることを示しており、最近のDFT計算の結果と一致している。しかし(001)面内に配向した平行型だけでは入射角依存は説明できず、(110)面内にも配向した平行型を仮定しなければいけないことがわかった。 $\text{Rh}(110)$ 上では60Kで $\text{Pd}(110)$ よりも解離が進行しているが、これは低吸着量において平行型が優先的に解離していると結論した。吸着量を増やすと、解離吸着で生じた $\text{O}(\text{a})$ により解離が阻害されて平行型の吸着量が増えるのだと考えられる。また、今回の実験では $\text{N}_2\text{O}(\text{a})$ の「折れ曲がり構造」は確認できなかった。

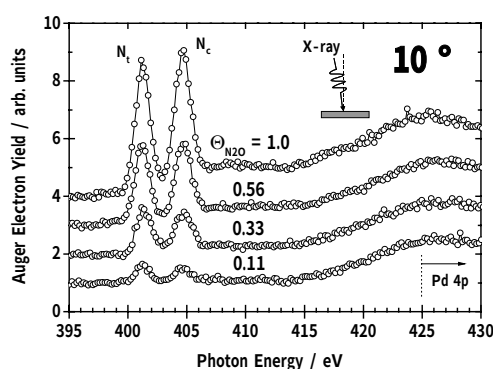


図1. $\text{Pd}(110)$ 上における N_2O のNEXAFSスペクトル

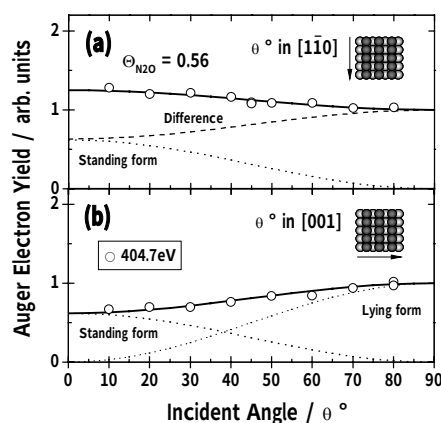


図2. $\text{Pd}(110)$ 上における π^* 共鳴ピークの入射角依存性

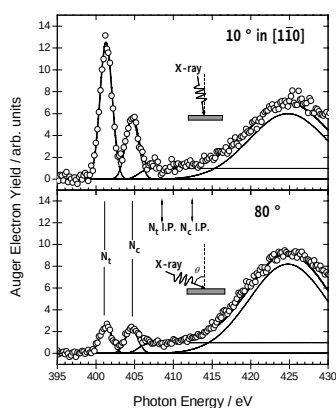


図3. $\text{Rh}(110)$ 上における低吸着量 N_2O のNEXAFSスペクトル

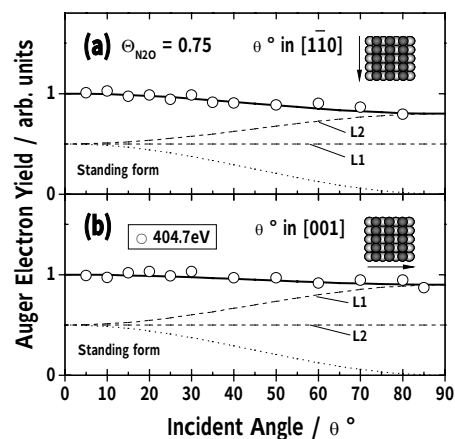


図4. $\text{Rh}(110)$ 上における π^* 共鳴ピークの入射角依存性