

1. 緒言

Ag(110)表面を 150 K 以下で酸素に露出すると酸素は分子状で化学吸着する。昇温脱離法 (TPD)によると、低被覆率では酸素はすべて解離吸着するが、被覆率を増やすにつれて、はじめ 480 K の再結合脱離ピークが飽和し、次いで分子状化学吸着酸素の脱離ピークが 180 K に現れる。これは、被覆率増加にともない酸素分子の解離吸着サイトが酸素分子により占有されることにより、脱離よりも解離のエネルギー障壁が高くなるためだと考えられる。また Ag(110)表面に吸着した酸素分子は基板からの電荷の移動により O_2^{2-} として吸着することが知られている。また、この酸素分子は NO、CO、 SO_2 など非常に強い相互作用を持つ分子のみと反応し安定な中間体である NO_3 、 CO_3 、 SO_3 を生成する事がこれまで報告されてきた。これに対して、エチレンやベンゼンなどの酸素分子との相互作用が弱いと考えられる分子が共吸着した場合、酸素のみ吸着した場合より再結合脱離酸素の収率が増加することを我々は最近見出した。本研究では、TPD および X 線光電子分光などを用い、共吸着効果による酸素分子の解離反応促進メカニズムを明らかにするため研究を行った。

2. 実験

実験は超高真空中 (2×10^{-10} Torr) で行った。Ag(110)表面の清浄化は室温での Ar^+ イオンスパッタリング、750 K でのアニーリングおよび 500 K での酸素処理を繰り返すことにより行った。Ag(110)表面に酸素は 100 K、共吸着種は 100 K または 50 K で必要量露出した。本研究では C1s ピーク面積強度と TPD スペクトルの形状からベンゼンの単分子層露出量を決定し、他の共吸着種の被覆率はベンゼン単分子層の C1s 面積強度を基準とし、その相対強度から被覆率を決定した。

3. 結果

図 1 に示すように酸素を前吸着した表面にベンゼンを露出し TPD を測定したところ、共吸着種の露出量増加にともない分子状化学吸着酸素の脱離ピーク強度が減少し、再結合脱離ピーク強度が増加するのが見られた。また、酸素の TPD スペクトルから表面から脱離した全酸素量に変化していないことから、ベンゼンとの反応は起こっていないことがわかった。他の炭化水素分子および水をそれぞれ酸素分子吸着面に共吸着させた場合にも同様に再結合脱離ピーク強度が増加するのが見られた。得られた結果を表 1 にまとめる。これらのことから、酸素分子の解離吸着の促進は化学吸着した酸素分子と共吸着種間の水素結合性の相互作用により酸素分子の解離障壁が低下したためだと考えられる。

共吸着種がプロパンまたはキセノンの場合、露出量が増加しても再結合脱離ピーク強度に増加は見られなかった。TPD による共吸着種の脱離温度から、ベンゼンやヘキサンではその

脱離温度が分子状吸着酸素の脱離温度よりも高いのに対し、プロパンやキセノンの脱離温度は分子状吸着酸素の脱離温度よりも低いことがわかった。このことから水素原子を含む共吸着種であっても、共吸着種の吸着エネルギーが酸素分子の吸着エネルギーと同等か、それよりも大きい場合にのみ解離吸着が促進されることがわかった。

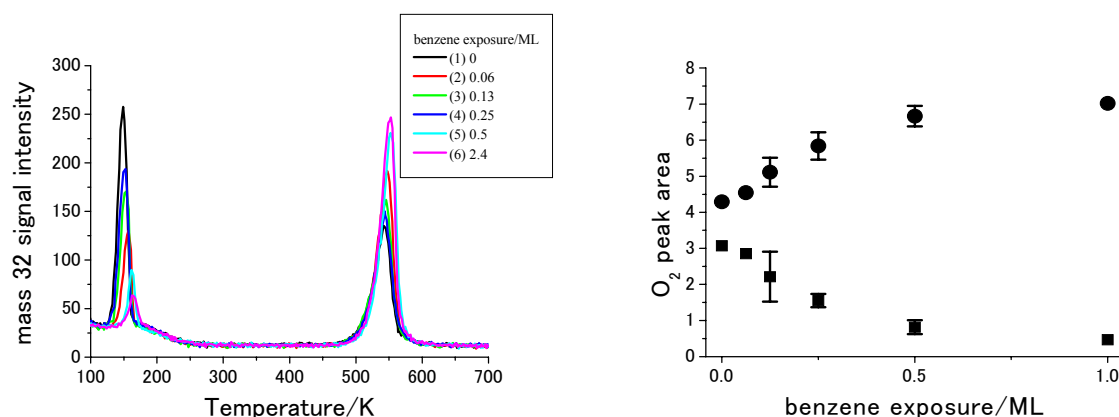


図1 (a)ベンゼン共吸着時の酸素、ベンゼンの TPD スペクトル (b)ベンゼン露出量に対する酸素脱離ピーク積分面積値の変化 (■)分子状吸着酸素脱離ピーク面積強度、(●)再結合酸素脱離ピーク面積強度

表1 各共吸着種脱離温度および各共吸着種による酸素脱離ピーク強度変化量

共吸着種	共吸着種脱離温度/K	酸素脱離ピーク面積強度変化量 I/I_0	
		分子状吸着酸素脱離ピーク	再結合酸素脱離ピーク
H ₂ O	225	0.57	1.3
C ₂ H ₄	158	0.42	1.23
C ₆ H ₆	275	0.15	1.64
C ₆ H ₁₂	200	0.69	1.27
C ₆ H ₁₄	190	0.27	1.43
C ₃ H ₈	120	0.69	0.89
Xe	90	1	1

I : 共吸着種露出後の酸素脱離ピーク積分強度

I_0 : 共吸着種露出前の酸素脱離ピーク積分強度