

Pd(111)上のCO酸化の生成CO₂の脱離角に依存した振動・回転温度
(北大触媒セ) 山中俊朗、松島龍夫

【序】 触媒反応における生成物の振動・回転エネルギーは遷移状態の構造や脱離ポテンシャルに関する情報を含む。これを各脱離角ごとに測定すれば、さらに多次元的な情報を得ることができると期待される。赤外発光分光を用いた生成CO₂の内部エネルギーは25年前から行われてきたが、角度分解測定は実現されていなかった。その理由として角度分解測定では微弱な信号がさらに3桁さがること、さらに試料表面から検出点まで長い距離が必要でその間で生成CO₂が散乱されないようにする必要があるので、測定が非常に困難であることが挙げられる。

我々は赤外発光分光を用いて生成CO₂の内部エネルギーを角度分解で測定する装置を製作し、初めて測定に成功した。そしてPd多結晶およびPd(111)についての結果を昨年秋にいくつかの学会で報告したが、1つの発光スペクトルの測定に3日から2週間の積算を要していた。

その後測定精度と角度分解能の向上をめざし、周囲からのバックグラウンドの発光を徹底的に除去するために集光レンズ付近の冷却板の形、それを構成する各部品間の界面、その他の改良を長期にわたり行った。超高真空槽側からのバックグラウンドをほぼゼロに抑えた状態では、FT-IR分光器自体が発する位相の異なる赤外線が真空槽側からの発光を上回り、目的の発光スペクトルを歪ませたり打ち消してしまう。これに対処するために赤外線強度を複素数で扱う方法を取り入れた。その結果SNと角度分解能が改善され、より精密な測定が可能になった。今回は改良後の装置でPd(111)表面について再実験した結果を報告する。

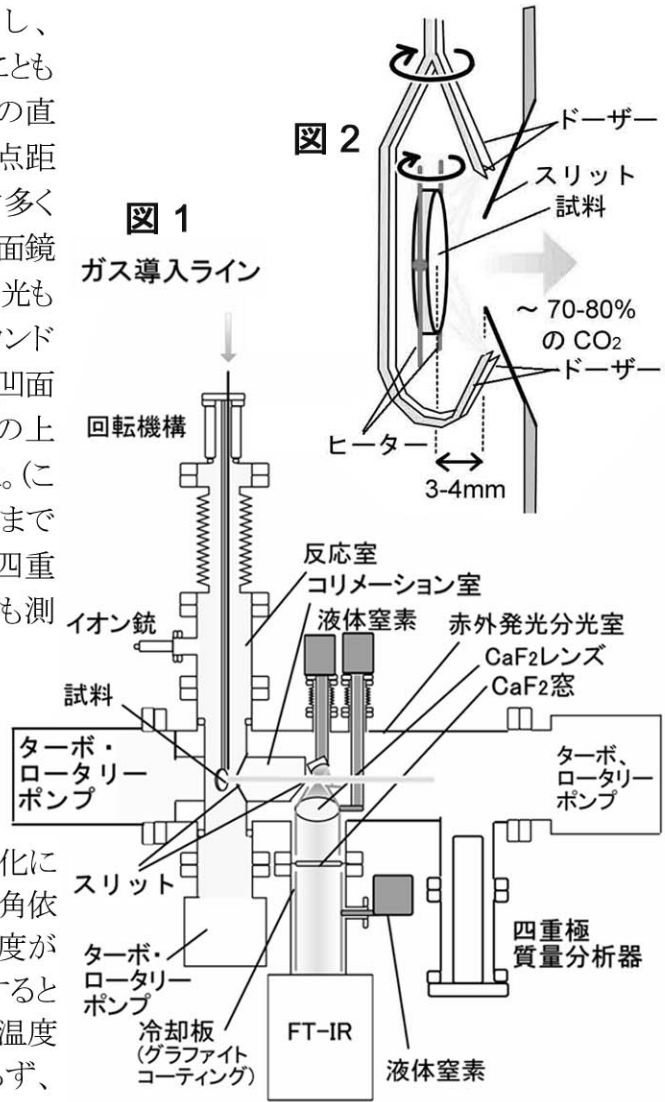
【実験】 本実験では試料表面上で生成脱離し、2枚のスリットを通過した直後のわずかな空間を横切る瞬間のCO₂からの赤外発光を検出する。装置は図1に示す様に反応室、コリメーション室、赤外発光分光室から構成され、これらは独立に排気されている。

(a) 反応室: 試料は直径1cmの円形の単結晶であり、反応室上部でスパッタリングと酸素雰囲気中でのアニールを行い清浄化した。その後反応室下部に移送してCO酸化反応を行った。試料表面へのガス供給用のドーザーは図2に示すように試料ホルダーと一体化させて試料表面との位置関係が一定に保たれている。こうして試料とともに回転するようにして、脱離角を変化させてもガス導入の条件が一定に保たれるようにした。このドーザーは酸素とCOそれぞれ2本ずつ(計4本)の太さ2mmのステンレスパイプを試料表面近傍まで伸ばし、それぞれのガスを2方向から試料に噴射した。この方式では他のグループのように1本ずつのドーザーを使う場合より試料表面内で均等にガスを供給でき、さらに第一スリットに試料を近づけることが可能な構造になる。先端部はニッケル箔で塞ぎ、そこに直径0.5 μmのピンホールをあけ、ここから断熱膨張により超音速分子線が試料表面に供給される。反応中の圧力は 4×10^{-3} Torr、平均自由行程は13mm程度である。第1スリットは円錐形で、この形と4本のドーザーの構造により測定に必要な全ての脱離角において第1スリットと試料の距離を3mm-4mmに抑えることができ、70%-80%のCO₂が他の分子と散乱せずに第1スリットを通過しコリメーション室に突入する。

(b) コリメーション室: ここには400リットル/secのポンプを背面側のフランジに直接取り付け強く排気される。反応中の圧力は 1×10^{-5} Torr(実測値)、平均自由行程は5mになり、この先は分子同士の散乱を無視できる。

(c) 赤外発光分光室: 第2スリットから出てきた直後のCO₂の発光をここで検出する。CaF₂のレンズ

で集光してCaF₂窓から外部に取り出し、2200-2400cm⁻¹の非対称伸縮振動の緩和にともなう発光をInSb検出器で検出した。レンズの直径は80mm、焦点距離70mmで、最短の焦点距離のもので大きな立体角にし、できるだけ多くの発光を捉えるようにした。直径10mmの凹面鏡をレンズに対面させ、反対側に放出される光も集光できる。FT-IRから見えるバックグラウンドの赤外発光をほぼ完全に除去するために凹面鏡・レンズはグラファイトコートした冷却板の上に設置され、光路の周囲も冷却板で囲った。(これら冷却板の形と接合界面の改良に最近まで多くの時間を費やした。) さらにここには四重極質量分析器があり、脱離量の角度分布も測定可能である。



【結果と考察】 図3はPd(111)上のCO酸化における生成CO₂の振動・回転温度の脱離角依存性である。脱離角が増大すると回転温度が増大する。これとは逆に、脱離角が増加すると振動温度の減少が観測された。この振動温度の減少は今年の時点では観測されておらず、その後の装置改良の結果初めて観測されたものである。一般に角度が増大すると並進温度が減少するので、並進と振動温度は正の相関、この2つと回転温度は負の相関を示すことが明らかになった。

本研究の遂行により反応脱離のポテンシャルの立体的構造に関する情報を得られるものと期待される。このような情報を得る研究は触媒や表面反応に限らず、気相、液相を含めた全ての化学反応においてもおそらく前例がない。また、本結果は散乱されていないCO₂からの発光のはじめて測定である。

現在はさらに発光強度を解析することにより、対称伸縮・屈曲振動と非対称伸縮振動の温度を区別して求めることをめざし、小型高温CO₂分子線源を作製・挿入して高温CO₂を拡散させ、その発光強度を参照とする実験・解析を進めている。

図2

図1

図3

