

## 4P135

### Ru(0001)表面における酸素解離吸着過程に関する研究

(京大院理\*, JAEA\*\*)○高橋 真\*, 藤本 洋介\*, 寺岡 有殿\*\*, 吉越 章隆\*\*, 有賀 哲也\*

【序】遷移金属表面上における酸素分子の解離吸着は基礎科学の観点から極めて興味深い。超音速分子線法は、分子に任意の並進運動エネルギーを与えること、またノズルを加熱することで高い振動励起準位にある分子の占有率を変えることが可能であることから、並進運動エネルギーと振動エネルギーをパラメータとした固体表面上における化学反応に関する研究に用いられてきた。これまでに並進運動エネルギーの効果について実験的あるいは理論的なアプローチで様々な報告がなされてきたが、振動エネルギーの効果についてはそれほど理解が進んでいない。本研究では超音速分子線および高分解能 XPS を用い、Ru(0001)表面における酸素の解離吸着に関する情報を得ることを目的とした。これまでに酸素分子の並進運動エネルギー効果が報告された例があるが、本研究では特に分子の振動励起が解離吸着に与える効果に注目した。

【実験】実験はすべて SPring-8 に設置されている日本原子力研究開発機構(JAEA)専用ビームライン BL23SU の表面化学実験ステーションで行った。BL23SU は超音速分子線発生装置が設置されている国内で唯一のビームラインである。酸素分子の並進運動エネルギーはキャリアガス (He, Ar) と酸素の混合比を変えることで制御した。並進運動エネルギーの効果を検討する場合、振動エネルギーの寄与を一定にするためノズル温度を 1400 K に設定した。また、振動エネルギー効果を検証する場合はノズル温度を 300 K と 1400 K にそれぞれ設定し、キャリアガスの混合比を変えることで並進運動エネルギーを一定に保った。清浄な Ru(0001)表面は Ar<sup>+</sup>スパッタ、アニール、酸素処理を繰り返し行うことで得た。表面の清浄性は LEED および XPS で確認を行っている。超音速分子線を一定量ずつ Ru(0001)表面に照射後、O 1s と Ru 3d<sub>5/2</sub> の高分解能 XPS を測定した。使用した放射光のエネルギーはそれぞれ 650、340eV である。これまでの報告から超高真空条件下で酸素雰囲気中に Ru(0001)表面を暴露した場合、一時的に 0.5 monolayer (ML) で飽和した酸素吸着表面が得られることが知られている。この酸素吸着表面を基準とし、O 1s のピーク面積強度比から酸素の被覆率を求めた。各条件で得られた酸素吸着曲線から解離吸着のダイナミクスを検討し、また、酸素の照射量と Ru 3d<sub>5/2</sub> の Surface Core Level Shift (SCLS) 変化から酸素原子の adlayer 成長過程を観察した。実験はすべて室温下で行った。

【結果と考察】Figure 1 は清浄表面および各酸素被覆率における Ru 3d<sub>5/2</sub> の SCLS スペクトルである。超音速分子線の並進運動エネルギーは 0.5 eV に設定している。Doniach – Sunjic

関数を用いて Ru 3d<sub>5/2</sub> のピーク分離を行い、各成分をそれぞれ Bulk、S<sub>1</sub>、S<sub>1</sub>(2O)、S<sub>1</sub>(3O)とした。ここで S<sub>1</sub> は Ru 最表面の成分、S<sub>1</sub>(2O)と S<sub>1</sub>(3O)はそれぞれ酸素原子が2個または3個結合した最表面 Ru 原子の成分である。また、Bulk成分には酸素原子が1個結合した最表面 Ru 原子の成分 S<sub>1</sub>(1O)を含んでいる。酸素の照射量に対する各成分のピーク面積強度の変化から 0.6 ML付近で部分的に(1x1)のアイランドが存在することが示唆された。一般的な認識では、吸着種間の反発から(1x1)構造は形成しにくいとされており、本研究ではこれと矛盾した結果が得られた。これまでの研究では Ru(0001)表面を酸素雰囲気中に暴露した場合を想定しており、本研究では高い並進運動エネルギーに設定した酸素分子線を用いている。今回得られた結果は高い並進運動エネルギーを与えたことと関連していると考察した。

また、ノズル温度を 300 および 1400 K に設定して得たそれぞれの酸素吸着曲線を Figure 2 に示す。どちらも並進運動エネルギーを 0.5 eV に設定しているが、酸素の吸着レートはノズル温度を高く設定することで増大するという結果が得られた。ノズルから気体分子が真空中に噴出される際、振動温度に比べて回転温度は大幅に冷却される。このことから吸着レートの増大は分子の振動励起により解離吸着が促進されたものと結論した。この結果は Potential energy surface の鞍点が生成物側に存在することを示している。結果と考察の詳細については当日報告する。

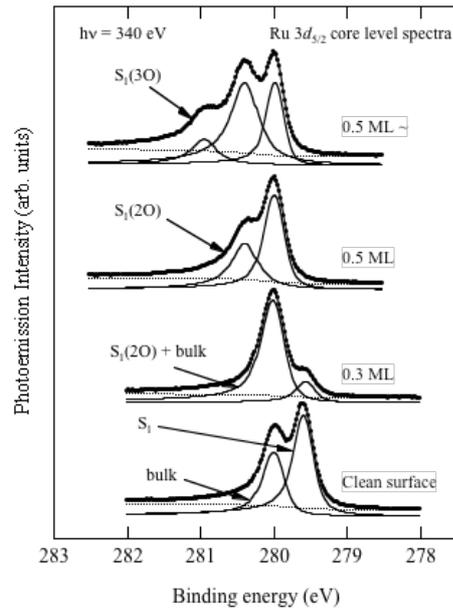


Figure 1. Ru3d<sub>5/2</sub> core level spectra for various oxygen coverage.

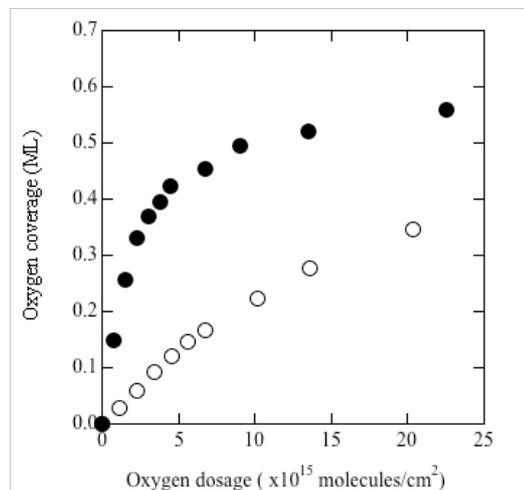


Figure 2. Oxygen uptake curves as a function of oxygen dosage using supersonic molecular beam ( $E_i = 0.5$  eV) expanded thorough nozzle at  $T_N = 300$  (empty circle) and 1400 K (full circle).