

時分割高分解能光電子分光および走査トンネル顕微鏡による

Ag(110)表面の酸化と酸化表面の反応性に関する研究

Oxidation process of Ag(110) and chemical reactivity of the oxygen-covered surface studied by time-resolved high-resolution photoemission and scanning tunneling microscopy

高木紀明^a, 長尾昌志^b, 鉢上隼介^c, 盛谷浩右^c, 吉越章隆^c, 寺岡有殿^c

N. Takagi^a, M. Nagao^b, S. Hachigami^c, K. Moritani^c, A. Yoshigoe^c, Y. Teraoka^c

^a総研大、^b分子研、^c原研

^aSOKENDAI, ^bIMS, ^cJASRI

酸素分子が Ag(110)表面で解離吸着すると基板の Ag 原子の大規模な再構成をとめない、Ag 原子と酸素原子が交互に結合した一次元鎖化合物ができる。この酸素吸着の過程を高速酸素分子線と高分解能光電子分光法により調べた。0.34eV から 2.26eV の範囲で分子線の並進運動エネルギーを変化させ、吸着確率を調べた。吸着は、Langmuir kinetics に従うこと、初期吸着確率は酸素分子線の並進運動エネルギーに依存することを見出した。

The dissociative adsorption of molecular oxygen on Ag(110) leads to -Ag-O-Ag-O- one-dimensional chains along with a mass transfer of substrate Ag atoms. The adsorption process of oxygen molecule was investigated by using high-resolution photoelectron spectroscopy combined with supersonic molecular beams of oxygen. The initial sticking probability was measured as a function of translational energy of the molecular beams. We found that the adsorption process follows the Langmuir kinetics, and that the initial sticking probability depends on the translational energy.

背景と研究目的

よく規定された金属単結晶表面での反応研究は、古くから触媒反応のモデルスタディとして行われてきた。触媒反応は、1)分子の触媒表面への吸着、2)活性サイトで結合の組み換え等の化学反応、3)生成分子の脱離、の3段階からなる。本研究でとりあげる吸着過程は、最も基本的な触媒反応の素過程である。吸着過程は分子

のさまざまな自由度や分子と表面との相対的な位置関係に大きく依存するので、吸着過程のダイナミクスを支配するポテンシャルエネルギー面は多次元の複雑な曲面になる。従って、多次元のポテンシャル面を明らかにし、更には、この情報を基に新規な表面物質を設計・開拓するためには、分子の並進運動エネルギーや配向を制御して吸着過程を精密に調べることが重要で

ある。

Ag は、エチレンからエポキシ生成における触媒として工業的に用いられている。このため、Ag(110)表面における酸素分子の吸着や吸着酸素原子と他の分子との反応は古くから研究されている。酸素分子は、解離吸着して基板 Ag 原子と表面化合物をつくる。この化合物は、Ag 原子と酸素原子が交互に結合した 1 次元鎖上の構造を有し、その反応性だけでなく、低次元物質としても構造揺らぎや 1 次元的な電子状態等のユニークな物性を示すことが期待される。この 1 次元表面化合物の酸素原子と CO とから 2 酸化炭素が生成する反応を走査トンネル顕微鏡 (STM) により「その場」観察したところ、鎖の端でのみ反応が起こり、1 次元化合物が徐々に短くなっていく様子が観測された[1]。この表面化合物のユニークな特徴を示す一例である。

本研究では、この表面化合物の生成と深く関係する酸素分子の解離吸着カINETIXS をシンクロトロン放射光を利用した高分解能光電子分光法と高速酸素分子線を用いて調べた。特に、酸素分子線の並進運動エネルギーと初期吸着確率との相関関係に注目した。

実験

エネルギー 768eV 単色化された放射光を励起光として用い、Ag3d、O1s の光電子スペクトルを測定した。酸素分子線のエネルギーは、ヘリウムまたはアルゴンと酸素分子との混合ガスを断熱膨張させ、ノズル温度を 1400K まで加熱することで酸素分子の並進運動エネルギーを 2.26eV まで加速することが可能である。Ag(110) 単結晶表面は、アルゴンイオンスパッタリングと 750K でのアニーリング、酸素処理を組み合わせで行った。清浄表面の確認は、光電子分光

および低速電子線回折 (LEED) により行った。

①光電子分光により典型的な不純物である炭素や硫黄のピークが検出限界以下であること、②清浄表面に対して 1x1LEED パターンおよび、酸素が飽和吸着した表面にたいしては、2x1LEED パターンが観測されること、の 2 点から清浄表面であることを確認した。

結果と考察

Ag3d および O1s の光電子スペクトルを酸素の吸着量の関数として測定した。酸素原子の吸着にともない O1s ピーク強度が増加するがその結合エネルギーはほとんど変化しなかった。吸着酸素原子と基板との結合は酸素の吸着量によらず、吸着原子間の相互作用は弱いことを示している。これらの一連のスペクトルから、酸素の吸着量と露出量との関係を表すアップテイクカーブを作成した。酸素の吸着量は O1s と Ag3d 光電子スペクトルのピーク強度比および LEED 像から見積もった。吸着量が少ないところでは、露出量と吸着量はほぼ比例関係にあるが、吸着量が増えてくるとともに折れ曲がり、比例係数は小さくなっていく。前吸着した酸素原子により吸着サイトがブロックされて吸着確率が小さくなる典型的な Langmuir kinetics を反映している。

酸素分子線の並進運動エネルギー 0.34 から 2.26eV まで変化させてアップテイクカーブを測定した。2.26eV では、他のエネルギーに比べて著しく初期吸着確率が小さくなることがわかった。多次元の吸着ポテンシャルエネルギー面を反映していると考えられる。

今後の課題

並進運動エネルギー依存性だけでなく、酸素

分子線の入射角や方位、酸素分子の内部振動モード、表面温度、等のさまざまなパラメーターを変えた実験を行い、ポテンシャル面の詳細を調べる必要がある。

参考文献

- [1] O. Nakagoe, K. Watanabe, N. Takagi and Y. Matsumoto, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 226105.

論文発表状況・特許状況

なし

キーワード

- ・走査トンネル顕微鏡 (STM)

金属の尖った探針と試料間に流れるトンネル電流の大きさが、探針—試料間の距離に依存することを利用して、表面の構造を原子分解能で観察できる顕微鏡。

- ・低速電子線回折 (LEED)

電子の波動性を利用した表面構造解析手法。

50 から数 100eV の低速電子線を結晶表面に入射して得られる回折パターンを観察する。回折ビーム強度を入射電子エネルギーの関数として測定し、多重散乱理論と比較することで結晶構造の詳細を調べることもできる。