高エネルギー状態選別酸素分子ビームの開発と Pt(111) 表面への O₂ 吸着実験への応用*

倉橋 光紀^{*1}・植田 寛和^{*1,*2}

Development of a Hyperthermal State-selected Molecular Oxygen Beam and Its Application to the Study of O₂ Adsorption on Pt(111)

Mitsunori KURAHASHI^{*1} and Hirokazu UETA^{*1,*2}

^{*1}National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047, Japan

^{*2}Rikkyo University, 3-34-1 Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-8501, Japan

(Received April 1, 2017, Accepted June 15, 2017)

A single spin-rotational state-selected [$(J,M) = (2,2)$] O₂ beam allows us to conduct a spin- and alignment -controlled O₂ chemisorption experiment. We have recently expanded its available translational energy range to 0.1–0.9 eV. In this study, the beam has been used for the analysis of O₂ chemisorption on Pt(111). Although this system has been investigated intensively due to its technological importance, the origin of the low O₂ sticking probability and its unusual energy dependence has remained unclear. The present results indicate that, at low translational energy (E_0) conditions, direct activated chemisorption occurs only when the O₂ axis is nearly parallel to the surface. At high energy conditions ($E_0 > 0.5$ eV), however, the sticking probability for the parallel O₂ decreases with E_0 while that of the perpendicular O₂ increases, accounting for the nearly energy-independent O₂ sticking probability determined previously by a randomly oriented O₂ beam.

1. はじめに

高い触媒特性と耐腐食性を兼ね備える白金は多くの酸化触媒の構成元素であり、その約40%は空気中の酸素により自動車排ガス中の一酸化炭素等の有害成分を無害化する反応の触媒に使用されている。燃料電池酸素還元反応の触媒としても重要である一方、高価かつ希少のため、白金使用量低減と代替触媒開発が燃料電池車普及の鍵と言われている。酸素分子の白金表面への吸着過程はこれらの触媒反応の素過程であり、酸素吸着確率は触媒酸化反応全体の速度に多大な影響を与える。従ってこの過程の詳細な学理は白金使用量低減や触媒効率化を図る上で不可欠な情報であり、表面科学、計算科学の手法を用いて過去に詳しく研究されてきた。しかし、白金表面への O₂ 解離吸着確率は、Pd, Rh, Ru など同じく酸化触媒に用いられる貴金属表面での値の1/3程度と低い点、Pt(111)表面では O₂ 分子の並進エネルギーを 1 eV 程度まで上昇させても吸着確率が0.25以上に増えない点¹⁻³⁾については未だよく理解されておらず、これらの事実は白金平坦面での触媒効率が低い点⁴⁾と強い相関があると予想される。

一方、酸素分子は電子スピンを持つ直線分子であるため、表面と酸素分子の相互作用を議論する際、表面に飛来する分子の向きやスピン状態の影響を考慮する必要がある。筆者らは、電子スピン状態と回転状態の双方を良く定義できる量子状態選別酸素分子ビームを開発し^{5,6)}、表面に対する分子軸方位⁶⁻¹²⁾やスピン状態^{6,9,12)}が吸着確率に多大な影響を与える点を実証するとともに、これらの実験的知見が相互作用理解

に有益であることを示してきた。ただし、状態選別酸素ビームの並進エネルギー範囲が0.05–0.3 eV と狭く、その適用範囲は低エネルギーで比較的高い吸着確率を示す表面に限定されていた。触媒として重要な貴金属表面での酸素吸着は、白金/酸素系も含め、多くの場合0.5 eV 以上の高エネルギー条件で特徴的な挙動を示す。従って、状態選別ビームの並進エネルギー範囲を高エネルギー側に拡張することは、本手法の適用範囲を広げ、酸化触媒研究への展開を図る上で重要な課題である。

最近我々は、並進エネルギー範囲0.1–0.9 eV を達成可能な状態選別酸素分子ビーム源を開発し、これを Pt(111)表面への酸素吸着研究に応用した¹⁰⁾。O₂ 吸着確率に大変顕著な分子軸方位依存性、エネルギー依存性が観測され、これを基に低エネルギー条件での低い吸着確率と高エネルギー条件での飽和挙動が説明できる点を見いだした。本稿では、第2章において、Pt(111)表面への O₂ 吸着に関する先行研究の結果をまとめる。第3章で高エネルギー状態選別酸素分子ビーム開発について述べ、第4章で白金(111)表面への酸素吸着に関して観測した吸着立体効果について紹介する。

2. Pt(111)表面への O₂ 吸着：先行研究の結果

Pt(111)/O₂ 系は、Pt 表面への酸素吸着機構を解析するためのモデル系として大変詳しく研究されてきた。この過程には、物理吸着状態 (O_{2,phys})、分子状化学吸着状態 (O_{2,chem})、解離状態 (2O) が関与し、しばしば Fig. 1(a) に示した表面-O₂ ポテンシャルエネルギー曲線を用いて議論される¹⁾。各状態のエネルギーは吸着種の表面からの距離 (Z) のみならず、核間距離 (d_{O-O}) にも依存する [Fig. 1(b)]¹⁾。表面に接近する O₂ 分子が解離する過程は、Z が大きく d_{O-O} が小さい状態 (孤立分子) から、Z が小さく d_{O-O} が大きい解離状態への変化として議論される。

* 平成27年12月3日 第56回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

^{*2} 現所属：立教大学理学部物理学科 (〒171-8501 東京都豊島区西池袋 3-34-1)

Fig. 1 (Color online) (a) Illustration of the potential energy for an O₂-Pt surface system along the reaction coordinate. Its dependency on the O₂-surface distance (Z) and internuclear distance (d_{O-O}) is also illustrated in (b). (c) Adsorption structure of the two chemisorbed molecular O₂ species on Pt (111) predicted by a DFT calculation¹⁸⁾.

まず、吸着状態の試料温度依存性をまとめる。30 K 以下の低温条件で Pt(111) 表面を酸素ガスに曝すと、O₂ 分子は高い確率で物理吸着状態にトラップされ、表面に多層物理吸着層が形成される^{13,14)}。30 K 程度で多層物理吸着層は脱離し、30–45 K では表面に主に単層物理吸着層が存在する^{13,14)}。45 K 以上では物理吸着分子は分子状化学吸着状態に移行し、150 K 以上では解離吸着が起きる^{13,14)}。また、酸素吸着表面の昇温脱離スペクトルは、750 K 付近に O₂ 分子の脱離ピークを示す¹⁵⁾。

Pt(111) 表面上での O₂ 解離吸着を論ずる上で重要な事実として、O₂ 分子の並進エネルギーが高くても直接解離吸着が起きない点があげられる。Nolan らは分子線照射後の表面吸着種を電子エネルギー損失分光法 (EELS) で調べた¹⁶⁾。試料温度 77 K、入射 O₂ 分子の並進エネルギー 1.3 eV の条件で解離酸素原子は生成されないこと、ビーム照射後の昇温により解離酸素原子のピークが現れることを示した¹⁶⁾。O₂ 解離吸着は、分子状化学吸着とこれに引き続く熱解離の二段階により進行する点、室温程度の温度では熱解離速度は大きく、化学吸着が律速となることを本結果は意味する。Groß らは、高並進エネルギー条件でも直接解離が起きないのは、Fig. 1 (b) に示したポテンシャルの形状のため（解離状態に至るポテンシャル井戸の幅が狭いため）と提案し、彼らの分子動力学シミュレーションでも直接解離は起こらないことを報告した¹⁷⁾。

試料温度 77 K の EELS 実験¹⁶⁾で観測された化学吸着種の電子状態は入射 O₂ 分子の並進エネルギーに依存し、熱エネルギー条件では O₂⁻ と O₂²⁻ の双方、高エネルギー条件では主に O₂²⁻ が観測された¹⁶⁾。Eichler らは密度汎関数理論 (DFT) 計算により化学吸着状態の安定構造を求め、ブリッジサイトの吸着種を O₂⁻、hollow サイトの吸着種を O₂²⁻ と帰属した¹⁹⁾ [Fig. 1 (c)]。

化学吸着に至る過程は並進エネルギーにより異なる。低エネルギー条件では物理吸着状態（前駆体）を経由した化学吸

着が支配的である^{1,2)}。物理吸着状態へのトラッピングは低エネルギーほど起こりやすいためであり、これを反映して O₂ 吸着確率は 0.1 eV 以下の条件では低エネルギー条件ほど高い。一方、0.1 eV 以上の条件では直接化学吸着が支配的となる。吸着確率は並進エネルギーとともに上昇するが^{1,2)}、このことは Fig. 1 (a) に示すように化学吸着に活性化障壁があることを意味する。同様な活性化化学吸着は他の貴金属表面でも知られている。ただし Ru, Pd, Rh 等の表面上では並進エネルギー上昇とともに吸着確率が 0.7 以上に増加するのに対し、Pt(111) 表面では、試料温度 300 K で並進エネルギーを 1 eV に増加させても O₂ 吸着確率は 0.25 以上に増えない^{1–3)}。また、0.1 eV 程度での吸着確率は Ru, Pd, Rh 表面で 0.4 程度であるのに対し、Pt(111) 表面では 0.05 程度と大変低い。しかし、これらの挙動の起源は未だ不明である。

Pt(111) 表面への O₂ 吸着確率を数値シミュレーションで再現する試みもなされてきた。分子軸方位が O₂ 吸着過程に多大な影響を与える点は予想されており、Groß らの計算は、表面垂直分子に対する相互作用ポテンシャルが純粋に反発的であること、すなわち軸が表面垂直の O₂ 分子は全く吸着できないことを予測している¹⁷⁾。化学吸着に至るためには、入射分子は効率的に並進エネルギーを失い吸着サイトにトラップされる必要があるが、軸が表面平行の分子の場合、並進エネルギーが分子の内部自由度に効率的に移行するためトラップが起きやすい等の予測もある¹⁷⁾。しかし、非経験的計算に用いる交換・相関ポテンシャルの違いにより吸着確率が大きく異なっており¹⁷⁾、第一原理計算により吸着確率の実験結果を定量的に再現できる状況にはない。

3. 高エネルギー状態選別酸素分子ビームの開発

酸素分子の単スピン・回転状態 [$(J, M) = (2, 2)$] を選別し、かつ並進エネルギーを 0.1–0.9 eV の範囲で 10 点程度調節できるビーム生成装置を開発した。量子状態 ($J, M) = (2, 2)$ では、スピン状態と回転状態の双方を良く定義でき、回転状態の波動関数が近似的に球面調和関数 Y_{11} で与えられるため、磁場に対する酸素分子軸の角度分布関数が $\sin^2\alpha$ にはほぼ比例する (α : 磁場方向に対する分子軸の極角)。この事実を利用すれば、分子軸方位を良く定義した表面反応を実現できる。詳細については他の解説記事を参照されたい^{6,11,12)}。O₂ [$(J, M) = (2, 2)$] ビームは超音速分子線技術と六極磁子を組み合わせて生成するが、高エネルギー化に必要な要素技術である六極磁子、超音速ノズルの改良、Stern-Gerlach (SG) 実験によるビーム分析について以下で述べる。

3.1 六極磁子

六極磁場は 3 対の NS 磁極対が内径空間に形成する不均一磁界である⁶⁾。Fig. 2 に実験装置図を示す。ノズルから射出された O₂ 分子のうち負の磁気モーメントをもつ成分は、六極磁子入射後、不均一磁界によって同軸方向に偏向力を受ける。そして磁気モーメントの大きさと並進エネルギーが条件を満たす成分のみがアパーチャー [Fig. 2 中央部] を通過し、ビームに寄与する。ここで六極磁子中での分子の滞在時間は並進速度に反比例するため、低速分子を試料位置に収束させるには短い六極磁子、高速分子の場合には長い六極磁子が必

Fig. 2 (Color online) The schematic diagram of the experimental apparatus used for the alignment-resolved O_2 sticking studies.

要になる．六極磁子長 (L)，有効磁気モーメント μ_{eff} ，通過分子の並進エネルギー（通過エネルギー， E_{pass} ）の関係を大雑把に議論するため，最も簡単なモデル，すなわちビーム源が六極磁子入口に位置し，六極磁子出口で分子の軌道が六極磁子軸に平行になる条件は以下の式で書ける⁶⁾．

$$E_{\text{pass}} = \frac{4|\mu_{\text{eff}}|B_0L^2}{\pi^2r_0^2} \quad (1)$$

ここで， $O_2(2,2)$ 状態では $\mu_{\text{eff}} = -1.9\mu_B$ ¹⁹⁾， r_0 は六極磁子ボア半径， B_0 はボア半径位置における磁場強度である． $r_0 = 3.6$ mm， $B_0 = 1.4$ テスラの永久磁石六極磁子エレメント（長さ 50 mm）を 6 個並べて構成した六極磁子を用いた場合に $O_2(2,2)$ ビームの並進エネルギーが約 0.35 eV であることを確認しているが，この値は (1) 式の E_{pass} 計算値 0.43 eV と近い．状態選別ビームの並進エネルギー 0.9 eV 程度を達成するには， $r_0 = 3.6$ mm の六極磁子エレメントを用いる場合，その数を 1.5–2 倍に増やせばよいことが，(1) 式から予想できる．

状態選別ビームのエネルギーを調節するには， B_0 ， L ， r_0 のいずれかを変化させて六極磁子の焦点距離を変化させればよい．筆者は永久磁石六極磁子を用いており B_0 は変更できないため，Fig. 2 のように数個のユニットを直進機構による抜き差し型にし，六極磁子有効長を調節できる機構を用いている．また，ボア径の異なる六極磁子エレメントを可動ユニットに含めることにより，実現できる焦点距離の組み合わせを増やしている．現在の装置では，可動段数は 7 段あり，0.1–0.9 eV のエネルギー範囲で 10 点以上の並進エネルギー調節が可能である．

3.2 加熱ノズル

六極磁子に入射させる超音速 O_2 分子ビームの並進エネルギーは， O_2/He 混合比を変えるシードビーム法とノズル加熱の併用により調節した．そして，後述の SG 実験で観測される (2,2) 状態由来のピーク強度が最大になるように並進エネルギーを調節した．この条件は，超音速 O_2 分子ビームの平均並進エネルギーが，(2,2) 状態の O_2 分子に対する六極磁子通過エネルギーに一致する状況に対応する．ここで，(2,2) 状態は回転量子数 (K) が最低の $K=1$ 由来の量子状態であるため⁴⁾，超音速酸素分子ビームの回転温度は $K=1$ 由来の状態が大半を占める温度 (5–10 K) である必要がある．そのため，ビームエネルギーを上げる際には， O_2/He 比を下げるシードビーム法を優先的に用い，ノズル加熱は最

小限に抑えた．同じ並進エネルギーの $O_2(2,2)$ ビームを，異なる O_2/He 比とノズル加熱温度の組み合わせで実現し，SG スペクトルおよび吸着実験の結果の相違を調べれば，励起状態の影響を判断できる．

なお，回転量子数 $K=1$ 由来の O_2 量子状態には磁気モーメントの異なる 9 状態が存在し， $(J,M) = (2,2)$ ， $(1,1)$ ， $(2,1)$ ， $(1,0)$ の 4 状態の磁気モーメントが負で，その大きさは (2,2) で最大である．これら 4 状態は六極磁子中で収束力を受けるが，磁気モーメントの大きさが異なるため，六極磁子中での軌道が異なる． O_2 分子ビームの速度幅が広い場合には低速で磁気モーメントの小さい成分がビームに混入するが，速度幅の十分狭い超音速分子ビームを用いれば，(2,2) 状態のみが寄与するビームを生成できる^{5,6)}．

3.3 Stern-Gerlach 分析

SG 実験は，凹凸型磁極間に形成された不均一磁界中にビームを通過させ，下流に設置した検出器の位置をスキャンすることにより行う (Fig. 2)．検出器位置における磁場偏向 d は以下の式で与えられる⁶⁾．

$$d = \frac{\mu_{\text{eff}}(\nabla B)}{E_0} \left(\frac{1}{2} l l_0 + \frac{1}{4} l_0^2 \right) \quad (2)$$

E_0 は分子の並進エネルギー， ∇B は磁極間の磁場勾配， l_0 ， l はそれぞれ偏向磁石長，偏向磁石出口–検出器スリット間距離である．ここで d は E_0 に反比例し，また $l \gg l_0$ の条件では， d は l_0 にほぼ比例する．従って，例えば 0.9 eV のビームに対して SG 実験を行う際，0.3 eV の場合よりも約 3 倍長い偏向磁石を用いないと同程度の磁場偏向は得られない．

Fig. 3(a) に並進エネルギー 0.62 eV の $O_2(2,2)$ ビームに対して測定した SG スペクトルを示す．ビーム生成条件は，ノズル温度 350 °C， O_2/He 比 = 0.06，SG 実験のパラメーターは $l_0 = 180$ mm， $l = 300$ mm である．実線がスピン非反転モード，点線がスピン反転モードに対するスペクトルである．スピン反転器 (spin flipper, Fig. 2) は，対向磁界中にビームを通過させ，運動している分子が感じる磁場の向きをラーマー周波数より急峻に変化させることにより，磁気量子数の符号を反転させる装置である^{5,6)}．非反転モードの $(J,M) = (2,2)$ 状態と反転モードの $(2,-2)$ 状態のピークがこの偏向磁石で十分分離できている点を確認できる．Fig. 3(b) は，分子の速度分布スペクトルを示す．スピン反転器を高速で ON/OFF しながら (2,2) ピーク強度の時間分解スペクトルを測定すると，スピン反転器から検出器までの飛行時間に

Fig. 3 (a) The Stern-Gerlach spectra measured for the state-selected O_2 beam with the translational energy of 0.63 eV. The solid (broken) lines correspond to the non-flip (flip) modes of the spin flipper. (b) The velocity distribution of the O_2 beam which contributes to the (2,2) peak in (a).

対応する遅延が観測される．Fig. 3(b)はこの点を利用して得たものである^{5,6)}．

4. Pt(111)表面での O_2 吸着立体効果¹⁰⁾

4.1 実験結果

開発した単一スピン・回転状態 $[(J,M) = (2,2)]$ 選別 O_2 分子ビームと King-Wells 法²¹⁾を用い、試料温度310–315 KにおいてPt(111)表面への O_2 吸着確率の立体配置依存性を測定した．(2,2)状態においては、 O_2 分子軸は磁場に対して主に垂直方向を向く．従って、**Fig. 4(a)**に示すように、磁場を表面法線方向に向ければ分子軸が主に表面平行のhelicopter配置となり、磁場を表面平行方向に向ければ、表面平行と表面垂直分子が等確率で寄与するcartwheel配置となる．従って、両配置の比較により、吸着確率の分子軸方位依存性を議論することができる．

Fig. 4(b)にビーム照射中の O_2 吸着確率の時間変化を示す．時刻 $t=0$ に試料前面に設置されたシャッターを開け、制御信号に従い、helicopter配置とcartwheel配置を切り替えながら吸着確率を測定した．そして各立体配置に対応する信号の包絡線をフィッティングにより求め[**Fig. 4(b)**点線]、その $t=0$ における値からhelicopter配置 [$S_0(H)$] およびcartwheel配置 [$S_0(C)$] における初期吸着確率を求めた．helicopter配置での吸着確率がより高いことから、表面平行分子の吸着確率の方が垂直分子よりも高いことがわかる．ここで両配置における吸着確率の比は並進エネルギーとともに変化する様子が示されている．**Fig. 5(a)**に初期吸着確率比 [$S_0(H)/S_0(C)$] の並進エネルギー依存性を示す． $S_0(H)/S_0(C)$ は E_0 とともに増加して $E_0=0.2$ eV 付近で最大値1.8程度に達した後、減少する傾向を示す．

helicopter配置、cartwheel配置の初期吸着確率を用い、ランダム配置 [$S_0(R)$]、垂直配置 [$S_0(P)$ 、**Fig. 4(a)**参照] に対する初期吸着確率を以下の式で求めることができる^{6,8,12)}．

$$S_0(R) = \frac{1}{3} S_0(H) + \frac{2}{3} S_0(C) \quad (3)$$

Fig. 4 (Color online) (a) The O_2 axis angular distribution function for the helicopter, cartwheel, and perpendicular geometries. The arrows shown for the helicopter and cartwheel geometries indicate the direction of the defining magnetic field. (b) Time evolution of the O_2 sticking probability on a Pt(111) surface at a sample temperature 310–315 K measured while modulating the helicopter/cartwheel geometries following the control signal shown. The results obtained at three different translational energies, i.e., $E_0=0.09$ eV (top), $E_0=0.41$ eV (middle), and $E_0=0.80$ eV (bottom), are presented. The dashed lines shown correspond to the sticking probability curves obtained by numerical fitting.

Fig. 5 (Color online) The translational energy dependence of (a) the initial sticking probability ratio between the helicopter and cartwheel geometries, and (b) the initial sticking probability of O_2 for helicopter [$S_0(H)$], random [$S_0(R)$], and perpendicular [$S_0(P)$] geometries. The lines connecting the data points are intended to guide the eye only.

$$S_0(P) = 2S_0(C) - S_0(H) \quad (4)$$

垂直配置では分子軸方位分布関数は $\cos^2\theta$ (θ : 表面法線に対

する分子軸の極角)に比例するため、分子軸は主に表面垂直である。

Fig. 5(b)に $S_0(\text{H})$, $S_0(\text{R})$, $S_0(\text{P})$ の並進エネルギー依存性を示す。 $S_0(\text{H})$ は E_0 とともに急峻に増加し 0.4 eV 程度で最大値を取った後、緩やかに減少する。一方、 $S_0(\text{P})$ は $E_0 < 0.2$ eV では非常に小さく、ほとんど変化しないが、0.2 eV 以上で E_0 とともに単調に増加し、0.5 eV 程度の高エネルギー条件では、 $S_0(\text{H})$ の半分程度の値に達する。(3)式により求めたランダム配置に対する吸着確率は、過去のランダム配向ビーム実験の結果¹⁾をよく再現した。ランダム配向ビームで吸着確率が高エネルギー側で飽和挙動を示すのは、平行分子と垂直分子の互いに競合する寄与のためであることを本結果は結論づける。

4.2 議論

4.2.1 helicopter 配置と cartwheel 配置での吸着確率比

Fig. 5(a)に示した吸着確率比 $S_0(\text{H})/S_0(\text{C})$ の値について議論する。分子軸が表面に対して厳密に平行の条件でのみ吸着が起こる場合、この比は 2 に等しい。また、方位によらず等確率で反応が起こる場合に 1 である^{6,7)}。この値を議論する際、測定される吸着確率には、物理吸着状態へのトラッピングを経由した過程と直接過程の双方が寄与し^{1,2)}、並進エネルギー増加とともに前者の寄与が減少する点を考慮する必要がある。トラッピング確率の O_2 分子軸方位依存性は小さく、Si(100)表面では直接過程のそれに比べて無視できる程度である⁷⁾。従って、 $S_0(\text{H})/S_0(\text{C})$ 値の 0.2 eV 程度までの増加挙動は、トラッピング経由過程の寄与減少のためと解釈される。吸着確率比は $E_0 = 0.2$ eV 付近で最大値 1.8 を示すが [**Fig. 5(a)**]、これにはトラッピング過程の寄与も含まれるため、直接化学吸着に対する吸着確率比はさらに大きく、2 に近いことになる。このことは、0.2 eV 以下の低エネルギー条件では、ほとんど表面平行に近い条件で分子が表面に入射しない限り、直接化学吸着は起きないことを意味する。角度条件を満たすごく一部の分子しか吸着できない事実は、低エネルギー条件において吸着確率が低い点と矛盾しない。

4.2.2 吸着立体効果の起源

吸着確率の分子軸方位依存性の起源について **Fig. 6** のポテンシャルエネルギー図を基に考察する。化学吸着には活性化障壁があり、その大きさは、表面に対する O_2 分子の角度、表面ユニットセルにおける衝突位置などに依存する。helicopter 配置での吸着確率は低エネルギーから急峻に立ち上がるのに対し、垂直配置では 0.2 eV 程度までほとんどゼロである [**Fig. 5(b)**]。このことは、**Fig. 6** に示すように、表面平行分子に対する活性化障壁が表面垂直分子よりも低いことを意味する。なお、 $S_0(\text{P})$ は並進エネルギーとともに緩やかな上昇を示すが [**Fig. 5(b)**]、これは垂直配置での分子軸角度分布関数が $\cos^2\theta$ に比例し、厳密に表面垂直でない分子も寄与するためと考えられる。

表面平行分子に対する活性化障壁が低い点は、化学吸着分子の立体配置を基に理解できる。Eichler ら¹⁸⁾は DFT 計算により二つの安定な化学吸着種を予測した [**Fig. 1(c)**]。一つは bridge サイトに吸着した O_2^- で分子軸は表面平行であり、他方は hollow サイトに吸着した O_2^{2-} で分子軸は表面

Fig. 6 (Color online) Schematic representation of the potential energy diagrams for the O_2 -Pt(111) interaction for (a) parallel and (b) perpendicular geometries. Q represents the reaction coordinate, while E denotes the energy. For the parallel geometry (a), low energy molecules can surmount the barrier; however, energetic molecules have higher chances of scattering. For the perpendicular geometry (b), only energetic molecules can chemisorb.

平行からわずかに傾いている。表面平行分子に対する活性化障壁が低いのは、入射分子の表面に対する立体配置がこれらの吸着種の立体配置に近いためと考えられる。なお、本実験では表面に対する分子軸の方位角依存性は議論できないが、吸着確率は方位角にも大きく依存することが推測される。

第 2 章にも記載したとおり、生成される化学吸着種は並進エネルギーに依存する。高エネルギー条件では O_2^{2-} が主生成物であることが、ランダム配向分子線と EELS を組み合わせた実験により示されている¹⁶⁾。一方、化学吸着種の構造や電子状態は、入射分子の向きに依存するのではないかと、という疑問が持たれる。ランダム分布の主成分は表面平行分子であるため、平行分子により生じるのは Nolan らの実験¹⁶⁾が示すとおり O_2^{2-} であると思われる。しかし、ランダム配向分子線における垂直分子の濃度は低いため、垂直分子に由来する化学吸着種は Nolan らの EELS 実験で明瞭に分離できていない可能性がある。状態選別 O_2 ビームと分光学的実験を組み合わせれば、今後、この点を明らかにできる可能性がある。

数値シミュレーションでは垂直分子に対する表面- O_2 相互作用ポテンシャルが純粋に反発的であることが予測された¹⁷⁾。垂直分子に対する吸着確率が低い点では、この計算と本実験は矛盾しない。しかし、**Fig. 5(b)**は高エネルギー条件で垂直分子も吸着することを示している。このことは、ポテンシャルが純粋に反発的ではないことを意味する。

4.2.3 吸着確率の並進エネルギー依存性

O_2 吸着確率の並進エネルギー依存性を議論する際、二つの効果を考慮する必要がある。第一は、並進エネルギー増加とともに、化学吸着に許容な衝突位置の範囲が広がる点である¹⁾。すなわち、活性化障壁は表面ユニットセルにおける分子衝突位置に依存し、並進エネルギーが低い条件では非常に有利なサイトに衝突しない限り反応は進まないが、高エネルギー条件では最適位置でなくても反応が起きる。並進エネルギー増加による S_0 増加はこのためである。

第二は、化学吸着が起こるためには入射分子は表面との衝突により並進エネルギーを失い、安定位置に静的に落ち着く必要がある点である。並進エネルギーが高いとエネルギー損

失が不十分で、真空中に散乱される割合が増える。helicopter 配置での吸着確率が $E_0 > 0.4$ eV で減少傾向を示したが、これは第二の効果によると予測される [Fig. 6(a) 参照]。銀表面での O_2 吸着でも、同様な効果による吸着確率減少が観測されている²²⁻²⁴。垂直分子に対して吸着確率の減少が見られないのは、垂直分子に対する活性化障壁が高く、本実験条件の並進エネルギーでは、その大部分が物理吸着ポテンシャルの壁で散乱されるためと考えられる。表面からの O_2 散乱を活性化障壁以上の並進エネルギーで観測すると、化学吸着ポテンシャルの壁からの散乱が観測される。化学吸着ポテンシャルは物理吸着ポテンシャルに比べて凹凸が大きいため、ブロードな散乱角度分布を示す^{22,25}。Pt(111)/ O_2 系でもこのような散乱実験が行われているが²⁵、分子軸方位を制御した散乱実験を行えば新たな知見が得られると考えられる。

本稿の序論において、Pt 表面での O_2 吸着確率が Pd, Rh, Ru 等の貴金属表面での値よりかなり低い点について触れた。白金では化学吸着活性化障壁と散乱に強い立体方位依存性があり、限られた分子しか化学吸着できないために O_2 吸着確率が低いものと思われる。他金属との比較には同様な計測が必要であり、またその本質を理解するには Fig. 1(c) に示したポテンシャル曲面の計算が必要になる。吸着確率理解には O_2 吸着・散乱の衝突位置依存性も重要であり、吸着サイトを区別できる検出法導入は今後の重要な課題と考えている。

5. ま と め

並進エネルギー 0.1–0.9 eV の範囲で数点調整可能な単一スピンの回転状態選別酸素分子ビームを開発し、Pt(111) 表面への O_2 吸着過程の研究に応用した。顕著な吸着立体効果が観測され、低並進エネルギー条件では、軸が表面に対してほぼ平行な分子しか活性化化学吸着に寄与できないことが分かった。また、0.5 eV 以上の高エネルギー条件では、表面平行分子の吸着確率は並進エネルギーとともに減少傾向を示す一方、表面垂直分子は増加傾向を示した。本結果は、ランダム配向分子に対する吸着確率飽和挙動が平行分子と垂直分子の寄与の総和として理解できる点を示すのみならず、散乱過程にも強い立体効果が存在することを示唆する。今後、分子軸方位が散乱角度分布、触媒反応収率および吸着分子化学状態等に与える影響の評価、実触媒として重要なナノ粒子表面での反応解析等への展開を計画している。

謝辞

本研究の遂行にあたり Aart W. Kleyn 教授、山内泰博士、矢田雅規博士から有益な議論を頂いた。なお、以上の研究は科研費補助金 (No.22360021, 25286060, 16H03874) の支援の下で行われた。

〔文 献〕

- 1) A. C. Luntz, J. K. Brown and M. D. Williams: J. Chem. Phys., **93** (1990) 5240.
- 2) C. T. Rettner and C. B. Mullins: J. Chem. Phys., **94** (1991) 1626.
- 3) K. Fukutani, S. Ogura and S. Ohno: J. Vac. Soc. Jpn., **59** (2016) 145.
- 4) N. Hoshi, M. Nakamura and A. Hitotsuyanagi: Electrochim. Acta, **112** (2013) 899.
- 5) M. Kurahashi and Y. Yamauchi: Rev. Sci. Instrum., **80** (2009) 083103.
- 6) M. Kurahashi and Y. Yamauchi: Prog. Surf. Sci., **91** (2016) 29.
- 7) M. Kurahashi and Y. Yamauchi: Phys. Rev. B, **85** (2012) 161302 (R).
- 8) M. Kurahashi and Y. Yamauchi: Phys. Rev. Lett., **110** (2013) 246102.
- 9) M. Kurahashi and Y. Yamauchi: Phys. Rev. Lett., **114** (2015) 016101.
- 10) H. Ueta and M. Kurahashi: Angew. Chem. Int. Ed., **56** (2017) 4174.
- 11) M. Kurahashi and Y. Yamauchi: J. Vac. Soc. Jpn., **58** (2015) 13.
- 12) M. Kurahashi: Solid State Phys., **52** (2017) 57.
- 13) A. C. Luntz, J. Cxrimblot and D. E. Fowler: Phys. Rev. B, **39** (1989) 12903.
- 14) W. Wurth, J. Stöhr, P. Feulner, X. Pan, K. R. Bauchspiess, Y. Baba, E. Hudel, G. Rocker and D. Menzel: Phys. Rev. Lett., **65** (1990) 2426.
- 15) J. L. Gland, B. A. Sexton and G. B. Fisher: Surf. Sci., **95** (1980) 587.
- 16) P. D. Nolan, B. R. Lutz, P. L. Tanaka, J. E. Davis and C. B. Mullins: Phys. Rev. Lett., **81** (1998) 3179.
- 17) A. Groß, A. Eichler, J. Hafner, M. Mehl and D. Papaconstantopoulos: Surf. Sci., **539** (2003) L542.
- 18) A. Groß: Catal. Today, **260** (2016) 60.
- 19) A. Eichler and J. Hafner: Phys. Rev. Lett., **79** (1997) 4481.
- 20) V. Aquilanti, D. Ascenzi, D. Cappelletti and F. Pirani: J. Phys. Chem., **99** (1995) 13620.
- 21) D. A. King and M. G. Wells: Surf. Sci., **29** (1972) 454.
- 22) A. Raukema, D. A. Butler and A. W. Kleyn: J. Phys. Condens. Matter, **8** (1996) 2247.
- 23) A. Raukema, D. A. Butler, F. M. A. Box and A. W. Kleyn: Surf. Sci., **347** (1996) 151.
- 24) L. Vattuone, U. Burghaus, U. Valbusa and M. Rocca: Surf. Sci., **408** (1998) L693.
- 25) A. E. Wiskerke, F. H. Geuzebroek, A. W. Kleyn and B. E. Hayden: Surf. Sci., **272** (1992) 256.