

先端追跡

[R-163] 高励起電子付加による負イオン化と表面科学

原子の中の一つの電子（通常は最外殻電子）が大きな主量子数単位 (n, ℓ) に励起された原子は、その特別な性質や反応性のために、その他の励起原子と区別して、高励起原子（または高励起 Rydberg 原子）と呼ばれる。

水素原子型高励起原子を例にとると、 $n=25$ の単位では、励起電子の平均軌道半径は 30 nm 以上で、電子の束縛エネルギーは 22 meV ときわめて小さく、放射寿命（失活の時定数。方位量子数 ℓ に依存する）も約 3 μ s と長いので、分子や粒子との衝突の際には、高励起原子がイオン核の介在なしに丁度熱電子のように働く。このため、高励起原子から正の電子親和力 (E.A.) をもつ分子や粒子に高励起電子が付加して負イオンが生じる反応では、大きな反応断面積 (~ 100 nm²) と微小なエネルギー移動 (~ 10 meV) という特長がある。

最近、極性分子の双極子場による高励起電子の捕獲という、負の電子親和力をもつ分子でも安定な負イオンになりうる機構が実験的に明らかにされた¹⁾。この新負イオン化機構は、1960 年代より約 1.6 D (1 D = 3.34×10^{-30} Cm) 以上の双極子モーメントをもつ分子に対して理論的に予測されていたが、その実験には極めて低速でエネルギー的に単色な電子が必要だったため、高励起原子を用いることによって初めて実証された。実験的に求められた臨界双極子モーメントは約 2.5 D であり、アセトニトリル (CH₃CN; $\mu = 3.92$ D, E.A. < 0) などの分子が安定な負イオンとなることが確認されている。

以上のように、高励起原子は効率的な負イオン化電子源としてその重要性を高めつつあり、今後は、中性クラスターや酸化ガスのような不安定な中性化学種の検出²⁾ や低速熱電子と各種表面の相互作用といった基礎の実験にも高励起原子が用いられることになるであろう。

文 献

- 1) C. Desfrancois, H. Abdoul-Carime, N. Khekifa and J.P. Schermann: Phys. Rev. Lett. **73**, 2436 (1994).
 - 2) H. Nonaka, A. Kurokawa, K. Nakamura and S. Ichimura: MRS Proceed. **446**, 53 (1997).
- (電総研 野中秀彦, 一村信吾)

[R-164] *In Situ* 時間分解 XAS の応用: Pd 触媒上での CO 酸化反応における振動現象

触媒反応における振動現象は、非線形ダイナミクスとして非常に注目されている。振動現象は、Pd, Pt 上での CO の酸化反応についてよく知られているが、他に金属あるいは酸化物上での NH₃, 炭化水素, アルコールの酸化反応, NO の CO, H₂, NH₃, 炭化水素による還元反応, CO, エチレンなどの水素化反応など多くの触媒反応系についても見い出されている¹⁾。振動現象の解明は、表面科学的にも単結晶表面を対象に、低圧下で広範に研究されてきた¹⁾。ここでは、活性炭担持の Pd 触媒 (Pd/C) 上での CO 酸化反応 (大気圧下) における振動現象を、*In Situ* 時間分解 X 線吸収スペクトル (XAS) を用いて検討した結果を紹介する²⁾。

In Situ 時間分解 XAS の測定は、エネルギー分散型の装置を用いて行い、数秒程度の時間分解能をもつ。Pd/C 触媒 (Pd 金属クラスターサイズ; 1 nm) 上での CO 酸化反応 (453 K) における CO₂ の生成量は、数時間にわたって約 12 分周期で変動した。それに対応し、反応温度も ± 1 K で周期的に変化した。PdK-吸収端 XAS は、15 秒ごとに測定した。反応中 XANES には大きな変化は認められず、振動は PdO-Pd 間の酸化-還元サイクルによるものではないことが、明らかになった。しかし、EXAFS のフーリエ変換 (FT) において約 0.25 nm に見られる主として Pd-Pd 結合に由来するピークの位置および高さが同一周期で変動することが見い出された。Pd₁₃ クラスターへの酸素吸着、CO のリニア型およびブリッジ型吸着にともなう FT の変化の理論的シミュレーション結果に基づき、実験結果を解析した。高温、高活性表面は、吸着酸素により被覆されてゆき、また、リニア型吸着 CO 量が増加し、ブリッジ型 CO は逆に減少する。それともない、CO₂ 生成活性は低下し、低活性状態へと移行する。次に、酸素の吸着量の減少、ブリッジ型 CO 量の増加が見られ、再び高活性状態へと変化する。この表面被覆率と表面反応速度の周期的変化が、振動現象を引き起こすと結論されている。*In Situ* 時間分解 XAS は、振動現象のみならず、触媒の劣化など非定常触媒反応における触媒活性種の変化を追跡できるという点で、今後大きな展開が期待される。

文 献

- 1) R. Imbihl and G. Ertl: Chem. Rev. **95**, 697 (1995).
- 2) T. Ressler et al.: J. Phys. Chem. B **101**, 6680 (1997).

(島根大総合理工 岡本康昭)

[R-165] MoO₃ モデル触媒の AFM による観察

AFM は観察雰囲気を選ばないので、触媒の *in-situ* 観察に適した顕微鏡である。とりわけ、電子ビームによるダメージが問題となる金属酸化物や硫化物触媒の観察に適している。このような AFM の利点をいかして MoO₃ 酸化物モデル触媒表面のナノメートルスケールの構造変化を触媒反応条件に近い環境で観察した研究例を紹介する。

MoO₃ は工業的に重要な部分酸化反応に活性な触媒の主成分であるが、さまざまな添加物 (例えば Sb など) によってその触媒性能が大きく向上することが知られている。Gaigneaux らは、短冊状 MoO₃ 単結晶 (幅 1 mm 程度) に Sb₂O₄ を担持したモデル触媒を作成し、420°C でイソブテン-酸素混合気さらしてアクロレインを生成する部分酸化反応を行った¹⁾。反応前の MoO₃ 結晶は、Sb₂O₄ の有無にかかわらず、非選択的な完全酸化反応に活性な (010) 面が大きく発達していた。420°C で反応させた後の Sb₂O₄/MoO₃ 結晶では、MoO₃ (010) 面に、数 nm の大きさをもつ小孔が多数発生することが見いだされた。それに対して、Sb₂O₄ を含まない MoO₃ 結晶では、アクロレインの生成はみとめられず、MoO₃ 表面の形状も反応前後で変化しなかった。Gaigneaux らは選択酸化反応に活性な (100) 面が小孔の壁面に露出することによって、アクロレイン生成が促進されたと解釈している。一方、Rohrer らは、MoO₃ 結晶を 400°C で水素あるいは水雰囲気さらして (010) 面の表面形状の変化を AFM で観察した。これら選元的雰囲気との反応によっても、MoO₃ (010) 面上に小孔や *shere* 構造が生成した²⁾。選択酸化触媒の主成分である MoO₃ 結晶が、反応条件下で自発的に形態変化して反応活性面である (100) 面を表面に露出するという現象は、反応ガスによって触媒表面に活性な相が作られる例として興味深い。最表面のナノメートルスケールの構造を評価できる SPM の特徴を活かした研究例であり、触媒系への積極的なアプローチとして注目される。

文 献

- 1) E.M. Gaigneaux, P. Ruiz, E.E. Wolf and B. Delmon: Appl. Surf. Sci., in press.
- 2) R.L. Smith and G.S. Rohrer: J. Catal. **163**, 12 (1996).
(東大 大西 洋)

[R-166] 光電子分光と低速電子回折の併用によるバンド構造の精密決定

価電子のバンド構造 $E(k)$ は固体のあらゆる物性を支配する。角度分解光電子分光 (ARPES) は、バンド構造を決定する上で最も直接的な実験手段である。バルクのバンド構造 $E(k_{\perp})$ は、励起光のエネルギーを走査した ARPES 測定により求めることができるが、その際励起状態 (終状態) のバンド構造の知識が必要となる。終状態は簡便には自由電子状態として近似されるが、精密にバンド構造を決定するためにはもっと詳細な終状態バンド構造を知る必要がある。最近、非常に低速 (0-30 eV) の電子回折 (VLEED) を用いて励起状態のバンド構造を決定する方法が開発され、ARPES との併用による精密なバンドマップが可能になりつつある¹⁻³⁾。

固体表面に電子が入射した場合、その反射率 $R(E)$ は真空中の波動関数 Ψ_0 と固体中の波動関数 Ψ_s の接合の如何により決定される。これが VLEED による励起状態のバンド構造決定の原理である。 Ψ_0 は平面波 (入射波と反射波)、 Ψ_s はブロッホ波の重ね合わせで与えられ、その接合から反射波の振幅を決めることができる。したがって、 $E(k)$ の理論曲線から $R(E)$ を予測することができる。特に $E(k)$ の臨界点の近傍ではブロッホ波が急変し、よって反射率 $R(E)$ も急変するため、 dR/dE の極値を与えるエネルギーは臨界点のエネルギーに一致している。一方、 $R(E)$ は VLEED により実験的に、具体的には低速電子を入射してサンプル電流を分光することにより求めることができる。こうして実験的に得られた dR/dE の極値が理論曲線で再現されるまでポテンシャルを調整してバンド計算を繰り返すことにより (あるいはもっと簡便に決定された臨界点の間のバンドを内挿することにより)、励起状態のバンド構造が正確に決定できる。光電子放出の終状態は時間反転 LEED の波動関数で与えられるため、こうして得られたバンドは、自己エネルギー補正も組み込まれた正確な ARPES の終状態となっている。

層状化合物 VSe₂ は複雑な終状態をもつためこれまでバンド構造の決定が難しかったが、最近 VLEED と ARPES を併用した研究によりはじめて ΓA 方向のバンド構造が決定されている¹⁾。VLEED は逆光電子分光の高エネルギー側のバンド構造決定にも有用であることが予想され、今後の実験、理論両面からの発展が期待される。

文 献

- 1) V.N. Strocov et al.: Phys. Rev. Lett. **79**, 467 (1997).
- 2) V.N. Strocov et al.: Phys. Rev. B **56**, 1717 (1997).
- 3) V.N. Strocov: Int. J. Mod. Phys. B **9**, 1755 (1995).
(東工大理 枝元一之)