

固体表面の反応を光と磁場で追う

「場と反応」領域 福谷 克之

1. 研究のねらい・目的

固体の表面は、固相と気相（または液相）という異なる2つの相の界面と位置づけることができる。この固体表面を舞台に繰り広げられる興味深い現象に触媒反応やエピタクシャル成長等があり、これらの現象はいずれも、原子の吸着（新しい結合の生成）・脱離（結合の切断）・拡散（原子の運動）等の素過程の任意の組み合わせから成り立っている。結合を担うのは電子であり、また原子の運動も系の電子的エネルギーであるポテンシャルによって決定されている。したがって、表面で見られる原子・分子のダイナミクスは、ミクロにはその系の電子状態から理解することができるはずである。電子にはそのエネルギー状態とスピン状態とが存在し、この2つは分子のダイナミクスを理解する上で不可欠な要素であると考えられる。本研究では、表面における反応の最も簡単な過程として、結合が1つ切断されるプロセスとスピンが反転するプロセスに焦点をあて、その電子的な機構を解明することを目的とした。

2. 光励起結合切断の定性的なモデル

光により原子の吸着した表面を励起し、その結果原子が運動を始め、最終的に結合が切断される現象を定性的に説明するモデルとしてMGRモデルがある。図1にその概略を示す。横軸は吸着子と基盤との距離、縦軸は系のポテンシャルエネルギーであり、ポテンシャルエネルギー曲面と呼ばれる。ここでは図に示すように、吸着子が基盤に化学吸着することにより形成される結合状態と反結合状態の二つのポテンシャル曲面を考え、光吸収により結合状態から反結合状態へと励起される

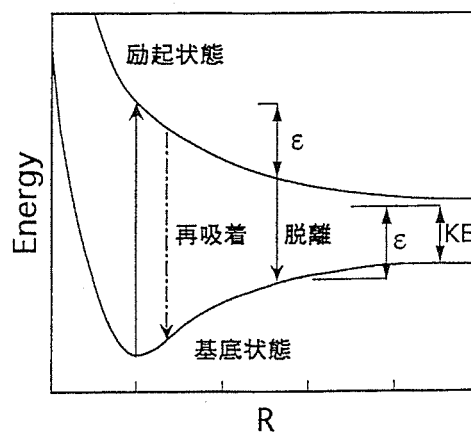


図1 MGRモデル

場合を想定する。

その結果吸着子はもはや安定には存在しえず、ポテンシャルの位置微分で与えられる力を受けて坂道を転げ落ちるごとく基盤から離れ始める。ただし励起状態は有限の寿命を持つため、ある時間後に脱励起して基底状態へ戻ることになる。励起状態にいる寿命が十分長ければ、その間に分子が獲得する並進エネルギー ϵ は大きく分子は脱離する。従って、光励起プロセスは励起状態のポテンシャル形状と寿命により記述することができる。

3. 研究成果

3. 1 表面電子状態と一酸化窒素 (NO) 分子の光励起過程

Pt(111)、Ni(111)、Pt(111)-Ge表面希薄合金という3種類の金属表面においてNO分子の光励起過程の研究を行い、光反応と基板金属表面の電子構造との関連を明らかにした。

Pt(111)表面にNO分子を吸着させたのち赤外吸収スペクトルを測定すると、低吸着量の時は 1480 cm^{-1} に、高吸着量の時には 1715 cm^{-1} に分子内の伸縮振動に由来する吸収ピークが見られ、それぞれブリッジサイト(2つの白金原子の間)とオントップサイト(白金原子の直上)に吸着したNOに対応する。これらの表面に 6.4 eV のレーザー光を照射すると、低吸着量の場合はNO分子が解離し高吸着量の場合は分子が脱離することがわかった。

NO分子がNi(111)表面に 90 K で吸着したときの赤外吸収スペクトルを図2に示

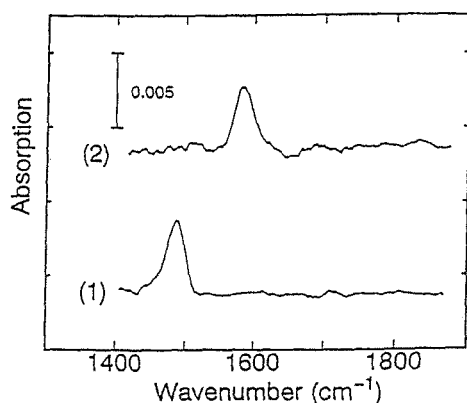


図2 NO/Ni(111)の赤外吸収スペクトル

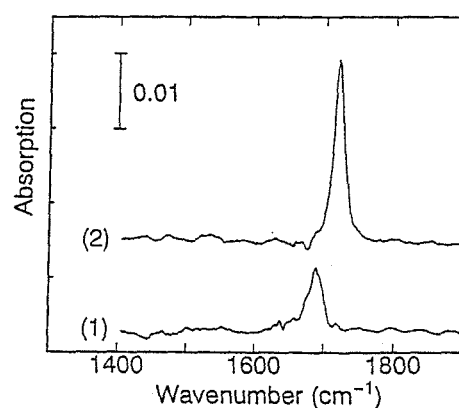


図3 NO/Pt(111)-Geの赤外吸収スペクトル

す。(1)と(2)はそれぞれ吸着量の低い場合(約0.1原子層)と高い場合(飽和吸着)のスペクトルである。NO分子の吸着量が低い場合、その表面に6.4 eVのレーザー光を照射すると、NO分子が解離するのが認められた。一方NO分子を飽和吸着させた表面(図2の(2))を6.4 eVの紫外光で照射しても、分子の解離は起こらない。またPt(111)で見られたような、分子の脱離も起こらないことが判明した。

Pt(111)表面にGeを蒸着し熱処理を行うと、約4%のGeを表面層にドーブし、表面合金層を形成することができる。この表面にNO分子を吸着させると、その吸着エネルギーが著しく低下していることが判明した。図3はNO分子を吸着させたときの赤外吸収スペクトルである。(1)と(2)はそれぞれ被覆率の低い場合と高い場合のスペクトルである。純粋なPt表面の場合とは異なり、ブリッジサイトへの吸着が阻害されていることがわかった。この表面の電子構造を詳細に測定した結果、d軌道のうち E_g 軌道のエネルギーが低下し逆に T_g 軌道のエネルギーは上昇していることがわかった。このためNO分子はブリッジサイトに吸着できなくなるものと考えられる。またその結果、純粋なPt表面ではみられたNO分子の光解離が抑制され、光励起脱離のみ生じることがわかった。また光励起脱離する分子の回転エネルギー分布を測定した結果、回転温度が約350 Kと強く回転励起されていることがわかった。

これらの結果をまとめると、図4のようになる。光励起の結果、Ni(111)表面では“解離1”が、Pt(111)表面では“解離2”と“脱離”が、Pt(111)-Ge表面では“脱離”が生じる。脱離分子の回転分布の解析を行った結果、光照射による励起状態では偏角運動がソフト化してお

り、この事が分子の解離および脱離過程における回転励起を引き起こしていると考えられる。電子状態の観点からすると、基板金属電子とNO分子の 2π 軌道との結合の強弱が鍵を握っていることがわかった。この結合が $Ni > Pt > Pt-Ge$ の順に弱くなっており、励起寿命の長短と分子内結合の強弱との競合の結果、図4に示すような3

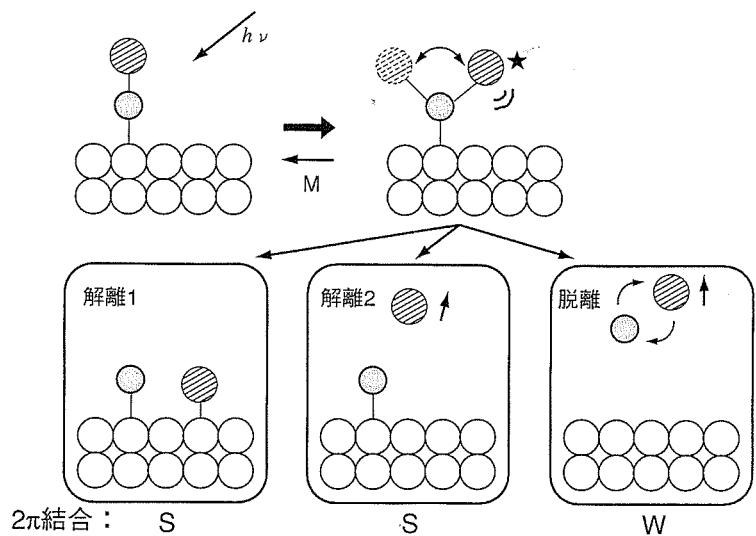


図4 NO分子の光励起過程

通りの反応経路が起こると結論できる。

3. 2 スピン状態に関する研究

3. 2. 1 NO分子の吸着と光励起脱離

NO分子は 2π 軌道に不対電子を持つ。スピン-軌道相互作用のため、スピン状態はエネルギー的に $\Omega = 1/2$ と $3/2$ の2つに分裂する。光励起により分子が表面から脱離するとき、この2つのスピン状態の占有率がどのように決まるかは、未だ謎である。図5は脱離NO分子の共鳴イオン化スペクトルである。

このスペクトルから求められる $\Omega = 1/2$ と $3/2$ の占有率の比は0.7である。図1に示したMGRモデルに基づいて考えると、励起状態の滞在時間が異なれば、基底状態へ脱励起する位置が変化し、同時に脱離分子の並進速度が変化する。分子の並進速度とスピン状態の外部磁場依存性を調べ、その相関を明らかにすることにより、スピン状態が決定される位置を求め、結合電子の微視的なダイナミクスを明らかにしようと考えた。

そこで本研究では分子の吸着と光励起脱離過程における磁場効果を調べるために、以下の条件を満足するような装置の開発を行った。図6に模式図を示す。

- ① 超高真空中の単結晶表面に強磁場 (5 T) が印加できること。
- ② 磁場中で分子の吸着が行え、その表面でレーザー分光・赤外吸収分光による表面分析が可能なこと。
- ③ 磁場中で光励起脱離実験を行い、脱離分子のスピン状態の測定ができること。

上記の条件を満足するために、マグネット

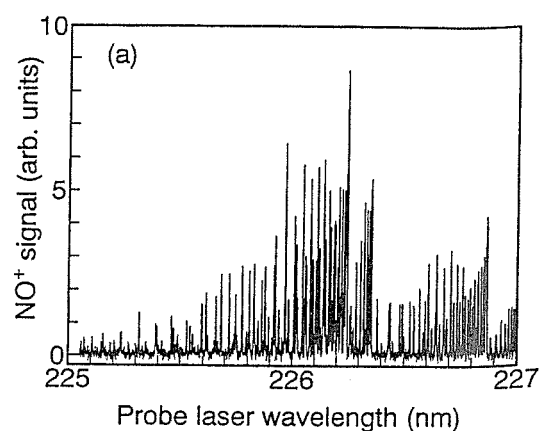


図5 NO分子の共鳴イオン化スペクトル

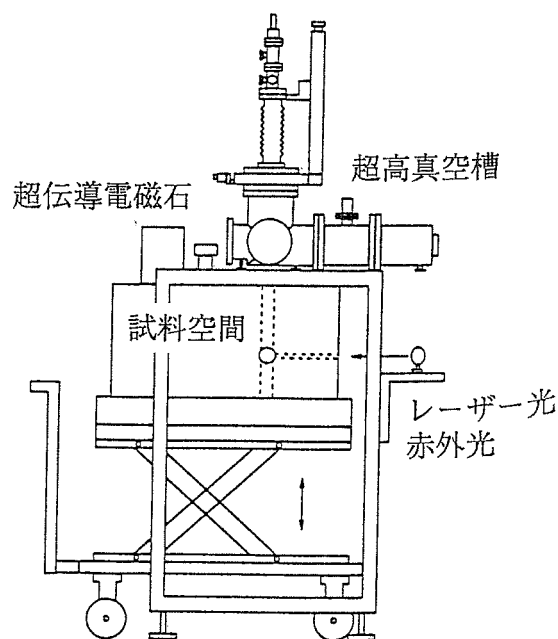


図6 作製した装置の模式図

はスプリット型とした。磁場空間に超高真空槽を挿入するための $\phi 40$ の貫通穴、スピン状態を検出するためのレーザー光と表面吸着分子の振動分光用赤外光を通すための $\phi 60$ の横向き貫通穴、さらに励起紫外光を通すための $\phi 20$ の非貫通穴を備えた。また超高真空のベーキング等のため、随時マグネットと超高真空槽を切りはなせるよう、マグネットを上下 300 mm 可動とした。超高真空槽の先端試料部分は赤外光および紫外光を導入できるように、4面を CaF_2 ($\phi 20\text{ mm}$) の窓で囲った。

3. 2. 2 水素分子の核スピン転換

一酸化窒素分子と類似した現象に水素のオルソ-パラ転換がある。水素分子には合成核スピン3重項状態（オルソ水素）と1重項状態（パラ水素）の2つの状態が存在する。これら2種類の水素は、全波動関数の反対称性のため、それぞれオルソ水素では奇の回転量子数が、パラ水素では偶の回転量子数のみが許される。気相における衝突や電磁波放出などの相互作用によるオルソ-パラ間の遷移確率は $10^{-9}/\text{s}$ 程度と非常に小さいが、磁性体や金属の表面ではこの確率が $10^{-2}/\text{s}$ 程度に促進されることがある。そこでこの核スピン転換過程のミクロな機構を解明するために、水素分子の核スピン状態を測定するための共鳴イオン化法の開発を行った。

上述のように、オルソ水素とパラ水素とでは回転準位が異なるため、回転分光を行えば核スピン状態の測定が可能になる。水素分子のE、F励起状態に共鳴励起させるために必要な紫外光 ($\sim 201\text{ nm}$) は、2つのBBO結晶を用いて 605 nm の光を波長変換することにより発生させた。図7に室温で測定した水素分子の(2+1)共鳴イオン化スペクトルを示す。図中に見られるピークはそれぞれ、核スピン状態が0と1（回転量子数が0と1）の状態に帰属され、核スピン状態を測定できることを確認した。

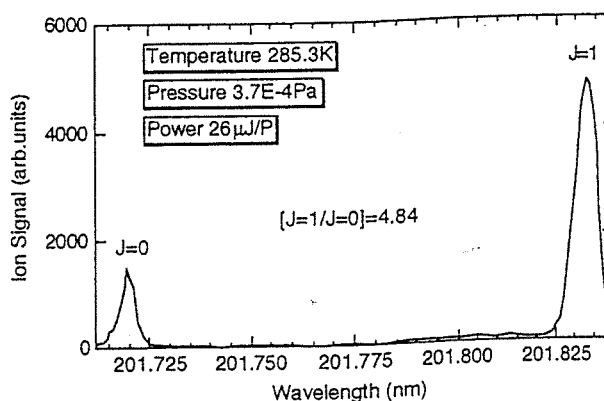


図7 水素の(2+1)共鳴イオン化スペクトル

4. 今後の展開

NO分子の光励起過程と基板表面の電子状態との関連を議論することにより、光励起過程のメカニズムや基板金属電子の役割などが明らかになってきた。さらに今後は、表面特有の合金・薄膜等を人工的に作成し、自在の電子構造を持つ物質を作ることにより、吸着分子のダイナミクスを思うままに制御できるようにし、さらに将来的には表面の反応の解明に進めたい。

スピン状態に関する研究は、本研究により、そのための実験装置を完成させることができた。今後はこの研究を推進することにより、結合切断/生成やスピン反転のミクロな機構を解明し、固体表面における分子のダイナミクスの解明と磁場を用いた表面反応の制御を目指したい。

5. 論文リスト

1. K. Fukutani, M.-B. Song, and Y. Murata "Photodesorption of CO and CO⁺ from Pt(111): mechanism and site specificity" *Journal of Chemical Physics* 103 (1995) 2221.
2. T.T. Magkoev, M.-B. Song, K. Fukutani, and Yoshitada Murata "RAIRS observation of photoinduced dissociation of NO on Ni(111)" *Surface Science Letters* 330 (1995) L669.
3. T.T. Magkoev, M.-B. Song, K. Fukutani, and Y. Murata "Interaction of ultraviolet photons with NO/Ni(111)" *Surface Science* 363 (1996) 281.
4. K. Fukutani, T.T. Magkoev, Y. Murata, and K. Terakura "Adsorption and desorption of NO and CO on a Pt(111)-Ge surface alloy" *Surface Science* 363 (1996) 185.
5. Y. Murata and K. Fukutani "Selectivity on Laser-Induced Desorption of NO and CO from Transition Metal Surfaces" *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 198 (1997) 149.
6. K. Fukutani and Y. Murata "Photoexcited processes at metal and alloy surfaces: electronic structure and adsorption site" *Surface Science* 390 (1997) 164.
7. K. Fukutani, T.T. Magkoev, Y. Murata, M. Matsumoto, T. Kawauchi, T. Magome, Y. Tezuka, and S. Shin "Electronic structure of a Pt(111)-Ge Surface Alloy and Adsorbed CO" *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, in press.