

機関番号：63903

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21750026

研究課題名（和文）表面共吸着系の電子状態の同時観測法の開発と電極反応への展開

研究課題名（英文）Development of Simultaneous Observation for Electronic Structures of Surface Coadsorption Layers and Application to Electrode Reaction

研究代表者

長坂 将成（NAGASAKA MASANARI）

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：90455212

研究成果の概要（和文）：

金属表面上に分子が共吸着した系は、触媒反応や電極反応のモデル系であり、共吸着層の存在比率を系統的に変化させた表面の電子状態を調べることが求められてきた。本研究では、レーザー脱離法により表面上に共吸着種の比率の異なる状態を連続的に作成し、その表面を位置分解型電子分光器で一度に測定する手法の開発を行った。これにより様々な比率の共吸着層の X 線吸収分光法、共鳴オージェ電子分光法の測定が可能となった。

研究成果の概要（英文）：

Coadsorption layers on a metal surface are models of catalytic and electrode reactions. In order to reveal the electronic structures of the surface coadsorption layers, it is necessary to create the coadsorption layers whose mixing ratios are systematically changed. In this study, we created the different mixing ratio coadsorption layers by using a laser induced thermal desorption method, and measured the electronic structures of the different coadsorption layers simultaneously by a position-sensitive electron energy analyzer. As a result, the X-ray absorption spectroscopy and resonant Auger electron spectroscopy is able to apply for the electronic structure measurements of surface coadsorption layers.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：X線吸収分光法・共鳴オージェ電子分光法・共吸着層

1. 研究開始当初の背景

単結晶表面上に2種類の異なる分子を共吸着した系は、触媒反応や電極反応のモデル系であり、その電子状態を明らかにすることがこれらの反応の機構を理解する上で非常に

重要である。表面共吸着層では2種類の吸着分子が相互作用により規則的な配列を形成する。そして共吸着種の比率が変化すると、相互作用の変化によりその周期構造が変化することが知られている。共吸着系の電子状

態を調べる上で、その存在比率を系統的に変化させることが必要不可欠であるが、共吸着分子が常温で液体の場合にはその比率を調整することが困難であった。また電極反応において、電位変化による吸着種の溶媒効果の変化を調べるには、異なる比率の共吸着層を同時に作成して、その効果を一度に測定する必要がある。しかし今まで異なる比率の共吸着層の電子状態を一度に測定する手法が存在しなかったため、その機構の詳細は不明であった。

私はこれまで Pt(111)表面上の OH と H₂O の間のプロトン移動をレーザー脱離法とマイクロ X 線光電子分光法(XPS)の組み合わせにより調べてきた。具体的には、OH+H₂O の共吸着層の一部分をレーザー照射により脱離させる。そしてその脱離した部分に H₂O を吸着させることにより、OH+H₂O / H₂O / OH+H₂O という一次元の変調構造を作成した。そしてマイクロ XPS により OH と H₂O の被覆量分布の時間変化を測定した。この結果、被覆量分布の中心領域において、プロトン移動により OH の被覆量が増大することが確認された。拡散方程式を用いて、140 K におけるプロトン移動の速度を求めた結果、H₂O と OH の間の直接的な過程と H₃O⁺ を介する過程の 2 つが存在し、それぞれがナノ秒で進行することが明らかになった。

上記の研究で注目すべき点は、表面にレーザーを照射すると、その強度は表面上でガウス分布をとるため、その境界領域では共吸着種の変化が連続的になる点である。つまり 2 種の吸着種の変調構造の境界において、共吸着種の割合が系統的に変化する状態が得られている。そして作成された変調表面において、位置分解型電子分光器を用いることにより、異なる比率の共吸着種の XPS とオージェ電子分光法(AES)を一度に測定することができる。そして励起光のエネルギーを変化させながら AES を測定することにより、異なる比率の共吸着層のオージェ電子収量の X 線吸収分光法(XAS)と共鳴オージェ電子分光法を同時に得ることが可能となる。

2. 研究の目的

本研究では異なる比率の共吸着層の電子状態を同時に測定するためのシステムを構築することを目的とした。異なる比率の共吸着層を連続的に同一表面で作成するためには、上述したレーザー脱離法を用いる。そしてその電子状態については、位置分解型電子分光器を用いて、XPS とオージェ電子収量の XAS と共鳴オージェ電子分光法により調べる。

これによりまず Ni(111)表面上のベンゼンと一酸化窒素の共吸着層の電子状態を明らかにする。この系はベンゼン単独の構造とベ

ンゼンと一酸化窒素の共吸着構造で、相互作用の違いにより異なる周期構造をとることが知られている。この電子状態を調べることにより、共吸着層の比率が変化することによる分子間相互作用の変化について調べる。

そして次に電極反応のモデル系である Pt(111)表面上の硫酸アニオンと水の共吸着層を調べる。これにより、電極表面における溶媒の効果について、その電子状態の変化を XAS と共鳴オージェ電子分光法を用いて、詳細に調べることにより明らかにする。

最後に共吸着種の相互作用における金属表面と吸着種との相互作用の影響を評価するために、表面が存在しない状態の混合分子のモデル系である混合クラスターの構造と電子状態を調べる。そのために混合比率を変えた状態の混合クラスターの構造変化を、XPS を用いて調べる。これにより、共吸着層の金属表面が存在することによる影響について評価することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 表面共吸着層の作成方法とその同時観測方法

図 1 に本研究で構築することを目指した測定システムの模式図を示す。実験は分子科学研究所極端紫外光研究施設(UVSOR-II)の軟 X 線アンジュレータービームライン BL6U に超高真空槽を接続して行った。超高真空槽には位置分解型電子分光器(SCIENTA SES200 + MBS A-1)と低速電子線回折装置(LEED)が設置されている。

Ni(111)単結晶表面の清浄化は Ar スパッタと 1100 K への昇温を繰り返すことにより行った。また LEED により Ni(111)表面の結晶性も確認した。そして Ni(111)表面へのベンゼンの単層膜については、120 K でベンゼンを 30 L 流して多層膜を調整して、その後 220 K まで昇温して、余分なベンゼンを脱離させることにより調製した。

レーザー脱離については、ナノ秒の YAG レーザー(Continuum 社製 Minilite-II)を超高真空槽の外から、ミラーとレンズを通すことにより、焦点を調整した状態で照射した。そして一酸化窒素をレーザー脱離によりベンゼンが脱離した表面に吸着させることにより、ベンゼンと一酸化窒素の共吸着層を Ni(111)単結晶表面上に調製した。

位置分解型電子分光器を用いた測定では、励起エネルギーを 350 eV にした状態でベンゼンの C 1s の XPS 測定を行った。またオージェ電子収量の XAS 測定を行うために、BL6U のエネルギー制御プログラムと電子分光器のプログラムを TCP/IP 通信するシステムを構築した。これにより軟 X 線のエネルギーを変化させながら、電子分光器でオージェ電子分光法の測定を行うことが可能となり、

オージェ電子収量の XAS の測定が行えることを確認した。

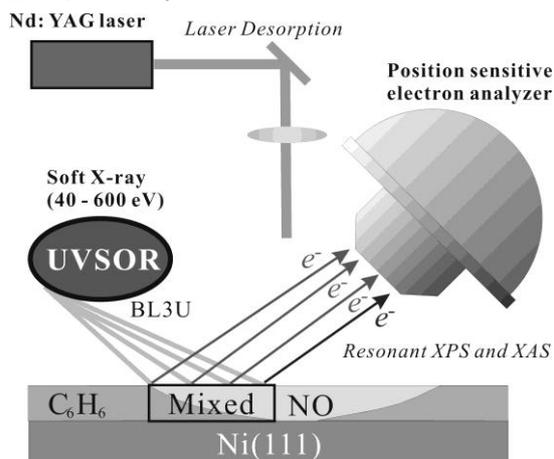


図 1. レーザー脱離法と位置分解型電子分光器による共吸着層の同時観測法の模式図。

(2) Kr-Xe 混合クラスターの XPS 測定の方法

混合クラスターの実験は UVSOR-II の軟 X 線アンジュレータービームライン BL3U で行った。XPS の測定は高分解能電子分光器 (SCIENTA SES200 + MBS A-1) を用いて Kr 3d_{5/2} と Xe 4d_{5/2} の領域で行った。混合クラスターはガス混合装置 (Kofloc 社製) を用いて、Xe の割合を 1-5 % の範囲で調製した混合ガスをノズルから真空中に放出することにより作成した。またモンテカルロ法と分極を考慮した XPS のエネルギーシフトを計算するプログラムを自作することにより、得られた XPS スペクトルから異なる比率で Kr/Xe 混合クラスターがどのような構造をとるのかについて考察を行った。

4. 研究成果

(1) Ni(111) 表面上のベンゼン単層膜の XPS 測定

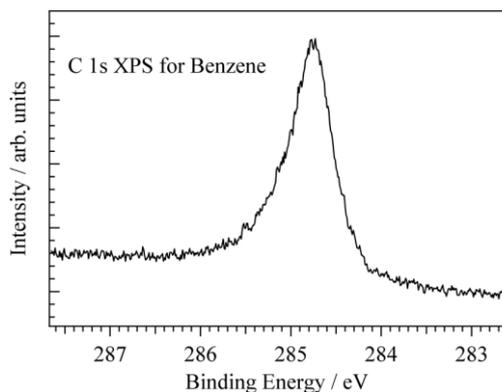


図 2. Ni(111) 単結晶表面上のベンゼン単層膜の C 1s XPS スペクトル。

図 2 に得られた Ni(111) 単結晶表面上のベンゼン単層膜の C 1s XPS スペクトルを示す。

励起エネルギーは 350 eV であり、放出される光電子の運動エネルギーは 50 eV 程度となる。得られたスペクトルは過去の研究で観測されたように [1]、低結合エネルギー側に裾をひく構造であることが確かめられた。

[1] C. Papp *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 235426 (2006).

(2) ビームラインの光エネルギーと電子分光器の同期システムの構築

図 3 に示すように、軟 X 線アンジュレータービームライン BL6U は、空気により吸収される軟 X 線を通すため、超高真空槽をつなげるにより構成されている。そして軟 X 線のエネルギーは不等間隔回折格子とスリットを用いることにより、単一のエネルギーになるように制御している。このエネルギー制御は通常、ビームラインの PC により行われる。一方、図 4 に示す位置分解型電子分光器においては、電子分光器に備わる電子レンズなどの電圧を PC で制御して、測定する電子の運動エネルギーや試料の位置分布などを決める。オージェ電子収量の X 線吸収分光測定を行うには、ビームラインの軟 X 線のエネルギーを指定した後、電子分光器でオージェ電子スペクトルを測定する操作を、異なる光エネルギーで連続して行う必要がある。



図 3. 軟 X 線ビームライン BL6U の写真。

電子分光器のプログラムは MBS 社が Labview を用いて作成したものである。本研究では、このプログラムの一部分にサーバー機能を追加することにより、外部から TCP/IP 通信で、測定を自動開始すると共に、測定する光電子スペクトルの運動エネルギーの開始点を指定することを可能にした。オージェ電子分光法においては、運動エネルギーは励起エネルギーが変化しても変わらないので、スペクトルの開始点を変える必要はないが、共鳴 XPS を行う時には、同じ範囲の結合エネルギーで測定するには、励起エネルギーが変化したら、その分だけ光電子の運動エネルギーを変える必要がある。

本研究では TCP/IP 通信により、ビームラインを制御する PC から軟 X 線の光エネルギーを変えながら、XPS スペクトルとオージェ電子分光スペクトルを自動で測定することに成功した。これによりオージェ収量の軟 X 線吸収分光スペクトルの測定を行うことが可能となった。

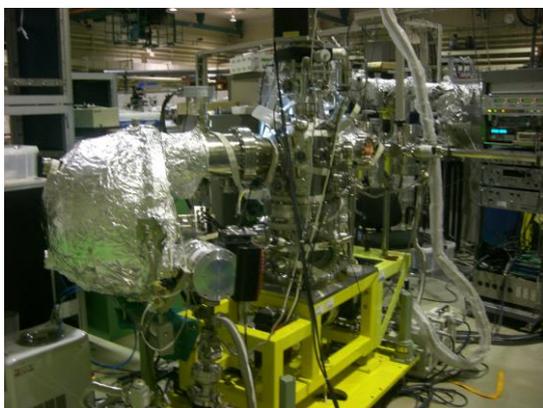


図 4. 位置分解型電子分光器を備えた超高真空槽。実験時にはこの真空槽を軟 X 線ビームラインに接続する。

(3) 共吸着層の X 線吸収分光測定の実状と今後の課題

本研究においては、先ほどの Ni(111)単結晶表面上のベンゼン多層膜に焦点を絞ったナノ秒の YAG レーザーの 2 倍波を 10 mJ のオーダーで照射して、ベンゼンを脱離させた。そして脱離した部分に一酸化窒素を吸着させることにより、ベンゼンと一酸化窒素の共吸着層を作成した。位置分解型電子分光器を用いて、異なる位置ごとの XPS スペクトルとオージェ電子分光スペクトルの測定を試みたが、現時点では期待される位置分解能は得られていない。これは電子分光器の電子レンズ部分の焦点が試料にあっていない可能性や光電子の取り込み角を制限するアパーチャーを入れる必要性が考えられる。この問題については、電子分光器の電子レンズの電圧を調整することにより解決することを目指している。

またオージェ電子分光スペクトルを位置分解モードで測定すると、それぞれの位置ごとのオージェ電子が少ないことや、また炭素の K 吸収端領域では、軟 X 線がビームラインのミラーにより一部吸収されて、光の強度が小さくなるため、信頼性の高いスペクトルの測定に積算時間が多く必要なことが分かった。この問題については、軟 X 線の強度をビームラインの調整により増大させることと、オージェ電子分光スペクトルの測定条件の見直しにより解決する予定である。

以上のように、現状では Ni(111)表面上のベンゼンと一酸化窒素の共吸着層の同時観測

を行うためのシステムがほぼ完成している。今後は上述の課題点を解決することにより、更に共吸着層の電子状態の測定を推進していこうと考えている。

(4) Kr-Xe 混合クラスターの XPS の結果

図 5 に異なる比率の Kr-Xe 混合クラスターの Xe $4d_{5/2}$ 領域の XPS の結果を示す。スペクトルからはクラスターと共に存在する Xe 原子の寄与を取り除き、横軸の結合エネルギーは Xe 原子のピークを基準に表示している。まず Xe 100 % の条件で得られる Xe₃₀ のスペクトルではクラスターの表面サイト (corner, edge, bulk) を分けて分離することができた。そして Xe 1 % の条件で得られる Xe₅Kr₂₇ クラスターのスペクトルでは、全ての表面サイトのエネルギーシフトが Xe₃₀ よりも小さいことが分かる。これは Kr の分極率が Xe よりも小さいためであり、このことは混合クラスター中の Xe 原子が Kr 原子と接触していることを意味する。また Xe 1 % において、表面とバルクサイトの強度に近いことが分かる。分極を考慮した計算を様々なモデルの混合クラスターで計算した結果、Xe が小さい核を作り、それが Kr クラスターの表面に埋まっている構造で説明できることが分かった。

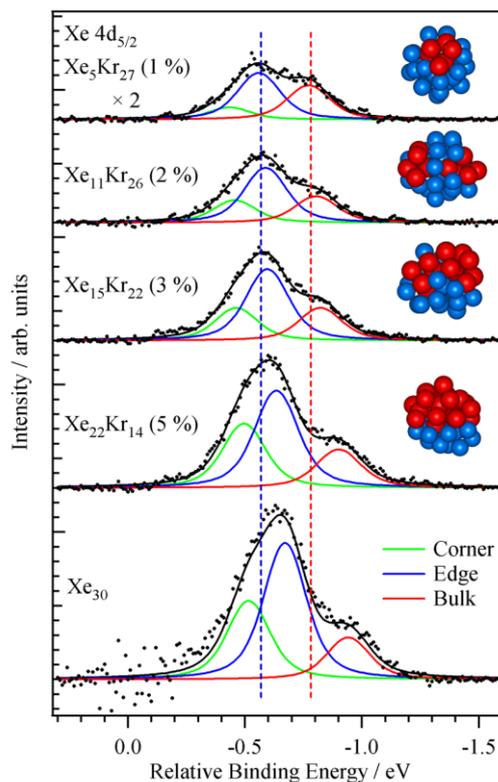


図 5. Kr-Xe 混合クラスターの Xe $4d_{5/2}$ 領域の XPS の結果。Xe 原子の寄与は取り除き、横軸は Xe 原子を基準にしている。提案されたクラスターモデルも示す。ここで赤が Xe で青が Kr 原子である。

Xe 2 % の条件では混合クラスターは $\text{Xe}_{11}\text{Kr}_{26}$ となる。またこの時のクラスターピークのエネルギーシフトは、Xe 1 % の条件よりわずかに低結合エネルギー側にシフトすることが分かる。もし混合クラスターの構造が、Xe が一つの大きな塊となると考えると、そのエネルギーシフトはより大きくなる。しかしエネルギーシフトが比較的小さいことから、この構造は2個の小さなXe核がKr表面に埋まっている構造の方が良いことが分かった。このことは分極を考慮した計算の結果からも確かめられている。

Xe 3 % の時には $\text{Xe}_{15}\text{Kr}_{22}$ クラスターとなり、Xe の表面成分の強度が増大することが分かる。このことからXeが混合クラスターの表面上で広がっていく構造であることが分かった。Xe 5 % では $\text{Xe}_{22}\text{Kr}_{14}$ クラスターとなる。Xe 5 % では、Xe と Kr の両方の領域で表面成分とバルク成分が観測された。このことからXe と Kr が共に塊となり、それらが混合クラスター内で接している層構造であることが分かった。

以上のように、異なる比率でKr-Xe混合クラスターがどのような構造を示すのかを、XPSを用いて明らかにした。この結果と表面共吸着層の結果を比較することにより、表面共吸着層における表面と吸着種との相互作用の影響について議論していく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) M. Nagasaka, N. Kosugi, E. Rühl, “Small Kr-Xe Mixed Clusters Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, UVSOR Activity Report 2009, 58 頁, 2010 年. (査読無)

[学会発表] (計 1 件)

(1) M. Nagasaka, N. Kosugi, E. Rühl, “Structural changes of small Kr-Xe mixed clusters with different compositions studied by soft X-ray photoelectron spectroscopy”, 37th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, 2010 年 7 月 16 日, Vancouver (Canada).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長坂 将成 (NAGASAKA MASANARI)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：90455212