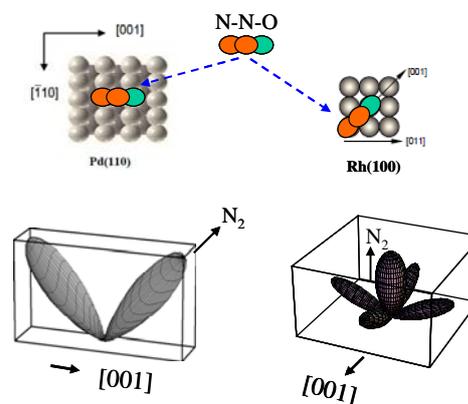


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-1. 表面・界面
小項目	3-1-8. 脱離生成物の空間・エネルギー分布からみる表面構造と反応

概要（200字以内）

金属表面上の熱分解反応から放出される分子の空間分布に親分子の配向が保存される場合が見つかった。高速で放出される生成分子は最初切断される分子軸にそって放出され表面化学種により散乱されるが、空間分布から親分子の配向を評価できる。表面反応の活性中間種の同定に有効である。放出時のエネルギー振り分けが次に評価されよう。パラジウム、ロジウム上の亜酸化窒素の分解から放出される窒素の空間分布と分子配向を図に示す。

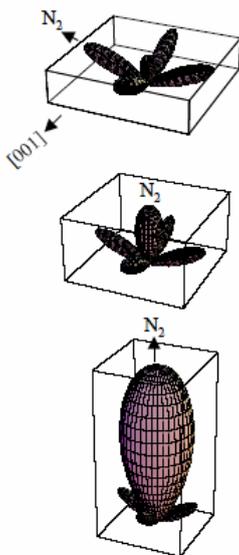


現状と最前線

気相反応では反応が進行する場所の力学構造（ポテンシャルエネルギー面の構造）が反応種のエネルギーの指定や生成分子の空間分布・エネルギー分布から解析される。金属表面上の同種の解析は生成分子から表面へのピコ秒程度の高速なエネルギー移動があるために高速な表面分光法でも不可能である。このために表面反応の進行する場所や活性な中間体の同定が間接的になっている。反応ダイナミクス立場より表面から放出される高速な生成分子からのアプローチが成功しつつある。しかし、生成分子がエネルギーを失う前に表面から放出される場合に限られている。

現在までに2つの場合が見出されている。分子の放出過程が分子形成の場合、反応場の傾き、対称性が放出分子の空間分布に保存されている。分解反応が分子を放出する場合は、分子は切断される分子軸の延長上に放出される。概要図は温暖化ガスである亜酸化窒素( $N_2O$ )分子が窒素酸化物( $NO_x$ )処理触媒金属であるロジウム、パラジウム表面上で分解するとき放出される窒素分子の空間分布を示した。窒素分子の放出方向は親分子の配向が基本的に決めていて、その分子配向は表面上の金属原子の配列に依存する。表面上には原子・分子が共存するから、分子軸方向は正確には保存されないが、空間分布から親分子の向きの評価には有効で、表面化学種の中で反応する分子の同定を可能とする。実際、 $NO_x$ 処理反応では、途中にこの $N_2O$ 分子が生じ、その分解が低温域での窒素放出を担うことが分かってきた。

この表面反応のダイナミクス解析では分子放出時に分子が表面から反発されて放出されることが必要であり、そのような分子を生成する反応にのみ適用できる。上記の  $N_2O$  分解では窒素分子は高速である。左図はロジウム(100)表面上で放出される窒素分子の空間分布が表面上の亜酸化窒素分子の密度の増加で変化する様子を示す。密度が低いと分子は横たわり窒素を表面平行近くに放出する。密度が増すと窒素は表面垂直に放出され  $N_2O$  分子が立ってくると予測されている。



表面から反発力を受けて放出される分子にはエネルギーが注入される。そのエネルギーの振り分け（並進、回転、振動エネルギーへの分配）の理解は反応場の解析に不可欠である。放出分子のエネルギー状態は放出方向に依存するから、放出方向を指定して、エネルギー状態を選別した分析が必要となる。技術的には可能であり、近く実現できると見られる。

表面でも分子は生成直後にはエネルギーが高いが、上記の高速で放出される場合を除けば、表面へエネルギーが移動する。このエネルギー移動過程の測定が可能になれば、表面反応場の解析は大きく前進する。この過渡的構造変化の解析と共にエネルギー解析が必要である。

(左図；ロジウム(100)上で  $N_2O$  分子が分解し放出される  $N_2$  の分布。被覆率は上から 0.16、0.32、0.68。表面温度 85 K)

#### 将来予測と方向性

##### ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

角度分解状態選別イオン化法の実現； 放出される生成分子のエネルギーを放出方向毎にエネルギー状態を選別して測定する。放出直前分子の構造解析が可能となり、反応の選択性の理解が格段に進展する。すでに萌芽的研究があり、技術的にも可能である。日本は遅れている。

##### ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

発生期分子の観測； 触媒反応の生成分子が表面上でエネルギーを失っていく過程はピコ秒程度である。この間での構造変化とエネルギーの観測は表面反応の理解を気相反応のレベルまで押し上げる。

#### キーワード

脱離分子のエネルギー、空間分布、表面反応場、活性中間種、角度分解測定

(執筆者： 松島 龍夫 )