

新博士紹介

1. 氏名 長坂将成
2. 論文提出大学 東京大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月日 2007年3月22日
5. 題目 X線吸収分光法とモンテカルロ法による金属表面上の触媒反応機構の研究
6. 使用施設 Photon Factory BL-7A
7. 要旨

[序論]

単結晶表面上での化学反応は触媒反応のモデル系であり、この反応機構を解明することは触媒反応の仕組みを理解する上で非常に重要である。また表面反応は様々な特徴的な振る舞いをすることが近年明らかになってきており、実用触媒のモデルとしてだけでなく、基礎科学的な側面からも反応機構の解明が期待されている。金属表面上に吸着した化学種は、吸着種間相互作用によりアイランド、円、螺旋などの形状の吸着秩序構造を数十から数百ナノメートルのメゾスコピックスケールにおいて形成する。そしてその吸着種分布の位置ごとに反応機構が変化し、その反応機構の変化により吸着種構造がダイナミックに変化することが近年明らかになってきた¹⁾。このようなメゾスコピックスケールの構造は不均一な溶液反応、結晶成長、ナノクラスターの生成などでも現れることが期待される。表面反応の機構を解明する上で、以上のようにメゾスコピックスケールの吸着秩序構造が重要な役割を果たすため、反応機構を単純なマクロ速度論解析で明らかにすることはできない。この種の反応機構を調べるには、吸着種の表面分布などのミクロな情報と表面全体での被覆量変化などのマクロな情報の両方を実験的に調べることが必要不可欠であることに加え、このミクロとマクロを結びつけるメゾスコピックスケールの情報を計算機シミュレーションで調べることが重要である。表面反応中の吸着種のミクロな分布構造は走査トンネル顕微鏡 (STM) で詳しく調べられている^{2,3)}。しかしながら、反応中の被覆量の時間変化については、反応中間体も含めて追跡できる有効な実験手法はほとんど存在しないのが現状であった。そこで本研究では最近開発されたエネルギー分散型 NEXAFS (内殻 X 線吸収端近傍微細構造) 法により、表面反応中の吸着種の被覆量変化を実時間で測定することを目指した。そして得られた被覆量変化をモンテカルロ法の結果と比較することにより、メゾスコピックスケールの吸着種構造が重要となる表面反応の機構を解明することを目的として研究を行った。

実験は Photon Factory の軟 X 線ビームライン BL-7A にて行った。エネルギー分散型 NEXAFS 法は、エネルギー分散光と位置分解型電子分光器 (SCIENTA SES2002) の組み合わせにより、通常 1 スペクトル当り

10分程度測定に必要な NEXAFS を10秒程度で測定する手法であり、反応中の化学種の変化を追跡することができる⁴⁾。本研究では得られた NEXAFS スペクトルを標準スペクトルでフィッティングすることにより、反応中の複数の吸着種の被覆量変化を同時に定量的に求めることができたようにした。また本研究では吸着種間相互作用などのミクロな情報を密度汎関数法 (DFT) で求め、その結果を用いてメゾスコピックスケールの反応場全体の時間発展をモンテカルロ法で計算するという手法を新たに開発した。これにより反応中の吸着種の挙動をメゾスコピックスケールまで信頼性高く計算することが可能となった。DFT は VASP コード⁵⁾を用いて東京大学情報基盤センターの大型計算機により計算を行い、モンテカルロ法は独自に作成したプログラムを用いて行った。

以上のアプローチにより、具体的には Pt(111)表面上の水生成反応、Pt(111)表面上の CO 酸化反応、Rh(111)表面上のアモニア生成反応の反応機構を調べた。またそれに付随して Pt(111)表面上の水生成反応に重要な役割をすることが明らかとなった Pt(111)表面上の H₂O と OH の間のプロトン移動の速度を求める実験を BL-7A にて行った。本稿では以上の研究の中から Pt(111)表面上の水生成反応の結果について紹介した後、今後の研究の展望について議論する。Pt(111)表面上の水生成反応の研究については既に本誌で紹介しているので、詳細についてはそちらも合わせて参照されたい⁶⁾。

[Pt(111)表面上の水生成反応]

白金表面上に酸素と水素を流すと水が生成する反応は、180年前に発見された最初の触媒反応であるが、その詳細は未だに不明である。この反応機構を解明するために、エネルギー分散型 NEXAFS 法を用いて水生成反応中の表面吸着種の被覆量の時間変化を測定した。まず始状態として Pt(111)表面に酸素原子が吸着する構造を作成した。そしてその表面に水が脱離しない温度である 130 K において水素を 5.0×10^{-9} Torr の圧力で流すことにより水を生成させた。このときの O から H₂O に変化する過程をエネルギー分散型 NEXAFS 法で 35秒毎に測定した。それぞれの時間ごとに得られた NEXAFS スペクトルを、標準スペクトルを用いて詳細に解析した結果、Fig. 1(a) に示すように反応中の被覆量変化を反応中間体 OH も含めて明らかにすることができた。

次に反応機構を解明するために、OH + H → H₂O と O + 2H₂O → 2OH + H₂O の 2 つの素過程が自己触媒的に繰り返されるモデルに基づいて、モンテカルロシミュレーションを行った。その結果、Fig. 1(b) に示すように、反応中の吸着種の被覆量変化が得られ、実験で得られた特徴を定性的に再現することが確認された。また過去の STM の研究において、O 上を OH のドメインが広がっていき、その内側に H₂O のアイランドが生成する様子が観測された

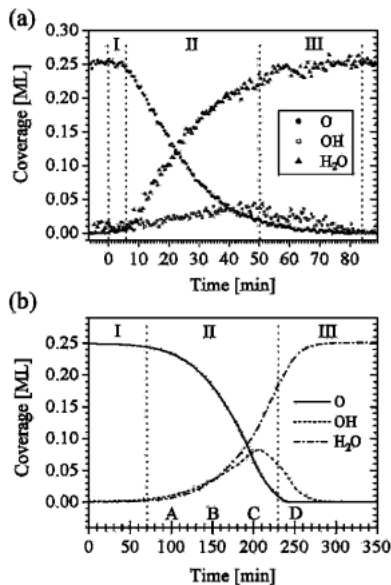


Fig. 1 (a) Coverages of reaction species (O, OH, and H₂O) during water formation on Pt(111) as a function of time obtained by energy dispersive NEXAFS spectroscopy. The water formation was conducted by exposing to 5.0×10^{-9} Torr hydrogen gas at 130 K. The reaction can be divided into three characteristic steps (I, II, and III). (b) Coverages of reaction species as a function of time calculated by kinetic Monte Carlo simulation. The reaction condition is the same as that in the experiment. The simulation well reproduced the three reaction steps obtained by the experiment.

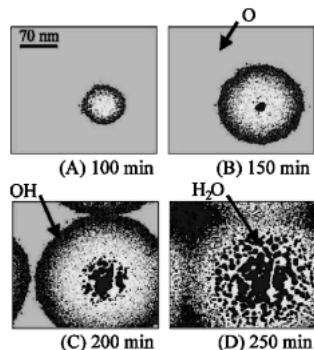


Fig. 2 Series of the surface images during water formation calculated by kinetic Monte Carlo simulation. Each moment of the images is marked in Fig. 1(b). The size of the images is $280 \times 280 \text{ nm}^2$. Light gray spots represent O, black spots H₂O, gray spots OH. There is no adsorbed species in the white region, which is behind the reaction front.

が³⁾, 計算により得られた表面吸着種の分布構造の時間変化 (**Fig. 2**) がその様子をよく再現していることが確認された。更に反応フロント部の OH と H₂O の混合相における H₂O と OH の間のプロトン移動を考慮しないと反応の進行が遅くなり, STM で見られた表面の様子を再現しないことが新たに分かった。以上の結果から, この反応が水の自己触媒反応であると共に, プロトン移動が水生成反応の進行に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

このようにプロトン移動が水生成反応において重要な要素であることが分かったが, この過程は過去に DFT 計算⁷⁾や赤外分光⁸⁾により存在が予測されているだけで, この程度の時間スケールで進行するのかが明らかでなかった。そこで BL-7A においてレーザー脱離法とマイクロ X 線光電子分光法 (XPS) を組み合わせた手法を用いて, プロトン移動の速度を求めた。その結果, 140 K においてプロトン移動がナノ秒の時間スケールで進行することが明らかとなった。この結果の詳細については, 近々報告する予定である。

[今後の展望]

上述のようにエネルギー分散型 NEXAFS 法で求めた反応中の被覆量変化と STM により得られた表面吸着種の分布構造を, モンテカルロ法の結果と比較することにより, メゾスコピックスケールで形成される吸着種の構造と反応機構を解明することができた。

このように私は博士課程において, 複雑な表面反応がどのように進行するのかを調べ, その反応機構を解明する方法論の開発を行ってきた。次のステップとしては, 特定の金属表面上で何故触媒反応が進行するのかについて明らかにすることだと考える。そのためには反応性が系統的に変化する系においてその電子状態の変化を調べ, 反応性と電子状態の相関を調べるのが重要だと考えられる。電子状態を調べる上で NEXAFS や XPS などの分光学的手法は有効であり, 得られたスペクトルを理論計算により解釈することにより, 豊富な電子状態の情報が得られる。またクラスターはそのサイズを変化させることにより, クラスター上の吸着種の反応性などの様々な物性が変化することが知られている⁹⁾。今後は現在所属している分子科学研究所の UVSOR において, 様々なクラスターのサイズ変化に伴う電子状態の変化を調べていき, 最終的には反応性などの物性と相関を明らかにしていきたいと考えている。

参考文献

- 1) H. H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch and G. Ertl: Nature 343, 355 (1990).
- 2) J. Wintterlin, S. Völkening, T. V. W. Janssens, T. Zambelli and G. Ertl: Science 278, 1931 (1997).
- 3) C. Sachs, M. Hildebrand, S. Völkening, J. Wintterlin and G. Ertl: Science 293, 1635 (2001).
- 4) K. Amemiya, H. Kondoh, A. Nambu, M. Iwasaki, I. Nakai, T. Yokoyama and T. Ohta: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 40, L718 (2001).
- 5) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B 47, 558 (1993).
- 6) 近藤 寛, 中井郁代, 長坂将成, 雨宮健太, 太田俊明: 放射光 19, 167 (2006).
- 7) A. Michaelides and P. Hu: J. Am. Chem. Soc. 123, 4235 (2001).
- 8) C. Clay, S. Haq and A. Hodgson: Phys. Rev. Lett. 92, 046102 (2004).
- 9) B. Yoon, H. Hakkinen, U. Landman, A. S. Worz, J. Antonietti, S. Abbet, K. Judai and U. Heiz: Science 307, 403 (2005).