

## マイクロ X 線光電子分光法による Pt(111)表面上のプロトン移動の解明

(分子研<sup>1</sup>, 東大院理<sup>2</sup>, 物構研<sup>3</sup>, 立命館大<sup>4</sup>) ○長坂将成<sup>1,2</sup>, 近藤 寛<sup>2</sup>,  
雨宮健太<sup>2,3</sup>, 太田俊明<sup>2,4</sup>, 岩澤康裕<sup>2</sup>

水素結合間のプロトン移動は自然界の基本的な過程であり、様々な物理、化学、生物学的な現象において重要な役割を果たしている。そのためプロトン移動の時間スケールを調べる事が非常に重要であるが、その試みはまだ十分になされていない。

一方、Pt(111)表面上の水生成反応中において、図 1(a)に示す OH と H<sub>2</sub>O の混合相が生成するが、我々のモンテカルロ計算の結果から、この混合相においてプロトン移動が進行することが示唆された[1]。しかし Pt(111)表面上のプロトン移動がどの程度の時間スケールで進行するか現在まで明らかになっていない。そこで本研究ではレーザー脱離法とマイクロ X 線光電子分光法(XPS)を組み合わせることにより、この速度を求める。Pt(111)表面上の OH と H<sub>2</sub>O は安定な構造であるので、このプロトン移動の速度を求めることは、水生成反応の機構を明らかにするだけでなく、様々なプロトン移動のモデルとしても非常に重要である。

実験は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設(KEK-PF)の軟 X 線ビームライン BL7A に超高真空槽(1.0 × 10<sup>-10</sup> Torr)を接続して行った。まず清浄化した Pt(111)表面に 120 K で酸素を 30 L (1 L = 1.0 × 10<sup>-6</sup> Torr s)流し、240 K に温度を上げて、酸素原子の吸着した表面を作成した。そしてその表面に 130 K で水を 5 L 流し、175 K に昇温して、OH+H<sub>2</sub>O の混合相を作成した。

次に図 1(b)に示す OH+H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O/OH+H<sub>2</sub>O の一次元構造をレーザー脱離法により作成した。400 μm に絞った Nd: YAG レーザーを照射することにより、吸着種を脱離させた。その後 2 L の水を 130 K で流し、160 K に昇温することにより、一次元構造を作成した。時間が経過すると中心部分の領域にプロトン移動により OH が流入してくると考えられるので、140 K でマイクロ XPS を 16.5 μm の空間分解能で 36 分ごとに測定した。

図 2 に始状態のマイクロ XPS スペクトルの結果を示す。横軸が試料の位置であり、縦軸が結合エネルギーとなる。またそれぞれの位置での XPS スペクトルも示すが、(A)が OH+H<sub>2</sub>O 混合相の領域で、(B)は中間領域となる。(C)の領域は初め H<sub>2</sub>O だけであるが、16.3 時間

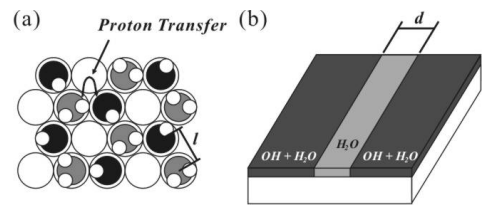


図 1. (a) Pt(111)表面上の OH+H<sub>2</sub>O 混合相の模式図。(b) OH+H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O/OH+H<sub>2</sub>O 一次元の変調構造の模式図。

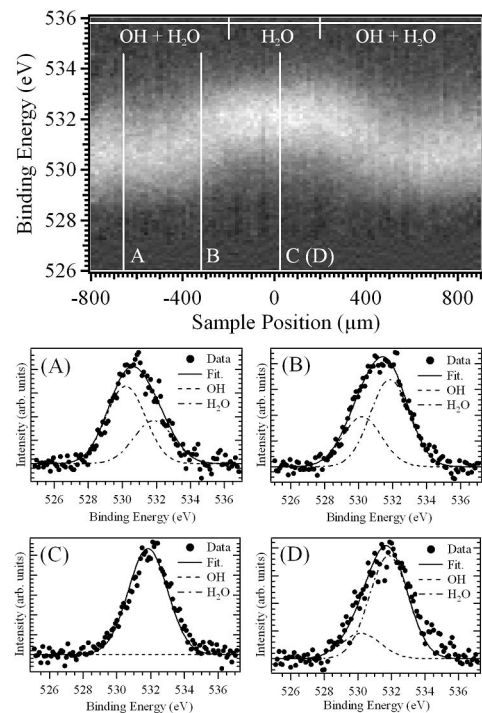


図 2. 始状態のマイクロ XPS スペクトル。またそれぞれの領域の XPS スペクトルを示す。(D)は 16.3 時間後の(C)の位置のスペクトルで OH の増大が確認された。

後には OH が増大してくるのが確認された(D)。

以上のマイクロ XPS スペクトルを解析することにより、図 3 に示す表面上での OH と H<sub>2</sub>O の被覆量分布が得られた。図 3 には始状態の被覆量分布と共にその被覆量分布の経時変化を載せた。これにより時間の経過と共に中心部分の OH が増大し、H<sub>2</sub>O が減少するのが確認された。OH は 140 K では拡散しないことが知られているため[2]、この増大は H<sub>2</sub>O と OH の間のプロトン移動により起こることが示された。

ここから 140 K におけるプロトン移動の速度を求める訳であるが、OH と H<sub>2</sub>O の 1:1 混合相において OH と H<sub>2</sub>O は交互に存在するため、図 4(a) に示すプロトン移動は連続的には進行できない。しかし実際には 1:1 の相を超えてプロトン移動は進行しているため、図 4(b) に示す H<sub>3</sub>O を介するプロトン移動を考えないと実験結果を再現することができない。この過程は 1:1 の時に最大となる。過程(a)の拡散速度を  $D$  として、過程(b)の速度を  $\alpha D$  とすると、[OH]の拡散方程式が以下のように求まる。

$$\frac{\partial[OH]}{\partial t} = D \left[ \left\{ 1 + (1 - \alpha)(27[OH]^2 - 12[OH]) \right\} \frac{\partial^2[OH]}{\partial x^2} + (1 - \alpha)(54[OH] - 12) \left( \frac{\partial[OH]}{\partial x} \right)^2 \right]$$

この式を用いてフィッティングを行ったところ、 $D = 3.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha = 0.33$  となった。この時のフィッティング結果を図 3 に示す。これにより過程(a), (b)それぞれの拡散係数  $D$  が  $3.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ,  $9.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  と求まった。また 1 回のプロトン移動で移動する距離  $\lambda$  は過程(a), (b)でそれぞれ 1.77 Å, 3.07 Å であるので、 $D = \lambda^2/2\tau$  の関係式より、1 回のプロトン移動が進行する時間  $\tau$  は過程(a)で 5.2 ns, 過程(b)で 47 ns と求まった。これによりプロトン移動が 140 K においてナノ秒で進行することが明らかとなった。また H<sub>3</sub>O を介する過程の速度が通常の過程より遅くなることが分かったが、これは中間体 H<sub>3</sub>O が不安定であるためだと考えられる。実際、この一次元構造の上に H<sub>2</sub>O の多層膜を作成した状態でプロトン移動の速度を求めたところ、その速度は遅くなるが、 $\alpha = 0.63$  となり、過程(b)が相対的に速くなることが示された。このことは多層の H<sub>2</sub>O とのネットワークの形成により H<sub>3</sub>O が安定化されたためだと考えられる。

以上のように、マイクロ XPS を用いて Pt(111)表面上のプロトン移動の速度を求めた。その結果、プロトン移動が 140 K においてナノ秒で進行することを明らかにした。また H<sub>3</sub>O を介する新たな過程の存在を明らかにした。

- 1) M. Nagasaka *et al.*, J. Chem. Phys. **122**, 204704 (2005).
- 2) C. Sachs *et al.*, Science **293**, 1635 (2001).

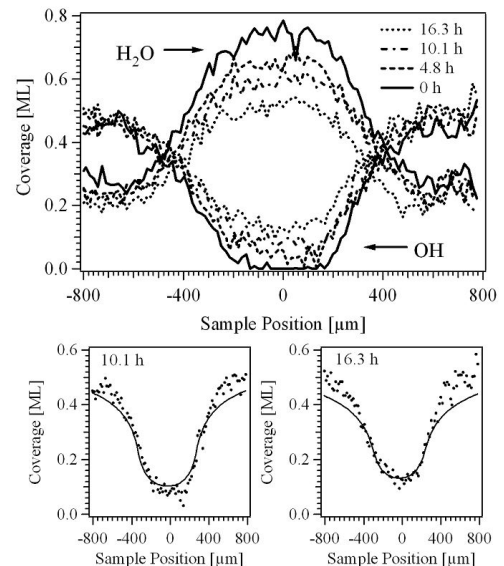


図 3. OH と H<sub>2</sub>O の被覆量分布の経時変化。プロトン移動により中心部分の OH が増大するのを確認した。また実際のフィッティング結果を下部に示した。

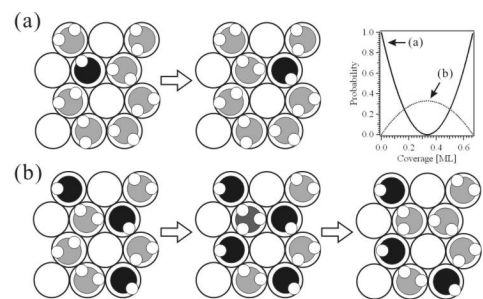


図 4. プロトン移動の模式図。(a)基本過程。(b) H<sub>3</sub>O を介する過程。