

Pt(111)表面における C_2H_x 逐次反応の実空間解析及び反応動力学

(東大新*, 理研**, イリノイ大***) ○岡田 智成*, 金 有洙**, Michael Trenary***, 川合 眞紀*,**

【はじめに】 白金表面上における炭化水素の化学反応は、工業的のみならず基礎科学的にも重要かつ興味深い対象である。特にエタン/エチレン/アセチレンといった C_2 分子の化学反応は、より分子量の大きく複雑な炭化水素の化学反応の基礎となりうるために、広く研究が成されてきた[1, 2]。しかしながらその詳細、特に反応中間体については未だ明らかになっていない部分が多い。たとえば白金は不飽和炭化水素の水素化触媒として用いられるが、その際に生成されるエチリジンはそれ以上水素化されることなく反応の進行を妨げる。表面反応の分岐比を決定付ける反応の微視的機構のさらなる理解は、触媒の性能を向上させる上でも必要不可欠である。

本研究ではまず、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた局所表面観察と赤外分光を組み合わせたことにより、化学種の同定を試みた。赤外分光をはじめとした種々のマクロな振動分光は反応の追跡に有効であるが、独自の選択則によって生成物の存在比が定量的に求めづらいことや、観測にかからないことが懸念される。また生成物もすべて C_2H_x であるため、振動分光は CH 伸縮振動や CC 伸縮振動の微妙なエネルギー差に頼ることになり、化学種の同定も容易ではない。走査トンネル顕微鏡による実空間観察は以上のような問題点を補う唯一の実験手法である。ひとたび化学種の同定が為されれば、反応分岐比の定量的な測定や反応を促進する特異なサイト (ステップなどの欠陥) も調査することが可能である。また、他の分光法では得られない吸着サイトに関する情報も正確に得ることが出来る。我々は高分解能の反射吸収型赤外分光 (RAIRS) による実験結果と比較することで STM 像に現れる化学種の同定を試みた。

また、STM の探針を通して分子にトンネルしていく電子のエネルギーを化学反応の駆動力とすることで化学反応の動力学を精査する研究がなされている[3, 4]。本研究でも化学反応の背景にある微視的機構の解明を目指し、超局所的なエネルギー源として STM を利用することで電子励起による化学反応の単分子観察を行った。

【実験】 STM による実験は 4×10^{-11} Torr 以下の超高真空チャンバー内に設置された Omicron 社製極低温 STM を用いて行った。STM 観察はすべて 4.7 K で行われた。Pt(111) は Ar^+ スパッタリングとアニーリング繰り返すことで清浄化した。アセチレン分子は基板温度 50 K 以下において、STM と同チャンバー内に備え付けられたバリアブルリークバルブから気体を曝露することで吸着させた。分子吸着後の表面を数回加熱し、反応の進行を STM および RAIRS で観察した。

【結果と考察】 アセチレン吸着直後および 250 K, 300 K まで加熱した後に得られた表面の RAIRS スペクトルを図 1 (a) に、STM 像を図 1 (c) にそれぞれ示す。250 K 加熱後に得られた RAIRS の結果からは、この表面に存在するのはアセチレン(HCCH)およびビニリデン(CCH_2)の2種類のみと考えられる。しかしながら、同条件下で反応させた表面を STM 観察したところ、3種類の異なる輝点が観測された。このうち1種はアセチレン吸着直後から見られることから、アセチレンと同定できる。残り2種を同定するため、水素を十分に吸着させた表面で同様の実験を行った。RAIRS の結果から、水素に覆われた表面でアセチレンを 250 K まで加熱すると、ビニ

ル(HCCH₂)が主生成物となることが知られている。同条件下での STM 観察から、図 1 (c) で観測された 3 種の輝点のうち大きい方の輝点と同一の高さ、反応性を示す分子が観測された。このことから 2 種の輝点はビニリデンおよびビニルと同定され、RAIRS では観測されなかったビニルがアセチレン水素化の中間体として存在する可能性が示唆された。

また、電子注入によって化学反応を直接観察することにも成功した。ただし、熱的な反応では水素化の方向に反応が進行するのに対して電子励起では水素の転移もしくは脱水素の方向に反応が進行するため、異なる生成物が観測された。反応に必要な電圧、すなわちエネルギーから化学反応の微視的機構が議論できるが、本実験系ではおそらく電子励起が律速となっているためか振動エネルギーより高いエネルギー (~ eV) を必要とし、分子の振動状態の選別は未だ達成されていない。しかしながら、一部の分子運動 (回転や拡散) は振動エネルギーと同等の電圧で誘起され、振動と運動について一部が明らかになった。講演ではさらなる反応速度解析を通じて化学反応の微視的機構について議論し、ミクロな情報である分子振動とマクロな情報である反応閾値温度について議論する予定である。

【参考文献】

- [1] R. Deng, J. Jones, and M. Trenary, *J. Phys. Chem. C* **111**, 1459 (2007).
- [2] F. Zaera, *Chemical Reviews* **95**, 2651 (1995).
- [3] S. Katano, Y. Kim, M. Hori, M. Trenary, and M. Kawai, *Science* **316**, 1883 (2007).
- [4] W. Ho, *J. Chem. Phys.* **117**, 11033 (2002).

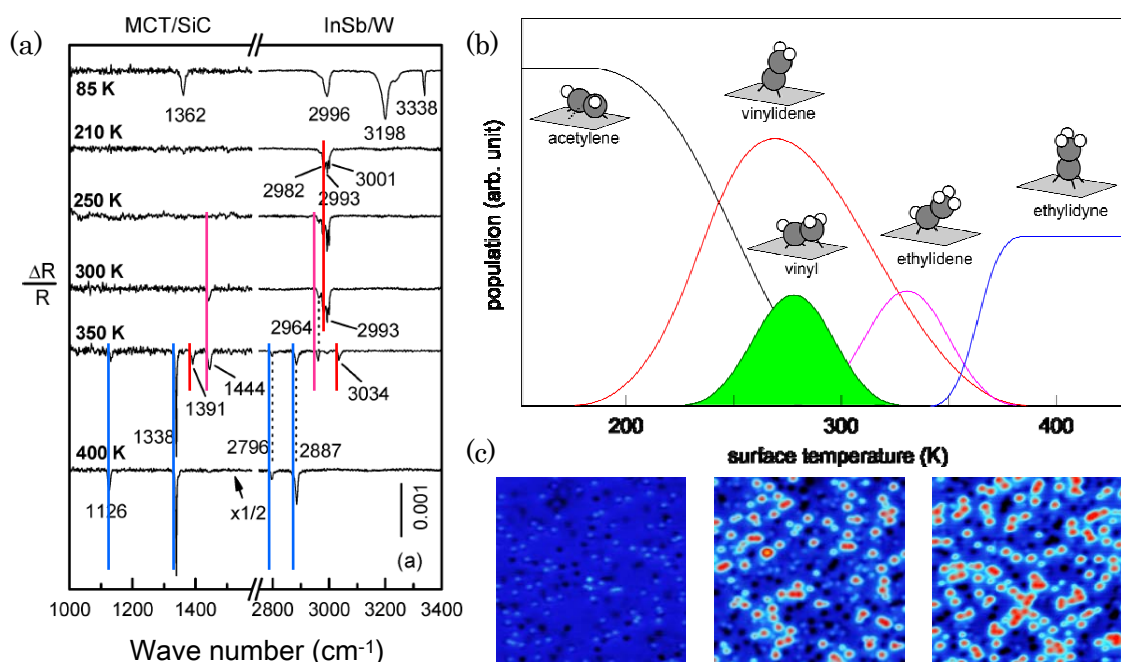


図 1. (a) アセチレン曝露・加熱後の RAIRS 測定結果 (文献 1 より抜粋). 指定の温度に 60 秒間の加熱後、85 K で測定された. スペクトルと反応種との対応は右図 (b) で為されている. (b) STM 観察および RAIRS より得られた実験結果をもとに作成した、Pt(111)表面温度に対する暫定的な分子の存在比. STM 観察により、vinyl 種の存在が示唆された. (c) 左からそれぞれアセチレン吸着直後・250 K に加熱し一定の反応を進行させた後・300 K に加熱し、一定の反応を進行させた後の STM 像. 測定条件は $V = 0.1$ V, $I = 1.0$ nA. 測定範囲はそれぞれ 10 nm × 10 nm.