

4D12

Pt(111)表面上の CO 酸化反応速度の外部変数応答

(名大院情報科学) 小谷野哲之、竹中規雄、長岡正隆

【序】これまで、Pt 表面上での吸着分子の化学反応を扱った研究が数多く行われてきた。実験的手法の発展に伴い、Pt(100)や Pt(110)表面では反応速度の時間的な振動現象や、空間的なパターン形成が現れることが明らかとなった。最近、Berdau らによって Pt(111)表面を触媒とした CO 酸化反応に関する実験が行われた[1]。この系では Pt(100)や Pt(110)表面のような表面の再構成が起こらないため、振動現象やパターン形成が観測されない。しかし、CO ガスの分圧のような外部変数に応じて2つの安定な定常状態が存在する。CO 分圧の変化に伴って、その分圧と CO₂ 生成量との関係にヒステリシスが示されたり、μmオーダーの O や CO のアイランドの核形成が現れたりする。また、同様の現象は Ir(111)表面上の CO 酸化反応においても観測されており、早瀬らはこの系において反応拡散方程式による取り扱いから、CO 分圧のノイズの影響を調査した[2]。本研究では、Pt(111)表面におけるヒステリシスや核形成といった現象を運動学的モンテカルロ(MC)シミュレーションによって再現し、そのメカニズムを明らかにすることを目的とする。

【計算方法】本研究の計算方法は、これまでの O 原子を前吸着させた Pt 表面上の CO 酸化反応に関する運動学的 MC シミュレーションを参考にした[3,4]。表面は周期境界条件を備えた 1000 × 1000 六方格子(0.56 × 0.56 μm²)を用いた。単位セル当り、O 原子は最高1個、また CO 分子は最高2個まで吸着可能とした。ただし、既に O 原子が1個存在する場合、CO 分子は1個しか存在できない。例として、図1に単位セル当りの Pt 表面上の O 原子と CO 分子の配置を示す。この MC シ

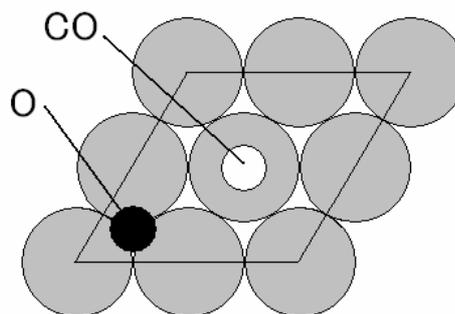


図1 Pt 表面上の O 原子と CO 分子
(Pt 表面上の平行四辺形は単位セルを表す。)

ミュレーションでは O₂ 分子の解離吸着、CO 分子の吸着と脱着、O と CO の表面拡散、反応の 6 つの過程を考える。1MC ステップ($\Delta t = 0.4$ ms に相当)の間に過程 i が起こる実現確率 P_i は

$$P_i = \Delta t v_i \exp(-E_i / kT) \quad (1)$$

で表される。ここで、 v_i と E_i はそれぞれ、過程 i の前指数因子と O-O 間の隣接相互作用を考慮した活性化エネルギーである。以前の研究[4]では、O アイランド周辺部でのみ起こる反応(反応)と孤立した O 原子に対してのみ起こる反応(反応)の2つの反応を考慮していたが、本研究の系の温度(約 400 K)では反応 はほとんど起こらないので反応 のみを考える。また、この温度において CO の拡散は他の 5 つの過程に比べ非常に速い。そこで、 Δt 当りの拡散長

$$\lambda = \sqrt{2D\Delta t} \quad (2)$$

を計算し、CO が存在するサイトを中心とした半径 λ の円内のサイトへ遷移確率 $P_{\text{diff}}(\text{CO}) = 1$ でランダムに移動できるようにした[5]。ここで、 D は拡散係数であり、実験より 5×10^{-10} cm²/s とした。

【結果と考察】 O の分圧を 4×10^{-4} Torr に保ったまま、CO の分圧を $0.5 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-6}$ Torr の範囲内で一定の速度で単調に増加、後に減少させた。このとき得られた CO 分圧 (P_{CO}) と CO_2 生成速度 (R_{CO_2}) との関係を図 2 に、また対応する実験結果を図 3 に示す。図 2 において、赤の円と矢印はそれぞれ、開始位置と変化の方向を示す。図の左側、CO の分圧が低い側は表面上に O が多く吸着した状態であり、 CO_2 の生成速度が大きい。一方、図の右側の CO の分圧が高い側は表面上に CO が多く吸着した状態に対応し、 CO_2 の生成速度が小さい。実験から A と B の間隔 ($= \Delta P_{CO}$) に CO 分圧の移動速度依存性があることが分かっており、図 2 の結果 $\Delta P_{CO} = 5 \times 10^{-6}$ Torr は実験から見積もられる値とほぼ一致した。このように本シミュレーションは実験結果を良く再現することが分かった。一方、実験結果(図 3)との相違点としては次の 2 点が挙げられる。

() 実験結果では常に CO_2 生成が起こっているが、図 2 の結果では A を過ぎると CO_2 生成がほとんど起こらない。

() B におけるピークが極端に大きい。

() の理由は次のように考えられる。シミュレーションで用いた基本セルは表面がすべて CO で覆われ、気相の O が吸着しないと CO_2 生成が起こらない。実際の表面でも大部分が CO で覆われているが一部に O 原子が残っており、この O 原子と気相から吸着した O 原子が消費され、 CO_2 が生成される。しかし、表面のごく一部に O が存在するという状態をシミュレーションの周期境界条件を備えた狭い基本セルで表現することはできない。() についても()と同様に、シミュレーションと実験での表面の広さが関係していると考えられる。当日の講演では、さらに A と B 付近で出現する O(CO) の核形成についても取り扱う予定である。

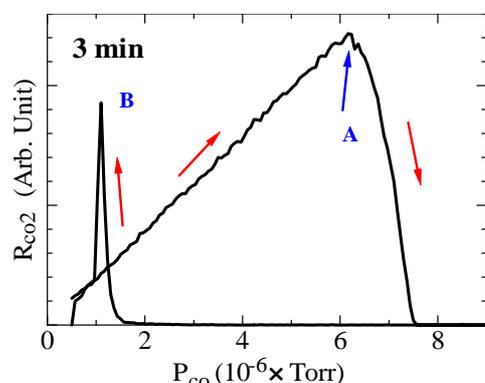


図 2 CO 分圧と CO_2 生成速度との関係(シミュレーションの結果)

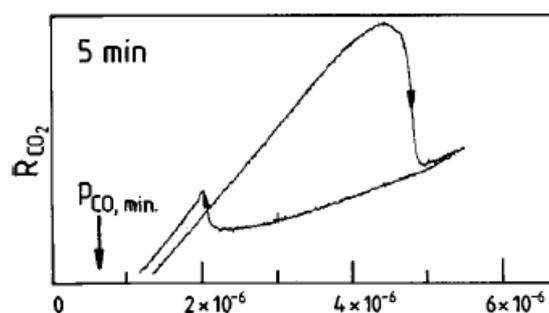


図 3 CO 分圧と CO_2 生成速度との関係(実験[1]の結果)

- 【参考文献】 [1] M. Berdau, G. G. Yelenin, A. Karpowicz, M. Ehsasi, K. Christmann and J. H. Block, *J. Chem. Phys.*, **110** (1999), 11551.
 [2] Y. Hayase, S. Wehner, J. Kuppers and H. R. Brand, *Phys. Rev. E*, **69** (2004), 021609.
 [3] S. Volkening and J. Wintterlin, *J. Chem. Phys.*, **114** (2001), 6382.
 [4] I. Nakai, H. Hondoh, K. Amemiya, M. Nagasaka, T. Shimada, R. Yokota, A. Nambu and T. Ohta, *J. Chem. Phys.*, **122** (2005), 134709.
 [5] M. Nagasaka, H. Hondoh, K. Amemiya, A. Nambu, I. Nakai, T. Shimada, R. Yokota, and T. Ohta *J. Chem. Phys.*, **119** (2003), 9233.