

白金表面における振動励起メタン分子の解離吸着反応 Dissociation of Vibrationally Excited Methane on Pt(111)

植田 寛和*, Li Chen, P. Morten Hundt, Maarten E. van Reijzen, Rainer D. Beck
H. Ueta*, L. Chen, P. M. Hundt, M. E. van Reijzen, R. D. Beck

スイス連邦工科大学ローザンヌ校
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

*現所属：立教大理

本文

水蒸気改質反応 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$) において、メタン分子の解離反応 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$) が律速段階の一つであることが知られている。高温高圧で行われる実触媒反応環境では、並進運動エネルギーが高い分子や、内部状態が基底状態だけでなく励起している分子も存在する。これら様々な状態の分子の反応素過程を理解することは、高効率な触媒開発や反応条件を決定するためには不可欠であり、これまでに反応素過程の理解を目指した研究が精力的に進められている。また、メタンは単純な二原子分子より大きな多原子分子であるが、高度な理論計算で十分に扱えるサイズであるため、近年この反応系の理論計算研究が盛んに行われている。

超音速分子線技術を用いて、ガス温度 (T_n) や混合ガス種 (希ガスなど) または混合比を変えることで分子の並進運動エネルギー (E_t) を制御し、反応性 (初期吸着確率 (S_0)) が調べられており、多くの貴金属触媒表面での解離反応において並進エネルギーの有効性が示されている [1, 2]。しかしながら、 E_t を増加させるためノズルを加熱した場合、ノズルから噴出された分子の振動状態は、回転状態と違ってほぼ冷却されることなく保持される。したがって、計測される反応性は熱的に振動励起された状態の分子を含む平均的なものとなり、 T_n を高温にしていくにつれ、熱的に振動励起された分子の存在度は無視できないものとなり、得られる反応性は E_t だけでなく振動励起の寄与が含まれる。言い換えれば、振動励起分子の反応性を調べるためには、上述の T_n を制御することで振動励起状態の分子の存在度を変化させることができることになるが、多原子分子であるメタンは 4 つの振動モードがあり、得られる反応性には、各振動モードの励起分子が寄与している。

近年のレーザー技術の発達は著しく、赤外レ

ーザーと分子線技術を融合させることで、気体分子の並進エネルギーの制御に加え、従来の平均的な励起状態ではなく、特定の回転・振動励起状態の分子を用意することができる。これにより、表面反応における特定の励起状態の反応性が明らかになってきている [3, 4]。本講演では、白金表面での振動励起メタン分子の解離吸着研究について発表する。

実験は、三段で差動排気する分子線源と超高真空チャンバーで構成される装置で行った [5]。特定の回転・振動状態への遷移波長に安定化させたレーザーを、ノズルから断熱膨張的に噴出された分子と交差することで特定の振動励起状態のメタンを含む分子線を生成した [6]。表面温度 150 K の清浄な Pt(111) 表面に CH_4 分子線を照射し、解離生成物であるメチル基 (CH_3) は反射型赤外分光 (RAIRS) で検出した (図 1)。RAIRS 計測で用いられる IR 光は非常に弱く、吸着種を破壊または脱離させることなく分子線照射中にオンラインで RAIR スペクトルを得ることが可能である。得られたスペクトルのメ

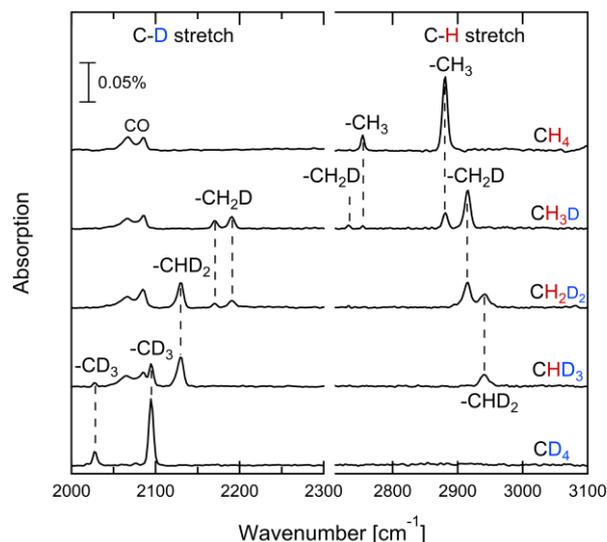


図 1. メタン分子線照射後の RAIR スペクトル

チル基の対称伸縮モード (2883 cm^{-1}) に対応する赤外吸収ピーク強度をメチル基の表面被覆率に変換することで、照射量—メチル基表面被覆率のアップテーク曲線が得られる[5]. アップテーク曲線より、吸着確率および飽和吸着量を決定した.

図2に基底状態および非対称伸縮振動モード (ν_3) を励起した CH_4 の初期吸着確率の並進エネルギー依存性を示す[7]. どちらの状態の分子も E_i の増加に伴い初期吸着確率が指数関数的に上昇する. また、基底状態に比べて ν_3 励起 CH_4 の反応性は約 100 倍高い. これらの結果は、Pt(111)表面でのメタンの解離反応が並進および振動エネルギーによって促進することを示している.

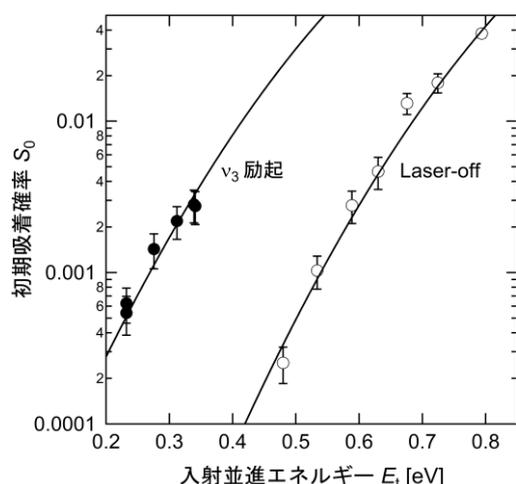


図 2. CH_4 の初期吸着確率の入射並進エネルギー依存性. ν_3 励起 CH_4 (●), 基底状態分子を主成分とする CH_4 (laser-off, ○).

部分的D置換した3種類の同位体メタン分子 (CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3) の解離反応の場合、C-H と C-D 結合の二つの解離経路が存在し、2種類のメチル基が生成される (図1). 基底状態を主成分とする並進エネルギー $\sim 0.51\text{ eV}$ のメタン分子線した場合 (laser-off), 各同位体メタン分子の C-H/C-D 解離分岐比はほぼ統計分布限界に従うことが分かった. 一方で、C-H 伸縮振動を励起した場合 (laser-on), C-H 結合のみの解離経路で反応が進行することが明らかになった. 一例として、 CH_3D の解離反応に伴うメチル基のアップテーク曲線を図3に示す. これらの結果は、メタン分子の解離反応において振動励起による結合選択性が存在することを示すものである[8].

本予稿では、メタン分子の解離反応における

振動励起の影響として、基底状態分子との反応性の比較および解離反応における結合選択性について述べたが、その他にも励起する振動モードの違いによって反応性が異なることも明らかになっている[9].

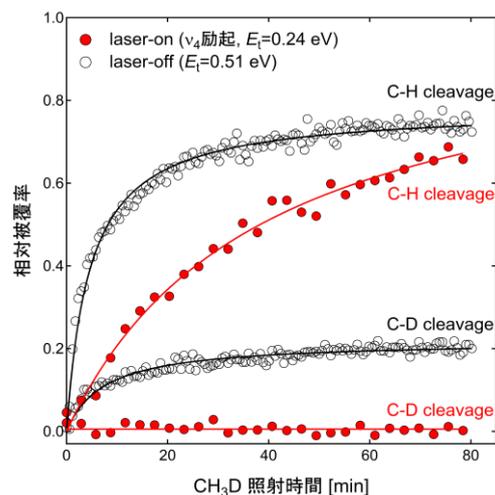


図 3. CH_3D 分子線照射に伴い生成するメチル基のアップテーク曲線. ●は ν_4 励起 CH_3D (laser-on), ○は基底状態分子を主成分とする CH_3D (laser-off). 被覆率は、C-H および C-D 結合解離生成物の飽和被覆率の和を 1 に規格化してある.

- [1] J. H. Larsen and I. Chorkendorff, Surf. Sci. Rep. **35**, 165 (1999).
- [2] J. F. Weaver, A. F. Carlsson and R. J. Madix, Surf. Sci. Rep. **50**, 107 (2003).
- [3] L. B. F. Juurlink, D. R. Killelea and A. L. Utz, Prog. Surf. Sci. **84**, 69 (2009).
- [4] H. Chadwick and R. D. Beck, Annu. Rev. Phys. Chem. **68**, 39 (2017).
- [5] L. Chen, H. Ueta, R. Bisson and R. D. Beck, Rev. Sci. Instrum. **84**, 053902 (2013).
- [6] H. Chadwick, P. M. Hundt, M. E. van Reijzen, B. L. Yoder and R. D. Beck, J. Chem. Phys. **140**, 034321 (2014).
- [7] H. Ueta, L. Chen, R. D. Beck, I. Colon-Diaz and B. Jackson, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 20526 (2013).
- [8] L. Chen, H. Ueta, R. Bisson and R. D. Beck, Faraday Discuss. **157**, 285 (2012).
- [9] P. M. Hundt, H. Ueta, M. E. van Reijzen, B. Jiang, H. Guo, and R. D. Beck, J. Phys. Chem. A, **119**, 12442 (2015).