

白金表面における振動励起メタン分子の解離吸着反応

植田寛和¹・Li CHEN²・Rainer D. BECK³¹物質・材料研究機構 若手国際研究センター ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現1丁目2-1²Department of Dynamics at Surfaces, Max Planck Institute for Biophysical Chemistry, Am Faßberg 11, Göttingen, Germany³Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland

(2015年8月17日受付; 2015年10月12日掲載決定)

State-Resolved Methane Dissociation on Pt(111) Studied by Reflection Absorption Infrared Spectroscopy

Hirokazu UETA¹, Li CHEN² and Rainer D. BECK³¹International Center for Young Scientists, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047²Department of Dynamics at Surfaces, Max Planck Institute for Biophysical Chemistry, Am Faßberg 11, Göttingen, Germany³Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland

(Received August 17, 2015 ; Accepted October 12, 2015)

The dissociation of methane on Pt(111) was studied using quantum state-resolved methods and reflection absorption infrared spectroscopy (RAIRS), at a surface temperature of 150 K where the nascent reaction products methyl(ads) and H(ads) are stable and accumulate on the surface. RAIRS used here for state-resolved reactivity measurements, enables us to monitor the methyl(ads) uptake during molecular beam deposition. The results show that methane dissociation is not only both translationally and vibrationally activated process but also can be bond-selective.

KEYWORDS : methane, platinum, ro-vibrational excitation, surface

1. はじめに

水蒸気改質は今後益々需要が高まるであろう水素製造法としてきわめて重要なものである。この水蒸気改質における律速段階の一つとして、メタン分子の解離反応がある。この反応過程を理解することは学術的な興味だけでなく、工業的にも重要なものであり、これまで幅広く実験的・理論的に研究されている^{1,2)}。超音速分子線技術を用いて、ノズル温度 (T_n) や混合ガス種 (希ガスや水素分子) または混合比を変えることで並進運動エネルギー (E_t) を制御し、初期吸着確率 (S_0) の計測がされてきた。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る。近年、分子線技術と赤外レーザーを用いて、特定の

回転 (J)・振動 (ν) 状態のメタン分子の初期吸着確率が計測されている^{3,4)}。

本稿では、メタン分子の状態分解反応性計測に赤外分光法を導入した研究結果を紹介する。

2. 実験方法

本研究で用いた実験装置は三段で差動排気される分子線源と超高真空チャンバーで構成される⁵⁾。超高真空チャンバーには残留ガス分析器 (residual gas analyzer, RGA), Ar^+ スパッタガン, オージェ電子分光 (Auger electron spectroscopy, AES) が備えついている。RGA は真空計と組み合わせて分子線のフラックス計測, King & Wells 法⁶⁾ による吸着確率計測や昇温脱離 (thermal desorption spectroscopy, TDS) 計測に用いた。Pt(111) 表面は、室温での Ar^+ スパッタリング, 5×10^{-6} Pa の O_2 雰囲気中において表面温度 (T_s) 700 K で5分間加熱した後、 O_2 を排気し 1200 K で2分間の加熱を繰り返すことで清浄化を行った。清浄性は AES で確認した。

また、表面における反射赤外吸収分光 (reflection absorption infrared spectroscopy, RAIRS) を行うため、フーリエ変換赤外分光計 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR, Bruker Vertex V70) および外部赤外検出器が超高真空チャンパーに接続されている。赤外検出器は InSb 検出器を用いた。この RAIRS 測定によって、表面吸着種を同定することが可能となる。過去のメタン分子の状態分解反応性計測では、主に AES で表面の炭素量、また TDS で脱離してくるメタン分子を検出してきた³⁾。しかし、これらの場合、ある一定時間メタン分子を照射後、その都度 AES または TDS を行うため非常に測定時間がかかることになる。また、AES で用いる高エネルギーの電子線照射に伴い、表面吸着種を破壊してしまう可能性もあり、TDS では加熱により生成物を分解してしまう恐れもある。一方、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メタン分子線照射中にその場でオンラインに RAIR スペクトルを得ることが可能である。この利点を用いることで、吸着種構造の同定だけでなく、3.1 節で示すように一連のアップテーク曲線が得られる。

CH₄ の状態分解反応性を計測するため、IR 波長可変レーザー (optical parametric oscillator, OPO, Lockheed Martin Aculight Corp., Argos 2400) を用いて特定の励起分子を用意した。レーザーは分子線源室内のノズルスキマ間を通過し、ノズルから噴出された分子と交差することで、特定の回転・振動励起状態のメタンを含む分子線を生成した。3.1 節で示す CH₄ の解離吸着では 3038.49 cm⁻¹ の R(1) 遷移を介して非対称伸縮モード (ν_3) を励起した分子を用意した。OPO 出力波長は、室温の 3 Pa 程度の CH₄ を満たしたガスセルに OPO を入射し、得られる吸収線中の Doppler-free の Lamb dip にロックすることで安定化を図った⁷⁾。ノズルから断熱膨脹的に噴出された分子の回転状態は冷却される。特定の回転・振動状態に励起した分子を用いた実験条件での分子線の回転温度は 11~13 K であった。この回転温度範囲では $J=1$, $\nu=0$ の分子が最も高く占有するため、R(1) 遷移を用いて Rapid adiabatic passage⁸⁾ によって入射分子線の約 50% が $J=2$, $\nu_3=1$ 状態の分子を用意することが可能となった。また、本実験で用いた最低エネルギーの CH₄ ($E_i=0.23$ eV) の励起位置から Pt(111) 表面までの飛行時間は約 180 マイクロ秒であり、この時間は励起状態の緩和時間 (~数十ミリ秒) よりも十分に短いため、Pt(111) 表面近傍まで $\nu_3=1$ の状態は保持されている。

厳密には回転状態についても議論しなければならないが、過去に Ni(100) 表面上での CH₄ の解離反応において、 $\nu_3=1$ 状態で四つの異なる回転状態 ($J=0, 1, 2, 3$)

の反応性計測の報告があるが、回転励起によって反応性は 2 倍以上変わることがないことが報告されている⁹⁾。

メタン分子の E_i は、He による希釈 (1~3%) およびノズル加熱 (300~850 K) によって制御した。分子線はすべて表面垂直方向から照射した。

Pt(111) 表面上でのメタンの解離生成物はメチル基と水素原子である。 $T_s \sim 220$ K 以上の表面で脱水素化および合脱離が起きることが知られており^{10~12)}、解離生成物を保持するため、本稿で示す実験結果はすべて $T_s=150$ K で得られたものである。

3. 実験結果と考察

3.1 CH₄ の解離吸着反応における並進運動と振動エネルギーの影響¹³⁾

Fig. 1 に $E_i=0.79$ eV の CH₄ 分子照射中に得られた一連の RAIR スペクトルを示す。各スペクトルは分解能 4 cm⁻¹ で記録されたものである。CH₄ 照射とともに 2755 cm⁻¹ と 2883 cm⁻¹ に吸収ピークが現れ、強度が増えていくのが見られる。これらのピークはそれぞれ CH₃ の非対称変角振動モードの倍音および対称伸縮振動モードに対応し、過去の報告と一致する¹¹⁾。この 2883 cm⁻¹ のピーク強度は表面 CH₃ 被覆率 (θ_{CH_3}) と線形の関係にあることは確認している (文献⁵⁾ の Fig. 7 参照)。この線形関係を利用して、ピーク強度を θ_{CH_3} へ変換し、また RGA で CH₄ の照射量を計測することで、Fig. 2 に示すようなアップテーク曲線が得られる。Fig. 2 (a) は、 E_i を 0.48~0.79 eV の範囲で制御して得られた結果 (laser-

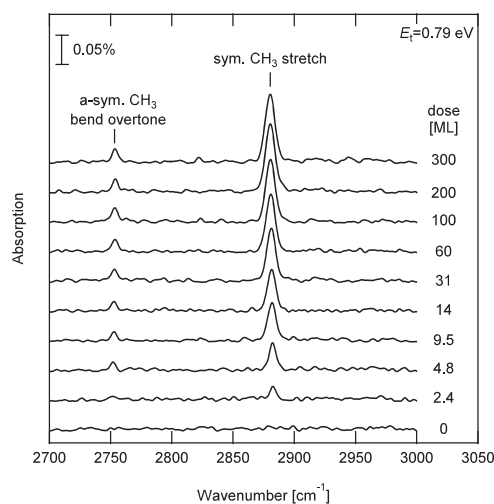


Fig. 1. A series of RAIR spectra collected during $E_i=0.79$ eV CH₄ molecular beam deposition on a Pt(111) surface at $T_s=150$ K. Two peaks correspond to the anti-symmetric CH₃ bend overtone and the symmetric CH₃ stretch absorptions respectively.

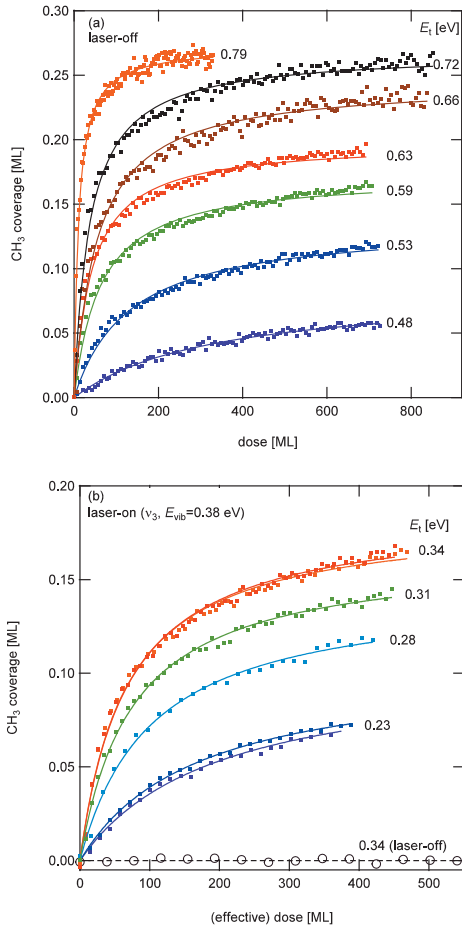


Fig. 2. (color online). (a) RAIRS-detected uptake curves of $\text{CH}_3(\text{ads})$ coverage on Pt(111) at $T_s = 150$ K as a function of incident CH_4 dose for different incident translational energies E_t (laser-off condition). (b) $\text{CH}_3(\text{ads})$ uptake curves for incident ν_3 -excited CH_4 . Open circles correspond to the laser-off result with the highest E_t of 0.34 eV used for the laser-on experiments which demonstrates that the observed CH_3 coverage is only due to incident ν_3 -excited CH_4 .

off) である。 CH_4 の照射とともに解離反応は進行し、 E_t の増加とともに CH_3 被覆率は急速に増加する。この結果より、 CH_4 の解離吸着は並進運動エネルギーで活性化されることがわかる。得られた各アップテーク曲線を Langmuir のアップテークモデルでフィッティング解析することにより、初期吸着確率 (S_0) および飽和被覆率 (θ_{sat}) を決定することができ、それらの値は **Fig. 3** (a) および (b) にそれぞれ示す。この一連の実験では、 E_t は He との混合比のほかにノズルを加熱して制御している。過去に Luntz と Bethune はノズル温度 300 K と 680 K で同じ E_t の範囲内 ($E_t = 0.30 \sim 0.55$ eV) の S_0 を計測しており¹⁴⁾、 $T_n = 680$ K で得られた S_0 の値は $T_n = 300$ K での結果よりおよそ 2 倍高く、熱的に振動された分子が反応に寄与することを報告している。したがって、本研

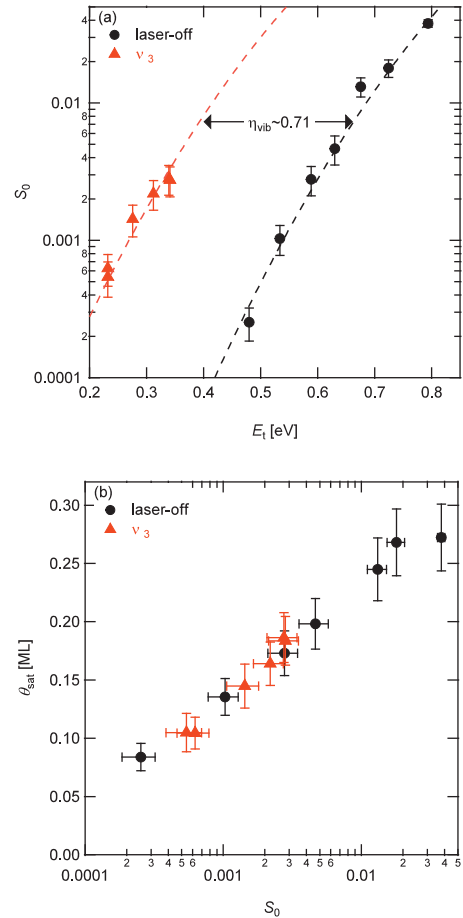


Fig. 3. (color online). (a) Initial sticking probability S_0 of CH_4 on Pt(111) for laser-off and state-specific excitation of the ν_3 as a function of incident translational energy E_t . Dashed lines are S-shaped reactivity curves fitted to the data to determine a vibrational efficacy $\eta(\nu_3)$ of ~ 0.71 . (b) $\text{CH}_3(\text{ads})$ saturation coverage as a function of initial sticking probability S_0 (laser-off) and $S_0(\nu_3)$.

究での laser-off 実験結果にもノズル内で熱的に振動励起された分子は反応に寄与していることが考えられ、ここで示す laser-off の結果は、振動基底状態の反応性の上限であることに留意する。

Fig. 2 (b) に $\nu_3 = 1$ に励起した CH_4 の結果 (laser-on) を示す。 E_t は 0.23~0.34 eV の範囲で制御して実験を行った。比較として、laser-on 実験で用いた最大 $E_t = 0.34$ eV の条件での laser-off 実験結果も示す。 $E_t = 0.34$ eV の laser-off 実験では、 CH_3 は検出限界以下あったことから、laser-on の結果で検出された CH_3 は $\nu_3 = 1$ の CH_4 の解離反応によるものである。Fig. 2 (b) の laser-on 実験のアップテーク曲線の横軸は、 $\nu_3 = 1$ 励起 CH_4 の照射量に変換してある。つまり、laser-on のアップテーク曲線を laser-off 実験結果と同様に解析することで、 $\nu_3 = 1$, $J = 2$ 状態の $S_0(\nu_3)$ と θ_{sat} を得ることができ、Fig.

3 (a) および (b) にそれらの結果を示す。反応における E_i および ν_3 励起の影響を比べるため、 S_0 (laser-off) と $S_0(\nu_3)$ を Luntz によって提案された S 字形反応性曲線モデル¹⁵⁾

$$S_0 = \frac{A}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{E_i - E_0}{W} \right) \right] \quad (1)$$

でフィッティング解析を行った。ここで、 A は $E_i \rightarrow \infty$ での S_0 の値で 1 とし、 E_0 は平均の活性化障壁高さで、 W は Gaussian 分布を仮定した障壁高さの幅に対応する。まず、 S_0 (laser-off) を式 (1) でフィッティングし、 E_0 (laser-off) および W の値を得る。障壁高さの幅は $\text{CH}_4(\nu_3)$ においても CH_4 (laser-off) と変わらないとし、 $S_0(\nu_3)$ 結果を同様にフィッティングすることで $E_0(\nu_3)$ が得られる。 ν_3 振動励起の効果 $\eta(\nu_3)$ は、 E_0 (laser-off) と $E_0(\nu_3)$ の差 (ΔE_0) と $\nu_3 = 1$ のエネルギー (~ 0.38 eV) の比、

$$\eta(\nu_3) = \frac{\Delta E_0}{h\nu_3} = 0.71 \quad (2)$$

と見積もられる。 $\eta(\nu_3)$ の値が 1 より小さいことは、Pt(111) 表面上での CH_4 の解離反応において、並進運動エネルギーが ν_3 振動よりも効果的であることを意味する。ここで、過去に報告されているいくつかの η の値を紹介する。 $T_s = 600$ K の Pt(111) 表面における ν_3 倍音励起 ($2\nu_3$) の CH_4 の解離反応における $\eta(2\nu_3)$ は 0.38 である¹⁶⁾。一方で、Pt 同様触媒として知られている Ni の (111) 表面ではそれぞれ $\eta(\nu_3) = 1.25$ ¹⁷⁾、 $\eta(2\nu_3) = 0.65$ ¹⁶⁾ と報告されている。これらの値の比較から、Pt(111) 上の CH_4 の解離反応は Ni(111) 上のそれに比べて前期解離の系であることを示唆するものである。

Fig. 3 (b) に laser-off および laser-on 実験で得られた θ_{sat} を S_0 の関数でプロットしたものを示す。この図より S_0 が高いほど θ_{sat} も高くなることがわかる。また、laser-on の結果は laser-off で得られた結果と同様の傾向を示していることから、 θ_{sat} は E_i によって決定されているのではなく、反応性に依存することがわかった。

過去の報告では、用いられる実験手法の都合もあり、主に S_0 に注目されて研究されてきた。しかし、RAIRS を導入することで、 S_0 に加えて θ_{sat} まで決定することが可能となり、清浄表面だけでなく吸着種の存在する表面における反応性についても新たな知見が得られた。

3.2 メタンの解離吸着反応における結合選択性¹⁸⁾

前節でも述べたように、 CH_4 の解離生成物は CH_3 と H であるが、四つの C-H 結合のどの結合が切れたのかは識別できない。しかし、部分的重水素 (D) 置換したメタンの場合、C-H と C-D 結合の二つの解離経路が存在する。過去に Ni(111) 表面上での CHD_3 の解離反応に

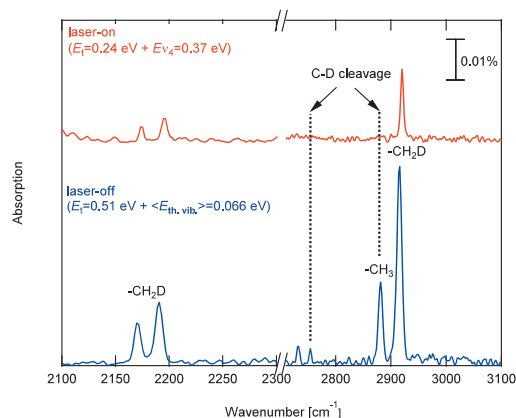


Fig. 4. (color online). A comparison of RAIRS spectra after 80 min deposition of CH_3D on Pt(111) at $T_s = 150$ K for the laser-off condition (bottom); for the ν_4 -excited laser-on condition (top).

において、表面下の原子状水素の特性を巧みに使い TDS を用いて、C-H 結合振動励起による結合解離の選択性を示す報告がある¹⁹⁾。本研究では、全 3 種類の部分的 D 置換したメタン (CH_3D , CH_2D_2 , CHD_3) を用い、RAIRS の利点である吸着種の同定を利用することで、どの結合が切れたのかを解明することが可能である。ここでは、一例として CH_3D の解離吸着について紹介する。

$T_s = 150$ K の Pt(111) 表面に $T_n = 700$ K で熱的に活性化させた $E_i = 0.51$ eV の CH_3D を照射した後の RAIR スペクトル (laser-off) と 3017.26 cm^{-1} の $^0\text{Q}(1)$ 遷移を介して非対称 C-H 伸縮モード (ν_4) を励起させた CH_3D 照射後の RAIR スペクトル (laser-on) をそれぞれ Fig. 4 に示す。なお、laser-on 実験は、ノズル温度を低下させノズル内での熱振動励起を抑え、IR レーザーによる ν_4 振動が主な励起となる条件で行っている。観測された各吸収ピークは、laser-off 条件で CH_4 および CH_2D_2 分子を照射後に得られた RAIR スペクトルと比較することで、それぞれ CH_3 および CH_2D に由来することがわかる^{5,18)}。3.1 節で示した CH_4 の実験と同様に、照射中に RAIR スペクトルを記録し、各 CH_3 および CH_2D の吸収ピーク強度を表面被覆率に変換した後のアップテーク曲線を Fig. 5 に示す。y 軸は C-H および C-D 結合解離生成物の飽和被覆率の和が 1 となるように規格化してある。Fig. 5 より、laser-off 実験での C-H : C-D 結合解離分岐比は $77 \pm 1\% : 23 \pm 1\%$ であった。この分岐比は CH_3D を構成する C-H および C-D 結合の統計分布限界とほぼ一致する。一方、laser-on 実験では C-H 結合のみが切れて解離反応が進行していることが明らかになった。

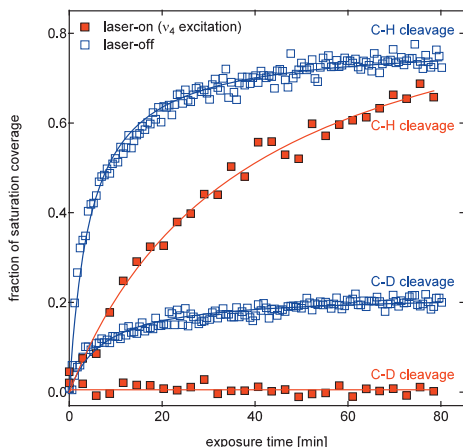


Fig. 5. (color online). Methyl product uptake curves for CH_3D incident on Pt(111) at $T_s = 150$ K for the laser-off condition (open square); for the ν_4 -excited laser-on condition (filled square).

laser-off 実験では、ノズルを加熱したため ($T_n = 700$ K) ノズル内で一部の分子は熱的に振動励起しており、その平均熱振動エネルギー ($\langle E_{\text{th.vib}} \rangle$) は 0.066 eV であった。ここで、 E_t と振動エネルギーの和を総エネルギー (E_{total}) とした場合、laser-off 実験では $E_{\text{total}} = 0.58$ eV ($= E_t + \langle E_{\text{th.vib}} \rangle$)、laser-on 実験では $E_{\text{total}} = 0.61$ eV ($= E_t + E_{\nu_4}$) であった。laser-off および laser-on 実験条件での E_{total} は同程度であるにもかかわらず、C-H/C-D 解離分岐比は大きく異なるものとなった。他の部分的 D 置換したメタン分子 (CH_2D_2 , CHD_3) においても同様な条件で実験を行った結果、laser-off 条件での C-H/C-D 解離分岐比はほぼ統計分布限界と一致したが、C-H 伸縮振動を励起した場合、C-H 結合のみが切れており、すべての部分的 D 置換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明らかになった¹⁸⁾。気相中で C-H 結合を振動励起した分子は表面に接近すると、表面との相互作用により分子内での振動エネルギーの再分配が起こる可能性がある。しかし、観測された結合選択性の結果は、反応時間スケール (\sim サブピコ秒) において C-H 結合から C-D 結合への振動エネルギーの移動は無視できるものであることを示唆する。

4. ま と め

Pt(111) 表面におけるメタン分子の解離吸着の状態分解反応性の研究を行った。RAIRS を計測手法に導入することで、従来計測されてきた初期吸着確率だけでなく、被覆率に依存した吸着確率や飽和被覆率を決定することが可能となった。また、RAIRS によって吸着種の同定が可能になり、解離反応における結合選択性を示し

た。

これまで Pt や Ni 表面におけるメタン分子の状態分解反応性の研究は盛んに行われており、本稿で示した反応における結合選択性だけでなく、振動モードの特異性^{20,21)}、振動励起メタン分子の立体効果^{22,23)}なども報告されている。また、ここでは $\nu_3 = 1$ に励起した CH_4 の反応性についての実験結果を報告したが、二つの OPO を用いて IR-IR 二重共鳴励起による $2\nu_3$ 励起 CH_4 の反応性も報告されている²⁴⁾。これらの詳細な実験研究はそれぞれ自体が反応素過程理解への知見を提供するものである。さらには、近年発達が著しい第一原理分子動力学法をベースとした理論研究では個々の原子・分子の振る舞い (特に初期状態) が重要であり、非常によく定義した実験研究はそれら理論研究結果と直接比較できるという点でも大変意義があると思われる。最近では、Pt(111) 表面上での CHD_3 の解離吸着において実験条件を理論計算のパラメータに組み込み、実験と理論の結果を比較する研究も行われている²⁵⁾。

さらに、水蒸気改質においてメタン分子の解離とともに重要な反応である水分子の解離についても、状態分解の反応性の研究が行われており、この反応においても振動励起が大きな役割を担っていることが報告されている²⁶⁾。

本研究は、Swiss National Science Foundation (Grant no. 134709/1) および Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne の支援の下に行われたものである。

文 献

- 1) J.H. Larsen and I. Chorkendorff: Surf. Sci. Rep. **35**, 163 (1999).
- 2) J. 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) R. Beck and A. Utz: "Dyn. Gas-Surface Interact. SE-8", ed. by R. Díez Muiño and H.F. Busnengo (Springer Berlin Heidelberg, 2013) p. 179.
- 5) L. Chen, H. Ueta, R. Bisson and R.D. Beck: Rev. Sci. Instrum. **84**, 053902 (2013).
- 6) D.A. King and M.G. Wells: Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci. **339**, 245 (1974).
- 7) B.L. Yoder: "Steric Effects in the Chemisorption of Vibrationally Excited Methane on Nickel" (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012).
- 8) H. Chadwick, P.M. Hundt, M.E. van Reijzen, B.L. Yoder and R.D. Beck: J. Chem. Phys. **140**, 034321 (2014).
- 9) L.B.F. Juurlink, R.R. Smith and A.L. Utz: Faraday Discuss. **117**, 147 (2000).
- 10) T. Fuhrmann, M. Kinne, B. Tränkenschuh, C. Papp, J.F. Zhu, R. Denecke and H.-P. Steinrück: New J. Phys. **7**,

- 107 (2005).
- 11) D.J. Oakes, M.R.S. McCoustra and M.A. Chesters : Faraday Discuss. **96**, 325 (1993).
 - 12) T. Fuhrmann, M. Kinne, C.M. Whelan, J.F. Zhu, R. Denecke and H.-P. Steinrück : Chem. Phys. Lett. **390**, 208 (2004).
 - 13) H. Ueta, L. Chen, R.D. Beck, I. Colon-Diaz and B. Jackson : Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 20526 (2013).
 - 14) A.C. Luntz and D.S. Bethune : J. Chem. Phys. **90**, 1274 (1989).
 - 15) A.C. Luntz : J. Chem. Phys. **113**, 6901 (2000).
 - 16) R. Bisson, M. Sacchi, T.T. Dang, B. Yoder, P. Maroni and R.D. Beck : J. Phys. Chem. A **111**, 12679 (2007).
 - 17) R.R. Smith, D.R. Killelea, D.F. DelSesto and A.L. Utz : Science **304**, 992 (2004).
 - 18) L. Chen, H. Ueta, R. Bisson and R. Beck : Faraday Discuss. **157**, 285 (2012).
 - 19) D.R. Killelea, V.L. Campbell, N.S. Shuman and A.L. Utz : Science **319**, 790 (2008).
 - 20) R.D. Beck, P. Maroni, D.C. Papageorgopoulos, T.T. Dang, M.P. Schmid and T.R. Rizzo : Science **302**, 98 (2003).
 - 21) P. Maroni, D.C. Papageorgopoulos, M. Sacchi, T.T. Dang, R.D. Beck and T.R. Rizzo : Phys. Rev. Lett. **94**, 246104 (2005).
 - 22) B.L. Yoder, R. Bisson and R.D. Beck : Science **329**, 553 (2010).
 - 23) B.L. Yoder, R. Bisson, P. Morten Hundt and R.D. Beck : J. Chem. Phys. **135**, 224703 (2011).
 - 24) P.M. Hundt, M.E. van Reijzen, H. Ueta and R.D. Beck : J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1963 (2014).
 - 25) F. Nattino, H. Ueta, H. Chadwick, M.E. van Reijzen, R.D. Beck, B. Jackson, M.C. van Hemert and G.-J. Kroes : J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1294 (2014).
 - 26) P.M. Hundt, B. Jiang, M.E. van Reijzen, H. Guo and R.D. Beck : Science **344**, 504 (2014).