

委託業務成果報告書

軟 X 線の高速偏光制御による機能性材料の探究と創製
(リアルタイム位置分解分光装置を用いた表面動的過程の追跡)

平成 23 年 5 月

学校法人慶應義塾

様式第 20

本報告書は、文部科学省の科学技術試験研究委託事業による委託業務として、学校法人慶應義塾が実施した平成 22 年度「軟X線の高速偏光制御による機能性材料の探究と創製（リアルタイム位置分解分光装置を用いた表面動的過程の追跡）」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

本委託業務は、タンデム配置の可変偏光アンジュレータとキッカー電磁石を組み合わせることで、10 Hz 程度の軟X線の高速偏光スイッチング技術を開発し、ロックイン法による円二色性・線二色性シグナル検出精度の飛躍的な向上、および波長分散型の偏光依存軟X線吸収分光法と光電子顕微鏡を組み合わせたリアルタイム位置分解分光を実現することを目的とする。さらに、新たな指針に基づく新規材料の創成を目指して、スピンエレクトロニクス的基础研究から実用までをカバーする強相関電子系、希薄磁性半導体、磁性薄膜・多層膜の磁性を解明するとともに、表面動的過程における種々のサイトでの化学種の量と構造を実時間追跡することを目的とする。

このため、大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構、国立大学法人東京大学、独立行政法人産業技術総合研究所、および学校法人慶応義塾で共同して業務を行う。

学校法人慶応義塾では、リアルタイム位置分解分光装置の性能評価を行うとともに、表面動的過程のリアルタイム追跡に関する業務を行う。

2. 平成22年度（報告年度）の実施内容

2.1 実施計画

① 波長分散型 XAFS の表面過程研究への応用

高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設の可変偏光アンジュレータビームラインにおいて、平成21年度に引き続き、波長分散型XAFS法を用いて固体表面における動的過程を観測し、その過程の機構に関する研究に応用する。

2.2 実施内容(成果)

2.2.1 はじめに

平成20年度から平成21年度にかけて行った波長分散型 XAFS 法の高度化によって、1 スペクトル当たり数十ミリ秒程度で測定できるようになり、データ解析もルーチンで行うことができるようになった。この手法を用いて、平成21年度から実際の表面反応過程の追跡に応用することを開始した。平成22年度は引き続き、表面反応過程の追跡に応用する研究を行った。具体的には、CO 酸化反応のよい触媒として知られる白金族金属の白金、イリジウム、ロジウムの表面で CO 酸化反応を進行させ、波長分散型 XAFS 法によって追跡した。以下に各触媒金属に対して得られたデータの解析を通してわかってきた反応機構の特徴について説明し、最後にそれらを比較してまとめを述べる。なお、本報告は現時点で未発表のデータに関する内容を報告するため、それらの実験データの図の記載はここでは控えさせていただく。

2.2.2 白金表面における CO 酸化反応の追跡

白金は CO の無害化反応、すなわち二酸化炭素への酸化反応によってより安全なガスに変換する触媒として広く用いられており、最もよく研究された触媒反応の一つである。その反応機構は1980年に報告された研究によって表面吸着種どうしが反応するタイプ(Langmuir-Hinshelwood 型)の反応であることが提案され、多くの研究者に支持された¹⁾。この研究は分子線と質量分析計を使う方法で、分子線で反応ガスを導入し、生成した二酸化炭素の圧力を質量分析計で測定することによって反応速度を調べる方法をとっている。分子線の導入から二酸化炭素の生成までに時間遅延があることから、表面に一旦吸着した化学種どうしで反応していると考えられた。しかし、表面を直接観測した反応解析ではないので、本当に Langmuir-Hinshelwood 型で反応が進んでいるかは、表面を直接観測する手法によって確認する必要性が残されていた。また、様々なアプローチでこの反応系が調べられてきたが、得られた活性化エネルギーはまちまちである。この違いは反応種の被覆率の違いで説明するのが主流であるが、活性化エネルギーの被覆率依存性を表面の直接観測から調べた例はない。本研究では、これま

で開発してきた波長分散型 XAFS を使って、反応中の表面を直接観察し、得られる反応キネティクスのデータ解析から、この反応が Langmuir-Hinshelwood 型の反応機構で説明できるか、活性化エネルギーの被覆率依存性はどのくらいかを調べ、反応機構の理解を深めることを目的とした。本研究は昨年度から行ってきており、昨年度の実験で、吸着種の被覆率に関して 1 次の Langmuir-Hinshelwood 型反応として理解できることが分かった。本年度は活性化エネルギーの被覆率依存性を調べるとともに、反応機構への気相種の寄与について検討を加えた。

実験は昨年度と同様に進めた。白金の単結晶基板 Pt(111)をモデル触媒とし、原子状酸素を前吸着させた触媒表面に CO ガスを導入して、二酸化炭素に変換される表面を波長分散型 O-K 吸収端 NEXAFS によってビデオレート(33 ミリ秒で 1 スペクトルの測定速度)にて追跡した。二酸化炭素は生成後直ちに脱離するので、O-K NEXAFS には吸着した原子状酸素(O)と CO が観測される。O の被覆率の減少から反応速度が分かり、反応種の実測の被覆率から、反応速度解析を行った。特に注目したのは、被覆率が異なるときの活性化エネルギーの変化である。温度を変えながら、異なる被覆率での速度定数を求めてアレニウスプロットをとった。その結果、活性化エネルギーの被覆率依存性はそれほど大きくなく、活性化エネルギーは 0.4-0.5 eV の値を示すことが分かった。最も大きな変化がある場合でも 0.1 eV 程度の変化である。過去の研究による活性化エネルギーをまとめたものが、表 1 である。これを見ると分かるとおり、活性化エネルギーの値はかなり広い範囲に分布している。我々の実験結果のうち、O の被覆率が高い場合は CO の被覆率に依らず 0.52-0.54 eV 程度であるが、これは対応する過去の結果とほぼ一致している。しかし、O の被覆率が低いときの結果は、文献 2)の結果を除いて大きく異なっている。過去の結果は活性化エネルギーが大きな値を示す傾向にあるが、被覆率が上がると活性化エネルギーは低下する。このことは O-CO 反発相互作用による始状態のエネルギー増加によって説明されてきたが、今回の我々の結果は、そのような効果はあっても小さいことを明確に示している。このことは、過去の研究における低被覆率での活性化エネルギーの大きな増大は別な原因によってもたらされることを示唆している。この原因は、TPD においては欠陥サイトでの反応を見ている可能性が考えられ、DFT 計算では Pt の化学結合の過大評価が原因ではないかと推測される。分子線による文献 1)の実験では変調分子線を用いて反応と脱離の活性化エネルギーの差を求め、既知の脱離の活性化エネルギーから反応の活性化エネルギーを求めるといった複雑な方法がとられているので、どこが原因かは現時点では明確ではない。同じように分子線を使い、変調法を使わない文献 2)の結果とは本研究の結果は比較的近い値を示している。我々の実験結果はこれまで考えられてきた Pt(111)上の CO 酸化反応の活性化エネルギーの被覆率依存性についての考え方を見直す必要性を示している。

室温以上	分子線 ^[1] (1.05 eV) 分子線、TPD ^[2] (0.39 eV) TPD ^[3] (1.72 eV) 低被覆率	分子線 ^[1] (0.51 eV) TPD ^[3] (0.7 eV) 高被覆率
	DFT計算 ^[4] (1.15 eV) DFT計算 ^[5] (1.05 eV)	XPS ^[6] (0.53 eV) STM ^[7] (0.49 eV)
室温以下		

表 1 : Pt(111)における CO 酸化反応の活性化エネルギーの過去の報告. 測定温度と O の被覆率で分類し、用いた手法も示した。

次に、この反応の速度定数の圧力依存性について調べた。速度定数は明らかに CO の圧力に依存した。したがって、この反応の速度式は $v = k \theta_0 \theta_{CO}$ ではなく、速度定数 k の中に圧力が入ることになる。このことは、この反応が単純な Langmuir-Hinshelwood 機構ではなく、表面反応種に加えて気相 CO が関わる反応機構で進んでいることを示している。このような圧力依存性は Ir(111)および Rh(111)でも観測され、白金族金属上の CO 酸化反応に広く見られる一般的な現象である可能性がある。これについては、三つの表面を比較する 2.2.5 節で述べる。

2. 2. 3 イリジウム表面における CO 酸化反応の追跡

イリジウムは白金族金属の一つで周期表では白金の隣に位置するが、白金に比べて NO 解離能が高く、自動車排気ガスにおける窒素酸化物 (NO_x) を除去する触媒として有効である。特に CO による NO の選択的還元反応に高い効率を示すことが報告されている⁸⁻¹⁰⁾。この反応は図 1 に示すように、NO の解離によって生成した窒素原子が N₂ として会合脱離すると同時に原子状酸素を CO が CO₂ として脱離させる CO 酸化反応が重要なプロセスになっている。そこで、前節の白金と同様にイリジウム上での CO 酸化反応を波長分散型 NEXAFS によって追跡し、その反応特性を調べることを目的とした。この研究は昨年度から継続して行っており、一部の反応条件での測定結果は前年度の成果報告書で報告した。この節では、さらに広い反応条件での実験を行った結果、新たに分かってきたイリジウム上での CO 酸化反応の特徴について述べる。

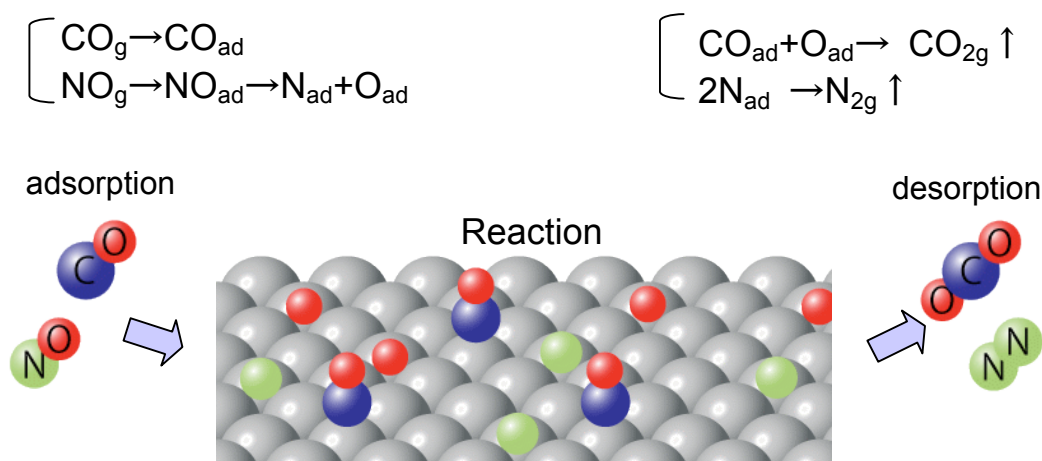


図 1．CO 酸化反応と NO 還元反応の模式図と反応スキーム．

実験は白金の場合と同様に、イリジウムの単結晶基板 Ir(111)をモデル触媒とし、原子状酸素を前吸着させた触媒表面に CO ガスをパルスバルブによって導入した。このとき、CO₂ が生成する表面を種々の反応条件で波長分散型 O-K NEXAFS によって追跡した。O-K NEXAFS に現れる O と CO のスペクトルから、飽和被覆率や特定の条件での被覆率に基づいて実際の被覆率を求め¹¹⁻¹⁴、反応速度、反応次数、速度定数、前指数因子、活性化エネルギーなどの値を求めた。アレニウスプロットをとってみると、Ir(111)においては明らかに異なる傾きを示す二つの温度領域があることがわかった。これら二つの温度領域を低温域(375 – 425 K)と高温域(425 K – 550 K)とすると、低温域の方が明らかに活性化エネルギーが大きいことがわかる。これらの温度領域の活性化エネルギーと前指数因子を求めたものを表 2 に示している。(Ir(111)高温域のデータは $P_{\text{CO}} = 5 \times 10^{-8}$ Torr のものを示している)

表 2．Ir(111)の高温域・低温域における活性化エネルギーと前指数因子．

	$\nu_0/\text{ML}^{-1}\text{s}^{-1}$	E_a/eV
高温域	$10^{3.1 \pm 0.4}$	0.27 ± 0.02
低温域	$10^{8.7 \pm 0.7}$	0.77 ± 0.05

これを見てわかるように、高温域と低温域では活性化エネルギーでおよそ 3 倍、前指数因子に関しては 5 桁の違いがあることが明らかになった。これは、高温域と低温域では反応パスが異なることを示している。

さらに興味深いことに、高温域と低温域の反応パスの違いを検討するために高温域と低温域の境界の温度域 (400-450 K、転移域と表記) について調べたところ、表面吸着種の被覆率時間変化が特異な挙動を示すことがわかった。すなわち、転移域では、O および CO の被覆率が反応の進行途中で折れ曲がりを示す。転移域以外の温度領域ではこのような折

れ曲がり観測されない。しかも、この折れ曲がり、必ず O の初めの被覆率(0.5 ML)の半分の点(0.25 ML)付近で起こる。速度の時間変化をみると、折れ曲がりのところで、減少傾向だった速度が急に増加に転じている。このような特定の被覆率での反応の変化は、その被覆率での表面種の構造変化を伴う可能性を示唆している。そこで、低速電子線回折(LEED)を用いて、反応進行中の表面の構造をリアルタイムで観測した。すると、予測したとおり、転移域では反応進行途中で LEED パターンが変化することがわかった。すなわち、反応開始時には Ir(111)に由来するスポットしか観測されず、原子状酸素は無秩序な相を作っているにもかかわらず、反応の進行途中で原子状酸素の秩序化に由来すると考えられる(2x2)パターンが観測されるようになる。これに対して、低温域では(2x2)パターンが一貫して観測され、高温域では初めから終わりまで基板由来以外のスポットは観測されない。したがって、低温域では(2x2)秩序相ができた状態で反応が進行し、高温域では無秩序相で進行する。このような原子状酸素の構造相転移が反応パスを変える原因と考えられる。この構造相転移のモデルを図 2 に示す。

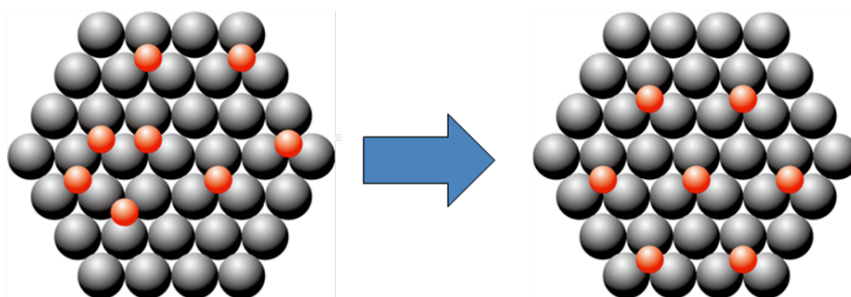


図 2．無秩序相から(2x2)相への相転移の模式図。

このように秩序化が起こると、前指数因子の大きな変化が起こることが期待される。前指数因子は反応前の状態と遷移状態のエントロピーの差によって決まるからである。高温域と低温域の前指数因子は表 2 にあるように後者が前者に比べて 5 桁余りの増大を示している。この増大は、低温域のように秩序化することによって始状態のエントロピーが減少し、遷移状態とのエントロピーの差が大きくなると考えると定性的に説明することができる。O が秩序化することによって、反応に至る CO の吸着サイトや吸着種間相互作用も変わり、活性化エネルギーも変わると推測される。転移域では、O が 0.25 ML になると秩序化を起こすが、高温域では温度が高いため、0.25 ML になっても秩序化を起こさないと考えられる。

もう一つ注意すべき点として、低温域ではアレニウスプロットが CO の導入圧に依らず同一直線上に乗っているのに対し、高温域では圧力によって異なることがわかった。これは高温域で CO 導入圧依存性があることを示している。高温域の速度定数の CO 導入圧依存性を調べてみると、両対数プロットで傾きが 0.84 ± 0.19 であったことから、高温域の反応は CO 導入圧に対して大よそ 1 次であると言える。この圧力依存性については後の各金属の比

較の節で議論する。

2. 2. 4 ロジウム表面における CO 酸化反応の追跡

ロジウムは NO_x 還元で最も優れた触媒とされており、その中の素過程である CO 酸化反応においても高い活性を示す。Rh(111)表面での CO 酸化反応は Langmuir-Hinshelwood 機構で進むものと考えられてきたが、2000 年に Hopstaken らは TPD を用いた実験によって、LH 機構に基づくキネティクスからの明らかなずれがあることを見いだしたことから、この反応が LH 機構ではない可能性があることを指摘している¹⁵⁾。従来の研究では、主に質量分析計を用いて気相の CO₂ を観測することによって表面で起こる反応を理解しようとしてきた。表 3 に示すようにそれらの研究により得られた活性化エネルギーや前指数因子は互いに大きく値が異なっている。本研究では表面種の直接観測によって活性化エネルギーや前指数因子を求め、CO 酸化反応のメカニズムに関する知見を得ることを目的とした。

表 3. 過去の研究による Rh(111)表面での CO 酸化反応の
活性化エネルギーと前指数因子

method	E_a [kJ·mol ⁻¹]	ν [s ⁻¹]
UHV conditions TPD	65±5 ^[15]	10 ^{7.5±1}
UHV conditions TPD	188 ^[20]	—
UHV conditions Molecular beam reactive scattering	102±2 ^[16]	10 ^{12.3±0.3}
10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁶ Torr steady state CO ₂ production	84±8 ^[19]	—
8 Torr steady state CO ₂ production	106 ^{[17],[18]}	—
8 Torr steady state CO ₂ production	121 ^[21]	—

実験は Pt, Ir と同様に進めた。基板清浄化は 基板温度 $T_s = 700$ K において Ar⁺ Hot Sputtering を一時間行い、次に、室温にて O₂ Treatment を 10 分行い、最後に $T_s = 1150$ K まで上げて Annealing を行った。清浄表面を確認後、室温にて酸素を 25 L(5×10⁻⁷ Torr で 25 s)導入し、酸素分子を解離吸着させることにより原子状酸素で飽和被覆した Rh(111)表面を得た($\theta_0 = 0.5$ ML)。ここに CO を導入して反応追跡を行った。

表 4. 各圧力における活性化エネルギーと前指数因子

$P_{\text{co}}[\text{Torr}]$	$E_a[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$\nu[\text{s}^{-1}]$
2.5×10^{-8}	62 ± 1	$10^{7.0 \pm 0.2}$
2.0×10^{-7}	58 ± 4	$10^{7.0 \pm 0.6}$
4.0×10^{-7}	52 ± 3	$10^{6.7 \pm 0.4}$

アレニウスプロットから活性化エネルギーと前指数因子を求めた結果を表 4 に示した。CO 導入圧力が低い二つのケースでは、O と CO の被覆率が同程度の領域で実験を行った文献[15]の値とほぼ一致($E_a = 65 \pm 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\nu = 10^{7.5 \pm 1} \text{ s}^{-1}$)した。しかし、圧力が高い $P_{\text{co}} = 4.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ の条件で得た活性化エネルギーはこの文献の値と誤差の範囲では一致しない。何がこの条件で異なるのか調べると、被覆率の時間変化が他の条件で行った場合のグラフとは異なる挙動を示すことがわかった。すなわち、CO 導入後、最初は原子状酸素が急速に消費されるが、その後 100 秒ぐらいを過ぎると急速に減速し、それ以降、明らかにゆっくりと酸素が消費される。すなわち、速い反応と遅い反応の二つの反応パスがあることが示唆される。実際、速度解析をしてみると、速い反応は、速度式 $v = k[\theta_{\text{O}}]^x[\theta_{\text{CO}}]^y$ で $x = y = 1$ が成り立つ単純な LH 反応であるが、遅い方の反応は O の被覆率の 1/2 次に比例する反応であることがわかった。この現象は高圧、低温条件では共通して見られる傾向にある。このような遅い過程の反応次数をいくつかの条件で調べた結果を表 5 に示すが、

表 5. 遅い反応過程の θ_{O} の反応次数

	$T_s[\text{K}]$	
$P_{\text{co}}[\text{Torr}]$	340	360
2×10^{-7}		0.53 ± 0.30
4×10^{-7}	0.54 ± 0.24	0.52 ± 0.16

どれも反応次数が 1/2 次であることが確認される。反応次数が 1/2 次であることは Rh(111)表面で原子状酸素がアイランド構造を形成している可能性を示唆する。またこの領域での CO 酸化反応の活性化エネルギーや前指数因子を求めると、 $E_a = 32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\nu = 10^{2.6} \text{ s}^{-1}$ となった。これは通常の単純 LH 機構の場合に比べて、活性化エネルギー、前指数因子ともに大きく減少したことが分かる。

次に、過去の研究との比較を行う。表 3 にこれまで報告されている Rh(111)上の CO 酸化反応の活性化エネルギーと前指数因子を示してあるが、良い一致を示しているのは UHV 条件で行われた TPD による実験結果¹⁵⁾である。この実験は、反応条件および解析方法が本研究のものとよく対応しているので、得られた値もよく一致したものと考えられる。もう一つの TPD の実験結果²⁰⁾は、CO の被覆率が極めて小さいときの結

果なので、ステップや欠陥などに強く吸着した CO の活性化エネルギーを求めているのではないかと考えられる。Molecular Beam Scattering を用いた実験から得られた活性化エネルギーも $102 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と本研究で得た値よりも高い値となっている。Molecular Beam を用いた研究では、酸素分子のビームを常に試料に照射し、CO は 20 Hz~50 Hz で照射して反応を進行させている。つまり、CO が低被覆率限界の状況での CO 酸化反応を見ていることになる。この場合も表面欠陥やステップなどの特異サイトの寄与を含んでいる可能性があり、結果として活性化エネルギーが高くなっているのではないかと考えられる。Steady State CO₂ Production の手法で行った実験も、圧力が高い実験では本研究で得た値より高い活性化エネルギーを示していることがわかる。これはこの実験では常に O₂ および CO の気体を大気圧近い高い圧力で導入し続けており、温度も 450 K 以上にしているので、表面が金属 Rh の状態を保たない可能性が示唆される。このような高温・高圧条件では、Rh 表面は酸化されていると考えられるので、そのような Rh 酸化物の格子酸素が反応に寄与する場合、活性化エネルギーが高くなると考えることができる。

比較的低温で CO 圧力が高いときには遅い反応パスが観測された。これは O アイラ

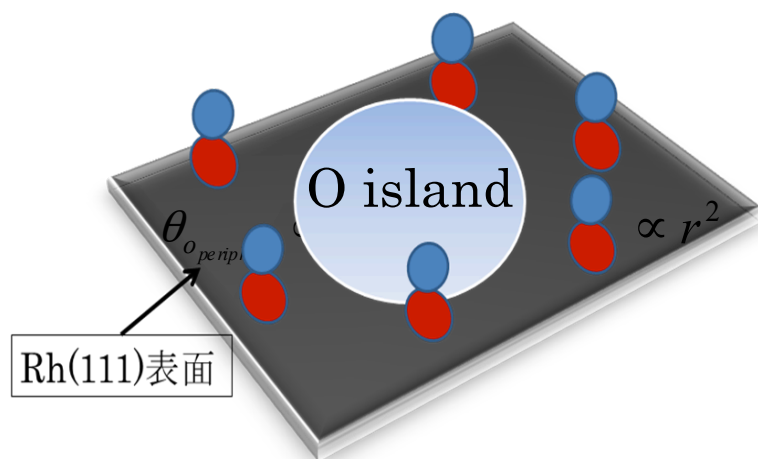


図 3. 酸素原子がアイランドを形成している場合の模式図

ンドが寄与していると解釈される。このアイランドの半径を r 、周囲の長さを L とする。O のアイランドが形成されている時、反応に関与できる酸素原子はアイランドの境界部分にいる原子のみであるから、この島構造の縁にいる酸素原子の量はアイランド半径 r に比例する。また、このドメインに含まれる全酸素原子の吸着量は r^2 に比例する。したがって、島構造の縁に存在する酸素原子の量は酸素原子の被覆率の $1/2$ 乗に比例する。

$$\theta_{o_{periphery}} \propto \theta_o^{\frac{1}{2}}$$

CO はアイランドを囲み飽和状態にあり、アイランドの縁にいる酸素原子と衝突することで反応が進行すると仮定すれば、反応速度は島構造の縁にいる酸素原子の量にのみ比例する。

$$v \propto \theta_{o_{periphery}} \Rightarrow v \propto \theta_o^{\frac{1}{2}}$$

したがって、反応速度式は次のようになる。

$$v = k\theta_o^{\frac{1}{2}}$$

実際、酸素被覆率の次数が表 5 のように 0.5 付近の値を示したことから、アイランドが寄与する反応と解釈することができる。CO を導入してからしばらくして O アイランドができるのは、CO の増加によって CO-O 反発が高まり、O-O 反発を凌駕するようになるからと考えられる。

最後に速度定数の圧力依存性についてであるが、速度定数には明らかな圧力依存性がある。どの程度圧力に依存しているのかということ調べるために反応速度式に CO の導入圧を取り入れた次式を用いて、 P_{co} の次数についての解析を行った。

$$v = k\theta_o\theta_{co}P_{co}^x \rightarrow \ln\left(\frac{v}{\theta_{co}\theta_o}\right) = x \ln P_{co} + \ln k$$

この解析の結果、 P_{co} の次数 x は 0.5~0.8 程度となった。これは、Pt や Ir の値に比べてやや小さく、その原因についてはさらなる研究が必要である。

2. 2. 5 Pt, Ir, Rh 上の CO 酸化反応の比較

前節までに O-K NEXAFS による表面吸着種の観測に基づく Pt, Ir, Rh 上の CO 酸化反応の解析結果を述べた。この節ではこれら三つの触媒表面における CO 酸化反応の比較を行う。

- ①反応次数：どの金属も基本的には O および CO の被覆率のそれぞれの 1 次に反応速度が比例する単純 LH 機構と見られる結果が得られた。ただし、Rh では、O アイランドの形成による O 被覆率に関する反応次数 1/2 のプロセスも低温・高圧の条件で観測された。Rh ではアイランドを形成すると強い O-CO 反発のために CO がアイランド内部に吸着できず、アイランドの縁でのみ反応が可能になるためと考えられる。
- ②反応パス：無秩序-秩序構造相転移に伴う反応パスの変化が Ir で観測された。Rh で見られたアイランド形成による反応次数の変化も表面種の構造変化に基づく反応パスの変化とみなすことができる。このようなアイランド形成の寄与は室温以下の Pt でも報告されている⁷⁾。
- ③活性化エネルギー：単純 LH 機構に基づく反応解析で得られる活性化エネルギーは、

Pt, Rh では 0.4-0.6 eV 程度であり、被覆率依存性はそれほど大きくない。Ir も被覆率依存性は小さいものの、温度によって大きく変化し、低温域で 0.77 eV、高温域では 0.27 eV を示した。

- ④CO 圧力依存性：どの金属もほとんどの場合に、速度定数の CO 圧依存性が観測された。これは、CO 酸化反応が表面種どうしの単純 LH 機構（図 4 左）ではなく、気相種が遷移状態にかかわるような反応機構（図 4 右）が支配的である可能性を示している。

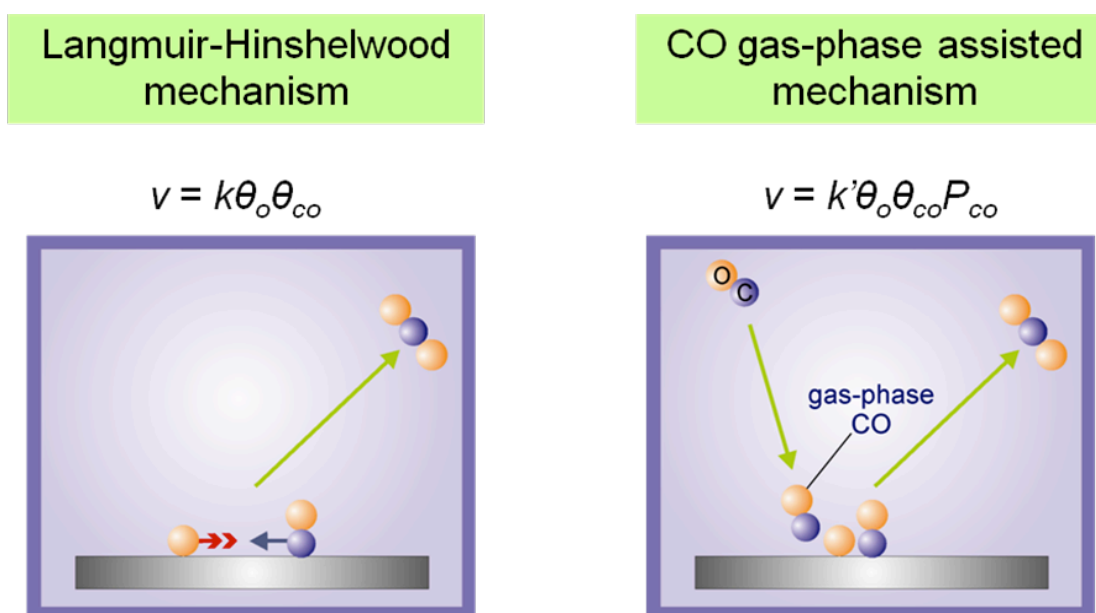


図 4. CO 圧依存性のある場合と無い場合の反応の模式図

2. 2. 6. まとめ

高度化された波長分散型 XAFS 法を用いて、固体表面における動的過程を追跡し、その機構を解析する研究を行った。具体的には、Pt(111)、Ir(111)、Rh(111)単結晶基板上での CO 酸化反応を、実用的な触媒の作動温度領域に近い温度領域において追跡し、その速度論的解析を行った。表面種の直接観測に基づいて CO 酸化反応の速度定数、活性化エネルギー、前指数因子を求めた。得られた値を過去の報告値と比較し、大きくばらついていた過去の報告値の中でどれが正しい測定値であるかを検討した。その結果、Pt(111)、Rh(111)では活性化エネルギーは被覆率が変わっても 0.4-0.6 eV 程度であり、従来から言われていた活性化エネルギーの大きな被覆率依存性はあまりないことが判明した。Ir(111)の活性化エネルギーはこのエネルギー領域からはずれており、その特異性の原因については、今後、電子状態計算を含めた検討が必要である。また、Ir(111)では 400-450 K で、Rh(111)では 340-360 K で反応進行中

に反応吸着種の構造変化による反応パスのスイッチングが起こることを観測した。Pt(111)では 300 K 以下でアイランド形成による反応パススイッチングがこれまで観測されており、温度の違いはあれ、このような構造変化に伴う反応パスの変化が観測される。さらに、どの金属においても速度定数の CO 圧力依存性が観測されたことから、CO 酸化反応がこれまで言われていた単純な LH 機構ではなく、気相 CO が協奏的に反応に寄与するような反応機構で進んでいる可能性が示唆された。

参考文献

- 1) C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner, *J. Chem. Phys.* **73**, 5862 (1980).
- 2) F. Zaera, J. Liu and M. Xu. *J. Chem. Phys.* **106**, 4204 (1997).
- 3) J. L. Gland and E. B. Kollin, *J. Chem. Phys.* **78**, 963 (1983).
- 4) I. N. Yakovkin and N. V. Petrova, *Surf. Sci.* **600**, 2600 (2006).
- 5) A. Alavi, P. Hu, T. Deutsch, P. L. Silvestrelli, and J. Hutter, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3650 (1998).
- 6) J. P. Perdew, J. Tao, V. N. Staroverov and G. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **120**, 15 (2004).
- 7) J. Wintterlin, S. Völkening, T. V. W. Janssens, T. Zambelli, and G. Ertl, *Science* **278**, 1931 (1997).
- 8) T. Fujitani, et al, *J. Phys. Chem. B*, **109** (37), 17603-17607(2005)
- 9) M Bianchi, et al, *New J. Phys.*, **11**, 063002, (18pp) (2009)
- 10) C. S. Gopinath, et al, *J. Catal.* **200**, 270-287 (2001)
- 11) Ye Xu , et al, *J. Phys.* **116**, 24 (2008)
- 12) I. Nakamura, et al, *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **25**, 1143 (2007)
- 13) M. V. Ganduglia-Pirovano et al, *Phys. Rev. B* **59**, 15 (1999)
- 14) Y. B. He, A. Stierle, et al, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 11946 (2008)
- 15) M. J. P. Hopstaken, et al. *J. Chem. Phys.* **113**, 5457 (2000).
- 16) L. S. Brown, et al. *J. Chem. Phys.* **89**, 1163 (1988); **90**, 2807 (1989).
- 17) D. W. Goodman and C. H. F. Peden, *J. Phys. Chem.* **90**, 4839 (1986).
- 18) C. H. F. Peden, et al. *J. Phys. Chem.* **92**, 1563 (1988).
- 19) S. B. Schwartz, et al. *J. Phys. Chem.* **90**, 6194 (1986).
- 20) T. Matsushima , et al. *J. Chem. Phys.* **81**, 5151 (1984).
- 21) S. H. Oh et al. *J. Catal.* **100**, 360 (1986)

2.3 成果の外部への発表

発表した成果（発表題目、口頭・ポスター発表の別）	発表者氏名	発表した場所(学会等名)	発表した時期	国内・外の別
放射光で見る表面化学反応（口頭）	近藤 寛	立命館大学 SR センター シンポジウム「物性化学の展開」	平成 22 年 7 月	国内
アンジュレータ光源を利用した dispersive-NEXAFS による Ir(111)表面上の CO 酸化反応の研究（口頭）	中本秀一、吉田真明、 小宇佐友香、原田大雅、 阿部 仁、隅井良平、 雨宮健太、近藤 寛	第 13 回 XAFS 討論会	平成 22 年 9 月	国内
表面内殻分光による in-situ 触媒反応解析（口頭）	近藤 寛	分子科学研究所研究会 「グリーンイノベーションのための表面・界面化学」	平成 22 年 10 月	国内
新放射光光源による表面化学の展開（口頭）	近藤 寛	日本表面科学会放射光表面科学研究部会シンポジウム	平成 22 年 11 月	国内
In-situ monitoring of surface chemical reaction with synchrotron-based core-level spectroscopies: Dispersive-NEXAFS and ambient-pressure XPS（口頭）	近藤 寛	2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010)	平成 22 年 12 月	国外
X 線で表面反応を観る－不均一触媒反応の理解を目指して－（口頭）	近藤 寛	日本表面科学会東北支部講演会	平成 23 年 3 月	国内
Dispersive-NEXAFS による Ir(111)表面上の CO 酸化反応の温度依存性の研究（口頭）	中本秀一・吉田真明・ 小宇佐友香・香西省 吾・隅井良平・阿部 仁・雨宮 健太・近藤 寛	日本化学会第 91 回春季年会	平成 23 年 3 月	国内

2.4 活動

なし

2.5 実施体制

別表1 のとおり

別表1 平成22年度に於ける実施体制

研 究 項 目	担当機関等	研究担当者
1. リアルタイム位置分解分光装置を用いた表面動的過程の追跡 (1) 波長分散型 XAFS の表面過程研究への応用	慶應義塾大学 理工学部 慶應義塾大学 理工学部 慶應義塾大学 大学院理工学研究科	◎○近藤 寛 吉田真明 小宇佐友香 原田大雅 中本秀一 香西将吾 仲家幸一郎