

時空間マッピングによる固体表面反応機構の解明

Study on surface reactions by spatial and temporal mapping

松本 吉泰 (Matsumoto Yoshiyasu)

京都大学・大学院理学研究科・教授



研究の概要

本研究は、温度可変走査型トンネル顕微鏡や本研究で開発する表面和周波発生顕微分光法、および、計算科学シミュレーションなどの手法を用いて、原子レベルから巨視的なレベルにわたる表面反応の時間・空間発展の様子をマッピングし、典型的な不均一反応である表面反応のメカニズムの本質を解明しようとするものである。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面化学、表面・界面物性、非線形分光、走査型トンネル顕微鏡、超高速過程

1. 研究開始当初の背景・動機

触媒に代表される固体表面反応は典型的な不均一反応である。すなわち、表面反応は物質輸送と活性サイトにおける反応とがカップルし、反応に関与する分子種の分布は空間的に不均一である場合が多い。したがって、表面反応の反応機構を真に理解し制御するためには、時間領域での動的な測定と共に、反応が表面2次元平面でどのように時間発展するかを調べるこそが本質的である。

2. 研究の目的

本研究では、表面上の化学種の同定が可能で、その空間分布の時間発展を観察するための新たな方法として、表面和周波発生(SFG)顕微分光法を開発する。また、これと同時に温度可変走査型トンネル顕微鏡、計算科学シミュレーションなどを併用し、原子レベルから巨視的なレベルにわたる表面反応の時間・空間発展の様子をマッピングし、表面反応のメカニズムの本質を解明することを目的とする。

3. 研究の方法： 注目する空間領域、研究対象に最も有効な研究方法によって、以下の具体的な課題を遂行している。

- (1) 走査型トンネル顕微鏡による原子レベルでの表面反応の時間・空間発展の観察、
- (2) 表面反応の計算科学シミュレーションによる解析、
- (3) 和周波(SFG)顕微鏡の開発と表面反応への応用、
- (4) 超短パルスによる表面コヒーレントフォノンの発生

4. これまでの成果

(1) 原子レベルでの表面反応の時間・空間発展の観察： Ag(110)表面上のAgO一次元鎖状化合物のCO酸化、水の水素引き抜き反応を中心に温度可変走査型トンネル顕微鏡による観察を行った。主な成果としては、反応サイトの同定、一次元化合物特有の構造揺らぎによる反応促進、水クラスター形成による自己触媒機構による爆発的な非線形反応の様子(図1)など、一連の興味深い知見を得ることができた。

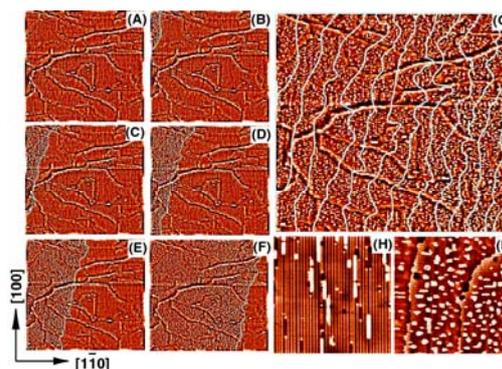


図1. AgO/Ag(110)表面での水の非線形反応の時間・空間発展。(A)から(F)の順に水の露出量が増加。(H)は反応誘導期、(I)は爆発的な反応が終了した後の表面構造。

また、第一原理計算によりAgO鎖端の安定化構造、AgOセグメント間の鎖内、鎖間相互作用の推定、これらを用いたモンテカルロシミュレーションによるCO酸化反応のより詳細な反応機構を明らかにした。

(2) 和周波 (SFG) 顕微鏡の開発と表面反応への応用: 表面反応の時空間発展を観察するための新たな手法として、SFG 顕微分光法を開発した。この方法は、遠視野撮像を基本とするので空間分解能はマイクロオーダーであるが、化学種の指紋領域である振動分光を基礎としているため化学種やその吸着状態を同定し、高い時間分解能 (ピコ秒) でその分布の変化を追跡することができる。ピコ秒の Ti: sapphire レーザーとその再生増幅器を基本光源とし、この可視光パルスと光学パラメトリック増幅器・差周波発生器からの赤外パルスを和周波光源とした。顕微鏡の光学系はサンプル表面のイメージを回折格子上に一旦焦点を結び、このイメージからの和周波シグナルを対物レンズにより集光して結像するもの

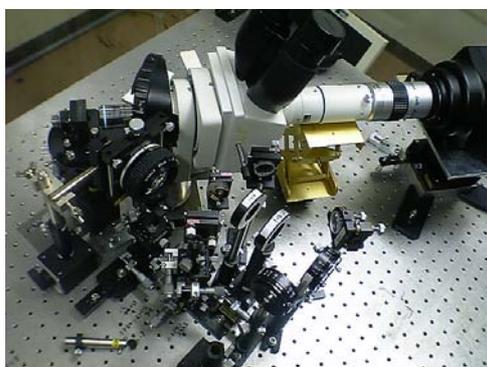


図2. SFG 顕微鏡集光系のセットアップとした (図2参照)。

これを用いて Au(111) 表面上にマイクロコンタクトプリンティング法によってパターン化したチオール (2-mercaptomethyl-5-n-hexadecyl- thiophene) 単分子膜の SFG 像を観測し CH 伸縮振動モードに関するチオール分子の配列パターンをほぼ 5 μm 程度の分解能で観測できた。

今後、SFG 顕微鏡をより広範に応用するためには検出感度の向上が不可欠である。本研究では、金属表面におけるプラズモン励起と SFG 光強度との関係を明らかにし、これによる検出感度の向上を図っている。

この他に、今後の本研究につながるものとして金ナノ粒子の調整と表面パターン化、固体表面でのコヒーレント振動発生とそのメカニズムの解明に関する研究を行った。

5. これまでの進捗状況と今後の計画

研究は概ね順調に進展している。今後、(1) 一次元化合物の反応の解析、シミュレーションの精緻化、(2) 金属基板におけるプラズモン励起と和周波発生増強メカニズムの解明、(3) 表面顕微分光による時間・空間分解表面反応の観察、(4) 有機半導体/シリコン、および金電極界面におけるキャリア分布と電荷移動ダイナミック

スを中心に研究を伸展させる。

6. これまでの発表論文等

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

- "Explosive evolution of hydrogen abstraction of water on oxidized Ag(110) surfaces studied by scanning tunnelling microscopy", O. Nakagoe, N. Takagi, K. Watanabe, and **Y. Matsumoto**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 5274-5278 (2007).
- "Electron-phonon coupling at an atomically defined interface: Na quantum well on Cu(111)", M. Fuyuki, K. Watanabe, D. Ino, H. Petek, and **Y. Matsumoto**, *Phys. Rev. B*, **76**, 115427 (4 pages) (2007).
- "Photochemistry and photo-induced ultrafast dynamics at metal surfaces", **Y. Matsumoto**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 842-865 (2007).
- "Deposition and fabrication of alkanethiolate gold nanocluster films on TiO₂(110) and the effects of plasma etching", T. Matsumoto, P. Nickut, T. Sawada, H. Tsunoyama, K. Watanabe, T. Tsukuda, K. Al-Shamery, and **Y. Matsumoto**, *Surf. Sci.* **601**, 5121-5126 (2007).
- "Coherent Vibrations of Adsorbates Induced by Femtosecond Laser Excitation", **Y. Matsumoto** and K. Watanabe, *Chem. Rev.*, **106**, 4234-4260 (2006).
- "Coherent Surface Phonon Dynamics at K-covered Pt(111) Surfaces Investigated by Time-Resolved Second Harmonic Generation", M. Fuyuki, K. Watanabe, and **Y. Matsumoto**, *Phys. Rev. B*, **74**, 195412 (2006).
- "Femtosecond wavepacket dynamics of Cs adsorbates on Pt(111): coverage and temperature dependences", K. Watanabe, N. Takagi and **Y. Matsumoto**, *Phys Rev B*, **71**, 085414 (9 pages) (2005).
- "Excitation mechanism and ultrafast vibrational wavepacket dynamics of alkali-metal atoms on Pt(111)", **Y. Matsumoto**, K. Watanabe and N. Takagi, *Surf Sci*, **593**, 110-115 (2005).
- "Mode selective excitation of coherent surface phonons on alkali-covered metal surfaces", K. Watanabe, N. Takagi and **Y. Matsumoto**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2697-2700 (2005).
- "In-situ Observation of CO Oxidation on Ag(110)(2x1)-O by Scanning Tunneling Microscopy: Structural Fluctuation and Catalytic Activity", O. Nakagoe, K. Watanabe, N. Takagi, and **Y. Matsumoto**, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 14536-14543 (2005).

松本吉泰、日本化学会学術賞、3月 (2006).

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/molspec/kiban/S.html>