

「単一分子・原子レベルの反応制御」

平成7年度採択研究代表者

岩澤 康裕

(東京大学大学院理学系研究科 教授)

「極微細構造の化学設計と表面反応制御」

1. 研究実施の概要

高選択的超高効率触媒、高感度・高選択性センサーさらには次世代化合物半導体デバイスなど先進材料の開発には、表面反応プロセスを完全に制御する必要がある。表面反応プロセスの完全制御は、表面化学プロセスが起こっている状況で、原子・分子の動きを直接捕らえ、プロセス全体を支配する素過程を解明するとともに、原子・分子レベルで表面の極微細構造を制御してはじめて達成される。本研究グループは、原子・分子レベルで単一分子及びその集団の表面化学プロセスを完全に制御した化学反応、特に触媒反応を実現することを究極の目標として、それに必要な極微細反応解析法を開発し、完全反応制御の基礎的知見を得るとともに、触媒反応機構の解明と表面反応制御技術の確立をはかる。本研究が成功し、完全反応制御が実現することで、目的の物質のみを合成する高効率活性触媒を得ることができよう。また、原子レベルで完全に制御された新素材開発のための化学プロセスの設計に必要な基本原理に関する知見が得られるものと期待される。

2. 研究実施内容

本研究グループは、原子・分子レベルで単一分子およびその集団の表面化学プロセスを完全に制御した化学反応、特に触媒反応を実現することを究極の目標として、それに必要な2次元極微細反応解析法の開発と完全反応制御の基礎的知見を集積して、超活性表面創製の指導原理を得るとともに、表面反応プロセスの完全制御の実現に向けて、本研究の課題である「極微細構造の化学設計と表面反応制御」に関する戦略的基礎研究の推進を図る。本研究で用いる方法論は、リアルスペース及びリアルタイムで、in-situ 反応条件下での表面現象の観察が可能な、相補的な最新の表面解析装置により表面の化学過程を直接捕らえ、単一分子やその集団の挙動および反応特性に関する基本原理を原子・分子レベルで明らかにして、単一反応サイトあるいはその組織体を創出し、それを触媒とする完全化学反応プロセスの実現を目指すものである。

本研究を達成するために用いる主な基本装置としては、in situ 観察 XPEEM

(X-ray Photoemission Electron Microscopy : X線光電子顕微鏡)、温度可変型 ESDIAD (Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution : 電子刺激脱離イオン角度分布)、in situ 観察 STM/AFM (Scanning Tunneling Microscopy / Atomic Force Microscopy : 走査トンネル顕微鏡/原子間力顕微鏡)、in situ 観察 固体 NMR (Nuclear Magnetic Resonance : 核磁気共鳴)、TAP (Temporal Analysis of Products : 生成物時間分析)、多素子半導体検出型 XAFS (X-ray Absorption Fine Structure : X線吸収微細構造)、分子動力学計算システム、SFG (Sum frequency generation : 和周波発生)分光、ピコ秒レーザーシステム、分子線/高感度反射吸収赤外分光装置である。リアルタイム XPEEM は、本研究者らが現在開発中の手法で、X線光電子を小さなピンホールを通して、拡大投影し、電子エネルギー分析することにより、試料表面の元素分布や電子状態を in-situ 条件で動画像化することができるものである。本装置は、気相ガス雰囲気下でも、加熱下でも表面解析が可能であるという特長を有し、化学反応中の元素の動きや状態の変化をリアルタイムで追跡することができる。また、本研究者らは EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) により世界で最初の触媒反応中の活性表面のダイナミックな構造変化を捉えることに成功したが、本研究ではこの手法を発展させ、表面平行方向と垂直方向とで独立に結合情報を与えることができる多素子高感度高分解能 XAFS 測定装置を設計、製作した。本装置により表面に分散する金属原子周囲の3次元局所構造を原子・分子レベルで解析できるものと期待される。こうした装置に加え、高い時間分解能と表面感性を有するピコ秒レーザーシステム、SFG 分光法、あるいは素過程を明らかにすることができる分子線法と組み合わせた高感度反射吸収赤外分光装置を整備して、総合的相補的に本プロジェクト研究を展開する。

本研究では、以下の4つの系を対象とし、先導的な立場にいる9人の研究者がそれぞれの最先端の研究手法を駆使して、完全反応制御に向けた研究を遂行する。

- (1) 原子・分子および組織表面の反応制御
- (2) 新規触媒物質と触媒作用の開発
- (3) 表面の分子線反応機構
- (4) ピコ秒赤外レーザーによる吸着子の振動ダイナミクス

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

- "Study of Pyridine and Its Derivatives Adsorbed on a $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ Surface by Means of STM, TDS, XPS and MD Calculation in Relation to Surface Acid-Base Interaction", S. Suzuki, Y. Yamaguchi, H. Onishi, T. Sasaki, K. Fukui, and Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 161-166 (1998).
- "Structures and Dynamic Behavior of Catalyst Model Surfaces Characterized

- by Modern Physical Techniques", Y. Yamaguchi, W.-J. Chun, S. Suzuki, H. Onishi, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *Res. Chem. Intermed.*, 24, 151-168 (1998).
- "Design and Characterization of Active Structures at Oxide Surfaces at High Resolutions", Y. Iwasawa, *Stud. Surf. Sci. Catal. (Proc. 13th Nat. Symp. and Silver Jubilee Symp. Catal. India, Dehradun)*, 113, Elsevier, 55-67 (1998).
- "Reversible Structure Change of One-Atomic Layer GeO₂ on SiO₂ Surface under the Interaction with Rh Particles by In Situ XAFS Studies", K. Okumura, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *Catal. Today*, 39, 343-350 (1998).
- "STM Visualization of Site-Specific Adsorption of Pyridine on TiO₂(110)", S. Suzuki, Y. Yamaguchi, H. Onishi, K. Fukui, T. Sasaki, and Y. Iwasawa, *Catal. Lett.*, 50, 117-123 (1998).
- "Structural Properties of [(AuPH₃)₆Pt(H₂)(PH₃)]²⁺: Theoretical Study of Dihydrogen Activation", X. Xu, Y. Z. Yuan, K. Asakura, Y. Iwasawa, H. L. Wan, and K. R. Tsai, *Chem. Phys. Lett.*, 286, 163-170 (1998).
- "Vanadium(IV) Complexes with Picolinic Acids in NaY Zeolite Cages Synthesis, Characterization and Catalytic Behaviour", A. Kozlov, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 809-816 (1998).
- "Characterization of the Structure of RuO₂-IrO₂/Ti Electrodes by EXAFS", T. Arikawa, Y. Takasu, Y. Murakami, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, 102, 3736-3741 (1998).
- "Iron-Oxide Supported Gold Catalysts Derived from Gold-Phosphine Complex Au(PPh₃)(NO₃): State and Structure of the Support", A. P. Kozlova, S. Sugiyama, A. I. Kozlov, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 176, 426-438 (1998).
- "Characterization of GeO₂ Sub-Monolayers on SiO₂ Prepared by Chemical Vapor Deposition of Ge(OMe)₄ by EXAFS, FT-IR, and XRD", K. Okumura, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *Langmuir*, 14, 3607-3613 (1998).
- "Anisotropic Structure Analysis for Mo Oxides on TiO₂(110) Single Crystal Surface by Polarization-Dependent Total-Reflection Fluorescence EXAFS", W.-J. Chun, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *Chem. Phys. Lett.*, 288, 868-872 (1998).
- "Real Time Observation of Coadsorption Layers of Acetylene/CO and Acetylene/O on Ru(001) Using a Temperature-Programmed ESDIAD/TOF System", T. Sasaki, Y. Itai, and Y. Iwasawa, *J. Elec. Spec. (Proc. 7th Inter. Conf.*

- Elec. Spec., Chiba*), 88-91, 773-778 (1998).
- "Nanosized Rhodium Oxide Particles in the MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve", R. S. Mulukutla, K. Asakura, S. Namba, and Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1425-1426 (1998).
 - 「LEEM, PEEM, SEEM, AEEM および XPEEM 複合顕微鏡の開発」, 山口良隆, 高草木達, 嘉藤誠, 境悠治, 朝倉清高, 岩澤康裕, *表面科学*, 19, 498-502 (1998).
 - "Water-Promoted Oxygen Isotope Exchange on a Pt⁴⁺/MgO Catalyst", H. Liu, T. Hirota, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 2639-2646 (1998).
 - "Selective Oxidation of Methanol by Extra Oxygen Species on One-Dimensional Mo Rows of a Mo(112)-(1x2)-O Surface", K. Fukui, K. Motoda, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, 102, 8825-8833 (1998).
 - "Synthesis and Characterization of Vanadium (IV) Complexes in NaY Zeolite Supercages", A. Kozlov, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *Microporous and Mesoporous Materials*, 21, 571-579 (1998).
 - "Multiple Scattering Approach to Pd L₃-Edge X-Ray Absorption Near Edge Structure Spectra for Small Pd Clusters with Hydrogen Adsorption and Absorption", K. Ohtani, T. Fujikawa, T. Kubota, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, 4134-4139 (1998).
 - "Supported Gold Catalysis Derived from the Interaction of a Au-Phosphine Complex with As-Precipitated Titanium Hydroxide and Titanium Oxide", Y. Yuan, K. Asakura, A. P. Kozlova, H. Wan, K. Tsai, and Y. Iwasawa, *Catal. Today*, 44, 333-342 (1998).
 - "Polarization-Dependent Total-Reflection Fluorescence XAFS Study of Mo Oxides on a Rutile TiO₂(110) Single Crystal Surface", W.-J. Chun, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, 102, 9006-9014 (1998).
 - "Identification of Individual 4-Methylpyridine Molecules Physisorbed and Chemisorbed on TiO₂(110)-(1x1) Surface by STM", S. Suzuki, H. Onishi, T. Sasaki, K. Fukui, and Y. Iwasawa, *Catal. Lett.*, 54, 177-180 (1998).
 - "Dynamic Oxide Interfaces by Microscopic Techniques at High Resolutions", Y. Iwasawa, *Surf. Sci.*, 402-404, 8-19 (1998).
 - "The Structure Analysis of MoO_x/TiO₂(110) by Polarization-Dependent Total-Reflection Fluorescence X-Ray Absorption Fine Structure", W.-J. Chun, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *Catal. Today*, 44, 309-314 (1998).

- "Development of a Temperature-Programmed Electron-Stimulated Desorption Ion Angular Distribution / Time-of-Flight System for Real-Time Observation of Surface Processes and Its Application to Adsorbed Layers on Ru (001)" , T. Sasaki and Y. Iwasawa, *Rev. Sci. Instr.*, 69, 3666-3673 (1998).
- "Chemical Control of Noble Metal Catalysis by Main Group Elements", K. Asakura, K. Okumura, T. Inoue, T. Kubota, W.-J. Chun, and Y. Iwasawa, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 497, 99-108 (1998).
- "Study of Gold Species in Iron-Oxide-Supported Gold Catalysts Derived from Gold-Phosphine Complex Au(PPh₃)(NO₃) and As-Precipitated Wet Fe(OH)₃*", A. P. Kozlova, A. I. Kozlov, S. Sugiyama, Y. Matsui, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, 181, 37-48 (1999).
- "Reflection-Adsorption Infrared Spectroscopic Study on a CuO_x/SiO₂ Model Catalyst Prepared by Spin-Coating on a SiO₂/W/Si(100) Buried Metal Substrate", K. Fukui, I. Oshima, H. Oosterbeek, and Y. Iwasawa, *Chem. Phys. Lett.*, 299, 158-164 (1999).
- "Temperature-Programmed ESDIAD/TOF System as a New Technique for Characterization of Adsorbed Molecules and Reaction Intermediates", T. Sasaki, Y. Itai, and Y. Iwasawa, *Res. Chem. Intermed.*, 25, 157-175 (1999).
- "Zeolite-Encapsulated Vanadium Picolinate Peroxo Complexes Active for Catalytic Hydrocarbon Oxidations", A. Kozlov, A. Kozlova, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 137 223-237 (1999).
- "Stepwise Synthesis and Structure Analysis of Mo Dimers in NaY Zeolite", K. Asakura, Y. Noguchi, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.B*, 103, 1051-1058 (1999).
- 「フッ素含有複合酸化物系触媒の低級アルカン選択酸化活性」, 万惠霖, 翁維正, 岩澤康裕, *表面*, 36, 53-61 (1998).
- 「物質の表面」, 岩澤康裕, *化学*, 53, 23-25 (1998).
- "Structures and Dynamic Behavior of Catalyst Model Surfaces Characterized by Modern Physical Techniques", Y. Yamaguchi, W.-J. Chun, S. Suzuki, H. Onishi, K. Asakura, and Y. Iwasawa, in "Frontiers and Tasks of Catalysis towards the Next Century", Ed. by S. Uemura, T. Mitsudo and M. Haruta, VSP, The Netherlands, (1998), pp.151-168.
- 「金属酸化物表面のトンネル現象と動的STM観察」, 岩澤康裕, in「走査型プローブ顕微鏡 STMからSPMへ」, 西川治編著, 丸善, (1998), pp.54-65.

他6件