

Ir(111) 表面上の CO 酸化反応におけるノイズの影響

九州大学理学部物理 早瀬友美乃 (HAYASE Yumino)
 Department of Physics, Kyushu University
 Bayreuth University, S. Wehner, J. Kueppers, H. R. Brand

1 はじめに

Pt などの金属表面を触媒とした CO の酸化反応は、これまでも広く研究されてきた。例えば、温度などの条件を適当に選ぶと、金属表面上に供給される CO と O の分圧をパラメータとして、ヒステリシスが見られることが知られている。最近、Ir(111) 表面上の CO 酸化反応においても、温度 500 度前後にてヒステリシスみられることが報告された。[1, 2] これは、表面に供給する CO と O のガスの分圧を決めても、表面上で CO が多い状態 (S_{CO}) と、O の多い状態 (S_O) の二つが存在し、履歴によりそのどちらかの状態となる。つまり、系が双安定系であることを示している。

我々は、Ir(111) 表面上における CO 酸化反応が双安定系の条件のもとで、系にノイズを加える研究を実験とモデル両方から行なった。その結果、通常、反応の時間スケールが数 10 秒のオーダーであるにもかかわらず、緩和の時間スケールが 1 日にも及ぶ現象がみられた。[3] これについて、実際の実験結果および反応拡散方程式をつかった数値実験結果の報告及び比較を行う。

2 モデルと実験結果

Ir(111) 表面上での CO の酸化反応を反応拡散方程式を使って記述すると、

$$\begin{aligned} \partial n_{CO} / \partial t = & s_{CO} \Phi Y n_e / n_{Ir} - \nu_{CO} n_{CO} \exp(-E_{CO} / kT) \\ & - \nu_{rea} n_{CO} n_O \exp(-E_{rea} / kT) + D_{CO} \nabla^2 n_{CO} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \partial n_O / \partial t = & 2s_O \Phi (1 - Y) (n_e / n_{Ir})^x - \nu_{rea} n_{CO} n_O \exp(-E_{rea} / kT) \\ & + D_O \nabla^2 n_O \end{aligned} \quad (2)$$

$$dn_{CO_2} / dt = \nu_{rea} n_{CO} n_O \exp(-E_{rea} / kT) \quad (3)$$

$$n_{CO} + n_O + n_e = n_{Ir} \quad (4)$$

となり、ここで、 n_{CO}, n_O, n_e, n_{Ir} は、金属表面上での単位面積当たりの CO の濃度、O の濃度、空きサイト、Ir サイトである。またパラメータは、次の通りである。 $\Phi = 1.37 \times 10^{15} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, $n_{Ir} = 1.56 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, $s_{CO} = 1$, $\nu_{CO} = 1 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$, $E_{CO} = 140 \text{kJ/mol}$, $\nu_{rea} = 10^5 \text{ML}^{-1} \text{s}^{-1}$, $E_{rea} = 40 \text{kJ/mol}$, and $s_O = 0.11, x = 3$.

実験の詳細は参考文献[1, 2]参照のこと、ここでは金属表面に供給するCOとOのガスの分圧にノイズを加える実験をおこなった。

系にかけられるノイズは、COとOの分圧の比であるパラメータ Y を通して次のように表される。

$$Y \rightarrow Y + \Delta Y \quad (5)$$

Figure 1は、化学反応により生成される CO_2 の時間発展の様子を記した図である。ノイズにより、状態 S_0 から状態 S_{CO} へと遷移していくようすがみられる。(a)(b)は、実際の実験の結果であり、双安定系においてノイズ強度を減少させていくと、遷移にかかる時間が50倍のオーダーで長くなっている様子がわかる。(c)(d)は、1次元での数値実験の結果であり、ノイズ強度を減少させると同様に、緩和時間が10倍のオーダーで長くなっている様子がわかる。

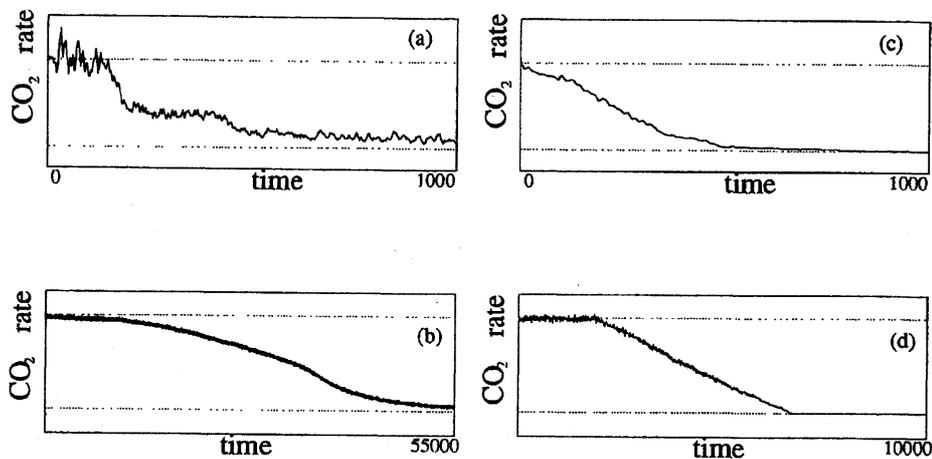


Figure 1: CO_2 の時間発展。(a)(b)は実験、(c)(d)は数値計算結果 (a) $Y = 0.16, \Delta Y = 0.05$
(b) $Y = 0.16, \Delta Y = 0.0$ (c) $Y = 0.12, \Delta Y = 0.06$ (d) $Y = 0.12, \Delta Y = 0.027$

この特徴的な緩和時間の違いは、Figure 2をみることにより理解することができる。Figure 2(a)が示すように、ノイズが小さい場合には、 S_0 のなかに S_{CO} の核が形成されて、その後、二つの状態を隔てる界面がゆっくりと運動することによって長時間の緩和現象が見られる。一方、ノイズがある程度大きいと、ノイズにより、系全体がいっぺんに他方の状態に遷移していく。

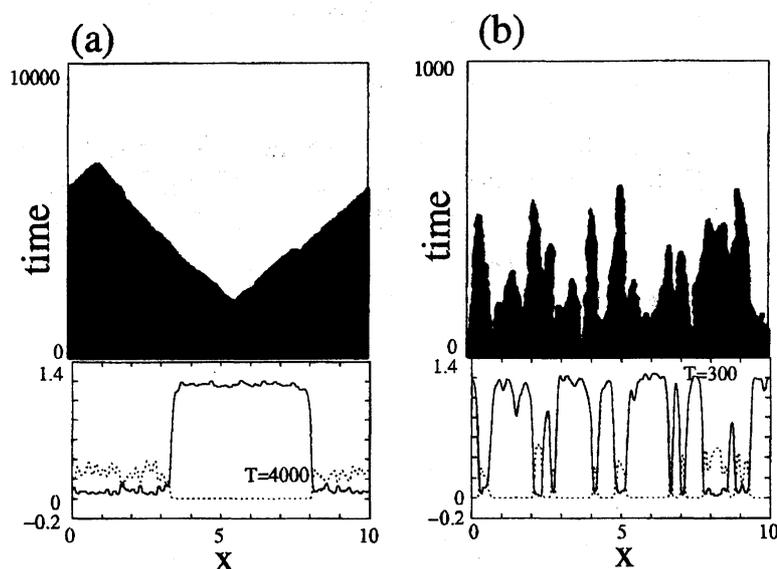


Figure 2: 1次元数値計算の時空間パターン。黒は状態 S_0 , 白は状態 S_{CO} 下の図は n_{CO}, n_O のスナップショット。パラメータは、(a)は Fig. 1 (d), (b)は Fig. 1(c) と同じ。

3 おわりに

我々は、反応拡散系の双安定系におけるノイズの影響を調べる実験を行った。その結果、長時間の緩和現象がみられたが、それは、金属表面上での核形成、及び、非常にゆっくりとした界面の運動により引き起こされる現象であるということが分かった。今後は、双安定系でのノイズに起因する核形成理論の構築、また、その他金属表面との比較、及び、実際に空間パターンをPEEMなどを用いて観察するなどの研究を考えている。

References

- [1] S. Wehner, F. Baumann and J. Kueppers, Chem. Phys. Lett. 370, 126 (2003).
- [2] S. Wehner, F. Baumann, M. Ruckdeschel and J. Kueppers, J. Chem. Phys. 119, 6823 (2003).
- [3] Y. Hayase, S. Wehner, J. Kueppers and H. R. Brand, to be published.