

論文の内容の要旨

シリカ表面における触媒反応機構のマルチスケール解析

塩崎 聖治

1. 緒言

宇宙往還機が大気圏に再突入する際に衝撃波後方で解離した酸素、窒素原子が機体の断熱材コーティング表面で酸素、窒素分子等に再結合する触媒反応が機体の空力加熱の増加に大きく影響していることがよく知られている。断熱材厚さの最適化、即ち機体の軽量化へと繋がる空力加熱の高精度な予測を行うためには、この触媒反応のモデル化が重要である。この反応については、表面に吸着している原子と入射原子との反応である Eley-Rideal (E-R) 反応と吸着原子同士の反応である Langmuir-Hinshelwood (L-H) 反応の 2 種類の反応過程を考慮して、これまで実験、理論によるモデル化の両面から多くの研究が行われている [1]-[3]。しかしながら、実験によってエネルギー障壁等のパラメータを決定することが困難であるため、これまでに行われてきた現象論的なアプローチによるモデル化によって、その反応メカニズムが明らかにされているとは言い難い。そこで、本論文では断熱材コーティング表面での不均一触媒反応のメカニズムの解明を目的とし、第一原理計算及びモンテカルロ計算を用いたマルチスケール解析によって、シリカ表面における酸素原子再結合反応のモデル化を行った。

2. 密度汎関数理論による表面素過程の計算

第一原理計算によって触媒反応に寄与する素過程の解析を行った。具体的には、平面波一擬ポテンシャル法電子構造数値解析プログラムパッケージである VASP[4]を用いて密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT) に基づく第一原理計算を行い、酸素原子の吸着エネルギーと吸着原子の表面移動のエネルギー障壁を求めた。また Frozen-phonon 法によって表面格子振動の振動数を求めた。ポテンシャルには PAW-GGA[5]を用い、エネルギーカットオフは 600 eV とした。シリカ表面としては Rignanese ら[6]が第一原理分子動力学による解析で求めた Dense surface と呼ばれている alpha-quartz の(0001)再構成表面を採用した。シリカの表面構造は厚さ方向に 4 層の原子層と 10Å の真空を加え、周期境界条件を用いることにより再現したスラブモデルを用いた。スラブの計算の際には最表面の酸素原子及び第 2 層目のシリコン原子の構造最適化を行った。考えている表面の反対側の原子のダングリングボンドは水素原子によって終端した。表面の吸着サイトとして 1-fold から 3-fold までのサイトを考えた結果、酸素原子は 1-fold のサイトに安定に吸着し、その吸着エネルギーは 2.19eV であることが分かった。

吸着サイト間の原子の表面移動の Minimum Energy Path (MEP) 及びエネルギー障壁を 8 イメージを用いた Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB) 法[7]を用いて求めた。その結果、

表面移動のエネルギー障壁として 1.46 eV という値が得られた。

次に、E-R、L-H の両反応機構について吸着原子と表面との距離及び反応する原子間距離をパラメータにとって Potential Energy Surface (PES) を求め、それぞれの反応の反応経路及びエネルギー障壁についての詳細な解析を行った。その結果、E-R 反応については入射原子の反応性が非常に大きいため、エネルギー障壁が存在しないことが分かった。また、L-H 反応についてはそのエネルギー障壁は 0.25eV となることが分かった。

3. 動的モンテカルロ法による触媒効率の計算

触媒反応のイベントとして固体表面への原子の入射、吸着原子の表面移動、脱離を考慮した動的モンテカルロ法 (kinetic Monte Carlo method, kMC)[8]による解析を行った。本論文では、吸着原子の脱離及び表面移動は第一原理からモデル化し、入射原子の表面への吸着及び再結合反応は古典的なモデル化を行うことによって、入射原子の数流束に対する再結合原子の数流束の比で定義される触媒効率を求めた。原子が入射又は表面移動した際に吸着原子と衝突した場合、ある反応確率で再結合するとした。kMC の解析においては吸着、脱離、表面移動の各イベントが固体表面の吸着サイトで単位時間当たりに起こる回数で定義される遷移率を求める必要がある。入射の遷移率は単位時間当たりに固体表面に入射する原子数を用いて表現できる。脱離の遷移率は Daiss ら[9]が提案した遷移状態理論による非活性化脱離の式を用いた。表面移動の遷移率は遷移状態理論からアレニウス型の式で書けるとし、その前因子は吸着状態及び遷移状態における振動の分配関数の比として表現した。E-R 及び L-H 反応の反応確率は古典衝突理論からそれぞれ立体因子とエネルギー障壁を用いてアレニウス型の式で表現できるとした。

1-fold サイトのみからなるシリカ表面格子モデルを構築し、kMC による解析を行った。吸着原子は最近接の 4 つの吸着サイトへそれぞれ 1/4 の確率で等方的に移動できるとした。100×100 の吸着サイトを考え、周期境界条件を適用した。

吸着原子の表面移動は低温では非常に稀な現象であるので、反応のメカニズムとしては低温領域においては E-R 反応が支配的であると考えられる。そこで、500 K 以下の温度において Seward ら[2]が提案した E-R 反応のみを考慮した現象論的モデルを用い、Greaves ら[3]の実験データに触媒効率をフィットすることによって、吸着確率、及び E-R 反応の反応確率を決定した。また、L-H 反応のエネルギー障壁は E-R 反応のエネルギーと等しいと仮定し、0.1eV とした。L-H 反応の立体因子をパラメータとして 0.01 から 1.0 の範囲で触媒効率を求めた。

求めた触媒効率は L-H 反応の立体因子が 0.1 のときに Greaves らの実験結果とよく一致した。750 K 程度まで触媒効率は温度と共に大きくなるが、750 K 付近をピークに減少に転じていた。これは温度の上昇と共に吸着原子の脱離が頻繁に起こるようになり、表面被覆率が急激に低下し、シリカ表面の触媒としての役割が小さくなるためである。Seward らは E-R 反応の立体因子に非常に大きな温度依存性を持たせることによって 300-1900 K の温度範囲

で触媒効率のモデル化を行ったが、今回のモデル化では E-R 反応の立体因子は定数とし、L-H 反応の効果を取り入れることによってより実際の物理に則したモデルとなっている。600 K 以下の領域では吸着原子の表面移動が起こりにくいために L-H 反応はほとんど起こらず E-R 反応が支配的になり、600 K 以上の範囲では表面移動の影響が現れ、L-H 反応が支配的になることが分かった。

4. 結言

シリカ表面における酸素原子再結合反応についてマルチスケール解析の概念に基づいて、触媒反応モデルを開発し、以下の知見を得た。

- alpha-quartz (0001) 再構成表面を構築し、その表面が吸着エネルギー2.19 eV の 1-fold の吸着サイトのみで表現できることを示した。
- CL-NEB 法を用いて 1-fold サイト間の吸着原子の表面移動の反応経路を求め、そのエネルギー障壁が 1.46 eV であることを示した。
- 遷移状態理論を用いて脱離、表面移動の遷移率を決定した。
- シリカ表面の格子モデルを構築し kMC による解析を行った。その結果、吸着確率、反応確率を実験値へフィットすることによって触媒効率の計算結果が実験データと定量的に一致することを示した。
- L-H, E-R 反応について PES を求め、その反応経路についての検討を行い、L-H 反応についてはエネルギー障壁が 0.25 eV であることを、E-R 反応については障壁が存在しないことを示した。

参考文献

- [1] T. Kurotaki, AIAA Paper, 2000-2366, (2000).
- [2] W. A. Seward, E. J. Jumper, J. Therm. 5, 284, (1991).
- [3] J. C. Greaves, et al., Trans. Faraday Soci., 55, 1355, (1959).
- [4] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 47, 558, (1993).
- [5] G. Kresse and J. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758, (1999).
- [6] G. M. Rignanese, et al., Phys. Rev. B 61, 13250, (2000).
- [7] G. Henkelman, et al., J. Chem. Phys. 113, 9901, (2000).
- [8] K. A. Fichthorn, et al., J. Chem. Phys., 95, 1090, (1991).
- [9] A. Daiss, et al., Molecular Physics and Hypersonic Flows, edited by M. Capitelli, NATO ASI Series C, Vol. 482, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1989).