

平成 26 年度日本表面科学会 会誌賞を受賞して

吉信 淳、小坂谷 貴典

この度、平成 26 年度日本表面科学会会誌賞受賞の榮譽に恵まれました(図 1)。受賞対象となったのは、小坂谷貴典氏と私が執筆した「Rh(111)に吸着したシクロヘキサンにおける速度論的および幾何学的同位体効果」という解説論文です[1]。日本表面科学会会誌賞は、過去 2 年間に日本表面科学会誌または学会発行の e-Journal of Surface Science and Nanotechnology へ掲載された原著論文以外の記事が、本学会会員の啓蒙に大きく貢献したと認められる個人会員に対して、毎年一件贈られています。この論文は、小坂谷氏が理学系研究科化学専攻博士課程在籍に行った Rh(111)表面に吸着したシクロヘキサンに関する一連の研究[2-5]の中で、分子吸着系でおそらく初めて発見された幾何学的同位体効果[4]について、日本語で解説したものです。これらの研究は共著者との共同研究であり、あらためて感謝いたします。なお、日本表面科学会会誌賞の候補論文は日本表面科学会の理事やフェローなどによる推薦制で、受賞の通知を受けて初めてノミネートされていたことを知りました。本解説論文を会誌賞に推薦していただいた方に厚くお礼申し上げます。

遷移金属表面に吸着したシクロヘキサン(C_6H_{12})の系は、環状飽和炭化水素の脱水素化触媒反応モデルとして、数十年にわたり数多くの研究が報告されてきました。特に、表面振動分光(高分解能電子エネルギー損失分光=HREELS、赤外反射吸収分光=IRAS)によって、CH と金属表面の直接的な相互作用を示唆する CH 伸縮振動のソフトニングとブロードニングが観測され[2,6 など]、CH 結合切断(脱水素化反応)と関係づけて議論されてきました。つまり、「CH \cdots 金属」という弱い化学的相互作用の証拠だというわけです。この相互作用は一種の水素結合であると解釈することもできます[4,6]。水素結合ならば、水素を重水素に置換すると、水素結合系で観測されてきた様々な同位体効果が期待できます。私たちは、Rh(111)に吸着した C_6H_{12} と C_6D_{12} の脱離の活性化エネルギー(E_{ad})、吸着による仕事関数変化($|\Delta\phi|$)、吸着分子間距離(d_m)、脱水素化反応への分岐率などを詳しく実験的に調べ、速度論的“逆”同位体効果だけではなく、幾何学的(構造的)同位体効果があることを実験的に見出しました(図 2)[4]。これは、CH 結合の活性化(切断)に水素原子の量子的な振る舞いが顔を出していることを意味します。詳しくは、文献 1,4 を読んでいただければ幸いです。

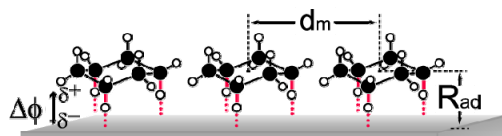


図 1 (a) 平成 26 年度日本表面科学会会誌賞の賞状



図 1 (b) 授賞式の写真：向って右から 2 番目が小坂谷氏、右から 3 番目が吉信氏。

(a)



(b)

	C ₆ H ₁₂	>	C ₆ D ₁₂
E _{ad}	70.2 kJ/mol	>	62.1 kJ/mol
Δφ	Δφ(C ₆ H ₁₂)	>	Δφ(C ₆ D ₁₂)
R _{ad}	R _{ad} (C ₆ H ₁₂)	<	R _{ad} (C ₆ D ₁₂)
	(ΔR _{ad} ~ 0.02 Å)		
d _m	6.82 Å	>	6.73 Å

図2 (a) 金属表面に吸着したシクロヘキサンの様式図。(b) Rh(111)表面に吸着した C₆H₁₂ と C₆D₁₂ で観測された同位体効果 [4]。

最後に、第一著者である小坂谷氏(現在、特任研究員)のことばを掲載します。

「この度はこのような賞を頂いたことを大変光栄に思います。始めはシクロヘキサン分子の脱水素化反応に着目していたのですが、吸着分子自体に面白い振る舞いが見つかり望外の幸運に恵まれました。一連の結果を研究成果としてまとめることができたのは、研究室の方々のサポートのおかげと思っております。この場をお借りしてお礼を申し上げます。」

文献

- [1] 小坂谷貴典、吉信淳：表面科学 34 卷(2013) 437-442.
- [2] Takanori Koitaya, Atsushi Beniya, Kozo Mukai, Shinya Yoshimoto, and Jun Yoshinobu, "Low-temperature observation of the softened C-H stretching vibrations of cyclohexane on Rh(111)", Phys. Rev. B **80** (2009) 193409.
- [3] Takanori Koitaya, Kozo Mukai, Shinya Yoshimoto, and Jun Yoshinobu, "Two-dimensional superstructures and softened C-H stretching vibrations of cyclohexane on Rh(111): Effects of preadsorbed hydrogen", J. Chem. Phys. **135** (2011) 234704.
- [4] Takanori Koitaya, S. Shimizu, Kozo Mukai, Shinya Yoshimoto, and Jun Yoshinobu, "Kinetic and geometric isotope effects originating from different potential energy surfaces: cyclohexane on Rh(111)", J. Chem. Phys. **136** (2012) 214705.
- [5] Takanori Koitaya, Kozo Mukai, Shinya Yoshimoto, and Jun Yoshinobu, "Energy level alignment of cyclohexane on Rh(111): the importance of interfacial dipole and final-state screening"; J. Chem. Phys. **138** (2013) 044702.
- [6] J. E. Demuth, H. Ibach, and S. Lehwald, Phys. Rev. Lett. **40** (1978) 1044.