

来し方を思い、これからの期待する。

田丸 謙二

特定領域「極微構造反応」の研究グループは時宜を得た一つの領域研究として、素晴らしい成果を挙げながら終わりに近づきつつある。ナノの時代に入り、ダイナミクスを含めて、文字通り「極微構造反応」の分野として、新しい各種の機器がこれまで暗幕の中にあつた事象に新しい光を投げかけている。

今回は AO3 班に関連して固体触媒作用に的を絞って書かせて頂くことにする。

私が触媒作用の研究を始めた半世紀前には、触媒反応の反応速度論が中心議題であつた。そのころの触媒討論会は他に比べて大変に厳しい議論をする討論会と看做されていたが、全反応の律速段階は何処なのかといった反応速度論が主体であつた。世界的にも、触媒反応の再現性も十分でなく、肝心な触媒反応が起こる現場は black-box の中に閉じ込められたままに置かれ、black-box の入り口と出口の挙動を基にして反応の起こり方が外側から推論されていた。

触媒反応が起こっている現場を直接観察し、反応中の吸着量を初めて直接測定したのは私が Princeton にいた頃で、ゲルマニウム表面でゲルマニウムの水素化物が分解する反応であつた。この反応は非常に特殊な反応で、新しいゲルマニウムを沈積しながら、水素を生成するのであるが、反応は典型的なゼロ次反応であり、反応物や水素の圧力に無関係に時間と共に直線的に進む特徴的なものであつた。ゼロ次反応なら触媒表面の活性点は反応中間体で飽和されているはずであるから、反応中に圧力に依存しない吸着量を直接測ることができれば、活性点の数や飽和している吸着種が分かるはずであるという発想のもとに、触媒表面を思い切って広くした状態で反応中の吸着量を測つたのである。その結果反応の律速段階は触媒表面全体に飽和吸着している水素の脱離過程であることが、重水素を用いたりして非常に綺麗に示すことが出来た。

この反応例から思いついて、一般の固体触媒反応にこのアイデアを拡張し、「固体触媒反応中の吸着や吸着種の挙動測定法」を考え出した。(現在はやりの *in situ approach* の草分けである)この新しい発想を恩師の Sir Hugh Taylor 先生は非常に高く評価して下さつた。先ずゼロ次反応と教科書にあるタングステンによるアンモニアの分解反応例にこの新しい方法を適用したところ、それまで教科書に出ていた反応機構とは随分異なつた反応機構が証明されたのである。私が帰国して触媒討論会で初めてこの種の反応機構を発表したとき、北大の触媒研究所の堀内寿郎所長先生に大変にお褒めの言葉を頂き、「これは学士院賞に値する」と仰つて、一緒に来いという事で、文部省の研究助成課長にお会いして、特別に助成を頂いた。当時私は横浜国立大学の助教授として、三十歳を越したばかりの立場で、乏

しい予算に苦しんでいたときだけに、堀内先生のこのご親切にはどれだけ助けられ、励まされたか、本当に有り難かった。堀内先生とは特別師弟関係があったわけではなかったが、そのご恩は一生忘れることが出来ない。

丁度その頃である。固定表面に吸着しているものを赤外吸収分光法で観察することが出来るようになった。私は東大に移って早速大西孝治さんの協力を得て、反応中の吸着種の観察が始まった。しかし反応中に触媒表面に何かがある形で存在すると言うだけではそれが反応中間体であることにはならない。反応が定常的に進んでいる状態で反応物を同位元素で印をつけたものに置き換え、その印をつけたものの動的挙動を追いかけるいわゆる「isotope jump method」を開発し、反応の進行過程をはっきりと証明するようになった。丁度電子分光法も開発されて、素性の分かった触媒表面での反応条件下で初めて反応の起こる現場を直接観察し、吸着種それぞれの動的挙動を追うことにより、触媒反応の起こり方を解明する基本的方法が確立したわけである。基本的な触媒反応の機構がこのようにして次々に解明されていった。面白い時代だった。

その後飛躍的に各種の新しい機器が発達し、時間分解 XAFS や超高速非線形分光、X 線光電子分光、反応現場の極微構造反応などなど、これまでになかった高い感度、速度、分解能で触媒反応の現場を解明し、ナノスケールの反応場所で何が起きているのか、機器の進歩と共に、この分野は急速に進歩を遂げて行った。black-box の外側から現場を推測していた時代のことを思えば、正に文字通り飛躍的な進歩を遂げたことになる。

しかし、これからの話として、「研究は頭でするもの」であって、必ずしも機器によってなすものではない。機器は年々進歩するし、機器だけに頼ると直ぐにより優れた機器に追い抜かれてしまうことになる。むしろこれからは「新しい概念」の誕生を目指す時代でもある。例えば優れた触媒についてその微細構造を調べるだけで終わるのではなく、それを基に新しい概念を生み出し、更に優れた触媒はどうしたら生み出せるのか、反応の律速段階はどこにあるのか、などの動的構造も含めて解明する面白さが待ち受けている。

吸着質の反応性は被覆度に関連する。被覆度は全体の反応の律速段階を含めた表面素反応の全体的な動的構造によって影響を受ける。木を見て森を見ないアプローチでは本当の反応の動的構造は分からないし、優れた触媒の解明、開発の基本に触れていない。例えば、固体表面でのナノ構造の活性点におけるダイナミックス、光触媒作用の機構の掘り下げなど、固体表面での化学反応についてはまだまだ分からないことだらけであるだけに、これからますます面白い時期になるのではないだろうか。楽しみである。