

論文内容の要旨

論文題目 Structure and Reaction of Water Ice on Rh(111)

(Rh(111)表面における氷の構造と反応)

氏名 山本 達

序論

氷は、温度と圧力の条件によって現在までに 13 もの構造多形が見つかった特異な物質である。特に、低圧(<0.2 GPa)・低温の条件下では、氷は温度によってアモルファス氷、立方晶系結晶性氷(Ic)、六方晶系結晶性氷(Ih)として存在することが知られている。これらの氷は、生命現象・宇宙科学・環境化学を初めとした多くの分野で重要な役割を果たしている。例えば、宇宙空間における分子の化学進化はアモルファス氷で覆われた宇宙塵の上で進行すると考えられている。また、大気圏における酸性雨の発生やオゾン層破壊等の反応は、水滴や氷微粒子(Ih 氷)表面を反応場として進行する。そのため、反応場である氷の構造及びその凝集過程を明らかにし、その表面や内部で進行する化学反応を理解することは非常に重要である。しかし、これまでになされた膨大な研究にもかかわらず、氷の構造と反応について原子・分子レベルでの理解は十分ではない。本研究では、よく規定された Rh(111)単結晶表面に成長させた氷について赤外反射吸収分光法(IRAS)を用いて、以下の 3 点を解明することを目的とした。1) Rh(111)表面での水分子の凝集過程を調べ、基板の特性が水分子の凝集過程にどのような影響を与えるのかを明らかにする。2) Rh(111)表面に多様な構造の氷薄膜 (アモルファス氷、Ic 氷、Ih 氷) を作り分け、その振動ピークの違いを明らかにする (Rh(111)表面は Ih 氷との格子定数のずれが小さいため、Ih 氷をエピタキシャル成長させることができる基板である)。3) アモルファス氷に一酸化炭素 CO を埋め込み、電子線照射を行い電子線誘起反応が進行するかどうかを明らかにする。

実験

実験は全て超高真空チェンバー内($\sim 1 \times 10^{-10}$ Torr)で行った。Rh(111)基板は Ne⁺スパッタリング及び電子衝撃法による加熱を繰り返すことにより清浄化し、低速電子線回折(LEED)及び IRAS により清浄面を確認した。実験で使用した水、CO はガス状にてパルスバルブを用いて再現性良く試料表面に導入した。水分子の吸着量は、昇温脱離法(TPD)を用いて見積もり、bilayer (BL)単位で表記した(1 BL = 1.07×10^{15} molecules/cm²)。IRAS は FT-IR 分光器(Bruker IFS66v/S)及び検出器 Si:B(測定領域 4000~370 cm⁻¹)を用いて、分解能 4 cm⁻¹、500~1000 回積算の条件で測定した。試料はクライオスタットにより 20 K まで冷却し、ガスの吸着及び IRAS 測定は全てこの最低温度で行った。

結果と考察

1. 低温 Rh(111)表面における水分子の凝集過程¹⁾

図1に20 Kに冷却した Rh(111)表面の D₂O の吸着量を徐々に増加させた時の、OD 伸縮振動 (ν_{OD}) と DOD 変角振動 (δ_{DOD}) 領域の IRAS スペクトルの変化を示す。吸着量増加と共に出現する多数のピークは、マトリクス単離法や分子線を用いた実験から既知の水クラスターの振動数と比較し、またピークの出現順序を考慮に入れることで帰属した。その結果、水分子は初期吸着量ではモノマーとして存在し、吸着量が増えるに従い、まずダイマーが現れ、その後トライマーからヘキサマーまでの大きなクラスターが出現し、様々な大きさのクラスターが混在することが分かった。

次に、0.13 BL の D₂O を吸着させ、温度依存性を調べた (図2)。この吸着量ではピーク帰属の結果、モノマー及びダイマーのみが存在する。加熱により4本の ν_{OD} (2690, 2650, 2550, 2450 cm^{-1}) が出現した。最近の走査トンネル顕微鏡による観察や第一原理計算によって、ヘキサマーやそれらが集まった2次元島が最も安定に存在することが示されたことから、これらのピークは主にヘキサマーやヘキサマーを構成単位とする2次元島に由来すると考えた。モノマーやダイマーは、加熱により表面を拡散しヘキサマーを構成単位とした2次元島を形成したと考えられる。また、80 K と 140 K に加熱した時を比較すると、2690, 2450 cm^{-1} のピークは増加するのに対し、2650, 2550 cm^{-1} のピークは減少している。温度が上昇するにつれ2次元島の面積は増加し、島内部の水分子の割合は増加し周縁の水分子の割合は減少する。そのため、2690, 2450 cm^{-1} のピークは2次元島内部の水分子由来であり、2650, 2550 cm^{-1} のピークは2次元島周縁の水分子由来と帰属した。この帰属を元に、Rh(111)表面と他の低温金属表面での水分子の凝集過程を比較した。その結果、Rh(111)表面では周縁と内部の水分子がほぼ同程度存在する面積の小さな2次元島が形成されることが分かった。これは、Rh(111)表面の水分子との相互作用が比較的に強いいため、低温では水分子の拡散が抑えられたためと考えられる。

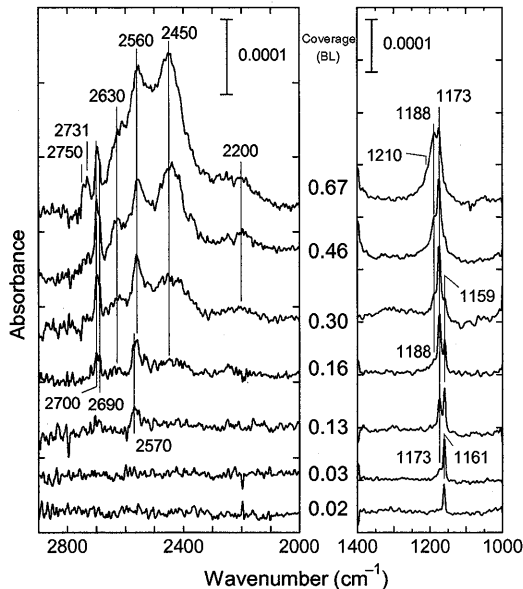


図1 D₂O/Rh(111) IRAS スペクトルの吸着量依存性 ($T_{\text{sample}} = 20 \text{ K}$)

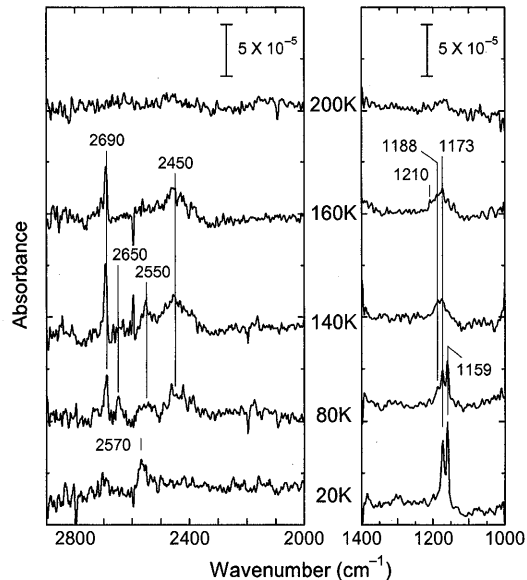


図2 0.13 BL D₂O/Rh(111) IRAS スペクトルの温度依存性

2. 低温 Rh(111)表面に成長させた様々な氷

図3に、Rh(111)表面に成長させた様々な氷の ν_{OD} 領域の IRAS スペクトルを示す。図3(a)は、20 K に冷却した Rh(111)表面に水分子(D₂O)をガス状で吸着させ作成したアモルファス氷である。図3(b)は、そのアモルファス氷を 140 K まで加熱し作成した大部分が Ic の氷である (なお、一部はアモルファス氷として存在す

る)。図 3 (c)は、脱離直下の温度で水分子を吸着させエピタキシャル成長により作成した Ih 氷である。図 3 (d)は、アモルファス氷を 140 K に加熱しつつ電子線照射を行った氷である。アモルファス氷は水分子の存在する環境が不均一であるために巾広いピーク形状を示す。これに対し結晶性氷では、結晶化により水素結合ネットワークが秩序化し環境の不均一性が減少している。その結果、ピーク形状は鋭くなり、ピーク位置も低波数側へ移動している。加熱と電子線照射を同時に行うことにより作成した氷(図 3 (d))は、Ih 氷(図 3 (c))よりも鋭いピーク形状を示すことから、より結晶性の高い氷であると考えられる。

3. アモルファス氷における CO の電子線誘起反応²⁾

20 K まで冷却した Rh(111)基板上に CO をアモルファス氷薄膜で挟み込んだ Water/CO/water/Rh(111)サンドイッチ構造を作成し、電子線照射による変化を IRAS により観測した。水と CO は、宇宙の分子凝集体の中で最も組成比の高い2つの分子である。20 K で電子線照射を行うと、CO₂が生成した。水及び CO を同位体ラベルした実験から、CO と水分子の酸素から CO₂が生成することが明らかになった。

図 4 に CO₂生成量の電子線エネルギー依存性を示す。CO₂のピーク強度が 20 eV から急増していることが分かる (図 4 (b))。この結果を議論する前に、水・氷の電子構造について簡単に説明する。孤立水分子は基底状態において(1a₁)²(2a₁)²(1b₂)²(3a₁)²(1b₁)²の電子配置をとり、最低非占有軌道である 4a₁軌道は O-H 結合に対して強い反結合性を示す。氷では、エネルギー準位に若干の巾広がりやエネルギーシフトがあるものの孤立水分子とほぼ同じ電子構造を示す。今回観測された 20 eV 付近の閾値は、これまでに報告された氷の ESD において H⁺ (D⁺)等のイオンや D や O 等の原子が脱離し始めるエネルギー閾値とよく一致している。中性の D や O 等の原子の脱離は 1 正孔 1 励起電子(1-hole 1-electron: 1h1e)状態に起因し、6.5 eV に閾値を持ち~21 eV で急増する。これに対し、H⁺ (D⁺)等のイオンの脱離を引き起こす 2 正孔 1 励起電子(2-hole 1-electron: 2h1e)状態は、21~25 及び 26~31 eV に閾値を持ち、各々(3a₁)⁻¹(1b₁)⁻¹(4a₁)¹、(1b₁)⁻²(4a₁)¹の電子配置に帰属される。これらの 1h1e 及び 2h1e 励起状態は、いずれも強い反結合性軌道である 4a₁軌道への電子励起を伴う。そのため励起状態のポテンシャルエネルギー曲線は解離性を示す。この事から、水分子が電子線により

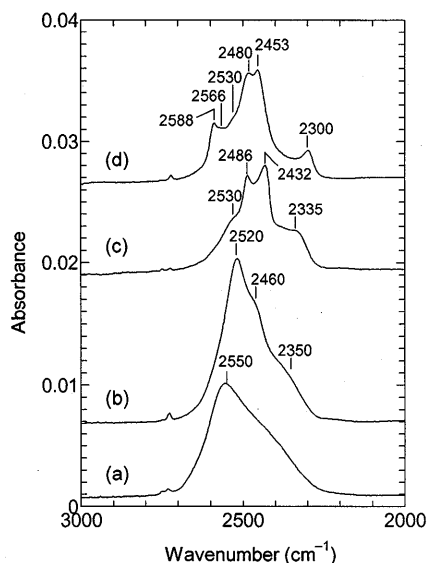


図 3 Rh(111)表面に成長させた D₂O 氷薄膜の IRAS スペクトル (a) 20 K で気相蒸着した氷、(b) (a)を 140 K に加熱した氷、(c) 145 K で気相蒸着した氷 (1 層目のみ 155 K で蒸着)、(d) (a)を 140 K で加熱しつつ電子線照射を行った氷 (200 eV の電子線を 15 秒間照射、試料における電流密度 2.9×10^{-5} A/cm²)

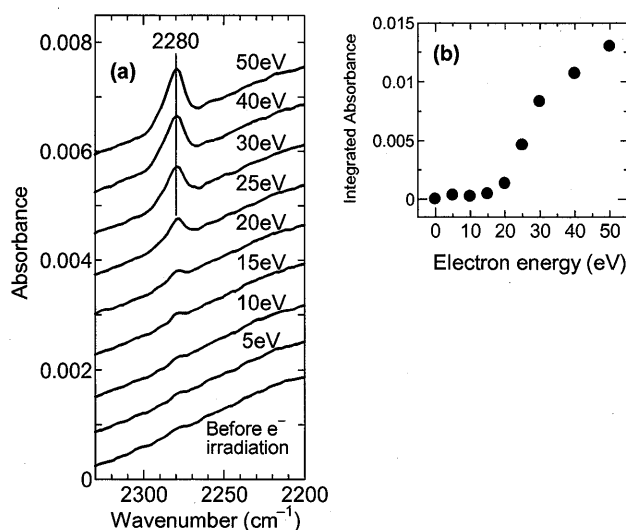


図 4 CO₂生成量の電子線エネルギー依存性 (a) H₂¹⁶O/¹³C¹⁶O/H₂¹⁶O/Rh(111)に対して 5~50 eV の電子線を 10 分間照射した時の IRAS スペクトルの変化 (試料における電流密度 2.4×10^{-7} A/cm²) (b) 電子線のエネルギーに対する ¹³C¹⁶O₂ 逆対称伸縮振動(2280 cm⁻¹)の吸収強度変化

1h1e 及び 2h1e 状態に励起され解離し($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ または $\text{O} + 2\text{H}$)、その結果できた OH や O が CO と反応し、 CO_2 が生成したと考えられる。また、20 eV 以下でも少量の CO_2 の生成が認められることから、解離性電子付着(Dissociative electron attachment)や Dipolar dissociation といった過程も寄与していると考えられる。

次に、この電子線誘起反応に対する温度の影響について調べた。図5は、電子線照射時の温度を変化させたときの Water/ CO /water/Rh(111) IRAS スペクトルである。20 K で電子線を照射すると、 CO_2 以外にもホルミルラジカル HCO の CO 伸縮振動 (ν_{CO}) に由来するピークが 1846 cm^{-1} に観測された。一方、60 K では 2000 cm^{-1} から 900 cm^{-1} の波数領域に数本の新たなピークが出現した。これらのピークは、ホルムアルデヒド H_2CO やメタノール CH_3OH に帰属される (例えば、 1710 cm^{-1} のピークは H_2CO の ν_{CO} , 1016 cm^{-1} は CH_3OH の ν_{CO} であることが同位体置換により解明された)。これら CO の還元生成物は、電子励起によって水分子が解離した結果できた H が CO と反応したことにより生成したと考えられる。また、60 K では CO_2 のピーク強度も 20 K と比べ大きく増加した。この事から、アモルファス氷中の CO の電子線誘起反応は、熱により促進されることが分かる。100~140 K で生成物のピーク強度が減少しているのは、CO の一部が熱脱離したためと考えられる。加熱により反応が促進したのは、CO や反応中間体(CH_xO)が加熱により混合氷中で拡散や回転をし、化学反応が進行しうる配置を取る確率が高まったためと考えた。更に、 H_2CO や CH_3OH は CO 分子と水素原子の多段階反応を必要とするため、加熱により反応が活性化されると考えられる。これに対し、 CO_2 や HCO はそれぞれ CO 分子と O(OH), H の一段階反応で進行すると考えられるため、20 K という低温でも生成する。

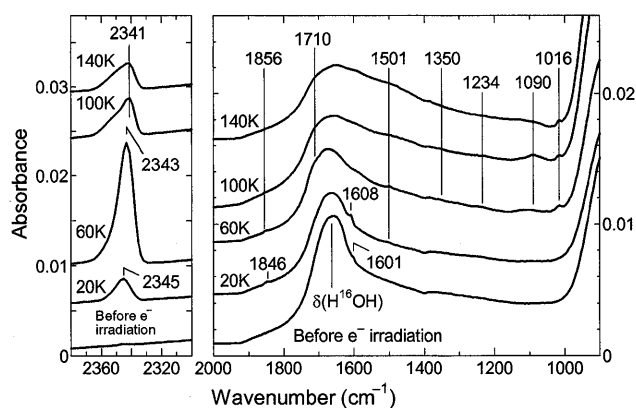


図5 電子線照射時の温度を20~140 K まで変化させた時の $\text{H}_2^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{Rh}(111)$ IRAS スペクトルの変化。それぞれ、200 eV の電子線を2分間照射した。
(試料における電流密度 $2.8 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$)

まとめ

Rh(111)表面における水分子の凝集過程において、水分子は初期吸着量ではモノマーとして存在し、吸着量が増えるに従いダイマーからヘキサマーまでの様々なクラスターが混在し、その後2次元島が形成されることが分かった。また、水分子との相互作用が比較的強い Rh(111)表面では、低温では水分子の拡散が抑制され面積の小さな2次元島が形成されることを見出した。また、Rh(111)表面にアモルファス氷、Ic 氷、Ih 氷等の様々な氷薄膜を作り分けた。更に、アモルファス氷に CO を埋め込み電子線照射を行うと、電子励起反応により CO の酸化還元反応が進行し、 CO_2 , HCO, H_2CO , CH_3OH などの化学種が生成することを発見した。

参考文献

- 1) "Water adsorption on Rh(111) at 20 K: from monomer to bulk amorphous ice",
S. Yamamoto, A. Beniya, K. Mukai, Y. Yamashita, and J. Yoshinobu, submitted to J. Phys. Chem. B (Dec. 2004).
- 2) "Low-energy electron-stimulated chemical reactions of CO in water ice",
S. Yamamoto, A. Beniya, K. Mukai, Y. Yamashita, and J. Yoshinobu, Chem. Phys. Lett. **388**, 384 (2004).