

論文内容の要旨

論文題目

Adsorption, desorption and thin film growth of water molecules on the Rh(111) surface
(Rh(111)表面における水分子の吸着、脱離、そして薄膜成長)

氏名 紅谷 篤史

1. はじめに

水は、我々人間の生活や地球上の生命存続にとって欠かせない物質である。最近では宇宙空間における化学進化においてもその重要性が明らかになってきており、21世紀に入った現在においてもその研究トピックスは尽きない。特に水と物質表面との相互作用は、不均一触媒、電気化学、太陽エネルギー変換、腐食化学など工業的観点からも重要であり、微視的プロセスの解明が必要である。そこで、本研究では遷移金属表面と水分子の相互作用に注目した。遷移金属表面への水分子の吸着は現在までに数多く報告されてきた。fccの(111)面やhcpの(0001)面は六方晶氷(Ih)のbasal面との格子整合が良いため、様々な分析手法により研究されてきた。しかし、水素結合を含む、幾つかの相互作用が複雑にからみあうため、吸着構造についてさえ詳細な解明には至っていない。そこで、本研究ではRh(111)表面での水分子の吸着・脱離といった動的な過程、表面での吸着構造、そして薄膜成長過程を明らかにすることを目的として実験を行った。Rh(111)表面は六方晶氷のbasal面との格子整合が良く吸着エネルギーも比較的強いため、水分子の吸着に関して興味深い系である。

2. 実験

実験は全て超高真空中($\sim 5 \times 10^{-9}$ Pa)で行った。清浄表面はNeイオンスパッタ、1000 Kでのアニール、酸素処理により清浄化を行った。試料は液体Heにより20 Kまで冷却可能である。気相の水分子は、パルスバルブを用いることで再現性よく装置内に導入した。金属表面に吸着した水分子は電子線などに非常に敏感であるため、本研究では赤外反射吸収法(IRAS)、昇温脱離法(TPD)

による非破壊な手法を用いた。さらに、低速電子回折 (LEED) では電子線照射量を極力抑えることに注意し実験を行った。IRAS は、フーリエ変換型赤外分光器に、検出器として MCT (HgCdTe, 700-7500 cm^{-1}) と B ドープ Si (Si:B, 370-4000 cm^{-1}) を用いた。LEED はスポット分析型 LEED を用い、電子照射量の少ない条件 (~ 0.01 electrons per Rh atom) で行った。TPD は四重極質量分析器を用い脱離種を観測した。

3. 結果と考察

3-1: Rh(111)表面での水分子の過渡的拡散とクラスター形成¹

気体分子が表面に吸着する際、吸着エネルギーは電子-正孔対、フォノンの励起を経て熱浴の基板へと散逸される。この過程において、吸着エネルギーの一部分は分子の運動エネルギーに変換され、入射分子が表面で非熱的な運動をする。このような吸着過程における入射分子の表面拡散を過渡的拡散と呼ぶ。本研究では、水分子が Rh(111)表面に吸着する際の過渡的拡散によるクラスター形成を、IRAS を用い調べ過渡的拡散距離を求めた。基板は 20 K に冷却してあり分子の熱的な表面拡散は抑えられている。故にこの温度における水分子のクラスター形成確率は、被覆率と過渡的な拡散距離により決まると考えられる。そこで、IRAS(図 1)により吸着状態を、TPD により被覆率を測定した。

図 1 は IRAS スペクトルの HOH はさみ振動領域における被覆率依存性である。初め 1569 cm^{-1} に鋭いピークが観測された。このピークはモノマーのはさみ振動であると帰属される。

図 2(a)にピーク強度の被覆率依存性を示す。モノマーのピーク強度の被覆率依存性は過渡的拡散によるクラスター形成によるものと考えられる。そこで、以下のようなシミュレーションを行い過渡的拡散距離を見積もった。入射分子は表面に衝突後、N ステップの等方的な拡散を行う。ここで、吸着サイトはオントップのみを考え 1 ステップは隣接サイトへのホッピングとした。N ステップの拡散中に前吸着した水分子の隣接サイトに到達するとクラスターを形成し、拡散をやめる。この単純なモデルによりモノマーの個数の被覆率依存性を求めた。そのシミュレーション結果を図 2(b)に示す。実験結果に最も良くあうシミュレーション結果は 8 ステップであると求められた。Rh(111)面の格子定数が 2.69Å であるので、過渡的な総拡散距離は 21.5Å、衝突点から吸着点までの直線距離で 7.6Å であると求めることができた。

3-2: Rh(111)表面での水分子の吸着・脱離キネティクス²

図 3 は Rh(111)表面に作製した水分子層の TPD スペクトルである。被覆率が増加するにしたが

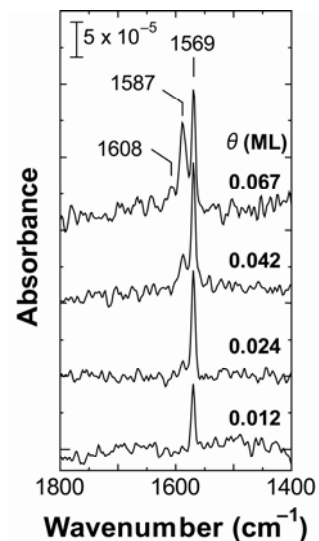


図 1 H₂O はさみ振動 IRAS の被覆率依存性、Ts=20 K

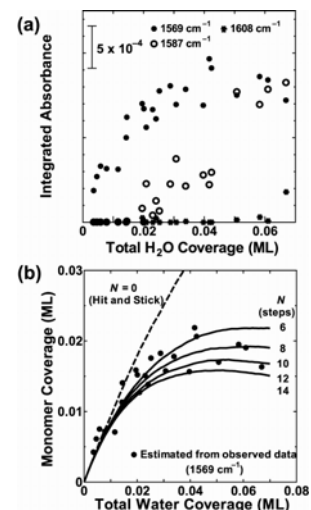


図 2 (a) ピーク強度の被覆率依存性、(b) モノマーピーク強度の被覆率依存性とシミュレーション結果。

って、一層目水分子の脱離に相当する 180 K のピークは飽和し、その後多層膜に由来するピークが 160 K に現れた。単層以下の時、TPD スペクトルの形状は分数次の脱離を示唆している。しかし、吸着確率の定量的解析や水の同位体を用いた昇温脱離実験から、被覆率に依存し次数が変化する脱離過程であると考えられ、中間的な被覆率領域では一次であると帰属した。

次に TPD スペクトルより脱離の活性化エネルギーと前指数因子を求めた。本研究では Threshold-TPD (TTPD) という解析法を用いた。この方法は反応次数や前指数因子の仮定なしで活性化エネルギーを見積もることができる。また、前指数因子を求める際には反応次数を一次とし見積もった。図 4(a)、(b) はそれぞれ活性化エネルギー、前指数因子の被覆率依存性である。活性化エネルギーについてみると、被覆率が約 0.6 以下のところでは 60 kJ/mol であるが、それ以上になると減少し、飽和被覆率時では約 51 kJ/mol であった。多層吸着膜からの脱離の活性化エネルギーは約 55 kJ/mol と見積もられた。つまり、被覆率が 0.6 以下のところでは二次元島を形成した方がややエネルギー的に安定であることが分かった。

3-3: Rh(111)表面での水単分子層の構造と氷薄膜の成長過程²

図 5 は IRAS の被覆率依存性である。水分子層は 145 K で作製した。低被覆率の時、2694 cm^{-1} に鋭いピークが観測され、このピークは二次元島の縁に位置する孤立水酸基であると帰属された。また、低波数側の 2195 cm^{-1} にブロードなピークが観測された。このピークは氷内部の水分子の伸縮振動数から大きくレッドシフトしており、氷内部に比べ伸びた OD 結合を持った水分子の存在が考えられる。本研究ではこのピークを基板側に OD 結合を向けた下向き水分子と帰属した。よって、低被覆率時、Rh(111) 表面では下向きの水分子が存在していることが実験的に分かった。次に高被覆率の IRAS スペクトルについて検討する。被覆率が増加していきにしたがい 2694 cm^{-1} のピーク強度が減少し、高波数側の 2723 cm^{-1} に新たなピークが現れた。この新たなピークの振動数はバルク氷表面に存在する孤立水酸基の伸縮振動数(2724 cm^{-1}) とほぼ同じである。これより、被覆率が増加するにしたがい氷表面と似た上向きの水分子が現れる事が分かった。つまり、高被覆率時、上向きと下向きの水分子が混在している。

次に上向きと下向きの水分子の割合を定量的に調べるために、飽和被覆率における割合を以下のような「滴定法」で調べた。145 K で作製した飽和被覆率の水 (D_2O) 単分子層に同位体である H_2O を

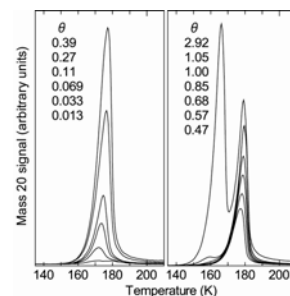


図 3 $\text{D}_2\text{O}/\text{Rh}(111)$ の TPD スペクトル。昇温速度は 1.3 K s^{-1} 。

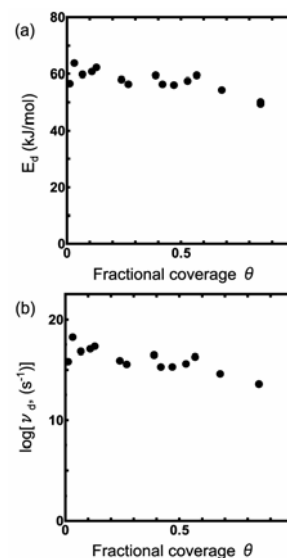


図 4 (a)脱離の活性化エネルギー、(b)前指数因子の被覆率依存性。前指数因子は一次の脱離を仮定し求めた。

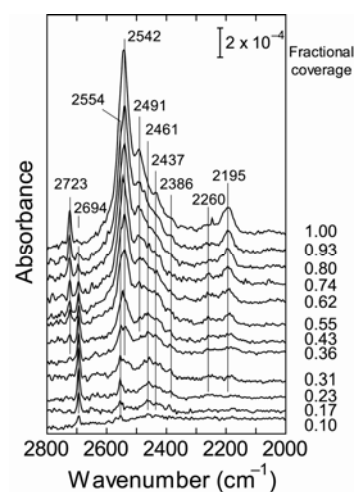


図 5 OD 伸縮振動領域の IRAS スペクトルの被覆率依存性。

20 K で吸着させた。H₂O は飽和 D₂O 層の孤立水酸基に選択的に吸着すると考えられる。よって、吸着させた H₂O の被覆率[$\theta(\text{H}_2\text{O})$]に対して孤立水酸基(2723 cm⁻¹)のピーク強度の減少を解析すれば孤立水酸基を持つ上向き水分子の数、 $\theta(\text{free OD})$ 、を見積もることができる。

図6は飽和 D₂O 単分子層の上に吸着した H₂O の IRAS スペクトルである。H₂O の被覆率が増加するにしたがい 2723 cm⁻¹ のピーク強度は減少した。左図は OH 伸縮振動領域である。3719、3698 cm⁻¹ のピークはそれぞれ二配位、三配位した孤立水酸基の伸縮振動に帰属される。H₂O の吸着初期、二配位した H₂O がほとんどであると考えられる。そこで次のような H₂O 吸着モデルを考えた。図7に六員環モデルを示す。このモデルでは H₂O は全て二配位である。ここで、六員環に含まれる H₂O は三つであり、二つの孤立水酸基に吸着し、安定化している。このモデルにより、2723 cm⁻¹ ピーク強度の H₂O 被覆率依存性を解析し $\theta(\text{free OD})$ を 0.22 と見積もった。よって、上向き水分子を持つ二次元島の量は 0.22 x 2 = 0.44、下向き水分子を持つ二次元島の量は 1 - 0.44 = 0.56 となり、下向き水分子が上向き水分子より 1.3 倍多いと見積もることが出来た。

さらに、この水単分子層上での氷多層膜の成長過程についても調べ、多層膜は S-K 成長であり、二層目は下向き水分子層上で成長を始めることが分かった。

4. まとめ

本研究では IRAS,TPD,SPA-LEED という表面解析手法を用い、Rh(111)表面での水分子の吸着、脱離、そして薄膜成長という一連の過程を詳細に調べた。吸着の際の非熱的な運動である過渡的拡散により、入射分子は平均で 7.6Å 変位することが分かった。また、吸着の逆過程である脱離過程を詳細に調べ、活性化エネルギーと前指数因子を定量的に求めた。更に、水単分子層の構造について詳細に調べ、Rh(111)表面では水分子は分子状で吸着し、上向きと下向きの水分子が混在していることを明らかにした。また、飽和被覆率時、下向き水分子が上向き水分子より 1.3 倍多いと見積もることが出来た。

[参考文献]

- 1) “Transient diffusion and cluster formation of water molecules on Rh(111) at 20 K”, A. Beniya, K. Mukai, Y. Yamashita, and J. Yoshinobu: J. Chem. Phys. 126 (2007) 141102.
- 2) “The first water layer on Rh(111): Microscopic structure and desorption kinetics” A. Beniya, S. Yamamoto, K. Mukai, Y. Yamashita, and J. Yoshinobu: J. Chem. Phys. 125 (2006) 054717.

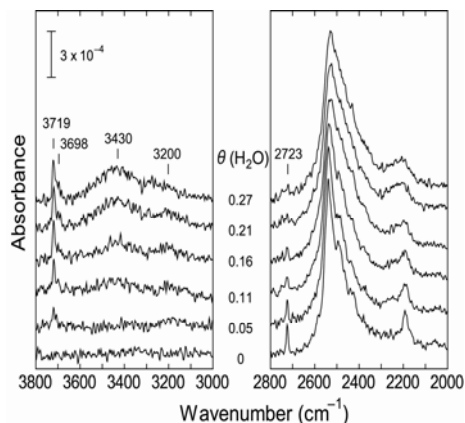


図6 飽和水分子(D₂O)層に20 Kで吸着した H₂O の被覆率依存性。左図が OH 伸縮振動領域、右図が OD 伸縮振動領域。

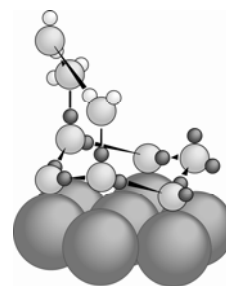


図7 飽和水分子(D₂O)層に吸着した H₂O のモデル。小さい白丸、黒丸はそれぞれ水素、重水素原子を表す。太線は水素結合を表す。