

## 論文の内容の要旨

論文題目 固体表面における水分子の散乱挙動

氏 名 三好 信哉

近年、微細構造物の作成技術の進歩に伴い、マイクロ・ナノデバイスの研究が盛んに行われており、nmオーダーの空間での物質、熱等の輸送現象の理解が求められている。例えば、固体高分子形燃料電池の開発では、Micro Porous Layer(MPL)と呼ばれる細孔径10~100 nmの炭素系多孔質膜を用いることで、電極で生成される水蒸気の輸送特性が向上することが示されたことから、ナノ空間における水蒸気輸送に関する研究が盛んに行われている。系の代表長さがnmオーダーになると、系の体積に対する表面積の割合が高まるため、界面現象が重要となる。ナノスケールにおける輸送現象では、気体分子同士の衝突と比較して、気体分子-固体表面間の衝突が顕著になるため、気体分子-固体表面間相互作用の理解が重要になる。しかし、水分子と固体表面の相互作用は工学上、重要であるにも関わらず、輸送現象の解明において必要となる散乱挙動などの動的な特性に関する知見は少ない。気体-固体間相互作用の動的な性質を調べる代表的な手法として分子線散乱実験が挙げられる。本研究では分子線法を用いて、固体表面上での水分子の散乱挙動に関する知見を得ることを目的としている。固体表面には代表的な炭素系素材であるグラファイトを用いた。分子線散乱法を用いた従来の研究の多くは、表面化学反応の解明を主な目的としており、気体分子の入射エネルギーは200~1000 meV程度とされてきた。一方、室温環境下において固体表面に入射する気体分子の入射エネルギーは50 meV程度であるため、ナノ空間における流動現象を解析する際は、低エネルギー(100 meV以下)で入射する気体分子の散乱挙動に関する知見が求められている。水分子のグラファイト表面への吸着エネルギーはおおよそ100 meV程度であるため、吸着エネルギーと比較して低い並進エネルギーで入射した場合、表面ポテンシャルの影響を強く受けた散乱になることが予想されるが、そのような状況における気体分子の散乱挙

動に関しては解明すべき点が数多く残されている。そこで本研究では、入射エネルギーを100 meV以下に下げた水分子線を用いて散乱実験を行い、水分子のグラファイト表面での散乱挙動に関する知見を得た。更に、古典分子動力学シミュレーションを用いて、ダイナミクスに関する詳細な解析を行った。

分子線散乱実験は超高真空装置内において行った。水分子線の生成は、液体の水が入った容器を90°Cに加熱することで生成した水蒸気を、ノズル先端の50マイクロメートルのオリフィスから噴出させることで行った。散乱計測を行う主室内における $m/e = 20$ のバックグラウンド信号は $m/e = 18$ での信号と比較して大幅に低い。そこで、S/N比の高い測定を行うために分子量20の重水(D<sub>2</sub>O)を使用した。分子線の並進エネルギーはシードビーム法により35~130 meVの範囲で制御した。気体-固体表面間ポテンシャルの影響を調べるためD<sub>2</sub>Oと同じ質量を持つNe原子線を用いた散乱実験も行った。シードを行わない場合の並進エネルギーは64 meVであり、Krによってシードすることで、並進エネルギーを27 meVに下げた。グラファイト表面にはhighly oriented pyrolytic graphite (HOPG, ZYB-grade, Panasonic)を使用し、表面温度は室温(300 K)の下、実験を行った。

まず、入射分子の速度ベクトルと表面法線ベクトルを含むin-plane面内で計測を行った。散乱分子の飛行時間分布を測定し既知の関数を用いてフィッティングを行うことで、質量流束と平均並進エネルギーの散乱角度分布を得た。入射角は40°である。並進エネルギー64, 130 meVの場合は分布がlobular散乱であるのに対し、並進エネルギー35 meVの条件では表面法線方向への流束も大きくなり、cosine散乱に近づいた。流束の最大値を示す散乱角度に着目すると、入射エネルギーを下げるにつれ、最大散乱角度は減少した。入射エネルギーが、表面と熱平衡状態になった際のエネルギー(52 meV)より小さい場合、全体として気体分子は固体表面からエネルギーを受け取るため、最大散乱角度は鏡面反射方向より小さくなる。逆に、入射時の並進エネルギーが表面の熱エネルギーより高い場合、気体分子から固体表面にエネルギーが移動するため、最大散乱角度は鏡面反射方向よりも大きくなる。次に散乱分子の平均並進エネルギーの散乱角への依存性に着目する。並進エネルギー64, 130 meVの入射条件では散乱角度が30~80°の範囲で、散乱角度が小さくなるほど平均並進エネルギーが増加している。一方、並進エネルギー35 meVの入射条件では、散乱角度20~70°の範囲で並進エネルギーの散乱角度への依存性は小さく、表面の熱エネルギーに近い値となっている。並進エネルギー35 meVと64 meVの入射条件で、散乱角度が40°以上の範囲での散乱分子の並進エネルギーを比較すると、低いエネルギーで入射しているにも関わらず、35 meVの場合の方が高い並進エネルギーを持って散乱していることから、入射エネルギーが低下することで、散乱過程に変化が生じていることが伺える。

次に、out-of-planeにおける散乱計測の結果を説明する。散乱角を固定し、質量流束、平均並進エネルギーの方位角分布を測定した。入射エネルギー130 meVの場合、分布はin-plane付近に集中するのに対し、入射エネルギー35 meVの場合はout-of-planeへも多くの分子が散乱した。また入射エネルギー35 meVの場合、散乱分子の並進エネルギーの散乱方向への依存性は小さいことが示された。以上の、in-planeにおける散乱角度分布とout-of-planeにおける方位角分布から、35 meVで入射した水分子はグラファイト表面への適応が進み、拡散的散乱挙動になることが明らかになった。

分子線散乱実験の最後に、気体分子-固体表面間ポテンシャルが散乱挙動に与える影響を調べるため、D<sub>2</sub>Oと同じ質量を持つNeの散乱実験を行った。Ne原子線の並進エネルギーは27, 64 meVとした。重水

(D<sub>2</sub>O)と同様に質量流束と平均並進エネルギーの、in-plane面内の散乱角度分布とout-of-planeにおける方位角分布を測定した。in-plane面内の流束分布は入射エネルギーを27 meVに下げても、lobular散乱を示し、out-of-planeへの散乱の広がり小さいことが示された。in-plane面内での散乱後の並進エネルギーに着目すると、27 meVと64 meVの場合で傾向に違いは無く、並進エネルギーは散乱角度に依存し、散乱角が20°以上の範囲で、散乱角が小さくなるほど並進エネルギーが増加する結果が得られた。

以上のin-plane面内及びout-of-planeにおける散乱計測から、入射する水分子の並進エネルギーを130 meVから35 meVへと下げることで、水分子の固体表面への適応が進む一方で、Neの場合は27 meVとしても表面への適応は進まないことが明らかになった。水分子-グラファイト間の吸着エネルギーは100~200 meVと、Ne(吸着エネルギー30 meV)と比較して高い値を持つため、吸着エネルギーと比較して低い並進エネルギーで入射した水分子は、衝突後、表面とのポテンシャルから抜け出すのに十分な並進エネルギーを得ることができず、表面と複数回衝突を繰り返す過程で適応が進むと考えられる。適応が進む過程で、lobular散乱からcosine散乱へ近づき、散乱分子の並進エネルギーは散乱方向への依存性を失い、表面と熱平衡状態になった場合のエネルギーに近づく。

最後に古典分子動力学シミュレーションによる散乱過程の解析を行った。グラファイトを構成する炭素原子間の相互作用にはBrennerポテンシャルを使用し、異なる層に位置する炭素原子間にはLJポテンシャルを使用した。水分子は剛体モデル(SPC)を使用し、水分子-グラファイト間の相互作用にはLJポテンシャル(炭素-酸素、炭素-水素間)と電荷-四重極子モデルを使用した。分子線散乱実験とほぼ同じ入射エネルギーで異なる12000個の初期条件に対して動力学計算を行い、散乱過程の解析を行った。その結果、入射エネルギー35、130 meVの場合は、共に大部分(70%以上)の入射分子が複数回衝突過程を経ることが分かった。また衝突回数が一回のみの直接散乱成分は比較的in-plane付近に散乱し、out-of-planeへの広がりには複数回衝突過程を経た分子によるものであることが明らかになった。以上の結果を踏まえ、複数回衝突成分の表面滞在中の挙動及び散乱挙動に着目した。表面滞在時間は入射エネルギー130 meVの場合は約16 ps、35 meVの場合は約18 psとなり、入射エネルギーへの依存性は小さい。一方、表面滞在中の移動距離に関しては入射エネルギーへの依存性が確認された。x方向(入射方向)に関しては、入射時の運動量が大きいほど、移動距離が大きくなる。一方で、y方向(x方向に垂直な方向)は入射エネルギーに依存せず、35、130 meVの場合で、同程度の移動距離となった。表面滞在後に脱離した分子群の速度分布x、y、z(表面法線方向)方向に分解して解析した結果、x方向は入射時の履歴が残る一方で、y、z方向に関しては入射エネルギーに依存しないことが示された。以上の結果から、入射エネルギーが130 meVから35 meVに低下すると、散乱分子のy方向の速度分布は変化せず、x方向(入射方向)の速度が低下するため、散乱方向の指向性が低下し、out-of-planeへ多くの分子が散乱することが明らかになった。

分子線散乱実験及び分子動力学シミュレーションの結論を以下にまとめる。吸着エネルギーに対して低いエネルギーで入射した水分子は固体表面に長時間滞在する過程で適応が進み、拡散的な散乱になることが示された。また、入射エネルギー35~130 meVの範囲では散乱分子のy、z方向速度の入射エネルギーへの依存性が小さいため、低エネルギーで入射した際に拡散的な散乱挙動を示すことが明らかになった。