

Rh(111) 表面における水分子の成長過程： 走査トンネル顕微鏡による研究

物質系専攻 076125 坂口 裕二

指導教員：吉信 淳（教授）

キーワード：走査トンネル顕微鏡 水 Rh(111) 表面

はじめに

水は最も身近な物質でありながら水分子間の引力相互作用、すなわち水素結合のため他の物質に比べ、異常な性質をもつ。そのため水や氷に関しては以前から数多くの研究がなされてきており、特に水と固体界面に働く相互作用は、電気化学、触媒化学、腐食科学や燃料電池といった異分野においても重要な役割を果たしている。こうした分野のよりいっそうの発展を促すためには、固体表面における水分子のふるまいを分子レベルで理解することが必要不可欠である。そこで本研究では水をエピタキシャル成長させるモデル系として Rh(111) 表面を基板に選んだ。というのも、Rh は遷移金属の中でも d 軌道の占有率が小さい ($Ru < Rh < Pt < Pd$) ため、水の酸素原子と基板との相互作用が強くなり、吸着エネルギーも比較的高くなると予想されるからである。また六方晶氷 Ih と Rh(111) の格子の不整合性も比較的小さい (3%程度 Rh(111) の方が大きい) のも理由の一つである。

当研究室では、LEED (低速電子線回折) TPD (昇温脱離法)、IRAS (赤外反射吸収分光法) により、水/Rh(111) において低被覆率では H-down が存在し、被覆率が高くなるにつれ H-up が現れ始め、H-down と H-up (図 1 参照) が混在することをつきとめた [1]。しかし、低被覆率で存在しているとされる二次元島 (island) が実際にどのように形成されるか、また高被覆率では低被覆率の場合とは異なった構造をもつことが予想されているが、実際にどのような構造になっているか等、実空間の情報については未解明のままである。そこで本研究では、実空間の情報を直接得ることができる温度可変走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、Rh(111) 表面における水の吸着・成長過程を観察

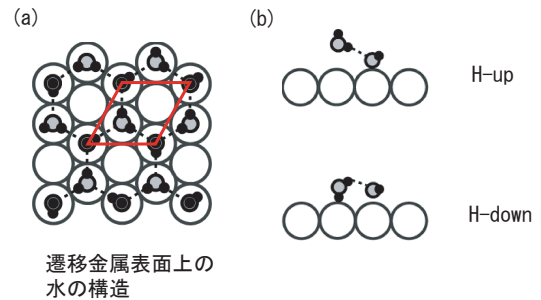


図 1: 遷移金属表面における水の構造の模式図。(a) 上から見た図。菱形は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ ユニットを表す。(b) H-up モデル, H-down モデルの横から見た図。

し、Rh(111) 表面の水の微視的成長過程の解明を目的とした。

実験

実験は全て超高真空装置 (10^{-8} Pa) 内で行った。STM は Specs 社製の温度可変 STM を用いた。測定温度は 90 K ~ 170 K、および室温である。基板である Rh(111) 表面は、Ne スパッタリングと約 1100 K のアニーリングを十数回繰り返すことで清浄化を行った。また STM の探針には水による影響の小さい Pt-Ir を用いた。液体窒素による冷却後、試料の温度は周りからの輻射によって約 10 K/s で上昇する。なお水分子の吸着にはパルスバルブを用いて、一定量を真空チャンバー内に導入した。

結果と考察

本研究では、被覆率は単層を形成した場合を $\theta = 1$ とし、その面積比 θ で表わすことにする (fractional coverage)。まず低被覆率 (~ 0.3 ま

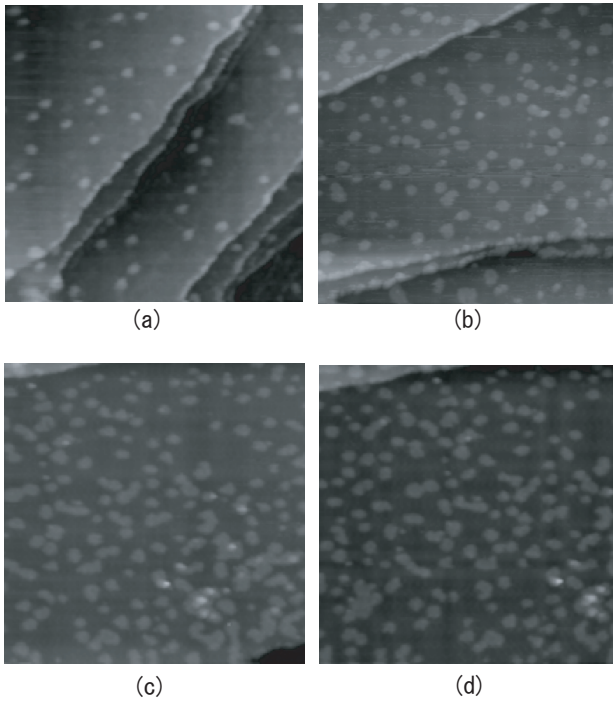


図 2: 様々な被覆率での island の STM 像。(a) $T = 142$ K, $I = 0.140$ nA, $V = 743$ mV, $700 \text{ \AA} \times 700 \text{ \AA}$, $\theta \sim 0.06$ 。(b) $T = 153$ K, $I = 0.120$ nA, $V = 1.07$ V, $700 \text{ \AA} \times 700 \text{ \AA}$, $\theta \sim 0.13$ 。(c) $T = 151$ K, $I = 0.330$ nA, $V = 526$ mV, $700 \text{ \AA} \times 700 \text{ \AA}$, $\theta \sim 0.20$ 。(d) $T = 151$ K, $I = 0.290$ nA, $V = 526$ mV, $700 \text{ \AA} \times 700 \text{ \AA}$, $\theta \sim 0.27$ 。

で)での Rh(111) 表面における水の構造について調べた。低被覆率での STM 像を図 2 に示す。これらの図を見ると、被覆率が増加しても island はある大きさまでにしか成長していない。また被覆率が増加すると数個 island がつながったような大きさの island が現れ始めることが分かった。

そこで island の大きさについて定量的に議論できるように各々の STM 像で island の大きさの分布をとった (図 3)。図 3 は、ある island に対して、それと面積の等しい円を考え、その直径を横軸、頻度を縦軸にしてプロットしたものである。図 3-(a) によると直径が $26 \sim 28 \text{ \AA}$ 程度の island が多く存在しているが、それ以外の大きさの island の数は非常に少ないことが分かる。図 3-(b) では直径が 26 \AA 程度の island が多く存在している。しかし大きさの分布は (a) と比べ広がりを持っている。図 3-(c) も同様であるが、(c) では直径の大きい island が現れ始めている。これは 25 \AA の island 数個が繋がった状態に対応している。図 3-(d) では 30 \AA 程度の island が多く存在していることが分かる。また (c) 同様、island が連結した構造も

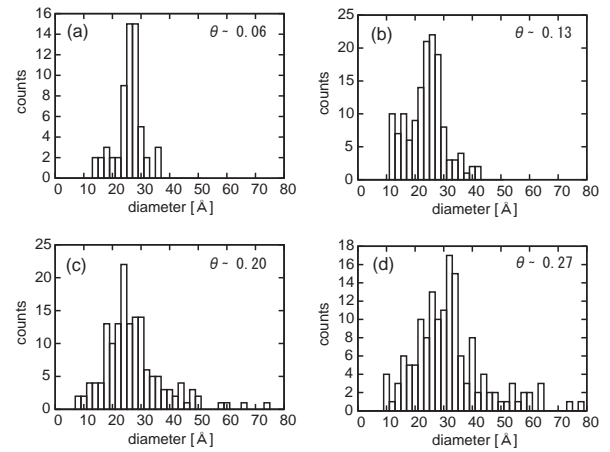


図 3: 図 2 の island の大きさの分布。(a) 図 2 の (a) の island の大きさの分布に対応。(b)-(d) も同様。

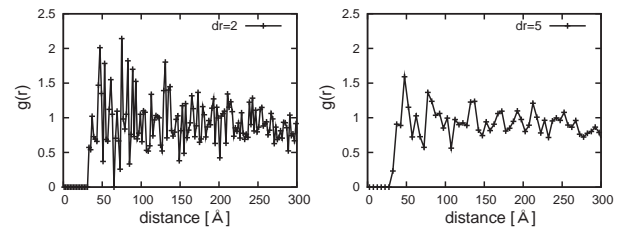


図 4: 図 2-(c) の island の動径分布関数。

存在している。

以上のことから、被覆率が増加すると island の大きさは、あまり変化していないが、island の数が増加しているのがわかる。また被覆率の増加に伴い、約 $25 \sim 30 \text{ \AA}$ の island がつながり始めることが読み取れる。

次に、island 間に相互作用があるかどうかを調べるため、island 間の動径分布関数 $g(r)$ を求めてみた。その図を図 4 に示す。この図をみると、約 30 \AA から $g(r)$ が立ち上がっていることが分かる。刻み幅が増加させると、振動の周期が変わることから、これらの振動はノイズである可能性が高い。よって island 間に相互作用はない、もしくは非常に弱いということが出来る。

高分解能の STM 像で、island の内部構造について調べた結果を図 5 に示す。これらの図を見ると island は六員環から形成されていることが分かる。この六員環が $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ LEED パターン [1] に対応すると考えられる。また LEED、IRAS の結果 [1] では、この被覆率の領域 ($\theta \leq 0.2$) では、H-down と基板に平行な水分子が存在しているは

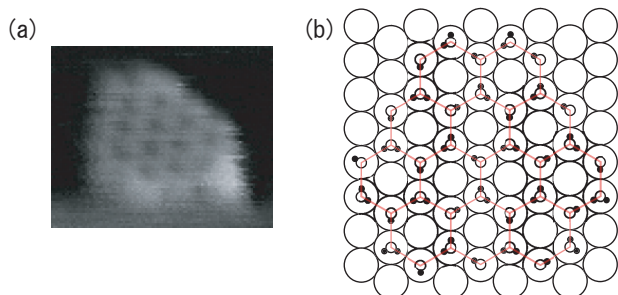


図 5: (a) island の内部構造を示した STM 像。T = 153 K, I = 0.20 nA, V = 372 mV. 39 Å × 29 Å. ドリフトにより像が歪んでいることに注意。(b) (a) を H-down (図 1-(b) 下) で表したモデル。

ずである (図 1-(b) 下)。P. Vassilev らは、Pt(111)、Rh(111) に吸着した水分子の構造を第一原理計算により、H-down で形成される第一層の吸着エネルギーが、H-up で形成される第一層のそれより 0.1 kJ/mol だけ大きくなることを見出した [2]。さらに H-down で形成される第一層において H-down の水分子と基板に平行に位置する水分子のそれぞれの酸素の基板からの高さがほぼ同じである (差 ~ 0.06 Å) ことに対し、H-up で形成される場合は各々の酸素の高さが約 0.8 Å だけ異なると報告している [2]。STM 像 (図 5) を見ると、island 内部の六員環はほぼ同じ高さに見える。したがって、island 内部にいる水分子は H-down と基板に平行な水分子から成ると考えることができる。そのモデルを図 5 に記す。このモデルによると、ダンゲリング OH は island の縁に存在し、IRAS に基づく予想と一致する [3]。

高被覆率のときの Rh(111) での水分子の STM 像を図 6 に記す。この図を見ると、まず低被覆率のときに存在した 25 Å 程度の大きさの island が全体的につながっていることが分かる。また island の基本構造が六員環であり、これは LEED の結果 [1] と致している。

以上のことから、低被覆率から高被覆率にかけて、また Rh(111) 上の水分子は直径約 25 Å 以上の大きなドメインを形成していないことが分かる。この温度領域では表面拡散している水分子が存在するため、Ostwald 熟成が起こる可能性があるが、実際は起こっていない。この理由としては格子の不整合性が考えられる。Rh(111) の格子間隔は六方晶氷 Ih のそれと比べ、3 % 程度大きい。つまり、基板と整合して成長した場合、六員環を形成して

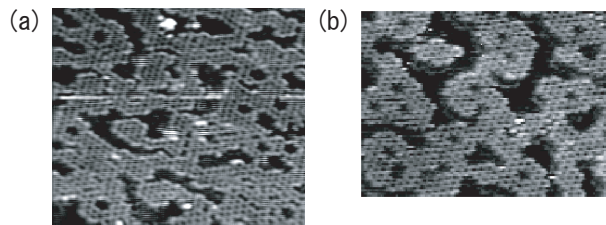


図 6: Rh(111) における高被覆率での水分子の STM 像。(a) T = 137 K, I = 0.13 nA, V = 1.05 V. 190 Å × 170 Å. (b) T = 141 K, I = 0.13 nA, V = 525 mV. 170 Å × 145 Å.

いる水分子間の水素結合は少し伸びた状態となる。island が大きくなるにつれ、水素結合の伸びによる歪みのエネルギーも蓄積されていく。直径 25 Å 程度になると、新たに水素結合を形成し大きなドメインを形成するより、新たなドメインを形成した方が全体のエネルギーは安定になるのであろう。したがって、直径 25 Å 以上のドメインは形成されにくく、それより小さい island が多数形成されると考えられる。

結論

Rh(111) 表面では低被覆率領域では多数の直径 25 Å 程度の island が形成され、island は D-down と基板に平行な水分子から形成される。被覆率が増加すると、island 同士が繋がり始めるが、大きなドメインに成長しない。これは $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ と Ih のわずかな格子不整合によるものと考えられる。STM を用いた本研究より、二次元氷成長の微視的構造が解明され、過去の IRAS と LEED による実験結果を合理的に説明できた。

参考文献

- [1] A. Beniya et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 125, p. 054717, 2006.
- [2] P. Vassilev et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 122, p. 054701, 2005.
- [3] A. Beniya, Y. Sakaguchi et al. *J. Chem. Phys.* in press.