

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 20年度

修士論文

**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**

2009年1月27日提出
指導教員：吉信 淳 教授 印

076125: 坂口 裕二

目 次

第 1 章	序論	1
1.1	背景	1
1.2	本研究の目的	4
第 2 章	本研究を進める上で必要な基礎知識	5
2.1	遷移金属表面の水	5
2.2	Rh(111) 表面における水分子の相互作用	9
第 3 章	実験	14
3.1	STM 装置	14
3.1.1	特徴	14
3.1.2	STM チャンバー, 排気系	14
3.1.3	本体の構造	15
3.2	試料作製	19
3.2.1	サンプル、サンプルホルダー	19
3.2.2	探針	19
3.2.3	試料の清浄表面の作製	19
3.3	冷却実験の手順	23
第 4 章	実験結果と考察	25

4.1	Rh(111) 表面における水分子の吸着状態の温度変化	25
4.2	ステップ上部の一次元鎖	28
4.3	Rh(111) における低被覆率での水の吸着構造	30
4.3.1	二次元島の大きさの分布	30
4.3.2	個々の二次元島の温度変化	39
4.3.3	二次元島の動径分布関数	46
4.3.4	二次元島の内部構造	49
4.4	Rh(111) における高被覆率での水	51
 第 5 章 総括		 57

第1章 序論

1.1 背景

水は、常温常圧では無味、無臭の透明の液体である。地球表面、特に海洋に豊富に存在し、生物の生存、日常生活をはじめ、工業や医療などに必要不可欠である。人類にとって最も身近な物質であり、人体の 60 % 程度が水である。

水には氷、水、水蒸気の三つの状態が存在し、特に氷は 13 の安定した相を持つ。これら 13 もの氷は今日までに全て同定され、地球上では Ih が最も安定に存在することが分かっている。液体の場合、つまり水の構造はさらに複雑になり、未だに議論されている。液体の水の構造の論争は、X 線の発見で有名な Röntgen のモデル [1] に端を発する。その後 Bernal と Fowler ら [2] は X 線回折実験の結果によって、氷の結晶に見られる四配位の水素結合が連続的に歪むことによって、水になると提案した。このモデル (連続モデル) は、X 線回折や中性子散乱 [3-5]、赤外分光やラマン分光 [6-8]、さらに分子動力学法 [9-11] によって、支持されている。一方、いくつか特定の構造が組み合わさったモデル (混合モデル) [12-14] を考えることで、水の特異な物性 (4 で密度が最大になる等) を説明できるとする意見もある。赤外ラマン分光において OH(OD) 伸縮の等吸収点が観測されたことは、水の構造が混合モデルの証拠である [15-17] としている。このように、いまだ液体の水の構造については議論が絶えない状況にある。

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。そのため水や氷自体に関しても、上述の通り以前から数多くの研究がなされてきている。特に水と固体表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。そこで本研究では金属表面を基板に選び、その上での水のふるまいについて、表面科学の技術を用いて、解明を試みた。

遷移金属表面における水の二次元単層の構造については、水と固体表面の間に働く相互作用

を理解する上でのモデル系になりうるため、過去数十年にわたり研究されてきた [18–20]。遷移金属表面の中でも特に fcc(111)、hcp(0001) 表面の水の構造は、現在までに図 1.1 のような H-up モデル、H-down モデル、Half-dissociate モデル等が提唱されており、盛んに議論されている (詳しくは第 2-1 節で述べる。)。

そのような中、当研究室では Rh(111) に注目し、研究を進めてきた。Rh 表面自体、有害な NO_x を N_2 と O_2 に分解するため、以前より触媒化学の観点から興味を持たれ、多くの研究例がある [21–23]。水を吸着させる基板としても、Rh は非常に興味深い。図 1.2 にあるように、遷移金属の中でも d 軌道の占有率が小さい ($\text{Ru} < \text{Rh} < \text{Pt} < \text{Pd}$) ため、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強くなるからである。また六方晶氷 Ih の basal 面との格子の不整合性も比較的小さい ($\sim 3\%$) ので、氷をエピタキシャル成長できる可能性がある。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、 $\text{D}_2\text{O}/\text{Rh}(111)$ において低被覆率では D-down が存在し、被覆率が高くなるにつれ D-up が現れ始め、D-down と D-up が混在することをつきとめた。 (詳しくは第 2-2 節で述べる。) 本研究では、STM によって実空間の情報を得ることで、Rh(111) における二次元氷の成長過程の解明を目的とした。

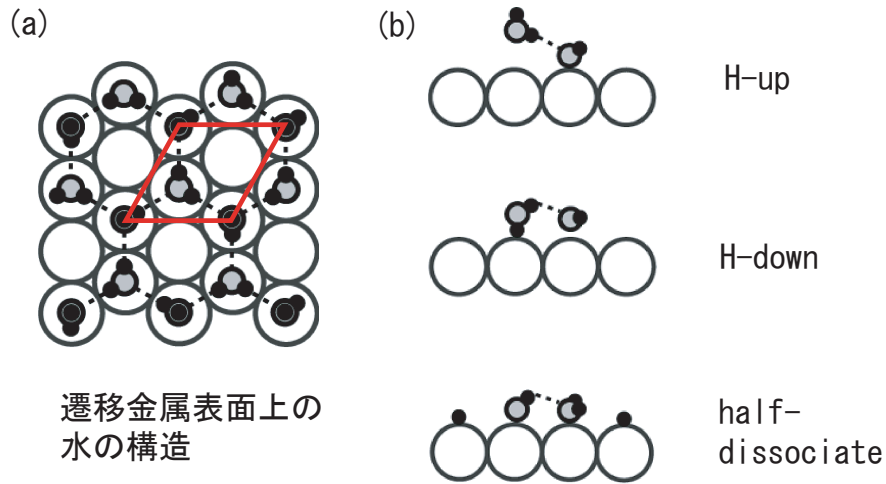


図 1.1: 遷移金属表面における水の八ニカムネットワーク構造の模式図。(a) 上から見た図。菱形は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ ユニットを表す。(b) H-up モデル, H-down モデル, half-dissociate モデルの横から見た図。

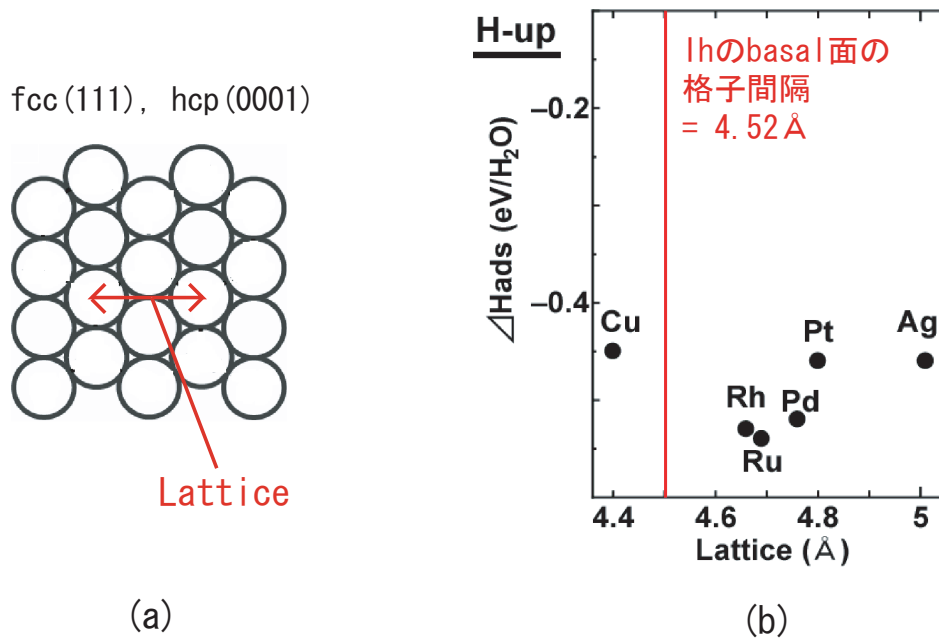


図 1.2: (a) fcc(111) と hcp(0001) の模式図。(b) 様々な金属表面における水の吸着エネルギーと金属の格子間隔の関係。文献 [24] より引用。

1.2 本研究の目的

遷移金属表面上の水の二次元単層膜の構造は様々なモデルが提唱されており、中にはPd(111)のような複雑な構造をとる(詳しくは第2.1節参照)場合もあり、未だに統一的な理解は成されていない。当研究室ではRh(111)における水の吸着状態を研究し、IRASとLEEDを用いて低被覆率ではD-downを含むcommensurateな $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°の二次元島が存在し、高被覆率ではD-downとD-upが混在していることを見出した[25]。しかし、実空間の情報については未だ解明に至っていない。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STMを用いて、Rh(111)表面における水の二次元構造を観察することにより、Rh(111)表面の水の微視的成長過程の解明を目的とした。

特に、

- LEED、IRASの結果から低被覆率のときから、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°ドメインが形成されるが、その構造を微視的に解明したい。
- Rh(111)での水分子は高被覆率の場合では、LEEDやIRASからは低被覆率とは異なる吸着種を含むことが予想されている。しかし、IRAS、LEEDの結果からは水の構造の平均的な情報しか得ることができないため、STMを用いた本研究より、その実空間の微視的構造を解明したい。

第2章 本研究を進める上で必要な基礎知識

2.1 遷移金属表面の水

固体表面の水分子の研究において遷移金属の fcc(111) や hcp(0001) に吸着した水分子の第一層は、基板と六方晶氷の basal 面との格子整合がよい (図 1.2) ことから、水と固体表面に働く相互作用を理解する上でのモデル系になりうるため、過去三十年にわたって研究されてきた [18–20]。その結果、現在様々なモデルが提唱されている。それらを挙げると

- H-up モデル
- H-down モデル
- Half-dissociate モデル
- Lace structure モデル

等である。これらについて詳しく説明する。

基板に吸着した水分子の第一層の微視的構造について最初に提案したのは Doering と Madey [26] であり、これは六方晶氷 Ih の basal 面 (図 2.1) のバイレイヤーを切り出し、そのまま基板に載せたものである。つまり、このモデルでは氷表面同様に酸素は z 軸方向に交互の高さに位置し、基板に近い酸素原子の方は非共有電子対によって基板の金属原子と結合している一方で、基板から遠い酸素原子をもつ水分子は真空側に突き出したダングリング OH を持っている。このモデルは H-up モデルと呼ばれている。

これに対して小笠原らは、Pt(111) 表面において XPS(X 線光電子分光)、XAS (X 線吸収分光)、XES (X 線発光分光) と DFT (密度汎関数理論) による第一原理計算を用いて、H-down モデルを提唱した [27]。水分子が六員環を形成しているのは H-up モデルと同様であるが、H-up モデルにおいて真空側に向いていたダングリング OH が、このモデルでは下側、つまり基板側を向いている。また H-up では、酸素原子の基板からの高さがジグザグの構造をとっていたが、

H-down モデルでは酸素原子の高さがほぼ一定である。

一方、Feibelman は第一原理計算に基づき、Ru(0001) において六方晶氷 Ih の凝集エネルギーが H-up、H-down モデルの吸着エネルギーより大きいことに注目した [28]。つまり、Ru(0001) において水分子が基板を一層覆う (濡れる、wet する) より、どこか一か所に三次元的な氷が形成する (dewet) する方が安定であるということになる。これは明らかに LEED による実験結果 [29, 30] と矛盾している。そこで Feibelman は、水分子が H と OH に解離して吸着する ($\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) という half-dissociation モデルを提唱した。このモデルでは酸素原子の基板からの高さはほぼ全て等しくなっており、 H_2O は基板と非共有電子対で結合している。また OH も基板と共有性の結合をしている。このため基板との相互作用と水素結合の強さが大きくなり、濡れる (wet する) というものである。また、Feibelman は、Rh(111) においては、基板に存在する不純物、特に炭素原子や酸素原子が水分子の解離を促し ($\text{C}_{ad} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4(\text{gas}) + 4\text{OH}_{ad}$ 、もしくは $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{ad} \rightarrow 2\text{OH}_{ad}$)、それが核となり二次元成長する (濡れる) と主張した。[31]。

一方、それまで唱えられていた H-up モデルや H-down モデル等とは少し異なった結果が T. Mitsui らによって得られた [32, 33]。彼らは、STM 実験によって、Pd(111) に submonolayer 以下の水を吸着させると、水の構造は図 2.3 のような 'lace structure' や 'rosette structure' になることを見出した。これらの構造に対し、J. Cerdá らは、次のような解釈を与えている [33]。J. Cerdá は、まず A. Michaelides の理論計算 [34] に着目した。これは、第一原理計算によると H_2O の monomer は基板に対してほとんど平行に吸着するのが最もエネルギー的に安定である、というものである。J. Cerdá らは、この A. Michaelides らの結果をもとにして STM 像のシミュレーションを行うことにより、hexamer を構成する水分子は基本的に基板に平行であり、これら hexamer の間の edge となる水分子が H-down である、と結論した。

このように遷移金属表面における水分子の構造について、様々なモデルが提唱されており、統一的な解釈を得ようと現在でも盛んに研究されている。しかし、Rh(111) 表面の水単層の構造を STM によって直接観測したという報告は今のところない。

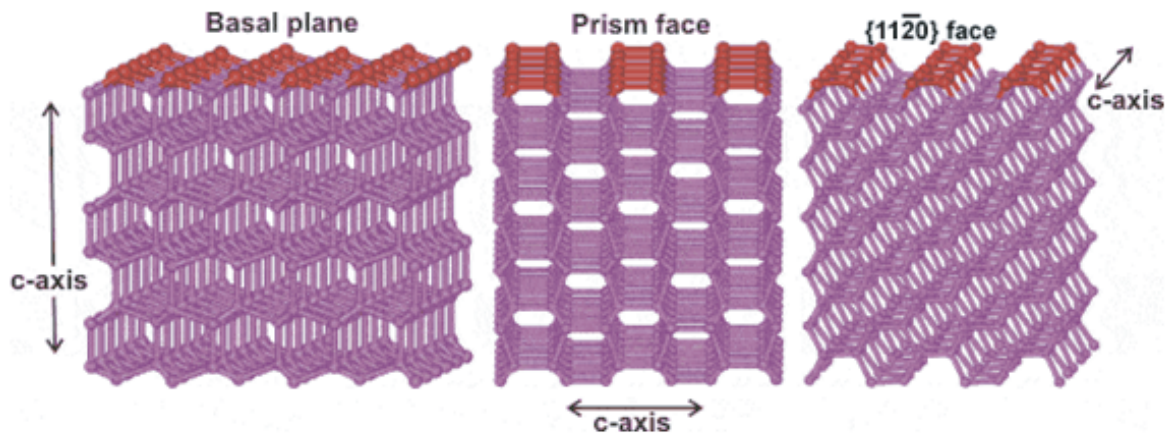


図 2.1: 六方晶氷 Ih の模式図。 <http://www.lsbu.ac.uk/water/ice1h.html> より引用。

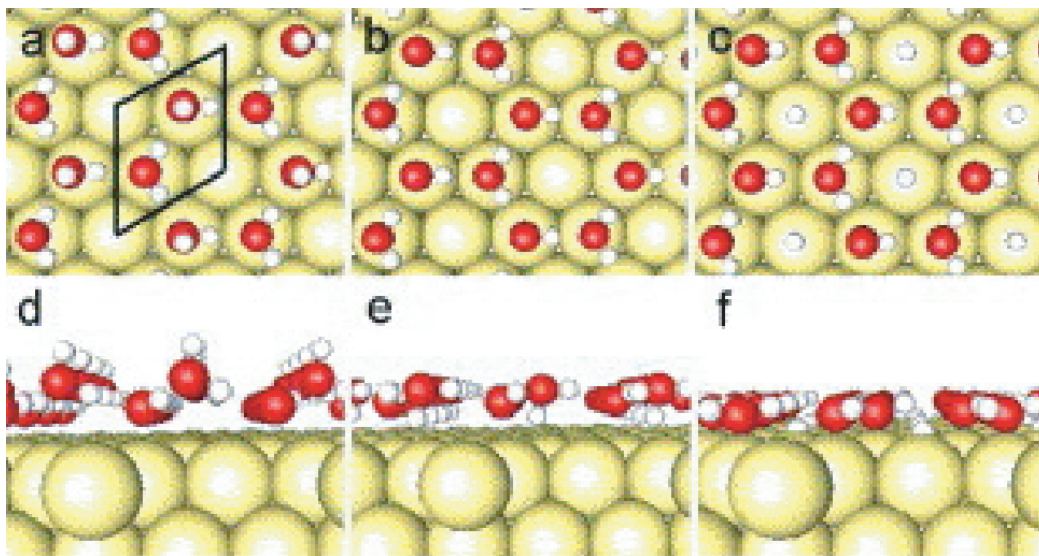


図 2.2: (a,d) H-up モデル、(b,d) H-down モデル、(c,f) half-dissociate モデル。文献 [35] より引用。

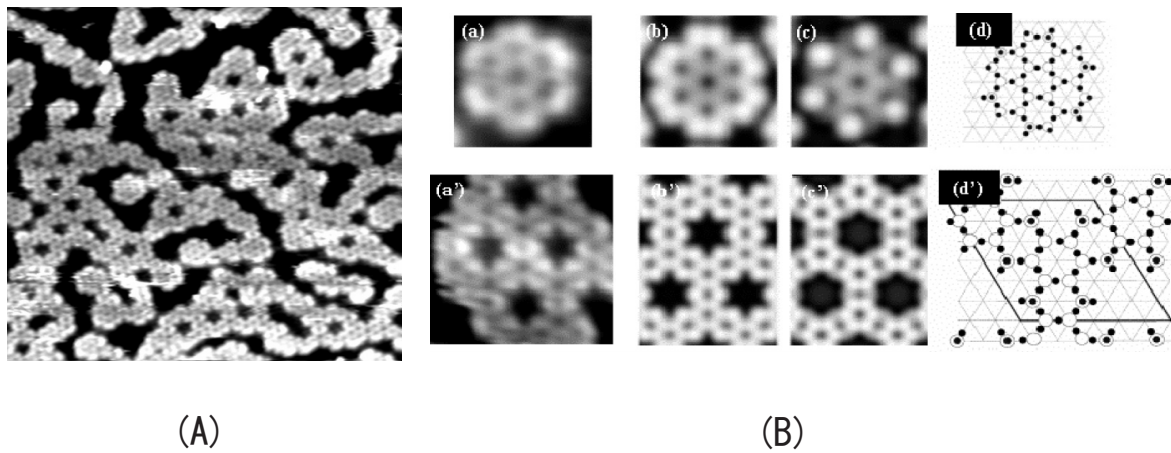


図 2.3: Pd(111) 上での水分子クラスターの STM 像。(A) : 100K で得られた Pd(111) 上の水の二次元構造の STM 像。175 Å × 175 Å。(B-a) 実験で得られた rosette structure の STM 像。20 Å × 20 Å。(B-b)(B-c) シミュレーションにより得られた rosette structure の STM 像。(B-b)edge の水分子を H-down とした場合。(B-c)edge を OH とした場合。(B-d)DFT により最適化された rosette structure。(B-a') - (B-d') lace structure の場合。(B-a') 41 Å × 53 Å。文献 [20] [33] より引用。

2.2 Rh(111) 表面における水分子の相互作用

図 1.2 からわかる通り、遷移金属の中でも Rh(111) の格子定数と六方晶氷 Ih の basal 面の格子定数の不整合性が小さく ($\sim 3\%$)、また吸着エネルギーも比較的大きい。水をエピタキシャル成長させるには非常に興味深い基板であると考えられる [24]。しかし現段階ではその研究例は少ない [36–38]。ここ数年、我々の研究室では、LEED、TPD、IRAS を用いた研究を進めており [25, 39–41]、ここではその結果についてまとめておく。

図 2.4 は LEED の結果である。低被覆率のときから、 $(1/3, 1/3)$ のスポットが観測されることから commensurate な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ の二次元島が成長していると考えられる。被覆率が増加すると、 $(1/3, 1/3)$ のスポットは鋭くなり、強度も大きくなるが、被覆率 θ が $0.2 \leq \theta \leq 0.3$ のときスポット幅や積分強度が被覆率に対して滑らかに変化しない。さらに被覆率が増加するにつれ、新しいスポットが現れることがわかる。 $\theta = 0.56$ のとき (0.0) 周辺と $(1/3, 1/3)$ 周辺に円のような新しい像が現れ、 $\theta = 0.89$ になるとこの $(1/3, 1/3)$ 周辺にある円型の像は六回対称のスポットとして見えるようになる。スポットの場所と六回対称性から、 $[11\bar{2}]$ 方向から 8° ずれ、 9% 小さくなった incommensurate な hexagon が存在していると結論した [42]。しかしながら、実体は分かっていない。

図 2.5 は TPD の結果である。被覆率が増加するに従い、一層目に対応する 180 K 付近のピークのほか、多層膜に対応する 160 K 付近のピークが現れることが分かる。また一層目に対応するピークは、被覆率の変化に対して共通の立ち上がりを示さず、被覆率の増加に伴い高温側にシフトし、形状が対称でない、といった特徴を持っている。水分子が脱離する温度領域では、Rh(111) 表面を拡散している水分子と二次元島を形成している水分子が存在する。これら二つの相では、sticking probability が異なる [43]。Xe / Ni(111) 系で提案されたモデル [44] から、図 2.5 の TPD スペクトルは見かけ上一次の脱離であると結論している [43]。また、様々な被覆率での TPD スペクトルから、脱離の活性化エネルギー E_d の被覆率依存性を求めている [25]。 $\theta = 0$ から $\theta = 0.6$ までは、ほぼ一定で $E_d = 60$ kJ/mol であるが、さらに被覆率が増加すると、 E_d は小さくなり、 $\theta = 1$ では $E_d = 51$ kJ/mol となる。

図 2.6 は、単層以下における様々な被覆率での IRAS スペクトルである。 θ が 0.31 以下のとき、 2694 cm^{-1} に鋭いピーク、 2540 、 2460 、 2195 cm^{-1} にブロードなピークが現れていることがわかる。鋭いピークである 2694 cm^{-1} は、 D_2O を吸着した後 Xe をプローブとして吸着した

系の IRAS スペクトルより、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° の二次元島の縁にあるダンゲリング OD に由来すると結論した [25]。2540、2460、2195 cm^{-1} のブロードなピークは水素結合した D_2O の OD 伸縮振動に対応する。さらに、2195 cm^{-1} は、バルクの氷の伸縮振動 (図 2.6 の (b) $\theta = 119^\circ$) より低いことから、Rh(111) 表面を向いた OD の伸縮振動、つまり D-down 由来であると帰属した。

被覆率が高くなると ($\theta \geq 0.36$)、2694 cm^{-1} のピークが減少し、2723 cm^{-1} に新しいピークが現れるのがわかる。Ih 表面や Ic 表面における OD の伸縮振動数とほぼ等しいことや、この被覆率の領域での LEED の結果から、2723 cm^{-1} に現れる新しいピークは D-up 種由来であるとされている。また 2195 cm^{-1} のピークが顕著になり、二次元島の縁由来のピーク 2694 cm^{-1} が減少することから、 $\theta \geq 0.36$ のような被覆率では、D-up と D-down が混在していると言える。

以上をまとめると coverage が低いときは D-down を含む commensurate な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 二次元島を形成し、coverage が上がるにつれ D-up が現れ始め、これらが混在することになる。

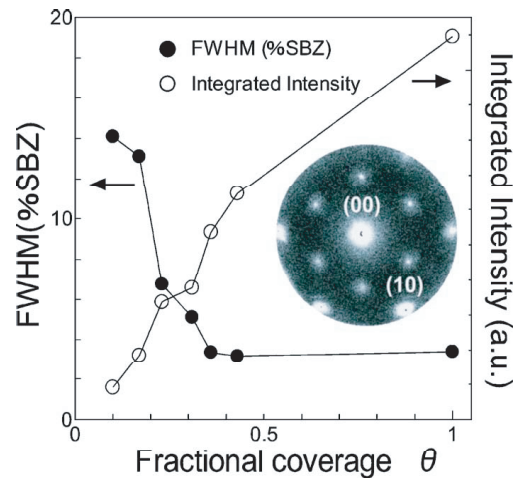
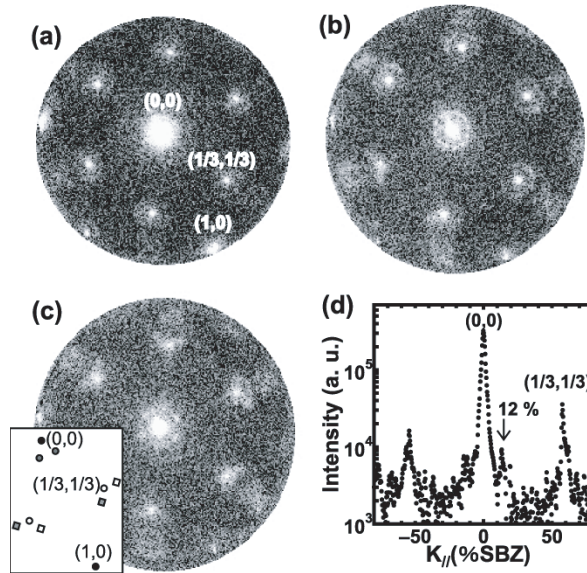


図 2.4: LEED の結果。上図: 135K で D_2O を吸着させ、85K で測定した。入射電子のエネルギーは 60eV である。(a) $\theta = 0.25$, (b) $\theta = 0.56$, (c) $\theta = 0.89$, (d)(c) での $[11\bar{2}]$ 方向における cross section。下図: スポットの幅と積分強度の coverage 依存。LEED パターンは $\theta = 0.23$ のときのものである。文献 [42] より引用。

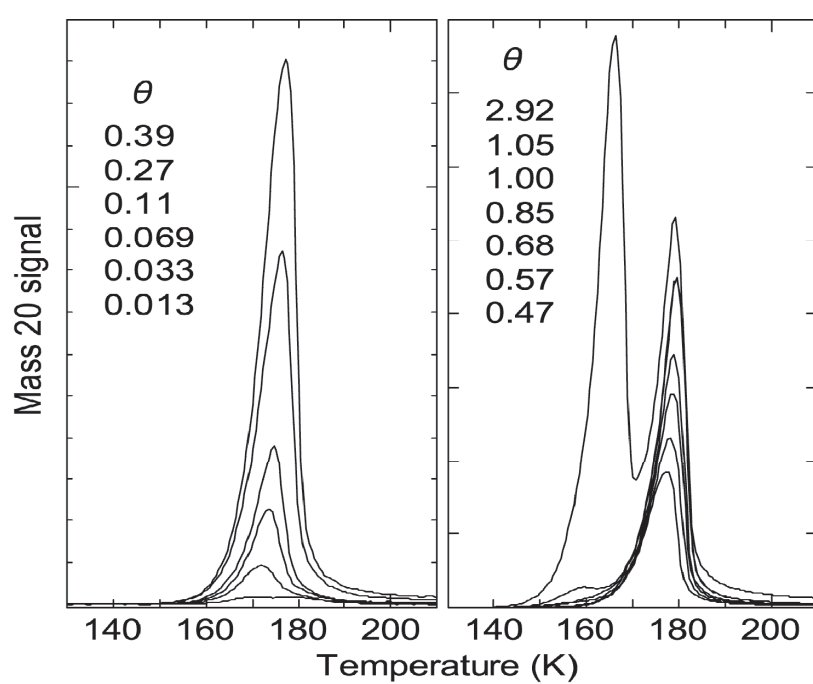


図 2.5: $D_2O/Rh(111)$ における TPD スペクトル。昇温速度は 1.3 K s^{-1} 。左図: 被覆率が $0.013 \leq \theta \leq 0.39$ のときの TPD スペクトル。右図: 被覆率が $0.47 \leq \theta \leq 2.92$ のときの TPD スペクトル。文献 [42] より引用。

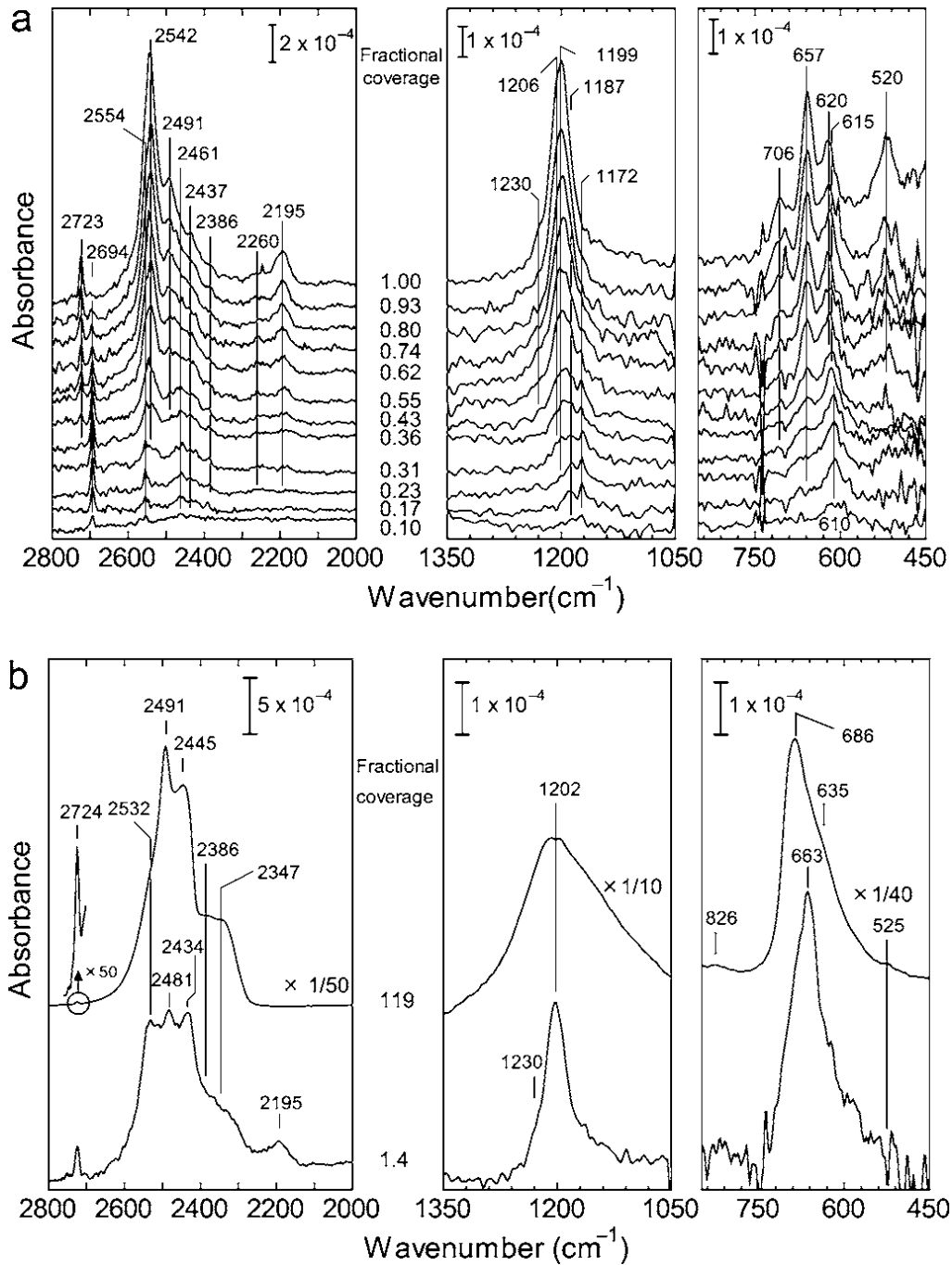


図 2.6: IRAS スペクトルの被覆率依存性。(a) 単層以下での IRAS スペクトル。20 K で D_2O を吸着させ、145 K で一度アニールを行う。(b) 多層膜での IRAS スペクトル。165 K で一度アニールすることでアモルファス氷を結晶氷にしている。スペクトルの測定温度は 20 K、分解能は 4 cm^{-1} 、積算回数は 500 である。文献 [42] より引用。

第3章 実験

3.1 STM 装置

今回の実験で使用した SPECS 社の STM 150 Aarhus について簡単に言及する。

3.1.1 特徴

STM 150 は高速スキャンが可能な装置であり、また 80K ~ 室温と広い温度領域で連続的に温度を変化させながら測定が可能である。これは STM 本体をできるだけ小さく設計したことによって、熱ドリフトの影響が受けにくくなっているためである。しかし一定の温度に固定することはできない（室温は除く）。今回の実験のような表面吸着物の様々な温度でのキネティクスや温度を変数とした表面構造の相転移等を研究するにあたっては強力な装置となる。

3.1.2 STM チャンバー , 排気系

STM の測定は、Å オーダーの非常に高い精度での制御が必要であるため、機械、電気ノイズを極力抑える必要がある。STM 本体を包むアルミブロックは、3 本のばねによってつるされており、機械ノイズを抑えることができる。更に機械ノイズを抑えるため、STM チャンバーを防音室内に配置した。チャンバーを支える支柱には、木の板、ゴム板、カーペットを敷いた。電氣的なノイズを抑える対策として、測定中は必要な装置以外の電源は全てオフにし、イオンポンプのコントローラーや電源は防音室の外に配置するなどの処置を行った。

STM150 チャンバーは、メインチャンバーとサブチャンバーに分かれている。メインチャンバー内には STM150、サンプルステーションとイオンガンがあり、ドライポンプ、ターボ分子ポンプ、イオンポンプ、チタンサブリメーションポンプで排気できる。測定中はイオンポンプのみで排気を行う。なお、真空度の測定は BA ゲージで行った。ベーク後のメインチャンバー

の到達真空度は 10^{-8} Pa 以下である。

試料をアニールしたり、交換したりするサンプルステーションを図 3.3 に示す。サンプルストックには最大 4 つの試料を収納できるが、1 つはスパッタ時に使用するアパチャープレートを入れているため、実質 3 箇所を試料の交換に用いることができる。アニールに用いるフィラメントは太さ $\phi = 0.15$ mm のトリアコートした W 線を使用した。サンプルとフィラメントの間の距離は約 1 mm である。

ガスを導入する方法としては二つあり、バリアブルリークバルブとパルスバルブである。リークバルブはチャンバー内の圧力とその圧力を維持した時間によって導入量を決めるものであり、試料の希ガススパッタの際に用いた。パルスバルブは、バルブの開閉時間、開閉回数、ガスラインの背圧によって導入量を制御できるものである。水の吸着の際にはパルスバルブを用いた。

サブチャンバーでは、試料の交換や蒸着を行うことができる。

3.1.3 本体の構造

STM 本体とその周辺の図を図 3.4 に示す。STM 本体はアルミブロックで覆われている。STM 本体の構造は図 3.5 のようになっており、その中のアプローチモーターはインチワームで動く機構となっている。探針のアプローチ、リトラクトは、探針付近 (図 3.5 の 11) を室温程度に保って行った。なお試料の温度の制御は zenor diode によって行い、また温度の測定はアルメルクロメル (K タイプ) の熱電対によって行った。

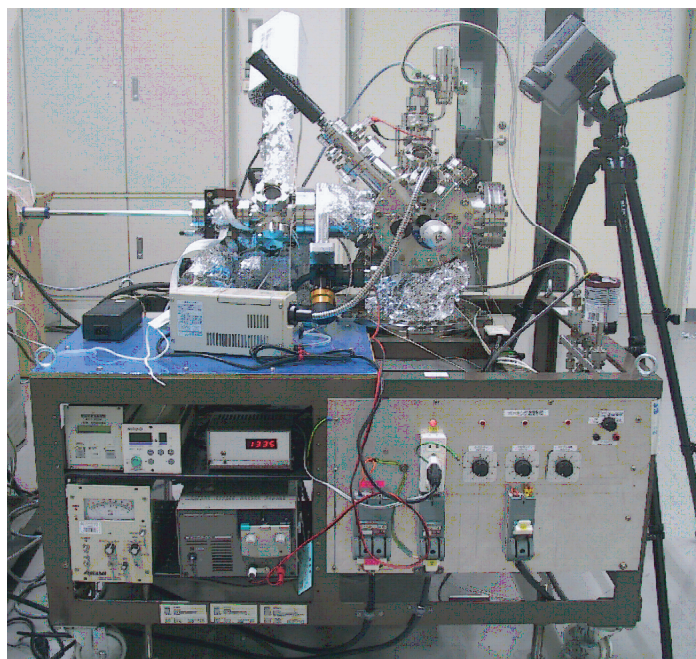


図 3.1: STM150 の全体図。(現在では防音室の中に配置している。)

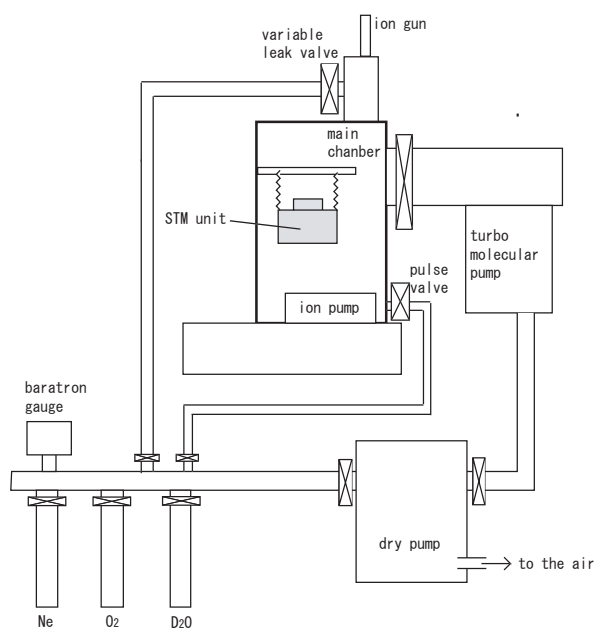


図 3.2: メインチェンバーとガス導入系の略図

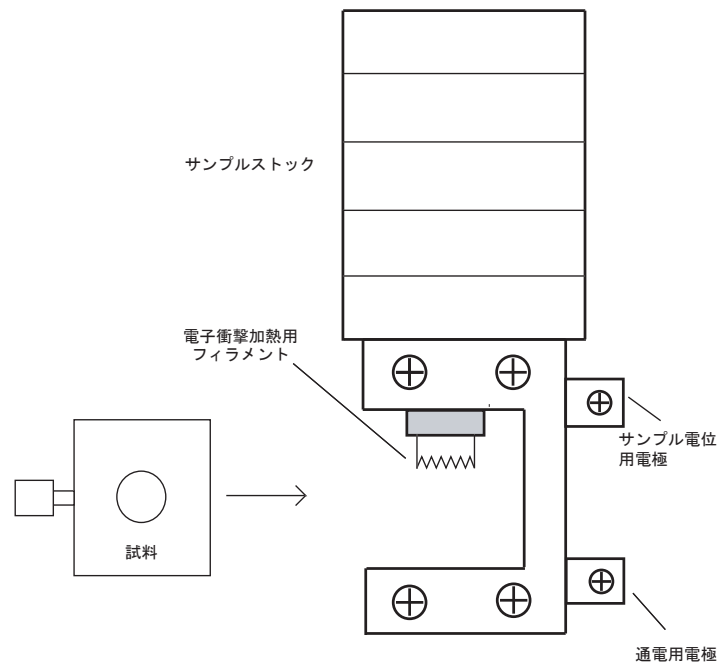


図 3.3: サンプルステーションの図。

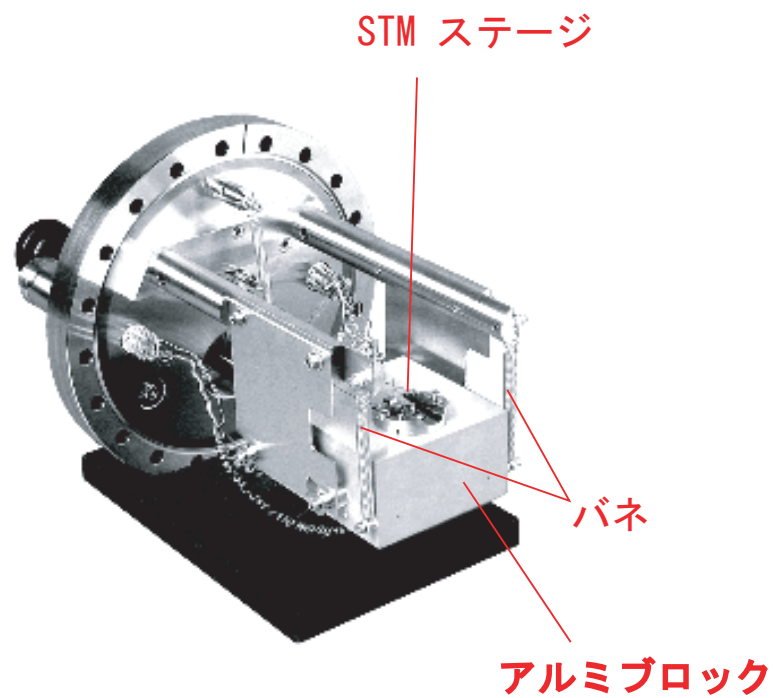


図 3.4: STM 150 の周辺図

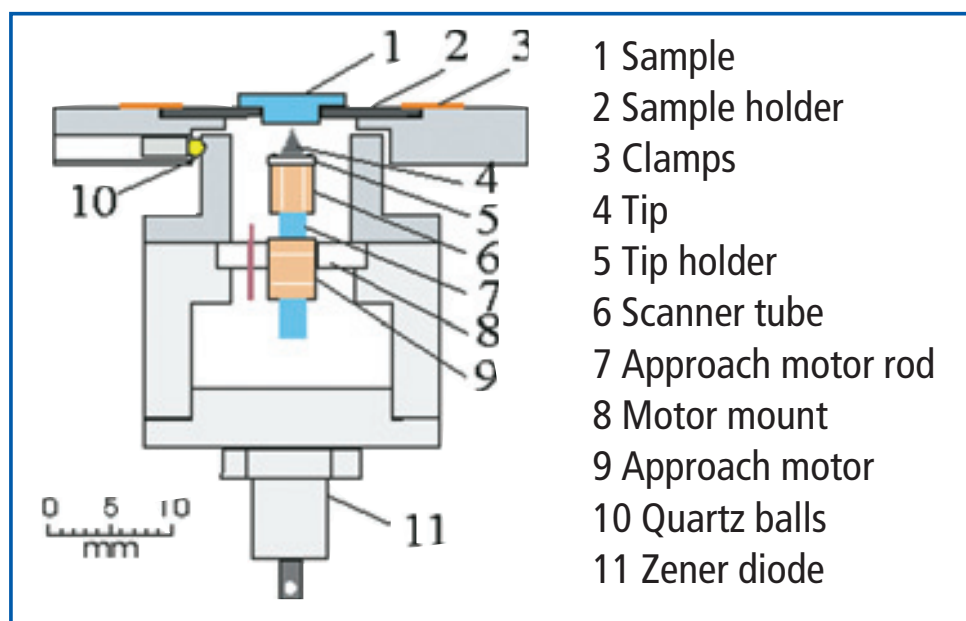


図 3.5: STM 本体の構造

3.2 試料作製

3.2.1 サンプル、サンプルホルダー

試料である Rh(111) 単結晶は、厚さ 1mm、直径 5ϕ である。これを中央に直径 4ϕ の穴の空いたサンプルホルダーに取り付けた。サンプルホルダーは Ta でできており、サンプルとサンプルホルダーの接着には Ta 箔を用いた (図 3.6)。

3.2.2 探針

当初は、W 線を電解研磨した探針を用いていたが、測定中に探針からの不純物がサンプルに付着する頻度が高かった。これは水をチャンバー内に何度も導入したことで W 探針が劣化したことが原因であると考えられる。そこで水による劣化が起こりにくいとする Pt-Ir 線を機械研磨した探針に変更した。必要に応じて探針のイオンスパッタを行い、探針表面の不純物を除去した。

3.2.3 試料の清浄表面の作製

はじめに Rh(111) 清浄表面の作製手順について述べる。まずエタノール、アセトンで超音波洗浄した試料を超高真空チャンバー内にあるサンプルステーションに入れ、真空引きをする。ベーク後真空度が 10^{-8} Pa 前半に到達したら、スパッタリングを行う。スパッタには希ガス Ne を用い、バリアブルリークバルブでメインチャンバーに 10^{-4} Pa 程度フローさせて行う。ion gun の電圧が 800V のとき、ion current は $5 \sim 10 \mu\text{A}$ 程度である。この条件で 30 ~ 40 分程度スパッタリングを行う。

スパッタが終了した後はアニールを行う。アニールは電子衝撃加熱法を用いる。試料の温度を約 800 K を 2 ~ 3 分間維持する。こうしたスパッタ、アニールを十数回繰り返すことで Rh(111) の清浄表面が得られる。清浄な表面が得られたかどうかは STM によって確かめた。典型的な Rh(111) 清浄表面の STM 像を図 3.7 と図 3.8 に記す。水を吸着するのに十分広いテラスが得られており、また欠陥も 1 % 以下であることが分かる。

なお、水の吸着実験を行った後は毎回スパッタ、アニールを五回程度行った。

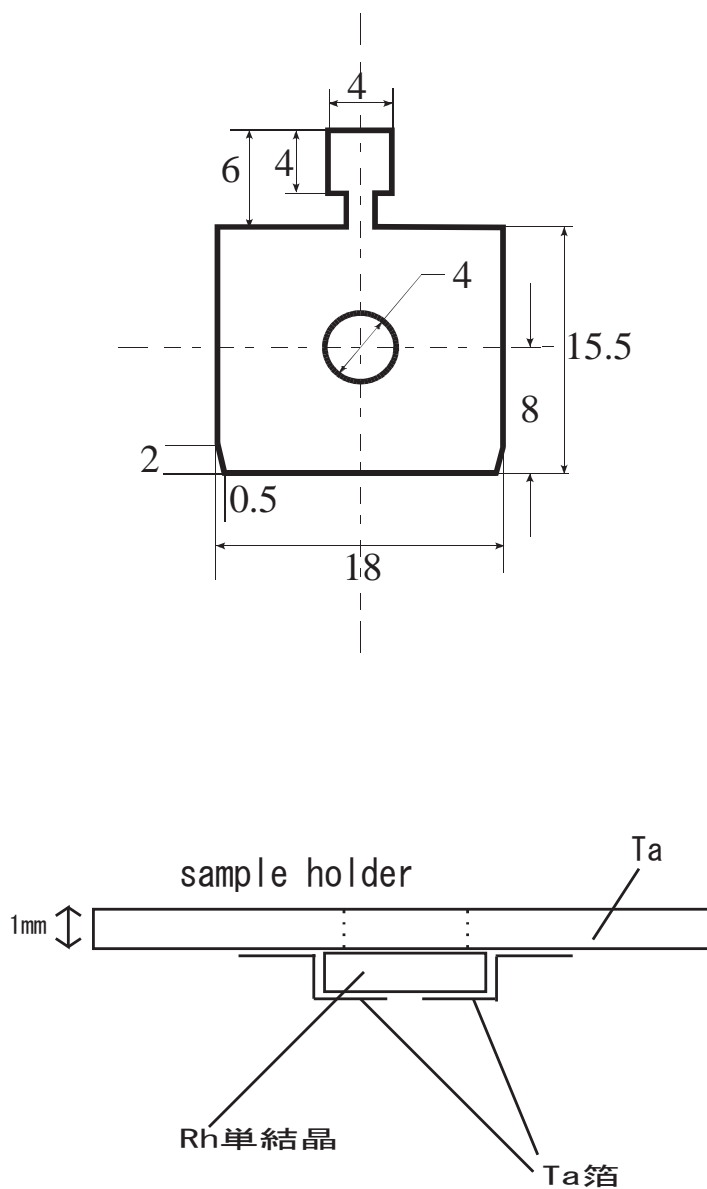


図 3.6: サンプルとサンプルホルダーの図。上図：上から見た図。下図：横から見た図

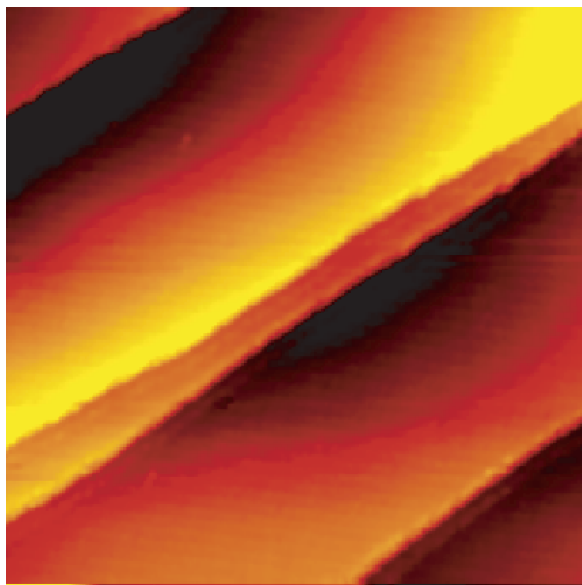


図 3.7: 室温で得られた Rh(111) 清浄表面の STM 像。 $V_t = -110$ mV、 $I_t = -0.21$ nA。 $1000\text{\AA} \times 1000\text{\AA}$

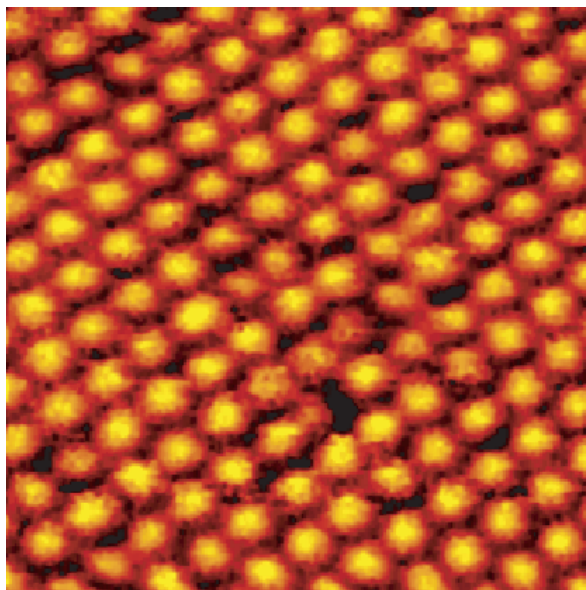


図 3.8: 室温で得られた Rh(111) 清浄表面における原子の STM 像。 $V_t = -55$ mV、 $I_t = -1.29$ nA。 $30\text{\AA} \times 30\text{\AA}$ 。

3.3 冷却実験の手順

真空中で水を Rh(111) に吸着させるには試料を冷却する必要がある (脱離温度 $\sim 175\text{K}$: 図 2.5)。冷却する前にクレードル内部 (図 3.9 参照) に乾燥窒素をフローさせる。これはクレードル内部に凝集した水を除去するために行うもので、クレードル内部に水がある状態で液体窒素をフローさせると水が氷になり膨張し、クレードル内部の管が破裂してリークが起こる可能性があるからである。乾燥窒素を約 1 時間フローさせた後、液体窒素をフローさせ、図 3.4 のアルミブロックを冷却する。そのときの略図を図 3.9 に示す。約 2 時間程度で 80 K 程度まで冷却できる。冷却後クレードルをリリースすると、STM 本体は周りからの輻射等によって徐々に温度が上昇する。そのときのグラフを図 3.10 に示す。このグラフからクレードル分離直後は急速に温度が上昇しているが、120 K 以降は約 8 K/h で上昇することが分かる。

実験は二通りの方法で行った。まず、ひとつは 100 K 程度まで冷えたら 125 K まで Rh(111) 清浄表面を測定し、120 K 程度で D_2O を吸着させ、脱離温度まで測定を行う方法である。この場合基板上を吸着した水分子が拡散をしている温度なので、鮮明な STM 像が得られにくい可能性がある。第 2 の方法では、乾燥窒素フロー後、110 K 程度まで冷却し、135 K になるまで乾燥窒素をフローさせながら待つ。135 K になったら D_2O を吸着させ、80 K 程度まで再度冷却し、その後 STM 測定を開始する。吸着後に 80 K 程度にするため水分子の基板上の拡散はかなり抑えられ、また STM 観察する時間も増える。

なお、 D_2O の真空中への導入はパルスバルブによって行った。背圧は 1.0 torr 程度でパルス幅は 10 ms である。135 K、15 shot で Rh(111) 表面がほぼ覆われた。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)。

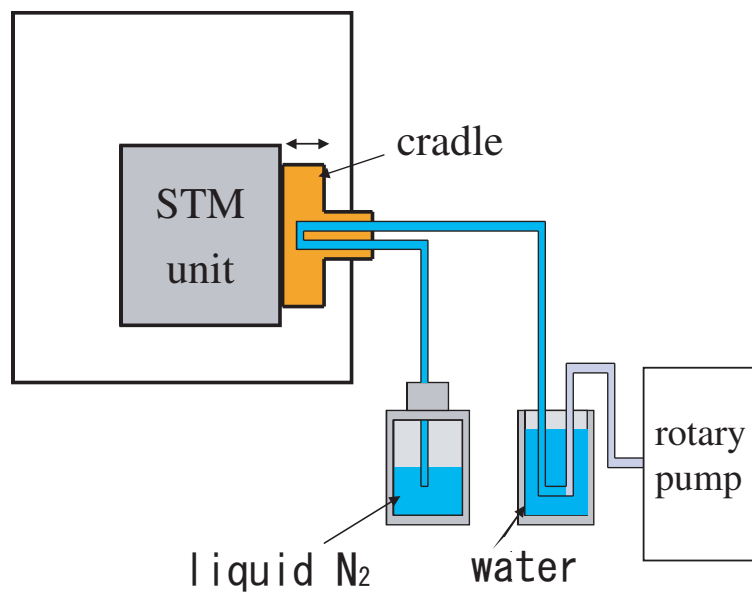


図 3.9: 冷却するときの略図。液体窒素を気体にしてから排気している。

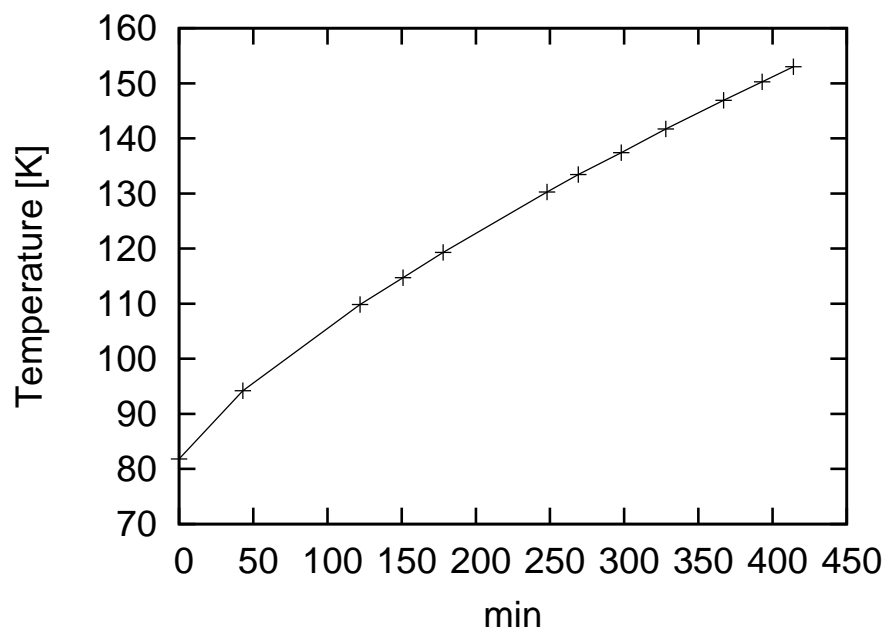


図 3.10: クレードル分離後の温度上昇のグラフ

第4章 実験結果と考察

4.1 Rh(111) 表面における水分子の吸着状態の温度変化

まず、120 K ~ 160 K 程度の温度領域で水分子が Rh(111) でどのような挙動を示すかを記述する。図 4.1 は、様々な温度での D_2O の挙動を示した STM 像である。 D_2O の吸着に利用したガスラインの条件は、背圧 1.0 torr、パルスバルブの開閉時間 10 ms、開閉回数 (shot 数) 4 回で吸着温度は 122 K である。表面の水について、水が凝集して何か構造をもつ場合、これらは氷と呼ぶことができる。したがって今回は表面の水を二次元氷と呼ぶことにする。

図 4.1-(a) は温度が 129 K で得られた STM 像である。この図を見ると、テラスには多数の二次元島が形成されており、各々の二次元島の大きさがほとんど等しいことがわかる。またステップ上部には幅が 10 Å 程度の一次元鎖が形成されている。図 4.1-(b) は温度が 130 K で得られた STM 像である。図 4.1-(a) 同様、ステップ上部には一次元鎖、テラスには多数の二次元島が形成されている。図 4.1-(c) は 140 K で得られた STM 像である。この図では図 4.1-(a),(b) とはかなり異なった構造が現われている。太さが 20 ~ 30 Å 程度の一次元的に成長した二次元氷が基板を覆っている。図 4.1-(d) は 142 K で観測された STM 像である。この図を見ると、テラスに二次元島と図 4.1-(c) で存在していた二次元氷が途切れたような細長い氷の島が存在している。図 4.1-(e) は 146 K での STM 像である。この図より、それまでテラスに存在していた二次元島は脱離したことが分かる。しかしステップには 4.1-(a),(b) で存在した一次元鎖が存在している。

図 4.1 の (b) と (c) の間の変化の過程を得ようと何度か実験を繰り返したが、この温度領域では探針の状態に関わらず一度も鮮明な像が得られなかった。その理由は次のように考えられる。K. P. Stevenson らによると [45]、Pt(111) では 130 K 以下で水を吸着させると、表面にはアモルファス氷が形成される。また 20 K では Rh(111) 表面でもアモルファス氷の存在が確認されている [46] ことから、(a) や (b) はアモルファス状態の二次元氷の可能性が考えられる。アモルファス状態の氷がより安定な (c) のような構造に変化する。つまり、アモルファス状態の

氷からハニカム構造へ相転移したと考えられる。この相転移の過程で水分子が動いているならば、鮮明な STM 像をとることができないのは当然である。

もしくは、図 4.1-(a),(b) を観察した場所は局所的に吸着量が少なかった可能性もある。図 4.1-(a),(b) では吸着量の少ない場所を観測したので、二次元島が観測され、図 4.1-(c) では、偶然吸着量の多い場所を観測したため、水が Rh(111) を覆っているように観測されたとも考えられる。

また図 4.1(c)-(d) 間も鮮明な像は得られなかった。これは次のように考えられる。(c) ではほぼ一層覆う程度の被覆率であるのに対し、(d) では (c) に比べ明らかに被覆率が低くなっている。そのため (c)-(d) 間に多くの水分子が脱離したと考えられる。Rh(111) 表面から脱離した水分子のいくつかは探針に吸着し、探針の状態を一時的に悪化させる。ゆえに (c)-(d) 間は鮮明な像をとることが困難になる。

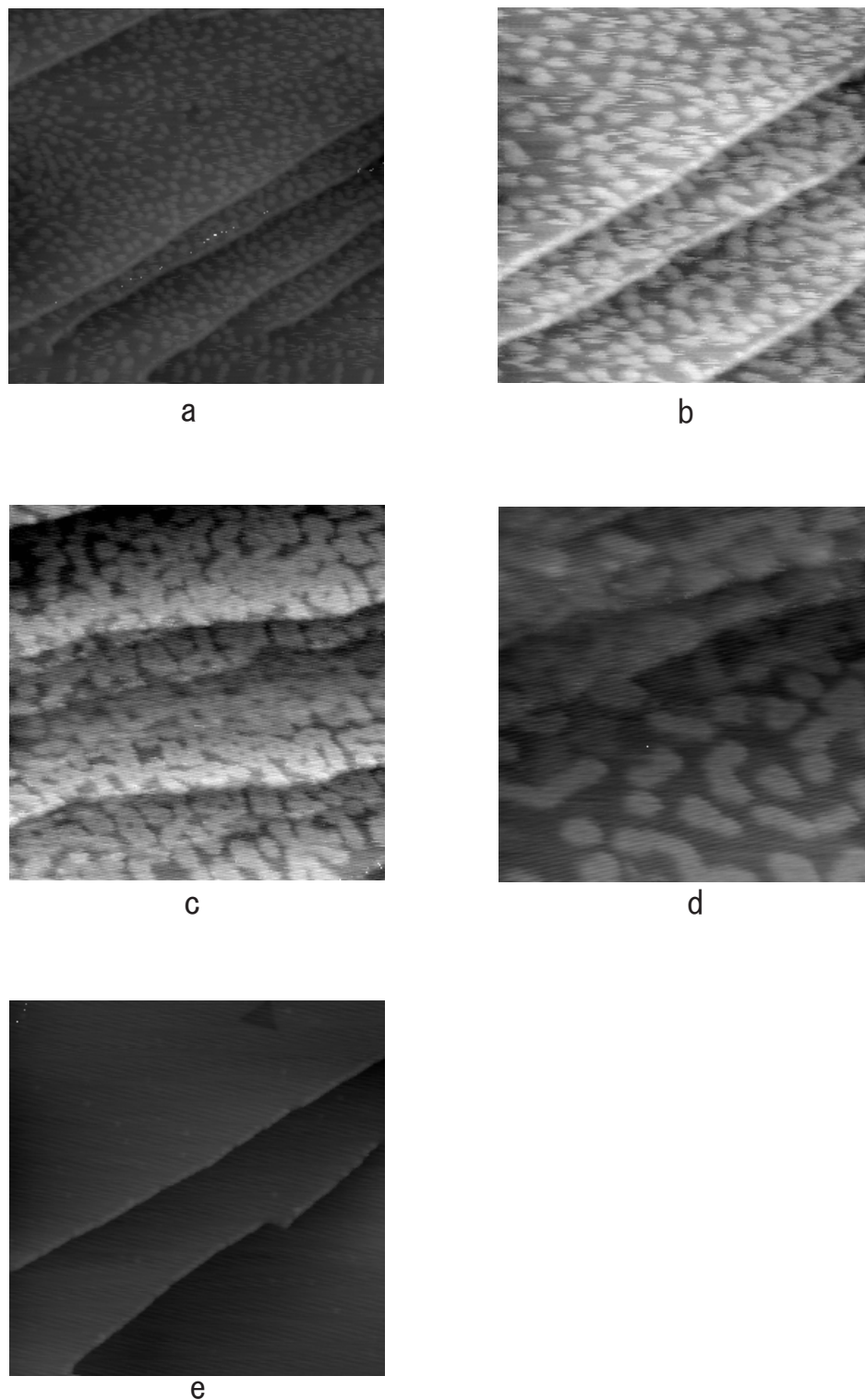


図 4.1: Rh(111) 上での水分子クラスターのふるまい。shot 数 4 回、吸着温度 122 K。(a) $T = 129$ K, $I_t = 0.51$ nA, $V_t = 1.25$ V. $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$ (b) $T = 130$ K, $I_t = 0.29$ nA, $V_t = 1.25$ V. $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$ (c) $T = 140$ K, $I_t = 0.31$ nA, $V_t = 0.625$ V. $500 \text{ \AA} \times 500 \text{ \AA}$ (d) $T = 142$ K, $I_t = 0.16$ nA, $V_t = 1.25$ V. $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ (e) $T = 146$ K, $I_t = 0.37$ nA, $V_t = 1.05$ V. $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$

4.2 ステップ上部の一次元鎖

図 4.1 で確認されたステップに吸着した水分子の一次元鎖について述べる。図 4.1 において、テラスに存在していた二次元島が脱離した後もステップには水が吸着していたことから、ステップの方がテラスより水分子と基板の吸着エネルギーが大きいと考えられる。Pt(111) でも同様の結果が M. Morgenstern らによって報告されている [47]。彼らによるとステップには Smoluchowski 効果 [48] による dipole が生じていて、そのためテラスにくらべ水分子と基板との結合エネルギーが約 20 % 大きくなる。一般に金属にステップがあるとき、ステップ上部からステップ下部へ電荷移動が起こると考えられている。これが Smoluchowski 効果 [48] である。水分子が金属表面に化学吸着するとき、酸素原子の非共有電子対が金属へ配位する (第 1.1 節参照)。ステップ上部では電子がより不足した状態なので、水分子が吸着しやすくなり、結果として吸着エネルギーがより大きくなったと考えられる。このステップに吸着した水分子はサンプルの温度が 160 K でも残っており、ステップでの水と基板の結合の強さを示唆している。

図 4.2 はステップの一次元鎖の幅を見積もるために (a) の矢印の部分でラインプロファイルをとった図である。図 4.2 を見るとステップの一次元鎖の幅は 20 Å 程度あると分かる。

ステップの一次元鎖の構造モデルについては、S. Meng らによって提案されている [49]。彼らによると、Pt(322) 表面において第一原理計算を行い、基板に平行に吸着した水分子がジグザグな一次元鎖を形成するというモデルである。水分子の一つの OH は一次元鎖に寄与し、もう一方の OH はテラス側かステップ側を向く。このモデルではステップの一次元鎖の幅は、数 Å となる。しかし図 4.2 を見るとステップに吸着した一次元鎖は数十 Å 程度あり、Pt(111) とは異なった吸着構造をもつと考えられる。より分解能の高い STM 像が得られれば、微視的構造が解明されるであろう。

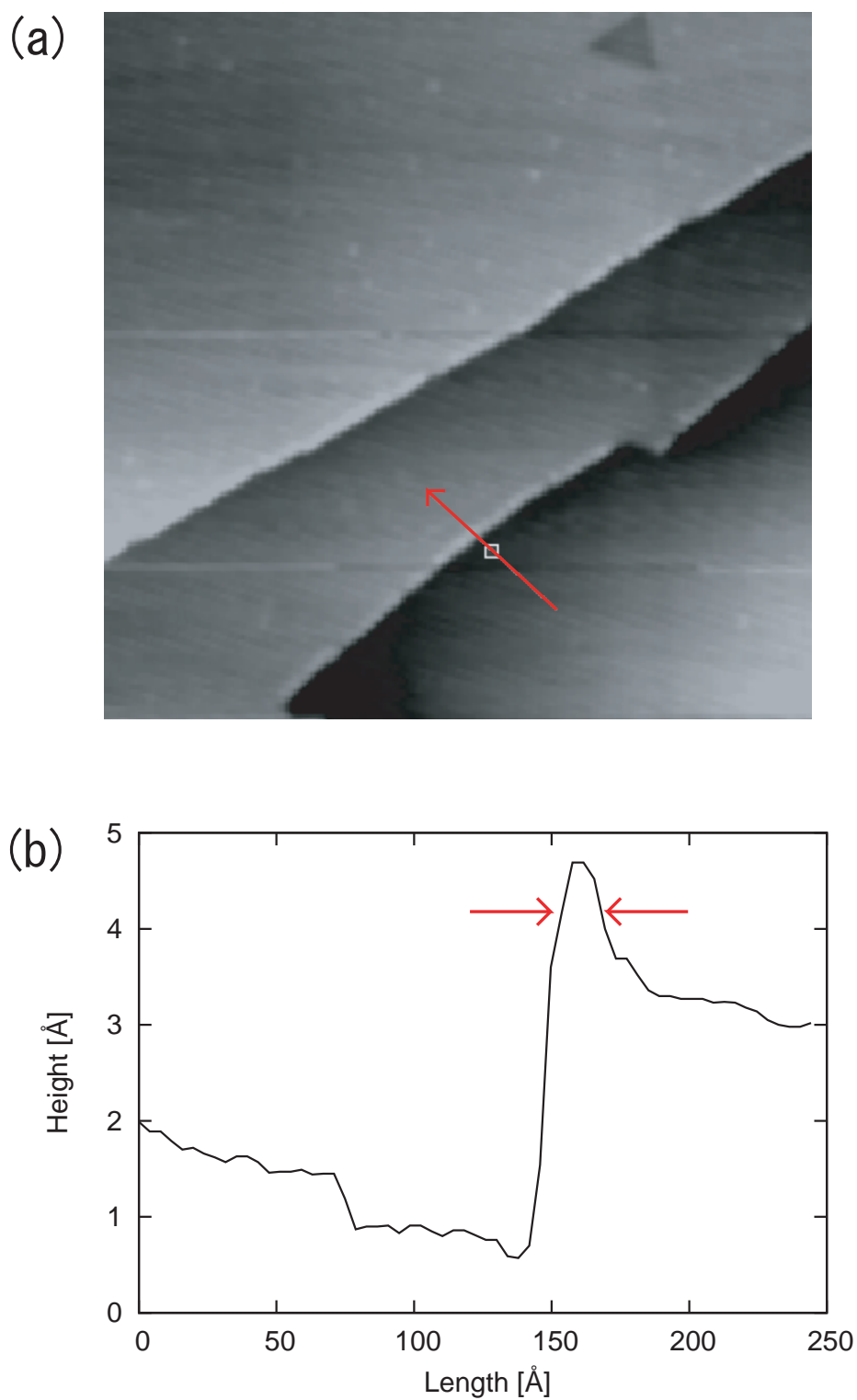


図 4.2: (a) ステップに吸着した水分子の STM 像。T = 146 K, $I_t = 0.38$ nA, $V_t = 1.05$ V. $1000 \text{ Å} \times 1000 \text{ Å}$. (b) (a) において矢印部分のラインスキャン。

4.3 Rh(111) における低被覆率での水の吸着構造

4.3.1 二次元島の大きさの分布

初期吸着量 (shot 数) 等によって多少左右されるが、140 K 以上では多くの二次元島が観測された。その典型的な STM 像をいくつか図 4.3 に記す。それぞれの被覆率は (a) $\theta \sim 0.06$ 、(b) $\theta \sim 0.13$ 、(c) $\theta \sim 0.20$ 、(d) $\theta \sim 0.27$ である。これらの STM 像を見る限り、被覆率が増えても、二次元島はある大きさまでしか成長していないことが分かる。また被覆率が増加すると数個二次元島がつながったような大きさの二次元島が現れ始めることが分かる。そこで二次元島の大きさについて定量的に議論できるように、各々の STM 像で二次元島の大きさの分布を測定した。それを図 4.4、図 4.5 に示す。図 4.4、図 4.5 は、ある二次元島に対して、それと面積の等しい円を考え、その直径を横軸とし、縦軸を頻度としてプロットしたものである。図 4.4-(a) によると直径が 26 ~ 28 Å 程度の二次元島が多く存在しているが、それ以外の大きさの二次元島は非常に少ないことが分かる。図 4.4-(b) では直径が 26 Å 程度の二次元島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 4.5-(c) でも同様であるが、(c) では直径の大きい二次元島が現れ始めている。これは 25 Å 程度の大きさの二次元島が数個つながった状態に対応している。図 4.5-(d) では 30 Å 程度の二次元島が多く存在していることが分かる。また (c) 同様、二次元島が連結した構造も存在している。

以上のことから、被覆率が増加しても、二次元島の大きさは、あまり変化していないが、二次元島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 ~ 30 Å の二次元島がつながり始めることが見て取れる。

二次元島の大きさが被覆率に依存せずにある大きさまでしか成長しないことを確かめるために、様々な STM 像において二次元島の平均の大きさと被覆率を求めた。被覆率を横軸にし、二次元島の平均の大きさを縦軸にしてプロットしたグラフを図 4.6 に示す。図 4.6 をみると被覆率が増加するに従って二次元島の平均の大きさは少し大きくなる傾向があるものの、はっきりした被覆率依存性は読み取れないことがわかる。やはり個々の二次元島は直径 25 ~ 30 Å 程度までしか成長していない。

LEED の結果 [25] では、被覆率が増加すると、(1/3,1/3) スポットの強度は大きくなるがスポット幅は $\theta = 0.35$ で最小値 (最もシャープ) になり、 $\theta = 1$ になるまでほとんど変化しない。このスポット幅の縮小が、図 4.6 において二次元島の大きさが、被覆率の増加により若干大き

くなることに対応していると考えられる。しかし、その変化は小さく、直径約 25 ~ 30 Å の二次元島が形成されており、LEED と STM の結果は矛盾していないことが分かる。

IRAS の結果 [25] では、二次元島の縁にいる水分子由来のピーク (2964 cm^{-1}) 強度は被覆率が $\theta \sim 0.2$ になるまで、ほぼ線形に増加し ($\propto \theta^{0.95}$)、 $\theta \sim 0.2$ 以降ピークが減少する。これは、本 STM 実験から次のように解釈できる。二次元島は決まった大きさ 25 ~ 30 Å までしか成長できない。また、被覆率を大きくしていくと、25 ~ 30 Å の二次元島の数が増える。決まった大きさの二次元島の数が増加することは、縁にいる水分子の数が、被覆率に関して線形に増加することに対応する。さらに被覆率が増加すると、二次元島は繋がり始める。このため、縁にいる水分子は被覆率に関して減少することになる。ゆえに二次元島の縁にいる水分子の数は、 $\theta \sim 0.2$ まで被覆率に関してほぼ線形に増え、 θ が 0.2 より大きくなると減少すると考えられる。よって、本 STM の結果によって IRAS の結果を説明することが可能となった。

次に、大きさの分布は温度上昇によってどのようにふるまうかについて述べる。大きさの分布をとった STM 像は、図 4.7 に示し、大きさの分布を図 4.8、図 4.9 に示す。図 4.8-(a),(b) を見ると 24 ~ 26 Å にピークがあるのがわかる。一方、図 4.9-(c),(d) では、ピークは 20 Å 以下にあるのがわかる。これより温度が上昇すると二次元島の縁から水分子が脱離し、二次元島は小さくなることが分かる。

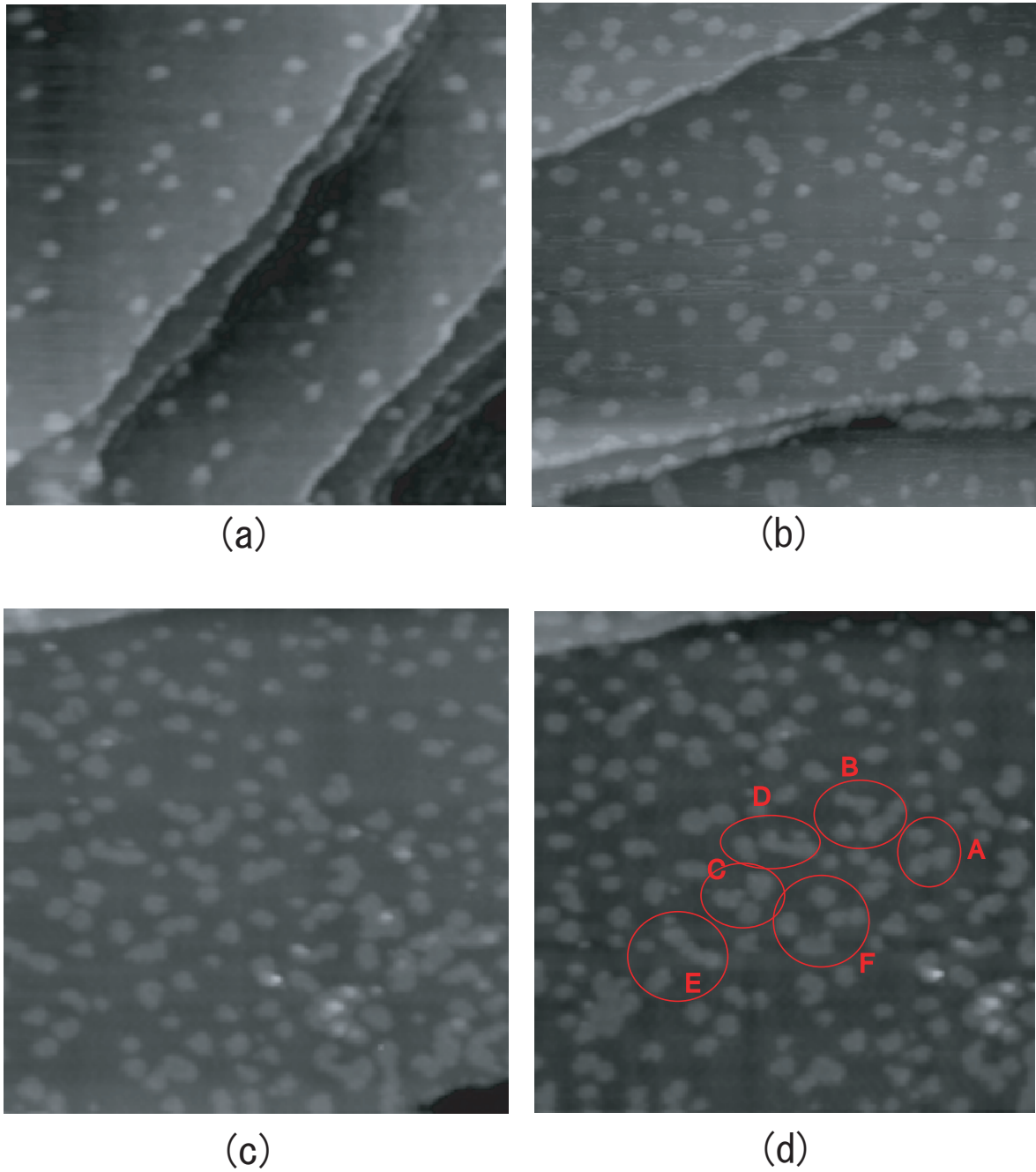


図 4.3: 様々な被覆率での二次元島のSTM像。(a) $T = 142$ K, $I_t = 0.140$ nA, $V_t = 743$ mV, $700 \text{ \AA} \times 700 \text{ \AA}$, $\theta \sim 0.06$ 。(b) $T = 153$ K, $I_t = 0.120$ nA, $V_t = 1.07$ V, $700 \text{ \AA} \times 700 \text{ \AA}$, $\theta \sim 0.13$ 。(c) $T = 151$ K, $I_t = 0.330$ nA, $V_t = 526$ mV, $700 \text{ \AA} \times 700 \text{ \AA}$, $\theta \sim 0.20$ 。(d) $T = 151$ K, $I_t = 0.290$ nA, $V_t = 526$ mV, $700 \text{ \AA} \times 700 \text{ \AA}$, $\theta \sim 0.27$ 。(d) の (A) ~ (F) は図 4.10 ~ 図 4.15 に対応。

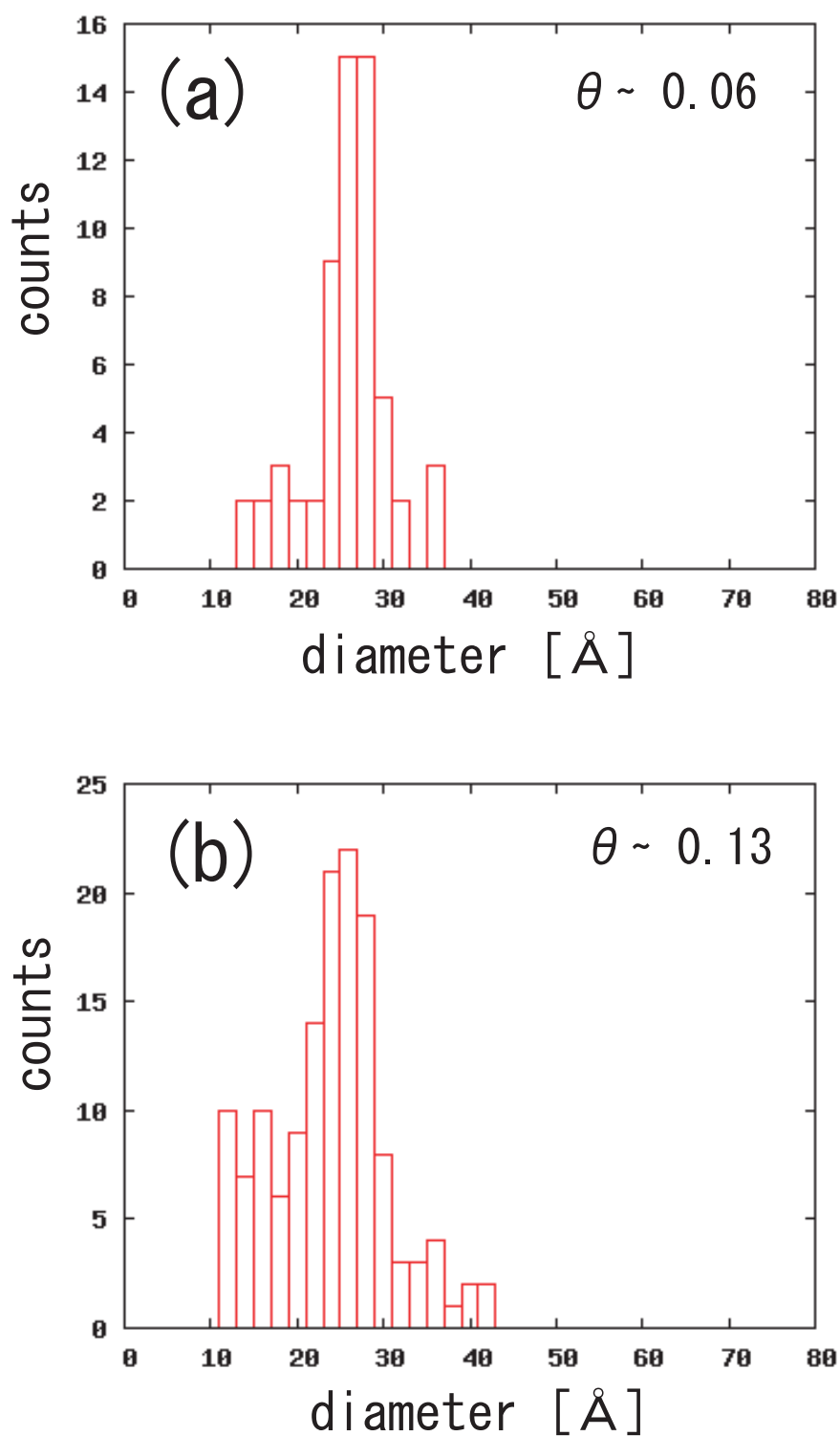


図 4.4: 図 4.3 の二次元島の大きさの分布。(a) 図 4.3 の (a) の二次元島の大きさの分布に対応。(b) も同様。

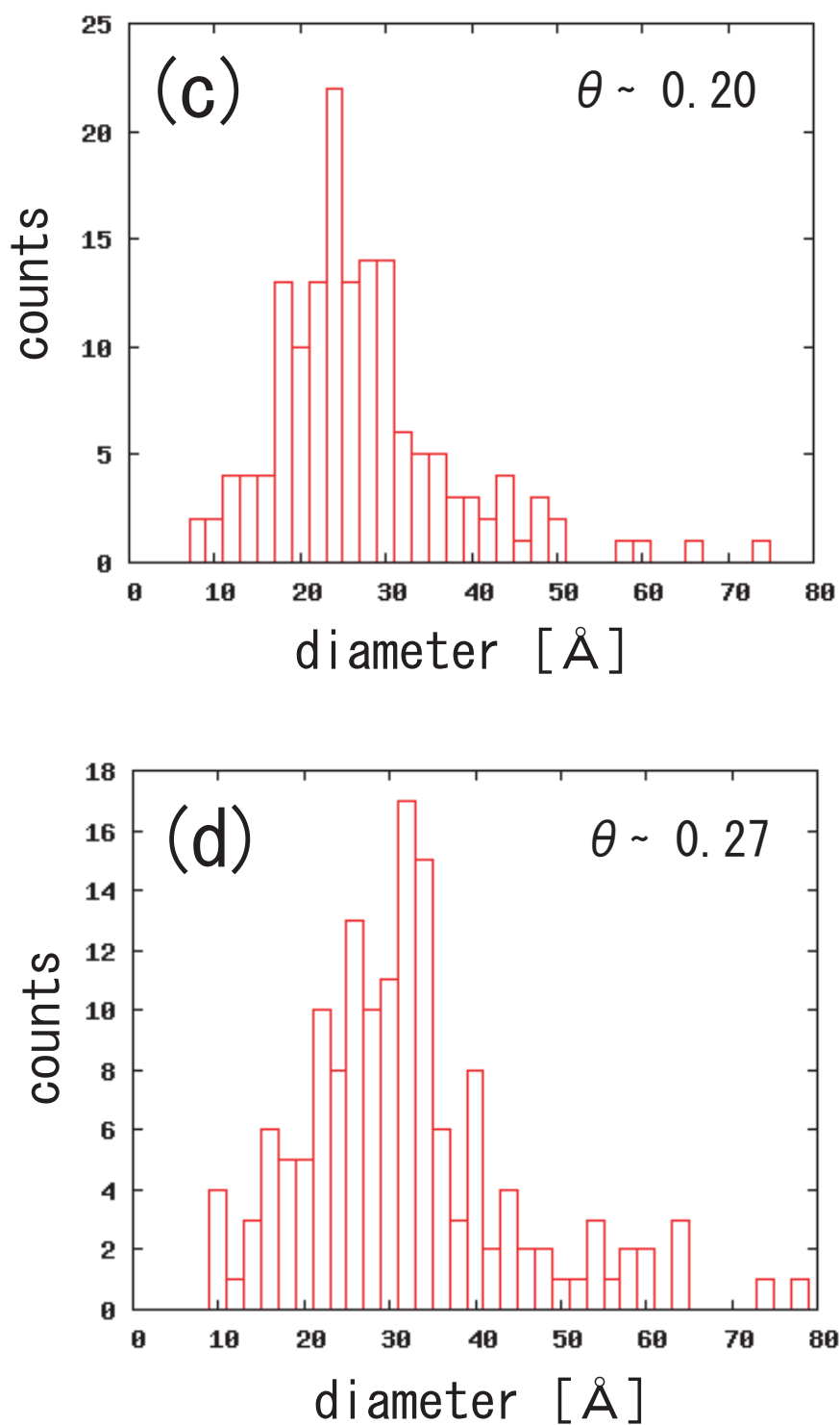


図 4.5: 図 4.3 の二次元島の大きさの分布。(c) 図 4.3 の (c) の二次元島の大きさの分布に対応。(d) も同様。

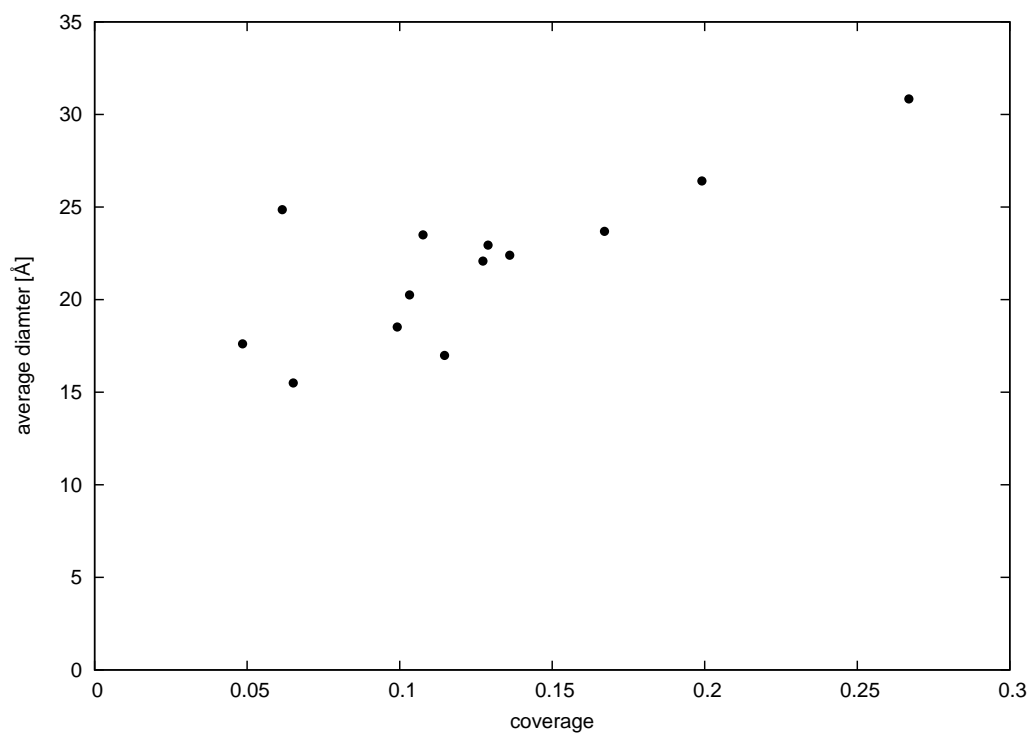


図 4.6: 被覆率と二次元島の平均の大きさの関係。

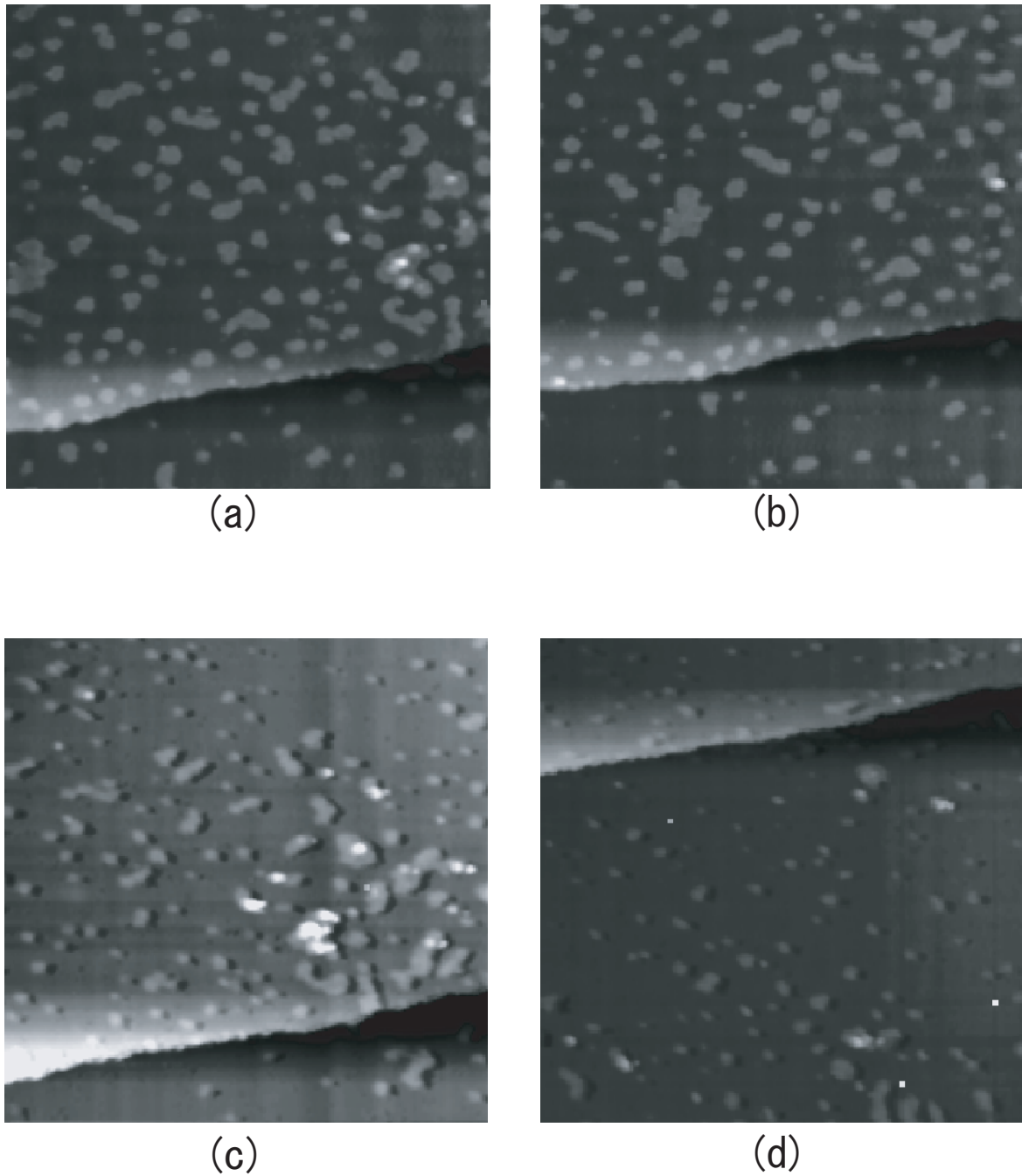


図 4.7: 温度の上昇によって二次元島の変化を表した STM 像。 (a) $T = 153$ K, $I_t = 0.310$ nA, $V_t = 526$ mV, $700 \text{ \AA} \times 700 \text{ \AA}$, $\theta \sim 0.17$ 。 (b) $T = 156$ K, $I_t = 0.330$ nA, $V_t = 526$ mV, $700 \text{ \AA} \times 700 \text{ \AA}$, $\theta \sim 0.13$ 。 (c) $T = 165$ K, $I_t = 0.170$ nA, $V_t = 313$ mV, $700 \text{ \AA} \times 700 \text{ \AA}$, $\theta \sim 0.10$ 。 (d) $T = 168$ K, $I_t = 0.220$ nA, $V_t = 313$ mV, $700 \text{ \AA} \times 700 \text{ \AA}$, $\theta \sim 0.07$ 。

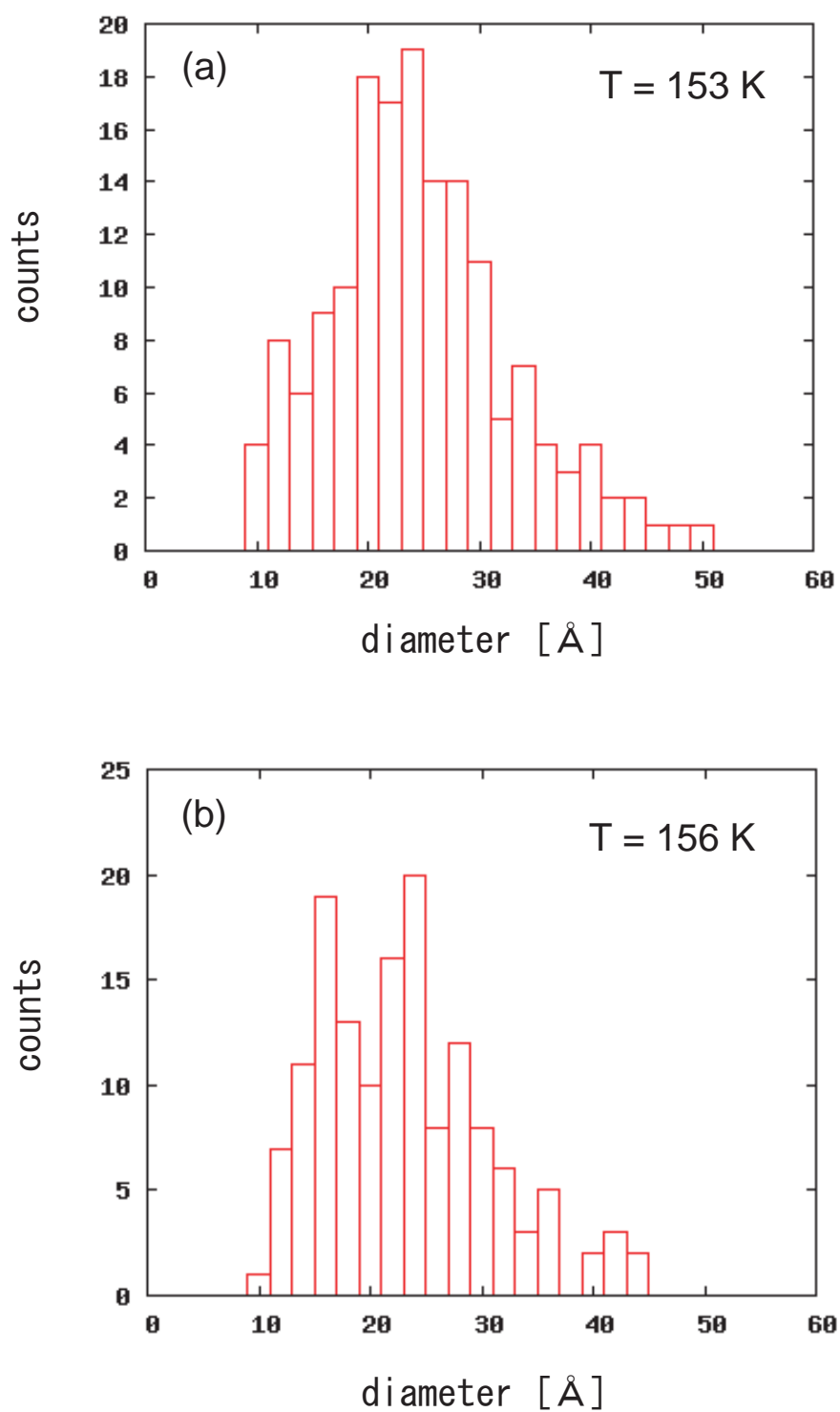


図 4.8: 図 4.7 の二次元島の大きさの分布。(a) 図 4.7 の (a) の二次元島の大きさの分布に対応。(b) も同様。

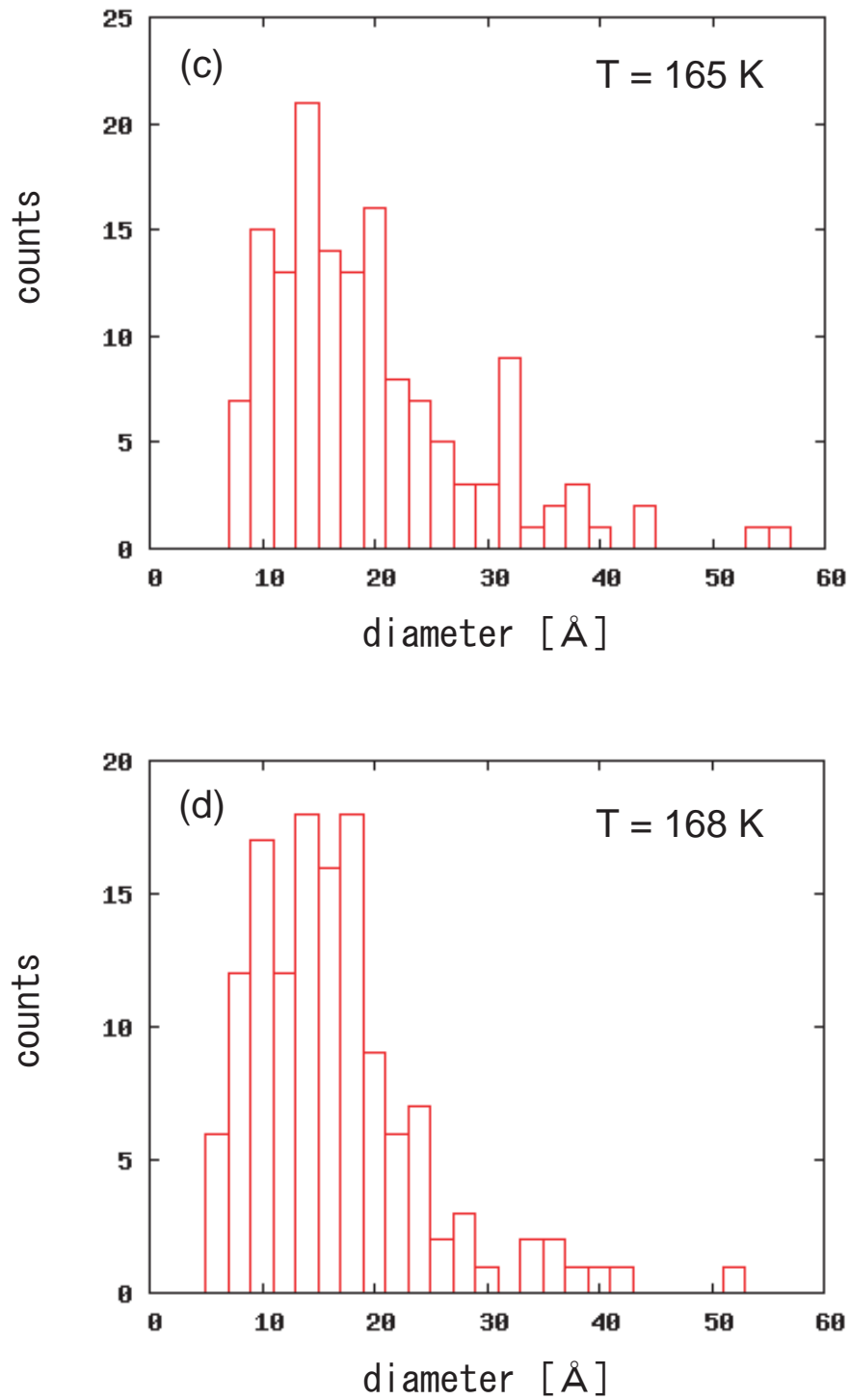


図 4.9: 図 4.7 の二次元島の大きさの分布。(c) 図 4.7 の (c) の二次元島の大きさの分布に対応。(d) も同様。

4.3.2 個々の二次元島の温度変化

個々の二次元島の挙動について考察するために、個々の二次元島の変化を追跡した。追跡した二次元島は図 4.3-(d) にある (A) ~ (F) である。その結果を図 4.10 ~ 図 4.15 に記す。図 4.10 を見ると、151 K ~ 153 K では (a) は二次元島が二つつながったような形をしているが、約 158 K からひとつの大きい二次元島に変化している。また温度が上がるにつれ、a,b とともに微妙に形を変えながら小さくなっている。図 4.11 を見ると、直径約 25 Å の二次元島が、a は 3 個、b は 2 個つながったような形をしている。151 K ~ 152 K では a と b はつながったり離れたりしているが、157 K 程度では完全に離れている。a、b、c とともに温度の上昇とともに、微妙に形を変えながら小さくなっていくが、これら三つの位置関係はほとんど変わっていない。図 4.12 から、温度の上昇とともに a、b、c は形を変えながら小さくなっており個々の二次元島は同じ位置にいることが分かる。図 4.12 では、a、b が繋がったり離れたりする様子が分かる。151 K で離れていた a、b は、152 K 付近で繋がりがけるが、153 K 付近では完全に離れている。それまで離れていた a、b は 160 K 付近では完全に繋がっており、その後は繋がったままになっている。図 4.13-a,b の場合も温度とともに小さくなっていく。図 4.14 を見ると、151 K で a のとなりにあった二次元島がなくなっている。また a は約 25 Å の二次元島が 2 ~ 3 個繋がったような形をしているが、温度が上がるとともに少しずつ形を変えながら小さくなっていき、164 K 付近で a は完全に 2 個の二次元島に分裂していることが分かる。b についても温度上昇とともに小さくなっていることがわかる。図 4.15 についても温度上昇とともに小さくなっていくが、a、b、c、d の位置関係はほとんど変化していないのが読み取れる。

これら二次元島が少しずつ形を変えるように見えるのは、Rh(111) 表面を拡散している水分子が存在していることで説明できる [43]。この表面拡散している水分子が一時的に二次元島に付いたり離れたりすることによって、二次元島が結合したり分離したりしているように見えると考えられる。

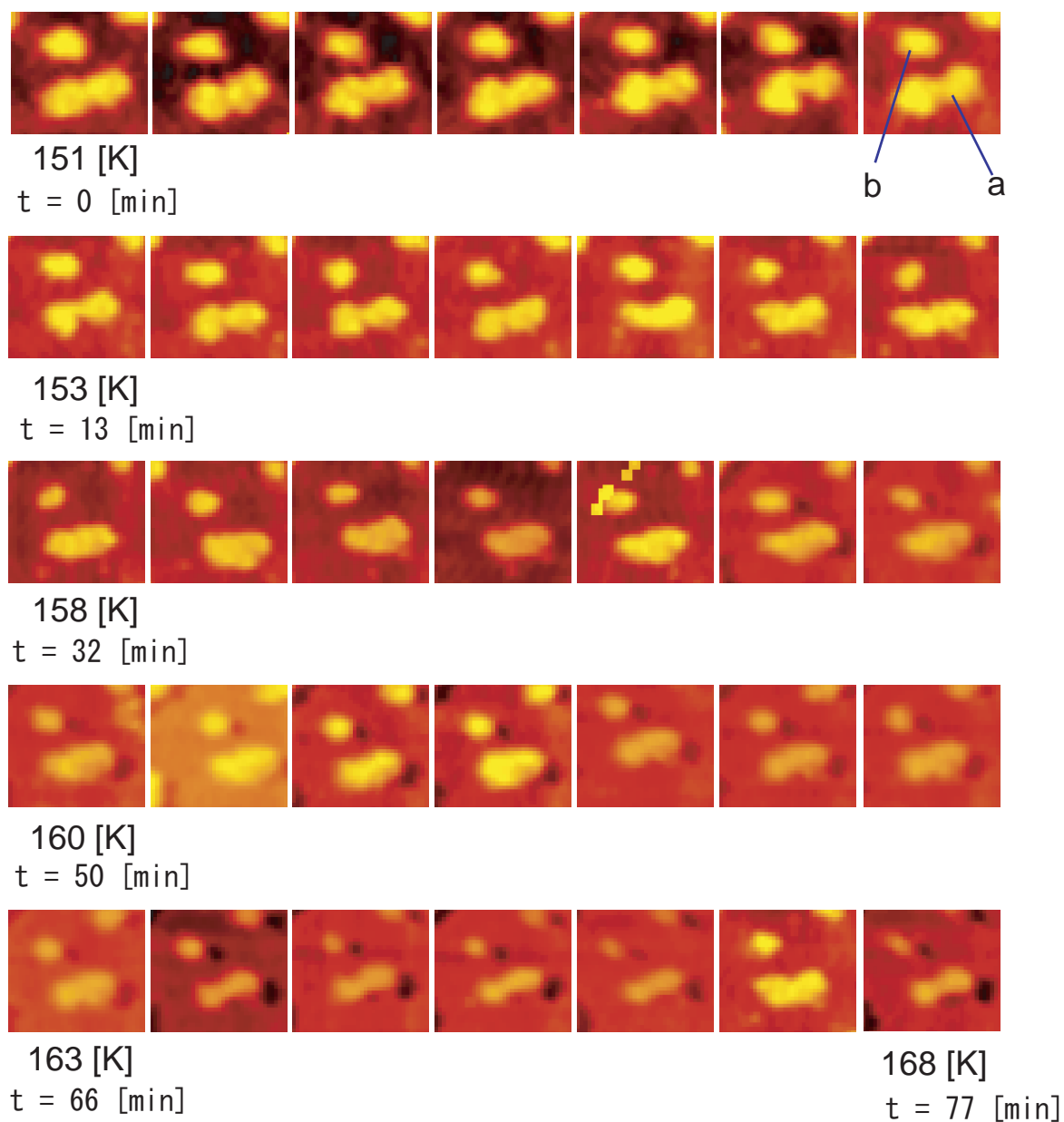


図 4.10: 図 4.3-(d) において、(A) の二次元島を追跡した図。一コマの大きさは、 $100 \text{ \AA} \times 90 \text{ \AA}$ 。

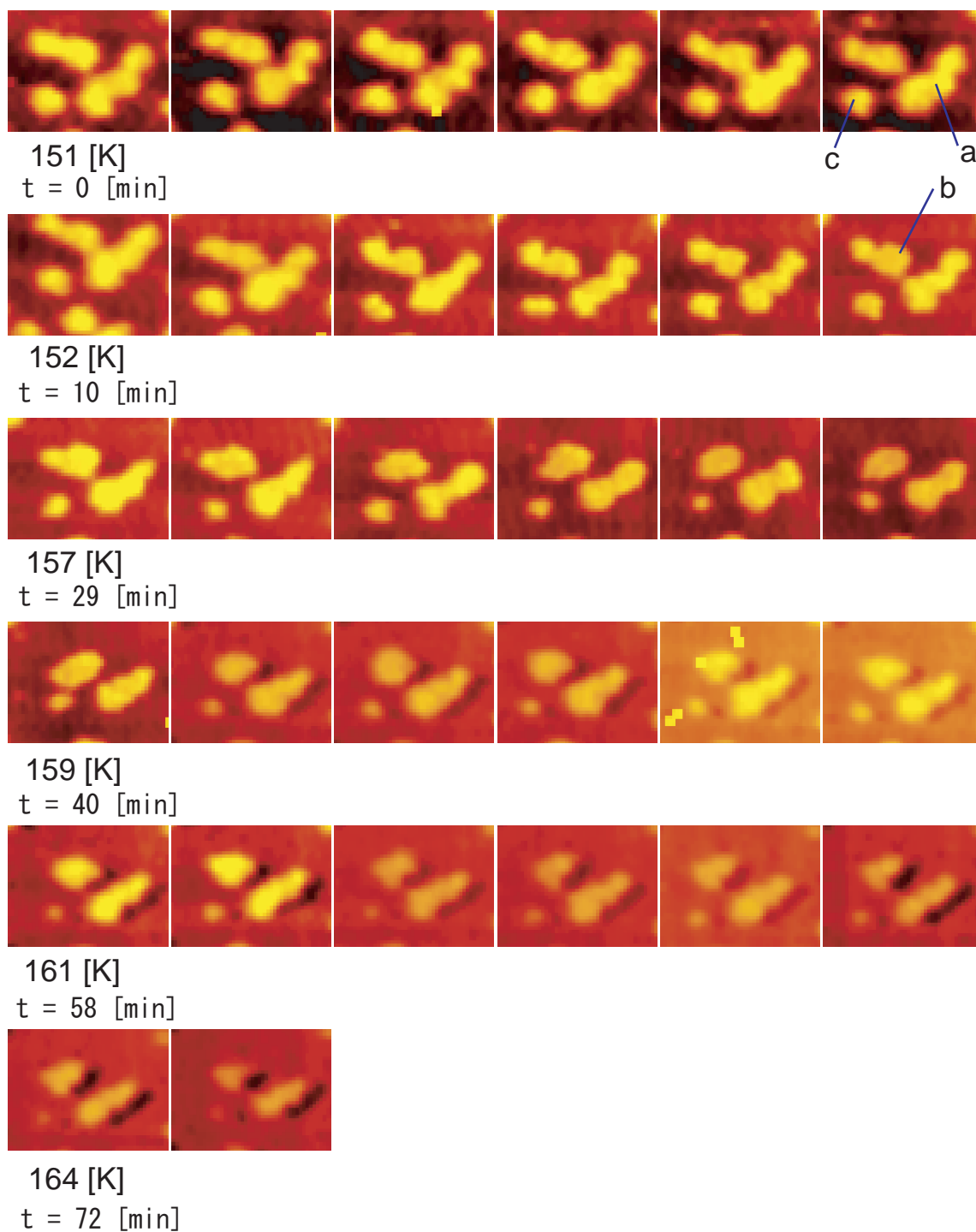


図 4.11: 図 4.3-(d) において、(B) の二次元島を追跡した図。一コマの大きさは、 $127 \text{ \AA} \times 94 \text{ \AA}$ 。

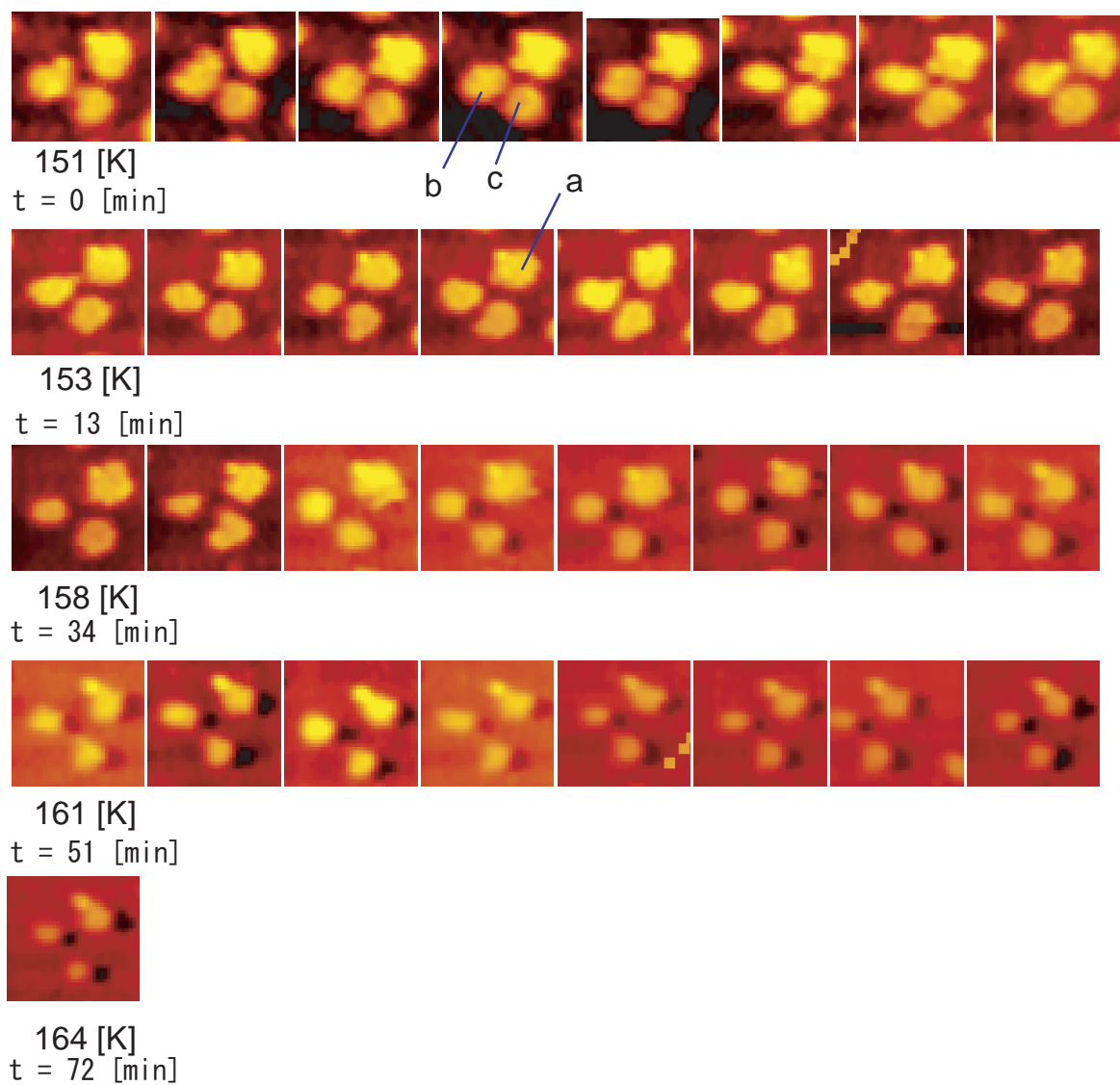


図 4.12: 図 4.3-(d) において、(C) の二次元島を追跡した図。一コマの大きさは、 $101 \text{ \AA} \times 94 \text{ \AA}$ 。

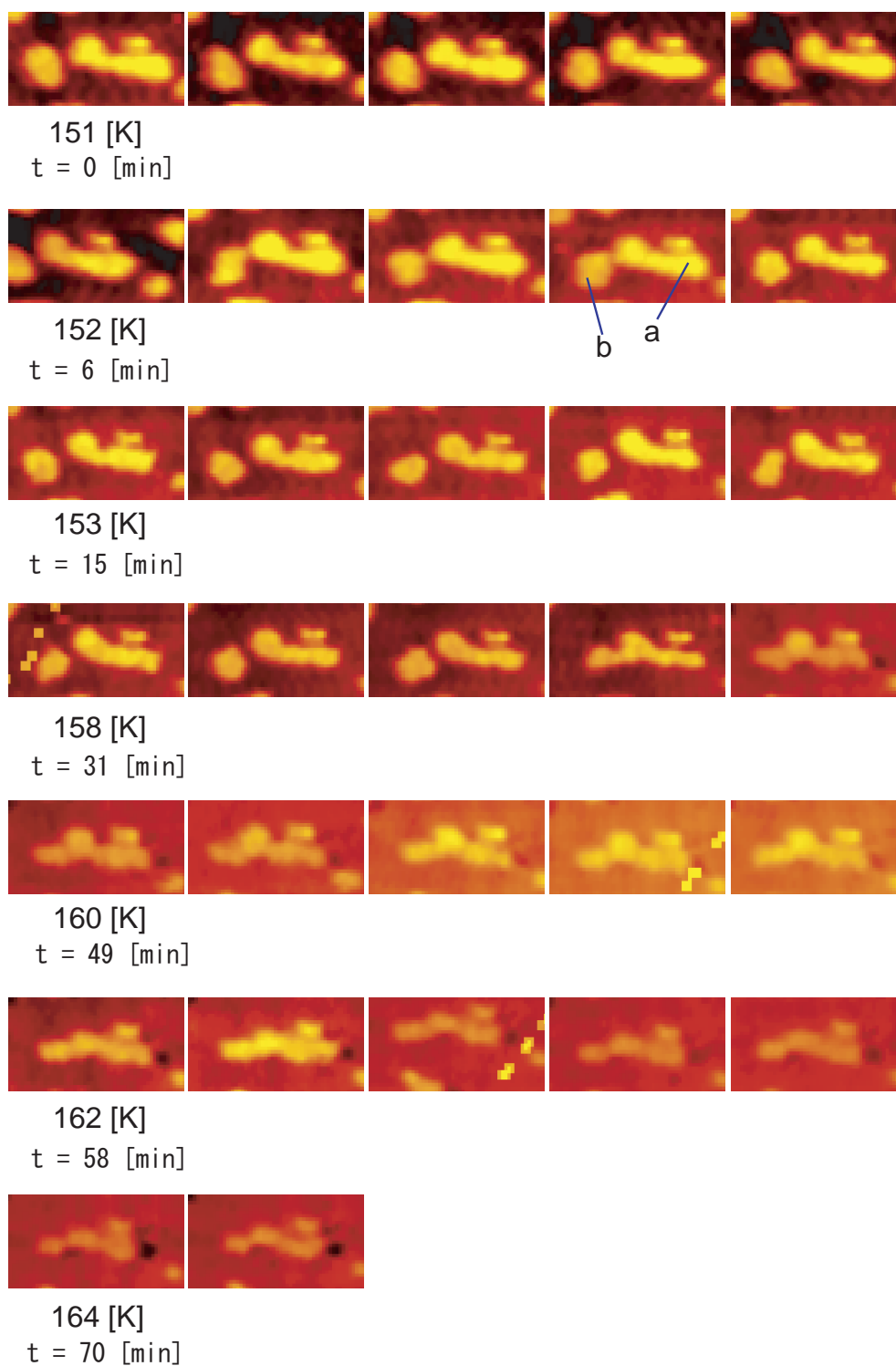


図 4.13: 図 4.3-(d) において、(D) の二次元島を追跡した図。一コマの大きさは、 $144 \text{ \AA} \times 80 \text{ \AA}$ 。

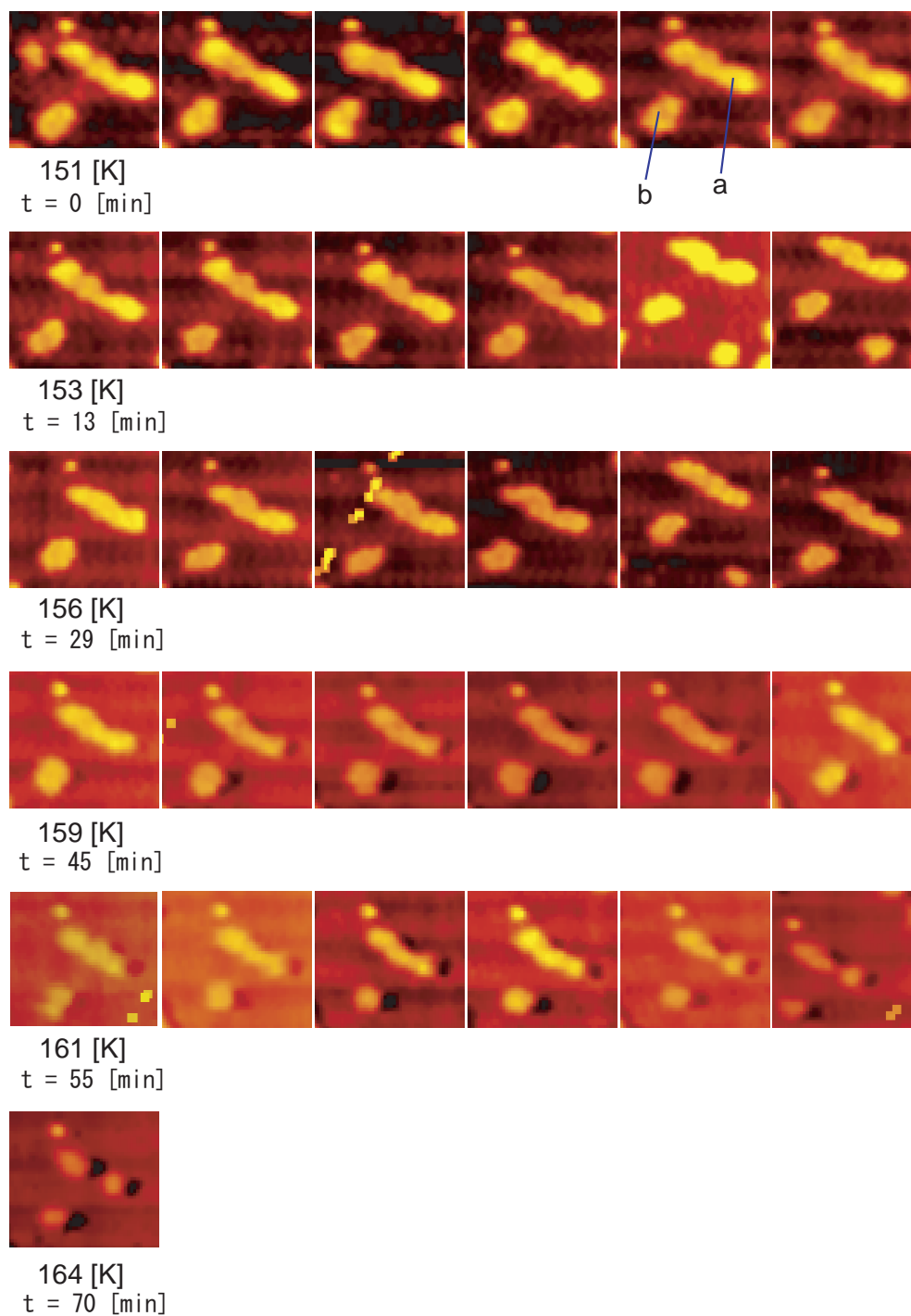


図 4.14: 図 4.3-(d) において、(E) の二次元島を追跡した図。一コマの大きさは、 $130 \text{ \AA} \times 119 \text{ \AA}$ 。

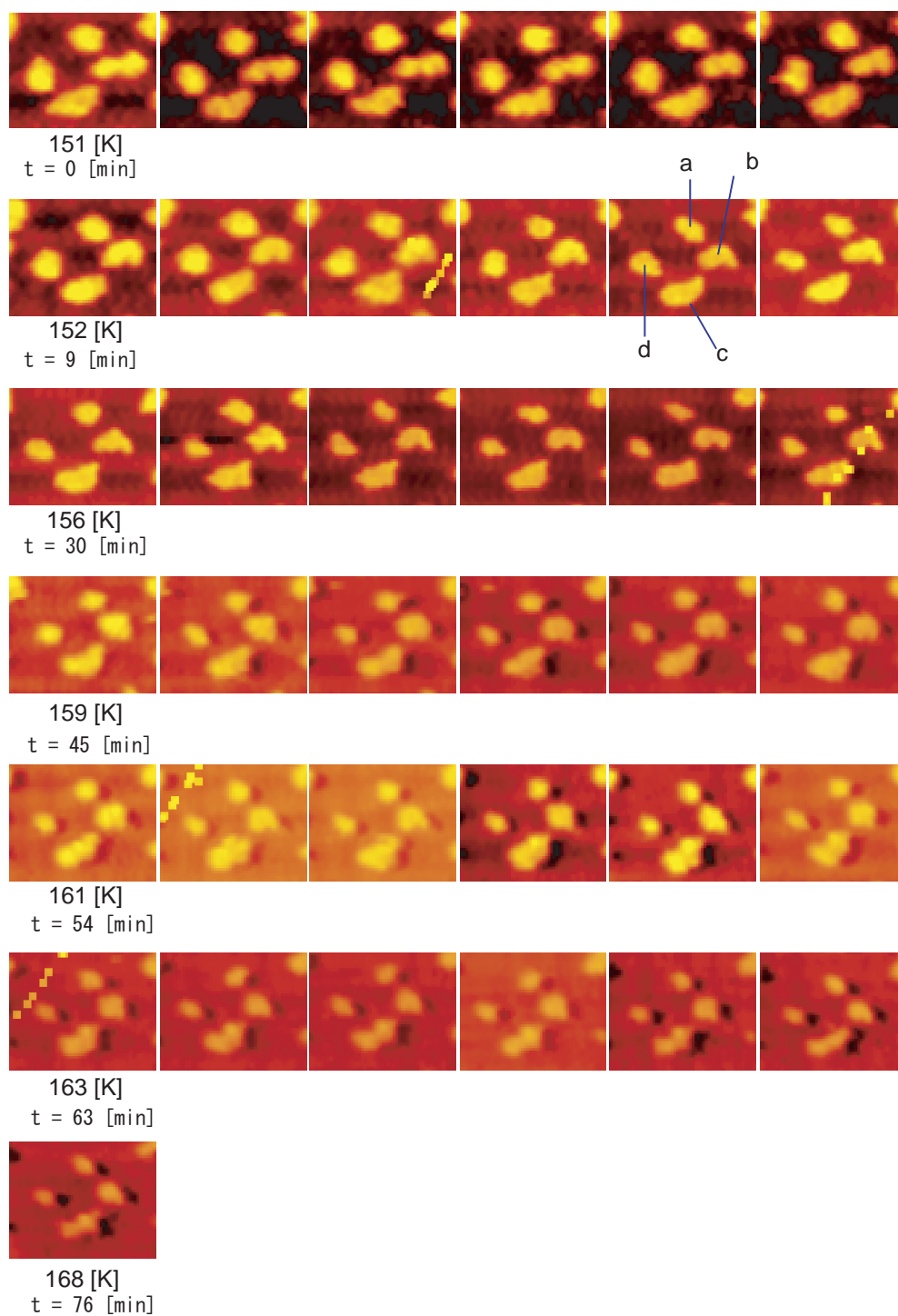


図 4.15: 図 4.3-(d) において、(F) の二次元島を追跡した図。一コマの大きさは、 $150 \text{ \AA} \times 119 \text{ \AA}$ 。

4.3.3 二次元島の動径分布関数

二次元島が 25 Å 程度までしか成長していない理由として、二次元島間に何かしらの相互作用があるのではないかと考えた。この温度領域 (140 K) では、水分子の表面拡散が起こっている。それゆえその拡散している水分子を介して二次元島間に見かけ上の相互作用が働くと予想できる。そこで図 4.3-(a~d) の各々の STM 像について二次元島の動径分布関数 $g(r)$ を求めた。その結果を図 4.16、図 4.17 に示す。図 4.16-(a) では被覆率が小さい、すなわち二次元島の数が少ないため、ノイズの振幅が大きい。横軸である距離が大きくなるにつれ、 $g(r)$ は 1 に近づいていることが分かる。図 4.16-(b)、図 4.17-(c),(d) と被覆率が増加しても基本的におよそ 30 Å から立ち上がり、振動しながら 1 に近づいており、図 4.16-(a) と同様の挙動を示すことが分かる。

図 4.16-(a),(b)、図 4.17-(c),(d) のいずれの場合も、分布の刻み幅 (横軸) を変えると振動の周期が変わることから、これらの振動は相互作用に起因するものではなく、少数のデータによるノイズであると考えられる。一般論として、動径分布関数は粒子の感じるポテンシャルの極小のところに鋭いピークをもつことになる [50]。しかし今回そうした明瞭なピークは得られていない。つまり、図 4.16、図 4.17 によると、二次元島同士ははっきりしたポテンシャルを感じていない、さらに刻み幅に関係なく振動していないことから、二次元島間の相互作用はない、もしくはあったとしても非常に弱いと考えることができる。

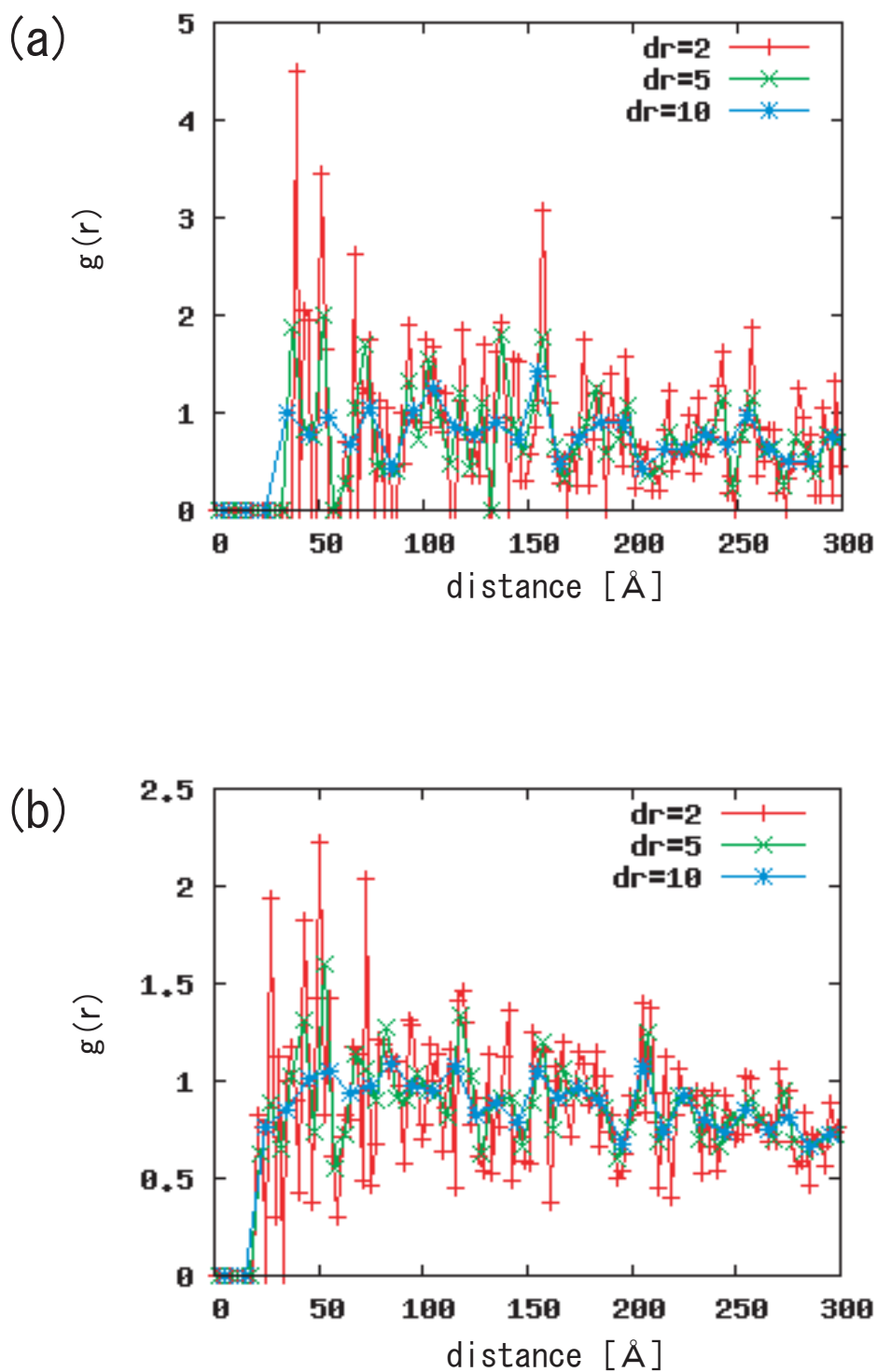


図 4.16: 二次元島の動径分布関数。dr は刻み幅であり、2、5、10 Å ととった。(a) 図 4.3-(a) における動径分布関数。(b) も同様。

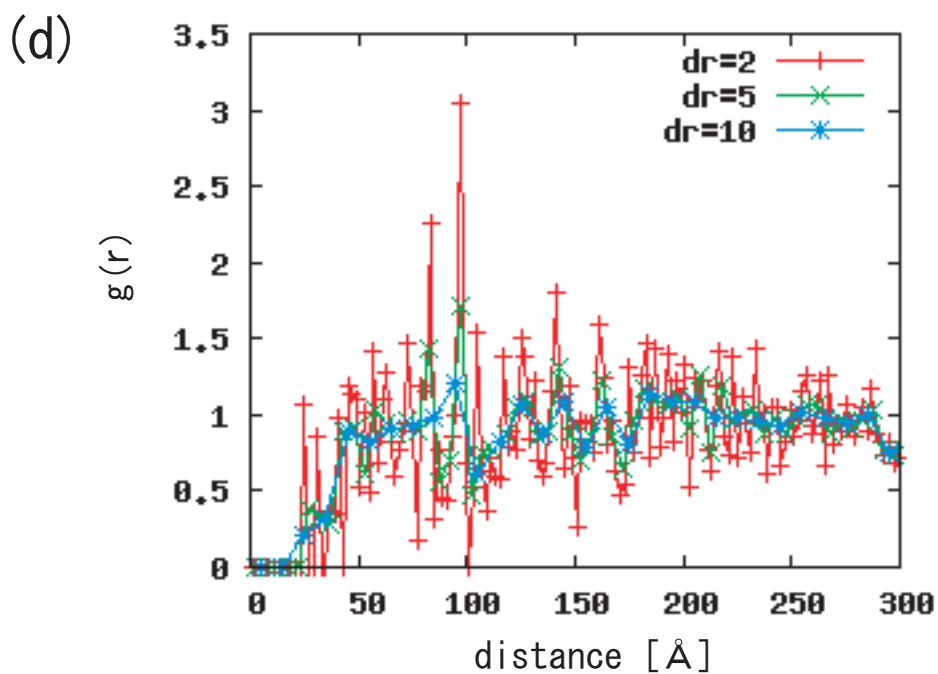
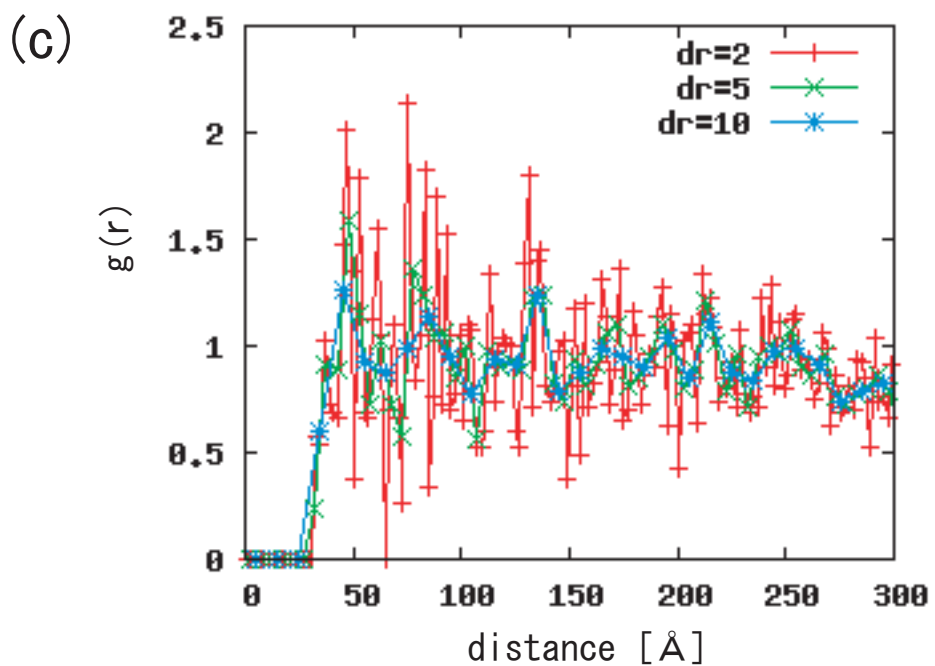


図 4.17: 二次元島の動径分布関数。dr は刻み幅であり、2、5、10 Å ととった。(c) 図 4.3-(c) における動径分布関数。(d) も同様。

4.3.4 二次元島の内部構造

二次元島の内部構造について述べる。第 2.2 節で述べたように、LEED や IRAS の結果によると、二次元島はハニカム構造をもつことが予想される。そこで、実際にハニカム構造を形成しているのかどうかを調べるため、スキャン範囲を狭め高分解能の STM 像を得ることにした。その結果を図 4.18 に示す。これらの図を見ると二次元島は小さい六員環から成り立っていることが分かる。この六員環が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° LEED パターンに対応すると考えられる。LEED、IRAS の結果では、この被覆率の領域 ($\theta \leq 0.2$) では、D-down と基板に平行な D₂O が存在しているはずである。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 [51]。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、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 [51]。一方、STM 像 (図 4.18-(a)) を見ると、二次元島内部の六員環はほぼ同じ高さに見える。したがって、二次元島内部には H-down と基板に平行な水分子が存在していると考えることができる。そのモデルを図 4.18-(b) に示す。このモデルによると、ダングリング OH は二次元島の縁のみに存在し、IRAS の結果をうまく説明できる [52]。

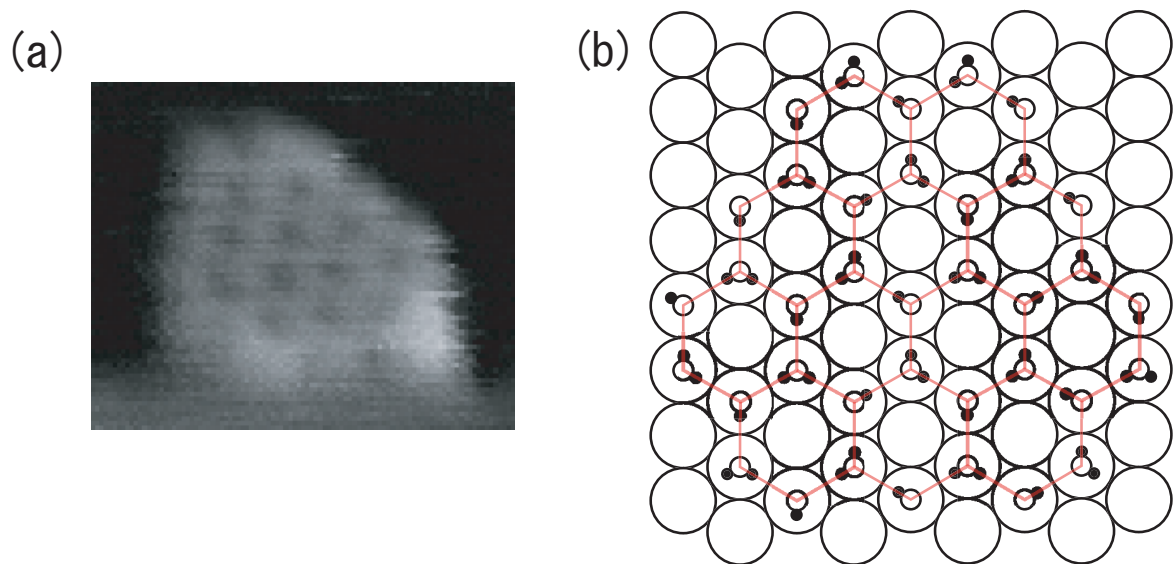


図 4.18: (a) 二次元島の内部構造を示した STM 像。 $T = 153 \text{ K}$, $I = 0.20 \text{ nA}$, $V = 372 \text{ mV}$. $39 \text{ \AA} \times 29 \text{ \AA}$. ドリフトにより像が歪んでいることに注意。(b) (a) を H-down(図 1.1-(b) 下) で表したモデル。

4.4 Rh(111) における高被覆率での水

高被覆率 ($\theta \sim 0.8$) のときの Rh(111) における水の STM 像を図 4.19 に示す。図 4.19-(c) は、図 4.19-(a) の四角で囲った部分を拡大したものである。この図を見ると、まず低被覆率のときに存在した二次元島が全体的につながっていることが分かる。また連結した二次元氷の基本構造が六員環であり、これは LEED の結果と致している [25]。図 4.19-(a) では連結した二次元氷の縁が少し明るくなっているのも確認できる。また図 4.19-(a) では、図 4.19-(c) で赤丸で囲った部分にある、六員環 2～3 個程度の大きさを持つ欠陥 (以降欠陥 A とする) がいくつも存在しているが、図 4.19-(b) では欠陥 A はほとんどない。一方で Pd(111) 表面でも確認された (図 2.3 参照) 特徴的な星型の欠陥 (図 4.19-(d)) は、図 4.19-(a),(b) とともに幾つか存在していることが分かる。図 4.19-(b) と Pd(111) 表面の lace structure に非常によく似ているが、lace の幅が異なっていることが分かる。Pd(111) 表面の場合、lace の幅は基本的に六員環 1～2 個程度であるのに対し、Rh(111) の場合 lace の幅が六員環 2～3 個以上ある箇所もある。

まず、欠陥 A が図 4.19-(a) から (b) への過程で減少したことについて述べる。欠陥 A の周りの部分は水素結合が二次元成長した氷内部に比べ少ない。そのため欠陥 A 周辺にいる水分子は、二次元氷の内部よりも不安定であると言える。欠陥 A 付近の水分子から脱離が始まる。したがって、図 4.19-(a) では欠陥 A が多く存在していたが、その周りから脱離が始まり、被覆率が少なくなった図 4.19-(b) に移行すると考えられる。もしくは、欠陥 A の付近に D-up が存在している可能性も挙げられる。というのも D-up の吸着エネルギーが D-down や基板に平行に吸着した水分子のそれより小さいからである。したがって、欠陥 A 付近から脱離が始まりやすくなり、図 4.19-(a) から図 4.19-(b) へ変化したと考えられる。

次に、Rh(111) 表面の水の吸着モデルについて言及する。図 4.19-(b) は Pd(111) 上での STM 像に非常に似ているが、Pd(111) 表面で提唱されたモデル [33] をそのまま適用することはできない。Pd(111) 表面でのモデルでは、lace の幅は基本的に六員環一つ分程度になるからである。また Pd(111) 表面の rosette structure は直径約 10 ～ 15 Å であり、この rosette structure が今回観察された二次元島だとしても、Rh(111) 表面上の二次元島の直径は約 25 Å であるため、矛盾する。そして Pd(111) 表面のモデルでは D-up は存在しないが、Rh(111) 表面において高被覆率の場合では、IRAS の結果 [25] より D-up が存在していることから、Pd(111) のモデルは Rh(111) に適用できない。

一方、Pt(111) で提案されたモデル (H-down モデル [27]) であるが、M.Morgenstern らの STM 実験 [53] によると、水単層膜の単位構造である六員環の頂点には、明るい点と暗い点が交互に並んでいる。振動分光の結果 [54] では、D-up はほとんど存在しないとしている。また XAS の結果 [27] では、後に H-down と呼ばれる水分子は、酸素原子によって基板と結合していない (それをもとにして H-down モデルを提唱した。第 2.1 節参照)、としている。Rh(111) 表面では、高被覆率のときには D-up が存在し、STM 像でも六員環の頂点は同じ高さに見えているため、Rh(111) 表面と Pt(111) 表面での水の成長過程は異なると考えられる。

Ru(0001) 表面でも新しい吸着モデル [55] が提案されている。S. Haq らは Ru(0001) 上の水分子において、LEED、TPD、IRAS と DFT を用いた第一原理計算の結果より、基板に平行な水分子と H-down がそれぞれ短い一次元鎖を形成することで、ハニカム構造を形成するというモデルを提唱している。このモデルによると、Ru 原子からの酸素の距離が、基板に平行な水分子では 2.36 \AA であるのに対し、H-down では 3.39 \AA となっている。しかし、本研究で得られた STM 像では、六員環はほぼ同じ高さに見えているため、このモデルで Rh(111) 表面の二次元氷の吸着構造を説明することはできない。さらに LEED の結果においても、Ru(0001) では $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ に対応するスポットの強度は、被覆率の増加とともに、 $0.6 \sim 0.67 \text{ ML}$ まで増加し、またスポット幅も小さくなる。これは Rh(111) 上での LEED の結果 (第 2.2 節参照) と異なっている。よって Ru(0001) で提案されたモデルでも Rh(111) 表面での二次元島が連結した構造を説明することはできない。

したがって、今回観測された Rh(111) 表面における二次元成長した氷は、新しい構造を持つということができる。そこで Rh(111) 上では次のことが起きていると考えた。まず、低被覆率のとき、二次元島は D-down と基板に平行な水分子から成り立っている (図 4.18-(b) のような構造)。被覆率が $\theta \sim 0.2$ から二次元島が繋がったような構造が観測され (図 4.5 参照)、また IRAS の結果から、 $\theta \sim 0.2$ 程度から D-up が現れ始める (第 2.2 節参照)。これらより、二次元島の連結部分に D-up が存在する可能性がある。全ての二次元島が位相がそろって形成するとは考えにくく、それらを連結する箇所にも D-up が現れる。連結箇所が図 4.19-(c) にある欠陥 A に対応すると考えられる。そのモデルとして図 4.21 に示す。P. Vassilev らの理論計算 [51] では H-up の高さは基板に平行な水分子に比べて、 0.8 \AA 程度高いとなっているが、これは H-up と基板に平行な水分子で一層を覆った場合での計算結果であり、H-up と H-down が混合した系では異なる結果が得られる可能性がある。したがって、図 4.20 にあるように、STM 像で連

結箇所が高く見えていなくても問題はないだろうと考えられる。IRAS の結果によると、この被覆率の領域では、D-up と D-down と比率がおおよそ 1 対 1 となることから、D-up は連結箇所以外にも存在するはずである。したがって、低被覆率のときには存在しなかった、星型の欠陥 (図 4.19-(d)) のまわりにもいると考えられるが、今回得られた STM 像では、六員環の頂点の高さに違いは見られず、断定することは難しい。よって D-up が存在する場所を特定するには、D-up と D-down が混在した系で理論計算、特に STM 像のシミュレートをする必要があると考えられる。

低被覆率から高被覆率にかけて、Rh(111) 表面の水分子は直径約 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った。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、一般的には Ostwald 熟成が起これと予想される。これは被覆率が増加すると、小さな二次元島は消滅して大きな二次元島が形成されるというものである [56]。しかし、本研究で得られた STM 像から、すでに議論したように、被覆率の増加にともない決まった大きさの二次元島の数が増えており、Ostwald 熟成は起こっていないことが観測された。今回この原因として、六方晶氷 Ih と Rh(111) との間の格子不整合性を考えた。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、六員環を形成している水分子間の水素結合は少し伸びた状態となる。二次元島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、それより小さい二次元島が多数形成されることが考えられる。

実際 Pd(111) で観測された rosette structure は、今回得られた Rh(111) 表面の二次元島より小さい。また Pd(111) 表面の lace structure の幅は Rh(111) のそれより小さい。これは Pd(111) は Rh(111) とくらべ、Ih の basal 面との格子不整合が大きいからであると説明できる。Pt(111) では、単層以下の被覆率において、二次元島は Rh(111) のそれより大きいことが観測されており、格子不整合による説明からでは矛盾しているように思える。この理由は吸着エネルギーの違いが挙げられる。図 1.2 をみると Rh(111) と Pd(111) の吸着エネルギーは、ほぼ同じ値であるが、Pt(111) はそれらと比べ、若干小さい。このため、Pt(111) 表面の水は、Rh(111) よりも基板との相互作用が弱くなるため、より大きい二次元島を形成することになると考えられる。一方、Pt(111) の水は格子とは整合せずに成長するという意見 [29, 57] もあり、Pt(111) につい

ては、今のところ結論することはできない。

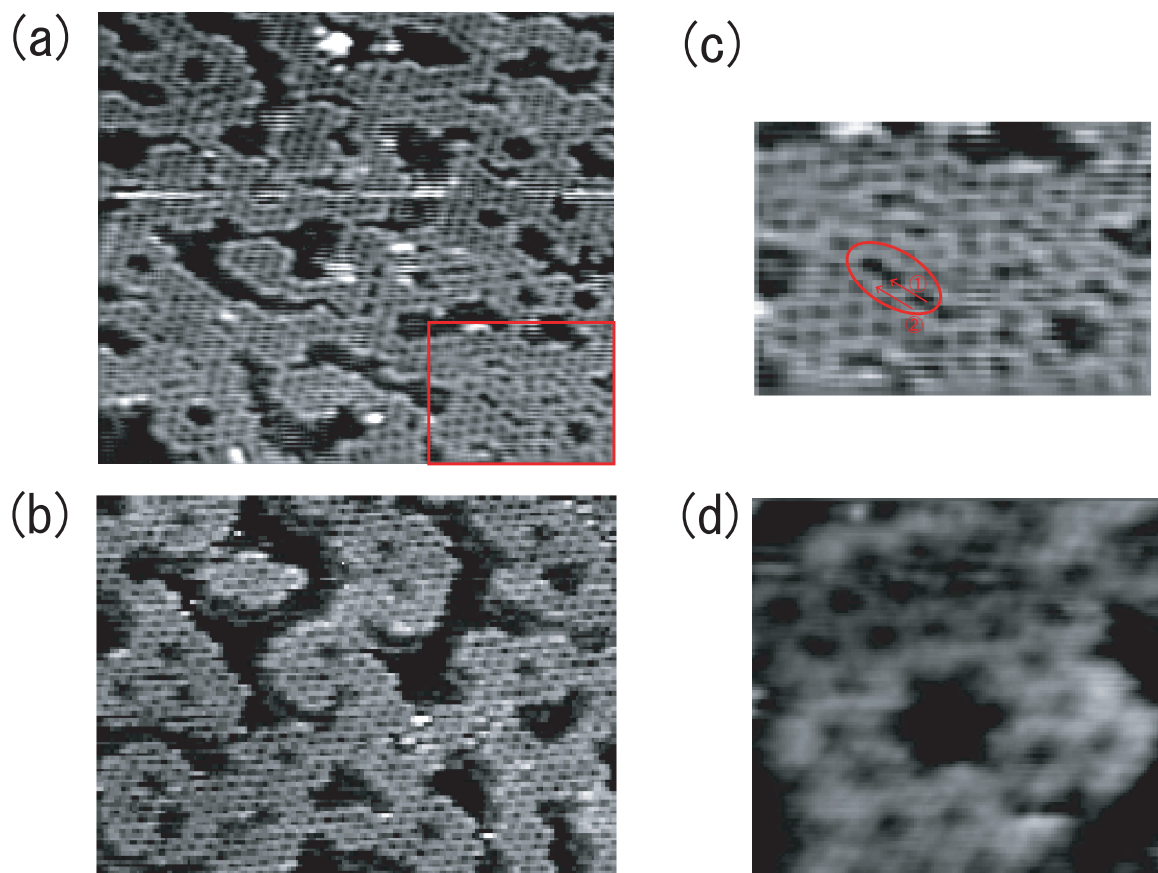


図 4.19: 高被覆率における水の STM 像。(a) $T = 137$ K, $I_t = 0.13$ nA, $V_t = 1.05$ V. $190 \text{ \AA} \times 170 \text{ \AA}$. (b) $T = 141$ K, $I_t = 0.13$ nA, $V_t = 525$ mV. $170 \text{ \AA} \times 145 \text{ \AA}$. (c) (a) の四角の部分拡大した図。 とはラインスキャンした箇所。図 4.20 参照。(d) 星型の欠陥の拡大図。 $T = 140$ K, $I_t = 0.12$ nA, $V_t = 625$ mV. $38 \text{ \AA} \times 33 \text{ \AA}$.

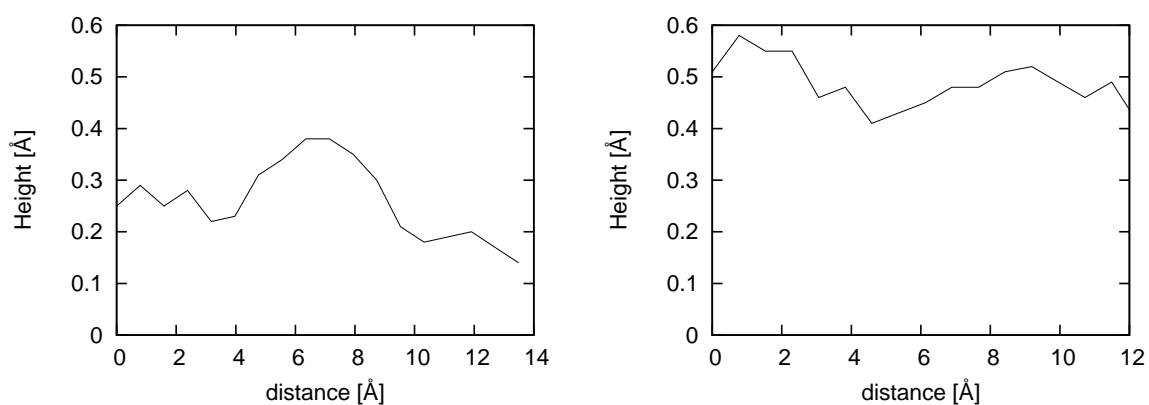


図 4.20: 図 4.19-(c) における 1 と 2 の箇所のラインスキャン。

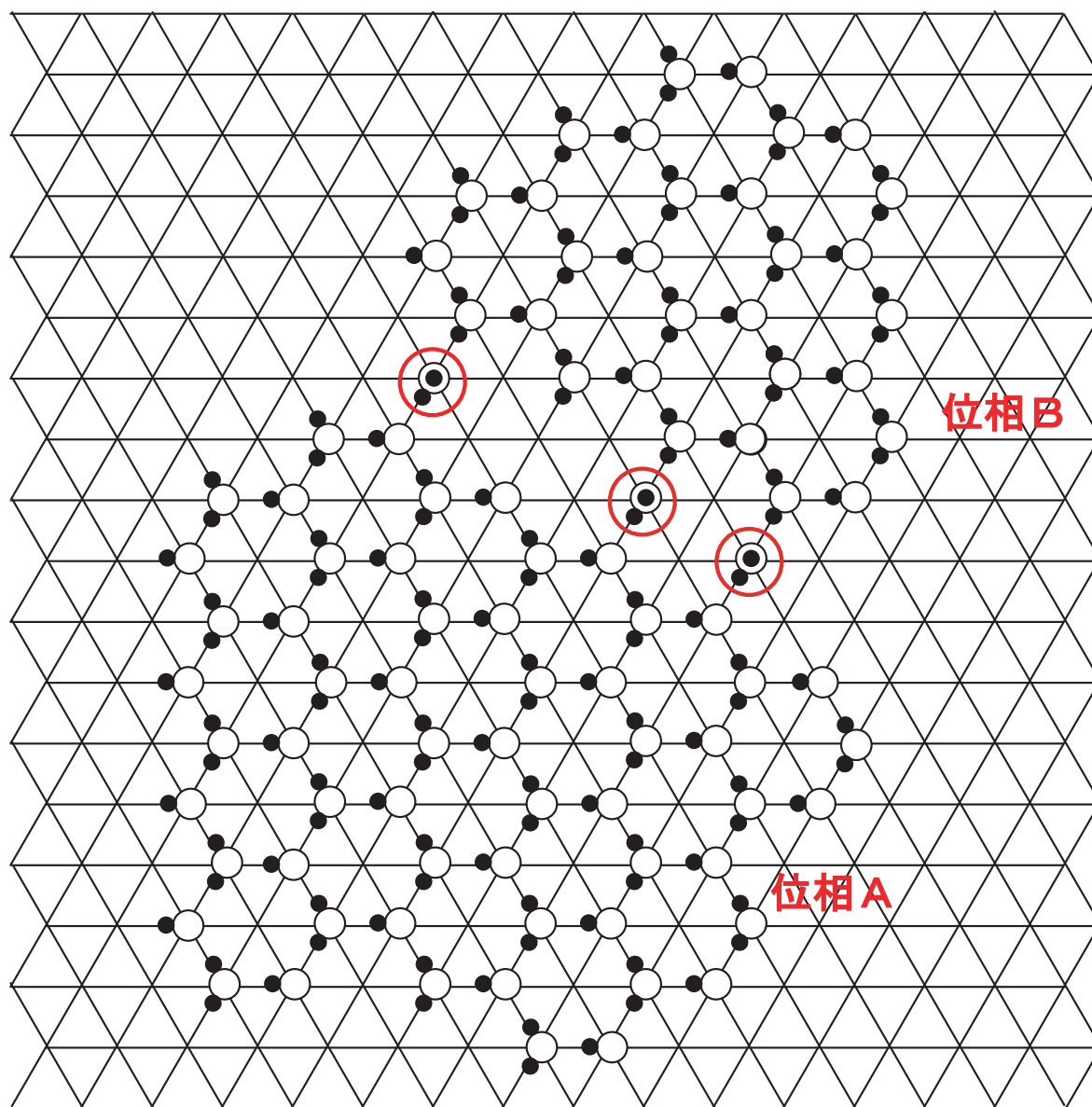


図 4.21: 位相の異なるドメインが連結した場合のモデル。赤丸で囲った箇所が連結部分にあたり D-up が存在している。

第5章 総括

本研究によって新たに分かったことは次の通りである。

- 低被覆率の領域では Rh(111) 表面における水は直径 25 Å 程度の二次元島を形成し、被覆率が増加すると二次元島の数が増える。この事実により、以前報告された LEED、IRAS の結果を説明できる。また、二次元島間の相互作用は見られなかった。これらの二次元島は、D-down と基板に平行な水分子から形成されるモデルで説明できる。
- 被覆率が増加すると二次元島同士が繋がり始める。しかし Rh(111) 表面では他の基板と異なり、一つの大きなドメインを形成しない。この理由は六方晶氷と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° とのわずかな格子不整合であると考えられる。
- さらに高被覆率になると、Rh(111) 表面での水は全体的に二次元島が繋がった構造を持つ。この吸着構造は今まで提唱されていたモデルでは、commensurate な $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° のドメインとそれらが互いに連結する新しい構造をもつモデルが考えられる。
- D-up の存在する場所の特定はできなかった。それは理論計算では D-up と基板に平行な水分子で一層覆った場合、D-up が高く見えるはずであるが、本 STM 実験ではそのようなところは見られなかったためである。D-up の存在の詳細には、本 STM 実験で得られた構造を基にした理論計算を行う必要がある。

Appendix

A. 大きさの分布について

第 4.3.1 節で二次元島の大きさの分布の求めた方法を簡単に記述する。基本的にはフリーソフトである ImageJ(<http://rsbweb.nih.gov/ij>) を用いた。まず、ImageJ で解析したい STM 像を開く（本研究では bmp ファイルもしくは tiff ファイルで像を保存した。）そして像を 8bit に変換して、adjust の threshold で二次元島の部分とそうでない部分に分ける。その後、Analyze の Analyze Particle を行えば、各々の二次元島の面積が求まる。なお、Set Measurement で各々の二次元島の重心や周りの長さ等も計算できる。これらの結果は excel ファイル等にして保存できる。

B. 動径分布関数 $g(r)$ について

ImageJ で各々の二次元島について重心を求めることができる。これらから各二次元島間の距離を逐次書き下すことができる。まず、ある STM 像の中に N 個の二次元島があるとする。その中から像の中央付近にエリア A を設定し、エリア A の中には二次元島が n 個あったとする。エリア A の中のある二次元島 i ($= 1, \dots, n$ とする。つまりエリア A の外には二次元島 $n+1, \dots, N$ が存在) に着目する。二次元島 i とその他の二次元島 j との距離 L_{ij} を計算する。ただし $1 \leq i, j \leq n$ の場合は L_{ij} と L_{ji} を同じものとして扱う。このようにして得られた L_{ij} を書き下す。その後 dr で距離 r に対して頻度をとったものを $n(r)$ とすれば、動径分布関数 $g(r)$ は

$$g(r) = \frac{n(r)}{2\pi\rho n r dr}$$

となる。なお、 ρ は数密度で STM 像の面積を S とすれば、 $\rho = N/S$ で与えられる。

参考文献

- [1] W. C. Röntgen. *Ann. Phys.*, Vol. 1, p. 91, 1892.
- [2] J. D. Bernal et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 1, p. 515, 1933.
- [3] T. Head-Gordon et al. *Chem. Rev.*, Vol. 102, p. 2651, 2002.
- [4] A. K. Soper. *J. Phys.: Condes. Mat.*, Vol. 9, p. 2717, 1997.
- [5] A. K. Soper. *Chem. Phys.*, Vol. 258, p. 121, 2000.
- [6] S. A. Corcelli et al. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 109, p. 6154, 2005.
- [7] C. J. Fecko et al. *Science*, Vol. 301, p. 1698, 2003.
- [8] J. D. Smith et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 102, p. 14171, 2005.
- [9] R. Bukowski et al. *Science*, Vol. 315, p. 1249, 2007.
- [10] G. S. Fanourgakis et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 125, p. 141102, 2006.
- [11] F. Paesani et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 127, p. 074506, 2007.
- [12] T. S. Carlton et al. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 111, p. 13398, 2007.
- [13] H. Tanaka et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 112, p. 799, 2000.
- [14] M. Vedamuthu et al. *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, p. 2222, 1994.
- [15] J. D. Smith et al. *Science*, Vol. 306, p. 851, 2004.
- [16] G. E. Walrafen. *J. Chem. Phys.*, Vol. 120, p. 4868, 2004.
- [17] G. E. Walrafen et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 85, p. 6964, 1986.
- [18] P. A. Thiel and T. E. Madey. *Surf. Sci. Rep.*, Vol. 7, p. 211, 1987.
- [19] M. A. Henderson. *Surf. Sci. Rep.*, Vol. 46, p. 1, 2002.
- [20] A. Verdaguer et al. *Chem. Rev.*, Vol. 106, pp. 1478–1510, 2006.
- [21] F. G. Barker et al. *Surf. Sci.*, Vol. 39, p. 136, 1973.

- [22] W. M. Daniel et al. *Surf. Sci.*, Vol. 111, p. 189, 1981.
- [23] Y. Li et al. *Surf. Sci.*, Vol. 348, p. 67, 1996.
- [24] A. Michaelides. *Appl. Phys. A*, Vol. 85, p. 415, 2006.
- [25] A. Beniya et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 125, p. 054717, 2006.
- [26] D. L. Doering and T. E. Madey. *Surf. Sci.*, Vol. 123, p. 305, 1982.
- [27] H. Ogasawara et al. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 89, p. 276102, 2002.
- [28] P. J. Feibelman. *Science*, Vol. 295, p. 99, 2002.
- [29] G. Held et al. *Surf. Sci.*, Vol. 316, p. 92, 1994.
- [30] G. Held et al. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, p. 4221, 1995.
- [31] P. J. Feibelman. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 90, p. 186103, 2003.
- [32] T. Mitsui et al. *Science*, Vol. 297, p. 1850, 2002.
- [33] J. Cerdá et al. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 93, p. 116101, 2004.
- [34] A. Michaelides et al. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 90, p. 216102, 2003.
- [35] S. Meng et al. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 85, p. 402, 2005.
- [36] J. J. Zinck et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 17, p. 188, 1980.
- [37] F. T. Wagner and T. E. Moylan. *Surf. Sci.*, Vol. 191, p. 121, 1987.
- [38] K. D. Gibson et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 112, p. 9582, 2000.
- [39] A. Beniya et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 126, p. 141102, 2007.
- [40] S. Yamamoto et al. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, p. 5826, 2005.
- [41] S. Yamamoto et al. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 388, p. 384, 2004.
- [42] A. Beniya. Doctor Thesis. The University of Tokyo, 2007.
- [43] A. Beniya et al. *J. Phys. Chem.*, Vol. 129, p. 016101, 2008.
- [44] H. J. Kreuer et al. *Surf. Sci.*, Vol. 200, p. L433, 1988.
- [45] K. P. Stevenson et al. *Science*, Vol. 283, p. 1505, 1999.
- [46] S. Yamamoto. Doctor Thesis. The University of Tokyo, 2004.

-
- [47] M. Morgenstern et al. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, p. 703, 1996.
- [48] R. Smoluchowski. *Phys. Rev.*, Vol. 60, p. 661, 1941.
- [49] S. Meng et al. *Phys. Rev. B*, Vol. 69, p. 195404, 2004.
- [50] T. L. Hill. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Dover, 1960.
- [51] P. Vassilev et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 122, p. 054701, 2005.
- [52] A. Beniya, Y. Sakaguchi et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 130, p. 034706, 2009.
- [53] M. Morgenstern et al. *Phys. Chem.*, Vol. 198, p. 43, 1997.
- [54] G. Zimbitas et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 123, p. 174701, 2005.
- [55] S. Haq et al. *Phys. Rev. B*, Vol. 73, p. 115414, 2006.
- [56] G. Attrad and C. Barnes. *Surfaces*. Oxford, 1998.
- [57] A. Glebov et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 106, p. 9382, 1997.

謝辞

2年間の研究生生活を最高の環境で過ごせたことに心から感謝します。

まず非常にやりがいのあるテーマを与えて頂いた吉信淳教授に深く感謝します。ご多忙の中、何も分からなかった私に実験装置の扱い方、また表面物性について一から指導して頂き、感謝の意が絶えません。

またSTMの装置やSTM像の解析、その他様々のことについての的確に指導して頂いた助教の吉本真也さん、

実験でのトラブルや実験結果について様々な助言をして頂いた技術専門職員の向井孝三さん、セミナーの際、適格な助言して頂いた博士研究員の古橋匡幸さん、

Rh(111)表面上の水について全く分からなかった私に対し、粘り強く指導して頂き、公私ともにとてもお世話になった博士研究員の紅谷篤史先輩、

真空装置の基本的な使い方を教えて頂いた片山哲夫先輩、

下らない話にも付き合ってくれ、同じ修士として励ましあった小坂谷貴典君と筒井琢仁君、

研究以外の面からサポートして頂いた秘書の高橋利栄さん、

皆様に深く感謝します。

OBの成島哲也博士研究員には、STM 150について実践的にご指導して頂き、非常にお世話になりました。小口和博先輩、大久保悠先輩にはSTMについての初歩的すぎる質問に対しても、親身になって教えて頂きました。深く感謝します

最後に、大学院進学を快諾し、いつも温かく見守ってしてくれた両親に感謝します。