

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22 年 3 月 24 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20740140

研究課題名（和文） 宇宙塵水氷表面の水素形成反応過程

研究課題名（英文）

The formation of hydrogen molecules on the water ice surface

研究代表者

山内 貴志 (YAMAUCHI TAKASHI)

九州工業大学・大学院工学研究院電気電子工学専攻・助教

研究者番号：70419620

研究成果の概要（和文）：

本研究では、30～196Kの低温表面に水素ビームを入射することで、宇宙空間における水素分子形成のメカニズムの解明を試みた。

1. 水氷基板の作成において、Ru上でアモルファス水氷を完全に結晶化させることが可能であることが分かりました。またこの時の結晶化プロセスが1次元的な成長であることを報告しました。

2. 低温の金属Ru表面における水素引き抜き実験を行い、従来の報告と異なる、高い反応次数を示す挙動を得ました。私はこの結果に対し新たなモデルを提起し報告しました。

研究成果の概要（英文）：

I studied a formation mechanism of interstellar hydrogen molecules by the abstraction of hydrogen adatoms by gaseous hydrogen atoms on a water ice surface at 30-196 K.

1. I found to be able to completely crystallize an amorphous water ice on a Ru surface, and reported on the one-dimensional nucleation and growth of the crystalline ice in the thin ice film.

2. I obtained the behavior with high reaction orders different from previous results by the experiment on the hydrogen abstraction, reported on a new model to this result.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・宇宙物理

キーワード：宇宙科学、宇宙物理、水素、低温物性

1. 研究開始当初の背景

アモルファス水氷表面上の水素分子の形成に関する理論的な研究は今までにいくつかなされてきていますが、実験的には、VidaliやLuntz等により行われた、表面に吸着残存する水素分子を間接的な手法で検出する方法しかなく、直接的に引き抜き反応の結果脱離する水素分子のその場測定には至っていない。

2. 研究の目的

- (1) 水氷表面を作るための基板材Ru表面における低温領域での水素引き抜き反応を調べる。
- (2) 次に水分子が吸着したRu表面での水素引き抜き反応を調べる。

3. 研究の方法

- (1) Ru表面にD₂O分子を吸着させ、D₂O分子膜を作製する。赤外分光法により測定しながらこの表面を加熱し、D₂O水氷の構造を調べる。D₂O分子膜の作成条件を決定し、D₂O分子の吸着したRu表面での水素引き抜き実験を行い、生成脱離するHD分子をQMSで捉えその反応プロセスを解析する。
- (2) 超高真空、極低温環境下でRu(001)表面にマイクロ波により解離させた重水素(D)原子を吸着させ、その表面に水素(H)原子を照射し、生成・脱離するHD分子及びD₂分子を質量分析装置(QMS)で捉える。

4. 研究成果

星間水素分子の起源の研究は極低温水氷表面にて吸着水素の気相水素による引き抜き反応として企画している。この時、水氷は単結晶Ru(0001)表面上に張る予定である。従って、先ずRu基板表面に水氷の結晶を作製すべく、アモルファス水氷からの水氷の結晶化について実験を行った。

実験はAES、QMS、FT-IR、Ar⁺スパッタ銃、クライオスタット、水素原子ビームチャンバーを備えたUHVチャンバーで行った。ベース圧力は $<1 \times 10^{-8}$ Paである。基板としてRu(0001)ウェハー(Φ10 mm, t=2 mm)を用いた。Ru表面はスパッタ、アニール、酸化処理、フラッシングプロセスを繰り返すことで清浄化した。基板は液体窒素もしくは液体ヘリウムにより最高100 Kまで冷却された。それ以上の温度は電子衝撃加熱によって達成し、基板温度はRuエッジにスポット溶接したK熱電対により測定した。

水氷の結晶化水実験は、基板温度84 Kで目的に量(約30 ML)の水氷をRu基板に堆積させた。水氷を堆積させた基板の温度を堆積温度から測定温度まで昇温速度0.2 K/sで線形的にあげ、IRAS測定、ITPD測定を行った。

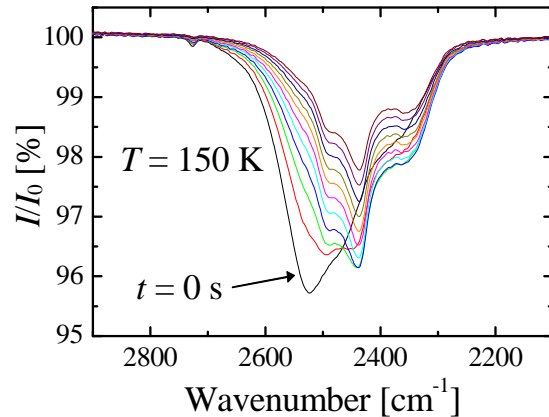


図1 D₂O ASWのCIへの変化過程でのIRASスペクトル

図1にD₂O水氷膜の結晶化過程のIRASスペクトルを示す。IRASスペクトルの時間変化より、 $t=0$ では初期吸着したD₂O水氷薄膜がASWであることがわかる。基板温度Tを一定に保つと、時間の経過と共にASWからCIへスペクトルが変化し、水氷薄膜の結晶化が確認できた。結晶化後、IRASスペクトルの強度が徐々に減少している。これはCIの昇華に伴い水分子膜を形成するD₂O分子のOD振動の成分が減少していくことを表している。このIRASスペクトルをASWとCI成分に分け、その比率から結晶化率 χ (= $CI/(CI+ASW)$)を導出した。その時間変化を図2に示す。結晶化の成長モードを知るために、結晶化率の時間変化をAvrami式で解析した。

$$\chi = 100(1 - e^{(-k_A t)^n}) \quad (1)$$

ここで k_A は結晶化速度定数、 n は成長の次元を示すパラメータである。本実験の $T=147-150$ Kのどの温度でも $n=1.82-1.96$ であった。このことから、ASWからCIへの成長モードは1次元成長であると結論される。この結果は、50 ML程度の厚膜で水氷の結晶化が3次元成長であると報告されていることは異なり、今回測定した水氷薄膜の結晶化における最大の特徴である。水氷の結晶化においてランダム核生成する結晶核の平均距離は15 ML(50 Å)と見積もられているが、今回のASW薄膜の厚さは多くの場合これよりも薄い。従って、面内方向の核生成の速度が成長速度よりも速いとき、膜厚方向のCI成長が律速となると考えた。

また、 k_A が温度と共に大きくなる。このことは結晶化プロセスが熱活性であることを示す。そこで k_A のアレニウスプロットを行い、ASWの結晶化の活性化エネルギー E_A を計算すると $E_A = 1.01 \pm 0.05$ eVであった。今回の結果から分かったランダム核生成の1次元成長つまり $n=2$ によって $k_A^2 = k_N \cdot k_G$ さら

には $2E_A = E_N + E_G$ を導くことができる。ここで、 E_N は結晶核生成活性化エネルギーと E_G は結晶核成長活性化エネルギーである。今回の我々の実験では E_N と E_G は求めていないが、Ru(001)での厚膜氷における3次元成長によると $E_N = 1.56$ eV、 $E_G = 0.44$ eVであった。これらの値は Pt(111)における値と近い。これらの E_N と E_G の値と今回の実験で得られた $E_A = 1.01 \pm 0.05$ eV を用いると $2E_A = E_N + E_G$ の関係を満たしている。このことから薄膜氷の結晶化の成長モードは1次元成長と厚膜氷の3次元成長と異なっているが、エネルギー的な観点から考えると薄膜氷の結晶化に伴う E_N と E_G は $2E_A = E_N + E_G$ の関係性より厚膜氷の結晶化に伴うそれとほぼ同じであることがわかった。

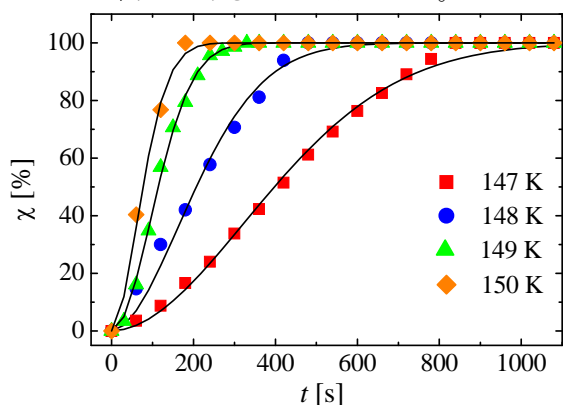


図2 D₂O 氷の結晶化率 χ の時間変化

次に、氷表面での水素反応に入る前に、Ru(001)表面の水素引き抜き反応を行うことにした。

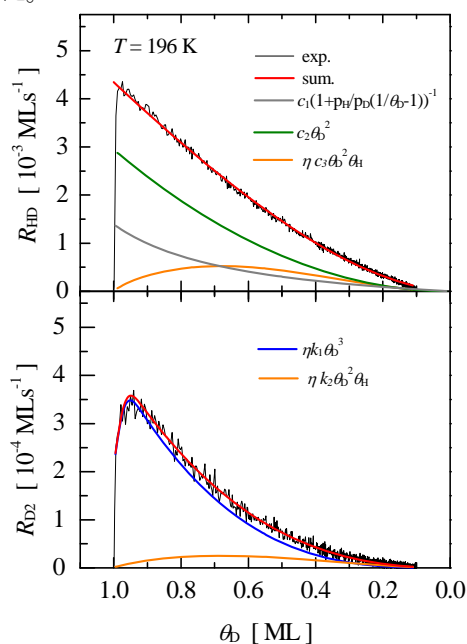


図3 Ru 表面上での HD, D₂ レートカーブの詳細フィッティング

水素引き抜き実験は 111 K の表面温度で D 原子を基板に 15 min 照射した後、基板温度を 30-222 K の温度にし、H 原子を 15 min 基板に照射し、生成した分子を QMS によって検出した。

基板表面に吸着している D 原子は、H 原子が照射されることによって $H+D_{ad} \rightarrow HD$ 、もしくは $H+D_{ad} \rightarrow D_2$ の反応で HD、D₂ 分子が生成された。D 原子を吸着させた表面で引き抜きの際の基板温度が 222、196、150、111 K と低くなるにつれ、D₂ 脱離速度曲線の立ち上がりは低くなり、100 K 以下では D₂ 分子の脱離は見られなかった。この得られた引き抜き反応の脱離速度曲線を D 原子の被覆率 θ_D の関数でフィッティングを行った。111 K で D 原子吸着させた表面では、111 K での HD 引き抜き曲線は $R_{HD} = 2.5 \theta_D^2$ で合理的にフィットできた。同様に、150 K では $R_{HD} = 2.2 \theta_D^2 + 0.3 \theta_D$ 、196 K では $R_{HD} = 2.2 \theta_D^2 + 0.4 \theta_D$ となった。これは、低温で吸着させた表面での HD 生成反応に 1 次と 2 次の反応が混在していることを示す。従来、Cu や Ni などの金属表面において HD 生成反応は 1 次反応であることが報告されてきたが、我々の結果はこれと異なっている。また、D₂ の引き抜き反応に対しても、同様に θ_D に関してフィッティングを行うと、2 次と 3 次の反応が混在していることが分かった。この反応においても、D₂ の脱離は 2 次反応であることが Cu や Ni 表面で報告されており、3 次反応が含まれていることを示した我々の Ru の表面の結果は Cu や Ni 金属表面での結果と異なっている。

そこで、各反応機構に合わせ HD 分子及び D₂ 分子の脱離速度の式を組み直し、実験データのフィッティングを行った(図 3)。

$$R_{HD} = c_1(1 + p_H/p_D)(\theta_D^{-1} - 1) + c_2\theta_D^2 + \eta(t)[c_3\theta_D^2\theta_H]$$

$$R_{D_2} = k_1\theta_D^2 + \eta(t)[k_2\theta_D^3 + k_3\theta_D^2\theta_H]$$

この式では、HD 分子の脱離速度式は、第 1 項が同位体効果を含んだ HA 機構、第 2 項は HC 機構、そして第 3 項は LH 機構を示し、D₂ 分子の脱離速度式は第 1 項が HC 機構、第 2 項が LH 機構を表している。この式によるフィッティングで HD 及び D₂ 分子の脱離速度曲線を従来の結果よりもより良く再現できた。その結果から、HD 分子の脱離では同位体効果を含めた HA 機構や LH 機構よりも、HC 機構が主成分になっていることが分かった。D₂ 分子の脱離では脱離速度式で示した HC 機構による脱離は見られず、LH 機構のみが脱離に関わっているという結果が得られた。LH 機構は表面吸着 D 原子が脱離に伴い、D 原子が吸着していた場所に新たに H 原子が吸着するために、LH 機構による脱離は D₂ 脱離の中でも D 原子のみが吸着しているところからの脱離と H 原子も吸着しているところからの脱離に分けられる。この H 原子が吸着しているところからの脱離は、当然 D₂ だけでなく HD での脱離も

生じる。そのため HD 分子脱離でも LH 機構が見られることが分かった。

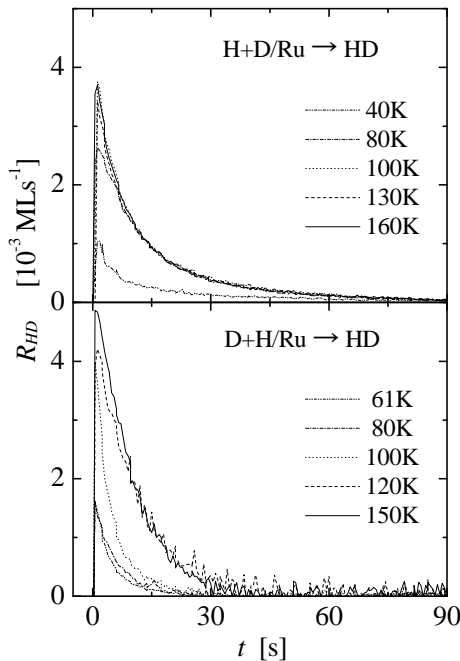


図 4 各表面温度における Ru 表面上での HD, D₂ レートカーブ

110 K までの引き抜き実験では、D₂ 分子の脱離に関しては温度依存性が収量や脱離ピークに顕著に表れていた。しかし、HD 分子脱離に関しては、脱離スペクトルの成分分解で温度依存性が見られたが、ピーク強度や収量ではその変化がわずかであった。フィッティングで HD 分子脱離ではその主成分が同位体効果を含めた HA 機構成分ではなく、HC 機構であることを報告した。しかし、未だ引き抜き反応において、HA 機構に対する期待が強い。HA 機構の特徴を考えると、この反応機構は表面温度依存性が無い反応であると言われている。そこで、HD 分子の脱離に関して、表面温度をより低温 (40-160 K) まで変化させその温度依存性を調べた。図 4 に示すように吸着原子の引き抜き反応で生じる HD 分子の脱離速度ピークは表面温度の低下とともに小さくなっていることが分かる。この脱離速度の温度依存性は特に 100 K 以下で顕著に現れている。このことから、やはり HD 分子の引き抜き反応は HC 機構によっており、HA 機構による物ではないと考えられる。また、吸着原子を D 原子から H 原子に変え、入射原子を H 原子から D 原子に変え、同位体効果を調べた(図 4)。この結果は D 原子吸着表面での結果とほぼ同じであった。しかし、引き抜き反応における活性化エネルギーを双方で求めたところ、H+D/Ru→HD では約 7meV、D+H/Ru→HD では 14meV ということが分かり、吸着 D 原子の H 原子による引き抜き反応の方における活性化エネルギーが小さく、引き抜きやすいということが分かった。また、今回測定したこの活性化

エネルギーは非常に小さい。この活性化エネルギーの理由として以下のように考えた。山内等は Ru 表面における水素引き抜き反応において、脱離 HD 分子は HC 機構が主たる成分であることを報告している。この機構では入射水素原子は一旦 HC 状態になる。入射水素原子が HC 状態になるにはエネルギーをある程度失う必要がある。そこに温度効果があると考えられる。Nienhaous は入射ガスがエネルギー損失を起こす可能性として、入射ガスが表面に衝突することにより、e-h(electron-hole) pair の生成、及び格子振動励起があると報告している。今回実験で得られた活性化エネルギーは 10 meV 前後であり、それは表面温度 100 K のエネルギー $k_B T$ にほぼ等しい。この事実は、フェルミレベルより $k_B T$ 程度励起された自由電子は電子状態密度などのために e-h pair の生成に有効であると思われる。入射原子は金属表面で e-h pair をつくりエネルギーを失うことで、HC 状態になる。また、金属の phonon エネルギーはおおよそ 5-10 meV 程度であり、これも今回実験で得られた活性化エネルギーと同程度の値となる。入射原子が HC 状態になるとき phonon 励起によって入射原子はエネルギーを失うと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① T.Yamauchi, K.Mine, Y.Nakashima, A.Izumi and A.Namiki, Crystallization of D₂O thin films on Ru(001) surfaces, Applied Surface Science, 査読有, Vol.256, 2009, pp.1124-1127.
- ② T.Yamauchi, Y.Nakashima, T.Misumi, K.Mine and A.Namiki, D abstraction by H at a D-saturated Ru(001) surface, Surface Science, 査読有, Vol.603, 2009, pp.2333-2339.

[学会発表] (計 6 件)

- ① K. Mine, Y. Nakashima, T. Yamauchi and A. Namiki, IRAS study on crystallization process of thin D₂O ice films on Ru(0001) surface, 4th Vacuum and Surf. Sci. Conf. of Asia and Australia, Oct. 28-31(2008), くにびきメッセ
- ② 山内貴志, 中嶋泰成, 嶺和幸, 並木章, 反射吸収分光法(IRAS)による Ru(0001)表面の D₂O 薄膜の結晶化観察, 春期第 56 回応用物理学会, (2009 年 3 月), 筑波大学

- ③ Y, Nakashima, K. Mine, T. Yamauchi and A. Namiki, D abstraction by H on the Ru(001) surface, 4th Vacuum and Surf. Sci. Conf. of Asia and Australia, Oct. 28-31(2008)、くびきメッセ
- ④ 嶺 和幸、山内貴志、並木章、D/Ru(001)表面における水素引き抜き反応への吸着D₂Oの効果、応用物理学会九州支部学術講演会、(2009年11月)、熊本大学
- ⑤ 山内貴志、嶺 和幸、並木章、D+D₂O/Ru共吸着表面からの水素引き抜き反応、第50回真空に関する連合講演会(2009年11月)、学習院創立百周年記念会館
- ⑥ 山内貴志、中嶋泰成、嶺和幸、並木章、水氷表面での水素分子の形成と脱離、春期天文学会、(2009年3月)、大阪府立大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山内 貴志 (YAMAUCHI TAKASHI)
九州工業大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：70419620