

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820040

研究課題名(和文) 固体表面における水分子の散乱機構の解明 - ナノ流路内の水蒸気輸送解析に向けて -

研究課題名(英文) Investigation of the scattering mechanism of water molecules on solid surface:
Toward the analysis of water vapor flow in nanoscale channels

研究代表者

杵淵 郁也 (Kinefuchi, Ikuya)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：30456165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロ・ナノスケール流路内における水蒸気輸送現象を支配する主要因子である固体表面における水分子の散乱挙動を分子線散乱実験により調べた。シリコン表面における水分子の散乱挙動は、室温の気体分子が持ち得る狭いエネルギー範囲内であっても、入射並進エネルギーに依存して大きく変化することが明らかになった。入射並進エネルギーの増加に伴って接線方向運動量適応係数が増加するという特異な現象の原因を分子動力学シミュレーションにより明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Molecular beam experiments were performed to investigate the scattering of water molecules on a solid surface, which is a dominant factor for the transport phenomena of water vapor in micro/nanoscale channels. Even within a narrow energy range corresponding to the thermal motion of gas molecules at room temperature, the scattering behavior on silicon surface varies significantly depending on the incident energy. The mechanism that causes the unusual positive correlation between the incident energy and the tangential momentum accommodation coefficient was clarified using molecular dynamics simulations.

研究分野：分子流体力学

キーワード：分子流体力学 希薄気体力学 マイクロ気体流れ 高クヌッセン数流れ 分子線散乱実験 分子動力学シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

ナノ・マイクロスケールの流路内における気体輸送を利用した、新たな特性を有する素材やデバイスの開発に注目が集まっている。このようなスケールにおける気体の流れは希薄気体流れと呼ばれ、気体分子の固体表面における散乱挙動が流動特性に対して支配的な影響を及ぼすことが知られている。本研究では特に水分子のシリコン表面上における散乱現象に注目する。マイクロな流路内における水分子の輸送は、燃料電池や淡水化技術をはじめ多くの機器内でみられる現象である。またシリコンは近年急速に発展した MEMS や NEMS の材料として用いられている。したがってシリコン表面における水分子の散乱は工学上極めて重要な現象である。

2. 研究の目的

上述のように、気体分子の固体表面における散乱挙動はナノ・マイクロスケール流路内の気体流れに大きな影響を及ぼすことが知られているが、水分子と固体表面の相互作用に関する従来の研究は吸着・脱離や表面化学反応に関するものが多く、輸送現象を扱う上で重要な散乱挙動に関する知見は十分には得られていない。そこで本研究では分子線散乱実験および分子動力学計算によって、実際にデバイスが使用される室温環境に相当する並進エネルギーをもった水分子のシリコン表面における散乱挙動の解明を目指した。

3. 研究の方法

(1) 分子線散乱実験

超高真空下(1×10^{-7} Pa)に設置した Si (100)表面に向かってチョッパーでパルス化した水分子線を照射し、散乱した分子を四重極質量分析計によって計測した。分子が表面で散乱してから質量分析計で検出されるまでの飛行時間分布を求めることで、散乱分子の速度分布が求められる。質量分析計および試料表面を回転させることで様々な方向に散乱する分子の速度分布を計測した。本研究では、散乱分子の速度分布が巨視的速度を持って直接非弾性散乱した分子の速度分布と、吸着・脱離過程を経て散乱した分子の速度分布の重ね合わせで表されると仮定し解析を行った。試料気体には S/N 比向上のため重水を使用した。分子線の並進エネルギーの制御にはシードビーム法を用い、シードガスには反応性の低い希ガス原子(He, Xe)を用いた。これにより水分子の入射エネルギー E_i を 35–370 meV の間で変化させた。また入射角 θ_i および散乱角 θ_f を図 1 のように定義し、 θ_i は 40° に固定した。方位角 ϕ_f は実験では 0° (in-plane) とした。Si(100)表面は RCA 洗浄を行い、超高真空下において 1000°C でアニーリングを行った後に室温に戻し、表面のダングリングボンドを重水の解離吸着により D と OD で終端して安定な表面を得た。

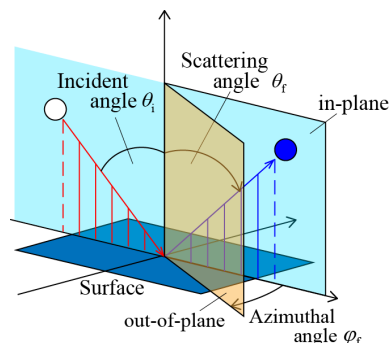


図 1 入射角，散乱角，方位角の定義

(2) 分子動力学計算

面積およそ $30 \times 30 \text{ \AA}^2$ 、厚さ約 25 \AA の Si (100)表面に水素とヒドロキシ基を結合させて、実験で使用した表面を計算系内で再現した(図 2)。最下層の Si 原子を固定し、その上の 4 層の Si 原子に Langevin 方程式に従うランダム力を加えることで、温度を 300 K に制御した。表面に向かって様々な位置から水分子を入射させ、その散乱挙動を解析した。固体原子間および水分子 - 固体原子間の相互作用には Cole らのモデル(*J. Chem. Phys.* 127 (2007), 204704)を用いた。計算系の寸法は $30 \times 30 \times 65 \text{ \AA}^3$ であり、すべての方向に周期境界条件を課した。系の時間発展は速度 Verlet 法により計算し、クーロンポテンシャルは Ewald 法によって評価した。実験結果と比較するため、 θ_i は 40° 、 E_i は 35 meV および 370 meV とし、 $E_i = 35 \text{ meV}$ の場合については約 5000 点、 $E_i = 370 \text{ meV}$ の場合は約 4000 点の結果を積算した。また実験では計測できない $\phi_f = 90^\circ$ (out-of-plane)における散乱挙動も解析した。

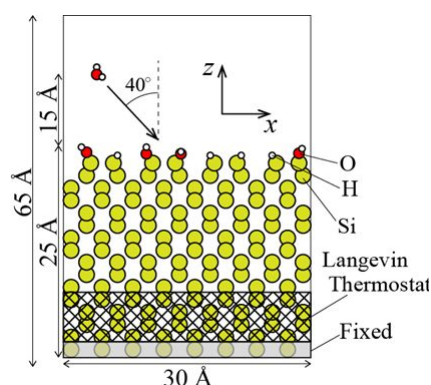


図 2 分子動力学解析の計算系

4. 研究成果

(1) 散乱挙動の入射エネルギー依存性

実験および計算の結果、散乱分布および散乱後の平均並進エネルギーの散乱角度依存性は入射エネルギーに依存して大きく変化した。散乱分布は入射分子の固体表面への運動量適応に大きな影響を及ぼす。そこで散乱

分布が変化する原因を考察した。

$E_i = 370$ meV の場合の散乱分布を図 3 に示す。図の動径方向は信号強度、周方向は散乱角 θ_f を表す。水分子線の入射方向を矢印で示した。また散乱分布は面積が 1 になるように規格化した。比較のため cosine 散乱の場合の分布 ($\cos \theta_f$) も記載した。cosine 散乱は、入射分子が表面と完全に平衡状態になった場合や表面の凹凸により散乱分布が極めて拡散的になった場合にみられる。実験の結果、散乱分布は cosine 分布よりも表面法線方向から押しつぶしたような形になった。一方 in-plane における計算結果は実験結果よりも cosine 分布に近い拡散的な分布となり、out-of-plane の散乱分布には $\theta_f = 15^\circ$ 付近に指向性が現れた。また図 4 に散乱分子の平均並進エネルギーの散乱角度依存性を示す。図中の点線は表面と完全に平衡状態になってから離脱した場合の分子の平均並進エネルギーである。この平均並進エネルギー E_s は表面温度 T_s 、ボルツマン定数 k_B を用いて、 $E_s = 2k_B T_s$ と表される。実験と in-plane における計算結果は比較的良好一致を示し、どちらも E_s とは大きく異なる値となった。また両結果ともに散乱角度と正の相関を示した。一方、out-of-plane に散乱した分子の平均並進エネルギーは E_s よりも高く、散乱角度には依存しなかった。

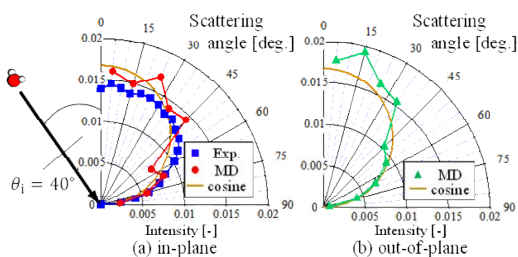


図 3 散乱角度分布 ($E_i = 370$ meV)

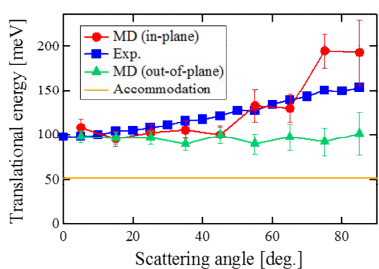


図 4 散乱分子の平均並進エネルギー ($E_i = 370$ meV)

$E_i = 35$ meV のときの散乱分布を図 5 に示す。実験および数値計算から得られた散乱分布には $\theta_f = 20^\circ$ 付近に強い強度を持つ指向性がみられた。また散乱分子の平均並進エネルギーは実験、計算共に散乱角度に依存しない平坦な分布になった(図 6)。計算結果によると、水分子は平均で 6-7 ps 程度表面に滞在してから脱離している。これらの結果から、低いエネルギーで入射した水分子は表面と平衡状

態になり、その後脱離していると考えられる。

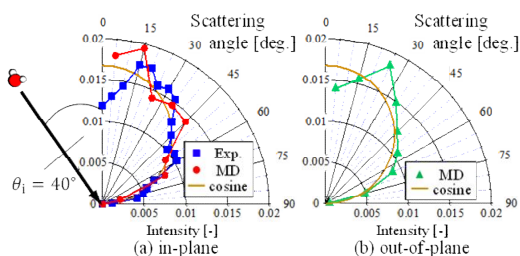


図 5 散乱角度分布 ($E_i = 35$ meV)

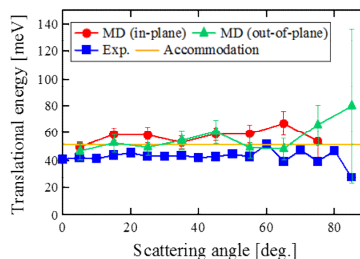


図 6 散乱分子の平均並進エネルギー ($E_i = 35$ meV)

(2) 指向性の原因

入射エネルギーが低い場合、入射分子は固体表面に比較的ゆっくりと衝突するため、表面の原子と相互作用する時間が長くなる。したがって入射分子が熱的に平衡状態に近づき、この時の散乱分布は cosine 分布に近づく予想される。しかしながら、実験、計算ともに、低い入射エネルギーのほうが散乱分布が cosine 分布から外れて指向性が現れる結果となった。この指向性の原因として、表面の凹凸の影響が考えられる。すなわち熱平衡状態に達した分子は脱離位置の法線方向を中心として cosine 散乱するが、表面の凹凸の影響により全体の散乱分布には指向性が現れると予想される。このことを検証するために、簡略化されたモデル計算を行った。モデル計算では、2次元平面において三角関数で表される表面に気体分子が入射し、衝突地点における局所法線を中心に cosine 散乱するとした(図 7a)。計算の結果得られた散乱分布を図 7b に示す。散乱分布には図 3a でみられたような指向性が確認された。

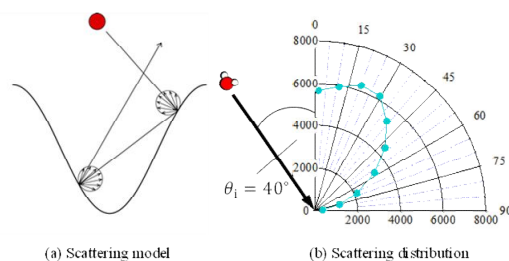


図 7 簡易モデルおよびモデル計算の結果

入射エネルギーが高い場合の散乱分布に指向性がみられなかった原因として、入射時の運動量の履歴の影響が挙げられる。すなわち入射方向の速度の影響がないときは指向性をもった分布になるが、入射エネルギーが高い場合には入射時の運動量の接線方向成分に引きずられて、散乱角度の大きな方向にも多くの分子が散乱し、結果として cosine 散乱に近い分布になったと予想される。

(3)まとめ

室温環境下における水分子のシリコン表面上での散乱挙動の解明を目的として、並進エネルギーを 35–370 meV の範囲で制御した重水分子線を用いた実験およびそれを再現する分子動力学計算を行った。入射エネルギーが低い場合、水分子は表面によく適応し、表面の凹凸に起因した指向的な散乱分布となる。一方、入射エネルギーが高い場合、表面への適応は十分には進まないものの、表面の凹凸と入射時の運動量の履歴の影響により水分子は拡散的な散乱分布を示す。入射時の履歴が失われた場合には、入射エネルギーが高い場合でも表面の凹凸に起因して散乱分布に指向性が現れることが分かった。これらの知見から、ナノ・マイクロスケールでの水蒸気流れの解析には、入射並進エネルギーおよび散乱方位角に依存して顕著に変化する散乱挙動を再現するモデルの構築が必要であると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Nobuya Miyoshi, Kenichi Osuka, Ikuya Kinefuchi, Shu Takagi, Yoichiro Matsumoto, “Molecular Beam Study of the Scattering Behavior of Water Molecules from a Graphite Surface,” *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 118, Issue 26, pp. 4611–4619, 2014 (査読有).
DOI: 10.1021/jp500884p

Ikuya Kinefuchi, Junichiro Shiomi, Shu Takagi, Shigeo Maruyama, Yoichiro Matsumoto, “Gas–Surface Energy Exchange in Collisions of Helium Atoms with Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Arrays,” *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, Issue 27, pp. 14254–14260, 2013 (査読有).
DOI: 10.1021/jp400893m

[学会発表](計11件)

木原 玄吾, シリコン表面における水分子の散乱の分子動力学解析, 日本機械学会 2016 年度年次大会, 2016 年 9 月 11–14 日 (発表確定), 九州大学 伊予キャンパス(福岡県福岡市)

G. Kihara, Incident Energy Dependence of Scattering Behavior of Water Molecules on Si (100) and Graphite Surfaces, 30th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, 2016 年 7 月 10–15 日 (発表確定), ビクトリア (カナダ)

木原 玄吾, シリコン表面における水分子の散乱の分子動力学解析, 日本機械学会関東学生会第 55 回学生員卒業研究発表講演会, 2016 年 3 月 10 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス (東京都目黒区)

Yusuke Kotsubo, Scattering of water molecules on silicon surface: Molecular beam experiments and molecular dynamics simulations, 68th Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics, 2015 年 11 月 24 日, ボストン (米国)

小坪 祐介, シリコン表面における水分子の散乱機構解析, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 2015 年 9 月 14 日, 北海道大学 工学部 (北海道札幌市)

Ikuya Kinefuchi, Analysis of Gas–Surface Interactions Using Molecular Beam Technique: Toward Micro Gas Flow Control, First SNU–UT Workshop on Mechanical Aerospace Engineering, 2015 年 3 月 6 日, ソウル (韓国)

小坪 祐介, シリコン表面における水分子の散乱の入射エネルギー依存性, 日本機械学会 2014 年度年次大会, 2014 年 9 月 8 日, 東京電機大学 東京千住キャンパス (東京都足立区)

大須賀 顕一, 固体表面における水分子の散乱挙動の並進エネルギー・表面温度依存性, 日本流体力学会年会 2013, 2013 年 9 月 12 日, 東京農工大学 小金井キャンパス (東京都小金井市)

程田 将平, グラファイト表面における水分子の散乱挙動の解析, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 2013 年 9 月 10 日, 岡山大学 津島キャンパス (岡山県岡山市)

杵淵 郁也, 分子線を用いた気体分子 - 表面間相互作用の解析とマイクロ気体流れ制御に向けた検討, 日本機械学会 2013 年度年次大会 (招待講演), 2013 年 9 月 9 日, 岡山大学 津島キャンパス (岡山県岡山市)

Kenichi Osuka, The Molecular Beam Study of Scattering Behavior of Water Molecules on Graphite Surface, ASME2013 11th International Conference on Nanochannels,

Microchannels, and Minichannels
(ICNMM2013), 2013年6月19日, 北海道
大学 札幌キャンパス (北海道札幌市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杵淵 郁也 (KINEFUCHI, Ikuya)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号: 30456165

(2) 連携研究者

吉本 勇太 (YOSHIMOTO, Yuta)

東京大学・大学院工学系研究科・特任助教

研究者番号: 90772137