

水分子が吸着した Ni(111)-2x2-O の 表面 X 線回折による構造解析

(慶大理工・SPring8) 中村将志, 山崎瑞穂、伊藤正時、坂田修身

【序】 ニッケルは水分子との相互作用が強く、水の OH 結合を解離させやすい金属として知られている。このため水溶液中で容易に NiO や NiOH といった酸化膜をつくる。この過程において水分子がどのように OH 結合を解離させ酸化膜を形成していくのに興味深い。これまで 25K において Ni(111)-2x2-O 表面上に吸着した水分子の構造を表面 X 線回折により決定した。25K では前吸着した酸素原子に水素結合した水分子の構造が明らかとなった。また赤外分光により、このような吸着酸素に水素結合した水分子は 140K まで昇温することにより、配向が変化することを明らかにした。そこで本研究では、水分子が吸着した Ni(111)-2x2-O 表面を 140K に昇温させた後の表面構造を表面 X 線回折により決定した。

【実験】 Ni(111)表面はアルゴンスパッタリング、1100K アニールにより清浄した後、25K まで冷却した。酸素 5L 導入後 250K まで昇温し酸素解離吸着した 2x2 表面を作成した。25K で 2x2-O 表面に水分子を $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0$ に相当する水分子を吸着させ 140K まで昇温後、再び 25K に冷却し表面 X 線回折測定を行った。水分子吸着後も 2x2 構造を保持しており、2x2 構造由来の 319 点の回折強度を測定した。表面 X 線回折測定は SPring8 BL13XU において回折計に搭載された超高真空装置にて行った。波長は 0.61 Å、入射角一定モードで行った。

【結果および考察】

図 1 に $L=0.3$ における平面回折パターンを示す。円の大きさが積分強度に比例している。黒い半円は最終モデルからの計算値である。構造最適化には対称性を $p3$ として行った。初期モデルにおいて、水分子の吸着サイトは分からないため、まず表面から 3 層目までのニッケル原子と吸着酸素のみの Ni(111)-2x2-O モデルを最少二乗法により最適化し、D 合成を行った。図 2 に D 合成により得られた表面から 2 層目の位置における差電子密度分布を示す。2x2 格子内の空のニッケルオントップサイトにピークが現れた。水分子をオントップサイトに置いたモデルで各原子の座標値と異方性温度因子を最適化した結果、信頼度因子は 7.9% まで下がった。最適化モデルを図 3 に示す。

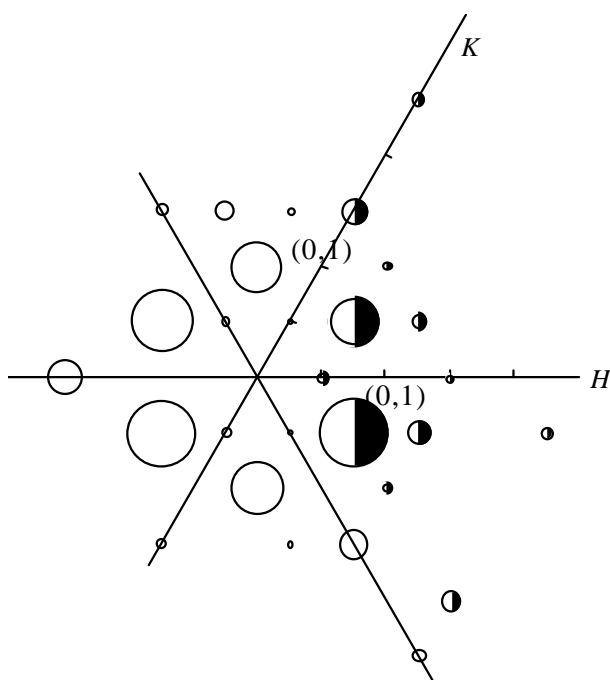


図 1 平面回折パターン($L=0.3$)

この構造は赤外分光の結果とも一致しており、清浄表面上のオントップサイトに吸着した水モノマーの構造とよく似たスペクトルが得られた。このため 25K で吸着酸素に水素結合した水分子は 140K まで昇温すると、吸着サイトをニッケルオントップサイトに換え分子面が表面と平行に近い配向に変化していくことが分かった。水分子の酸素原子

とニッケル原子の距離は 0.2241nm であり、清浄表面における結果 0.231(7)nm とほぼ同程度であった。吸着酸素は fcc-hollow site に吸着しており Ni-O_{ad} は 0.1991nm であった。ニッケル原子に関しては、酸素と結合しているものが矢印で示したように酸素を中心に 0.0032nm だけ広がっている。また水分子が吸着しているニッケル表面原子は、その他の表面原子に比べ 0.0039nm だけ突出している。Ni(111)-2x2-O の構造に関しては LEED によって解析されている。その結果と比較すると、酸素と吸着しているニッケルの広がり水分子の吸着によっても変わっていないが、逆方向にシフトしている。すなわち水分子が吸着したことによりニッケルが表面から引き出されることが明らかとなった。

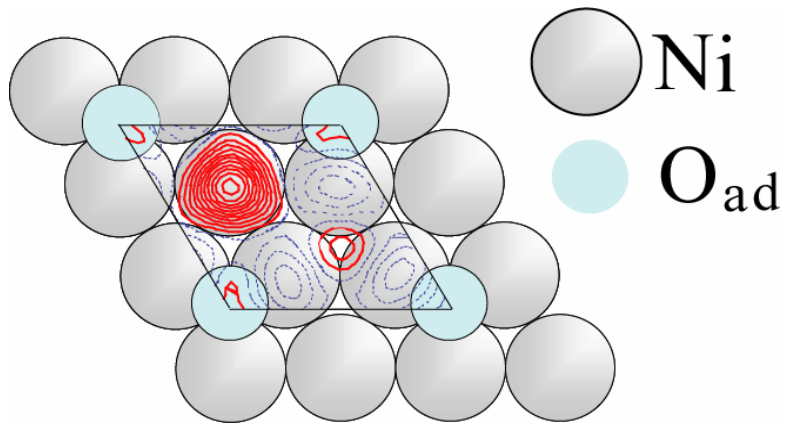


図2 D合成より計算された差電子密度分布

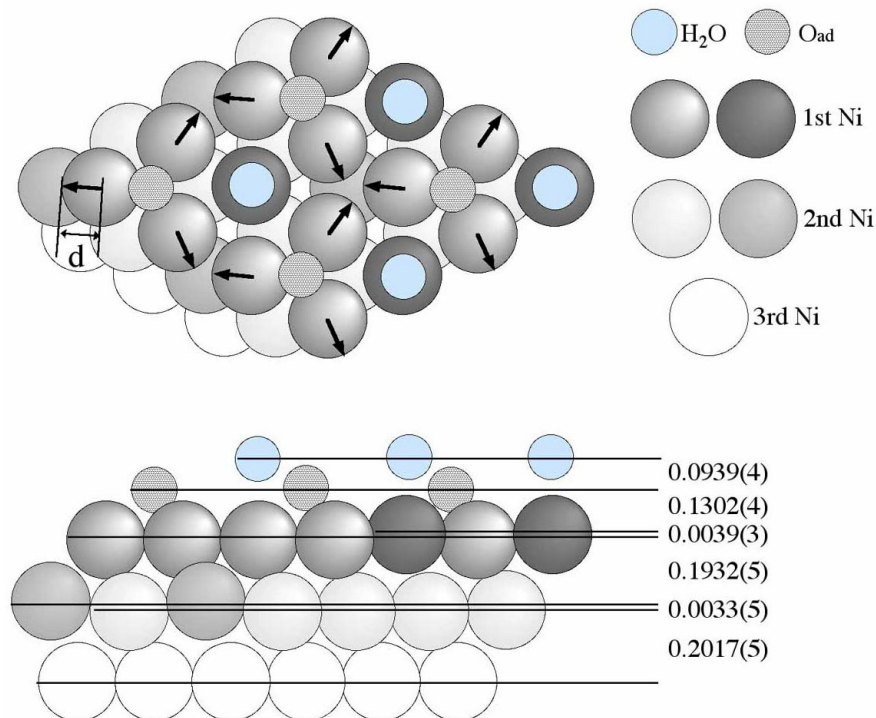


図3 最適化モデル