

極低温の氷表面での 水素原子トンネル拡散の観測



1 はじめに

筆者らの研究の動機は宇宙空間に浮遊する氷微粒 子(氷星間塵)表面における水素原子(H原子)の 化学・物理的振る舞いを理解することであるが、本 稿では、極低温氷表面(>10 K)における H 原子 の表面拡散に関する。最近の実験的研究^{1,2)}を解説 する。

宇宙の元素存在度が最も高い水素と、 ヘリウムに 次いで3番目に高い酸素から構成される水は、地球 のみならず宇宙に普遍的に存在するありふれた分子 である。水分子が生成するのは、星が誕生する以前 の星間分子雲と呼ばれる極低温領域である。星間分 子雲はその名のとおり多種多様な分子ガスと、サブ ミクロンサイズの固体微粒子(星間塵)からなる始 原的なガス天体である。星間分子雲は10K程度の 極低温であるため、水分子は星間塵の周りを覆う固 体(氷)として存在している。このような状態の星 間塵を特に氷星間塵と呼ぶ。氷星間塵の氷は気相で 生成した水分子が星間塵に付着して形成されたもの ではなく、そのほとんどが水素、酸素の原子、分子が 星間塵上で反応し生成した水分子により徐々に形成 されたと考えられている。同様に、分子雲でもっと も存在度の高い水素分子(H,分子)をはじめ、多く の有機分子生成には氷星間塵表面での反応が不可欠 であることが近年の研究で明らかになってきた^{3,4)}。 これらの分子に共通するのは, その構造に H 原子

を含むことである。氷星間塵上でH原子が反応物 と衝突・反応するためには、その前段階として、氷 星間塵に物理吸着した H 原子が表面拡散すること が必要になる。温度10K近傍では、水素より重い 酸素や炭素は氷星間塵上をほとんど拡散できないた め、表面反応速度はH原子の拡散速度に大きく依 存する。したがって、氷星間塵表面における分子生 成を理解するためには、H原子の氷表面拡散係数や そのメカニズムを調べる必要がある。

渡部

表面拡散のメカニズムには、吸着ポテンシャル間 のエネルギー(活性化)障壁を熱的に乗り越えて移 動する古典的な熱的拡散と、活性化障壁を量子力学 的なトンネル効果によって透過するトンネル拡散が ある。トンネル拡散は原子の波動性に起因し、自由 粒子のド・ブロイ波長の表式からも分かるとおり. 低温で原子の質量が小さいほど顕著になる。H原子 はもっとも軽い原子であり、極低温表面に物理吸着 で弱く結合したとき、トンネル拡散を起こしやす い。温度Tにおける熱的拡散の拡散係数は活性化 障壁の高さを Eとすると $\exp(-E/k_{\rm B}T)$ に比例する。 一方、トンネル拡散は障壁の高さだけでなく、その 形状にも大きく依存するが、顕著な表面温度依存性 は見られない。そのため、一般に、表面拡散係数を 表面温度の逆数 T⁻¹で対数プロットすると、高温部 では熱的拡散を反映したアレニウス的な振る舞い (右下がりの直線)を示し、ある遷移温度以下にな ると温度依存性が失われ、トンネル拡散の特徴が現 れる。

H原子のトンネル拡散は金属単結晶表面では詳し く調べられている5-7)。導電性の高い金属表面では, 電界放射顕微鏡や走査型トンネル電子顕微鏡などを 用いて、吸着H原子の表面拡散係数の情報を直接 得ることができる。こうした研究では、表面拡散係 数の表面温度依存性が測られ、熱的拡散からトンネ ル拡散への遷移温度が求められている。遷移温度は 金属にもよるが、おおよそ 60~140 K の範囲におさ まっている5-8)。対照的に、氷は導電性に乏しいた め、上記の実験手法を用いることができない。加え て、H原子は氷表面に物理吸着し、表面温度 20 K 程度で脱離してしまうため4). 拡散を観測できる温 度領域は格段に狭く、遷移温度の測定も困難であ る。それでも、近年になり昇温脱離(Thermal Programmed Desorption; TPD) 法を用いて H 原子の氷 表面拡散を間接的にとらえる試みが行われた⁹⁻¹¹⁾。 TPD 法では、氷表面に吸着させた H 原子が表面温 度の上昇と共に拡散-再結合-脱離する過程を, 脱離 してきたH,分子のTPDスペクトルから推定する。 しかし、この実験でH原子の拡散の情報を得る には、いくつもの仮定や多くのパラメータを使った フィッティングが必要になり、 信頼に足る結果は得 にくい。実際、これまでの研究では根拠なく熱的拡 散が仮定されており, 導出された表面拡散の活性 化エネルギーの値もまちまちであった^{10,11)}。一般に TPD 法は清浄な単結晶表面には有効だが、低温氷に 見られる様々な吸着サイトをもつアモルファスや多 結晶氷表面の研究には向いていない。

2 光刺激脱離─共鳴多光子イオン化法を用いたH原子拡散の観測法

氷星間塵の環境ではアモルファス氷と多結晶氷が 安定して存在することがわかっている。筆者らは温 度 10 K におけるこれら二種類の氷表面での拡散メ カニズム(熱的拡散,トンネル拡散)を明らかにす ることを目指し,TPD 法に代わる実験室レベルで行 える,光刺激脱離(Photostimulated Desorption;PSD) 法と共鳴多光子イオン化(Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization; REMPI)法を組み合わせた 手法(PSD-REMPI法)を考案した¹²⁾。PSD-REMPI 法を用いると氷表面のH原子数密度を直接モニ

ターすることができるため、TPD 法とは異なり H 原子の拡散に関する情報が直接引き出せる。概要を 以下に述べる。超高真空中に設置した低温のアルミ ニウム基板に水蒸気を蒸着し30分子層程度の試料 氷を製作する。蒸着時の基板温度が10K程度の時, 氷はアモルファス構造を取る。140K程度で蒸着す ると氷は多結晶構造になり、その後10Kに冷却し てもその構造は維持される。H原子はH2ガスから マイクロ波放電で生成し、そのフラックスはおよそ $10^{12} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ の範囲で制御することができる。 10Kの氷表面上に照射され吸着したH原子は弱い パルスレーザー照射(532 nm)により光刺激脱離 (PSD) され、氷表面直上1 mm 程度で REMPI 法に より選択的にイオン化された後、飛行時間型質量分 析法で検出される。このとき、検出された REMPI 信号が氷表面のH原子数密度に比例することは確 認している。また、脱離したH原子の運動エネル ギーはおよそ20~50 Kのボルツマン分布を示し、 PSD レーザーによる氷の過剰な加熱や光化学反応 はおこらないことが分かっている¹⁾。実験は脱離量 と PSD レーザー強度が比例する条件で行った。次 に,H原子の数密度観測から拡散の情報が得られる 原理を述べる。

照射する H 原子のフラックスを F (cm⁻²s⁻¹) と すると、氷表面の H 原子数密度 $n_{\rm H}$ (cm⁻²) は次式 に従う。

$$\frac{dn_{\rm H}}{dt} = p_{\rm s}F - k_{\rm H-H}n_{\rm H}^2 - k_{\rm des}n_{\rm H} \tag{1}$$

ここで、 p_s は H 原子の氷表面への吸着係数、 k_{H-H} ($cm^2 s^{-1}$) は H 原子同士の再結合 (H_2 分子生成)速度定数、 k_{des} (s^{-1}) は単原子脱離速度定数である。 再結合反応はラジカルーラジカル反応で活性化エネルギーを必要としないため、氷表面の H 原子の被覆率が小さいとき、(1)式右辺第 2 項は H 原子の拡散速度で律速される。また、実験温度 10 K では氷表面からの単原子脱離はほとんど無視できることがわかっている。実際、氷表面の H 原子が再結合のみによって減少することは別の実験で確認している。すなわち、氷表面の H 原子数密度をモニターすれば k_{H-H} の値から原子の拡散に関する情報が導き出せる。(1)式から k_{H-H} を求めるには二種類の実験(実験 A^{11} , B^{21} とする)が可能である。

手順の概要を図1に示す。実験Aは一定量のH



図1 実験 A, Bのタイミングチャート。実験 A(左図)は H 原子一定量照射後の表面原子数の減少を測定する。 実験 B(右図)は H 原子を照射し続け、定常状態の表面原子数を測定する

原子を照射した後、 $n_{\rm H}$ の時間減少を測定する方法。 この場合、(1)式の右辺第1項は消え、第3項は無 視できるので、 $n_{\rm H}$ の減少曲線から $k_{\rm H-H}$ が求まる。 実験Bは、原子を照射し続け、定常状態つまり $n_{\rm H}$ の時間変化がない状態($\frac{dn_{\rm H}}{dt}=0$)での測定である。 このとき、氷表面のH原子数密度は照射による供 給((1)式右辺第1項)と再結合による消費(右辺 第2項)がバランスすることで決まる。

3 水素同位体効果によるトンネル拡散の観測

前述したように、氷表面では熱的拡散からトンネ ル拡散への遷移温度の測定が困難であるため、筆者 らは表面拡散の水素同位体効果からH原子のトンネ ル拡散を観測することを目指した。トンネル効果は 粒子の質量に大きく依存するため、質量の重い重水 素(D原子)ではトンネル拡散は強く抑制され、同 位体効果が大きくなるはずである。逆に、同位体効 果が小さければ、熱的拡散を意味する。最初に、実 験Aにより一定量のHまたはD原子を照射した後 の表面原子数密度の時間減少を測定してみた。その 結果、アモルファス氷では同位体効果がほとんど見 られず、拡散速度は熱的拡散で律速されていること が分かった。拡散の活性化エネルギーは幅を持ち, H. D 原子に対してそれぞれおよそ 22, 23 meV が 中心値として得られた¹⁾。一方,多結晶氷では,原 子数の時間減少が速すぎ、減少曲線を得ることがで きなかった。実験Aでは、実験的制約から観測可 能な最短時間変化は 30 秒程度なので、 $n_{\rm H}$ の減少が 速い、つまり拡散・再結合が速いと、その時間変化 を測定することが困難になる。多結晶氷の結果は H 原子の拡散が非常に速いことを示唆しており、トン ネル拡散の存在をうかがわせる。この拡散の氷構造 依存性に関しては後で議論する。

多結晶氷表面での原子拡散の情報を得るため実験 Bを行った。このとき,H原子とD原子のフラッ クスはいつも等価である。10K氷表面へのH,D原 子の吸着係数は分子動力学計算等からほぼ1である ことが知られている。すなわち,(1)式から,

$$\frac{n_{\rm D}}{n_{\rm H}} \approx \sqrt{\frac{k_{\rm H-H}}{k_{\rm D-D}}} \tag{2}$$

が得られる。つまり,実験Bで得られるH,D原子のREMPI信号の比から,それらの表面拡散係数比を直接得ることができる。図2に10K多結晶氷表面で得られたH,D原子のPSD-REMPI信号を示す。 信号面積強度が表面原子数に比例する。横軸は図1 中に示したPSDとREMPIパルスレーザー間の遅延時間で,これを掃引することで,すべての脱離運動 エネルギーの原子を捕獲することができる。同じ原 子フラックスで行った実験であるにもかかわらず, D原子の信号強度が大きくなっていることが分かる。

図2のようなスペクトルを、フラックスをおよそ $10^{12} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ の範囲で変化させて測定した。氷 表面に存在するH(D)原子同士の平均距離は表面に 降り注ぐフラックスに依存するので、フラックスを



図 2 多結晶氷表面から検出された H (灰色線), D (黒線) 原子の REMPI 信号。H, D 原子フラックスは共に 1.7 ×10¹³ cm⁻² s⁻¹。横軸は PSD, REMPI パルスレーザー の遅延時間

変えることは、原子同士が遭遇・再結合するまでの 拡散距離を制御することになる。つまり、低フラッ クスでは長い距離、高フラックスでは短い距離の拡 散について調べることができる。H、D原子数比 (n_D/n_H) を原子フラックスの関数としてプロットし たものを図3に示す。氷構造によらず、フラックス の増加と共に n_D/n_H 比は増加するが、 5×10^{13} cm⁻²s⁻¹以下の低フラックスではその値はおおよそ $1\sim3$ の小さい範囲におさまり、同位体効果の小さ い熱的拡散を示唆している。実験Aではアモル ファス氷表面の原子拡散は熱的拡散であるという結 果が得られているので、この n_D/n_H 比が熱的拡散で 説明できるか考察する。前述したように本実験条件 では k_{H-H} は拡散係数に置き換えられる。熱的拡散 の場合、次式で表わすことができる。

$$k_{\rm H-H} = s \, v_{\rm H} \exp\left(-\frac{E_{\rm diff_H}}{k_{\rm B}T}\right) \tag{3}$$

ここで、s は吸着サイトの単位面積、 $v_{\rm H}$ は頻度因子、 $E_{\rm diff,H}$ は熱的拡散の活性化エネルギーで、D 原子に 対しても同じ表式が適用できる。式(3)の $E_{\rm diff,H}$, $E_{\rm diff,D}$ に実験Aで得られた22,23 meVを代入し、 式(2)、(3)から $n_{\rm D}/n_{\rm H}$ ~2.1 が得られる。この値は 図3の低フラックス時の結果と調和的である。一 方、高フラックス側では $n_{\rm D}/n_{\rm H}$ 比はアモルファス氷 では大きく変化しないが、多結晶氷では $n_{\rm D}/n_{\rm H}$ 比は 10に、 $k_{\rm H-H}/k_{\rm D-D}$ にすると100にものぼる。この拡 散係数比に現れた大きな同位体効果は熱的拡散では 説明がつかず、明らかにトンネル拡散を示してい る。これにより、極低温氷表面におけるH 原子の トンネル拡散が初めて実証されたことになる。



図3 実験Bにおける,D原子/H原子数密度比。右縦軸は 原子の表面拡散係数比。図中グレーの領域は熱的拡散 で説明できる原子数比

4 拡散メカニズムの氷表面構造依存性

氷表面構造とフラックスによってなぜ拡散メカニ ズムが異なるのかを考察する。アモルファス氷では トンネル拡散を示す顕著な拡散の同位体効果は見ら れなかった。アモルファス表面は清浄単結晶とは異 なり、吸着ポテンシャルは周期性を持たず、拡散の 活性化エネルギーも一意に決まらず広い幅を持 つ^{13,14)}。こうした状況では始状態と終状態のエネル ギーマッチングが要求されるトンネル拡散は起こり にくい。結果として、アモルファス氷表面の拡散は 熱的拡散によって律速されると考えられる。多結晶 氷では同位体効果に大きなフラックス依存性が観測 された。前述したように、低(高)フラックス実験 は長(短)距離拡散を調べていることになるので、 この結果は、長距離拡散は熱的拡散により律速さ れ. 短距離拡散ではトンネル拡散が支配的になるこ とを示している。真空中で蒸着生成した多結晶氷は 10²~100² nm²程度の微単結晶氷の集合体である。 その微視的な構造の特徴が多結晶氷の表面拡散に反 映されていると考えられる。多結晶氷の実験結果 は、以下のように定性的に説明することができる。 氷表面のH原子数が多くなる高フラックスの条件 では、ひとつの微単結晶表面内に複数のH原子が 存在するようになる。単結晶表面では拡散の活性化 障壁が比較的均一で周期性が強いため、トンネル拡 散が可能になる。対照的に,低フラックスで氷表面 のH原子が少ない条件では、他の原子と再結合す るためには微結晶の境界を超える長い距離の拡散が 必要になる。活性化障壁が高く、周期性が大きく損



図4 実アモルファス氷表面(A)と多結晶氷表面における H原子拡散の概念図。窪みが吸着サイト

なわれる境界を越える際にはトンネル拡散は困難に なる。その結果,長距離拡散は熱的拡散により律速 される(図4参照)。

5 おわりに

本研究で、極低温氷表面における H 原子のトンネ ル拡散を初めて観測することに成功した。氷星間塵 に見られるアモルファス氷や多結晶氷の構造では、 拡散の形態は拡散距離に依存することが分かった。 この知見は、今後の星間塵表面における分子進化の 研究に大いに活かされると期待している。また、本 研究で考案した PSD-REMPI 法を用いることにより,従来の実験手法では観測できなかった,固体表面に弱く結合した物理吸着系でのH原子の極低温におけるトンネル拡散が観測可能になるだろう。

本研究は、北大低温研の大学院生だった桑畑和明 氏、羽馬哲也博士、香内晃博士との共同研究であ る。装置開発にあたり、北海道大学低温科学研究所 技術部の中坪俊一氏、森章一氏、藤田一之氏に技術 的支援を頂いた。JSPS 科研費 24224012 の助成を受 けて行った。この場を借りて感謝申し上げたい。

参考文献

- 1) Hama, et al., Astrophys. J., 757, 185 (2012)
- 2) Kuwahata, K., et al., Phys. Rev. Lett., 115, 133201 (2015)
- Watanabe, N., Kouchi, A., Prog. Surf. Sci., 83, 439–489 (2008)
- 4) Hama, T., Watanabe, N., Chem. Rev., 113, 8783–8839 (2013)
- 5) Zangwill, A., *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, New York, 1988)
- 6) Gomer, R., Rep. Prog. Phys., 53, 917 (1990)
- 7) Lauhon, L. J., Ho, W., Phys. Rev. Lett., 85, 4566 (2000)
- 8) Zheng, C. Z., et al., Phys. Rev. Lett., 97, 166101 (2006)
- 9) Manico, G., et al., Astrophys. J., 548, L253 (2001)
- 10) Perets, H. B., et al., Astrophys. J., 627, 850 (2005)
- 11) Matar, E., et al., Astron. Astrophys., 492, L17 (2008)
- 12) Watanabe, N., et al. Astrophys. J., 714, L233 (2010)
- 13) Buch, V., Zhang, Q., Astrophys. J., 379, 647 (1991)
- 14) Al-Halabi, A., et al., J. Phys. Chem. B, 106, 6515 (2002)