

水および酸素が吸着した金属表面の X 線回折による構造解析

中村将志 千葉大学大学院工学研究科 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33
 星 永宏 千葉大学大学院工学研究科 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33
 伊藤正時 慶應義塾大学理工学部 〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1
 坂田修身 財高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨 近年、第3世代の放射光を利用した高輝度 X 線により金属表面に吸着した軽元素の詳細な原子座標の決定が可能になった。そこで表面内部層や固液界面の原子配列について表面 X 線回折による構造解析を行った。ルテニウム表面に酸素が吸着することにより表面層だけでなく内部深くまで多層緩和していることを明らかにした。また、水と水の電子密度分布を差フーリエ合成によって求め、ニッケル表面上や銅が析出した金表面における水分子の吸着構造を明らかにした。

1. はじめに

燃料電池の電極触媒や排気ガスに含まれる有毒物質の除去触媒として貴金属が使われている。また、化学的安定性や高電気伝導性などから液晶ディスプレイ、記録デバイスや電子機器にも使われており、需要が増大し貴金属相場が高騰している。環境汚染物質の低減やクリーンエネルギーの普及のためには、貴金属使用量の低減が望まれる。工業的にも生成物の回収がしやすいなどの利点から貴金属触媒がよく用いられている。多くの場合において反応物が触媒表面に吸着し反応が進行するため、触媒活性は表面の原子配列に大きく依存する。最近では表面構造を規制したナノ微粒子の合成が可能になっており、触媒への応用も近い¹⁾。そのため表面や界面の詳細な原子配列を理解し、より高活性な触媒開発へ結びつけたいと考える研究者も多い。基礎研究の面からも表面再構成や低次元物性など、表面に特有なおもしろい現象が数多くあるため表面構造の研究は盛んに行われている。

これまで表面原子配列の決定には SPM (Scanning Probe Microscope: 走査型プローブ顕微鏡) および LEED (Low Energy Electron Diffraction: 低速電子線回折) がよく使われてきた。どちらも原子レベル分解能をもち実験室で容易に測定できるため非常に有用な表面分析法である。しかし探針を表面上で走査する SPM では表面第一層の情報しか得られない。また表面水平方向の分解能が垂直方向に比べて劣っている。LEED の測定環境は超高真空中に限定される上、電子線は物質との相互作用が強い²⁾ため、物質中に深く入り込めない。そのため、表面数層の

構造決定しかできない。多重散乱などを考慮する必要があり、構造解析が複雑になるなどの欠点もある。一方、X 線は一回散乱理論で近似でき、解析が容易である。また物質内にも深く入り込める。このため溶液中でのその場観測や非破壊で界面の構造決定が可能となる。高輝度なシンクロトロン放射光と物質内部まで深く浸透する X 線の性質により、固体内部の乱れ層からの微弱な回折信号を測定でき、詳細な原子座標を決定できるようになった²⁾。とくに炭素や酸素などを含めた構造決定は、多くの触媒反応において重要であるが、表面はバルクと比べ散乱に寄与する原子数が少ない³⁾うえ X 線の場合、散乱能の小さい軽元素を扱うことは非常に困難であった。しかし第3世代放射光の利用により、一酸化炭素 (CO) など軽元素を含む詳細な吸着構造の研究が増えている³⁾。

ここでは表面に吸着した水分子や酸素原子などの軽元素も含めた構造を決定した3つの例を紹介する。それぞれの科学的重要性は各節の冒頭に述べるが、電子線回折では分らなかった表面数層の構造緩和や電気化学条件下でのその場観測など、いずれも高輝度 X 線の特徴を生かした例である。第3世代の放射光を使わなければ難しい実験だが、表面 X 線回折法が表面構造解析には重要な手法であることが理解いただけるであろう。

2. 実験方法

表面 X 線回折法の原理に関しては、これまで優れた参考文献²⁻⁴⁾などがあるので詳細は割愛させていただき、実験および解析方法を中心に説明する。物質中に X 線が入

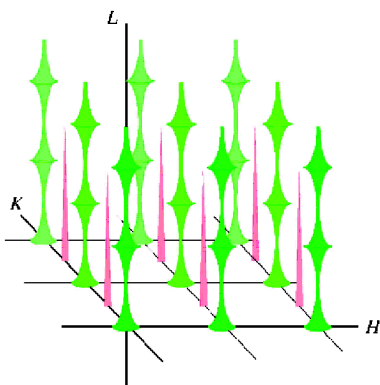


Fig. 1 Schematic crystal truncation rods (green) and fractional order rods (red).

射すると、物質の電子と相互作用し散乱する。3次元の結晶であればブラッグ回折条件を満たした場合に、弾性散乱したX線が干渉し強め合ったブラッグスポットが観測される。一方、表面のように面内に2次元の周期性をもち、垂直方向の周期性が表面で途切れている場合にはFig. 1のようなロッドとなる⁵⁾。Fig. 1におけるロッドの断面積は強度を意味している。ロッドの強度分布は表面構造により変化するため、表面X線回折では表面格子(2次元)から生じたロッドの強度を精度よく測定する。X線は物質内部深くまで透過するので強度の強いバルクからの散乱もブラッグ反射として観測される。表面とバルクからの回折を含むロッドはCrystal Truncation Rod (CTR)と呼ばれ⁵⁾、強度の強いブラッグスポットが周期的に現れる。表面再構成や吸着種により面内に超周期構造が形成される場合には、超周期構造に由来するロッドが現れ、分数次ロッドと呼ばれる。こちらはバルクからの散乱は含まれておらず、表面多層緩和がない表面ではロッドに沿って強度は単調に減少する⁴⁾。

実験はSPring-8の表面界面構造解析ビームラインBL13XUにおいて行った⁶⁾。超高真空中での実験では、試料を循環型He冷凍機により20 Kまで冷却でき、LEEDおよび四重極質量分析機がついた真空チャンバーを用いた。到達真空度は 1×10^{-8} Paである。真空チャンバーは、試料を動かすための2軸と検出器を動かすための2軸からなる2+2軸回折計に載せることができる。アルゴンスパッタリングおよび電子衝撃加熱により表面を清浄化し、LEEDにより表面構造を確認した。

電気化学測定にはFig. 2のようなセルを用いた。電極電位を保持するためには、電解質溶液が電極表面に接触している必要がある。しかしX線の波長によっては、水や電解質イオンによってX線の吸収が起こり、回折強度が減少する。また散乱されバックグラウンド強度を増大させる原因にもなる。そこでポリプロピレンフィルムに電極表面を押しつけ、電解質溶液の層を $10 \mu\text{m}$ 以下にした⁷⁾。このフィルムの膜厚は $6 \mu\text{m}$ で酸素を透過するため、外側をポリ

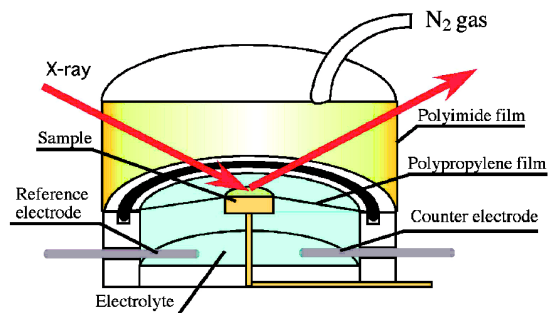


Fig. 2 Electrochemical X-ray diffraction cell.

イミドフィルムで覆って窒素雰囲気になっている。溶液中には参照電極と対極があり、作用極の電極電位を制御している。このセルを多軸回折計に載せて測定を行った。回折実験のため精度のよい解析を行うには、秩序配列した表面構造を均一に作る必要がある。とくに金などのやわらかい単結晶試料は、少しの物理的な衝撃により結晶性が悪くなり、表面の平坦性にも影響を及ぼす。また内部の結晶性が悪化すると、結晶方位を決めることが困難になる。このため試料の取り付け等の際には注意しなければならない。

はじめに、複数のブラッグ反射を見つけ、回折角から結晶方位を決定する。回折ロッドの任意の高さで試料を回転させ(ロッキングスキャン)、得られたプロファイルを積分し回折強度を得る。測定はシンチレーション検出器を用いた。ローレンツ因子および偏光因子による回折強度の補正を行う。対称性などから最も適切な構造モデルを構築し、最小二乗法によってR因子や χ^2 が小さくなるように原子座標を最適化する。小さくならない場合には構造モデルを変える。

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad (1)$$

$$\chi^2 = \frac{1}{N-p} \sum \left(\frac{|F_o|^2 - |F_c|^2}{\sigma} \right)^2 \quad (2)$$

ここで F_o は測定によって得られた構造因子、 F_c は構造モデルから計算した構造因子、 N は解析に用いた構造因子の数、 p は変数パラメーターの数、 σ は表面の不均一性や統計的なものを含めた F_o の誤差である。解析には結晶構造解析用ソフトSHELX⁸⁾や表面X線回折用解析ソフトANA-ROD⁹⁾を用いた。本稿で紹介する結果は面心立方格子の(111)面や六方最密充填格子の(0001)面を用いている。この場合、六方格子に変換して記述するほうが便利である。以下で述べる実験では六方逆格子空間における任意の場所を(H, K, L)で標記している。 H および K は面内、 L は表面垂直方向である。

3. 結果と考察

3.1 酸素吸着したルテニウム表面の多層構造緩和

最近の携帯デバイスは高性能化によって消費電力が増大し、リチウムイオンなどの二次電池より長時間連続稼働が可能な電源の開発が急がれている。なかでも直接メタノール燃料電池は携帯デバイスのエネルギー源として期待されている。メタノールを燃料とした場合には、触媒表面上に非常に安定な吸着種である CO（一酸化炭素）が生成し反応を止めてしまう。ルテニウムに吸着した O_{ad} や OH_{ad} などの酸素を含む吸着種は CO を酸化させやすい性質を持っているため¹⁰⁾、電極触媒としてはルテニウムが注目されている。そこで触媒表面のシミュレーション実験として、超高真空下で酸素が吸着したルテニウム単結晶表面の表面 X 線回折測定を行った¹¹⁾。

最密充填表面構造をもつ Ru(0001) 表面に酸素分子を解離吸着させると酸素被覆率 = 0.25 の時、基板に対し 2 倍の周期構造（以後 2×2 と表記する）を形成する。酸素が吸着した Ru(0001) 面から得られた回折ロッドの強度分布を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a), (b) および (c) は CTR であり周期的に現れるピークはブラック反射によるものである。ルテニウムは六方最密充填構造であり、消滅則は $H + 2K = 3n$ (n は整数) かつ $L = \text{奇数の時}$ となるためロッドによって現れるブラッグピーク位置は異なる。Fig. 3(d), (e) および (f) は 2 倍周期構造に由来する分数次ロッドであり、こちらも周期的に強度振動がみられた。この強度振動は乱れたルテニウム層からの散乱 X 線の干渉によるものである。酸素被覆率 0.25 における吸着構造はこれまで LEED による構造解析が行われており¹²⁾、これを基に構造モデルを構築した。はじめに表面 1-2 層だけを乱れた構造としたモデルを用いた。最小二乗法によって原子座標の最適化を行なったところ、分数次ロッドの強度振動を再現することができなかった。表面から 6 層にわたり構造緩和しているモデルを用いて構造最適化を行なったところ $\chi^2 = 1.6$ で実験から得られた構造因子と一致した。Fig. 3 の青線は 6 層まで乱れたモデルから計算した強度分布であり実験結果とよく一致している。Fig. 3(a), (b) および (c) における黒線は理想的なバルク終端構造から計算したものである。1, 1 ロッドの $L = 2.4$ 付近では乱れたモデルの構造因子と異なるが、それ以外の場所では大きな差はない。従って、このような緩和構造ではバルクの回折が含まれない分数次ロッドの測定が重要となる。

構造最適化後のモデルを Fig. 4 に示す。矢印は原子の変位方向、数字は層間距離を示している。特徴としては乱れた層における原子の多くは層間隔を広げる方向へ伸びている。これは、ルテニウム原子層間の結合電子が吸着酸素との結合に使われるためであり、原子や分子が表面原子と化学結合すると、しばしば観測される現象である。また表面 2 層までの構造はこれまでの LEED による構造解析の結

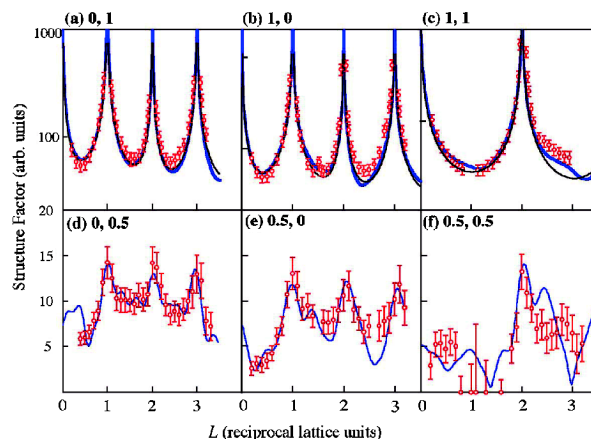


Fig. 3 Structure factors from CTRs and fractional-order rods. Blue lines are calculated structure factors from the optimized model. Black lines are calculated ones for perfectly terminated Ru(0001) surface.

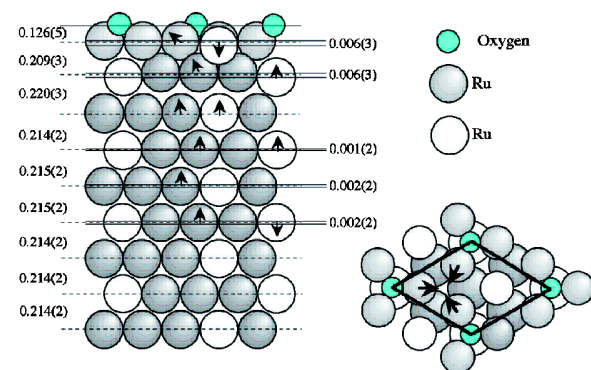


Fig. 4 Surface structure based on the optimum parameters for Ru(0001)-(2x2)-O. Dashed lines indicate the position of the centers of gravity in each layer.

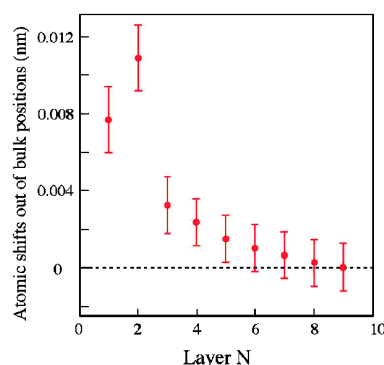


Fig. 5 Atomic shift from bulk phase positions as a function of Nth layers.

果と一致した¹²⁾。電子線回折では 3 層目以下の構造決定は困難であるが表面 X 線回折によりはじめて深い層の乱れ現象を観測することが可能となった。

Fig. 5 は各層におけるバルク位置からの変位量をプロットしたものである。2 層目が最も大きく変位しており、内

部層にいくにつれ指数関数的に小さくなっている。金属表面上の吸着酸素の研究は数多く行われているが、ルテニウム表面の酸素吸着による1-2層目の原子変位は他の金属に比べて大きい¹¹⁾。これは酸素の吸着エネルギーが大きいことに起因していると思われる。本実験では直径10 mm×厚さ2 mmの単結晶を用いて行っているが、燃料電池などの実用触媒では比表面積を増大させるため粒径を2-3 nm以下にして用いている。しかし内部深くまで多層緩和が起こった場合、粒子全体の原子配列が乱れることになり、触媒活性にも大きな影響を及ぼすことが考えられる。実際に粒径が3 nm以下では「粒子サイズ効果」といわれる触媒活性の低下が起こる。原因については諸説あるが、表面吸着種に起因する構造乱れの可能性がある¹³⁾。

3.2 ニッケル表面上の水分子の構造

表面上や界面における水分子の構造は多くの科学者を魅了してきた¹⁴⁾。近年では細胞やタンパク質の界面における水と水の構造が生理機構の発現に深く関与しておりX線回折や中性子線回折の研究が盛んである。電気化学の観点からは、水分子は最も一般的に使われる溶媒であり、物質の酸化において重要な酸素供給源となる。表面や反応物は水和しており、多くの電極反応において重要な役割を果たしている。

しかしながら、電極表面の水和構造の観察には測定手法が限られていることもあり多くの困難がある。そこで超高真空中で表面に水と電解質となる分子や原子を吸着させ電極表面を再現する方法が行われた¹⁵⁾。ただし真空中においても吸着構造の決定は難しい。一つの原因として水の動きやすい性質があげられる。水分子は金属表面への吸着力が弱く、また水分子同士の水素結合力も弱いと表面を自由に動きやすい¹⁴⁾。SPMで水分子の単量体を表面に固定して観測するには試料を極低温に冷却する必要があった¹⁶⁾。本実験ではNi(111)表面に吸着した水分子単量体の構造決定を試みた。表面に酸素原子を前吸着させることにより、水分子の表面拡散を抑えることに成功した。吸着酸素の存在により水の吸着サイトを制御することができ、また表面拡散の活性化エネルギーを大きくすることができる^{17,18)}。

酸素分子をNi(111)表面に吸着させ昇温させると解離して原子状に吸着する。酸素原子は3.1節で述べたルテニウム表面と同様に2×2構造で吸着する。実験は25 Kで水分子を吸着させた後と、水分子を吸着させ140 Kまで昇温した後の2つの温度において行った。水分子の吸着による周期構造の変化はないため、2×2構造に由来する回折ロッドの測定を行った。構造解析するための初期モデルが必要だが、水分子がどの表面サイトに吸着しているかわからない。そこで差フーリエ合成を行った。差フーリエ合成は通常の結晶構造解析で一般的に使われる手法であり、構造モデルで見落としした原子を見つけることができる。具体的に

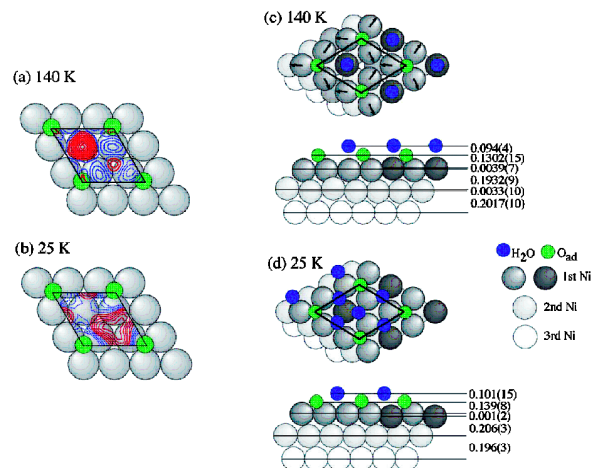


Fig. 6 In-plane contour map of difference electron densities calculated by difference Fourier syntheses of water adsorbed on Ni(111)-(2×2)-O at 140 K (a) and 25 K (b). The red and blue lines indicate positive and negative electron densities. The surface structure based on the optimum parameters at 140 K (c) and 25 K (d).

はニッケル表面に酸素だけが吸着したモデルから計算した構造因子 $|Fc|$ と実験から得られた構造因子 $|Fo|$ の差 $(|Fo| - |Fc|)$ をフーリエ逆変換する。これにより差の電子密度分布を計算することができる。すなわち水の電子密度分布がわかる。**Fig. 6(a)**および**(b)**にそれぞれの温度における差フーリエ合成による差電子密度分布を示す。

140 Kでは酸素が吸着していないニッケル原子上に強いピークが現れた(**Fig. 6(a)**)。水素原子位置までは決定できないため酸素原子を水とみなし、構造モデルに組み込み最適化を行ったところ $R=7\%$ となった。構造モデルを**Fig. 6(c)**に示す。水分子は表面から0.2241(22) nm離れており、この値は量子化学計算より得られたNi-O距離(0.226 nm)とも一致する¹⁹⁾。また水分子と吸着酸素距離は0.303(4) nmであるため、水素結合距離としては長い。水素結合を形成していないことは赤外分光の実験によっても確認され¹⁸⁾、単量体として吸着している。清浄なNi(111)表面に水分子だけが吸着した場合には140 Kまで試料温度を上げると、表面で水分子同士が水素結合によってクラスターを形成するが、吸着酸素が表面拡散を抑制することにより、単量体として固定化することに成功した。水単量体の詳細な吸着構造を決定した初めての結果である。

25 Kにおける差電子密度はニッケル表面の3回回転軸の周りに高い電子密度状態が存在している(**Fig. 6(b)**)。このサイトに水分子(酸素)を組み込んだ後の最適化構造が**Fig. 6(d)**である。水の酸素原子と吸着酸素の距離は0.26(2) nmであり水素原子の位置までは特定できないが、距離から水素結合していることがわかる。またニッケル原子からは0.272(8) nm離れており、距離から基板には直接結合していないと判断できる。差電子密度分布では3回回転軸の周りに3つの高密度状態があるが、それぞれのス

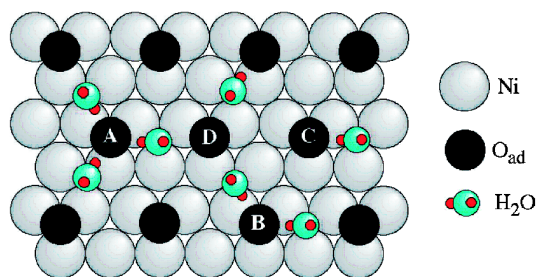


Fig. 7 Schematic model of the disordered structure at 25 K.

ポット間距離は0.22 nmであった。この距離は水分子間の水素結合距離としては非常に短い。それゆえ単位格子内に2つ以上の水分子は吸着できず、Fig. 7に示すような吸着構造であることが推測できる。サイトA~Cのように1つの吸着酸素に3~1つの水分子が水素結合したものや、サイトDのように水和されていない吸着酸素が混在した不均一な構造である。このような構造は赤外分光¹⁸⁾や電子衝撃脱離イオン角度分布²⁰⁾などからも支持されている。

3.3 金電極表面における銅メッキ初期過程の水和構造

金属イオンが溶解している溶液中に電極表面を浸し負電位を印加すると、金属イオンが還元し表面に析出する。電気メッキとして知られる現象である。金属イオンは周りを多量の溶媒によって囲まれており（溶媒和）、電極表面への析出過程は複雑である。析出する表面サイトの決定や溶媒和構造のその場観測は難しい。しかし金属の種類によっては、upd（underpotential deposition：アンダーポテンシャル析出）と呼ばれる特異な析出過程を経ることがあり、電気メッキ初期過程のモデル電極となる。金属イオンは固有の酸化還元電位²¹⁾よりも負電位側で連続的に析出するが、表面との相互作用が強い場合には正電位側（アンダーポテンシャル）で1-2層だけ析出する。updは基板や析出する金属の種類、また表面の原子配列によって析出量や析出構造が異なるが、電極電位の制御により秩序配列することが多い。このため表面X線回折の測定に適しており多くの研究例がある^{22,23)}。

ここではAu(111)電極表面における銅のupdの電気化学X線回折の結果を取り上げる²⁴⁾。硫酸銅溶液中にAu(111)電極を浸し負電位にすると銅は2段階でupdする。さらに酸化還元電位より負電位にすると多層析出が起こる。最初のupdによりAu(111)表面原子に対し $\sqrt{3}$ 倍の周期構造で析出する。すでに第2世代の放射光を利用した表面X線回折実験²³⁾で構造解析が行われており、Fig. 8に示すように銅がハニカム構造で金表面上に析出し、ハニカムの中心に硫酸イオンが入り込む構造であることが知られている。硫酸と銅が共吸着した非常に安定な構造であるため、イオン種に水和した水分子も秩序配列している可能性があり、詳細な構造解析を行った。実験では0.5 M

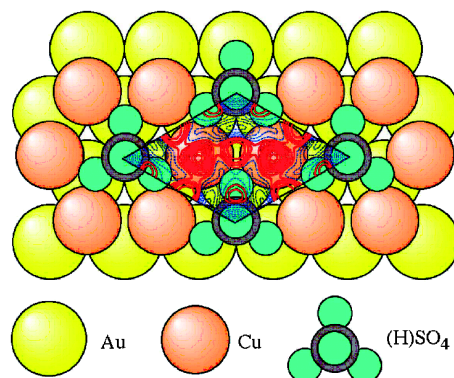


Fig. 8 In-plane contour map of difference electron densities calculated by difference Fourier syntheses of Cu upd on Au(111) in 0.5 M H₂SO₄ + 5 mM CuSO₄.

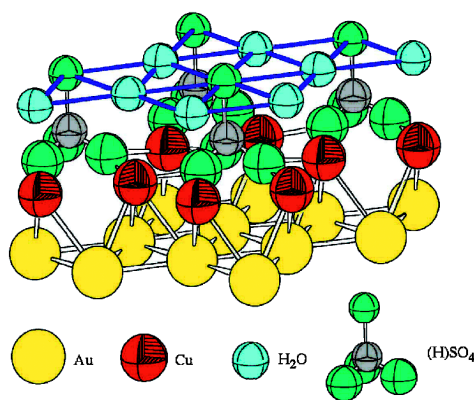


Fig. 9 Optimum structure for Cu upd on Au(111) in 0.5 M H₂SO₄ + 5 mM CuSO₄. Electrode potential is 0.32 V vs SHE.

H₂SO₄ + 5 mM CuSO₄ に調製した溶液を Fig. 2 に示した電気化学セルに入れ、電極電位を0.32 V vs 標準水素電極 (SHE) 基準に保持した²⁵⁾。この電位では銅および硫酸が基板の金原子に対し $\sqrt{3}$ 倍の周期構造を形成する。この $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造に由来する回折ロッドの測定を行った。その後3.2節で述べた場合と同様に差フーリエ合成を行った。差電子密度分布を Fig. 8 に示す。

updした銅の上に高い電子密度状態が存在した。水分子（酸素）をモデルに組み込み構造最適化をしたところ $R = 8.8\%$ に収斂した。最適化後の構造モデルを Fig. 9 に示す。水分子は電析した銅から0.277(6) nmの距離で水和している。また、硫酸イオンの銅と結合していない酸素原子と同一平面にある。これらの酸素とは0.288(4) nm離れており Fig. 9の青線で示すように水素結合ネットワーク構造が形成されている。液体の水の比重は約1.0 g/cm³であるが、硫酸イオンの酸素原子も加えると酸素原子密度は1.5倍程度大きくなる。最近の表面X線回折でも界面において水分子が高密度で存在することを報告した²⁶⁾。高圧下の水の比重と同じであり界面における水分子の特異性を示すものである。

4. おわりに

表面 X 線回折法を用いることにより、多層緩和構造や水和水の構造など、従来では難しかった測定が可能になった。水のような揺らぎやすい分子は基板の表面構造によっても異なる配向をとるであろうし、多層緩和の現象も吸着種により変わる。ここで紹介した結果がどの表面でも同じような構造をつくるわけではない。さまざまな表面構造を調べることにより、より詳細な物性が理解でき、新しい現象の発見につながっていくであろう。軽元素の高精度の解析は高輝度放射光を用いなければならない。そのため多くの研究者が必要な時に実験できる環境を整備することが重要であり、放射光施設の高度化や迅速測定法の開発なども進められている。

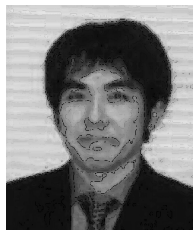
謝辞

本研究は財団法人高輝度光科学研究センターの利用課題実験として行った。実験には東京農工大学の遠藤理博士、九州シンクロトロン光研究センターの隅谷和嗣博士、また田中雅之氏、加藤勇人氏に協力していただいた。また本研究は科学研究費補助金および住友財団の研究助成（中村）と科学研究費補助金（坂田）により行われた。

参考文献

- 1) T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein and M. A. El-Sayed: *Science* **272**, 1924 (1996). Y. Sun and Y. Xia: *Science* **298**, 2176 (2002).
- 2) I. K. Robinson and D. J. Tweet: *Rep. Prog. Phys.* **55**, 599 (1992).
- 3) E. Lundgren, X. Torrelles, J. Alvarez, S. Ferrer, H. Over, A. Beutler and J. N. Andersen: *Phys. Rev. B* **59**, 5876 (1999). K. F. Peters, C. J. Walker, P. Steadman, O. Robach, H. Isern and S. Ferrer: *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5325 (2001).
- 4) I. K. Robinson: *Handbook on Synchrotron Radiation*, Vol. 3, G. Brown and D. E. Moncton: Elsevier, 1991. R. Feidenhans'l: *Surf. Sci. Rep.* **10**, 105 (1989).
- 5) I. K. Robinson: *Phys. Rev. B* **33**, 3830 (1986).
- 6) O. Sakata, Y. Furukawa, S. Goto, T. Mochizuki, T. Uruga, K. Takeshita, H. Ohashi, T. Ohta, T. Matsushita, S. Takahashi, H. Tajiri, T. Ishikawa, M. Nakamura, M. Ito, K. Sumitani, T. Takahashi, T. Shimura, A. Saito and M. Takahashi: *Surf. Rev. Lett.* **10**, 543 (2003).
- 7) 溶液層の厚さは赤外分光法により見積もることが可能である。
- 8) G. M. Sheldrick: *Program for structure refinement*; University of Gottingen: Germany, (1997).
- 9) E. Vlieg: *J. Appl. Crystallogr.* **33**, 401 (2000).
- 10) M. Watanabe and S. Motoo: *J. Electroanal. Chem.* **60**, 267 (1975).
- 11) M. Nakamura, H. Kato, N. Hoshi, K. Sumitani and O. Sakata: *J. Phys. Chem. C* **111**, 977 (2007).
- 12) M. Lindroos, H. Pfnur, G. Held and D. Menzel: *Surf. Sci.* **222**, 451 (1989).
- 13) 中村将志, 加藤勇人, 星永 宏, 隅谷和嗣, 坂田修身: *燃料電池* **6**, 86 (2007).
- 14) M. A. Henderson: *Surf. Sci. Rep.* **46**, 1 (2002).
- 15) J. K. Sass: *Vacuum* **33**, 741 (1983).
- 16) T. Mitsui, M. K. Rose, E. Fomin, D. F. Ogletree and M. Salmeron: **297**, 1850 (2002).
- 17) M. Nakamura and M. Ito: *Phys. Rev. Lett.* **94**, 35501 (2005).
- 18) M. Nakamura, M. Tanaka, M. Ito and O. Sakata: *J. Chem. Phys.* **122**, 224703 (2005).
- 19) D. Sebastiani and L. D. Site: *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 78 (2005).
- 20) F. P. Netzer and T. E. Madey: *Phys. Rev. Lett.* **47**, 928 (1981).
- 21) 酸化還元電位とは、金属の析出と溶解反応($M^{n+} + ne^{-} \rightleftharpoons M$)が平衡状態にあるときの電位である。
- 22) C.-H. Chen, K. D. Kepler, A. A. Gewirth, B. M. Ocko and J. Wang: *J. Phys. Chem.* **97**, 7290 (1993). J. X. Wang, I. K. Robinson, J. E. DeVilbiss and R. R. Adzic: *J. Phys. Chem. B* **104**, 7951 (2000).
- 23) M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon and O. R. Melroy: *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4472 (1995).
- 24) M. Nakamura, O. Endo, T. Ohta, M. Ito and Y. Yoda: *Surf. Sci.* **514**, 227 (2002).
- 25) 電極電位は絶対値を測定することができないため、他の基準電極に対する相対電位を測定することになる。Pt 上で $H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons 1/2 H_2$ の反応が起こる電極を水素電極と呼ぶ。特にプロトンの活量が 1、水素の圧力が 1 気圧のものを標準水素電極 (SHE: Standard Hydrogen Electrode) といい、この電位を 0 V と定義し、電極電位の基準としている。
- 26) M. Ito and M. Yamazaki: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3623 (2006).

● 著者紹介 ●



中村将志

千葉大学大学院工学研究科・助教
E-mail: mnakamura@faculty.chiba-u.jp
専門：表面電気化学

【略歴】

2002年慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理工学専攻博士課程修了，博士（理学）。2002年-2004年慶應義塾大学理工学部助手2004年-2007年千葉大学工学部助手。2007年4月より現職。



伊藤正時

慶應義塾大学理工学部・教授
E-mail: masatoki@chem.keio.ac.jp
専門：表面電気化学

【略歴】

1971年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了，理学博士。1971年-1980年東北大学工学部助手。1980年-1987年慶應義塾大学理工学部助教授。1987年-2008年同教授。2008年4月より同名誉教授。



星 永宏

千葉大学大学院工学研究科・准教授
E-mail: hoshi@faculty.chiba-u.jp
専門：表面電気化学

【略歴】

1991年京都大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了，理学博士。1991年-1997年千葉大学助手。1997年-2001年千葉大学講師。2001年-2007年千葉大学助教授。2007年4月より現職。



坂田修身

財高輝度光科学研究センター・主幹研究員
E-mail: o-sakata@spring8.or.jp

専門：表界面・薄膜・ナノ構造 X 線解析，X 線回折

【略歴】

1994年東京工業大学 博士（工学）。1989年～1998年東京工業大学工業材料研究所（後に，応用セラミックス研究所）材料構造解析部門助手。1998年～2000年Northwestern 大学 Department of Materials Science and Engineering の Research Associate。2000年6月から，財高輝度光科学研究センター。現在，表面構造チームリーダー，主幹研究員。

Structure determination of water and/or oxygen adsorbed on metal surfaces using x-ray diffraction

Masashi NAKAMURA Graduate School of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522
Nagahiro HOSHI Graduate School of Engineering, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522
Masatoki ITO Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223-8522
Osami SAKATA Research and Utilization Division, Japan Synchrotron Radiation Research Institute/SPring-8, 1-1-1 Kouto, Sayo-gun, Hyogo 679-5198

Abstract The high brilliance x-ray of the third-generation synchrotron radiation source has determined the strict structure of adsorbed light atoms recently. The structural analyses using surface x-ray diffraction have been carried out to determine the atomic arrangements of inner layers and hydration water at solid-liquid interfaces. On Ru(0001) surface, adsorbed oxygen causes relaxation in the deeper layers as well as in the topmost layer. Electron density map of hydration water is calculated by difference Fourier syntheses. We have determined the adsorption structure of water on Ni(111) surface and Cu deposited on the Au(111) electrode.