

## 2D05

白金ステップ面における水分子水素結合異方性の O K-NEXAFS による研究

(東京農工大<sup>1</sup>, KEK-PF<sup>2</sup>, 千葉大工<sup>3</sup>, 分子研<sup>4</sup>)

○遠藤 理<sup>1</sup>、中村 将志<sup>2</sup>、雨宮 健太<sup>3</sup>、小杉 信博<sup>4</sup>

**[序]** 遷移金属表面における水分子の水素結合形成は、燃料電池触媒や腐食等電極反応の素過程において重要である。Pt(111)表面では水分子はハニカム状に配列した bilayer を形成する[1]のに対し、ステップ面である Pt(211)表面ではステップ上に一次元的に zigzag に配列することが表面 X 線回折の結果から明らかになっている[2]。本研究では一次元配列中の水素結合の状態を明らかにするため、酸素 K 吸収端の X 線吸収微細構造(O K-NEXAFS)スペクトルを測定した。

**[実験]** 超高真空下で Pt(211)を Ar<sup>+</sup>スパッタ、酸素アニール、フラッシュアニールにより清浄化した後 110 K に冷却し、 $5 \times 10^{-8}$  Torr で 200 s D<sub>2</sub>O を dose した。試料を 170 K まで昇温することにより単層以下の水を得た。O K-NEXAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設(KEK-PF)の、軟 X 線分光ステーション BL-7A において 110 K で部分電子収量法により行った。基板表面に対して偏光方向が平行な直入射(NI)、magic angle 入射(MI)、斜入射(GI)の入射条件で測定した。表面が鏡面对称であることから、偏光方向の表面平行成分がステップ平行(*//*)な場合と垂直( $\perp$ )な場合の軸方向依存測定を行った。構造モデルを得るための DFT 計算とスペクトル帰属のための内殻励起(GSCF3)計算を行った。

### [結果と考察]

Pt(211)面に 110 K で形成した D<sub>2</sub>O multilayer の O K-NEXAFS スペクトルを図 1 a に示す。NI および MI では、537.0 eV および 540.5 eV に大きなバンドが観測されているが、GI ではこれらの大きなバンドが見られない。また、どの条件でも 535.0 eV に小さな肩が観測されている。NI および MI のスペクトルの形状は bulk の氷のものに一致しており、これらのバンドは水素結合形成によってブロードになり高エネルギー側にシフトした  $1s \rightarrow \sigma^*_{\text{OH}_z}$ 、 $1s \rightarrow \sigma^*_{\text{OH}_x}$  遷移(*x, z* 軸は図 1 挿入図の通りに定義)がそれぞれ主に寄与している[3]。一方 535.0 eV に現れるバンドは、氷表面などで水素結合が切れた OH 結合の  $1s \rightarrow \sigma^*_{\text{OH}}$  遷移に帰属される。GI で氷のバンドがあまり観測されないことから、この multilayer では分子が *x* 軸を寝かせた状態で凝集していることが示唆されるが、試料依存があり GI も NI と同様のスペクトルを示す場合もある。

D<sub>2</sub>O multilayer/Pt(211)を 160 K まで昇温した試料の O K-NEXAFS スペクトルを図 1b、c に示す。表面 X 線回折の結果から、この温度近辺ではステップ上の水のみが残ることが示されている[2]。図 1b はステップ平行、1c はステップ垂直条件でのスペクトルで、どちらも NI は multilayer のものと類似しており、面内で水素結合が保持されていることを示している。また軸方向依存があまりないことから、一次元的な構造は示唆されない。GI では 533.0 eV と 538.5 eV にバンドが観測されており、Pt(111)面では同様のバンドがそれぞれ O-Pt 結合形

成に伴い生じた空状態、および白金表面の方向を向いた OD 結合に帰属されている[1]。図 1d は偏光方向がステップ垂直な条件でさらに試料を 10 K 昇温したものである。GI のスペクトルが図 1b、c とほぼ同一であるのに対し、NI のスペクトルは大きく変化しており、540.5 eV のバンドが減少し 534.0 eV 付近で大きくバンドが成長している。後者のバンドは水素結合が切れた OH 結合の  $1s \rightarrow \sigma^*_{OH}$  遷移に帰属できることから、これらの変化はテラスの水が脱離することによりステップ垂直方向の水素結合が消滅した変化に対応すると考えられる。水分子のテラスからの脱離はステップ上からの脱離の手前の比較的狭い温度域で起こることから、ステップ上の水を作成する温度にばらつきがあると解釈している。

表面 X 線回折で得られた構造を出発モデルとし、DFT 計算による最適化を行ったところ、ステップ上には 2 種類の吸着状態が存在し、それぞれ一方の水素をステップ垂直方向の山側と谷側に向け、もう一方の水素でステップに沿った方向に水素結合を形成しているモデルが得られた。水素結合距離は二者で異なり、それぞれ 3.22 と 2.76 Å であった。この一次元鎖モデルに対し、白金表面を入れずに内殻励起計算を行ったところ、短い方の水素結合に対して水素ドナーとなっている分子の free OH が一次元鎖垂直方向に 534.0 eV に大きく現れた。この結果は実験スペクトルをよく説明している。

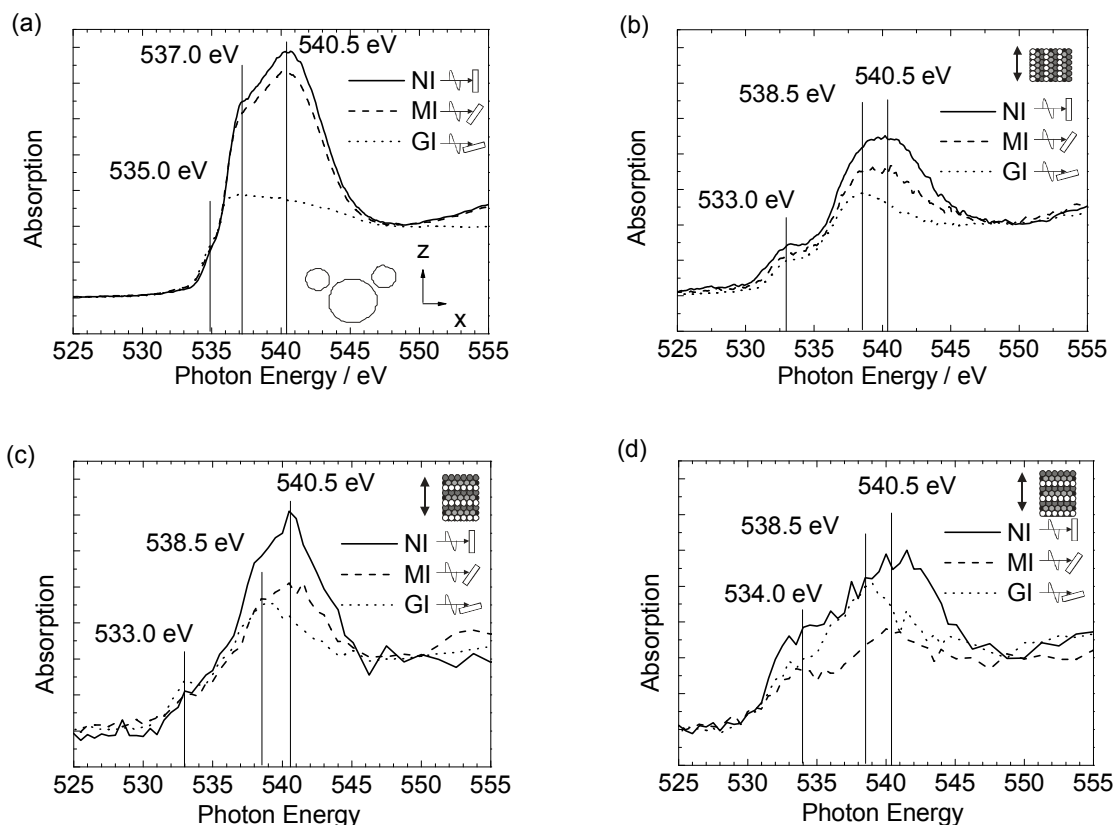


図1. Pt(211)面におけるD<sub>2</sub>OのO K-NEXAFSスペクトル。(a)multilayer。(b)monolayer or step (||)。(c)monolayer (⊥)。(d)step (⊥)。

#### [参考文献]

1. H. Ogasawara, et al., *Phys.Rev. Lett.*, **2002**, 89, 276102.
2. M. Nakamura, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 4538.
3. A. Nilsson, et al., *J. Chem. Phys.* **2005**,122, 154505.