

## Pt(111)表面上の吸着水分子の和周波発生振動分光

(京大院・理) ○杉本 敏樹, 奥村 直, 渡邊 一也, 松本 吉泰

## Vibrational sum frequency generation spectroscopy of water molecules on Pt(111)

(Kyoto Univ.) ○T. Sugimoto, N. Okumura, K. Watanabe, and Y. Matsumoto

## 【序】

水分子が水素結合で凝集し氷を形成する場合、酸素位置の長距離秩序の有無に応じて結晶氷、アモルファス氷に分類される。さらに結晶氷は、プロトン位置の長距離秩序の有無に応じて強誘電体氷、常誘電体氷に分類される。大気圧よりも低い圧力下において、72 K以下の温度領域で強誘電氷(ice-XI)が熱力学的な安定相となるが、このような低温ではプロトンの運動が抑制され、常誘電氷(ice-Ih)から ice-XI への強誘電転移は実現し難い[1]。一方、空間反転対称性が無い固体表面上に水分子を吸着させる場合、氷の結晶化温度 137 K 以上において、表面第一層目の吸着水の配向分極が伝搬することで強誘電性を示す氷膜が成長しうる。このような強誘電氷の存在は Pt(111)表面上において確認された[2]。この Pt(111)表面誘起強誘電氷は ice-XI とは異なる誘電的性質を示すと考えられるが、その測定例は無く未解明である。

和周波発生振動分光法(VSFG)は、空間反転対称性が無い媒質・ドメイン選択的な振動分光法である。非線形感受率( $\chi^{(2)}$ )の二乗のスペクトルを計測する従来のホモダイン検出法に加え、振動共鳴を直接反映した  $\chi^{(2)}$ の虚部スペクトルを計測するヘテロダイン検出法[3,4]を組み合わせることで、氷膜の成長過程・アニール過程・昇華過程における強誘電ドメインのプロトン物性、及び分極の配向を *in-situ* で測定可能である。

今回、Pt(111)表面に結晶成長させた氷の強誘電性の検証、及び強誘電-常誘電転移点の有無を明らかにするべく、H<sub>2</sub>O 分子、及び HDO 分子を Pt(111)上に吸着させ、OH 伸縮振動領域におけるホモダイン検出 VSFG(以下、VSFG)スペクトルの被覆率、温度依存性を調べた。

## 【実験】

チタンサファイアレーザーの再生増幅器からの出力光を狭帯域の 800 nm 光(パルス幅: 2 ps, 15μJ/pulse)、及び 3000~3600 cm<sup>-1</sup> で波長可変な広帯域の赤外光(パルス幅: 150 fs, 7μJ/pulse)に変換し、それぞれ試料に対して p 偏光で同軸入射させた。p 偏光で生じる和周波光を多色計で分光し、CCD カメラで検出した。

H<sub>2</sub>O ガス源として超純水を、HDO ガス源として重水(純度 99.96%)と超純水の混合水(H<sub>2</sub>O : HDO : D<sub>2</sub>O ~ 1 : 8 : 16)を用い、それぞれ高真空のガスラインで凍結脱気処理を施した。真空装置内に HDO を導入する際には事前にガスライン内を D<sub>2</sub>O ガスで満たし、ステンレス壁面の水酸基[5]を重水素置換させておいた。

測定は、ベース圧力  $5 \times 10^{-8}$  Pa 以下の超高真空中で行った。Ar スパッタリング(700 K)、酸素雰囲気下のアニール(800 K)、超高真空下でのアニール(1050 K)を数回繰り返し Pt(111) のクリーニングを行った。137 K の清浄 Pt(111) を  $\text{H}_2\text{O}$ 、あるいは  $\text{HDO}$  に曝露し、曝露量の関数として VSFG スペクトルを測定した。また、137 K で作成した氷膜を昇温し、温度の関数として VSFG スペクトルを測定した。

### 【結果と考察】

Fig. 1 に、 $\text{H}_2\text{O}$  を 16 L 曝露した際に測定した VSFG スペクトルを示す。3102, 3267, 3413  $\text{cm}^{-1}$  付近に 3 つのピークを持つブロードなスペクトルが得られた。これらのピークは、それぞれ OH 対称伸縮振動( $\nu_1$ )、反対称伸縮振動( $\nu_3$ )、及び並進フォノン( $\nu_T$ )と  $\nu_3$  の結合音に帰属され[2]、赤外反射吸収スペクトル[6]のピーク位置とも概ね一致した。

Fig. 2 に、 $\text{HDO}$  を 166, 190, 226 L 曝露した際に測定した VSFG スペクトルを示す。3230, 3290  $\text{cm}^{-1}$  にピークを持ち、 $\text{H}_2\text{O}$  に比べてナローなスペクトルが得られた。3290  $\text{cm}^{-1}$  のメインピーク位置は、IRAS スペクトルに観られるピーク位置(Fig. 1)と良く一致した。このメインピークの強度は曝露量に比例して増大し、266 L においても飽和しなかった。1 L の曝露量は約 2 ML の吸着量に相当するため、少なくとも 400 ML 程度まで、 $\text{HDO}$  氷中の空間反転対称性が破れた強誘電ドメインが氷膜厚に比例して成長していると考えられる。

講演では、これらの VSFG スペクトル形状の被覆率依存性の詳細、及び昇温時の VSFG スペクトルの温度依存性を議論する。

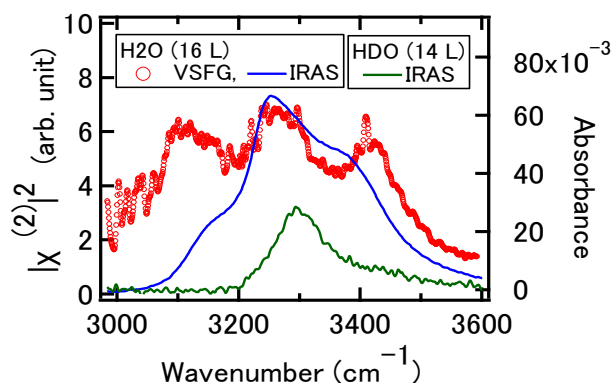


Fig. 1: 16 L 曝露した  $\text{H}_2\text{O}$  の VSFG・IRAS スペクトル、及び 14 L 曝露した  $\text{HDO}$  の IRAS スペクトル。

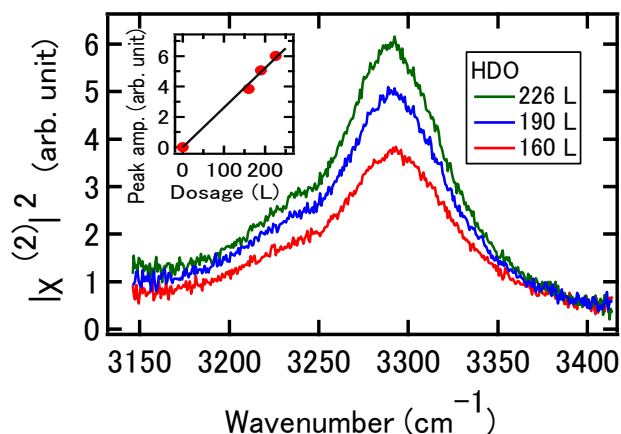


Fig. 2: 166, 190, 226 L 曝露した  $\text{HDO}$  の VSFG スペクトル。(挿入図) 3290  $\text{cm}^{-1}$  におけるピーク強度の曝露量依存性。

- [1] S. Kawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 1442 (1972).
- [2] X. Su, L. Lianos, Y. R. Shen and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1533 (1998).
- [3] Y. R. Shen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 129 (2013).
- [4] S. Nihonyanagi et al., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 579 (2013).
- [5] T. Sugimoto, K. Takeyasu and K. Fukutani, *J. Vac. Soc. Jpn.* **56**, 322 (2013).
- [6] 奥村直, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰, 第7回分子科学討論会 2013, ポスター(2P063).