

Pt(111)に吸着した H<sub>2</sub>O 薄膜構造の被覆率・温度依存性

(京大院・理) ○奥村直, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰

Temperature and coverage dependence of the adsorption structure of H<sub>2</sub>O on Pt(111)

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

【序】 Pt(111)表面に吸着した H<sub>2</sub>O 薄膜の構造は被覆率( $\theta$ )に依存して、 $\theta=0.65$  ML では  $(\sqrt{37} \times \sqrt{37})R25^\circ$ 、 $\theta=1.0$  ML では  $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})R16^\circ$  の超構造、50 ML 程度 of 多層吸着で  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  の結晶構造をとる。1 ML まで H<sub>2</sub>O は Pt(111)表面を濡らす、多層吸着の場合は 1 ML の H<sub>2</sub>O 上に疎水的に吸着することが知られている[1,2]。また、5 ML 程度の 3D-island を形成した後に 140 K でアニールすると、island 同士が凝集し、より大きな 3D-island となることが報告されている[3]。本研究では、X 線光電子分光(XPS)測定において Pt(111)表面の H<sub>2</sub>O 由来の O1s のピークが被覆率に依存してシフトすること、また吸着時と脱離時でピークシフトの起こり方が異なることを明らかにした。また、IRAS 測定では 142 K 以上の温度領域で H<sub>2</sub>O の伸縮振動領域(3000 ~ 3600 cm<sup>-1</sup>)に被覆率-温度依存性があることを明らかにした。

【実験】 実験は超高真空下( $5.0 \times 10^{-10}$  Torr)で行った。Pt(111)試料表面は Ar スパッタリングと約 1000 K のアニーリング及び酸素処理により清浄化した。

Pt(111)を 142 K に保ち H<sub>2</sub>O に曝露し、XPS・IRAS 測定を曝露量の関数として行った。その後 155 K に加熱し、脱離条件下の吸着水に対して一定の時間間隔で XPS・IRAS 測定を行った。

【結果と考察】 1.2, 1.8, 4.7, 9.9, 20.1 L まで H<sub>2</sub>O を曝露した場合についての XPS 測定を行った。9.9 L まで曝露した場合のスペクトルを Fig. 1(A)に示す。スペクトルのピーク位置が被覆率に依存して、532.3 eV から 533.2 eV へシフトすることが確認された。一方、脱離時はピーク強度が 300 程度を下回り始めてからピーク低エネルギーへとシフトし、吸着時とは異なる変化(履歴現象)が確認された。曝露時及び脱離時のピーク面積とピークエネルギーの関係を Fig. 2(A)に示す。Fig. 1(A), (B)で観られたピークシフトを反映し、9.9 L ではヒステリシスが確認された。このような履歴現象は 20 L 以上曝露した場合の吸着・脱離時でも確認された。一方、4.7 L 及びそれ以下の曝露時ではこのような履歴現象は確認されなかった。このことから、O1s ピークシフトに履歴現象が発現するための「曝露量(吸着量)の閾値」が 4.7 から 9.9 L

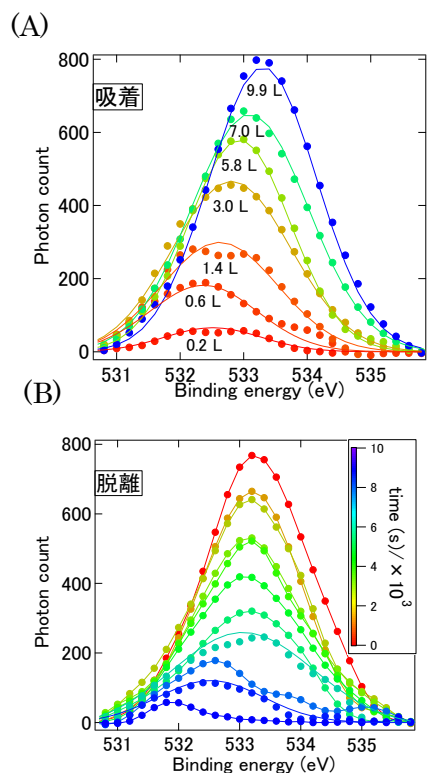


Fig.1 : H<sub>2</sub>O を 9.9 L 曝露する過程の XPS O1s スペクトル。(a) 吸着時(142 K)、及び(b) : 脱離時

の間に存在することが明らかになった。

吸着時の O1s の高エネルギーへのシフトは、多層凝集に伴い酸素の非結合電子対が水素結合形成へ寄与し、Os1 の電子が原子核の正電荷により強く束縛されたためと考えられる。一方、脱離時においては吸着量が閾値以下の場合と閾値以上の場合で水分子間の水素結合状態が異なり、その結果として吸着時と脱離時とで可逆、不可逆な O1s ピークシフトが観られたと考えられる。

次に、IRAS 測定の結果を Fig. 3 に示す。

Fig.3(A), (B)はそれぞれ 3.5 L, 10.0 L まで H<sub>2</sub>O を曝露する過程の IRAS スペクトルである。低曝露量においては単一のブロードなスペクトル形状であったが、曝露量が増加するにつれて 3180, 3245, 3380 cm<sup>-1</sup> にピークを持つスペクトル形状に変化した。10.0 L におけるスペクトル形状は、結晶水の IRAS スペクトル[4]と良く一致した。また、3.5 L 曝露後の加熱過程で、ピーク面積が一定のまま 3280 cm<sup>-1</sup> のピークが 3245 cm<sup>-1</sup> へシフトすることが観察されたが、この変化は 10.0 L 曝露した時には観察されなかった。

Fig.3(C)に、10.0, 3.5 L まで曝露した後の脱離過程における、同一のピーク面積となるスペクトルを示す。3158, 3248, 3367 cm<sup>-1</sup> における吸光度を比較すると 1.10 : 1, 1.09 : 1, 0.96 : 1 の強度比となり、曝露量が閾値以上の場合と閾値以下の場合で 3367 cm<sup>-1</sup> の吸光度比が異なっている。結晶水において 3367cm<sup>-1</sup>の吸収は OH 対称伸縮振動  $\nu_1$  と並進フォノン  $\nu_T$  の結合音に帰属される[5]。この  $\nu_1+\nu_T$  バンドの吸光度の差異は、XPS-O1s スペクトルにおいて見られた「閾値前後の曝露量での水素結合状態の違い」を反映していると考えられる。

講演では、昇温脱離(TPD)測定の結果も交え、これらの XPS・IRAS 測定で観られた履歴現象や被覆率・温度依存性を詳細に議論する。

### 【参考文献】

- [1] A. Kimmel et al. *PRL***95**, 166102(2005). / [2] S. Haq et al, *Sur Sci.* **505**, 171(2002).  
 [3] K. Thurmer et al. *PRL***100**, 186101(2008). / [4]J. Feibelman et al. *JCP***134**, 204702(2011).  
 [5] A. H. Hardin et al. *Spectrochimica Acta.* **29**, 1139 (1972).

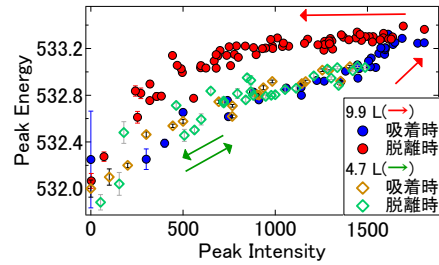


Fig.2 : 9.9 L (○)、及び 4.7 L (◇)まで曝露した場合についての、XPS-O1s スペクトルのピーク位置とピーク面積の関係。

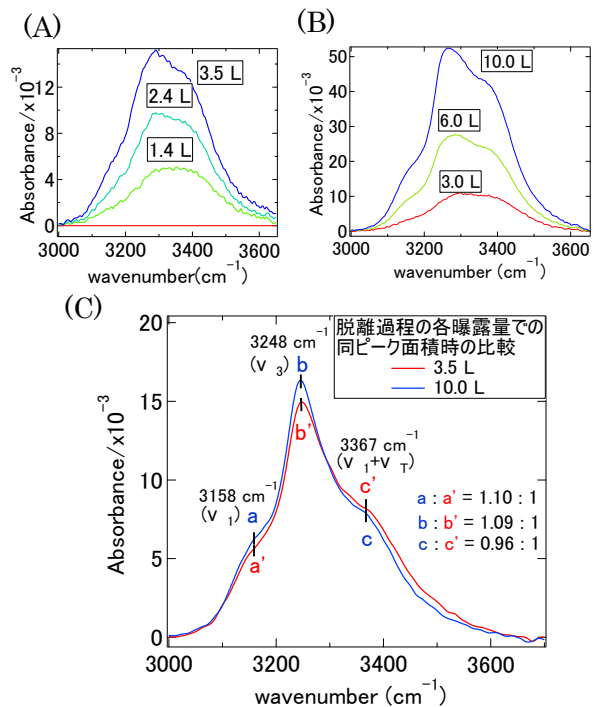


Fig.3 : 142 K において Pt(111)に H<sub>2</sub>O を(A)3.5 L (B)10.0 L まで曝露した場合の IRAS スペクトルの曝露量依存性。(C)3.5, 10.0 L まで曝露した場合の、脱離過程における同一のピーク面積のスペクトルの比較。