

Pt(111)上の氷薄膜のアモルファス-結晶相転移における同位体効果

(京大院・理) ○原田国明、奥村直、杉本敏樹、渡邊一也、松本吉泰

Isotope effects on amorphous-crystalline phase transition in ice films on Pt(111)

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

【序】Pt(111)上の氷薄膜において、130 K 以下まで冷やした基板に水蒸気を曝すことでアモルファス氷 (Amorphous Ice, AI) 薄膜を作製できることが知られている[1]。基板を加熱し、AI の流動性が増すと、準安定状態の AI からエネルギー的に最安定な結晶氷 (Crystalline Ice, CI) へと相転移する。これまで、振動分光、もしくは脱離測定を用いて、この AI-CI 相転移現象は調べられてきたが、いまだ氷薄膜の結晶化メカニズムの統一的な理解は得られていない[1,2]。本研究では、10~50 ML の膜厚の氷薄膜に対して測定を行い、氷薄膜表面と氷薄膜全体の結晶性を同時にプローブすることで、基板側から薄膜表面に向かって結晶化が進行することを明らかにした。また、同位体置換した氷薄膜においても同様な測定を行い、結晶化が始まる温度が約 10 K 高温にシフトすることがわかった。

【実験】実験は超高真空中 (ベース圧力 5×10^{-8} Pa) で行った。130 K に温度を保った Pt(111)を 1.3×10^{-6} Pa の水蒸気 (H_2O 、または D_2O) 雰囲気中に曝し、Pt 表面上に AI 薄膜を成長させた。氷薄膜作成後、0.1 K/s の昇温速度で Pt(111)を加熱し、氷の昇温脱離 (TPD) と反射型赤外吸収分光 (IRAS) の同時測定を行った。IRAS 測定は 12 秒積算で行い、約 1 K 間隔で昇温過程の氷の IRAS スペクトルを測定した。10~47 ML の被覆率の範囲で氷薄膜を作製し、結晶化に伴う脱離フラックスと IRAS スペクトルの変化を調べた。

【結果と考察】Fig. 1(a) に 15 ML のアモルファス H_2O 薄膜の TPD の結果を示す。薄膜表面の氷が AI から CI へと相転移すると、両者の脱離の活性化エネルギーの違いから脱離フラックスは減り、TPD の脱離曲線がわずかに凹む。TPD で観測されるこの凹み (bump) は、Fig. 1(a) では 157 K 付近に見えており、薄膜表面の氷の結晶化が 157 K 付近で起こっていることがわかる。同時に IRAS スペクトルの形状変化を追うことで、薄膜全体の結晶化の進捗を知ることができる。Fig. 1 (b) に 137, 153, 158 K における IRAS スペクトルを示す。スペクトルは昇温に伴う脱離により強度は減少するものの、結晶化に伴い形状が変化している。IRAS スペクトルを完全な CI、及び完全な AI の 2 つのスペクトルを用いて成分分解し、薄膜全体の CI 成分比 x を求めた。15

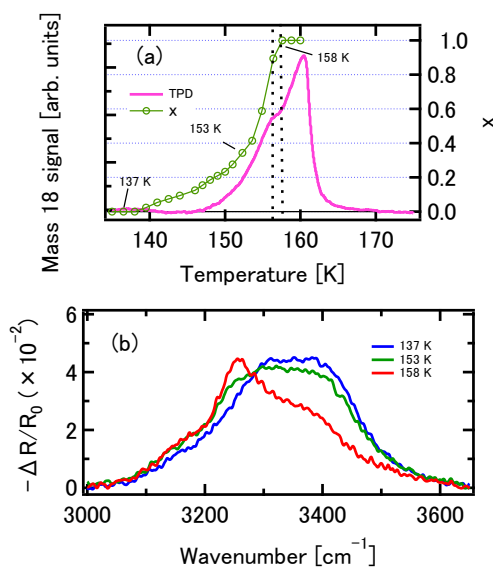


Fig. 1 15 ML の H_2O 薄膜の測定結果。(a)TPD の結果 (bump の観測された温度領域を点線で示した)、及び IRAS スペクトルの成分分解から求めた結晶成分比 x の温度変化。(b)137, 153, 158 K における OH 伸縮振動領域の IRAS スペクトル。

ML の H_2O 薄膜の昇温過程における IRAS スペクトルの成分分解から得られた x の温度変化を Fig. 1(a) に示す。薄膜全体の結晶化は 140 K から既に始まっており、158 K で完全な CI となることがわかった。結晶化が 140 K 付近から始まり、bump が観測される温度領域において結晶化がほとんど終わっている ($x > 0.8$) という測定結果は、他の吸着量 (10, 20, 25, 29 ML) の H_2O 薄膜においても得られている。

Fig. 2(a) に各吸着量ごとの H_2O 薄膜の CI 成分の被覆率の温度変化を示す。吸着量 20 ML 以下では、結晶化速度は吸着量に依存せず、ほぼ同一である。結晶化速度を決めるのは、結晶転移の基点となる核の存在であり、その数に比例して速度は増加する[3]。したがって、結晶化速度が吸着量に依らずほぼ同一であるという結果は、氷薄膜のバルク内で核が生じているのではなく、氷-Pt(111) 界面に常に一定数の核が生じており、そこから氷薄膜表面に向かって結晶化が進行していることを示唆する。これは、前述の薄膜表面の結晶化をもって薄膜全体の結晶化が完了する描像とも矛盾しない。

同位体置換した氷薄膜において同様な測定を行い、CI 成分の被覆率の温度変化の吸着量依存性を調べた。その結果を Fig. 2(b) に示す。 D_2O 薄膜では、吸着量 31 ML 以下の薄膜において結晶化速度は吸着量に依存しないことがわかった。ただし、結晶化開始温度は、 H_2O 薄膜に比べ 10 K 程度高温にシフトする。これは、同位体置換したことによって、氷-Pt(111) 界面での核生成が起こりにくくなったことを示唆する。 H_2O 、及び D_2O 薄膜において、結晶化開始温度に約 10 K の違いはあるが、共に、比較的小さい吸着量の薄膜では基板側から薄膜表面に向かって結晶化が進行していることがわかった。そして、ある吸着量以上の薄膜になると、結晶化速度は大きくなり、その傾向は H_2O 薄膜においてより顕著であることが明らかになった。

【参考文献】

- [1] R. Scott Smith, Jesper Matthiesen, Jake Knox, and Bruce D. Kay, J. Phys. Chem. A 115, 5908(2011)
- [2] Ellen H. G. Backus, Mihail L. Grecea, Aart W. Kleyn, and Mischa Bonn, Phys. Rev. Lett. 92, 236101(2004)
- [3] Peter Ahlström, Patrik Löfgren, Jukka Lausma, Bengt Kasemo, and Dinko Chakarov, Phys. Chem. Chem. Phys. 6, 1890(2004)

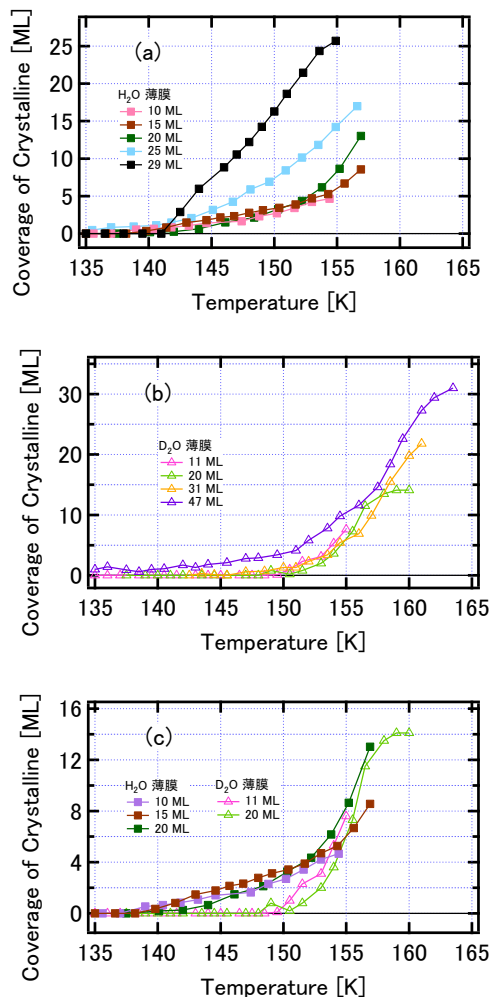


Fig. 2 (a) H_2O 薄膜、及び (b) D_2O 薄膜の CI 成分の被覆率の温度変化と (c) 吸着量 20 ML 以下の氷薄膜における両者の比較。