

Pt(111)上の氷薄膜における H/D 交換反応

(京大院・理) ○加藤史明、原田国明、大槻友志、相賀則宏、杉本敏樹、渡邊一也、松本吉泰

H/D exchange reaction on ice films on Pt(111)

(Kyoto Univ.) ○F. Kato, K. Harada, Y. Otsuki, N. Aiga, T. Sugimoto, K. Watanabe and Y. Matsumoto

【要約】 Pt(111)上に H₂O 結晶氷薄膜を作製後、その上に等量の D₂O 氷を成長させた二層構造の結晶氷薄膜に対し、昇温脱離法(TPD)と反射型赤外吸収分光法(IRAS)を用いて、氷薄膜表面からの脱離水分子の同位体組成と、氷薄膜全体の同位体組成をそれぞれ評価した。これらを用いて H/D 交換反応の進行度を評価することで、氷の昇華温度領域での H/D 交換反応は氷薄膜内部よりも表面近傍で進行し、水分子の脱離に伴って H/D 交換反応が促進されることを明らかにした。

【序】 プロトン移動は氷における電気伝導を担う基本的な過程であり、一般に H/D 交換反応 (H₂O + D₂O ⇌ 2HDO) を促進する。近年、バルク氷と氷薄膜とでプロトンの拡散速度は大きく異なることが明らかとなり、その起源は氷薄膜表面の存在ではないかと推測されている[1,2]。しかし、氷表面と氷内部とでのプロトン拡散を同一条件で比較した例はなく、氷表面の寄与の詳細は未解明である。そこで本研究では、氷薄膜表面と内部の H/D 交換反応を分離して観測することで、プロトン拡散に対する表面の効果を明らかにすることを目的とした。

【実験】 実験はベース圧力 5×10^{-8} Pa の超高真空下で行った。135 K に保持した Pt(111)を 1.3×10^{-6} Pa の H₂O ガス雰囲気 (H₂O 約 95 %, HDO 約 5 %) に曝し、その後 120 K へ冷却、 1.3×10^{-6} Pa の D₂O ガス雰囲気 (D₂O 約 85 %, HDO 約 15 %) に曝すことで、全被覆率 5 ~ 50 ML の二層構造の結晶氷薄膜を作製した。曝露ガスの同位体組成評価は四重極型質量分析器(QMS)を用いて行った。氷薄膜作成後、0.1 K/s の昇温速度で Pt(111)を加熱して、TPD と IRAS の同時測定を行った。IRAS 測定は 30 ~ 45 秒積算 (149 ~ 223 scan) で行い、約 3 ~ 4 K の温度間隔で昇温過程の氷薄膜の IRAS スペクトルを測定した。IRAS スペクトルは、H₂O, HDO, D₂O が中心波数の異なるピーク (~1640 cm⁻¹, ~1490 cm⁻¹, ~1220 cm⁻¹) を持つ変角振動領域に着目して氷薄膜全体の同位体組成評価を行った。

【結果と考察】 Fig. 1 に 26 ML D₂O / 26 ML H₂O 氷薄膜に対する TPD 結果を示す。Fig. 1 の挿入図のように、一般に H₂O 氷は D₂O 氷

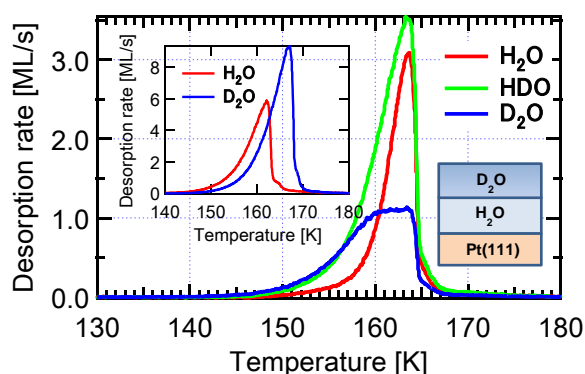


Fig.1 26 ML D₂O / 26 ML H₂O 氷薄膜に対する TPD 結果 (挿入図: 35 ML 純 H₂O 氷、及び 46 ML 純 D₂O 氷に対する TPD 結果)

に比べて脱離開始温度が低い、二層構造の氷薄膜においては上地の D_2O の存在によって、155 K 程度まで H_2O の脱離が抑えられることが分かった。また、温度上昇に伴う自己拡散、プロトン拡散で二層構造が次第に崩れていることも明らかとなった。脱離フラックスの面積から脱離全量の同位体組成を算出すると、 $H_2O:HDO:D_2O \approx 1:2:1$ と HDO の脱離量が H_2O, D_2O に比べて多く、この同位体組成は H/D 交換反応の平衡状態の組成と一致した。さらに、この結果は 5 ~ 50 ML の範囲で被覆率に依存せずに観測されることが明らかとなった。

Fig. 2 (a) に、10 ML D_2O / 11 ML H_2O 氷薄膜の TPD と同時測定した変角振動領域の IRAS スペクトルの温度変化を示す。昇温に伴う強度減少は主に氷薄膜の脱離に由来するものである。このスペクトルにおける $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1490\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ のピーク高さの解析から、氷薄膜全体の同位体組成の温度変化を得た。その結果を Fig. 2 (b) に示す。120 K から 150 K にかけて HDO が増加し、氷薄膜内部での H/D 交換反応が緩やかに起こっていることが明らかとなったが、 HDO の生成量は H_2O, D_2O の存在量に対して 3 分の 1 以下と圧倒的に少ないことが分かった。

IRAS の結果から明らかとなった氷薄膜内部での H/D 交換反応の進行度は、Fig. 1 の脱離フラックスの面積から得られた脱離水分子総量の同位体組成を説明することはできない。これらの結果から、氷薄膜内部での H/D 交換反応に比べ、氷薄膜表面での H/D 交換反応は脱離の際に劇的に進行していることが明らかになった。

氷表面において、擬似液体層の存在が氷のプロトン電導度を増大させることはよく知られている [3]。しかし、擬似液体層は 200 K 以下の温度領域では存在しないことが確認されている [4]。従って、今回観測した H/D 交換反応の進行は擬似液体層を介してはおらず、氷表面における脱離過程が過渡的にプロトン拡散を誘起したことを意味する結果である。

【参考文献】

- [1] Frank E. Livingston, Galen C. Whipple, and Steven M. George, *J. Chem. Phys.* **108**, 2197 (1998).
- [2] Eui-Seong Moon, Jinha Yoon, and Heon Kang, *J. Chem. Phys.* **133**, 044709 (2010).
- [3] Victor F. Petrenko and Robert W. Whitworth, *Physics of Ice* (Oxford University Press, 1999).
- [4] Xing Wei, Paulo B. Miranda, and Y.R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1554 (2001).

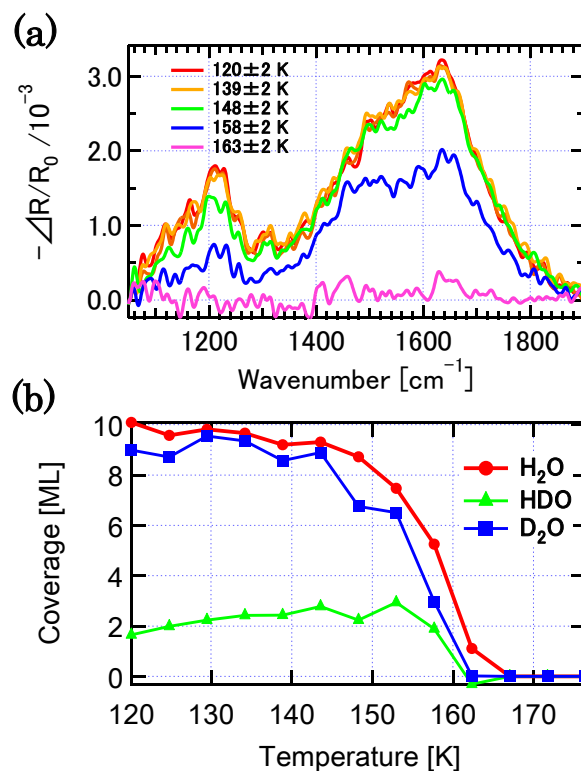


Fig.2 IRAS スペクトル測定結果 (a) 10 ML D_2O / 11 ML H_2O / Pt(111) の TPD との同時測定 IRAS スペクトル。(b) (a)のピーク高さの解析で得られた氷薄膜全体の同位体組成の温度変化