

## 同位体混合氷の昇華における二種の競合同位体効果

<sup>1</sup>京大院理, <sup>2</sup>JSTさきがけ

○加藤史明<sup>1</sup>, 原田国明<sup>1</sup>, 杉本敏樹<sup>1,2</sup>, 渡邊一也<sup>1</sup>, 松本吉泰<sup>1</sup>

### Two competing isotope effects on isotope mixed ice sublimation

○Fumiaki Kato<sup>1</sup>, Kuniaki Harada<sup>1</sup>, Toshiki Sugimoto<sup>1,2</sup>, Kazuya Watanabe<sup>1</sup>, Yoshiyasu Matsumoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

<sup>2</sup> Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency (JST), Japan

**【Abstract】** For the most common hydrogen-bonded systems, liquid water and ice, it has been widely believed that D<sub>2</sub>O forms stronger hydrogen bonds than H<sub>2</sub>O. However, it has been also reported that deuterium substitution leads to the larger extent of volume expansion by weakening hydrogen bonds. The apparent contradiction has never been resolved in a unified way. To obtain further insights into the isotope effects on the strength of hydrogen bonds, we investigated sublimation of isotope-mixed ice (H<sub>2</sub>O+HDO+D<sub>2</sub>O) with temperature-programmed desorption. We measured the desorption rates of H<sub>2</sub>O, HDO, and D<sub>2</sub>O molecules from ice surfaces whose isotopic compositions were systematically varied, and found that the activation energy for desorption  $E_d$  is governed by two competing isotope effects derived from a desorbing molecule and its neighboring molecules. We demonstrate that they originate from the zero-point energy of librational motion of the desorbing molecule and anharmonic intermolecular interaction through hydrogen/deuterium atoms. From these results, we provide a firm basis for deeper understanding of the quantum features of hydrogen-bonded systems.

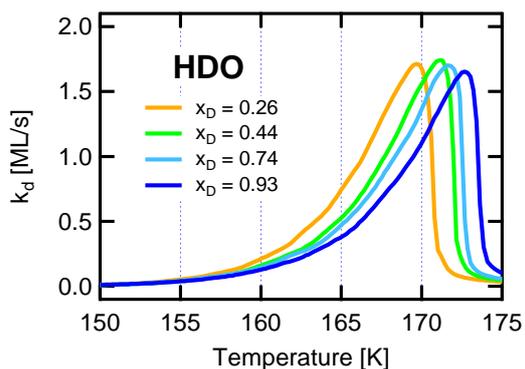
**【序】** 水素結合系では、水素原子核の量子効果が重要な役割を担い、顕著な同位体効果が生じる。最も一般的な水素結合系である水や氷に対しては、融点や沸点、蒸気圧、気化熱、二量体の解離エネルギーといった種々の熱力学量の同位体効果に基づき、「D<sub>2</sub>O は H<sub>2</sub>O に比べて強固な水素結合を形成する」という解釈が広く受け入れられてきた[1]。しかし一方で、水素結合系に対する重水素置換は水素結合を弱め体積を増加させるという事実もまた、幾何学的同位体効果(Ubbelohde 効果)として古くより知られている[2,3]。この見かけの矛盾に対する統一的な解釈はこれまでなされてこなかった。

本研究では、水素結合の強さに対する同位体効果についてより詳細な知見を得るべく、同位体混合氷(H<sub>2</sub>O+HDO+D<sub>2</sub>O)の昇華過程に着目した。氷の昇華は水素結合の切断によって氷表面から水分子が脱離する過程であるため、脱離活性化障壁  $E_d$  が水素結合の強さを表すよい指標となる。また、系統的に氷の同位体組成を変化させ、かつ H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O 分子の脱離速度を分離測定することで、脱離分子に起因した同位体効果と、脱離分子と相互作用する周囲分子に起因した同位体効果を実験的に区別できる。本研究では、H<sub>2</sub>O 純氷と D<sub>2</sub>O 純氷の昇華速度の単純比較では抽出することのできない、これら二種の同位体効果が  $E_d$  に与える影響を詳細に調べることを目的とした。

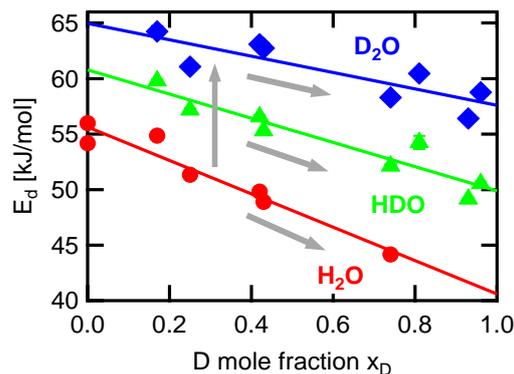
**【方法】** 実験はベース圧力  $5 \times 10^{-8}$  Pa 以下の超高真空下で行った。系統的に同位体混合比を変化させた水蒸気の雰囲気曝露法を用い、Pt(111)上に 100 ML の同位体混合結晶氷薄膜を成長させた[4]。同位体混合水蒸気の組成は曝露と同時に評価し、H/D 交換反応( $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HDO}$ )が平衡状態の氷薄膜の作製を確認した。その後、較正された四重極型質量分析計(QMS)を用いた昇温脱離測定(TPD)により、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HDO}$ 、 $\text{D}_2\text{O}$  分子の脱離速度を同時測定した。昇温速度は 0.1 K/s とした。

**【結果・考察】** Fig. 1 に、様々な重水素分率  $x_D$  の同位体混合氷の TPD 測定から得た、 $\text{HDO}$  分子の脱離速度定数  $k_d(T)$  を示す。 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{D}_2\text{O}$  分子の脱離についても同様に  $k_d(T)$  を評価した。これらのアレニウス解析に基づいて、 $E_d$  の脱離種依存性および  $x_D$  依存性を求めた結果を Fig. 2 に示す。 $\text{D}_2\text{O}$  純氷の昇華熱が  $\text{H}_2\text{O}$  純氷に比べて大きいことは古くから知られており、これは本結果とよく一致している。ここで我々は、脱離分子の水素を重水素に置換することは  $E_d$  を増加させる（水素結合を強める）のに対し、脱離分子と相互作用する氷表面側の重水素濃度を高めることは  $E_d$  を減少させる（水素結合を弱める）という、二種の競合同位体効果の存在を初めて見出した。つまり、 $\text{H}_2\text{O}$  氷と  $\text{D}_2\text{O}$  氷の昇華熱の差は、これら二種の同位体効果の競合の結果なのである。

我々は遷移状態理論に基づき[5]、脱離分子に起因した同位体効果は脱離分子の表面吸着状態（始状態）における束縛回転振動モードの零点振動エネルギーで説明されることを確認した。また、周囲分子に起因した同位体効果は水素（重水素）を介した分子間の非調和相互作用で説明されることを、単純な一次元水素結合モデルを用いて確認した。特に後者は、水素結合系における幾何学的な同位体効果を生む要因であることも併せて確認した。以上の結果を踏まえ、水素結合の強さに対する同位体効果について、統一的な解釈を提示する。



**Fig. 1.** Desorption rate constant  $k_d(T)$  of HDO molecules determined from TPD measurements for ice films with various D mole fraction  $x_D$ .



**Fig. 2.** Desorption activation energies  $E_d$  of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$ , and  $\text{D}_2\text{O}$  molecules are shown as a function of  $x_D$ .

## 【参考文献】

- [1] M. Ceriotti *et al.*, *Chem. Rev.* **116**, 7529 (2016).
- [2] J. M. Robertson and A. R. Ubbelohde, *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* **170**, 222 (1939).
- [3] B. Pamuk *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 193003 (2012).
- [4] T. Sugimoto, N. Aiga, Y. Otsuki, K. Watanabe, Y. Matsumoto, *Nature. Phys.* **12**, 1063 (2016)
- [5] J. A. Smith *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3871 (2003).