

Pt(111)上の氷薄膜の水素結合構造変化

¹京大院理, ²JSTさきがけ, ³東大院新領域

○原田国明¹, 加藤史明¹, 杉本敏樹^{1,2}, 向井孝三³, 吉本真也³, 吉信淳³, 渡邊一也¹,
松本吉泰¹

Hydrogen Bonded Structure of Ice Films on Pt(111)

○Kuniaki Harada¹, Fumiaki Kato¹, Toshiki Sugimoto^{1,2}, Kozo Mukai³, Shinya Yoshimoto³,
Jun Yoshinbu³, Kazuya Watanabe¹, Yoshiyasu Matsumoto¹

¹ Graduate School of Science, Kyoto University, Japan

² Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and
Technology Agency (JST), Japan

³ Graduate School of Frontier Sciences, Tokyo University, Japan

【Abstract】 We have revealed that in amorphous solid water (ASW) films on Pt(111), the crystallization rate increases as the film thickness decreases. To understand the thickness dependent hydrogen-bond structure in the ASW films, we investigated the thickness dependence of IRAS and UPS spectra of ASW films on Pt(111). Figure 1 shows the thickness dependence of peak normalized IRAS spectra in isotope-diluted HDO ASW films on Pt(111). The width of IRAS spectra decreased with film thickness. This indicates that the distribution of intermolecular hydrogen-bond distance in ASW films becomes narrower. Figure 2 shows the thickness dependence of UPS spectra in D₂O ASW films on Pt(111) and on CO/Pt(111). Three peaks derived from 1b₁, 3a₁, and 1b₂ orbital were observed. Based on these results, we will discuss the microscopic structure of nanoscaled ASW films near the interface.

【序】 宇宙空間において、氷はアモルファス状態でしばしば存在する[1]。太陽系における結晶氷とアモルファス氷 (ASW) の存在比率を説明する上で、ASW の結晶化キネティクスの詳細を知ることは重要である[2]。我々はこれまで、Pt(111)上に作製したナノメートルサイズのアモルファス氷薄膜の結晶化において、膜厚の減少に伴い結晶化速度が増大することを明らかにしてきた[3,4]。同時に、その起源が氷薄膜の水素結合構造の微視的な変化にあることを見出してきた[3,4]。すなわち、膜厚の減少に伴って結晶化速度が増大するという現象は、膜厚の減少に伴い氷薄膜の分子間距離分布の幅が広がって、水素結合のソフトニングが起こっているためであると結論づけた。膜厚に依存した氷薄膜の水素結合構造について詳細に明らかにするため、今回、我々は氷の価電子帯構造に着目し、膜厚変化に伴う変化を明らかにすることを試みた。さらに、界面の親水・疎水性の影響を明らかにするため、対照実験として、疎水性基板である c(4×2)CO/Pt(111)上の ASW に対する測定も行った。

【方法】 実験は、ベース圧力 1×10^{-7} Pa 以下の超高真空下で行った。基板温度 110 K に冷却した Pt(111)上に、水蒸気圧力 1.5×10^{-6} Pa の雰囲気曝露またはパルスドーズを用いた気相蒸着法によってア ASW 薄膜を作製した。1 ML から 50 ML にかけて系統的に膜厚を変えた ASW 薄膜に対し、赤外反射吸収分光 (IRAS) と紫外線光電子分光 (UPS) を用い、それぞれのスペクトルの膜厚依存性を調べた。同位体希釈した

HDO 氷の OH 伸縮振動については、OH 振動子間のカップリングが無視できるので、IRAS スペクトルの幅から分子間距離の分布を見積もることができる[5]。UPS 測定では、照射エネルギー21.2 eV の紫外光源 (He1) を用いた。

【結果・考察】 Figure1 に、同位体希釈した HDO 氷における OH 伸縮振動領域の IRAS スペクトルの膜厚依存性を示す。膜厚の増加に伴うピーク幅の減少が観測された。OH 伸縮振動の波数が水素結合距離と強く相関する[5]ことから、膜厚の増加と共に氷の最近接分子間距離 (O-O 間距離) の分布幅が狭くなることを示唆している。 Figure 2 に、Pt(111)基板および c(4×2)CO/Pt(111)基板上の ASW の UPS スペクトルを示す。1.5、4.0 eV 付近に Pt の 5d 軌道由来のピークが見られる。さらに、低エネルギー側から順に、氷の 1b₁、3a₁、1b₂ 軌道に由来する三つの価電子帯ピークが観測された。3a₁ ピークに着目すると、膜厚の増加に伴う相対位置のブルーシフトやピーク幅の高エネルギー側への広がりが見られた。3a₁ ピークの膜厚に対する変化は、氷の配位環境の変化に関係していると考えられる[6]。発表では、これらのスペクトル変化に基づき、Pt(111)および CO/Pt(111)基板上におけるナノスケールのアモルファス氷薄膜の微視的構造について議論する。

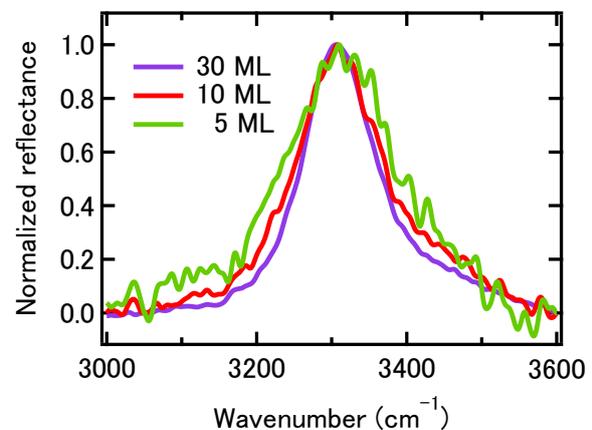


Fig. 1 Thickness dependence of peak normalized IRAS spectra of diluted HDO (<10 %) ASW films on Pt(111).

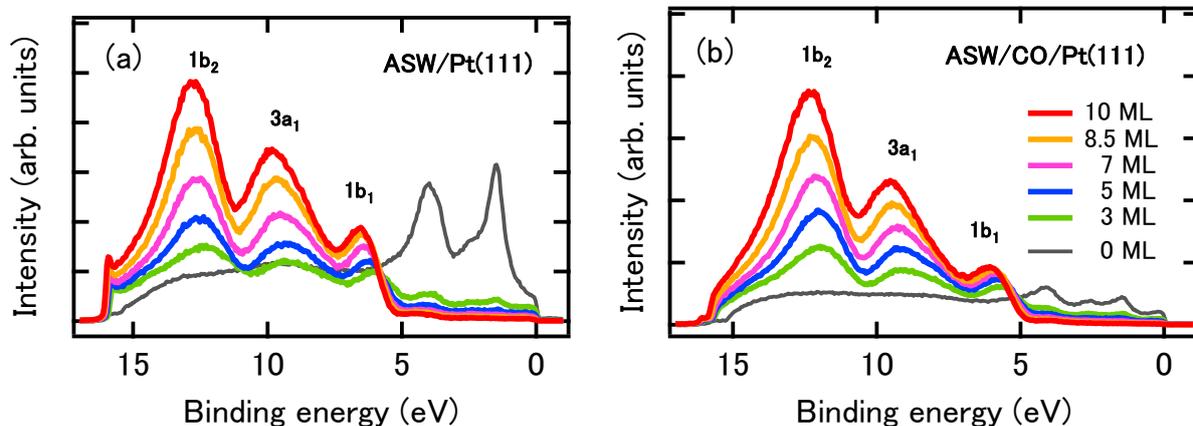


Fig. 2 Thickness dependence of UPS spectra of D₂O ASW films grown on (a) Pt(111) and (b) on c(4×2)CO/Pt(111).

【参考文献】

- [1] M. C. Festou et al. *Astron. Astrophys. Rev.* **5**, 37 (1993). [2] Emily H. Mitchell et al., *Icarus* **285**, 291 (2017). [3] 原田 他, Symposium on Surface Science and Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-, PS-46Y (2017). [4] K. Harada et al. *in preparation*. [5] D. D. Klug et al. *J. Chem. Phys.* **86**, 5323 (1987). [6] D. Nordlund et al., *Chem. Phys. Lett.* **460**, 86 (2008).