

MAES と HREELS による結晶氷表面と親水分子との相互作用

(東大院総合文化) 青木 優, 作埜秀一, 露木弓子, 増田 茂

【序】

最近, 氷と親水分子の相互作用は大気化学, 宇宙における分子進化, 生命科学などの観点からも非常に注目されている. 結晶氷表面では, 水素結合のネットワークが切断されるため, 最外層の H_2O 分子は孤立した OH 基を持つ. このような水素結合の欠損した H_2O 分子は, 氷表面のソフトな物性のみならず, 外界より飛来する分子との相互作用(吸着, 溶解, 反応など)に決定的な役割を担う.

本研究では, 超高真空中で作製した結晶性氷表面と典型的な親水分子である NH_3 , CH_3OH との相互作用を明らかにすることを目的とした. 準安定原子電子分光(MAES) [1]と高分解能電子エネルギー損失分光(HREELS)を適用し, 前者で表面最上層の電子状態を, 後者で表面の振動状態を調べた.

【実験】

実験は $\sim 10^{-10}$ Torr の超高真空電子分光装置で行った Pt(111)基板は Ar^+ スパッタリングと電子衝撃による加熱(870K)を繰り返して清浄化を行い, オージェ電子分光で清浄度の評価を行った. 結晶性氷は, クライオスタットで冷却した基板の上に H_2O 分子を 5~10 L 暴露し, 138 K でアニールすることにより作製した. 結晶性氷の HREELS スペクトルは既報の赤外反射吸収(IRAS)[2]や HREELS [3]の結果とよく一致した. このように作製した結晶性氷表面に NH_3 と CH_3OH を 30 K で吸着させ, MAES と HREELS の温度依存性を測定した. MAES は He^* の入射角 0° , 検出角 40° で, HREELS は表面に照射する電子の入射角, 検出角ともに 60° の鏡面反射方向で測定した.

【結果と考察】

結晶性氷 - NH_3 系の MAES を図 1 に示す. 結晶性氷では H_2O 由来の 3 つのバンドが観測され, 高エ

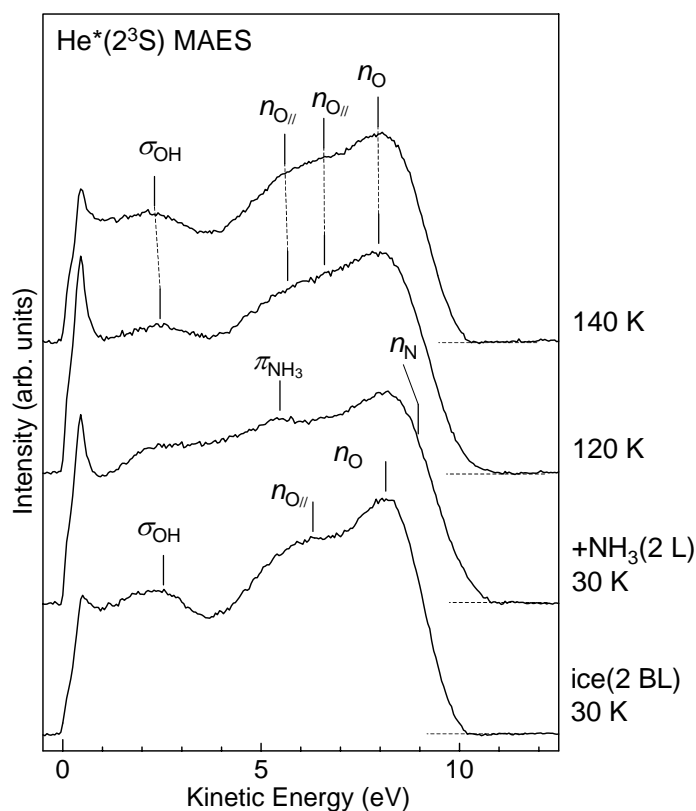


図 1. 結晶性氷 - NH_3 系の MAES.

エネルギー側から $1b_1$ (非結合性 n_O) , $3a_1$ (非結合性 $n_{O//}$) , $1b_2$ (OH 結合性 σ_{OH})軌道に帰属される . NH_3 が吸着すると , NH_3 由来の $3a_1$ (非結合性 n_N)と $1e$ (NH 結合性 pseudo π)バンドが観測された . MAES では最表面の電子状態が観測にかかるので , 30 K では NH_3 は氷内部には溶解せず , 表面に束縛されることがわかる . 120 K まで昇温すると , NH_3 由来のバンド強度は著しく減少し , 140 K でほぼ消失する . また , NH_3 は少なくとも 120 K 以下では脱離せず , HREELS でも NH_3 由来の振動モードが観測された . これらの結果は , NH_3 が昇温によって表面束縛状態から氷内部に拡散することを示す . 140 K の MAES スペクトルは結晶性氷のものとは異なる形状を示した . これは NH_3 の溶解で氷表面の電子構造が変調されたことを示す .

結晶性氷 - CH_3OH 系の MAES を図 2 に示す . CH_3OH が吸着すると , 分子軌道由来のバンド(n_O , $n_{O//}$, π_{CH_3} , σ_{CO} , σ_{OH})が観測され , 氷表面で CH_3OH が束縛されていることがわかる . 昇温により H_2O 由来のバンドが一部復活するが , CH_3OH 由来のバンドは消失しない . これは , CH_3OH は昇温しても表面束縛状態に残存するからである . また , 昇温後のスペクトルにおいて CH_3OH のメチル基側に分布するバンド(π_{CH_3} , σ_{CO} , σ_{OH})が強調されている . これは , 熱的な揺らぎのために最表面で再配列が生じ , CH_3OH が OH 基を氷側に向け氷の孤立 OH 基と水素結合するからと考えられる .

講演では , HREELS の結果もあわせて示し , 二つの親水分子で氷との相互作用にどのような差異があるか , ポテンシャル曲線モデルで解釈する .

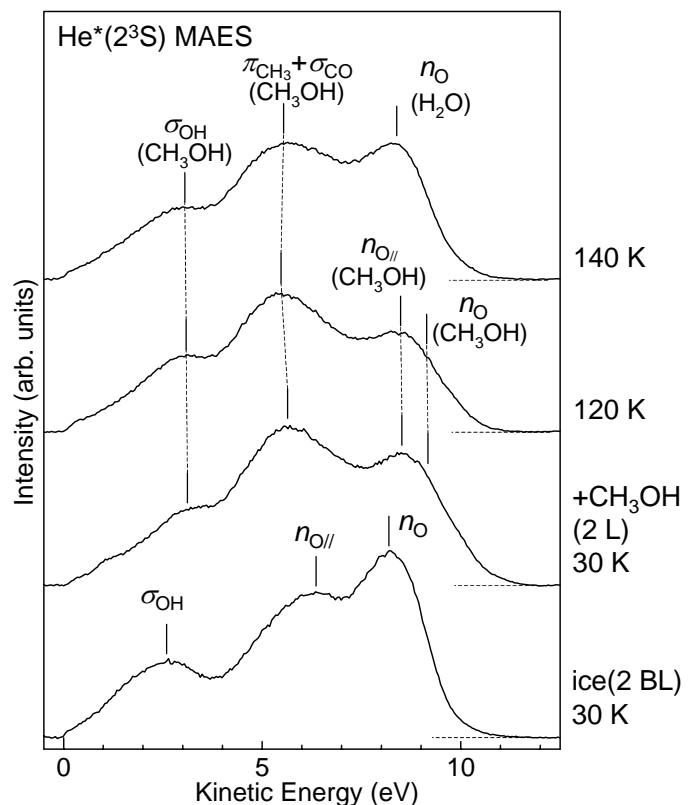


図 2 . 結晶性氷 - CH_3OH 系の MAES .

References

- [1] Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, Chem. Rev., 97, 1897 (1997).
- [2] J. E. Schaff and J. T. Roberts, J. Phys. Chem., 100 14151 (1996).
- [3] T. Yamada, H. Okuyama, T. Aruga, and M. Nishijima, J. Phys. Chem., B107, 13962 (2003).