

学位論文の要約

題目 熱脱離法と赤外反射吸収分光法による

氷薄膜の昇華とプロトン移動に関する研究

氏名 加藤 史明

序論 (第一章)

我々の身の回りに遍在する氷のような水素結合系は、水素原子の軽さ故にその零点振動やトンネル効果といった核の量子効果が無視できず、顕著な同位体効果を示す。これまで多くの水素結合系において、「水素結合を伸ばし弱める重水素置換効果」が観測されてきた。一方、氷を含む水分子凝集体では、系の重水素置換が「水素結合を伸ばし強める効果」を有する事が認められている。同じ水素結合で凝集した系であるにも関わらず、この水分子凝集体が示す同位体効果の特異性について、統一的な解釈は未だ得られていない。また、関連する過去の実験研究の多くは H_2O 凝集体と D_2O 凝集体の単純な物性比較の域を越えず、新しい視点に基づく実験が必要とされている。

また氷の表面は、地球内外の様々な自然現象において重要な役割を担う事が知られている。特に氷表面のプロトンは、氷の電荷輸送、雷雲の帯電、極域成層圏や星間空間における不均一化学反応に直接関係する重要な化学種である。結晶氷内の水分子は四面体配位の水素結合ネットワークを形成するが、その最表面の水分子は結合相手を一分子失い三配位となるため、この構造の違いがプロトンの振る舞いに影響することは容易に想像できる。しかし、氷表面と氷内部のプロトンダイナミクスを直接的に比較可能な方法で実験観測した例はなく、氷表面におけるプロトンダイナミクスの分子論的な理解はいまだに得られていない。

このような背景の下、本研究では超高真空下の $\text{Pt}(111)$ 基板上に成長させた氷薄膜をモデル系とし、(1)同位体混合氷の昇華を精査する事で水分子間水素結合の切断過程に寄与する核の量子効果の詳細を解明すること、(2)水素結合環境の差異を反映した結晶氷表面・内部のプロトンダイナミクスの本質的な差異を定量的に解明することを主な目的として研究を行った。以下にその内容を記す。

氷の構造と基本物性 (第二章)

第二章では、本論文と関連する基本的な氷の構造と物性について詳述した。まず結晶氷 I_h とその表面、そして本論文で取り扱う $\text{Pt}(111)$ 上の氷薄膜の構造について述べた。その後、

水分子凝集体の示す同位体効果と水素結合系に一般的な幾何学的同位体効果との間に見かけの矛盾が存在する事について述べ、水分子凝集体の示す同位体効果の水素結合系としての特異性について詳述した。最後に、氷における基本的な輸送現象である自己拡散とプロトン移動について、関連する先行研究の知見を整理した。そして、プロトンの濃度と移動度に関する水分子系に固有のプロトン活性について、その氷表面と氷内部での定量的な違いは、良く規定された結晶氷でさえも未解明である事について述べた。

実験方法と原理（第三章）

第三章では、本研究で用いた測定手法の原理等について述べた。まず、低速電子線回折法(LEED)、四重極型質量分析(QMS)の計測原理について簡単に説明し、その後本研究で主として用いる熱脱離法(TDS)と赤外反射吸収分光法(IRAS)について詳述した。TDS に関しては、脱離フラックスの数式的な取り扱い、及び基本的な解析法について述べた。IRAS に関しては、選択則を数式的に導出した後、計測の高感度化条件について述べた。

実験装置（第四章）

第四章では、本研究で用いた超高真空装置について詳述した。Pt(111)表面の清浄化、水蒸気源の調製方法についても述べた。その後、第五章以降の実験に先立つ予備実験として、水分子吸着量の較正、同位体積層結晶氷作製条件の確認、変角振動領域の IRAS スペクトルの成分分割に基づく氷試料の同位体組成評価方法について、詳述した。

氷の昇華における二種の競合同位体効果（第五章）

氷の昇華は氷表面において水分子が水素結合を切断し脱離する過程であるため、その脱離活性化エネルギー E_d が水素結合の強さ、すなわち結合エネルギーのよい指標となる。第五章では H_2O , HDO , D_2O を混合した氷の昇華過程に世界に先駆けて着目し、これを昇温脱離法(TPD)で精査した結果を述べた。この同位体混合氷を利用する最大の利点は、氷試料の H/D 混合比を系統的に変化させ、かつ H_2O , HDO , D_2O の脱離を質量選択的に分離観測する事で、 H_2O 氷と D_2O 氷の昇華の単純比較だけでは不可能であった、 E_d に対する二種の同位体効果（脱離種同位体効果、同位体環境効果）の分離観測が可能となる点にある。まず、ある H/D 混合比の氷薄膜試料に対して TPD スペクトルの初期被覆率依存性を測定し、同位体混合氷の昇華は同位体水分子の零次の脱離反応として表される事を確認した。この脱離キネティクスを考慮した上で、系統的に H/D 混合比を変化させた同位体混合氷の TPD スペクトルを解析した結果、脱離分子を重水素化する事は E_d を増大させるのに対し、脱離分子の周囲分子を重水素化する事は逆に E_d を減少させることが明らかとなった。これは、純 H_2O

氷に比べ純 D₂O 氷の方が数 kJ/mol 高い昇華熱を示すという周知の事実の裏に、これら二種の同位体効果の競合が潜んでいたことを示唆している。そして、遷移状態理論(TST)と Lippincott-Schroeder(LS)モデルに基づき、 E_d の脱離種依存性は「脱離分子の束縛回転振動のゼロ点エネルギー」、 E_d の同位体環境依存性は「分子内伸縮と分子間並進の間の非調和結合に関する核の量子効果」によって理解できることが明らかとなった。特に後者は、水素結合を伸ばす重水素効果の起源である事も合わせて確認した。これら一連の結果は、系の重水素化で水素結合が伸びて強まるという、他の水素結合系とは異なる同位体効果を水分子凝集体が特異的に示す起源が、水分子の小ささ・軽さに起因し顕在化する水分子の回転運動の量子力学的効果にある事を示唆している。

結晶氷表面におけるプロトン活性の増大 (第六章)

水分子間の H/D 交換反応($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HDO}$)はプロトンダイナミクスを調べる良い手段である。酸や塩基の不純物を含まない純粋な水分子凝集系での同反応速度は、自己プロトリスによって生成したプロトンの濃度とその移動度に直接関係し、水分子系に固有のプロトン活性の良い指標となる。第六章では、等量積層の同位体積層結晶氷 D₂O/H₂O/Pt(111)を作製し、同試料に対する表面敏感な熱脱離法(TDS)とバルク敏感な赤外反射吸収分光法(IRAS)の同時測定に基づいて、同一の結晶氷薄膜の表面と内部における H/D 交換反応を同時観測した結果を述べた。TDS では氷表面からの脱離種は H/D 交換反応の平衡状態に近い組成を維持している事が明らかとなったが、一方 IRAS では氷内部における H/D 交換反応の進行は僅かにしか認められなかった。これら両測定における実験結果の差異から、氷表面と氷内部のプロトン活性に本質的な差異がある事が示唆された。そこで、氷表面と氷内部のプロトン活性の差異をより定量的に議論するため、145 K から 160 K の範囲で系統的にアニール温度を変化させた等温脱離(ITD)と IRAS の同時測定結果を、H/D 交換・自己拡散・脱離の全過程を組み込んだ速度論モデルに基づき解析した。その結果、H/D 交換反応の氷表面促進で実験結果が良く説明できる事を示し、160 K 以下の氷最表面層における H/D 交換速度定数が氷内部層に比べ最低 3 桁以上高い事が定量的に明らかとなった。また、氷表面での同反応の活性化障壁は 25 ± 1 kJ/mol と見積もられた。プロトンの移動度については、結晶氷表面よりも氷内部の方が数桁高い事が理論的に示されている。従って、本研究で観測された結晶氷表面における H/D 交換反応の促進、つまりプロトン活性の増大は、自己プロトリス過程が氷表面で促進されるが故に、プロトンの低移動度を上回る高濃度が氷表面にて実現している事を意味すると考えられる。この解釈は、氷表面・氷内部の H/D 交換反応活性化障壁の比較議論において支持される。また近年の理論計算では、液体水中の自己プロトリス過程に対する水素結合構造揺らぎの重要性が示唆されている。この考えに

基づくと、擬似液体層の存在しない低温域においても存在する氷表面特有の構造揺らぎが、より硬い水素結合ネットワークを有する氷内部に比べ、自己プロトリシス過程を速度論的に容易にしていると考えられる。これらは、極域成層圏や星間空間におけるプロトンの関わる氷表面化学反応を理解する上で重要な礎となる知見である。

総括（第七章）

最後に本論文の総括を行った。氷は我々の身の回りに遍在する物質であり、その性質は水分子の形成する水素結合に支配されている。本研究では、この水分子間水素結合の切断過程に寄与する核の量子効果、及び氷表面特有の水素結合環境におけるプロトンダイナミクスについてそれぞれ精査した。本研究で得られた知見は、氷の基本物性に関する理解を促進させると共に、地球内外の様々な環境における氷の機能を理解するための重要な礎となるであろう。