

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	大槻 友志
論文題目	和周波発生振動分光による Rh(111) 上氷薄膜の表面・界面構造の研究		
(論文内容の要旨)			
<p>氷は自然界に最も豊富に存在する物質の1つである。その表面は、スケートにおける滑りやすさの原因である表面融解、上空や惑星系における氷の昇華と凝結、雷雲における電荷生成と分離、オゾン層や星間空間における不均一触媒反応など、さまざまな自然現象において重要な役割を果たす。氷は水分子が凝集した固体であり、その表面の性質には主格子 (酸素原子) の構造だけでなく、副格子 (水素原子) の構造、つまり水分子の配向も影響を与える。しかし、氷は柔らかい絶縁体であるため、標準的な表面構造解析手法を適用することは困難である場合が多く、表面構造の詳細について不明な点が多い。</p> <p>また、対流圏や成層圏などの上空においては、氷は微粒子として存在しており、その凝固点、融点等の熱力学的特性は、粒子サイズに依存するため、氷微粒子の表面融解も粒子サイズに依存すると期待される。しかし、バルク氷の表面であっても、表面融解の開始温度は統一的な解釈が未だ得られていない。氷ナノ粒子の表面融解を研究する際には、よく規定された氷微粒子を作製し、その表面特性を観測する必要があるため、実験的な障壁が高く、微粒子における擬似液体層の知見はほとんど得られていないのが現状である。本研究では、超高真空下でRh(111)基板上に水の単分子膜、ナノ粒子、薄膜をヘテロエピタキシャル成長させ、和周波発生振動分光(SFG)によりその表面・界面の水素結合バンドの振動スペクトルを測定し、氷表面特有の構造緩和について重要な知見を得た。以下に各章の内容を総括する。</p> <p>第一章では序論として氷の表面・界面構造についての背景と、本研究の目的・意義を述べている。</p> <p>第二章では氷Ih(0001)、氷ナノ粒子、Rh(111)上に作製した結晶氷のバルク構造と表面・界面構造についての先行研究を紹介している。バルク氷については、主格子(酸素原子)の理想構造は回折実験により明らかになっているが、副格子(水素原子)の構造は未解明であり、また表面緩和についての知見も乏しい。SFG分光を氷に適用した例についても紹介し、H₂O氷の振動スペクトルとホモダイク検出SFGスペクトルの解釈が難しく、構造情報がほとんど得られていない。氷ナノ粒子についても凝固温度のサイズ依存性は詳細に明らかになっているが、表面構造の詳細は明らかになっていない。これらの問題を解決するために、Rh(111)上に作製した同位体希釈氷HOD氷の単分子膜、ナノ粒子、薄膜にヘテロダイク検出SFG分光を適用するアプローチを提案している。</p> <p>第三章ではSFG分光の原理を述べ、ヘテロダイク検出(HD-)SFGスペクトルの符号が分子の極性配向を反映する原理について説明している。</p> <p>第四章では実験装置について詳述している。本研究に用いた超高真空装置について述べ、Rh(111)表面の作製と清浄表面の確認、HODガス源の調製とHOD結晶氷の薄膜成長について述べた。その後、SFG分光に用いた光源と光学系について説明した。また</p>			

(続紙 2)

最後に、HD-SFGデータの解析方法について述べた。

第五章ではRh(111)上にHOD氷Ihを結晶成長させて、HD-SFG分光を行った結果を報告している。Rh(111)上の単分子膜は基板側、真空側を向いた水分子が混在し、基板との相互作用によるO-H結合のソフト化はバルク氷の水素結合と同程度であることが明らかになった。またSFG強度の被覆率依存性、氷表面のD置換実験の結果から、氷/真空界面からのSFG信号が支配的であることが明らかになった。HOD氷のHD-SFGスペクトルは双極形状を示し、氷Ihの表面直下で表面垂直方向の分子配向に依存して分子間距離が異なることが明らかになった。また理論計算によって、これらを支持する結果を得た。また、温度依存性を測定した結果、水素結合バンドの領域は熱膨張による単調な変化が観測された一方で、フリーODバンドについては120 K以上で急激な強度減少が観測された。120 Kという低温で始まる最表面の構造変化を初めて実験的に観測し、その詳細を分子動力学シミュレーションにより調べた。

第六章ではRh(111)上の多層氷がクラスター成長することを用いて、氷ナノ粒子のHD-SFG分光を行った結果を報告している。粒子サイズが小さくなるほど、構造乱れが増大することを見出した。特に高さ1.4 nmの微結晶のスペクトルは、負のバンドが非常にブロードであり、液体水のSFGスペクトルの寄与が大きいことが明らかになった。これは95 Kでも氷ナノ粒子の表面に擬似液体層が形成されていることを示唆している。

第七章ではRh(111)上に95 Kでアモルファス氷を作製し、HD-SFGスペクトルを測定した結果を報告している。アモルファス氷は構造揺らぎが小さいが、長距離秩序に乏しく、結晶氷と液体水の間に位置づけられる。そのSFGスペクトルが液体水よりも結晶氷に近く、表面において結晶氷と同様の構造緩和が起きていることを明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、Rh(111)表面上に作製した結晶氷・非晶質氷の表面・界面構造をヘテロダイク検出和周波発生振動分光によって研究したものである。

Rh(111)上の単分子結晶氷膜の構造に関しては、氷単分子膜における水分子配向を解明し、Rh(111)表面と水分子の相互作用に関する新たな知見を得た。金属基板上に作製した氷単分子膜の吸着構造を調べる研究は古くから行われているが、そのプロトン配置と金属との相互作用の相関については不明であり、本研究の成果はこれに初めて分光学的知見を与えたものである。

結晶氷薄膜の表面構造に関しては、分子配向に依存した表面緩和を発見した点に大きな意義がある。またその微視的起源について、理論計算との比較考察を行い、最表面に存在する水素結合の切れた水分子が、表面直下の構造に与える影響を明らかにした。これは、分子性結晶に特有の、分子配向に依存した表面構造緩和を初めて明らかにした成果である。また、非晶質氷においても、同様の表面緩和が発現していることを明らかにした。分子配向に依存した表面緩和が、水素結合性固体で一般に起こりう

ることを示した点は非常に意義深い。

加えてナノ結晶氷においても、配向に依存した表面緩和が起こり、粒子サイズが小さくなるほど、表面構造乱れが増大することを明らかにした。加えてナノスケールの氷粒子について、95 Kという低温においても一部表面融解している可能性を示した。この成果は、上空に存在する氷微粒子が関与する様々な化学反応を理解する上での礎となりうる。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： _____ 年 _____ 月 _____ 日以降