

学位論文の要約

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

氏名 大槻 友志

序論（第一章）

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、スケートやスキーにおける滑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。

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ことが知られている。特に、氷微粒子の表面に存在する擬似液体層は、大気中の化学反応に影響を与え、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 113~270 K と論文によって異なる値が報告されており、真の表面融解温度については未だ議論の渦中にある。氷ナノ粒子の表面融解を研究する際には、さらに加えて、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。そのため、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。

氷の表面（第二章）

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する。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

についての知見も乏しい。SFG 分光を H₂O 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イン検出 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という現状を説明する。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。

Rh(111)上の氷単分子膜には、特異な低波数振動バンドが出現し、金属との相互作用によるゾフニングモードに帰属されている。しかしその帰属を支持する実験事実はない。また Rh 上の多層氷は三次元クラスター成長し、吸着量を制御することで氷ナノ粒子のサイズ依存性を調べるために適した系である。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、薄膜にヘテロダイイン検出 SFG 分光を適用するアプローチを提案する。

実験原理（第三章）

本研究で主として用いる SFG 分光の原理を述べる。SFG は二次の非線形効果を用いるため表面・界面選択的な分光であることを説明する。またヘテロダイイン検出(HD-)SFG で観測される $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの符号が分子の極性配向を反映する原理を説明する。

実験装置（第四章）

本研究で用いた超高真空装置について述べる。また 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る。その後、SFG 分光に用いた光源と光学系について説明する。最後に、HD-SFG データの解析方法について述べる。

結晶氷 Ih(0001)薄膜の表面緩和（第五章）

Rh(111)上に 145 K で HOD 氷 Ih を結晶成長させて、HD-SFG スペクトルを測定した。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。信号強度は被覆率を大きくすると増大し、100 層程度で飽和することが明らかになった。また、D₂O 氷を上積みすることで、OH 伸縮振動バンドの信号強度が減少することが明らかになった。これらの結果は SFG 信号が氷/真空界面から発生していることを示唆している。

同位体希釈した HOD 氷の HD-SFG スペクトルは双極形状を示し、分子動力学シミュレーションと *ab initio* 計算を組み合わせたスペクトル計算によって、表面直下における表面垂直方向の OH 基に帰属された。表面第一層(B1)と第二層(B2)において、O_{B1}-H \cdots O_{B2}の水素結合は O_{B1} \cdots H-O_{B2}の水素結合よりも弱い。これは、表面直下における表面垂直方向の分子間距離が、バル

クとは異なり、OH 基が上向きか下向きかによって変化していることを意味する。本研究によって、最表面に存在する結合の切れた水分子が、表面直下の構造にどのような影響を与えるかが明らかになった。

また、温度依存性を測定した結果、水素結合バンドの HD-SFG スペクトル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 バンドは 120 K で急激な強度減少が観測された。これは 120 K で表面直下の構造は保ったまま最表面だけが構造変化したことを意味している。このように 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 MD シミュレーションと比較検討した。

ナノ結晶氷表面における構造乱れの増大（第六章）

ここでは HD-SFG を用いて、ナノスケールの氷微粒子に特有の構造乱れの増大が明らかにした。超高真空条件下で Rh(111) 金属基板上に結晶氷をエピタキシャル成長させた。Rh(111) 上では多層氷が三次元クラスター状に成長することを用いて、様々な高さ (1.4 nm 以上) の同位体希釈 HOD ナノ結晶を作製した。水素結合 OH 伸縮領域における $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトルをその場測定し、微結晶においても薄膜と同様に双極形状になることが明らかになった。これは氷ナノ粒子の表面直下でランプリング構造が発現していることを示唆している。スペクトル形状は粒子サイズが小さくなるほど、幅のブロード化とピーク分裂の増大することが明らかになった。これらの結果は、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意味している。特に高さ 1.4 nm の微結晶のスペクトルは、負のバンド幅が特に広く、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。これらの知見は、極域中層圏雲を含む上空における氷微粒子の性質を理解する上で重要である。

Rh(111) 上に作製したアモルファス氷薄膜の表面・界面構造（第七章）

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。単分子膜のスペクトル形状は結晶氷とほぼ同じであることが明らかになった。これは低温で氷を作製しても、基板との相互作用によって一層目の氷が結晶のように秩序化した構造になることを示唆している。さらに薄膜成長させると、HD-SFG スペクトルは双極形状になり、50 層程度で信号強度が飽和した。これはアモルファス氷が常誘電であり、SFG 信号がバルクからではなく表面・界面から発生することを意味している。また、 D_2O 氷を上積みすることで OH 伸縮振動バンドの信号強度が減少することが明らかになった。30 層の上積みで強度変化がなくなり、信号は半減することが明らかになった。これは SFG 信号が氷/基板界面と氷表面 30 層から発生している

ことを示唆している。ASW の HD-SFG スペクトルは双極形状であり、液体水よりも結晶氷の SFG スペクトルに似ていることが明らかになった。これは、結晶氷において発現していた配向に依存した構造緩和が、水素結合性固体に普遍的な表面緩和であることを示唆している。氷/基板界面、アモルファスバルク氷、アモルファス氷表面の順に格子定数が大きくなることが知られている。したがって被覆率を増やすことで、構造緩和している様子を HD-SFG で観測したと考えている。

温度依存性を測定し、表面特有の構造が温度上昇によって消失することが明らかになった。ピーク波数の温度依存性はバルク氷とは異なる傾向を示し、ASW のバルクと表面で温度上昇による構造変化が異なることが明らかになった。

総括（第八章）

最後に本論文の総括を行った。氷微粒子は上空（たとえば極域中間圏雲）に、アモルファス氷は宇宙に普遍的に存在し、様々な自然現象が起こる場である。本研究で取り組んだ(1)薄膜氷の表面緩和、(2)氷微粒子における表面構造乱れのサイズ効果、(3)アモルファス氷の薄膜成長は、それらの化学・物理過程を理解する礎となるであろう。特に氷粒子の表面が溶けているか否かは、不均一触媒活性および氷表面への原子・分子の吸着に有意な影響を及ぼすであろう。